

# 2D ALUMINIJ - FUNKCIONALIZACIJA I ENKAPSULACIJA

---

**Nađ, Viktorija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Physics / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za fiziku**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:160:711105>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-12**

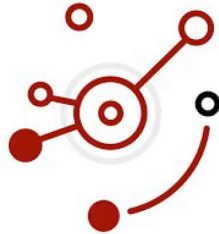


*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Department of Physics in Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**ODJEL ZA FIZIKU**



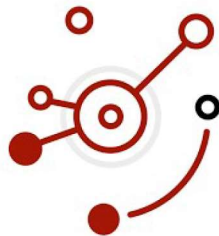
**VIKTORIJA NAĐ**

**2D ALUMINIJ – FUNKCIONALIZACIJA I**  
**ENKAPSULACIJA**

**Diplomski rad**

**Osijek, 2024.**

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**ODJEL ZA FIZIKU**



**VIKTORIJA NAĐ**

**2D ALUMINIJ – FUNKCIONALIZACIJA I  
ENKAPSULACIJA**

predložen Odjelu za fiziku Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijek  
radi stjecanja akademskog zvanja magistra edukacije fizike i informatike

**Osijek, 2024.**

**„Ovaj diplomski rad izrađen je u Osijeku, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Igora Lukačevića, predan je na ocjenu Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayerau Osijeku radi stjecanja zvanja magistra edukacije fizike i informatike.“**

**Osijek, 2024.**



## Zahvale

Ovim putem izražavam veliku zahvalnost mentoru, izv. prof. dr. sc. Igoru Lukačeviću, pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima koji su uspješno otklanjali poteškoće tijekom izvođenja računa na računalnom klasteru Isabella (dostupno putem SRCE-a).

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Marini Poje Sovilj i prof. Igoru Miklavčiću na velikoj potpori tijekom zasnivanja astronomskog društva Tardis.

Zahvaljujem se mr. sc. Slavku Petrinšaku zbog velike potpore zimskih škola robotike, ali i svim ostalim profesorima koji su me usmjeravali tijekom studiranja.

Zahvaljujem se svojoj majci što je uvijek vjerovala u moj uspjeh i poticala me u toj ambiciji, koliko god život bio surov, i što me i dan danas potiče da slijedim svoje snove. Emotivno je koračala uz mene, a to je neprocjenjivo.

Zahvaljujem se svojoj najboljoj prijateljici Mirni Hefer, koja se radovala svakom mom uspjehu od vrtića do diplome.

Zahvaljujem se svim ostalim prijateljima i poznanicima jer su svojom prisutnošću oblikovali i mene na tom putu od trnja do zvijezda.

"Per aspera ad astra", Seneka

## Sadržaj

|   |           |
|---|-----------|
| Zahvale.....  | III       |
| Sadržaj.....  | IV        |
| Abstract.....   | VI        |
| Uvod.....   | 1         |
| <b>1. Metodologija.....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>1.1. Born-Oppenheimerova aproksimacija.....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>1.2. DFT.....</b>  | <b>4</b>  |
| 1.2.1. Razlika funkcije i funkcionala.....  | 5         |
| 1.2.2. Hohenberg-Kohn teoremi.....  | 5         |
| 1.2.3. Kohn-Shamova jednačba.....   | 6         |
| 1.2.3.1. Aproksimacija lokalne gustoće.....   | 7         |
| 1.2.3.2. Poopćena gradijentna aproksimacija.....  | 8         |
| 1.2.5 Baza ravnih valova i mreža k-točaka.....  | 9         |
| <b>1.3. Relaksacija kristalne strukture.....</b>  | <b>10</b> |
| <b>2. Opis kristalnih struktura aluminena.....</b>  | <b>11</b> |
| <b>2.1. Ravninska sačasta.....</b>  | <b>11</b> |
| <b>2.2. Svijena sačasta.....</b>  | <b>12</b> |
| <b>3. Rezultati.....</b>  | <b>13</b> |
| <b>3.1. Određivanje konstante rešetke.....</b>  | <b>13</b> |
| <b>3.2. Vertikalna orijentacija O<sub>2</sub> na 2D aluminij (aluminen).....</b>          | <b>14</b> |
| 3.2.1. Određivanje energije adsorpcije.....   | 14        |
| 3.2.2. Određivanje energije kohezije.....   | 17        |
| 3.2.2.1. Određivanje energije kohezije samostojećeg aluminena.....                        | 17        |
| 3.2.2.2. Određivanje energije kohezije oksida aluminena.....                              | 18        |
| <b>3.3. Gustoća stanja i struktura elektronskih vrpca.....</b>                            | <b>22</b> |
| 3.3.1. Gustoća stanja.....  | 22        |
| 3.3.2. Struktura elektronskih vrpca.....  | 22        |
| 3.3.3. Rasprava o rezultatima.....  | 26        |
| 3.3.3.1. Struktura vrpca.....   | 26        |
| 3.3.3.2. Gustoća stanja.....  | 26        |
| <b>3.5. Horizontalna i kosa orijentacija O<sub>2</sub> na 2D aluminij (aluminen).....</b> | <b>28</b> |
| 3.5.1. Rasprava o rezultatima.....  | 29        |
| <b>3.6. Enkapsulacija 2D aluminija (aluminena) grafenom.....</b>                          | <b>29</b> |
| 3.6.1. Enkapsulacija.....   | 29        |
| 3.6.2. Rasprava o rezultatima.....  | 33        |
| <b>Zaključak.....</b>   | <b>34</b> |
| <b>Dodatak.....</b>   | <b>35</b> |
| <b>Životopis.....</b>   | <b>39</b> |
| <b>Literatura.....</b>  | <b>40</b> |

**VIKTORIJA NAĐ**

## **2D ALUMINIJ – FUNKCIONALIZACIJA I ENKAPSULACIJA**

### **Sažetak**

U ovom radu proučava se oksidacija 2D aluminija (aluminena) krenuvši od teorijskog modela adsorpcije kisika kao metode funkcionalizacije aluminena, zatim stvaranje aluminijevog oksida te na kraju mogućnost zaštite aluminena od oksidacije postupkom enkapsulacije. Istraživanje je provedeno primjenjujući teoriju funkcionala gustoće (eng. *density functional theory*), skraćeno DFT. Iz dobivenih rezultata zaključuje se da adsorpcija kisika rezultira novom alotropskom modifikacijom aluminena, dok vezanjem kisika u aluminen nastaje aluminijev oksid. Također, rezultati ukazuju na mogućnost zaštite aluminena od oksidacije enkapsulacijom pomoću grafena.

(41 stranica, 34 slika, 9 tablica, 29 literaturnih navoda)

**Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za fiziku**

**Ključne riječi:** 2D aluminij (aluminen)/ teorija funkcionala gustoće/ enkapsulacija/ oksidacija

**Mentor:** Igor Lukačević, izv. prof. dr. sc.

**Ispitivači:Rad prihvaćen:**

**Osijek, 2024.**

**VIKTORIJA NAĐ**

# **2D ALUMINIUM - FUNCTIONALIZATION AND ENCAPSULATION**

## **Abstract**

In this work, the oxidation of 2D aluminum (aluminum) is studied, starting from the theoretical model of oxygen adsorption as a method of aluminum functionalization. Then the formation of aluminum oxide is studied, and finally a possible way of protecting aluminum from oxidation by the encapsulation process. The research was carried out using density functional theory (DFT). From the obtained results, it can be concluded that a new allotropic modification of aluminum is formed by the adsorption of oxygen, while aluminum oxide is formed by the binding of oxygen into aluminene. Also, the results indicate the possibility of protecting aluminum from oxidation by encapsulation using graphene.

(41 pages, 34 figures, 9 tables, 29 references)

**Key words:** 2D aluminum (aluminene)/ density functional theory/ oxidation/ encapsulation

**Supervisor:** Igor Lukačević, PhD

**Reviewers:**

**Thesis accepted:**

**Osijek, 2024.**



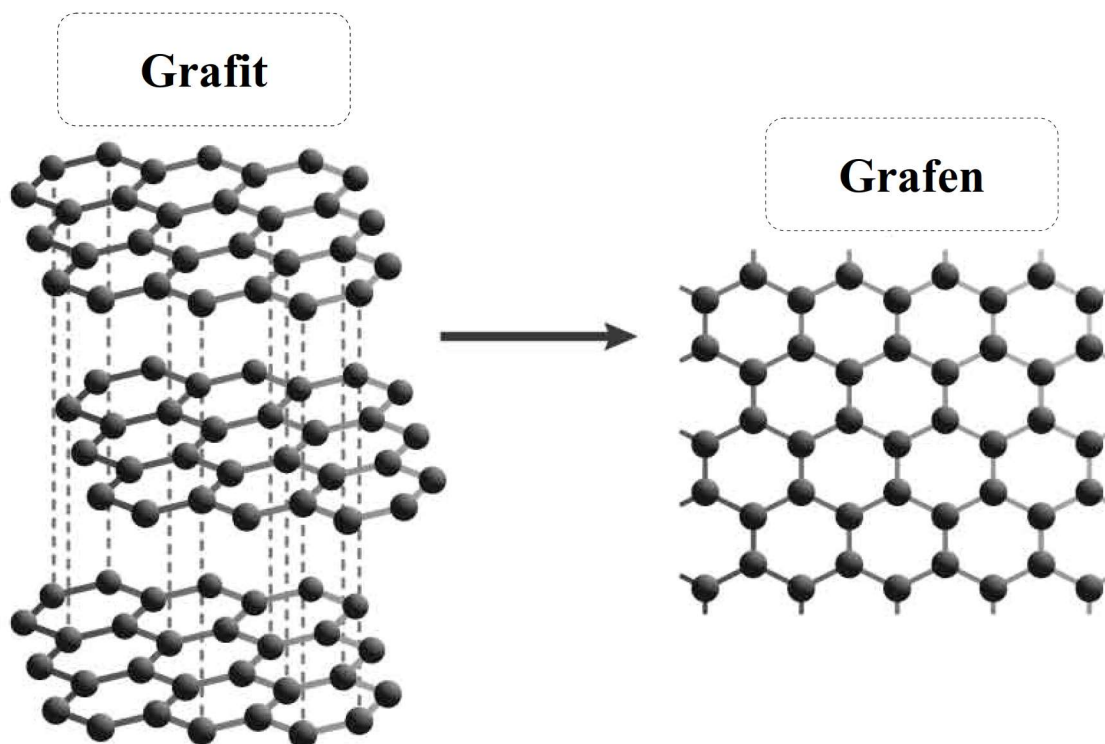
## Uvod

Primjena, korištenje i proučavanje materijala čija struktura uključuje slaganje pojedinačnih slojeva atoma ima daleku povijest. Među tim je materijalima najistaknutiji grafit (alotrop ugljika), i jedan od najpoznatijih primjera. Neolitski ljudi služili su se njime već oko 4000 godina prije Krista, što je u to vrijeme bilo primijenjeno za bojanje keramike [1]. Davne 1779. godine Carl Schelle odredio je njegov kemijski sastav, zatim je 1924. godine otkrivena njegova atomska struktura, a 1950-ih odradili su se proračuni njegove elektronske strukture. Ostala važna raspodjela slojevitih materijala uključuje: dihalogenide prijelaznih metala (npr.  $\text{MoS}_2$ ), određene metalne halogenide (npr.  $\text{PbI}_2$ ), perovskite i slojevite silikate (npr. gline, tinjci) [2]. Trenutačno je identificirano oko 500 slojevitih materijala [3].

Mehaničkim ljuštenjem grafita dobiven je grafen što je rezultiralo velikim otkrićem 2004. godine, a znanstvenici koji su za to bili zaslužni, Andre Geim i Konstantin Novoselov, dobili su Nobelovu nagradu 2010. godine. Nakon tog otkrića, proizvodnja 2D materijala doživljava veliki procvat koji traje sve do danas [2].

Postoje nekoliko vrsta tehnika koje služe u svrhu proizvodnje 2D materijala. Najpoznatija tehnika je upravo ljuštenje, a nakon nje kemijski ljuštenje u tekućim disperzijama [1]. Zanimljivo je što su drevne Maje koristile primitivnu metodu kemijskog ljuštenje na glini kako bi ju primijenili u svrhu pigmentacije [1].

Važno je naglasiti da se danas pretežito 2D materijali proizvode kemijskim tehnikama. Oni su važni zato što često imaju drugačija fizikalna i kemijska svojstva nego volumni materijali što omogućuje novu eru tehnološkog razvitka u brojnim područjima (npr. medicina, farmacija, građevinarstvo, elektrotehnika, elektronika). Navedeno se, na primjer, može potkrijepiti usporedbom grafena i grafita (Slika 1 i Tablica 1).



**Slika 1.** Slika lijevo predstavlja grafit (3D materijal), slika desno predstavlja grafen (2D materijal); (preuzeto: 4. 10. 2023. <<http://skr.rs/zi5N>>)

**Tablica 1.** Usporedba grafena i grafita preuzeta je s reference [2].

| <b>Grafen</b>   | <b>Grafit</b>  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• izolirani sloj šesterokutnih prstenova grafita</li> </ul>                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• višeslojna kristalna struktura grafenskih ploča naslaganih jedna preko druge</li> </ul> |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• dvodimenzionalni raspored ugljikovih atoma</li> </ul>                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• trodimenzionalni raspored ugljikovih atoma</li> </ul>                                   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 300 puta čvršći od čelika</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• mekan i savitljiv</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• dostupan u prirodi te se može dobiti sintetički putem</li> </ul>                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• prirodno se nalazi u zemljinoj kori</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• jedan od najboljih vodiča zbog kontinuiranih slojeva <math>\pi</math> elektrona</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• dobar je vodič struje, ali samo u jednoj dimenziji (paralelno sa slojevima)</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• koristi se u vodičima i pametnim ekranima</li> </ul>                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• koristi se u mazivima i bojama, također je dobra elektroda</li> </ul>                   |

Kao što je grafit prisutan u Zemljinoj kori isto je i sa aluminijem. Nalazi se na trećem mjestu po zastupljenosti. To je ujedno i razlog velike primjene u domaćinstvima, a sinteza njegovih dvodimenzionalnih alotropskih modifikacija bi uvelike proširila uporabu u novim područjima znanosti i tehnologija, kao što je nanoelektronika.

Prema dosadašnjim istraživanjima dvodimenzionalna alotropska modifikacija aluminija pretpostavljena je u tri različite alotropske modifikacije: ravninska saćasta, svijena saćasta i ravninska trokutasta. Jedinične ćelije alotropskih modifikacija aluminena relaksirane su na supstratima: Cu, Ag, Au, Ge, PdTe<sub>2</sub>, Pt i Ir [4]. Od svih navedenih modifikacija ravninska saćasta pokazuje najbolju stabilnost i prema tome bi bila najbolja za buduću sintezu. Teorijska istraživanja predviđaju primjenu u elektronici [5].

Osim gore navedenog, aluminij snažno oksidira [6], što potvrđuje teorijsko istraživanje na aluminijevim klasterima. Također u prisustvu CO<sub>2</sub> adsorpcija kisika je jača [6], te bi stoga otkriće stabilnih 2D aluminijevih oksida pridonijelo značajnijem tehnološkom razvitku [7]. Rad je baziran na proučavanju njegove oksidacije, krenuvši od teorijskog modela adsorpcije kisika kao metode funkcionalizacije aluminena, zatim se proučava stvaranje aluminijevog oksida te na kraju mogući način zaštite aluminena od oksidacije postupkom enkapsulacije. To je učinjeno primjenom teorije funkcionala gustoće (eng. *density functional theory*), skraćeno DFT.

Računalno modeliranje materijala oslanja se na raznolikost računalnih i teorijskih metoda. Jedna od tih metoda, koja je doživjela značajnu primjenu, upravo je teorija funkcionala gustoće. To je vrlo učinkovita metoda za proučavanje molekula, nanostrukture, čvrstih tijela, približnim rješavanjem oblika Schrödingerove jednačbe [8]. Povijesno gledano, datum rođenja DFT-a podudara se s rukopisom koji su objavili P. Hohenberg i W. Kohn 1964. godine [9].



# 1. Metodologija

## 1.1. Born-Oppenheimerova aproksimacija

Ukoliko se želi odrediti energija osnovnog stanja nekog kvantno – mehaničkog sustava potrebno je uvesti određene aproksimacije jer za višeelektronske sustave nije moguće dobiti egzaktno rješenje. Jedna od osnovnih aproksimacija na kojoj počivaju svi kvantno – mehanički proračuni je Born – Oppenheimerova aproksimacija. Hamiltonijan za sustav od  $M$  jezgri i  $N$  elektrona zapisuje se kao [10]:

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.1.1.)$$

U izrazu (1.1.1.)  $M_A$  omjer je mase jezgre  $A$  i mase elektrona,  $Z_A$  atomski je broj jezgre,  $R_{AB}$  udaljenost je jezgara,  $r_{iA}$  udaljenost je jezgre i elektrona, a  $r_{ij}$  je među elektronska udaljenost. Prvi član u (1.1.1.) operator je kinetičke energije elektrona, drugi je član kinetička energija jezgara, treći član opisuje kulonsko privlačenje elektrona i jezgara, četvrti član opisuje međusobno odbijanje elektrona, a peti član opisuje međusobno odbijanje jezgara.

Izraz (1.1.1.) pojednostavljuje se uvođenjem Born – Oppenheimerove aproksimacije:

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.1.2.)$$

Born – Oppenheimerova aproksimacija uzima u obzir da su pod uobičajenim uvjetima jezgre puno teže od elektrona pa se sporije gibaju, što je vidljivo i u izrazu Hamiltonovog operatora (1.1.1.) gdje kinetička energija ovisi o masi čestice [10].

## 1.2. DFT

Teorija funkcionala gustoće (DFT) je kvantno – mehanička metoda koja se najčešće primjenjuje za proučavanje kvantnih sustava s velikim brojem stupnjeva slobode [11]. Teorija je utemeljena na dva rada. Prvi rad je objavljen sa strane P. Hohenberga i W. Kohna 1964. godine [7], a drugi od strane W. Kohna i L.J. Shama 1965. godine [12]. Prvi rad daje teorijsku osnovu DFT-a, a drugi rad daje upute kako teoriju provesti u praksu [13].



### 1.2.1. Razlika funkcije i funkcionala

Zamislimo da postoje beskonačno mnogo brojeva koje želimo zapisati te su svi oni racionalni brojevi. Baš kao što se funkcije bave preslikavanjem članova jednog skupa (domena) u drugi (kodomena), funkcionali se bave preslikavanjem jednih funkcija u druge funkcije [14]. Korisnost funkcionala je da pomoću njih možemo uzeti u obzir funkcije koje ne možemo zapisati. Bez smanjenja općenitosti primjenjujemo ih u svrhu problema minimalizacije te na taj način istražujemo polje funkcija za koje želimo odrediti neke druge funkcije [14]. U fizikalnom kontekstu funkcional gustoće je funkcija koja uzima gustoću elektrona (što je funkcija) kao ulaznu vrijednost i daje energiju kao izlaznu vrijednost (skalar) [11].

### 1.2.2. Hohenberg-Kohn teoremi

P. Hohenberg i W. Kohn iskazuju svoja dva teorema koja povezuju energiju osnovnog stanja iz Schrödingerove jednačbe [6] i gustoće elektrona te kako ju pronaći [15].

**Teorem I.** Vanjski potencijal  $V_n$  (a time i ukupna energija) jedinstvena je funkcija gustoće elektrona [16].

**Teorem II.** Gustoća elektrona koja minimizira funkcional energije je ona gustoća elektrona koja odgovara egzaktnoj gustoći osnovnog stanja. Dokaz se prikazuje kroz tri premise [15]:

(1) U svojem osnovnom stanju gustoća elektrona određuje vanjski potencijal jezgre,  $V_n$  tj.

$$n \rightarrow V_n. \quad (1.2.2.1.)$$

(2) U bilo kojem kvantnom stanju vanjski potencijal jedinstveno određuje valnu funkciju više elektrona,

$$V_n \rightarrow \psi. \quad (1.2.2.2.)$$

(3) U bilo kojem kvantnom stanju ukupna energija je funkcional valne funkcije više čestica,

$$\psi \rightarrow E \quad (1.2.2.3.)$$

Upravo iskazane premise potvrđuju da je ukupna energija funkcional gustoće, što se zapisuje:

$$E = F[n]. \quad (1.1.2.4.)$$

Teorija funkcionala gustoće (DFT) temelji se na Hohenberg-Kohnovim teoremima. Hohenberg-Kohn teoremi dokazuju da elektronska gustoća određuje hamiltonijan i time sva svojstva sustava [17]. Na temelju gore navedenih teorema ne mogu se izravno dobiti pobuđena stanja kvantnih sustava jer su sva svojstva kvantnih sustava određena vanjskim potencijalom, definirana su energijom osnovnog stanja. Od svih gustoća stanja koje se koriste, neka ne zadovoljavaju antisimetričnost valne funkcije i hamiltonijan s vanjskim potencijalom [18]. Odgovarajuća elektronska gustoća osnovnog stanja promatranog kvantno-mehaničkog sustava je ona koja minimalizacijom energije po cijelom prostoru antisimetričnih valnih funkcija pripada u podprostor valnih funkcija s najnižom energijom. Pri tome se treba imati na umu da više asimetričnih  $N$ -elektronskih valnih funkcija može dati istu elektronsku gustoću, stoga se proces minimalizacije ponavlja sve dok se eliminiraju one funkcije koje ne daju egzaktnu vrijednost odgovarajuće elektronske gustoće osnovnog stanja promatranog kvantno mehaničkog sustava. Taj minimalizacijski problem nazvan je *Levyjeva ograničena pretraga* [19]. Dakle, iako su Hohenberg i Kohn iskazali svoje teoreme s ciljem da se riješe kvantno-mehanički sustavi bez primjene aproksimacije i dalje postoji problem kako opisati dio funkcionala gustoće koji pripada potencijalu izmjene i korelacije te pronaći stoga elektronsku gustoću osnovnog stanja [19].

### 1.2.3. Kohn-Shamova jednadžba

Pronalazak pouzdane gustoće osnovnog stanja elektrona, u praksi smatra se izazovom jer je sustav sastavljen od mnoštva čestica koje međudjeluju, a Kohn i Sham pojednostavljuju međudjelovanje većeg broja elektrona na način što su ih promatrali kao čestice koje ne međudjeluju te se nalaze u efektivnom potencijalu. Na taj način su problem mnoštva čestica sveli na problem jedne čestice, i uvode jednadžbe koje mogu riješiti gore navedeni problem. Ključna jednadžba za razumijevanje DFT-a je:

$$E = \int dr n(r) V_n(r) - \sum_i \int dr \phi_i^*(r) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n]. \quad (1.2.3.1.)$$

Gornja jednadžba ima četiri člana. Prvi član, s lijeva na desno, predstavlja vanjski potencijal, drugi kinetičku energiju, treći Hartreejevu energiju, a četvrti energiju izmjene i korelacije. Ključna je uloga u energiji izmjene i korelacije zato što nije poznat njezin oblik. U trenutku kada je poznat oblik, može se izračunati energija sustava u njegovom osnovnom stanju koristeći se gustoćom elektrona [14].



Pomoću Hohenberg-Kohnovog varijacijskog principa određuje se gustoću elektrona, što u konačnici daje izraz za potencijal izmjene i korelacije:

$$V_{xc} = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(r)}. \quad (1.2.3.2.)$$

### 1.2.3.1. Aproksimacija lokalne gustoće

Jedna od mogućnosti određivanja potencijala izmjene i korelacije je aproksimacija lokalne gustoće (eng. *local density approximation*), skraćeno LDA. Ona se primjenjuje dugi niz godina kao dobar model za opisivanje svojstava metala. To je metoda u kojoj se elektronska gustoća lokalno može razmatrati kao približna konstantna funkcija, odnosno kao elektronska gustoća homogenog elektronskog plina [20]. U tom slučaju energija izmjene zapisuje se [7]:

$$E_x[\rho] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.2.3.1.1.)$$

gdje je  $\alpha$  koeficijent koji poprima vrijednost u ovisnosti koja se metoda koristi za određivanje energije sustava (za LDA vrijedi  $\alpha = 2/3$ ),  $\rho$  je elektronska gustoća, a  $\mathbf{r}$  radijvektor elektrona.

Ukoliko se u obzir uzme spin polarizacije, odnosno postojanje elektronske gustoće sa spinom dolje i gore, umjesto aproksimacije lokalne gustoće koristi se aproksimacija spinske lokalne gustoće (eng. *local spin density approximation*), skraćeno LSDA. U tom se slučaju energija izmjene zapisuje [7]:

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r}), \zeta] = \varepsilon_x^0[\rho(\mathbf{r})] + \{\varepsilon_x^1[\rho(\mathbf{r})] - \varepsilon_x^0[\rho(\mathbf{r})]\} \left[ \frac{(1+\zeta)^{\frac{4}{3}} + (1-\zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2 \left(2^{\frac{1}{3}} - 1\right)} \right], \quad (1.2.3.1.2.)$$

gdje je  $\varepsilon_x$  energija izmjene po čestici,  $\varepsilon_x^0$  je energija po čestici za spin nepolariziranog sustava,  $\varepsilon_x^1$  je energija po čestici za određen spin sustava, a  $\zeta$  spin. Ukoliko se u (1.2.3.1.1.) ubaci (1.2.3.1.2) dobiva se izraz:

$$E_x[\rho] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (1.2.3.)$$

Ukoliko sustav nema spin polarizacije tada (1.1.3.1.3) prelazi u (1.1.3.1.1.). Izraz za energiju korelacije analitički se ne može izvesti za bilo koju elektronsku gustoću. Ona se dobiva za područje vrlo niskih i visokih gustoća. Kvantne Monte Carlo metode služe za određivanje

srednje elektronske gustoće. Tim metodama dobiva se odgovarajući interpolacijski izraz za računanje energije korelacije. Stoga energiju korelacije zapisujemo kao [20]:

$$\varepsilon_c(r_s, \xi) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\xi)}{f''(0)} (1 - \xi^4) + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\xi) \xi^4, \quad (1.2.3.1)$$

gdje je

$$f(\xi) = \left[ \frac{(1+\xi)^{\frac{4}{3}} + (1-\xi)^{\frac{4}{3}} - 2}{2 \left( 2^{\frac{1}{3}} - 1 \right)} \right]. \quad (1.2.3.1.5)$$

LDA se primjenjuje za računanje elektronskih vrpca i elektronske gustoće stanja. Važna napomena je da ova aproksimacija daje grešku do 100% za iznos procjepa između valentne i vodljive vrpce [20].

### 1.2.3.2. Poopćena gradijentna aproksimacija

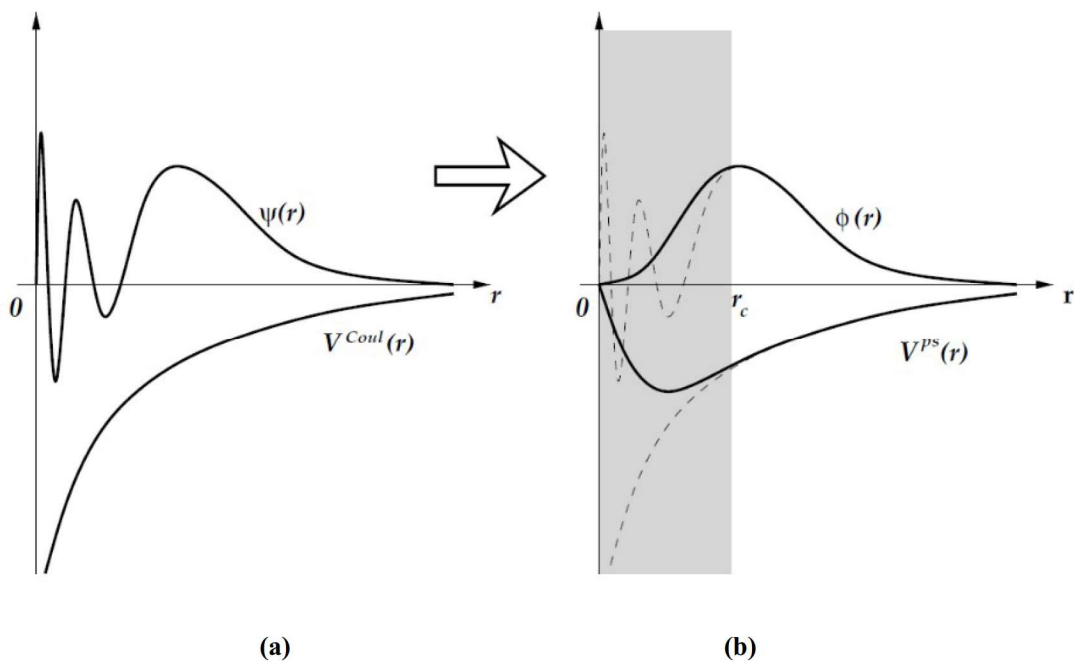
Kod većine realnih kvantno – mehaničkih sustava, elektronska gustoća nije u potpunosti uniformna te se elektronski sustav ne može idealizirati homogenim elektronskim plinom. U tom slučaju primjena aproksimacije lokalne gustoće dat će značajan stupanj pogreške. Kako bi se smanjile pogreške, potrebno je uvesti nove aproksimacije koje daju prikladnije izraze funkcionala izmjene i korelacije. Takav bi aproksimiran funkcional gustoće ovisio o lokalnoj vrijednosti gustoće i o lokalnoj promijeni gustoće tj. o gradijentu gustoće [20]. Metoda koja daje gradijentnu korekciju i koja ovisi o lokalnoj gustoći te gradijentu gustoće zove se poopćena gradijentna aproksimacija (eng. *Generalized Gradient Approximation*), skraćeno GGA, koja se koristi u ovom radu. Funkcionali koji se koriste u GGA uobičajeno se sastoje od dijela funkcionala koji se odnosi na aproksimaciju lokalne gustoće i od popravke koja sadržava gradijent:

$$\varepsilon_{x/c}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{x/c}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta \varepsilon_{x/c}. \quad (1.2.3.2.1)$$

### 1.2.4. Pseudopotencijali

Elektroni u atomu mogu se podijeliti na dvije "vrste", one koje se nalaze u blizini jezgre i na one koji su na većim udaljenostima od jezgre. Elektroni koji se nalaze na većim udaljenostima,

slabije su vezani, a zovu se valentni elektroni. Upravo su ti elektroni ključni za stvaranje kemijskih veza, dok oni koji se nalaze na malim udaljenostima nisu fizikalno značajni tijekom tog procesa. Kada bi se tijekom računa uzimali svi elektroni to bi funkciju učinilo vrlo složenom. Iz tog se razloga uvode pseudopotencijali. Promatraju se samo valentni elektroni, a elektroni koji se nalaze u blizini jezgre, skupa sa samom jezgrom, zamjenjuju se efektivnim ionskim potencijalom. U konačnici se dobiva pseudo valna funkcija. Ona dobro opisuje područje izvan zadanog radijusa (eng. *cut off radius*) i time daje kvalitetan prikaz fizikalnih svojstava i reakcija međudjelovanja atoma (Slika 3) [15].



**Slika 3. (a)** Valna funkcija je  $\psi(r)$ , a Coulombov potencijal je  $V^{Coul}(r)$ . **(b)** Grafički prikaz konstrukcije pseudopotencijala  $V^{ps}(r)$  i pseudo valne funkcije  $\Phi(r)$ , s  $r_c$  označen je radijus nakon kojeg se vrijednost pseudo valne funkcije i početne funkcije podudaraju (eng. *cut off*). Slika preuzeta s reference [15].

### 1.2.5 Baza ravnih valova i mreža k-točaka

Elektroni u kristalima mogu se predstaviti periodičnom valnom funkcijom elektrona,  $\varphi_j(\mathbf{r})$ , a to je moguće zbog Blochovog teorema [21]. Prema Blochovom teoremu valna funkcija elektrona u periodičnom potencijalu dana je umnošku periodične funkcije i ravnog vala [21]. Valne funkcije elektrona mogu se zapisati, dakle, u obliku linearne kombinacije ravnih valova [22]. Kinetička energija ravnih valova dana je sljedećim izrazom:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2, \quad (1.2.5.1)$$



gdje je  $\hbar$  reducirana Planckova konstanta,  $m$  je masa elektrona, vektor  $\mathbf{k}$  valni je vektor ograničen na prvu Brillouinovu zonu recipročne rešetke, a vektor  $\mathbf{G}$  valni je vektor recipročne kristalne rešetke [22]. Budući da u proračunima nije moguće koristiti proizvoljno veliku bazu ravnih valova za razvoj valne funkcije elektrona, u obzir se uzimaju samo oni valovi čija je kinetička energija manja ili jednaka odabranoj maksimalnoj energiji koja se označava s  $E_{cut}$ . To se zapisuje izrazom:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}. \quad (1.2.5.2)$$

Izračun raznih veličina u DFT-u, kao što su primjerice očekivanja energija, sadrži integral po Brillouinovoj zoni, koji je egzaktно nemoguće izračunati. Stoga se integral po Brillouinovoj zoni aproksimira sumacijom po diskretnom skupu k-točaka unutar Brillouinove zone.

To znači da se valne funkcije elektrona integriraju za konačan broj k-točaka. Monkhorst – Packovom se metodom k-točke jednoliko raspoređuju po Brillouinovoj zoni [23]. Ta metoda je i korištena prilikom ovog istraživanja. U istraživanju za  $E_{cut}$  odabrana vrijednost je 476 eV, a za mrežu k-točaka  $8 \times 8 \times 1$ . Ispitivanja konvergencije ovih parametara su dana u Dodatku.

### 1.3. Relaksacija kristalne strukture

BGFS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) algoritam jedan je od metoda optimizacije koji služi za rješavanje numeričkih optimizacijskih problema. Koristi iterativnu tehniku koja se temelji na gradijentnom padu i na osnovu toga pronalazi globalni minimum neke funkcije [17]. U svakoj iteraciji koristi podatke o gradijentima funkcije kako bi optimizirao vlastite pretpostavke o njezinom obliku. Na temelju pretpostavki, određuje smjer u kojem treba ići kao bi se pronašao globalni minimum [17]. Proces se ponavlja sve dok se ne dosegne zadana preciznost. Naspram ostalih metoda optimizacije, njegova prednost je što je upoznat s oblikom funkcije tijekom optimizacije i to mu omogućava da se brže kreće prema globalnome minimumu. Ukoliko se promatra neki kristal, njegovu relaksiranu strukturu čine vektori dobiveni pod uvjetom minimalnog tlaka na stranice ćelije kao i položaji atoma dobiveni pod uvjetom minimalne sile na svaki atom. Kada BGFS algoritam pronađe minimum (konfiguraciju kada su sile na atome i tlakovi na rubove jedinične ćelije jednaki), dobiva se oblik relaksirane strukture (Slika 4).



(a)

(b)

**Slika 4.** Primjena BGFS metode za geometrijsku optimizaciju aluminena. **(a)** Predstavlja ne relaksiranu strukturu aluminena u kojoj su molekule kisika uklonjene radi boljeg uočavanja alotropske modifikacije aluminena (ravninska sačasta). **(b)** Predstavlja relaksiranu strukturu aluminena u kojoj su molekule kisika uklonjene radi boljeg uočavanja alotropske modifikacije aluminena (svijena sačasta).

## 2. Opis kristalnih struktura aluminena

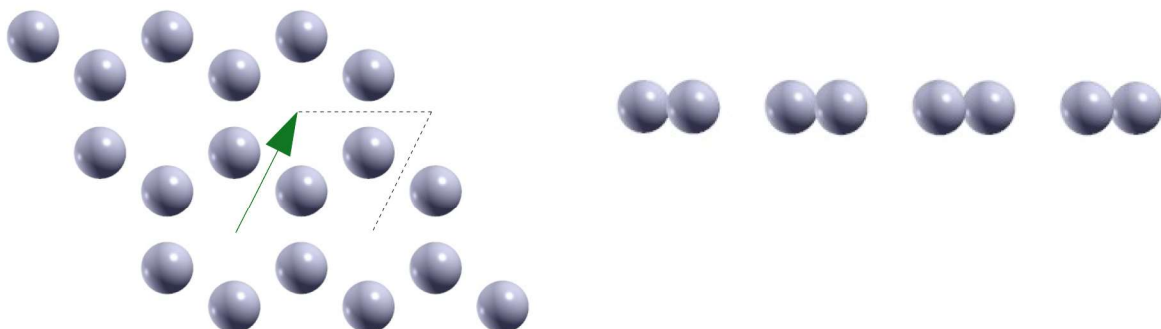
### 2.1. Ravninska sačasta

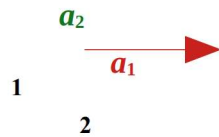
2D aluminij (aluminen) ima strukturu poput dvodimenzionalnog ugljika (grafena; Slika 1) i njegova kristalna struktura je heksagonalne simetrije. Takva se struktura zove ravninska sačasta (eng. *planar hexagonal*). Postoje tri jedinična vektora. Jedinični vektori su:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= a(1,0,0), \\ \mathbf{a}_2 &= a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \\ \mathbf{a}_3 &= c(0,0,1).\end{aligned}\tag{2.2.1}$$

U jednakosti (2.2.1.),  $a$  je konstanta rešetke, a  $c$  visina jedinične ćelije. Visina  $c$  zadaje se kako bi se spriječilo međudjelovanje između periodičnih slika u  $z$ -smjeru. Prema dosadašnjim istraživanjima visina vakuuma od oko 20-tak Å dovoljna je da međudjelovanje postane zanemarivo. Bravaisova rešetka sastavljena je od dva atoma. Atomi 1 i 2 predstavljaju jediničnu ćeliju (Slika 5). Njihovi položaji u reduciranim koordinatama su [16]:

$$\begin{aligned}\text{atom 1: } &\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right), \\ \text{atom 2: } &\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0\right).\end{aligned}\tag{2.2.2}$$





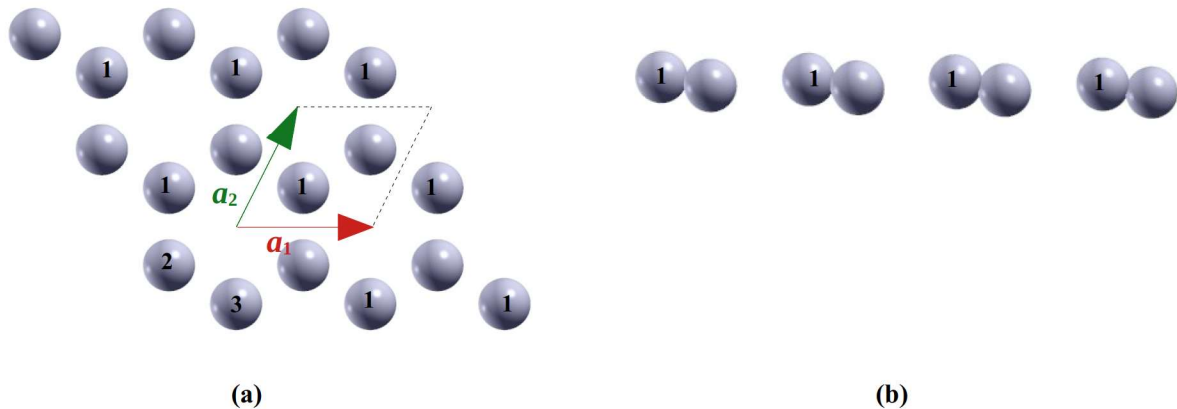
(a)

(b)

**Slika 5. (a)** Prikaz ravninske saćaste strukture od gore. Bravaisova rešetka sastavljena je od dva atoma koji čine osnovu kristalne rešetke. Ti atomi označeni su s 1 i 2. **(b)** Horizontalni prikaz ravninske saćaste strukture. Sive kugle su atomi aluminija. Vektor,  $\mathbf{a}_1$ , označen je crveno, a vektor,  $\mathbf{a}_2$ , označen je zeleno.

## 2.2. Svijena saćasta

Svijena saćasta struktura (eng. *buckled hexagonal*) slična je ravninskoj saćastoj uz dodatak da je jedan atom podignut na visinu  $h$  od ravnine rešetke (Slika 6.b).



(a)

(b)

**Slika 6. (a)** Prikaz svijene saćaste strukture od gore. **(b)** Horizontalni prikaz svijene saćaste strukture. Brojem jedan su označeni atomi koji se nalaze na visini  $h$  u odnosu na one atome koji nisu označeni, izuzev atoma koji su označeni s 2 i 3. Ti atomi sačinjavaju Bravaisovu rešetku, a ona čini osnovu kristalne rešetke. Vektor,  $\mathbf{a}_1$ , označen je crveno, a vektor,  $\mathbf{a}_2$ , označen je zeleno.

Atome u jediničnoj ćeliji koji su označeni s 1 i 2 (Slika 6) prikazuju se reduciranim koordinatama [16]:

$$\text{atom 1: } \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0 \right), \quad (2.2.1.)$$

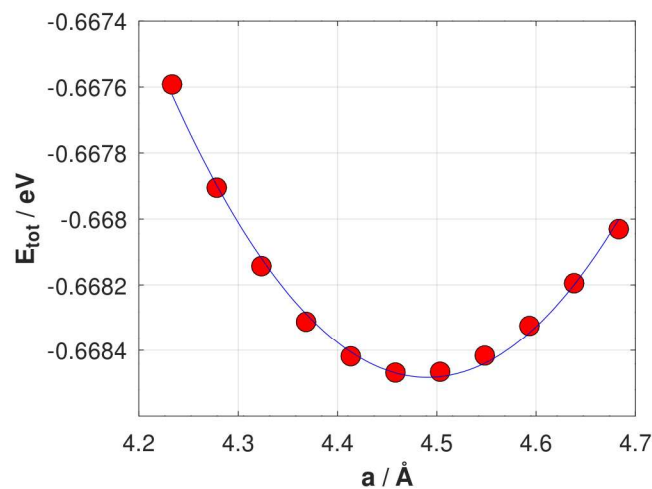
$$\text{atom 2: } \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{h}{c} \right).$$



### 3. Rezultati

#### 3.1. Određivanje konstante rešetke

Konstanta rešetke odnosi se na veličinu jedinične ćelije te je ona jedna od glavnih svojstava bilo koje kristalne rešetke (Slika 5). Ravnotežna veličina aluminena određena je minimumom ukupne energije elektrona jedinične ćelije unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije. Ukupna energija ćelije računata je za različite konstante rešetke u koracima po 0.085 Å. Dobiveni rezultati predstavljeni su grafički na slici 7.



**Slika 7.** Ukupna energija osnovnog stanja aluminena,  $E_{\text{tot}}$  (u eV), u ovisnosti o konstanti ćelije,  $a$  (u Ang). Plava krivulja je aproksimacija izračunatih vrijednosti energije polinomom drugog reda.

Dobivene energije su aproksimirane polinomom drugog reda:

$$y = 0.012984 x^2 - 0.16611 x - 5.532826$$

ili

$$y = a x^2 + b x + c. \quad (3.1.1.)$$

Tjeme parabole  $T$  s koordinatama  $(x_0, y_0)$  ekstremna je točka parabole, a njezine koordinate dobivaju se pomoću izraza:

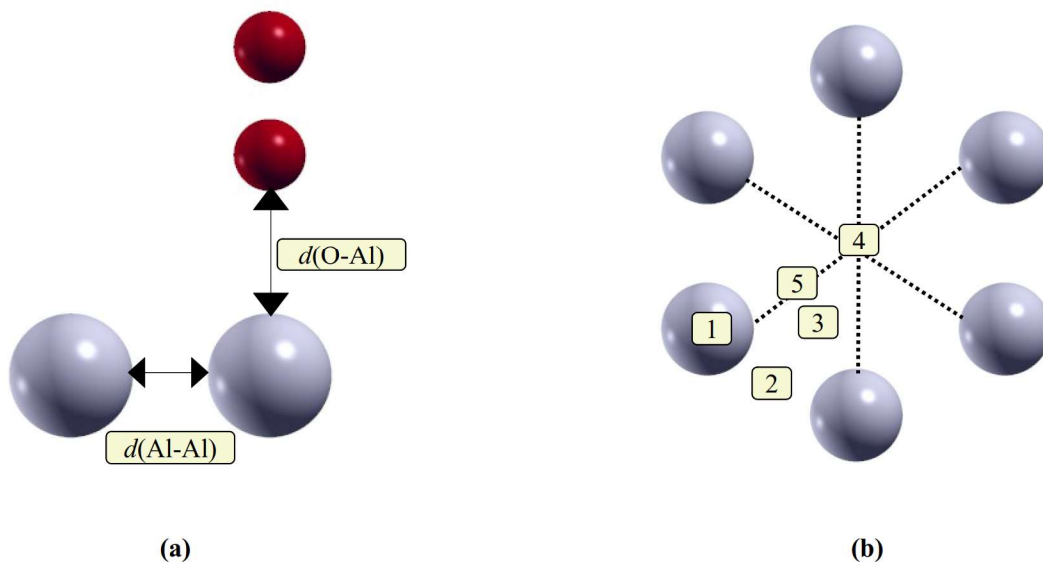
$$x_0 = \frac{-b}{2a}, \quad y_0 = \frac{4ac - b^2}{4a}. \quad (3.1.2.)$$

Primjenom izraza (3.1.2.) za vrijednost koordinate  $x_0$  dobiva se vrijednost konstantne rešetke  $a$  koja je 4.4874 Å. Usporedbom dobivene vrijednosti konstante rešetke  $a$  i vrijednosti 4.46 Å iz

reference [4] dobiva se relativna apsolutna pogreška od 0.6143%. Time je potvrđena primjenjivost korištenih aproksimacija i određenih parametara računa.

### 3.2. Vertikalna orijentacija O<sub>2</sub> na 2D aluminij (aluminen)

Promatra se adsorpcija molekule kisika na 2D aluminiju (aluminenu) postavljenog vertikalno u odnosu na ravninu 2D aluminija (aluminena). Odabire se pet udaljenosti kisika od aluminena za svaki položaj (Slika 8.a) i pet karakterističnih položaja kisika u odnosu na ravninu aluminena (Slika 8.b).



**Slika 8.** (a)  $d(\text{O-Al})$  je udaljenost atoma kisika od ravnine aluminena.  $d(\text{Al-Al})$  je udaljenost susjednih atoma aluminija. (b) Prikaz položaja u kojima se postavlja molekula kisika u odnosu na aluminen. Sive kugle su atomi aluminija, a crvene kugle su atomi kisika.

#### 3.2.1. Određivanje energije adsorpcije

Sposobnost krutih tvari da na svoju površinu privuku molekule plinova ili otopina s kojima su u dodiru, naziva se adsorpcija [24]. Krutina koja se primjenjuje pri adsorpciji zove se adsorbens. Adsorbirana molekula na adsorbensu zove se adsorbat [25]. U ovom radu 2D aluminij (aluminen) je adsorbens, a molekula kisika adsorbat.

Za izračun energije adsorpcije korišten je izraz:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Al-O}_2} - (E_{\text{Al}} + E_{\text{O}_2}), \quad (3.1.1.1.)$$

gdje je  $E_{Al-O_2}$  ukupna energija relaksiranog sustava aluminena i kisika,  $E_{Al}$  ukupna je energija relaksiranog izoliranog aluminena, a  $E_{O_2}$  ukupna energija relaksirane izolirane molekule kisika. Na slici 9 prikazana je ovisnost energije adsorpcije molekule kisika na aluminenu o položaju adsorpcije molekule kisika i konačnoj udaljenosti molekule kisika i aluminena. Adsorpcija se događa u položaju P1 i P4. Te vrijednosti posebno su označene na tablici 2 i tablici 4. U ostalim položajima (P2, P3 i P5) energija adsorpcije je 0 eV.

**Tablica 2.** Udaljenost kisika od ravnine aluminena,  $d(O-Al)$ , udaljenost između susjednih atoma aluminija u aluminenu,  $d(Al-Al)$ , visina atoma aluminija iznad ravnine aluminena (visina naboranosti),  $h$ , konstanta rešetke aluminena,  $a$ , energija adsorpcije molekule kisika na aluminenu,  $E_{ads}$ , te energija kohezije ukoliko ne dolazi do adsorpcije molekule kisika na aluminenu već se stvara oksid aluminena,  $E_{coh}$ , za slučaj kada je molekula kisika postavljena na položaj P1 (prema slici 8). Sve udaljenosti su dane u Ångströmima, a energija u eV. U žutom dijelu tablice su vrijednosti prije, a u bijelom nakon relaksacije sustava.

| $d(O-Al)$<br>(Å) | $h/Å$<br>(Å) | $d(Al-Al)$<br>(Å) | $a/Å$<br>(Å) | $d(O-Al)/Å$<br>(Å) | $d(Al-Al)$<br>(Å) | $h/Å$<br>(Å) | $E_{ads}$<br>(eV) | $E_{coh}$<br>(eV / atom) | $a/Å$<br>(Å) | P1 |
|------------------|--------------|-------------------|--------------|--------------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------------------|--------------|----|
| 1.0000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 1.7518             | 2.6311            | 0.2020       | -1.8806           | 0.0000                   | 4.5437       |    |
| 1.5000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 1.7517             | 2.6347            | 0.2007       | -1.8862           | 0.0000                   | 4.5501       |    |
| 2.0000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 1.7517             | 2.6348            | 0.2006       | -1.8867           | 0.0000                   | 4.5504       |    |
| 2.5000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 1.7517             | 2.6348            | 0.2006       | -1.8869           | 0.0000                   | 4.5504       |    |
| 3.0000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 1.7517             | 2.6347            | 0.2006       | -1.8862           | 0.0000                   | 4.5502       |    |

**Tablica 3.** Udaljenost kisika od ravnine aluminena,  $d(O-Al)$ , udaljenost između susjednih atoma aluminija u aluminenu,  $d(Al-Al)$ , visina atoma aluminija iznad ravnine aluminena (visina naboranosti),  $h$ , konstanta rešetke aluminena,  $a$ , energija adsorpcije molekule kisika na aluminenu,  $E_{ads}$ , te energija kohezije ukoliko ne dolazi do adsorpcije molekule kisika na aluminenu već se stvara oksid aluminena,  $E_{coh}$ , za slučaj kada je molekula kisika postavljena na položaj P2 (prema slici 8). Sve udaljenosti su dane u Ångströmima, a energija u eV. U žutom dijelu tablice su vrijednosti prije, a u bijelom nakon relaksacije sustava.

| $d(O-Al)$<br>(Å) | $h/Å$<br>(Å) | $d(Al-Al)$<br>(Å) | $a/Å$<br>(Å) | $d(O-Al)/Å$<br>(Å) | $d(Al-Al)$<br>(Å) | $h/Å$<br>(Å) | $E_{ads}$<br>(eV) | $E_{coh}$<br>(eV / atom) | $a/Å$<br>(Å) | P2 |
|------------------|--------------|-------------------|--------------|--------------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------------------|--------------|----|
| 1.0000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 0.0000             | 0.0000            | 0.0000       | 0.0000            | 222.5009                 | 4.4367       |    |
| 1.5000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 0.0000             | 0.0000            | 0.0000       | 0.0000            | 222.4546                 | 4.5423       |    |
| 2.0000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 0.0000             | 0.0000            | 0.0000       | 0.0000            | 221.4268                 | 4.8460       |    |
| 2.5000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 0.0000             | 0.0000            | 0.0000       | 0.0000            | 221.4270                 | 4.8459       |    |
| 3.0000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 0.0000             | 0.0000            | 0.0000       | 0.0000            | 221.4270                 | 4.8459       |    |



**Tablica 4.** Udaljenost kisika od ravnine aluminena,  $d(\text{O-Al})$ , udaljenost između susjednih atoma aluminija u aluminenu,  $d(\text{Al-Al})$ , visina atoma aluminija iznad ravnine aluminena (visina naboranosti),  $h$ , konstanta rešetke aluminena,  $a$ , energija adsorpcije molekule kisika na aluminenu,  $E_{\text{ads}}$ , te energija kohezije ukoliko ne dolazi do adsorpcije molekule kisika na aluminenu već se stvara oksid aluminena,  $E_{\text{coh}}$ , za slučaj kada je molekula kisika postavljena na položaj P3 (prema slici 8). Sve udaljenosti su dane u Ångströmima, a energija u eV. U žutom dijelu tablice su vrijednosti prije, a u bijelom nakon relaksacije sustava.

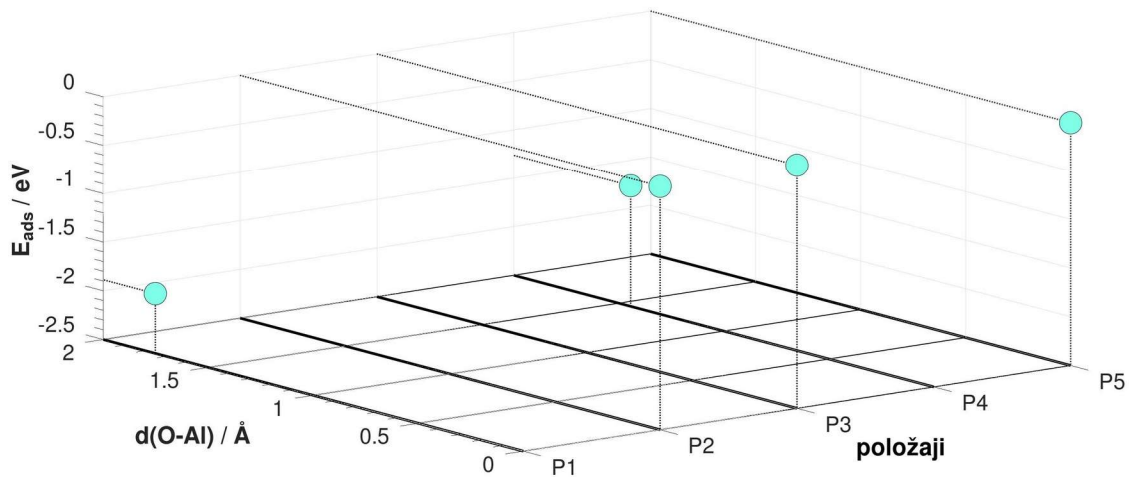
| $d(\text{O-Al})$<br>(Å) | $h/\text{Å}$<br>(Å) | $d(\text{Al-Al})$<br>(Å) | $a/\text{Å}$<br>(Å) | $d(\text{O-Al})/\text{Å}$<br>(Å) | $d(\text{Al-Al})$<br>(Å) | $h/\text{Å}$<br>(Å) | $E_{\text{ads}}$<br>(eV) | $E_{\text{coh}}$<br>(eV / atom) | $a/\text{Å}$<br>(Å) | P3 |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------|----|
| 1.0000                  | 0.0000              | 2.5924                   | 4.4900              | 0.0000                           | 0.0000                   | 0.0000              | 0.0000                   | 221.3376                        | 4.7500              |    |
| 1.5000                  | 0.0000              | 2.5924                   | 4.4900              | 0.0000                           | 0.0000                   | 0.0000              | 0.0000                   | 221.3376                        | 4.7500              |    |
| 2.0000                  | 0.0000              | 2.5924                   | 4.4900              | 0.0000                           | 0.0000                   | 0.0000              | 0.0000                   | 221.3555                        | 4.8610              |    |
| 2.5000                  | 0.0000              | 2.5924                   | 4.4900              | 0.0000                           | 0.0000                   | 0.0000              | 0.0000                   | 221.3375                        | 4.7500              |    |
| 3.0000                  | 0.0000              | 2.5924                   | 4.4900              | 0.0000                           | 0.0000                   | 0.0000              | 0.0000                   | 221.3375                        | 4.7500              |    |

**Tablica 5.** Udaljenost kisika od ravnine aluminena,  $d(\text{O-Al})$ , udaljenost između susjednih atoma aluminija u aluminenu,  $d(\text{Al-Al})$ , visina atoma aluminija iznad ravnine aluminena (visina naboranosti),  $h$ , konstanta rešetke aluminena,  $a$ , energija adsorpcije molekule kisika na aluminenu,  $E_{\text{ads}}$ , te energija kohezije ukoliko ne dolazi do adsorpcije molekule kisika na aluminenu već se stvara oksid aluminena,  $E_{\text{coh}}$ , za slučaj kada je molekula kisika postavljena na položaj P4 (prema slici 8). Sve udaljenosti su dane u Ångströmima, a energija u eV. U žutom dijelu tablice su vrijednosti prije, a u bijelom nakon relaksacije sustava. Najnegativnija energija adsorpcije označena je crvenim pravokutnikom.

| $d(\text{O-Al})$<br>(Å) | $h/\text{Å}$<br>(Å) | $d(\text{Al-Al})$<br>(Å) | $a/\text{Å}$<br>(Å) | $d(\text{O-Al})/\text{Å}$<br>(Å) | $d(\text{Al-Al})$<br>(Å) | $h/\text{Å}$<br>(Å) | $E_{\text{ads}}$<br>(eV) | $E_{\text{coh}}$<br>(eV / atom) | $a/\text{Å}$<br>(Å) | P4 |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------|----|
| 1.0000                  | 0.0000              | 2.5924                   | 4.4900              | 1.2073                           | 2.5616                   | 1.2073              | -1.2599                  | 0.0000                          | 4.4368              |    |
| 1.5000                  | 0.0000              | 2.5924                   | 4.4900              | 1.4570                           | 2.5616                   | 1.4570              | -1.2610                  | 0.0000                          | 4.4368              |    |
| 2.0000                  | 0.0000              | 2.5924                   | 4.4900              | 1.7189                           | 2.5616                   | 1.7066              | -1.2487                  | 0.0000                          | 4.4370              |    |
| 2.5000                  | 0.0000              | 2.5924                   | 4.4900              | 2.2058                           | 2.6986                   | 2.0033              | -1.2488                  | 0.0000                          | 4.4368              |    |
| 3.0000                  | 0.0000              | 2.5924                   | 4.4900              | 2.2058                           | 2.5614                   | 2.2058              | -1.2501                  | 0.0000                          | 4.4370              |    |

**Tablica 6.** Udaljenost kisika od ravnine aluminena,  $d(\text{O-Al})$ , udaljenost između susjednih atoma aluminija u aluminenu,  $d(\text{Al-Al})$ , visina atoma aluminija iznad ravnine aluminena (visina naboranosti),  $h$ , konstanta rešetke aluminena,  $a$ , energija adsorpcije molekule kisika na aluminenu,  $E_{\text{ads}}$ , te energija kohezije ukoliko ne dolazi do adsorpcije molekule kisika na aluminenu već se stvara oksid aluminena,  $E_{\text{coh}}$ , za slučaj kada je molekula kisika postavljena na položaj P5 (prema slici 8). Sve udaljenosti su dane u Ångströmima, a energija u eV. U žutom dijelu tablice su vrijednosti prije, a u bijelom nakon relaksacije sustava.

| $d(\text{O-Al})$ | $h/\text{Å}$ | $d(\text{Al-Al})$ | $a/\text{Å}$ | $d(\text{O-Al})/\text{Å}$ | $d(\text{Al-Al})$ | $h/\text{Å}$ | $E_{\text{ads}}$ | $E_{\text{coh}}$ | $a/\text{Å}$ | P5 |
|------------------|--------------|-------------------|--------------|---------------------------|-------------------|--------------|------------------|------------------|--------------|----|
| (Å)              | (Å)          | (Å)               | (Å)          | (Å)                       | (Å)               | (Å)          | (eV)             | (eV / atom)      | (Å)          |    |
| 1.0000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 0.0000                    | 0.0000            | 0.0000       | 0.0000           | 220.8504         | 5.6224       |    |
| 1.5000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 0.0000                    | 0.0000            | 0.0000       | 0.0000           | 220.7983         | 4.7598       |    |
| 2.0000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 0.0000                    | 0.0000            | 0.0000       | 0.0000           | 220.8504         | 5.6224       |    |
| 2.5000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 0.0000                    | 0.0000            | 0.0000       | 0.0000           | 220.8504         | 4.6998       |    |
| 3.0000           | 0.0000       | 2.5924            | 4.4900       | 0.0000                    | 0.0000            | 0.0000       | 0.0000           | 220.8522         | 4.6998       |    |



**Slika 9.** Ovisnost energije adsorpcije molekule kisika na aluminenu,  $E_{\text{ads}}$  (u eV), o položaju adsorpcije molekule kisika i konačnoj udaljenosti molekule kisika i aluminena (u Å).

### 3.2.2. Određivanje energije kohezije

Energija kohezije odgovara energiji potrebnoj da se rastave sve kemijske veze u kristalu ili molekuli. Ukoliko je negativnog predznaka, prema sljedećem izrazima, struktura je stabilna, u suprotnom je nestabilna.

#### 3.2.2.1. Određivanje energije kohezije samostojećeg aluminena

Energije kohezije za 2D monoelementalne materijale određene su izrazom [16]:

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{tot}} - N E_{\text{atom}}, \quad (3.2.2.1.1.)$$

gdje je  $N$  broj atoma u jediničnoj ćeliji 2D monoelementalnog materijala,  $E_{\text{atom}}$  ukupna energija izoliranog atoma, a  $E_{\text{tot}}$  ukupna energija relaksiranog 2D monoelementalnog materijala. Primjenjujući izraz (3.2.2.1.1.) određuje se energija kohezije aluminena te ona iznosi -0.3459 eV/atom. Taj rezultat usporediv je s rezultatom u referenci [4] te relativna apsolutna pogreška iznosi 85% što možemo smatrati nedovoljnom podudarnošću s dobivenim rezultatom. Uspoređujući energije kohezije 2D monoelementalnih materijala (Tablica 7) zaključuje se da aluminen ima nižu energiju kohezije od preostala dva navedena materijala, što ukazuje na relativno nisku stabilnost samostojećeg aluminena.

**Tablica 7.** Energija kohezije 2D monoelementarnih materijala koji imaju planarnu alotropsku modifikaciju. Podaci su preuzeti iz reference [4].

| Materijali | $E_{\text{coh}} / \text{eV atom}^{-1}$ |
|------------|--|
| grafen     | -7.9100                                |
| 2D indij   | -1.8100                                |
| aluminen   | -0.3459                                |

$E_{\text{atom}}$  dobiva se tako da se atom aluminiija postavi u središte jednostavne kubične ćelije konstante rešetke 10 Å. Ta vrijednost mora biti dovoljno velika kako ne bi došlo do međudjelovanja između periodičnih slika. Detalji računa dani su u Dodatku.

### 3.2.2.2. Određivanje energije kohezije oksida aluminena

Za izračun energije kohezije korišten je izraz:

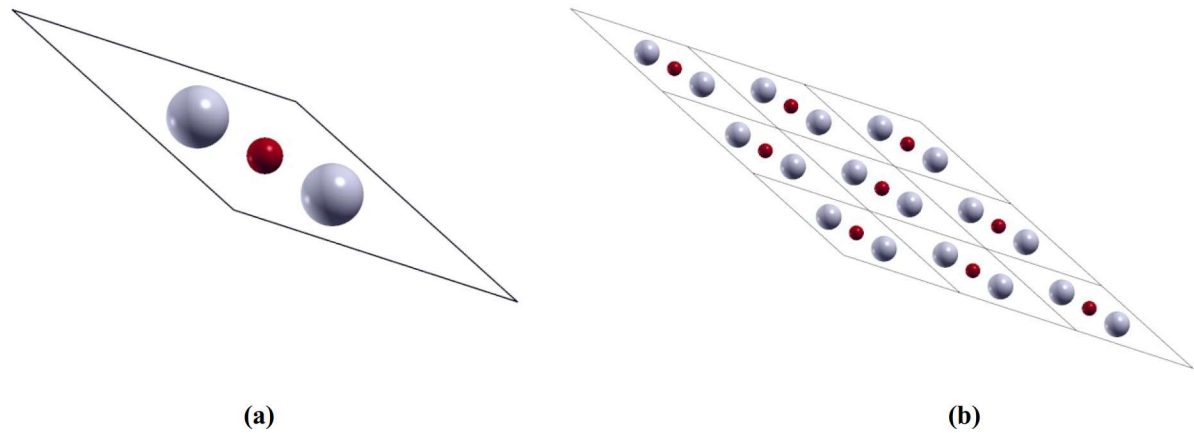
$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{AlO}_2} - (E_{\text{Al}} + n E_{\text{O}_2})}{N}, \quad (3.2.2.1.)$$

gdje je  $E_{\text{coh}}$  energija kohezije,  $E_{\text{AlO}_2}$  ukupna energija relaksiranog oksida alumina u vakuumu,  $E_{\text{Al}}$  energija relaksiranog aluminena,  $E_{\text{O}_2}$  ukupna energija relaksirane molekule kisika,  $N$  je ukupan broj atoma u ćeliji, a  $n$  broj atoma kisika u ćeliji.

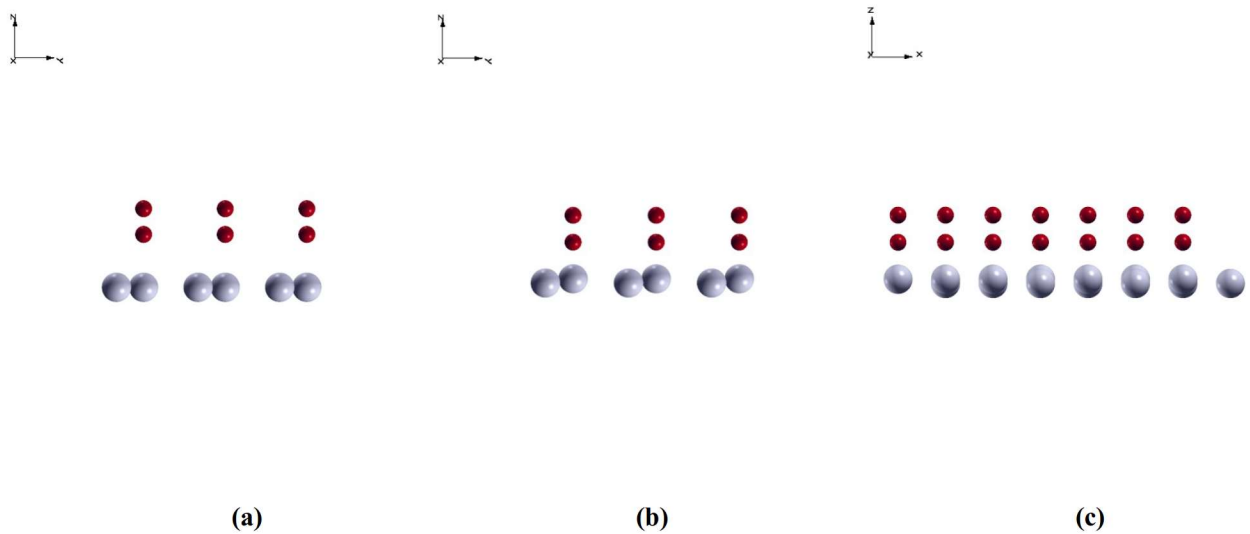
$E_{\text{O}_2}$  dobiva se tako da se molekula kisika postavi u središte jednostavne kubične ćelije konstante rešetke 10 Å. Ta vrijednost mora biti dovoljno velika kako ne bi došlo do međudjelovanja između periodičnih slika. Prema dobivenim rezultatima ravnotežna udaljenost između atoma kisika u molekuli  $\text{O}_2$  iznosi 1.2159 Å, što se dobro slaže s eksperimentalnim rezultatima [26].



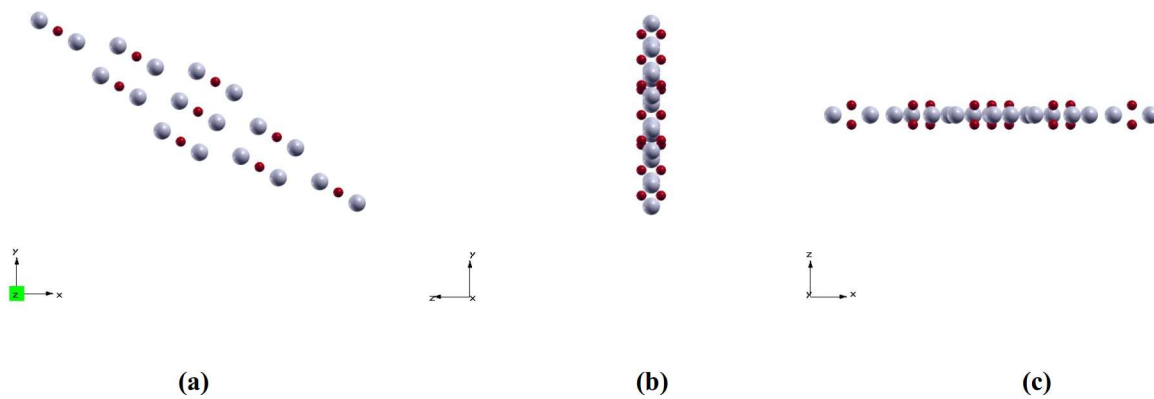
Primjer oksida aluminena koji nastaje postavljanjem molekule kisika u položaj P2 iznad ravnine aluminena vidi se na slici 10. Detalji računa dani su u Dodatku.



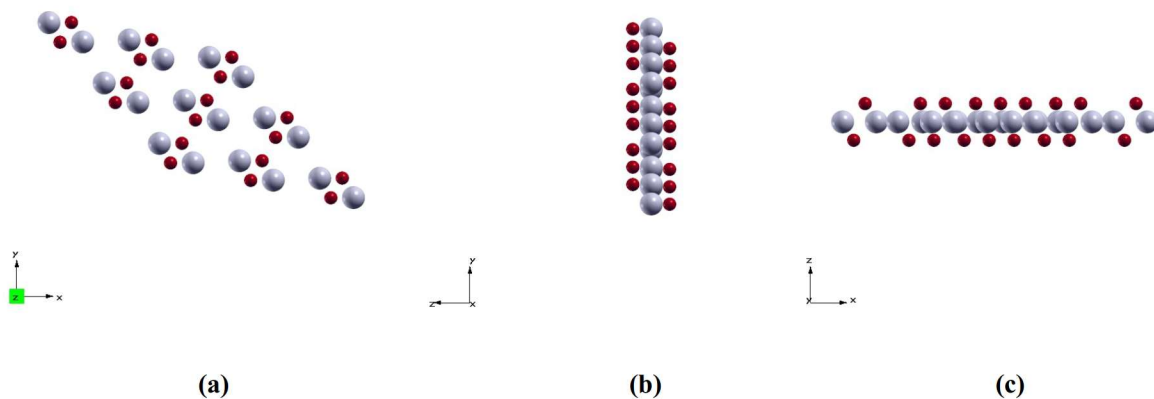
**Slika 10.** (a) Jedinična ćelija (rešetka) oksida aluminena;  $N=3$ ,  $n=1$ ,  $E_{\text{coh}}=222.5009$  eV. (b) Superćelija oksida aluminena sačinjena od (a). Sive kugle su atomi aluminija, a crvene kugle su kugle atoma kisika. Crni obrub obuhvaća jediničnu ćeliju (rešetku).



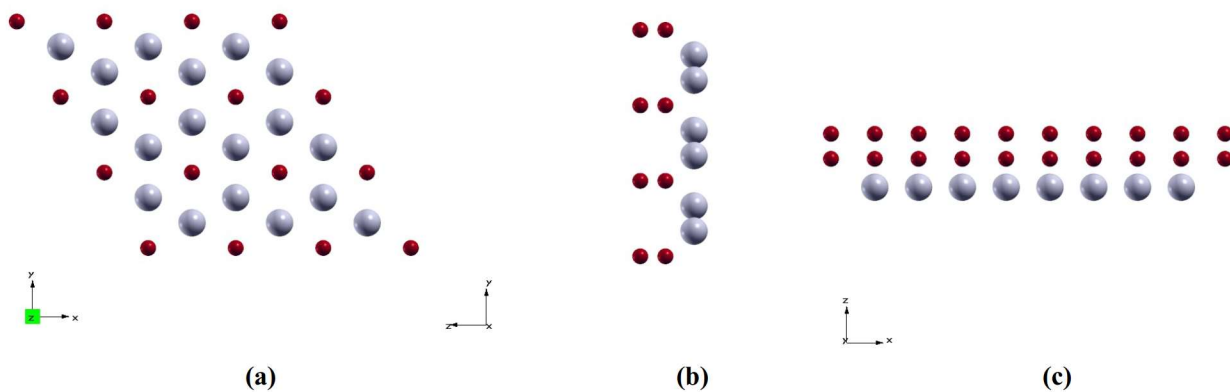
**Slika 11.** Relaksirani aluminen koji nastaje kada se molekula kisika postavi u položaj P1. (a) Ne relaksirani aluminen. (b) Relaksirani aluminen. (c) Prikaz u xz ravnini. Sive kugle su atomi aluminija, a crvene kugle su atomi kisika.



**Slika 12.** Relaksirani oksid aluminena koji nastaje kada se molekula kisika postavi u položaj P2. (a) Prikaz u xy ravni. (b) Prikaz u yz ravni. (c) Prikaz u xz ravni. Sive kugle su atomi aluminija, a crvene kugle su atomi kisika.

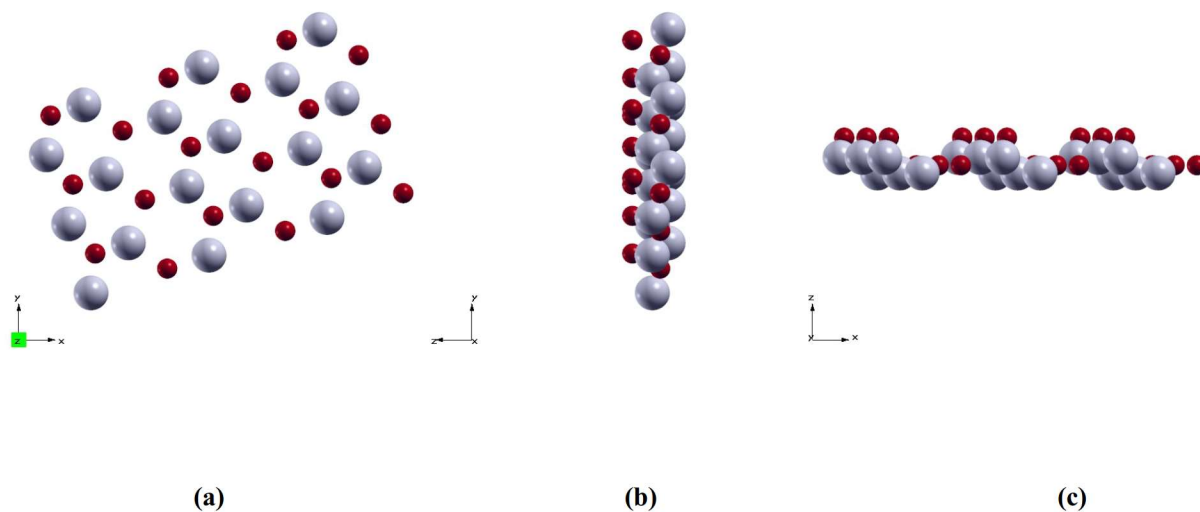


**Slika 13.** Relaksirani oksid aluminena koji nastaje kada se molekula kisika postavi u položaj P3. (a) Prikaz u xy ravni. (b) prikaz u yz ravni. (c) Prikaz u xz ravni. Sive kugle su atomi aluminija, a crvene kugle su atomi kisika.



**Slika 14.** Relaksirani oksid aluminena koji nastaje kada se molekula kisika postavi u položaj P4. (a) Prikaz u xy ravni (b) Prikaz u yz ravni. (c) Prikaz u xz ravni. Sive kugle su atomi aluminija, a crvene kugle su atomi kisika.





**Slika 15.** Relaksirani oksid aluminena koji nastaje kada se molekula kisika postavi u položaj P5. **(a)** Prikaz u  $xy$  ravnini. **(b)** Prikaz u  $yz$  ravnini. **(c)** Prikaz u  $xz$  ravnini. Sive kugle su atomi aluminija, a crvene kugle su atomi kisika.

### 3.2.3. Rasprava o rezultatima

U prisustvu kisika dolazi do promjene konstante rešetke aluminena. U položajima P1, P2, P3 i P5 konstanta rešetke se produljila, a u položaju P4 se skratila (Tablice 2-6). Najjača adsorpcija postignuta je u položaju P1. Nešto manja adsorpcija postignuta je u položaju P4. U položajima P2, P3 i P5 ne dolazi do adsorpcije, nego nastaju oksidi 2D aluminija (aluminena). Energija kohezije u položajima P2, P3 i P5 je pozitivna i iz tog se zaključuje kako nastali oksidi nisu stabilni. Od svih nastalih oksida 2D aluminija (aluminena), onaj koji nastaje u položaju P2 je najmanje stabilan. Primjećuje se kako energija kohezije i energija adsorpcije ovise o početnoj udaljenosti molekule kisika od 2D aluminija (aluminena), i to vrijedi za sve položaje (Tablice 2-6). Također, u položaju P1 nastaje svijena sačasta struktura (Slika 6.b), pri čemu je jedan aluminij u odnosu na susjedni pomaknut po  $z$ -osi ( $h$ ) za  $0.2006 \text{ \AA}$  (Slika 11). Zaključuje se da ukoliko molekulu kisika postavimo vertikalno iznad bilo kojeg atoma aluminija u planarnom aluminenu, to će prouzročiti nastajanje svijene sačaste strukture (Slika 11.b). Taj rezultat vodi k modelu funkcionalizacije aluminena kisikom s obzirom na njegova strukturna svojstva, odnosno pojavi polimorfije aluminena. Dakle, prisustvo kisika (na primjer, iz atmosfere) može uzrokovati svijanje kristalne strukture samostojećeg aluminena. S obzirom na to da je pretpostavka da se aluminen treba sintetizirati na supstratima [4], trebalo bi ispitati i adsorpciju kisika kad se aluminen nalazi na supstratu kao što je grafen.

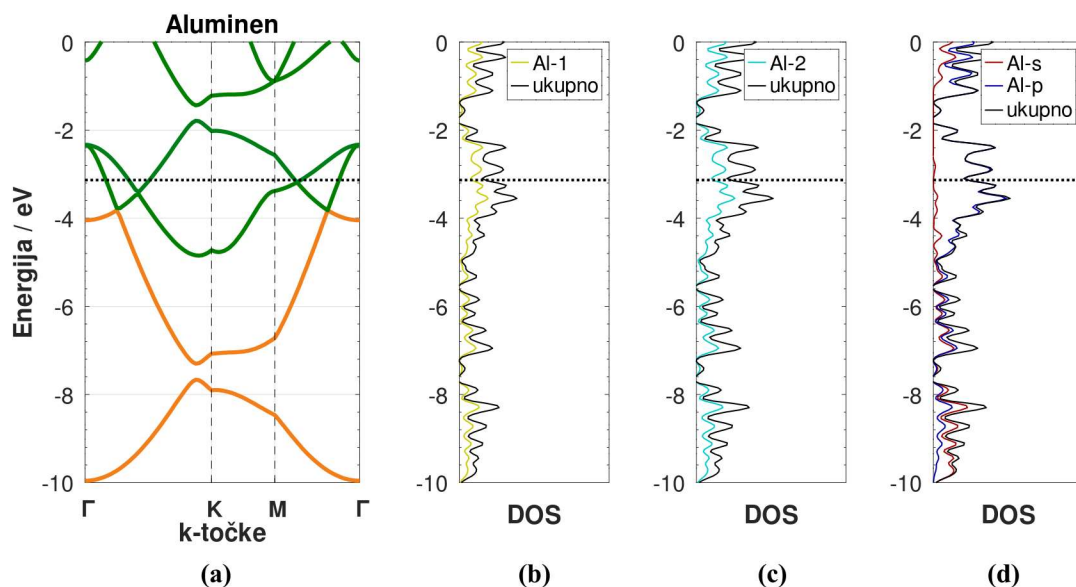
### 3.3. Gustoća stanja i struktura elektronskih vrpca

#### 3.3.1. Gustoća stanja

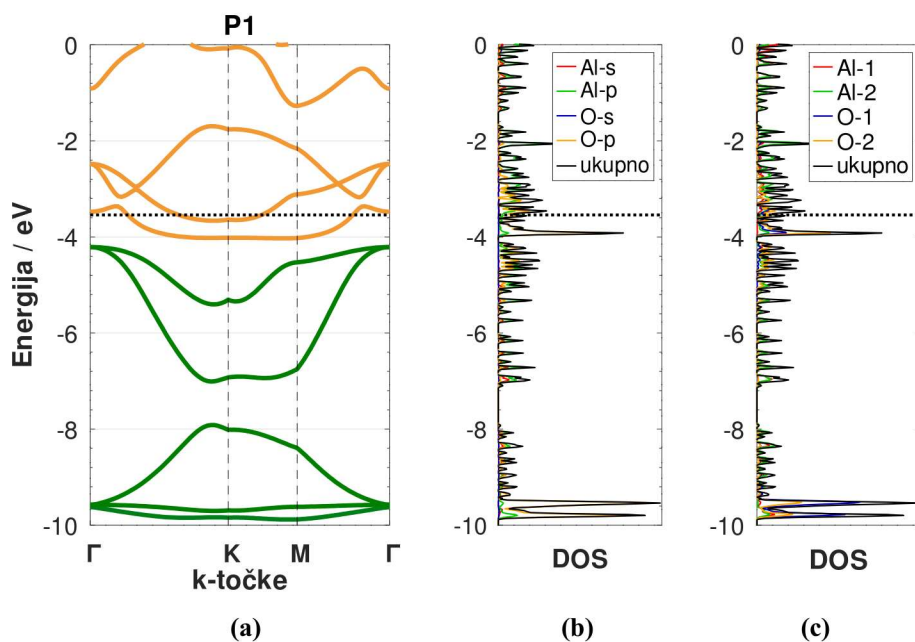
Gustoća stanja (eng. *density of states*), skraćeno DOS, broj je kvantnih stanja u jediničnome intervalu energije. Matematički je opisana kao distribucija funkcije gustoće vjerojatnosti. Za svaki položaj sa slike 8b promatra se osnovno stanje nastalog oksida aluminena ili adsorpcije kisika na aluminenu, gustoća stanja. U narednim slikama za prikaz DOS grafova koriste se slijedeće oznake: Al-1, Al-2, Al-s, Al-p, O-1, O-2, O-p i O-s. Aluminen pokazuje različita svojstva u različitim položajima te se na grafovima uočavaju obliji ili oštriji vrhovi gustoće stanja. To znači da bi bilo potrebno uspostaviti kompromis između varijabli koje opisuju gustoću stanja kako bi se sadržaj na strukturi elektronske vrpce podudaraao sa sadržajem DOS grafa. Dakle, ukoliko se na strukturi elektronske vrpce uočava energijski procijep, a taj isti energijski procijep treba biti uočljiv i na DOS grafu. Detaljnije obrazloženje varijabli i vrijednost varijabli dano je u Dodatku.

#### 3.3.2. Struktura elektronskih vrpca

Struktura elektronskih vrpca (eng. *electronic band structure*) kvantni je model područja dopuštenih i zabranjenih elektrona u čvrstom tijelu. Služe za određivanje svojstava materijala [29].

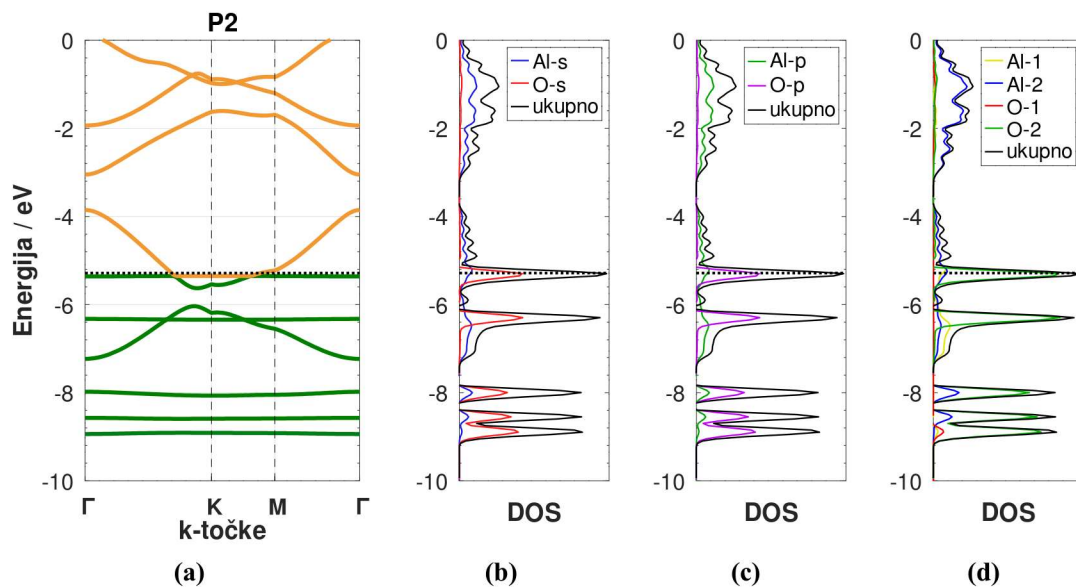


**Slika 16.** (a) Struktura elektronskih vrpce aluminena. (b) Gustoća stanja elektrona prvog atoma aluminija u jediničnoj ćeliji aluminena. (c) Gustoća stanja elektrona drugog atoma aluminija u jediničnoj ćeliji aluminena. (d) Gustoća stanja elektrona atoma aluminija po orbitalama u aluminenu. Horizontalna istočkana linija je fermijev nivo. Zelene vrpce su vodljive vrpce, a narančaste su valentne vrpce.

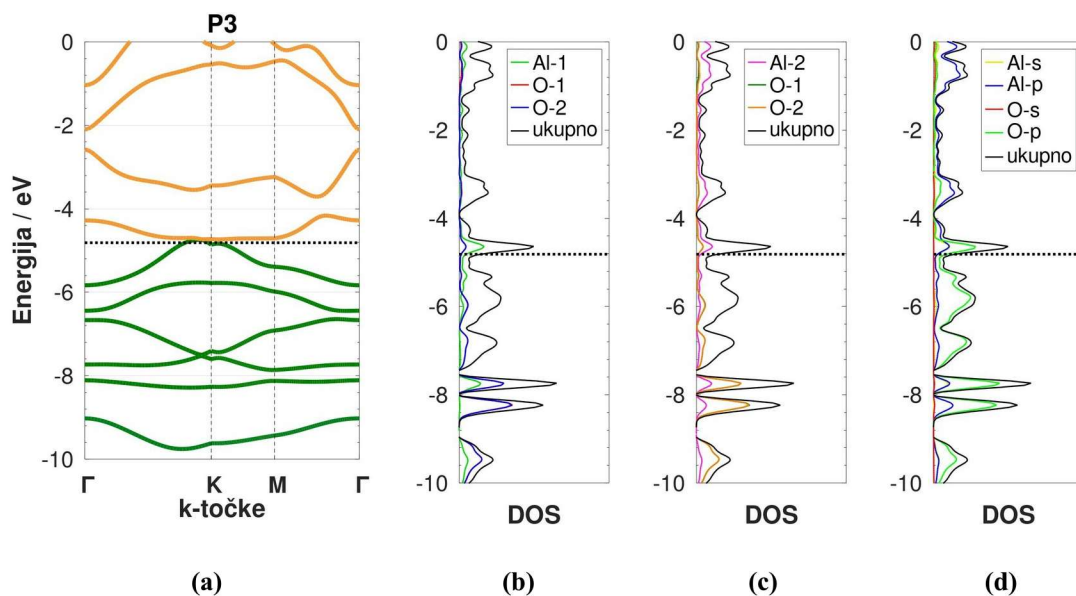


**Slika 17.** (a) Struktura elektronskih vrpce aluminena koji nastaje adsorpcijom molekule kisika kad se ona postavi u položaj P1. (b) Gustoća stanja elektrona atoma aluminija i atoma kisika u aluminenu po orbitalama u položaju P1. (c) Gustoća stanja elektrona atoma aluminija i atoma kisika u aluminenu u položaju P1. Horizontalna istočkana linija je fermijev nivo. Zelene vrpce su valentne vrpce, a narančaste su vodljive vrpce.

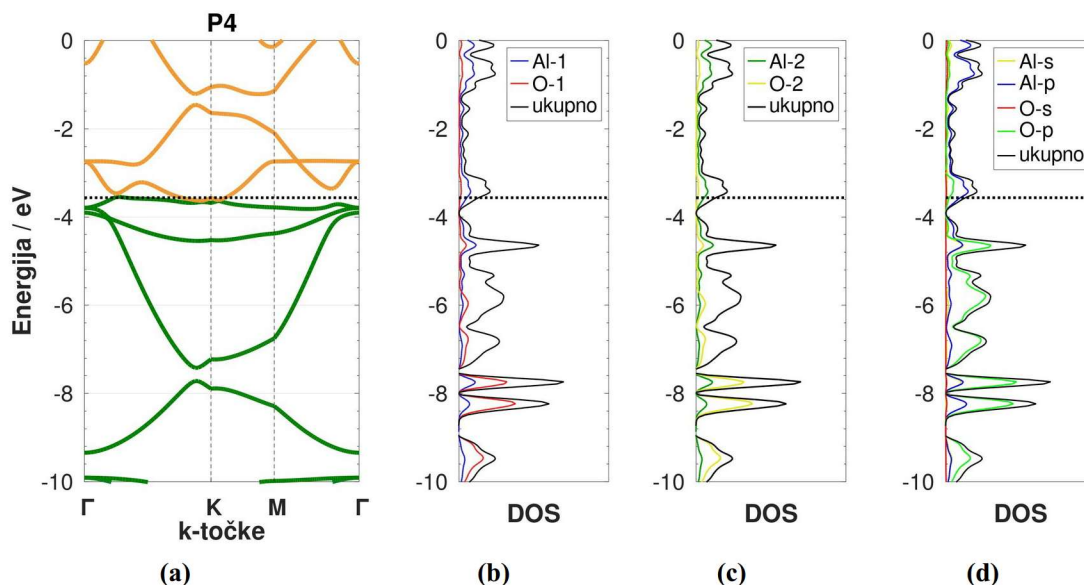




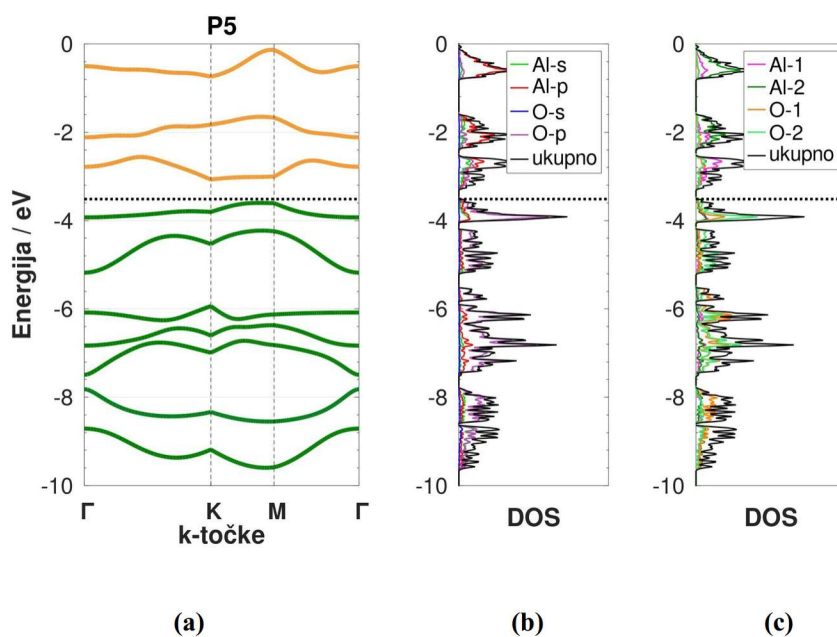
**Slika 18.** (a) Struktura elektronskih vrpca oksida aluminena koji nastaje kad se molekula kisika postavi u položaj P2. (b) Gustoća stanja elektrona atoma aluminija i atoma kisika raspoređenih po orbitali *s* oksida aluminena koji nastaje kad se molekula kisika postavi u položaj P2. (c) Gustoća stanja elektrona atoma aluminija i atoma kisika raspoređenih po orbitali *p* oksida aluminena koji nastaje kad se molekula kisika postavimo u položaj P2. (d) Gustoća stanja elektrona atoma aluminija i atoma kisika u oksidu aluminena koji nastaje kad se molekula kisika postavi u položaj P2. Horizontalna istočkana linija je fermijev nivo. Zelene vrpce su valentne vrpce, a narančaste su vodljive vrpce.



**Slika 19.** (a) Struktura elektronskih vrpca oksida aluminena koji nastaje kad se molekula kisika postavi u položaj P3. (b) Gustoća stanja elektrona atoma prvog aluminija i atoma kisika oksida aluminena koji nastaje kad se molekula kisika postavi u položaj P3. (c) Gustoća stanja elektrona atoma drugog aluminija i atoma kisika oksida aluminena koji nastaje kad se molekula kisika postavi u položaj P3. (d) Gustoća stanja elektrona atoma aluminija i atoma kisika u oksidu aluminena po orbitalama *s* i *p* koji nastaje kad se molekula kisika postavi u položaj P4. Horizontalna istočkana linija je fermijev nivo. Zelene vrpce su valentne vrpce, a narančaste su vodljive vrpce.



**Slika 20.** (a) Struktura elektronskih vrpca aluminena koji nastaje adsorpcijom molekule kisika koja se postavi u položaj P4. (b) Gustoća stanja elektrona atoma prvog aluminija i prvog atoma kisika aluminena nastalog adsorpcijom molekule kisika u položaju P4. (c) Gustoća stanja elektrona atoma drugog aluminija i drugog atoma kisika aluminena nastalog adsorpcijom molekule kisika u položaju P5. (d) Gustoća stanja elektrona atoma aluminija i atoma kisika aluminena po orbitalama *s* i *p* koji nastaje kad se molekula kisika postavi u položaj P5. Horizontalna istočkana linija je fermijev nivo. Zelene vrpce su valentne vrpce, a narančaste su vodljive vrpce.



**Slika 21.** (a) Struktura elektronskih vrpca oksida aluminena koji nastaje kad se molekula kisika postavi u položaj P5. (b) Gustoća stanja elektrona atoma aluminija i atoma kisika u oksidu aluminena po orbitalama *s* i *p* koji nastaje kad se molekula kisika postavi u položaj P5. (c) Gustoća stanja elektrona atoma aluminija i atoma kisika oksida aluminena koji nastaje kad molekulu kisika postavimo u položaj P5. Horizontalna istočkana linija je fermijev nivo. Zelene vrpce su valentne vrpce, a narančaste su vodljive vrpce.



### 3.3.3. Rasprava o rezultatima

#### 3.3.3.1. Struktura vrpce

U položaju P4, gdje se događa adsorpcija, aluminen pokazuje svojstvo polumetala. U položaju P1 gdje se odvija adsorpcija, aluminen pokazuje svojstvo poluvodiča te mu je energijski procijep približno 0.4 eV (infracrveno područje). Također, adsorpcija kisika u položaju P1 i položaju P4 uzrok je smanjenja razine fermijeveg nivoa u odnosu na razinu fermijeveg nivoa čistog aluminena, što je posljedica vezanja kisika na aluminen. U položajima P2 i P3 dobiveni oksid aluminena pokazuju svojstvo polumetala, dok dobiveni oksid aluminena u položaju P5 pokazuje svojstvo poluvodiča. Energijski procijep mu iznosi približno 0.4 eV, što spada u infracrveno područje. Navedeni rezultati ukazuju na mogućnost funkcionalizacije aluminena kisikom s obzirom na njegova elektronska svojstva. Samostojeći aluminen pokazuje metalni karakter koji zadržava iz svog volumnog oblika ("bulk"). No, prisustvo kisika, otvarajući procjep između vrpce aluminena, potencijalno približava aluminij poluvodičkim primjenama na nanoskali.

#### 3.3.3.2. Gustoća stanja

U položaju P1 (Slika 17) na energijskim intervalu [-0.4, 0] eV Al-1 ima najvišu gustoću stanja naspram ostalih, na energijskom intervalu [-1.6, -1] eV nema gustoću stanja, a na energijskom intervalu [-3.6, -2] eV ima jednaku gustoću stanja kao Al-2. Na energijskom intervalu [-2, -1.9] eV Al-2 ima najvišu gustoću stanja, na energijskom intervalu [-1.6, -1.5] eV nema gustoće stanja, na energijskom intervalu [-4, -1.7] eV ima srednje visoku gustoću stanja naspram ostalih, na energijskom intervalu [-7.2, -4.1] eV ima jednaku gustoću stanja kao i O-2, a na energijskom intervalu [-10, -9.6] eV ima jednaku gustoću stanja kao i Al-1. Na energijskom intervalu [-10, 9.6] eV O-1 ima najvišu gustoću stanja naspram svih ostalih, a na energijskom intervalu [-3.2, -4.8] eV primjećujemo srednje visoku gustoću stanja naspram ostalih. Na energijskom intervalu [-6, 2.8] eV O-2 ima najvišu gustoću stanja naspram svih ostalih, a na energijskom intervalu [-10, 9.6] eV ima nižu gustoću stanja od O-1, a od svih preostalih više. Što se tiče gustoće stanja po orbitalama, O-s ni na jednom energijskom intervalu nema gustoću stanja, a što se tiče ostalih na energijskom intervalu [-7.6, 7.2] eV nemaju gustoće stanja. Hibridizacija orbitala odvija se na sljedećim energijskim intervalima: [-1.6, -0.4] eV, [-4, -3.6] eV, [-6, -4.4] eV, [-7.2, -6] eV, [-9.6, -8] eV i [-10, -9.6] eV. Primjećujemo da se na energijskom intervalu [-1.6, 0.4] eV kombiniraju orbitale, Al-s i Al-p (sp hibridizacija), što znači da postoji mogućnost da oba aluminijska u ćeliji tvore metalnu vezu. Primjećujemo da se na energijskim intervalima [-4, 3.6] eV, [-4, -3.6] eV, [-

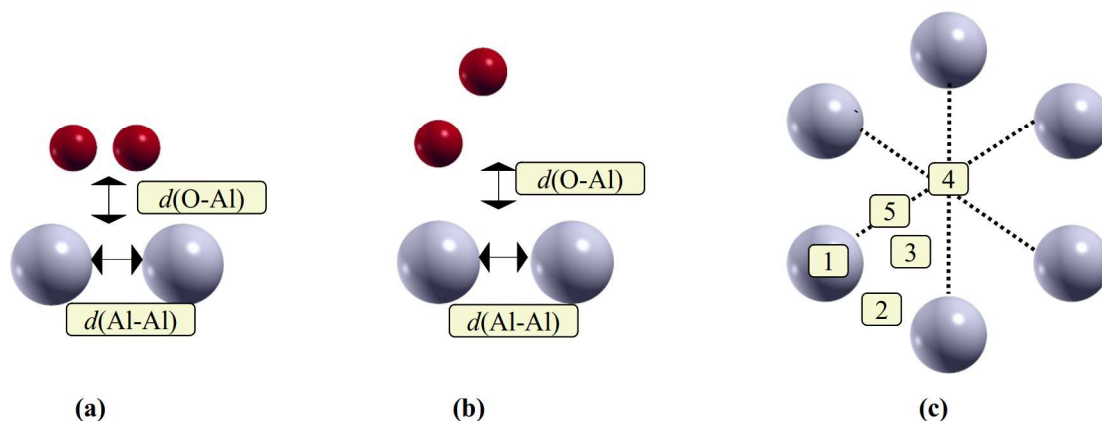
6, -4.4] eV, [-7.2, -6] eV, [-9.6, -8] eV i [-10, 9.6] eV kombiniraju orbitale, Al-s, Al-p i O-p ( $sp^2$  hibridizacija), što znači da postoji mogućnost stvaranja kemijske veze između aluminija i kisika. U položaju P2 (Slika 18) Al-1, O-1, i O-2 na energijskom intervalu [-3.2, 0] eV imaju izrazito nisku gustoću stanja, dok je dominantna gustoća stanja Al-2. Ne energijskim intervalima [-3.6, -3.2] eV, [-7.9, -7.2] eV i [-10, -9.6] eV ni jedan kemijski element nema gustoću stanja. Na energijskim intervalima [-5.6, -5.2] eV, [-6.8, -6] eV i [-9.2, 8] eV, dominantu gustoću stanja ima O-2. Hibridizacija orbitala odvija se na sljedećim energijskim intervalima: [-6, -4], [-6.6, -6.1], [-8.4, -7.9] i [-9.2, -8.4]. Na svim navedenim energijskim intervalima, osim onih u kojima nema gustoće stanja po orbitalama, događa se preklapanje svih orbitala što dovodi do zaključka da postoji mogućnost stvaranja kemijskih veza. U položaju P3 (Slika 19) na energijskom intervalu [-4, 0] eV uočavamo dominantnu gustoću stanja Al-2, dok su gustoće stanja preostalih kemijskih elemenata izrazito niske. Na energijskom intervalu [-7.6, -4] eV dominantnu gustoću stanja ima Al-1. Na energijskim intervalima [-8.8, -7.6] i [-10, 8.9] dominantnu gustoću stanja ima O-2. Hibridizacija orbitala odvija se na sljedećim energijskim intervalima: [-1.2, 0] eV, [-2.4, -1.2] eV, [-4, -3.2] eV, [-6.4, -4.1] eV, [-7.2, -6.8] eV, [-8.8, -7.6] eV i [-10, -9.2] eV. Preklapanje svih orbitala događa se na energijskim intervalima [-1.2, 0] eV, [-4, -3.2] eV, [-6.4, -4.1] eV i [-2.4, -1.2] eV. Na energijskim intervalima [-7.2, -6.8] eV, [-8.8, -7.6] eV i [-10, 9.2] eV preklapaju se orbitale Al-p i O-p. Iz dobivenih podataka iz računa zaključujemo da postoji mogućnost stvaranja kemijskih veza. U položaju P4 (Slika 20) primjećujemo da općenito Al-1 i Al-2 imaju višu gustoću stanja na svim energijskim intervalima naspram O-1 i O-2, ali O-1 i O-2 imaju višu gustoću stanja na energijskom intervalu [-7.6, -5.6] eV i energijskom intervalu [-7.6, -10] eV. Također, Al-1 i Al-2 imaju podjednaku gustoću stanja na svim energijskim intervalima i O-1 i O-2 imaju podjednaku gustoću stanja na svim energijskim intervalima. Što se tiče orbitala, Al-p i O-p imaju dominantniju gustoću stanja naspram ostalih. Primjećujemo izrazito nisku gustoću stanja O-s na energijskom intervalu [-0.8, -0.4] eV, na ostalim segmentima nema gustoće stanja. Hibridizacija orbitala odvija se na sljedećim energijskim intervalima: [-0.4, 0] eV, [-1.2, -0.4] eV, [-1.6, -1.2] eV, [-2, -1.6] eV, [-2, -2.4] eV, [-3.6, -2.8] eV, [-7.6, -4] eV, [-8, 7.6] eV, [-8.8, -8] eV i [-10, -9.2] eV. Primjećujemo da se na energijskim intervalima [-0.4, 0] eV, [-1.6, -1.2] eV, [-2, -1.6] eV, [-2, -2.4] eV, [-3.6, -2.8] eV, [-8, 7.6] eV i [-10, -9.2] eV kombiniraju sve orbitale. Uočava se na energijskom intervalu [-8.8, 8] da se kombiniraju orbitale Al-p i O-p, stoga postoji mogućnost stvaranja kemijskih veza. U položaju P5 (Slika 21) može se vidjeti da Al-1 i Al-2 imaju jednaku gustoću stanja na svim energijskim intervalima, također, O-1 i O-2 imaju jednaku



gustoću stanja na svim energijskim intervalima. Dominantnu gustoću stanja na energijskom intervalu  $[-3.2, 0]$  eV ima Al-1. Dominantnu gustoću stanja na energijskom intervalu  $[-7.6, 4.4]$  eV ima O-1. Dominantnu gustoću stanja na energijskom intervalu  $[-10, -7.7]$  eV ima O-2. Hibridizacija orbitala odvija se na sljedećim energijskim intervalima:  $[-2.4, 0]$  eV,  $[-4, -2.5]$  eV,  $[-7.6, -4.1]$  eV,  $[-7.7, -8.8]$  eV i  $[-10, -8.8]$  eV. Na svim navedenim energijskim intervalima dolazi do preklapanja svih orbitala, a to znači da postoji mogućnost stvaranja kemijskih veza.

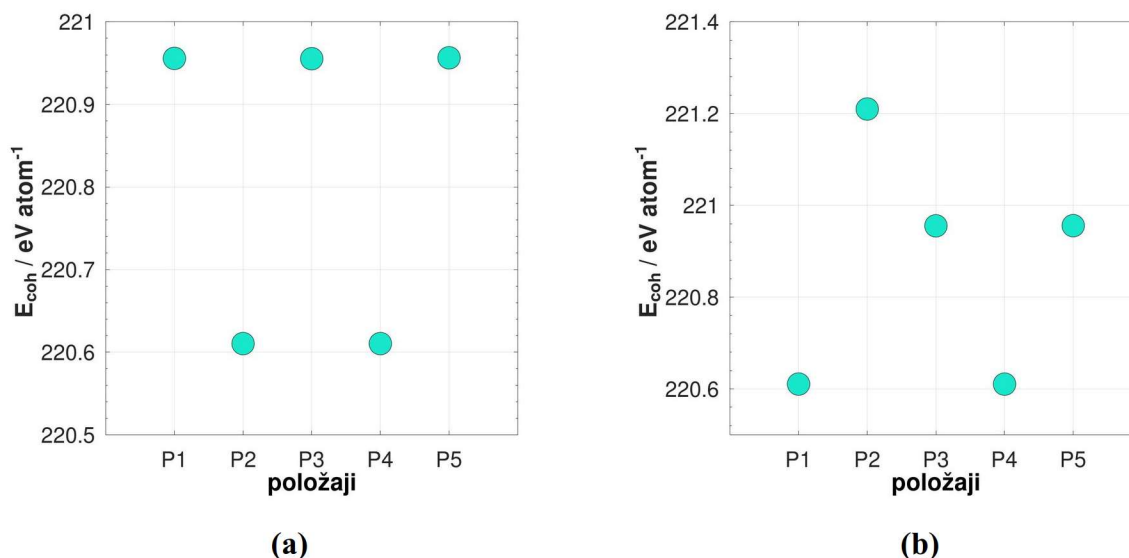
### 3.5. Horizontalna i kosa orijentacija O<sub>2</sub> na 2D aluminij (aluminen)

Promatra se adsorpciju kisika na 2D aluminiju (aluminenu) postavljenog horizontalno i koso u odnosu na ravninu 2D aluminija (aluminena). Odvija se na način da se odabralo pet udaljenosti kisika od aluminena za svaki položaj (Slika 22.a) i pri tome se odabire pet karakterističnih položaja kisika u odnosu na ravninu aluminena (Slika 22.b).



**Slika 22.** (a) Shematski prikaz molekule kisika s horizontalnom orijentacijom s obzirom na aluminen.  $d(O-Al)$  je početna udaljenost atoma kisika od atoma aluminija.  $d(Al-Al)$  je početna vrijednost udaljenosti jednog aluminija u odnosu na drugi aluminij. (b) Shematski prikaz molekule kisika s kosom orijentacijom s obzirom na aluminen.  $d(O-Al)$  je početna udaljenost atoma kisika od atoma aluminija.  $d(Al-Al)$  je početna vrijednost udaljenosti jednog aluminija u odnosu na drugi aluminij. (c) Prikaz položaja u kojima se postavlja molekulu kisika u odnosu na aluminen.





**Slika 23.** (a) Energija kohezije oksida aluminena kad je molekula kisika horizontalno orijentirana s obzirom na ravninu aluminena. (b) Energija kohezije oksida aluminena kad je molekula kisika koso orijentirana s obzirom na ravninu aluminena.

### 3.5.1. Rasprava o rezultatima

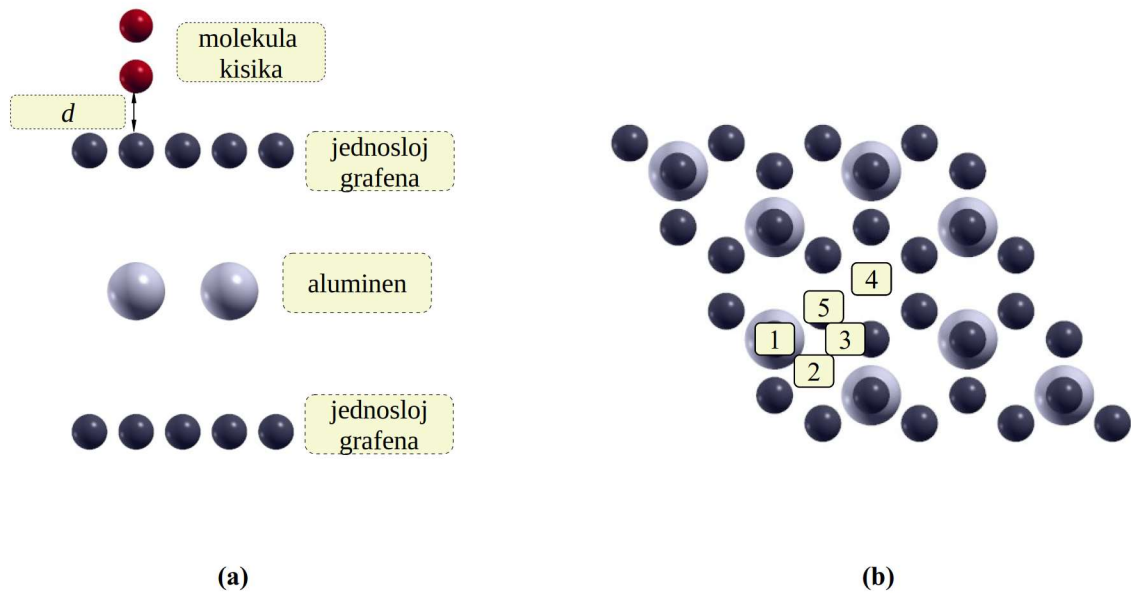
Ukoliko se molekula kisika postavi vertikalno ili koso u odnosu na ravninu na kojoj leži 2D aluminij (aluminen) dobivaju se oksidi aluminena u svim položajima. Ti dobiveni oksidi aluminena su nestabilni jer im je energija kohezije pozitivna (Slika 23). Isto tako, prema dobivenim rezultatima zaključuje se stvaranje istog oksida aluminena postavili se molekula kisika u položaj P4 horizontalno ili vertikalno.

## 3.6. Enkapsulacija 2D aluminija (aluminena) grafenom

### 3.6.1. Enkapsulacija

Van der Waalssove sile slabe su privlačne sile između susjednih atoma ili molekula nastale zbog interakcije električnih dipola [22]. Takva vrsta interakcije dala je mogućnost proizvodnje novih materijala primjenom enkapsulacije s novom učinkovitošću modeliranja atomskih tankih slojeva 2D materijala [23]. Iako u nekim slučajevima prisutnost kisika u blizini aluminena vodi k stvaranju oksida s potencijalno iskoristivim elektronskim svojstvima, oksidi posjeduju neidentificiranu kristalnu morfologiju i strukturnu nestabilnost. S motivacijom da se zadrži visoka kristalna simetrija strukture aluminena, ispitat će se mogućnost enkapsulacije i strukturna

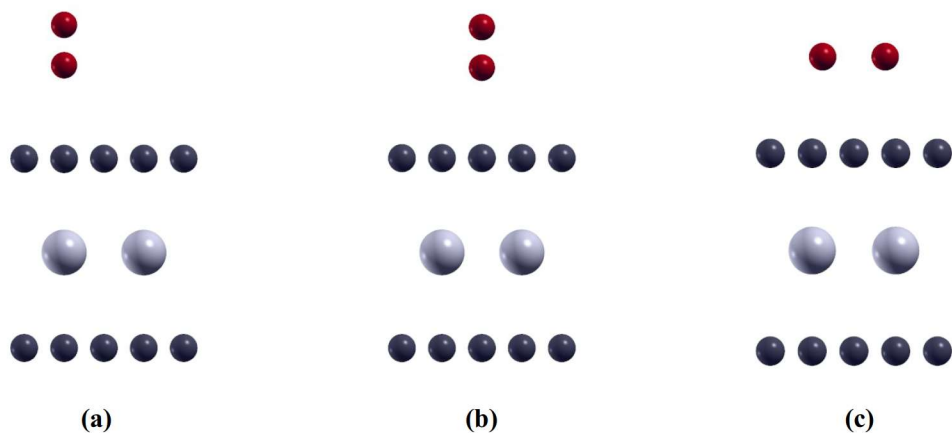
nestabilnost aluminena grafenom (Slika 24). Cilj enkapsulacije je sprječavanje adsorpcije, odnosno, oksidacije sloja aluminena. Grafen se u ovom radu primjenjuje zbog njegovih mnogobrojnih svojstava [29] i zbog razloga što se ne veže za aluminen niti kisik.



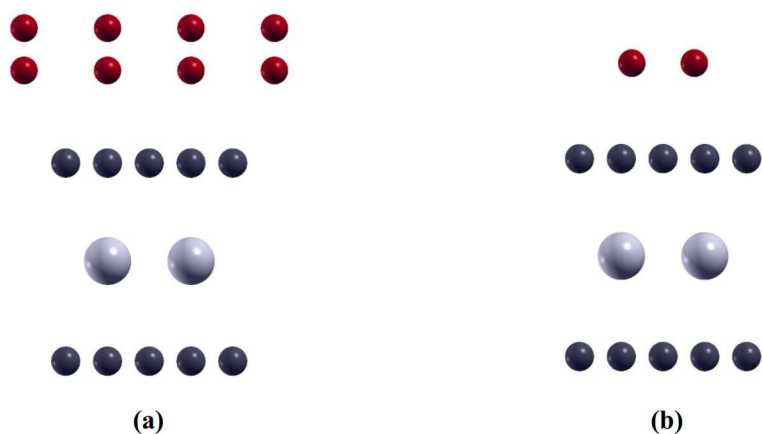
**Slika 24.** (a) Enkapsulacija aluminena grafenom prije adsorpcije kisikom. Ravnotežna udaljenost,  $d$ , molekule kisika. (b) Položaji u kojima se postavlja molekula kisika iznad grafena.

2D aluminij (aluminen) postavljen je između dva sloja grafena s AA<sup>1</sup> slaganjem. Početna udaljenost molekule kisika od gornjeg grafena iznosi 2 Å. Molekula se kisika postavlja u položaje P1, P2, P3, P4 i P5 iznad jednoslojnog grafena (Slika 24.b).

1 AA je slaganje slojevitih struktura u kojima su atoma susjednih slojeva jedan iznad drugoga.



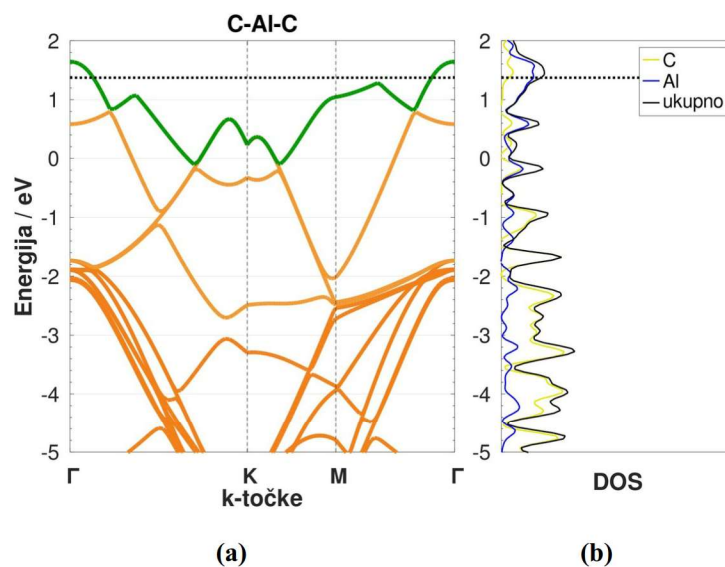
**Slika 25.** (a) Relaksirani aluminen enkapsuliran grafenom koji nastaje kada je molekula kisika postavljena u položaju P1. (b) Relaksirani aluminen enkapsuliran grafenom koji nastaje kada je molekula kisika postavljena u položaju P2. (c) Relaksirani aluminen enkapsuliran grafenom koji nastaje kada je molekula kisika postavljena u položaju P3. Sive kugle su atomi aluminija, crne kugle su atomi ugljika, a crvene kugle su atomi kisika.



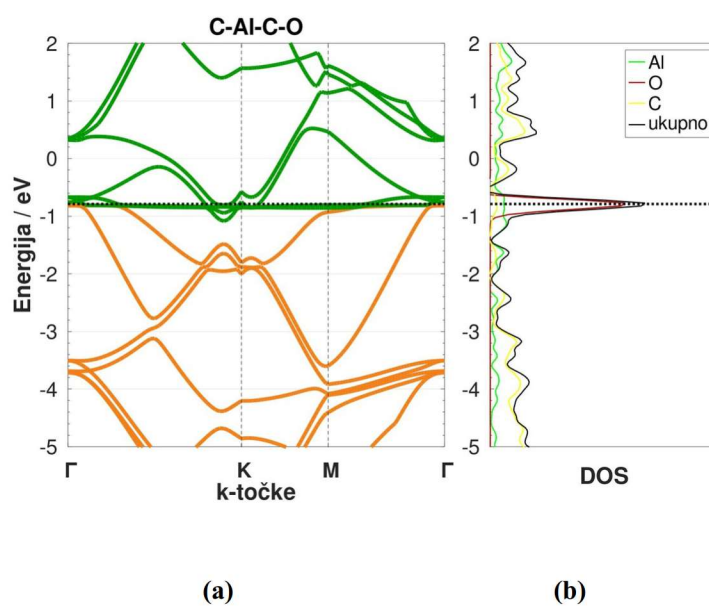
**Slika 26.**(a) Relaksirani aluminen enkapsuliran grafenom koji nastaje kada je molekula kisika postavljena u položaju P4. (b) Relaksirani aluminen enkapsuliran grafenom koji nastaje kada je molekula kisika postavljena u položaju P5. Sive kugle su atomi aluminija, crne kugle su atomi ugljika, a crvene kugle su atomi kisika.

**Tablica 8.** Ravnotežna udaljenost,  $d$ , molekule kisika nakon relaksacije enkapsuliranog aluminena kao što je naznačeno na slici 24.

| Položaji | $d / \text{Å}$ |
|----------|----------------|
| P1       | 2.8705         |
| P2       | 2.7546         |
| P3       | 2.8143         |
| P4       | 2.7546         |
| P5       | 2.8218         |

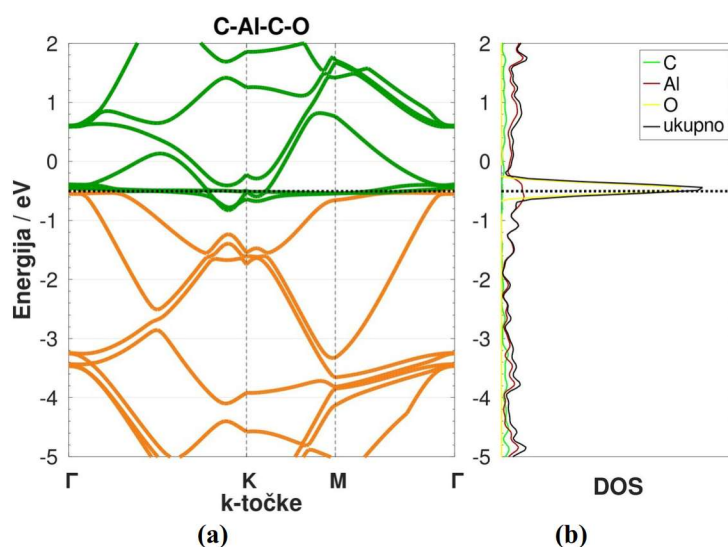


**Slika 27 (a)** Elektronske vrpce sustava C-Al-C (grafen-aluminen-grafen). **(b)** Gustoća stanja C i Al u sustavu C-Al-C (grafen-aluminen-grafen).



**Slika 28. (a)** Elektronske vrpce sustava C-Al-C-O (grafen-aluminen-grafen-O); Vrijedi za položaje: P1, P2 i P4. **(b)** Gustoća stanja C, Al i O u sustavu C-Al-C-O (grafen-aluminen-grafen-O).





**Slika 29.** (a) Elektronske vrpce sustava C-Al-C-O (grafen-aluminen-grafen-O); Vrijedi za položaje: P3 i P5. (b) Gustoća stanja C, Al i O u sustavu C-Al-C-O (grafen-aluminen-grafen-O).

### 3.6.2. Rasprava o rezultatima

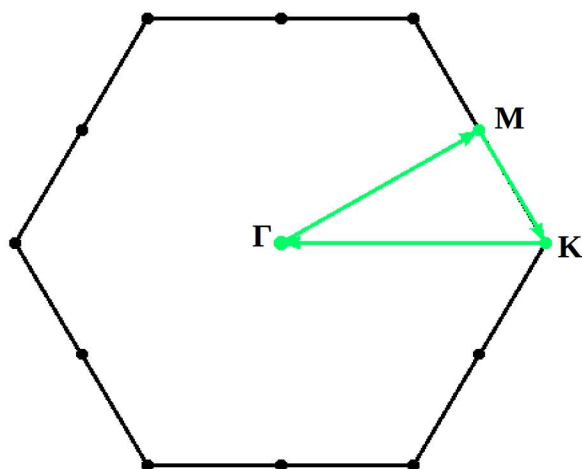
Konstanta rešetke aluminena i grafena prije relaksacije je 4.4874 Å, a nakon relaksacije 4.9283 Å. Enkapsulacijom aluminena grafenom struktura aluminena ostaje planarna i nepromjenjene konstante rešetke čak i u prisutnosti kisika. Niti u jednom slučaju ne dolazi do naboravanja sloja aluminena i grafena. S druge strane, metalni karakter aluminena mijenja se u polumetalni. Gustoća elektronskih stanja otkriva da je doprinos kisika zanemariv. Stanja aluminija dominiraju vrhom valentne i vodljivom vrpcom, dok je doprinos stanja ugljika značajan tek u nižim valentnim stanjima, što ukazuje na nisku razinu međudjelovanja između aluminena i grafena. S obzirom na udaljenost između slojeva, gustoće stanja ukazuju na nepostojanje kemijskog vezanja između slojeva. Stoga dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost zaštite aluminena od oksidacije enkapsulacijom pomoću grafena.

## **Zaključak**

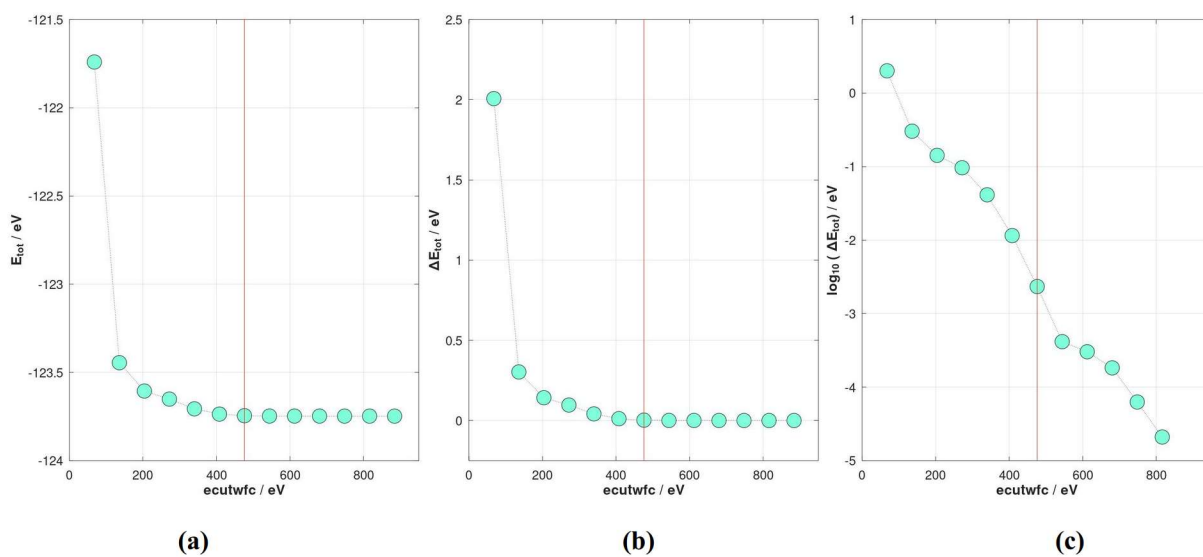
Svako postavljanje kisika neposredno iznad atoma aluminena rezultira promjenom kristalne strukture. Naime, nastaje svijena saćasta struktura i u tim je položajima energija adsorpcije najveća naspram ostalih položaja. Također, iz dobivenih rezultata zaključuje se ukoliko se primjeni enkapsulacija, aluminen je zaštićen od oksidacije što bi uveliko pridonijelo njegovoj sintezi ili uporabi. Primjećuje se da bi kao poluvodič (oksidiran aluminen) bio jako dobar kandidat za obnavljanje i produljenje "života" solarnih panela s obzirom na to da ima izrazito mali procijep iznosa 0.4 eV [27], koji spada u infracrveno područje, ako bi se mogao riješiti problem strukturne nestabilnosti. Također, iz iščitavanja DOS grafova vidi se da u svim položajima postoji mogućnost stvaranja veza bez obzira na njihov karakter. Trenutno poluvodički materijali na bazi oksida čine glavninu heterogenih fotokatalizatora ili materijala fotoelektroda koji se istražuju [28, 29]. Dakle, razvoj poluvodičkih materijala s malim energijskim procjepom ključan je za učinkovitu solarnu proizvodnju  $H_2$  iz fotokatalitičkog razdvajanja vode [28, 29].

## Dodatak

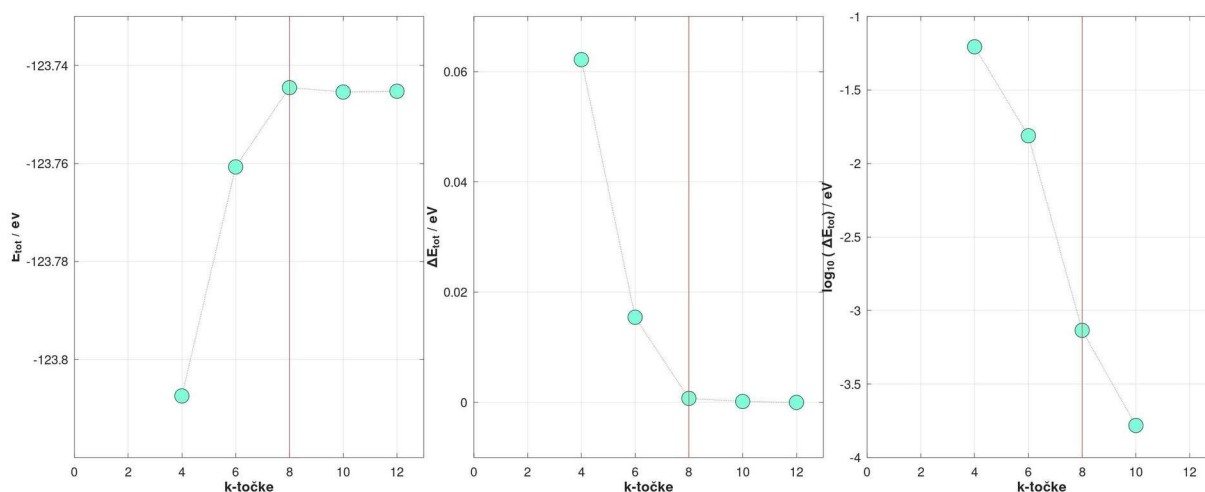
Radi uzorkovanja Brillounove zone (Slika 30) potrebno je bilo ispitati konvergenciju ukupne energije  $E_{\text{tot}}$  za određenu varijablu  $ecutwfc$  baze ravnih valova te za mrežu k-točaka kako je pojašnjeno u poglavlju 1.2.5. U nastavku su prikazati grafovi ovisnosti ukupne energije  $E_{\text{tot}}$  o varijabli  $ecutwfc$  (Slika 31) te grafovi ovisnosti ukupne energije  $E_{\text{tot}}$  o mreži k-točaka (Slika 32).



Slika 30. Brillounova zona 2D aluminija (aluminena).



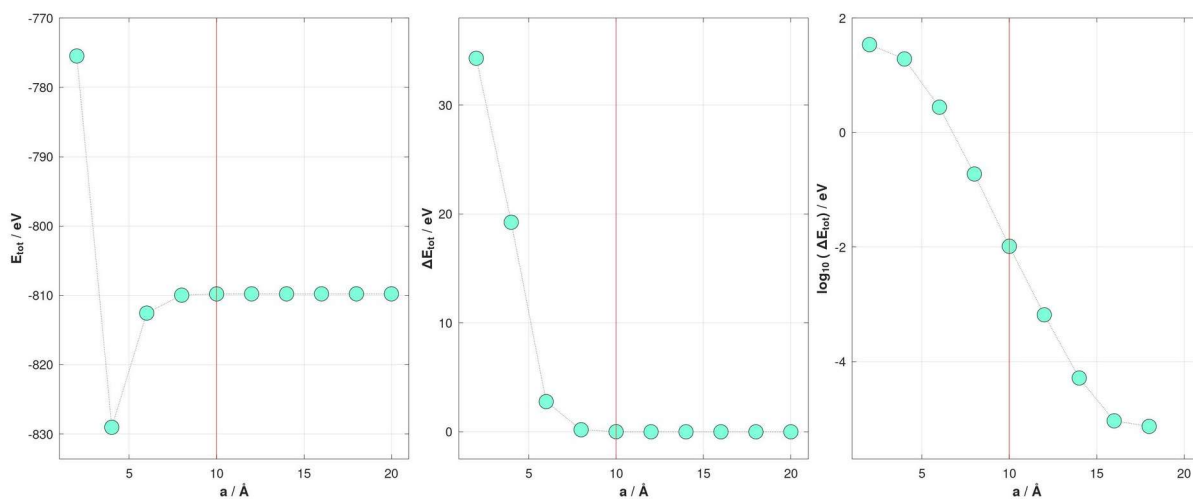
Slika 31. (a) Ovisnost ukupne energije,  $E_{\text{tot}}$ , o varijabli  $ecutwfc$ . (b) Ovisnost  $\Delta E_{\text{tot}}$  o varijabli  $ecutwfc$ . (c) Ovisnost  $\log_{10}(\Delta E)_{\text{tot}}$  o varijabli  $ecutwfc$ .



**Slika 32. (a)** Ovisnost ukupne energije,  $E_{\text{tot}}$ , o varijabli mreži k-točaka. **(b)** Ovisnost  $\Delta E_{\text{ctot}}$  o mreži k-točaka. **(c)** Ovisnost  $\log_{10}(\Delta E)_{\text{tot}}$  o mreži k-točaka.

U poglavlju 3.2.2 određuje se energija kohezije dobivenih oksida aluminena. Kako bi se ona odredila potrebno je odrediti veličinu jednostavne kubične ćelije u čije se središte postavlja molekula kisika (Slika 34). Ta vrijednost mora biti dovoljno velika kako ne bi došlo do međudjelovanja između periodičnih slika. Iz dobivenih grafova (Slika 34) iščitava se ta vrijednost i ona je 10 Å. Ukoliko se želi odrediti energija kohezije vezanih atoma aluminija u aluminenu, tada se atom aluminija postavlja u središte jednostavne kubične ćelije. Njezina se veličina određuje kako ne bi došlo do međudjelovanja između periodičnih slika (Slika 33). Iz dobivenih grafova (Slika 33) iščitava se ta vrijednost i ona iznosi 10 Å.



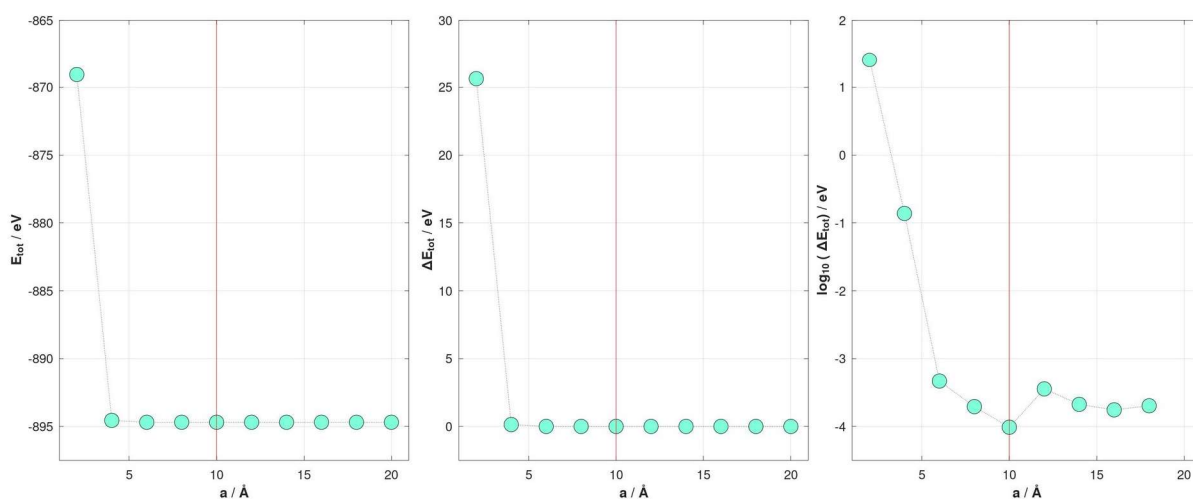


(a)

(b)

(c)

**Slika 33.** (a) Ovisnost ukupne energije atoma aluminija,  $E_{\text{tot}}$ , o veličini jedinične ćelije  $a$ . (b) Ovisnost promijene ukupne energije atoma aluminija,  $\Delta E_{\text{tot}}$ , o veličini jedinične ćeliji  $a$ . (c) Ovisnost logaritma promijene ukupne energije atoma aluminija,  $\log_{10}(\Delta E)_{\text{tot}}$ , o veličini jedinične ćelije  $a$ .



(a)

(b)

(c)

**Slika 34.** (a) Ovisnost ukupne energije molekule kisika,  $E_{\text{tot}}$ , o veličini jedinične ćelije  $a$ . (b) Ovisnost promijene ukupne energije molekule kisika,  $\Delta E_{\text{tot}}$ , o veličini jedinične ćeliji  $a$ . (c) Ovisnost logaritma promijene ukupne energije molekule kisika,  $\log_{10}(\Delta E)_{\text{tot}}$ , o veličini jedinične ćelije  $a$ .

U poglavlju 3.3.1. spominje se DOS. Varijable koje su ključne pri grafičkom prikazivanju DOS grafa su: DeltaE i degauss. DeltaE je veličina intervala energije za prikaz gustoće stanja, a degauss je gaussovo širenje. Vrijednost tih varijabli dan je u tablici 16.

**Tablica 9.** Vrijednosti varijabli DeltaE i degauss za određene položaje.

| Položaj | Karakter materijala | DeltaE / Ry | Degauss / Ry |
|---------|---------------------|-------------|--------------|
| P1      | poluvodič           | 0.0250      | 0.0030       |
| P2      | polumetal           | 0.0500      | 0.0100       |
| P3      | polumetal           | 0.0500      | 0.0050       |
| P4      | polumetal           | 0.0500      | 0.0100       |
| P5      | poluvodič           | 0.0500      | 0.0100       |

## **Životopis**

Viktorija Nađ rođena je 3. lipnja 1994. godine u Osijeku, Republika Hrvatska. Pohađala je III. Gimnaziju u Osijeku te je iste 2013. godine završila i upisala Odjel za fiziku u Osijeku. Akademska prvostupnica postaje 2020. godine napisavši završni rad na temu: *Iterativni apleti iz kvantne mehanike- 1D i 2D pravokutna jama*; pod mentorstvom izv. prof. sc. dr. Igora Lukačevića.



## Literatura

- [1] Partington, JR.; *A History of Chemistry*. New York, 1962.
- [2] Avouris P., Heinz T.F., Low T.; *2D Materials: Properties and Devices*. Cambridge University Press. 2017.
- [3] Miró P., Audiffred M., Heine T.; *An atlas of two-dimensional materials*. Chemical Society Reviews. 2014, 43(18): 6537 – 54.
- [4] Lukačević I., Pajtler M. V., Mužević M., Gupta S. K.; *Prospect for experimental realization of two-dimensional aluminium allotropes*. Journal of Materials Chemistry C. 2019, 1(1): 1-17.
- [5] Anam B., Gaston N.; *Two-dimensional aluminium, gallium, and indium metallic crystals by first-principles design*. Journal of Physics: Condensed Matter. 2021, 12(3): 1361 - 648.
- [6] Bipasa S., Turbasu S., Sourav P.; *Aluminum cluster for CO and O<sub>2</sub> adsorption*. Journal of Molecular Modeling. 2019, 25(2): 15-1.
- [7] Shiru L., Yanchao W., Zhongfang C.; *Two-dimensional aluminum monoxide nanosheets: A computational study*. Front. Phys. 2018, 13(3): 138109 - 8.
- [8] Giustino F.; *Materials Modelling using Density Functional Theory*, University of Oxford (2014).
- [9] Hohenberg P., Kohn W.; *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review. 1964, 136(3): 871-865.
- [10] Friganović, T. (2016); *Kompleksni spojevi nikla(II) s hidrazonskim ligandima: sinteza, karakterizacija i kvantno-kemijski proračuni*. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu: Prirodoslovno-matematički fakultet.
- [11] Sivanda R.; *Functional Mathematics*. Margham Publications (2020).
- [12] Kohn W., Sham L.J.; *Self-consistent equation including exchange and correlation effect*. Physical Review. 1965, 140(4A): A1133.
- [13] Glumac M. (2023); *Modeliranje sinteze dvodimenzionalnih materijala pomocu supstrata*. Diplomski rad. Sveučilište J.J. Strossmayer u Osijeku.

- [14] Gemeri D. (2020); *Utjecaj morfologije supstrata na strukturu 2D materijala*. Diplomski rad. Sveučilište J.J. Strossmayer u Osijeku.
- [15] Kaxiras E.; *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press (2003).
- [16] Mužević M. (2019); *Prediction and characterisation of low-dimensional structures of antimony, indium and aluminium* – PhD thesis, Sveučilište u Zagreb.
- [17] Rajesh Kumar A.; *Optimization: Algorithms and Applications*. CRC Press (2015).
- [18] Rukelj, Z. (2017); *Međuvrščana pobuđenja u heksagonalnim dvodimenzionalnim vodljivim sustavima*. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu: Prirodoslovno-matematički fakultet.
- [19] Škrobica, I. T. (2018); *Primjena teorije funkcionala gustoće na jedno-fotonske apsorpcijske spektre građevnih jedinica olovnih halidnih perovskitnih materijala*. Sveučilište u Splitu: Prirodoslovno-matematički fakultet.
- [20] Vilhena J.G. et al.; *Construction of the B88 Exchange-Energy Functional in Two Dimensions*. The Journal of Physical Chemistry. 2014, 10, 1837–1842.
- [21] Dušić, V. (2020); *Razmatranja energija adsorpcije atoma europija na lateralnim heterostrukturama grafena i heksagonalnog borovog nitrida*. Diplomski rad. Sveučilište J.J. Strossmayer u Osijeku.
- [22] Snoke W.D.; *Solid state physic: Essential concepts*. Cambridge. 2020.
- [23] Preuzeto: 15. 10. 2023. <<https://www.britannica.com/science/adsorption>>
- [24] Marder M. P.; *Condensed Matter Physics*. Jonhn Wiley & Sons. 2010. 851 – 852
- [25] Kittel C.; *Introduction to Solid state Physic*. Jonhn Wiley & Sons. 2005.
- [26] Su J. et. al.; *On the oxidation states of metal elements in  $MO_3^-$  ( $M=V, Nb, Ta, Db, Pr, Gd, Pa$ ) anion*. Science China Chemistry. 2016, 59(4), 442 - 451.
- [27] L. Ming i Zhang X.; *Graphene benefits*. Nature Photonics. 2013, 7, 851–852.
- [28] M.A. Afromowitz; *Thermal conductivity of  $Ga_{1-x}Al_xAs$  alloys*. J. Appl. Phys. 1973, 44 (3) 1292 – 1294.
- [29] Hefeng Z. et. al.; *Recent Advances on Small Band Gap Semiconductor Materials ( $\leq 2.1$  eV) for Solar Water Splitting*. Catalysts. 2023, 13(4), 728.