

Streszczenie

Niniejsza dysertacja mierzy się z problemem ograniczenia obliczeń w ramach metod *ab initio* do niskich skal przestrzenno-czasowych. Metody te wyróżniają się znakomitą dokładnością wynikającą z uwzględnienia elektronowych stopni swobody dla molekuł i fazy skondensowanej. Dokładność ta osiągnięta jest za cenę znacznej złożoności obliczeniowej, która poważnie ogranicza, między innymi, możliwości statystycznego próbkowania metodą dynamiki molekularnej *ab initio*. W pracy zastosowane zostały zaawansowane techniki pozwalające na symulacje większych, bardziej realistycznych układów.

Teoria funkcjonału gęstości, mimo bycia teorią efektywną i jednociąłową, jest szeroko stosowana i sprawdzona w wyznaczaniu wielu właściwości materiałów, odkrywaniu nowych struktur, oraz nowej fizyki. Do najświeższych światowych trendów należą wysoko skalowalne obliczenia wykorzystujące współczesne komputery do coraz to bardziej realistycznych obliczeń. W to podejście wpisują się również wyniki opisane w niniejszej pracy.

Zbadane zostały procesy rozpadu i przyłączania cząsteczek zachodzące na granicy fazy gazowej i stałej. Rozważone zostały między innymi procesy adsorpcji metanu, dwutlenku węgla oraz podobnie zbudowanych cząsteczek, na powierzchniach idealnego i zdefektowanego grafenu, heksagonalnego azotku boru oraz kaolinitu. Powierzchnie te łączy ich warstwowa budowa i słabe oddziaływanie między sąsiadującymi warstwami.

Przyjęto dwojaki sposób podejścia bazujące na teorii funkcjonału gęstości. Wykonane zostały 1) obliczenia w zerowej temperaturze, w których wyznaczana jest energia adsorpcji i pokrewne wielkości i 2) uwzględniające temperaturę symulacje dynamiki molekularnej z siłami wyznaczonymi z teorii funkcjonału gęstości. Umożliwiają one badanie dynamiki reakcji. Gromadzone są dane pozwalające na wyznaczenie przebiegu energii swobodnej Helmholtza reakcji. Jest to bardziej miarodajna wielkość niż całkowita energia układu, gdyż, w skończonej temperaturze, przyroda minimalizuje energię swobodną.

Charakterystycznymi elementami powierzchni energii swobodnej reakcji są m.in. lokalne minima, które odpowiadają stanom równowagowym oraz maksima (ew. punkty siodłowe), które odpowiadają stanom przejściowym. Wysokość barier oddzielających jedno od drugich pozwala na wnioskowanie na temat mechanizmów zachodzących reakcji. Na przykład, grafen pełni funkcję katalizatora reakcji rozpadu metanu, drastycznie obniżając związane z nią bariery. Wyniki pozwalają na określenie preferowanego mechanizmu tej wieloetapowej reakcji, która jest kluczowa dla zrozumienia procesów wzrostu mono- i dwuwarstw grafenu w chemicznym osadzeniu z fazy gazowej.