

Oponentský posudek na disertační práci

Ab initio výpočty 2D materiálů a jejich 3D superstruktury

Jana Hlavatá

(Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci)

Předložená disertační práce přispívá k porozumění chemických a fyzikálních vlastností vybraných dvojrozměrných (2D) resp. vrstevnatých materiálů pomocí výpočtů elektronové struktury. Teorie funkcionálu hustoty (DFT), používaná v této práci, je velmi vhodná na získání detailního vhledu do elementárních procesů jako je oxidace, navrhování příslušných reakčních mechanismů nebo predikci elektronických vlastností nových modifikací 2D materiálů. V práci je převážně použito modelování pomocí periodických buněk materiálů (resp. superbuněk při malé koncentraci zkoumaného jevu), ale práce se nevyhýbá ani konečným (klastrovým) modelům materiálů.

Stěžejní část práce se věnuje vlastnostem dichalkogenidů přechodných kovů. Je to snad nejširší skupina dosud objevených 2D materiálů, která skýtá řadu zajímavých vlastností. Zejména jsou ceněny 2D polovodiče perspektivní pro (nano)elektroniku a fotovoltaiiku. Proto považuji za zásadní zjištění učiněná v rámci výzkumu na jednom z nejznámějších zástupců, disulfidu molybdenu MoS_2 (sulfid molybdeničitý), která jsou obsahem prvního vědeckého článku, který tvoří disertační práci (Příloha A). Výpočty podpořily těsně předcházející experiment ukazující nestabilitu MoS_2 vůči vystavenému vzdušnému kyslíku (do té doby se předpokládala stabilita materiálu) a dodaly mechanismy oxidace na hraně tohoto materiálu (konkrétně jeho konformaci 2H).

Studiu složení hran materiálu a jejich oxidace je věnována také druhá publikace tvořící disertační práci, konkrétně u monovrstvy disulfidu tantalu TaS_2 (sulfid tantaličitý) a jeho konformace 2H (Příloha B). Pomocí konečných modelů (klastřů TaS_2) byly podrobně prozkoumány možnosti hran ohledně pokrytí atomy síry a poté navržen mechanismus substituce atomů síry atomy kyslíku. Třetí publikace tvořící disertační práce na předchozí plynule navazuje a zkoumá mechanismus oxidace MoS_2 a TaS_2 v jejich vodivé konformaci 1T (příloha C). Tyto tři práce považuji za stěžejní výzkum autorky předložené práce (u všech tří je první autorkou), určitě vysoce ceněné v komunitě výzkumu 2D materiálů, o čemž mimo jiné svědčí vysoká citovanost zejména první práce.

Kromě výše zmíněných publikačních příspěvků se autorka disertační práce v poslední době podílela také na dalších výzkumech 2D materiálů ve spolupráci s týmy experimentátorů. Jednak popisovala adsorpci iontu stříbra (resp. klastru stříbra) na kyanografenu (GCN, Příloha D), jednak modelovala funkcionalizaci germanenu (Příloha E). Přestože tyto výsledky přímo s tématy prvních třech publikací nesouvisí, autorka zde prokazuje schopnost spolupracovat v mezinárodních týmech a podpořit vhodnými analýzami experimentální výzkum.

Disertační práce samotná je psaná v českém jazyce, na 88 stranách čtenáře zejména uvádí do použité teorie (kapitola nazvaná „Kvantová chemie“) a komentuje výsledky dosažené ve vyšších publikacích (kapitola „2D materiály studované v této práci“). Samotné publikace tvoří dalších více než sto stran příloh (výše zmíněné přílohy A–E). Tento styl je myslím dnes u disertačních prací převažující a vyhovující. Oceňuji krátký srozumitelný komentář před každou z příloh. V textu práce se však bohužel objevuje poměrně velké množství faktických chyb, jazykových chyb a neobratností, chybných citací a po formální stránce není čtení textu příliš povzbudivé. Možná autorka mohla zůstat u anglického jazyka, jako v přiložených publikacích. Níže si dovoluji připojit ještě několik dílčích komentářů a otázek (některé méně významné komentáře a výhrady uvádím navíc v příloze).

Komentáře:

Oficiální zadání disertační práce není zahrnuto ani přiloženo. Ani v kapitole „Úvod“ nejsou cíle práce nijak stanoveny, spíše jde o stručný popis toho, na čem autorka pracovala. Název je spíše všeobíhající („Ab initio výpočty 2D materiálů a jejich 3D superstruktury“) a samozřejmě všechny provedené výpočty do něj spadají. Tedy obvyklé úvahy o naplnění cílů nebo zadání práce oponent nemůže vůbec provádět. Naštěstí detailní výsledky, počet přiložených publikací a prvo-autorství tří z nich pro práci nejdůležitějších jasně potvrzuje vysoký podíl kvalitního autorčina výzkumu a naplnění požadavků na udělení titulu doktor.

Teoretická část, tj. kapitola nazvaná „Kvantová chemie“, se zaměřuje především na metodu funkcionálu hustoty (DFT) a u té jsem poměrně kritický. Jednak tato část obsahuje velké množství nepřesností, zvláštních jazykových postupů (až slangových vysvětlení) nebo vyloženě chybných vyjádření (a s vysvětlením použitých symbolů si moc hlavu neláme). A jednak ji nepovažuji ani za obsahově moc přínosnou – každá podobně zaměřená bakalářská nebo diplomová práce analogickou pasáž zahrnuje, nemluvě o přehledových člancích nebo učebnicích. Naopak mi chybí podrobnější vysvětlení metod specifitěji a často používaných v této disertační práci, jako je metoda hledání sedlových bodů na nadploše potenciální energie nebo metody výpočtů fotoelektronových spekter (resp. excitačních energií vnitřních elektronů). Obojí je jen cudně zmíněno v části výsledků „2D materiály studované v této práci“.

Otázky pro obhajobu:

Metodická kapitola „Kvantová chemie“ čistě výpočetní disertační práce není příliš rozsáhlá (str. 3 – 20), a proto by se dalo očekávat, že bude zpracována pečlivě, i když práci chápu spíše jako zaměřenou na numerické výsledky. Vzhledem k výše uvedenému komentáři bych rád autorku požádal a) o správné zapsání rovnice (2) a vysvětlení všech symbolů a b) o chybějící definici elektronové hustoty $n(r)$, která se objeví na straně 7 a je zásadní pro celou práci.

Dále bych prosil o vysvětlení metody NEB (strana 40–41) důležité pro získání mnoha výsledků předložené práce, ideálně včetně ilustračních obrázků. V textu práce je totiž popsána poněkud netypicky až hovorově.

Formační energie (rovnice 34), energetické profily (Obrázky 14, 16, 17 nebo 23) a další charakteristiky nezahrnují teplotní efekty, tvoří je jen elektronická energie. Na druhou stranu, pro chemii jsou určité relevantnější rozdíly Gibbsových energií ΔG než rozdíly energií ΔE (popřípadě jsou významné rozdíly entalpií nebo volných energií). Je pro to nějaký důvod, jiný, než čistě technický (složitější výpočty)? Mohly by zmíněné termodynamické veličiny přinést změny v některých výsledcích/jevech? (Třeba u relativně malých energetických rozdílů v levé části profilu Obrázku 14?)

Na straně 41 se uvádí, že výpočty XPS (pomocí software FHI aims) zahrnují SO interakci. U ostatních výpočtů jsem takovou zmínku nenalezl (přestože Mo a zejména Ta jsou těžké prvky). Prosím proto o upřesnění, zda a jak byly zahrnuty SO interakce u všech ostatních „standardních“ výpočtů (software VASP).

Jak se v periodických výpočtech počítá s nabitým systémem Ag^+ na GCN? (str. 61–62, Obr. 25, příloha D) Jak byla počítána AE (zvláště izolovaný ion Ag^+ ve VASPu)? Jaký náboj byl identifikován na Ag^+ na obrázku 25 (resp. 26)?

Závěrečný komentář:

Autorka publikovala tři vědecké články v prestižních mezinárodních časopisech jako první autorka. Tyto práce zásadně posouvají výzkum v oblasti dichalkogenidů přechodných kovů. Dále se podílela na třech publikacích vzešlých z mezinárodního a převážně experimentálního výzkumu. Což je opravdu plně dostačující pro Ph.D. studium. Předložená disertační práce prokazuje schopnost její autorky přinášet nové nápady a provádět nezávislý výzkum. Odezva vědecké komunity na výzkum autorky je úctyhodná (162 citací a h-index 5 na Web of Science). Disertační práce splňuje všechny požadavky na ni obvykle kladené, navrhuji práci k obhajobě a autorce na základě práce doporučuji udělit titul Ph.D.

Ostrava, 14. srpna 2023

František Karlický

Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita