



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**INTERAKCE ORGANICKÝCH MOLEKUL  
S TOPOLOGICKÝM IZOLANTEM  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$**

THE INTERACTION BETWEEN ORGANIC MOLECULES  
AND THE TOPOLOGICAL INSULATOR  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**DANIEL PRAVEC**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Dr. techn JAKUB PLANER.**

**BRNO 2025**

# Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Student: **Daniel Pravec**  
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Dr. techn. Jakub Planer**  
Akademický rok: 2024/25

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## Interakce organických molekul s topologickým izolantem Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Anomální Hallův jev je jednou z unikátních vlastností topologických izolantů, který činí tuto třídu materiálů zajímavou pro potenciální využití v elektronických a spintronických zařízeních nebo v kvantové výpočetní technice. Jedním z důležitých kroků pro takové aplikace je narušení symetrie obrácení toku času, která se typicky dosáhne pomocí vytvoření rozhraní s další vrstvou. V rámci této práce bude zkoumána interakce monovrstvy bifenyl-4,4'-dikarboxylové kyseliny (BDA) s povrchem topologického izolantu Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> pomocí kvantově mechanických výpočtů. Účelem práce je objasnit výsledky současných experimentů, které ukazují netypické vzájemné vzdálenosti organických molekul na povrchu Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

### Cíle bakalářské práce:

- 1) Pojednejte o způsobech interakce organických molekul s povrchem pevné látky
- 2) Vysvětlete a popište teoretické metody použité v této práci
- 3) Vypočtete strukturní a elektronické vlastnosti neinteragujících systémů Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> a BDA pomocí teorie funkcionálu hustoty v programu VASP
- 4) Navrhněte způsoby interakce monovrstvy BDA a Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> a pomocí výpočtů se pokuste objasnit chování této organické molekuly na povrchu Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

### Seznam doporučené literatury:

FAUSTER, Thomas; HAMMER, Lutz; HEINZ, Klaus a SCHNEIDER, Alexander, 2020. Surface Physics: fundamentals and methods. De Gruiter. ISBN 978-3-11-063668-0.

FAHLMAN, Mats; FABIANO, Simone; GUESKINE, Viktor; SIMON, Daniel; BERGGREN, Magnus et al., 2019. Interfaces in organic electronics. Online. Nature Reviews Materials. Roč. 4, č. 10, s. 627-650. ISSN 2058-8437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0127-y>. [cit. 2024-09-23].

PIA, Ada Della; LISI, Simone; LUCA, Oreste De; WARR, Daniel A.; LAWRENCE, J. et al., 2018. TCNQ Physisorption on the Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Online. ChemPhysChem. Roč. 19, č. 18, s. 2405-2410. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/cphc.201800259>. [cit. 2024-09-23].

CAPUTO, Marco; PANIGHEL, Mirko; LISI, Simone; KHALIL, Lama; SANTO, Giovanni Di et al., 2016. Manipulating the Topological Interface by Molecular Adsorbates: Adsorption of Co-Phthalocyanine on Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Online. Nano Letters. Roč. 16, č. 6, s. 3409-3414. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02635>. [cit. 2024-09-23].

WANG, Shuangxi a ZHANG, Ping, 2020. Native point defects in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: A first-principles study. Online. Physics Letters A. Roč. 384, č. 14. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126281>. [cit. 2024-09-23].

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2024/25

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.  
děkan fakulty



## Abstrakt

Tato práce se zabývá teoretickým studiem interakce organické molekuly BDA (bifenyl-4,4'-dikarboxylové kyseliny) s povrchem topologického izolantu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Pomocí výpočtů v rámci teorie funkcionálu hustoty (DFT) provedených v programu VASP byly zkoumány jak jednotlivé složky systému, tak jejich vzájemné působení. Kvantovými výpočty byla provedena optimalizace atomových pozic, tvaru a objemu krystalických buněk a analyzována stabilita a struktura výsledných uspořádání.

Dále byly navrženy a simulovány možné geometrie adsorpce monovrstvy BDA na povrch  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , přičemž byly spočteny odpovídající formační energie. Využitím nástrojů VASPKIT a vlastních skriptů v Pythonu byly zpracovány elektronické vlastnosti (včetně pásové struktury a hustoty stavů) jak izolovaných, tak interagujících systémů. Také byl uvážěn vliv spin-orbitální interakce na strukturní vlastnosti povrchu. Získané výsledky odhalují preferované uspořádání molekul na povrchu a poukazují na význam geometrie pro stabilitu rozhraní.

## Summary

This thesis presents a theoretical study of the interaction between the organic molecule biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (BDA) and the surface of the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Using density functional theory (DFT) calculations performed with the VASP software, both individual components of the system and their mutual interaction were investigated. Quantum mechanical simulations were employed to optimize atomic positions, lattice shapes, and unit cell volumes, while analyzing the stability and geometry of the resulting configurations.

Furthermore, various adsorption geometries of a BDA monolayer on the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  surface were proposed and simulated, and formation energies were calculated for different substrate thicknesses. Electronic properties, including band structure and density of states (DOS), were evaluated for both isolated and interacting systems using VASPKIT and custom Python scripts. The influence of spin-orbit coupling (SOC) on the structural properties of the surface was also considered. The results reveal preferred molecular arrangements on the surface and highlight the importance of geometric factors for interfacial stability.

## Klíčová slova

DFT, VASP,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , BDA, topologický izolant, adsorpce, povrchové struktury

## Keywords

DFT, VASP,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , BDA, topological insulator, adsorption, surface structures

PRAVEC, D. *Interakce organických molekul s topologickým izolantem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2025. 41 s. Vedoucí práce Dr. techn. Jakub Planer.



Prohlašuji, že tuto práci jsem vypracoval samostatně pod vedením Dr. techn. Jakuba Planera a že všechny podklady, ze kterých jsem čerpal, jsem řádně citoval a jsou uvedené v seznamu literatury.

Daniel Pravec



Chtěl bych poděkovat zejména svému vedoucímu Dr. techn. Jakubovi Planerovi za uvedení do složitých témat a veškerou potřebnou pomoc při práci se softwarem a trpělivost při opravování práce. Také jsem vděčný své rodině za podporu během sepisování práce. Dále bych chtěl zmínit použití nástrojů umělé inteligence ChatGPT-4 ke stylistické opravě textu a konzultaci v rámci zásad úřední desky univerzity.

Daniel Pravec



# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>3</b>
<b>1 Teoretická část</b>	<b>5</b>
1.1 Organické molekuly na povrchu . . . . .	5
1.2 Teorie funkcionálu hustoty - DFT . . . . .	6
1.3 Použité metody . . . . .	8
1.3.1 VASP . . . . .	8
1.3.2 Orbitalové průměty . . . . .	9
<b>2 Experimentální část</b>	<b>13</b>
2.1 Substrát Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . . .	13
2.1.1 Geometrická optimalizace . . . . .	13
2.1.2 Povrchová energie . . . . .	15
2.1.3 Elektronické vlastnosti . . . . .	16
2.2 Molekulární vrstva BDA . . . . .	18
2.2.1 Izolovaná molekula v plynné fázi . . . . .	18
2.2.2 Molekulární vrstva . . . . .	20
2.3 Interakce na rozhraní substrátu a plynné fáze . . . . .	22
2.3.1 Závislost adsorpční energie na poloze a orientaci vůči mřížce substrátu . . . . .	22
2.3.2 Projekce HOMO a LUMO orbitalů . . . . .	23
2.3.3 Rozměry superbuňky . . . . .	26
2.3.4 Dipól na rozhraní . . . . .	28
<b>Závěr</b>	<b>33</b>
<b>A Vstupní soubory pro VASP</b>	<b>35</b>
<b>Literatura</b>	<b>37</b>
<b>Seznam zkratk</b>	<b>41</b>



# Úvod

V posledních desetiletích vzrostl zájem o rozhraní mezi organickými molekulami a topologickými izolátory, zejména kvůli jejich potenciálu v oblasti molekulové elektroniky, přesné sensoriky a optiky. Vznik hybridních struktur, kde se kombinují vlastnosti organických molekul s kvantově-mechanicky jedinečným chováním pevných látek, nabízí nové možnosti pro ladění elektronických, optických a strukturních vlastností materiálů na molekulární úrovni.

Zvláštní pozornost si zaslouží  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , který vykazuje netriviální elektronovou strukturu s vodivými povrchovými stavy, které mohou po adsorbci vrstvy molekul měnit určité vlastosti. Studium interakce organických molekul s povrchy takových materiálů umožňuje pochopit nejen základní fyzikální jevy, jako je povrchová energie, přenos náboje, tvorba dipólů a hybridizace orbitalů, ale také v budoucnu navrhovat funkční nanosystémy s požadovanou reaktivitou či vodivostí.

Cílem této práce je teoreticky studovat interakci organické molekuly BDA (4,4'-bifenyl-dikarboxylové kyseliny) s povrchem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  pomocí kvantově-mechanických výpočtů v rámci teorie funkcionálu hustoty (DFT). Výpočty se zaměřují na stabilitu různých adsorpčních konfigurací, geometrické uspořádání molekul, změny elektronové struktury a vliv spin-orbitální interakce na elektronické a strukturní vlastnosti.



# 1. Teoretická část

## 1.1 Organické molekuly na povrchu

Fyzika povrchů je obor zabývající se strukturami, energetikou a dynamikou atomů a molekul v blízkosti rozhraní mezi fázemi. Tato práce se zabývá interakcemi organických molekul BDA (4,4'-bifenyl-dikarboxylové kyseliny) [2.8b](#) se substrátem Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [2.1a](#).

Přitažlivá interakce na površích se nazývá adsorpce a hlavní druhy adsorpce molekul na povrch jsou:

- fyzisorpční slabé vazby založeny na van der Waalsových silách, elektrostatických přitažlivých interakcích nebo polarizaci elektronových obalů. Tyto interakce hrají důležitou roli při molekulárním samouspořádání povrchových struktur a také jsou přechodovými stavy pro jiné, někdy silnější vazby. Tyto vazby ovlivňují elektronovou strukturu systému, ale nezpůsobují změny elektronové konfigurace molekuly ani substrátu.
- Chemisorpční interakce spočívá na kovalentních, iontových nebo koordinačních vazeb mezi molekulami a povrchem. Dochází k hybridizaci orbitalů a tvoří se smíšené stavy. Může tedy dojít k ovlivnění vazeb substrátu i molekuly a také k případné nevratné změně geometrie systému.

Dalšími pozorovanými interakcemi jsou mezi organickými molekulami časté vodíkové můstky, nebo  $\pi-\pi$  stacking mezi orbitaly, například benzenových jader molekuly a substrátu.

Důležitou elektronickou vlastností organických molekul jsou diskrétní energetické stavy, zejména HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) a LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbitaly, mezi kterými je energetický rozdíl. Pokud elektron překoná tuto energii, stane se vodivostním elektronem. Proud ale může být veden i kladnou dírou, která po elektronu zůstala.

Při interakci organické struktury s povrchem kovového materiálu může docházet k chemisorpci a hybridizaci stavů. Při silné interakci zde jsou molekuly vázány. Tyto orbitaly se mohou energeticky rozšířit či posunout a mohou překrývat zakázané pásy substrátu, čímž dochází k výrazné změně elektronických vlastností. V určitých systémech se zde také vyskytují částečné přenosy náboje – vznikají lokalizované polarony.

Dále je možné dle přesunu náboje pozorovat změnu zaplnění HOMO a LUMO a jejich překryv. Při zaplňování orbitalu LUMO molekuly se přenáší náboj z kovu na

molekulu. Naopak při vyprazdňování stavu HOMO dochází ke kladnému nabití adsorbované molekuly. Dále se při adsorpci odehrává push-back efekt, který popisuje přeuspořádání elektronové hustoty vlivem elektrostatické dipólové interakce adsorbované molekuly se substrátem. Při adsorpci molekul s donorovým-akceptorovým charakterem v rovině s povrchem lze pozorovat i dipól ve směru rovnoběžném s povrchem [21], ale často je podstatný vznik dipólu kolmého na povrch, který popisuje přesun náboje mezi substrátem a molekulou. Dipólový moment se orientuje proti směru přesunu elektronu. Také vznikají dipólové vrstvy vlivem prohnutí molekul, zde dipól není v rámci rozhraní, ale je definovaný na samotné molekule, vidět je prohnutou molekulou na obr. 2.11c.

Při adsorpci na polovodiči očekáváme spíše fyzisorpční interakci, kvůli slabějším van der Waalsovým vazbám a vodíkovým můstkům. Lokalizované dipóly vznikají, ale nebývají tak výrazné. Dochází k slabším změnám v energetických hladinách HOMO a LUMO, které se energeticky nepřekrývají [3].

Topologické izolátory jsou materiály, které v objemu proud nevedou, ale na povrchu mají vodivé stavy. V této práci se budeme zabývat adsorpcí organických molekul právě na takový materiál,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

## 1.2 Teorie funkcionálu hustoty - DFT

Teorie funkcionálu hustoty DFT (Density Functional Theory) je základním kamenem moderních fyzikálně chemických metod výpočtu strukturních a elektronických vlastností složitých systémů. Tato metoda je založena na principech kvantové mechaniky a běžně překonává přesnost Hartree-Fockovy metody [?]. Pomocí této metody můžeme snížit výpočetní náročnost mnohoatomárních systémů, protože místo využití vlnových funkcí o  $3N$  souřadnicích pro  $N$  elektronů pracuje s elektronovou hustotou systému v závislosti na poloze v prostoru. V kvantové mechanice z vlnových funkcí můžeme získat hodnoty vlastních stavů použitím funkcionálu

$$E[\psi] = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.1)$$

Elektronová hustota je definována pomocí vlnové funkce systému

$$\rho[\mathbf{r}_1] = N \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n. \quad (1.2)$$

Integrací elektronové hustoty přes celý prostor lze získat počet elektronů v systému. Vycházet budeme z řešení Schrödingerovy rovnice

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

Funkcionál, který určí celkovou energii se nazývá Hohenbergův-Kohnův a formulujeme ho rozepsáním Hamiltoniánu do jednotlivých složek kinetické energie  $\hat{T}$ , potenciál elektron-elektronových repulzivních interakcí  $\hat{V}_{ee}$  a interakcí elektronů s jádry či vnějším potenciálem  $\hat{V}_{ne}$  jako

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] = F[\rho]_{HK} + \int v_{ne}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.4)$$

Platí zde dva Hohenbergovy-Kohnovy teorémy [6]:

- Každý systém interagujících elektronů v základním stavu má vnější potenciál  $V_{ne}$  jednoznačně určen elektronovou hustotou (až na konstantu). Z toho vyplývá, že energie základního atomárního stavu je jednoznačným funkcioálem elektronové hustoty.
- Pro libovolný vnější potenciál  $V_{ne}$  mějme odpovídající elektronovou hustotu  $\rho_0$  základního stavu. Pak pro jakoukoli jinou elektronovou hustotu  $\rho'$  bude platit

$$E[\rho_0] < E[\rho']. \quad (1.5)$$

Kohnovy-Shamovy rovnice jsou základní vztahy algoritnických metod vycházejících z teorie funkcioálu hustoty, které se používají k výpočtům elektronové struktury složitých systémů [8]. Pro získání přibližného funkcioálu  $F_{HK}$  jsou kromě dalších interakcí zahrnuty coulombické interakce mezi elektrony, kinetická energie elektronů, korelační a výměnné efekty. V rámci Bornovy-Oppenheimerovy aproximace zde vzájemnou jadernou interakci pokládáme konstantě.

Bornova-Oppenheimerova aproximace usnadňuje výpočet rozdělením vlnové funkce do jednotlivých komponent popisujících pohyb jader a elektronů. Vyplyývá z vysoce rozdílné hmotnosti těchto prvků.

Zavádíme tyto rovnice, protože přesný předpis pro funkcioál  $T[\rho]$  není znám a zároveň se jedná o důležitý příspěvek k celkové energii. Kohnovy-Shamovy rovnice umožňují tento člen vypočítat s lepší přesností za cenu toho, že se příspěvek  $T[\rho]$  nepočítá přímo z těchto rovnic, ale z jedoelektronové Schrödingerovy rovnice.

Kinetická energie takového  $i$ -tého elektronu umístěného v molekulovém orbitálu  $\varphi_i$  lze psát jako

$$E_{kin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i \Delta_i \varphi_i d\mathbf{r}_i. \quad (1.6)$$

Dále metodou separace proměnných dojdeme k rovnici spojující efektivní potenciál  $V_{eff}$  daný pozicemi jader a fixní distribuce náboje a orbitály, které budou řešením jedoelektronových rovnic

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta + V_{eff} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

Nakonec rozepsáním efektivního potenciálu na jednotlivé složky dojdeme ke Kohnově-Shamově rovnici

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta + V_{ne}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.8)$$

Hartreeho potenciál  $E_H$  popisující klasickou repulzi elektronů se dá napsat jako

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \quad (1.9)$$

Kinetickou energii  $T[\rho]$  ve výsledku z DFT metody získáme z hodnot vlastních energií, které řešením rovnic získáme. Člen  $E_{xc}$  však nelze přímo určit, použijeme metody, které jeho hodnotu aproximují. První metodou hledání výměnně-korelačního potenciálu je aproximace lokální hustoty LDA (*Local Density Approximation*) vycházející z modelu homogenního elektronového plynu (HEG). V této metodě se vztahy modelu HEG uplatňují na rozvzorkovaný prostor okolo atomů. Poté se výměnně-korelační energie jednotlivých prvků integruje spolu s odpovídající elektronovou hustotou

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (1.10)$$

kde  $\epsilon(\rho(\mathbf{r}))$  je výměnně-korelační energie HEG o hustotě  $\rho$  vztažaná na jeden elektron. Dále lze tuto energii rozdělit na korelační  $\epsilon_c(\rho)$  a výměnnou část  $\epsilon_x(\rho)$ . Pro tu platí Slaterův vztah

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}. \quad (1.11)$$

Určení korelační části stále nemusí dosahovat dostatečné přesnosti. Dalším krokem k nalézání lepších výsledků je využití nejen aproximace lokální hustoty, ale i dalšího členu Taylorova rozvoje hustoty – gradientu  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Funkcionály pracující na tomto principu označujeme jako metody GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Jedním z nich, který je využit konkrétně v této práci je model PBE (Perdewův, Burkeův a Ernzerhofův) [18]. Tyto výměnně-korelační funkcionály značně zlepšují přesnost výsledků při DFT výpočtech pro kvantovou chemii. Mezi další známé funkcionály založené na GGA metodě patří i složitější meta-GGA funkcionály využívající i druhý člen rozvoje hustoty B95 [1] a TPSS [20].

## 1.3 Použité metody

### 1.3.1 VASP

Pro kvantově mechanické výpočty byl používán software VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) [10] [11]. Tento software využívá algoritmických metod pro řešení Kohnových-Shamových rovnic DFT. Umožňuje nám jednoduše se zadanými parametry výpočtu získat model elektronové struktury, optimalizovat atomární strukturu a počítat vlastnosti systému. Používá SCF (self-consistent cycle) pro algoritmický postup optimalizace, konvergence je určena dostatečně malou změnou energie systému vůči předchozímu systému. Zahrnuje také výměnně-korelační funkcionál PBE (Perdewův, Burkeův a Ernzerhofův), případně jeho rozšíření o spin-orbitální interakce (SOC) či v experimentu nevyužitou spin-polarizovanou interakci apod. Proces DFT výpočtu je schématicky zakreslený na obrázku 1.1. Některé vstupní soubory použité při výpočtech jsou vypsány v příloze A.

V systému molekulární vrstvy BDA na povrchu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  se kromě kovalentních vazeb a vodíkových můstků značně vyskytují i van der Waalsovské interakce. Ke správnému zachycení těchto slabších sil bude potřeba ve výpočtech zahrnout korekci DFT-D3 s Beckeho-Johnsonovým tlumením [4], které je vhodné i pro popis sil při nízkých meziatomárních vzdálenostech vrstev  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

### 1.3.2 Orbitalové průměty

Ve výpočtech je využito Blochova teorému popisující periodické systémy. Ten popisuje vlastnosti vlnových funkcí popisujících ideální krystalický systém

$$\psi_{\mathbf{r}} = u(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.12)$$

také dosazení translačního vektoru  $\mathbf{T}$  do periodické funkce elektronu

$$u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{T}). \quad (1.13)$$

nemění vlnovou funkci elektronu. Tímto způsobem je možné pracovat v kvantově mechanických výpočtech popisujících nekonečně periodické prostředí jen se znalostí jednotkové buňky o elementárním objemu s odpovídajícími okrajovými podmínkami.

Vlnová funkce rozhraní je superpozicí jednotlivých vlnových funkcí odpovídajících hodnotě energie orbitalu  $E_N$ . V následující části popíšu způsob, jak zjistit projekovanou hustotu stavů orbitalů HOMO a LUMO molekuly BDA do orbitalů rozhraní na povrchu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Vzhledem k typu elementární buňky a výpočtu v režimu Gamma využívajícího jen jeden k-point v bodě  $[0, 0, 0]$  se rovnice popisující periodickou funkci ještě zjednoduší. Funkci  $u(\mathbf{r})$  s periodou odpovídající periodě vnějšího potenciálu definovaného periodou mřížky můžeme využít k získání vlnové funkce v této situaci

$$\psi_N = u(\mathbf{r})_N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_N u_N(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

Každé funkci  $\psi_N$  odpovídá jiné  $u_N(\mathbf{r})$ . Rozhraní je pak vyjádřeno vlnovou funkcí

$$\psi_{int} = \psi_{int_N} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G},N} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}},$$

a skalární součin-průmět orbitalů HOMO a LUMO je možné v závislosti na energii zapsat

$$pDOS(E)^{H,L} = \sum_N \langle \psi_{bda}^{H,L} | \psi_N \rangle^2 \delta(E - E_N),$$

kde  $\psi_{bda}^{H,L}$  je řešení Schrödingerovy rovnice odpovídající energii posledního obsazeného či prvního neobsazeného orbitalu izolované BDA molekuly a  $\delta(E - E_N)$  je Diracova delta funkce pro tuto energii. Dále s koeficienty pro BDA molekulu  $c'_{\mathbf{G}}$  je řešena rovnice

$$pDOS(E)^{H,L} = \sum_N \langle \sum_{\mathbf{G}} c'_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} | \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G},N} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \rangle^2 \delta(E - E_N),$$

zde můžeme kvůli ortogonalitě bází vytknout sumu ze skalárního součinu

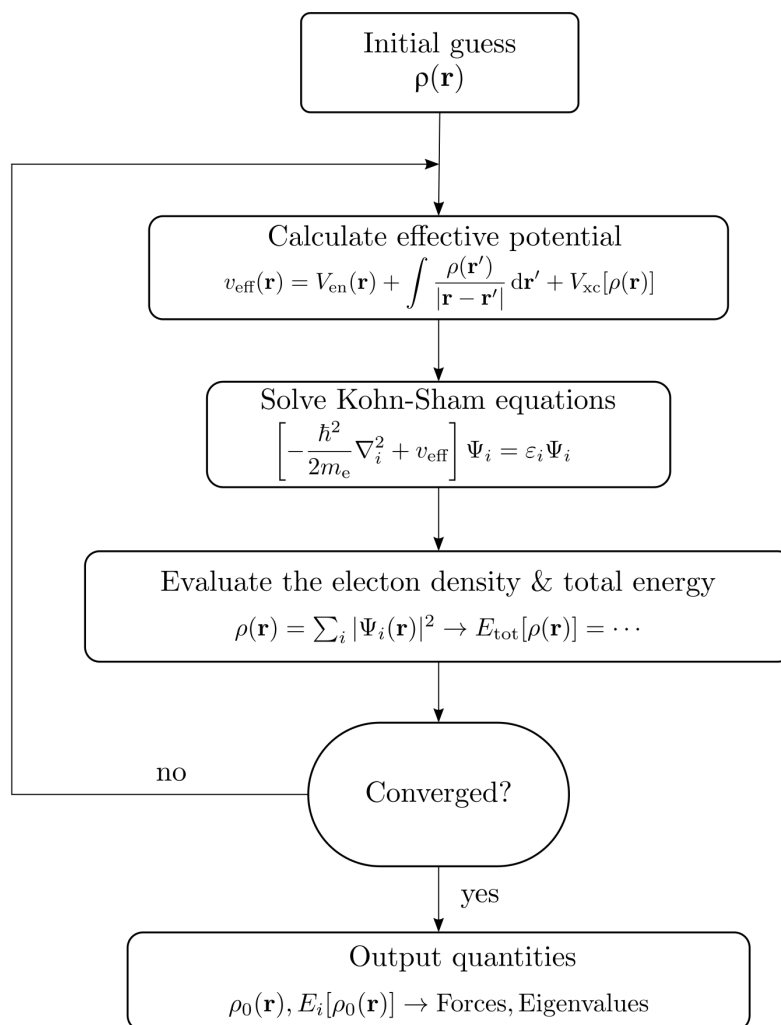
$$pDOS(E)^{H,L} = \sum_N \sum_{\mathbf{G}} \langle c'_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} | c_{\mathbf{G},N} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \rangle^2 \delta(E - E_N),$$

$$pDOS(E)^{H,L} = \sum_N \sum_{\mathbf{G}} |c'_{\mathbf{G}} \cdot c_{\mathbf{G},N}|^2 \delta(E - E_N)$$

Nakonec delta funkce byla nahrazena normalizovanou gaussovskou funkcí

$$pDOS(E)^{H,L} = \sum_N \sum_{\mathbf{G}} |c'_{\mathbf{G}} \cdot c_{\mathbf{G},N}|^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(E-E_N)^2}{2\sigma^2}}.$$

Tato projektovaná elektronová hustota stavů nyní reprezentuje průmět vlnové funkce do Kohnova-Shamova orbitalu rozhraní.



Obrázek 1.1: Schématické znázornění procesu DFT výpočtu řízeného softwarem VASP. V prvním kroku je vstupní elektronová hustota odhadována a dále dochází k výpočtu efektivního potenciálu pro Kohnovy-Shamovy rovnice. Ty jsou následně řešeny a výsledkem je kromě elektronové hustoty i z funkcionálu získaná hodnota energie systému. Nakonec probíhá kontrola konvergence srovnáním energického rozdílu vůči předchozí iteraci a pokud systém dosáhl stabilní konvergované hodnoty, výstupní hodnoty jsou hledaným výsledkem. Převzato z [13].



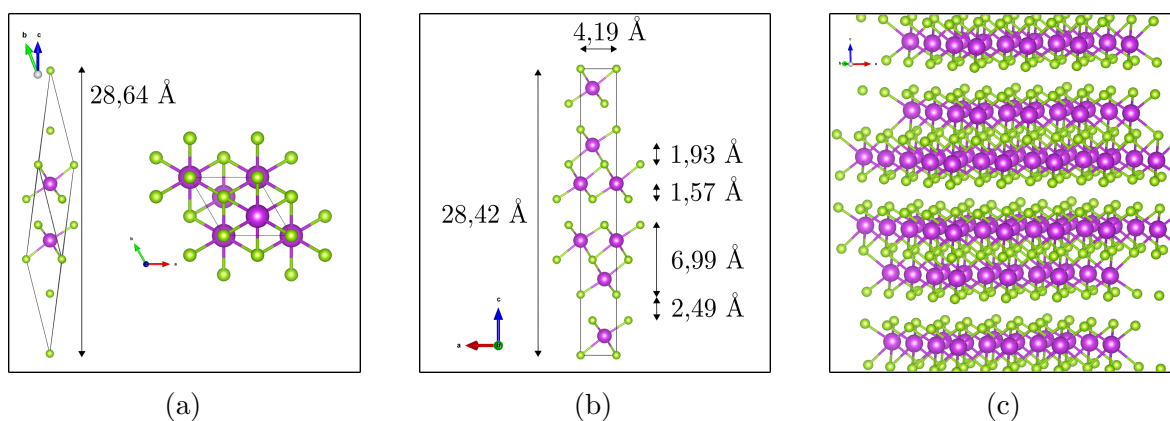
## 2. Experimentální část

### 2.1 Substrát $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

#### 2.1.1 Geometrická optimalizace

Jednou ze dvou složek potřebných k modelování povrchové interakce je substrát tvořený materiálem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , jehož struktura je složená z pěti střídajících se molekulárních vrstev Se-Bi-Se-Bi-Se, dále kvintupletů. Vstupní struktura romboedrické krystalické primitivní buňky pro první model byla stažena z krystalografického archivu [16].

Užitečnější pro výpočty interakce molekul s povrchem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  v programu VASP [10] bude ovšem mřížka hexagonální. Použitím programu VESTA [14] byla základní buňka 2.1a upravena do vyžadované podoby trojice kvintupletů. Výpočet pracoval s třemi pětivrstvami  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Jsou potřeba tři, aby bylo možné modelovat vzájemné rovinné posunutí u sousedních kvintupletů způsobené vlivem elektrostaticky odpuzujících se atomů selenu, které si jsou poměrně blízko na mezích prostoru mezi vrstvami. Označujeme tento systém jako objemovou strukturu 2.1c.

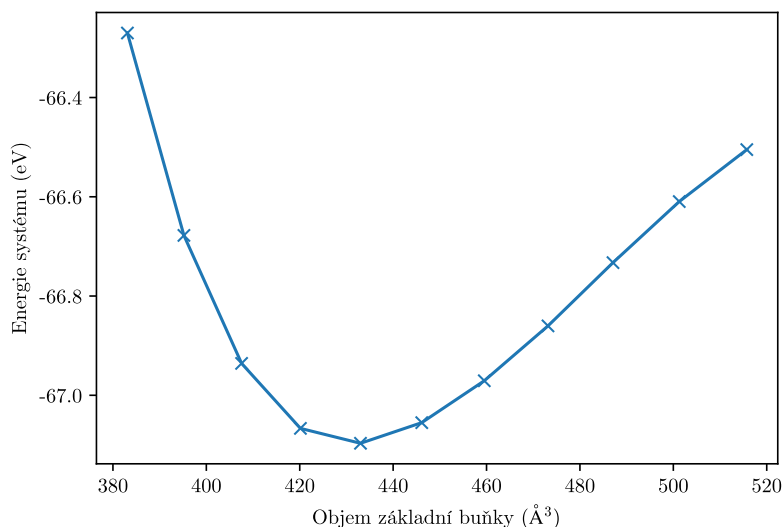


Obrázek 2.1: (a) Romboedrická a hexagonální mřížka struktury Bi (fialově) a Se (zeleně); (b) DFT model  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  po strukturní relaxaci se zakreslenou základní buňkou a rozměry struktury; (c) orientační vykreslení modelu objemové struktury.

Pro tento výpočet byla nejprve zjištěna optimální velikost báze rovinných vln řízená v programu parametrem ENCUT. Pro její nalezení byla použita série výpočtů, kde bylo pozorováno, při které hodnotě se celková energie systému se zvýšením ENCUT nemění. Také pro základní buňku bylo nutné nastavit správně vzorkování Brillouinovy zóny ( $\mathbf{k}$ -body) ve vstupním souboru KPOINTS. Jako ideální pro rozměry mřížky se

ukázal být systém centrováný v bodě  $\Gamma$  s rovnoměrným vzorkováním Monkhorst-Pack [15]  $6 \times 6 \times 6$  a parametrem ENCUT = 450 eV.

Další optimalizační výpočty probíhaly několikafázově. První relaxační výpočet proběhl s proměnnou velikostí základní buňky i pozicemi atomů. V druhém kroku byla struktura optimalizována jen s relaxací iontů a tvaru mřížky se zafixovaným parametrem objemu. Aby byl však získán správný objem, bylo nutné najít energetické minimum z několika výpočtů s různou hodnotou tohoto fixního objemu. Tento krok je nutný kvůli Pulayovu napětí [22], které vzniká vlivem zkreslení reciproké báze změnou objemu při výpočtu a může docházet k podhodnocování rovnovážného objemu základní buňky. V tomto případě bylo pro nalezení optimálního objemu použito několik rozdílných mřížek s objemem škálovaným od 0,93 do 1,06 násobku původního objemu. Výsledný optimální objem základní buňky po tomto kroku odpovídal  $V_0 = 431,64 \text{ \AA}^3$  a průběh energie v závislosti na objemu byl pomocí Pythonu a knihovny Matplotlib [7] vykreslen na obr. 2.2. Tento průběh energie je asymetrický, protože odpudivé síly vyplývající z Pauliho vylučovacího principu jsou na zmenšování meziatomárních vzdáleností citlivější, než přitažlivé síly kovalentních nebo iontových vazeb.



Obrázek 2.2: Závislost energie systému na objemu základní buňky

Ve třetím a finálním kroku geometrické optimalizace se využije správného objemového škálování zrelaxované struktury a VASP zkonverguje ke správným hodnotám.

Jednotlivé kvintuplety jsou udržovány ve vzájemné blízkosti vlivem van der Waalsovských interakcí, zatímco vnitřní vazby jsou kovalentní.

Vzhledem k vysokému protonovému číslu bismutu je potřeba ve výpočtech substrátu ověřit vliv spin-orbitální interakce (SOC) elektronových orbitalů na strukturní a elektronické vlastnosti systému a určit, jestli bude pro platnost finálních výpočtů rozhraní klíčový či zanedbatelný.

Pro ilustraci vlivu SOC na geometrii struktury byly provedeny výpočty nejen s aktivní spin-orbitální interakcí, ale i bez ní. Například délka vektoru elementární

buňky podél osy  $z$  bez zahrnutí SOC z výpočtu vychází o 0,31 Å, přibližně o 1 %, delší oproti korektně relaxované mřížce popsané na obr. 2.1b s délkou 28,42 Å. Původní mřížková vzdálenost získaná z původních krystalografických dat je 28,64 Å. Tento výsledek ukazuje, že vliv SOC není pro strukturní vlastnosti tohoto systému významný.

## 2.1.2 Povrchová energie

Povrchová energie  $E_{surf}$  je v termodynamice definovaná jako změna entalpie  $H$  vzhledem ke změně povrchu  $S$  za konstantní entropie  $\sigma$  a tlaku  $p$ , tedy

$$E_{surf} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{\sigma, p}. \quad (2.1)$$

Tato energie zde reprezentuje energii potřebnou k vytvoření povrchu z 3D struktury normovanou na plochu. Povrch pro výpočet byl orientován v ose  $z$  s indexem (0001) s dostatečně vysokou vrstvou vakua, detail na obr. 2.3a.

Data získána ze strukturní optimalizace objemové struktury jsou zde potřebná, ale pro zjištění závislosti povrchové energie na tloušťce vrstev bude zapotřebí spočítat i variantu s jedním či dvěma kvintuplety s modelovaným vakuem nad povrchem v ose  $z$  2.3b. Vstupní strukturou pro výpočet byla zoptimalizovaná buňka objemové struktury, ze které byla odstraněna jedna, respektive dvě pětivrstvy. V jejich relaxaci proběhl výpočet se zafixovanou strukturou buňky a proběhla jen relaxace atomární struktury. Jednotlivé energické hodnoty systémů po optimalizaci využijeme pro výpočet povrchové energie.

Povrch  $S$  základní buňky je

$$S = \mathbf{a} \times \mathbf{b}, \quad (2.2)$$

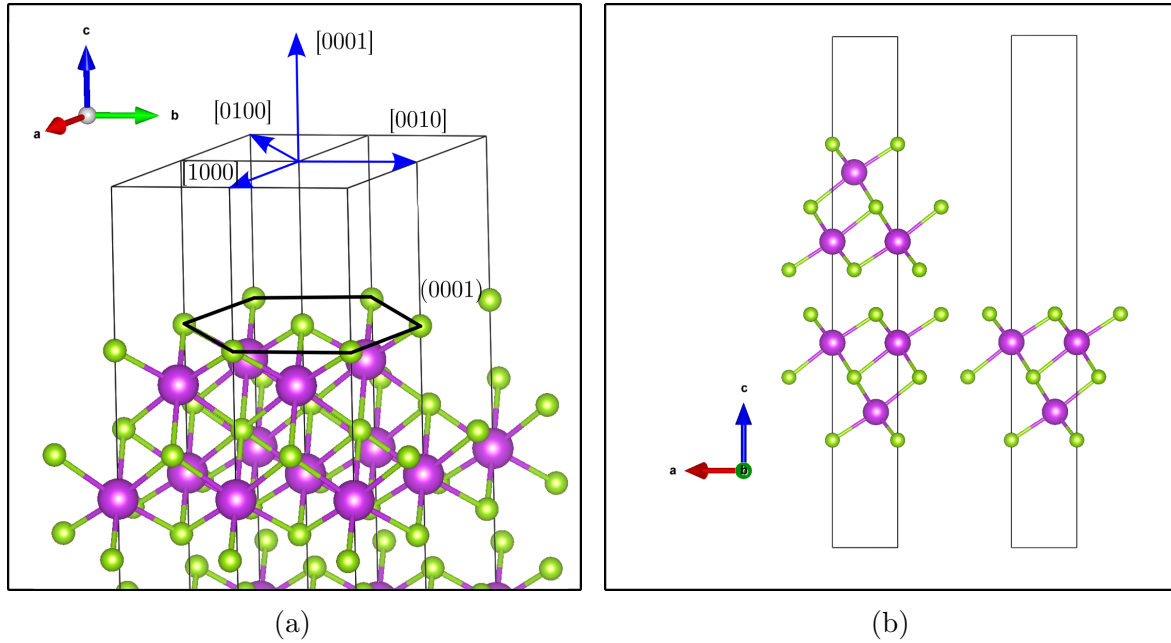
kde  $\mathbf{a}$  a  $\mathbf{b}$  jsou základní vektory elementární buňky v osách  $x$  a  $y$ . Pak povrchová energie  $E_{surf}$  odpovídá

$$E_{surf} = \frac{E_n - \frac{n}{3} E_{bulk}}{2S}, \quad (2.3)$$

kde  $E_n$  je vypočtená energie systému s povrchem o  $n$  pětivrstvách a  $E_{bulk}$  je vypočtená energie systému objemové struktury, která je složena ze tří pětivrstev. Hodnota povrchu jedné základní buňky je  $S = 15,17\text{Å}^2$  nebo s vlivem SOC  $S_{SOC} = 15,19\text{Å}^2$ . Ve výpočtu je hodnota dále půlená, protože tenké vrstvy nemají jen jeden povrch, ale dva 2.3b. Jako výsledné hodnoty výpočtu je možné v tabulce 2.1 pozorovat rozdíl mezi povrchovou energií získanou z výpočtu založeného na jednovrstvé a dvouvrstvé struktuře oproti objemové a vliv SOC na jednotlivé hodnoty.

Pro výpočet byl použit programovací jazyk Python, pomocí kterého proběhl přepočítání na jednotku povrchu, čtení výstupních souborů z VASPU a numerické operace potřebné k získání správných energických hodnot byly uskutečněny pomocí knihovny Numpy [5].

Výsledné hodnoty povrchových energií získané z výpočtů zahrnujících spin-orbitální interakci velice dobře odpovídají hodnotám vypočtených jinou vědeckou skupinou



Obrázek 2.3: Zobrazení Muller-Bravaisova indexu povrchu hexagonální mřížky  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (b) Spočítané modely povrchu jedné a dvou pětivrstev.

Tabulka 2.1: Vypočítaná povrchová energie  $E_{surf}$   $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  v orientaci (0001) z energií systémů  $E$ .

Uspořádání	$E$ (eV)	$E_{surf}$ ( $\text{Jm}^{-2}$ )
Obj. str.	-67,10	0
Obj. str. - SOC	-64,42	0
1 vrstva	-21,15	0,169
1 vrstva - SOC	-22,02	0,181
2 vrstvy	-42,63	0,169
2 vrstvy - SOC	-44,38	0,184
[24] - SOC	-	0,18

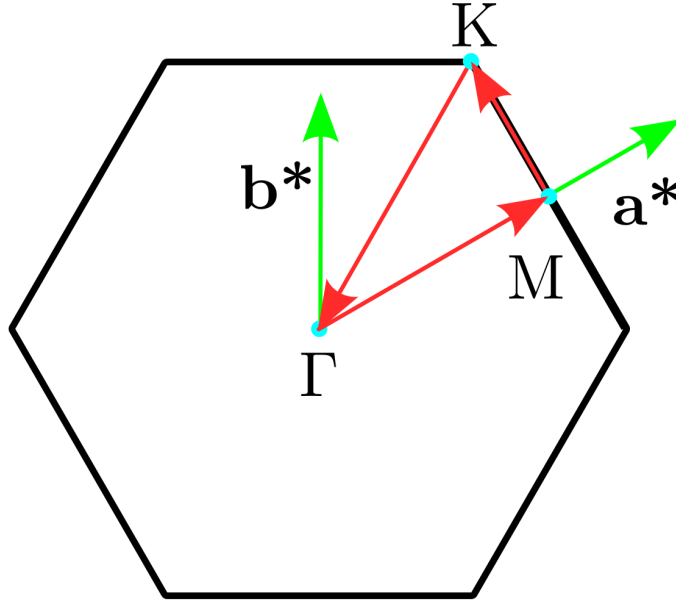
[24], kde bylo se započítáním SOC dosaženo hodnoty  $0,18 \text{ eVm}^{-2}$ .

### 2.1.3 Elektronické vlastnosti

V této sekci se práce bude zabývat elektronovou strukturou materiálu a pokusíme se určit obsazenost orbitalů a jiné vlastnosti důležité pro vodivost.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  je topologickým izolátorem. Při výpočtech bylo cílem mimo jiné vypočítat šířku jeho zakázaného pásu nejen pro objemovou strukturu, ale i pro jednotlivé tenké vrstvy. Hodnoty se dají určit pomocí programu `vaspkit` [23], který byl vytvořen jako nápomocný software ke čtení výstupních souborů a generování vstupních souborů VASPU a generování čitelných a snadno zpracovatelných dat.

Nejprve bylo nutné ze všech optimalizovaných struktur extrahovat data pro hustotu stavů (DOS) a pásových struktur. Pásovou strukturu definujeme jako závislost

vlastních čísel Blochovy vlny v závislosti na vlnovém vektoru  $\mathbf{k}$ , který se uvažuje v první Brillouinově zóně. Obrázek 2.4 určuje, pro které  $\mathbf{K}$ -vektory byla pásová struktura počítaná. Zobrazuje vybrané body symetrie.



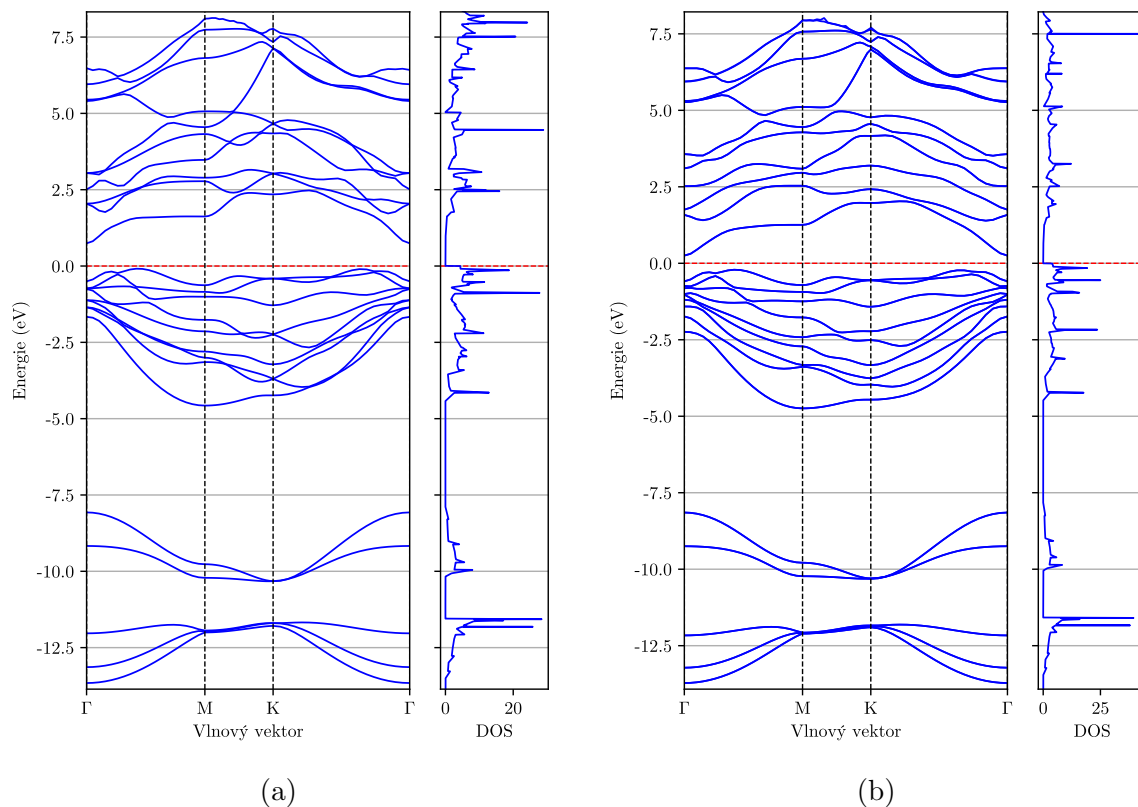
Obrázek 2.4: Brillouinova zóna a KPATH  $\Gamma - M - K - \Gamma$  pro DOS výpočty.

Vypočtené vlastní hodnoty Blochových vln s vlnovým vektorem  $\mathbf{k}$  v pásových strukturách odpovídají energiím jednotlivých elektronových stavů v daném  $\mathbf{K}$ -bodě Brillouinovy zóny. Z grafů vyplývá, že v  $\mathbf{K}$ -bodě  $\Gamma$  se nachází nejmenší zakázaný pás. Šířky zakázaného pásu  $E_g$  a  $E_{g,SOC}$  jsou vypsány v tabulce 2.2. Grafy pásových struktur a hustot stavů (DOS) 2.5a, 2.5b, 2.6a, 2.6b, 2.7a a 2.7b jsou vygenerované knihovnou Matplotlib a hladina vypočtené Fermiho energie  $E_{Fermi}$  či  $E_{Fermi,SOC}$  odpovídající nejvyššímu obsazenému stavu je vztažena na nulu.

Tabulka 2.2: Vypočítané šířky zakázaného pásu substrátu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  pro různé šířky vrstvy a vliv efektu SOC.

Struktura	$E_g$ (eV)	$E_{g,SOC}$ (eV)	$E_{Fermi}$ (eV)	$E_{Fermi,SOC}$ (eV)
Jednovrstvá	0,831	0,463	-2,732	-2,547
Dvojrvtvá	0,462	0,095	0,793	0,778
Trojrvtvá	0,211	0,244	4,209	4,140

Je možné při porovnání jednovrstvé a trojvrstvé povrchové pětivrstvy sledovat zúžení šířek zakázaných pásů. Ve výpočtech s použitím většího množství pětivrstev substrátu by bylo získáno platnějších výsledků a očekávali bychom v pásových strukturách povrchově diracovy body [2].



Obrázek 2.5: Vypočítaná pásová struktura a hustota stavů jedné vrstvy  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  povrchu (0001) (a) bez spin-orbitální interakce; (b) se spin-orbitální interakcí

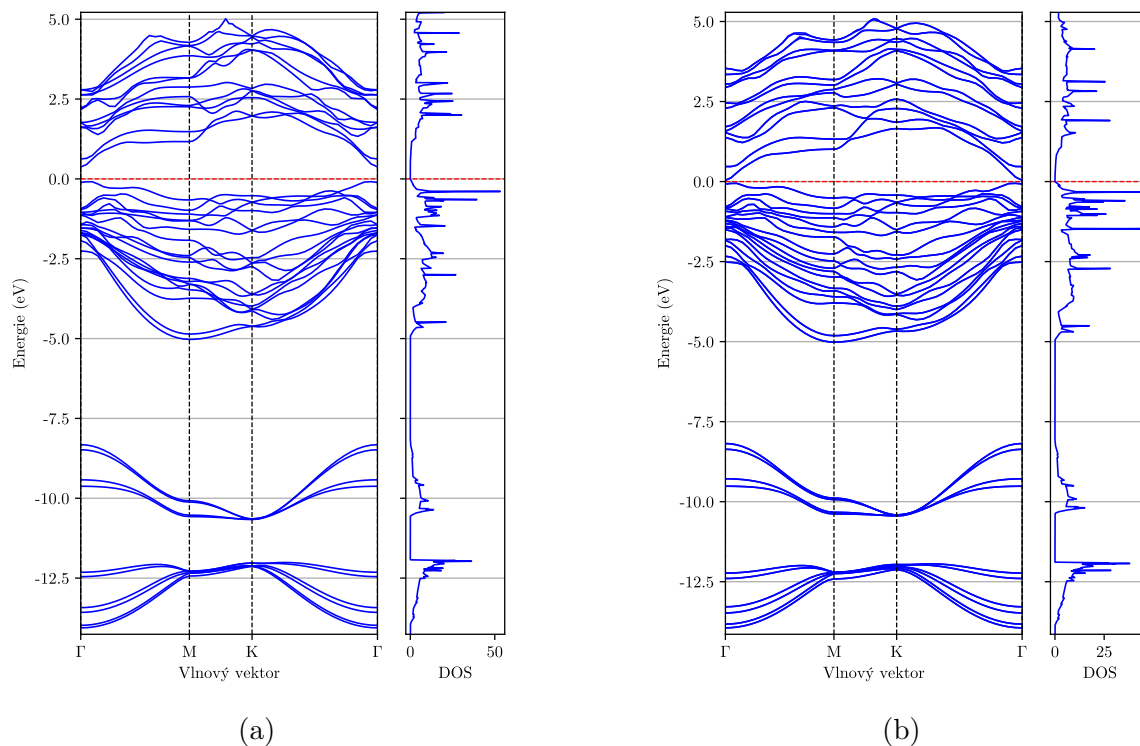
## 2.2 Molekulární vrstva BDA

### 2.2.1 Izolovaná molekula v plynné fázi

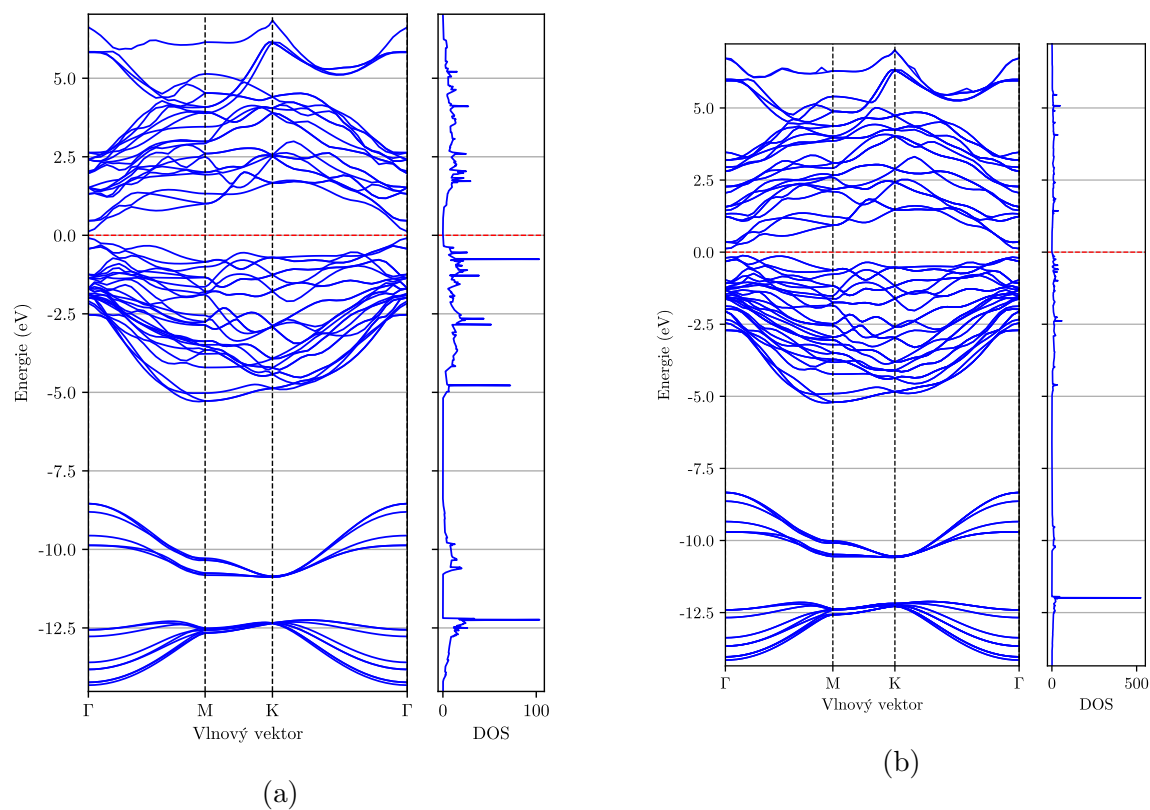
V této části bude popsán konkrétní postup, který umožnil na základě znalosti chemické struktury BDA (4,4'-bifenyl-dikarboxylové kyseliny) určit její optimální geometrické uspořádání. Zaměříme se zde jak na izolovanou molekulu, tak i na mřížku monovrstvy v plynné fázi, kde vznikají vodíkové můstky mezi karboxylovými skupinami těchto organických molekul.

Prvotní model byl vytvořen v programu *Nemesis* [12] a po převedení do formátu *POSCAR*, se kterým pracují vstupní skripty programu *VASP*, reprezentoval izolovanou molekulu BDA. V tomto modelu byla použita pravoúhlá výpočetní buňka o rozměrech  $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ . Při těchto vzdálenostech se v prostoru opakující se molekuly chovají jako nezávislé a dají se považovat za izolované.

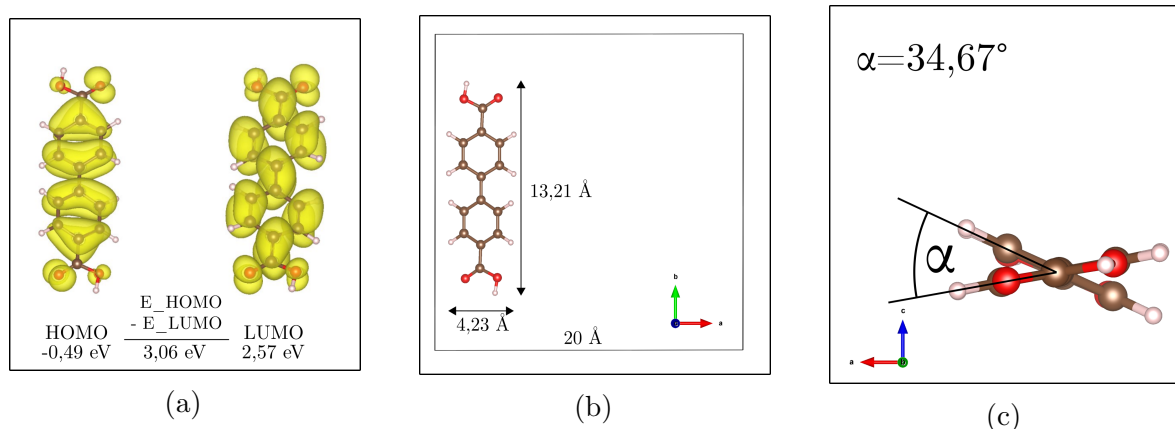
Dihedrální úhel mezi benzenovými plochami byl určen jako průměr hodnot několika úhlů mezi rovinami pro různé atomy uhlíku v jednotlivých benzenových jádrech pomocí nástrojů softwaru *VESTA*, obr. 2.8c. Pro izolovanou molekulu je dihedrální úhel roven  $\alpha = 34,67^\circ$ .



Obrázek 2.6: Vypočítaná pásová struktura a hustota stavů dvou vrstev  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  povrchu (0001) (a) bez spin-orbitální interakce; (b) se spin-orbitální interakcí.



Obrázek 2.7: Vypočítaná pásová struktura a hustota stavů tří vrstev  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  povrchu (0001) (a) bez spin-orbitální interakce; (b) se spin-orbitální interakcí.



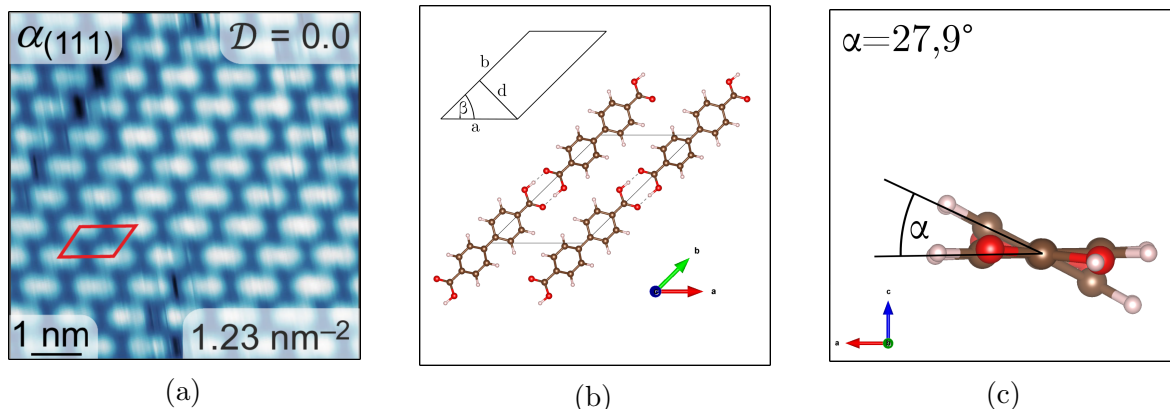
Obrázek 2.8: (a) HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) a LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) BDA molekul a energie orbitalů; (b) DFT model molekuly po iontové relaxaci se znázorněním základní buňky; (c) znázornění dihedrálního úhlu mezi benzenovými plochami bifenylového jádra.

## 2.2.2 Molekulární vrstva

Pro zjištění formačních energií, stabilních konformací a dalších informací o interakcích molekul s povrchem bylo nutné nasimulovat také uspořádanou molekulární vrstvu. Zde bylo pro odhad mřížky molekulární vrstvy využito experimentálních dat 2.9a z předešlého STM a LEEM měření BDA monovrstvy adsorbované na povrchu Ag(111) [9]. Na základě vzájemné pozice molekul pozorované experimentem byla navržena počáteční mřížka, která namísto pravoúhlé zaujímá kosoúhlé uspořádání o vektorech  $\mathbf{a} = (6 \ 6,5 \ 0) \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b} = (0 \ 14 \ 0) \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c} = (0 \ 0 \ 10)$ . Zde již nelze zanedbat interakce mezi sousedními molekulami BDA, zejména tvorbu vodíkových můstků. Z výsledků plyne, že při relaxaci rozměrů a úhlů základní buňky v plynné fázi vrstva dokonverguje k optimálním mřížkovým rozměrům pro rovinné uspořádání, obr. 2.9b. Ze struktury po konvergenci lze z výstupního souboru VASPU, konkrétně ze souboru CONTCAR, vyčíst úhel zkosení  $\beta = 44,44^\circ$  a rozměry základní buňky  $a = 8,578 \text{ \AA}$ , příčnou molekulární vzdálenost  $b = 13,906 \text{ \AA}$  a kolmou mezimolekulární vzdálenost  $d = 6,007 \text{ \AA}$  získanou jako  $d = a \cdot \sin \beta$ . Oproti datům z adsorpce BDA na Ag(111) je toto molekulární uspořádání ve směru  $\mathbf{b}$  přibližně o  $0,7 \text{ \AA}$  delší [citace]. Dihedrál ní úhel po formaci molekulární vrstvy v plynné fázi je  $\alpha = 27,9^\circ$ , obr. 2.9c.

Vedle výpočtu optimalizované a relaxované buňky s BDA molekulou byl spočten i model bez dihedrálního natočení benzenových rovin. K tomuto uspořádání výpočet konvergoval vlivem přítomnosti lokálního minima energie vyskytujícího se v celkově rovinném stavu vrstvy. Pro nalezení dihedrálně natočené struktury bylo nutné ručně vychýlit pozice atomů z roviny.

I tato struktura však poskytuje cennou informaci o energických hodnotách poukazujících na *tendenci* molekul se vychýlit planaritě a tím mírně zkrátit mezimolekulární vzdálenost, čímž dochází k ovlivnění tvaru základní buňky. Vzájemné odpuzování benzenových jader vychází z elektrostatické interakce mezi jednotlivými kladně nabitými vodíkovými atomy, jejichž vzdálenost se zvýšením dihedrálního úhlu. Z energického výpisu v souboru OSZICAR generovaným jako výstup VASP výpočtu získáme vypočítá-



Obrázek 2.9: (a) Molekulární vrstva BDA na Ag (111), převzato z [19] (b) Vypočítaný model optimální molekulární vrstvy BDA s vyznačením úhlů, mřížkových a mezimolekulárních vzdáleností; (c) znázornění dihedrálního úhlu mezi benzenovými plochami bifenylového jádra.

tanou energii systému v jednotkách eV. Porovnáním energií izolované BDA molekuly vůči izolované rovinné molekule, molekule v rovinné vrstvě a molekule v optimálně natočené vrstvě v tabulce 2.3 jsou zobrazené vypočítané formační energie  $E_{form}$  jako rozdíl energie systému od energie natočené izolované molekuly v plynné fázi.

Také je zde uvedena vzdálenost  $b$  jednotlivých molekul ve směru tvorby molekulárních řad a vzdálenost  $d$ , určující jejich vzájemnou příčnou vzdálenost. Dále je zde vypsána celková energie systému  $E$  jednotlivých struktur, dihedrální úhel  $\alpha$  a rovinný úhel mřížky  $\beta$ .

Tabulka 2.3: Strukturální vlastnosti BDA v plynné fázi.

Uspořádání	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$b$ (Å)	$d$ (Å)	$E$ (eV)	$E_{form}$ (meV)
Izolované rovinné	0	—	—	—	-190,92	72
Izolované	34,67	—	—	—	-190,99	0
Rovinná vrstva	0	44,88	13,93	6,01	-192,10	-1111
Natočená vrstva	27,9	44,44	13,91	6,07	-192,14	-1154

Rozdíl energie systému natočené a rovinné izolované buňky odpovídá 72 meV, oproti tomu rozdíl energií natočení systému ve vrstvě je 43 meV. Tato hodnota je nižší vlivem vodíkových můstků, které naopak svým elektrostatickým působením snižují celkovou energii s kratší mezimolekulární vzdáleností. Tato nižší formační energie natočené struktury z rovinné vrstvy je výsledkem kompromisu mezi odpudivými silami z bifenylového jádra jednotlivé molekuly a přitažlivé síle mezi kyslíky a vodíky na okrajích molekuly. Ze stejného důvodu se také sníží optimální dihedrální úhel vzájemného natočení ploch benzenových jader v každé molekule.

## 2.3 Interakce na rozhraní substrátu a plynné fáze

### 2.3.1 Závislost adsorpční energie na poloze a orientaci vůči mřížce substrátu

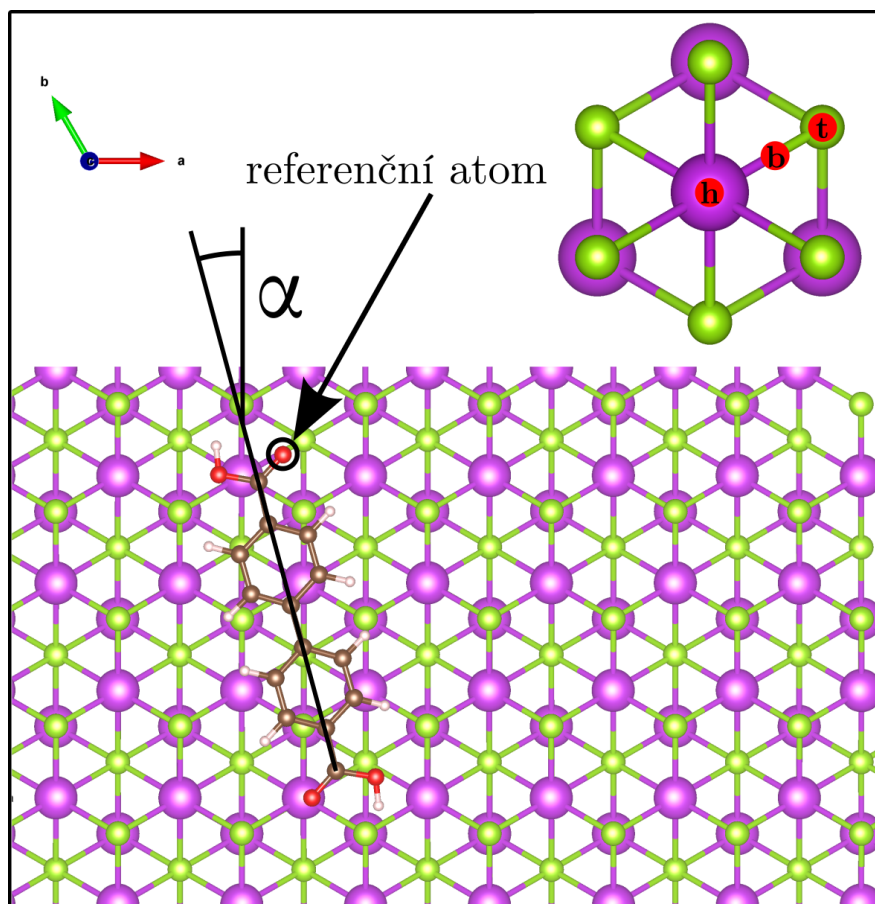
Pro detailní popis adsorpce molekul BDA na povrch  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  je nutné objasnit vliv všech faktorů, které zde působí na strukturní a elektronické vlastnosti a určit podstatu způsobu uspořádání struktury. Van der Waalsovy síly zde hrají klíčovou roli, oproti tomu spin-orbitální interakce jsou zde slabé – atomy skládající molekulu BDA mají nízká protonová čísla a vzhledem ke slabému vlivu SOC i na samotnou strukturu a elektronické vlastnosti substrátu zde byla pro první krok výpočtů tato interakce zanedbána.

Vzhledem k nehomogennímu povrchu substrátu byla sledována korelace orientace BDA molekuly v různých významných polohách označovaných top (t), bridge (b) a hollow (h) 2.10 a celkové energie systému. Pro tento výpočet bylo použito systémů optimalizovaných v minulých krocích. Pomocí skriptu v Pythonu byla primitivní hexagonální buňka substrátu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  prodloužena ve směrech základních vektorů krystalické mřížky  $\mathbf{a}$  a  $\mathbf{b}$  na šestinásobek původních hodnot, aby zahrnovala dostatek prostoru pro simulování adsorpce izolované molekuly BDA. Výška vakua nad povrchem byla nastavena na přibližně 18 Å.

Výpočet probíhal v Gamma režimu, neboli s využitím jediného  $\mathbf{K}$ -bodu. Tento přístup je možný díky větším rozměrům základní buňky. Parametr ENCUT = 450 eV zůstal fixní, protože není potřeba se změnou buňky měnit přesnost báze vln a také aby bylo možné přímo porovnávat v dalších krocích energie systémů. Relaxace v těchto výpočtech probíhala pouze změnou pozic iontů, základní buňka zůstávala stejná.

Celkem bylo optimalizováno 21 konfigurací. Vzorkování úhlu  $\alpha$  bylo zvoleno po pěti stupních od  $0^\circ$  do  $30^\circ$ , vzhledem k symetrii systému není potřeba vyšších hodnot odchylky. Z výstupních souborů OSZICAR jednotlivých relaxačních výpočtů byly přečteny finální energie systémů. Tabulka 2.4 obsahuje výpis rozdílů těchto energií  $\Delta E$  vůči energii nejméně stabilní z konfigurací. Lze zde pozorovat určité faktory, které hrají roli ve stabilitě jednotlivých pozic adsorpce. Prvním je vliv úhlu na adsorpční energie konfigurace, výsledky ukazují, že izolované molekuly BDA budou adsorbované nejspíše pod úhlem  $10^\circ - 20^\circ$  vůči krystalické mřížce  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Dále je zjištěno, že poloha bridge má vlivem iontové interakce mezi kyslíky karboxylových skupin BDA a kladnými atomy bismutu substrátu převahu v energetických minimech. Nejméně výhodná konfigurace je adsorpční pozice top, při které interagují záporně nabitě kyslíky se záporně nabitým selenem, jak je vidět na obrázku 2.11b. Dají se také pozorovat dva různé způsoby deformace molekuly BDA. Benzenové plochy jsou vlivem substrátu odpuzovány a na obrázcích 2.11a, 2.11c a 2.11f je tento vliv prohnutí celé organické molekuly BDA významný. Druhou deformací je dihedralní náklon bifenylového jádra, pozorovatelný na obrázcích 2.11b, 2.11c, 2.11d a 2.11e.

Hodnoty uvedené v tabulce 2.4 jsou srovnatelné s energetickými rozdíly mezi natočenou a rovinnou izolovanou molekulou BDA v plynné fázi. Z toho lze předpovědět, že tyto hodnoty nebudou klíčovými pro určení uspořádání monovrstvy na substrátu.

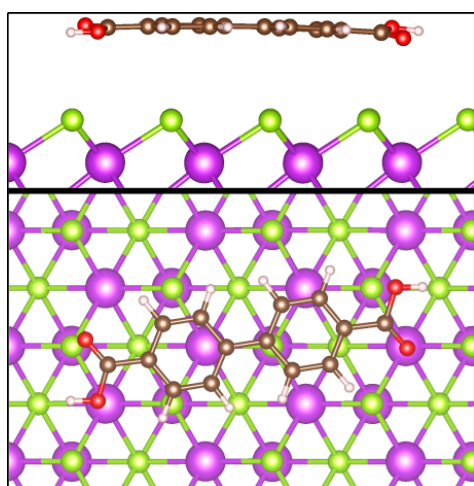


Obrázek 2.10: Upřesnění adsorpčních pozic top (t), bridge (b) a hollow (h) referenčního atomu kyslíku a znázornění konfiguračního úhlu  $\alpha$  molekuly BDA vůči mřížce povrchu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

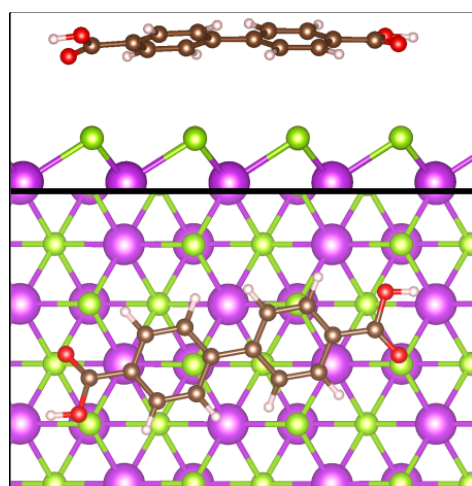
### 2.3.2 Projekce HOMO a LUMO orbitalů

V této sekci bude vlnová funkce celého systému adsorbované izolované molekuly BDA na substrátu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  promítána do dříve vykreslených orbitalů substrátu HOMO (nejvyšší obsazený) a LUMO (nejnižší neobsazený) 2.8a izolované molekuly BDA v plynné fázi. Byla zvolena molekula BDA s nenulovým dihedrálním úhlem a nulovým rovinným natočením vůči mřížce substrátu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Poté byla elektronová hustota izolované BDA molekuly bez substrátu počítána se stejnou základní buňkou a stejným parametrem  $\text{ENCUT} = 450 \text{ eV}$  bez relaxace. V tomto případě budou mít pro každý energický stav stejný počet koeficientů.

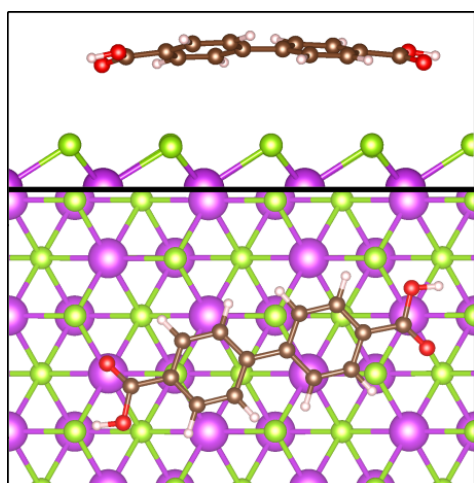
Po dokončení výpočtů byl pomocí programu Python a knihovny PyMatGen [17] přečten soubor WAVECAR každého systému obsahující koeficienty rovinných vln reprezentujících elektronovou hustotu rozhraní. Nalezením posledního okupovaného orbitalu v obsazenosti orbitalů v souboru vlastních hodnot řešení Schrödingerovy rovnice EIGENVAL izolované BDA molekuly byly určeny indexy orbitalů HOMO a LUMO. Následně byly načteny koeficienty vlnových funkcí ze souboru WAVECAR odpovídající tomuto indexu. Jelikož jsou orbitály ortogonální funkce, průmět orbitalu do superpozice orbitalů jiné struktury spočíval ve skalárním součinu koeficientů HOMO či LUMO



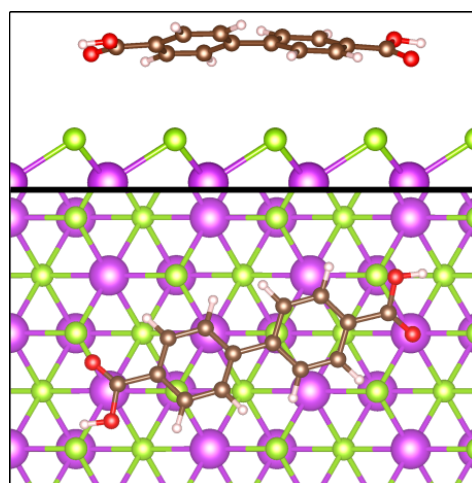
(a) Hollow 10°



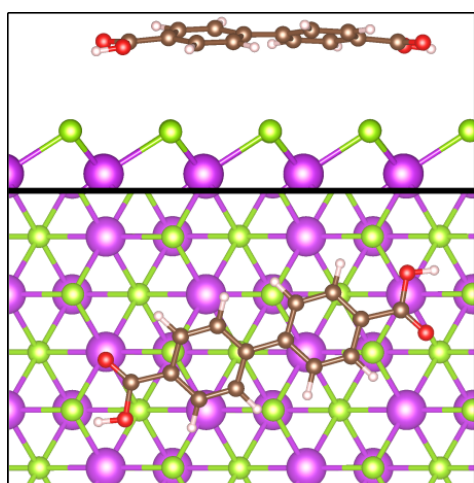
(b) Top 10°



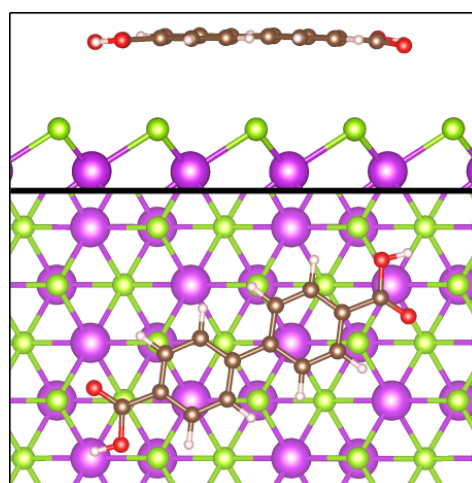
(c) Bridge 15°



(d) Hollow 15°



(e) Bridge 20°



(f) Bridge 25°

Obrázek 2.11: (a–f) Vybrané konfigurace izolované molekuly BDA na povrchu (0001)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , zobrazení ve směru *c* shora a *a* zboku.

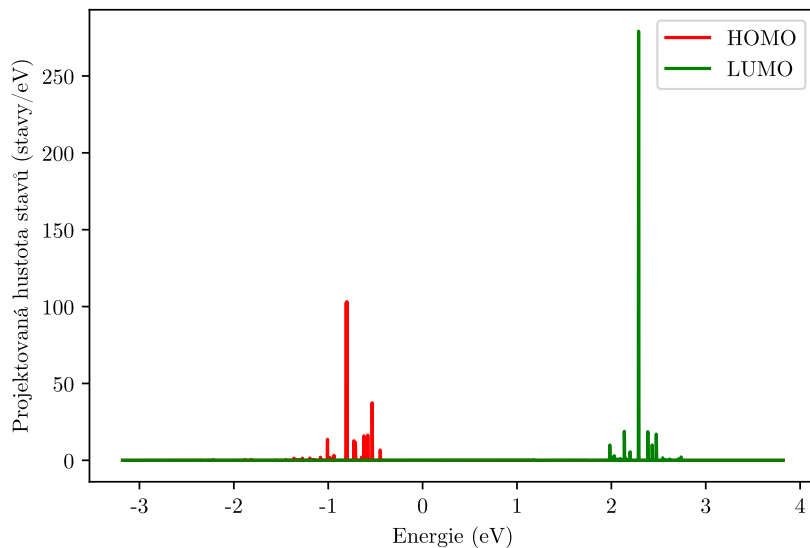
Tabulka 2.4: Energetické změny  $\Delta E$  v závislosti na konfiguraci adsorbované izolované molekuly BDA na povrchu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vůči referenční hodnotě  $-953,463$  eV. Kladné hodnoty značí stabilnější konfiguraci.

$\alpha$ [°]	Pozice	$\Delta E$ [meV]
0	Top	40
	Bridge	53
	Hollow	40
5	Top	54
	Bridge	36
	Hollow	56
10	Top	48
	Bridge	0
	Hollow	70
15	Top	7
	Bridge	75
	Hollow	64
20	Top	19
	Bridge	80
	Hollow	57
25	Top	10
	Bridge	67
	Hollow	2
30	Top	33
	Bridge	19
	Hollow	34

s koeficienty z celého rozhraní.

Data získaná z výpočtů vykreslené v grafu 2.12 ukazovala na základní rozložení projekce hustoty stavů na energiích, ale nebyla snadno čitelná, protože symbolizují delta funkce v každém bodě. Z toho důvodu je vhodné data rozmazat například Gaussovskou funkcí. Pomocí programovacího jazyka Python byla zdefinována Gaussova funkce, se kterou byla následně získaná data konvolována. Pro každou diskrétní hodnotu průmětu pro každý energický stav program vygeneroval jednu Gaussovskou funkci centrovanou v odpovídající energické hladině a následně data sečetl. Jemným upravováním faktoru směrodatné odchylky  $\sigma$  bylo dosaženo čitelných výsledků a numerickým integrálem bylo ověřeno, že hodnoty jsou stále správně normalizované. V posledním kroku byla oříznuta zanedbatelná část energického spektra a nulová hodnota na ose  $x$  byla posazena na vypočítanou Fermiho energii systému  $-1.82$  eV a graf byl vykreslen pomocí knihovny Matplotlib.

V grafu 2.13 lze pozorovat, že ani jeden z orbitalů HOMO a LUMO molekuly BDA nemá projekci do orbitalů odpovídajícím Fermiho hladině systému rozhraní. Vypovídá to o druhu vazeb na rozhraní, které zde nebudou kovalentní, potvrzuje to zde variantu slabších van der Waalsovských vazeb a také větší vliv orbitalu HOMO na charakter adsorpce a její stabilitu, který odpovídá energii blíže vypočtené Fermiho hladině. Nejdůležitějším poznatkem je, že mezi molekulou a substrátem neprobíhá



Obrázek 2.12: Projektovaná elektronová hustota orbitalů HOMO a LUMO izolované natočené BDA molekuly do rozhraní  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  s adsorbovanou BDA molekulou, data vyhlazená konvolucí s Gaussovskou křivkou o směrodatné odchylce  $\sigma = 0,001$  eV.

žádný přenos náboje. Budeme jen pozorovat přeskupení elektronů nad povrchem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vlivem elektrostatické repulze pocházející z elektronů BDA molekul.

### 2.3.3 Rozměry superbuňky

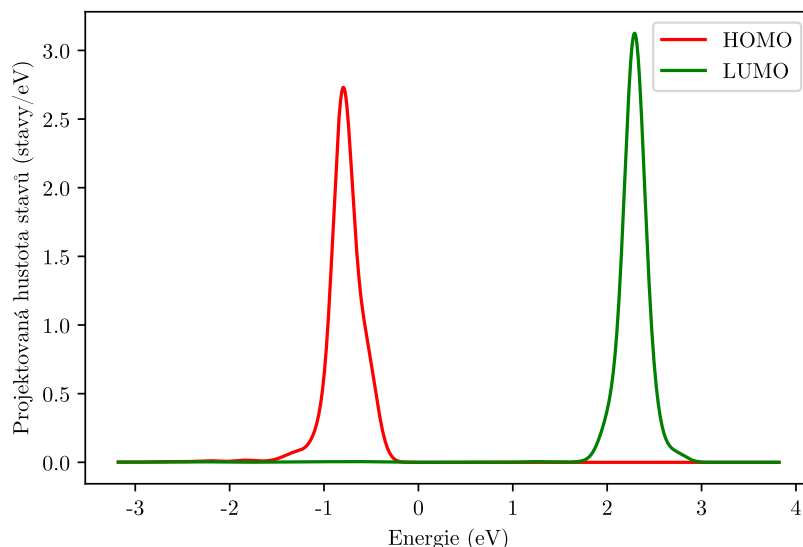
Další způsob, jak objasnit uspořádání adsorbované BDA vrstvy na  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  substrátu, je najít superbuňku, která nepracuje jen s jednou izolovanou adsorbovanou molekulou, ale s konkrétně definovanou vrstvou několika molekul s danými mezimolekulárními vzdálenostmi. Vzhledem k obrázku z LEEM 2.14 se na povrchu formují pravidelné struktury, které je možné pozorovat na difrakčním obrazci.

Byly zkonstruovány různé modely superbuňky a nakonec bylo zvoleno pět nejpravděpodobnějších variant, které byly následně pojmenovány podle počtu BDA molekul, které jsou obsaženy v jedné periodicky se opakující superbuňce. Na obr. 2.15 je schématicky zakreslen model superbuňky obsahující čtyři až šest molekul BDA.

Strukturní modely těchto buněk pro výpočet byly vytvořeny pomocí skriptu v Pythonu, délka superbuňky odpovídá 11 až 17 primitivním buňkám substrátu, mezimolekulární vzdálenosti BDA molekul se liší. Vzhledem k nerovnoměrnému tvaru základní buňky bylo použito vzorkování  $\mathbf{K}$ -bodů  $1 \times 3 \times 1$ . Výpočty proběhaly s parametrem  $\text{ENCUT} = 450$  eV.

Optimalizace probíhala se zafixovanými velikostmi buněk. Tento faktor přinutil některé vrstvy BDA molekul se pokroutit, nejvíce je to vidět na struktuře 5b 2.16c. Takto zkroucené struktury nejsou zdaleka energicky nejvýhodnější či nejstabilnější. Také konfigurace typu 6a 2.16d, které udržují větší mezimolekulární vzdálenost než je pro vrstvu optimální, budou mít méně výraznou adsorpční energii.

Pro výpočet adsorpční energie bylo potřeba rozdělit strukturu rozhraní na sub-



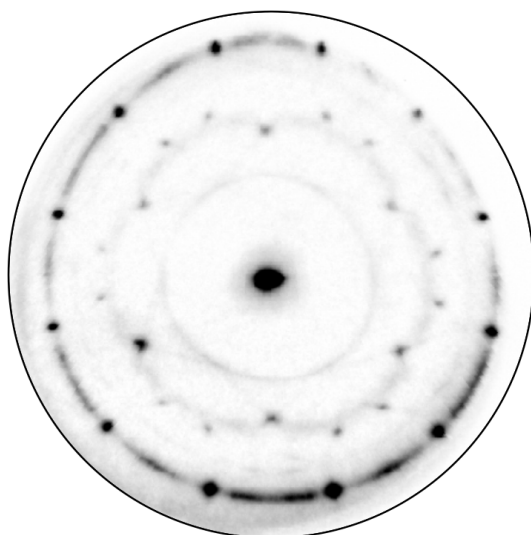
Obrázek 2.13: Projektovaná elektronová hustota orbitalů HOMO a LUMO izolované natočené BDA molekuly do rozhraní  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  s adsorbovanou BDA molekulou, data vyhlazená konvolucí s Gaussovskou křivkou o směrodatné odchylce  $\sigma = 0,1$  eV. Vypočtená fermiho energie systému je položena do nuly.

strát a monovrstvu a počítat celkové energie těchto stavů zvlášť bez iontové ani mřížkové relaxace. Poté z rozdílů energií normovaných na plochu či jednu molekulu byla získána adsorpční energie, která určila stabilitu dané superbuňky. Hodnoty pro adsorpční energii  $E_{ads} = \frac{E_{int} - E_{sub} - E_{gas}}{S}$  normovanou na plochu či  $E_{mol} = \frac{E_{int} - E_{sub} - E_{gas}}{N}$  přepočítanou na jednu molekulu BDA jsou uvedeny v tabulce 2.5. Formační energie adsorbované monovrstvy z izolovaných molekul BDA na čistém povrchu jsou označeny  $E_{form} = \frac{E_{int} - E_{sub} - N \cdot E_{izo}}{S}$  a v přepočtu na jednu molekulu BDA  $E_{form,mol} = \frac{E_{int} - E_{sub} - N \cdot E_{izo}}{N}$ , kde  $N$  je počet molekul v základní buňce. Také jsou zde uvedeny mezimolekulární vzdálenosti ve směru natočení molekul BDA  $d$ .

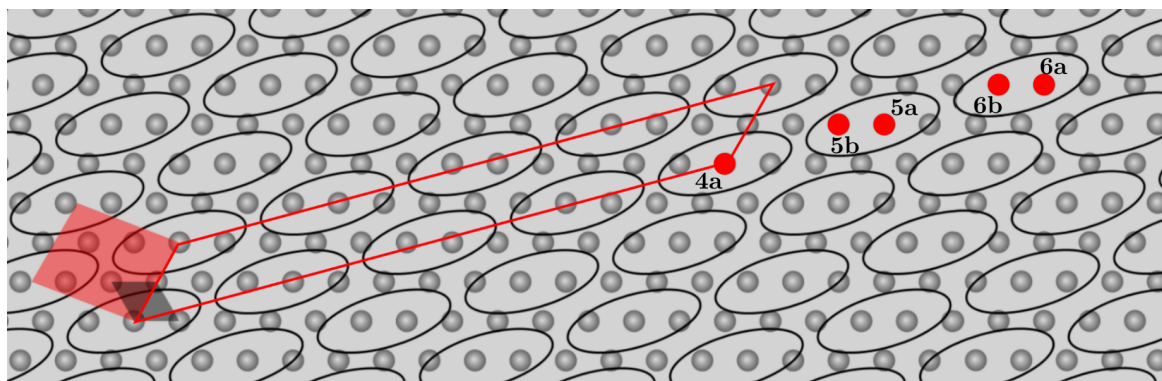
Superbuňka	$E_{ads}$ (meV/Å <sup>2</sup> )	$E_{mol}$ (meV)	$E_{form}$ (meV/Å <sup>2</sup> )	$E_{form,mol}$ (meV)	$d$ (Å)
4a	-9,58	-799	-23,42	-1953	14,08
5a	-8,29	-703	-21,88	-1858	14,28
5b	-8,30	-654	-22,93	-1808	13,47
6a	-7,21	-619	-20,64	-1774	14,41
6b	-10,02	-810	-24,29	-1965	13,74

Tabulka 2.5: Vlastnosti různých monovrstev BDA na  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vůči monovrstvě v plynné fázi. V porovnání mezimolekulová vzdálenost v monovrstvě plynné fáze odpovídá 13,91 Å.

Rozměry superbuňky adsorbované vrstvy BDA na  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ovlivňují mezimolekulární vzdálenosti, které mají největší energetický vliv na celý systém. Varianty konfigurace superbuňky 6b a 4a jsou z výběru energeticky nejvýhodnější a také nejstabilnější. Mezimolekulární vzdálenost v hodnotách blízkých 13,74 Å až 14,08 Å očekáváme, mů-



Obrázek 2.14: Difrakční obrazec  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  s monovrstvou BDA, měřeno pomocí LEEM, převzato z prezentace Ing. Pavla Procházky, Ph.D. (nepublikováno, září 2024).



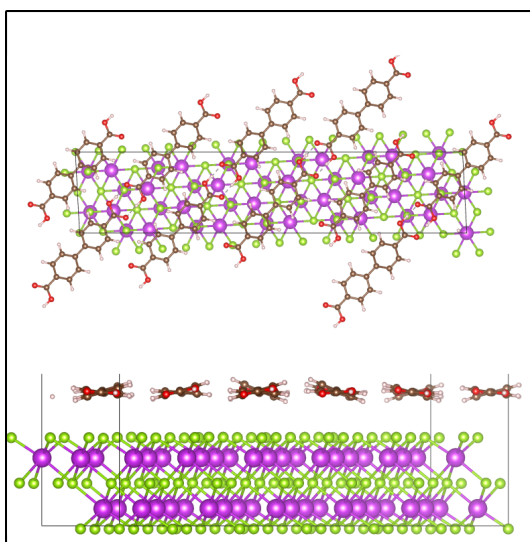
Obrázek 2.15: Model adsorpční superbuňky molekulární vrstvy BDA na povrchu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , vyznačení hraničních pozic superbuňky 4a, 5a, 5b, 6a, 6b.

žeme je porovnávat s mezimolekulární vzdáleností pro monovrstvu v plynné fázi, která odpovídala po optimalizaci  $13,9 \text{ \AA}$ .

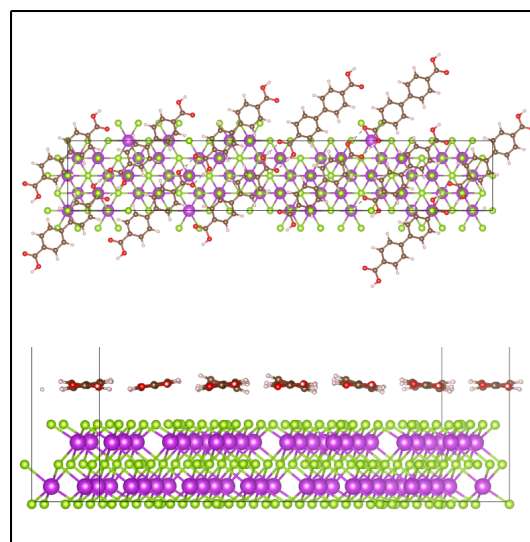
### 2.3.4 Dipól na rozhraní

Při interakci molekul s povrchem dochází k přeskupení elektronů v systému. Při přesunu náboje (hustoty elektronů) po ose  $z$  kolmé na rovinu interakce vzniká elektrický dipól. Jako výchozí systémy pro tento výpočet byly použity zoptimalizované struktury v polohách 4a a 6b. Pro každý z nich byl spočítán rovinový průměr elektronové hustoty podél osy  $z$  na obrázku 2.17. Oba systémy byly dále rozděleny bez relaxace na substrát a izolovanou monovrstvu a byl proveden stejný výpočet.

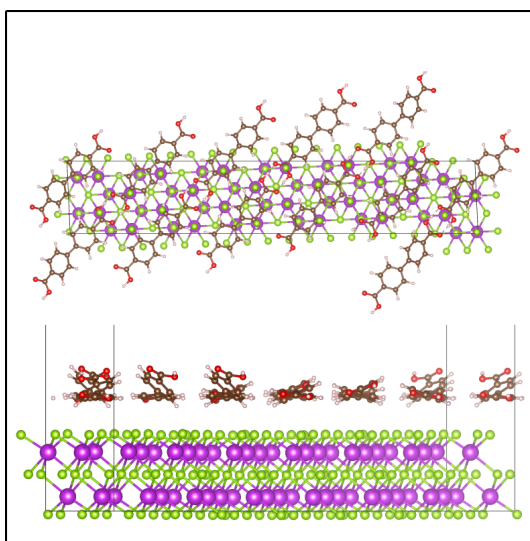
Pomocí softwaru VASPKIT byly vygenerovány výstupní soubory CHGDIFF, obsahující informace o rozdílu elektronové hustoty, ze kterého je možné získat data potřebná pro další krok. Po odečtení elektronové hustoty podél osy  $z$  izolovaných složek od elektronové hustoty podél osy  $z$  původního systému byla získána závislost posunu nábojové hustoty na ose  $z$ , vykresleno na obrázku 2.18.



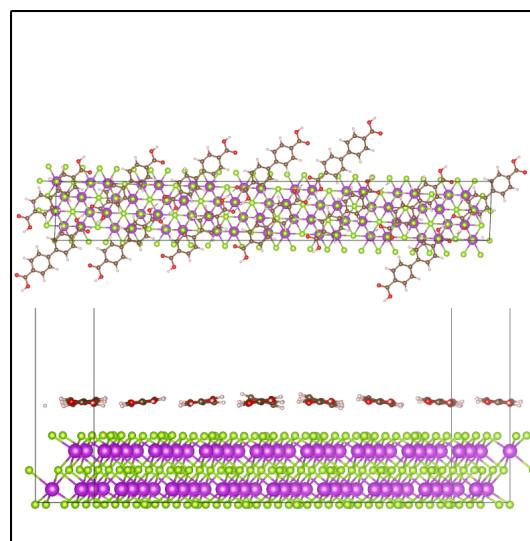
(a) Superbuňka 4a



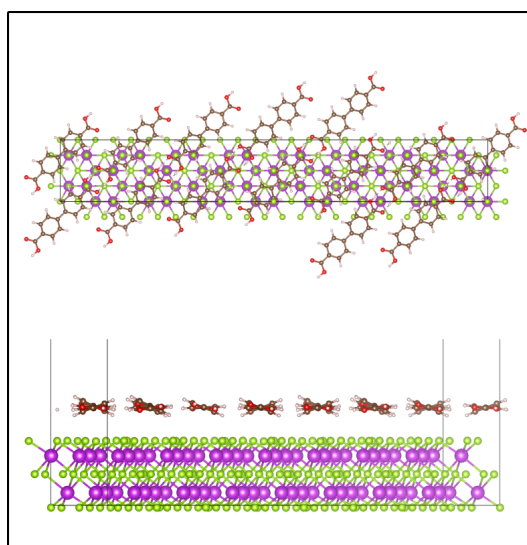
(b) Superbuňka 5a



(c) Superbuňka 5b

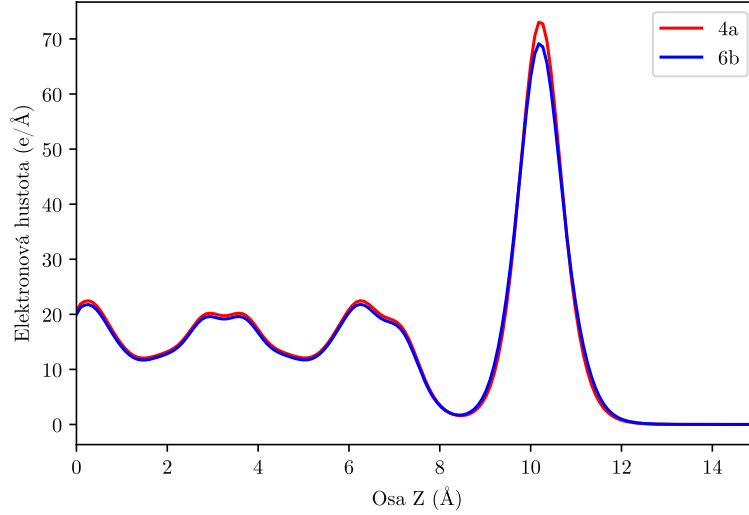


(d) Superbuňka 6a



(e) Superbuňka 6b

Obrázek 2.16: (a-e) Různé superbuňky vrstvy BDA na povrchu (0001)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

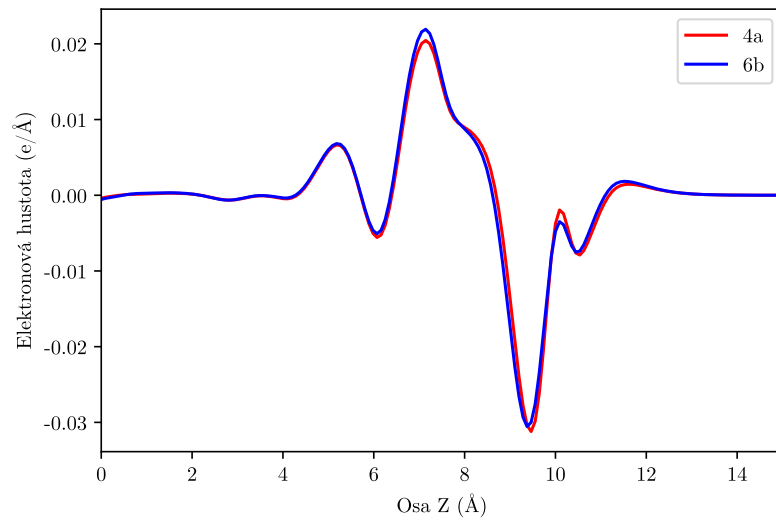


Obrázek 2.17: Elektronová hustota  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a adsorbované monovrstvy BDA v konfiguraci 4a a 6b normovaná na jednu molekulu BDA.

Nakonec je z datového souboru rozdílu rovinně průměrované elektronové hustoty podél osy  $z$  integrací přes celou základní buňku možné získat celkový dipólový moment rozhraní

$$\mu_z = \int z \Delta\rho(z) dz, \quad (2.4)$$

kde  $\Delta\rho(z)$  je rozdíl rovinně průměrovaných elektronových hustot. Pro uspořádání 4a byla spočítána hodnota celkového dipólového momentu normovaného na jednu molekulu BDA  $-0,277 \text{ eÅ}$  a pro uspořádání 6b  $-0,250 \text{ eÅ}$  ve směru kolmém na rozhraní.



Obrázek 2.18: Rozdíl elektronové hustoty po interakci  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  s monovrstvou BDA v konfiguraci 4a a 6b normovaný na jednu molekulu BDA.



# Závěr

Tato práce se zabývala teoretickým studiem interakce molekuly BDA (4,4'-bifenyl-dikarboxylové kyseliny) s povrchem topologického izolantu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  pomocí kvantově-mechanických výpočtů v rámci teorie funkcionálu hustoty. Byly navrženy různé geometrie adsorpce monovrstvy BDA na substrát, pro které byla optimalizována struktura a spočteny adsorpční energie, které se nacházely v řádu  $-10 \text{ meV}/\text{Å}^2$  vůči molekulární vrstvě v plynné fázi či téměř  $2 \text{ eV}$  v přepočtu na molekulu adsorbovanou z izolované plynné fáze. Analýza ukázala, že stabilita těchto konfigurací závisí na orientaci adsorbovaných molekul a rozhraní, ale značně výrazněji na jejich vzájemné vzdálenosti při tvorbě superbuňky na rozhraní, energeticky nejvýhodnější mezimolekulární vzdálenost v podélném směru odpovídá  $13,7 \text{ Å}$ . Povrchová energie čistého  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  byla spočtena se zahrnutím spin-orbitální interakce a dosahuje hodnot  $0,18 \text{ Jm}^{-2}$ .

Pomocí výpočtů hustoty stavů a pásové struktury bylo zjištěno, že interakce molekul s povrchem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vede ke změnám v elektronové struktuře. Neprobíhá přesun náboje z molekuly na substrát, ale je zde pozorována repulzivní interakce elektronů, která vytváří dipól přibližně  $-0,250 \text{ eÅ}$  ve směru kolmém na rozhraní. Vliv SOC se slabě projevil na velikosti primitivní buňky a také na struktuře pásů.

Získané výsledky přispívají k lepšímu pochopení fyzikálních mechanismů a elektronických vlastností systémů na rozhraní mezi organickými molekulami a topologickými materiály, a mohou sloužit jako základ pro návrh funkčních rozhraní v oblasti molekulové elektroniky, sensoriky nebo modifikace povrchů.



# A. Vstupní soubory pro VASP

Zde je pro úplnost popisu a replikovatelnost výpočtů výpis některých vstupních souborů INCAR a KPOINTS pro VASP.

Následující soubory byly použity pro výpočet hustoty stavů substrátu.

```
System = Bi2Se3

ENCUT = 450
EDIFF = 1.0E-8 ! treshold for the scf cycle
ALGO=Fast      ! DAV+RMM-DIIS for the electronic optimization

IVDW = 11      ! Grimme's van der Waals corrections
ISMEAR = -5    ! Tetrahedron smearing
NCORE=2
KPAR=2

LORBIT = 11
NEDOS = 4000
SYMPREC = 1E-4
LSORBIT=.TRUE.

K-Points
0
Gamma
6 6 1
0 0 0
```

Další vstupní soubory sloužily k nalezení optimálních strukturních vlastností pro BDA monovrstvu.

```
System = BDA gas phase relaxation

ENCUT = 450
ISMEAR = 0      ! Gaussian smearing
SIGMA = 0.1     ! broadening width

EDIFF = 1.0E-5 ! treshold for the scf cycle, stopping criterion
```

```
ALGO=N          ! DAV+RMM-DIIS for the electronic optimization
IVDW = 11      ! Grimme's van der Waals corrections
IDIPOL=3
LDIPOL=.TRUE.

ISIF=4         ! relax ionic positions, shape of the unit cell, volume of the unit cell
IBRION=2       ! conjugate gradients algorithm for ionic relaxation
NSW=500        ! upper limit for the number of ionic optimization steps
EDIFFG=-0.01   ! ionic optimization is stopped when forces acting on atoms are smaller
NCORE = 4      ! one orbital handled by 4 cores
LREAL = AUTO   ! real space projection; slightly less accurate but faster

K-Spacing Value to Generate K-Mesh: 0.060
0
Gamma
1 1 1
0.0 0.0 0.0
```

# Literatura

- [1] Becke, A. D.: Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, ročník 107, č. 20, 1997: s. 8554–8560, ISSN 0021-9606, 1089-7690, doi:[10.1063/1.475007](https://doi.org/10.1063/1.475007).
- [2] Caputo, M.; Panighel, M.; Lisi, S.; aj.: Manipulating the Topological Interface by Molecular Adsorbates: Adsorption of Co-Phthalocyanine on Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Nano Letters*, ročník 16, č. 6, 2016: s. 3409–3414, ISSN 1530-6984, 1530-6992, doi:[10.1021/acs.nanolett.5b02635](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02635).
- [3] Fahlman, M.; Fabiano, S.; Gueskine, V.; aj.: Interfaces in organic electronics. *Nature Reviews Materials*, ročník 4, č. 10, 2019: s. 627–650, ISSN 2058-8437, doi:[10.1038/s41578-019-0127-y](https://doi.org/10.1038/s41578-019-0127-y).
- [4] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L.: Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, ročník 32, č. 7, 2011: s. 1456–1465, ISSN 0192-8651, 1096-987X, doi:[10.1002/jcc.21759](https://doi.org/10.1002/jcc.21759).
- [5] Harris, C. R.; Millman, K. J.; Van Der Walt, S. J.; aj.: Array programming with NumPy. *Nature*, ročník 585, č. 7825, 2020: s. 357–362, ISSN 0028-0836, 1476-4687, doi:[10.1038/s41586-020-2649-2](https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2).
- [6] Hohenberg, P.; Kohn, W.: Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, ročník 136, č. 3B, 1964: s. B864–B871, ISSN 0031-899X, doi:[10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [7] Hunter, J. D.: Matplotlib: A 2D Graphics Environment. *Computing in Science & Engineering*, ročník 9, č. 3, 2007: s. 90–95, ISSN 1521-9615, doi:[10.1109/MCSE.2007.55](https://doi.org/10.1109/MCSE.2007.55).
- [8] Kohn, W.; Sham, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, ročník 140, č. 4A, 1965: s. A1133–A1138, ISSN 0031-899X, doi:[10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [9] Krajňák, T.; Stará, V.; Procházka, P.; aj.: Robust Dipolar Layers between Organic Semiconductors and Silver for Energy-Level Alignment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ročník 16, č. 14, 2024: s. 18099–18111, ISSN 1944-8244, 1944-8252, doi:[10.1021/acsami.3c18697](https://doi.org/10.1021/acsami.3c18697).

- [10] Kresse, G.; Furthmüller, J.: Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, ročník 54, č. 16, 1996: s. 11169–11186, ISSN 0163-1829, 1095-3795, doi:[10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169).
- [11] Kresse, G.; Hafner, J.: *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, ročník 47, č. 1, 1993: s. 558–561, ISSN 0163-1829, 1095-3795, doi:[10.1103/PhysRevB.47.558](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558).
- [12] Kulhánek Petr: NEMESIS - Molecular Modelling Environment. Zář 2024, place: Brno. Dostupné z: [<https://github.com/kulhanek/nemesis/>](https://github.com/kulhanek/nemesis/)
- [13] Matula, Radovan: *Optical characterization of inorganic lead halide perovskites using ab-initio methods*. thesis, Vysoké Učení Technické Brno, Fakulta strojího inženýrství, 2022. Dostupné z: [<https://www.vut.cz/studenti/zav-prace?zp\\_id=139566>](https://www.vut.cz/studenti/zav-prace?zp_id=139566)
- [14] Momma, K.; Izumi, F.: VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, ročník 44, č. 6, 2011: s. 1272–1276, ISSN 0021-8898, doi:[10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970).
- [15] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, ročník 13, č. 12, 1976: s. 5188–5192, ISSN 0556-2805, doi:[10.1103/PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188).
- [16] Nakajima, S.: The crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, ročník 24, č. 3, 1963: s. 479–485, ISSN 00223697, doi:[10.1016/0022-3697\(63\)90207-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90207-5).
- [17] Ong, S. P.; Richards, W. D.; Jain, A.; aj.: Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis. *Computational Materials Science*, ročník 68, 2013: s. 314–319, ISSN 09270256, doi:[10.1016/j.commatsci.2012.10.028](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.10.028).
- [18] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, ročník 77, č. 18, 1996: s. 3865–3868, ISSN 0031-9007, 1079-7114, doi:[10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [19] Stará, V.; Procházka, P.; Planer, J.; aj.: Tunable Energy-Level Alignment in Multilayers of Carboxylic Acids on Silver. *Physical Review Applied*, ročník 18, č. 4, 2022: str. 044048, ISSN 2331-7019, doi:[10.1103/PhysRevApplied.18.044048](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.18.044048).
- [20] Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; aj.: Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Physical Review Letters*, ročník 91, č. 14, 2003: str. 146401, ISSN 0031-9007, 1079-7114, doi:[10.1103/PhysRevLett.91.146401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401).

- [21] Trishin, S.; Müller, T.; Rolf, D.; aj.: Resolution of Intramolecular Dipoles and a Push-Back Effect of Individual Molecules on a Metal Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, ročník 126, č. 17, 2022: s. 7667–7673, ISSN 1932-7447, 1932-7455, doi:[10.1021/acs.jpcc.2c00334](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00334).
- [22] VASP Project: Energy vs. Volume – Volume relaxations and Pulay stress. 2024. Dostupné z: <[https://www.vasp.at/wiki/index.php/Energy\\_vs\\_volume\\_Volume\\_relaxations\\_and\\_Pulay\\_stress](https://www.vasp.at/wiki/index.php/Energy_vs_volume_Volume_relaxations_and_Pulay_stress)>
- [23] Wang, V.; Xu, N.; Liu, J.-C.; aj.: VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Computer Physics Communications*, ročník 267, 2021: str. 108033, ISSN 00104655, doi:[10.1016/j.cpc.2021.108033](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033).
- [24] Zhang, Y. N.: Communication: Surface stability and topological surface states of cleaved Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: First-principles studies. *The Journal of Chemical Physics*, ročník 143, č. 15, 2015: str. 151101, ISSN 0021-9606, 1089-7690, doi:[10.1063/1.4933298](https://doi.org/10.1063/1.4933298).



# Seznam zkratek

<b>BDA</b> .....	4,4'-bifenyl-dikarboxylová kyselina
<b>DFT</b> .....	Teorie funkcionálu hustoty
<b>DOS</b> .....	Hustota stavů
<b>VASP</b> .....	Vienna ab-initio simulation package
<b>HUMO</b> .....	Nejvyšší okupovaný molekulární orbital
<b>LUMO</b> .....	Nejnižší neokupovaný molekulární orbital
<b>SOC</b> .....	Spin-orbitální interakce
<b>SC</b> .....	Self-Consistent
<b>LDA</b> .....	Aproximace lokální hustoty
<b>GGA</b> .....	Aproximace zobecněného gradientu
<b>HEG</b> .....	Homogenní elektronový plyn
<b>STM</b> .....	Rastrovací tunelovací mikroskopie
<b>LEEM</b> .....	Nízkoenergetická elektronová mikroskopie