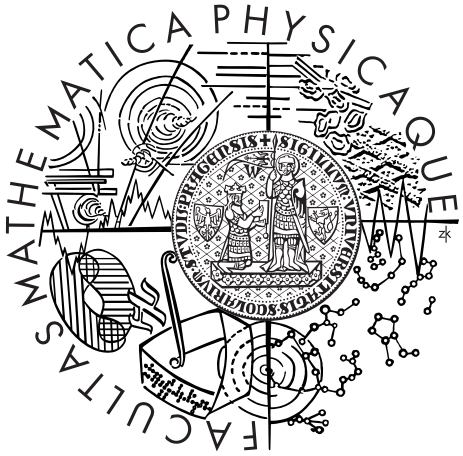
Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Michal Fečík

"Ab initio"studium směsných oxidů Sn-Ce-O

Katedra fyziky povrchů a plazmatu (32-KFPP)

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Lucie Szabová

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FOF

Praha 2011

V první řádě bych velmi rád poděkoval své vedoucí *Mgr. Lucii Szabové* za jí vynaložené úsilí a její takřka nekonečnou trpělivost při výkladu a objasňování zkoumaného problému – nejen problematiky DFT, ale i práce s užívaným programem Quantum ESPRESSO a zpracovávání výsledků získaných ze simulací. Nemohu opomenout její ochotu odpovídat na mé zvídavé (a místy i hloupé) dotazy a její neocenitelnou pomoc při dokončování této práce.

Dále bych rád poděkoval svému konzultantovi *Prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc.* za vstřícnost a otevřenost, díky nimž mohla tato práce vzniknout.

Také bych chtěl poděkovat *RNDr. Milanu Šimánkovi, Ph.D.* za umožnění přístupu k výpočetním kapacitám clusteru MFF UK umístěném v Praze ve Fyzikálním ústavu Ke Karlovu 3 a Ke Karlovu 5 pod vedením Katedry chemické fyziky a optiky (32-KCHFO), čímž mi bylo umožněno provádět značně výpočetně složité a časově velmi náročné výpočty, jež tvoří základ této práce.

Nakonec bych rád poděkoval i své rodině za zejména morální podporu, bez níž bych tuto práci pravděpodobně nezvládl dokončit.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne ..... Podpis autora

Název práce: "Ab initio"studium směsných oxidů Sn-Ce-O
Autor: Michal Fečík

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu (32-KFPP)
Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Lucie Szabová, Katedra fyziky povrchů a plazmatu (32-KFPP)

Abstrakt: Předložená práce se zaměřuje na teoretické zkoumání strukturních a elektronických vlastností systému směsného oxidu Sn/CeO_2 prostřednictvím metody DFT+U. Hlavními důvody zkoumání jsou pozorované zlepšené katalytické vlastnosti, jejichž základem mohou být zejména katalytické vlastnosti oxidů ceru, které dokáží přijímat či odevzdávat atomy kyslíku prostřednictvím procesu oxidace a redukce. V práci jsou postupně zkoumány jednotlivé části tvořící tento systém – subsystémy kovového Sn a CeO_2, dále jsou však zkoumány i systémy SnO_2 a Ce_2O_3 a to zejména z pohledu pásové struktury a hustoty stavů. Následně je zkoumán systém se substitučním Sn defektem v objemovém oxidu CeO_2, tj. Sn/CeO_2. V této práci byly vzaty v potaz dvě odlišné modifikace tohoto systému – v jedné z nich je vytvořena kyslíková vakance (systém Sn/CeO_{2-x}), druhá je ponechána beze změn (systém Sn/CeO_2). Ve středu našeho zájmu je potom zkoumání vlivu Sn příměsi a výskytu kyslíkové vakance na vlastnosti systému CeO_2 – z pohledu heterogenní katalýzy nás zajímá zejména vliv na možnou redukci cerových atomů.
Klíčová slova: Teorie hustotního funkcionálu, heterogenní katalyzátor, pásová struktura, hustota stavů

Title: "Ab initio"study of Sn-Ce-O mixed oxides
Author: Michal Fečík

Department: Department of Surface and Plasma Science
Supervisor: Mgr. Lucie Szabová, Department of Surface and Plasma Science

Abstract: The present work is focused on a theoretical analysis based on the numerical DFT+U calculations investigating structural and electronic properties of mixed oxide Sn/CeO_2. The main reasons for this study are reported improved catalytic properties of this system that are most probably caused by catalytic properties of cerium oxides, which are based on releasing or (re)capturing of oxygen atoms via the process of cerium oxidation and reduction. In this work we study compounds of cerium and tin that compose Sn/CeO_2 – that is a metal Sn and CeO_2 together with other compounds SnO_2 and Ce_2O_3 – especially by means of band structures and densities of states. Furthermore we studied mixed oxide Sn/CeO_2 in terms of electronic structure and morphology. In this work we consider two different modifications of the analyzed system – the first one contains oxygen vacancy whereas the second one stay unchanged. Our study is focused on analysis of influence of tin defect upon properties of CeO_2, mainly its effect on reduction of cerium atoms.
Keywords: Density Functional Theory, heterogeneous catalyst, band structure, density of states

Obsah

Úvod **2**

1 Density Functional Theory **5**
1.1 Vícečásticový problém, cesta k DFT 5
1.2 DFT a jeho praktické užití 7
1.3 DFT+U 11

2 Konvergenční testy a vlastnosti částí systému Sn/CeO_2 **12**
2.1 Analýza systému CeO_2 a Ce_2O_3 12
2.1.1 Konvergenční testy řídících parametrů systému CeO_2 . . . 13
2.1.2 Vlastnosti systému CeO_2 15
2.1.3 Vlastnosti systému Ce_2O_3 16
2.2 Analýza systému Sn 18
2.2.1 Konvergenční testy řídících parametrů systému Sn 19
2.2.2 Vlastnosti systému Sn 21
2.3 Analýza systému SnO_2 22
2.3.1 Vlastnosti systému SnO_2 23
2.4 Porovnání relativních nábojů, důležité poznatky z DOS 25

3 Simulace systému Sn/CeO_2 **34**
3.1 Popis užité superbuňky 34
3.2 Popis postupu simulace v krátkosti 35
3.3 Analýza systému Sn/CeO_2 36
3.3.1 Vlastnosti systému Sn/CeO_2 36
3.3.2 Vlastnosti systému Sn/CeO_{2-x} 38
3.4 Diskuse výsledků 38

Závěr **43**

Seznam použité literatury **45**

Seznam tabulek **48**
3.5 Tabulky kapitoly 2 48
3.6 Tabulky kapitoly 3 48

Seznam použitých zkratek **49**

Přílohy **50**

Úvod

V dnešním dynamickém světě plném náhlých změn naráží lidstvo čím dál tím častěji na neviditelné bariéry přicházející s prohlubujícím se pokrokem v technice. Mezi jedny z těchto bariér patří i problémy ochrany životního prostředí či nedostatek energetických zdrojů, s čímž jde ruku v ruce možná energetická krize. Hledání alternativních zdrojů energie se tedy stává hlavní prioritou spolu se snahou, aby byly tyto nové zdroje co nejvíce ekologické, a pokud možno nezatěžovali již tak velmi namáhané životní prostřední. Poslední dobou se ovšem ukazuje, že lze oba tyto spolu provázané problémy řešit vývojem nových a lepších katalyzátorů.

Za definici katalyzátoru může být pojato následující:

Katalyzátorem je chemická látka vstupující do chemické reakce za účelem ovlivnění rychlosti průběhu této reakce (zrychlení či naopak její zpomalení), přičemž samotný katalyzátor z této reakce vychází nezměněný – tedy nejen že nedochází k jeho modifikaci, ale nepřichází ani o své vlastnosti.

Rozlišujeme dva druhy katalýzy (či také katalytické reakce)

- homogenní – reaktanty a katalyzátor jsou v systému přítomny v totožné fázi,
- heterogenní – katalyzátor má odlišnou fázi než reaktanty.

V průmyslu se nejčastěji užívají pevné katalyzátory přidávané do reakcí plynných reaktantů. Mezi jedny z nejefektivnějších katalyzátorů patří katalyzátory heterogenního typu – často se jedná o kovové atomy umístěné na oxidové nosiče. Aktivitu takovýchto katalyzátorů lze ovlivnit volbou nosiče, typu kovových atomů (příměsí) či morfologií nosiče. Díky všem těmto volným parametrům je velmi obtížné dosáhnout plného pochopení funkce těchto látek na atomární úrovni. Katalytické reakce hrají významnou roli nejen v chemickém a technické průmyslu, ale i (ač druhotně) v samotné ekologii – čištění výfukových plynů, tvorba vodíku, výběrová (selektivní) oxidace oxidu uhelnatého CO či v plynových detektorech. Mezi velmi známé a efektivní katalyzátory patří např. platina, paladium, přechodové (nebo též tranzitní) kovy, ionty vodíku H^+.

V posledních letech byly v mnoha různých pracích pozorovány katalytické vlastnosti oxidu ceričitého CeO_2 (angl. ceria). Tento oxid je jedním z nejdůležitějších oxidových katalytických nosičů na bazi vzácných kovů (mezi něž spadá právě i cer) pro kovové nanočástice v heterogenní katalýze. Ve zde předložené práci je hlavní důraz kladen na studium katalytických vlastností systému CeO_2 se substitučním defektem Sn. Hlavním cílem je potom snaha o odhalení a pochopení strukturních a elektronických vlastností tohoto systému, které ovlivňují jeho aktivitu. Tohoto se pokusíme dosáhnout modelací zkoumaného sytému "ab-initio".

Experimentální poznatky

Systém CeO_2 je dobře známý pro své užitečné vlastnosti jako např. vysoká stabilita, adheze, vysoký index lomu [1]. Hraje také důležitou roli v palivových článcích

[2]. Ve středu zájmu ovšem stojí vlastnost nazývající se **O***xygen* **S***torage* **C***apacity* (dále jen OSC), což je schopnost přijímat a odevzdávat atomy kyslíku prostřednictvím oxidace či redukce atomů ceru, což se ukázalo jako klíčová katalytická vlastnost tohoto systému – důležitou roli hraje např. v již výše zmíněné selektivní oxidaci CO či redukci NO – tato vlastnost je blíže zkoumána na systémech $Ce_{1-x}Sn_xO_2$ a $Ce_{0.78}Sn_{0.2}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$ v [3], kde bylo zaznamenáno zvýšení OSC při přidání atomu cínu do systému (pokud bylo zároveň přidáno i malé množství paladia, bylo toto zýšení pozorováno ještě větší).

Systém Sn/CeO_2 byl v [4] zkoumám z hlediska zvýšené katalytické aktivity při interakci Sn s povrchem $(111)CeO_2$ prostřednictvím metod XPS, UPS a RPES (postupně rentgenová fotoelektronová spektroskopie, ultrafialová fotoelektronová spektroskopie a rezonanční fotoelektronová spektroskopie), přičemž byla pozorována částečná redukce atomů ceru prostřednictvím 4f rezonančního obohacení redukovaných cerů. V [5] byl zkoumán systém tenké vrstvy Sn/CeO_2 prostřednictvím fotoemise s vysokým rozlišením, přičemž následná analýza ukázala, že míra redukce cerových atomů závisí na koncentraci cínových atomů přítomných ve vrstvě. Redukce cerových atomů $Ce^{4+} \longrightarrow Ce^{3+}$ je vysvětlena přesunem náboje z cínových atomů do neobsazených cerových 4f-orbitalů.

Teoretické poznatky

Dle [6] je obtížné provést správné výpočty založené na DFT systémů obsahujících atomy ceru, a to díky speciálním elektronovým vlastnostem ceru. Cerové atomy obsahují v mocnosti Ce^{3+} o jeden elektron více než v mocnosti Ce^{4+}. Během redukce se tento elektron navíc lokalizuje ve 4f-orbitalu Ce^{3+}. Problémem je omezená schopnost standartních funkcionálů ve správném zachycení self-interakční opravy. V článku [7] se uvádí, že standartní přístup prostřednictvím DFT nedovoluje ani správný popis lokalizace elektronů, ani popis OSC. Ukazuje se, že se tento problém vyřeší přidáním Hubbardova členu U. Analogické řešení bylo navrženo i v [8], [9].

Bylo vyzkoušeno několik možných výpočetních postupů, kromě DFT se jedná např. o dvoudimenzionální periodický Hartree-Fockův výpočet [10] či přidání Hubbardova členu U k lokální aproximaci hustoty (LDA) a aproximaci zobecněného gradientu (GGA) za vzniku DFT+U [11]. V [6] je provedena teoretická simulace systému Cu/CeO_2 "ab-initio"prostřednictvím DFT+U. V [7] je potom provedena simulace systému směsného oxidu Ni/CeO_2 také z prvotních principů za použití DFT+U.

Pracovní rozpis

Tato práce se zaměřuje na teoretické zkoumání strukturních a elektronických vlastností systému směsného oxidu Sn/CeO_2 prostřednictvím metody DFT+U. Samotná práce je rozdělena do čtyř částí:

1. V první kapitole jsou v krátkosti představeny teoretické základy metody DFT. Jsou zde také zavedeny aproximace užité při přechodu od teorie k praktickému užití této metody. Dále je zde uvedeno i rozšíření této metody

– DFT+U – které se užívá při simulacích silně korelovaných systémů jako jsou např. systémy obsahující atomy ceru.

2. Druhá kapitola je zaměřena na analýzů sub-systémů tvořících zkoumaný směsný oxid – tedy analýzu systémů kovového Sn a CeO_2. Tato analýza sestává z provedení konvergenčních testů parametrů určujících přesnost získaných výsledků, přičemž se soustředíme na konvergenci mřížkového parametru, celkové energie a bulk modulu. Zároveň jsou zde uvedeny i pásové struktury a hustoty stavů pro tyto sub-systémy. Z pohledu pásové struktury a hustoty stavů jsou tu poté zkoumány ještě dva další systémy cínu a ceru – SnO_2 a Ce_2O_3.

3. Ve třetí kapitole je analyzován celý v této práci zkoumaný systém – tj. Sn/CeO_2. Je zde popsána užitá superbuňka, v krátkosti přiblížen algoritmus samotné simulace a zobrazeny hustoty stavů pro obě zkoumané modifikace. Zároveň jsou zde diskutovány získané výsledky.

4. Ve čtvrté kapitole je uvedeno shrnutí celé práce a hlavní závěry. Dále jsou zde uvedeny i základní body, jimiž se bude zabývat analýza při pokračování simulace v této práci zkoumaného systému.

1. Density Functional Theory

V této kapitole budou blíže popsány teoretické zázemí a metody, které byly užité pro modelování a kvantové výpočty zde zkoumaného systému Sn/CeO_2. Bude blíže uvedena Teorie hustotního funkcionálu (angl. **D***ensity* **F***unctional* **T***heory* – v textu dále označováno jako DFT) spolu s užitými aproximacemi vedoucími k jejímu možnému praktickému uplatnění při prováděných výpočtech. Poté bude krátce uvedeno i rozšíření této teorie, v němž se pracuje se silnou korelací – DFT+U.

1.1 Vícečásticový problém, cesta k DFT

Teoretické pochopení jednotlivých funkcí uspořádání atomů v látce, které je čím dál tím důležitější v aplikacích moderní techniky, i funkcí uspořádání látek jako celku vyžaduje velmi přesné kvantové výpočty. Na základě takovýchto výpočtů lze mimojiné provádět i simulace látkových systémů, které mohou vést např. k předpovědím jejich specifických vlastností. Díky tomuto nachází přesné kvantové výpočty uplatnění nejen ve vědě, ale i samotné aplikované technice.

Jestliže zkoumáme stacionární stavy látek, zkoumáme řešení *nečasové Schrödingerovy rovnice*

$$\hat{H}\psi = E\psi, \tag{1.1}$$

kde $\hat{H}$ značí Hamiltonián (operátor energie) popisující zkoumaný systém, E je odpovídající energie pro daný stav a ψ je vlnová funkce popisující stav celého systému. Toto platí bez ohledu na složitost řešeného systému – je možné řešit problém jedné izolované částice, což ovšem z hlediska praktického využití není přínosné, nebo komplexní systém, jenž sestává z několika vzájemně interagujících atomů, které jsou složeny z několika vzájemně interagujících částic. Posledně zmiňovaný problém se označuje jako vícečásticový problém (angl. *many-body problem*), přičemž nebylo kladeno žádné omezení na počet částic, které se podílejí na tvorbě systému. Jakmile se začne řešit problém dvou vzájemně interagujících částic, zjistí se, že se nejedná o triviální problém, přesto se stále jedná o problém řešitelný analyticky. Budeme-li ovšem přidávat částice, bude se obtížnost řešení zvyšovat a od určitého počtu částic ani prostřednictvím aproximací a uplatnění možných symetrií systému nebude možné tento problém řešit analyticky – poté je jedinou možností řešení řešení numerické.

V této práci je zkoumán komplexní systém směsného oxidu Sn-Ce-O, jenž sestává ze značného množství atomových jader a elektronů (např. protonové číslo ceru je $Z_{Ce} = 58$), přičemž jednotlivé částice spolu vzájemně interagují. Takovýto systém je popsán Hamiltoniánem, jehož tvar je dle [12] následující

$$\begin{aligned}\hat{H} = &-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_\alpha|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} - \\ &-\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha - \boldsymbol{R}_\beta|},\end{aligned} \tag{1.2}$$

kde $\boldsymbol{r}_i$ značí polohy elektronů, m_e jejich hmotnost, $\boldsymbol{R}_\alpha$ značí polohy jader, M_α jejich odpovídající hmotnosti a Z značí odpovídající protonové číslo. Tento Hamiltonián lze také zapsat ve tvaru

$$\begin{aligned} H &= H_e + H_n + H_{inter}, \\ H_e &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2, \\ H_n &= -\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2, \\ H_{inter} &= -\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_\alpha|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha - \boldsymbol{R}_\beta|}, \end{aligned}$$

kde H_e zahrnuje kinetickou energii elektronů, H_n zahrnuje kinetickou energii jader a člen H_{inter} zahrnuje interakční příspěvky, které popisují (popořadě) vzájemné interakce elektron-jádro, elektron-elektron a jádro-jádro.

Tento složitý problém lze zjednodušit aplikací *adiabatické* (resp. Born-Oppenheimerovy) *aproximace* [12]. Ta vychází z předpokladu, že hmotnost jader je daleko vyšší než hmotnost elektronů, které kolem těchto jader obíhají[1], elektrony se tedy pohybují daleko rychleji než jádra. Podstatou této aproximace je zanedbání pohybu jader atomů (uvažujeme tedy, že jádra jsou v klidu), čímž se problém zjednoduší na pouhé řešení pohybu elektronů kolem těchto jader, přičemž však nezanedbáváme působení jader na tyto elektrony – elektrony se tedy pohybují pod vlivem jistého potenciálu indukovaného stacionárními jádry. Tímto krokem byl problém rozdělen na dvě samostatná řešení – řešení pohybu elektronů kolem stacionárních jader a řešení, v němž uvažujeme pohyb jader prostřednictvím efektivní interakce. Odpovídající vlnová funkce popisující stav takovéhoto systému bude mít tedy tvar

$$\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = \varphi(\boldsymbol{r})\zeta(\boldsymbol{R}). \tag{1.3}$$

Pro výsledný Hamiltonián získáváme tvar analogický s (1.2), kde však zanedbáme 4. člen popisující kinetickou energii jader.

I přes provedené zjednodušení problému zůstává tento nadále velmi složitý. Uvažujeme-li totiž N elektronů, jim odpovídající vlnová funkce je funkcí celkem $3N + N$ proměnných (prostorových souřadnic – $\boldsymbol{r} = (x, y, z)$ – a spinu), přičemž toto N je veliké. Mohli bychom tedy říci, že nyní máme *redukovaný vícečásticový* (resp. N-částicový) *problém* (redukovaný, jelikož již uvažujeme adiabatickou aproximaci). Většího zjednodušení dosáhneme aplikací *Hohenberg-Kohnova teorému*[13], který bude dále v krátkosti představen.

Uvažujme N interagujících bezespinových elektronů, na které působí vnější potenciál $V(\boldsymbol{r})$ (nechť je to Coulombický potenciál indukovaný okolními jádry), a nechť má tento systém nedegenerované stacionární stavy. Potom je zřejmé, že danému potenciálu $V(\boldsymbol{r})$ odpovídá právě jedna stacionární nábojová hustota $\eta(\boldsymbol{r})$. Roku 1964 však Hohenberg a Kohn prokázali následující: *Dané stacionární nábojové hustotě $\eta(\boldsymbol{r})$ odpovídá právě jeden vnější potenciál $V(\boldsymbol{r})$.* [13]

Přímým důsledkem tohoto teorému je fakt, že energie stacionárních stavů E jsou zcela určeny stacionární nábojovou hustotou $\eta(\boldsymbol{r})$, tedy E je funkcionálem

[1] Hmotnosti jader a elektronů se liší přibližně o 3 řády.

$\eta(\boldsymbol{r})$ (tzn. $E = E[\eta(\boldsymbol{r})]$), a lze psát

$$E[\eta(\boldsymbol{r})] = F[\eta(\boldsymbol{r})] + \int \eta(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \tag{1.4}$$

kde $F[\eta(\boldsymbol{r})]$ je obecným funkcionálem nábojové hustoty $\eta(\boldsymbol{r})$ (a nikoliv vnějšího potenciálu $V(\boldsymbol{r})$). Vlastnosti stacionárních stavů systému jsou tedy určeny stacionární nábojovou hustotou $\eta(\boldsymbol{r})$, což je již funkce pouze jedné sady souřadnic, tj. pouze 3 proměnných. N-částicový problém byl tedy zjednodušen na hledání 3-dim funkce $\eta(\boldsymbol{r})$, energii jsme navíc vyjádřili jako funkcionál závislý na hustotě. Nyní tedy můžeme přistoupit k DFT.

1.2 DFT a jeho praktické užití

Ve stručnosti lze říci, že DFT je teorií stacionárního stavu, v níž se klade důraz na nábojovou hustotu jakožto na relevantní fyzikální veličinu. Tato teorie se prokázala jako velmi úspěšná v popisu strukturních a elektronických vlastností širé škály materiálů (od atomů a molekul přes jednoduché systémy až k systémům značně složité struktury), navíc je užití DFT výpočetně jednoduché. Díky tomuto se DFT stalo velmi rozšířeným nástrojem pro výpočty z prvotních principů zaměřených na popis – či dokonce předpověď – vlastností různých materiálových systémů. [14]

Velmi důležitým krokem vstříc možné praktické aplikaci této teorie bylo přeformulování výše uvedeného problému, tj. systému vzájemně interagujicích elektronů, následujícím způsobem: Systém interagujících elektronů namapujeme na pomocný systém neinteragujicích elektronů, které mají totožnou stacionární nábojovou hustotu $\eta(\boldsymbol{r})$. Správnost tohoto přeformulování byla ověřena roku 1965 pány Kohnem a Shamem. Tímto byl vypuštěn interakční člen, který přispíval k funkcionálu $F[\eta(\boldsymbol{r})]$ – zbyly nám tedy příspěvky od kinetické energie elektronů, Coulombické interakce (což je řešeno prostřednictvím středního pole) a výměnné-korelační energie E_{ec}, jež obsahuje všechny zbylé interakce. Toto zjednodušení má ještě další příjemný důsledek – tím, že nyní pracujeme s neinteragujicími elektrony, můžeme vícečásticový problém řešit separací na jednočásticové (jednoelektronové) analyticky řešitelné problémy, což bude uvedeno dále.

Díky výše uvedeným zjednodušením se Schrödingerova rovnice (1.1) redukuje na tzv. *Kohn-Shamovu rovnici*, která má následující tvar

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\boldsymbol{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\boldsymbol{r})\right)\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}), \tag{1.5}$$

kde m značí hmotnost elektronu, $\psi_i(\boldsymbol{r})$ jednočásticovou vlnovou funkci a $V_{KS}(\boldsymbol{r})$ je *Kohn-Shamův potenciál*, jenž získáme z variačních vlastností funkcionálu energie $E[\eta(\boldsymbol{r})]$ [15] a má tvar

$$V_{KS}(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}) + V_{ec}(\boldsymbol{r}) + e^2\int \frac{n(\boldsymbol{r'})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}\mathrm{d}\boldsymbol{r'}, \tag{1.6}$$

což lze zapsat ve tvaru

$$V_{KS}(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}) + V_{ec}(\boldsymbol{r}) + V_H(\boldsymbol{r}),$$

kde $V(\boldsymbol{r})$ je externí potenciál, $V_{ec}(\boldsymbol{r})$ odpovídá výměnnému-korelačnímu potenciálu a $V_H(\boldsymbol{r})$ odpovídá Hartreeho potenciálu, jenž zahrnuje Coulombickou interakci elektronů. Výměnný-korelační potenciál je definován následovně

$$V_{ec}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{ec}[\eta(\boldsymbol{r})]}{\delta \eta(\boldsymbol{r})},$$

kde $E_{ec}[\eta(\boldsymbol{r})]$ je výměnná-korelační energie, která bude přiblížena dále.

Pomocí takto získaných Kohn-Shamových rovnic (výše uvedena – (1.5) – je pouze jedna jednočásticová rovnice, pro popis systému tedy získáváme soustavu takovýchto rovnic) již můžeme efektivně řešit zde uvedený problém – popis vlastností zkoumaného systému. Jelikož však elektronová hustota v těchto rovnicích vystupuje nejen jako výsledek, ale i jako parametr do nich vstupující skrze Kohn-Shamův potenciál, jedná se o tzv. selfkonzistentní řešení, a je nutné je řešit iterativně.[2] Ačkoliv již nyní máme vhodný nástroj k řešení našeho problému, stále nebyla dostatečně vhodně určena hodnota výměnné-korelační energie $E_{ec}[\eta(\boldsymbol{r})]$, a tedy i výměnného-korelačního potenciálu $V_{ec}(\boldsymbol{r})$, která má obecně značně složitý průběh. Z tohoto důvodu byla pány Kohnem a Shamem uvedena téhož roku aproximace vedoucí ke zjednodušení $E_{ec}[\eta(\boldsymbol{r})]$, tzv. **L***ocal* **D***ensity* **A***pproximation* (v textu dále jako LDA), kdy je výměnná-korelační energie aproximována funkcí lokální hustoty $\eta(\boldsymbol{r})$

$$E_{ec}^{LDA}[\eta(\boldsymbol{r})] = \int \varepsilon_{ec}^{LDA}(\eta(\boldsymbol{r}))\eta(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \tag{1.7}$$

kde byla pro $\varepsilon_{ec}^{LDA}(\eta(\boldsymbol{r}))$ užita totožná závislost na hustotě jako pro homogenní elektronový plyn, což již může být určeno s vysokou přesností.[3]

Dle [16] je LDA vhodná pro výpočty systémů, u nichž lze očekávat hladkou, spojitou elektronovou nábojovou hustotu (např. jednoduché kovy, intrinzické polovodiče), avšak dostatečně dobré výsledky získáváme i pro nehomogenní systémy (např. materiály s kovalentní vazbou, některé přechodné (tranzitní) kovy). Ve většině případů dochází k dobré shodě výpočtů s experimentálně naměřenými daty ohledně strukturních a vibračních vlastností, na druhou stranu ovšem často dochází k nadhodnocení vazebných energií a k předpovědím kratších délek vazeb pro systém v rovnováze v porovnání s experimentální daty.

Výše uvedené problémy LDA mohou být z větší části překonány, zavedou-li se opravy gradientu (angl. gradient corrections) nábojové hustoty – od LDA se přejde ke GGA, tj. **G***eneralized* **G***radient* **A***pproximation*. V této aproximaci je zahrnut také vliv lokálních nehomogenit elektronové hustoty (což v LDA scházelo) – výměnná-korelační energie (či též funkcionál) je tedy funkcí lokální hustoty a lokálního gradientu hustoty, tedy

$$E_{ec}^{GGA}[\eta(\boldsymbol{r})] = \int \varepsilon_{ec}^{GGA}(\eta(\boldsymbol{r}), |\nabla\eta(\boldsymbol{r})|)\eta(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \tag{1.8}$$

[2] Je vhodné povšimnout si podobnosti Kohn-Shamových rovnic s Hartree-Fockovými rovnicemi – oba typy se odvozují z variačního principu, jejich řešení je selfkonzistentní a jejich tvary se shodují – místo výměnného-korelačního potenciálu obsahují Hartree-Fockovy rovnice výměnný člen.

[3] Tato aproximace byla navržena v souvislosti s podobností Kohn-Shamových a Hartree-Fockových rovnic – byla navržena v duchu lokální výměny u Slaterova determinantu. Více o této podobnosti viz [14].

kde se $\varepsilon_{ec}^{GGA}(\eta(\boldsymbol{r}), |\nabla\eta(\boldsymbol{r})|)$ liší pro různé konkrétní formulace GGA výměnné-korelační energie. V této práci pracujeme s formulací uvedenou trojicí Perdew-Burke-Ernzherof (dále jen PBE) uvedenou v [17].[4]

Popis, a tedy i dále prováděné výpočty, reálných materiálů jsou založeny na předpokladu periodičnosti atomů v celém systému (uvažujeme periodicitu krystalové mřížky), vnější potenciál $V(\boldsymbol{r})$ působící na elektrony je tedy také periodický, přičemž tato periodicita je totožná s periodicitou atomů v mřížce krystalu. To může být vyjádřeno jako

$$V(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) = V(\boldsymbol{r}), \tag{1.9}$$

kde $\boldsymbol{R}$ je translační vektor, který vznikne lineární kombinací bazových vektorů krystalové mřížky. Translační invarianci vykazuje i Hamiltonián popisující elektrony a stejně tak i veškeré fyzikální veličiny popisující daný periodicitu vykazující systém. Díky tomuto lze aplikovat *Blochův teorém*, a pro jednoelektronovou vlnovou funkci získáváme tvar

$$\psi_{\boldsymbol{k}n}(\boldsymbol{r}) = \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})u_{\boldsymbol{k}n}(\boldsymbol{r}), \tag{1.10}$$

kde $u_{\boldsymbol{k}n}(\boldsymbol{r})$ je obecná funkce s totožnou periodicitou jako má krystal (resp. zkoumaný systém), n je diskrétní *pásový index* a $\boldsymbol{k}$ je vlnový vektor (popisující translační vlastnosti vlnové funkce) z první Brillouinovy zóny reciprokého prostoru.[5] Díky translační invarianci mohou být jednotlivé $\boldsymbol{k}$-body řešeny samostatně. Jejich důležitost pro výpočty spočívá v tom, že je přes ně prováděna integrace (jelikož integrace v Brillouinově zóně a sumace přes jednotlivé pásové indexy odpovídá sumaci přes elektronové stavy vystupující v mnoha fyzikálních veličinách). Symetrie krystalu (resp. zkoumaného systému) dovoluje podstatně snížit počet $\boldsymbol{k}$-bodů užitých při integraci. Tento počet může být ještě více snížen užitím speciálních bodových metod jako např. Monkhorst-Packova metoda [18]. Počet $\boldsymbol{k}$-bodů užitých při výpočtech ovlivňuje přesnost obdržených výsledků (a proto musí být proveden test konvergence výsledků vzhledem k počtu $\boldsymbol{k}$-bodů). Aplikace těchto speciálních bodových metod však není příliš vhodná při výpočtech kovů (naopak pro polovodiče či izolátory jsou tyto metody velmi efektivní), jelikož uvažujeme relativně malý počet $\boldsymbol{k}$-bodů v okolí Fermiho hladiny, kde jich pro dostatečně přesný popis potřebujeme naopak veliké množství – tento problém může být vyřešen buď užitím tetrahedronové metody [19] nebo uvedením tzv. *smearingu* určeného ke zjemnění váhy stavů. Metod smearingu existuje celá řada a liší se v závislosti na užité funkci – např. Fermiho distribuce, Lorentzián, Gaussián nebo Methfessel-Paxtonova metoda [20].

Systémům, které nevykazují přirozenou periodicitu (např. povrchy či rozhraní), je nutno tuto periodicitu uměle dodat např. užitím metody superbuňky (tzv. supercell method), abychom mohli užít vše výše a dále uvedené beze změny algoritmu řešení. Metoda superbuňky spočívá v následující myšlence: mějme buňku

[4] Později byly přidány i složitější formulace, které umožňují modelovat materiály s magnetickými vlastnostmi, kde jsou výměnné-korelační energiové funkcionály přímo závislé na spinu – **L***ocal* **S***pin* **D***ensity* **A***pproximation* (LSDA) a *spinově polarizované GGA*.

[5] Reciproký prostor je s přímým prostorem propojen relacemi ortogonality $\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, kde $\boldsymbol{b}_i$ je bazovým vektorem reciproké mříže a $\boldsymbol{a}_j$ je bazovým vektorem prostoru přímého, $i, j = 1, 2, 3$.

systému, která nevykazuje (přirozenou) periodicitu (např. kvůli defektu v krystalové mříži). Abychom mohli tento systém periodicky opakovat, je nutné uvažovat jej tak veliký, že se již nepravidelnost porušující periodicitu bude jevit jako zanedbatelná, a nebude tak mít vliv na totožnou nepravidelnost v sousední buňce. Tento veliký systém, který je již periodický, nazýváme superbuňkou. Tato metoda se hojně užívá při popisu a provádění simulací povrchů systémů, kdy se k neperiodické části systému přidává dostatečně tlustá vrstva vakua (tedy prázdný prostor), aby již nedocházelo k vzájemnému ovlivňování defektů těchto povrchů při jejich periodickém opakování (kdy periodicky opakujeme vrstvu s defektem spolu s vrstvou vakua).

Abychom mohli řešit Kohn-Shamovy rovnice prostřednictvím výpočtů, potřebujeme převést původní integrálně-diferenciální problém na problém více algebraický. Toho může být dosaženo rozšířením vlnových funkcí popisujících elektrony na bazovou množinu a užitím této rozšířené reprezentace. Baze užitá v této práci je zároveň jednou z nejvíce užívaných ve výpočtech "ab-initio"– jedná se o bazi tvořenou rovinnými vlnami (angl. **P**lane **W**ave, dále PW). Tato reprezentace se ukázala jako efektivní ve spojení s Fourierovou transformací. Blochovská elektronová vlnová funkce má v této reprezentaci tvar

$$\psi_{\boldsymbol{k}n}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(N\Omega)^{\frac{1}{2}}} \sum_{\boldsymbol{G}} \exp\left(i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}\right) c_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}), \tag{1.11}$$

kde Ω značí objem buňky, $\boldsymbol{G}$ vektor reciproké mřížky a $c_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})$ Fourierovy koeficienty normalizované následovně

$$\sum_{\boldsymbol{G}} |c_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})|^2 = 1.$$

Díky tomuto rozšíření přejde soustava Kohn-Shamových rovnic do tvaru

$$\sum_{\boldsymbol{G'}} \left[\frac{\hbar^2}{2m}|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|^2 + V_H(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G'}) + V_{ec}(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G'}) + V(\boldsymbol{G},\boldsymbol{G'})\right] c_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G'}) = \varepsilon_{\boldsymbol{k}n} c_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}).$$

Z výše uvedeného výrazu je patrné, že uvažovaný Hamiltonián má blokově diagonální tvar vzhledem ke $\boldsymbol{k}$, diagonalizace jednotlivých bloků tedy může být prováděna samostatně. Úplná přesnost výsledku vyžaduje užití nekonečného množství $\boldsymbol{G}$-vektorů, což je však v numerických výpočtech neproveditelné. Proto pracujeme pouze s rovinnými vlnami obsaženými ve sféře o poloměru $\sqrt{2mE_{cut}}$ pro maximální kinetickou energii E_{cut}, platí tedy podmínka

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|^2 < E_{cut}. \tag{1.12}$$

Počet užitých rovinných vln přímo ovlivňuje přesnost získaného řešení, proto musí být parametr E_{cut} vybírán obezřetně a stejně jako v případě $\boldsymbol{k}$-bodů je vhodné provést testy konvergence přesnosti řešení v závislosti na tomto parametru. Velikou výhodou tohoto rozvoje je to, že přesnost popisu systému závisí pouze na jednom jediném parametru – E_{cut}. Nevýhodou je na druhou stranu ovšem to, že PW rozvoj užívá totožné rozlišení v každé části prostoru. Pro popsání vlnových funkcí elektronů lokalizovaných blízko jader však potřebujeme neskutečně veliké množství rovinných vln díky vysoké lokalizovanosti těchto elektronů, což je však

v rozporu s naší snahou, kdy se snažíme užívat co nejméně těchto funkcí. Tomuto problému se můžeme částečně vyhnout užitím *metody pseudopotenciálu*. Tato metoda je založena na předpokladu, že veškeré zkoumané chemické a fyzikální vlastnosti systému jsou určeny chováním elektronů lokalizovaných ve valenčním pásu atomů. Elektrony poblíž jader mohou být považovány za zmrazené ve své atomové konfiguraci, a mohou tak být považovány za součást samotného jádra, přičemž spolu s ním tvoří tzv. *ionické jádro*. Valenční elektrony se tedy pohybují v efektivním vnějším poli indukovaném těmito vnitřními ionickými jádry – právě toto pole se snaží pseudopotenciál napodobit a v tom je podstata této metody. Díky této metodě mohou být výpočty omezeny pouze na valenční elektrony. Tímto krokem byl zde zkoumaný problém ještě více zjednodušen, čímž se i více zjednodušily numerické výpočty, tj. praktická aplikace. V této práci byl užit ultrajemný pseudopotenciál (ultrasoft pseudopotencial) popsaný v [21].

1.3 DFT+U

Budeme-li uvažovat materiál s valenčními elektrony lokalizovanými blíže jádru, výše uvedená zjednodušení (zejména potom metoda pseudopotenciálu uvedená v minulé kapitole) neplatí v celém rozsahu, resp. zjednoduší problém, avšak stále jej nechají poměrně komplexní. Proto je nutné užít aproximace lepší než LDA či GGA (i se započtením jejich spinových doplňků, tj. LSDA a spinově polarizované GGA) – více viz [16]. Jednou z navržených možností pro modelování silně korelovaných materiálů je tzv. metoda DFT+U. Tato metoda uvažuje přidání opravného členu, tzv. *Hubbardovského U* (dále jen Hubbardovský člen), k LDA či GGA energetickým funkcionálům. Pro takto opravený energetický funkcionál tedy získáváme tvar

$$E_{ec}^{LDA+U/GGA+U}[\eta(\boldsymbol{r})] = E_{ec}^{LDA/GGA}[\eta(\boldsymbol{r})] + \frac{U}{2}\sum_{I} Tr[\eta^I(1-\eta^I)], \qquad (1.13)$$

kde η^I značí matici $N \times N$ (N odpovídá degeneraci daného atomového orbitalu – v případě s-orbitalu platí $N = 2$, pro f-orbital potom $N = 14$) a projekce jednoelektronové matice hustoty $\hat{\rho}$ přes f varietu v mřížkovém prostoru I splňuje relaci

$$< \phi^I_{m\sigma}|\hat{\rho}|\phi^I_{m'\sigma} >= \eta^{I\sigma}_{mm'}.$$

V našem případě, kdy zkoumáme systém obsahující molekulu CeO_2, byla zvolena hodnota pro Hubbardovský člen 4.5eV, což je v souhlasu s již prováděnými výpočty pomocí totožné metody [11], [22].

2. Konvergenční testy a vlastnosti částí systému Sn/CeO_2

V této kapitole kapitole bude rozvedeno provedení a následná analýza konvergenčních testů parametrů určujících přesnost výsledků získaných simulací celého systému Sn/CeO_2. Zároveň zde budou uvedeny obecné fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých součástí tohoto systému stejně jako vlastnosti strukturní a elektronické vypočtené na základě nastavení parametrů určených pomocí konvergenční analýzy – zejména pásová struktura a hustota obsazení stavů (angl. **D***ensity* **o***f* **S***tates*, dále jako DOS).

Konvergenční testy byly prováděny celkově na dvou systémech – na systému CeO_2 a na systému samotného kovového cínu Sn – navíc je prováděna analýza ještě dodatečných dvou systémů – Ce_2O_3 a SnO_2, pro než jsou zkoumány zejména pásové struktury a DOS. Na základě těchto testů bude proveden výběr parametrů ovlivňujících přesnost výsledků, s nímž budou spuštěny simulace celého zkoumaného systému Sn/CeO_2. Postupně tedy bude provedena analýza konvergence pro parametry ovlivňující přesnost výsledků – z teorie pseudopotenciálu víme, že tyto parametry jsou dva: počet $\boldsymbol{k}$-bodů (které tvoří body mřížky, jíž je mapovaná 1. Brillouinova zóna, jejich počet tedy určuje hustotu této mříže) a energetické odříznutí (to je ovšem dvojího druhu – bazových vlnových funkcí a nábojových hustot – postupně E^{cut}_{wfc} a E^{cut}_{rho}, přičemž druhý zmiňovaný parametr by při užití ultrajemného pseudopotenciálu měl být osmi- až dvanáctinásobně větší než E^{cut}_{wfc}). Vedlejším dopadem nastavení těchto parametrů je i kontrola náročnosti výpočtu (zejména z pohledu časové a paměťové náročnosti). Byly zkoumány závislosti celkové energie, bulk modulu a mřížkového parametru na výše uvedených parametrech – na počtu $\boldsymbol{k}$-bodů tvořících integrační mříž, na parametru E^{cut}_{wfc} a E^{cut}_{rho}. Užité smearingy při výpočtech byly: gaussovský pro systémy CeO_2, Ce_2O_3 a SnO_2; Methfessel-Paxtonůn [20] pro systém kovového Sn.

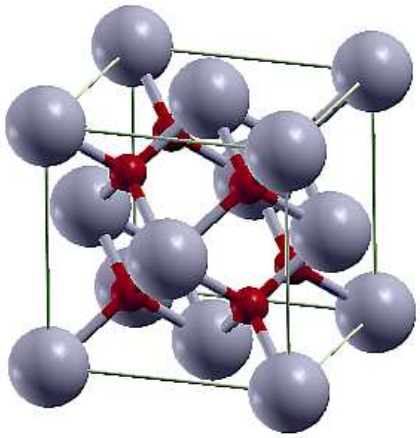
Všechny výpočty jsou založeny na DFT při užití GGA aproximace ve formulaci PBE (uvedené v [17]). K těmto výpočtům byl užit program Quantum ESPRESSO [23] – z něj byl užit PWscf kód, jenž má implementovanou metodu pseudopotenciálu rovinných vln, pro popis elektron-iontové interakce byl užit Vanderbiltův ultrajemný pseudopotenciál [21]. V programu Quantum ESPRESSO odpovídají výše uvedeným řídícím parametrům postupně programové parametry K-POINTS, ecutwfc a ecutrho. Samotné struktury byly zobrazovány pomocí programu XCrysDen [24].

2.1 Analýza systému CeO_2 a Ce_2O_3

Oxid ceričitý (angl. též známé jako ceria či cerium dioxide) CeO_2 je oxidem vzácného kovu ceru Ce. Tento kov se vyskytuje ve dvou hlavních mocnostech – Ce^{3+} a Ce^{4+} – které odpovídají dvěma různým v přírodě se vyskytujícím oxidům – již zmíněnému oxidu ceričitému CeO_2 a oxidu ceritému Ce_2O_3, přičemž ovšem první zmíněný je více stabilní při pokojové teplotě a atmosferickém tlaku. Elektronová konfigurace samotného ceru je [Ce] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2$. V této práci se zabýváme právě oxidem ceričitým, avšak budou tu uvedeny i

vlastnosti oxidu ceritého pro možné porovnání.

Systém CeO_2 krystalizuje v plošně centrované kubické soustavě (angl. **f**ace-**c**entered **c**ubic, dále jako fcc) s jedním atomem ceru a dvěma atomy kyslíku v buňce (a tvoří tak strukturu fluoritu) – tato struktura je zobrazena na obr. (2.1). Odpovídající prostorovou grupou je Fm3m.



Obrázek 2.1: Struktura buňky krystalu CeO_2 totožná se strukturou fluoritu, odpovídající prostorová grupa je Fm3m – šedivé atomy odpovídají atomům ceru, červené atomům kyslíku

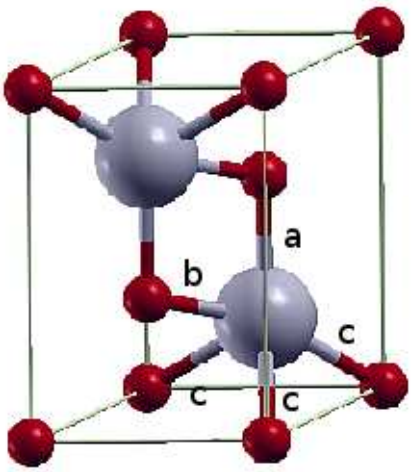
Oxid ceričitý nachází uplatnění jako katalyzátor či podklad pro katalyzátory (což je v této práci předmětem zkoumání), dále v hrnčířství, užívá se k vyhlazování skel, broušení a vybrušování kamenů (v brusičství se často užívá jako alternativa klenotnické červeně). Pro viditelné světlo je volně průchozí, avšak pohlcuje světlo ultrafialové (a tedy je to možný substituent oxidu zinku či titanu v opalovacích krémech). Práškový je hygroskopický (tedy vykazuje tendenci pohlcovat vodu – třeba i vzdušnou vlhkost).

Naproti tomu systém Ce_2O_3 krystalizuje v hexagonální soustavě se dvěma atomy ceru a třemi atomy kyslíku v buňce – struktura je zobrazena na obr. (2.2). Tomuto odpovídá prostorová grupa $P\bar{3}m1$. Tento oxid nachází uplatnění podobně jako oxid ceričitý v katalytické technice, sloučeniny obsahující oxid ceritý dále nachází uplatnění např. v iluminacích či při tvorbě vodíku.

2.1.1 Konvergenční testy řídících parametrů systému CeO_2

Pro systém CeO_2 byla provedena série selfkonzistentních výpočtů pro proměnné hodnoty počtu mříže $\boldsymbol{k}$-bodů (rozsah hodnot od $(9 \times 9 \times 9)$ do $(16 \times 16 \times 16)$), E^{cut}_{wfc} (hodnoty v rozmezí od 5 Ry do 85 Ry, skoky po 5 Ry) a E^{cut}_{rho} (hodnoty v rozmezí od 50 Ry do 850 Ry, skoky po 50 Ry) a mřížkový parametr a (v rozmezí od 10.1 a.u. do 11 a.u., skoky po $0.02 - 0.10$ a.u.). Pro každou kombinaci těchto parametrů byl proveden fit na získaná data pro závislost celkové energie na objemu základní buňky (tj. závislost $E(V_0)$) pomocí Birch-Murnaghanovy stavové rovnice pro pevné látky [25], čímž byl získán každé kombinaci parametrů odpovídající minimální mřížkový parametr a bulk modulus[1]. Toto je znázorněno na

[1]Ve skutečnosti byly prováděny tři na sobě nezávislé fity, které se liší provedením i aplikací – fit pomocí kvadratické funkce v okolí minima křivky (závislost celkové energie na mřížkovém



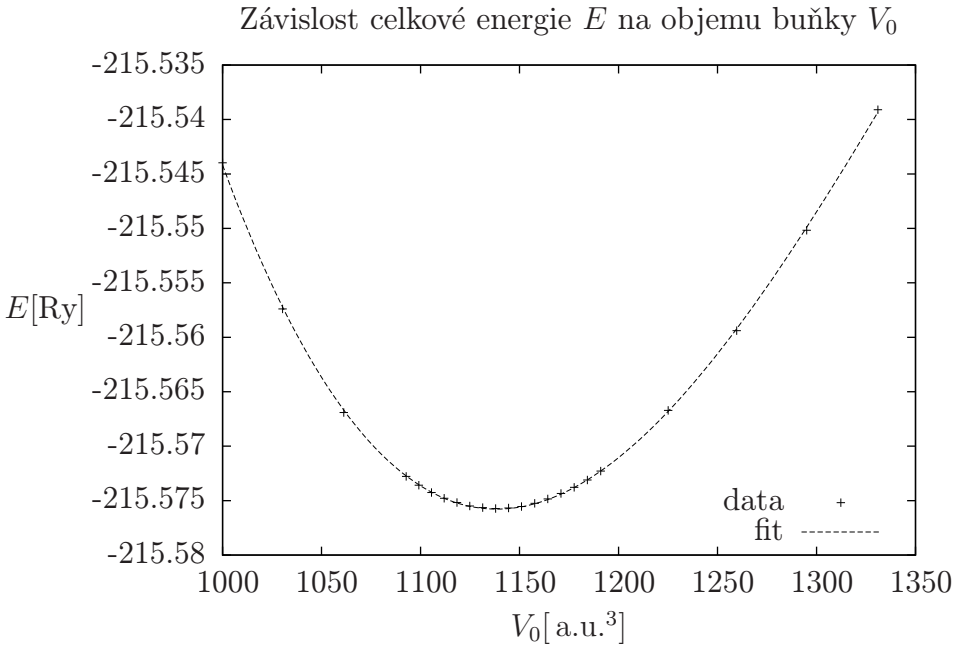
Obrázek 2.2: Struktura buňky krystalu Ce_2O_3 – hexagonální soustava, prostorová grupa $P\bar{3}m1$ – šedivé atomy odpovídají atomům ceru, červené atomům kyslíku

grafu (2.3), kde je uvedena závislost celkové energie systému na velikosti objemu základní buňky spolu s fitovací funkcí, která odpovídá Birch-Murnaghanově stavové rovnici pro pevné látky, pro 12 K-POINTS (tedy hustotu mříže $\boldsymbol{k}$-bodů $(12 \times 12 \times 12)$) a nastavení parametrů ecutwfc = 30 Ry a ecutrho = 300 Ry.

Graf (2.4) zobrazuje závislost celkové energie systému na parametru ecutwfc při konstantním parametru K-POINTS (tento parametr určuje hustotu mřížkování reciprokého prostoru), přičemž byly opět zobrazeny závislosti pro různé hodnoty parametru ecutrho, detail této závislosti pro hodnotu ecutwfc $\geq$ 30 Ry je zachycen na grafu (2.5). Graf (2.6) zobrazuje závislost mřížkového parametru na parametru ecutwfc při konstantním parametru K-POINTS, přičemž byly opět zobrazeny závislosti pro různé hodnoty parametru ecutrho a detail této závislosti pro hodnoty ecutwfc $\geq$ 30 Ry je zachycen na grafu (2.7).

Z grafů (2.4)-(2.7) je možné usoudit, že hodnoty energie a rovnovážného mřížkového parametru jsou dobře zkonvergované již pro hodnoty parametrů ecutwfc $\geq$ 30 Ry a ecutrho $\geq$ 300 Ry, přičemž pro parametr K-POINTS jsou jednotlivá data pro jednotlivé ecutrho dobře zkonvergovaná v celém zkoumaném rozsahu, což je dobře patrné z grafů (2.8) a (2.9) (konvergenčními testy pro parametr K-POINTS se budeme zabývat dále u kovového Sn). Pro následující hodnoty parametrů – hustota mříže $\boldsymbol{k}$-bodů $(12 \times 12 \times 12)$, $E^{cut}_{wfc} = 30$ Ry, $E^{cut}_{rho} = 300$ Ry, jsme schopni určit hodnoty rovnovážného mřížkového parametru s odchylkou 0.03 a.u. $\doteq$ 0.02 Å a celkovou energii systému s odchylkou 0.04 Ry $\doteq$ 0.52 eV. Při volbě těchto parametrů získáváme pro rovnovážnou mřížkovou konstantu hodnotu 5.52 Å. Takto získaná hodnota pro mřížkový parametr je větší než hodnota získaná experimentálně – 5.406 Å uváděná v [26] či 5.411 Å uváděná v [27] – pomocí jiných výpočetních metod – v [28] byla získána hodnota 5.385 Å užitím Hartree-Fockovy metody – nebo hodnota 5.42 Å získaná metodou DFT uváděná v [29], avšak je v dobré shodě s hodnotou 5.525 Å uvedenou v [6].

parametru) prostřednictvím programu GNUPlot a pomocí Birch-Murnaghanovy stavové rovnice pro pevné látky (závislost celkové energie na objemu základní buňky), přičemž druhý typ fitu byl prováděn dvakrát – prostřednictvím programu GNUPlot a prostřednictvím programu Quantum ESPRESSO. Hodnoty získané z jednotlivých fitů jsou v dobré shodě v řádu setin a.u..



Obrázek 2.3: Závislost celkové energie systému E na objemu základní buňky V_0 spolu s fitovací křivkou odpovídající Birch-Murnaghanově stavové rovnici pro pevné látky pro fixní nastavení parametrů K-POINTS = 12, ecutwfc = 30 Ry a ecutrho = 300 Ry – pro systém CeO_2

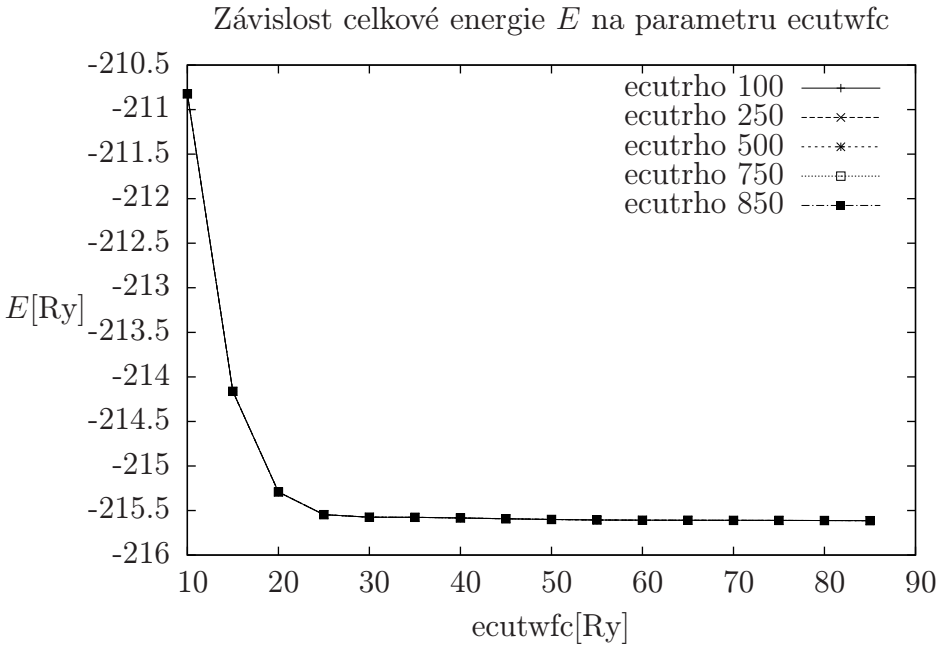
Simulace systému Sn/CeO_2 byla prováděna pro nastavení parametrů, které byly určeny výše uvedenou analýzou, jelikož je to právě tento oxid, který určuje velikost bazové množiny užitých vlnových funkcí (a tedy nastavení parametrů E^{cut}_{wfc} a E^{cut}_{rho}), přičemž kovový substituent ovlivňuje počet $\boldsymbol{k}$-bodů užitých pro integraci v Brillouinově zóně (tedy hustotu integrační mříže) – toto bude analyzováno dále.

2.1.2 Vlastnosti systému CeO_2

Z grafů (2.10)-(2.12) lze usoudit, že pro výše zvolenou kombinaci parametrů získáváme již dosti dobře zkonvergovanou závislost pro bulk modulus – pro nejlepší nastavení parametrů K-POINTS, ecutwfc a ecutrho, což odpovídá hodnotám 16, 85 Ry a 850 Ry, získáváme hodnotu 176 GPa. Zde získaná hodnota bulk modulu je nižší než hodnota získaná experimentálně – 220 GPa získaná pomocí XRD uváděná v [27] či 204 GPa uváděná v [30] – či hodnota získaná pomocí výpočtů – 357 GPa uvedená v [28] získaná Hartree-Fockovou metodou či hodnota 223 GPa uvedená v [29] získaná z DFT výpočtu.

V tabulce 2.1 jsou uvedeny meziatomové vzdálenosti pro systém CeO_2 – meziatomové vzdálenosti cer-cer, cer-kyslík, kyslík-kyslík. Tyto vzdálenosti byly zjištěny pomocí programu XCrysDen a jeho implementované funkce na měření vzdáleností.

Pásová struktura systému CeO_2 vypočtená pro nastavení parametrů určených na základě výše prováděné analýzy konvergence je zobrazena na obr. (2.13) – v 1. Brillouinově zóně byla zvolena lomená čára ΓXULWKΓ, podél níž bylo vybráno 100 $\boldsymbol{k}$-bodů a následně byla vykreslena vlastní čísla. Stejně tak byla dopočtena



Obrázek 2.4: Závislost celkové energie systému E na parametru ecutwfc při fixní hodnotě parametru K-POINTS = 12

Tabulka 2.1: Tabulka meziatomových vzdáleností v systému CeO_2

typ vazby	vzdálenost[a.u.]
Ce-Ce	7.38
Ce-O	4.52
O-O	5.22

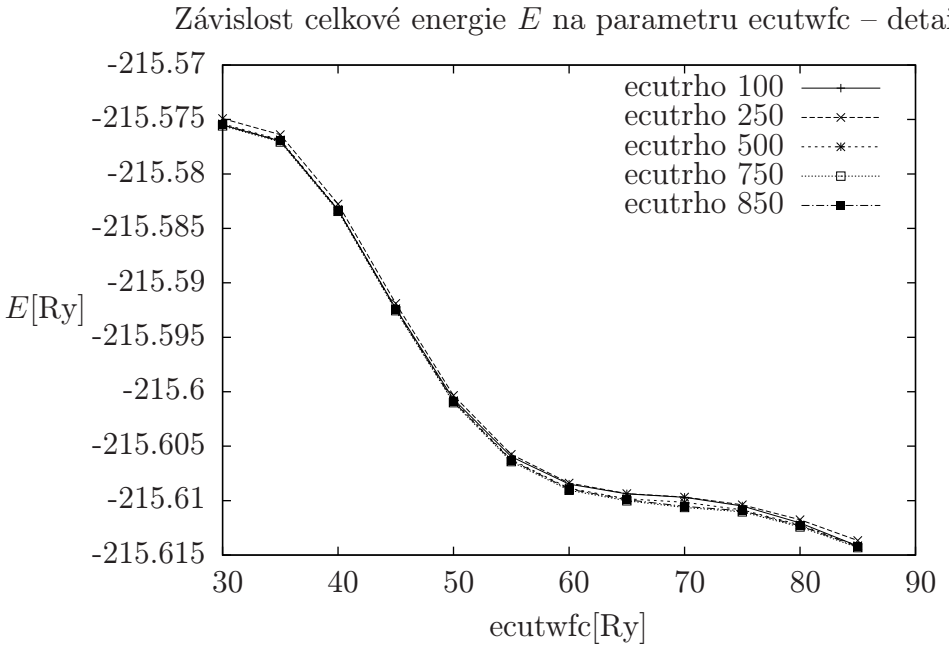
hustota stavů (DOS), která byla vypočtena na základě výsledků neselfkonzistentního výpočtu, při němž byl zdvojnásoben počet $\boldsymbol{k}$-bodů tvořících výpočetní mříž oproti ostatním výpočtům. Celkový DOS spolu s projekcemi na jednotlivé atomy (jinak též pDOS jednotlivých atomů, tedy projektovaný DOS na jednotlivé atomy) jsou zobrazeny na obr. (2.14), kde nulová hodnota odpovídá Fermiho mezi, která pro zkoumaný systém odpovídá hodnotě $E_F = 11.11\,\mathrm{eV}$.

Programem Quantum ESPRESSO byly určeny relativní náboje[2] atomů, na něž byla prováděna projekce hustoty stavů. Rozložení těchto nábojů je zaznamenáno v tabulce 2.2. Pod označením s, p, d a f se skrývají orbitaly totožného označení.

2.1.3 Vlastnosti systému Ce_2O_3

V tabulce 2.3 jsou uvedeny meziatomové vzdálenosti pro systém Ce_2O_3 – meziatomové vzdálenosti cer-cer, cer-kyslík, kyslík-kyslík. Značení (a), (b) a (c) odpovídá označení na obr. (2.2).

[2]Tyto relativní náboje uvedené v celé této práci budou nadále sloužit pouze pro porovnávání, které bude uvedeno dále ve zvláštní podkapitole. Jejich absolutní hodnota nemá fyzikální smysl.



Obrázek 2.5: Závislost celkové energie systému E na parametru ecutwfc při fixní hodnotě parametru K-POINTS = 12 – detail pro hodnoty ecutwfc $\geq 30\,\mathrm{Ry}$

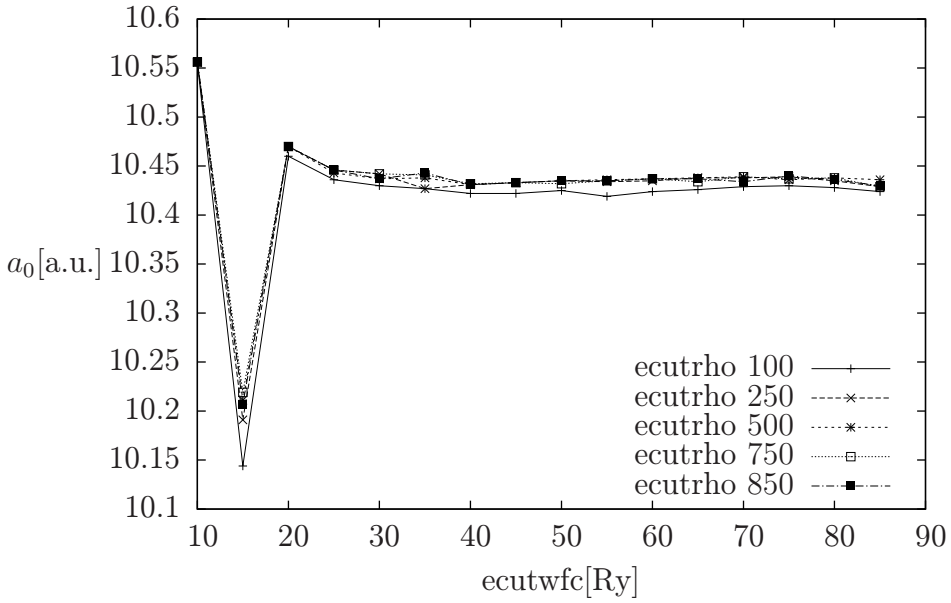
Tabulka 2.2: Tabulka relativních nábojů pro systém CeO_2

atom	celkem	s	p	d	f
Cu	10.88	2.29	5.95	1.93	0.71
O	6.53	1.71	4.82	0.00	0.00

Pásová struktura systému Ce_2O_3 vypočtená pro nastavení parametrů určených na základě výše prováděné analýzy konvergence je zobrazena na obr. (2.15) – byla zvolena lomená čára ΓKMLHAΓ, podél níž bylo vybráno 100 $\boldsymbol{k}$-bodů a následně byly vykresleny vlastní čísla v 1. Brillouinově zóně. Stejně tak byla dopočtena hustota stavů (DOS), která byla vypočtena na základě výsledků neselfkonzistentního výpočtu, při němž byl zdvojnásoben počet $\boldsymbol{k}$-bodů tvořících výpočetní mříž oproti ostatním výpočtům, avšak byla zachována původní geometrie systému – hustota mříže tedy odpovídá $(24\times24\times12)$. Pro tuto analýzu byla vybrána hodnota rovnovážného mřížkového parametru 3.973 Å, která je uvedena v [6]. Celkový DOS spolu s projekcemi na jednotlivé atomy (tedy pDOS) je vynesen na grafu (2.16), kde nulová hodnota odpovídá Fermiho mezi, která pro zkumaný systém odpovídá hodnotě $E_F = 12.54\,\mathrm{eV}$.

Určené relativní náboje atomů, na něž byla prováděna projekce hustoty stavů a jejich rozložení je zaznamenáno v tabulce 2.4. Jejich porovnání s relativními náboji získanými pro systém CeO_2 bude uvedeno dále v odpovídající podkapitole.

Závislost mřížkového parametru a_0 na parametru ecutwfc pro K-POINTS = 12



Obrázek 2.6: Závislost rovnovážného mřížkového parametru a_0 na parametru ecutwfc při fixní hodnotě parametru K-POINTS = 12 – jednotka a.u. zde značí atomové jednotky (angl. atomic units) odpovídající Bohrově poloměru

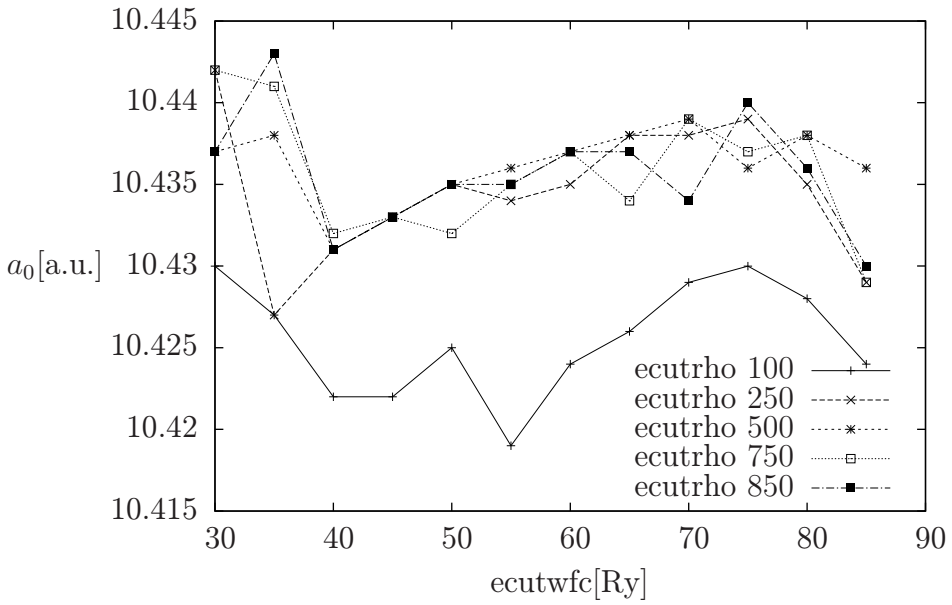
Tabulka 2.3: Tabulka meziatomových vzdáleností v systému Ce_2O_3

typ vazby	vzdálenost[a.u.]
Ce-Ce	7.28
Ce-O(a)	4.63
Ce-O(b)	4.47
Ce-O(c)	5.14
O-O	5.47

2.2 Analýza systému Sn

Cín (značen Sn) je kovem s nízkým bodem tání, je dobře kujný a odolný vůči korozi. Často se užívá při tvorbě slitin jako jeden z konstituentů, ovšem jeho užití najde uplatnění i v potravinářsví, kde se používá k uchovávání potravin (jelikož je zdravotně nezávadný). Ve sloučeninách vystupuje v mocenství Sn^{2+} a Sn^{4+}. Elektronová konfigurace cínu je [Sn] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$. Kovový cín se vyskytuje převážně ve dvou alotropických modifikacích:

- *šedý (α-) cín*: krystalizuje v kubické diamantové soustavě (prostorová grupa $Fd\bar{3}m$); vzniká z bílého cínu při teplotách nižších než 13.2 ℃, jedná se o šedivý nekovový prášek (dochází k tvorbě kovalentní vazby, která brání volnému pohybu elektronů [31]; rozpad předmětů z cínu při nízkých teplotách je znám jako tzv. cínový mor);



Obrázek 2.7: Závislost rovnovážného mřížkového parametru a_0 na parametru ecutwfc při fixní hodnotě parametru K-POINTS = 12 – jednotka a.u. zde značí atomové jednotky (angl. atomic units) odpovídající Bohrově poloměru – detail pro hodnoty ecutwfc $\geq 30\,\mathrm{Ry}$

Tabulka 2.4: Tabulka relativních nábojů pro systém Ce_2O_3

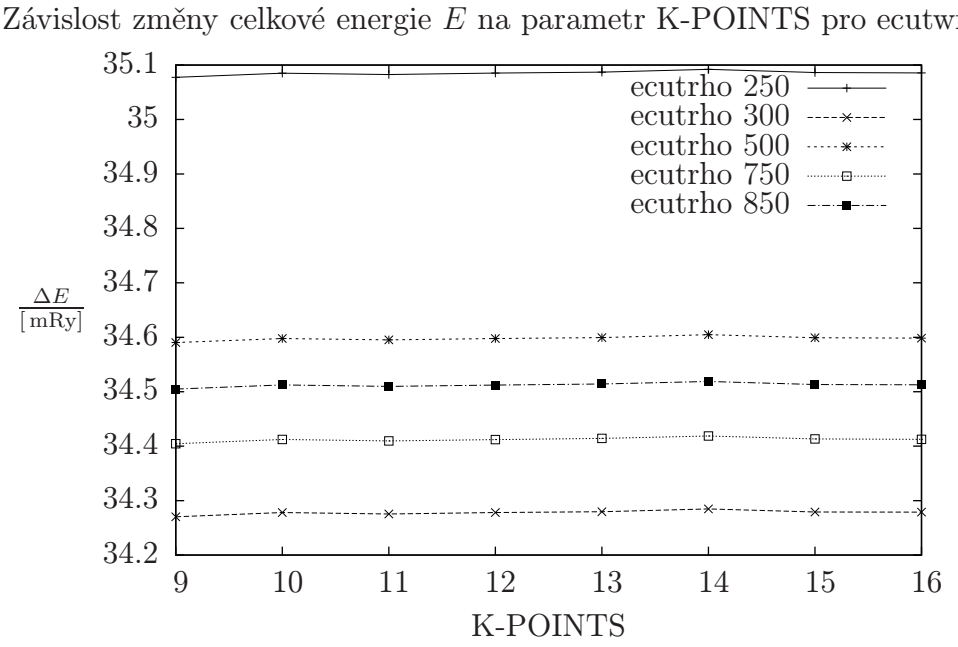
atom	celkem	s	p	d	f
Ce	11.00	2.28	5.94	1.69	1.09
O	6.71	1.76	4.95	0.00	0.00

- *bílý (β-) cín*: krystalizuje v tetragonální soustavě (prostorová grupa $I4_1/amd$) – jedná se o tělesově centrovanou tetragonální soustavu (angl. body centered tetragonal) se dvěma atomy na uzel; stříbrobílý lesklý kov.

Někdy se ještě uvádí třetí alotropická modifikace, tzv. γ-cín vzikající z bílého cínu při vysokých teplotách (více než 160 ℃) [32], tu zde však dále neuvažujeme. Nadále se budeme zabývat pouze bílým cínem, jelikož tato alotropická modifikace vykazuje vlastnosti kovu (narozdíl od šedého cínu). Jeho struktura je znázorněna na obr.(2.17).

2.2.1 Konvergenční testy řídících parametrů systému Sn

Analogicky k systému CeO_2 byla provedena série selfkonzistentních výpočtů pro proměnné hodnoty počtu mříže $\boldsymbol{k}$-bodů (rozsah hodnot od $(9 \times 9 \times 9)$ do $(16 \times 16 \times 16)$), E^{cut}_{wfc} (hodnoty v rozmezí od 10 Ry do 80 Ry, skoky po 10 Ry) a E^{cut}_{rho} (hodnoty v rozmezí od 100 Ry do 800 Ry, skoky po 100 Ry) a mřížkový parametr a (v rozmezí od 10.9 a.u. do 11.4 a.u., skoky po $0.02 - 0.10$ a.u.), přičemž ovšem narozdíl od dříve zkoumaného systému CeO_2 byla zkoumána pouze konvergence v

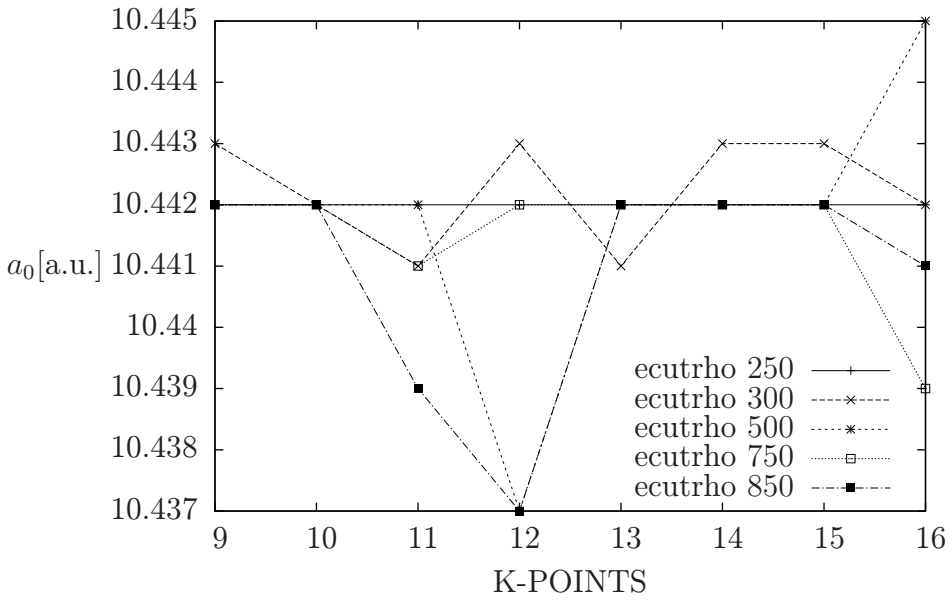


Obrázek 2.8: Závislost změny celkové energie E na parametru K-POINTS při fixním nastavení parametru ecutwfc = 30 Ry – za nulu je zde považována hodnota energie $E_0 = -215.61\,\mathrm{Ry}$ odpovídající energii systému pro nejlepší nastavení řídících parametrů, tedy K-POINTS = 16, ecutwfc = 85 Ry a ecutrho = 850 Ry

závislosti na parametru K-POINTS (konvergenční testy pro závislosti na parametrech ecutwfc a ecutrho byly již provedeny pro systém CeO_2 výše). Analogicky jako pro oxid ceričitý byl proveden fit na získaná data pro závislost celkové energie na objemu základní buňky pomocí Birch-Murnaghanovy stavové rovnice pro pevné látky [25], čímž byl získán pro danou kombinaci parametrů odpovídající minimální mřížkový parametr a bulk modulus – nastavení těchto parametrů bylo K-POINTS = 12, ecutwfc = 30 Ry a ecutrho = 300 Ry, kdy byly měněny pouze hodnoty mřížkového parametru. Toto je znázorněno na grafu (2.18), kde je uvedena závislost celkové energie systému na velikosti objemu základní buňky spolu s fitovací funkcí, která odpovídá Birch-Murnaghanově stavové rovnici pro pevné látky.

Na grafu (2.19) je uvedena závislost změny celkové energie na parametru K-POINTS pro konstantní nastavení parametru ecutwfc = 30 Ry, přičemž byly vykresleny tyto závislosti pro různé hodnoty parametru ecutrho. Na grafu (2.20) je potom zobrazena závislost minimálního rovnovážného mřížkového parametru na parametru K-POINTS pro konstantní nastavení parametru ecutwfc = 30 Ry, přičemž byly tyto závislosti opět vykresleny pro různé hodnoty parametru ecutrho. Tato analýza ukazuje, že pro hodnoty parametru K-POINTS $\geq$ 12 jsou tyto závislosti již dobře zkonvergované. Získáváme přesnost 0.3 mRy $\doteq$ 4 meV pro určení celkové energie a 0.006 a.u. $\doteq$ 0.003 Å pro určení rovnovážného mřížkového parametru. Pro nastavení parametrů K-POINTS = 12, ecutwfc = 30 Ry a ecutrho = 300 Ry jsme schopni určit hodnotu rovnovážného mřížkového parametru 5.93 Å. Tato hodnota je vyšší než hodnota 5.80 Å uváděná v [33]

Narozdíl od systému CeO_2 je pro systém Sn hlavní důraz kladen na analýzu



Obrázek 2.9: Závislost rovnovážného mřížkového parametru a_0 na parametru K-POINTS při fixní hodnotě parametru ecutwfc = 30 Ry – jednotka a.u. zde značí atomové jednotky (angl. atomic units) odpovídající Bohrově poloměru

konvergence řídících parametrů v závislosti na parametru K-POINTS, jelikož právě počet $\boldsymbol{k}$-bodů určuje hustotu integrační mříže užité pro integraci v 1. Brillouinově zóně.

2.2.2 Vlastnosti systému Sn

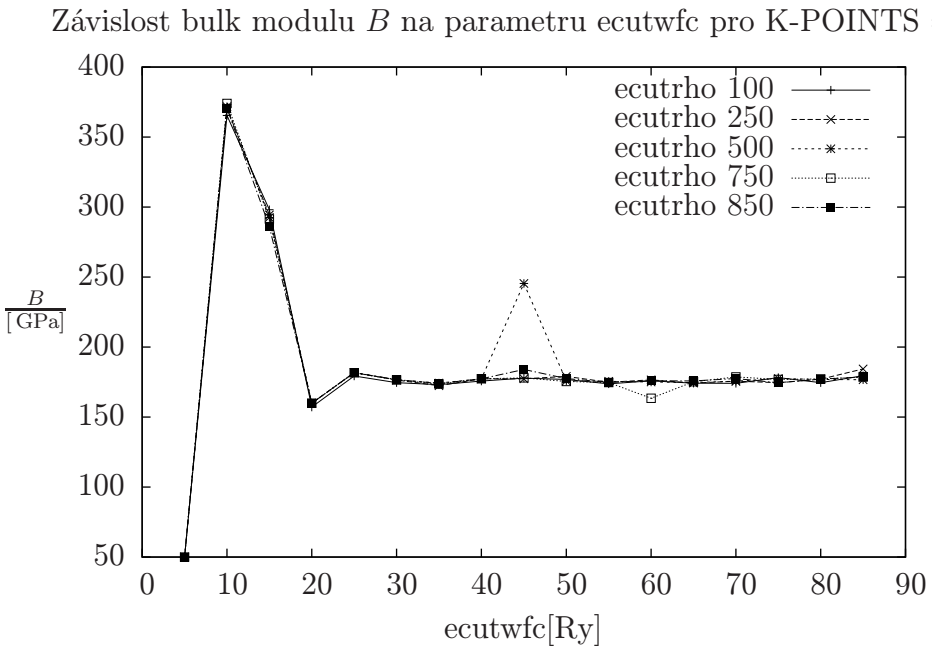
Z časových důvodů nebylo nashromážděno dostatečné množství dat pro vykreslení grafu závislosti bulk modulu na parametru K-POINTS, který by měl požadovaný informativní charakter. Avšak pro nastavení parametrů K-POINTS = 12, ecutwfc = 30 Ry a ecutrho = 300 Ry byla získána hodnota pro bulk modulus přibližně 65.8 GPa. Tato hodnota se dobře shoduje s faktem, že je cín měkkým kujným kovem, a tedy bulk modulus odpovídající kovovému Sn by měl být relativně nízký.

Tabulka 2.5: Tabulka meziatomových vzdáleností v systému Sn

typ vazby	vzdálenost[a.u.]
Sn-Sn(a)	6.09
Sn-Sn(b)	5.81

V tabulce 2.5 jsou uvedeny meziatomové vzdálenosti pro systém Sn, tj. meziatomové vzdálenosti cín-cín. Označení (a) a (b) v tabulce odpovídá totožnému označení na obr. (2.17).

Analogicky k systému CeO_2 byla i pro kovový cín vypočtena pásová struktura a hustota stavů (DOS). Toto bylo vypočteno pro nastavení parametrů určených



Obrázek 2.10: Závislost bulk modulu B na parametru ecutwfc pro fixní hodnotu parametru K-POINTS = 12

na základě analýzy konvergence uvedené výše. Pásová struktura je zobrazena na obr. (2.21), přičemž byla zvolena lomená čára ΓMXPNZΓ v 1. Brillouinově zóně, podél níž byla tato pásová struktura vykreslena. Celkový DOS spolu s projekcemi na jednotlivé atomy (tedy pDOS) je vynesen na grafu (2.22), kde nulová hodnota odpovídá Fermiho mezi, která pro zkumaný systém odpovídá hodnotě $E_F = 10.15\,\mathrm{eV}$.

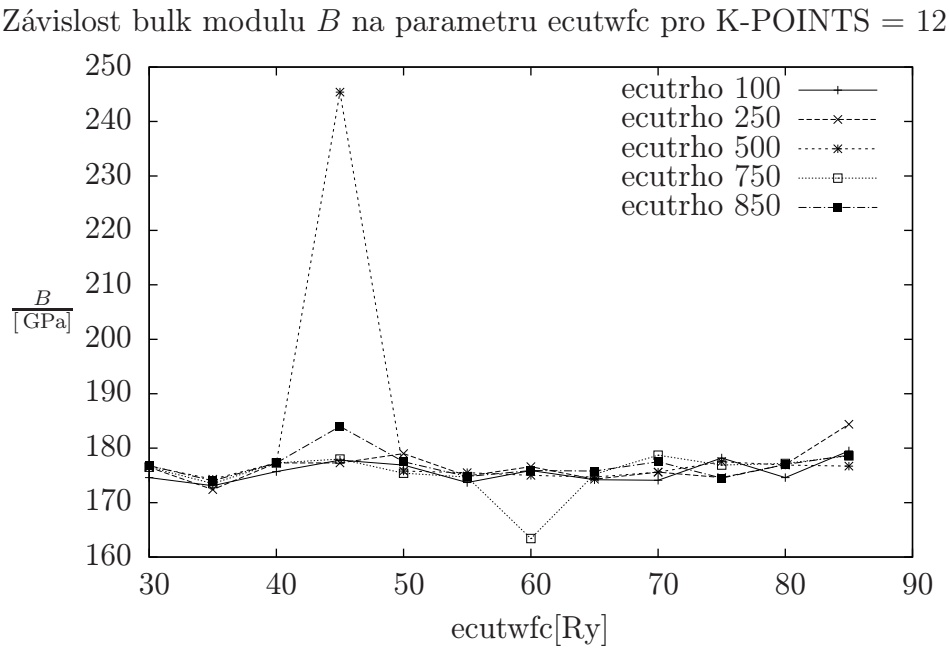
Určené relativní náboje atomů, na něž byla prováděna projekce hustoty stavů a jejich rozložení je zaznamenáno v tabulce (2.6). Tyto relativní náboje budou analyzovány dále ve vlastní podkapitole.

Tabulka 2.6: Tabulka relativních nábojů pro systém kovového Sn

atom	celkem	s	p	d	f
Sn	13.98	1.60	2.38	10.00	0.00

2.3 Analýza systému SnO_2

Oxid číničitý SnO_2 je – jak již bylo zmíněno výše – jedním ze dvou oxidů cínu, přičemž se v této sloučenině vyskytuje cín v mocnině 4+. V přírodě se vyskytuje jako minerál nazývající se kasiterit (česky též cínovec), což je hlavním zdrojem pro zisk kovového cínu a jedná se o nejdůležitější syrový materiál užívaný v chemii. Jedná se o bílou práškovitou, amfoterní, diamagnetickou látku nerozpustnou ve vodě.



Obrázek 2.11: Závislost bulk modulu B na parametru ecutwfc pro fixní hodnotu parametru K-POINTS = 12 – detail pro hodnoty ecutwfc $\geq 30\,\mathrm{Ry}$

Systém SnO_2 krystalizuje v tetragonální soustavě odpovídající struktuře rutilu, čemuž odpovídá prostorová grupa $P4_2/mnm$. Struktura systému SnO_2 je zobrazena na obr. (2.23).

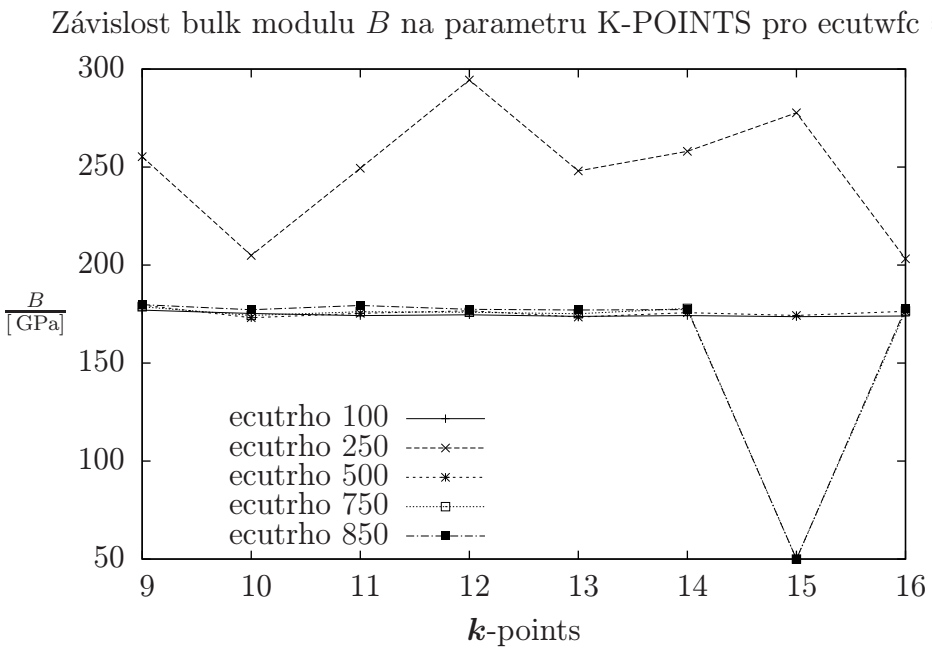
Pro tento systém nebyly provedeny konvergenční testy řídících parametrů tak, jako u systémů předešlých, jelikož nastavení těchto parametrů je již určeno z konvergencí pro systémy CeO_2 a Sn. Dále tedy vycházíme z již dříve určených parametrů – tedy $E^{cut}_{wfc} = 30\,\mathrm{Ry}$, $E^{cut}_{rho} = 300\,\mathrm{Ry}$ a pro nastavení mřížkování pomocí $\boldsymbol{k}$-bodů bylo zvoleno $(12 \times 12 \times 24)$, kde byl dvojnásobný počet $\boldsymbol{k}$-bodů ve směru z stanoven z důvodů geometrie systému a z vlastností reciprokého prostoru[3]. Byla však studována závislost změny celkové energie na velikosti objemu základní buňky, kde byla data proložena Birch-Murnaghanovou stavovou rovnicí pro pevné látky, čímž byl získán minimální rovnovážný mřížkový parametr spolu s odpovídajícím bulk modulem pro dané nastavení parametrů K-POINTS, ecutwfc a ecutrho. Tato závislost spolu s fitovací funkcí je zobrazena na grafu (2.24).

Pro výše uvedené nastavení řídících parametrů získáváme pro rovnovážný mřížkový parametr hodnotu 4.83 Å, což je v dobré shodě s hodnotami 4.7178 Å a 4.73 Å uváděnými v [29]. Pro bulk modulus potom získáváme hodnotu přibližně 235 GPa, což je v dobré shodě s hodnotou 232 GPa uvedenou v [29].

2.3.1 Vlastnosti systému SnO_2

V tabulce 2.7 jsou uvedeny meziatomové vzdálenosti pro systém SnO_2 – meziatomové vzdálenosti cín-cín, cín-kyslík, kyslík-kyslík. Označení (a) a (b) v tabulce odpovídá totožnému označení na obr. (2.23).

[3]Tímto je zde myšleno, že pro zachování konstantní hustoty pokrytí Brillouinovy zóny je nutné zvýšit (v tomto případě zdvojnásobit) počet $\boldsymbol{k}$-bodů ve směru osy z, kde je z geometrie



Obrázek 2.12: Závislost bulk modulu B na parametru K-POINTS pro fixní hodnotu parametru ecutwfc = 30 Ry

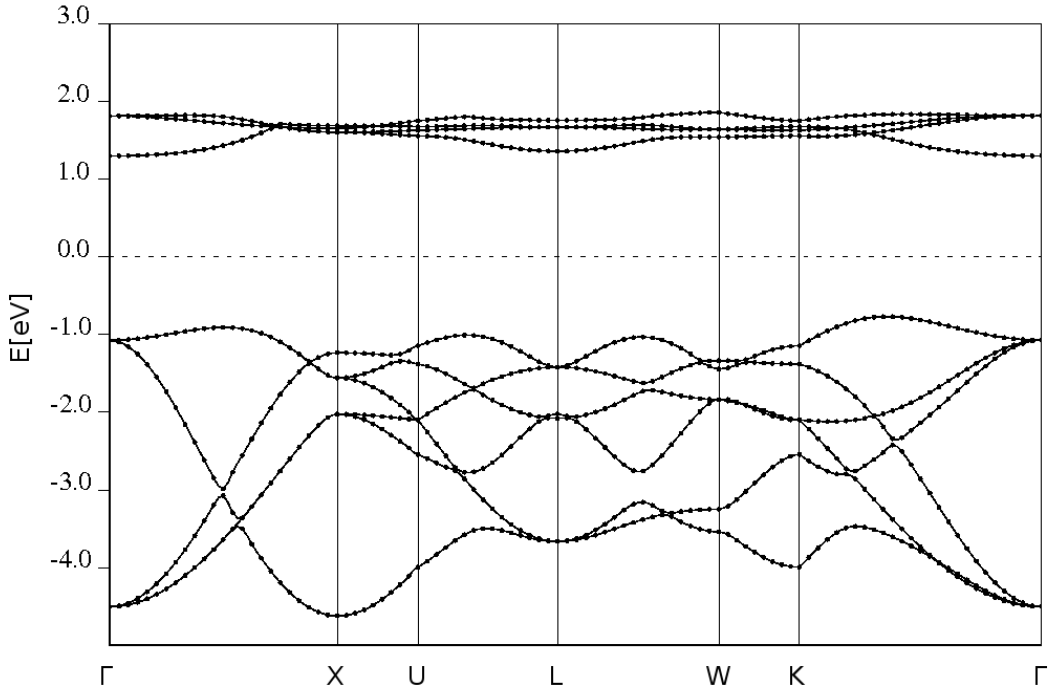
Tabulka 2.7: Tabulka meziatomových vzdáleností v systému SnO_2

typ vazby	vzdálenost[a.u.]
Sn-Sn(a)	6.13
Sn-Sn(b)	7.14
Sn-O	3.96
O-O	4.98

Analogicky k předešlým systémům byla vypočtena i pro systém SnO_2 pásová struktura pro nastavení parametrů uvedených výše a je zobrazena na obr. (2.25). Stejně tak byl proveden neselfkonzistentní výpočet se zdvojnásobeným počtem $\boldsymbol{k}$-bodů vůči selfkonzistentnímu výpočtu pro zisk DOS. Celkový DOS spolu s projekcemi na jednotlivé atomy (tedy pDOS) je vynesen na grafu (2.26), kde nulová hodnota odpovídá Fermiho mezi, která pro zkumaný systém odpovídá hodnotě $E_F = 9.08\,\mathrm{eV}$. Pokud porovnáme takto získaný DOS s DOS získaným pro systém kovového Sn, zjistíme, že se liší zejména v chování v okolí Fermiho meze – pro kovový Sn hustota stavů protínala samotnou mez, a nebyl tedy přítomen žádný gap, pro systém SnO_2 je však jasně patrný gap oddělující stavy pod Fermiho mezí od stavů nad Fermiho mezí. Dalším rozdílem potom je, že peak odpovídající neobsazeným p-orbitalům je dobře lokalizovaný nad Fermiho mezí a je relativně úzký (což se o p-orbitalech kovového Sn nedá říci).

Určené relativní náboje atomů, na něž byla prováděna projekce hustoty stavů a jejich rozložení je zaznamenáno v tabulce (2.8). Jejich porovnání s relativními

systém kratší než v ostatních směrech (přesněji řečeno přibližně poloviční vůči zbylým směrům).



Obrázek 2.13: Pásová struktura systému CeO_2 podél lomené čáry ΓXULWKΓ v 1. Brillouinově zóně – nula zde odpovídá Fermiho mezi

náboji získanými pro systém Sn bude uvedeno dále v odpovídající podkapitole.

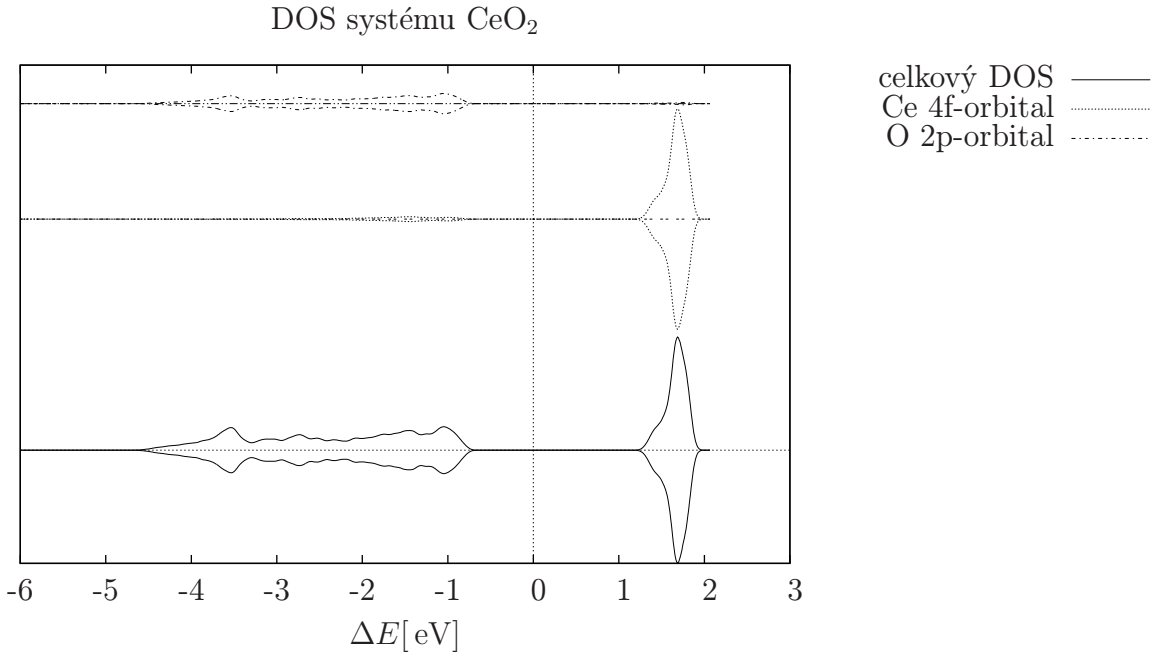
Tabulka 2.8: Tabulka relativních nábojů pro systém SnO_2

atom	celkem	s	p	d	f
Sn	12.31	0.86	1.45	9.99	0.00
O	6.79	1.74	5.05	0.00	0.00

2.4 Porovnání relativních nábojů, důležité poznatky z DOS

Ze získaných relativních nábojů lze provést předběžné porovnání analyzovaných systémů – dojde k porovnání systémů CeO_2 (tab. 2.2) s Ce_2O_3 (tab. 2.4) a Sn (tab. 2.6) s SnO_2 (tab. 2.8).

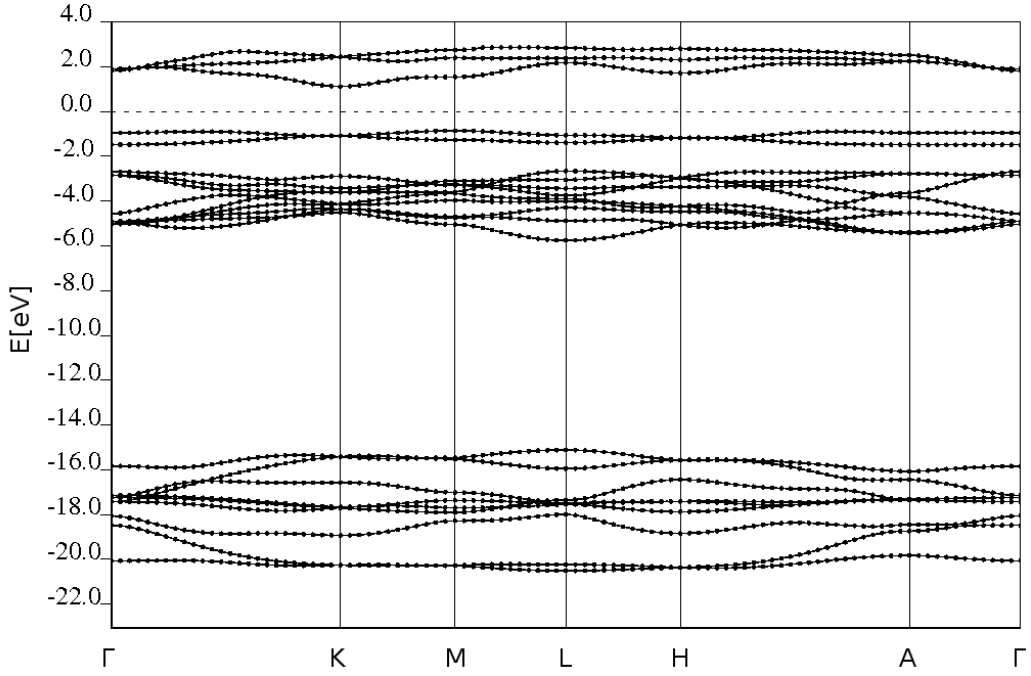
Pro systém CeO_2 získáváme pro f-orbital náboj, který je symetricky rozdělen mezi spiny nahoru a dolů. Dle DOS je peak f-orbitalu lokalizovaný nad Fermiho mezí, tyto orbitaly jsou tedy zcela neobsazené, nejedná se tak o redukovaný cer. Naproti tomu pro systém Ce_2O_3 máme f-orbital lokalizovaný pod Fermiho mezí a v něm vyskytující se elektron je lokalizován právě pro jeden spin (nahoru, či dolů). Toto značí, že se jedná o redukovaný atom ceru (ten je význačný právě tím, že se v f-orbitalu vyskytuje lokalizovaný elektron). Porovnáním celkových relativních



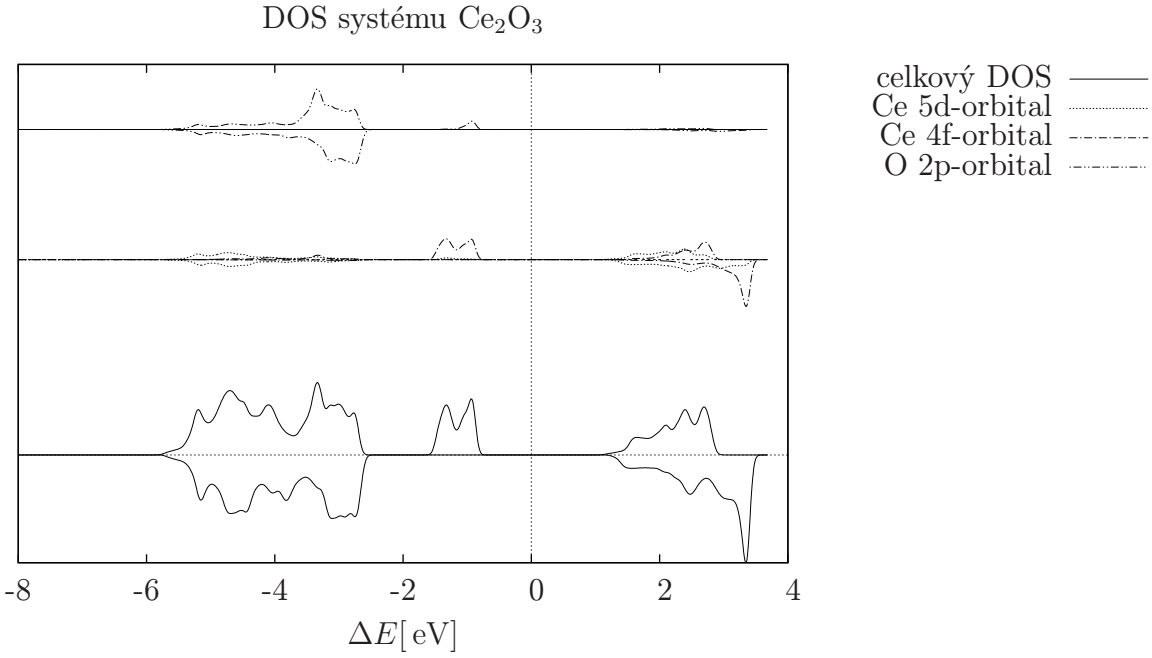
Obrázek 2.14: Hustota stavů pro systém CeO_2 pro spiny nahoru a dolů (spiny nahoru jsou vždy nad osovou čarou) – dole je celkový DOS; uprostřed je pDOS atomů ceru, kde je jasně patrný dobře lokalizovaný peak odpovídající neobsazeným f-orbitalům nad Fermiho mezí; nahoře je pDOS atomů kyslíku, kde je patrné obsazení p-orbitalů pod Fermiho mezí

nábojů je patrné, že atomy ceru systému CeO_2 budou mít vyšší mocnost (jelikož obsahují méně elektronů) než atomy ceru ze systému Ce_2O_3, což se dobře shoduje s praxí, kde je mocnost ceru v CeO_2 4+, ovšem v Ce_2O_3 je pouze 3+.

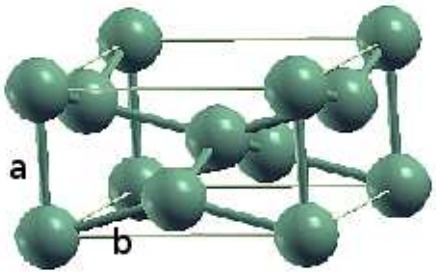
Z porovnání systému SnO_2 s kovovým Sn je patrné, že cín vystupující v oxidu číničitém bude mít kladný náboj (jelikož celkový relativní náboj v tab. 2.8 nabývá menší hodnoty než pro systém Sn v tab. 2.6), avšak neznáme přesnou velikost tohoto kladného náboje. Z praxe víme, že velikost tohoto náboje je 4+, ovšem z naší analýzy toto přímo určit nelze. Také je patrné, že kovový cín má obsazenější s- a p-orbitaly než SnO_2, obsazení d-orbitalů u obou systému je téměř totožné. Z tohoto důvodu lze předpokládat, že tyto relativní náboje (resp. jejich relativní změny) mohou mít fyzikální význam, jelikož z naší analýzy plyne, že Sn^0 má obsaženější stavy než Sn^{4+}, což se zcela shoduje s výsledky známými z chemie, resp. s výsledky získanými porovnáním příslušných elektronových konfigurací, kdy máme pro Sn^0 obsazení valenčního pásu $5s^2 4d^{10} 5p^2$ a pro Sn^{4+} máme $5s^0 4d^{10} 5p^0$. DOS pro systém Sn vykazuje kovové chování – postrádáme jakýkoliv gap (jinak řečeno jakoukoliv mezeru) v přímém okolí Fermiho meze, samotný peak odpovídající p-orbitalům tuto mez protíná a je navíc značně široký. Pro systém SnO_2 však již gap přítomen je – jsou jasně oddělné p-orbitaly umístěné pod a nad Fermiho mezí (a tedy vykazuje něco, co by se mohlo nazývat oxidickým chováním). Lze tedy očekávat, že při ionizaci atomů cínu směrem ke kladným nábojům bude Fermiho mez striktně oddělovat obsazené orbitaly od neobsazených.



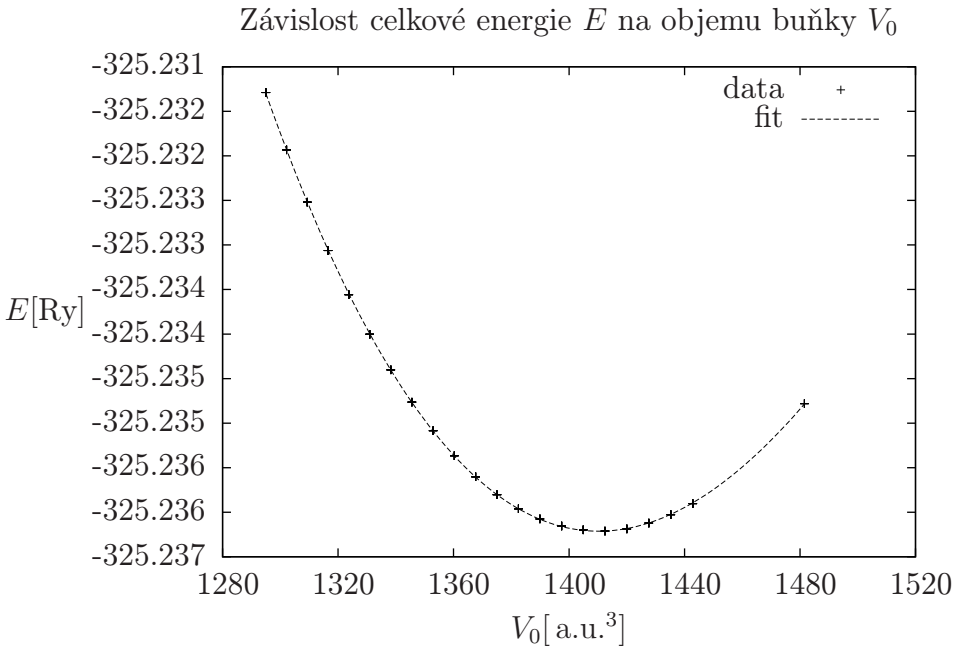
Obrázek 2.15: Pásová struktura systému Ce_2O_3 podél lomené čáry ΓKMLHAΓ v 1. Brillouinově zóně – nula zde odpovídá Fermiho mezi



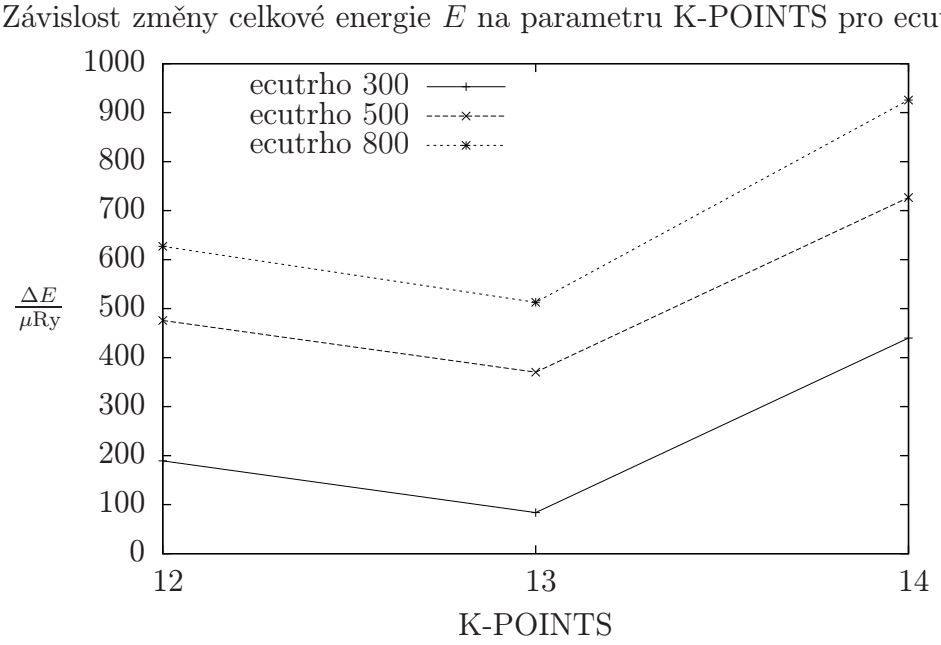
Obrázek 2.16: Hustota stavů pro systém Ce_2O_3 pro spiny nahoru a dolů (spiny nahoru jsou vždy nad osovou čarou) – dole je celkový DOS; uprostřed je pDOS atomů ceru, kde je zřetelný peak odpovídající obsazeným f-orbitalům pod Fermiho mezí, zbytek f-orbitalů nad Fermiho mezí je neobsazený (toto je rozdílné od systému CeO_2, kde byly všechny f-orbitaly neobsazené, a značí to, že zde vyskytující se atomy ceru jsou redukované), patrný je i peak d-orbitalů nad i pod Fermiho mezí; nahoře je pDOS atomů kyslíku, kde je patrné obsazení p-orbitalů těsně pod Fermiho mezí



Obrázek 2.17: Struktura buňky krystalu Sn – tetragonální soustava, prostorová grupa $I4_1/amd$

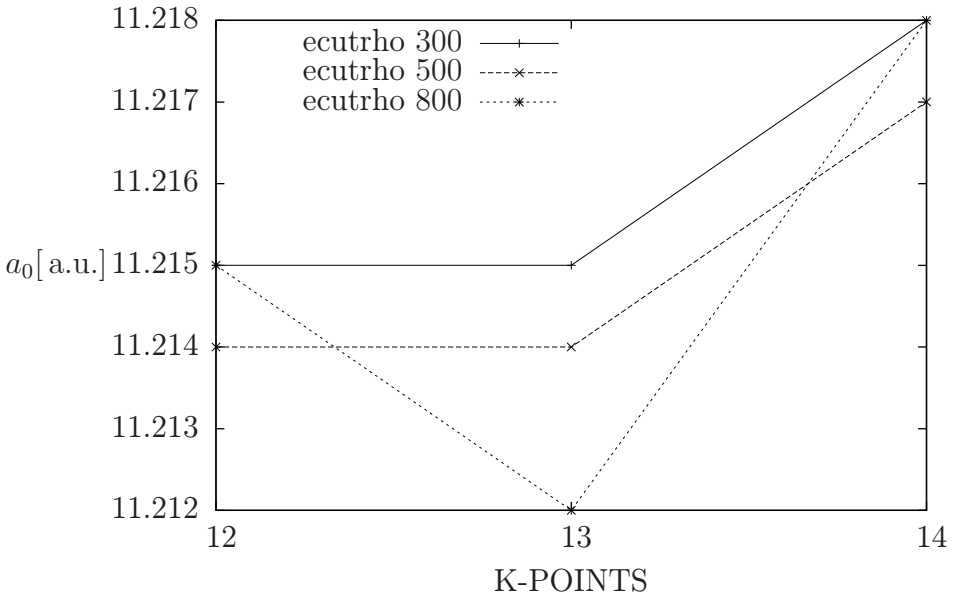


Obrázek 2.18: Závislost celkové energie systému E na objemu základní buňky V_0 spolu s fitovací křivkou odpovídající Birch-Murnaghanově stavové rovnici pro pevné látky pro fixní nastavení parametrů K-POINTS = 12, ecutwfc = 30 Ry a ecutrho = 300 Ry – pro systém Sn

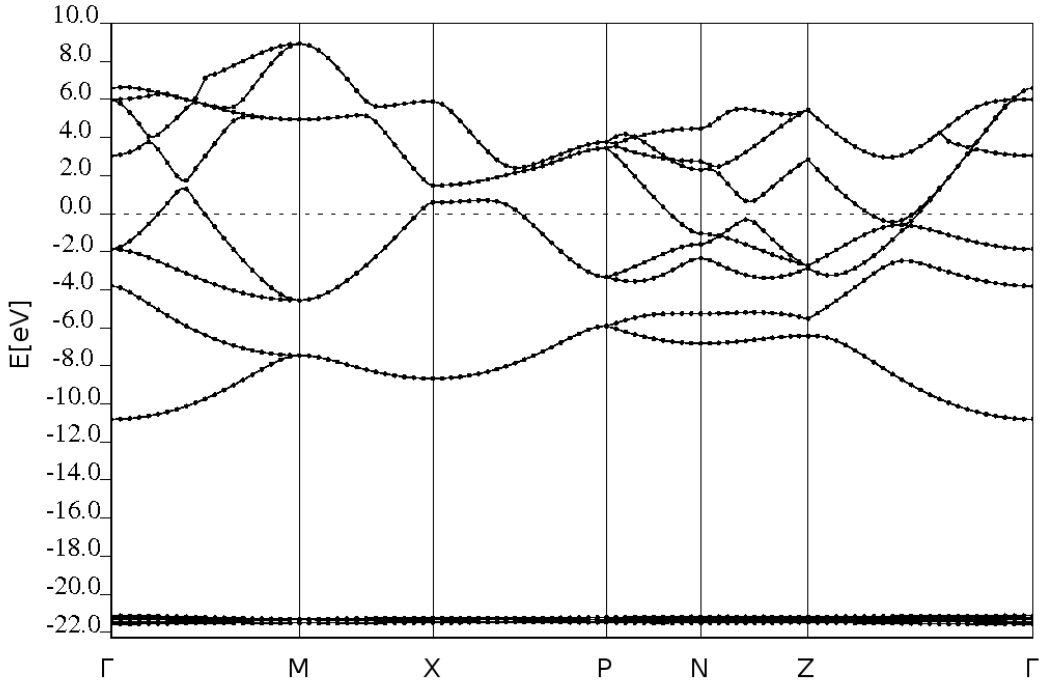


Obrázek 2.19: Závislost změny celkové energie ΔE na parametru K-POINTS pro fixní nastavení parametru ecutwfc = 30 Ry – nule odpovídá hodnota energie $E_0 = 325.2364$ Ry, což je hodnota odpovídající energii pro nejlepší nastavení parametrů

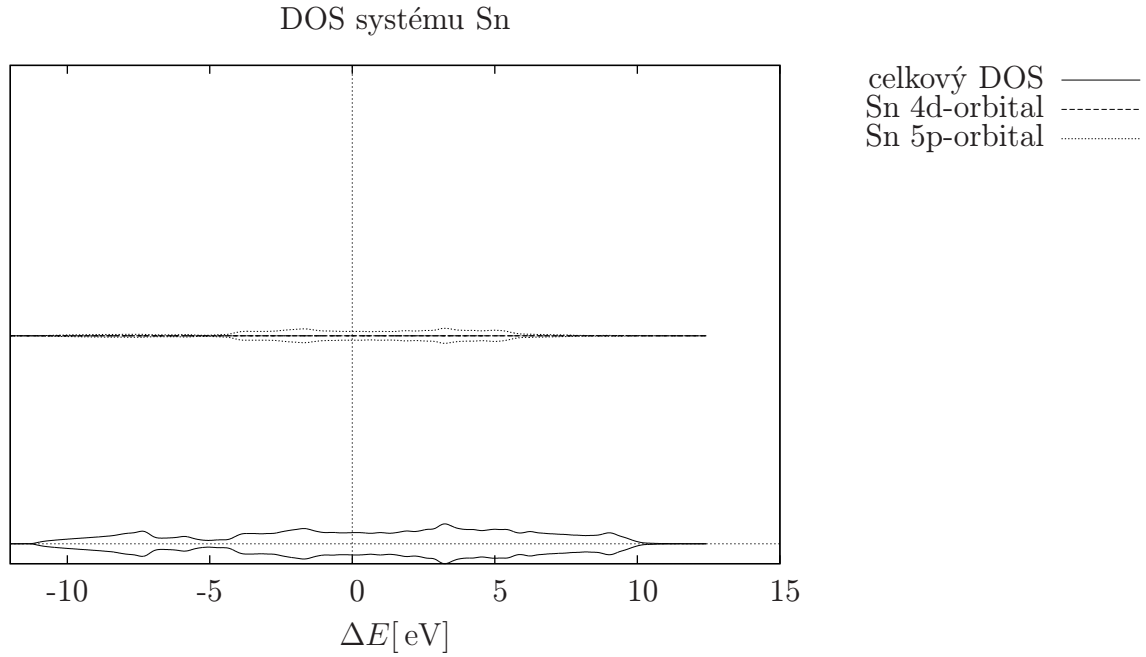
Závislost mřížkového parametru a_0 na parametru K-POINTS pro ecutwfc = 30



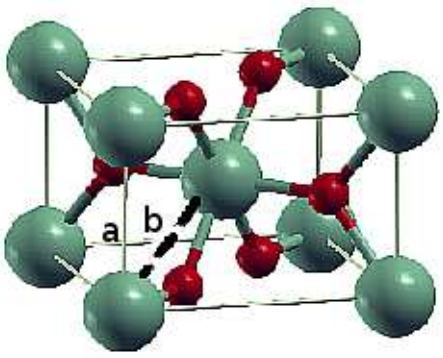
Obrázek 2.20: Závislost rovnovážného mřížkového parametru a_0 na parametru K-POINTS pro fixní nastavení parametru ecutwfc = 30 Ry – jednotka a.u. zde značí atomové jednotky (angl. atomic units) odpovídající Bohrově poloměru



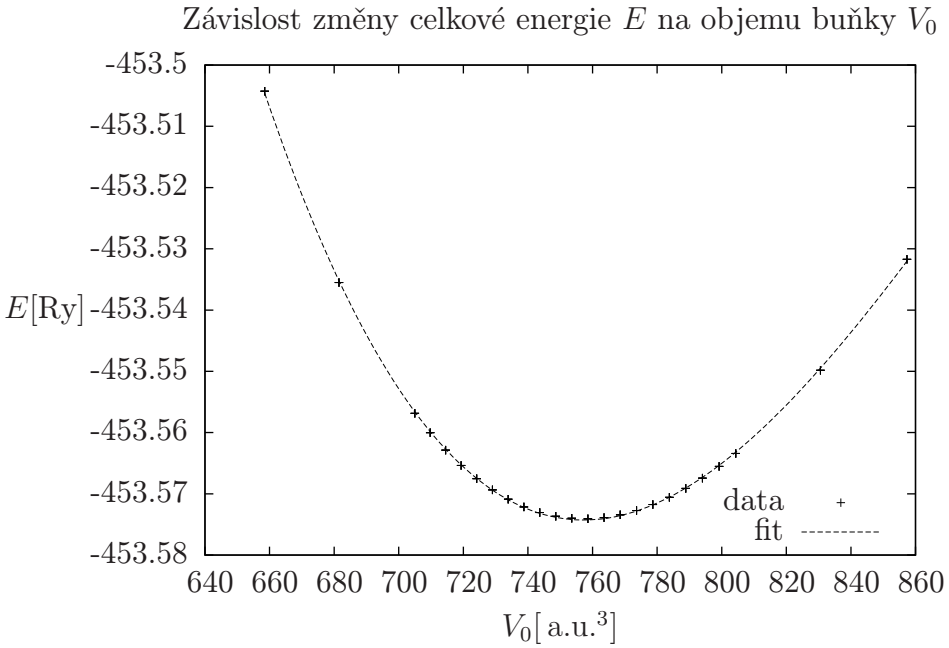
Obrázek 2.21: Pásová struktura systému Sn podél lomené čáry ΓMXPNZΓ v 1. Brillouinově zóně – nula zde odpovídá Fermiho mezi



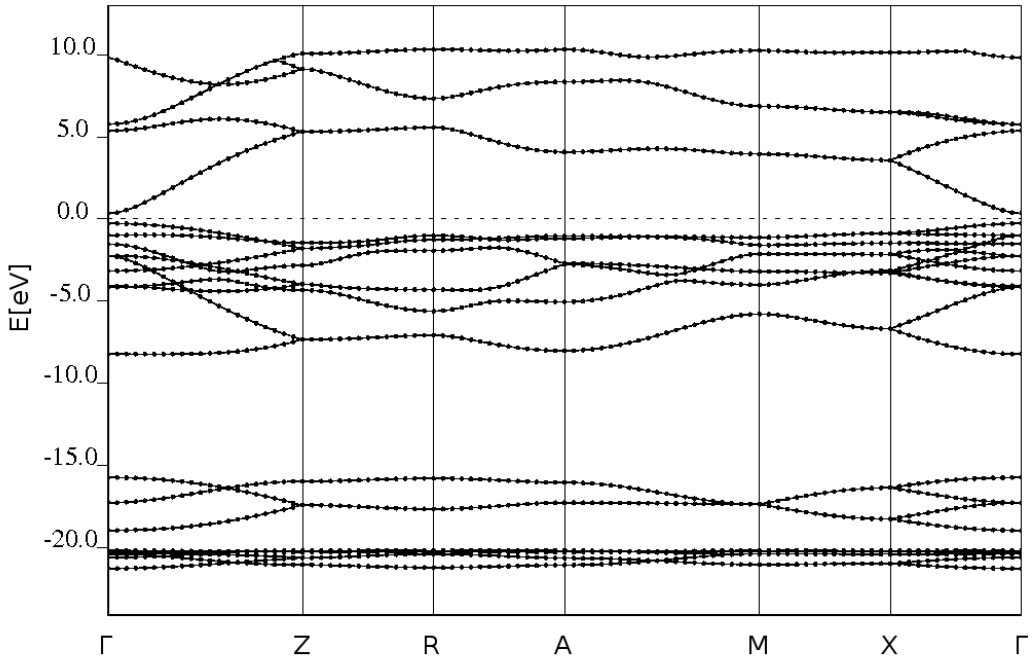
Obrázek 2.22: Hustota stavů pro systém Sn pro spiny nahoru a dolů (spiny nahoru jsou vždy nad osovou čarou) – dole je celkový DOS; nahoře je pDOS atomů cínu, kde jsou zřetelné p-orbitaly v přímém okolí Fermiho meze, kdy je část jak pod, tak nad touto mezí a Fermiho mez tyto orbitaly dokonce protínají, chybí tedy jakýkoliv gap (jakákoliv mezera) – toto odpovídá chování kovů, což je pro kovový cín očekávatelné



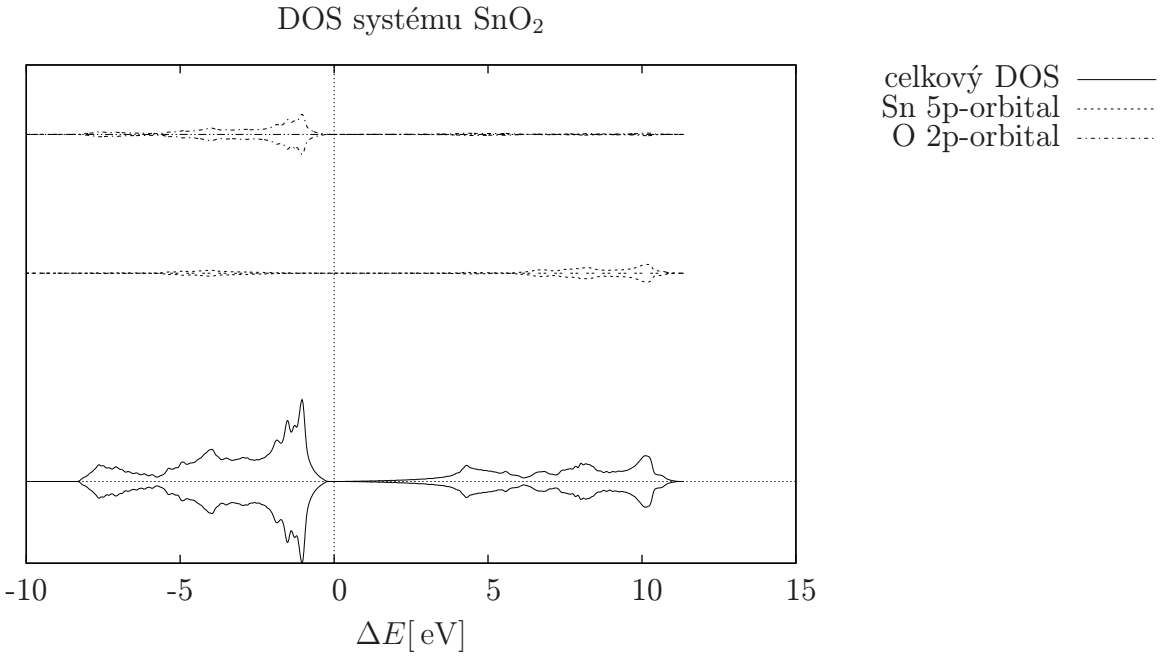
Obrázek 2.23: Struktura buňky krystalu SnO_2 totožná se strukturou rutilu, odpovídající prostorová grupa je $P4_2/mnm$ – zelené atomy odpovídají atomům cínu, červené atomům kyslíku



Obrázek 2.24: Závislost celkové energie systému E na objemu buňky V_0 spolu s fitovací křivkou odpovídající Birch-Murnaghanově stavové rovnici pro pevné látky pro fixní nastavení parametrů K-POINTS = 12, ecutwfc = 30 Ry a ecutrho = 300 Ry – pro systém SnO_2



Obrázek 2.25: Pásová struktura systému SnO_2 podél lomené čáry ΓZRAMXΓ v 1. Brillouinově zóně – nula zde odpovídá Fermiho mezi



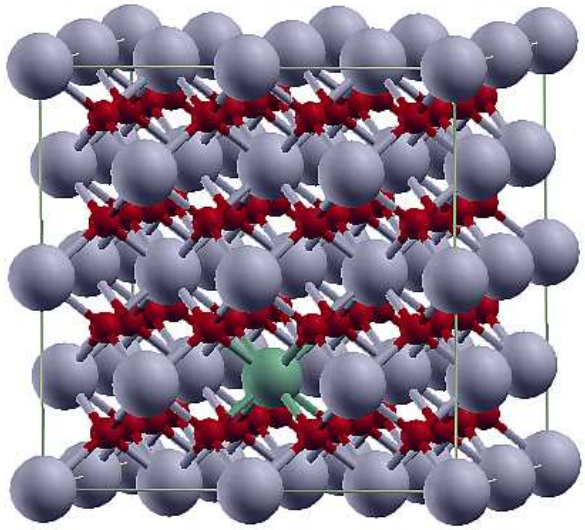
Obrázek 2.26: Hustota stavů pro systém SnO_2 pro spiny nahoru a dolů (spiny nahoru jsou vždy nad osovou čarou) – dole je celkový DOS; uprostřed je pDOS atomů cínu, kde je zřetelný peak neobsazených p-orbitalů nad Fermiho mezí; nahoře je pDOS atomů kyslíku, kde je patrné obsazení p-orbitalů pod Fermiho mezí

3. Simulace systému Sn/CeO_2

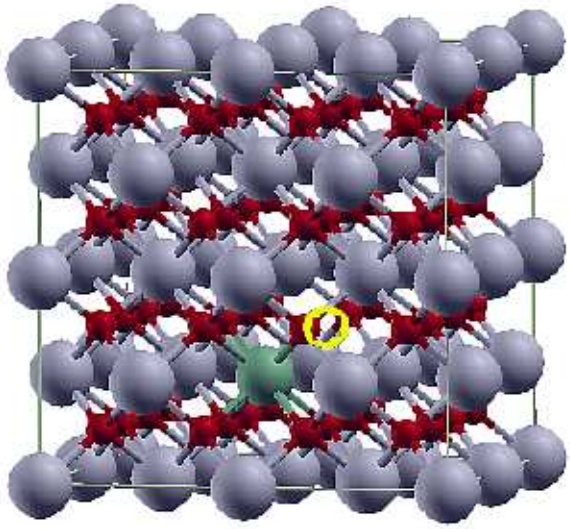
V této kapitole se budeme blíže zabývat samotnou simulací celého systému Sn/CeO_2, zběžně bude popsán její průběh a zejména bude proveden rozbor z ní získaných výsledků. Bude popsána užitá superbuňka, na níž simulace probíhala, a bude proveden rozbor vlastních výsledků zkoumaného systému Sn/CeO_2 – tj. bude zde proveden zejména rozbor příslušné hustoty stavů. Nakonec bude provedena diskuse a zhodnocení získaných výsledků.

3.1 Popis užité superbuňky

Samotná simulace zkoumaného systému, tedy zkoumání substitučního defektu Sn v buňce CeO_2, probíhala na kubické $(2 \times 2 \times 2)$ superbuňce systému CeO_2, do níž byl umístěn substituční defekt. Navíc byly uvažovány dva možné modely této superbuňky, kdy byl v jednom případě odebrán atom kyslíku za vzniku kyslíkové vakance a v druhém případě byl tento systém ponechán nezměněný. Tyto struktury jsou uvedeny na obr. (3.1) – $(2\times2\times2)$ superbuňka se substitučním defektem Sn a bez kyslíkové vakance Sn/CeO_2 – a (3.2) – $(2\times2\times2)$ superbuňka se substitučním defektem Sn a s kyslíkovou vakancí Sn/CeO_{2-x}. Tyto systémy byly vytvořeny analogicky ke strukturám systému Ni/CeO_2 zkoumaným v [7]. Dle tohoto postupu byl vybrán jeden atom ceru v superbuňce $(2 \times 2 \times 2)$, jenž byl nahrazen atomem cínu (a tak došlo k vytvoření defektu). Kyslíková vakance potom byla vytvořena na místě jednoho z nejbližších sousedů (angl. **N***earest* **N***eighbour*, dále jen NN) substitučního defektu Sn.



Obrázek 3.1: $(2\times2\times2)$ superbuňka systému Sn/CeO_2 – šedivé atomy odpovídají atomům ceru, červené atomům kyslíku a zelený atom odpovídá cínovému defektu



Obrázek 3.2: (2×2×2) superbuňka systému Sn/CeO_{2-x} – šedivé atomy odpovídají atomům ceru, červené atomům kyslíku a zelený atom odpovídá cínovému defektu, ve vyznačené oblasti (žlutý kroužek) je kyslíková vakance (v porovnání s obr. (3.1) zde chybí atom kyslíku)

3.2 Popis postupu simulace v krátkosti

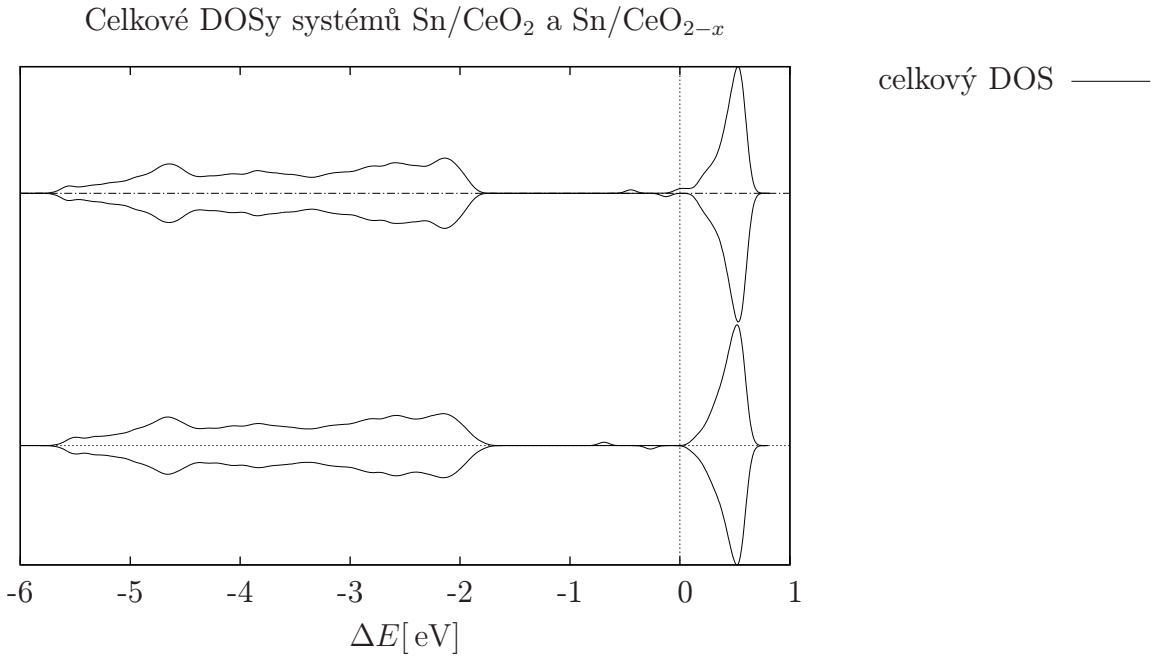
Výše popsané systémy – tedy $(2 \times 2 \times 2)$ superbuňky Sn/CeO_2 s kyslíkovou vakancí či bez ní – byly relaxovány při následujícím nastavení řídících parametrů (tyto byly vybrány na základě konvergenčních testů v předešlé kapitole): hustota $\boldsymbol{k}$-bodů v integrační mříži $(3 \times 3 \times 3)$[1], $E^{cut}_{wfc} = 30\,\mathrm{Ry}$ a $E^{cut}_{rho} = 300\,\mathrm{Ry}$. Relaxace probíhá v cyklech na sebe navazujících selfkonzistentních výpočtů, kdy se po proběhnutí jednotlivých cyklů vypočítají síly působící na atomy (ty vycházejí z rozložení jednotlivých atomů a z pole, které je tímto rozložením indukované) – tzv. *Hellman-Feynmanovy* síly. Na základě takto vypočtených relaxačních sil dojde k pozměnění původních (rozuměno před započetím daného relaxačního cyklu) pozic atomů do zrelaxovaných pozic, přičemž se systém postupně vyvíjí tak, aby atomy obsadily energeticky optimální pozice. Tento proces je umožněn optimalizací všech vnitřních parametrů a probíhá do doby, než působící síly na každý atom nejsou menší než nějaký práh. V našem případě odpovídá tento práh hodnotě $0.074\frac{\mathrm{Ry}}{\mathrm{a.u.}}$, což ovšem není zcela zrelaxovaný systém (atomy tedy ještě nedosáhly optimálních stabilních poloh). Nadále tedy budou analyzovány předběžné výsledky probíhajícího výpočtu (a to z důvodu veliké časové a výpočetní náročnosti těchto výpočtů i při použití řidší mříže $\boldsymbol{k}$-bodů $(3 \times 3 \times 3)$). Následně

[1]Správně bychom měli vybírat hustotu mříže $(6 \times 6 \times 6)$, což vychází z výběru parametru K-POINTS o hodnotě 12 z konvergenčních testů. Poloviční velikost se pro zde zvolené superbuňky bere z toho důvodu, že dříve určená hodnota z konvergenčních testů byla určena pro buňky $(1 \times 1 \times 1)$, a tedy z vlastností reciprokého prostoru při zvětšení buňky musíme pro zisk totožné hustoty pokrytí snížit počet uvažovaných $\boldsymbol{k}$-bodů. Výběr hustoty $(3 \times 3 \times 3)$ byl proveden z výpočetních důvodů, jelikož pro nižší hustotu $\boldsymbol{k}$-bodů trvá výpočet kratší časový interval. Tímto ovšem získáme pouze hrubě spočítanou elektronovou strukturu. Proto musí být po doběhnutí tohoto výpočtu proveden výpočet pro hustotu mříže $(6 \times 6 \times 6)$ pro upřesnění takto získaných výsledků.

byl proveden neselfkonzistentní výpočet pro dvojnásobný počet $\boldsymbol{k}$-bodů v mříži, tedy hustotu sítě ($6\times6\times6$). Na základě této série výpočtů byly získány příslušející pásové struktury a DOS.

3.3 Analýza systému Sn/CeO_2

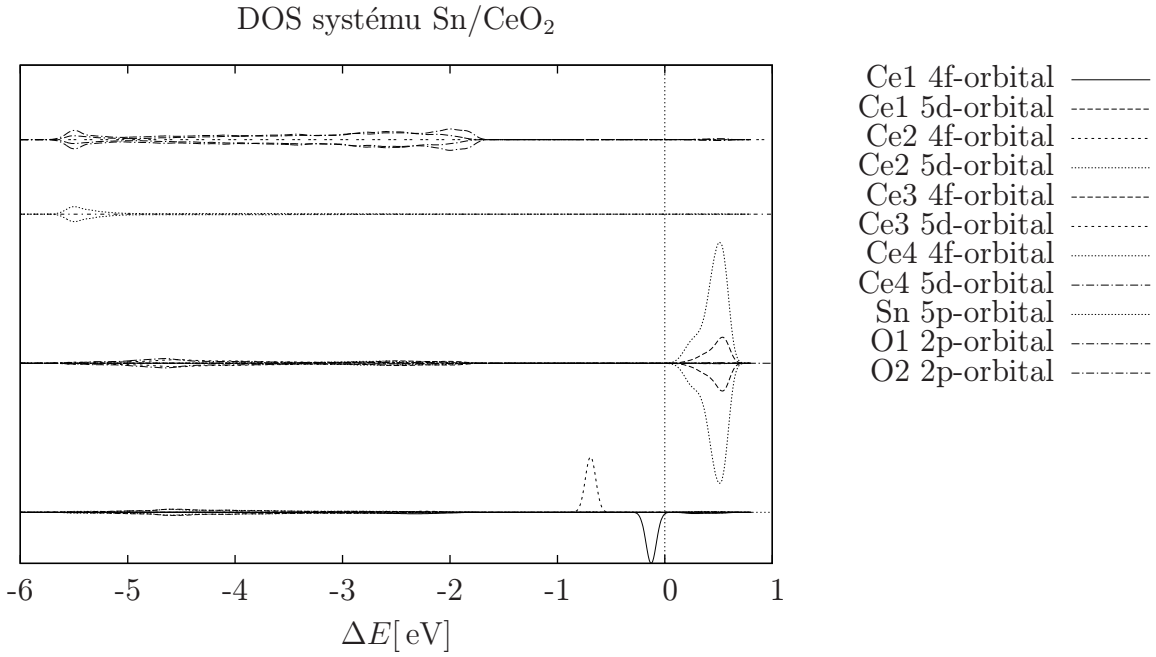
Na základě výše popsané série výpočtů byly získány DOS spolu s projekcemi na jednotlivé atomy (pDOS) dvojice v této práci zkoumaných systémů. Jednotlivé pDOS budou blíže analyzovány dále (v příslušných podkapitolách), celkové DOS obou systémů jsou uvedeny v grafu (3.3) (a to z důvodu příliš ostrých peaků celkových hustot, tedy kvůli rozlišení a přehlednosti) – dole je zobrazen celkový DOS pro systém Sn/CeO_2, nahoře potom celkový DOS systému Sn/CeO_{2-x}. Z tohoto grafu lze předběžně říci, že samotná vakance takřka neovlivňuje průběh hustoty stavů, ovšem systém Sn/CeO_{2-x} má peaky DOS posunuté k vyšším energiím. Celkové DOS jsou takřka totožné, liší se však průběhem přímo u Fermiho meze, touto odlišností se budeme zabývat dále.



Obrázek 3.3: Celkové DOS systémů Sn/CeO_2 a Sn/CeO_{2-x} zobrazeny nad sebou pro lepší porovnávání

3.3.1 Vlastnosti systému Sn/CeO_2

Celkový DOS je uveden dole v grafu (3.3), získané projekce jsou poté vykresleny v grafu (3.4), kde jsou rozlišeny celkově 4 druhy atomů (avšak pouze 3 různé prvky) – bráno odspodu redukované atomy ceru, neredukované atomy ceru, atom cínu a atomy kyslíku. Redukované cerové atomy vykazují obsazené f-orbitaly narozdíl od atomů neredukovaných (což odpovídá popisu chování redukovaných cerových atomů uvedené v předešlé kapitole).



Obrázek 3.4: Projekce hustot stavů na jednotlivé atomy (bráno odspoda) – redukované cerové atomy (označení Ce1 a Ce2), pro něž jsou jasně patrné peaky odpovídající f-orbitalům těsně pod Fermiho mezí, sotva zřetelné jsou d-orbitaly dále pod Fermiho mezí (oba typy těchto orbitalů jsou obsazené); neredukované cerové atomy (označení Ce3 a Ce4), pro něž jsou jasně patrné peaky neobsazených f-orbitalů nad Fermiho mezí, obsazené d-orbitaly pod Fermiho mezí jsou opět sotva zřetelné; atom cínu, pro který je patrný peak pod Fermiho mezí odpovídající p-orbitalům; atomy kyslíku (označení O1 a O2), pro něž jsou pod Fermiho mezí patrné obsazené p-orbitaly

Relativní náboje atomů, na něž byla prováděna projekce hustoty stavů a jejich rozložení je zaznamenáno v tabulce 3.1. Pod označením s, p, d a f se opět skrývají orbitaly totožného označení. Značení r_1, r_2 značí první a druhý redukovaný atom, n_* potom analogicky značí neredukované atomy. Označení (l+) značí lokalizaci elektronu v daném orbitalu pro spin nahoru, (l-) lokalizaci pro spin dolů. Rozbor této tabulky bude proveden dále v diskusi.

Byly zkoumány geometricky významné meziatomové vzdálenosti zkoumaného systému – tedy vzdálenost cer-cín, cer-kyslík a cín-kyslík. Geometrická významnost těchto vzdáleností plyne z jejich možného porovnání s meziatomovými vzdálenostmi získanými pro systémy SnO_2 a CeO_2 (či Ce_2O_3). Získané hodnoty před započetím relaxace jsou uvedeny v tabulce 3.2, hodnoty po dosažení výše uvedeného stavu relaxace jsou potom uvedeny v tabulce 3.3 přičemž jsou zaznamenány nejmenší vzdálenosti daného typu vazby a pro typ vazby Ce-O se uvažuje vzdálenost pro atomy ceru v okolí defektu. Porovnání systému před relaxací a po ní bude uvedeno dále.

Tabulka 3.1: Tabulka relativních nábojů systému Sn/CeO_2

atom	celkem	s	p	d	f
$Ce(r_1)$	10.93	2.27	5.96	1.60	1.10(l-)
$Ce(r_2)$	10.97	2.27	5.95	1.63	1.12(l+)
$Ce(n_1)$	10.87	2.29	5.95	1.92	0.71
$Ce(n_2)$	10.88	2.29	5.95	1.92	0.71
Sn	12.41	0.94	1.47	10.00	0.00

Tabulka 3.2: Tabulka nejmenších meziatomových vzdáleností systému Sn/CeO_2 před jeho relaxací

typ vazby	vzdálenost[a.u.]
Ce-Sn	7.23
Ce-O	4.52
Sn-O	4.52

3.3.2 Vlastnosti systému Sn/CeO_{2-x}

Analogicky k systému Sn/CeO_2 byl získán DOS spolu s projekcemi na jednotlivé atomy pro systém Sn/CeO_{2-x}. Celkový DOS je uveden nahoře v grafu (3.3), získané projekce jsou potom uvedeny v grafu (3.5), kde jsou rozlišeny celkově 4 druhy atomů (avšak pouze 3 různé prvky) – bráno odspodu redukované atomy ceru, neredukované atomy ceru, atom cínu a atomy kyslíku. Redukované cerové atomy vykazují obsazené f-orbitaly narozdíl od atomů neredukovaných, přičemž je ovšem nutné zvýraznit, že jeden neredukovaný cerový atom vykazuje částečně zaplněné f-orbitaly (toto podivné chování bude analyzováno dále v diskusi).

Analogicky jako pro systém Sn/CeO_2 byly zjištěny relativní náboje spolu s jejich rozložením, které je zaznamenáno v tabulce 3.4. Označení je totožné jako pro tab. 3.1. Rozbor této tabulky bude proveden dále v diskusi.

Analogicky k systému Sn/CeO_2 byly zkoumány geometricky významné meziatomové vzdálenosti – tedy vzdálenost cer-cín, cer-kyslík a cín-kyslík. Získané hodnoty před započetím relaxace jsou uvedeny v tabulce 3.5, hodnoty po dosažení výše uvedeného stavu relaxace jsou potom uvedeny v tabulce 3.6, přičemž jsou zaznamenány nejmenší vzdálenosti daného typu vazby a pro typ vazby Ce-O se uvažuje vzdálenost pro atomy ceru v okolí defektu. Porovnání systému před relaxací a po ní bude opět uvedeno dále.

3.4 Diskuse výsledků

Na začátku relaxace máme systém s jasně definovanými polohami, kdy máme vzdálenosti všech atomů totožného typu od sebe stejně vzdálené. Poté, co proběhla relaxace celého systému Sn/CeO_2 do výše uvedeného stavu (tj. stavu, kdy jsou Hellman-Feynmanovy síly menší než $0.074\,\frac{\mathrm{Ry}}{\mathrm{a.u.}}$), došlo k redukci dvou cerových atomů, které jsou umístěné blízko substitučnímu Sn defektu. Samotný atom cínu

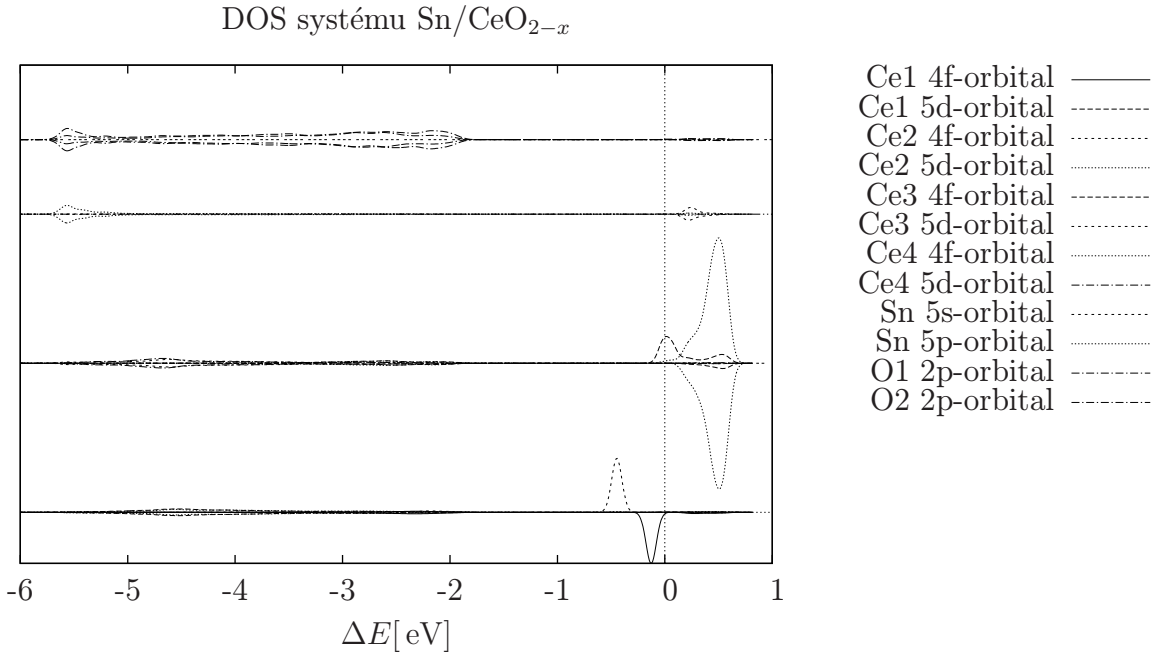
Tabulka 3.3: Tabulka nejmenších meziatomových vzdáleností systému Sn/CeO_2 po dokončení relaxace – označení (r) a (n) odpovídá (popořadě) redukovaným a neredukovaným atomům (zde se to vztahuje k atomům ceru), indexy NN a NNN značí pozice vztažené vůči cínovému defektu

typ vazby	vzdálenost[a.u.]
Ce-Sn	7.01
Ce(n)-O	4.44
Ce(r_{NN})-O	4.61
Ce(r_{NNN})-O	4.63
Sn-O	4.02

Tabulka 3.4: Tabulka relativních nábojů systému Sn/CeO_{2-x}

atom	celkem	s	p	d	f
Ce(r_1)	11.08	2.28	5.95	1.78	1.07(l-)
Ce(r_2)	10.99	2.28	5.95	1.66	1.10(l+)
Ce(n_1)	10.80	2.29	5.96	1.89	0.67
Ce(n_2)	10.87	2.29	5.96	1.92	0.71
Sn	12.45	0.99	1.46	10.00	0.00

se posunul (zrelaxoval do polohy) blíže redukovanému cerovému atomu, který je vůči tomuto defektu v pozici NNN (tj. druhý nejbližší soused – angl. **N***ext* **N***earest* **N***eighbour*), přičemž došlo ke vzdálení od redukovaného cerového atomu na pozici NN vůči defektu. Tomu odpovídají i nejmenší meziatomové vzdálenosti pro vazbu Ce-Sn uvedené v tab. 3.3, kdy došlo k jejich snížení (vůči hodnotě uvedené v tab. 3.2) – hodnoty délky vazby Ce-Sn se pohybují v rozmezí hodnot $7.01 - 7.96$ a.u.. Stejně tak došlo i k přiblížení cínového atomu k atomům kyslíku, které jsou lokalizované blíže zmíněnému NNN atomu redukovaného ceru – hodnoty délky vazby Sn-O se pohybují v rozmezí $4.02 - 4.31$ a.u., pro vazbu Ce(r_{NN})-O je toto rozmezí $4.61 - 4.68$ a.u. a pro vazbu Ce(r_{NNN})-O je toto rozmezí $4.63 - 4.66$ a.u.. Analogické chování atomu cínu je pozorováno též pro systém Sn/CeO_{2-x} – atom Sn se přiblížil víc k redukovanému ceru v poloze NNN vůči tomuto defektu, přičemž došlo ke vzdálení od redukovaného ceru v pozici NN a od kyslíkové vakace. Toto přiblížení je opět viditelné z porovnání vzdáleností Ce-Sn uvedené v tabulce 3.6 vůči hodnotě nerelaxovaného systému v tab. 3.5. Přičemž posun atomu cínu v systému s kyslíkovou vakancí je znatelnější než pro systém bez kyslíkové vakance – hodnoty délky vazby Ce-Sn se pohybují v rozmezí $6.93 - 8.12$ a.u., pro vazbu Sn-O získáváme rozmezí $3.78 - 4.55$ a.u., pro vazbu Ce(r_{NN})-O je toto rozmezí $4.33 - 4.63$ a.u. a pro vazbu Ce(r_{NNN})-O je potom toto rozmezí $4.52 - 4.57$ a.u.. Lze se tedy domnívat, že redukovaný atom v pozici NN Sn defekt odpuzuje směrem k neredukovaným atomům na pozici NN vůči defektu (toto je pravděpodobně způsobeno tím, že poloměr redukovaného cerového atomu je větší než poloměr atomů Ce^{4+}). Tento efekt se jeví jako posílený, jestliže se v systému vyskytuje kyslíková vakance. Tato předpověď se opírá o fakt, že v obou případech došlo



Obrázek 3.5: Projekce hustot stavů na jednotlivé atomy (bráno odspoda) – redukované cerové atomy (označení Ce1 a Ce2), pro něž jsou jasně patrné peaky odpovídající f-orbitalům těsně pod Fermiho mezí, sotva zřetelné jsou d-orbitaly dále pod Fermiho mezí (oba typy těchto orbitalů jsou obsazené); neredukované cerové atomy (označení Ce3 a Ce4), pro něž jsou jasně patrné peaky neobsazených f-orbitalů nad Fermiho mezí a v jejím blízkém okolí (atom Ce3 vykazuje zvláštní chování – hlavní peak f-orbitalů má střed přímo na Fermiho mezi, tedy je částečně obsazený a z větší části neobsazený), obsazené d-orbitaly pod Fermiho mezí jsou opět sotva zřetelné; atom cínu, pro který je patrný peak pod Fermiho mezí odpovídající p-orbitalům a peak nad Fermiho mezí odpovídající neobsazeným s-orbitalům; atomy kyslíku (označení O1 a O2), pro něž jsou pod Fermiho mezí patrné obsazené p-orbitaly

k posunu defektu směrem právě od Ce^{3+} atomu v NN pozici, což je v případě systému Sn/CeO_{2-x} totožné se vzdálením se od kyslíkové vakance. Domněnka posílení tohoto efektu kyslíkovou vakancí by pro své definitivní potvrzení potřebovala provést další sérii výpočtů, kde by byla tato vakance umístěna na protější stranu defektu vůči atomu v NN pozici, jenž by podléhal redukci.

Analýzou pDOS zjistíme, že neredukované atomy cerů se pro oba zkoumané systémy chovají analogicky jako pro systém CeO_2, kde jsou zřetelně lokalizované peaky značící neobsazené f-orbitaly nad Fermiho mezí (toto odpovídá chování neredukovaných atomů ceru). pDOS atomu cínu vykazuje v obou případech chování, které se částečně podobá průběhu hustoty stavů atomů samotného kovového Sn, zároveň však vykazuje větší podobnost se systémem SnO_2. Je tedy pravděpodobné, že díky nedostatečné relaxaci systému není možné přesně určit chování průběhu hustoty stavů, je však možné domnívat se, že dochází k přechodu od pDOS kovového Sn k pDOS atomu cínu systému SnO_2 (což by odpovídalo dále uvedené analýze relativních nábojů, kdy cínový atom předává do systému elektrony, navíc tomuto vysvětlení odpovídá i fakt, že pDOS cínového atomu neprotíná Fermiho

Tabulka 3.5: Tabulka nejmenších meziatomových vzdáleností systému Sn/CeO_{2-x} před jeho relaxací

typ vazby	vzdálenost[a.u.]
Ce-Sn	7.23
Ce-O	4.52
Sn-O	4.52

Tabulka 3.6: Tabulka nejmenších meziatomových vzdáleností systému Sn/CeO_{2-x} po dokončení relaxace – označení (r) a (n) odpovídá (popořadě) redukovaným a neredukovaným atomům (zde se to vztahuje k atomům ceru), indexy NN a NNN značí pozice vztažené vůči cínovému defektu

typ vazby	vzdálenost[a.u.]
Ce-Sn	6.93
Ce(n)-O	4.50
Ce(r_{NN})-O	4.33
Ce(r_{NNN})-O	4.52
Sn-O	3.78

mez, a tedy se již nejedná o kov). Kyslíky vykazují chování totožné se systémem CeO_2.

Porovnáním meziatomových vzdáleností obou systémů před relaxací zjistíme, že odpovídají vzdálenostem v systému CeO_2 (a to pro všechny typy vzdáleností), což není překvapivé, uvážíme-li, že zkoumáme substituční defekt objemového oxidu CeO_2. Po relaxaci systému Sn/CeO_2 získáváme nejbližší shodu meziatomových vzdáleností se systémy Ce_2O_3 pro cerové atomy a SnO_2 pro atom cínu, což naznačuje, že by se tento systém mohl vyvíjet podobně jako jednotlivé zmíněné sub-systémy. Pro systém Sn/CeO_{2-x} získáváme po relaxaci nejbližší shodu meziatomových vzdáleností se systémy CeO_2 pro atomy ceru a opět SnO_2 pro atom cínu.

Jestliže se odvoláme na porovnání relativních nábojů, které bylo provedeno v předešlé kapitole, zjistíme, že cerové atomy označované v tabulkách 3.1 a 3.4 jako redukované skutečně vykazují chování typické pro redukované atomy (toto plyne ze srovnání se systémem Ce_2O_3), kdy přibližně odpovídají celkové relativní náboje. Neredukované atomy naopak vykazují chování totožné s atomy ceru ze systému CeO_2, tedy se jedná skutečně o neredukované atomy (a tedy neobsahují lokalizovaný elektron v f-orbitalu, což se plně shoduje s uvedeným pDOS). Pro atom cínu získáváme z analýzy relativního náboje poznatek, že bude mít kladný náboj (bude se tedy jednat o kationt), jelikož celkový relativní náboj je nižší než pro kovový Sn. Tato analýza nám však neumožňuje říci, jaký náboj atom cínu bude mít – jediné, co lze říci je to, že tento náboj bude pravděpodobně nižší než 4+ (což plyne z porovnání se systémem SnO_2, jelikož celkový relativní náboj pro tento systém je o něco nižší než pro zde zkoumané systémy Sn/CeO_2 a Sn/CeO_{2-x}). Toto naznačuje, že substituční Sn defekt způsobuje redukci cerových

atomů – dochází k přenosu elektronů z cínu na cer. Díky tomu, že systém není zcela zrelaxovaný (a výpočet tak není zcela dokončený) není možné určit, kolik elektronů je takto v systému předáváno.

Jestliže se zaměříme na chování pDOS neredukovaných atomů ceru pro systém Sn/CeO_2, zjistíme, že jeden atom ceru vykazuje podivné chování – má z menší části obsazený f-orbital, z větší části však tento orbital zůstává neobsazený. Můžeme se domnívat, že toto je způsobeno nedokončenou elektronickou relaxací. Samotné chování si potom lze vysvětlit jako proces, kdy přechází elektron do neobsazeného cerového f-orbitalu (což je typické pro neredukované cerové atomy Ce^{4+}), tedy přechod $Ce^{4+} \longrightarrow Ce^{3+}$ jako bylo uvedeno v [5].

Výše uvedené domněnky se dostatečně dobře shodují s pozorovanými výsledky v [7], kdy bylo také pozorováno menší posunutí substitučního defektu směrem od kyslíkové vakance. V tomto článku však nedošlo k redukci žádného atomu ceru při substitučním defektu z důvodu nedostatečné oxidace kovu Ni, jelikož nedojde k zaplnění kyslíkových p-orbitalů. Nelze tedy dostatečně dobře ověřit, zda bylo pozorováno vzdálení defektu od redukovaného cerového atomu na pozici NN vůči tomuto defektu, jako bylo pozorováno v této práci.

Závěr

Ve zde uvedené práci je zkoumán systém směsného oxidu Sn/CeO_2 z důvodů bližšího určení strukturních a elektronových vlastností, které ovlivňují jeho katalytické vlastnosti. Tato analýza byla prováděna na základě kvantových výpočtů založených na metodě DFT+U, jež byla krátce představena v první kapitole: Density Functional Theory. Samotná analýza byla rozdělena na dvě na sebe navazující části. V první části byly zkoumány sloučeniny prvků tvořících zkoumaný směsný oxid, tedy systémy kovového Sn a SnO_2 a systémy CeO_2 a Ce_2O_3. V druhé části potom byly zkoumány dvě modifikace systému Sn/CeO_2 – bez kyslíkové vakance (tedy systém Sn/CeO_2) a s kyslíkovou vakancí (systém Sn/CeO_{2-x}), kde je kladen důraz zejména na vliv substitučního Sn defektu a výskytu kyslíkové vakance na redukci cerových atomů.

První část analýzy celého systému spočívala v analýze konvergenčních testů parametrů určujících přesnost získaných výsledků pro jednotlivé části tvořící zkoumaný směsný oxid, tedy kovový Sn a systém CeO_2. Naším hlavním cílem bylo nalezení vhodného nastavení řídících výpočetních parametrů, abychom získali již dostatečně dobře zkonvergované výsledky pro mřížkový parametr, celkovou energii a bulk modulus. Zároveň s těmito konvergenčními testy byly vypočteny i základní vlastnosti pro tyto systémy – odpovídající pásové struktury a hustoty stavů (DOS) s projekcemi na jednotlivé atomy (pDOS). Tyto základní vlastnosti byly vypočteny i pro další systémy cínu a ceru – systémy SnO_2 a Ce_2O_3 – pro možnost porovnání těchto systémů s vývojem námi zkoumaného směsného oxidu. Tato část analýzy je uvedena v druhé kapitole: Konvergenční testy a vlastnosti částí systému Sn/CeO_2.

Druhá část analýzy a také hlavní část zde předložené práce je uvedena ve třetí kapitole: Simulace systému Sn/CeO_2. V této kapitole je popsána superbuňka, která byla užitá při samotné simulaci celého systému Sn/CeO_2, spolu se stručným popisem simulačního algoritmu. Jsou zde uvedeny stěžejní výsledky získané z výpočtů, pro něž byly nastaveny prametry určené konvergenčími testy prováděnými v prvním kroku. Tyto výsledky v sobě zahrnují DOS a pDOS obou analyzovaných modifikací – Sn/CeO_2 (systém bez kyslíkové vakance) a Sn/CeO_{2-x} (systém s kyslíkovou vakancí) – spolu s rozborem chování cínových defektů z pohledu působících relaxačních sil a jejich ovlivnění možné redukce cerových atomů. Stejně tak je zkoumán vliv výskytu kyslíkové vakance v superbuňce na redukované cerové atomy.

Z diskuse uvedené v předešlé kapitole lze usoudit, že výskyt substitučního Sn defektu má za následek redukci cerových atomů. Byla pozorována redukce celkem dvou cerových atomů. Výskyt kyslíkové vakance se neprojevil jako činitel (přímo) ovlivňující katalytickou aktivitu, avšak dochází díky ní ke znatelnějšímu vzdálení cínového defektu od redukovaného atomu ceru v pozici NN vůči tomuto defektu. Nabízí se tedy možnost, že výskyt kyslíkové vakance má za následek posílení odpuzování defektu. Tím, že došlo k redukci cerových atomů za přítomnosti cínového defektu lze očekávat, že systém směsného oxidu Sn/CeO_2 bude hrát nezanedbatelnou roli v katalytické technice. Pro zisk zcela korektních výsledků se bude pro tento systém nadále pokračovat v jeho relaxaci, aby bylo dosaženo zcela zrelaxovaného stavu, jenž bude následně analyzován, přičemž se zaměříme i na

ověření efektu výskytu kyslíkové vakance v systému na relaxaci defektu. Zároveň bude zcela dokončena konvergenční analýza pro systém kovového Sn pro ověření zde získané hodnoty pro bulk modulus.

Seznam použité literatury

[1] Skorodumova, N. V. - Ahuja, R. - Simak, S. I. - et al.: *Electronic, bonding, and optical properties of CeO2 and Ce2O3 from first principles.* **Phys. Rev. B - Condensed Matter and Materials Physics**, 2001, **64**, 115108.

[2] Deshpande, S.: *Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide.* **Applied Phys. Lett.**, 2005, **87**, 133113.

[3] Baidya, T. - Gupta, A. - Deshpandey, P. A. - et al.: *High oxygen storage capacity and high rates of CO oxidation and NO reduction catalytic properties of $Ce_{1-x}Sn_xO_2$ and $Ce_{0.78}Sn_{0.2}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$.* **J. Phys. Chem. C**, 2009, **113**, 4059.

[4] Matolín, V. - Škoda, M. - Cabala, M. - et al.: *Sn interaction with the CeO_2(1 1 1) system: Bimetallic bonding and ceria reduction.* **Applied Surface Science**, 2008, **254**, 4375.

[5] Matolín, V. - Tsud, N. - Skála, T. - et al.: *Photoemission study of the tin doped cerium oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering.* **Thin Solid Films**, 2010, **518**, 2206.

[6] Szabová, L.: *"Ab initio"studium rozhraní Cu-Ce-O.* **Master Thesis**, 2009.

[7] Wang, X. - Shen, M. - Fabris, S. - et al.: *Enhanced oxygen buffering by substitutional and interstitial Ni point defects in ceria: A first-principles DFT+U study.* **J. Phys. Chem. C**, 2010, **114**, 10221.

[8] Nolan, M. - Grigoleit, S. - Sayle, D. C. - et al.: *Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria.* **Surface Science**, 2005, **576**, 217.

[9] Cococcioni, M. - de Gironcoli, S.: *Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method.* **Phys. Rev. B**, 2005, **71**, 035105

[10] Gennerd, S. - Corá, F. - Catlow, C. R. A.: *Comparison of the bulk and surface properties of ceria and zirconia by ab initio investigations.* **J. Phys. Chem. B**, 1999, **103**, 10158.

[11] Fabris, S. - de Gironcoli, S. - Baroni, S. - et al.: *Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria.* **Phys. Rev. B**, 2005, **71**, 041102.

[12] Martin, R. M.: *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods.* Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

[13] Hohenberg, P. - Kohn, W.: *Inhomogeneous electron gas.* **Phys. Rev.**, 1964, **136**, 864.

[14] Giannozzi, P.: *Metodi Numerici in Struttura Elettronica.* Corso di Laurea in Fisica Computazionale, Universita di Udine, 2008.

[15] Kohn, W. - Sham, L. J.: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* **Phys. Rev.**, 1965, **140**, 1133.

[16] Cococcioni, M.: *A LDA+U study of selected iron compounds.* **Diploma thesis**, 2002.

[17] Perdew, J. P. - Burke, K. - Ernyherof, M.: *Generalized gradient approximation made simple.* **Phys. Rev. Lett.**, 1996, **77**, 3865.

[18] Monkhorst, H. J. - Pack, J. D.: *Special points for Brillouin-zone integrations.* **Phys. Rev. B**, 1976, **13**, 5188.

[19] de Gironcoli, S.: *Lattice dynamics of metals from density-functional perturbation theory.* **Phys. Rev. B**, 1995, **51**, 6773.

[20] Methfessel, M. - Paxton, A. T.: *High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals.* **Phys. Rev. B**, 1989, **40**, 3616.

[21] Vanderbilt, D.: *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.* **Phys. Rev. B**, 1990, **41**, 7892.

[22] Fabris, S. - Vicario, G. - Balducci, G. - et al.: *Electronic and atomistic structures of clean and reduced ceria surfaces.* **J. Phys. Chem. B**, 2005, **109**, 22860.

[23] Giannozzi, P. - Baroni, S. - Bonini, N. - et al.: *Quantum ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials.* **J. Phys.: Condens. Matter**, 2009, **21**, 395502.

[24] Kokalj, A.: *Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale.* **Comp. Mater. Sci.**, 2003, **28**, 155.

[25] Birch, F.: *Finite elastic strain of cubic crystals.* **Phys. Rev.**, 1947, **71**, 11.

[26] Gerward, L. - Olsen, J.: *Powder diffraction analysis of cerium dioxide at high pressure.* **Powder Diffr.**, 1993, **8**, 127.

[27] Gerward, L. - Olsen, J. S. - Petit L. - et al.: *Bulk modulus of CeO_2 and PrO_2-an experimental and theoretical study.* **Journal of Alloys and Compounds**, 2005, **400**, 56.

[28] Hill, S. - Catlow, C.: *A Hartree-Fock periodic study of bulk ceria.* **J. Phys. Chem. Solids**, 1993, **54**, 411.

[29] Gupta, A. - Kumar, A. - Hedge, M. S. - et al.: *Structure of $Ce_{1-x}Sn_xO_2$ and its relation to oxygen storage property from first-principles analysis.* **J. Chem. Phys.**, 2010, **132**, 194702.

[30] Nakajima, A. - Yoshihara, A. - Ishigame M.: *Defect-induced raman spectra in doped CeO_2.* **Phys. Rev. B**, 1994, **50**, 13297.

[31] Holleman, A. F. - Wiberg, E. - Wiberg, N.: *Das Zinn.* **Lehrbuch der Anorganischen Chemie**, 1985, **91–100**, 793.

[32] Molodets, A. M. - Nabatov, S. S.: *Thermodynamic potentials, diagram of state and phase transitions of tin on shock compression.* **High Temperature**, 2000, **38**, 715.

[33] Weisz, G.: *Band structure and Fermi surface of white tin.* **Phys. Rev.**, 1966, **149**, 2.

Seznam tabulek

Zde uvedené tabulky jsou seřazeny dle pořadí výskytu v textu.

3.5 Tabulky kapitoly 2

- tab. 2.1 – Tabulka meziatomových vzdáleností v systému CeO_2
- tab. 2.2 – Tabulka relativních nábojů pro systém CeO_2
- tab. 2.3 – Tabulka meziatomových vzdáleností v systému Ce_2O_3
- tab. 2.4 – Tabulka relativních nábojů pro systém Ce_2O_3
- tab. 2.5 – Tabulka meziatomových vzdáleností v systému Sn
- tab. 2.6 – Tabulka relativních nábojů pro systém kovového Sn
- tab. 2.7 – Tabulka meziatomových vzdáleností v systému SnO_2
- tab. 2.8 – Tabulka relativních nábojů pro systém SnO_2

3.6 Tabulky kapitoly 3

- tab. 3.1 – Tabulka relativních nábojů systému Sn/CeO_2
- tab. 3.2 – Tabulka nejmenších meziatomových vzdáleností systému Sn/CeO_2 před jeho relaxací
- tab. 3.3 – Tabulka nejmenších meziatomových vzdáleností systému Sn/CeO_2 po dokončení relaxace – označení (r) a (n) odpovídá (popořadě) redukovaným a neredukovaným atomům (zde se to vztahuje k atomům ceru), indexy NN a NNN značí pozice vztažené vůči cínovému defektu
- tab. 3.4 – Tabulka relativních nábojů systému Sn/CeO_{2-x}
- tab. 3.5 – Tabulka nejmenších meziatomových vzdáleností systému Sn/CeO_{2-x} před jeho relaxací
- tab. 3.6 – Tabulka nejmenších meziatomových vzdáleností systému Sn/CeO_{2-x} po dokončení relaxace – označení (r) a (n) odpovídá (popořadě) redukovaným a neredukovaným atomům (zde se to vztahuje k atomům ceru), indexy NN a NNN značí pozice vztažené vůči cínovému defektu

Seznam použitých zkratek

Zde uvedené zkratky jsou seřazeny abecedně.

- DFT (z angl. **D***ensity* **F***unctional* **T***heory* = Teorie hustotního funkcionálu
- DFT+U = Teorie hustotního funkcionálu se započteným opravným členem Hubbardovské U
- DOS (z angl. **D***ensity* **O***f* **S***tates*) = hustota stavů
- fcc (z angl. **f***ace* **c***entered* **c***ubic* = plošně centrovaná kubická (mřížka)
- GGA (z angl. **G***eneralized* **G***radient* **A***pproximation*) = aproximace zobecněného gradientu
- LDA (z angl. **L***ocal* **D***ensity* **A***pproximation*) = aproximace lokální hustoty
- LSDA (z angl. **L***ocal* **S***pin* **D***ensity* **A***pproximation*) = aproximace lokální hustoty se započtením působení spinů
- NN (z angl. **N***earest* **N***eighbour*) = nejbližší soused
- NNN (z angl. **N***ext* **N***earest* **N***eighbour*) = druhý nejbližší soused
- OSC (z angl. **O***xygen* **S***torage* **C***apacity*) = schopnost přijímat a odevzdávat atomy kyslíku prostřednictvím oxidace či redukce atomů
- PBE = Perdew-Burke-Ernzherof (trojice autorů formulace pro GGA)
- pDOS = projektovaný DOS na jednotlivé atomy celého systému
- PW (z angl. **P***lain* **W***ave*) = rovinná vlna

Přílohy

K této práci nejsou přiloženy žádné přílohy (nepočítáme-li disk CD-ROM obsahující elektronickou podobu této práce v .pdf formátu).