

# Elektronska svojstva Van der Waalsovih heterostruktura iz prvih principa

---

**Bosnar, Mihovil**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:120102>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-03**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Mihovil Bosnar

# **Elektronska svojstva Van der Waalsovih heterostruktura iz prvih principa**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2021.



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Mihovil Bosnar

**ELEKTRONSKA SVOJSTVA VAN DER  
WAALSOVIH HETEROSTRUKTURA IZ  
PRVIH PRINCIPA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Ivor Lončarić

Zagreb, 2021.



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Mihovil Bosnar

**ELECTRONIC PROPERTIES OF VAN  
DER WAALS HETEROSTRUCTURES  
FROM FIRST PRINCIPLES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: dr. sc. Ivor Lončarić

Zagreb, 2021.

Doktorski rad izrađen je na Zavodu za teorijsku fiziku Instituta "Ruđer Bošković"

Mentor: dr. sc. Ivor Lončarić

Doktorski rad ima 133 stranice, 24 slike (23 u boji, jednu crno-bijelu), jednu tablicu te 209 citiranih izvora

Doktorski rad br.: \_\_\_\_\_

# Informacije o mentoru

Ivor Lončarić doktorirao je 2017. na Universidad del País Vasco u San Sebastiánu u Španjolskoj na temi "Dynamics of diatomic molecules on metal surfaces: O<sub>2</sub>/Ag(110) and CO/Ru(0001)". Od 2017. do 2018. radi kao poslijedoktorand, a od 2018. kao znanstveni suradnik u Zavodu za teorijsku fiziku Instituta "Ruđer Bošković". Njegovi glavni znanstveni interesi su modeliranje katalitičkih procesa na razini teorije funkcionala gustoće, kao i primjena strojnog učenja na ovaj problem, te teorijsko istraživanje optičke aktivnosti perovskita, mehanokemijske sinteze i termoodskočnih materijala. Trenutno je suradnik na HRZZ-ovom projektu "2D i kvazi-2D perovskiti: od ciljanog strukturnog dizajna do poboljšane učinkovitosti i stabilnosti" te voditelj uspostavnog HRZZ-ovog projekta "Povećanje prostorne i vremenske skale modeliranja materijala iz prvih principa pomoću strojnog učenja", a u prošlosti je sudjelovao na još šest projekata kao suradnik. Koautor je 32 znanstvena rada te je bio mentor za tri diplomska rada.

Osobne web-stranice: <https://www.irb.hr/0-IRB-u/Ljudi/Ivor-Loncaric>

Popis radova na CROSBi-ju: <https://www.bib.irb.hr/pregled/profil/34843>

## Izabrani znanstveni radovi:

1. C. Chan, K. Fan, H. Wang, Z. Huang, D. Novko, K. Yan, J. Xu, W. Choy, I. Lončarić, K. S. Wong, "Uncovering the Electron-Phonon Interplay and Dynamical Energy-Dissipation Mechanisms of Hot Carriers in Hybrid Lead Halide Perovskites", *Advanced Energy Materials* **11**(9), 2003071 (2021) <https://doi.org/10.1002/aenm.202003071>
2. I. Lončarić, M. Alducin, J. I. Juaristi, D. Novko, "CO Stretch Vibration Lives Long on Au(111)", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10**(5), 1043–1047 (2019) <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00069>
3. J. Feng, H. Deschout, S. Caneva, S. Hofmann, I. Lončarić, P. Lazić, A. Radenovic, "Imaging of Optically Active Defects with Nanometer Resolution", *Nano Letters*, **18**(3), 1739–1744 (2018) <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04819>
4. I. Lončarić, G. Fuchs, J. I. Juaristi, P. Saalfrank, "Strong Anisotropic Interac-

- tion Controls Unusual Sticking and Scattering of CO at Ru(0001)", Physical Review Letters, **119**(14), 146101 (2017) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.146101>
5. I. Lončarić, M. Alducin, P. Saalfrank, J. I. Juaristi, "Femtosecond-laser-driven molecular dynamics on surfaces: Photodesorption of molecular oxygen from Ag(110)", Physical Review B, **93**(1) 014301 (2016) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.014301>

# Zahvale

Zahvaljujem se svom mentoru, dr. sc. Ivoru Lončariću za iznimno ugodnu radnu atmosferu, svesrdnu podršku i odlučno vodstvo pri izradi znanstvenih članaka i doktorskog rada - bez njega ovaj rad ne bi bio moguć. Također se zahvaljujem i svim drugim suradnicima na raspravama koje su dovele do rezultata koji su ovdje predstavljeni. Konkretno, zahvaljujem dr. sc. Igoru Žutiću te dr. sc. Kirillu Belashchenku na iscrpnim raspravama iz kojih su proizašli rezultati predstavljeni u poglavlju 5 te dr. sc. Nicolaju Atodireseiju i dr. sc. Vasileu Caciucu na vodstvu pri dobivanju rezultata koji su predstavljeni u poglavlju 4. Zahvaljujem i svom prethodnom mentoru dr. sc. Predragu Laziću na diskusijama te tome što mi je omogućio sudjelovanje na mnogim školama i konferencijama, kao i boravak na Istraživačkom centru (*Forschungszentrum*) u Jülichu (FZJ).

Hvala mojim roditeljima Damiru i Sanji na svesrdnoj podršci, a posebno i materijalnoj, tijekom izrade doktorata. Hvala i mojim prijateljima, na Institutu i izvan njega, koji su uljepšali protekle četiri godine, posebno Ani, Domagoju, Ireni, Goranu, Andrei, Vanji, Georgiosu, Juraju, Kristini, Luki, Eli, Tinu, Jurici, Nikoli, Petri te Josipi, kao i mom bratu Lovri, sestri Tihani i baki Katarini. Posebno sam zahvalan Lovri i Tinu za podršku u zadnjim mjesecima izrade doktorskog rada.

Ovaj rad ne bi bio moguć bez tehničke podrške. Za dobivanje podataka koji su prezentirani u poglavljima 3 i 5 koristio sam grozd računala "malnar" na Zavodu za teorijsku fiziku Instituta "Ruđer Bošković", za čiju se administraciju i održavanje brinuo dr. sc. Predrag Lazić, a zatim i dr. sc. Ivor Lončarić. Za dobivanje podataka koji su prezentirani u poglavlju 4 koristio sam superračunalo JURECA na FZJ, kojeg održava i administrira tamošnji superračunalni centar.

Izradu rada olakšali su mnogi gotovi programski paketi otvorenog koda. Osim specijaliziranih paketa čije su reference navedene u bibliografiji, za dodatnu obradu rezultata te crtanje slika koristio sam numeričke i grafičke biblioteke *numpy*, *scipy* i *matplotlib* za programski jezik *Python*. Za dodatnu obradu slika koristio sam i programe *Inkscape* i *GIMP*. Tekst rada je napisan korištenjem *LaTeX*-a preko mrežnog sučelja *Overleaf*. Predložak doktorskog rada izradili su dr. sc. Jelena Božek s Fakulteta elektrotehnike i računarstva Sveučilišta u Zagrebu te dr. sc. Vedran Miletić s Odjela za informatiku Sveučilišta u Rijeci.



Naposljetku, zahvaljujem se Hrvatskoj zakladi za znanost (HRZZ) za financiranje izrade doktorata kroz projekt "Projekt razvoja karijera mladih istraživača - izobrazba novih doktora znanosti" (natječajni rok DOK-10-2015) te zato što su mi izašli u susret produljenjem ugovora. Izradu doktorskog rada financijski je podržala i Europska unija kroz Horizon 2020 projekte "Reservoir Computing with Real-time Data for Future IT - RECORD-IT" (voditelj: prof. dr. sc. Željko Crljen), RBI-T-WINNING (voditelj: dr. sc. Vinko Zlatić, broj projekta 692194) te TWINN-SIN (voditelj: prof. dr. sc. Blaženka Melić, kod projekta KK.01.1.1.06). Boravak na usavršavanju u Jülichu financirao je Institut "Ruđer Bošković" sredstvima za financiranje boravka mladih istraživača u inozemstvu.

# Sažetak

U tezi predstavljamo rezultate računa na razini teorije funkcionala gustoće za tri primjera van der Waalsovih heterostruktura.

Prvo predstavljamo rezultate za 295 heterostruktura sastavljenih od dva 2D kristala. Izračunate energije, geometrijske strukture, gustoće stanja te kemijski potencijali bit će pohranjeni u bazu podataka, koja će biti javno dostupna. Analizom rezultata karakteriziramo vezanje heterostruktura te pokazujemo da je utjecaj nefizikalne deformacije ćelija pri slaganju ulaznih struktura na izračune relativno velik. Pokazujemo i da se taj utjecaj donekle može ispraviti konstrukcijom jednostavnih modela.

Potom analiziramo vezanje monosloja PtSe<sub>2</sub> s Pt(111) radi određivanja dosad nejasne strukture tog kompleksa. Usporedbom izračunatih energija vezanja te geometrijskih i elektronskih struktura PtSe<sub>2</sub> na čistoj i monoslojem Se prekrivenoj Pt(111) pokazujemo da je u prvoj od njih PtSe<sub>2</sub> kemisorbiran, a u drugoj fizisorbiran. Kako temeljita eksperimentalna karakterizacija ovog kompleksa pokazuje da je PtSe<sub>2</sub> fizisorbiran, zaključujemo da je potonja struktura točna.

Naposljetku, promatramo elektronsku strukturu grafena (Gr) adsorbiranog na Co(0001) prekrivenoj monoslojem Au ili Pt. Pokazujemo da se u grafenu pojavljuje magnetizacija zbog magnetskog efekta blizine, koja se može mijenjati primjenom statičkog električnog polja. Dodatno su Co|Au|Gr te Co|Pt|Gr učinkovitiji za primjenu u spintronici od prije istraživanih Co|hBN|Gr te Co|Gr|Gr jer im za istu promjenu magnetizacije treba manje električno polje. Dodatno, u Co|Pt|Gr efekt električnog polja jako je izražen, što je posljedica spinski polariziranog površinskog stanja blizu Fermijevog nivoa. Također, pokazujemo da se promjenom pokrivenosti Co(0001) može fino upravljati magnetizacijom i osjetljivošću grafena.

**Ključne riječi:** van der Waalsove heterostrukture, 2D materijali, adsorpcija, fizisorpcija, kemisorpcija, teorija funkcionala gustoće, magnetski efekt blizine

# Extended abstract

Van der Waals heterostructures are layered materials, originally proposed to be made out of 2D materials stacked on top of each other and bound together by the van der Waals interaction, but are also more commonly found as complexes of 2D materials and surfaces. The motivation behind these structures is targeted materials design, in vein of organic supermolecular structures for, e.g., efficient drug design. The physical mechanism behind the great flexibility in their design is the electromagnetic nature and the weakness of the van der Waals interaction, in turn allowing for non-selective binding. While in the zeroth approximation the effect of the van der Waals interaction would lead to a simple rigid shift in the electronic structure, it has also been demonstrated in several experimental and theoretical studies that the construction of van der Waals heterostructures can have subtle, but profound influence on the electronic structure of bound materials. For example, 2D crystals can be doped through such contact, gaps of order of meV can open in their spectrum, but also complex order such as charge density wave or magnetism can be introduced into them. In this thesis we employ *ab initio* methods on the level of density functional theory (DFT) to analyze the electronic structure of the selected van der Waals heterostructures.

In Chapter 2 a broad outline of *ab initio* modeling and more specific outline of DFT calculations is given as a reference to the reader, with references to the literature sources where more extensive information can be found.

## Two-layered 2D crystals heterostructures database

In Chapter 3 the results of a high-throughput calculation on 295 heterostructures consisting of two 2D crystals are presented. The 2D crystals for construction of the heterostructures have been selected from a pool of 21 crystals that have been synthesised and do not have ordered electronic phase. For these heterostructures we calculated optimal atomic positions, total energies, densities of states and chemical potentials. These results will be provided as a freely available database in the future.

Then, we analyze the obtained data to characterize binding in these heterostructures

in more detail. In particular, we analyze the relation of the binding energies to bonding distances. Binding energy is calculated by subtracting the monolayer energies from the energy of the heterostructure

$$E_b = E_{A|B} - E_A - E_B$$

and dividing the result by the number of atoms in the contact layers of 2D crystals of the heterostructure. Bonding distances between the layers are defined as a difference of the average positions of atoms in contact layers along the axis perpendicular to the heterostructure layers. By comparing these quantities with numbers usually expected for van der Waals and chemical binding we conclude that all studied structures are of van der Waals type. This conclusion is additionally corroborated by reasonable similarity that is found between the sum of van der Waals radii of atoms in contact layers and the calculated shortest distance between the atoms in contact layers, because in the case of chemical binding the distance between the atoms is generally significantly shorter than the sum of van der Waals radii.

Moreover, the effect of binding on the electronic structure of bound 2D crystals is studied. This is accomplished through the comparison of projected density of states on atomic states of 2D crystal in the heterostructure and freestanding 2D crystal. Based on previous studies of graphene on noble metal surfaces, a rigid shift of the projected density of states of both layers in energy compared to the freestanding case is expected as the electrostatic interaction and, where the electronic structure allows, charge transfer, between the layers, equilibrate the chemical potential throughout the system. On the other hand, if any of the structures are chemically bound, the projected densities of states of both states should change unpredictably, especially for the states near the Fermi level. Therefore, one would expect that the change in the chemical potential and the shift of the projected density of states between the freestanding 2D crystal and the same 2D crystal in the heterostructure are almost equal for van der Waals heterostructures and in general significantly different for chemically bound structures. In our analysis we found that the values are to a reasonable extent equal, with several special cases that merit more detailed scrutiny.

However, in the analysis of both the binding energies and the chemical potential shifts we find a significant unphysical contribution due to the deformation of one of the cells to best match the other cell. We attempt to correct the binding energy by subtracting the elastic energy of the cell calculated in the simple Hooke model and under the assumption that the deformation is equal along both axes in which the elasticity tensor of deformed layer is diagonal. Even though there is a satisfying correction for most heterostructures, for

some of them this attempt either does not make the error smaller or even makes it greater. This is because those materials are not deformed equally along the axes that diagonalize the elasticity tensor, but this could be corrected in the future by constructing a more realistic model taking into account the nonuniform deformation. Furthermore, there is also some error due to the change in the interlayer interaction, but this contribution turns out to be difficult to model, so no attempt to correct it is made. On the other hand, equation of state connecting the chemical potential and strain turns out not to be universal for all studied 2D crystals, so no attempt at correcting this error through a simple model is attempted. This leads to the conclusion that the strain in construction of the supercell should be reduced as much as possible to obtain trustworthy results, unless an appropriate model to fix the error is constructed.

## Analysis of PtSe<sub>2</sub> binding with Pt(111)

In Chapter 4 we analyze the binding of PtSe<sub>2</sub> to the Pt(111) surface. Such complex is found after synthesis of PtSe<sub>2</sub> by exposing Pt(111) to atmosphere of Se, which was found to be an efficient way to synthesize large high-quality layers of PtSe<sub>2</sub> in previous works. The PtSe<sub>2</sub>|Pt(111) complex was thoroughly studied experimentally, both its geometric structure through STEM and X-ray diffraction and its electronic structure through SEM and ARPES, and through these methods it was conclusively shown that PtSe<sub>2</sub> is physisorbed on the surface and that therefore it can be considered a separate entity. However, we show here that the originally proposed picture of this system, consisting of PtSe<sub>2</sub> laid directly on Pt(111), gives theoretical results clearly indicating chemisorption instead of physisorption. We therefore propose a correction to this picture: a layer of atoms of Se is intercalated between PtSe<sub>2</sub> and Pt(111) so that it totally covers the Pt(111) surface, binds with it and thus makes it chemically passive. We then compare the calculated properties of PtSe<sub>2</sub> on clean and Se-covered Pt surface to show that in the latter case PtSe<sub>2</sub> physisorbed and in former chemisorbed. We also give the comparison with the experiment where possible.

We first calculate the optimized geometric structure and the binding energy

$$E_b = E_{\text{Surface|PtSe}_2} - E_{\text{Surface}} - E_{\text{PtSe}_2}$$

per Se atom in contact layer of PtSe<sub>2</sub>. The binding distance, defined as a difference in average  $z$  positions in contact layers, is found to be 2.34 Å for the case of the optimized structure of PtSe<sub>2</sub> on clean Pt surface and 3.24 Å for PtSe<sub>2</sub> on Se-covered Pt surface, while the binding energy is  $-1.08$  eV per Se atom for PtSe<sub>2</sub> on clean surface and  $-0.31$  eV per

Se atom for PtSe<sub>2</sub> on Se-covered surface. These results suggest chemisorption in former case and physisorption in the latter. Additionally, because the individual Se atoms bind to Pt(111) more strongly ( $-1.28$  eV per atom) than in PtSe<sub>2</sub>, we conclude that it is more probable that Se intercalation indeed occurs in the process of synthesis.

We then compare the charge rearrangement in the formation of the complex, defined as

$$\Delta n(\mathbf{r}) = n_{\text{Surface|PtSe}_2}(\mathbf{r}) - n_{\text{Surface}}(\mathbf{r}) - n_{\text{PtSe}_2}(\mathbf{r})$$

for both PtSe<sub>2</sub> on clean and Se-covered surfaces. In the former case the charge accumulation at the interface is an order of magnitude larger than in the latter, further suggesting chemisorption in the former case and physisorption in the latter. The integral of the charge rearrangement averaged in  $x - y$  plane along the  $z$  axis from the point halfway between PtSe<sub>2</sub> and the surface towards the point far enough from PtSe<sub>2</sub> describes the charge transfer in binding. In both cases this integral shows that the charge transfer is negligible, and thus the bonds are non-polar.

The more substantial insight into binding is given by studying the electronic structure of PtSe<sub>2</sub>. We show that both the projected density of states (PDOS) and the projected band structure in PtSe<sub>2</sub> match the density of states and the band structure of freestanding PtSe<sub>2</sub> very well in case of adsorption on Se-covered surface, while in the case of adsorption on clean surface there is obvious difference between the two systems. The PDOS analysis also shows that the PDOS of contact layer of the Pt(111) surface changes significantly when it is bound to PtSe<sub>2</sub>, clearly indicating chemical bonding between them. On the other hand, the band structure can also be directly compared to the ARPES image. This comparison shows excellent agreement between the band structure of PtSe<sub>2</sub> on Se-covered surface with the ARPES, even showing some common features that are distinct from the bandstructure of the freestanding PtSe<sub>2</sub>.

From this we conclude that in the proposed picture, in which Pt(111) is totally covered by a monolayer of Se atoms, the Se layer passivates the surface. Furthermore, it is plausible that the formation of such structure occurs, both on grounds of energetics and the nature of synthesis. Therefore, this result corrects the original picture and allows for further *ab initio* calculations of properties of PtSe<sub>2</sub> in a realistic experimental setup. Moreover, it shows that 2D crystal synthesis by exposing a metal surface to external particles, such as chemical vapor deposition (CVD) method, can produce more complex structures than 2D material lying directly on the surface.

## Magnetic proximity effect in graphene and its application in spintronics

In Chapter 5 we study layered systems consisting of Co(0001) surface, a passivation layer and graphene ( $\equiv \text{Co|X|Gr}$ , X=passivation layer). Previously, it has been shown that in such structures, where the passivation layer is a monolayer of hBN or graphene, graphene is physisorbed and shows a small spin polarization caused by the magnetic proximity effect. Furthermore, it has been shown that if the electric field is applied perpendicularly to the layers of this heterostructure, spin polarization of graphene, characterized as

$$P(E) = \frac{N_{\uparrow}(E) - N_{\downarrow}(E)}{N_{\uparrow}(E) + N_{\downarrow}(E)},$$

where  $N_s(E)$  are spin-resolved projected densities of states (PDOS), changes at the Fermi level  $E_F$ . Passivation was shown to be crucial for such response, because graphene normally chemisorbs on the surface and in that case the electric field has no effect on its spin-resolved PDOS and  $P(E)$ . As finding novel ways to introduce the spin polarization into the spin-unpolarized systems and to manipulate the induced spin polarization efficiently is of central interest in spintronics, this type of van der Waals heterostructure could prove interesting for construction of spintronic devices.

The main issue in the previously studied heterostructures was that the change in the induced spin polarization in graphene was appreciable only for fields of such large magnitudes that can only be achieved by specialized experimental techniques. This is, therefore, an obstacle for design of practical efficient spintronic devices based on such heterostructures. The analysis based on a simple capacitor model of the charge transfer induced by the external field has shown that the main cause of this issue is that graphene is significantly  $n$ -doped in the studied heterostructures, leading to it having large density of states at the Fermi level.

Here we explore the effect of switching the passivation layer from the previously used hBN or graphene to a monolayer of Pt or Au atoms on the electronic structure, and particularly the doping, of graphene in such heterostructures. The choice of these passivation layers is motivated by two known facts. On one hand, Pt(111) and Au(111) surfaces  $p$ -dope graphene, so monolayers of these atoms could counteract the  $n$ -doping by Co. On the other hand, by using singular atoms to passivate the Co surface, one introduces a new degree of freedom, the coverage of the surface, as a possible way to fine-tune the doping and spin polarization.

We first show that both in heterostructure where Co surface is totally covered by atoms of Au (Co|Au(100%)|Gr) or Pt (Co|Pt(100%)|Gr) the band structure of graphene is pre-

served, but its Dirac cone is shifted by 0.22 eV for former and 0.33 eV for latter above the Fermi level. Therefore graphene is physisorbed and  $p$ -doped in both of these heterostructures. Closer inspection of the band structure also reveals spin splitting in graphene bands, which is especially large around the avoided crossings between the flat bands belonging to a complex between Co and the passivation layer and the bands belonging to graphene.

More information about the spin polarization, and the effect of electric field on the electronic structure, is obtained through the spin-resolved projected density of states (PDOS) in graphene and  $P(E)$  calculated from it. Without the applied field,  $P(E_F)$  in both Co|Au(100%)|Gr ( $P(E_F) \sim 5\%$ ) and Co|Pt(100%)|Gr ( $P(E_F) \sim 15\%$ ), is larger than found in heterostructures with hBN (Co|hBN|Gr) or graphene (Co|Gr|Gr) passivation layers. Furthermore, smaller magnitude of the electric field is required to change this polarization appreciably than in previously studied structures, as already at fields of 0.05 V/Å the shift is visible, in contrast to fields of above 0.2 V/Å in Co|hBN|Gr.

It turns out that the change in  $P(E_F)$  is larger in Co|Pt(100%)|Gr than in Co|Au(100%)|Gr, even though latter is less doped. This is because even though it is easier to shift the bandstructure of graphene when it is less doped, the exact mechanism of the magnetic proximity effect is more complicated and stems from weak hybridization of the surface and graphene orbitals. This is corroborated by the plot of the induced spin density, defined as the difference of electron densities in two spin channels

$$\mathcal{S}(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}),$$

which shows interesting patterns induced in graphene. In particular, spin density is inhomogeneous in both systems and differs between the two C atoms in the unit cell of graphene in magnitude, and in Co|Au(100%)|Gr even in sign. The clearly non-linear shape of cumulative contributions of bands under some energy  $E_0$  towards the total spin polarization of C atom  $a$ , defined as the difference of atomically and spin resolved PDOS in graphene

$$D_a(E_0) = \int_{-\infty}^{E_0} (N_{a,\uparrow}(E) - N_{a,\downarrow}(E)) dE$$

shows that the total spin polarization at C atoms oscillates many times, changing the sign after enough avoided crossings of the graphene and the substrate bands are passed. These avoided crossings are shown to have significantly smaller effect on band structure of graphene in Co|Au|Gr than in Co|Pt|Gr. In fact, it is found that Co|Pt(100%)|Gr features a polarized surface band near the Fermi level, which not only causes large spin polarization in graphene, but also mediates the strong response to the electric field that is seen in this system.



Lastly, we compare geometric structures and projected densities of states for systems with totally and 75 % covered Co surfaces. Here it is shown that the reduction in coverage of Co surface leads towards stronger binding, in accord to previous studies on similar Ni(111)|Au|Gr complex. Furthermore, the  $p$ -doping of graphene is significantly lowered in both systems with reduction in coverage, even becoming  $n$ -type in Co|Au|Gr. Because it was previously shown that in Ni|Au|Gr the change of doping with coverage is monotonous, we expect that by finely tuning the coverage, excessive doping in graphene could be largely eliminated. Furthermore, a significant increase in  $P(E_F)$  to  $\sim 15$  % in Co|Au(75 %)|Gr system is observed, while in Co|Pt(75 %)|Gr  $P(E_F)$  becomes somewhat smaller ( $\sim 13$  %). We ascribe the increase in  $P(E_F)$  in former to stronger hybridization of the surface and graphene states, as no surface band formation is observed over Au atoms with reduction in the coverage. These results show first that the Co|Au|Gr and Co|Pt|Gr van der Waals heterostructures are interesting in construction of spintronic devices, as they have larger spin polarization than previously studied Co|hBN|Gr and Co|Gr|Gr systems. In Co|Pt|Gr this is due to the existence of a polarized surface band near the Fermi level, and in Co|Au|Gr it can be achieved by the reducing the coverage from 100 % to 75 %. Furthermore, we conclude that coverage could be used as a parameter to achieve desired doping and spin polarization in graphene in these heterostructures. Additionally, the patterns of the induced spin density could be interesting by themselves in some future applications.

**Keywords:** van der Waals heterostructures, 2D materials, adsorption, chemisorption, physisorption, density functional theory, magnetic proximity effect

# Sadržaj

<b>Informacije o mentoru</b> . . . . .	i
<b>Zahvale</b> . . . . .	iii
<b>Sažetak</b> . . . . .	v
<b>Extended abstract</b> . . . . .	vi
<b>1. Uvod</b> . . . . .	1
<b>2. Teorijska podloga</b> . . . . .	9
2.1. Opis materijala iz prvih principa . . . . .	9
2.1.1. Općenita formulacija problema . . . . .	10
2.1.2. Direktno rješavanje mnogočestičnog problema . . . . .	16
2.1.3. Born-Oppenheimerova aproksimacija; gibanje jezgara . . . . .	17
2.1.4. Elektronski problem . . . . .	19
2.2. Teorija funkcionala gustoće . . . . .	25
2.2.1. Općenita formulacija teorije funkcionala gustoće . . . . .	25
2.2.2. Teorija funkcionala gustoće u fizici materijala . . . . .	26
2.2.3. Kohn-Shamova konstrukcija . . . . .	28
2.2.4. Modeli izmjene i korelacije . . . . .	31
2.3. Eliminacija čvrsto vezanih elektrona . . . . .	36
2.3.1. Pseudopotencijali . . . . .	38
2.3.2. Metoda projektorima proširenih valova . . . . .	39
2.4. Osnovni pojmovi vezani za periodičke sustave . . . . .	39
2.4.1. Gibanje jedne čestice u periodičkom potencijalu . . . . .	40
2.5. Osnovni pojmovi fizike površina . . . . .	47
2.5.1. Osnovne definicije . . . . .	47
2.5.2. Adsorpcija na površinama . . . . .	48
2.6. Optimizacija geometrije sustava . . . . .	49
2.6.1. Traženje ravnotežne geometrije sustava . . . . .	49

2.6.2.	Optimizacija ćelije kristala . . . . .	51
2.7.	Računalna implementacija teorije funkcionala gustoće za atomske sustave . . . . .	53
2.7.1.	Računalni zapis Kohn-Shamove jednadžbe . . . . .	54
2.7.2.	Rješavanje Kohn-Shamove jednadžbe . . . . .	59
2.7.3.	Upotreba superćelija u računalnom modeliranju adsorpcije na površinama . . . . .	61
<b>3.</b>	<b>Baza podataka heterostruktura sastavljenih od dva sloja 2D kristala . . . . .</b>	<b>64</b>
3.1.	Uvod . . . . .	64
3.2.	Tehnički detalji izračuna . . . . .	65
3.3.	Rezultati i diskusija . . . . .	67
3.3.1.	Dostupnost dobivenih podataka . . . . .	67
3.3.2.	Relacija energije vezanja i udaljenosti slojeva . . . . .	67
3.3.3.	Dopiranje slojeva u vezanju . . . . .	73
3.4.	Zaključak . . . . .	76
<b>4.</b>	<b>Analiza vezanja površine Pt(111) i PtSe<sub>2</sub> nakon sinteze PtSe<sub>2</sub> direktnom selenizacijom površine . . . . .</b>	<b>78</b>
4.1.	Uvod . . . . .	78
4.2.	Tehnički detalji izračuna . . . . .	80
4.3.	Rezultati . . . . .	84
4.3.1.	Energija vezanja i udaljenost vezanih slojeva . . . . .	84
4.3.2.	Preraspodjela naboja u vezanju . . . . .	85
4.3.3.	Projicirana gustoća stanja . . . . .	87
4.3.4.	Vrpčasta struktura . . . . .	89
4.4.	Zaključak . . . . .	89
<b>5.</b>	<b>Magnetski efekt blizine u grafenu i njegova primjena u spintronici . . . . .</b>	<b>92</b>
5.1.	Uvod . . . . .	92
5.2.	Tehnički detalji izračuna . . . . .	95
5.3.	Rezultati . . . . .	99
5.3.1.	Spinska polarizacija grafena na 100 % pokrivenoj površini Co . . . . .	99
5.3.2.	Utjecaj pokrivenosti površine na dopiranje i spinsku polarizaciju grafena . . . . .	104
5.3.3.	Utjecaj vanjskog električnog polja na dopiranje i spinsku polarizaciju grafena . . . . .	106
5.4.	Zaključak . . . . .	109
<b>6.</b>	<b>Zaključak . . . . .</b>	<b>110</b>

Popis literature . . . . .	112
Kazalo . . . . .	131
Životopis . . . . .	133

# Poglavlje 1

## Uvod

Od prapovijesti razvoj civilizacije usko je povezan s otkrivanjem i obradom materijala, kao što su metali, polimeri ili keramika, za izradu različitih uporabnih i ukrasnih predmeta. Važnost istraživanja materijala je široko prepoznata pa su tako razdoblja prapovijesti, kao kameno, brončano ili željezno doba, čak i nazvana po materijalima koji su tada prvi put obrađeni i upotrijebljeni, dok se danas u razvoj materijala ulažu veliki resursi, a veća otkrića u ovom području često su priznata Nobelovom nagradom.

Unatoč naporima mnogih filozofa i prirodoslovaca da suštinski razumiju materijale, od prapovijesnih i antičkih napredaka u metalurgiji i lončarstvu preko srednjovjekovnog bojanja stakla do razvoja sintetskih materijala i naprednih metoda izrada slitina tijekom 19. stoljeća znanost o materijalima uglavnom je bila ograničena na laboratorijske i tehnološke procese. Tek je postavljanje teorije atomske građe materije, otkriće strukture atoma te razvoj rigoroznijih kvantitativnih teorija termodinamike, elektromagnetizma te posebno kvantne mehanike kroz 19. i 20. stoljeće omogućilo teorijsko razumijevanje ponašanja različitih materijala koje može kvalitativno, ali i kvantitativno dopuniti eksperimentalna istraživanja.

Tim fundamentalnim teorijama su, koliko je poznato, dane sve informacije kojima se iz prvih principa (lat. *ab initio*), dakle korištenjem samo fundamentalnih konstanti te informacije o tome koje kemijske vrste tvore neki materijal, može odrediti kakva svojstva, kao primjerice čvrstoću ili vodljivost, taj materijal ima. Pristupom *ab initio* se, štoviše, može izračunati i svojstva još nepostojećih materijala pa bi se razvoj materijala u principu mogao usmjeriti na one najzanimljivije. No, pokazuje se da je opis materijala na ovaj način izvanredno složen problem jer se materijali sastoje od ogromnog broja međudjelujućih čestica. Zato je do samog kraja 20. stoljeća teorijsko proučavanje materijala bilo ograničeno na konstrukciju pametnih semi-empirijskih modela kojima bi se objasnila svojstva pojedinih materijala. Taj pristup imao je velike uspjehe u objašnjenju zašto pojedini materijal ima svojstvo kao što je vodljivost, optička aktivnost, feromagnetizam ili supra-

vodljivost, no po konstrukciji ne može predvidjeti svojstva nekog određenog materijala bez eksperimentalnih podataka.

Međutim, među istraživanjima materijala ostvarenima uz potporu semi-empirijske teorije kroz 20. stoljeće mora se istaknuti rad W. B. Shockleyja, J. Bardeena i W. H. Brattaina na poluvodičima te posebno njihovoj upotrebi za konstrukciju tranzistora [1] sredinom 20. stoljeća, za kojeg su i podijelili Nobelovu nagradu za fiziku 1956. godine. Naime, metal-oksid-poluvodički tranzistori s efektom polja (MOSFET od eng. *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) kakve su 1959. godine konstruirali M. Atalla i D. Kahng [2] na temelju istraživanja Bardeena i Brattaina, uz magnetske diskove za pohranu velikih količina podataka, koji pak rade na temelju gigantskog magnetootpora [3, 4] za čije su otkriće 1988. godine A. Fert i P. Grünberg podijelili Nobelovu nagradu za fiziku 2007. godine, čine temelj današnjih elektroničkih računala koja su u zadnjih nekoliko desetljeća iznimno napredovala u mogućnostima i dostupnosti te prodrla u mnoge segmente svakodnevnog života.

Razvoj računala je, recipročno, doveo do revolucije u znanosti. Jednadžbe koje proizlaze iz znanstvenih modela ili analize eksperimentalnih podataka postalo je moguće rješavati računalnom implementacijom postojećih, ali i novorazvijenih algoritama za učinkovito izvođenje matematičkih operacija, kao što su dijagonalizacija matrice [5], Fourierova transformacija [6], prilagodba funkcija skupovima točaka [7, 8] ili Monte Carlo integracija [9], brže nego ikad prije. Stalnim povećanjem performansi računala te konstrukcijom računalnih sustava visokih performansi (HPC sustavi od eng. *High-Performance Computing Systems*) kao što su grozdovi računala (eng. *computer cluster*) ili superračunala, koji omogućavaju paralelno izvođenje računa na više računala, moglo se analizirati sve složenije i složenije sustave. S druge strane, razvojem proizvodnih tehnika kroz posljednja tri desetljeća HPC sustavi postali su široko dostupni. Zato su danas standardni dio opreme mnogih istraživačkih institucija, a upotreba im varira od analize podataka dobivenih na sudarivačima čestica do razvoja novih lijekova ili izrade meteorološke prognoze.

U znanosti o materijalima rapidni razvoj računala omogućio je da se materijalima konačno pristupi *ab initio*. Ipak, sam razvoj računala i računarstva nije bio dovoljan za upotrebu ovog pristupa jer su jednadžbe dobivene *ab initio* toliko kompleksne da se ne mogu riješiti čak ni najjačim računalima. Za široku upotrebu računalnih metoda u proučavanju materijala dobrim dijelom zaslužni su dodatni napretci u teorijskim metodama, među kojima se posebno ističe reformulacija mnogočestičnog kvantnog problema poznata pod nazivom teorija funkcionala gustoće (DFT od eng. *Density Functional Theory*), kojoj su W. Kohn i suradnici udarili temelje 1964. [10] i 1965. [11] godine, a za što je W. Kohn dobio i Nobelovu nagradu za kemiju 1998. godine\*. Računalna implementacija teorije fun-

---

\*Kohn je Nobelovu nagradu podijelio s J. A. Popleom, koji je razvio mnoge računalne metode, a iz-

cionala gustoće, ali i daljnji razvoj modela interakcije čestica koji iz nje slijede, omogućili su relativno brzo i točno teorijsko određivanje svojstva materijala pa je ona u proteklih tridesetak godina postala standardna metoda u znanosti o materijalima\*

Kombinacijom teorije funkcionala gustoće sa suvremenim HPC resursima danas se zapravo može napraviti sistematični izračun svojstava masivnog broja materijala, odnosno takozvani račun velike propusnosti (eng. *High-Throughput Calculation*), koji uopće nisu dobiveni eksperimentalno, a zatim se dobiveni podatci mogu pohraniti u baze [12–15]. Iz tih baza onda se mogu probrati najzanimljiviji materijali za određenu primjenu prije i nego su sintetizirani, a zatim ih se može pokušati eksperimentalno ispitati<sup>†</sup>. Štoviše, značajno područje u razvoju suvremenih teorijskih metoda istraživanja materijala je razvoj i primjena naprednih računalnih metoda analize velikih skupova podataka, nazvanih strojno učenje, s idejom da se iz postojećih i budućih baza podataka o materijalima konstruiraju računalni modeli kojima bi se bez računanja moglo iz traženih svojstava predvidjeti kemijsku i strukturnu građu materijala koji bi ta svojstva imao [16–20]. Time se polako približavamo jednom od ideala znanosti o materijalima: dizajnu materijala po mjeri neke potrebe.

No, važno je imati na umu da je ključni problem u razvoju materijala i dalje kako pojedini materijal realizirati u laboratoriju. Zato se u istraživanja kako jednostavno, brzo i pouzdano dobiti visokokvalitetni uzorak nekog materijala ulažu ogromni naponi, uglavnom eksperimentalni, te se svako postignuće u tom polju iznimno cijeni. Jedna od brojnih inovacija u ovom polju je i novi pravac razmišljanja: umjesto kemijskog vezanja atoma u željene strukture, koje je strogo uvjetovano unutarjom strukturom atoma koji se vežu, atomi, ioni ili molekule mogli bi se slagati kao slagalice u strukturu željenih svojstava posredstvom slabih sila kao što su vodikova veza ili van der Waalsovo međudjelovanje, koje postoje između svih atomskih sustava te su daleko manje selektivne.

Istraživanja takvog dizajna prvi su provodili D. J. Cram i J.-M. Lehn 70.-ih godina 20. stoljeća na temelju ranijih istraživanja C. J. Pedersena na hvatanju alkalijski i zemno-alkalijskih atoma u krunskim eterima iz 60-ih godina 20. stoljeća te modelu ključa i brave u proteinskoj katalizi kojeg je otkrio E. Fischer krajem 19. stoljeća<sup>‡</sup> [21]. Prva istraživanja fokusirala su se na izgradnju kompleksa organskih molekula koji mogu selektivno vezati metalne atome i ione, dok su daljnja istraživanja proširena i na strukture koje mogu se među ostalog i implemenirao Kohnovu teoriju, za potrebe kvantne kemije tijekom druge polovice 20. stoljeća.

---

\*No, naravno, ne i jedina. Poznato je da suvremene implementacije teorije funkcionala gustoće, primjerice, ne mogu dobro opisati neke veličine kao procijep između popunjenih i praznih stanja u elektronskom spektru ili općenito sustave koji imaju jako korelirane elektrone. Za te veličine i sustave se stoga mora koristiti druge, točnije, ali računalno drastično skuplje metode.

<sup>†</sup>Primjer jednog takvog istraživanja je nedavno otkriće supravodljivosti na visokim temperaturama u H<sub>2</sub>S pod visokim tlakom.

<sup>‡</sup>Za to je dobio i Nobelovu nagradu za kemiju 1902. godine.

lektivno vezati složenije organske molekule, pa čak i biomolekule [21]. Iako je prirodna upotreba ovakvih sustava detekcija različitih tvari [21] te dizajn lijekova ili biomaterijala [22], potencijal je mnogo širi. Zbog toga je ovaj pristup, nazvan supermolekularna kemija, priznat Nobelovom nagradom za kemiju Cramu, Lehnu i Pedersenu 1987. godine.

Kasnije je pokazano da se, primjerice, optički aktivni supramolekularni kompleksi mogu koristiti za aktivaciju površina poluvodiča za apsorpciju svjetlosti [23], molekule s nesparenim elektronima mogu služiti kao spinski filtri [24], a pravilnom konfiguracijom molekula mogu se dobiti topološki netrivialne strukture [24] pa i mehanički strojevi na nanometarskoj skali [25]. Međutim, strukture sastavljene od konačnih sustava kao što su to molekule imaju neke očigledne mane. S jedne strane takve strukture su jako mekane zbog slabosti interakcije koja ih veže, što nije poželjno za neke primjene [24]. S druge strane, elektroni u ovakvim strukturama ne mogu se lagano delokalizirati duž čitavog sustava te se ne može očekivati da će postojati jača korelacija elektrona između dvije gradivne jedinice ovih materijala [24]. Zato se može očekivati da ovakvi sustavi neće biti prikladni za konstrukciju uređaja koji zahtijevaju električnu ili termalnu vodljivost ili pak sustava u kojima mora postojati dugodosežno uređenje elektronskog podsustava, kao što je to feromagnetizam ili supravodljivost.

Novu dimenziju za dizajn materijala posredstvom slabih elektrostatskih sila otvorilo je otkriće A. Geima i K. Novoselova iz 2004. godine da se od grafita može odlijepiti stabilni monosloj atoma ugljika u sačastoj kristalnoj strukturi, nazvan grafen [26]. Naime, ispitivanje strukture grafena koji slobodno visi [27], pokazalo je da je, u skladu s poznatim rezultatom da su dvodimenzionalni (2D) materijali termodinamički nestabilni [28–30], grafen na mikroskopskoj razini savijen, no ne toliko da mu elektronska struktura ne bi u dobroj mjeri odgovarala idealnom kovalentnom 2D kristalu ugljika sačaste strukture [31, 32]. Na osnovu ovih saznanja, ali i zanimljivih elektronskih svojstava koje implicira linearna vrpčasta struktura grafena oko Fermijevog nivoa, kao što su velika mobilnost elektrona [26] ili pojava nestandardnog kvantnog Hallovog efekta [32], te iznimne čvrstoće duž kristalne ravnine kao posljedice kovalentnih veza između atoma ugljika [33], nastao je golem interes za istraživanje grafena, ali i za traženje drugih 2D materijala. Taj interes prisutan je i danas, a rezultirao je teorijskom karakterizacijom na stotine 2D materijala [14], od čega ih je eksperimentalno realizirano dvadesetak.

Osim grafena, sintetizirani su heksagonalni borov nitrid (hBN) [34], GaTe i GaSe [35], Cr<sub>2</sub>I<sub>6</sub> [36], fosforen (sloj crnog fosfora) [37] te desetak materijala iz porodice dihalogenida prijelaznih metala [38–51], koje karakterizira formulska jedinka oblika MX<sub>2</sub>, gdje je M metal iz *d* bloka periodnog sustava, a X neki od halogenih elemenata osim kisika (dakle S, Se, Te). Kao i grafen, svi ovi materijali su 2D kristali, kovalentni ili metalni, te imaju odgovarajuću vrpčastu strukturu. Kako te vrpčaste strukture variraju od me-



talnih do izolirajućih, ovi 2D kristali zanimljivi za primjenu u raznovrsnim područjima kao što je konstrukcija novih elektroničkih elemenata [26, 37, 52, 53], baterija [41] ili pak fotokatalitičkih [46], elektrokatalitičkih [50], opto-elektroničkih [35, 40, 46, 54–58], spintroničkih [36] te termoelektričnih [39, 43] uređaja. S druge strane, kovalentna, odnosno metalna, veza atoma u slojevima ovih 2D kristala znači da su oni, kao i grafen, mehanički čvrsti duž svoje ravnine.

Potencijal 2D kristala za konstrukciju zanimljivih struktura posredstvom slabih elektrostatskih sila može se naslutiti iz nekih općenitih zaključaka vezanih za njih. S jedne strane, van der Waalsova interakcija je slaba i ima podrijetlo u elektrostatskom privlačenju fluktuirajućih dipolnih momenata pa u nultoj aproksimaciji samo uvodi pomak elektronske strukture u odnosu na energiju vakuuma radi izjednačavanja kemijskog potencijala duž sustava [59]. Izvor tog pomaka su ili mala preraspodjela gustoće naboja unutar 2D kristala pod utjecajem polja okoline [60, 61], koja zatim stvara dipolno polje [61], te izmjena naboja između vezanih 2D kristala ako njihova elektronska struktura to dopušta [59].

Međutim, već usporedbom 2d kristala i njihovih 3D "roditelja" vidimo da ovakva navodna slika nije sasvim točna. Promotrimo primjer grafita. Grafit je zapravo izgrađen od pojedinačnih slojeva grafena vezanih van der Waalsovom interakcijom; upravo zato što su vezani tim slabim vezama, slojevi grafita mogu se tako jednostavno odlijepiti [26]. No, usporedbom elektronskih struktura grafena i grafita uočava se znatna razlika između njih: u grafitu elektroni blizu Fermijevog nivoa imaju paraboličnu disperziju, a u grafenu linearnu [31]. Pokazuje se da su i drugi 2D kristali, slično grafenu, van der Waalsovom silom povezani u 3D strukture, a usporedbom njihovih elektronskih struktura s njihovim 3D "roditeljima" može se opaziti odgovarajuće promjene u elektronskoj strukturi. Tako primjerice smanjenjem broja slojeva procjep između valentne i vodljive vrpce u  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  i  $\text{WSe}_2$  prelazi iz indirektnog u direktni [38, 62],  $\text{PtSe}_2$  prelazi iz metala u poluvodič [46], dok se u fosforenu procjep znatno povećava [63], a u  $\text{PtS}_2$  smanji [64].

Iz dosadašnjih istraživanja zaključuje se da ovakve, netrivialne, promjene elektronske strukture 2D kristala u van der Waalsovom vezanju nastaju zbog promjene relativnih atomskih konfiguracija unutar slojeva te korugaciji potencijala između slojeva duž ravnine tih slojeva [65]. Štoviše, pri van der Waalsovom vezanju 2D kristala s gotovo sumjerljivim strukturama, za određene, kritične, kutove između njih čak može doći i do većih deformacija strukture [66], koje naravno značajno utječu i na njihovu elektronsku strukturu [67]. Povrh toga, mora se uzeti u obzir da vezanje nikada nije potpuno čisto elektrostatsko, nego uvijek postoji i mali doprinos hibridizacije orbitala vezanih sustava, pogotovo kod onih čija je geometrijska struktura barem približno sumjerljiva [68], a koji je pak karakterističan za kemijsko vezanje [60, 69]. Točan *netto* utjecaj svih takvih efekata ovisit će o 2D kristalu kojeg promatramo te orijentaciji i vrsti vezanih jedinki. Primjerice, u dvos-

lojnom grafenu s malim kutem zakretanja vezanih ravnina pojavljuje se velika gustoća stanja [70], dok u MoS<sub>2</sub> zakretanje slojeva drastično mijenja udaljenost slojeva, a time njihovo mehaničko i elektronsko vezanje [65].

Gornja rasprava implicira da 2D kristali mogu tvoriti van der Waalsove strukture koje mogu biti velike čvrstoće te imaju delokalizirane elektrone, barem duž ravnina. S druge strane, pošto van der Waalsova interakcija dopušta veliku slobodu u spajanju 2D kristala s različitim sustavima te u različitim međusobnim orijentacijama, možemo očekivati da će se njihova elektronska struktura moći podešavati na različitim skalama konstrukcijom različitih van der Waalsovih struktura, odnosno, preciznije heterostruktura [71, 72]. Konkretno, izbor različitih vezanih sustava grubo bi mijenjao strukturu dopiranjem i otvaranjem procijepa, dok bi se veličina tih perturbacija mogla kontrolirati geometrijskim parametrima kao što je orijentacija. Zato se konstrukcijom van der Waalsovih heterostruktura s jedne strane različite 2D materijale može kombinirati takve kakvi jesu u primjerice tranzistore [73, 74], solarne ćelije [75] ili LED diode [76, 77], a s druge strane, u njih se mogu i uvesti potpuno nova svojstva kao magnetizam [69], supravodljivost [70] ili metalizatorski prijelaz [78]. Povrh toga, uvijek je dostupno i grubo aktiviranje 2D materijala za pojedine primjene dodatkom primjesa koje se kemijski vežu s njim [57, 79].

Unatoč teoretskoj slobodi u konstrukciji van der Waalsovih heterostruktura, najvažnije su opet one koje se mogu jednostavno i kvalitetno realizirati u laboratoriju. Iako se odlijepijavanjem slojeva 3D roditelja, kako je između ostalog i grafen prvi puta izdvojen [26], dobivaju kvalitetni slojevi 2D materijala, tako se ne mogu dobiti velike količine 2D materijala, što je ključno za njihovu industrijsku proizvodnju [72]. Zato se intenzivno radi na alternativnim metodama sinteze, a kao standardna metoda dobivanja mnogih 2D materijala za sada se koristi odlaganje atoma iz pare na površine (CVD od eng. *Chemical Vapour Deposition*) [80–83]. Tim procesom 2D materijali rastu na površini, a odvojenim sustavima mogu se smatrati kada su s tom površinom vezani van der Waalsovom interakcijom jer im tada elektronska struktura odgovara malo perturbiranoj elektronskoj strukturi samostojećeg sloja, ali i zato što se onda od površine mogu lagano mehanički odvojiti\*. Povrh toga, osim u specijaliziranim pokusima [27], 2D materijali uobičajeno se odlažu na površine i kad su dobiveni metodom lijepljive trake. Zato se 2D materijal vezan s nekom površinom van der Waalsovom interakcijom može smatrati "osnovnom" van der Waalsovom heterostrukturom, a na nju se onda mogu dodavati drugi elementi kao atomi,

---

\*Uočimo da van der Waalsovo vezanje u principu dopušta da se sintetizirani sloj pojavi s proizvoljnom orijentacijom s obzirom na površinu. Budući da procesom CVD 2D materijal narasta iz mnogo početnih nakupina, njime se dobije kristalna struktura domena različitih orijentacija [84]. To je mana koju odlijepijavanje slojeva nema. Zato se za CVD preferira koristiti podloge čija je ćelija sumjerljiva s onom ciljanog 2D materijala jer onda postoji jedan istaknuti minimum u energiji vezanja s obzirom na međusobnu rotaciju slojeva [81]. Tako se primjerice za MoS<sub>2</sub> koristi safir [81], a za grafen i hBN Cu(111) [82, 83].

molekule ili slojevi drugih 2D materijala [85]. Ipak, ako je površina poluvodička ili izolatorska te nesumjerljiva sa 2D materijalom, možemo očekivati da se unutar energetskog procjepa površine elektronska struktura vezanog 2D materijala ne mijenja [86], tako da se u tom energetskom intervalu promatra samo elektronska struktura 2D materijala.

U ovoj tezi izložit ćemo rezultate dobivene analizom izabranih van der Waalsovih heterostruktura, uglavnom 2D materijala koji leže na površinama, korištenjem računalne implementacije teorije funkcionala gustoće u različitim dostupnim paketima. Teza je organizirana na slijedeći način:

1. U Poglavlju 2 napraviti ćemo kratki pregled standardnih teorijskih rezultata i metoda za opis materijala *ab initio*. Prvo ćemo kratko izložiti općenite značajke ovog problema te pokazati kako se on svodi na rješavanje nerješive parcijalne diferencijalne jednadžbe koja sadrži ogroman broj vezanih koordinata. Zatim ćemo pokazati standarne metode aproksimativnog rastavljanja početnog problema na manje podsustave. Budući da ćemo se baviti elektronskom strukturom, dat ćemo pregled nekih metoda i rezultata koje se tiču posebno elektronskog podsustava. Nakon toga ćemo izložiti osnove teorije funkcionala gustoće i njezinih računalnih implementacija kao metode kojom se mnogočestični kvantni problem može učinkovito reformulirati. Naposljetku, uvest ćemo neke standardne pojmove koji se koriste u primjeni teorije funkcionala gustoće, kvantnoj mehanici kristalnih sustava i fizici površina, a koji će se pojavljivati u ostalim poglavljima.
2. U poglavlju 3 predstaviti ćemo rezultate računa visoke propusnosti na velikom broju heterostruktura koje se sastoje od dva 2D kristala. Konkretno, izračunali smo energije vezanja, udaljenosti slojeva, gustoće stanja te kemijske potencijale za tristotinjak heterostruktura koje tvore izbrani sintetizirani 2D kristali s neuređenom elektronskom fazom. Dodatno, analizom promjene dobivenih veličina pri formaciji heterostrukture na temelju poznatog ponašanja 2D kristala pri van der Waalsovom i kemijskom vezanju, rasporedit ćemo promatrane heterostrukture u kemijski vezane i van der Waalsove. U analizi će se pokazati da značajan učinak na dobivene rezultate ima nefizikalna deformacija ćelija pojedinih slojeva koju je nužno napraviti pri konstrukciji ulaznih struktura za praktične računalne izračune. Zato ćemo posebno diskutirati ovaj utjecaj na izračunate veličine te konstruirati modele korekcije kojima bi se barem dijelom moglo doskočiti ovom problemu. Ovi rezultati za sad nisu objavljeni.
3. Poglavlje 4 temelji se na rezultatima objavljenima u članku [87]. U njemu se proučava adsorpcija  $\text{PtSe}_2$  na površini  $\text{Pt}(111)$ , koja se događa nakon sinteze  $\text{PtSe}_2$  direktnom selenizacijom površine  $\text{Pt}$  [46]. Razlog za proučavanje ove strukture je da je dosadašnja teorijska slika vezanja površine i  $\text{PtSe}_2$  nakon sinteze pogrešna,

unatoč detaljnoj eksperimentalnoj karakterizaciji [46]. Između ostalog, zato se na ovoj strukturi na mogu raditi daljnja teorijska istraživanja što predstavlja dodatnu motivaciju za rješavanje ovog problema. Analizom strukture teorijom funkcionala gustoće jasno je pokazano da je ključ pomirenja eksperimentalnih podataka i teorijske slike činjenica da se prilikom sinteze događa interkalacija Se između Pt i  $\text{PtSe}_2$ , koji površinu čine kemijski pasivnom te omogućuju vezanje  $\text{PtSe}_2$  van der Waalsovom interakcijom na nju. Osim što se sada mogu raditi daljnja istraživanja, ovo je zanimljivo jer pokazuje da se u sintezi 2D materijala mogu pojaviti složenije strukture od 2D materijala koji leži na čistoj površini.

4. Poglavlje 5 temelji se na rezultatima objavljenima u članku [88]. U njemu se proučava modifikacija elektronske strukture grafena na feromagnetskoj površini  $\text{Co}(0001)$ . U prijašnjim istraživanjima takva struktura predložena je za gradivni element spintroničkih slojeva jer se pokazuje da grafen u njoj postaje spinski polariziran kroz takozvani magnetski efekt blizine te se, uz uvjet da je za površinu vezan van der Waalsovom silom, njegova spinska polarizacija može mijenjati vanjskim električnim poljem [69]. Pošto se grafen kemijski veže s eksperimentalno lako dostupnim površinama  $\text{Co}(0001)$  te  $\text{Ni}(111)$  [59], potrebno ih je kemijski neutralizirati, što je ranije bilo postignuto dodavanjem sloja hBN ili grafena između površine i grafena [69]. Ipak, jako dopiranje grafena zbog izjednačavanja kemijskog potencijala koje se događa u takvim strukturama bitno oslabljuje učinak polja na spinsku polarizaciju pa je potrebno riješiti taj problem prije nego ovakva struktura bude prikladna za primjenu [69]. U ovom poglavlju bit će izloženi rezultati naših istraživanja elektronske strukture grafena na površini  $\text{Co}(0001)$  prekrivenoj atomima Au ili Pt iz kojih se vidi velik potencijal izabranih slojeva za rješavanje problema pretjeranog dopiranja grafena. Osim što je koncentracija atoma na površini dodatni stupanj slobode kojim se dopiranje može relativno fino podešavati, kod sloja atoma Pt javlja se površinsko stanje koje dodatno pojačava utjecaj vanjskog električnog polja na magnetizaciju grafena.

# Poglavlje 2

## Teorijska podloga

### 2.1 Opis materijala iz prvih principa

Teorijski opis tvari koje se svakodnevno susreću iz prvih principa (lat. *ab initio*) i pojava vezanih za njih zasniva se na empirijskoj činjenici da su sve one izgrađene od atoma koji slabije ili jače međudjeluju [89]. Ovisno o njihovoj građi, atomi se privlače ili odbijaju te mogu formirati složenije sustave. Primjeri složenijih atomskih sustava koji se često susreću u prirodi i primjeni su molekule, skupovi od nekoliko do nekoliko stotina čvrsto vezanih atoma, kristali, sustavi u kojima su atomi, skupovi atoma (formulske jedinice) ili čak molekule vezani u pravilne, krute strukture koje se mogu protezati i stotinama nanometara, ili pak krute amorfnе tvari, koje se kao i kristali protežu na makroskopskim skalama, ali u kojima atomi imaju nasumičan raspored. Iako se matematički aparat kojeg ćemo uvesti u ovom poglavlju može koristiti za sve atomske sustave, u ovoj tezi ograničit ćemo se na proučavanje materijala, što je pojam koji obuhvaća krute sustave koji se obično primjenjuju za neku zadaću.

Vežanje atoma u materijale te odziv materijala na vanjske pobude mogu se shvatiti proučavajući kako čestice koje grade atom međudjeluju kada se atomi nađu jedan blizu drugog. Konkretno, ključne činjenice o građi atoma koje su potrebne za zadovoljavajući opis materijala su da se atomi sastoje od masivne, električki pozitivno nabijene, točkaste jezgre oko koje se nalazi oblak elektrona, prema jezgri relativno laganih, električki negativno nabijenih čestica spina  $1/2$ , kojih je točno toliko da je svaki atom električki neutralan. Pritom je jedina značajna vrsta interakcije između svih čestica u atomu elektromagnetska. Dodatno, složenost struktura u koje su atomi vežu ovisi i o njihovoj okolini, koja se parametrizira termodinamičkim varijablama kao što su temperatura i tlak. Tako se primjerice krutine s povećanjem temperature otapaju u tekućine ili sublimiraju u plinove, dok se plinovi povećanjem tlaka mogu ukapljiti ili čak sublimirati u krutinu.

Polazeći od ovih činjenica, možemo napisati općenitu jednadžbu evolucije stanja elek-

trona i jezgara koji tvore materijal, iz koje bi u principu trebali imati uvid u sva svojstva materijala. Promotrimo sada detaljnije kako se postavlja takva jednadžba i kako se točno određuju svojstva materijala iz nje.

### 2.1.1 Općenita formulacija problema

Jednadžba vremenske evolucije materijala se, kao i za sve druge sustave, izabire tako da najjednostavnije obuhvati sve relevantne efekte. Općenito, jednadžba vremenske evolucije barem elektronskog podsustava materijala mora biti kvantna jer bi teorija inače predviđala da materijal u pitanju implodira [90]. U kvantnoj mehanici stanje sustava određeno je vektorom stanja  $|\Psi\rangle$ , koji opisuje stupnjeve slobode sustava [91]. Iz njega zanimljive veličine  $O$  vezane za materijal, kao što su to primjerice energija sustava, magnetizacija, gustoća naboja i slično, računamo kao očekivane vrijednosti odgovarajućih opservabli  $\hat{O}$  [91]:

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \quad (2.1)$$

Nadalje, u eksperimentima i za primjene također je zanimljivo i ponašanje materijala pod vanjskim utjecajima kao što su primjena temperaturnog gradijenta ili pak elektrostatskog polja, kada se u sustavu dolazi do transporta čestica ili energije. U takvim problemima često se može primijeniti takozvana teorija linearnog odziva, prema kojoj je inducirani odziv materijala  $J$  linearno vezan s vanjskom pobudom  $P$  koja ga uzrokuje [92, 93]:

$$J_\mu = \sum_\nu \chi_{\mu\nu} P_\nu \quad (2.2)$$

Tu indeksi  $\mu$  i  $\nu$  označavaju komponente vektora, a  $\chi$  se naziva tenzorom susceptibilnosti sustava. Tako je za ranije spomenute primjere  $P$  temperaturni gradijent,  $J$  toplinska struja, a  $\chi$  toplinska vodljivost, odnosno  $P$  elektrostatsko polje,  $J$  električna struja, a  $\chi$  električna vodljivost. Detalji teorije linearnog odziva izlaze iz okvira ove teze, no može se pokazati da je tenzor susceptibilnosti dan takozvanom Kubovom formulom, koja ima oblik izraza (2.1), no u kojem je operator čije se očekivanje računa komutator operatora pobude i odziva\* [92]. Dakle, traženje evolucije stanja sustava u principu je jedino što je potrebno da se karakteriziraju stacionarna i transportna svojstva sustava.

Vremenska evolucija stanja sustava  $|\Psi\rangle$  dana je Schrödingerovom jednadžbom [91]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (2.3)$$

gdje je  $\hbar$  Planckova konstanta, a  $\hat{H}$  Hamiltonijan sustava. Schrödingerovu jednadžbu

---

\*Uočimo da ovaj komutator nije hermitski operator pa su susceptibilnosti općenito kompleksne funkcije.

(2.3) može se na različite načine prevesti u manje apstraktnu formu prikladnu za analizu i rješavanje. Ovdje ćemo se poslužiti projekcijom na svojstvena stanja operatora položaja, odnosno koordinatnu reprezentaciju, koja Schrödingerovu jednadžbu svodi na parcijalnu diferencijalnu jednadžbu [91]. Za materijal sastavljen od  $N_{el}$  elektrona i  $N_{jez}$  jezgara Schrödingerova jednadžba u koordinatnoj reprezentaciji je

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}, t) \quad (2.4)$$

Tu je  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}, t)$  valna funkcija, komponenta vektora stanja u koordinatnoj reprezentaciji koja daje amplitudu vjerojatnosti da se čestice nađu u nekoj konfiguraciji. Njezina funkcionalna ovisnost naznačuje da se očekuje da zbog elektromagnetske interakcije čestica njihovo gibanje ne može tretirati neovisno, odnosno da se jednadžba ne može separirati na nekoliko manjih, a stanje faktorizirati na komponente koje sadrže disjunktne podskupove početnih koordinata.

Štoviše,  $\Psi$  zapravo nije skalarna funkcija jer svaka čestica ima i intrinzični vektroski spin stupanj slobode, spin, kojeg opet *a priori* nije moguće separirati od njihovog gibanja. Naime, čak i zanemarujući bilo kakvu magnetsku interakciju magnetskih momenata čestica povezanih s njihovim spinom, jednadžbu (2.4) mora se rješavati uz dodatni uvjet da  $\Psi$  mora biti antisimetrična na zamjenu bilo kojih identičnih čestica polovičnog spina te simetrično na zamjenu bilo kojih identičnih čestica cjelobrojnog spina\* [91, 95]. Tako primjerice stanje  $\Psi$  općenito mora biti antisimetrično s obzirom na permutaciju stupnjeva slobode bilo koja dva elektrona [91, 95]:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}, t) \\ = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}, t) \end{aligned} \quad (2.5)$$

pošto se radi o identičnim česticama spina 1/2. Elektroni i druge čestice za koje vrijedi ovakav zahtjev nazivaju se fermioni. Čestice cijelobrojnog spina s druge strane nazivaju se bozoni. Dakle,  $\Psi$  će općenito biti vektor s toliko različitih komponenata koliko kombinacija projekcija spina svih čestica jednih s drugima ima, a svaka komponenta je *a priori* različita funkcija  $3(N_{el} + N_{jez})$  varijabli.

Općenito se bilo koje stanje  $|\Psi\rangle$  može razviti u bazi svojstvenih stanja  $|\psi\rangle$  Hamiltonijana  $\hat{H}$ :

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\psi\rangle, \quad (2.6)$$

gdje su  $c_n \in \mathbb{C}$ , i tako pratiti njegova evolucija. Budući da je u principu praktičnije

---

\*Ovo nije očito i zahtjeva korištenje relativističke kvantne teorije polja za dokaz, što je izvan opsega ove teze, ali se može pronaći u standardnoj literaturi o relativističkoj teoriji polja [94]

umjesto jednadžbe (2.4) rješavati svojstveni problem za  $\hat{H}$

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}), \quad (2.7)$$

to je postupak koji se najčešće i koristi za traženje stanja sustava. Naravno, ni  $\psi$  općenito nisu skalarni funkcije nego se radi o objektima iste dimenzije kao i za  $\Psi$ , koji ima iste uvjete na permutacije stupnjeva slobode bilo kojih identičnih čestica.

Najjednostavniji oblik operatora  $\hat{H}$  možemo dobiti razmatranjem općenitih eksperimentalnih podataka za materijale, posebno relevantnih energijskih skala. Pošto se pokazuje da se gibanje elektrona odvija na značajno drugačijim energetskim skalama od gibanja jezgara, predstaviti ćemo ove podsustave odvojeno.

### Elektronski podsustav

Za karakteristične skale elektronskih energija u materijalima uzima se da su reda eV\*, što je mnogo manje od njihove energije mirovanja  $mc^2 \approx 0.5$  MeV. Ipak, elektroni u blizini jezgara velikog protonskog broja, takozvanih teških jezgara, imaju malu neodređenost u položaju zbog jakog privlačenja s jezgrom te im zato, kao posljedica relacija neodređenosti, kinetička energija može biti velika pa i usporediva s masom mirovanja<sup>†</sup>. Dakle, elektronski podsustav općenito bi trebali opisivati relativistički invarijantnim Diracovim Hamiltonijanom [96]. Zapravo, nedostaci Diracove teorije ukazuju da bi trebalo koristiti teoriju u kojoj je gibanje svakog elektrona povezano s gibanjem beskonačnog broja virtualnih parova elektrona i pozitrona, relativističku teoriju polja [94, 96]. Međutim, ta teorija očito je iznimno složena već i za dvije čestice koje međudjeluju pa se uobičajeno za opis materijala pretpostavlja da je energija elektrona dovoljno malena da su relativistički efekti tek manje smetnje te da nema vezanja s virtualnim parovima. Tada se za opis materijala u nultom redu koristi nerelativistička kvantna mehanika, to jest sustav se opisuje nerelativističkim Hamiltonijanom

$$\hat{H}_{el} = - \sum_j \left[ \frac{1}{2m} \left( -i\hbar\vec{\nabla}_j - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \right)^2 + \frac{1}{2}e\Phi(\mathbf{r}_j, t) \right], \quad (2.8)$$

gdje su  $m$  masa elektrona,  $e$  iznos naboja elektrona,  $c$  brzina svjetlosti, a  $\Phi(\mathbf{r})$  i  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  skalarni i vektorski elektrostatski potencijal, tim redom, podijeljeni s dva da bi se popravilo

\*Primjerice za slobodni elektronski plin gustoće Avogadrovog broja  $N_A$  po volumenu od  $\Omega = 1 \mu\text{m}^3$  Fermijeva energija je oko  $\hbar^2 \sqrt[3]{(3\pi N_A/\Omega)^2}/2m \approx 12$  eV.

<sup>†</sup>Očekivanje kinetičke elektrona u osnovnom stanju jednoelektronskog iona protonskog broja  $Z$  je  $13.6Z^2$  eV [91, 95], što znači da već za  $Z \sim 7$  ovo postaje usporedivo s masom mirovanja. Međutim, kinetička energija za viša stanja pada s kvadratom glavnog kvantnog broja  $n$  pa možemo očekivati da je za viša stanja u kojima je  $n \approx Z$  opet daleko od relativističkih razina. Također, međuelektronska interakcija dodatno smanjuje kinetičku energiju. Zato relativistički efekti postaju bitni tek kod jako teških jezgara, primjerice zlata ili platine.



dvostruko prebrojavanje interakcija. Relativistički efekti se pak procjenjuju kroz članove smetnje koji se dobivaju iz niskoenergetskog limesa Diracove jednadžbe.

Naravno, idealno bi bilo relativističke doprinose dobiti direktno uzimanjem limesa mnogočestične Diracove jednadžbe. Međutim, to je relativno složen postupak [97–99] pa ćemo relativističke doprinose ilustrirati za jednočestični slučaj. Niskoenergetsku granicu Diracove jednadžbe može se sistematično dobiti Foldy-Wouthuysenovom transformacijom zadržavajući se na članovima proporcionalnima s  $1/m^2$  [96, 100]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{FW} = & mc^2 + \frac{1}{2m} \left( -i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\Phi(\mathbf{r}, t) - \frac{e\hbar}{2mc}\vec{\sigma}\vec{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \\ & - \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma} \cdot \left[ \vec{\nabla}\Phi(\mathbf{r}, t) \times \left( -i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right) \right] - \frac{e\hbar}{8m^2c^2}\vec{\nabla}^2\Phi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Promotrimo strukturu ovog Hamiltonijana. Prvi član u sumi u (2.9) je energija mirovanja, koja je konstantna za dani broj elektrona i može biti apsorbirana u globalnu fazu valne funkcije. Druga dva člana su nerelativističke energije gibanja elektrona i njegove interakcije sa ostatkom sustava preko elektromagnetskog polja koji se nalaze i u nerelativističkoj jednadžbi (2.8).

Preostala tri člana su relativistički doprinosi. Prvi od relativističkih doprinosa je interakcija intrinzičnog magnetskog momenta elektrona, proporcionalnog s operatorom njegovog spina  $\hbar\vec{\sigma}/2$ , gdje su komponente  $\vec{\sigma}$  Paulijeve matrice, s magnetskim poljima [96, 100]. Drugi je interakcija intrinzičnog magnetskog momenta elektrona i magnetskog polja zbog relativnog orbitalnog gibanja elektrona u odnosu na druge čestice i njih koji se naziva spin-orbitalno vezanje [96, 100]. Treći je takozvani Darwinov član, koji se opisuje takozvano drhtavo gibanje (poznato i pod njem. nazivom *Zitterbewegung*) elektrona [96, 100].

Vidimo da iz relativističkih jednadžbi prirodno izlazi da stanje mora biti dvokomponentni spinor jer se u svim relativističkim članovima pojavljuju Paulijeve matrice. Kako su Paulijeve matrice nedijagonalne u spinu, relativistički članovi uvode vezanje komponenta spinora te mogu razbiti degeneracije nekih nivoa te uzrokovati pojave nekolinearnih spinskih uređenja [101, 102].

## Podsustav jezgara

Karakteristična skala energija jezgara je tipično reda 10 meV [102] i time daleko manja od njihovih energija mirovanja, koje se kreću u GeV pa se u Hamiltonijanu  $\hat{H}_{jez}$  ovog

pod sustava mogu zadržati samo nerelativističke doprinosi energiji\*:

$$\hat{H}_{jez} = - \sum_{\alpha=1}^{N_{jez}} \left[ \frac{1}{2M_{\alpha}} \left( -i\hbar\vec{\nabla}_{\alpha} + \frac{Z_{\alpha}e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t) \right)^2 - \frac{1}{2} Z_{\alpha} e \Phi(\mathbf{r}_{\alpha}, t) \right] \quad (2.10)$$

Kao i kod  $\hat{H}_{el}$ , energije interakcije jezgre i polja u svakom članu sume podijeljene s dva da se ukloni dvostruko prebrojavanje interakcija.

U stvari, empirijski je poznato da jezgre i u molekulama i u krutinama osciliraju oko nekog ravnotežnog položaja. Kvantna priroda jezgre mase  $M_{\alpha}$  tada se može ocijeniti usporedbom oscilatorske duljine [91]  $\lambda$  pretpostavljenog harmonijskog gibanja

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{M_{\alpha}E}} \sim \frac{0.7\text{\AA}}{\sqrt{u}}, \quad (2.11)$$

gdje je  $u$  atomska jedinica mase jezgre, s udaljenošću između jezgara, koja je obično reda nekoliko  $\text{\AA}$ . Pošto oscilatorska duljina daje širinu valnih funkcija harmonijskog oscilatora [91], se može zaključiti da za sve jezgre teže od već Be neće dolaziti do većeg preklapanja valnih funkcija različitih atoma. Dakle, gibanje jezgara često je moguće zadovoljavajuće opisati i klasičnom mehanikom. No, za sada ćemo se zadržati na kvantnom opisu, ali ćemo zanemariti kvantne korelacije zbog identičnosti jezgara pa time i utjecaj spina jezgara na njihovo gibanje, pošto se jezgre mogu razlikovati prema svojim ravnotežnim položajima.

## Maxwellove jednadžbe

Elektromagnetski potencijali  $\Phi(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t)$  i  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t)$  u Hamiltonijanima (2.8) i (2.10) dobivaju se dakako iz Maxwellovih jednadžbi [103]

$$-\vec{\nabla}^2 \Phi(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \left( \vec{\nabla} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t) \right) = 4\pi\rho(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t) \quad (2.12)$$

$$\left( -\vec{\nabla}^2 + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t) + \vec{\nabla} \left( \vec{\nabla} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t)}{\partial t} \right) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t) \quad (2.13)$$

---

\*Uočimo da je član koji opisuje međudjelovanje magnetskog polja i spina jezgre analogan četvrtom članu u (2.9) zanemariv kada uzimamo u obzir samo unutarnja polja sustava zbog velike mase jezgara, no igra važnu ulogu ako se sustav podvrgne velikom vanjskom magnetskom polju. To je temelj ispitivanja materijala nuklearnom magnetskom rezonancijom (NMR).

u kojima su  $\rho$  i  $\mathbf{J}$  operatori gustoće naboja i struje ostatka sustava definirani, u koordinatnoj reprezentaciji, s [92]

$$\rho(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t) = \sum_{k \neq j/\alpha} q_k \delta(\mathbf{r}_{\alpha/j} - \mathbf{r}_k) \quad (2.14)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t) = - \sum_{k \neq j/\alpha} \frac{q_k}{m_k} \left[ \frac{1}{2} \delta(\mathbf{r}_{\alpha/j} - \mathbf{r}_k) i\hbar \vec{\nabla}_k + \frac{1}{2} i\hbar \vec{\nabla}_k \delta(\mathbf{r}_{\alpha/j} - \mathbf{r}_k) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha/j}) \right] \quad (2.15)$$

gdje sume po  $k$  idu po svim česticama, jezgrama i elektronima, osim one koju se promatra.

Konzistentno s nerelativističkom aproksimacijom, efekt retardacije se zanemaruje, odnosno jednačbe (2.12) i (2.13) rješavaju se u granici  $c \rightarrow \infty$ . Tada je prikladno i izabrati Coulombovo baždarenje  $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0$  jer se onda (2.12) svede na Poissonovu jednačbu s, uzimajući u obzir definiciju (2.14), rješenjem

$$\Phi(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r}_{\alpha/j} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

$$= \sum_{k \neq j/\alpha} \frac{q_k}{|\mathbf{r}_{\alpha/j} - \mathbf{r}_k|} \quad (2.17)$$

S druge strane, jednačba (2.13) postane Laplaceova jednačba za vektorski potencijal, tako da vektorski potencijal svuda iščezava, osim ako na promatrani materijal nije primijenjeno vanjsko magnetsko polje. Pošto se u tezi ne bavimo sustavima na koje djeluje vanjsko magnetsko polje, dalje ćemo uzeti da vrijedi:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha/j}, t) = \mathbf{0} \quad (2.18)$$

### Konačni oblik problema

Dakle, Hamiltonijan sustava  $\hat{H}$  u (2.4) ili (2.7) konačno možemo izraziti kao sumu  $\hat{H}_{el}$  u (2.8) i  $\hat{H}_{jez}$  u (2.10), s uvrštenim rezultatima (2.17) te (2.18). Praktično je još redefinirati oznake  $\hat{H}_{el}$  i  $\hat{H}_{jez}$  tako da iz njih odvojimo međudjelovanje jezgara s elektronima te onda to međudjelovanje voditi pod novom oznakom  $\hat{H}_{el|jez}$ .

Dakle, za opis materijala iz prvih principa u nerelativističkoj granici trebamo riješiti jednačbu (ili analognu vremenski ovisnu varijantu)

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{jez} + \hat{H}_{el} + \hat{H}_{el|jez})\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}) = \\ = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

gdje su

$$\hat{H}_{jez} = - \sum_{\alpha=1}^{N_{ion}} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \vec{\nabla}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_{jez}} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}, \quad (2.20)$$

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{j=1}^{N_{el}} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j}^{N_{el}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.21)$$

$$\hat{H}_{el|jez} = - \sum_{j=1}^{N_{el}} \sum_{\alpha=1}^{N_{jez}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{\alpha}|}, \quad (2.22)$$

a  $\psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el} s_{N_{el}}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}})$   $2^{N_{el}}$ -komponentni spinor antisimetričan pri permutaciji elektronskih stupnjeva slobode.

Budući da u jednadžbe dobivene *ab initio* ulaze samo fundamentalni empirijski parametri kao masa elektrona  $m$  te njegov naboj  $e$ , protonski brojevi jezgara uključenih u problem  $Z$  te njihove mase  $M$ , reducirana Planckova konstanta  $\hbar$ , brzina svjetlosti  $c$  i broj čestica  $N$ , svojstva materijala mogu se dobiti prediktivno, za razliku od konstrukcije modela-igračaka koji sadrže empirijske parametre i mogu se koristiti samo za specifične materijale za koje su ti parametri određeni u eksperimentu.

## 2.1.2 Direktno rješavanje mnogočestičnog problema

Temeljni problem pristupa *ab initio* je da jednadžba (2.19) općenito nije egzaktno rješiva, ni analitički ni numerički, zbog velikog broja vezanih stupnjeva slobode koji se u njoj pojavljuju.

Naime, s jedne strane, direktni analitički postupak za rješavanje parcijalnih diferencijalnih jednadžbi je koordinatna transformacija koja prevodi jednadžbu (2.19) na formu sume članova s različitim koordinatama koja se može separirati na jednadžbe za svaku koordinatu posebno. No, zbog članova interakcije takvu transformaciju nije moguće napraviti egzaktno već za sustav od tri čestice pa je jednadžba (2.19) općenito neseparabilna. Alternativno se stanja i operatore može prikazati u nekoj bazi čime bi se jednadžba (2.19) prevela na algebarski sustav. No, s višedimenzionalne, odnosno višečestične, baze nije jednostavno konstruirati\*, a baze koje se sastoje od jednostavnog tenzorskog produkta jednočestičnih daju, opet zbog članova interakcije, nelinearni algebarski sustav velike ili čak beskonačne dimenzije pa je problem nerješiv i na ovaj način. Dakle, jednadžba (2.19) je nerješiva analitički.

S druge strane, općeniti numerički postupak je da se jednadžba u formi matričnog problema rješava računalom. Postoje dva glavna načina na koje se parcijalnu diferencij-

---

\*Za primjer vidi odjeljak 2.1.4.

jalnu jednadžbu prevodi na matični oblik\*. Jedan je da se domena (naravno konačna) na kojoj se problem rješava premreži skupom točaka te se operatore i stanja izvrijedni u tim točkama, a drugi je već spomenuti prikaz stanja i operatora u nekoj bazi, imajući na umu da razvoj u beskonačno-dimenzionalnim bazama mora biti odsječen na nekom članu. Oba ova pristupa dijele isti problem: svaka komponenta spinora je matrica čiji broj komponentata koji se mora spremiti u računalnu memoriju raste eksponencijalno s brojem čestica, dok baza tog eksponenta raste s brojem točaka u realnoj mreži, odnosno brojem funkcija baze, koji se odabere da se napravi matični zapis sustava.

Za ilustraciju promotrimo valnu funkciju molekule benzena, koja ima 42 elektrona i 12 jezgara čiju ovisnost u svakoj koordinati želimo prikazati na mreži od  $10 \times 10 \times 10$  točaka u realnom prostoru (ili alternativno razviti u bazi ograničenoj na 1000 funkcija). Svaka komponenta spinora određena je s  $\sim 10^{3 \times 54}$  realnih brojeva, što zahtjeva  $\sim 10^{151}$  TB memorije za pohranu u varijablama dvostruke preciznosti<sup>†</sup>, što je opsceno velika količina. Osim toga, ne postoji algoritam kojim bi se moglo dijagonalizirati tolike matrice u bar približno razumnom vremenskom roku.

Iako je direktno rješavanje jednadžbe (2.19) nemoguće, postoji mnogo aproksimativnih metoda tretiranja tog problema veće ili manje učinkovitosti i točnosti. Svaki pristup i reformulacija višestručnog problema iznimno profitira od bilo kakvog dodatnog smanjenja broja stupnjeva slobode. Zato ćemo u odjeljku 2.1.3 opisati Born-Oppenheimerovu aproksimaciju [102], standardnu metodu kojom se na osnovi razlike u inerciji i pretpostavljenoj brzini elektrona i jezgara početni mnogočestični problem (2.19) može razdvojiti na dva problema: jedan za jezgre i jedan za elektrone. Svi izračuni u ovoj tezi bit će napravljeni u Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji.

S druge strane, neke općepoznate činjenice i metode vezane za elektronski sustav predstaviti ćemo u odjeljku 2.1.4. Pošto su rezultati koje izlažemo u ovoj tezi dobiveni su računalnim implementacijama reformulacije mnogočestičnog problema u teoriji funkcionala gustoće, njezinu ćemo podlogu detaljnije opisati u potpoglavlju 2.2, a neke detalje njenih numeričkih implementacija u potpoglavlju 2.7.

### 2.1.3 Born-Oppenheimerova aproksimacija; gibanje jezgara

Metoda koja se često koristi za smanjivanje broja stupnjeva slobode u mnogočestičnim problemima je Born-Oppenheimerova aproksimacija. Njome se općenito razdvaja trome i spore te prilagodljive i brze stupnjeve slobode u danom problemu. U ovom odjeljku opisat ćemo njezinu primjenu u opisu materijala.

Born-Oppenheimerova aproksimacija u opisu materijala temelji se na činjenici da je

---

\*Više o ovim metodama reprezentacije biti će riječi u odjeljku 2.7.1.

<sup>†</sup>eng. *double*; često zauzima 64 bita u memoriji. Ovo je standardna preciznost za većinu izračuna.

i masa protona i masa neutrona oko 1800 puta veća od mase elektrona. Zato se može očekivati da će promjena gibanja jezgara zbog promjene u elektromagnetskom polju elektrona prilikom gibanja elektrona biti jako mala na karakterističnim vremenskim skalama gibanja elektrona, dok će odgovarajuća promjena u gibanju elektrona na skali gibanja jezgara često biti gotovo trenutna.

Ova pretpostavka može se koristiti da se odvoje jednadžbe gibanja elektrona i jezgara. Naime, ako pretpostavimo da se jezgre toliko sporo gibaju da je prilagodba elektronskog gibanja zapravo trenutna, stanje gibanja elektrona u svakom trenutku bit će točno takvo da odgovara stanju gibanja elektrona u potencijalu kojeg bi stvarala fiksna konfiguracija jezgara u tom trenutku  $\{\mathbf{R}\}$ . Tada svojstvena stanja sustava možemo tražiti u obliku

$$\psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}} s_{N_{el}}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}) \approx \psi_{el}^{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}} s_{N_{el}}) \psi_{jez}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}) \quad (2.23)$$

gdje je  $\{\mathbf{R}\} \equiv (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}})$ .

Svojstvena stanja elektrona  $\psi_{el}^{\{\mathbf{R}\}}$  za danu konfiguraciju jezgara  $\{\mathbf{R}\}$  može se dobiti rješavanjem jednadžbe

$$(H_{el} + H_{el|jez}(\{\mathbf{R}\}))\psi_{el}^{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}} s_{N_{el}}) = E^{\{\mathbf{R}\}}\psi_{el}^{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}} s_{N_{el}}) \quad (2.24)$$

gdje je  $H_{el}$  dan s (2.21),  $H_{el|jez}(\{\mathbf{R}\})$  s (2.22) u kojeg je za ionske koordinate uvršten skup koordinata  $\{\mathbf{R}\}$ .

Sada uvrštavajući pretpostavku (2.23) u početnu jednadžbu (2.19) te koristeći izraz (2.24) dobivamo jednadžbu gibanja jezgara:

$$(H_{jez} + E^{\{\mathbf{R}\}})\psi_{jez}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}) = E\psi_{jez}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{jez}}) \quad (2.25)$$

Ona opisuje gibanje u efektivnom potencijalu kojeg stvaraju elektroni. To nije odstupanje od pristupa *ab initio* jer se efektivni potencijal dobiva isključivo izračunom i ne uključuje nikakve empirijske parametre, osim fundamentalnih.

Dakle, pretpostavljajući da su vremenske skale prilagodbe okolini drastično drugačije za jezgre i elektrone zbog velike razlike u njihovoj masi, početni problem (2.19) može se razdvojiti na dva problema, onaj za brzi i prilagodljivi (2.24) te onaj za tromi i spori (2.25) podsustav, koji pojedinačno uključuju manji broj stupnjeva slobode. S obzirom na eksponencijalno skaliranje problema s obzirom na stupnjeve slobode, ovo je značajan napredak. Dodatno, problem jezgara se često može tretirati u klasičnoj granici za dodatno smanjenje potrebnih računalnih resursa, budući da tada svaku česticu opisujemo sa šest realnih brojeva pa se s te strane problem linearno skalira s brojem čestica.

## 2.1.4 Elektronski problem

### Opće značajke elektronskog sustava u materijalima

S obzirom na eksponencijalni rast računalnih resursa potrebnih za reprezentaciju valne funkcije s brojem čestica, bilo bi idealno dalje smanjiti broj relevantnih elektronskih stupnjeva slobode. Prvenstveno, trebalo bi reducirati spinorni zapis stanja. To je često moguće jer mnogi sustavi ili imaju potpuno nasumično orijentirane spinove ili pak spinove čiji je smjer paralelan. U slučaju da su svi spinovi nasumično orijentirani sve komponente spinora su uvijek potpuno jednake, neovisno o osi kvantizacije spina. S druge strane, kada su spinovi ili paralelni ili antiparalelni jedni drugima, onda izborom osi kvantizacije paralelno sa spinovima imamo samo dvije različite komponente spinora neovisno o broju čestica: jednu za projekcije paralelne osi, a drugu za antiparalelne projekcije. Dakle, tada možemo raditi samo s jednom ili dvije skalarne funkcije  $\psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N)$ , gdje varijable  $s_i$  označavaju projekciju spina na izabranu os kvantizacije. Međutim, broj varijabli o kojima ovisi pojedina valna funkcija je tolik da problem još nije direktno rješiv.

Elektrone u problemu bismo dalje mogli pokušati razdvojiti na temelju poznatih eksperimentalnih činjenica o strukturi atoma i atomskom vezanju. Te činjenice prikladno je predstaviti kroz gustoću elektrona  $n(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{s_1, \dots, s_N} \sum_{i=1}^N \int \psi^*(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= N \sum_{s_1, \dots, s_N} \int \psi^*(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_1 s_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1} s_N) \psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_1 s_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1} s_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N-1} \end{aligned} \quad (2.26)$$

budući da se radi o opservabli. Naime, poznato je da je dio gustoće elektrona u atomima čvrsto vezan uz jezgru. Broj elektrona koji doprinose toj gustoći je tim veći čim je jezgra teža te se malo mijenja u kemijskom vezanju atoma u materijale\*. S druge strane, za sve atome samo dio elektrona doprinosi gustoći koju se znatnije mijenja, preciznije delokalizira, prilikom kemijskog vezanja. Ti elektroni nazivaju se valentni elektroni.

Razlog iz kojeg bi ovakva podjela elektronskog sustava bila korisna može se vidjeti iz poznatih činjenica o kemijskom vezanju te spektru niskoenergetskih pobuđenja sustava. Naime, s jedne strane, do kemijskog vezanja dolazi ako se delokalizacijom valentnih elektrona po svim atomima njihova energija zbog smanjenja kinetičke energije i dodatnog privlačenja s jezgrama smanji u odnosu na možebitno povećanje međuelektronskog kulonskog odbijanja dovoljno da se ukupna energija *netto* smanji. Iznos za koji se energija ukupnog sustava smanji u odnosu na odvojene naziva se kohezivna energija ili energija

---

\*Mala promjena energije zbog te promjene gustoće u spektroskopiji svjetlom emitiranih elektrona naziva se kemijski pomak.

vezanja.

Dodatno, prilikom pobude sustava "svakodnevnim" probama kao što su zračenje u infracrvenom, vidljivom ili ultraljubičastom dijelu elektromagnetskog spektra, zagrijavanje ili niski naponi, čije se energije kreću između meV i desetak eV\*, odzivu uglavnom doprinose delokalizirani elektroni te vibracije jezgara. Odziv čvrsto vezanih elektrona se, s druge strane, može jasno vidjeti samo ako se koriste specijalne probe koje imaju dovoljno veliku energiju pobude†, kao što su primjerice X-zrake.

Upravo su niskoenergetske pobude ono što djeluje na materijal u standardnim uvjetima i u standardnim primjenama. Zato bi bilo poželjno razmatrati samo valentne elektrone, a čvrsto vezane elektrone kombinirati s jezgrama u efektivni potencijal iona u kojem se gibaju valentni elektroni. To je ideja iza uvođenja pseudopotencijala, koje ćemo detaljnije opisati u odjeljku 2.3.

### Neseparabilnost elektronske jednadžbe

Međutim, svi su elektroni identični pa se, osim što se svi jednako brzo prilagode promjeni polja zbog gibanja ostalih elektrona, ne može reći koji elektron pripada kojoj gustoći čim se te gustoće preklapaju. Matematički to znači da se elektronska valna funkcija ne može zadovoljavajuće aproksimirati faktorizacijom analogno valnoj funkciji sustava jezgara i elektrona u izrazu (2.23) jer bi to značilo da se s jedne strane zanemaruje dinamička prilagodba stanja elektrona gibanju ostalih elektrona inducirana njihovom međusobnom interakcijom, a s druge jednostavan faktorizirani izraz nije antisimetričan s obzirom na zamjenu koordinata dvaju proizvoljnih elektrona.

No, na osnovu poznavanja klasične elektrodinamike i simetrije valne funkcije možemo naslutiti kakve bi prostorne korelacije svojstveno stanje elektronskog Hamiltonijana trebalo obuhvaćati. Pošto je kulonska interakcija elektrona odbojna, a povrh toga ih fermionska priroda prema (2.5) sprječava da se nađu u istoj točki ako imaju isti spin, elektroni se odmiču jedni od drugih, koliko im to potencijal jezgara dopušta. U blizini svakog elektrona se dakle pojavljuje manjak drugih elektrona, kojeg nazivamo šupljina izmjene, što je doprinos fermionske prirode, i korelacije, što je doprinos kulonske interakcije. Šupljinu izmjene i korelacije možemo formalno karakterizirati kroz dvočestičnu korelacijsku funkciju, odnosno gustoću vjerojatnosti da se jedan elektron, spina  $s$ , nađe između  $\mathbf{r}$  i  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ , ako se drugi, spina  $s'$  nađe između  $\mathbf{r}'$  i  $\mathbf{r}' + d\mathbf{r}'$  [92]:

$$\Gamma(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') = N(N-1) \sum_{s_1, \dots, s_{N_{el}-2}} \int |\psi(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s', \mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}-2}, s_{N_{el}-2})|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_{el}-2} \quad (2.27)$$

\*Energetski ekvivalent sobne temperature je  $k_B T_R \approx 25$  meV.

†Energije pobude čvrsto vezanih elektrona mogu dosezati i nekoliko keV.



Prema izrazu (2.5) dvočestična korelacijska funkcija isčezava ako je  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$  i  $s = s'$ . Dakle, za elektrone istih projekcija spina već fermionska korelacija daje kvalitativno odgovarajuće ponašanje, dok je za odmicanje elektrona suprotnih spinova odgovorna isključivo kulonska interakcija [92, 93].

Šupljina izmjene i korelacije danog elektrona općenito znači da će energija kulonske interakcije između elektrona biti manja od očekivanja na temelju klasične fizike. To se posebno dobro vidi u kristalima lakih elemenata  $s$  bloka periodnog sustava elemenata. U njima je potencijal iona dovoljno slab da ne predstavlja veliko ograničenje za elektrone. S druge strane, ioni ovih sustava dovoljno su lagani da im je valna funkcija značajno delokalizirana pa u Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji predstavljaju pozitivno nabijenu statičku pozadinu za delokalizirane elektrone [102]. Dakle, ovaj sustav se može zadovoljavajuće aproksimirati kao homogeni elektronski plin određene gustoće u uniformnoj fiksnoj pozitivnoj pozadini. Po simetriji se može očekivati da je svaki elektron u homogenom plinu okružen svojom šupljinom te često s njom čini gotovo\* neutralnu česticu, odnosno njegov naboj je dobro zasjenjen [104]. Kombinirani sustav elektrona i šupljine onda se čak može i dobro opisati kao neutralni fermion koji zadovoljava Schrödingerovu jednadžbu za slobodnu česticu. Koliko je zanemarivanje međuelektronske interakcije opravdano procjenjuje se iz vremena života stanja koje određuje raspršenje kompleksa elektrona i njegove šupljine s ostalim takvim kompleksima posredstvom rezidualne interakcije između njih: što dulje stanje živi to je aproksimacija bolja [93, 104, 105]. Čak i da je interakcija između elektron-šupljinskih kompleksa velika, ovisno o pojedinostima promatranog sustava često se može pronaći koordinate koje opisuju kolektivno gibanje mnogo takvih kompleksa, a za koje je jednadžba gotovo separabilna. Dakle, modovi tog kolektivnog gibanja mogu se promatrati kao nove kvazičestice. Primjeri takvih kvazičestica su plazmoni, ekscitoni, spinski valovi i slično.

Ako je pak sustav nehomogen, kao što je to molekula ili površina, ili pak kristal u kojem su elektroni pod velikim utjecajem ionskog potencijala, homogeni elektronski plin neće biti dobar model. Glavni uzrok razlike između ponašanja elektrona u homogenom plinu i navedenim sustavima je da šupljina nekog elektrona u njima ne može učinkovito okruživati taj elektron nego će biti pomaknuta prema mjestu gdje se nalazi više naboja. Posljedica je da interakcija između elektron-šupljinskih kompleksa onda često nije dobro zasjenjena i zapravo, ovisno detaljima sustava, može biti jaka. I ovdje se, ovisno o sustavu mogu naći koordinate koje opisuju kolektivno gibanje kompleksa elektrona i šupljina koji se tretiraju kao nove čestice. Kolektivna gibanja najčešće su pobuđena stanja sustava, no takva oscilacija može biti i "zamrznuta" u osnovno stanje sustava [106].

U nastavku ćemo, radi uvođenja pojmova koji se kasnije pojavljuju, skicirati neke

---

\*Zasjenjenje je tim bolje čim je gustoća elektrona, a time i gustoća pozitivne pozadine, veća.

standardne matematičke metode kojima se gore opisane pojave tretiraju. Standardno je elektronski problem dijeliti na dva problema. Jedan je traženje energije, ali i drugih veličina vezanih za osnovno stanje sustava, a drugi je traženje spektra pobuđenja iz kojeg se može odrediti odziv na niskoenergetske pobude. U tezi ćemo se baviti osnovnim stanjem, dok se metode za opis spektra pobuđenja može pronaći u literaturi [105, 107].

### Energija osnovnog stanja

Gornju granicu na energiju osnovnog stanja bilo kojeg kvantnog sustava uvijek se može procijeniti korištenjem varijacijskog teorema: Očekivanje Hamiltonijana u bilo kojem stanju bit će veće ili jednako energiji osnovnog stanja, a pritom jednakost vrijedi samo ako je to stanje zapravo osnovno [91, 95, 100]. Za dobru procjenu gornje granice energije ključan je izbor varijacijske funkcije. Najčešći izbor je antisimetrizirani produkt, odnosno Slaterova determinanta, ortonormiranih\* jednočestičnih funkcija  $\phi_{l,s}(\mathbf{r})$  [92, 95, 108–110]:

$$\psi_{HF}(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, s_{N_{el}}) = \frac{1}{\sqrt{N_{el}!}} \sum_{\sigma} \epsilon(\sigma) \phi_{\sigma(1)}(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{\sigma(N_{el})}(\mathbf{r}_{N_{el}}) \quad (2.28)$$

gdje je  $l$  generička oznaka za sve kvante brojeve osim spina,  $\sigma$  označava permutaciju indeksa  $l, s$ , a  $\epsilon(\sigma)$  predznak te permutacije. Ovo se naziva Hartree-Fockova aproksimacija pa se Slaterova determinanta u ovom kontekstu naziva Hartree-Fockova valna funkcija. Uočimo da zbog antisimetrije Slaterova determinanta iščezava ako se u njoj pojave dva ista jednočestična stanja. To se često naziva Paulijev princip isključenja. Prema tome, u osnovnom stanju sustava neinteragirajućih fermiona jednočestična stanja bit će popunjena jedno po jedno od niže do više energije sve dok sve čestice ne popune neko stanje. Energija najvišeg popunjenog stanja naziva se Fermijev nivo.

U praksi je za stanja  $\psi_{l,s}(\mathbf{r})$  koja izgrađuju Hartree-Fockovu valnu funkciju često prikladno uzeti stanja koja dijagonaliziraju jednočestični dio Hamiltonijana (2.24). Tada ona po konstrukciji ima ugrađene samo fermionske korelacije elektrona, dok su kulonske zane-marene faktorizacijom valne funkcije na jednočestične funkcije. Očekivanje Hamiltonijana (2.24) u stanju (2.28) je

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\psi_{HF}} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{l,s} \int \phi_{l,s}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_{l,s}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{l,m,s,s'} \iint \frac{e^2 |\phi_{l,s}(\mathbf{r})|^2 |\phi_{m,s'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & - \sum_{l,m,s} \iint \frac{e^2 \phi_{l,s}^*(\mathbf{r}) \phi_{m,s}^*(\mathbf{r}') \phi_{m,s}(\mathbf{r}) \phi_{l,s}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \sum_{\alpha,l,s} \int \frac{Z_{\alpha} e^2 |\phi_{l,s}|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} d\mathbf{r} \quad (2.29) \end{aligned}$$

Konzistentno s konstrukcijom valne funkcije, od energije međuelektronske kulonske interakcije obuhvaćeno je samo direktno kulonsko odbijanje (drugi član u (2.29)) i energija

\*Nije nužno da funkcije budu ortogonalne, ali je praktično.

izmjene (treći član u (2.29)). Sada koristimo varijacijski teorem i tražimo minimum očekivanja s obzirom na varijaciju jednočestičnih funkcija, uz uvjet da funkcije  $\phi_{l,s}$  ostanu normalizirane, što uvodi Lagrangeove multiplikatore  $E_l$ , dimenzije energije [92]:

$$\frac{\delta}{\delta\phi_{l,s}^*} \left[ \langle H \rangle_{\psi_{HF}} + \sum_l E_l \left( \int |\phi_{l,s}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} - 1 \right) \right] = 0 \quad (2.30)$$

Ovo vodi na sustav Euler-Lagrangeovih jednadžbi za funkcije  $\phi_{l,s}(\mathbf{r})$ , koji se naziva Hartree-Fockov (HF) sustav:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi_{l,s}(\mathbf{r}) + \sum_{m,s'} \int \frac{|\phi_{m,s'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \phi_{l,s}(\mathbf{r}) - \sum_{m,s} \int \frac{\phi_{m,s}^*(\mathbf{r}') \phi_{l,s}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \phi_{m,s}(\mathbf{r}) \\ + \sum_{l,s,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha |\phi_{l,s}(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \phi_{l,s}(\mathbf{r}) = E_l \phi_{l,s}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.31)$$

Vidimo da se radi o sustavu vezanih jednočestičnih integro-diferencijalnih Schroödingero-  
vih jednadžbi. Budući da sada sustav opisujemo s  $\sim NN_G^3$  brojeva, moguće ga je pohraniti u memoriju i riješiti za razuman broj elektrona za razliku od jednadžbe (2.24). U stvari, operator u svakoj od jednadžbi sustava (2.31) je potpuno jednak pa svaka od njih daje isti skup svojstvenih stanja, od kojih elektroni popunjavaju samo  $N_{el}$  stanja najniže energije. Zato se uvijek rješava samo jedna od tih jednadžbi. Međutim, dodatna komplikacija se javlja jer su za konstrukciju operatora potrebne valne funkcije. Standardno se ovakav problem rješava samokonzistentno: Prvo se konstruira početna pretpostavka valnih funkcija  $\psi_{l,s}$ , koje se zatim uvrste u operatore u sustavu (2.31) pa se sustav riješi te se novodobivene funkcije iskoriste za računanje operatora i tako dalje. Proces se ponavlja sve dok razlika između energija (2.29) između dva koraka ne bude manja od neke zadane vrijednosti. Energija dobivena u zadnjem koraku je ocjena energije osnovnog stanja.

Uočimo da HF jednadžbu (2.31) možemo tumačiti i kao opis gibanja elektrona u polju jezgara i usrednjenom polju elektrona. Konačna stanja  $\phi_{l,s}$  tada se mogu promatrati kao jednočestična stanja neinteragirajućih elektrona u srednjem polju, dok su  $E_l$  pripadne energije [105]. No, potencijal, konzistentno s izborom varijacijske funkcije, ne modelira posljedice dinamičke korelacije između elektrona. Zato jednočestične energije sadržavaju samo doprinos izmjene, kao i ukupna energija. Također, dvočestična korelacijska funkcija (2.27) za Hartree-Fockovu valnu funkciju pokazuje korelacije samo između elektrona istog spina, dok za elektrone različitog spina uopće nema korelacije [93], baš kao za neinteragirajuće fermione. Zato je valna funkcija koja se dobiva konstrukcijom Slaterove determinante (2.28) od završnih jednočestičnih stanja u principu potpuno različita od prave valne funkcije koja bi se dobila direktnim rješavanjem (2.24) i zato druge fizikalne veličine određene iz nje ne moraju odgovarati eksperimentalno određenim vrijednostima.

HF aproksimacija se može unaprijediti tako da se prepozna da je skup svih  $N$ -čestičnih Slaterovih determinanti konstruiranih od potpune baze jednočestičnih stanja matematički potpuna ortonormirana baza za  $N$ -čestične valne funkcije [111]. Fizikalno, koeficijenti linearne kombinacije opisivat će dinamičke korelacije. Zato se mnogo točnija početna pretpostavka valne funkcije osnovnog stanja može konstruirati tako da se umjesto jedne Slaterove determinante uzme linearna kombinacija više njih. S dovoljno Slaterovih determinanti, u principu najvjerojatnije beskonačno njih, valna funkcija i energija osnovnog stanja mogle bi se dobiti egzaktno. Naravno, u praksi se taj broj mora ograničiti, ali procjena će biti unaprijeđena. Ovakva konstrukcija valnih funkcija naziva se konfiguracijska interakcija. Pored Hartree-Fockove aproksimacije i konfiguracijske interakcije postoji velik broj drugačijih načina da se konstruira varijacijska funkcija, koji su opisani u standardnoj literaturi [111].

S druge strane, za uzeti u obzir korelacije može se koristiti i formalizam Greenovih funkcija, odnosno propagatora. Promatra se propagacija čestice ili šupljine koja se dodaje sustavu između dva trenutka, a iz pripadnog propagatora može se dobiti samoenergija dodane čestice, odnosno energija interakcije nje i ostatka sustava [93, 104, 105, 107]. Propagator se često računa perturbativno, u prikladnom formalizmu koji može opisivati sustave s promjenjivim brojem čestica - drugoj kvantizaciji [93, 104, 105, 107]. Pokazuje se da većina doprinosa u svim redovima računa smetnje osim prvog općenito divergira, a da se u prvom redu za samoenergiju točno dobiva korekcija za jednočestičnu energiju koju daje i Hartree-Fockova aproksimacija [93, 104, 105, 107]. Više redove može se uključiti kroz parcijalne sume doprinosa, koje kroz beskonačno redova mogu biti konačne [93, 104, 105, 107]. Najjednostavniji primjer takve sume je aproksimacija nasumične faze (RPA od eng. *Random Phase Approximation*), gdje se uzimaju samo najdivergentniji doprinosi u svakom redu [93, 104, 105, 107]. Dobivena samoenergija već u toj aproksimaciji uključuje gore opisani doprinos zasjenjenja naboja zbog gibanja elektrona [93, 104, 105, 107].

U praksi sve ove metode dijele sličan problem: iako se koriste jednočestične funkcije, potrebno je računati mnogo njihovih produkata i onda, primjerice za doprinos izmjene, ali i mnoge doprinose samoenergiji višeg reda, integrale tih produkata na šest- i više dimenzionalnom prostoru, što je iznimno zahtjevno za sustave s većim brojem elektrona. Zato se kao osnovna metoda za računanje svojstava elektronskih sustava u osnovnom stanju nametnuo alternativni pristup - reformulacija elektronskog problema u teoriji funkcionala gustoće, kojeg ćemo predstaviti u sljedećem potpoglavlju.

## 2.2 Teorija funkcionala gustoće

### 2.2.1 Općenita formulacija teorije funkcionala gustoće

P. Hohenberg i W. Kohn 1964. godine [10] uočili su potencijalno iznimno učinkoviti pristup rješavanju mnogočestičnih problema za sustave  $N$  identičnih čestica čija je energija interakcije s potencijalom okoline  $V_{ext}(\mathbf{r})$  dana bilinearnim izrazom oblika [112]

$$E_{int} = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

gdje je  $n(\mathbf{r})$  gustoća čestica definirana u (2.26). Njihov pristup temelji se na činjenici da varijacijski teorem vodi na protuslovlje ako se pretpostavi da takav sustav čestica u jednoj okolini, matematički opisanoj s  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , ima potpuno istu gustoću čestica u osnovnom stanju  $n_0(\mathbf{r})$  kao u nekoj drugoj, opisanoj s  $V'_{ext}(\mathbf{r})$  [112]. To znači da svaki  $V_{ext}(\mathbf{r})$  jednoznačno odgovara nekom  $n_0(\mathbf{r})$  za takav sustav čestica. Ovaj zaključak naziva se I. Hohenberg-Kohnov teorem. On je zanimljiv jer se u Hamiltonijanu općenito osim člana interakcije s okolinom, te možebitnog dijela koji uopće ne ovisi o koordinatama promatranog sustava, nalazi samo još dio koji ovisi isključivo o samom sustavu [112]. Zato iz I. Hohenberg-Kohnovog teorema proizlazi korolar da kada odredimo  $n_0(\mathbf{r})$  za neki sustav, odmah određujemo i cijeli njegov Hamiltonijan pa posredno i sva svojstvena stanja, a time i opservable vezane za njega [112].

Ključno zapažanje zbog koje korolar I. Hohenberg-Kohnovog teorema ima velik potencijal za računanje svojstava mnogočestičnih sustava je da gustoću čestica u osnovnom stanju ne treba računati prema izrazu (2.26), što zahtjeva rješavanje mnogočestične Schrödingerove jednadžbe. Umjesto toga, može se pokazati da je ona gustoća koja minimizira funkcional ovisnosti energije danog sustava o gustoći  $E[n(\mathbf{r})]$ , uz uvjet da broj čestica bude konstantan, upravo gustoća čestica u osnovnom stanju [112]. To je II. Hohenberg-Kohnov teorem. Tako se problem traženja gustoće čestica u osnovnom stanju nekog sustava svodi na Euler-Lagrangeovu jednadžbu za gustoću s kemijskim potencijalom  $\mu$  kao Lagrangeovim multiplikatorom [112]:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left( E[n(\mathbf{r})] + \mu \left( N - \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right) \right) = 0 \quad (2.33)$$

Pošto je gustoća čestica funkcija samo tri varijable neovisno o broju čestica, rješavanje mnogočestičnog problema na ovaj način zahtjeva daleko manje računalnih resursa od direktnog rješavanja Schrödingerove jednadžbe. Budući da u ovom pristupu centralnu ulogu igra energija kao funkcional gustoće, on se naziva teorija funkcionala gustoće (DFT od eng. *Density Functional Theory*).

Hohenberg-Kohnovi teoremi mogu se poopćiti na očekivanje operatora stanja [113]

$$n(\mathbf{r}, s, s') = N \sum_{s_1, \dots, s_{N-1}} \int \psi^*(\mathbf{r}s, \mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1} s_{N-1}) \psi(\mathbf{r}s', \mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1} s_{N-1}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N-1} \quad (2.34)$$

sustava identičnih čestica čija je energija interakcije s okolinom dana općenitijim bilinearnim izrazom

$$E_{int} = \sum_{s, s'} \int V_{ext}^{s, s'}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}, s, s') \quad (2.35)$$

Time se Kohn-Shamova teorija proširuje na vektorske čestice opisane spinorima, što je u kontekstu elektronskog problema bitno za opisivanje spinski polariziranih sustava.

Temeljni problem teorije funkcionala gustoće je kako zapisati očekivanja opservabli, a posebno energiju  $E$ , nekog sustava identičnih čestica kao funkcionala gustoće, odnosno operatora stanja. Hohenberg i Kohn su energiju kao funkcional gustoće definirali kao očekivanje energije danog sustava u danom  $V_{ext}$  u svim valnim funkcijama koje su osnovna stanja za sve moguće  $V_{ext}$  (takozvana V-reprezentabilnost) [112]. Dalje su Levy i Lieb tu definiciju proširili i na gustoće koje se dobiju iz valnih funkcija koje nisu osnovna stanja Hamiltonijana za ijedan  $V_{ext}$  [114, 115]. Prema njihovoj konstrukciji se za energiju koja odgovara danoj gustoći uzme očekivanje energije u onom stanju koje daje tu gustoću, a pritom minimizira dio Hamiltonijana u kojem se nalaze isključivo koordinate promatranog sustava [112]. Međutim, pokazuje se da ove formalne definicije nisu pretjerano korisne u praksi te je funkcionala uvijek potrebno modelirati. U nastavku ćemo to pokazati pri primjeni teorije funkcionala gustoće na atomske sustave.

## 2.2.2 Teorija funkcionala gustoće u fizici materijala

Elektroni su identične čestice, a operator energije njihove interakcije s okolinom u materijalima dan je izrazom (2.22). Naime, ako pretpostavimo Born-Oppenheimerovu aproksimaciju, energija interakcije elektrona u stanju  $\psi$  s ionskom konfiguracijom  $\{\mathbf{R}\}$  dana je izrazom:

$$\begin{aligned} V_{\psi}^{\{\mathbf{R}\}} &= -e^2 \sum_{s_1, \dots, s_{N_{el}}} \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{\alpha=1}^{N_{ion}} Z_{\alpha} \int \frac{\psi^*(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}} s_{N_{el}}) \psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}} s_{N_{el}})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_{el}} \\ &= \int \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{N_{ion}} \frac{-Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}}_{=V_{ext}(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.36)$$

To je forma tražena pretpostavkom Hohenberg-Kohnovog teorema pa se može primijeniti teorija funkcionala gustoće. Pretpostavljajući i dalje Born-Oppenheimerovu aproksima-

ciju, energija elektronskog sustava  $E_{\psi}^{\{\mathbf{R}\}}$  dana je sumom interakcije elektrona s okolinom (2.36) i očekivanja Hamiltonijana elektronskog podsustava (2.21) u stanju  $\psi^*$ :

$$E_{\psi}^{\{\mathbf{R}\}} = \langle \psi | H_{el} | \psi \rangle + V_{\psi}^{\{\mathbf{R}\}} \equiv T_{\psi} + U_{\psi} + V_{\psi}^{\{\mathbf{R}\}} \quad (2.37)$$

Tu je  $T_{\psi}$  očekivanje kinetičke energije elektrona u stanju  $\psi$

$$T_{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{s_1, \dots, s_{N_{el}}} \int \psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, s_{N_{el}}) \vec{\nabla}_i^2 \psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, s_{N_{el}}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_{el}} \quad (2.38)$$

a  $U_{\psi}$  očekivanje potencijalne energije elektrostatske interakcije među elektronima u stanju  $\psi$

$$\begin{aligned} U_{\psi} &= \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^{N_{el}} \sum_{s_1, \dots, s_{N_{el}}} \int \psi^*(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}} s_{N_{el}}) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}} s_{N_{el}}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_{el}} \\ &= e^2 \sum_{s, s'} \int \frac{\Gamma(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.39)$$

Ove očekivane vrijednosti ne mogu se zapisati eksplicitno kao funkcionali gustoće: očekivanje kinetičke energije ovisi eksplicitno o gradijentu valne funkcije, što znači da je potrebno jednoznačno odrediti valnu funkciju iz gustoće, dok očekivanje potencijalne energije ovisi o dvočestičnoj korelacijskoj funkciji definiranoj u (2.27). Zato se konstrukciji energije elektronskog sustava kao funkcionala gustoće realistično ne može pristupiti ovako, nego je potrebno modelirati  $T_{\psi}$  i  $U_{\psi}$ .

Promotrimo prvo  $U_{\psi}$ . Na temelju rasprave u odjeljku 2.1.4 imamo ideju kako bi se dvočestična korelacijska funkcija trebala ponašati. Tradicionalno se iz nje izdvaja produkt gustoća

$$\Gamma(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') = n_s(\mathbf{r})n_{s'}(\mathbf{r}') + n_s(\mathbf{r})n_{xc}(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') \quad (2.40)$$

dok se ostatak modelira kao produkt gustoće i dijela koji opisuje šupljinu izmjene i korelacije  $n_{xc}(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')$ . To je zato što uvrštavanjem (2.40) u (2.39) energija interakcije elektronskog plina poprima oblik sume klasične kulonske energije, koji je eksplicitni funkcional gustoće, i ostatka koji obuhvaća mnogočestične kvantne efekte, a naziva se energija izmjene i korelacija:

$$\begin{aligned} U_{\psi} &= e^2 \sum_{s, s'} \int \frac{n_s(\mathbf{r})n_{s'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_s \int d\mathbf{r} n_s(\mathbf{r}) \sum_{s'} \int \frac{e^2 n_{xc}(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ &\equiv U_{Coul} + U_{xc} \end{aligned} \quad (2.41)$$

---

\*Za ovo stanje pretpostavljamo da minimizira  $\langle \psi | H_{el} | \psi \rangle$  prema Levyju i Liebu.

U principu je onda potrebno modelirati samo  $n_{xc}(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s)$  da bi se dobio  $U_\psi$ , pri čemu on treba zadovoljavati uvjete koji proizlaze iz normalizacije valne funkcije

$$\sum_{s,s'} \int n_{xc}(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') d\mathbf{r}' = -1, \quad (2.42)$$

pozitivnosti dvočestične korelacijske funkcije

$$\sum_{s,s'} n_{xc}(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') \leq n(\mathbf{r}') \quad \forall \mathbf{r}' \in \mathcal{R}^3 \quad (2.43)$$

i drugih fizikalnih uvjeta kao granica homogenog plina[107].

Promotrimo sada kinetičku energiju. S obzirom da je nemoguće je invertirati gustoću da bi se dobila valna funkcija, za dobiti kinetičku energiju kao funkcional gustoće mora se napisati precizan model funkcionala gustoće ili problemu treba pristupiti na drugi način. Pošto do danas nije nađen način koji daje dovoljno točan zapis kinetičke energije kao funkcionala gustoće, teorija funkcionala gustoće se u praksi implementira tako da se koristi zamjenski sustav neinteragirajućih čestica koji se giba u vanjskom potencijalu koji točno reproducira gustoću interagirajućeg sustava [11, 112]. Razlog za to je da se za sustav neinteragirajućih čestica kinetička energija može egzaktno izvrijedniti, dok se višestetične korekcije na nju modeliraju utjecajem vanjskog potencijala. Ovaj pristup se prema autorima naziva Kohn-Shamova (KS) konstrukcija.

Dosadašnje iskustvo je pokazalo da je KS konstrukcija zadovoljavajuć opis, no zahtjevniji po računalne resurse od idealne teorije funkcionala gustoće [112]. U idućem odjeljku opisat ćemo konstrukciju vanjskog potencijala za neinteragirajuće elektrone koji daje traženu gustoću interagirajućih elektrona.

### 2.2.3 Kohn-Shamova konstrukcija

Vanjski potencijal u kojem se gibaju neinteragirajući fermioni dobiva se usporedbom Hohenberg-Kohnovih Euler-Lagrangeovih jednadžbi za interagirajući i neinteragirajući sustav [112]. Očekivanje Hamiltonijana sustava neinteragirajućih fermiona je [112]:

$$E = T_{ni} + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.44)$$

S obzirom da je valna funkcija neinteragirajućih fermiona egzaktno Slaterova determinanta oblika (2.28), gustoća neinteragirajućih fermiona  $n(\mathbf{r})$  svodi se na

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{l=1} |\phi_l(\mathbf{r})|^2 f(E_l), \quad (2.45)$$



a kinetička energija  $T_{ni}$  na

$$T_{ni} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_l f(E_l) \int \phi_l^*(\mathbf{r}) \vec{\nabla}^2 \phi_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

gdje je  $f$  Fermi-Diracova raspodjela

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.47)$$

Ovdje su  $T$  temperatura, a  $k_B$  Boltzmannova konstanta, a  $E_F$  Fermijev nivo. Dalje pretpostavljamo  $T = 0$  K, odnosno Fermi-Diracova raspodjela je theta funkcija sa skokom na  $E_F$ .

Variranjem energije (2.44) s obzirom na gustoću, uz uvjet konstantnog broja čestica koji uvodi Lagrangeov multiplikator  $\mu$ , dobiva se Euler-Lagrangeova jednadžba [112]

$$\frac{\delta T_{ni}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (2.48)$$

koja se uvrštavanjem izraza (2.45) i (2.46) svodi na sustav jednadžbi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \phi_m(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}) = \mu \phi_m(\mathbf{r}), \quad m = 1, \dots, N \quad (2.49)$$

S druge strane Euler-Lagrangeova jednadžba, opet uz uvjet konstantnog broja čestica, za interagirajući sustav je [112]:

$$\frac{\delta T[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_{Coul}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V^{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (2.50)$$

Analogno razdvajanju kulonske energije interakcije na kulonski dio i dio u kojem se nalaze mnogočestični efekti, kinetička energija zapiše se se kao  $T = T_{ni} + T_{cor}$ , gdje je  $T_{cor} \equiv T - T_{ni}$  višestična korekcija za kinetičku energiju [112]. Jednadžba (2.50) onda se svodi na:

$$\frac{\delta T_{ni}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[n(\mathbf{r})] + V^{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (2.51)$$

Tu je uveden potencijal izmjene i korelacije  $V_{xc} \equiv \delta(T_{cor} + U_{xc})/\delta n \equiv \delta E_{xc}/\delta n$ , koji obuhvaća višestične kvantne korekcije na energiju interakcije i kinetičku energiju [112].

Usporedbom (2.48) i (2.51) se vidi da će Euler-Lagrangeove jednadžbe za početni sustav elektrona i sustav neinteragirajućih fermiona biti jednake ako se uzme [112]

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[n(\mathbf{r})] + V^{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

Dakle, gustoća elektrona u osnovnom stanju može se dobiti rješavanjem jednadžbe (2.48) u koju se uvrsti vanjski potencijal (2.52) [112]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) + V^{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) \right) \phi_m(\mathbf{r}) = \mu \phi_m(\mathbf{r}), \quad m = 1, \dots, N \quad (2.53)$$

koristeći definiciju (2.45) za dobivanje njihove gustoće. Ovo je sustav vezanih jednočestičnih Schrödingerovih jednadžbi koji se prema autorima metode naziva Kohn-Shamov (KS) [112]. Kao i HF sustav, KS sustav u stvari višestruko daje ista rješenja pa je u praksi potrebno rješavati samo jednu od KS jednadžbi. Budući da se u operatoru pojavljuje gustoća, KS jednadžbu, analogno HF jednadžbi treba rješavati samokonzistentno\*. S druge strane, za odrediti KS operator potrebno je računati isključivo gustoću elektrona definiranu u (2.45), ali ne i produkte svih drugih kombinacija valnih funkcija. Dodatno, ako se  $V_{xc}$  određuje samo iz gustoće, jedino je potrebno je računati integrale samo po trodimenzionalnom prostoru. Tada za rješavanje KS jednadžbe treba daleko manje računalnih resursa nego za rješavanje HF jednadžbe. Ipak, pošto se gustoća ne dobiva direktno, skaliranje računalnih resursa potrebnih za rješavanje KS sustava je lošije od idealne Hohenberg-Kohnove Euler-Lagrangeove jednadžbe (2.33) kojim bi se gustoća dobila direktno.

Kao i HF jednadžba, KS jednadžba može se tumačiti kao opis gibanja čestica u srednjem polju. Međutim, KS operator, barem u principu, obuhvaća sve doprinose potrebne za potpun opis elektronskog problema, a ne samo izmjenu. U praksi se KS valne funkcije i energije često direktno koriste za karakterizaciju sustava, jer su višečestične metode kojima se dodaje dio izmjene i korelacije izostavljen modeliranjem funkcionala  $V_{xc}$  [112] jako skupe za korištenje.

### Spinski polarizirani sustavi i nekolinearni spin

Za spinski polarizirane sustave koristi se proširenje Hohenberg-Kohnovih teorema na očekivanje operatora stanja (2.34) [112, 113]. Operator stanja za čestice spina 1/2 je  $2 \times 2$  matrica, čije se komponente mogu fizikalno interpretirati. U slučaju elektrona čiji su spinovi kolinearni, samo dijagonalni elementi matrice operatora stanja bit će konačni te odgovarati spinskim gustoćama različitih projekcija. U slučaju da su spinovi elektrona nekolinearni, sve komponente matrice operatora stanja bit će konačne te će biti povezane sa ukupnom gustoćom i komponentama vektora spinske gustoće [113]. KS jednadžba koja

---

\*Uočimo da se u teoriji funkcionala gustoće konvergencija u principu mora tražiti za gustoću. Međutim, u praksi je običaj tražiti i konvergenciju energije da bi se energija dobila na traženu preciznost.

se dobiva iz ovog proširenja je matična[113]:

$$\sum_s \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \delta_{s,s'} + e^2 \int \frac{\sum_b n(\mathbf{r}', b, b)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \delta_{ss'} + V_{xc}^{s,s'}(\mathbf{r}) + V^{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) \right) \phi_{m,s'}(\mathbf{r}) = \mu \phi_{m,s}(\mathbf{r}), \quad m = 1, \dots, N, \quad (2.54)$$

dok se matrica gustoće računa kao

$$n(\mathbf{r}, s, s') = \sum_l \phi_{l,s}^*(\mathbf{r}) \phi_{l,s'}(\mathbf{r}) f(E_l) \quad (2.55)$$

Samokonzistentni postupak traje dok se razlika svih komponenata matrice gustoće ili, alternativno, ukupne gustoće i triju komponenata magnetizacije između dva koraka ne smanje ispod neke zadane vrijednosti. Uočimo da je za razliku od ostalih članova potencijal izmjene i korelacije općenito nedijagonalna  $2 \times 2$  matrica.

Ovaj pristup se naravno može koristiti i za nemagnetske sustave te se tada dobiva da nedijagonalni elementi matrice stanja iščezavaju, a da su dijagonalni jednaki i odgovaraju polovici gustoće dobivene originalnom KS konstrukcijom za gustoću. U stvari se tada dva puta rješava ista jednadžba pa se zato za nemagnetske sustave uglavnom koristi originalna KS konstrukcija. Međutim, ako se u razmatranje želi uključiti i relativističke korekcije, onda se neovisno o očekivanoj magnetizaciji sustava mora koristiti pristup s matricom stanja jer su relativističke korekcije prema (2.9) same po sebi  $2 \times 2$  matrice.

## 2.2.4 Modeli izmjene i korelacije

Za praktičnu upotrebu teorije funkcionala gustoće preostalo je odrediti potencijal izmjene i korelacije elektrona  $V_{xc}$ . Poželjno je naći zatvoreni analitički oblik tog funkcionala, što bitno olakšava i ubrzava numeričku implementaciju. Pokazuje se da je najpraktičnije modelirati izmjenu i korelaciju odvojeno [112] jer je energija izmjene egzaktno dana trećim članom u Hartree-Fockovom očekivanju Hamiltonijana (2.29). Također, kod modeliranja magnetskih sustava korisno je uočiti da su energija izmjene i kinetička energija aditivne u spinu, dok energija korelacija uvijek ima složen oblik koji može dovesti do vezanja spinskih kanala\*. Promotrimo nekoliko osnovnih modela energije, odnosno potencijala izmjene i korelacije.

---

\*To se može naslutiti iz primjerice dobro poznatog Hubbardovog modela korelacije [116], koji ima oblik produkta spinskih gustoća.

## Aproksimacija lokalne (spinske) gustoće

Prvi model predložili su već W. Kohn i L. J. Sham 1965. godine [11]. Temeljna pretpostavka njihovog modela je da su izmjena i korelacija elektrona lokalni efekti, odnosno da pripadna energija ovisi samo o gustoći čestica u danoj točki pa se naziva aproksimacija lokalne gustoće (LDA od eng. *Local Density Approximation*).

$E_{xc}$  se u LDA dobiva iz dva opažanja. Prvo opažanje je da suma kinetičke energije i elektronstatičke interakcije elektrona funkcional gustoće koji je univerzalan za sve probleme koji uključuju elektrone, pošto se u njemu ne pojavljuju stupnjevi slobode drugih čestica [112, 117]. Drugo je da su lokalna izmjena i korelacije poznato svojstvo homogenog elektronskog plina [92, 93]. Iz ta dva opažanja slijedi da je energija izmjene i korelacije bilo kojeg elektronskog sustava u nekoj točki  $\mathbf{r}$ , odnosno gustoća energije, jednaka energiji izmjene i korelacije homogenog elektronskog plina po elektronu u toj točki  $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$  pomnožena s gustoćom elektrona u toj točki [112, 117]. Ukupna energija izmjene i korelacije nehomogenog sustava je onda integral gustoće energije po cijelom prostoru

$$E_{xc} = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (2.56)$$

a potencijal izmjene i korelacije  $V_{xc}$  je varijacija ovog integrala po gustoći. Za spinski polarizirane sustave  $\epsilon_{xc}$  u lokalnoj aproksimaciji ovisit će i o gustoći spina paralelnoj  $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$  i antiparalelnoj  $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$  lokalnoj osi kvantizacije u danoj točki pa je [112, 117]

$$E_{xc} = \int (n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}))\epsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (2.57)$$

dok se funkcionalnom derivacijom  $E_{xc}$  po komponentama matrice gustoće dobiva potencijal izmjene i korelacija čiji je oblik općenito nedijagonalna  $2 \times 2$  matrica zbog rotacije lokalne osi kvantizacije u prostoru [112, 113]. Ovo se naziva aproksimacija lokalne spinske gustoće (LSDA od eng. *Local Spin Density Approximation*).

Zatvorena forma gustoće energije izmjene i korelacije kao funkcije spinskih gustoća dobiva se zbrajanjem izraza za energiju izmjene i energiju korelacije. Energija izmjene dobiva se iz poznatog analitičkog izraza za izmjenu u homogenom plinu [92] te se može jednostavno zbrojiti po spinskim kanalima [112, 117], dok se energija korelacije dobiva tako da se pretpostavljeni model prilagodi ovisnosti energije o gustoći dobivene primjenom metode kvantnog Monte Carla [112, 117]. Danas postoji više standardnih modela energije korelacije koji se koriste za prilagodbu na rezultate izračuna kvantnog Monte Carla, kao primjerice Perdew-Wangov (PW92) [118], Perdew-Zungerov (PZ81) [119] ili Vosko-Wilk-Nusairov (VWN80) [120], no u većini slučajeva oni se ne razlikuju pretjerano u rezultatima.

Potencijal izmjene i korelacije u LSDA daje iznenađujuće dobre rezultate čak i u

sustavima koji su daleko od homogenih, kao što je atom [112, 117]. Razlog za to je što je energija konstruirana na fizikalnom sustavu i stoga šupljina izmjene i korelacije dobivena u LSDA zadovoljava fizikalne uvjete kao što su (2.43) i (2.42) pa iako će šupljina izmjene i korelacije uvijek biti na elektronu, zbog poštovanja ovih uvjeta njezini integrali koji ulaze u izračun energije bit će razumno slični egzaktnima [112, 117].

S obzirom da LSDA dobro opisuje šupljinu izmjene i korelacije oko elektrona, energija izmjene i korelacije točnije je određena za homogenije sustave nego nehomogenije. U nehomogenim sustavima energija izmjene i korelacije bit će podcijenjena jer LSDA neće sadržavati dobar dio šupljine koji je u takvim sustavima dalje od elektrona. Pošto izmjena i korelacije smanjuju energiju kulonskog odbijanja elektrona, što je sustav nehomogeniji, to mu LSDA više precjenjuje energiju međuelektronske kulonske interakcije. Zato računanjem energije vezanja, što uključuje homogenizaciju elektronskog plina, u LSDA konzistentno dobivamo prevelik rezultat u odnosu na eksperiment.

Povrh toga, LSDA, kao i svi drugi modeli  $E_{xc}$ , je kontinuirana pri varijaciji gustoća čestica takvoj da se promjeni broj čestica [112, 117]. Zato ovi modeli ne mogu dobro opisivati procese dodatka i oduzimanja čestica. Budući da se procijep u spektru između popunjenih i praznih stanja definira kao polovica razlike energije ionizacije i afiniteta prema elektronu, LSDA, ali i drugi standardni modeli potencijala izmjene i korelacija ne mogu opisivati procijep u spektru [112, 117].

### Općenite aproksimacije koje uključuju gradijente gustoće

Nažalost, LSDA se ne može sistematično proširiti prema boljoj točnosti. Glavni način na kojeg se teži unaprijediti LSDA je uvođenje nelokalnosti, odnosno utjecaja gustoće čestica u susjedstvu neke točke na šupljinu izmjene i korelacije, odnosno energiju u njoj. Prvi korak za to je uvođenje gradijenata gustoće u funkcionalne [112, 117]. Takvi se postupci zbirno nazivaju općenite aproksimacije gradijenta spinskih gustoća (GSGA od eng. *Generalized Spin Gradient Approximation*). Iako bi uvođenje gradijenata sugeriralo razvoj gustoće energije u red oko promatrane točke (GEA od eng. *Gradient Expansion Approximation*), to općenito nije dobar pristup jer gradijenti gustoće općenito mogu biti veliki pa korištenje razvoja zahtjeva mnogo redova da bi zapravo konzistentno popravljalo rezultat LSDA [112, 117]. Dodatno, šupljina izmjene i korelacija koju se dobiva iz GEA općenito nije normalizirana niti zadovoljava pravila suma kao ona iz LSDA [112, 117].

Zato se umjesto toga energija izmjene i korelacije u GSGA traži na više alternativnih načina. Jedan način je da se energija homogenog elektronskog plina po elektronu modulira skalirajućim faktorom  $F$  koji osim samih spinskih gustoća sadrži i njihove gradijente [112,

117]

$$E_{xc} = \int (n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})) \epsilon[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] F[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}), |\nabla n_{\uparrow}(\mathbf{r})|, |\nabla n_{\downarrow}(\mathbf{r})|] d\mathbf{r}. \quad (2.58)$$

Ideja je da se tako izbjegne divlje ponašanje razvoja nakon nekog radijusa u prostoru, čime bi šupljina izmjene i korelacija zadovoljila pravila suma [112, 117]. Postoji mnogo parametrizacija faktora  $F$  [112]. Neki se konstruiraju prilagodbom na izabrane eksperimentalne rezultate (takozvani semiempirijski modeli), dok se kod drugih pokušavaju zadovoljiti različiti dodatni teorijski uvjeti i limesi [112]. Najpopularniji GSGA model u fizici kondenzirane materije je Perdew-Burke-Ernzerhofov (PBE), nastao potonjom metodom tako da prvenstveno zadovoljava granicu homogenog plina i linearnog odziva [121].

GSGA dobro popravljaju rezultate LSDA u području manjih nehomogenih gustoća, odnosno daleko od iona i za nehomogene sustave kao što su atomi. Međutim, korekcije uvedene kroz GSGA općenito previše favoriziraju nehomogene sustave, obrnuto od LSDA [117]. Zato izračuni energije vezanja u GSGA konzistentno daju premalu vrijednost u odnosu na eksperimentalnu. Ipak, GSGA modeli su dovoljno dobri da se koriste kao standardni osnovni modeli kada se rade izračuni u teoriji funkcionala gustoće.

### Van der Waalsova interakcija u DFT-u

Za proučavanje van der Waalsovih heterostruktura DFT-om ključno je koliko dobro modeli izmjene i korelacije mogu opisivati van der Waalsovu interakciju. Van der Waalsova interakcija posljedica je interakcije fluktuirajućih dipolnih momenata inače neutralnih atomskih sustava i njihove slike [122]. Naime, dipolno polje fluktuacije naboja u jednom sustavu inducira sliku te fluktuacije u drugom sustavu i obrnuto. Interakcija fluktuacije naboja sa potencijalom svoje slike uzrokuje snižavanje energije sustava, što se onda manifestira kao slabo vezanje dvaju sustava. Dakle, za dobar opis van der Waalsove interakcije potrebno je točno opisati kako se formira slika fluktuacije naboja kroz njezino dipolno polje na velikim udaljenostima.

Budući da formiranju slike uz direktnu kulonsku interakciju doprinose i kvantni efekti izmjene i korelacije na većim udaljenostima, očito je da je LSDA i GSGA modelima potencijala izmjene i korelacije van der Waalsova interakcija u principu izvan dosega. Ako se oni ipak primjene na sustave u kojima je van der Waalsova interakcija nezanemariv doprinos, pokazuje se da funkcionali u GSGA uvijek daju daleko premale energije vezanja i prevelike udaljenosti vezanih sustava jer osim što nemaju van der Waalsov privlačni dio, po konstrukciji su previše odbojni, dok preveliko favoriziranje vezanja u LSDA često slučajno nadoknadi nedostajući dio nelokalnih interakcija pa se dobivaju naizgled prihvatljive energije vezanja i udaljenosti sustava.

Pravi nelokalni funkcionali moraju se modelirati promatrajući odziv elektronskog plina u jednoj točki na dinamičko polje zbog fluktuacije naboja u drugoj. Općenito, odzivnu funkciju se iz Kubove formule računa mnogočestičnom perturbacijskom teorijom [93, 105, 107], a zatim se dvočestična korelacijska funkcija iz tako izračunate odzivne funkcije dobiva fluktuacijsko-disipacijskim teoremom [107]. U praksi najčešći je pristup da se energija izmjene i korelacije razdvoji na kratkodosežni semilokalni dio i dugodosežni nelokalni dio [123, 124]. Za kratkodosežni dio uzima se neki od GSGA funkcionala, po potrebi modificiran tako da bude konzistentniji s doprinosom sadržanim u nelokalnom dijelu [123, 124]. Za nelokalni dio uglavnom se koristi izraz oblika

$$E_c^{nl} = -\frac{1}{2} \iint \int_0^\infty \frac{3}{\pi} \alpha(\mathbf{r}, iu) \alpha(\mathbf{r}', iu) du \frac{c^2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.59)$$

gdje je  $\alpha(\mathbf{r}, iu)$  polarizabilnost sustava, a  $c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  stepeničasta funkcija koja uklanja ovaj doprinos za dovoljno male  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ , gdje je dominantan semilokalni dio [124]. Za modeliranje polarizabilnosti koristi se model kvantnog harmonijskog oscilatora, što rezultira u polarizabilnosti oblika [124].:

$$\alpha(\mathbf{r}, iu) = \frac{n(\mathbf{r})}{\omega_p^2[n(\mathbf{r})] + u^2} \quad (2.60)$$

gdje je  $\omega_p[n(\mathbf{r})]$  plazmonska frekvencija sustava. Modeliranje funkcionala sada se svodi na modeliranje plazmonske frekvencije  $\omega_p[n(\mathbf{r})]$  te funkcije  $c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ , tako da budu zadovoljeni fizikalni limesi i relacije kao (2.43) i (2.42). Uočimo da se izdvajanjem atomske gustoće u brojniku izraza (2.60) izraz (2.59) svodi na oblik

$$E_c^{nl} = \iint n(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.61)$$

gdje je  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  integracijski kernel

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{3}{\pi} \int_0^\infty \frac{1}{\omega_p^2[n(\mathbf{r})] + u^2} \frac{1}{\omega_p^2[n(\mathbf{r}')] + u^2} \frac{c^2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, u)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6} du \quad (2.62)$$

koji korelira gustoće u dvije različite točke.

Najveći problem ranih nelokalnih funkcionala bio je to što je integral (2.61) nužno potrebno računati po šesterodimenzionalnom prostoru, što zahtjev za računalnim resursima vraća na razinu Hartree-Fockove aproksimacije [123]. Međutim, ubrzo nakon pokazano je da se prikladnom transformacijom  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  može faktorizirati, čime se nelokalni doprinos faktorizira na dva integrala po trodimenzionalnom prostoru. Tako su izračuni s nelokalnim modelima vremenski postali usporedivi izračunima s LSDA i GSGA modelima [123, 124].

Drugi pravac uključivanja van der Waalsove interakcije u teoriju funkcionala gustoće je konstrukcija semiempirijskih modela u kojima su parametri dobiveni iz izabranih *ab initio* izračuna, eksperimentalnih rezultata ili oboje [124]. Tako konstruirani model van der Waalsovog međudjelovanja onda se dodaje potencijalu između jezgara u (2.25), s opravdanjem da izostavljanje nelokalne korelacije u LSDA i GSGA ne utječe toliko na elektronsku strukturu, koju uglavnom zadaju kratkodosežne korelacije, koliko na efektivni potencijal između jezgara. Ovaj pristup očito je jako brz, ali možemo očekivati da će mu točnost varirati ovisno o konstrukciji modela interakcije.

Jedan od najpoznatijih semiempirijskih modela je Grimmeov D2 model [125], u kojem van der Waalsova korekcija međuionske interakcije ima oblik

$$V_{\text{Grimme}} = -S_6 \sum_{\alpha, \beta} \frac{\sqrt{C_6^\alpha C_6^\beta}}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|^6} \frac{1}{1 + \exp\left(-d_6 \frac{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}{R_\alpha^0 + R_\beta^0}\right)} \quad (2.63)$$

Prvi faktor u sumi prepoznatljiv je oblik van der Waalsovog potencijala između dvaju atoma, obrnuto proporcionalan šestoj potenciji njihove udaljenosti, dok drugi član uklanja ovu interakciju za manje udaljenosti, gdje kratkodosežni semilokalni doprinosi moraju biti dominantni [125]. Parametri  $C_6^{\alpha/\beta}$  i  $R_{\alpha/\beta}^0$ , van der Waalsovi radijusi atoma, dobivaju se *ab initio* izračunima za pojedine atome,  $S_6$  dobiva se prilagodbom modela na energije dobivene teorijom funkcionala gustoće za izabrani skup sustava, dok je  $d_6$  slobodni parametar koji se može podešavati, a u originalnoj publikaciji pretpostavljeno je da iznosi 20 [125].

Složenije proširenje Grimmeovog D2 modela je Grimmeov D3 model [126], koji uzima u obzir i modifikaciju van der Waalsove interakcije između dva atoma zbog njihove interakcije s ostalim atomima. Taj model može se štoviše proširiti i eksplicitnim članovima koji sadrže sume po koordinatama triju jezgara, takozvanim članovima triju tijela, no računanje s takvim članovima može biti jako zahtjevno za veće sustave, pošto se radi o trostrukoj sumi [126]. Ipak, pokazuje se da je član triju tijela kraćeg dosega te se nadmeće sa semilokalnim članovima pa se često s tim opravdanjem ispušta iz računa.

## 2.3 Eliminacija čvrsto vezanih elektrona

Budući da KS konstrukcija svodi mnogočestični problem na jednočestičnu Schrödingerovu jednadžbu, separacija valne funkcije na dijelove koji se odnose na pojedinu česticu više nije problem. Prema raspravi u 2.1.4 postavlja se pitanje bi li mogli KS operator reformulirati tako da se iz razmatranja eliminiraju čvrsto vezani elektroni te, dodatno, valne funkcije valentnih elektrona transformirati tako da ne sadržavaju jake oscilacije.



Time bi se rješavanje Kohn-Shamove jednačbe (2.53) pojednostavilo na nekoliko načina. Jedan je da se iz problema očito eliminiira dio elektrona pa je elektronsku jednačbu lakše riješiti. Opet na primjeru benzena, upotreba pseudopotencijala smanjila bi broj elektrona s 42 na 30. Dakle, ova prednost nije toliko značajna za lakše jezgre, ali drastično pomaže za teže.

Druga pogodnost koju bi imao ovaj postupak je da su relativistički efekti za valentne elektrone mnogo manji nego za čvrsto vezane, pošto potonji mogu imati kinetičku energiju usporedivu s njihovom masom mirovanja zbog lokalizacije. Tada se valentni elektroni opravdano mogu tretirati nerelativistički, s možebitnim relativističkim korekcijama za teže jezgre. Također, ovako je nerelativistička formulacija problema mnogo konzistentnija nego kada bi se računalo sa svim elektronima.

Treća i najveća pogodnost je tehničke prirode. Naime, očekujemo da će valne funkcije mnogo više oscilirati blizu jezgara nego daleko od njih jer je kinetička energija elektrona povećana u blizini jezgara zbog ortogonalizacije valnih funkcija i dubine potencijala. Zato je za preciznu računalnu reprezentaciju valnih funkcija u blizini jezgara potrebno koristiti jako velik broj funkcija baze, odnosno jako gustu prostornu mrežu, za razliku od dijela valnih funkcija dalje od jezgara [112, 127]. Eliminacijom čvrsto vezanih elektrona iz razmatranja u stvari eliminiiramo ona stanja koja imaju najveće oscilacije. Dodatno se može tražiti linearna transformacija koja će dio valne funkcije delokaliziranih elektrona u području oko jezgre, gdje i ona ima najveće oscilacije, zamijeniti relativno glatkom funkcijom. Time se postiže da je za precizan računalni zapis valnih funkcija u problemu potreban relativno mali broj funkcija baze, odnosno mala gustoća prostorne mreže.

Jedan način za ostvariti traženu eliminaciju, odnosno transformaciju je da se potencijal gustoće čvrsto vezanih elektrona, koja se malo mijenja u vezanju, združi s potencijalom jezgara u efektivni vanjski potencijal za valentne elektrone - pseudopotencijal. Drugi način je da se koristi neka od metoda valova proširenih projektorima u kojima se prava valentna valna funkcija transformira tako da se uvedu lokalni projektori pridruženi atomima, koji će eliminirati jake oscilacije. Tada nije potrebno modelirati pseudopotencijal, nego je dovoljno konstruirati projektore.

Za oba pristupa je zajedničko da je cilj dobiti glatke KS valne funkcije valentnih elektrona u blizini jezgre te eliminirati čvrsto vezane elektrone iz razmatranja. Zato je uobičajen postupak podijeliti prostor oko danog atoma sferom radijusa  $r_c$ , na način da se unutar sfere uglavnom nalazi gustoća čvrsto vezanih elektrona i jako oscilatorni dijelovi valentnih valnih funkcija, a izvan nje relativno pitoma gustoća valentnih elektrona. Opravdanje je da valne funkcije viših stanja zaista daju veću gustoću vjerojatnosti dalje od jezgre te imaju čvor na njoj, dok one nižih stanja utrnu nakon neke udaljenosti pa je

pripadna gustoća vjerojatnosti gotovo nula izvan sfere\*. Dodatno, pošto valne funkcije moraju biti ortogonalne, najveći dio oscilacija nalazi se tamo gdje ih je najviše, dakle oko atomske jezgre. Česta je pretpostavka da se gustoća čvrsto vezanih elektrona uopće ne mijenja u vezanju, što se naziva aproksimacijom smrznute jezgre (eng. *frozen core approximation*), pa se eliminacija čvrsto vezanih elektrona i zaglađivanje funkcija može provesti na izoliranom atomu, a kvalitetu konstrukcije određuje prenosivost konstruiranih pseudopotencijala, odnosno lokalnih projektora između različitih kemijskih sredina.

### 2.3.1 Pseudopotencijali

Za konstrukciju pseudopotencijala KS jednadžbe izoliranog atoma riješe se uzimajući u obzir sve elektrone (eng. *all electron calculation*) te se iz dobivenih rezultata identificiraju čvrsto vezana i valentna KS stanja. Zatim se konstruira traženi pseudopotencijal koji će reproducirati egzaktnu KS valnu funkciju valentnih elektrona izvan sfere izabranog radijusa, ali koje će imati pitomo ponašanje unutar njega [112].

Postoji više načina na koje traženi pseudopotencijal zapravo konstruira. U dobivanju rezultata u poglavlju 3 koristili smo pseudopotencijale konstruirane na principu čuvanja norme valne funkcije (eng. *norm-conserving pseudopotential*) [128] pa ćemo njih ovdje opisati. Osim te metode postoje i mnoge druge, a osobito je popularna metoda konstrukcije ultramekih pseudopotencijala (eng. *ultrasoft pseudopotential*) [129], čiji su detalji izvan opsega ove teze, ali se mogu pronaći u literaturi [112].

Pseudopotencijali koji čuvaju normu konstruiraju se tako da se pretpostavi željeni pitomi oblik pseudo valnih funkcija unutar sfere koje se za promatrani atom potpuno odrede postavljanjem uvjeta normiranja valne funkcije te traženjem neprekidnosti valne funkcije i potrebnog broja njezinih derivacija na sferi [112]. Zatim se KS jednadžba invertira koristeći tu funkciju tako da se dobije ukupni potencijal koji bi je proizveo [112]. Iz tog potencijala mora se oduzeti doprinos gustoće valentnih elektrona tako da se dobije pseudopotencijal u kojem se oni kreću [112]. Hartreejev potencijal je linearan pa se jednostavno može rastaviti, dok se potencijal izmjene i korelacije može rastaviti na sumu doprinosa ako je lokalni ili semilokalni, prema pretpostavci da se gustoće valentnih i čvrsto vezanih elektrona malo preklapaju [112]. Specifično za ovu metodu je da uvjet normalizacije nametnut na pseudo valne funkcije osigurava dobru prenosivost ovako konstruiranog pseudopotencijala iz situacije s izoliranim atomom u različite kemijske okoline [112].

---

\*Međutim, u elementima  $d$  bloka valne funkcije čvrsto vezanih elektrona u višim stanjima često imaju značajnu gustoću vjerojatnosti dalje od atoma pa se stoga i oni obično moraju voditi pod valentne elektrone.

### 2.3.2 Metoda projektorima proširenih valova

Rezultati u poglavljima 4 i 5 dobiveni su eliminacijom čvrsto vezanih elektrona i jakih oscilacija valnih funkcija valentnih elektrona korištenjem metode valova proširenih projektorima (PAW od eng. *Projector Augmented Wave*). Efektivna KS jednadžba u ovoj metodi dobiva se transformacijom originalne KS jednadžbe tako da problem bude iskazan u terminima izabranih glatkih funkcija [112, 130]. Operator te transformacije može se izraziti preko projektorima i skupa parcijalnih valova koji se konstruiraju za svaki element periodnog sustava [112, 130]. Prednost ove metode je da se prave KS valne funkcije mogu dobiti invertiranjem transformacije pa informacija o njima nije izgubljena [112, 130].

## 2.4 Osnovni pojmovi vezani za periodičke sustave

Budući da ćemo se baviti kvantnim sustavima koji su periodički u dvije dimenzije, gustoće čestica pa s time i potencijali koji ulaze u KS sustav često će pratiti taj period\*. Jednočestične jednadžbe KS sustava u tom slučaju imaju oblik Schrödingerove jednadžbe u periodičnom potencijalu, a za taj problem postoji niz poznatih rezultata i pojmova [102]. Pošto se ti rezultati i pojmovi uobičajeno koriste kada se govori o ovakvim sustavima, uvest ćemo ih u ovom potpoglavlju za 3D kristale, koje ćemo kraće zvati kristalima u ovom potpoglavlju, dok ćemo specifične pojmove i rezultate vezane za sustave periodične u dvije dimenzije, površine i 2D kristale, kratko uvesti u potpoglavlju 2.5.

Periodičke 3D sustave karakterizira Bravaisova rešetka matematički zadana s tri vektora baze  $\mathbf{a}_{1,2,3}$ . Za svaki kristal postoji beskonačno mnogo ekvivalentnih izbora ta tri vektora, a skupovi ta tri vektora koji zatvaraju minimalni volumen nazivaju se primitivni vektori. Specijalan izbor primitivnih vektora je onaj za koje su točke u pripadnoj primitivnoj ćeliji bliže nekoj točki Bravaisove rešetke nego bilo kojoj drugoj - ona se naziva Wigner-Seitzova ćelija [102].

Dodatno, kristal može imati i simetrije na transformacije koje ostavljaju jednu točku fiksnom, čiji skup formira takozvanu točkastu grupu kristala, te kombinacije transformacija iz točkaste grupe i translacije. Sve transformacije na koje je kristal invarijantan nazivaju se prostorna grupa kristala [102].

Kada se govori o veličinama u kristalu često je praktično raditi s Fourierovim razvojem različitih veličina vezanih za njega. Valni vektori periodičkih funkcija koje se pojavljuju u takvom Fourierovom razvoju bit će takozvani vektori recipročne rešetke  $\mathbf{G}$  koja se definira

---

\*Elektronski podsustav, odnosno njegova gustoća ili magnetizacija, neće pratiti periodičnost rešetke kada su korelacije između elektrona toliko jake da nadvladavaju njihovu interakciju s jezgrama. Tada se elektronski podsustav može urediti u fazu niže simetrije od rešetke, kao što je to feromagnet, antiferomagnet ili statički val gustoće naboja (CDW od eng. *Charge Density Wave*) ili spina (SDW od eng. *Spin Density Wave*) [92].

kao [102]:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi N, \quad N \in \mathbb{Z} \quad (2.64)$$

gdje su  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ,  $n_{1,2,3} \in \mathbb{Z}$  radijus-vektori koji pripadaju Bravaisovoj rešetki kristala. Vektori baze ove rešetke mogu se izračunati direktno iz izabranih vektora baze Bravaisove rešetke [102]:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega_{\text{ćelija}}} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega_{\text{ćelija}}} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{\Omega_{\text{ćelija}}} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \end{aligned} \quad (2.65)$$

gdje je  $\Omega_{\text{ćelija}}$  volumen ćelije kristalne rešetke. Recipročna rešetka invarijantna je na transformacije iz točkaste grupe kristala. Ćelije recipročne rešetke sadržavat će točke visoke simetrije koje se transformacijama u točkastoj grupi preslikavaju same u sebe. Pošto su svi elementi točkaste grupe za dani kristal poznati, točke visoke simetrije recipročne rešetke mogu su odrediti i tabelirati u koordinatama relativnima u odnosu na primitivne vektore recipročne rešetke. Pošto ćemo se u daljnjim poglavljima često susretati s 2D heksagonalnim ćelijama, navest ćemo točke visoke simetrije za tu ćeliju:  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $K = (2/3, 1/3, 0)$  i  $M = (1/2, 0, 0)$ .

## 2.4.1 Gibanje jedne čestice u periodičkom potencijalu

### Općenite karakteristike rješenja Schrödingerove jednačbe

Promotrimo gibanje jedne čestice u potencijalu idealne kristalne rešetke. Simetrija rešetke povlači i simetriju potencijala  $V(\mathbf{r})$  kojeg ona stvara. Konkretno, potencijal je simetričan na transformacije u prostornoj grupi izabrane jedinične ćelije, između ostalog i na translacije za vektore rešetke  $\mathbf{R}$

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.66)$$

Standardno, vremenski neovisna Schrödingerova jednačba za ovaj problem je

$$H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.67)$$

Nju općenito možemo rješavati reprezentacijom svojstvenog stanja  $\psi$  u obliku Fourierovog transformata [102]

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \tilde{\psi}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{q} \quad (2.68)$$

Međutim, zbog periodičnosti potencijala (2.66), periodičan je i Hamiltonijan. To vodi na uvjet na to koji koeficijenti  $\tilde{\psi}(\mathbf{q})$  mogu biti konačni. Naime, Hamiltonijan komutira s operatorom translacije za vektor kristalne rešetke  $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}[H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})] = H(\mathbf{r} + \mathbf{R})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r})\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (2.69)$$

pa  $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$  i  $H$  dijele bazu svojstvenih stanja, odnosno za svako svojstveno stanje Hamiltonijana simultano vrijedi (2.67) te [102]

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi = c_{\mathbf{R}}\psi \quad (2.70)$$

Točnu formu svojstvene vrijednosti  $c_{\mathbf{R}}$  operatora  $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$  možemo dobiti iz uvjeta normiranja valne funkcije [102] te svojstva općenitog svojstva  $\mathcal{T}$  da za proizvoljne  $\mathbf{R}$  i  $\mathbf{R}'$  vrijedi [102]

$$c_{\mathbf{R}}c_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{T}_{\mathbf{R}}\mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') = \mathcal{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = c_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) \quad (2.71)$$

Prema tome, za svojstvene vrijednosti operatora translacije možemo pisati kao [102]

$$c_{\mathbf{R}} \rightarrow c_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad \mathbf{k} \in \mathbb{R}^3 \quad (2.72)$$

Relacijom (2.72) svaka svojstvena vrijednost operatora translacije pridružena je vektoru  $\mathbf{k}$ , koji se tradicionalno naziva kristalni impuls\* [102]. Svojstvena stanja Hamiltonijana koja djelovanjem operatora  $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$  daju svojstvenu vrijednost  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})$  onda se označavaju indeksom  $\mathbf{k}$ , kao i njima pridružene svojstvene vrijednosti. Sada se korištenjem definicije operatora  $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$  i uvrštavanjem (2.72) u izraz (2.70) dobiva [102]

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.73)$$

Ova relacija naziva se Blochov teorem [102]. Prema Blochovom teoremu svojstvena stanja periodičnog Hamiltonijana nisu periodična, nego translacijom za vektore Bravaisove rešetke dobivaju fazni faktor.

Iz Blochovog teorema odmah se vidi da koeficijenti  $\tilde{\psi}(\mathbf{q})$  u Fourierovom transformatu svojstvenog stanja kristalnog impulsa  $\mathbf{k}$  mogu biti različiti od 0 samo kada je  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ , gdje su  $\mathbf{G}$  vektori recipročne rešetke. Dakle, svojstvena stanja bit će oblika:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\psi}(\mathbf{k} + \mathbf{G})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \equiv e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.74)$$

Ovaj rezultat ekvivalentan je Blochovom teoremu pa se zato svojstvena stanja periodičnog Hamiltonijana nazivaju se Blochova stanja. Uvrštavanjem izraza (2.74) u Schrödingerovu

---

\*Mora se istaknuti da, unatoč sugestivnom imenu, kristalni impuls nije fizikalna veličina jer nije svojstvena vrijednost nekog hermitskog operatora [102].

jednadžbu (2.67) dobivamo jednadžbu za periodični komad Blochovog stanja  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  [102]

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( -i\vec{\nabla} + \mathbf{k} \right)^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.75)$$

koji se može rješavati na ćeliji uz rubni uvjet da je  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  periodička na rubovima ćelije. Nadalje, ako se potencijal  $V$  razvije u Fourierov red

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad (2.76)$$

gdje su  $\mathbf{K}$  vektori recipročne rešetke, te se iskoristi definicija  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  u izrazu (2.74), dobiva se sustav algebarskih jednadžbi za Fourierove koeficijente svojstvenog stanja  $\tilde{\psi}(\mathbf{k}+\mathbf{G})$  [102]

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E_{\mathbf{k}} \right] \tilde{\psi}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{K}} V(\mathbf{G} - \mathbf{K}) \tilde{\psi}(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = 0, \quad \mathbf{G} \in \text{Recip. reš.} \quad (2.77)$$

Promotrimo općenita svojstva Blochovih stanja i pripadnih energija koja slijede iz ovih jednadžbi.

Iz sustava (2.77) odmah se vidi da je svaki Fourierov koeficijent  $\tilde{\psi}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  vezan samo s Fourierovim koeficijentima kojima se kristalni impuls od  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  razlikuje za vektor recipročne rešetke [102]. Prema tome su, zapravo, svi sustavi (2.77) u kojima se kristalni impulsi  $\mathbf{k}$  razlikuju za vektor recipročne rešetke potpuno jednaki. Dakle, koeficijenti  $\tilde{\psi}$ , a time i Blochova stanja te pripadne energije, periodički su u  $\mathbf{k}$ , s periodom recipročne rešetke. Jedinstvena Blochova stanja pojavljuju se unutar Wigner-Seitzove ćelije recipročne rešetke, koja se tradicionalno naziva I. Brillouinovom zonom (I. BZ) kristala [102].

Štoviše, Blochova stanja i pripadne energije bit će invarijantni u  $\mathbf{k}$  s obzirom na djelovanje elemenata točkaste grupe izabrane ćelije, što je simetrija koju nasljeđuju od potencijala. Zato je volumen I. BZ za kojeg se pojavljuju jedinstvene Blochove funkcije dodatno smanjen operacijama u točkastoj grupi izabrane rešetke [112, 131]. Najmanji dio I. BZ za koje se pojavljuju jedinstvene Blochove funkcije naziva se ireducibilnom Brillouinovom zonom danog kristala [112, 131]. Općenito će oblik ireducibilne Brillouinove zone biti  $n$ -terokut čiji su vrhovi točke visoke simetrije.

Iz (2.75) se pak zaključuje da se, budući da je domena problema konačna, za dani  $\mathbf{k}$  dobiva općenito beskonačno mnogo Blochovih stanja između čijih energija postoji konačna razlika [102]. Rješenja jednadžbe za dani  $\mathbf{k}$  stoga se označava i dodatnim indeksom  $n \in \mathbb{N}$ . S druge strane,  $\mathbf{k}$  je realni parametar pa možemo očekivati da za dani  $n$  svojstvene energije  $E_{\mathbf{k},n}$  tvore kontinuiranu plohu [102]. Dakle, spektar Hamiltonijana čestice u periodičkom potencijalu sadržavat će kontinuum energija između kojih se nalaze procjepi. Kontinuumi

energija nazivaju se vrpce pa se  $n$  naziva indeksom vrpce, a ovisnost  $E_n(\mathbf{k})$  naziva se vrpčasta struktura [102].

### Prikaz vrpčaste strukture, gustoća stanja, projekcije

Vrpčasta struktura i iz nje izvedene veličine daju mnogo informacija o materijalu u nultoj aproksimaciji. Naime, ako promatramo kristal u nekoj od aproksimacija srednjeg polja kao što su Hartree-Fockova ili Kohn-Shamova, upravo će vrpčasta struktura dati informaciju o tome kako će se materijal ponašati pod vanjskim utjecajima. Primjerice, u ovoj slici možemo očekivati da će optička pobuda neke frekvencije moći povezivati dva stanja, od kojih jedno mora biti prazno, a jedno puno, tim učinkovitije čim je razlika njihovih energija jednaka frekvenciji pobude pomnoženoj s  $\hbar$  te ako simetrija tih stanja, kao i njezino možebitno kršenje zbog vanjske pobude to dopušta. Naravno, konkretan oblik apsorpcijskog spektra, ili pak transportnih koeficijenata ili drugih veličina, dobiva se uvrštavanjem dobivene Slaterove determinante i operatora pobude u Kubovu formulu, no već uvidom u to koja stanja su zaposjednuta i koliko ih ima, može se donijeti zaključak o kvantitativnom ponašanju promatranog sustava.

Zbog toga je vrpčasta struktura centralna veličina koja se računa pri proučavanju elektronskih svojstava kristala. No, budući da je za 3D kristale vrpčasta struktura trodimenzionalna hiperploha, nije je jednostavno jasno zamisliti ili prikazati. Zato se često crta samo kako izgleda ovisnost energije o kristalnom impulsu za kristalne impulse na nekom reprezentativnom putu, što je jednodimenzionalna ovisnost koja se lagano može grafički prikazati. Put na kojem se crta uobičajeno se uzima uz rub ireducibilne zone kristala. Tim izborom put sadržava točke visoke simetrije, u kojima se može očekivati ekstreme vrpce s obzirom da su ekstremi, kao i točke visoke simetrije, posebne točke.

Često je bitno jasno vidjeti koliko elektronskih stanja ima na energiji  $E$ . Tako su primjerice, vodljivost i toplinski kapacitet na  $T = 0$  K proporcionalni broju stanja na Fermijevom nivou. Ako su svi kvantni brojevi sustava simbolički označeni indeksom  $j$  pa je  $E_j$  spektar tog sustava, onda je broj stanja po jedinici energije, odnosno gustoća stanja, jednaka

$$\mathcal{N}(E) = \sum_j \delta(E - E_j). \quad (2.78)$$

Vidjeli smo da su elektronska stanja u periodičkim sustavima označena indeksom vrpce  $n$ , kristalnim impulsom  $\mathbf{k}$  te spinom pa se (2.78) svodi na [102]

$$\mathcal{N}(E) = \frac{\Omega_{\text{ćelija}}}{(2\pi)^3} \sum_s \sum_n \int_{IBZ} \delta(E - E_{n,s}(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (2.79)$$

Ovisno o promatranom problemu, ponekad je poželjno ne sumirati po svim kvantnim bro-

jevima. Primjerice, kod magnetskih sustava zanimljivo je vidjeti odnose spinski razlučene gustoće stanja:

$$N_s(E) = \frac{\Omega_{\text{ćelija}}}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{IBZ} \delta(E - E_{n,s}(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (2.80)$$

Dodatno, često je od interesa vidjeti koliko neki dio promatranog kristala, primjerice određena kemijska vrsta ili određeni slojevi atoma, doprinosi gustoći stanja ili pak koliko je stanja na pojedinoj energiji najbližnije nekom od stanja atoma prisutnih u sustavu. Te informacije dobivaju se tako da se svaki član u sumi (2.79) oteža apsolutnim kvadratom projekcije pripadnog Blochovog stanja na atomske funkcije pojedinih atoma  $\psi_{a,l,m}(\mathbf{r})$

$$N_{a,l,m}(E) = \frac{\Omega_{\text{ćelija}}}{(2\pi)^3} \sum_s \sum_n \int_{IBZ} |\langle \psi_{n,\mathbf{k},s} | \psi_{a,l,m} \rangle|^2 \delta(E - E_{n,s}(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (2.81)$$

gdje indeks  $a$  označava atom,  $l$  angularni moment, a  $m$  magnetski kvantni broj. Najčešće pak  $\psi_{a,l,m}$  nisu prave atomske funkcije, nego se modeliraju kuglinom funkcijom indeksa  $(l, m)$  pomnoženom s lokaliziranom funkcijom radijusa, koja se prikladno konstruira.  $N_{a,l,m}$  se naziva projicirana gustoća stanja (PDOS od eng. *Projected Density of States*). Opet, u slučaju magnetiziranih sustava korisno je izostaviti sumu po spinu, tako da se vidi (projicirana) gustoća stanja za svaku komponentu odvojeno.

### Izbor ćelije i odmatanje vrpce

U pododjeljku (2.4.1) nismo specificirali ćeliju na kojoj rješavamo Schrödingerovu jednadžbu. To je zato što fizikalne veličine ne smiju ovisiti o izboru ćelije. Međutim, izbor ćelije znatno mijenja izgled vrpčaste strukture. Usporedimo vrpčastu strukturu koja se dobije rješavanjem Schrödingerove jednadžbe na primitivnoj ćeliji (PC), odnosno fundamentalnom periodu kristalne rešetke, te na jediničnoj ćeliji koja sadržava  $N_{pc}$  PC, ali ne zadržava nužno njihovu simetriju. Ta jedinična ćelija se u ovom kontekstu naziva superćelija (SC). Prema raspravi ispod izraza (2.65), vektori recipročne rešetke SC ( $\mathbf{G}_{sc}$ ) kraći su, i općenito zatvaraju drugačiji kut, od odgovarajućih vektora recipročne rešetke PC ( $\mathbf{G}_{pc}$ ) tako da je volumen I. BZ SC  $N_{pc}$  puta manji od I. BZ PC, i drugačijeg oblika. S druge strane, zaključak u prethodnom odjeljku da se jedinstvene Blochove funkcije dobivaju na I. BZ je neovisan o izboru ćelije.

Budući da se očekivanje opservabli računa integralom po I. BZ izabrane ćelije te sumom po svim indeksima vrpce, fizikalne veličine neće ovisiti o izboru ćelije ako se rješavanjem na bilo kojoj ćeliji dobiju ekvivalentne potpune baze Blochovih funkcija i potpuno iste svojstvene energije. Zato pri rješavanju na SC broj vrpce po kristalnom impulsu  $k_{sc}$  u njezinoj I. BZ mora biti veća od one za  $k_{pc}$  u I. BZ PC. Naime, u svakom  $k_{sc}$  još se pojave energije koje se dobivaju rješavanjem na PC za kristalne impulse izvan I. BZ SC. Blochove



funkcije koja pripadaju tim energijama,  $\psi_{\mathbf{k}_{sc},m}^{sc}$ , su pak općenito linearna kombinacija svih jedinstvenih Blochovih funkcija u I. BZ PC  $\psi_{\mathbf{k}_{pc},n}(\mathbf{r})$  te energije\* [132]:

$$\psi_{\mathbf{k}_{sc},m}(\mathbf{r}) = \sum_n \int_{E_m(\mathbf{k}_{sc})=E_n(\mathbf{k}_{pc})}^{\text{I. BZPC}} F(\mathbf{k}_{pc}, n; \mathbf{k}_{sc}, m) \psi_{\mathbf{k}_{pc},n}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}_{pc}, \quad (2.82)$$

Zapravo je svaki par  $(k_{sc}, m)$  povezan s konačnim brojem  $k_{pc}$  čije Blochove funkcije "udomi". Naime, prema Blochovom teoremu (2.73), kristalni impuls određuje fazni pomak, odnosno, preciznije, frekvenciju promjene faznog pomaka, koju sve Blochove funkcije tog kristalnog impulsa dobivaju translacijom za vektore kristalne rešetke. Kristalni impulsi koji su isključeni iz I. BZ SC u odnosu na I. BZ PC su oni za koje je frekvencija promjene faze odgovarajućih Blochovih funkcija između PC tolika da se unutar SC pojave sve moguće vrijednosti njihove faze, a neke moguće i više puta.  $\mathbf{k}_{sc}$  kojem će odgovarati Blochova funkcija iz isključenog dijela I. BZ PC je onaj za kojeg ta Blochova funkcija pri translaciji za vektor SC  $\mathbf{R}_{sc}$  dobije istu fazu koju funkcija u I. BZ PC dobije translacijom za isti taj vektor [132]:

$$e^{i\mathbf{k}_{pc}\mathbf{R}_{sc}} = e^{i\mathbf{k}_{sc}\mathbf{R}_{sc}} \quad (2.83)$$

iz čega slijedi [132]:

$$\mathbf{k}_{pc} = \mathbf{k}_{sc} + \mathbf{G}_{sc} \quad (2.84)$$

Za svaki  $k_{pc}$  postoji samo jedan  $\mathbf{G}_{sc}$  koji ga preslikava, odnosno *zamata*, u I. BZ SC. Međutim, budući da je I. BZ PC veća od I. BZ superćelije  $N_{pc}$  puta, u pojedini  $\mathbf{k}_{sc}$  mora se zamotati  $N_{pc}$  kristalnih impulsa  $\mathbf{k}_{pc}$ . Naravno, onda se integral po I. BZ PC u (2.82) svodi samo na sumu po tim impulsima. U stvari, samo će jedan koeficijent  $F(\mathbf{k}_{pc}, n; \mathbf{k}_{sc}, m)$  biti konačan ako su PC i SC iste simetrije, a ako nisu onda će konačni biti i koeficijenti  $F(\mathbf{k}_{pc}, n; \mathbf{k}_{sc}, m)$  za koje se vektori PC transformacijama na koje je SC simetrična preslikavaju sami u sebe.

Dakle, vrpčasta struktura za velike SC u principu je nepregledno klupko zbog velikog broja stanja za dani  $\mathbf{k}_{sc}$  te je nije lagano analizirati, za razliku od vrpčaste strukture koja se dobije za PC. Za idealne kristale je stoga optimalno raditi na što manjoj ćeliji. Međutim, korištenje SC je primjerice uvriježeni način za modeliranje sustava s defektima [132]. Točkasti defekti, kao vakancije ili supstitucije atoma nekim drugim kemijskim vrstama, uništavaju periodičnost rešetke pa je u principu sustave s defektima potrebno rješavati za cijeli realni materijal. To u praksi nije moguće napraviti pa se sustave s defektima modelira tako da se konstruiraju superćelije koja sadrže realistične konfiguracije defekata u strukturi domaćina te se rezultati usrednje po ansamblu [132]. S druge strane, za predmet ove teze

---

\*Uočimo da energije za različite  $\mathbf{k}$  u ireducibilnoj Brillouinovoj zoni mogu biti jednake, no to ne znači nužno da pripadaju istoj vrpci. Zato se u (2.82) pojavljuje suma i po vrpci.

važno je istaknuti da se superćelije prirodno pojavljuju prilikom proučavanja strukture površina, kao i adsorpcije čestica na njima kada dolazi do prisutnosti više perioda u sustavu, o čemu će biti više riječi u potpoglavlju 2.5.

Kada se radi sa perturbiranim sustavima, kao što su gore navedeni primjeri, često je poželjno usporediti dobivenu vrpčastu strukturu s vrpčastom strukturom "čistog" materijala, dakle materijala bez defekata ili bez prisutnosti površine. Pošto je vrpčasta struktura preglednija u primitivnoj ćeliji čistog materijala, poželjno je *odmotati* vrpce iz I. BZ SC u I. BZ PC. Dodatno, u eksperimentima kojima se može rekonstruirati vrpčasta struktura rezultat se konvencionalno prikazuje u I. BZ superćelije pa je odmatanje bitno i za usporedbu s eksperimentom.

Odmatanje znači da se svakoj  $E_m(\mathbf{k}_{sc})$  u I. BZ SC pridruži odgovarajući  $\mathbf{k}_{pc}$  u PC [132]. Jedan način da se pridruživanje napravi je da se sumom apsolutnih kvadrata projekcija svih Blochovih stanja  $\psi_{\mathbf{k}_{pc},n}$  za dani  $k_{pc}$  na Blochovo stanje  $\psi_{\mathbf{k}_{sc},m}$  koje odgovara energiji  $E_m(\mathbf{k}_{sc})$

$$P_{\mathbf{k}_{sc},m}(\mathbf{k}_{pc}) = \sum_n \left| \int \psi_{\mathbf{k}_{pc},n}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}_{sc},m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (2.85)$$

za svaku energiju  $E_m(\mathbf{k}_{sc})$  pridruži neka težina u svakoj točki u I. BZ PC [132]. Sada se računa gustoća stanja u I. BZ superćelije u kojoj se članovi sume otežaju s  $P_{\mathbf{k}_{sc},m}(\mathbf{k}_{pc})$ , analogno projiciranoj gustoća stanja (2.81)

$$N(\mathbf{k}_{pc}, E) = \sum_m \int P_{\mathbf{k}_{sc},m}(\mathbf{k}_{pc}) \delta(E_m - E) d\mathbf{k}_{sc} \quad (2.86)$$

$N(\mathbf{k}_{pc}, E)$  naziva se spektralnom gustoćom [132]. Spektralna gustoća opisuje tražene odmotane vrpce. Da bismo to jasno vidjeli možemo promotriti najjednostavniji slučaj, superćeliju koja prati simetriju primitivne ćelije. U tom slučaju jedan par  $(k_{sc}, m)$  odgovara jednom paru  $\mathbf{k}_{pc}, n$ , za koje vrijedi  $E_m(\mathbf{k}_{sc}) = E_n(\mathbf{k}_{sc})$  pa je  $P_{\mathbf{k}_{sc},m}(\mathbf{k}_{pc}) = \delta(E_m(\mathbf{k}_{sc}) - E_n(\mathbf{k}_{sc}))$ . Tada je  $N(\mathbf{k}_{pc}, E) = \sum_n \delta(E_n(\mathbf{k}_{pc}) - E)$ , odnosno spektralna gustoća ima beskonačno uske vrhove samo na paru kristalnog impulsa u I. BZ PC i pripadne energije koja odgovara energiji vrpce [132]. U nešto složenijem slučaju SC koja ne prati simetriju PC,  $P_{\mathbf{k}_{sc},m}(\mathbf{k}_{pc})$  će biti suma delta funkcija po svim  $\mathbf{k}_{sc}$  za koje su postoji više odgovarajućih  $\psi_n(\mathbf{k}_{sc})$  prema izrazu (2.82), no konačni rezultat bit će potpuno jednak jer svi oni moraju pripadati istoj energiji [132].

Međutim, u slučaju modeliranja složenijih struktura, kao što su navedeni primjeri sustava s defektima ili pak površina,  $P_{\mathbf{k}_{sc},m}(\mathbf{k}_{pc})$  je kompliciraniji zbog narušenja savršene periodičnosti ili pak prisutnosti više perioda [132]. Tada dolazi do kombiniranja i doprinosa Blochovih funkcija različitih energija pa  $P_{\mathbf{k}_{sc},m}(\mathbf{k}_{pc})$  u takvim sustavima nije delta funkcija energije. Posljedično i  $N(\mathbf{k}_{pc}, E)$  neće biti jednostavna delta funkcija na

točnim energijama vrpce, nego će doći do širenja njihovih linija uslijed interakcije s primjesama [132]. Ovo je očito vrlo zanimljivo za barem kvalitativnu analizu takvih sustava.

## 2.5 Osnovni pojmovi fizike površina

### 2.5.1 Osnovne definicije

U ovom odjeljku uvest ćemo nekoliko osnovnih pojmova fizike površina koji će se pojavljivati u narednim poglavljima.

Ako 3D materijal ispunjava konačni dio prostora, atomi na granici materijala i okoline općenito će imati drugačiju koordinaciju, a time i polje sila koje djeluje na njih, od atoma u unutrašnjosti. Zbog toga će geometrijski raspored tih atoma općenito biti drugačiji od rasporeda atoma u unutrašnjosti pa će i elektronska struktura u tom dijelu biti općenito različita od elektronske strukture u unutrašnjosti [122]. Nekoliko atomskih slojeva na granici koji se znatno promjene u odnosu na unutrašnjost nazivamo površinom materijala [122]. Iz ovog vidimo da se 2D materijali "sastoje" samo od površine jer u njima po definiciji nema više od nekoliko atomskih slojeva.

Koliko će se svojstva 3D materijala razlikovati u unutrašnjosti i na površine ovisi o materijalu. Kada promatramo kristalne materijale o prekidu materijala se u principu može razmišljati kao o defektu savršene kristalne strukture, tako da je njegov utjecaj na svojstva materijala to veći što je zasjenjenje interakcije u materijalu manje [122]. Tako primjerice metali uglavnom duž prekida zadržavaju kristalnu strukturu kakva je i u unutrašnjosti, dok se okomito na prekid prva dva ili tri granična sloja atoma malo pomaknu pod utjecajem asimetričnog potencijala [122]. S druge strane, površine poluvodiča kao što su Si ili Ge često se značajno deformiraju tako da se zasite kemijske veze koje su prekinute presjekom, što se naziva rekonstrukcija površine [122]. Rekonstruirana površina onda može imati periodičnu strukturu duž reza, no njezin period ne mora odgovarati periodu unutrašnjosti [122].

2D kristali, a i površine mnogih 3D kristala, periodični su duž granice s okolinom. Dvodimenzionalna periodičnost opisuje se dvama vektorima koji definiraju površinsku ćeliju [122], koja se ponekad naziva mrežom da bi se razlikovala od prostorne ćelije, dok se ćelija kao pojam onda koristi u kontekstu 3D periodičnih sustava.

Kvalitetne površine 3D kristalnih materijala u eksperimentu često se dobiju rezanjem kristala duž neke njihove kristalne ravnine. Kristalna ravnina kristala definira se kao element skupa paralelnih ravnina koje su jednako udaljene jedna od druge, a koje između sebe sadrže sve atome kristalne rešetke [102]. Ako geometrija površine paralelno s rezom ostane razumno slična geometriji kristalnih ravnina u unutrašnjosti, onda površinu mo-

žemo označiti vektorom recipročne rešetke 3D kristala koji je okomit na ravnine te čija je duljina obrnuto proporcionalna udaljenosti između ravnina [102]. U praksi se taj vektor zapiše kao linearna kombinacija vektora recipročne rešetke prikladno odabrane jedinične ćelije 3D kristala pa se ravnina označi koeficijentima linearne kombinacije, koji se u ovom kontekstu nazivaju Millerovi indeksi kristalne ravnine [102, 122].

## 2.5.2 Adsorpcija na površinama

Vežanje površine, odnosno općenitije nekog supstrata, i atoma ili molekula, koje ćemo dalje općenito zvati česticama, naziva se adsorpcijom čestice na supstratu. Adsorpcija može biti postignuta kroz ionsko ili kemijsko vežanje supstrata i čestice, što se naziva kemisorpcija [122], ili pak kroz slabe elektromagnetske sile između njih, što se naziva fizisorpcija [122]. Pod potonje spada širok spektar učinaka kao što su van der Waalsovo privlačenje ili vodikova veza [122].

Mikroskopski, kemisorpcija čestice na supstratu ostvaruje se hibridizacijom njihovih elektronskih orbitala te posljedičnim dijeljenjem ili prijenosom naboja između njih, što rezultira velikom promjenom elektronske strukture čestice, ali i supstrata, barem u području vežanja [59, 69]. S druge strane, prilikom idealne fizisorpcije izmjena naboja između supstrata i čestice ne postoji pa je elektronska struktura fizisorbiranih sustava idealno samo translahirana u energiji u odnosu na slobodne sustave, uz moguće manje perturbacije zbog korugacije potencijala paralelno s ravninom supstrata [59]. Međutim, u realnosti je nemoguće imati idealnu fizisorpciju te uvijek postoji slaba hibridizacije orbitala kada se sustavi nađu na dovoljnoj udaljenosti za vežanje ili pak mali prijenos naboja između sustava kompatibilne elektronske strukture [69].

S obzirom na znatne promjene u elektronskoj strukturi vežanih sustava, kemisorpcija uobičajeno rezultira velikim energijama vežanja i malim udaljenostima između njih, dok su energije vežanja u fizisorpciji znatno manje, a udaljenosti znatno veće [122]. Točne vrijednosti energije vežanja i udaljenosti koje su povezane s ovim režimima adsorpcije u principu su proizvoljne, no uglavnom se za energije vežanja veće od 1 eV po atomu adsorbirane čestice te udaljenosti adsorbirane čestice i supstrata između 2 Å i 3 Å čestica smatra kemisorbiranom, a za energije vežanja ispod 100 meV i udaljenosti preko 3 Å fizisorbiranom [122].

Pri adsorpciji više čestica, kao što je to u stvarnosti često slučaj, može doći do formacije zanimljivih superstrukture na supstratu. Naime, čak i ako se zanemare defekti koji se mogu pronaći na površinama, one su nehomogene zbog atomske korugacije [122]. Zbog toga je korugiran i adsorpcijski potencijal. Kad čestice ne bi međudjelovale, onda minimume adsorpcijskog potencijala ispunjavale nasumično [122]. No, u stvarnosti čestice zbog međudjelovanja, posebno na niskim temperaturama, često formiraju pravilnu mrežu

ili pak nakupine na površini [122]. U slučaju pravilne mreže adsorbiranih čestica često se koristi pojam pokrivanja površine [122], koji se definira kao omjer broja adsorbiranih čestica i maksimalnog broja čestica koje mogu geometrijski stati na površinu u jednom sloju [122]. Optimalno pokrivanje supstrata u danoj okolini je dakle osim veličinom i interakcijom čestica zadano i termodinamičkim parametrima koji opisuju sustav [122].

Pojedinosti superstruktura koje se mogu formirati adsorpcijom na supstratu jako je teško općenito kategorizirati. Zbog interakcije supstrata i čestica, ali međusobne i interakcije čestica te efekata neslaganja veličina čestica i jedinki koje tvore supstrat, na površini se mogu formirati superstrukture koje mogu biti amorfne ili periodičke [122]. Period periodičnih struktura nadalje može, ali i ne mora, imati racionalni omjer s periodom površine [122]. Ako je taj omjer racionalan, za superstrukture se kaže da su sumjerljive sa supstratom, a inače su nesumjerljive [122]. Ako se adsorbiraju protežne čestice, kao što su to molekule, postoji i dodatni stupanj slobode kojim se kompleks mora opisivati - orijentacija čestice u odnosu na supstrat. Dodatno, na odgovarajućim vrijednostima termodinamičkih parametara koji opisuju sustav može doći i do faznog prijelaza između superstruktura [122].

U posljednjih nekoliko godina pojam adsorpcije proširen je i na vezanje supstrata i 2D materijala. 2D materijal se na supstratu može fisorbirati ili kemisorbirati kao i atom ili molekula. Atomi koji tvore 2D kristal vezani su jakim vezama pa je period superstrukture općenito dan periodom 2D kristala, no može doći i do deformacije ili raspada 2D kristala na pojedinim supstratima, ovisno o slaganju konstanti rešetke i kemijskim vrstama uključenima u problem. Pošto su 2D materijali protežni, njihova orijentacija u odnosu na supstrat pri vezanju je značajni parametar koji utječe na energiju vezanja i udaljenost 2D materijala i supstrata.

## 2.6 Optimizacija geometrije sustava

### 2.6.1 Traženje ravnotežne geometrije sustava

U Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji ravnotežni raspored atoma sustava određivat će sve druge veličine vezane za njega. Zato je za računanje bilo koje veličine vezane za sustav ključno prvo pronaći te položaje, odnosno utvrditi njegovu ravnotežnu geometrijsku strukturu. Ravnotežni položaji atoma su oni u kojima efektivni potencijal iz jednadžbe (2.25) ima minimum. Dakle, za određivanje ravnotežne strukture sustava u principu bi trebalo naći globalni minimum efektivnog potencijala interakcije između jezgara vezanog za njega, odnosno napraviti globalnu optimizaciju tog potencijala.

Međutim, efektivni potencijal je funkcija *a priori* nepoznatog oblika, s tim više varija-

bli čim je više atoma u sustavu. Iako bi se analitički izraz za tu funkciju u principu mogao dobiti prilagodbom neke izabrane forme na efektivni potencijal izračunat za dovoljan broj ionskih koordinata, u praksi je to neizvedivo. Naime, s jedne strane je potrebno izračunati energiju elektronskog sustava za velik broj ionskih koordinata, a s druge standardne metode prilagodbe nisu učinkovite za funkcije toliko varijabli\*. Dodatno, globalna optimizacija funkcije toliko varijabli u razumnom vremenu je često izvan mogućnosti današnjih računala. Zato se ovaj postupak gotovo nikada ne koristi te je predviđanje geometrijske strukture materijala još uvijek vrlo teško. Umjesto toga, mora se raditi sa strukturom određenom u eksperimentu†.

Dodatno, i elektronski problem je u praksi moguće riješiti samo aproksimativno. Zato se u praksi mora očekivati da će sve veličine izračunate teorijom funkcionala gustoće zbog nesavršenosti modela  $V_{xc}$  imati neko odstupanje od eksperimentalnih vrijednosti, a posebno i ravnotežna geometrijska struktura. Povrh toga, često je problem koji uključuje sve elektrone praktično zamijeniti problemom valentnih elektrona u pseudopotencijalu. Zato je za računanje veličina konzistentnih s izabranim modelom  $V_{xc}$  i pseudopotencijala ključno prvo pronaći ravnotežnu geometrijsku strukturu konzistentnu s njima.

Da bi se dobila konzistentna geometrijska struktura koristi se lokalna optimizacija atomske strukture. Lokalna optimizacija znači da se kreće od nekog izabranog skupa atomskih koordinata te se atomi korak po korak pomiču sve dok se ne nađu u koordinatama u kojima energija međuionske interakcije ima minimum. Ovaj postupak, koji se često naziva i relaksacija atomskih položaja, mnogo je lakše napraviti nego globalnu optimizaciju jer elektronsku jednadžbu treba rješavati za, u najboljem slučaju, samo nekoliko skupova atomskih koordinata u svakom koraku. Međutim, najveći nedostatak lokalne optimizacije je da je potrebno izabrati početnu atomsku konfiguraciju dovoljno blizu pravog globalnog minimuma potencijala tako da postupak ne rezultira lokalnim minimumom. S obzirom da se pretpostavlja da su modeli  $V_{xc}$  dovoljno pouzdani, najčešći izbor za početne koordinate su koordinate dobivene u eksperimentu.

Budući da je prema raspravi u odjeljku (2.1.1) najčešće moguće koristiti klasičnu mehaniku za opis gibanja iona, minimum potencijala između iona se najčešće karakterizira kao ona konfiguracija iona u kojoj sila na svakog od njih iščezava. Sila na pojedini ion iz međuionskog potencijala može se dobiti korištenjem Feynman-Hellmanovog teorema.

---

\*Suvremena istraživanja u ovom polju pokušavaju koristiti složenije, ali učinkovitije metode prilagodbe, koje spadaju u polje strojnog učenja [17].

†Općenito, geometrijsku strukturu je poprilično teško dobiti i eksperimentalno, posebice za složene sustave. Najčešće se uz direktnu analizu eksperimentalnih rezultata mora koristiti i simulacija svojstava za razumne pretpostavke strukture, koje se onda uspoređuju s eksperimentalnim rezultatima [122]

Specijalno u teoriji funkcionala gustoće, bit će jednaka [112]

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_{jez}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \quad (2.87)$$

Vidimo da su za odrediti silu potrebne derivacije koje se mogu odrediti analitički te gustoća elektrona koju dobivamo rješavanjem KS sustava za dani raspored atoma. Međutim, zbog numeričkih grešaka pri implementaciji teorije funkcionala gustoće, koje ćemo detaljnije izložiti u potpoglavlju (2.7), općenito nije moguće dobiti konfiguraciju u kojoj je sila točno jednaka nuli, osim ako atomska konfiguracija nema znatnu simetriju. Zato se u praksi sila smanjuje do nekog konačnog iznosa za koji je procijenjeno da je dovoljno malen da se može smatrati nulom.

Dakle, relaksacija atomskih položaja u praksi se radi tako da se, dok se sila ne smanji ispod zadane granice, rješava KS sustav za početnu konfiguraciju atoma, određuje sile na atome prema izrazu (2.87) te se naposljetku atomi pomiču u smjeru sile, to jest najbržeg opadanja potencijala. Postoji više načina da se izabere korak za koji se pomiče atome. Jedan od učinkovitijih načina je Newtonova metoda, u kojoj se korak određuje u svakoj iteraciji postupka tako da se nađe pomak od trenutnog položaja atoma do položaja u kojem bi se nalazio minimum potencijala da se atomi gibaju u paraboličnom potencijalu čiji je nagib jednak nagibu pravog potencijala u trenutnoj točki [127]. Naime, pokazuje se da se ovom metodom minimum često može naći u svega nekoliko iteracija [127]. Međutim, izračun položaja minimuma paraboličkog potencijala zahtjeva računanje Hessiana pravog međuoionskog potencijala, odnosno njegovih drugih derivacija po svim kombinacijama koordinata [127]. To je jako zahtjevan postupak pa se umjesto toga u praksi korak do minimuma paraboloida određuje različitim aproksimativnim metodama, zbog čega se ovakve metode nazivaju kvazi-Newtonovim [127]. Među kvazi-Newtonovim metodama najpoznatiji je Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanov (BFGS) algoritam [133–136], čiji detalji izlaze iz opsega ove teze. Alternativno Newtonovoj i kvazi-Newtonovim metodama postoje druge metode, primjerice metoda konjungiranog gradijenta, koje daju vrlo slične konačne rezultate, no uglavnom manje učinkovito [127].

## 2.6.2 Optimizacija ćelije kristala

### Lokalna optimizacija ćelije

Posebno se za kristale računati radi izvodivosti izvode na izabranoj ćeliji. U tom slučaju za dobiti ravnotežnu geometrijsku strukturu osim optimalnih položaja atoma unutar ćelije treba naći i optimalne udaljenosti između atoma u dvjema različitim ćelijama. Budući da potonje udaljenosti definiraju parametri ćelije, općenito se traži globalni minimum

energije i s obzirom na položaje atoma u ćeliji i s obzirom na parametre ćelije, odnosno njezin volumen i oblik. Ovo se može odvojiti na dva problema. Minimum energije s obzirom na položaje atoma u ćeliji opet se dobiva relaksacijom atomskih položaja dok sila na njih dana izrazom (2.87) ne padne ispod dane vrijednosti. S druge strane, ćeliju parametrizira šest brojeva, često su to prikladno duljine njezinih stranica te kutovi između njih, što znači da se izračunima mora dobiti vrijednosti energije u šesterodimenzionalnom prostoru, na koje se onda mora prilagoditi neki analitički model te zatim tražiti minimum te funkcije. To opet nije lagano napraviti pa se, slično kao i za atomske položaje, uglavnom ne radi globalna optimizacija parametara ćelije.

Umjesto toga, postupak koji se uglavnom koristi je da se opetovano prvo relaksira atomske položaje unutar ćelije, a onda deformira sama ćelija držeći atomske položaje fiksnima u odnosu na stranice ćelije, uz uvjet da nakon deformacije ostane ćelija, to jest da ponavljanjem može ispuniti cijeli prostor. Takav uvjet na deformaciju ćelije zapravo znači da se može mijenjati samo parametre koji karakteriziraju ćeliju, dakle duljine njezinih stranica i kutove između njih. Da bi teorijski dobivena geometrijska struktura kristala bila ravnotežna, postupak se ponavlja sve dok sila na sve atome u ćeliji ne padne ispod zadane granice. Sila između atoma u ćeliji dobiva se izrazom (2.87), dok se sila atoma izvan ćelije karakterizira preko tenzora naprezanja ćelije  $\sigma_{\alpha\beta}$  [112]

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}, \quad (2.88)$$

gdje je  $\Omega$  volumen ćelije, a  $\epsilon_{\alpha\beta}$  tenzor deformacije. Uz postavljeno ograničenje na deformaciju, fizikalno značenje dijagonalnih elemenata tenzora  $\sigma_{\alpha\beta}$  su tlakovi okomito na njezine stranice, a nedijagonalnih omjeri para sila koje smiču ćeliju duž neke od osi koordinatog sustava i površine ćelije kojoj su paralelne\*, dok dijagonalni elementi tenzora  $\epsilon_{\alpha\beta}$  pak opisuju širenje, odnosno sabijanje, stranica ćelije u odnosu na njihovu početnu duljinu, a nedijagonalni promjenu kutova između stranica u odnosu na početni kut. Dakle, (2.88) predstavlja poopćenje poznate termodinamičke relacije

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} \quad (2.89)$$

gdje su  $N$  broj čestica, a  $S$  entropija, dok ovaj zapis znače da se drže konstantnima pri derivaciji.

---

\*Zapravo se isti postupak može iskoristiti za računanje svojstava sustava pod vanjskim naprežanjem. Onda se ćelija deformira dok naprežanje ne bude unutar zadane vrijednosti od traženog naprežanja.



## Globalna optimizacija jednostavnijih ćelija

Ako se simetrija ćelije prilikom optimizacije ne mijenja, odnosno kutovi u ćeliji ostaju isti, a sve stranice imaju fiksni omjer, može se provesti globalna optimizacija parametara ćelije [127]. Naime, tada je volumen ćelije, pa posredno i energija, funkcija samo jedne varijable - duljine stranice ćelije, to jest konstante rešetke. Računanjem energije ćelije za razne konstante dobiva se ovisnost na koju se može prilagoditi neka analitička ovisnost, koji se u ovom kontekstu naziva modelom jednadžbe stanja sustava. Globalnom optimizacijom jednadžbe stanja dobiva se ravnotežna konstanta rešetke.

Postoji više modela jednadžbi stanja koje se standardno koriste za globalnu optimizaciju. Budući da se kutovi ne mogu mijenjati, konačne su jedino dijagonalne komponente  $\sigma_{\alpha\beta}$ , odnosno hidrostatski tlak  $p$ . Pošto se odnos tlaka i volumena ćelije može lakše dobiti empirijskim razmatranjem nego ovisnost energije o volumenu, jednadžbe stanja se iskazuju tako, a ovisnost energije o volumenu može se dobiti integriranjem relacije (2.89) po volumenu. Najjednostavniji model je onaj u kojem je hidrostatski tlak proporcionalan volumenu ćelije:

$$p(\Omega) = \kappa\Omega \quad (2.90)$$

Konstanta proporcionalnosti tlaka i volumena  $\kappa$  naziva se kompresibilnost materijala. Ovakva jednadžba stanja očito je obični Hookeov zakon. No, u stvarnosti je predmete teže stiskati nego rastezati pa bi kompresibilnost trebala ovisiti o tlaku. Najjednostavniji model koji to obuhvaća je Murnaghanov, koji pretpostavlja da je kompresibilnost proporcionalna tlaku [137]. Iz te pretpostavke slijedi ovisnost tlaka o volumenu:

$$p(\Omega) = \frac{\kappa'}{\kappa} \left[ \left( \frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{\kappa'} - 1 \right] \quad (2.91)$$

gdje je  $\kappa'$  derivacija kompresibilnosti po tlaku, a  $\Omega_0$  traženi ravnotežni volumen koja se naziva Murnaghanova jednadžba stanja. Ovakvi modeli mogu se dalje rafinirati složenijim pretpostavkama, što rezultira u primjerice Birch-Murnaghanovoj [138] jednadžbi stanja.

## 2.7 Računalna implementacija teorije funkcionala gustoće za atomske sustave

U ovom potpoglavlju u kratkim crtama opisat ćemo kako u praksi izgleda implementacija i korištenje teorije funkcionala gustoće, s naglaskom na opisivanje 2D sustava te van der Waalsovih struktura.

U gotovo svim slučajevima teorija funkcionala koristi se kroz Kohn-Shamovu (KS)

konstrukciju. Temeljne komponente računalne implementacije onda su reprezentacija KS jednadžbe u matricnoj formi koju računalo može obrađivati te algoritam njezinog rješavanja. U današnje vrijeme različite implementacije zapisa sustava, algoritama rješavanja, ali i dodatnih mogućnosti obrade dobivenih rezultata, dostupne su u mnogobrojnim paketima, kao što su Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [139–142], Quantum ESPRESSO (QE) [143, 144], GPAW [145, 146], Quantum Atomistic ToolKit (QuantumATK) [147, 148].

Princip korištenja ovih kodova u principu je sličan: Za neki sustav piše se ulazna skripta koja sadržava početnu atomsku konfiguraciju, informaciju o modelu izmjene i korelacije koji će se koristiti te o pseudopotencijalima, ako se koriste, ali i mnogo numeričkih parametara koji određuju brzinu i preciznost računa. Kako je prilikom predstavljanja rezultata dobivenih teorijom funkcionala gustoće osim glavnih informacija o vrsti modela uobičajeno navesti vrijednosti glavnih parametara vezanih za preciznost izračuna, u sljedećim poglavljima ćemo ih uvesti i komentirati kako utječu na preciznost računa.

### 2.7.1 Računalni zapis Kohn-Shamove jednadžbe

Kao što je opisano u odjeljku (2.1.2), diferencijalne jednadžbe općenito, pa tako i KS jednadžba posebno, u matricni zapis najčešće se prevode na dva načina: diskretizacijom domene ili pak reprezentacijom u nekoj bazi. U znanosti o materijalima baze koje se najčešće koriste su baza ravnih valova, odnosno koristi se Fourierov razvoj, ili pak lokalne baze [112]. U slijedećim odjeljcima ukratko ćemo opisati ove tri metode, parametre vezane za njihovu preciznost te navesti njihove prednosti i mane pri opisivanju 2D sustava.

#### Fourierov razvoj

Reprezentacija KS jednadžbe u bazi ravnih valova prirodna je metoda za sustave periodičke u tri dimenzije jer se tada razvoj jednostavno radi na ćeliji tog sustava, čime se računalni zapis KS jednadžbe svede na algebarski sustav (2.77) [112, 127]. Sustave koji su periodički u dvije (površine, ploče) ili jednoj (žice) dimenziji ili pak neperiodički (nanočestice, molekule, atomi), u ovoj bazi reprezentira se tako da se uzme ćelija koja obuhvaća sustav, a čija je konstanta rešetke u neperiodičkim smjerovima dovoljno velika da interakcija periodički ponovljenih slika sustava bude zanemariva.

Naravno, u Fourierovom razvoju na danoj ćeliji općenito će se pojaviti svi ravni valovi čiji su valni vektori jednaki vektorima recipročne rešetke  $\mathbf{G}$  te ćelije. U računalnoj implementaciji se naravno mora uzeti konačan broj ravnih valova. Standardni način na koji se to radi je da se uzmu samo valovi čiji se valni vektori nalaze unutar kugle definirane

izrazom [112, 127]

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{G}^2}{2m} \leq E_c, \quad (2.92)$$

gdje je  $m$  masa elektrona, a  $E_c$  parametar jedinice energije kojim se regulira broj ravnih valova. S obzirom da je beskonačan skup ravnih valova potpuni ortonormirani skup vektora, povećavanje broja ravnih valova uvijek vodi na poboljšanje rezultata za dani problem. Zato se izborom  $E_c$  u stvari podešava odnos brzine i točnosti računa.

Dovoljan broj ravnih valova kojeg je potrebno koristiti za dani problem u principu je potrebno konvergirati tako da se uzima sve veći i veći  $E_c$ , sve dok se razlika između, primjerice, energija dobivenih za dva  $E_c$  ne razlikuje za zadovoljavajuće mali iznos. U pravilu, što je sustav nehomogeniji i što valne funkcije brže osciliraju, to  $E_c$  za precizno određivanje gustoće elektrona i energije mora biti veći. Dakle, za metale  $s$  bloka potreban je puno manji broj ravnih valova nego za primjerice na metale  $d$ -bloka, izolatore ili pak neperiodičke sustave. Međutim, greške od nekonvergirano  $E_c$  u principu su sistematične pa iako apsolutne vrijednosti veličina neće biti točne bez ispitivanja konvergencije, razlike između vrijednosti izračunatih za različite sustave na istoj ćeliji za isti  $E_c$  uglavnom hoće. Tako se primjerice energija vezanja dvaju sustava može relativno točno dobiti računanjem razlike energije cijelog sustava izračunatoj na nekoj ćeliji i sume energija pojedinih sustava koje su dobivene tako da se na istoj ćeliji izbriše jedan ili drugi sustav iz ulazne strukture.

S druge strane, usporedba veličina za sustave u dvije različite ćelije općenito će sadržavati nefizikalnu, sistematsku, grešku zbog nepotpunosti konačnog skupa ravnih valova. Ovo je posebno važno kod optimizacije ćelije jer se naprezanje prema izrazu (2.88) u praksi računa kao konačna razlika između energija u dvije ćelije podijeljenih s promjenom naprežanja. Zato će tako određeno naprezanje imati sistematsku pogrešku, koja se naziva Pullayjevo naprezanje [127]. Pullayjevo naprezanje općenito ograničava preciznost optimizirane strukture, no može se minimizirati korištenjem dovoljno velike baze.

Uočimo još da povećavanje ćelije prema definiciji baze recipročne rešetke (2.65) implicira povećanje broja ravnih valova za isti parametar  $E_c$ . Kada se promatraju neperiodički sustavi u kojima se očekuje značajnija preraspodjela naboja, a time i veliko pripadno dipolno pa čak i kvadrupolno električno polje, ćelija na kojoj se mora raditi da se izbjegne nefizikalna interakcija periodički ponovljenih slika mora biti jako velika, čime bi pripadna baza ravnih valova sadržavala ogroman broj članova. U tom slučaju se radi izvedivosti računa često parametar ćelije u neperiodičkom smjeru dovede do nekog razumno velikog broja koji ipak ne mora biti dovoljan da ove interakcije potpuno utrnu, a zatim se vanjskom potencijalu doda član koji djelomično korigira suvišnu dipolnu, odnosno kvadrupolnu interakciju.

Općenito, reprezentaciju KS sustava u bazi ravnih valova najbolje je koristiti za manje kristale koji su blizu slučaja slobodnih elektrona jer rezultira u maloj matrici sustava,

no može se primjeniti univerzalno pošto se radi o Fourierovom redu, koji se u principu može napraviti za sve funkcije definirane na konačnoj domeni s kojima se u fizikalnim problemima susrećemo.

### Razvoj u lokalnoj bazi

Lokalne baze općenito se konstruira ručno, tako da se svaki atom "opremi" skupom funkcija koje će najbolje opisivati KS valne funkcije u njegovoj blizini kada ga se stavi u različite kemijske sredine [111, 112]\*. Kutni dio funkcija lokalne baze uobičajeno su kugline funkcije [111], koje odgovaraju stanjima određene kutne količine gibanja u atomima. Zato se, kao i kod primjene poznate aproksimacije čvrste veze (TBA od eng. *Tight Binding Approximation*) [102], dobiveni koeficijenti razvoja delokaliziranih valnih funkcija donekle mogu interpretirati kao doprinosi atomskih orbitala molekulskima, odnosno kristalnim. Međutim, uglavnom se za dani par angularnog momenta i magnetskog broja uzima po nekoliko različitih radijalnih funkcija, odnosno baza će sadržavati više od jedne funkcije po elektronu jer se time dobiva točniji razvoj pravog stanja [111, 112] pa ovakva identifikacija nije egzaktna.

Ručno konstruirana baza naravno neće biti potpuna i ortogonalna pa se ovako dobivene lokalne baze mora pažljivo optimizirati [111, 112]. S jedne strane, mora se uzeti dovoljno funkcija baze po atomu koje se prostiru dovoljno daleko od atoma da se može dobiti zadovoljavajući opis KS valnih funkcija u različitim sustavima, posebno onih koje su delokalizirane i zato imaju nezanemarive iznose u prostoru između atoma. S druge strane, pošto valne funkcije za različite atome nisu okomite, KS jednadžba prevodi se u poopćeni problem svojstvenih vrijednosti. Kako funkcije baze koje se prostiru daleko od matičnog atoma imaju velik preklap s funkcijama baze drugih atoma, mora se voditi računa o tome da se ne prostiru previše jer će tada matrica preklopa funkcija baze imati velike elemente koji čine numeričku dijagonalizaciju nestabilnom [111, 112]. Ako se to dogodi, kaže se da je lokalna baza prezadana (u eng. literaturi *overcomplete*) [111, 112].

Glavna pogodnost korištenja razvoja funkcija u lokalnoj bazi je da i jako kvalitetne lokalne baze obično sadrže mali broj funkcija u odnosu na primjerice broj ravnih valova potrebnih za usporedivu točnost rezultata pa su matrice jednadžbe koje treba dijagonalizirati općenito malene i kad sustav ima mnogo atoma. Dodatno, pošto su sve funkcije baze

---

\*Za periodički sustav potpuna ortonormirana baza zapravo se može dobiti i egzaktno, tako da se se uoči da se Blochova stanja mogu razviti u Fourierov red  $\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} W_{\mathbf{R},n}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{R}\mathbf{k}}$  budući da su periodična s periodom recipročne rešetke. Budući da su Blochove funkcije delokalizirane duž kristala, prema poznatom svojstvu dualnosti Fourierovog transformata koeficijenti  $W_{\mathbf{R},n}(\mathbf{r})$  uglavnom su lokalizirani oko točaka Bravaisove rešetke  $\mathbf{R}$ . Ti koeficijenti onda su upravo tražena lokalna ortonormirana baza, te se nazivaju Wannierove funkcije. Međutim, budući da su Blochova stanja definirana do na fazu koja može ovisiti o kristalnom impulsu, Wannierove funkcije nisu definirane na jedinstven način pa je njihova konstrukcija relativno složena [112]. Također, očigledna mana Wannierovih funkcija je da ih se može dobiti tek nakon rješavanja problema, ali su jako korisne u analizi nekih svojstava [112].

centrirane na atomskim pozicijama i od njih relativno brzo trnu, rješenja KS jednadžbi su u principu neovisna o veličini prostora kojeg domena sadrži, čim je on dovoljno velik da obuhvati funkcije baze. Zato se ova metoda često koristi u opisu molekula, posebno u biokemiji, a s dobro konstruiranom bazom prikladna je i za druge sustave, posebno one periodične u jednoj ili dvije dimenzije.

Međutim, kod opisa konačnih sustava razvojem u lokalnoj bazi treba imati na umu da su lokalne baze općenito optimizirane prvenstveno da se izbjegne prezadanost baze. Osim što zbog toga često pati opis delokaliziranih funkcija pa time i primjerice metalnog vezanja, posebno je problematičan i opis repova valnih funkcija koji se protežu od sustava u vakuum. Dobar opis tih repova važan je za veličine kao što je primjerice izlazni rad neke površine. Općenit postupak koji se koristi za poboljšanje opisa repova je da se sustavu dodaju takozvani atomi-duhovi (eng. *ghost atoms*), odnosno dodatne funkcije lokalne baze sa središtem u točkama nedaleko, ali izvan, materijala, no bez dodavanja fizikalnog atoma, čime se djelomično nadoknadi prekratak doseg optimiziranih funkcija baze na fizikalnim atomima za opis repa valnih funkcija.

Za ovu tezu je relevantno da općenita manjkavost lokalnih baza u opisu repova valnih funkcija prema vakuumu dovodi i do suptilnog problema pri računanju energije vezanja, koja se posebno očituje pri opisu van der Waalsovih struktura [149]. Naime, optimalna udaljenost dva sustava vezana van der Waalsovom interakcijom uglavnom je takva da se elementi lokalne baze u njima preklapaju. Tada u principu lokalna baza na atomima jednog od njih, osim što opisuje valne funkcije tog sustava, poboljšava opis valnih funkcija na onom drugom, analogno atomima-duhovima koji se ciljano koriste za ovu namjenu, i obrnuto [149]. Tada razlika gustoća elektrona između izoliranog sustava, za kojeg se ne koriste atomi-duhovi, i vezanog sustava ima fizikalni doprinos zbog preraspodjele u vezanju, ali i nefizikalni zbog popravka opisa repova KS valnih funkcija zbog dodatnih funkcija baze [149]. Potonji nefizikalni doprinos očitat će se i u energiji pa će onda razlika energija ukupnog i odvojenih sustava, to jest energija vezanja, također sadržavati taj nefizikalni doprinos, ako se ne napravi odgovarajuća korekcija. Ovo se naziva pogreška zbog superpozicije baza (BSSE od eng. *Basis Set Superposition Error*) [149]. Općenito je pokazano da BSSE uzrokuje prevelike energije vezanja te recipročno premale udaljenosti vezanih sustava [149].

Najčešći način da se doskoči BSSE pri izračunu energija vezanja i udaljenosti je da se izolirani sustavi u relaksaciji ili jednostavnom izračunu energije također promatraju s atomima-duhovima postavljenima na položajima atoma onog drugog sustava [149]. Ovakva korekcija naziva se popravak pogreške zbog superpozicije protutežom (eng. *counterpoise correction*) [149]. Međutim, ovakva protuteža pomalo je naivna jer se za popravak valnih funkcija pojedinog sustava u kontaktu s drugim koriste samo prazne funkcije baze,

dok se korištenjem pravih atoma duhova otvara mogućnost korištenja svih elemenata baze susjednog sustava [149]. Zato postoje i složenije metode za korekciju BSSE [149], no one su izvan opsega ove teze.

Treba voditi računa i o tome da pri optimizaciji geometrije sustava reprezentacija u lokalnoj bazi uzrokuje sistematsku pogrešku [112]. Naime, ako lokalna baza nije potpuna, što u praksi nije, veličine prikazane u njoj ovisit će o položajima atoma kojima su elementi baze pridruženi. Između ostalog, tu nefizikalnu ovisnost imat će i gustoća elektrona. Tada će pri derivaciji energije po atomskim položajima da bi se dobila Feynman-Hellmanova sila (2.87) pojaviti dodatni nefizikalni član koji uključuje derivaciju gustoće elektrona po atomskim položajima, koji se naziva Pullayjeva sila [112]. U praksi će Pullayjeva sila dati granicu, veću ili manju ovisno o kvaliteti korištene lokalne baze, ispod koje nije moguće smanjiti silu na atome. Dodatno, pri optimizaciji ćelije pojavit će se i Pullayevo naprezanje, koje za razliku od istog problema kod baze ravnih valova, ovdje zbog načina konstrukcije baze nije jednostavno zaobići.

### Diskretizacija domene

Možda najjednostavnija zamisliva reprezentacija KS jednadžbe je ona u kojoj se domena na kojoj se jednadžba rješava premreži rešetkom točaka razmaknutih za  $h^*$  [112] pa se KS valne funkcije određuju samo u točkama te rešetke, a komponente Laplaciana u smjeru  $\hat{a}$  zamijene se diferencijskim oblikom:

$$\frac{\partial^2}{\partial a^2} f(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{f(\mathbf{r} + h\hat{a}) + f(\mathbf{r} - h\hat{a}) - 2f(\mathbf{r})}{h^2} \quad (2.93)$$

Smanjivanje  $h$  uvijek povećava preciznost izračunatih veličina jer diferencija (2.93) egzaktno konvergira u derivaciju u toj granici. U praksi, analogno optimizaciji parametra  $E_c$  koji određuje broj ravnih valova pri reprezentaciji u bazi ravnih valova, razmak između točaka optimizira se tako da točaka bude dovoljno malo za učinkovito računanje, ali dovoljno mnogo da se račun može smatrati dobro konvergiranim s obzirom na korak između točaka.

Prednost koje ova metoda reprezentacije KS jednadžbe ima nad reprezentacijom u bazi ravnih valova, i ali mnogim praktičnim implementacijama reprezentacije u lokalnim bazama, je da periodičnost sustava nije implicitno ugrađena u reprezentaciju funkcija pa se na rubove domene mogu stavljati i rubni uvjeti kao Dirichletovi ili Neumannovi. Zato je ova metoda prirodna za opisivanje konačnih sustava. Dodatno, numerička dijagonalizacija matrice KS sustava može se paralelizirati i po domeni, što omogućava ovoj metodi da s

---

\*Često je zapravo praktično uzeti korak koji varira duž osi tako da se u području gdje funkcije brže variraju uzme gušća mreža točaka, a u području gdje sporije variraju rjeđa radi boljeg iskorištenja memorije.

usporedivom točnošću bude znatno brža od metode ravnih valova za jako velike sustave.

Međutim, kod manjih sustava, a posebno onih homogenijih, razvoji u bazi ravnih valova ili lokalnoj bazi rezultiraju obično rezultiraju u mnogo manjim matricama od reprezentacije na diskretiziranoj domeni za sličnu preciznosti pa su time razvoji mnogo učinkovitiji nego diskretizacija za ovakve probleme. Diskretizacija domena stoga uglavnom nije prvi izbor, osim ako nije nužno koristiti neke druge njezine prednosti, kao slobodu u izboru rubnih uvjeta.

Budući da se sve veličine određuju na diskretnoj rešetci, pomicanje atoma u odnosu na tu rešetku rezultirat će u maloj promjeni određenih veličina, tim manjoj čim je gustoća točaka u rešetci veća. Zato će se računanjem sila pri optimizaciji strukture pojaviti Pullayjeve sile analogno reprezentaciji u lokalnoj bazi, koje ograničavaju preciznost optimizirane geometrije.

## 2.7.2 Rješavanje Kohn-Shamove jednadžbe

### Općeniti postupak rješavanja

KS jednadžba rješava se iterativno, kao što je opisano ispod jednadžbe (2.31) ili (2.53). Matrica KS operatora u prvoj iteraciji uobičajeno se konstruira korištenjem superpozicije elektronskih gustoća izoliranih atoma koji tvore sustavu. Zatim se u svakoj iteraciji KS valne funkcije i energije dobivaju dijagonalizacijom matrične KS jednadžbe. Pošto se općenito očekuje da matrica KS sustava sadrži velik broj elemenata, ona se ne dijagonalizira u potpunosti nego se koriste specijalizirani algoritmi, kao što je Davidsonov [5], koji traže samo zadani broj najnižih svojstvenih vrijednosti i svojstvenih vektora. Minimalan broj svojstvenih vrijednosti koje se mora odrediti u principu je jednak broju elektrona u sustavu, odnosno u ćeliji ako se promatra periodički sustav. Nakon svake iteracije gustoća elektrona računa se iz novodobivenih KS stanja prema (2.45) te se provjerava je li postignut uvjet samosuglasnosti, to jest gleda se je li odstupanje gustoće u ovom koraku od gustoće u prošlom koraku ispod zadane granice. Ako nije, rješava se slijedeća iteracija KS jednadžbe sve dok se ne postigne samosuglasnosti.

Radi postizanja bolje konvergencije iterativnog postupka, KS operator u svakoj novoj iteraciji ne konstruira se isključivo iz gustoće u zadnjoj iteraciji, nego njenom linearnom kombinacijom s gustoćama dobivenima u nekoliko ranijih, što se naziva se miješanje gustoća (eng. *density mixing*) [112]. Parametri miješanja, odnosno koeficijenti s kojima gustoće iz prethodnih koraka ulaze u linearnu kombinaciju te njihov broj, moraju se pažljivo odrediti da se postigne (učinkovita) konvergencija iterativnog postupka.

## Implementacija za periodičke sustave

Navedimo sada neke specifičnosti rješavanja KS jednadžbe za periodičke sustave. Za periodičke sustave KS jednadžba u svakoj iteraciji bit će Schrödingerova jednadžba za periodički potencijal u kojoj će potencijal  $V(\mathbf{r})$  biti dan izrazom (2.52), koji se upotrebom Blochovog teorema može svesti na oblik (2.75) [112]. Glavna motivacija za korištenje Blochovog teorema je da se jednadžbe (2.75) za različite kristalne impulse može rješavati neovisno jednu o drugoj, što se na HPC sustavima može učinkovito paralelizirati.

Naravno, budući da je kristalni impuls realni parametar, KS jednadžbu se u praksi može rješavati samo na reprezentativnom uzorku kristalnih impulsa, čiji se elementi u ovom kontekstu zovu  $k$  točke. Najpopularniji način za konstrukciju pravilnog skupa  $k$  točaka predstavili su H. J. Monkhorst i J. D. Pack, a koji se po njima naziva Monkhorst-Packova (MP) mreža [150]. MP  $k$  točke zadane su linearnom kombinacijom primitivnih vektora recipročne rešetke  $\mathbf{b}$  (2.65) oblika:

$$\mathbf{k}_{n_{1,2,3}}^{MP} = \sum_{j=1}^3 \frac{n_j - N_j - 1}{2N_j} \mathbf{b}_j, \quad |n_{1,2,3}| \leq N_{1,2,3} \quad (2.94)$$

gdje je  $N_j$  broj  $k$  točaka duž stranice I. BZ u smjeru vektora  $\mathbf{b}_j$ . Dodatno, budući da će KS valne funkcije biti jedinstvene samo na ireducibilnoj Brillouinovoj zoni kristala, prema raspravi u odjeljku 2.4.1, u praksi se najčešće račun izvodi samo na  $k$  točkama u njoj, čime se račun može skratiti nekoliko puta u odnosu na onaj na punoj MP mreži.

Djelomična dijagonalizacija KS matrice za periodički sustav onda rezultira u zadanom broju najnižih vrpca  $N_B$  na uzorku  $k$  točaka. Gustoća elektrona (2.45) u egzaktnom slučaju je integral po I. BZ i suma po vrpcama, no u praksi se on svodi na sumu po MP mreži te po vrpcama do  $N_B$ :

$$\begin{aligned} n_{\text{periodički}}(\mathbf{r}) &= \frac{\Omega_{\text{ćelija}}}{2\pi} \sum_{n=1}^{N_B} \int_{\mathbf{k} \in \text{I. BZ}} |\psi_{\mathbf{k},n}|^2 f(E_{\mathbf{k},n}) d\mathbf{k} \\ &\rightarrow \frac{\Omega_{\text{ćelija}}}{2\pi} \sum_{n=1}^{N_B} \sum_{\mathbf{k} \in \text{MP}} |\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})|^2 f(E_{\mathbf{k},n}) \Delta k_1 \Delta k_2 \Delta k_3 \end{aligned} \quad (2.95)$$

Tu MP označava Monkhorst-Packovu mrežu,  $\Delta k_i$  razmak između dvije  $k$  točke u smjeru  $i$ , a  $f(E_{\mathbf{k},n})$  je Fermi-Diracova raspodjela.

Dodatna komplikacija je da je, pošto se radi na  $T = 0$  K, Fermi-Diracova raspodjela stepenica koja na Fermijevom nivou prelazi iz jedan u nula. Naime, kod metala Fermijev nivo sječe vrpcu [102] pa da bi diskretna suma na koju se svodi integral u (2.95) dobro odgovarala tom integralu u izračunu za metale I. BZ mora biti premrežena iznimno gustom mrežom  $k$  točaka da bi se taj presjek dobro odredio. U praksi bi to bi znatno produljilo bilo



kakav račun na metalima pa se stoga koriste zaobilazne metode. Jedna od takvih metoda je da se Fermi-Diracova funkcija u sumi zamijeni nekom kontinuiranom funkcijom, što se naziva razmazivanje zaposjednuća elektronskih stanja. Idealno je da ta funkcija bude što bliža stepenici, što ublažava utjecaj nefizikalnih zaposjednuća viših stanja na rezultate.

Najjednostavnija funkcija kojom se zaposjednuća elektronskih stanja mogu razmazati zapravo je Fermi-Diracova raspodjela na nekoj konačnoj temperaturi, čiji se energetskekvivalent  $1/\beta$  onda navodi pri prezentaciji rezultata. Međutim, nedostatak Fermi-Diracove raspodjele je da jako sporo opada prema visokim energijama što vodi na veliko zaposjednuće praznih stanja, što dovodi do znatne pogreške u rezultatima. Zato su konstruirane mnoge druge metode razmazivanja koje bi brže trnule prema višim energijama. Jedan od popularnijih je Methfessel-Paxtonovo razmazivanje u kojem se Fermi-Diracova raspodjela razvije u red Hermiteovih polinoma koji se odsječe na nekom redu, koji se naziva redom Methfessel-Paxtonovog razmazivanja [151]. Iako Methfessel-Paxtonovo razmazivanje već u prvom redu brže trne od Fermi-Diracovog, ono zbog oscilacija Hermiteovih polinoma općenito vodi na negativna zaposjednuća stanja sve dok svi redovi nisu prisutni, što je fizikalno upitno. Drugi popularni način razmazivanja je zamjena Fermi-Diracove raspodjele Gaussijanom zadane širine [152], koja se navodi pri prezentaciji rezultata. Ovisno o širini, Gaussijan isto može sporo trnuti, no ipak brže od Fermi-Diracove raspodjele te je striktno pozitivan, što je fizikalno plauzibilnije od Methfessel-Paxtonove metode. Nešto kompliciraniji oblik razmazivanja konstruirali su Marzari i Vanderbilt [153], no on svejedno ima samo jedan parametar koji određuje njegovu širinu, a pritom rezultira u brzom trnuću sa striktno pozitivnim zaposjednućima.

Alternativna metoda je tetraedarska interpolacija, kojom se dobivaju vrijednosti KS valnih funkcija u danoj točki prostora za  $k$  točke u kojima KS jednadžba nije riješena. Najpopularnija metoda tetraedarske interpolacije je Blöchlova [154].

Da bi razmazivanje moglo biti što manje, odnosno točnost interpolacije što veća, potrebno je koristiti što veći broj  $k$  točaka. Dovoljan broj  $k$  točaka u MP mreži za dani račun je onaj za kojeg se vrijednosti izračunate iz gustoće elektrona dobivene sumom 2.95, kao što je energija sustava, zadovoljavajuće malo mijenjaju pri dodatnom povećanju broja točaka. Ovakvo ispitivanje konvergencije broja  $k$  točaka u principu bi se trebalo raditi za svaki sustav jer ovisi o obliku vrpce.

### **2.7.3 Upotreba superćelija u računalnom modeliranju adsorpcije na površinama**

Kada računalno modeliramo bilo koji sustav, moramo uzeti neki konačni volumen za kojega ćemo rješavati jednadžbe. U slučaju da promatramo rekonstruiranu površinu, ili

pak adsorpciju atoma, molekula ili 2D materijala na nekoj površini bavimo se superstrukturama u kojima postoje dvije periodične strukture, svaka opisana svojom mrežom. U tom slučaju uobičajeni postupak koji se koristi za konstrukciju domene za računalno rješavanje je traženje mreže koja će obuhvatiti periodičnost obje strukture, a koja se naziva superćelija, u analogiji s 3D slučajem.

U stvarnosti su mreže površine i adsorbiranog sustava općenito nesumjerljive, pogotovo pri adsorpciji jako međudjelujućih atoma ili molekula te posebno 2D materijala. Zato se superćelija koja prati periodičnost oba sustava ne može naći egzaktno, nego se konstruira aproksimativno. Za to postoji nekoliko predloženih algoritama, a ideju možemo ilustrirati na jednostavnom primjeru jednog takvog algoritma [155]. Neka su dani vektori mreže  $\mathbf{a}_1$  i  $\mathbf{a}_2$  sustava A te  $\mathbf{b}_1$  i  $\mathbf{b}_2$  sustava B. Krećući iz istog ishodišta, možemo iscrtati mreže koje razapinju ti vektori [155]:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_{n_1, n_2} &= n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2, \quad n_{1,2} \in \mathbb{Z} \\ \mathbf{B}_{m_1, m_2} &= m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2, \quad m_{1,2} \in \mathbb{Z}\end{aligned}\tag{2.96}$$

Zatim se nađu parovi točaka  $\mathbf{A}_{n_1, n_2}$  i  $\mathbf{B}_{m_1, m_2}$  tih mreža čija je međusobna udaljenost u odnosu na njihovu udaljenost od ishodišta manja od nekog zadanog broja  $\epsilon$  [155]. Vektori od ishodišta prema tim točkama su onda kandidati za vektore baze aproksimativne superćelije [155]. Izborom bilo kojeg para ovih parova imamo dvije jedinične ćelije koje se razlikuju do na zadano malu deformaciju. Jedna ili obje nađene jedinične ćelije onda se deformiraju da točno odgovaraju jedna drugoj, čime se dobiva jedan kandidat za traženu superćeliju [155]. Koja od ćelija će se deformirati, odnosno koliko u slučaju da se deformiraju obje, ovisi o procjeni kakva deformacija će imati najmanje utjecaja na fizikalna svojstva sustava. Ovim postupkom možemo konstruirati mnogo kandidata za traženu superćeliju sa raznim deformacijama u odnosu na početne te različitim brojevima atoma. Iz definicije kriterija  $\epsilon$  odmah slijedi da je deformacija to manja što je broj atoma veći. U praksi treba izabrati između točnosti (manja deformacija) i performansi (manje atoma).

Uočimo da ako promatramo fizisorpciju 2D materijala na površini možemo očekivati da sustav ima veliku slobodu izbora međusobne rotacije mreža 2D materijala i površine. Ako nemamo dostupne eksperimentalne podatke o strukturi, potrebno je analizirati i taj stupanj slobode. Gore izloženi algoritam se onda proširi tako da se isti postupak radi za različite rotacije mreža.

Alternativno, predložen je algoritam [156] koji prvo konstruira sve superćelije danih mreža, a onda ih rotira tako da se dva vektora poklope. Nakon toga izračuna se deformacija jedne ćelije u odnosu na drugu, te se, ako je dovoljno malena za dvije izabrane superćelije, one mogu prilagoditi jedna drugoj na način opisan gore [156]. Ovo je nešto

brži algoritam jer se jednostavno može izvoditi od manjih superćelija prema većima.

# Poglavlje 3

## Baza podataka heterostruktura sastavljenih od dva sloja 2D kristala

### 3.1 Uvod

Konstrukcija van der Waalsovih heterostruktura nudi veliku fleksibilnost u izboru sastavnih dijelova konačnih struktura. U takvim konstrukcijama su naravno 2D kristali od posebnog interesa budući da se radi o kovalentno ili metalno vezanim kristalima koji mogu, ako im to njihova elektronska struktura dopušta, voditi struju ili imati dugodosežna uređenja elektronske faze. Konstrukcijom van der Waalsove heterostrukture općenito se perturbira elektronska struktura vezanih sustava, što kod 2D kristala obuhvaća efekte od dopiranja slojeva [59, 85] do induciranja uređenja elektronskog plina [69, 78]. Dakle, s jedne strane konstrukcijom van der Waalsovih heterostruktura baziranih na 2D kristalima možemo u principu kombinirati dobra elektronička i mehanička svojstva nekoliko takvih kristala kakvi jesu [73–77] ili pak uvesti veće ili manje promjene u njihovoj elektronskoj strukturi, sve po mjeri neke potrebe [71, 72]. Ovi zaključci dobiveni su induktivno iz rezultata dostupnih na pojedinim van der Waalsovima heterostrukturama, no do sada nije napravljeno sistematično proučavanje elektronske strukture neke klase van der Waalsovih heterostruktura, na temelju kojeg bi se mogla donositi predviđanja.

U ovom poglavlju ćemo predstavljamo rezultate računa visoke propusnosti na razini teorije funkcionala gustoće vezane za sve razumno velike heterostrukture sastavljene od po dva sloja izabranih sintetiziranih 2D materijala, u kojima ne postoji uređenje elektronske faze. Tako dobivene optimalne geometrijske strukture, energije sustava, gustoće stanja i kemijski potencijali, bit će organizirani u bazu podataka za koju se planira objaviti u budućnosti.

Dobivene veličine analizirat ćemo tako da detaljnije karakteriziramo vezanje ispitivanih 2D kristala. Naime, spajanjem dva proizvoljna 2D kristala ne moramo dobiti van der

Waalsovu heterostrukturu, nego može doći do kemijskog vezanja. Najgrublji indikatori vezanja bit će udaljenosti vezanih sustava  $E_b$  i energije vezanja  $d$  [122]. Udaljenost kristala definiramo kao razliku srednjih vrijednosti  $z$  položaja atoma u kontaktnim slojevima 2D kristala koji čine heterostrukturu, odnosno slojevima najbližim onom drugom 2D kristalu. Radi usporedivosti različitih sustava, energija vezanja normira se na broj atoma u kontaktnom sloju kao

$$E_b = \frac{E_{A|B} - E_A N_A - E_B N_B}{N_A n_A + N_B n_B}, \quad (3.1)$$

gdje su  $E_{A|B}$  energija ćelije heterostruktura,  $E_{A,B}$  energije ćelija samostalnih kristala koje tvore heterostrukturu,  $N_{A,B}$  broj ponavljanja primitivnih ćelija samostalnih 2D kristala u superćeliji, a  $n_{A,B}$  broj atoma u kontaktnom sloju u primitivnoj ćeliji 2D kristala.

Finiji pokazatelj vrste vezanja je promjena u elektronskoj strukturi pojedinih 2D kristala u vezanju. Radi učinkovitosti analize ispitivat ćemo kako se dobro slažu pomak u kemijskom potencijalu i pomak gustoće stanja u energiji mjerenoj od vakuuma pri formaciji heterostruktura. Naime, kako se fizisorpcijom u najgrubljoj aproksimaciji vrpce samo uniformno pomiču [59, 85], dok se kemisorpcijom blizu Fermijevog nivoa znatno mijenjaju [59], usporedbom tih veličina možemo zaključiti da je heterostruktura van der Waalsova ako su pomaci otprilike jednaki, a kemijski kompleks ako se drastično razlikuju.

Međutim, do odstupanja od idealizirane slike promjene elektronske strukture, ali i samog van der Waalsovog vezanja ne dovode samo fizikalne pojave. Naime, ćelije 2D kristala koji se vežu u heterostrukturu su općenito nesumjerljive pa je takve sustave nemoguće opisati imajući u vidu konačne mogućnosti računala. Zato je, naravno, u svim računima potrebno fiktivno deformirati sustave da bi se konstruirala zajednička ćelija koja se može tretirati računalno. No, 2D kristali općenito su poznati kao čvrste strukture duž svoje ravnine, što znači da se mora očekivati da se u nekim slučajevima fiktivnom deformacijom značajno, a nefizikalno, mijenja njihova elektronska struktura. Kako je nefizikalna deformacija prilikom prilagodbe ćelija neizbježna u svim ovakvim računima, općenito je važno proučiti i koliko su ovakvi nefizikalni doprinosi značajni, i kako ih se može popraviti, za dobivene rezultate.

Analizom ćemo pokazati da su ispitane heterostrukturu van der Waalsove. Međutim, također će se pokazati da deformacija ima značajan utjecaj na sve veličine te da o njoj treba voditi posebnu brigu prilikom svih budućih izračuna.

## 3.2 Tehnički detalji izračuna

Početne strukture izabranih nemagnetskih 2D materijala preuzete su iz baze podataka "Computational 2D Materials Database" (hrv. "Računalna baza podataka o 2D materijalima") [14]. Kao što njezin naziv sugerira, radi se o bazi dobivenoj masivnim paralelnim

izračunom koja sadrži podatke o velikom broju kako sintetiziranih tako nesintetiziranih 2D materijala. Iz nje je izabran 21 materijal, po kriteriju da je sintetiziran i da nema uređenje elektronske faze, a ovdje navodimo popis izabranih materijala uz referencu na članak u kojem je opisano njihovo dobivanje: grafen [26], hBN [34], fosforen [37], Ga<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> [35], HfS<sub>2</sub> [40] MoS<sub>2</sub> [38], MoSe<sub>2</sub> [43], MoTe<sub>2</sub> [44], NbSe<sub>2</sub> [45], PtS<sub>2</sub> [64], PtSe<sub>2</sub> [46], TaS<sub>2</sub> [47], TaSe<sub>2</sub> [48], TiS<sub>2</sub> [39], VS<sub>2</sub> [41], VSe<sub>2</sub> [49], WS<sub>2</sub> [50], WSe<sub>2</sub> [43], WTe<sub>2</sub> [157], ZrS<sub>2</sub> [51], ZrSe<sub>2</sub> [51]. Preuzete ćelije i položaji atoma pri konstrukciji te baze optimizirane su korištenjem PBE modela izmjene i korelacija [14], dok se ostali detalji o postupku dobivanja strukture i kriterijima optimizacije mogu naći u originalnoj publikaciji [14].

Prilagodba ćelija svih 441 mogućih parova napravljena je koristeći algoritam implementiran u paketu Virtual NanoLab [156]. Prilikom prilagodbe najveća moguća deformacija stranice ćelije postavljena je na  $\pm 3$  %. Deformirana je uvijek samo jedna od ćelija koja je prosljeđena algoritmu, ona "gornja", tako da je u dvama heterostrukturama koje se razlikuju do na zamjenu slojeva deformiran drugačiji sloj. Ovime se postiže da je samo jedan od 2D kristala pod nefizikalnim tlakom zbog prilagodbe ćelija te se onda samo njegova struktura mora popravljati. Nakon prilagodbe ćelija odbačene su sve heterostrukture s više od 50 atoma u jediničnoj ćeliji radi skraćivanja vremena potrebnog za ukupni račun visoke propusnosti. To ostavlja 295 struktura za koje su izračunata svojstva. U početnim konfiguracijama struktura udaljenost dva sloja uvijek je bila 3 Å te su u ravnini paralelnoj sa slojevima heterostrukture ("x - y" ravnina) pomaknute za mali iznos tako da se prilikom relaksacije spriječi ostanak struktura u možebitnom lokalnom minimumu ili maksimumu u kojem se nekoliko atoma nalazi jedan na drugom. Svaka ćelija prije optimizacije sadržavala je 20 Å vakuuma u smjeru okomitom na slojeve heterostrukture ("z").

Računi u teoriji funkcionala gustoće napravljeni su implementacijom u paketu QuantumATK [147, 148]. Taj kod koristi posebno konstruiranu lokalnu bazu za reprezentaciju Kohn-Shamovih jednadžbi [148]. U svim računima korišten je PBE model izmjene i korelacija sa Grimmeovom D3 korekcijom za van der Waalsov u interakciju, koja nije uključivala doprinose interakcije triju tijela. Kao model potencijala jezgre i čvrsto vezanih elektrona iskorišteni su PseudoDojo PBE pseudopotencijali koji čuvaju normu [158]. KS sustav u ovom kodu nužno ima periodične rubne uvijete, no u njemu nije implementirana dipolna korekcija, nego se kulonska energija računa odvojeno, u hibridnoj reprezentaciji u kojoj se u z smjeru koristi metoda konačnih razlika s nametnutom kombinacijom Dirichletovih i von Neumannovih rubnih uvjeta, a u x - y ravnini razvoj u Fourierov red. Time se uklanja efekt periodičnosti polja, što je posebno važno za heterostrukture u kojima dolazi do prijenosa naboja između slojeva te za određivanje kemijskog potencijala sustava u odnosu na vakuum, odnosno, u kontekstu metala, izlaznog rada.

Za svaku od struktura relaksacija atomskih položaja zaustavljena je kada je sila na sve atome pala ispod  $0.03 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Prilikom samokonzistentnih računa koji su potrebni za relaksaciju I. BZ bila je premrežena Monkhorst-Packovom (MP) mrežom sa središtem u  $\Gamma$  točki gustoće  $21.7$  točaka po  $\text{\AA}^{-3}$ , dok su zaposjednuća elektronskih stanja bila razmazana Marzari-Vanderbildtovom funkcijom širine  $100 \text{ meV}$ .

Nakon relaksacije na svakoj strukturi napravljen je samokonzistentni izračun prilikom kojeg je I. BZ bila premrežena MP mrežom sa središtem u  $\Gamma$  točki gustoće  $36$  točaka po  $\text{\AA}^{-3}$ . Tim računom dobivene su precizne vrijednosti energije strukture, kemijskog potencijala s obzirom na energiju vakuuma te gustoće stanja projicirane na jedan, odnosno drugi sloj heterostrukture. Gustoće stanja izračunate su koristeći i Gaussovo širenje delta funkcije širine  $100 \text{ meV}$  i metodu tetraedarske interpolacije [154].

Ilustracije radi, ovi računi bili su napravljeni sa i bez protutežne korekcije na pogrešku zbog preklapanja elemenata baze na dva različita atoma (BSSE).

U svrhu analize nefizikalnih doprinosa za svaki od izabranih 2D kristala izračunati su kemijski potencijali referencirani od vakuuma te tenzori naprezanja pri uniformnim deformacijama površine u  $x - y$  ravnini od  $0 \%$ ,  $\pm 1 \%$ ,  $\pm 2 \%$  i  $\pm 3 \%$  u odnosu na površinu u  $x - y$  ravnini dobivenu optimizacijom PBE funkcionalom. Pri svakom od ovih računa napravljena je prvo relaksacija atomskih položaja, a tražene veličine zatim su dobivene samokonzistentnim računom na gušćoj MP mreži, s potpuno istim parametrima i uvjetima s kojima su provedeni računi za optimalne slojeve.

## 3.3 Rezultati i diskusija

### 3.3.1 Dostupnost dobivenih podataka

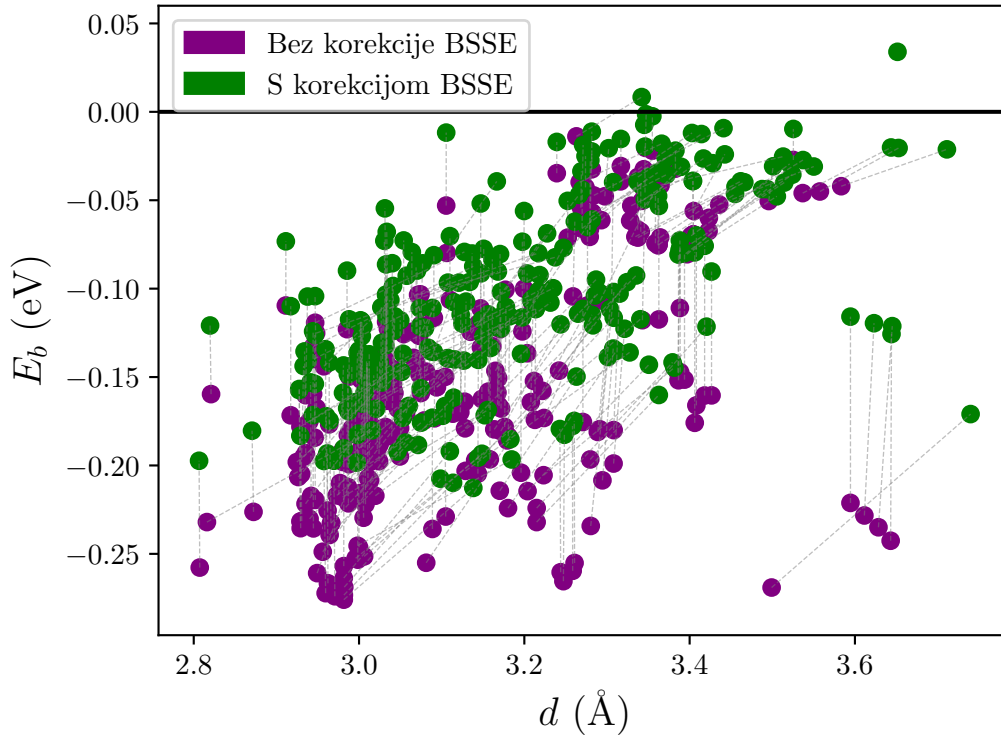
Sve izračunate relaksirane strukture, totalne energije, kemijski potencijali referencirani od vakuuma, odnosno izlazni radovi u kontekstu metala, te gustoće stanja, kao i njihove projekcije na pojedine slojeve heterostruktura bit će javno dostupne.

U nastavku ćemo analizirati veličine izvedene iz dobivenih rezultata, kao što su energija vezanja ili udaljenost slojeva definirani u uvodu, da bismo dobili jasniju sliku o vezanju ovakvih heterostruktura, ali i da bismo procijenili pouzdanost izračuna.

### 3.3.2 Relacija energije vezanja i udaljenosti slojeva

#### Diskusija numeričke pogreške

Promotrimo prvo vezanje slojeva kroz energije vezanja po kontaktnom atomu i udaljenosti slojeva. Slika 3.1 prikazuje njihovu relaciju, sa i bez korekcije na nepotpunost baze. Vidimo da uvođenje korekcije može znatno smanjiti energiju vezanja, što je skladu



**Slika 3.1:** Usporedba relacije energije vezanja o udaljenosti vezanih slojeva (definicije u tekstu) za slučaj sa i bez primijenjene korekcije BSSE. Isprekidane sive linije povezuju parove rezultata prije i poslije primjene korekcije.

s poznatim činjenicama o utjecaju BSSE na energije vezanja, ali i promijeniti udaljenosti vezanih sustava. Iz ovoga zaključujemo da je besmisleno računati bez korekcije pogreške superpozicije baza te se stoga dalje ograničavamo samo na takve izračune.

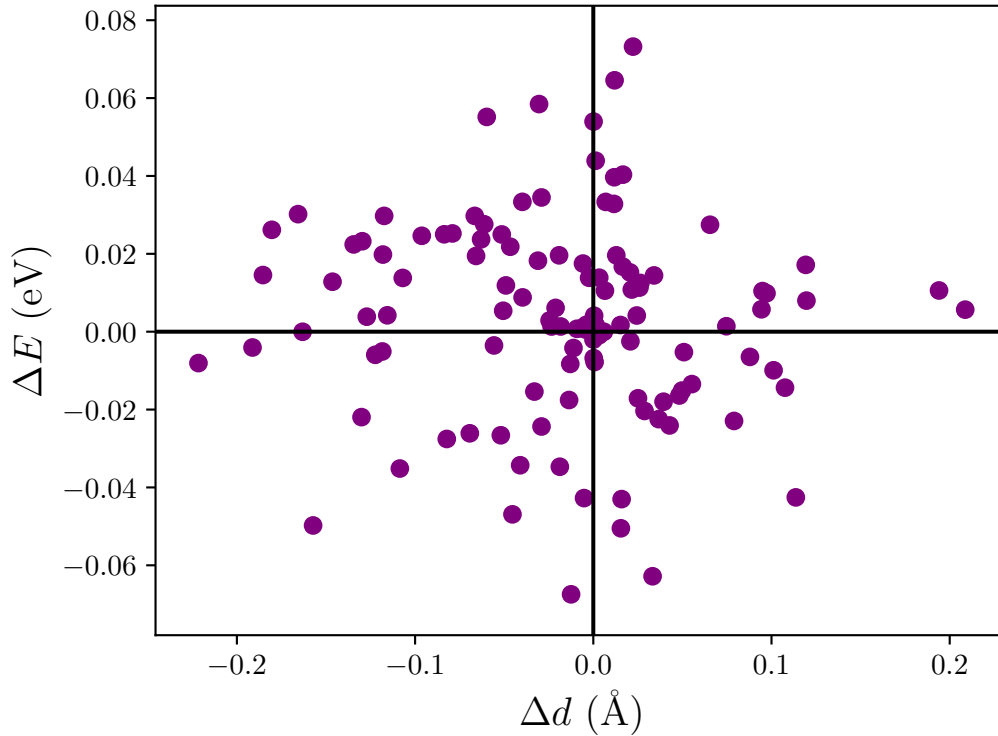
Dalje vidimo da su neki sustavi nevezani. Pokušajmo sada procijeniti radi li se o pogrešci zbog nefizikalne deformacije jednog od slojeva pri konstrukciji ulazne strukture za numerički izračun, odnosno koliko je općenito značajan taj doprinos. Okvirni značaj nefizikalnog doprinosa ocjenjujemo razlikom energija vezanja te udaljenosti slojeva parova recipročnih heterostruktura, odnosno onih u kojima su dva sloja zamijene mjesta, odnosno:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_b^{A|B} - E_b^{B|A} \\ \Delta d &= d^{A|B} - d^{B|A}\end{aligned}$$

Očekivanje je da i  $\Delta d$  i  $\Delta E$  približno iščezavaju ako nefizikalni dio nije bitan i ako su strukture jednake. Preglednosti radi, na slici 3.2 prikazana je relacija  $\Delta E$  i  $\Delta d$ . Iz ove slike očito je da odstupanja u jednoj ili obje veličine mogu biti znatna te da nema pretjerane korelacije između njihovih predznaka.

Detaljnijim ispitivanjem vidi se da one recipročne heterostrukture za koje je  $\Delta d$  značajno različit od 0 u stvari imaju drugačije optimalne geometrijske strukture zbog pomaka





**Slika 3.2:** Relacija razlike energije vezanja o razlici ravnotežnih udaljenosti slojeva recipročnih heterostruktura.

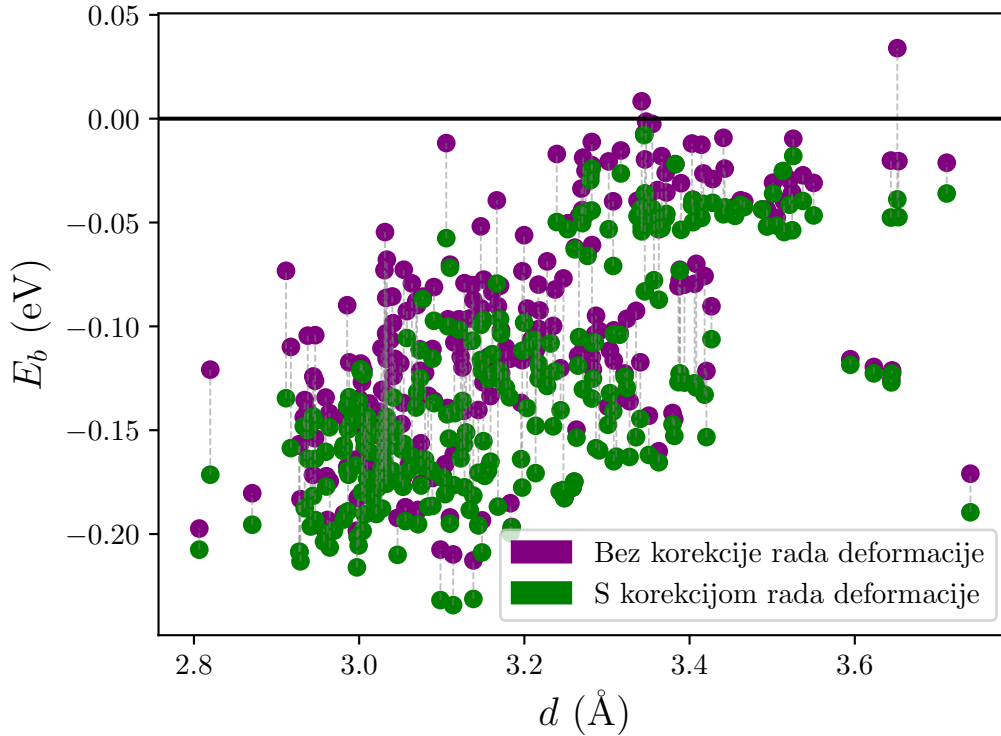
koji je napravljen pri konstrukciji početnih heterostruktura. Međutim, mnogo sustava ima malu razliku u udaljenostima, geometrijski ekvivalentne strukture, ali veliku razliku u energijama. To govori da je i nefizikalni energije dio značajan i da je ovisan o građi 2D kristala koji se deformira.

Za analizu i mogući popravak nefizikalnog doprinosa energiji vezanja formalno ćemo ga podijeliti na dva dijela: povećanje elastične energije deformiranog 2D kristala te promjenu interakcije između vezanih 2D kristala zbog deformacije jednog od njih.

Jednostavnu procjenu nefizikalnog povećanja u elastičnoj energiji dobivamo određivanjem rada  $W_{def}$  kojeg treba izvršiti da se volumen ćelije deformiranog sloja poveća, odnosno smanji, u odnosu na volumen nedeformirane ćelije  $\Omega_0$  na vrijednost koja odgovara onoj za konstrukciju superćelije. Zato se računa ovisnost energije izoliranih 2D kristala o relativnoj promjeni  $\epsilon$  volumena ćelija  $\Omega$  u odnosu na optimalni volumen  $\Omega_0$

$$\epsilon = \frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0}, \quad (3.2)$$

za uniformne deformacije njihovih ćelija u  $x - y$  ravnini. Grafičkim prikazom te ovisnosti vidi se konveksna funkcija koja bi se u mogla aproksimirati parabolom. Stoga pretpostavljamo jednostavnu jednadžbu stanja Hookeovog oblika (2.90) pa je energija deformiranog



**Slika 3.3:** Odnos energija vezanja i udaljenosti prije i nakon dodatka korekcije mehaničkog rada pri deformaciji ćelije. Isprekidane sive linije povezuju rezultate za iste sustave.

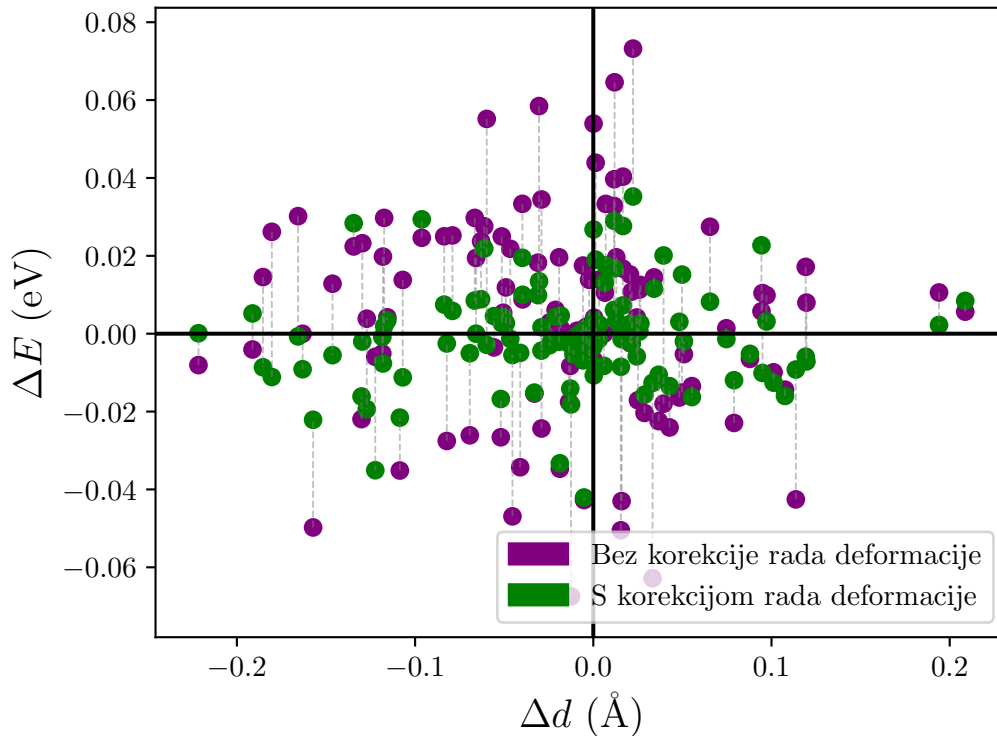
sustava jednaka

$$E(\epsilon) = a\epsilon^2 + b\epsilon + c \quad (3.3)$$

u kojoj su  $a$ ,  $b$  i  $c$  nepoznati parametri specifični za pojedini kristal koje dobivamo prilagodбом izraza (3.3) na dobivene ovisnosti.

Rad pri deformaciji ćelije onda je jednak  $W_{def} = E(\epsilon) - E(0)$ . Ovaj rad možemo dodati energiji pojedine ćelije u (3.1) u nadi da ćemo time uglavnom poništiti nefizikalni doprinos energije deformacije energiji heterostrukture i time popraviti odnos energija vezanja za recipročne heterostrukture. Na slici 3.3 prikazana je usporedba ovisnosti energije vezanja o udaljenosti slojeva sa i bez uključene korekcije zbog nefizikalne deformacije. Vidi se da korekcija doprinosa deformacije uglavnom smanjuje  $\Delta E$ , što i očekujemo. Međutim, za neke sustave odstupanje je povećano. Detaljnijim ispitivanjem uočeno je da se radi o situaciji u kojoj je pri prilagođavanju ćelija izabrana jedinična ćelija koja je zarotirana u odnosu na primitivnu ili je deformirani 2D kristal fosforen, koji ima kvadratnu ćeliju, ne heksagonalnu kao drugi. Zato se ovi sustavi pri deformaciji u prilagođavanju ne deformiraju jednako duž osi za koje im je tenzor elastičnosti dijagonalan. Stoga je tu jednostavna pretpostavka o uniformnoj deformaciji pogrešna te je u budućnosti potrebno konstruirati točniji model energije deformacije koji uzima u obzir neuniformnu deformaciju.

Naravno, treba uzeti u obzir i dio nefizikalnog doprinosa energiji vezanja zbog pro-



**Slika 3.4:** Odnos razlika energija vezanja i udaljenosti 2D kristala za recipročne heterostrukture prije i poslije dodatka korekcije mehaničkog rada pri deformaciji ćelije.

mjene interakcije između 2D kristala u odnosu na situaciju bez deformacije. Energiju kratkodosežne interakcije između dva 2D kristala možemo kvantitativno karakterizirati tako od energije heterostrukture oduzmemo energiju nedeformiranih pojedinačnih slojeva, energiju deformacije te energiju van der Waalsove interakcije. Ako ovaj postupak napravimo za sve heterostrukture koje imaju istu vrstu 2D kristala pa normaliziramo te energije na broj atoma u kontaktnom sloju, možemo vidjeti kakav je odnos elastične energije, kratkodosežnog dijela i van der Waalsove energije za različite deformacije.

Ovakvom analizom za nekoliko izabranih 2D kristala pokazuje se da energija kratkodosežne interakcije općenito nema pretjerano pravilnu ovisnost o deformaciji te da je manja, ali usporediva s elastičnom energijom. To je potpuno očekivano jer ona znatno ovisi o koordinaciji, ali i kemijskoj vrsti atoma u kontaktnim slojevima. Također, za razliku od elastične energije, koja je uvijek pozitivna, energija kratkodosežne interakcije može biti i pozitivna i negativna. Ako je ona negativna, u heterostrukturi postoji i doprinos kemijskog vezanja, dok je, u slučaju da je pozitivna, odbojni dio izmjena i korelacije dominantan.

Zato se zaključuje da ona ovisi o oba sloja te nije moguće napraviti jednostavan model njezine ovisnosti o deformaciji. Stoga ovu pogrešku nije moguće jednostavno popraviti pa je općeniti zaključak da je iznimno važno u što većoj mjeri izbjegavati deformaciju slojeva

pri konstrukciji heterostruktura.

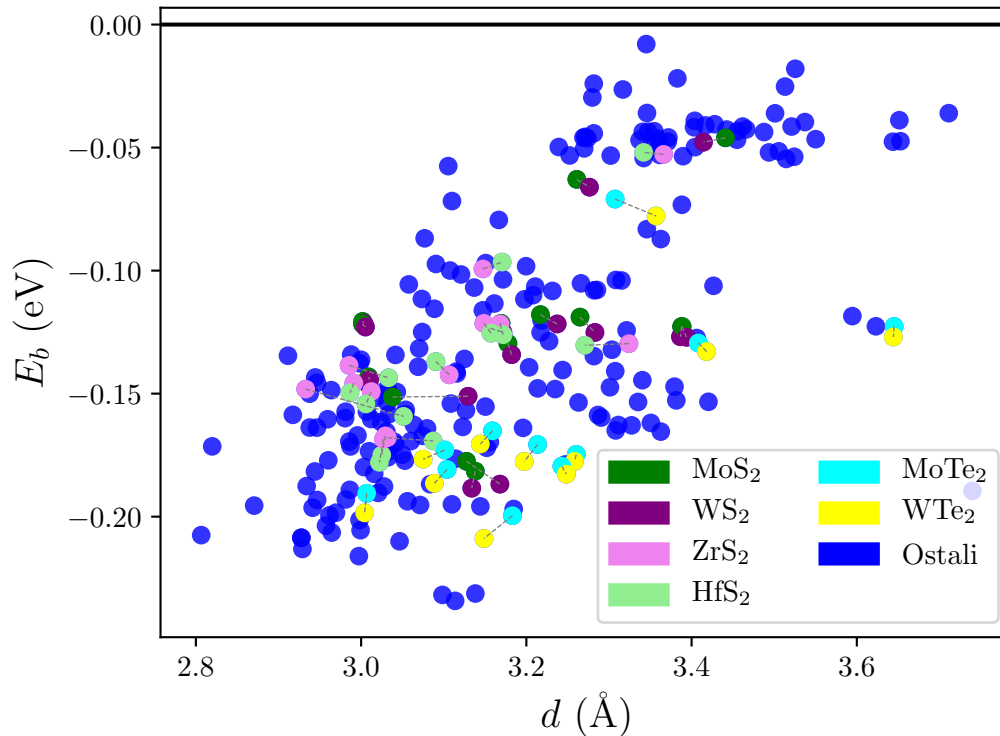
### Općenitiji zaključci iz izračunatih veličina

Unatoč tome što je dio nefizikalnog doprinosa teško popraviti, možemo na zadovoljavajuć način kategorizirati dobivene heterostrukture. Promjena u kratkodosežnoj interakciji može biti reda van der Waalove energije, no uvijek je iznosom manja, posebno ako je negativna. Tada možemo zaključiti da je van der Waalova interakcija glavni doprinos vezanja promatranih heterostruktura.

Odnos energije vezanja i udaljenosti slojeva nije pravilan, no pokazuje da postoji korelacija između njih - jače vezani 2D kristali su bliže. Također, energije vezanja manje su od 200 meV po atomu u kontaktnom sloju, a udaljenosti su uglavnom veće od 3 Å, što dodatno upućuje na van der Waalovo vezanje [122].

Također, možemo usporediti energije vezanja i udaljenosti nekog sloja u kontaktu s kemijski sličnim slojevima. Kemijski slični slojevi su primjerice dihalogenidi prijelaznih metala čiji su halogeni elementi jednaki, a prijelazni metali su članovi iste skupine za koje se pokaže da su im geometrijske i elektronske strukture oblikom slične, kao primjerice MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>. Na slici 3.5 isprekidanom linijom spojeni su parovi rezultata za izabrane srodne slojeve u kontaktu s istim trećim slojem, bilo srodnim, bilo nesrodnim. Vidi se da su svi takvi parovi uglavnom blizu jedan drugome. To opet sugerira da vezanje tih slojeva uzrokuje van der Waalova interakcija jer možemo očekivati da će kemijski srodni slojevi imati slične odzive na vanjsko polje za formaciju potencijala slike pa će i njihova van der Waalova interakcija s izabranim slojem biti gotovo jednaka.

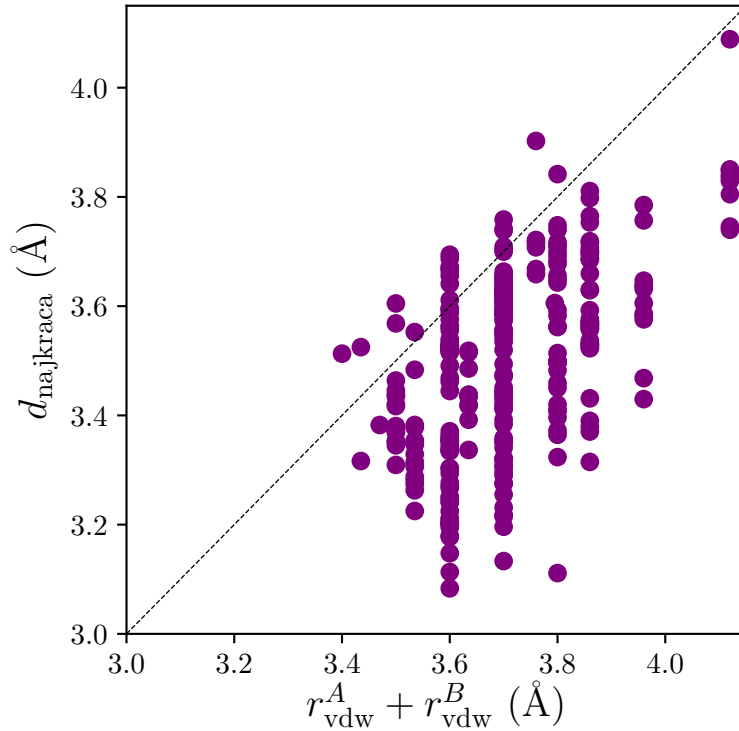
Dodatno se može pokušati procijeniti udaljenost 2D kristala u heterostrukturi na temelju van der Waalovih atomskih radijusa. Odnos najkraćih udaljenosti  $d_{\text{najkraca}}$  između atoma u kontaktnim slojevima 2D kristala koji tvore heterostrukturu dobivenih optimizacijom geometrije te sume van der Waalovih radijusa atoma  $r_{\text{vdw}}^A + r_{\text{vdw}}^B$  u kontaktnim slojevima prikazan je na slici 3.6. Iako je  $d_{\text{najkraca}}$  konzistentno manja od sume van der Waalovih radijusa, što se može očekivati kod vezanih sustava, maksimalno odstupanje je 0.4 Å, što govori da je procjena relativno zadovoljavajuća, pogotovo uzevši u obzir i pogrešku zbog deformacije. Također, pošto se pak u kemijskom vezanju atomi približe na udaljenosti znatno manje od svojih van der Waalovih radijusa, ovime dodatno potvrđujemo da se radi o van der Waalovim heterostrukturama. Rezultati u ovom poglavlju upućuju na činjenicu da su sve promatrane heterostrukture van der Waalove heterostrukture.



**Slika 3.5:** Ovisnost energije vezanja o udaljenosti slojeva s istaknutim parovima kemijski srodnih struktura s nekoliko različitih kemijski srodnih i nesrodnih slojeva. Iscrtkane sive linije povezuju kemijski slične slojeve u kontaktu s istim trećim slojem.

### 3.3.3 Dopiranje slojeva u vezanju

Detaljnije informacije o prirodi vezanja možemo dobiti analizom elektronske strukture. Kako se ovdje radi o velikom broju sustava koje je potrebno analizirati, za učinkovitu analizu svaki sustav potrebno je karakterizirati s po nekoliko brojeva po heterostrukturi. U tu svrhu najjednostavnije je iskoristiti pomak kemijskog potencijala  $\mu$  u odnosu na vakuum pri formaciji heterostrukture. Naime, u jednočestičnoj slici kakvu daje KS konstrukcija, kemijski potencijal referenciran od vakuuma daje energiju na kojoj se nalazi najviše zaposjednuto stanje ako se radi o metalu ili je, konvencionalno, na polovici procjepa kada se promatraju poluvodiči i izolatori. Očekuje da kod kemijskog vezanja dolazi do reformacije kemijskih veza u sustavu, dok za van der Waalsovnu vezu u najgrubljoj aproksimaciji dolazi do jednostavne translacije elektronske strukture u energiji u odnosu na energiju vakuuma zbog dopiranja te elektrostatske interakcije [59]. Zato očekujemo da u slučaju van der Waalrove veze gustoća stanja pojedinih slojeva ostane gotovo nepromijenjenog oblika te se pomakne za razliku kemijskih prije i poslije formacije heterostrukture. S druge strane, kod kemijski vezanih struktura očekujemo da se gustoća stanja značajno preoblikuje [69] te da je novi kemijski potencijal zadan položajem novostvorenih vrpca pa da nije jednostavno predvidjeti njegov položaj.



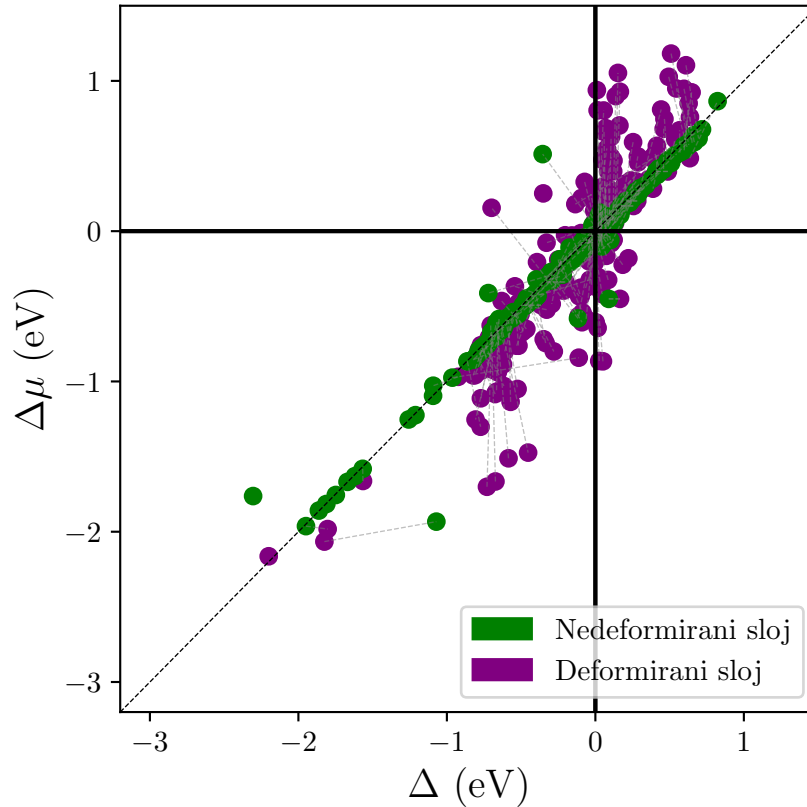
**Slika 3.6:** Odnos najmanjih udaljenosti između atoma u kontaktnim slojevima različitih 2D kristala koji tvore heterostrukturu dobivene iz DFT računa ( $d_{\text{najkraca}}$ ) te procjenom na temelju van der Waalsovih radijusa ( $r_{\text{vdw}}^A + r_{\text{vdw}}^B$ ). Iscrtkana linija je simetrala prvog i trećeg kvadranta.

S druge strane, čak i pri kemijskom vezanju gustoća stanja se ne mijenja u potpunosti, pogotovo njezin dio daleko od Fermijevog nivoa. Iz odnosa energije  $\Delta$  za koju se gustoća stanja nivoa daleko od Fermijevog nivoa pomakne pri formaciji heterostrukture te razlike u kemijskom potencijalu  $\Delta\mu$  u odnosu na energiju vakuuma prije i poslije formacije heterostrukture se onda može vidjeti koji su slojevi kemisorbirani, a koji fizisorbirani. Tako za van der Waalsove heterostrukture očekujemo da su ove dvije veličine otprilike jednake, dok su za kemijski vezane strukture u većem neslaganju.

Iznos  $\Delta$  za koji se gustoća stanja pomakne pri formaciji heterostrukture tražimo kao onu vrijednost pomaka u energiji  $\delta$  koja minimizira integral kvadrata odstupanja translirane gustoće stanja  $\mathcal{N}(E + \delta)$  samostojećeg sloja od projicirane gustoće stanja heterostrukture na atomska stanja tog sloja u heterostrukturi  $N(E)$  po energiji  $I(\delta)$

$$I(\delta) = \int [\mathcal{N}(E + \delta) - N(E)]^2 dE \quad (3.4)$$

Pošto je  $I(\delta)$  funkcija jedne varijable, može se relativno učinkovito naći i njezin globalni minimum. U praksi je to napravljeno tako da je  $I(\delta)$  izračunat za  $\delta$  za koje je procijenjeno da predstavljaju razumne pomake u elektronskoj strukturi. Konkretno, za sve



**Slika 3.7:** Odnos pomaka kemijskog potencijala  $\Delta\mu$  i energije za koju se gustoća stanja pomakne  $\Delta$ . Iscrtkane sive linije spajaju ovakve parove pomaka za 2D kristale istog sastava u recipročnim heterostrukturama. Iscrtkana crna linija je simetrala prvog i trećeg kvadranta.

heterostrukture  $I(\delta)$  je izračunat za

$$\delta_n = -3.000 + 0.001n, \quad 0 \leq n \leq 2000, \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.5)$$

jednostavnom aproksimacijom integrala sumom pravokutnika širine 1 meV. Zatim je određen minimalni od  $I(\delta_n)$  te pripadni  $\delta_n$ , odnosno traženi pomak  $\Delta$ .

Ako se nacrtaju  $\Delta\mu$  u odnosu na  $\Delta$  točke za velik broj nedefimiranih slojeva leže na simetrali prvog i trećeg kvadranta, kao što to prikazuje slika 3.7. S druge strane, za deformirane slojeve, kao i za nekoliko nedefimiranih slojeva, ova ovisnost značajno odstupa od te simetrale. Razlog za odstupanje kod deformiranih 2D kristala je da kemijski potencijal 2D kristala, kao i energija, ovisi o deformaciji. Naime, računom kemijskog potencijala u odnosu na vakuum u ovisnosti o deformaciji ćelije za sve proučavane 2D kristale analogno takvom izračunu ovisnosti energije sustava, pokazuje se da se tlačenjem njihov kemijski potencijal pomiče prema vakuumu, a širenjem odmiče od njega, i to za vrijednosti reda i do 100 meV za pojedine kristale. Međutim, iz izračunatih ovisnosti se također vidi i da ovisnost kemijskog potencijala o deformaciji nije linearna osim za

nekoliko 2D kristala, i štoviše se oblikom razlikuje između onih za koje nije linearna. Zato nije moguće napraviti jednostavni univerzalni model analogan modelu doprinosa elastične energije deformacije energiji sustava, kojim bi se mogla pokušati popraviti ova greška.

U slučaju istaknutih odstupanja kod nedeformiranih slojeva gustoća stanja samostalnog kristala i onog u heterostrukturi može se dodatno usporediti. Tu se vidi da se radi o sustavima koji imaju procjep, a u heterostrukturi njihova gustoća stanja uglavnom je nepromijenjena do na to što se vrpce ili malo približe procjepu ili se pak u procjepu pojavi mala gustoća stanja. Ove strukture, hBN|PtSe<sub>2</sub>, hBN|HfS<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>|MoS<sub>2</sub> te WSe<sub>2</sub>|Gr, zanimljive su za daljnje ispitivanje točne prirode ovakve promjene.

Unatoč nemogućnosti modeliranja konkretnog utjecaja deformacije na pomak kemijskog potencijala, možemo zaključiti da su, za fizikalnu situaciju, kada slojevi nisu deformirani, sve ispitane strukture heterostrukture vezane van der Waalsovom interakcijom, odnosno da se radi o van der Waalsovima heterostrukturama.

### 3.4 Zaključak

Računom visoke propusnosti dobivene su optimizirane geometrijske strukture, njihove energije, gustoće stanja i kemijski potencijali (referencirani od vakuuma) za 295 heterostruktura koje se sastoje od dva sintetizirana 2D kristala u normalnom stanju. Sve ove veličine bit će organizirane u bazu podataka i javno dostupne.

Analizom energija vezanja, udaljenosti sustava te odnosnom promjene kemijskog potencijala i pomaka gustoće stanja u vezanju može se zaključiti da su sve ove strukture vezane van der Waalsovom silom, odnosno da se radi o van der Waalsovima heterostrukturama. Također je pronađeno da u hBN|PtSe<sub>2</sub>, hBN|HfS<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>|MoS<sub>2</sub> te WSe<sub>2</sub>|Gr dolazi do formacije novih stanja u procjepu, što treba detaljnije ispitati u budućnosti.

Pokazano je da se i razumno dobra procjena udaljenosti 2D kristala u heterostrukturama može dobiti iz tabeliranih van der Waalsovih radijusa, a u budućnosti bilo bi zanimljivo pokušati vidjeti postoji li jednostavan izraz kojime bi se mogla izračunati promjena u kemijskom potencijalu na osnovu poznatih kemijskih potencijala odvojenih slojeva, analogno slučaju grafena na površinama plemenitih metala [59].

Međutim, također je pokazano da je nefizikalna deformacija slojeva, neizbježna pri konstrukciji ulaznih struktura za računalnu obradu, značajan uzrok pogreške u svim računima koji su napravljeni. U slučaju totalne energije, dio pogreške može se zadovoljavajuće ispraviti jednostavnim dodatkom elastične energije u Hookeovoj aproksimaciji koja odgovara pravilnoj deformaciji ćelije, ali idealno bi bilo u budućnosti konstruirati i model koji dobro opisuje nepravilne deformacije. Međutim, dio nefizikalnog doprinosa energiji dolazi od interakcije između slojeva koja je jako ovisna o njima samima te ga stoga nije lagano



popraviti, a slično je i za kemijski potencijal. Zato se zaključuje da je za sve buduće izračune koje uključuju 2D materijale nužno izbjegavati deformaciju u što većoj mjeri. Ovo je u praksi značajno jer se pri teorijskom proučavanju 2D kristala na površinama ponekad pretpostavlja da se manje griješi ako se deformira 2D materijal pri formaciji superćelije.

## Poglavlje 4

# Analiza vezanja površine Pt(111) i PtSe<sub>2</sub> nakon sinteze PtSe<sub>2</sub> direktnom selenizacijom površine

### 4.1 Uvod

Kao što je rečeno u uvodu, razvoj pouzdanih metoda sinteze kvalitetnih i velikih slojeva 2D materijala temelj je istraživanja u polju 2D materijala. Obično se procesi sinteze odvijaju na nekom supstratu, a kao produkt se na tom supstratu formira fizisorbirani sloj atomske debljine. Fizisorpcija u konačnom stanju je nužna jer se tek tada sintetizirani sloj može promatrati kao samostalni 2D sustav. U ovom poglavlju pokazujemo da slika sustava nakon sinteze može biti kompliciranija od jednostavnog kompleksa 2D materijala na koji leži direktno na supstratu. S obzirom da geometrija tog kompleksa nakon sinteze služi kao početna točka za teorijsko istraživanje ponašanja 2D materijala u realističnoj okolini, od presudne je važnosti dobro razumjeti kako ona izgleda.

Ovdje promatramo jednostavnu, ali učinkovitu, metodu sinteze monosloja PtSe<sub>2</sub> predstavljenu 2015. godine [46]: površina Pt(111) izlaže se atmosferi atoma Se. Tim postupkom se na površini Pt formira sloj kojeg su autori te studije okarakterizirali spektrom eksperimentalnih metoda: spektroskopijom elektrona izbijenih X-zrakama (XPS od eng. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), difrakcijom niskoenergetskih elektrona (LEED od eng. *Low Energy Electron Diffraction*), skenirajućom transmisijskom elektronskom mikroskopijom (STEM od eng. *Scanning Transmission Electron Microscopy*), skenirajućom mikroskopijom tunelirajućih elektrona (STM od eng. *Scanning Tunneling Microscopy*) i kutno razlučenom spektroskopijom svjetlošću izbačenih elektrona (ARPES od eng. *Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy*) [46]. Rezultati karakterizacije, posebno udaljenost

između površine i PtSe<sub>2</sub>, koja se može iščitati\* sa slike STEM-a, od više od 3.3 Å te dobro slaganje slike ARPES-a s vrpčastom strukturom samostojećeg PtSe<sub>2</sub> dobivenog teorijom funkcionala gustoće, pokazali su je da je zaista sintetiziran visokokvalitetan monosloj PtSe<sub>2</sub>, koji je fizisorbiran na površini [46].

Osim osnovne karakterizacije, autori studije su pokazali i da je PtSe<sub>2</sub> zanimljiv za primjenu u fotokatalizi i opto-elektronici [46]. Dalje bi bilo zanimljivo istražiti dodatne mogućnosti aktivacije PtSe<sub>2</sub> kemijskim i fizikalnim metodama za druge primjene, analogno, primjerice, aktivaciji monosloja MoS<sub>2</sub> na površini Ir(111) za spintroničke primjene adsorpcijom atoma Fe [79]. Osim adsorpcije magnetskih atoma u svrhu aktivacije za spintroničke primjene, bilo bi zanimljivo gledati utjecaj električnog polja na elektronsku strukturu jer bi se u ovom sustavu trebalo pojaviti Rashbino cijepanje nivoa [159–161]. S obzirom da je sustav zapravo sintetiziran, bilo koji zanimljiv smjer funkcionalizacije uočen teorijskim istraživanjem se onda može i laboratorijski testirati.

No, teorijsko istraživanje modifikacije svojstava PtSe<sub>2</sub> u realističnoj eksperimentalnoj strukturi sprječava činjenica da je, unatoč svim upotrijebljenim metodama karakterizacije, točna struktura hibrida PtSe<sub>2</sub> na površini nakon sinteze nejasna. Naime, predložena je slika u kojoj PtSe<sub>2</sub> leži na čistoj (111) površini Pt [46]. Analizom sustava teorijom funkcionala gustoće pokazali smo da je PtSe<sub>2</sub> kemisorbiran na ovoj površini, u velikom neslaganju s provedenom eksperimentalnom karakterizacijom, posebno ARPES-om. Stoga ta slika ne može biti točna i ne može se koristiti za daljnja istraživanja.

Predlažemo jednostavnu ispravku predložene slike: Umjesto da PtSe<sub>2</sub> leži direktno na površini, između površine i PtSe<sub>2</sub> interkaliran je sloj atoma Se. Osim što je lako zamislivo da se ovo može dogoditi u izlaganju površine Pt atmosferi Se, razlog za ovakav prijedlog je što se u slici STEM-a na maloj udaljenosti od svijetlih točaka koje odgovaraju atomima površine Pt opaža difuzni sloj konzistentan s izgledom slojeva Se u PtSe<sub>2</sub> na istoj slici [46]. Dakle, predlažemo da je točna slika sustava ona u kojoj je na površini Pt adsorbiran sloj atoma Se, a onda na njima sloj PtSe<sub>2</sub>.

U slijedećim odjeljcima bit će dana usporedba geometrijskih struktura, energija vezanja, preraspodjela naboja, gustoća stanja te vrpčastih struktura dobivenih teorijom funkcionala gustoće za PtSe<sub>2</sub> adsorbiran na čistoj površini i na površini s adsorbiranim atomima Se. Pokazat će se da adsorbirani atomi Se kemijski neutraliziraju površinu Pt, što omogućuje fizisorpciju PtSe<sub>2</sub> na njoj. Rezultati teorije funkcionala gustoće za ovu strukturu tada su u odličnom slaganju i s gustoćom stanja te vrpčastom strukturom dobivenim teorijom funkcionala gustoće za samostojeći PtSe<sub>2</sub> s jedne strane, i sa slikom STEM-a te spektrom ARPES-a dobivenih eksperimentalnom karakterizacijom s druge, a

---

\*Uočimo da ta udaljenost zapravo nije eksplicitno navedena u originalnoj publikaciji [46], ali se može procijeniti ravnalom iz onih udaljenosti slojeva koje jesu.

u drastičnom kontrastu s rezultatima za adsorpciju PtSe<sub>2</sub> na čistoj površini Pt.

## 4.2 Tehnički detalji izračuna

Računi u teoriji funkcionala gustoće napravljeni su korištenjem njene implementacije u programskom paketu Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [139–142]. Taj paket koristi razvoj Kohn-Shamovih valnih funkcija u bazu ravnih valova za reprezentaciju Kohn-Shamovog sustava. Broj ravnih valova u svim izvedenim računima bio je ograničen energijom od  $E_c = 450$  eV. U svim računima za modeliranje potencijala jezgre i čvrsto vezanih elektrona korišteni su PAW PBE pseudopotencijali ugrađeni u VASP [162]. Kao model elektronske izmjene i korelacija odabran je nelokalni van der Waalsov funkcional optB86b [163–165]. Za sve račune I. Brillouinova zona (I. BZ) premrežena je Monkhorst-Packovom (MP) rešetkom točaka sa središtem u  $\Gamma$  točki. Prilikom optimizacije parametara ćelije i relaksacije atomske strukture gustoća točaka u MP rešetci bila je 8.87 točaka/Å<sup>-1</sup>, a za preciznije izračune totalne energije te, kasnije, gustoća stanja i naboja gustoća točaka u MP rešetci povećana je na 44.34 točaka/Å<sup>-1</sup>. Za opis popunjenja Kohn-Shamovih stanja prilikom optimizacije parametra rešetke i položaja atoma iskorišteno je Methfessel-Paxtonovo razmazivanje širine 30 meV, dok je za precizne račune na gustoj rešetci iskorišteno Gaussijansko razmazivanje iste širine. Sve relaksacije atomske strukture vršile su se BFGS optimizacijskim algoritmom, dok se komponente sile među atomima nisu smanjile ispod 0.01 eV/Å.

Ulazne strukture PtSe<sub>2</sub> adsorbiranog na površinama za račune u VASP-u napravljene su u programu QuantumWise Virtual NanoLab [156]. Slike LEED-a pokazuju da je nakon sinteze 3×3 superćelija PtSe<sub>2</sub> polegnuta na 4×4 superćeliju površine, čija konstanta rešetke odgovara (111) površini Pt [46]. Zato je takva konfiguracija uzeta kao generalna shema ulazne strukture. Polubeskonačna površina Pt bila je modelirana s pet slojeva atoma Pt. U slučaju površine Pt pokrivene atomima Se, pretpostavljeno je 100 %-tno pokrivanje površine tako da simetrija viđena u LEED eksperimentu [46] bude očuvana te je taj sloj dodan na pet slojeva Pt.

Prilikom konstrukcije ulaznih struktura potrebno je uzeti u obzir da razvoj gustoće, odnosno Kohn-Shamovih valnih funkcija u bazi ravnih valova nužno povlači periodičnost sustava duž svih kristalnih osi. Ovdje je uzeto da je dovoljna količina vakuuma koji se mora umetnuti u neperiodičnom ("z") smjeru 15 Å, kako bi se interakcije periodičnih slika razumno smanjile. Naravno, to nije sasvim dovoljno da dugodosežna interakcija dipola koji se pojave zbog preraspodjele naboja između slojeva pri adsorpciji bude uklonjena u zadovoljavajućoj mjeri pa je bilo potrebno računati s dodatnom dipolnom korekcijom.

Konstante rešetke samostojećeg PtSe<sub>2</sub> u  $x$ – $y$  ravnini te plošno centrirane ćelije kristala

Pt koje su iskorištene za konstrukciju (super)ćelija dobivene su optimizacijom parametra ćelije. U tu svrhu izračunate su energije navedenih sustava za izbor od sedam parametara rešetke za koje volumen ćelije varira od  $-3\%$  do  $3\%$  oko eksperimentalne vrijednosti, dok je simetrija ćelija u svim slučajevima fiksirana. Pošto za razliku od jedinične ćelije Pt s jednim atomom, jedinična ćelija PtSe<sub>2</sub> sadrži tri atoma, između kojih sila ne mora biti nula zbog simetrije, taj sustav bilo je potrebno relaksirati pri svakoj promjeni volumena prije računanja totalne energije. Prilagodбом Murnaghanove jednadžbe stanja na dobivenu ovisnost energije o volumenu jedinične ćelije dobiven je ravnotežni volumen ćelija te su iz njega izračunati optimalni parametri rešetke. Ova procedura rezultira parametrima rešetke  $a_{\text{Pt}} = 3.95 \text{ \AA}$  za Pt i  $a_{\text{PtSe}_2} = 3.71 \text{ \AA}$  za PtSe<sub>2</sub>.

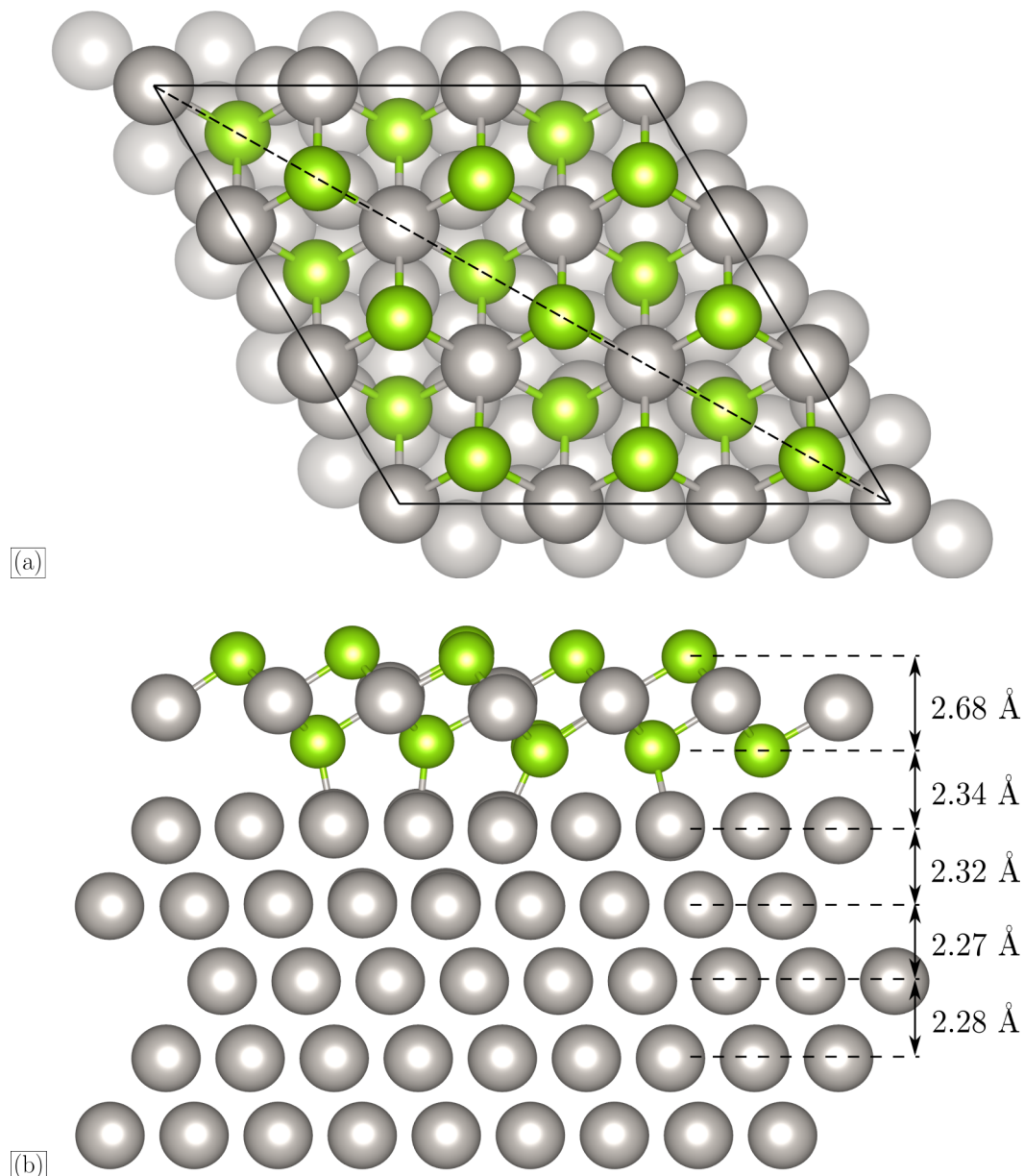
Zbog neslaganja od  $0.4\%$  između optimiziranih konstanti rešetke  $3 \times 3$  superćelije PtSe<sub>2</sub> i  $4 \times 4$  superćelije Pt(111) izabrano je da se superćelija PtSe<sub>2</sub> rastegne da bi se dobilo točno poklapanje stranica superćelija, s opravdanjem da će se monosloj u stvarnoj situaciji prilagoditi površini, a ne obrnuto.

Konstruirane strukture bile su relaksirane da se dobije optimalna adsorpcijska geometrijska struktura. Pri smještanju atoma Se na površinu Pt te pri smještanju PtSe<sub>2</sub> na čistu i pokrivenu površinu Pt ispitani su rezultati optimizacije za nekoliko početnih koordinacija površinskih atoma i adsorbiranih slojeva da bi se izbjeglo zapinjanje BFGS optimizacijskog algoritma u lokalnim minimumima. Te početne konfiguracije imaju visoku simetriju jer se može očekivati da će u njima biti minimumi potencijalne plohe pa je iz rezultata potrebno vidjeti koji od njih je globalni minimum. Pri svim relaksacijama zadnja tri atomska sloja površine Pt bila su fiksirana.

Za adsorpciju Se na površini napravljena je strukturna optimizacija te precizniji izračun energije s gušćom MP mrežom za tri početne konfiguracije: one u kojoj je atom Se točno iznad atoma Pt (eng. *on-top*), one u kojoj je atom Se na praznom mjestu površine (eng. *hollow*) te one u kojoj je na polovištu između dva atoma Pt (eng. *bridge*). Rezultat je da konfiguracija s atomom Se točno iznad atoma Pt (redom kako su navedene)  $0.49 \text{ eV}$ , odnosno  $0.47 \text{ eV}$  niža od druge dvije konfiguracije pa se ta konfiguracija koristila u konstrukciji pokrivena površine.

Za adsorpciju PtSe<sub>2</sub> i na čistoj i na pokrivenoj površini, provedena je relaksacija strukture te precizniji račun energije s gušćom MP rešetkom za dvije početne konfiguracije. Optimalne strukture prikazane su na slikama 4.1 te 4.2.

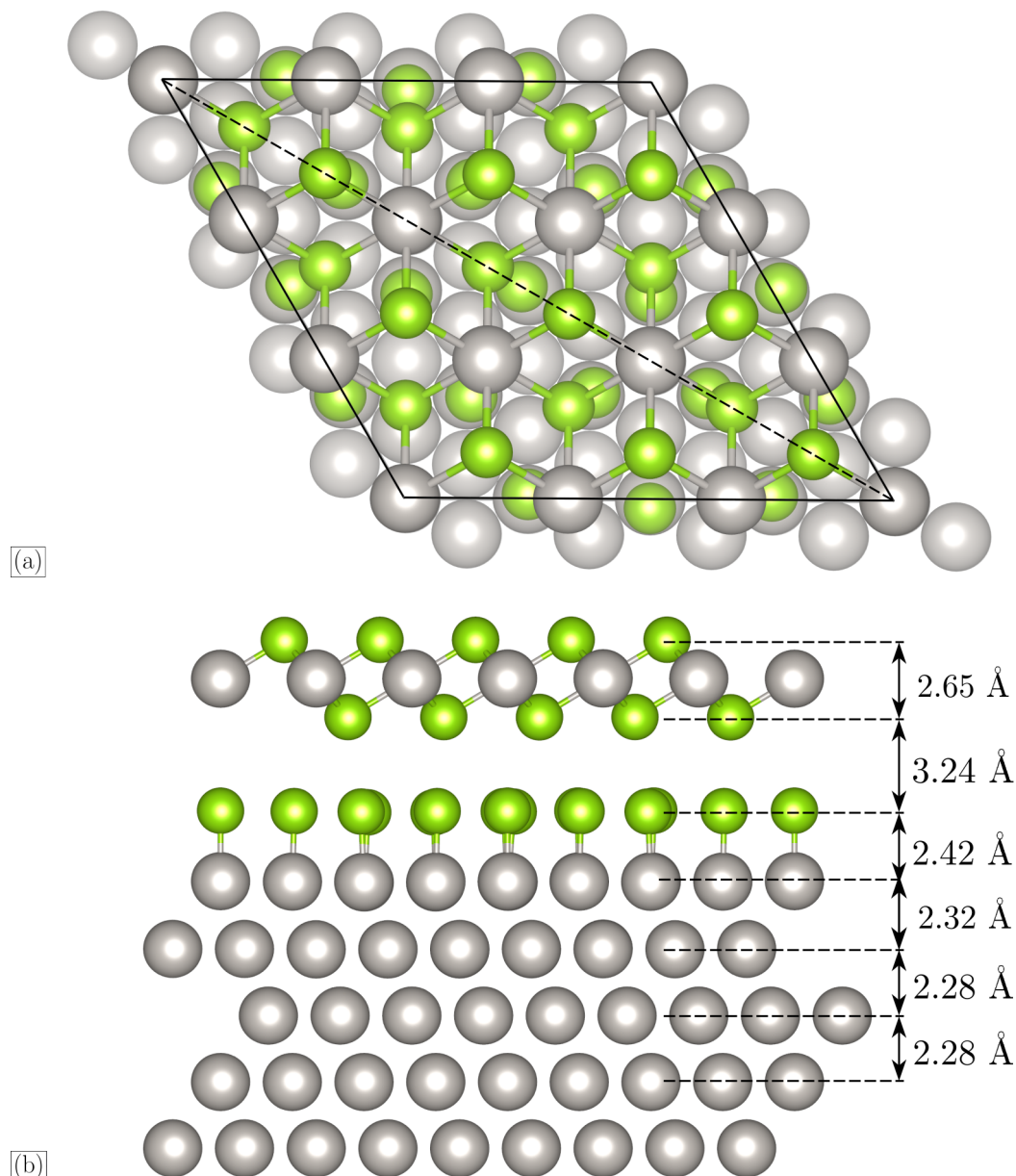
Iz rezultata preciznijih računa s gustom MP rešetkom izračunate su i gustoća naboja i projicirana gustoća stanja za optimalne geometrijske strukture. Istim postupkom kao i gore, relaksacijom s rjeđom pa preciznijim samokonzistentnim računom s gušćom MP rešetkom, izračunate su gustoće naboja i stanja površine u  $4 \times 4$  superćeliji te samostojećeg PtSe<sub>2</sub> u  $1 \times 1$  i  $3 \times 3$  (super)ćelijama.



**Slika 4.1:** Prikaz optimalne geometrije za adsorpciju PtSe<sub>2</sub> na čistoj površini Pt(111) (a) odozgo i (b) u ravni okomitoj na slojeve heterostrukture koja prolazi kroz iscrkanu liniju u (a). Atomi Pt (Se) prikazani su kao sive (zelene) kuglice. U (b) su naznačene srednje udaljenosti slojeva. Zadnja tri sloja Pt bila su fiksirana tijekom relaksacije. Slika je napravljena pomoću paketa VESTA [166].

Naposljetku su za optimizirane strukture izračunate vrpčaste strukture. Pošto je masa Pt dovoljno velika da se relativistički efekti moraju uzeti u obzir, za reproducirati ispravan oblik vrpce potrebno je uključiti spin-orbitalnu korekciju. S obzirom da uključivanje spin-orbitalne korekcije znatno usporava samokonzistentni račun, on je napravljen samo za rjeđu MP mrežu, onu korištenu za optimizacije. Zatim je dobivena gustoća naboja bila fiksirana i iskorištena za izračun vrpce (s uključenom spin-orbitalnom korekcijom) po rubu ireducibilne Brillouinove zone između točaka  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ .

Dobivene vrpce kompleksa supstrata i PtSe<sub>2</sub> bile su projicirane na atomske orbitale



**Slika 4.2:** Prikaz optimalne adsorpcijske geometrije PtSe<sub>2</sub> na površini Pt(111) pokrivenoj atomima Se (a) odozgo i (b) u ravnini okomitoj na slojeve heterostrukture koja prolazi kroz iscrkanu liniju u (a). Atomi Pt (Se) prikazani su kao sive (zelene) kuglice. U (b) naznačene su srednje udaljenosti slojeva. Zadnja tri sloja Pt bila su fiksirana tijekom relaksacije. Slika je napravljena pomoću paketa VESTA [166].

u PtSe<sub>2</sub>, a zatim odmotane iz superćelijske I. BZ u I. BZ primitivne ćelije PtSe<sub>2</sub> korištenjem koda BandUp [167, 168] radi lakše usporedbe s vrpcama samostojećeg PtSe<sub>2</sub> te slikom ARPES-a, za koju se ovakvo odmotavanje tipično radi u obradi eksperimentalnih podataka.

## 4.3 Rezultati

### 4.3.1 Energija vezanja i udaljenost vezanih slojeva

Općenito su prvi indikatori kojima se može uvidjeti je li adsorpcija uzrokovana van der Waalsovom interakcijom ili kemijskim vezanjem udaljenost vezanih sustava te adsorpcijska energija.

Adsorpcijsku energiju izračunali smo kao razliku energija hibrida i energija odvojenih sustava normiranu na broj atoma Se u kontaktnom sloju  $N_{\text{Se}}$

$$E_b = (E_{\text{površina|PtSe}_2} - E_{\text{površina}} - E_{\text{PtSe}_2})/N_{\text{Se}} \quad (4.1)$$

dok je razlika srednjih vrijednosti koordinata atoma duž osi  $z$  u kontaktnim slojevima uzeta kao razmak tih slojeva. Posebno je onda kao udaljenost vezanih sustava uzeta udaljenost sloja Se u PtSe<sub>2</sub> bližeg površini (dalje u tekstu "donji sloj PtSe<sub>2</sub>") i sloja površine najbližeg PtSe<sub>2</sub> (dalje u tekstu "gornji sloj površine"). Na slikama 4.1(b) te 4.2(b)

**Tablica 4.1:** Udaljenosti vezanih sustava i energije vezanja. Energije vezanja za PtSe<sub>2</sub> normirane su na broj atoma Se u donjem sloju PtSe<sub>2</sub>.

Vezani sustavi	Udaljenost vezanih sustava (Å)	Energija vezanja po atomu Se (eV)
PtSe <sub>2</sub> i čista površina Pt	2.34	-1.08
PtSe <sub>2</sub> i pokrivena površina Pt	3.24	-0.31
Atomi Se i površina Pt	2.42	-1.28

prikazane su srednje udaljenosti slojeva, a u tablici 4.1 prikazane su udaljenosti vezanih sustava i energije vezanja. Vidi se da za PtSe<sub>2</sub> na čistoj površini Pt udaljenost vezanih sustava iznosi 2.34 Å, što upućuje na kemisorpciju. S druge strane, za PtSe<sub>2</sub> na pokrivenoj površini ta udaljenost iznosi 3.24 Å, što upućuje na fizisorpciju.

Usporedba udaljenosti vezanih slojeva dobivenih teorijom funkcionala gustoće i one izračunate sa slike STEM-a [46] od otprilike 3.3 Å, pokazuje se izračunata udaljenost za PtSe<sub>2</sub> adsorbiran na pokrivenoj površini dobro slaže s eksperimentom, dok se ona za PtSe<sub>2</sub> na čistoj površini ni približno ne slaže s eksperimentom. Uočimo da su i druge udaljenosti dobivene računom u oba slučaja konzistentne s udaljenostima dobivenim iz slike STEM-a [46].

Isti obrazac kao za udaljenosti vezanih sustava vidi se i kod energija vezanja. Energija vezanja PtSe<sub>2</sub> s čistom površinom upada u kemisorpcijsko područje te je tri puta je veća od energije vezanja PtSe<sub>2</sub> s pokrivenom površinom, koja ugrubo upada u fizisorpcijsko



područje.

Za usporedbu je u tablici 4.1 dana i energija vezanja atoma Se sa površinom Pt. Ta energija veća je od energije vezanja PtSe<sub>2</sub> s čistom površinom. Dakle, energetski je povoljnije da se čista površina pokriva atomima Se pa onda slojem PtSe<sub>2</sub>, nego samo slojem PtSe<sub>2</sub>. Zato tvrdimo da je to ono što se zapravo događa pri sintezi.

### 4.3.2 Preraspodjela naboja u vezanju

Daljnji uvid u prirodu vezanja dan je preraspodjelom naboja u vezanju sustava. Preraspodjela  $\Delta n$  je prema referenci [59] izračunata analogno energiji vezanja kao razlika gustoće naboja u kompleksu i svakom sustavu posebno:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = n_{\text{površina|PtSe}_2}(\mathbf{r}) - n_{\text{površina}}(\mathbf{r}) - n_{\text{PtSe}_2}(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

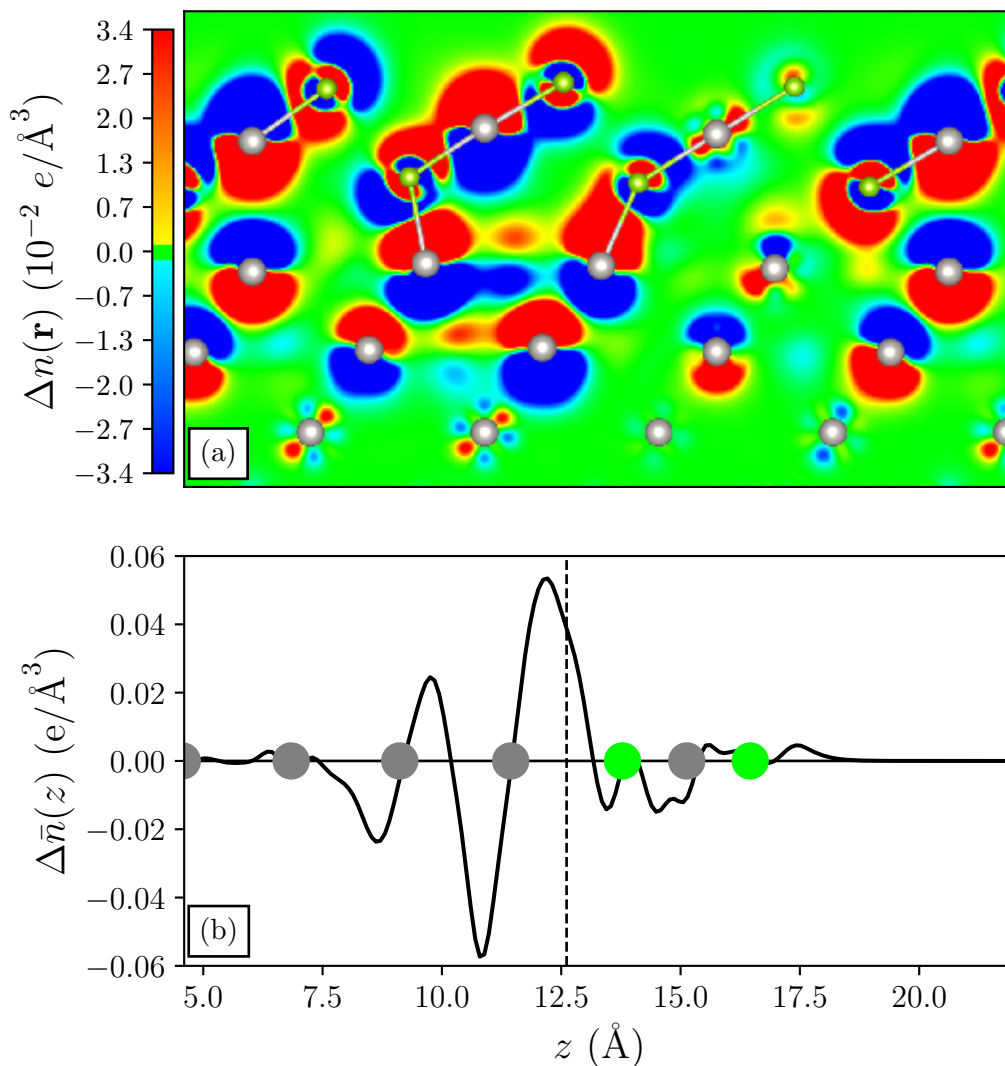
Za ilustraciju je na slikama 4.3(a), odnosno 4.4(b), prikazan je presjek  $\Delta n$  u ravnini okomitoj na slojeve heterostrukture koja prolazi kroz iscrtkanu liniju na slikama 4.1(a), odnosno 4.2(a), za PtSe<sub>2</sub> adsorbiran na čistoj, odnosno pokrivenoj, površini Pt. Ove slike daju djelomični uvid u razliku vezanja PtSe<sub>2</sub> na čistoj i pokrivenoj površini: Osim što je za adsorpciju na čistoj površini apsolutni iznos preraspodjele općenito veći, naboj se nakuplja u prostoru između slojeva, dok za je adsorpciju na pokrivenoj površini preraspodjeljen unutar samih slojeva. Uočimo da je preraspodjela naboja koja se vidi za adsorpciju PtSe<sub>2</sub> na pokrivenoj površini slična onoj koja se vidi za fizisorpciju grafena na čistoj [60, 169] i kisikom [60] pokrivenoj površini Ir(111).

Naravno, ravninski presjek ne može dati potpun uvid jer je preraspodjela naboja u ćeliji nehomogena. Kao ocjenu potpune slike,  $\Delta n$  se može usrednjiti preko  $x - y$  ravnine tako da se integrira po  $x - y$  ravnini za svaki  $z$  pa se dobiveni rezultat podijeli površinom ćelije  $A$  u toj ravnini:

$$\Delta \bar{n}(z) \equiv \frac{1}{A} \iint n(\mathbf{r}) dx dy \quad (4.3)$$

Rezultat usrednjavanja prikazan na slikama 4.3(a), odnosno 4.4(b) za PtSe<sub>2</sub> adsorbiran na čistoj, odnosno pokrivenoj površini. Konzistentno s odabranim ravninskim presjekom, u slučaju adsorpcije PtSe<sub>2</sub> na čistoj površini usrednjeni naboj je zaista značajno pomaknut prema prostoru između sustava. Za adsorpciju PtSe<sub>2</sub> na pokrivenoj površini se zapravo vidi sličan efekt, koji nije bio uhvaćen na izabranom ravninskom presjeku, ali mnogo manji. Integracijom  $\Delta \bar{n}(z)$  od gornjeg sloja površine do donjeg sloja PtSe<sub>2</sub> dobiva se da je usrednjeni naboj nagomilan između sustava  $5.2 \times 10^{-2} e/\text{Å}^2$  u slučaju čiste površine te  $0.5 \times 10^{-2} e/\text{Å}^2$ , dakle za red veličine manji, u slučaju pokriveno površine.

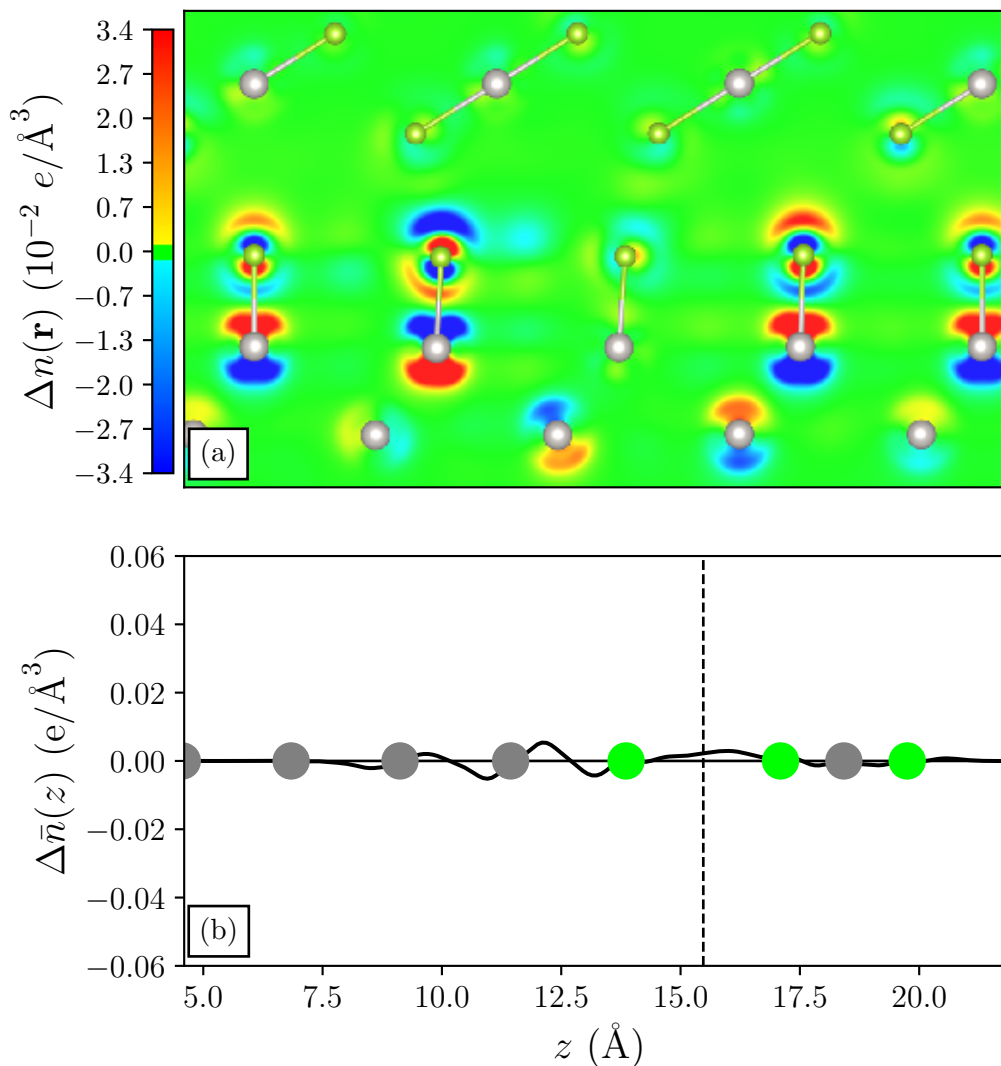
Ako prilikom vezanja dođe do prijenosa naboja između vezanih sustava, vezu je polarna. Polarnost veze može se ocijeniti računanjem naboja koji doprinosi stvaranju dipola



**Slika 4.3:** (a) Presjek preraspodjele naboja  $\Delta n(\mathbf{r})$  u ravnini okomitoj na slojeve heterostrukture koja prolazi kroz iscrtkanu liniju na slici 4.1(a). Slika je napravljena pomoću paketa VESTA [166]. (b) Preraspodjela naboja usrednjena po  $x - y$  ravnini u ovisnosti o koordinati  $z$ . Iscrtkana linija označava točku na pola udaljenosti gornje sloja površine i donjeg sloja PtSe<sub>2</sub>. Sivi (zeleni) krugovi na obije slike označavaju položaje atoma Pt (Se).

između vezanih sustava [59]. Taj naboj na strani PtSe<sub>2</sub> definiran je, prema referenci [59], kao integral  $\Delta \bar{n}(z)$  od polovišta udaljenosti gornjeg sloja površine i donjeg sloja PtSe<sub>2</sub> (ta točka označena je iscrtkanom linijom na slikama 4.3(b) i 4.4(b)) do točke iza gornjeg sloja PtSe<sub>2</sub> za koju se procijeni da je gustoća naboja pala dovoljno blizu  $0 \text{ e}/\text{Å}^2$ . Takvim postupkom dobiva se  $2.2 \times 10^{-3} \text{ e}/\text{Å}^2$  u slučaju PtSe<sub>2</sub> na čistoj površini te  $-1.3 \times 10^{-3} \text{ e}/\text{Å}^2$  za PtSe<sub>2</sub> na pokrivenoj površini. Dakle, polarlost veze ni u jednom slučaju nije izražena.

Zaključno, iz gomilanja naboja u prostor između PtSe<sub>2</sub> i čiste površine Pt te malog prijenosa naboja između sustava zaključuje se da je veza u ovom slučaju kovalentna i nepolarna. S druge strane, mnogo manja preraspodjela naboja i to većinom unutar vezanih



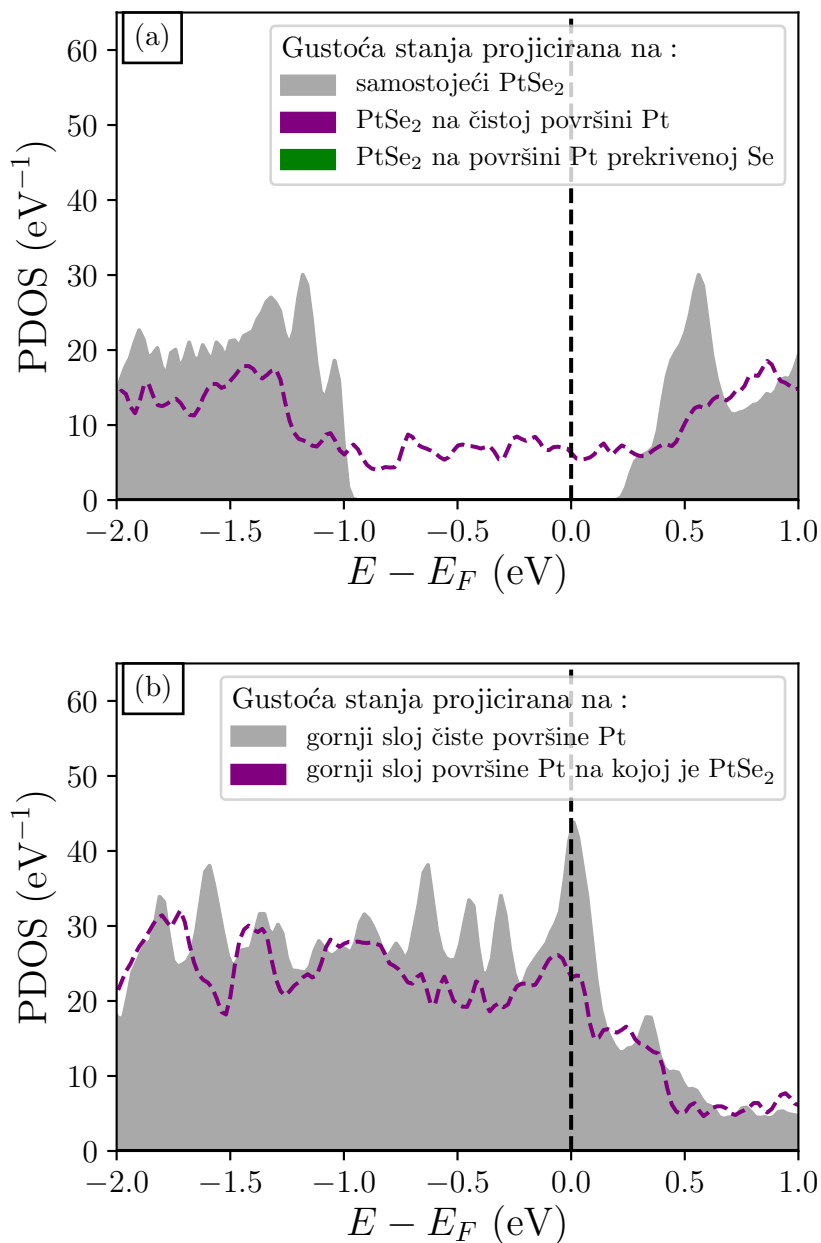
**Slika 4.4:** (a) Presjek preraspodjele naboja  $\Delta n(\mathbf{r})$  u ravnini okomitoj na slojeve heterostrukture koja prolazi kroz iscrtkanu liniju na slici 4.2(a). Slika je napravljena pomoću paketa VESTA [166]. (b) Preraspodjela naboja usrednjena po  $x - y$  ravnini u ovisnosti o koordinati  $z$ . Iscrtkana linija označava točku na pola udaljenosti gornje sloja površine i donjeg sloja PtSe<sub>2</sub>. Sivi (zeleni) krugovi na obije slike označavaju položaje atoma Pt (Se).

sustava, opet s malim prijenosom između njih, govori da se u slučaju vezanja PtSe<sub>2</sub> s pokrivenom površinom radi o gotovo čistoj van der Waalsovoj vezi.

### 4.3.3 Projicirana gustoća stanja

Utjecaj vezanja PtSe<sub>2</sub> s površinama na njegovu elektronsku strukturu može se ugrubo vidjeti iz pripadnih projiciranih gustoća stanja, prikazanih na slici 4.5(a) za energije blizu Fermijevog nivoa, za koje se očekuju i najveće promijene. Vidi se da u slučaju adsorpcije PtSe<sub>2</sub> na čistoj površini nema poklapanja s gustoćom stanja samostojećeg PtSe<sub>2</sub>: Karak-

teristični vrhovi su razmrljani te se procijep između vodljive i valentne vrpce zatvorio. S druge strane za PtSe<sub>2</sub> na pokrivenoj površini sličnost sa samostojećim PtSe<sub>2</sub> je odmah uočljiva, iako zbog van der Waalsove interakcije dolazi do nekoliko manjih promjena. Najznačajnije su da se izgubi vrh na oko  $-1$  eV te se vodljiva vrpca malo spusti u procijep.



**Slika 4.5:** Gustoća stanja projicirana na (a) sve orbitale u PtSe<sub>2</sub> i (b) orbitale gornjeg sloja površine blizu Fermijevog nivoa. Radi lakše usporedbe projicirana gustoća stanja na samostojeći PtSe<sub>2</sub> i na PtSe<sub>2</sub> na čistoj površini u (a) rukom je pomaknuta tako da najbolje odgovara projiciranoj gustoći stanja za PtSe<sub>2</sub> na pokrivenoj površini. Osim toga, projicirana gustoća stanjana za samostojeći PtSe<sub>2</sub> pomnožena je s devet tako da odgovara multiplicitetu njegove primitivne ćelije u superćeliji.

Ako se pak pogleda projekcija gustoće stanja na gornji sloj supstrata prikazana na

slici 4.5(b), vidi se da supstrati u tom energetsom intervalu imaju velik broj stanja i da se u slučaju čiste površine Pt na kojoj je adsorbiran PtSe<sub>2</sub> gustoća stanja značajno promijeni u odnosu na površinu Pt bez adsorbiranog PtSe<sub>2</sub>.

Iz značajnih promjena gustoće stanja PtSe<sub>2</sub> adsorbiranog na čistoj površini Pt prema samostojećem PtSe<sub>2</sub>, te odgovarajućih značajnih promjena u gustoći stanja gornjeg sloja površine Pt, jasno je da dolazi do jake hibridizacije između njih. S druge strane, mnogo blaža promjena gustoće stanja PtSe<sub>2</sub> adsorbiranog na pokrivenoj površini potvrđuje da se tu radi o mnogo slabijoj interakciji.

### 4.3.4 Vrpčasta struktura

Još jedan jasni pokazatelj razlike u utjecaju čiste i pokrivena površine na elektronsku strukturu adsorbiranog PtSe<sub>2</sub> je vrpčasta struktura. Nadalje, izračunata vrpčasta struktura se također može i direktno usporediti sa spektrom ARPES-a.

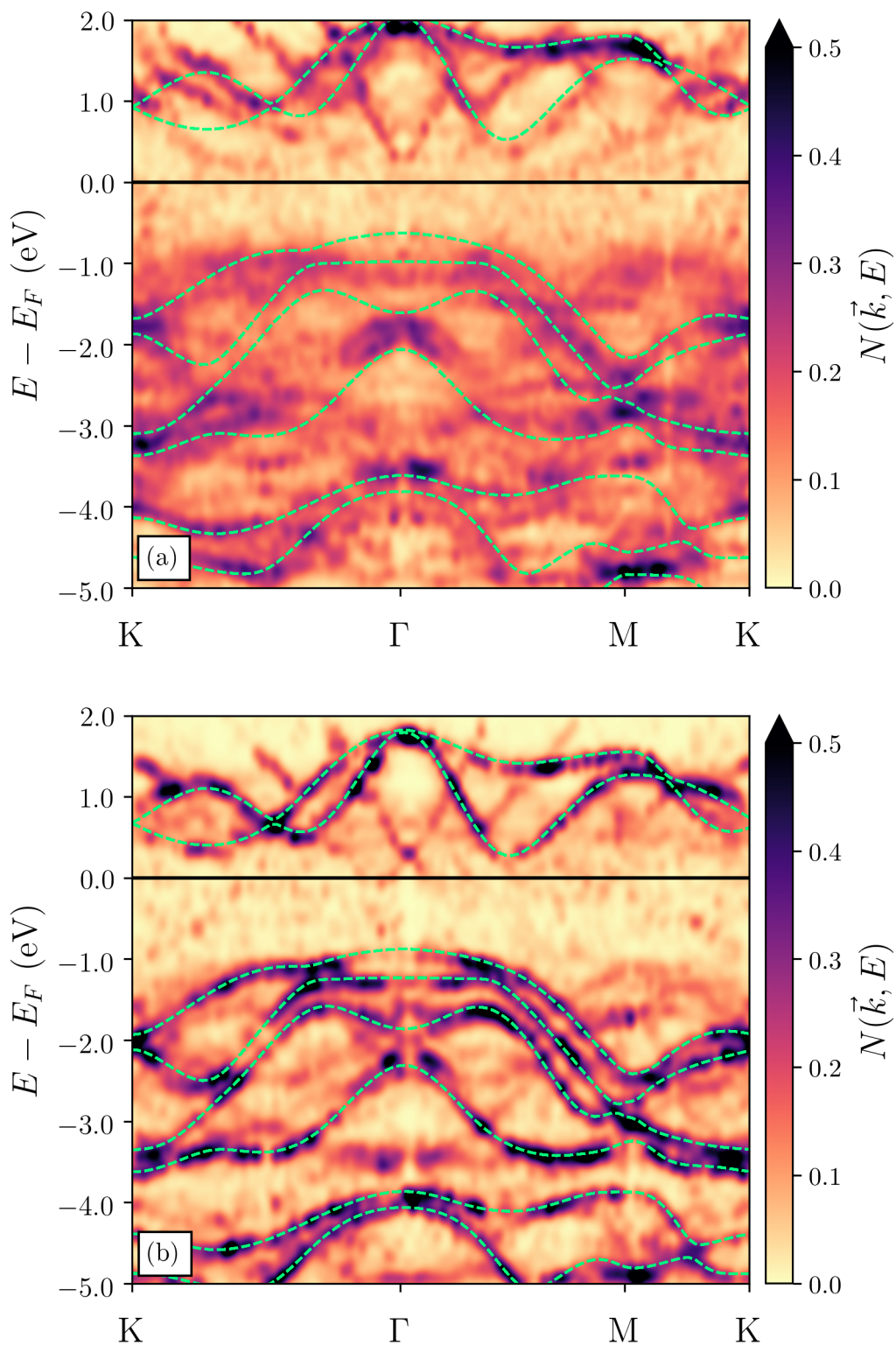
Pošto je uobičajeno prikazivati spektar ARPES-a u I. BZ primitivne ćelije samostojećeg 2D materijala, takvo razmotavanje napravljeno je i za izračunate vrpčaste strukture PtSe<sub>2</sub> adsorbiranog na površinama. Razmotavanje te projiciranje vrpce na atomske orbitale atoma u PtSe<sub>2</sub> rezultira u spektralnim gustoćama koje su prikazane na slici 4.6, na kojima je odmah dana i usporedba s vrpčastom strukturom samostojećeg PtSe<sub>2</sub>.

Jasno se vidi potpuno neslaganje spektralne funkcije PtSe<sub>2</sub> na čistoj površini s vrpčastom strukturom samostojećeg PtSe<sub>2</sub>. Ispod Fermijevog nivoa spektralna funkcija adsorbiranog PtSe<sub>2</sub> značajno je razmazana vezanjem sa stanjima površine, s ponekim jačim obrisom koji je preživio vezanje. Ipak, iznad Fermijevog nivoa opaža se neka sličnost, pogotovo u  $\Gamma$ -M smjeru.

S druge strane za PtSe<sub>2</sub> na pokrivenoj površini spektralna funkcija oertava vrpčastu strukturu samostojećeg PtSe<sub>2</sub>. Ipak i među njima postoji nekoliko značajnih razlika, prvenstveno gubitak spektralne težine na energiji malo ispod  $-1$  eV oko točke  $\Gamma$ , i gomilanje težine na energije malo iznad  $-1.5$  eV lijevo i desno od točke  $\Gamma$ , analogno pojavi koja se vidi u projiciranoj gustoći stanja. To je značajka koju izračunata spektralna funkcija dijeli s spektrom ARPES-a i vjerojatno je posljedica van der Waalove interakcije s površinom.

## 4.4 Zaključak

Provedena je strukturna i energetska analiza vezanja PtSe<sub>2</sub> s (111) površinom Pt koja jasno pokazuje da originalno predložena slika u kojoj je PtSe<sub>2</sub> adsorbiran na čistoj površini Pt nakon selenizacije te površine [46] vodi na njihovo kemijsko vezanje, a time i neslaganje s provedenom eksperimentalnom karakterizacijom sustava.



**Slika 4.6:** Funkcija spektralne gustoće dobivena razmotavanjem vrpčaste strukture iz IBZ superćelije u IBZ primitivne ćelije PtSe<sub>2</sub>, projicirana na stanja PtSe<sub>2</sub> na (a) čistoj i (b) pokrivenoj površini Pt. Iscrtkane zelene linije su vrpce samostojećeg PtSe<sub>2</sub>. Radi lakše usporedbe cjelokupna vrpčasta struktura samostojećeg PtSe<sub>2</sub> rukom je pomaknuta tako da najbolje odgovara jasnim obrisima spektralnih funkcija.

Da bismo popravili slaganje izračuna i rezultata eksperimentalne karakterizacije, posebno sa slikom STEM-a te spektrom ARPES-a [46], pretpostavili smo da je površina kemijski neutralizirana interkalacijom Se između PtSe<sub>2</sub> i površine prilikom selenizacije. Računom energije i udaljenosti vezanja, gustoće stanja i vrpčaste strukture pokazali smo da ova pretpostavka vodi na dobro slaganje izračunatih veličina i eksperimenta. Dodatno, osim što je interkalacija Se plauzibilan mehanizam neutralizacije površine s obzirom na metodu sinteze i sliku STEM-a, pokazano je i da je energetski povoljan pa se zaključuje da je to izgledni proces koji se događa prilikom sinteze.

Popravljen geometrijska struktura može se koristiti za daljnja teorijska istraživanja ponašanja PtSe<sub>2</sub> u realističnoj okolini. Općenitije od toga, ova diskusija pokazuje da bi u sličnim procesima sinteze moglo dolaziti do sličnih procesa neutralizacije kemijske aktivnosti površine.

# Poglavlje 5

## Magnetski efekt blizine u grafenu i njegova primjena u spintronici

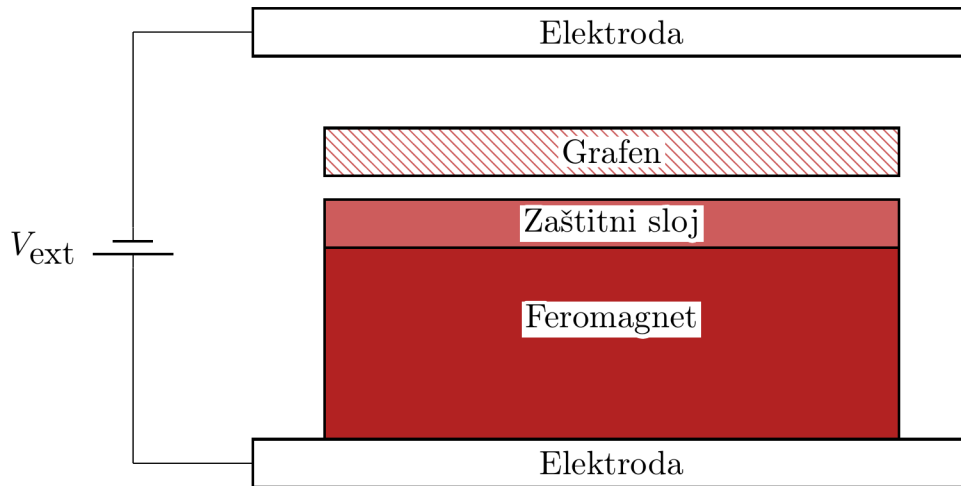
### 5.1 Uvod

U ovom poglavlju promotrit ćemo primjer modifikacije svojstava 2D materijala u van der Waalsovoj heterostrukturi kroz efekt blizine (eng. *proximity effect*). Bit ovog efekta je da je interakcija odgovorna za uređenje elektronske faze nekog sustava prisutna i na maloj udaljenosti (reda nekoliko Å) od njegove površine. Ako se na toj udaljenosti nađe neuređeni sustav, onda se kroz nekoliko njegovih atomskih slojeva u doseg interakcije inducira isto uređenje, općenito s manjim iznosom parametra uređenja [170–177]. Iako je ovaj efekt uglavnom nevažan za 3D materijale, s obzirom da nekoliko površinskih slojeva ima zanemariv doprinos njihovim ukupnim svojstvima, 2D materijali "sastoje" se isključivo od površine te je promjena svojstava u nekoliko atomskih slojeva za njih itekako vidljiva.

Kao primjer ćemo proučavati indukciju magnetizma u grafen u blizini površine Co(0001). Indukcija magnetizma u 2D materijale općenito je zanimljiva zbog mogućnosti stvaranja skyrimonskog uređenja [178], topološkog uređenja [179] ili vezanih Majoraninih stanja [180–183] u nekima od njih. S druge strane, uvođenje magnetske polarizacije u nemagnetske materijale temeljni je problem u konstrukciji spintroničkih sklopova [184] pa magnetski efekt blizine u 2D materijalima predstavlja novu, relativno neistraženu, dimenziju funkcionalizacije materijala za ovu svrhu. S odabranim sustavom usredotočit ćemo se upravo na taj problem.

Grafen je materijal za kojeg se zbog visoke mobilnosti elektrona i malog spin-orbitalnog vezanja predlažu raznovrsne primjene u spintroničkim uređajima [185–191]. Uvođenje magnetizma u grafen kemijskim dopiranjem uzrokuje jako narušavanje tih poželjnih svojstava pa je korištenje efekta blizine zanimljiva alternativa koja bi mogla kombinirati uvođenje magnetizma s očuvanjem njegove elektronske strukture [170]. Naravno, ključni uvjet





**Slika 5.1:** Shematski prikaz predloženog sustava

koji za to mora biti zadovoljen je da ne dođe do kemijskog vezanja podloge i grafena, što bi opet značilo narušenje njegovih poželjnih svojstava. Dakle, idealno bi bilo da je grafen funkcionaliziran u van der Waalsovoj heterostrukturi.

Prethodna istraživanja adsorpcije grafena na površini Co(0001) te površini Ni(111) pokazala su da je grafen na njima kemisorbiran [59, 69]. No, umetanjem sloja hBN ili grafena između tih površina i grafena, kao što je prikazano shematski na slici 5.1, površine postaju kemijski neutralizirane te se grafen fizisorbira na njima [69, 192]. Diracov stožac grafena tada je očekivano očuvan, ali se u njemu pojavljuje malo cijepanje spinske degeneracije te zamjetno  $n$ -dopiranje [69, 192]. Dodatno je zanimljivo što se inducirana spinska polarizacija gustoće stanja  $P(E)$ , definirana kao normirana razlika spinskih komponenti gustoće stanja projicirane na C atome grafena  $N_s(E)$

$$P(E) = \frac{N_{\uparrow}(E) - N_{\downarrow}(E)}{N_{\uparrow}(E) + N_{\downarrow}(E)}, \quad (5.1)$$

u fizisorbiranom grafenu može mijenjati primjenom električnog polja okomito na ravnine heterostrukture, a u kemisorbiranom ne [69].

Ovakva van der Waalsova heterostruktura mogla bi se iskoristiti u konstrukciji spintroničkih uređaja u kojima bi sam grafen bio izvor spinske polarizacije. Naime, grafen u van der Waalsovoj heterostrukturi odvojen je od površine slojem vakuuma pa elektroni između njih samo mogu tunelirati. Ako je kontakt grafena i površine dovoljno kratak da tunelirajuća struja između njih ne bude jako velika prema struji duž grafena, struja će praktički teći samo kroz grafen. Prema Boltzmannovoj transportnoj jednadžbi [131], uz pretpostavku da je brzina elektrona u stanjima blizu Fermijevog nivoa grafena konstantna\*, spinska polarizacija struje koja teče duž površine grafena na  $T = 0$  K proporci-

\*Brzina elektrona definira se kao derivacija jednočestične energije po kristalnom impulsu,  $v \equiv$

onalna je  $P(E_F)$  pa će struja kroz grafen zapravo biti spinski polarizirana. Dodatno bi primjena električnog polja okomito na slojeve heterostrukture mijenjala spinsku polarizaciju te struje. Prednost korištenja električnog polja za promjenu  $P(E_F)$  u odnosu na magnetsko, s kojim se to uobičajeno radi [185–187, 193–195], je veća energetska učinkovitost te brzina sklopa [196].

Glavna prepreka za korištenje ovakve funkcionalizacije grafena pri konstrukciji spintroničkih uređaja je da se za primjetnu promjenu spinske polarizacije grafena treba koristiti jako velika električna polja [69, 197], kakva se mogu postići samo specijaliziranim, za konstrukciju sklopova neučinkovitim, laboratorijskim metodama kao što je upotreba tekućih iona [198, 199]. Korištenjem modela u kojem feromagnetsku površinu i grafen na njoj promatramo kao dvije ploče kondenzatora, dok primjena vanjskog električnog polja odgovara postavljanju razlike potencijala  $V_{ext}$  između njih, pokazano je da je glavni izvor ovog problema jako  $n$ -dopiranje grafena [69].

Naime, prema kondenzatorskom modelu pomak gustoće stanja u odnosu na Fermijev nivo pod utjecajem polja je to manji što je broj stanja oko Fermijevog nivoa koja se moraju isprazniti ili napuniti veći [69]. S obzirom da metalna površina ima mnogo veću gustoću stanja od grafena, možemo pretpostaviti da se pod utjecajem polja pomiču samo vrpce grafena [69]. Taj pomak je to manji što je dopiranje grafena veće jer gustoća stanja grafena ima minimum točno na vrhu Diracovog stošca, gdje je Fermijev nivo samostojećeg grafena. S druge strane, u analizi ćemo pokazati da je relativni pomak vrpce grafena i podloge ključan za promjenu  $P(E)$ . Kako je vrh Diracovog stošca grafena na površinama Co(0001) i Ni(111) neutraliziranom adsorpcijom hBN oko 0.5 eV ispod Fermijevog nivoa [69, 192], odziv  $P(E)$  na mala polja u tim strukturama je nezamjetan\*.

Postavlja se pitanje je li moguće modificirati predloženi sustav na slici 5.1 tako da se neželjeno dopiranje ukloni. Do sada je istražen utjecaj dodavanja dodatnih slojeva hBN između grafena i površina Co ili Ni, te je nađeno da time dopiranje grafena znatno pada, ali isto tako pada i njegova spinska polarizacija [192]. Dakle, ova modifikacija ne daje zadovoljavajuće rezultate.

Zato primjenom teorije funkcionala gustoće istražujemo utjecaj alternativnih zaštitnih slojeva na vezanje, dopiranje, spinsku polarizaciju gustoće stanja i odziv grafena na električno polje. Naime, prijašnjim istraživanjima adsorpcije grafena na površini Ni na kojoj su adsorbirane različite koncentracije atoma Au pokazano je da je smanjivanje pokrivenosti površine Ni atomima Au vodi na jače vezanje i veće  $n$ -dopiranje grafena [200, 201]. Pošto je smanjenje  $n$ -dopiranja pripisano nagnuću Au da  $p$ -dopira grafen [201], usredoto-

---

$\frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}$  [102].

\*Kondenzatorski model na isti način objašnjava i zašto je kemisorbirani grafen neosjetljiv na polje. Naime, pokazuje se da kad je grafen kemisorbiran, gustoća stanja projicirana na njegova stanja postaje velika na Fermijevom nivou [69].

čili smo se na istraživanje utjecaja zaštitnog monosloja atoma Au te Pt, još jednog metala za kojeg je poznato da  $p$ -dopira grafen [59], na dopiranje i spinsku gustoću u grafenu.

Dalje u tekstu heterostrukture ćemo označavati s  $\text{Co|X|Gr}$ , gdje je  $X=\text{Au, Pt, hBN}$ , Gr, sloj korišten za kemijsku neutralizaciju površine. Naši rezultati pokazuju da je grafen u  $\text{Co|Au|Gr}$  i u  $\text{Co|Pt|Gr}$  manje dopiran nego u  $\text{Co|hBN|Gr}$  ili  $\text{Co|Gr|Gr}$ . Pritom  $\text{Co|Pt|Gr}$  ima značajno veću  $P(E)$  oko Fermijevog nivoa, koja se jače mijenja pod utjecajem vanjskog polja, u odnosu na druge do sada ispitane sustave jer u njemu postoji spinski polarizirano površinsko stanje. Također ćemo pokazati da je pokrivenost površine, dodatni stupanj slobode koji ne postoji kod neutralizacije površine 2D materijalima, parametar kojim se dopiranje može fino podešavati, ali koji može dovesti i do značajne promjene spinske polarizacije. Dalje u tekstu ćemo, kada to bude potrebno, pokrivenost površine dodati u zagrade pored simbola zaštitnog sloja u oznaci sustava.

## 5.2 Tehnički detalji izračuna

Izračuni u teoriji funkcionala gustoće napravljeni su njenom implementacijom u programskom paketu GPAW [145, 146]. Prednost ovog paketa nad drugima za proučavanje ovog problema je ugrađena metoda konačnih razlika koja omogućuje rješavanje Kohn-Shamovih (KS) jednadžbi u realnom prostoru. To je posebno važno jer je potrebno ispitati utjecaj električnog polja na elektronsku strukturu grafena na metalu. Pošto električno polje dodajemo kao homogeno vanjsko polje duž neperiodične osi sustava, nametanje periodičnosti sustavu duž te osi dovodi do isprekidanog ukupnog potencijala koji minimum osim na heterostrukturi ima i na rubu ćelije od kojeg pokazuje vektor polja [69, 202]. Ako je taj minimum dovoljno dubok, u njemu se može naći nešto naboja, što nimalo ne odgovara realnoj situaciji. Zato je za promatranje ovog sustava prirodno izabrati metodu koja nema intrinzični zahtjev periodičnosti, kao što je to metoda konačnih razlika\*.

U svim napravljenim računima za modeliranje potencijala jezgre i čvrsto vezanih elektrona iskorišteni su PBE PAW pseudopotencijali ugrađeni u GPAW. Za model izmjene i korelacije izabran je nelokalni funkcional  $\text{vdw-df-cx}$  [165, 203, 204].

Ulazne strukture bile su konstruirane u programu QuantumWise NanoLab [156]. Za konstante rešetke površine  $\text{Co}(0001)$  i grafena u ravnini paralelnoj njihovim površinama (" $x - y$ ") uzete su eksperimentalno određene vrijednosti (2.507 Å, odnosno 2.461 Å, tim redom). Pošto su obje rešetke heksagonalne te je neslaganje njihovih konstanti relativno

---

\*U principu, metoda razvoja u lokalnoj bazi isto zaobilazi ovaj problem zbog toga što nema funkcija baze sa središtem u nefizikalnom minimumu [202]. Ipak, implementacija vanjskog električnog polja u GPAW-u ne dozvoljava korištenje periodičnih rubnih uvjeta u smjeru polja, tako da u praksi preostaje samo metoda konačnih razlika.

malo (1.8 %), optimalno\* je da se veća smanji ili manja poveća tako da se dobije  $1 \times 1$  poklapanje. Odabrano je da se stisne ćelija površine jer jaka kovalentna veza između C atoma čini grafen jako čvrstim pa bi i mala ručna modifikacija njegove konstante rešetke značila da se on efektivno nalazi pod velikim nefizikalnim lateralnim naprezanjem, koje bi znatno promjenilo njegovu elektronsku strukturu. U neperiodičnom ("z") smjeru s obje strane sustava postavljeno je po  $10 \text{ \AA}$  vakuuma tako da valne funkcije imaju dovoljno prostora da utrnu do rubova ćelije. Razmak točaka kojima su premrežene ćelije radi reprezentacije valnih funkcija je  $0.133 (0.129) \text{ \AA}$  u smjeru paralelnom (okomitom) na površine heterostrukture u svim napravljenim računima.

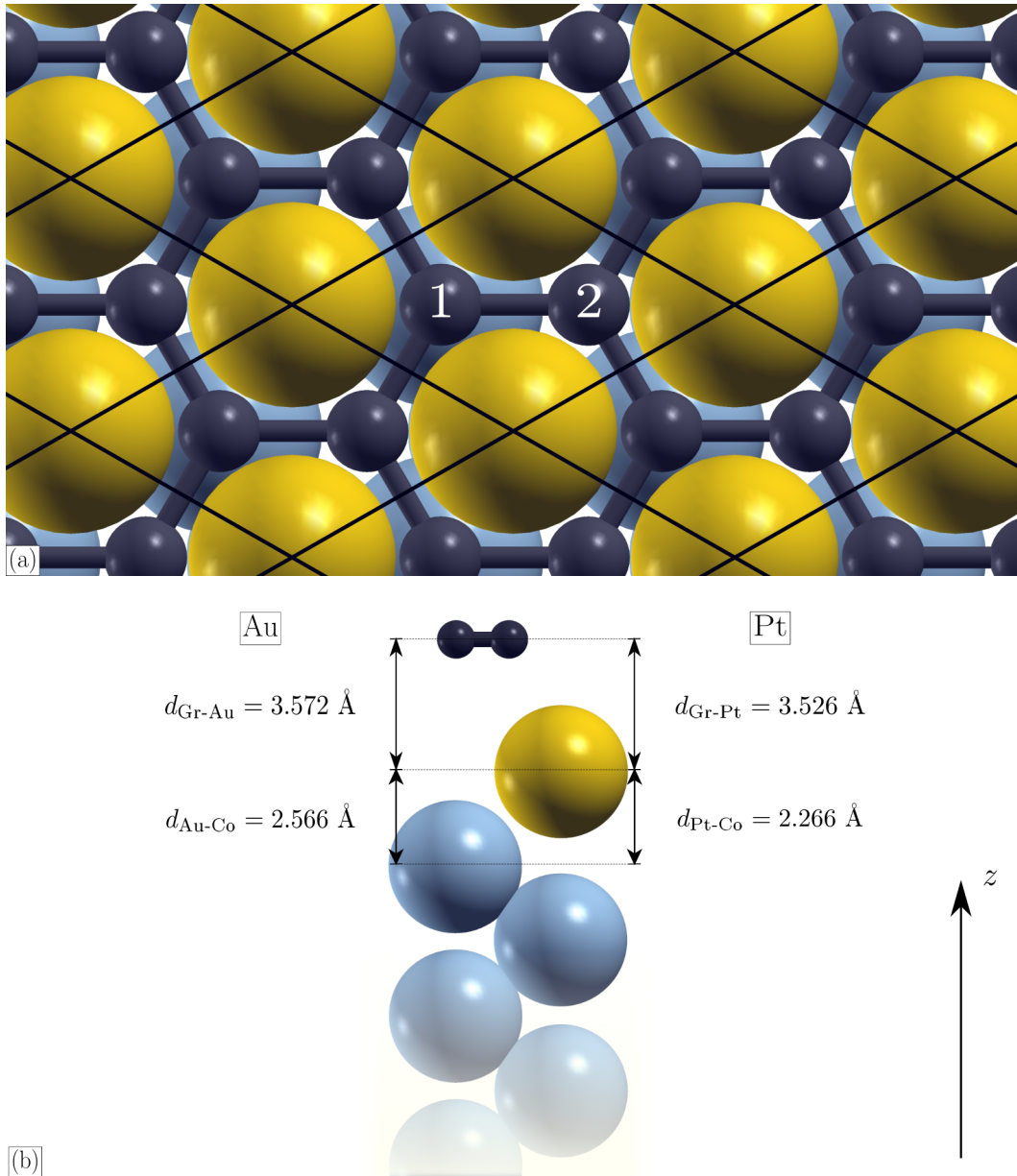
Računi gustoće stanja bez utjecaja polja su napravljeni za strukture u kojima je površina Co 75 % i 100 % pokrivena atomima Au/Pt. Početna struktura Co|Au/Pt(100 %)|Gr konstruirana je tako da je u produžetak sedam atomskih slojeva (0001) površine Co, koji modeliraju polubeskonačnu površinu kobalta, dodan atom Au ili Pt, a na njih sloj grafena. Za početnu strukturu Co|Au/Pt(75 %)|Gr preuzeta je optimalna struktura Ni|Au(75 %)|Gr iz članka [201], s odgovarajućom zamjenom atoma Ni atomima Co, a broj slojeva atoma Co koji modeliraju površinu smanjen je sa sedam na pet da bi račun bio izvediv.

Da se od ovih početnih struktura dobije optimalna adsorpcijska geometrija, provedena je relaksacija atomskih položaja BFGS algoritmom, s uvjetom da sila po atomu mora biti ispod  $0.01 \text{ eV/\AA}$ . Prilikom svih relaksacija dva atoma Co najdalja od grafena bili su fiksirani. Da bi se izbjeglo zapinjanje BFGS optimizacijske metode u lokalnim ekstremima za Co|Au/Pt(100 %)|Gr, promotrene su tri početne visokosimetrične koordinacije grafena i površinskog atoma, za koje se može očekivati minimum energije: ona u kojoj prazno mjesto grafena leži na atomu površine (eng. *hollow*), ona u kojoj atom površine leži na polovištu udaljenosti C atoma grafena (eng. *bridge*) te ona u kojoj je jedan C atom grafena točno iznad atoma površine (eng. *on-top*).

Za samokonzistentne izračune energije i sile tijekom relaksacije svih sustava I. Brillouinova zona (I. BZ) sustava bila je premrežena Monkhorst-Packovom (MP) rešetkom sa  $15 \times 15 \times 1$  točkom, a zaposjednuća elektronskih stanja bila su raspodijeljena korištenjem Fermi-Diracove (FD) funkcije širine 200 meV. Da bi se mogla napraviti precizna usporedba energija dobivenih relaksiranih struktura 100 % pokrivenog sustava, za njih su napravljeni dodatni samokonzistentni računi u kojima je I. BZ bila premrežena MP rešetkom od  $63 \times 63 \times 1$  točke, a zaposjednuća elektronskih stanja raspodijeljena su FD funkcijom širine 10 meV. Rezultat je da struktura u kojoj prazno mjesto grafena leži na atomu ima najnižu energiju. Optimalne strukture za Co|Au/Pt(100 %)|Gr i Co|Au/Pt(75 %)|Gr prikazane su redom na slikama 5.2 i 5.3.

---

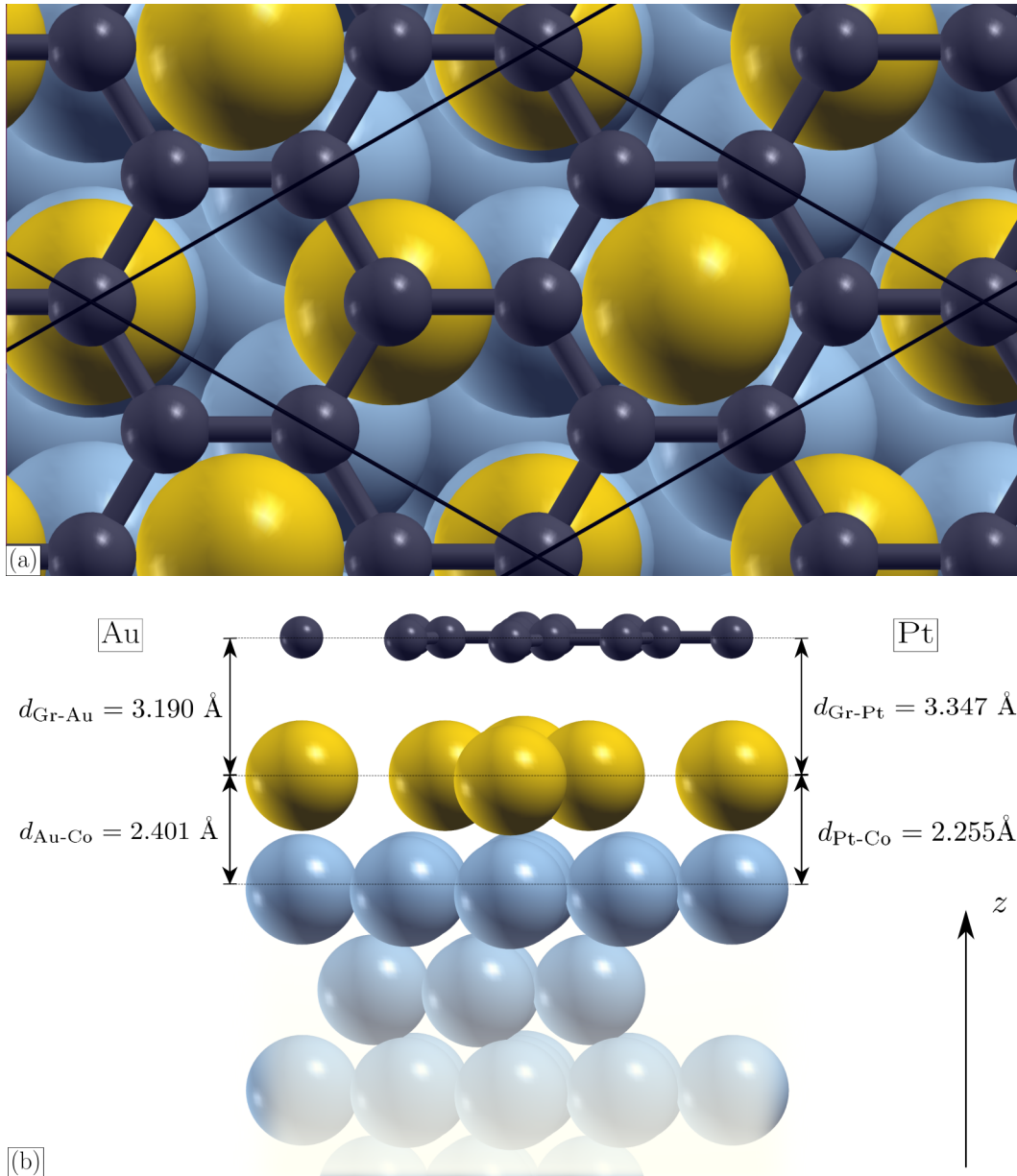
\*Optimalno u smislu odnosa broja atoma i nefizikalne deformacije uvedene u sustav.



**Slika 5.2:** Pogled (a) odozgo i (b) sa strane na optimalne strukture Co|Au/Pt(100 %)|Gr. Plavo-sivom označeni su atomi Co, žutom atomi Au ili Pt, a tamnosivom atomi C. Brojevi u okviru (a) označavaju dva neekvivalentna atoma C. Navedene prosječne udaljenosti atoma u  $z$  smjeru u okviru (b) odgovaraju ravnotežnom stanju bez primijenjenog električnog polja. Slika je napravljena korištenjem paketa XCrysDen [205].

Za izračun projicirane gustoće stanja iskorištene su KS energije i stanja dobiveni iz dodatnog samokonzistentnog računa za optimalne geometrije u kojem je I. BZ bila premrežena gustom MP rešetkom od  $111 \times 111 \times 1$ , odnosno  $32 \times 32 \times 1$  točaka, za Co|Au/Pt(100 %)|Gr, odnosno Co|Au/Pt(75 %)|Gr, a zaposjednuća elektronskih stanja bila su razmazana FD funkcijom širine 10 meV. Pri računu gustoće stanja  $\delta$  funkcija bila je zamijenjena Gaussijanom širine 200 meV.

Gustoće elektrona  $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$  te  $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$  koje su dobivene za Co|Au(100 %)|Gr i Co|Pt(100 %)|Gr tim samokonzistentnim računom iskorištene su i za dobivanje pripadnih vrpčastih struk-



**Slika 5.3:** Pogled (a) odozgo i (b) sa strane na optimalne strukture Co|Au/Pt(75 %)|Gr. Plavo-sivom označeni su atomi Co, žutom atomi Au ili Pt, a tamnosivom atomi C. Brojevi u okviru (a) označavaju dva neekvivalentna atoma C. Navedene prosječne udaljenosti atoma u  $z$  smjeru u okviru (b) odgovaraju ravnotežnom stanju bez primijenjenog električnog polja. Slika je napravljena korištenjem paketa XCrysDen [205]

tura duž puta M-K- $\Gamma$ -M po rubu ireducibilne Brillouinove zone. Također iz njih je izračunata i spinska gustoća  $\mathcal{S}$

$$\mathcal{S}(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (5.2)$$

Iz  $\mathcal{S}$  dobiveni su i magnetski momenti C atoma u grafenu projekcijom  $\mathcal{S}$  na sfere pridružene atomima u sklopu PAW metode.

Računi s vanjskim poljem napravljeni su za Co|Au(100 %)|Gr i Co|Pt(100 %)|Gr. Korištena su homogena električna polja duž osi  $z$  jačine  $\pm 0.01 \text{ V/\AA}$ ,  $\pm 0.05 \text{ V/\AA}$ ,  $\pm 0.1 \text{ V/\AA}$

te  $\pm 0.2$  V/Å. Za svako polje napravljena je dodatna relaksacija atomskih položaja, pod istim uvjetima kao i za situaciju bez polja. Nakon relaksacije izračunata su gustoća stanja projicirana na C atoma te njihovi magnetski momenti na isti način kao i u situaciji bez polja.

## 5.3 Rezultati

### 5.3.1 Spinska polarizacija grafena na 100 % pokrivenoj površini Co

Promotrimo prvo utjecaj metalne površine na grafen kada je površina Co 100% pokrivena i kad nema vanjskog polja. Zbog ovog ograničenja u ovom odjeljku ćemo ispustiti pokrivenost iz oznake heterostruktura radi skraćivanja zapisa. Na slici 5.4 prikazane su vrpčaste strukture grafena u Co|Au|Gr (a) te Co|Pt|Gr (b). Vidimo da je u oba slučaja Diracov stožac grafena očuvan te da je grafen na otprilike 3.5 Å od površine. Obije ove činjenice ukazuju na van der Waalsovo vezanje grafena i pokriveno površine Co za oba zaštitna sloja. I u Co|Au|Gr i u Co|Pt|Gr grafen je  $p$ -dopiran, s time da je dopiranje veće u Co|Pt|Gr, gdje je stožac pomaknut 0.33 eV u odnosu na samostojeći grafen, nego u Co|Au|Gr, gdje je stožac pomaknut za 0.22 eV. U usporedbi s Co|hBN/Gr|Gr, gdje je dopiranje otprilike  $-0.5$  eV [69, 192], ova dopiranja su manja i suprotnog predznaka.

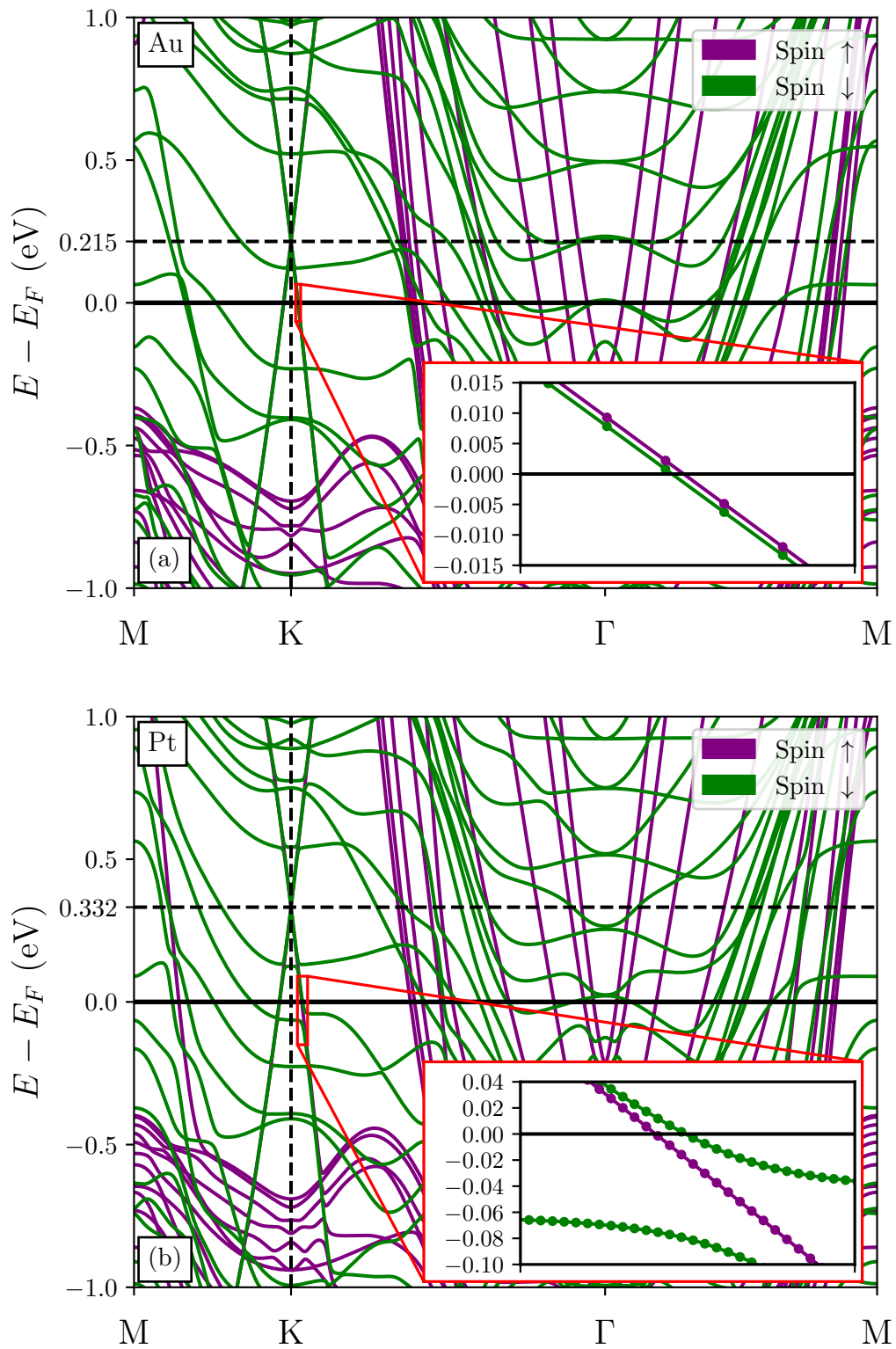
Detaljnijim proučavanjem (umetnute slike na slikama 5.4[(a),(b)]) vidi da se u adsorbiranom grafenu pojavilo cijepanje između stanja spina gore i dolje. U Co|Au|Gr to cijepanje je uglavnom konstantno blizu Fermijevog nivoa, a u Co|Pt|Gr značajno varira. Prema prijašnjim rezultatima [192] konstantno cijepanje trebalo bi biti posljedica izmjene među slojevima, dok ono koje varira dolazi od razbijanja degeneracije grafenskih vrpca i vrpca metalne površine koje se sjeku, a čije se pripadne valne funkcije preklapaju. Razbijanjem degeneracije dobivaju se linearne kombinacije valnih funkcija dvaju sustava, odnosno postoji slaba hibridizacija između njih, a vrpce se ne sjeku, što se naziva izbjegnuto presjecanje vrpca.

Ipak, možemo pokazati da se promatrani sustavi ne mogu tako jednostavno kategorizirati prema glavnom doprinosu spinskom cijepanju. Kao posljedica cijepanja spinske degeneracije stanja grafena, u njemu se pojavljuje gustoća spina  $\mathcal{S}$ , čiji je presjek u ravini paralelnoj s grafenom na udaljenosti 0.33 Å iznad njega\* prikazan na slici 5.5. Iz slike je očito da  $\mathcal{S}$  nije homogena ni u jednom sustavu te da štoviše u Co|Au|Gr varira i u predznaku od jednog do drugog C atoma u grafenskoj jediničnoj ćeliji.

Da bismo razumjeli kako se takva nehomogena gustoća spina pojavljuje, integriramo

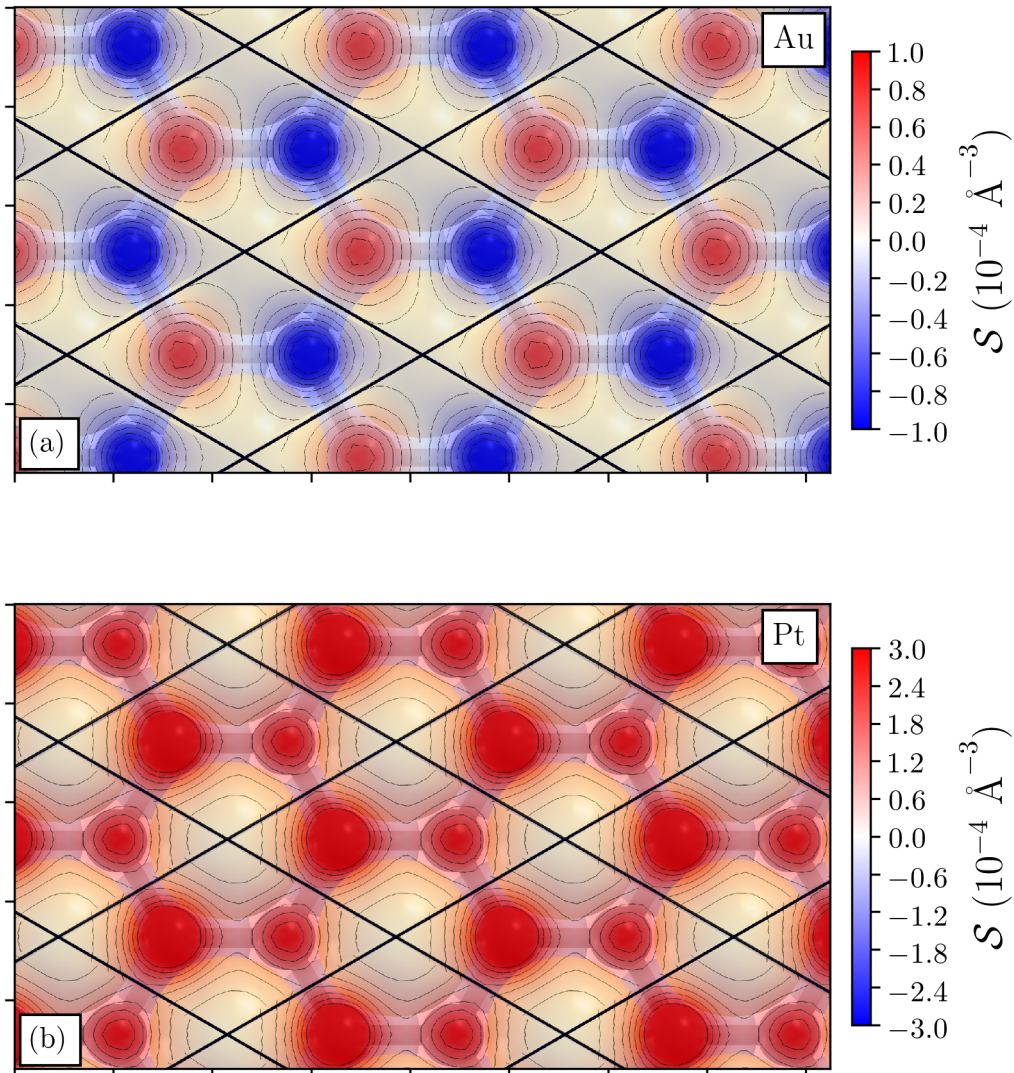
---

\*Slično ponašanje  $\mathcal{S}$  ima i na drugim visinama.



**Slika 5.4:** Vrpčasta struktura (a) Co|Au(100 %)|Gr i (b) Co|Pt(100 %)|Gr. U okvirima je prikazan približni dio vrpčaste strukture blizu Fermijevog nivoa.





**Slika 5.5:** Gustoće spina  $\mathcal{S}$  u (a) Co|Au|Gr i (b) Co|Pt|Gr na  $0.33 \text{ \AA}$  iznad površine grafena. Crvenom (plavom) bojom označena su područja u kojima je  $\mathcal{S}$  istog (suprotnog) predznaka kao ona u Co. Uočimo da su skale boja drugačije u okvirima (a) i (b).

gustoću stanja projiciranu na sve orbitale atoma ugljika  $N_{a,s}(E) = \sum_{l,m} N_{a,s,l,m}$  od  $-\infty$  do neke energije  $E_0$  i oduzimamo rezultate za spinske kanale

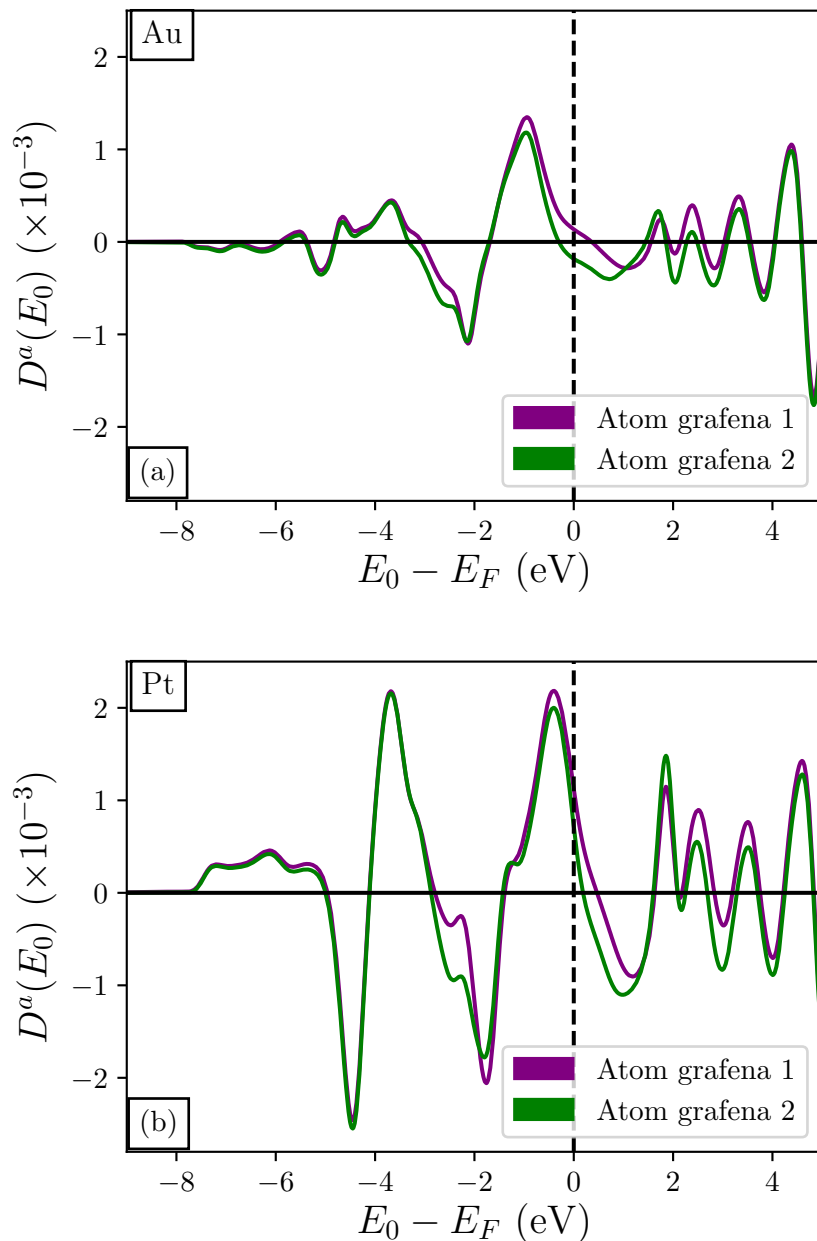
$$D_a(E_0) = \int_{-\infty}^{E_0} (N_{a,\uparrow}(E) - N_{a,\downarrow}(E)) dE. \quad (5.3)$$

Ovisnost kumulativnog doprinosa vrpce atomskoj polarizaciji  $D_a(E_0)$  o  $E_0$  prikazana je na slici 5.6. Vidi se da ona do  $E_F$  mnogo puta mijenja predznak i u Co|Au|Gr i u Co|Pt|Gr. Da je homogeno cijepanje glavni doprinos u bilo kojem od ovih sustava, to se ne bi događalo nego bi predznak bio konstantan. Možemo zaključiti da je hibridizacija grafenskih stanja i stanja površine pri izbjegnutim presjecanjima glavni mehanizam pojave

magnetskog efekta blizine u oba sustava.

Na slici 5.6 vidi se i da ovisnost  $D_a(E_0)$  o  $E_0$  nije jednaka za neekvivalentne C atome grafena. To je zato što je površina nehomogena pa njezine valne funkcije imaju maksimume i minimume u  $x - y$  ravini. Stoga se i pri hibridizaciji, a i pri djelovanju nelokalne izmjene, valne funkcije grafena deformiraju na odgovarajući način, što u konačnici dovodi do nehomogenosti  $\mathcal{S}$  prikazane na slici 5.5.

Sa slika 5.5 i 5.6 također je vidljivo da su i  $\mathcal{S}(\mathbf{r})$  i  $P(E)$ , koja donekle odgovara nagibu  $D_a(E_0)$ , veće u Co|Pt|Gr nego Co|Au|Gr, što je posljedica slabijeg hibridizacijom



**Slika 5.6:** Prikaz  $D_a(E_0)$ , definiranog izrazom (5.3) u ovisnosti o  $E_0$  za sustave sa 100%-tnom pokrivenosti površine Co. C atomi grafena označeni su prema slici 5.2(a).

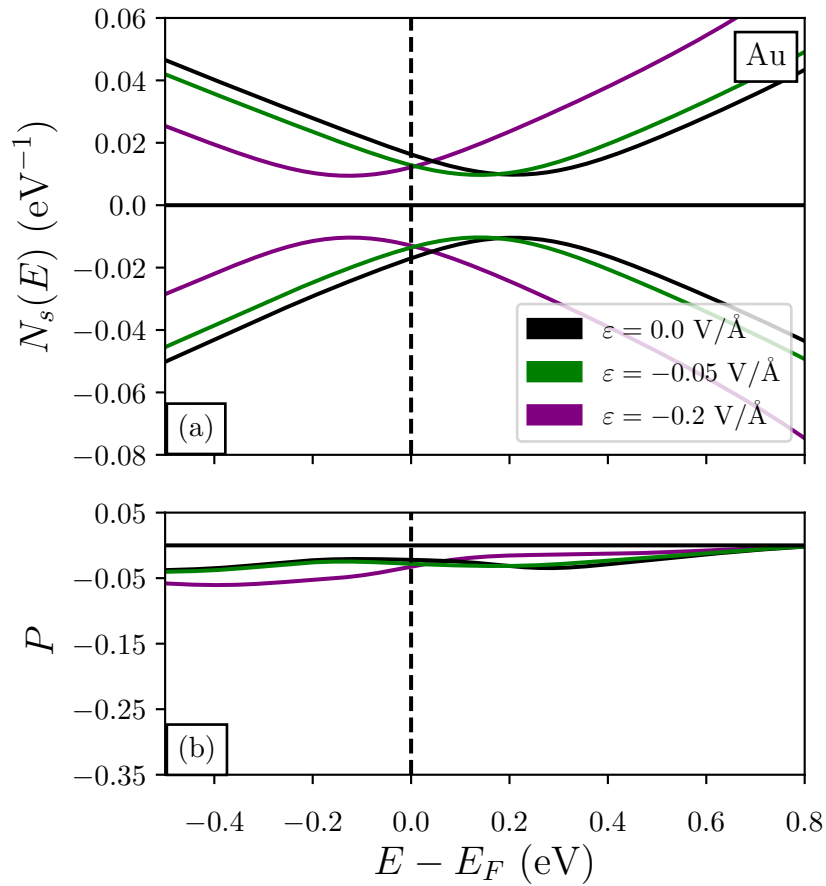
induciranog cijepanja spinske degeneracije u potonjem. Uzrok jače hibridizacije grafena i površine u Co|Pt|Gr nego u Co|Au|Gr može se naći proučavanjem njihovih geometrijskih i vrpčastih struktura te projekcija pripadnih valnih funkcija na atomske orbitale.

Na slici 5.4 vidi se da Co|Au|Gr i Co|Pt|Gr blizu Fermijevog nivoa imaju nekoliko sličnih ravnih vrpca koje sjeku vrpce grafena. No, Co|Pt|Gr ima još jednu dodatnu vrpcu blizu Fermijevog nivoa, prikazanu detaljnije u okviru slike 5.4. Analiza atomskih doprinosa valnim funkcijama tih vrpca pokazuje da su valne funkcije onih vrpca koje su zajedničke za oba sustava delokalizirane samo preko atoma Co, ali ne i atoma Au, odnosno Pt. S druge strane, valne funkcije dodatne vrpce kod Co|Pt|Gr su delokalizirane preko atoma Pt i prvog sloja atoma Co ispod njih, to jest, radi se o površinskom stanju.

Dodatno, u Co|Pt|Gr grafen je bliže površini nego u Co|Au|Gr jer je udaljenost Pt od Co manja od udaljenosti Au i Co, što se vidi na slici 5.2(b), kao posljedica jačeg vezanja Co i Pt u odnosu na Co i Au. Zato osim što valne funkcije površinskog stanja prirodno imaju velik preklop s valnim funkcijama grafena pa pripadna izbjegnuta presijecanja imaju velik utjecaj na vrpce grafena, i repovi stanja delokaliziranih samo preko Co imaju veći preklop sa stanjima grafena u Co|Pt|Gr nego Co|Au|Gr pa je i njihov utjecaj na vrpce grafena veći.

Za spintroničke uređaje zasnovane na transportu važna je  $P(E)$  oko Fermijevog nivoa [193, 206]. Konzistentno s vrpčastom strukturom,  $N_s(E)$  na slikama 5.7(b) i 5.8(b) za obje spinske komponente ima sličan oblik onom za samostojeći grafen. Ipak, na energijama izbjegnutih presijecanja gustoća stanja trebala bi imati strukturu dva vrha između kojih je gustoća smanjena zbog toga što vrpce naglo skrenu jedna od druge. No, budući da je za računanje gustoće stanja korišten Gaussijan širine 200 meV, a izbjegnuto presijecanje modificira vrpce na energetsom intervalu užem od toga, takva struktura se ne primjećuje.

Ipak, utjecaj izbjegnutih presijecanja vidi se kad se izračuna  $P(E)$ , kao što to prikazuju 5.7(b) te 5.8. Co|Au|Gr na Fermijevom nivou ima  $P(E) \sim 5\%$ , manji nego Co|Pt|Gr ( $P(E) \sim 15\%$ ) budući da je površinsko stanje u Co|Pt|Gr dovoljno blizu Fermijevom nivou da njezin učinak bude dobro vidljiv na njemu. Tolika spinska polarizacija u Co|Pt|Gr zapravo je dovoljno velika da bi se mogla vidjeti skenirajućom spektroskopijom tunelirajućih elektrona (STS od eng. *Scanning Tunneling Spectroscopy*) u kojoj su razlučeni spinski doprinosi [207–209].

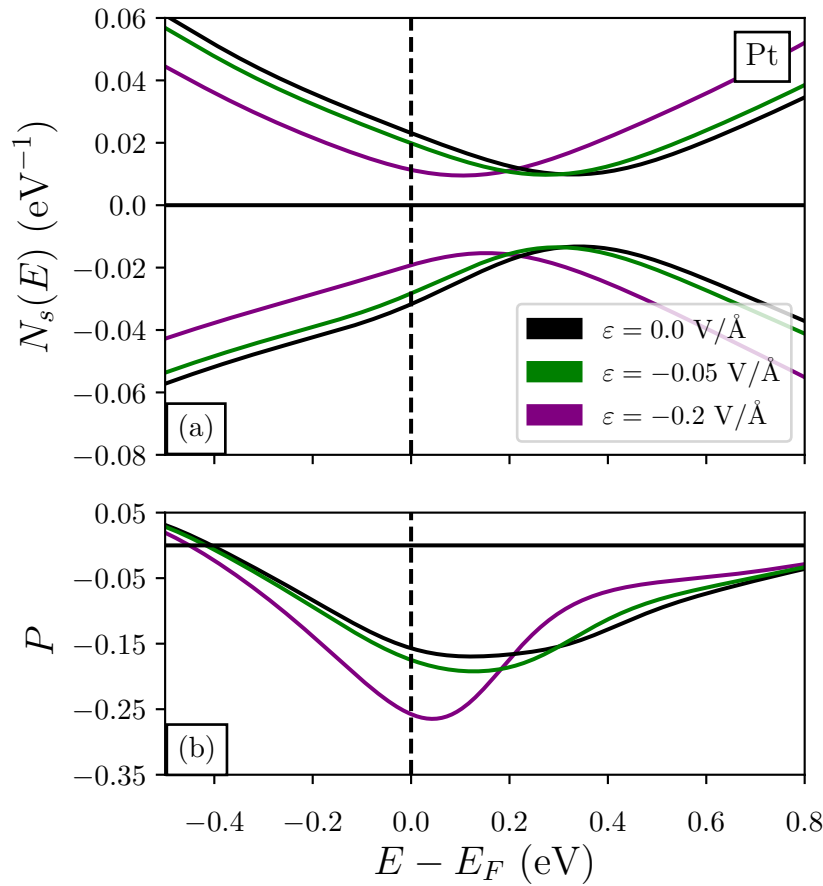


**Slika 5.7:** Gustoća stanja projicirana na stanja grafena (a) i njezina spinska polarizacija  $P(E)$  (b) u Co|Au(100 %)|Gr, sa i bez primijenjenog električnog polja.  $N_{\downarrow}(E)$  je radi preglednosti prikazana s negativnim predznakom. Vertikalna isprekidana linija označava položaj Fermijevog nivoa.

### 5.3.2 Utjecaj pokrivenosti površine na dopiranje i spinsku polarizaciju grafena

Ako se pokrivenost površine Co smanji na 75 %,  $N_s(E)$  zadržava sličan oblik koji je imao za 100 %-tnu pokrivenost, odnosno izgleda kao za samostojeći grafen. Uz to, udaljenost grafena i metala ostaje veća od 3 Å pa zaključujemo da je grafen opet fizisorbiran, no da je vezanje jače jer se približio površini. To je konzistentno sa zaključcima iz ranije studije vezanja grafena sa površinom Ni(111) pokrivenom atomima Au [201]. Iz odnosna promjena udaljenosti grafena i površine između situacija sa 100 % i 75 % pokrivenim površinama, može se zaključiti da je promjena u jačini vezanja grafena i površine značajno veća kod Co|Au|Gr nego kod Co|Pt|Gr.

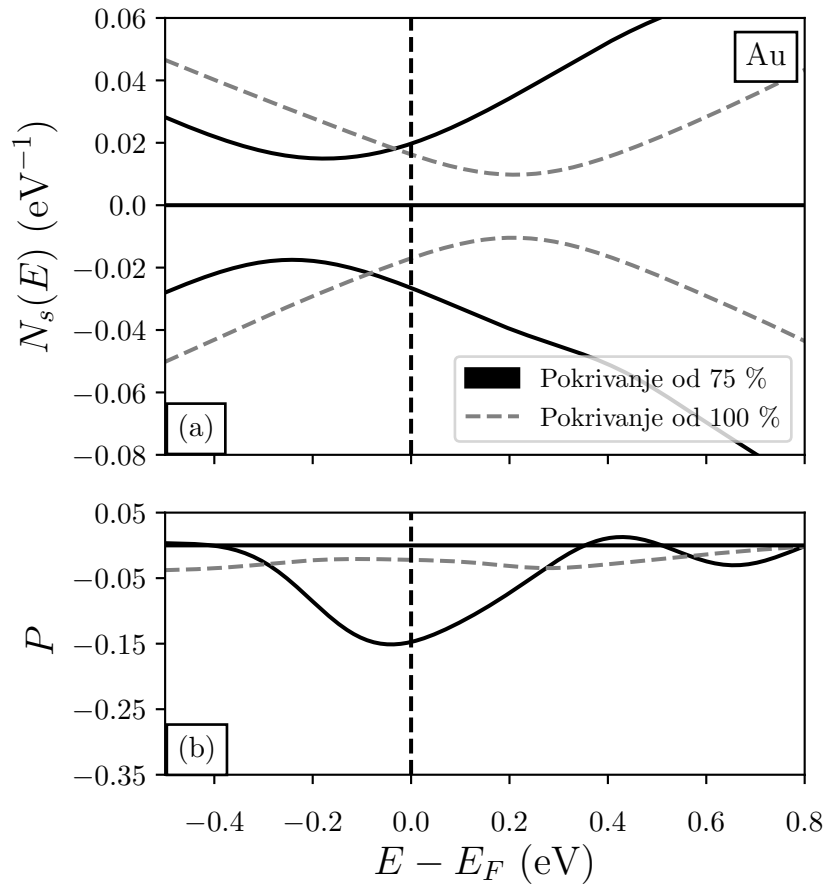
Jače vezanje ima velik učinak na elektronsku strukturu grafena. S jedne strane, vidimo da se  $p$ -dopiranje u Co|Pt(75 %)|Gr znatno smanji u odnosu na Co|Pt(100 %)|Gr, dok za Co|Au(75 %)|Gr čak prelazi u  $n$ -tip. Uz to,  $P(E_F)$  u Co|Au(75 %)|Gr znatno naraste



**Slika 5.8:** Gustoća stanja projicirana na stanja grafena (a) i njezina spinska polarizacija  $P(E)$  (b) u Co|Pt(100 %)|Gr, sa i bez primijenjenog električnog polja.  $N_{\downarrow}(E)$  je radi preglednosti prikazana s negativnim predznakom. Vertikalna isprekidana linija označava položaj Fermijevog nivoa.

u odnosu na Co|Au(100 %)|Gr. Usporedbom gustoća stanja projiciranih na stanja Au za Co|Au(75 %)|Gr i Co|Au(100 %)|Gr ne vidi se velika razlika pa se može zaključiti da je značajni rast spinske polarizacije na Fermijevom nivou smanjenjem pokrivenosti posljedica isključivo jače hibridizacije grafenskih orbitala i repova orbitala površine koje se protežu preko atoma Co zbog znatno smanjene udaljenosti grafena i površine.

Iz prijašnjih istraživanja poznato je da grafen na površini Ni(111) pokrivenoj atomima Au s promjenom pokrivenosti od 0 % do 100 % prelazi prvo iz kemisorbiranog u fizisorbirani, a onda postaje sve slabije i slabije vezan te mu se dopiranje kontinuirano mijenja iz  $p$ -tipa u  $n$ -tip [201]. Iz toga zaključujemo da bi se dodatnom promjenom pokrivenosti i u Co|Au|Gr i u Co|Pt|Gr dopiranje moglo eliminirati. U principu, za Co|Pt|Gr trebalo bi dopiranje smanjiti ispod 75 %, a za Co|Au|Gr bi se trebalo nešto povećati.

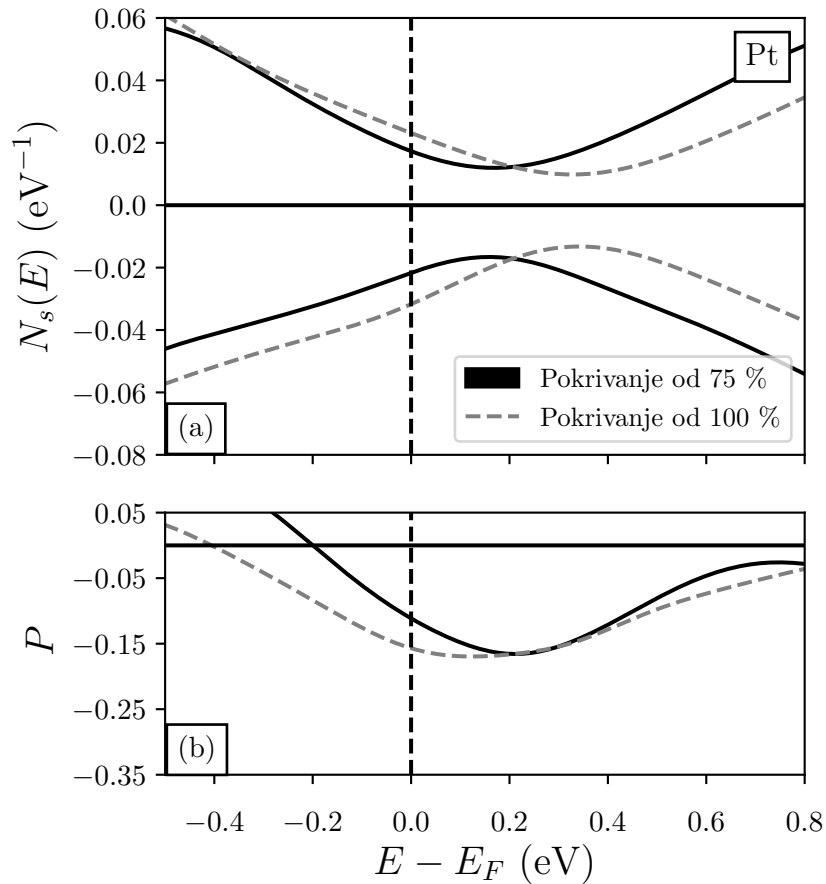


**Slika 5.9:** Gustoća stanja projicirana na stanja grafena (a) i njezina spinska polarizacija  $P(E)$  (b) u Co/Au(75%)/Gr i Co/Au(100%)/Gr.  $N_{\downarrow}$  je radi preglednosti prikazana s negativnim predznakom. Vertikalna isprekidana linija označava položaj Fermijevog nivoa.

### 5.3.3 Utjecaj vanjskog električnog polja na dopiranje i spinsku polarizaciju grafena

Promotrimo sada utjecaj vanjskog električnog polja na Co|Au(100 %)|Gr i Co|Pt(100 %)|Gr. Kao i u prvom odjeljku, u ovom odjeljku ćemo ispustiti pokrivenost iz oznake sustava radi bolje čitljivosti.

Kada se na promatrane sustave u smjeru osi  $z$  primjeni homogeno vanjsko električno polje  $E_z$ , između grafena i metala dolazi do prijenosa naboja. Promjenu u dopiranju induciranu poljem najlakše je pratiti kroz pomicanje vrha Diracovog stošca u  $N_s(E)$ , prikazanih na slikama 5.7(b) i 5.8(b). Za polja u  $-z$  smjeru energije elektronskih stanja u grafenu snižavaju se u energiji prema metalnima pa naboj teče prema grafenu i vrh stošca prilazi Fermijevom nivou, a onda i zaranja ispod njega kako se stanja pune. Pri polju usmjerenom u  $+z$  smjeru naboj prelazi s grafena na metal, no pomak stošca u odnosu na Fermijev nivo mnogo je manji nego pri polju u  $-z$  smjeru pošto grafen blizu Fermijevog nivoa zbog  $p$ -dopiranja ima veću gustoću stanja koja se trebaju isprazniti nego koja se



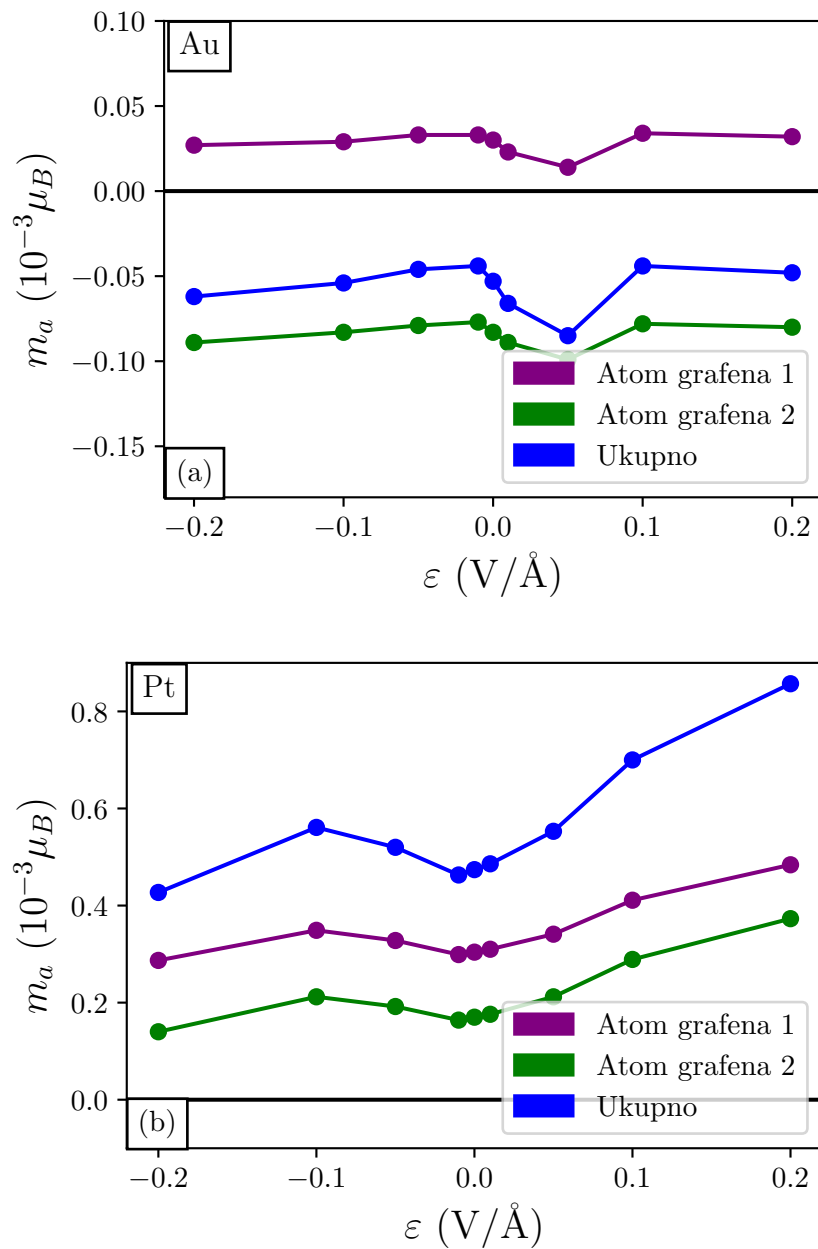
**Slika 5.10:** Gustoća stanja projicirana na stanja grafena (a) i njezina spinska polarizacija  $P(E)$  (b) u  $\text{Co/Pt}(75\%)/\text{Gr}$  i  $\text{Co/Pt}(100\%)/\text{Gr}$ .  $N_{\downarrow}$  je radi preglednosti prikazana s negativnim predznakom. Vertikalna isprekidana linija označava položaj Fermijevog nivoa.

trebaju puniti.

Pomak konusa u  $\text{Co|Au|Gr}$  i  $\text{Co|Pt|Gr}$  je veći nego u  $\text{Co|hBN|Gr}$  te  $\text{Co|Gr|Gr}$  za isti iznos polja, a posebno je i veći kod  $\text{Co|Au|Gr}$  nego  $\text{Co|Pt|Gr}$ . To je u skladu s kondenzatorskim modelom [69]: grafen u  $\text{Co|Au|Gr}$  dopiran je manje nego u svim ovim sustavima te se blizu njegovog Fermijevog nivoa nalazi manji broj stanja koja se prazne ili pune pod utjecajem polja u odnosu na sve druge.

Promjena u spinskoj polarizaciji ne prati direktno količinu prenesenog naboja. Slika 5.11 prikazuje magnetski moment atoma ugljika kao funkciju iznosa električnog polja. Na njoj vidimo da je promjena veća u  $\text{Co|Pt|Gr}$  nego u  $\text{Co|Au|Gr}$ . Nadalje, na slikama 5.7(a) i 5.8(a) prikazana je  $P(E)$  blizu Fermijevog nivoa za izabrana električna polja. Vidi se da se, kako se Diracov stožac pomiče lijevo-desno,  $P(E)$  oko Fermijevog nivoa ne translacija tako da prati pomak stošca, nego je promjena kompliciranija.

To je zato što je uzrok spinske polarizacije grafena hibridizacija stanja površine i grafena. Djelovanje vanjskog polja pomiče ta stanja u energiji relativno jedna prema drugima, što mijenja hibridizaciju na netrivialan način. Posebno je u  $\text{Co|Pt|Gr}$  promjena



**Slika 5.11:** Magnetski momenti na neekivalentnim atomima grafena, označenih prema slici 5.2(a), u (a) Co|Au(100 %)|Gr i (b) Co|Pt(100 %)|Gr.

$P(E)$  blizu Fermijevog nivoa mnogo veća jer je uzrokovana jakom hibridizacijom grafena i polarizirane površinske vrpce metala.

Uočimo i da, za razliku od sustava u kojima je kemijska aktivnost površine neutralizirana slojem hBN [69], u ovdje ispitanim sustavima  $P(E_F)$  ne mijenja predznak s električnim poljem. To je posljedica razlike u elektronskim strukturama ovdje opisanih sustava i Co|hBN|Gr.



## 5.4 Zaključak

U ovom poglavlju proučili smo funkcionalizaciju grafena za primjenu u spintronici konstrukcijom heterostruktura sheme  $\text{Co|X|Gr}$ ,  $X=\text{Au, Pt}$ . Vidjeli smo da adsorpcija atoma Au te Pt kemijski neutralizira površinu pa se grafen s njom veže van der Waalsovom interakcijom, slično kao i u prethodno istraživanim sustavima u kojima se površina neutralizira slojem hBN ili grafena [69, 192]. Stoga zaključujemo da su promatrani sustavi van der Waalsove heterostrukture.

Ako je površina Co 100 % pokrivena atomima Au ili Pt, grafen je s jedne strane  $p$ -dopiran u oba slučaja i to za iznos manji od  $n$ -dopiranja u  $\text{Co|hBN|Gr}$  ili  $\text{Co|Gr|Gr}$  [69], a s druge strane se u njemu pojavljuje cijepanje spinske degeneracije, slično kao u  $\text{Co|hBN|Gr}$  te  $\text{Co|Gr|Gr}$ [69].

Cijepanje spinske degeneracije, u kombinaciji s nehomogenošću površine, inducira nehomogenu spinsku gustoću u grafenu. Analiza kumulativnog doprinosa vrpce ukupnoj atomskoj polarizaciji pojedinog C atoma, u kombinaciji s vrpčastom strukturom, ukazuje da je za takvu spinsku gustoću u oba ispitana sustava uglavnom odgovorna mala hibridizacija stanja grafena i stanja površine pri izbjegnutim presjecanjima. Pritom je uočeno da jakoj spinskoj polarizaciji  $\text{Co|Pt(100 \%)|Gr}$  osim jačeg vezanja Co i Pt, koje dovodi grafen bliže površini, doprinosi i pojava spinski polariziranog površinskog stanja blizu Fermijevog nivoa.

Blizu Fermijevog nivoa grafen i u  $\text{Co|Au(100 \%)|Gr}$  i u  $\text{Co|Pt(100 \%)|Gr}$  ima veću spinsku polarizaciju gustoće stanja  $P(E)$  nego u  $\text{Co|hBN|Gr}$  ili  $\text{Co|Gr|Gr}$  [69], što je povoljno za konstrukciju spintroničkih uređaja baziranih na transportu [170, 193, 206]. Zbog prisutnosti spinski polariziranog površinskog stanja  $P(E_F)$  je osobito velika u  $\text{Co|Pt(100 \%)|Gr}$ , zbog čega bi se osim transporta trebala moći vidjeti i kroz spinski razlučenu STS.

Istražen je i utjecaj pokrivenosti površine Co na elektronsku strukturu adsorbiranog grafena. Smanjenje pokrivenosti površine sa 100 % na 75 % značajno smanjuje početno  $p$ -dopiranje za  $\text{Co|Pt|Gr}$ , odnosno pretvara ga u  $n$ -dopiranje za  $\text{Co|Au|Gr}$ . Kod  $\text{Co|Au(75 \%)|Gr}$  dolazi i do znatnog povećanja  $P(E_F)$ . Stoga promjena pokrivenosti predstavlja novu dimenziju za učinkovito podešavanje funkcionalizacije grafena na kemijski neutraliziranoj magnetskoj površini.

Manje dopiranje grafena u  $\text{Co|Au(100 \%)|Gr}$  i  $\text{Co|Pt(100 \%)|Gr}$  u odnosu na ono u  $\text{Co|hBN|Gr}$  ili  $\text{Co|Gr|Gr}$  uzrokuje njihov jači odziv na električno polje. Odziv je posebno jak u  $\text{Co|Pt(100 \%)|Gr}$ , gdje ga osim manjeg dopiranja pojačava i prisutnost površinskog stanja blizu Fermijevog nivoa. Dakle, u konstrukciji budućih uređaja funkcionalizacijom 2D materijala na površini bilo bi idealno osim smanjivanja dopiranja ostvariti takvo površinsko stanje.

# Poglavlje 6

## Zaključak

U ovoj tezi prikazani su rezultati dobiveni *ab initio* izračunima na razini teorije funkcionala gustoće za tri primjera van der Waalsovih heterostruktura. Najznačajniji znanstveni doprinosi teze su slijedeći:

- Izračunate su optimizirane geometrijske strukture, energije, kemijski potencijali te gustoće stanja za 295 dvoslojnih heterostruktura sačinjenih od 2D kristala, koje će u budućnosti biti javno dostupni u obliku mrežne baze podataka.
- Analizom veličina u bazi dvoslojnih heterostruktura 2D kristala pokazano je da su te heterostrukture van der Waalsove.
- U analizi je uočen i značajan utjecaj nefizikalne deformacije ćelije, koja se mora napraviti da bi se dobila sumjerljiva struktura za računalni opis, na rezultate. To je zapravo i od općenite važnosti za sve račune svojstava sučelja dvaju periodičkih sustava jer je takva deformacija neizbježna u računalnom modeliranju. Energiju vezanja može se u dobroj mjeri popraviti konstrukcijom jednostavnog modela elastične energije, a za kemijski potencijal takav model nije nađen. Daljnje unaprjeđivanje i traženje takvih modela je pak zanimljivo jer mala deformacija ćelija pri traženju zajedničke superćelije općenito povlači velike superćelije i obrnuto pa bi oni omogućili relativno točno računanje i s malim superćelijama.
- Pokazano je da se izlaganjem površine Pt(111) atmosferi Se dobiva PtSe<sub>2</sub> odvojen od površine slojem atoma Se koji je čine kemijski pasivnom. To mijenja dosadašnje shvaćanje kompleksa Pt(111)|PtSe<sub>2</sub>, za kojeg se mislilo da su Pt(111) i PtSe<sub>2</sub> u direktnom kontaktu, te omogućava buduće teorijske izračune na ovom sustavu u realističnom eksperimentalnom okruženju.
- Pokazano je da su van der Waalsove heterostrukture sastavljene od površine Co(0001), zaštitnog sloja od Au ili Pt i grafena zanimljive za konstrukciju spintroničkih uređaja jer se u grafenu pojavljuje spinska polarizacija zbog magnetskog efekta blizine koja se može mijenjati primjenom vanjskog električnog polja. Budući da su polja koja

se trebaju iskoristiti za ovu promjenu manja nego u prije ispitivanim strukturama zbog manjeg dopiranja grafena i veće hibridizacije njegovih orbitala s orbitalama površine, može se reći da je ovakva struktura unaprjeđenje za dosadašnje. Za to je posebno zanimljiva i pojava spinski polarizirane površinske vrpce u Co|Pt|Gr blizu Fermijeveg nivoa, koja ne samo da uzrokuje relativno veliku spinsku polarizaciju u grafenu u tom sustavu, nego i posreduje njegovim jakim odzivom na vanjsko polje.

- Pokazano je da je pokrivanje površine, varijabla koja je dostupna pri pokrivanju površine pojedinačnim atomima, učinkovit način da se kontrolira dopiranje i spinska polarizacija grafena, što je ključno u razvoju budućih spintroničkih uređaja na bazi ovakvih slojevitih struktura.
- Uočeno je da se u ovakvim strukturama pojavljuju uzorci spinske gustoće koji bi mogli biti zanimljivi za buduće spintroničke primjene.

Osim što su ovi rezultati zanimljivi sami po sebi, oni ilustriraju širinu spektra učinaka kojeg izgradnja van der Waalsovih heterostruktura može imati na elektronsku strukturu 2D kristala. S jedne strane, poglavlja 3 i 4 pokazuju karakteristično ponašanje vrpčaste strukture pri van der Waalsovom vezanju: očuvanje oblika vrpčaste strukture, pomak u odnosu na energiju vakuuma zbog elektrostatske interakcije te dopiranje sustava, ako elektronska struktura to dopušta. S druge strane, u poglavlju 5 pokazujemo jedan od načina na koji sastavljanje van der Waalsove heterostrukture može dovesti i do složenijih promjena u elektronskoj strukturi. U tom primjeru kratkodosežna izmjena i hibridizacija grafenskih stanja i stanja magnetske površine dovode do pojave spinske polarizacije u grafenu kao popratne pojave vezanja. Dodatno, kako su sve ove modifikacije elektronske strukture zanimljive u primjenama, primjerice spintronici ili fotokatalizi, ovi rezultati su zanimljivi i za buduća istraživanja u smjeru primjene van der Waalsovih heterostruktura.

# Popis literature

- [1] J. Bardeen i W. H. Brattain, „The Transistor, A Semi-Conductor Triode”, *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948) [10.1103/PhysRev.74.230](https://doi.org/10.1103/PhysRev.74.230).
- [2] M. M. Atalla, E. Tannenbaum i E. J. Scheibner, „Stabilization of Silicon Surfaces by Thermally Grown Oxides”, *Bell System Technical Journal* **38**, 749 (1959) <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1959.tb03907.x>.
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich i J. Chazelas, „Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices”, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988) [10.1103/PhysRevLett.61.2472](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472).
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach i W. Zinn, „Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange”, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989) [10.1103/PhysRevB.39.4828](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828).
- [5] E. R. Davidson, „The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices”, *Journal of Computational Physics* **17**, 87 (1975) [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(75\)90065-0](https://doi.org/10.1016/0021-9991(75)90065-0).
- [6] J. W. Cooley i J. W. Tukey, „An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series”, *Mathematics of Computation* **19**, 297 (1965) <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1965-0178586-1>.
- [7] K. Levenberg, „A method for the solution of certain non-linear problems in least squares”, *Quarterly of Applied Mathematics* **2**, 164 (1944) <https://doi.org/10.1090/qam/10666>.
- [8] D. W. Marquardt, „An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters”, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **11**, 431 (1963) <https://doi.org/10.1137/0111030>.
- [9] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. H. Teller i E. Teller, „Equation of state calculations by fast computing machines”, *Journal of Chemical Physics* **21**, 1087 (1953) <https://doi.org/10.1063/1.1699114>.

- [10] P. Hohenberg i W. Kohn, „Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964) [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [11] W. Kohn i L. J. Sham, „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965) [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [12] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder i dr., „Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation”, *APL Materials* **1**, 011002 (2013) <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
- [13] D. Zagorac, H. Müller, S. Ruehl, J. Zagorac i S. Rehme, „Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: Theoretical crystal structure data and related features”, *Journal of Applied Crystallography* **52**, 918 (2019) [10.1107/S160057671900997X](https://doi.org/10.1107/S160057671900997X).
- [14] S. Hastrup, M. Strange, M. Pandey, T. Deilmann, P. S. Schmidt, N. F. Hinsche, M. N. Gjerding, D. Torelli, P. M. Larsen, A. C. Riis-Jensen i dr., „The Computational 2D Materials Database: High-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals”, *2D Materials* **5**, 042002 (2018) <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aacf1>.
- [15] J. Hachmann, R. Olivares-Amaya, S. Atahan-Evrenk, C. Amador-Bedolla, R. S. Sánchez-Carrera, A. Gold-Parker, L. Vogt, A. M. Brockway i A. Aspuru-Guzik, „The Harvard clean energy project: Large-scale computational screening and design of organic photovoltaics on the world community grid”, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 2241 (2011) <https://doi.org/10.1021/jz200866s>.
- [16] G. Jones, P. Willett, R. C. Glen, A. R. Leach i R. Taylor, „Development and validation of a genetic algorithm for flexible docking”, *Journal of Molecular Biology* **267**, 727 (1997) <https://doi.org/10.1006/jmbi.1996.0897>.
- [17] A. R. Oganov i C. W. Glass, „Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications”, *The Journal of Chemical Physics* **124**, 244704 (2006) <https://doi.org/10.1063/1.2210932>.
- [18] S. Curtarolo, G. L. Hart, M. B. Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito i O. Levy, „The high-throughput highway to computational materials design”, *Nature Materials* **12**, 191 (2013) <https://doi.org/10.1038/nmat3568>.
- [19] P. B. Jørgensen, M. Mesta, S. Shil, J. M. García Lastra, K. W. Jacobsen, K. S. Thygesen i M. N. Schmidt, „Machine learning-based screening of complex molecules for polymer solar cells”, *The Journal of Chemical Physics* **148**, 241735 (2018) <https://doi.org/10.1063/1.5023563>.

- [20] W. Ye, C. Chen, Z. Wang, I.-H. Chu i S. P. Ong, „Deep neural networks for accurate predictions of crystal stability”, *Nature Communications* **9**, 1 (2018) <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06322-x>.
- [21] I. V. Kolesnichenko i E. V. Anslyn, „Practical applications of supramolecular chemistry”, *Chemical Society Reviews* **46**, 2385 (2017) <https://doi.org/10.1039/C7CS00078B>.
- [22] M. J. Webber i R. Langer, „Drug delivery by supramolecular design”, *Chemical Society Reviews* **46**, 6600 (2017) <https://doi.org/10.1039/C7CS00391A>.
- [23] C. A. Bignozzi, R. Argazzi i C. J. Kleverlaan, „Molecular and supramolecular sensitization of nanocrystalline wide band-gap semiconductors with mononuclear and polynuclear metal complexes”, *Chem. Soc. Rev.* **29**, 87 (2000) [10.1039/A803991G](https://doi.org/10.1039/A803991G).
- [24] D. B. Amabilino, D. K. Smith i J. W. Steed, „Supramolecular materials”, *Chemical Society Reviews* **46**, 2404 (2017) <https://doi.org/10.1039/C7CS00163K>.
- [25] N. Koumura, R. W. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada i B. L. Feringa, „Light-driven unidirectional molecular rotor”, *Nature* **401**, 152 (1999) [10.1038/43646](https://doi.org/10.1038/43646).
- [26] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva i A. A. Firsov, „Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science* **306**, 666 (2004) [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896).
- [27] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth i S. Roth, „The structure of suspended graphene sheets”, *Nature* **446**, 60 (2007) <https://doi.org/10.1038/nature05545>.
- [28] R. Peierls, „Quelques propriétés typiques des corps solides”, fr, *Annales de l'institut Henri Poincaré* **5**, 177 (1935).
- [29] L. D. Landau, E. M. Lifshitz i L. Pitaevskii, *Statistical physics: theory of the condensed state*, sv. 9 (Butterworth-Heinemann, 1980).
- [30] N. D. Mermin, „Crystalline Order in Two Dimensions”, *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968) [10.1103/PhysRev.176.250](https://doi.org/10.1103/PhysRev.176.250).
- [31] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, Firsov i AA, „Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, *Nature* **438**, 197 (2005) <https://doi.org/10.1038/nature04233>.
- [32] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer i P. Kim, „Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene”, *Nature* **438**, 201 (2005) <https://doi.org/10.1038/nature04235>.

- [33] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar i J. Hone, „Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”, *Science* **321**, 385 (2008) [10.1126/science.1157996](https://doi.org/10.1126/science.1157996).
- [34] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. Wang, K. Storr, L. Balicas i dr., „Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains”, *Nature Materials* **9**, 430 (2010) <https://doi.org/10.1038/nmat2711>.
- [35] O. D. Pozo-Zamudio, S. Schwarz, M. Sich, I. A. Akimov, M. Bayer, R. C. Schofield, E. A. Chekhovich, B. J. Robinson, N. D. Kay, O. V. Kolosov, A. I. Dmitriev, G. V. Lashkarev, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov i A. I. Tartakovskii, „Photoluminescence of two-dimensional GaTe and GaSe films”, *2D Materials* **2**, 035010 (2015) [10.1088/2053-1583/2/3/035010](https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/3/035010).
- [36] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden i dr., „Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit”, *Nature* **546**, 270 (2017) <https://doi.org/10.1038/nature22391>.
- [37] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen i Y. Zhang, „Black phosphorus field-effect transistors”, *Nature Nanotechnology* **9**, 372 (2014) <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35>.
- [38] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan i T. F. Heinz, „Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010) [10.1103/PhysRevLett.105.136805](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805).
- [39] C. Wan, X. Gu, F. Dang, T. Itoh, Y. Wang, H. Sasaki, M. Kondo, K. Koga, K. Yabuki, G. J. Snyder i dr., „Flexible *n*-type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide TiS<sub>2</sub>”, *Nature Materials* **14**, 622 (2015) <https://doi.org/10.1038/nmat4251>.
- [40] K. Xu, Z. Wang, F. Wang, Y. Huang, F. Wang, L. Yin, C. Jiang i J. He, „Ultrasensitive Phototransistors Based on Few-Layered HfS<sub>2</sub>”, *Advanced Materials* **27**, 7881 (2015) [10.1002/adma.201503864](https://doi.org/10.1002/adma.201503864).
- [41] J. Feng, X. Sun, C. Wu, L. Peng, C. Lin, S. Hu, J. Yang i Y. Xie, „Metallic Few-Layered VS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets: High Two-Dimensional Conductivity for In-Plane Supercapacitors”, *Journal of the American Chemical Society* **133**, PMID: 21951158, 17832 (2011) [10.1021/ja207176c](https://doi.org/10.1021/ja207176c).

- [42] C.-L. Song, Y.-L. Wang, Y.-P. Jiang, Z. Li, L. Wang, K. He, X. Chen, X.-C. Ma i Q.-K. Xue, „Molecular-beam epitaxy and robust superconductivity of stoichiometric FeSe crystalline films on bilayer graphene”, *Phys. Rev. B* **84**, 020503 (2011) [10.1103/PhysRevB.84.020503](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.020503).
- [43] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. Zahn i dr., „Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>”, *Optics Express* **21**, 4908 (2013) <https://doi.org/10.1364/OE.21.004908>.
- [44] Y. Wang, J. Xiao, H. Zhu, Y. Li, Y. Alsaïd, K. Y. Fong, Y. Zhou, S. Wang, W. Shi, Y. Wang i dr., „Structural phase transition in monolayer MoTe<sub>2</sub> driven by electrostatic doping”, *Nature* **550**, 487 (2017) <https://doi.org/10.1038/nature24043>.
- [45] X. Xi, L. Zhao, Z. Wang, H. Berger, L. Forró, J. Shan i K. F. Mak, „Strongly enhanced charge-density-wave order in monolayer NbSe<sub>2</sub>”, *Nature Nanotechnology* **10**, 765 (2015) <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.143>.
- [46] Y. Wang, L. Li, W. Yao, S. Song, J. T. Sun, J. Pan, X. Ren, C. Li, E. Okunishi, Y.-Q. Wang, E. Wang, Y. Shao, Y. Y. Zhang, H.-t. Yang, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, M. Taniguchi, Z. Cheng, S. Zhou, S. Du, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides i H.-J. Gao, „Monolayer PtSe<sub>2</sub>, a New Semiconducting Transition-Metal-Dichalcogenide, Epitaxially Grown by Direct Selenization of Pt”, *Nano Letters* **15**, 4013 (2015) [10.1021/acs.nanolett.5b00964](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00964).
- [47] W. Fu, Y. Chen, J. Lin, X. Wang, Q. Zeng, J. Zhou, L. Zheng, H. Wang, Y. He, H. He i dr., „Controlled synthesis of atomically thin 1T-TaS<sub>2</sub> for tunable charge density wave phase transitions”, *Chemistry of Materials* **28**, 7613 (2016) <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02334>.
- [48] H. Ryu, Y. Chen, H. Kim, H.-Z. Tsai, S. Tang, J. Jiang, F. Liou, S. Kahn, C. Jia, A. A. Omrani i dr., „Persistent charge-density-wave order in single-layer TaSe<sub>2</sub>”, *Nano Letters* **18**, 689 (2018) <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03264>.
- [49] W. Zhao, B. Dong, Z. Guo, G. Su, R. Gao, W. Wang i L. Cao, „Colloidal synthesis of VSe<sub>2</sub> single-layer nanosheets as novel electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction”, *Chemical Communications* **52**, 9228 (2016) <https://doi.org/10.1039/C6CC03854A>.
- [50] M. Okada, T. Sawazaki, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Hibino, H. Shinohara i R. Kitaura, „Direct chemical vapor deposition growth of WS<sub>2</sub> atomic layers on hexagonal boron nitride”, *ACS Nano* **8**, 8273 (2014) <https://doi.org/10.1021/nn503093k>.



- [51] M. Zhang, Y. Zhu, X. Wang, Q. Feng, S. Qiao, W. Wen, Y. Chen, M. Cui, J. Zhang, C. Cai i dr., „Controlled synthesis of ZrS<sub>2</sub> monolayer and few layers on hexagonal boron nitride”, *Journal of the American Chemical Society* **137**, 7051 (2015) <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03807>.
- [52] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti i A. Kis, „Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors”, *Nature Nanotech.* **6**, 147 (2011) [10.1038/nnano.2010.279](https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279).
- [53] H. Wang, L. Yu, Y.-H. Lee, Y. Shi, A. Hsu, M. L. Chin, L.-J. Li, M. Dubey, J. Kong i T. Palacios, „Integrated Circuits Based on Bilayer MoS<sub>2</sub> Transistors”, *Nano Letters* **12**, PMID: 22862813, 4674 (2012) [10.1021/nl302015v](https://doi.org/10.1021/nl302015v).
- [54] B. W. H. Baugher, H. O. H. Churchill, Y. Yang i P. Jarillo-Herrero, „Optoelectronic devices based on electrically tunable p–n diodes in a monolayer dichalcogenide”, *Nature Nanotech.* **9**, 262 (2014) [10.1038/nnano.2014.25](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.25).
- [55] H. Zeng, J. Dai, D. X. Wang Yao i X. Cui, „Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping”, *Nature Nanotech.* **7**, 490 (2012) [10.1038/nnano.2012.95](https://doi.org/10.1038/nnano.2012.95).
- [56] K. F. Mak, K. He, J. Shan i T. F. Heinz, „Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity”, *Nature Nanotech.* **7**, 494 (2012) [10.1038/nnano.2012.96](https://doi.org/10.1038/nnano.2012.96).
- [57] D. Voiry, A. Goswami, R. Kappera, C. de Carvalho Castro e Silva, D. Kaplan, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa i M. Chhowalla, „Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering”, *Nature Chem.* **7**, 45 (2015) [10.1038/nchem.2108](https://doi.org/10.1038/nchem.2108).
- [58] J. S. Ross, P. Klement, A. M. Jones, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Kitamura, W. Yao, D. H. Cobden i X. Xu, „Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe<sub>2</sub> p–n junctions”, *Nature Nanotech.* **9**, 268 (2014) [10.1038/nnano.2014.26](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.26).
- [59] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink i P. J. Kelly, „Doping Graphene with Metal Contacts”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008) [10.1103/PhysRevLett.101.026803](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026803).
- [60] C. Busse, P. Lazić, R. Djemour, J. Coraux, T. Gerber, N. Atodiresei, V. Caciuc, R. Braiko, A. T. N’Diaye, S. Blügel, J. Zegenhagen i T. Michely, „Graphene on Ir(111): Physisorption with Chemical Modulation”, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 036101 (2011) [10.1103/PhysRevLett.107.036101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.036101).
- [61] M. Bokdam, G. Brocks i P. J. Kelly, „Large potential steps at weakly interacting metal-insulator interfaces”, *Phys. Rev. B* **90**, 201411 (2014) [10.1103/PhysRevB.90.201411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.201411).

- [62] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan i G. Eda, „Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>”, ACS Nano **7**, 791 (2013) <https://doi.org/10.1021/nn305275h>.
- [63] S. Das, W. Zhang, M. Demarteau, A. Hoffmann, M. Dubey i A. Roelofs, „Tunable transport gap in phosphorene”, Nano Letters **14**, 5733 (2014) <https://doi.org/10.1021/nl5025535>.
- [64] Y. Zhao, J. Qiao, P. Yu, Z. Hu, Z. Lin, S. P. Lau, Z. Liu, W. Ji i Y. Chai, „Extraordinarily strong interlayer interaction in 2D layered PtS<sub>2</sub>”, Advanced Materials **28**, 2399 (2016) <https://doi.org/10.1002/adma.201504572>.
- [65] K. Liu, L. Zhang, T. Cao, C. Jin, D. Qiu, Q. Zhou, A. Zettl, P. Yang, S. G. Louie i F. Wang, „Evolution of interlayer coupling in twisted molybdenum disulfide bilayers”, Nature Communications **5**, 1 (2014) <https://doi.org/10.1038/ncomms5966>.
- [66] C. Woods, L. Britnell, A. Eckmann, R. Ma, J. Lu, H. Guo, X. Lin, G. Yu, Y. Cao, R. Gorbachev i dr., „Commensurate–incommensurate transition in graphene on hexagonal boron nitride”, Nature Physics **10**, 451 (2014) <https://doi.org/10.1038/nphys2954>.
- [67] W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim i J. D. Lee, „Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te)”, Phys. Rev. B **85**, 033305 (2012) [10.1103/PhysRevB.85.033305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.033305).
- [68] K. T. Winther i K. S. Thygesen, „Band structure engineering in van der Waals heterostructures via dielectric screening: the G $\Delta$ W method”, 2D Materials **4**, 025059 (2017) [10.1088/2053-1583/aa6531](https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa6531).
- [69] P. Lazić, K. D. Belashchenko i I. Žutić, „Effective gating and tunable magnetic proximity effects in two-dimensional heterostructures”, Phys. Rev. B **93**, 241401 (2016) [10.1103/PhysRevB.93.241401](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.241401).
- [70] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras i P. Jarillo-Herrero, „Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices”, Nature **556**, 43 (2018) <https://doi.org/10.1038/nature26160>.
- [71] A. K. Geim i I. V. Grigorieva, „Van der Waals heterostructures”, Nature **499**, 419 (2013) <https://doi.org/10.1038/nature12385>.
- [72] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H.-C. Cheng, Y. Huang i X. Duan, „Van der Waals heterostructures and devices”, Nature Reviews Materials **1**, 1 (2016).

- [73] Y. Liu, H. Wu, H.-C. Cheng, S. Yang, E. Zhu, Q. He, M. Ding, D. Li, J. Guo, N. O. Weiss i dr., „Toward barrier free contact to molybdenum disulfide using graphene electrodes”, *Nano Letters* **15**, 3030 (2015) <https://doi.org/10.1021/nl504957p>.
- [74] A. Avsar, I. J. Vera-Marun, J. Y. Tan, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. H. Castro Neto i B. Özyilmaz, „Air-stable transport in graphene-contacted, fully encapsulated ultrathin black phosphorus-based field-effect transistors”, *ACS Nano* **9**, 4138 (2015) <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00289>.
- [75] L. Britnell, R. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R. Gorbachev, T. Georgiou, S. Morozov i dr., „Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films”, *Science* **340**, 1311 (2013) [10.1126/science.1235547](https://doi.org/10.1126/science.1235547).
- [76] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Haigh, A. Geim, A. Tartakovskii i dr., „Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures”, *Nature Materials* **14**, 301 (2015) <https://doi.org/10.1038/nmat4205>.
- [77] X. Wang i F. Xia, „Van der Waals heterostructures: Stacked 2D materials shed light”, *Nature Materials* **14**, 264 (2015) <https://doi.org/10.1038/nmat4218>.
- [78] L. Ponomarenko, A. Geim, A. Zhukov, R. Jalil, S. Morozov, K. Novoselov, I. Grigorieva, E. Hill, V. Cheianov, V. Fal'Ko i dr., „Tunable metal-insulator transition in double-layer graphene heterostructures”, *Nature Physics* **7**, 958 (2011) <https://doi.org/10.1038/nphys2114>.
- [79] V. Caciuc, N. Atodiresei i S. Blügel, „*Ab initio* study of magnetic nanopatterning of a hybrid transition metal dichalcogenides/Ir(111) system via magnetic clusters”, *PRM* **3**, 094002 (2019) [10.1103/PhysRevMaterials.3.094002](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.094002).
- [80] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus i J. Kong, „Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition”, *Nano Letters* **9**, 30 (2009) <https://doi.org/10.1021/nl801827v>.
- [81] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, K. Marinov, P. Lazic, M. Gibertini, N. Marzari, O. L. Sanchez, Y.-C. Kung, D. Krasnozhan, M.-W. Chen i dr., „Large-area epitaxial monolayer MoS<sub>2</sub>”, *ACS Nano* **9**, 4611 (2015) <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01281>.
- [82] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song i dr., „Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes”, *Nature Nanotechnology* **5**, 574 (2010) <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>.

- [83] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J. F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios i dr., „Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition”, *Nano Letters* **12**, 161 (2012) <https://doi.org/10.1021/nl203249a>.
- [84] L. Meng, R. Wu, L. Zhang, L. Li, S. Du, Y. Wang i H. Gao, „Multi-oriented moiré superstructures of graphene on Ir(111): experimental observations and theoretical models”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 314214 (2012) 10.1088/0953-8984/24/31/314214.
- [85] M. Petrović, I. Š. Rakić, S. Runte, C. Busse, J. Sadowski, P. Lazić, I. Pletikosić, Z.-H. Pan, M. Milun, P. Pervan i dr., „The mechanism of caesium intercalation of graphene”, *Nature Communications* **4**, 1 (2013) <https://doi.org/10.1038/ncomms3772>.
- [86] C.-P. Lu, G. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi i E. Y. Andrei, „MoS<sub>2</sub>: choice substrate for accessing and tuning the electronic properties of graphene”, *Physical Review Letters* **113**, 156804 (2014) 10.1103/PhysRevLett.113.156804.
- [87] M. Bosnar, V. Caciuc, N. Atodiresei, I. Lončarić i S. Blügel, „Se intercalation between PtSe<sub>2</sub> and the Pt surface during synthesis of PtSe<sub>2</sub> by direct selenization of Pt(111)”, *Phys. Rev. B* **102**, 115427 (2020) 10.1103/PhysRevB.102.115427.
- [88] M. Bosnar, I. Lončarić, P. Lazić, K. D. Belashchenko i I. Žutić, „Proximity-induced magnetization in graphene: Towards efficient spin gating”, *Phys. Rev. Materials* **4**, 114006 (2020) 10.1103/PhysRevMaterials.4.114006.
- [89] R. P. Feynman, R. B. Leighton i M. Sands, *The Feynman lectures on physics; Vol. I* (Addison–Wesley, 1963).
- [90] E. H. Lieb, *The Stability of Matter: From Atoms to Stars* (Springer, 1991).
- [91] M. Le Bellac, *Quantum physics* (Cambridge University Press, 2011).
- [92] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume III: Normal, Broken-Symmetry, and Correlated Systems* (Springer Science & Business Media, 2010).
- [93] M. Šunjić, *Kvantna fizika mnoštva čestica* (Školska Knjiga, 2002).
- [94] J. D. Bjorken i S. D. Drell, *Relativistic quantum fields* (McGraw-Hill, 1965).
- [95] D. Bohm, *Quantum theory* (Courier Corporation, 2012).
- [96] J. D. Bjorken i S. D. Drell, *Relativistic quantum mechanics* (McGraw-Hill, 1964).
- [97] G. Breit, „The Effect of Retardation on the Interaction of Two Electrons”, *Phys. Rev.* **34**, 553 (1929) 10.1103/PhysRev.34.553.

- [98] G. Breit, „Dirac’s Equation and the Spin-Spin Interactions of Two Electrons”, *Phys. Rev.* **39**, 616 (1932) [10.1103/PhysRev.39.616](https://doi.org/10.1103/PhysRev.39.616).
- [99] T. Scott, *The relativistic classical and quantum mechanical treatment of the two-body problem* (Magistarski rad, Sveučilište u Waterloo, Waterloo, Kanada, 1987).
- [100] I. Supek, *Teorijska fizika i struktura materije, II. dio* (Školska knjiga, 1989).
- [101] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume I: Structure and Dynamics* (Springer Science & Business Media, 2007).
- [102] N. W. Ashcroft i N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).
- [103] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics* (John Wiley & Sons, 2007).
- [104] R. D. Mattuck, *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem* (Courier Corporation, 1992).
- [105] H. Bruus i K. Flensberg, *Many-body quantum theory in condensed matter physics: An introduction* (Oxford University Press, 2004).
- [106] D. Pines i P. Nozieres, *Quantum Liquids, Vol. 1*, 1966.
- [107] G. D. Mahan, *Many-particle physics* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [108] D. R. Hartree, „The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 111 (1928) <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [109] V. Fock, „Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”, *Zeitschrift für Physik* **61**, 126 (1930) <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [110] J. C. Slater, „Note on Hartree’s Method”, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930) [10.1103/PhysRev.35.210.2](https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2).
- [111] P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids*, sv. 100 (Springer Science & Business Media, 1995).
- [112] R. M. Martin, *Electronic structure: Basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, 2010).
- [113] U. von Barth i L. Hedin, „A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i”, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **5**, 1629 (1972) [10.1088/0022-3719/5/13/012](https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012).

- [114] M. Levy, „Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **76**, 6062 (1979) [10.1073/pnas.76.12.6062](https://doi.org/10.1073/pnas.76.12.6062).
- [115] E. H. Lieb, „Density functionals for coulomb systems”, *International Journal of Quantum Chemistry* **24**, 243 (1983) <https://doi.org/10.1002/qua.560240302>.
- [116] J. Hubbard, „Electron correlations in narrow energy bands”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **276**, 238 (1963) <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204>.
- [117] K. Burke i dr., „The ABC of DFT”, *Department of Chemistry, University of California* **40** (2007).
- [118] J. P. Perdew i Y. Wang, „Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992) [10.1103/PhysRevB.45.13244](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244).
- [119] J. P. Perdew i A. Zunger, „Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981) [10.1103/PhysRevB.23.5048](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048).
- [120] S. H. Vosko, L. Wilk i M. Nusair, „Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis”, *Canadian Journal of Physics* **58**, 1200 (1980) [10.1139/p80-159](https://doi.org/10.1139/p80-159).
- [121] J. P. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof, „Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996) [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [122] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge university press, 1988).
- [123] K. Berland, V. R. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard i B. I. Lundqvist, „van der Waals forces in density functional theory: A review of the vdW-DF method”, *Reports on Progress in Physics* **78**, 066501 (2015) [10.1088/0034-4885/78/6/066501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/6/066501).
- [124] J. Hermann, R. A. DiStasio Jr i A. Tkatchenko, „First-principles models for van der Waals interactions in molecules and materials: Concepts, theory, and applications”, *Chemical Reviews* **117**, 4714 (2017) <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00446>.
- [125] S. Grimme, „Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction”, *Journal of computational chemistry* **27**, 1787 (2006) [10.1002/jcc.20495](https://doi.org/10.1002/jcc.20495).

- [126] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich i H. Krieg, „A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu”, *The Journal of chemical physics* **132**, 154104 (2010) <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [127] D. Sholl i J. A. Steckel, *Density functional theory: A practical introduction* (John Wiley & Sons, 2011).
- [128] D. Hamann, M. Schlüter i C. Chiang, „Norm-conserving pseudopotentials”, *Physical Review Letters* **43**, 1494 (1979) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- [129] D. Vanderbilt, „Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990) [10.1103/PhysRevB.41.7892](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892).
- [130] C. Rostgaard, „The projector augmented-wave method”, arXiv preprint arXiv:0910.1921 (2009).
- [131] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume II: Electronic Properties* (Springer Science & Business Media, 2008).
- [132] V. Popescu i A. Zunger, „Extracting  $E$  versus  $\mathbf{k}$  effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities”, *Phys. Rev. B* **85**, 085201 (2012) [10.1103/PhysRevB.85.085201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.085201).
- [133] C. G. Broyden, „The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations”, *IMA Journal of Applied Mathematics* **6**, 76 (1970) [10.1093/imamat/6.1.76](https://doi.org/10.1093/imamat/6.1.76).
- [134] R. Fletcher, „A new approach to variable metric algorithms”, *The Computer Journal* **13**, 317 (1970) [10.1093/comjnl/13.3.317](https://doi.org/10.1093/comjnl/13.3.317).
- [135] D. Goldfarb, „A family of variable-metric methods derived by variational means”, *Mathematics of Computation* **24**, 23 (1970) <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6>.
- [136] D. F. Shanno, „Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization”, *Mathematics of Computation* **24**, 647 (1970) <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X>.
- [137] F. D. Murnaghan, „The Compressibility of Media under Extreme Pressures”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **30**, 244 (1944) [10.1073/pnas.30.9.244](https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244).
- [138] F. Birch, „Finite Elastic Strain of Cubic Crystals”, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947) [10.1103/PhysRev.71.809](https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809).

- [139] G. Kresse i J. Hafner, „Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993) 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [140] G. Kresse i J. Hafner, „Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium”, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994) 10.1103/PhysRevB.49.14251.
- [141] G. Kresse i J. Furthmüller, „Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Computational Materials Science* **6**, 15 (1996) [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [142] G. Kresse i J. Furthmüller, „Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996) 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [143] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo i dr., „QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials”, *Journal of physics: Condensed matter* **21**, 395502 (2009) 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [144] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni i dr., „Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 465901 (2017) 10.1088/1361-648x/aa8f79.
- [145] J. J. Mortensen, L. B. Hansen i K. W. Jacobsen, „Real-space grid implementation of the projector augmented wave method”, *Phys. Rev. B* **71**, 035109 (2005) 10.1103/PhysRevB.71.035109.
- [146] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Dułak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. A. Hansen, H. H. Kristoffersen, M. Kuisma, A. H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P. G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N. A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G. A. Tritsarlis, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G. K. H. Madsen, R. M. Nieminen, J. K. Nørskov, M. Puska, T. T. Rantala, J. Schiøtz, K. S. Thygesen i K. W. Jacobsen, „Electronic structure calculations with GPAW: A real-space implementation of the projector augmented-wave method”, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 253202 (2010) 10.1088/0953-8984/22/25/253202.
- [147] S. Smidstrup, D. Stradi, J. Wellendorff, P. A. Khomyakov, U. G. Vej-Hansen, M.-E. Lee, T. Ghosh, E. Jónsson, H. Jónsson i K. Stokbro, „First-principles Green’s-function method for surface calculations: A pseudopotential localized basis set approach”, *Phys. Rev. B* **96**, 195309 (2017) 10.1103/PhysRevB.96.195309.



- [148] S. Smidstrup, T. Markussen, P. Vancraeyveld, J. Wellendorff, J. Schneider, T. Gunst, B. Verstichel, D. Stradi, P. A. Khomyakov, U. G. Vej-Hansen i dr., „QuantumATK: An integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools”, *J. Phys: Condens. Matter* **32**, 015901 (2020) <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab4007>.
- [149] F. B. Van Duijneveldt, J. G. van Duijneveldt-van de Rijdt i J. H. van Lenthe, „State of the art in counterpoise theory”, *Chemical Reviews* **94**, 1873 (1994) <https://doi.org/10.1021/cr00031a007>.
- [150] H. J. Monkhorst i J. D. Pack, „Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976) [10.1103/PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188).
- [151] M. Methfessel i A. T. Paxton, „High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals”, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989) [10.1103/PhysRevB.40.3616](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616).
- [152] C. L. Fu i K. M. Ho, „First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to Nb and Mo”, *Phys. Rev. B* **28**, 5480 (1983) [10.1103/PhysRevB.28.5480](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5480).
- [153] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita i M. C. Payne, „Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3296 (1999) [10.1103/PhysRevLett.82.3296](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3296).
- [154] P. E. Blöchl, O. Jepsen i O. K. Andersen, „Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994) [10.1103/PhysRevB.49.16223](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16223).
- [155] P. Lazić, „CellMatch: Combining two unit cells into a common supercell with minimal strain”, *Computer Physics Communications* **197**, 324 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.08.038>.
- [156] D. Stradi, L. Jelver, S. Smidstrup i K. Stokbro, „Method for determining optimal supercell representation of interfaces”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 185901 (2017) [10.1088/1361-648x/aa66f3](https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa66f3).
- [157] R. Koppera, D. Voiry, S. E. Yalcin, B. Branch, G. Gupta, A. D. Mohite i M. Chhowalla, „Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS<sub>2</sub> transistors”, *Nature Materials* **13**, 1128 (2014) <https://doi.org/10.1038/nmat4080>.
- [158] M. Van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. J. Verstraete, D. R. Hamann, X. Gonze i G.-M. Rignanese, „The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table”, *Computer Physics Communications* **226**, 39 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.01.012>.

- [159] A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. Frolov i R. Duine, „New perspectives for Rashba spin–orbit coupling”, *Nature materials* **14**, 871 (2015) <https://doi.org/10.1038/nmat4360>.
- [160] M. A. U. Absor, I. Santoso, Harsojo, K. Abraha, H. Kotaka, F. Ishii i M. Saito, „Strong Rashba effect in the localized impurity states of halogen-doped monolayer PtSe<sub>2</sub>”, *Phys. Rev. B* **97**, 205138 (2018) [10.1103/PhysRevB.97.205138](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.205138).
- [161] Q.-F. Yao, J. Cai, W.-Y. Tong, S.-J. Gong, J.-Q. Wang, X. Wan, C.-G. Duan i J. H. Chu, „Manipulation of the large Rashba spin splitting in polar two-dimensional transition-metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. B* **95**, 165401 (2017) [10.1103/PhysRevB.95.165401](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.165401).
- [162] G. Kresse i D. Joubert, „From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999) [10.1103/PhysRevB.59.1758](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758).
- [163] J. Klimeš, D. R. Bowler i A. Michaelides, „Chemical accuracy for the van der Waals density functional”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 022201 (2009) [10.1088/0953-8984/22/2/022201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/2/022201).
- [164] J. Klimeš, D. R. Bowler i A. Michaelides, „Van der Waals density functionals applied to solids”, *Phys. Rev. B* **83**, 195131 (2011) [10.1103/PhysRevB.83.195131](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195131).
- [165] F. Tran, L. Kalantari, B. Traoré, X. Rocquefelte i P. Blaha, „Nonlocal van der Waals functionals for solids: Choosing an appropriate one”, *Phys. Rev. Materials* **3**, 063602 (2019) [10.1103/PhysRevMaterials.3.063602](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.063602).
- [166] K. Momma i F. Izumi, „*VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272 (2011) [10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970).
- [167] P. V. C. Medeiros, S. Stafström i J. Björk, „Effects of extrinsic and intrinsic perturbations on the electronic structure of graphene: Retaining an effective primitive cell band structure by band unfolding”, *Phys. Rev. B* **89**, 041407 (2014) [10.1103/PhysRevB.89.041407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.041407).
- [168] P. V. C. Medeiros, S. S. Tsirkin, S. Stafström i J. Björk, „Unfolding spinor wave functions and expectation values of general operators: Introducing the unfolding-density operator”, *Phys. Rev. B* **91**, 041116 (2015) [10.1103/PhysRevB.91.041116](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.041116).
- [169] W. Jolie, F. Craes, M. Petrović, N. Atodiresei, V. Caciuc, S. Blügel, M. Kralj, T. Michely i C. Busse, „Confinement of Dirac electrons in graphene quantum dots”, *Phys. Rev. B* **89**, 155435 (2014) [10.1103/PhysRevB.89.155435](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.155435).

- [170] I. Žutić, A. Matos-Abiague, B. Scharf, H. Dery i K. D. Belashchenko, „Proximitized materials”, *Mater. Today* **22**, 85 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.05.003>.
- [171] H. B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J. B. Oostinga, L. M. K. Vandersypen i A. F. Morpurgo, „Bipolar Supercurrent in Graphene”, *Nature* **446**, 56 (2007) [10.1038/nature05555](https://doi.org/10.1038/nature05555).
- [172] P. Wei, S. Lee, F. Lemaitre, L. Pinel, D. Cutaia, W. Cha, F. Katmis, Y. Zhu, D. Heiman, J. Hone, J. S. Moodera i C.-T. Chen, „Strong Interfacial Exchange Field in the Graphene/EuS Heterostructure”, *Nature Mater.* **15**, 711 (2016) <https://doi.org/10.1038/nmat4603>.
- [173] M. Gmitra, D. Kochan, P. Högl i J. Fabian, „Trivial and inverted Dirac bands and the emergence of quantum spin Hall states in graphene on transition-metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. B* **93**, 155104 (2016) [10.1103/PhysRevB.93.155104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.155104).
- [174] A. Avsar, J. Y. Tan, T. Taychatanapat, J. Balakrishnan, G. K. W. Koon, Y. Yeo, J. Lahiri, A. Carvalho, A. S. Rodin, E. C. T. O’Farrell, G. Eda, A. H. Castro Neto i B. Özyilmaz, „Spin-Orbit Proximity Effect in Graphene”, *Nat. Commun.* **5**, 4875 (2014) <https://doi.org/10.1038/ncomms5875>.
- [175] E. Rossi i C. Triola, „Van der Waals heterostructures with spin-orbit coupling”, *Ann. Phys.* **532**, 1900344 (2020) <https://doi.org/10.1002/andp.201900344>.
- [176] J. Lee i J. Fabian, „Magnetotransport signatures of the proximity exchange and spin-orbit couplings in graphene”, *Phys. Rev. B* **94**, 195401 (2016) [10.1103/PhysRevB.94.195401](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.195401).
- [177] J.-B. Qiao, Y. Gong, H. Liu, J.-A. Shi, L. Gu i L. He, „Two-dimensional spinodal interface in one-step grown graphene-molybdenum carbide heterostructures”, *Phys. Rev. Materials* **2**, 054002 (2018) [10.1103/PhysRevMaterials.2.054002](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.054002).
- [178] H. Yang, G. Chen, A. A. C. Cotta, A. T. N’Diaye, S. A. Nikolaev, E. A. Soares, W. A. A. Macedo, A. K. Schmid, A. Fert i M. Chshiev, „Significant Dzyaloshinskii-Moriya Interaction at Graphene-Ferromagnet Interfaces due to Rashba-Effect”, *Nat. Mater.* **17**, 605 (2018) <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0079-4>.
- [179] X.-L. Qi i S.-C. Zhang, „Topological insulators and superconductors”, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011) [10.1103/RevModPhys.83.1057](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1057).
- [180] J. D. Sau, R. M. Lutchyn, S. Tewari i S. Das Sarma, „Generic New Platform for Topological Quantum Computation Using Semiconductor Heterostructures”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 040502 (2010) [10.1103/PhysRevLett.104.040502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.040502).

- [181] G. L. Fatin, A. Matos-Abiague, B. Scharf i I. Žutić, „Wireless Majorana Bound States: From Magnetic Tunability to Braiding”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 077002 (2016) [10.1103/PhysRevLett.117.077002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.077002).
- [182] T. Zhou, N. Mohanta, J. E. Han, A. Matos-Abiague i I. Žutić, „Tunable magnetic textures in spin valves: From spintronics to Majorana bound states”, *Phys. Rev. B* **99**, 134505 (2019) [10.1103/PhysRevB.99.134505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.134505).
- [183] M. M. Desjardins, L. C. Contamin, M. R. Delbecq, M. C. Dartiailh, L. E. Bruhat, T. Cubaynes, J. J. Viennot, F. Mallet, S. Rohart, A. Thiaville, A. Cottet i T. Kontos, „Synthetic spin-orbit interaction for Majorana devices”, *Nat. Mater.* **18**, 1060 (2019) <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0457-6>.
- [184] I. Žutić, J. Fabian i S. Das Sarma, „Spintronics: Fundamentals and applications”, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004) [10.1103/RevModPhys.76.323](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323).
- [185] W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra i J. Fabian, „Graphene spintronics”, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 794 (2014) <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.214>.
- [186] X. Lin, W. Yang, K. L. Wang i W. Zhao, „Two-dimensional spintronics for low-power electronics”, *Nat. Electron.* **2**, 274 (2019) <https://doi.org/10.1038/s41928-019-0273-7>.
- [187] A. Avsar, H. Ochoa, F. Guinea, B. Özyilmaz, B. J. van Wees i I. J. Vera-Marun, „Colloquium: Spintronics in graphene and other two-dimensional materials”, *Rev. Mod. Phys.* **92**, 021003 (2020) [10.1103/RevModPhys.92.021003](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.92.021003).
- [188] M. Drögeler, F. Volmer, M. Wolter, B. Terrés, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Güntherodt, C. Stampfer i B. Beschoten, „Nanosecond spin lifetimes in single-and few-layer graphene–hBN heterostructures at room temperature”, *Nano Lett.* **14**, 6050 (2014) <https://doi.org/10.1021/nl501278c>.
- [189] P. J. Zomer, M. H. D. Guimarães, N. Tombros i B. J. van Wees, „Long-distance spin transport in high-mobility graphene on hexagonal boron nitride”, *Phys. Rev. B* **86**, 161416 (2012) [10.1103/PhysRevB.86.161416](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.161416).
- [190] H. Wen, H. Dery, W. Amamou, T. Zhu, Z. Lin, J. Shi, I. Žutić, I. Krivorotov, L. J. Sham i R. K. Kawakami, „Experimental Demonstration of XOR Operation in Graphene Magnetologic Gates at Room Temperature”, *Phys. Rev. Applied* **5**, 044003 (2016) [10.1103/PhysRevApplied.5.044003](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.5.044003).
- [191] H. Dery, H. Wu, B. Ciftcioglu, M. Huang, Y. Song, R. K. Kawakami, J. Shi, I. Krivorotov, I. Žutić i L. J. Sham, „Nanospintronics Based on Magnetologic Gates”, *IEEE Trans. Electron. Dev.* **59**, 259 (2012) [10.1109/TED.2011.2173498](https://doi.org/10.1109/TED.2011.2173498).

- [192] K. Zollner, M. Gmitra, T. Frank i J. Fabian, „Theory of proximity-induced exchange coupling in graphene on hBN/(Co, Ni)”, *Phys. Rev. B* **94**, 155441 (2016) [10.1103/PhysRevB.94.155441](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.155441).
- [193] P. Lazić, G. M. Sipahi, R. K. Kawakami i I. Žutić, „Graphene spintronics: Spin injection and proximity effects from first principles”, *Phys. Rev. B* **90**, 085429 (2014) [10.1103/PhysRevB.90.085429](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.085429).
- [194] B. Raes, A. W. Cummings, F. Bonell, M. V. Costache, J. F. Sierra, S. Roche i S. O. Valenzuela, „Spin precession in anisotropic media”, *Phys. Rev. B* **95**, 085403 (2017) [10.1103/PhysRevB.95.085403](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.085403).
- [195] S. Ringer, M. Rosenauer, T. Völkl, M. Kadur, F. Hopperdietzel, D. Weiss i J. Eromsa, „Spin field-effect transistor action via tunable polarization of the spin injection in a Co/MgO/graphene contact”, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 132403 (2018) <https://doi.org/10.1063/1.5049664>.
- [196] B. Zhao, D. Khokhriakov, B. Karpiak, A. M. Hoque, L. Xu, L. Shen, Y. P. Fen, X. Xul, Y. Jiang i S. P. Dash, „Electrically controlled spin-switch and evolution of Hanle spin precession in graphene”, *2D Mater.* **6**, 035042 (2019) <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab1d83>.
- [197] J. Xu, S. Singh, J. Katoch, G. Wu, T. Zhu, I. Žutić i R. K. Kawakami, „Spin Inversion in Graphene Spin Valves by Gate-Tunable Magnetic Proximity Effect at One-Dimensional Contacts”, *Nat. Commun.* **9**, 2869 (2018) <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05358-3>.
- [198] A. F. Hebard, A. T. Fiory i R. Eick, „Experimental considerations in the quest for a thin-film superconducting field-effect transistor”, *IEEE Trans. Magn.* **23**, 1279 (1987) [10.1109/TMAG.1987.1065058](https://doi.org/10.1109/TMAG.1987.1065058).
- [199] J. Mannhart, J. Ströbel, J. G. Bednorz i C. Gerber, „Large electric field effects in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  films containing weak links”, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 630 (1993) <https://doi.org/10.1063/1.108877>.
- [200] A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A. M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko i O. Rader, „Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008) [10.1103/PhysRevLett.101.157601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.157601).
- [201] M. H. Kang, S. C. Jung i J. W. Park, „Density functional study of the Au-intercalated graphene/Ni(111) surface”, *Phys. Rev. B* **82**, 085409 (2010) [10.1103/PhysRevB.82.085409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.085409).

- [202] V. O. Ö. H. Hakan Gürel i S. Cirac, „Effects of charging and perpendicular electric field on the properties of silicene and germanene”, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 253202 (2013) <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/30/305007>.
- [203] K. Berland i P. Hyldgaard, „Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional”, *Phys. Rev. B* **89**, 035412 (2014) [10.1103/PhysRevB.89.035412](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035412).
- [204] K. Berland, C. A. Arter, V. R. Cooper, K. Lee, B. I. Lundqvist, E. Schröder, T. Thonhauser i P. Hyldgaard, „Van der Waals density functionals built upon the electron-gas tradition: Facing the challenge of competing interactions”, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A539 (2014) <https://doi.org/10.1063/1.4871731>.
- [205] A. Kokalj, „XCrySDen — a new program for displaying crystalline structures and electron densities”, *J. Mol. Graph. Model* **17**, 176 (1999) [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5).
- [206] E. Y. Tsymbal i I. Žutić, ur., *Spintronics Handbook Spin Transport and Magnetism, 2nd Edition* (Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, FL, 2019).
- [207] B. Hwang, J. Hwang, J. K. Yoon, S. Lim, S. Kim, M. Lee, J. H. Kwon, H. Baek, D. Sung, G. Kim i dr., „Energy bandgap and edge states in an epitaxially grown graphene/h-BN heterostructure”, *Sci. Rep.* **6**, 31160 (2016) <https://doi.org/10.1038/srep31160>.
- [208] S. Choi, H. J. Choi, J. M. Ok, Y. Lee, W.-J. Jang, A. T. Lee, Y. Kuk, S. Lee, A. J. Heinrich, S.-W. Cheong, Y. Bang, S. Johnston, J. S. Kim i J. Lee, „Switching Magnetism and Superconductivity with Spin-Polarized Current in Iron-Based Superconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 227001 (2017) [10.1103/PhysRevLett.119.227001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.227001).
- [209] F. Yang, Y. R. Song, H. Li, K. F. Zhang, X. Yao, C. Liu, D. Qian, C. L. Gao i J.-F. Jia, „Identifying Magnetic Anisotropy of the Topological Surface State of  $\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{1.95}\text{Te}_3$  with Spin-Polarized STM”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 176802 (2013) [10.1103/PhysRevLett.111.176802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.176802).

# Kazalo

- ab initio*, 9, 16
- Adsorpcija, 48
  - fizisorpcija, 48
  - kemisorpcija, 48
- Aproksimacija srednjeg polja, 23
- BFGS algoritam, 51
- Blochov teorem, 41
- Brillouinova zona, 42
- BSSE, 57
- Dinamičke korelacije elektrona, 20
- Dvočestična korelacijska funkcija, 20
- Energija direktnog kulonskog odbijanja, 22
- Energija izmjene, 23
- Energija vezanja, 20
- Fermijev nivo, 22
- Grimmeovi modeli
  - D2, 36
  - D3, 36
- Gustoća stanja
  - općenita definicija, 43
  - projicirana, 44
  - spinski razlučena, 44
- Hartree-Fockova aproksimacija, 22
- Hibridizacija, 99
- Hohenberg-Kohnovi teoremi
  - I. Hohenberg-Kohnov teorem, 25
  - II. Hohenberg-Kohnov teorem, 25
- Indeks vrpce, 43
- Ireducibilna Brillouinova zona, 42
- Izbjegnuto presjecanje vrpce, 99
- Jednadžba stanja
  - Hookeova, 53
  - Murnaghanova, 53
- k* točke, 60
- Kemijski potencijal, 73
- Kemijsko vezanje, 19
- Kohn-Shamova jednadžba, 30
- Kohn-Shamova konstrukcija, 28
- Korelacije zbog izmjene elektrona, 20
- Lokalna optimizacija strukture, 50
- Lokalna optimizacija ćelije, 52
- Millerovi indeksi, 48
- Monkhorst-Packova mreža, 60
- Nesumjerljive strukture, 49
- Odmatanje vrpce, 46
  - spektralna gustoća, 46
- Paulijev princip isključenja, 22
- PBE, 34
- Pogreška zbog superpozicije baza, 57
- Pokrivanje površine, 49
- Prilagođavanje ćelija, 62
- Pseudopotencijali, 37
- Pullayeva sila, 58
- Pullayevo naprezanje, 55

Put u I. BZ, 43

Razmazivanje zaposjednuća elektronskih stanja, 61

Relativističke korekcije u teoriji funkcionala gustoće, 31

Relativistički doprinosi, 13

    Darwinov član, 13

    Spin-orbitalno vezanje, 13

Reprezentacija sustava

    Diskretizacija domene, 58

    Razvoj u bazi ravnih valova, 54

    Razvoj u lokalnoj bazi, 56

Samokonzistentno rješavanje, 23, 30, 31, 59

Slaterova determinanta, 22

Sumjerljive strukture, 49

Superćelija, 44, 62

Šupljina izmjene, 20

Šupljina korelacije, 20

Tenzor deformacije, 52

Tenzor naprezanja, 52

Teorija funkcionala gustoće, 25

Točke visoke simetrije, 40

    heksagonalna ćelija, 40

van der Waalsova interakcija, 34

Varijacijski teorem, 22

Vrpčasta struktura, 43

Zasjenjenje, 21



# Životopis

Mihovil Bosnar rođen je 18. 9. 1992. u Zagrebu. U Zagrebu 2007. završava osnovnu školu, a 2011. i gimnaziju Lucijana Vranjanina, prirodoslovno-matematičko usmjerenje. Od 2011. do 2016. studira fiziku na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Diplomski rad pod nazivom "Sintetička dimenzija u posebno skrojenim ftoničkim strukturama" izradio je pod vodstvom prof. dr. sc. Hrvoja Buljana. Od 7. 2. 2017. zaposlen je kao asistent na HRZZ-ovom projektu "Projekt razvoja karijera mladih istraživača - izobrazba novih doktora znanosti" (natječajni rok DOK-10-2015) na Zavodu za teorijsku fiziku Instituta "Ruđer Bošković", u sklopu čega radi na izradi doktorskog rada pod vodstvom prvo dr. sc. Predraga Lazića (do 2019.), a zatim dr. sc. Ivora Lončarića. Sudjelovao je u izvođenju Početnog fizičkog praktikuma 2 u ljetnom semestru akademske godine 2016./2017. te Naprednog fizičkog praktikuma od zimskog semestra akademske godine 2017./2018. do ljetnog semestra akademske godine 2018./2019. na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta sveučilišta u Zagrebu. Tijekom rada na doktorskome radu sudjelovao je na osam znanstvenih skupova predavanjem ili posterskom prezentacijom. Studeni 2019. proveo je na usavršavanju na Forschungszentrumu Jülich u grupi dr. sc. Nicolaja Atodireseia. Koautor je i prvi autor na dva znanstvena rada.

Popis radova na CROSBi-ju: <https://www.bib.irb.hr/pregled/profil/34010>

## Objavljeni znanstveni radovi:

1. M. Bosnar, V. Caciuc, N. Atodiresei, I. Lončarić, S. Blügel, "Se intercalation between PtSe<sub>2</sub> and the Pt surface during synthesis of PtSe<sub>2</sub> by direct selenization of Pt(111)", Phys. Rev. B **102**, 115427 (2020) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.115427>
2. M. Bosnar, I. Lončarić, P. Lazić, K. D. Belashchenko, I. Žutić, "Proximity-induced magnetization in graphene: Towards efficient spin gating", Phys. Rev. Materials **4**, 114006 (2020) <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.114006>