

Univerzita Palackého v Olomouci



**Ab initio výpočty 2D materiálů a jejich 3D
superstruktury**

Mgr. Jana Hlavatá

Autoreferát k doktorské práci

Školitel: Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie, 2023

Uchazeč:

Mgr. Jana Hlavatá

Školitel:

Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

Oponenti:

doc. Ing. Tomáš Bučko, Ph.D.

Mgr. František Karlický, Ph.D.

Místo a termín obhajoby:

29. 08. 2023, Katedra fyzikální chemie 3.031

S disertační prací a posudky se lze seznámit na studijním oddělení u Mgr. Martiny Karáskové

ABSTRAKT

Výpočetní chemie umožňuje popsat fyzikálně-chemické děje na atomární úrovni, a tak ruku v ruce s experimentem poskytuje souhrnnou informaci o nanomateriálech a jednotlivých dějích odehrávajících se u nich. Předmětem této práce byl popis funkcionalizace, stability a charakterizace 2D materiálů výpočetními metodami. 2D materiály jsou považovány za materiály budoucnosti pro své unikátní vlastnosti, nicméně u mnohých zůstává otázkou jejich stabilita na vzduchu. Ve svém výzkumu jsem se zabývala popisem strukturní stability, morfologie u chalkogenidů přechodných kovů (*Transition Metal Dichalcogenides*, TMDs). V našich studiích byla prokázána výrazná citlivost těchto materiálů na přítomnost vzduchu - při jejich oxidaci dochází k vytvoření pevné kovalentní vazby mezi atomy kyslíku a jednotlivými TMD a tím pádem dojde k výraznému ovlivnění jejich fyzikálně-chemických vlastností. Funkcionalizace byla společným tématem v druhé části výzkumu, a to u germananu a derivátu grafenu-kyanografenu. V těchto studiích bylo ve spolupráci s experimenty prokázáno, že výběrem vhodné funkční skupiny a jejím kontrolovaným navázáním může být u materiálů zvýšena jejich stabilita, ovlivněny antibakteriální anebo elektrochemické vlastnosti.

ANOTACE

V posledních letech jsou hojně studovány 2D materiály pro své unikátní fyzikálně-chemické vlastnosti. Rapidní rozmach experimentálních prací věnujících se tomuto tématu je toho důkazem, avšak v rámci experimentu je možné se dostat do bodu, kdy nelze popsat daný děj přístupnými fyzikálně-chemickými metodami. V tomto bodě je výhodné obrátit se na výpočetní chemii, která umožňuje popsat fyzikálně-chemické děje na atomární úrovni. Kombinací experimentu společně s teoretickým výpočtem lze získat ucelený pohled na danou problematiku, což bylo demonstrováno v těchto studiích:

Mechanismus oxidace u 2H-MoS₂

2D monovrstvy chalkogenidů přechodných kovů byly považovány za stabilní materiály na vzduchu. Avšak v práci Gaa a kolegů, kteří zkoumali jednu vrstvu 2H polytypů MoS₂ a WS₂ po dobu jednoho roku [1], zjistili, že u těchto materiálů dochází k výrazným strukturním změnám vlivem oxidace (více v **kapitole Stárnutí a degradace MoS₂ v atmosféře**).

Na základě těchto informací jsme se zaměřili na popis oxidace u monovrstvy 2H-MoS₂ pomocí DFT výpočtů [2]. K oxidaci může docházet na povrchu materiálu nebo na jeho hraně. Dle starších DFT studií bylo prokázáno, že k oxidaci na povrchu monovrstvy 2H-MoS₂ docházet nebude, formační energie pro adsorpci kyslíkového atomu byla 1,59 eV [3], proto jsme se zaměřili na oxidaci na hranách tohoto materiálu. U 2H polytypu je dvojí zakončení hrany, a to zakončení atomy síry anebo atomy molybdenu (viz **obrázek 10**). Nicméně, dle DFT studie [4] 2H-MoS₂ polytypu je nejstabilnějším zakončením Mo hrana pokryta z 50 % atomy síry (**kapitola MoS₂ jako katalyzátor pro HER**). Tato hrana byla použita i v naší studii.

Z termodynamického hlediska je již formační energie pro adsorpci jednoho kyslíkového atomu na atomu síry této hrany velice výhodná ($E_{ox} = -0,92$ eV), výpočet byl proveden dle **rovnice 34**. Dále pak s postupnou adsorpcí kyslíkových atomů na atomech síry hrany formační energie klesají. Pro adsorpci kyslíkových atomů byly vzaty v úvahu veškeré možné pozice na hraně (**kapitola Mechanismus oxidace monovrstvy 2H-MoS₂**), kdy s vyšším počtem kyslíkových atomů měly atomy tendenci vytvářet SO₂ molekuly na hraně, **obrázek 13**. Vazebná energie takto vytvořené SO₂ molekuly je 0,35 eV a tudíž je

možné její uvolnění a vytvoření tak vakantního místa v hraně. Substituce kyslíkového atomu do tohoto vakantního místa je z energetického hlediska ještě výhodnější, než-li adsorpce. Formační energie při substituci jednoho kyslíkového atomu je -1,58 eV. Stejně jako v případě adsorpce docházelo ke snižování formační energie s postupnou substitucí všech atomů síry na hraně (**tabulka 1**). Při substituci se kyslíkový atom váže přímo na atom molybdenu. Substituce všech sírových atomů atomy kyslíku však není konečným produktem oxidace. U této hrany v přítomnosti kyslíku může docházet k dalšímu navázání kyslíkových atomů na atomy molybdenu, a to až do té míry, kdy dojde k vytvoření MoO_3 řetízku na hraně. Délky a úhly vazeb u MoO_3 řetízku odpovídají vazbám v krystalu MoO_3 [5]. Lze se tedy domnívat, že dochází k postupné konverzi z MoS_2 na MoO_3 odpovídající prasklinám ve struktuře, které jsou vidět na snímcích z SEM (**obrázek 12**).

Z kinetického hlediska je pro oxidaci nejdůležitějším krokem disociace molekuly kyslíku. V našich výpočtech jsme použili NEB metodu, detaily lze nalézt v **kapitole Výpočetní postupy pro nalezení mechanismu oxidace u TMDs**. V průběhu disociace bylo vyšetřeno několik vzájemných poloh pro molekulu kyslíku vůči hraně materiálu. Nejnižší hodnota reakční bariéry byla 0,31 eV, kdy molekuly kyslíku byly ve vzdálenosti 2,5 Å natočeny paralelně k hraně a produktem této dráhy byly dva atomové kyslíky adsorbované na dvou sousedících atomech síry Mo-hrany (**obrázek 14a**). V rámci výpočtů však žádná z reakčních bariér nepřesáhla hodnotu 0,5 eV, tudíž k oxidaci bude docházet poměrně snadno.

V této práci jsme popsali celkový proces oxidace u monovrstvy 2H- MoS_2 , která začíná na hraně materiálu. Z termodynamického hlediska nebylo nalezeno žádné omezení, aby reakce probíhala, jediným limitním krokem je disociace molekuly kyslíku s bariérou 0,31 eV.

Mechanismus oxidace u 2H-TaS₂

TaS_2 je především známý pro svůj 1T polytyp, u kterého se vyskytuje CDW, avšak v přírodě je možné jej nalézt v podobě 2H polytypu. V naší předchozí studii jsme poukázali na citlivost 2H- MoS_2 vůči kyslíku a popsali celkový proces oxidace pomocí DFT [2]. Nabízí se otázka, zda-li se jedná o vlastnost MoS_2 či všech TMDs?

V této práci jsme se nejdříve věnovali strukturnímu zakončení hran 2H- TaS_2 , pro její popis jsme využili dvou modelů: a, periodicky se opakující 1D strukturu ideální

hrany - nanoproužek a b, model s konečnou velikostí hrany – trojúhelník (**kapitola Mechanismus oxidace monovrstvy 1T a 2H-TaS₂**). Konečný model hrany nám umožnil vypočítat energie různých hran v závislosti na hodnotě chemického potenciálu síry. Volba trojúhelníku nebyla čistě z výpočetních důvodů. Je známo, že tvar nanomateriálů je závislý na metodě, prekurzorech, substrátu atd., nicméně během CVD přípravy 2H-MoS₂ dochází k tvorbě trojúhelníkových klastrů při různém zastoupení chemického potenciálu síry [6]. U TaS₂ jsme zjistili, že nejstabilnější hrana je tantalová a je pokryta z 50 % atomy síry. U konečného modelu je roh pokryt dimerem síry (**obrázek 13 a**). Konstrukcí fázového diagramu energií hran v závislosti na chemickém potenciálu síry dle Wulfovy konstrukce (**obrázek 20**) byly určeny morfologie 2H-TaS₂. V podmínkách bohatých na síru je nejpravděpodobnějším tvarem 2H-TaS₂ deformovaný šestiúhelník, který má Ta-hranu pokrytou S monomery na delších stranách a plně sulfidované S-hrany na kratších stranách. Při nižším obsahu síry je pravděpodobnější morfologie trojúhelníku odhalující pouze Ta-hranu pokrytou sírou z 50 %, **obrázek 20**

Poté jsme se zabývali studiem oxidace na obou výše uvedených modelech se strukturním zakončením Ta-hrany pokryté z 50 % atomy síry. Oxidace hrany je započata adsorpcí kyslíkového atomu do můstkové pozice mezi atomy síry a tantalu, **obrázek 21 a**. Zajímavostí je, že tato pozice je odlišná od adsorbce u 2H-MoS₂, **obrázek 13**. Se zvyšujícím se počtem naadsorbovaných kyslíků docházelo k snížení formační energie počítané dle **rovnice 34, tabulka 2**. Substituce atomů síry kyslíkovými atomy je z termodynamického hlediska výhodnější, a proto by měla následovat po počáteční adsorpci, **tabulka 2**. Otázkou ovšem zůstává, jakým mechanismem by kyslíkové atomy mohly nahradit atomy síry, protože SO₂ skupiny – produkt pokračující adsorpce- mají silnou vazebnou energii v hraně, 2,39 eV. V případě konečného modelu hrany – trojúhelníku se jako vhodné místo jeví rohový atom síry, který má nízkou vazebnou energii a uvolní koordinačně nenasycené místo tantalu. Lze tedy předpokládat, že k oxidaci bude docházet v rozích a lomech materiálu. Více v kapitole **Mechanismus oxidace monovrstvy 1T a 2H-TaS₂**.

U řady experimentálních studií byla oxidace odhalena i díky XPS analýze. V rámci této práce jsme provedli výpočty XPS s nadějí, že jednotlivé kroky oxidace (adsorpce, vytvoření vakance, substituce) bude možné odhalit touto metodou, výpočtem. Bohužel dané hodnoty XPS energií jsou si pro tyto kroky velice blízké a není možné je od sebe rozpoznat, **obrázek 22**. Avšak počáteční oxidace okraje 2H-TaS₂ by měla být pozorována posunem a symetrií Ta 4f dubletu směrem k vyšším energiím.

Dle našich výsledků podléhá oxidaci, a tedy i degradaci 2H-TaS₂, leč mechanismus se v jistých krocích – vytvoření vakantního místa, značně odlišuje od 2H-MoS₂.

Mechanismus oxidace u 1T-MoS₂ a 1T-TaS₂

MoS₂ a TaS₂ jsou významnými zástupci skupiny chalkogenidů přechodných kovů. V přírodě je lze nalézt v podobě 2H polytypu, nicméně jsou často syntetizovány jako 1T polytyp, který hraje významnou roli jako katalyzátor pro OER a HER.

U obou materiálů jsme se zaměřili na podrobný popis oxidace jak z termodynamického, tak kinetického hlediska. U obou materiálů byla sledována oxidace počínající na hraně (více v **kapitole Mechanismus oxidace monovrstvy 1T-MoS₂ a Mechanismus oxidace monovrstvy 1T a 2H-TaS₂**). Je vhodné zdůraznit, že v případě 1T polytypu je zakončení hrany vždy stejné na rozdíl od 2H polytypu a nabízí možnosti adsorpce nejenom na atomy síry, ale také na atomy kovu, **obrázek 10**. Výsledky formačních energií počítaných dle **rovnice 34 a 35** pro adsorpci a substituci jednotlivých atomů kyslíku na 1T hraně byly při jakémkoliv pokrytí kyslíkem exotermické. Energeticky je substituce výhodnější než jakákoliv adsorpce u obou materiálu. Navíc u obou materiálů dochází v průběhu oxidace k vytvoření SO₂ skupin a je možná jejich evaporace v důsledku níž vznikne vakance v hraně. Stejný mechanismus termodynamiky oxidace byl popsán i u 2H-MoS₂ [7], **kapitola Mechanismus oxidace monovrstvy 2H-MoS₂**. Zásadní rozdíl u 1T-MoS₂ a 1T-TaS₂ byl pozorován v kinetické části oxidace na jejich hranách.

Dle našich výsledků bude oxidace 1T-TaS₂ probíhat spontánně, protože existuje zanedbatelná bariéra pro disociaci molekuly kyslíku; O₂ disociuje přímo na atomech síry na hraně materiálu, **obrázek 23**. Tento závěr byl potvrzen i ab initio simulací molekulární dynamiky, která ukázala, že při disociaci bude výsledným produktem SO₂ molekula na hraně 1T-TaS₂. Oxidace materiálu by pak mohla pokračovat odpařováním SO₂, což by na hraně vytvořilo vakanci síry a umožnilo tak substituci kyslíku za síru. Tento proces je však pro 1T-TaS₂ nepravděpodobný, protože vazebná energie SO₂ v hraně je příliš vysoká (1,2 eV).

Na rozdíl od 1T-TaS₂ je u 1T-MoS₂ bariéra pro uvolnění molekuly SO₂ daleko nižší (0,66 eV) a v průběhu oxidace se nejspíše bude tvořit vakance touto cestou. Počátek oxidace tkví v disociaci molekuly kyslíku. Reakce pro 1T-MoS₂ je spontánní jako v případě

1T-TaS₂; aktivační energie je 0,15 eV. V průběhu reakce dochází k rozštěpení molekuly kyslíku a následné adsorpci atomů kyslíku na atomy molybdenu hrany za vzniku intermediární struktury S-O-Mo, **obrázek 16, 17**. K tomu dochází ihned, když je hrana vystavena vzduchu v důsledku nízké bariéry pro disociaci molekuly kyslíku; 0,15 eV. 1T-MoS₂ podléhá zcela jistě oxidaci avšak dle našich výpočtů je dále schopna katalyzovat HER (**kapitola Mechanismus oxidace monovrstvy 1T-MoS₂**, protože ΔG je i při vysokém pokrytí H termoneutrální, viz **obrázek 11**).

Oba materiály podléhají oxidaci ihned po jejich vystavení na vzduch, nicméně oxidační proces je limitován v případě 1T-TaS₂ vysokou bariérou pro evaporaci SO₂ skupiny.

Funkcionalizace kyanografenu stříbrem

Moderní medicína posledních let poukázala na významný problém rezistence bakterií nejenom vůči antibiotikům, ale také vůči nanočásticím stříbra. Bakterie se brání produkcí proteinu flagellinu, který způsobuje agregaci Ag nanočástic a tím pádem jejich deaktivaci.

V této experimentální práci se kolegové zaměřili na experimentální výzkum antibakteriální aktivity stříbra kovalentně vázaného na kyanografenu (*cyanographene GCN*) [8]. U takto funkcionalizovaného kyanografenu byla pozorována nejenom antibakteriální účinnost srovnatelná s účinností koloidního stříbra (10 nm) či volných iontových částic proti multirezistentním kmenům, ale také dlouhodobá cytokompatibilita s lidskými buňkami.

Právě stabilita materiálu hraje výraznou roli v jeho použití v praxi. Kolegové sledovali možné vyplavování iontů stříbra Ag⁺ po dobu šesti měsíců skladování. Materiál byl shledán za stabilní díky svým několikanásobným dativním vazbám mezi nanočásticemi stříbra a nitrilovými skupinami kyanografenu, které jsme podpořili našimi výpočty (viz **kapitola 4.2.**).

Teoretické výpočty potvrdily silnou imobilizaci iontů Ag⁺ na GCN s adsorpční energií -2,00 eV, což ukazuje na tvorbu vazby mezi iontem Ag⁺ a dusíkovým atomem nitrilových skupin, **obrázek 25**. Dle Mulliken-Hirshfeldovy nábojové analýzy byl prokázán přenos náboje z GCN na 5s orbitály Ag⁺, což má za následek zlomkový náboj

0,5e na Ag iontu, jedná se tedy o silně polarizovanou kovalentní vazbu. Vypočítaná délka vazby 2,13 Å byla v souladu s typickou koordinační vazbou N–Ag (2,1–2,4 Å) [9,10].

Při agregaci Ag atomů do kovových AgNP a jejich následné funkcionalizaci na GCN bylo zjištěno výrazné snížení adsorpční energie (-3,80 eV) a to díky vícenásobné vazbě mezi atomy AgNP a GCN (**obrázek 25**). S tím souvisí i změna parciálních nábojů na AgNP (+0,51e na AgNP). Vzhledem k velikosti AgNP a hustotě pokrytí skupin CN na grafenu ($\approx 14\%$) v této práci je pravděpodobné, že každý AgNP může vytvořit několik vazeb na nitrily, a proto je našim závěrem, že AgNP se velmi silně váže na GCN.

Funkcionalizace germanenu alkylovými skupinami

Po prudkém rozmachu vědeckých prací zabírajících se grafenem přišla řada i na další monoelementární 2D materiály, a to siliceny a germaneny. Germanen, který má na sobě kovalentně vázané vodíky z obou stran se nazývá germanan (GeH) (více v **kapitole 4.3.**).

V této studii byly experimentálně připraveny funkcionalizované struktury germananu pomocí alkylových skupin: metylovou, propylovou, hydroxypropylovou a 2-(methoxycarbonyl)ethylvou [11]. Jednotlivé funkcionalizované skupiny byly charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie, RTG difrakce (*X-ray diffraction XRD*), a RTG fotoelektronové spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy XPS*). K objasnění jejich elektrochemických vlastností byla provedena cyklická voltametrie, díky níž byla určena kinetika přenosu povrchového náboje. Dále pak byla vyhodnocena HER reaktivita všech germananových struktur.

Z naší strany byla studie doplněna DFT výpočty týkajícími se jak morfologie a strukturního uspořádání jednotlivých funkcionalizovaných alkylových skupin na germananu, tak i výpočty zabývající se elektronickou strukturou funkcionalizovaných germananů, konkrétně výpočty hustoty stavů (density of states DOS) a určení velikosti zakázaného pásu.

Germanany mají strukturu, kdy dochází k jejímu anizotropnímu zvlnění vlivem lehce rozdílných délek vazeb mezi Ge-Ge (2,45 – 2,47 Å). Vazba Ge-H je 1,56 Å, **obrázek 6**. V průběhu funkcionalizace alkylovými skupinami dochází ke vzniku vazby mezi Ge a C atomem alkylové skupiny, u všech funkcionalizací výše uvedenými alkyly tato vazba nabývala hodnot 1,99 Å. DFT výpočty prokázali, že kvůli sterickým efektům mezi

kovalentně vázanými alkyly nedochází k plné funkcionalizaci, výjimkou je methylová skupina. V tomto případě je možná plná funkcionalizace germananu (viz **obrázek 27**), zároveň však u dvounásobné funkcionalizace jsou formační energie výrazně nižší, což indikuje tendenci k vícenásobné funkcionalizaci, která je omezena stericnými efekty.

Výpočty DOS funkcionalizovaných germananů neprokázaly výrazný vliv alkylové skupiny na elektronových vlastnostech. Ve všech případech mají struktury zakázaný pás přímý a lokalizovaný v Γ bodě první Broullinovy zóny a neobjevovaly se žádné midgapy, které by mohly ovlivnit jejich fotoluminiscenční vlastnosti.

Na **obrázku 27** jsou hodnoty velikostí zakázaných pasů pro všechny alkylové funkcionalizace germananu. Hodnoty se pohybují okolo 1,8 eV, což koresponduje s experimentálními hodnotami uvedenými v této studii – 1,6 -1,9 eV. Výsledné hodnoty DFT výpočtem jsou do jisté míry ovlivněny nezahrnutím spin-orbitálních interakcí [12] a také výrazným vlivem geometrické relaxace u jednotlivých struktur. Svou roli ve výsledných experimentálních hodnotách také hraje rozvržení elektrického náboje v struktuře. Na základě Mullikenovy analýzy [13] jsme zjistili, že na atomech germania, které mají vazbu s uhlíkovými atomy alkylových skupin je kladný náboj, zatímco na všech ostatní Ge atomech je náboj záporný.

Shrnutí

DFT výpočty jsou výborným nástrojem pro analýzu a charakterizaci jednotlivých vlastností a probíhajících dějů na atomární úrovni. Staly se tak nenahraditelným doplňkem experimentů, případně experiment dokážou zcela nahradit. Dalším benefitem DFT výpočtů v propojení s experimentem je možnost predikce vlastností připravovaných materiálů a tím možnost zacílení experimentů na konkrétní materiál. Kombinací obou směrů – teoretického i experimentálního je tedy možné získat ucelené informace o dané problematice, což lze demonstrovat na příkladech uvedených v této práci.

Publikace zabývající se strukturní stabilitou monovrstev MoS_2 a WS_2 za standardních podmínek [1] byla pro svět chalkogenidů přechodných kovů průlomová, protože až do té doby se na ně pohlíželo jako na materiály na vzduchu stabilní. V rámci jejich výzkumu byly pořízeny i SEM snímky vyobrazující defekty nacházející se uvnitř struktury těchto monovrstev, zároveň byly pořízeny XPS data naznačující, že se bude jednat o oxidaci. Námi provedené DFT výpočty odhalily nejenom jednotlivé kroky oxidace MoS_2 [7], ale také predikovaly odlišné oxidativní chování u 1T polytypu [14].

Otázkou zůstávalo, jestli zjištěná citlivost na kyslík je specifická vlastnost MoS_2 a WS_2 , nebo se potenciálně týká všech TMDs. Proto jsme se zaměřili i na teoretický popis oxidace u TaS_2 , jenž je po MoS_2 jedním z nejzkoumanějších materiálů z řad TMDs. V rámci publikace [15] byla nalezena nejstabilnější hrana TaS_2 na periodickém i konečném modelu a také byl objasněn proces oxidace odehrávající se na hraně, který se značně liší od oxidace odehrávající se na MoS_2 . Tyto výsledky byly nepřímo potvrzeny v řadě experimentů [16], nicméně přímý experiment cílený na mechanismus oxidace TaS_2 nebyl proveden.

Kombinací obou směrů – teoretického i experimentálního je možné získat ucelené informace o dané problematice. Dalším benefitem DFT výpočtů v propojení s experimentem je možnost lepší charakterizace připravovaných materiálů; výpočty lze stanovit i vlastnosti které nejsou experimentálně dostupné. To bylo ukázáno ve studii zabývající se antibakteriální aktivitou funkcionalizovaného kyanografenu nanočásticemi stříbra [8], kde DFT výpočty potvrdily vznik vazby mezi stříbrem a kyanografenem, stanovily parametry a sílu vazby a kvantifikovaly přenos náboje na strukturu.

Další ukázkou spolupráce mezi experimentem a teorií byla publikace studující vliv funkcionalizace alkylovými skupinami na elektrochemické vlastnosti germanenu [11]. K objasnění elektrochemických vlastností byla provedena cyklická voltametrie, díky níž byla určena kinetika přenosu povrchového náboje. Dále pak byla vyhodnocena HER reaktivita všech germananových struktur. DFT výpočty byly využity pro zjištění vlivu funkcionalizace na elektronické vlastnosti jednotlivých materiálů, charakterizaci výsledného strukturního uspořádání a možného zastoupení jednotlivých funkčních skupin na povrchu germanenu.

Z výše uvedených poznatků je zřejmé, že zahrnutí výpočetní chemie do experimentálního výzkumu slaví velké úspěchy. V budoucnu lze očekávat ještě větší využití výpočetní chemie, neboť dochází k rapidnímu vzestupu oboru strojového učení (machine learning), které slibuje výrazně rozšířit možnosti a způsoby teoretických výpočtů.

Conclusion

DFT calculations are an excellent tool for analysis, characterizing properties and description of process at the atomic level. They have become an irreplaceable addition to experiments, or they can completely replace the experiment. Another benefit of DFT calculations in connection with the experiment is the possibility of predicting the properties of the prepared materials and thus the possibility of targeting the experiments to a specific material. By combining both directions – theoretical and experimental, it is therefore possible to obtain comprehensive information about the given issue, which can be demonstrated on the examples given in this thesis.

The publication concerning the structural stability of monolayers of MoS₂ and WS₂ under normal condition [1] was a breakthrough for the world of transition metal chalcogenides, because until then they were considered air-stable materials. As part of their research, SEM images and XPS data were taken. It has showed defects inside the structure of these monolayers, while XPS data have indicated that an oxidation will happen. Our DFT calculations revealed not only the individual steps of MoS₂ oxidation [7], but also predicted a different oxidative behavior for the 1T polytype [14].

The question remained whether the detected sensitivity to oxygen is a specific property of MoS₂ and WS₂ is, or potentially concerns all TMDs. Therefore, we also focused on the theoretical description of oxidation in TaS₂, which is one of the most researched materials from TMDs after MoS₂. In the framework of the publication [15], the most stable edge of TaS₂ was found on both the periodic and finite models, and the oxidation process taking place at the edge, which is quite different from the oxidation taking place on MoS₂, was also elucidated. These results were indirectly confirmed in several experiments [16], however, a direct experiment targeting the TaS₂ oxidation mechanism was not performed.

By combining both directions – theoretical and experimental, it is possible to obtain comprehensive information about the given issue. Another benefit of DFT calculations in connection with the experiment is the possibility of a better characterization of the prepared materials; properties that are not experimentally available can also be determined by calculations. This was shown in a study dealing with the antibacterial activity of cyanographene functionalized with silver nanoparticles [8], where DFT calculations

confirmed the formation of a bond between silver and cyanographene, determined the bond parameters and strength, and quantified the charge transfer to the structure.

Another example of cooperation between experiment and theory was a publication studying the effect of functionalization with alkyl groups on the electrochemical properties of germanene [11]. To clarify the electrochemical properties, cyclic voltammetry was performed, thanks to which the kinetics of surface charge transfer was determined. Next, the HER reactivity of all germanane structures was evaluated. DFT calculations were used to determine the effect of functionalization on the electronic properties of individual materials, the characterization of the resulting structural arrangement and the possible representation of individual functional groups on the germanene surface.

From the above findings, the inclusion of computational chemistry in experimental research is celebrating great success. In the future, even greater use of computational chemistry can be expected, as the field of machine learning is rapidly growing, which promises to significantly expand the possibilities and methods of theoretical calculations.

Referenční seznam

- [1] J. Gao, B. Li, J. Tan, P. Chow, T.M. Lu, N. Koratkar, *ACS Nano* 10 (2016) 2628–2635.
- [2] J. Martincová, M. Otyepka, P. Lazar, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 13233–13239.
- [3] K.C. Santosh, R.C. Longo, R.M. Wallace, K. Cho, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 135301.
- [4] B. Hinnemann, P.G. Moses, J. Bonde, K.P. Jorgensen, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5308–5309.
- [5] J. Li, J. Yin, X. Li, J. Zhou, W. Guo, *Mater. Lett.* 174 (2016) 188–191.
- [6] S. Zhu, Q. Wang, *AIP Adv.* 5 (2015) 107105.
- [7] J. Martincová, M. Otyepka, P. Lazar, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 13233–13239.
- [8] D. Panáček, L. Hochvaldová, A. Bakandritsos, T. Malina, M. Langer, J. Belza, J. Martincová, R. Večeřová, P. Lazar, K. Poláková, J. Kolařík, L. Válková, M. Kolář, M. Otyepka, A. Panáček, R. Zbořil, *Adv. Sci.* 8 (2021) 2003090.
- [9] Q. Sun, Y. Bai, G. He, C. Duan, Z. Lin, Q. Meng, *Chem. Commun.* (2006) 2777–2779.
- [10] C. Pettinari, F. Marchetti, S. Orbisaglia, R. Pettinari, J. Ngoune, M. Gómez, C. Santos, E. Álvarez, *CrystEngComm* 15 (2013) 3892–3907.
- [11] S. Ng, J. Šturala, J. Vyskočil, P. Lazar, J. Martincová, J. Plutnar, M. Pumera, *ACS Nano* 15 (2021) 11681–11693.
- [12] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 219906.
- [13] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1841–1846.
- [14] J. Martincová, M. Otyepka, P. Lazar, *2D Mater.* 7 (2020) 45005.
- [15] J. Martincová, M. Otyepka, P. Lazar, *Chempluschem* 85 (2020) 2557–2564.
- [16] B. Chamlagain, Q. Cui, S. Paudel, M.M. Cheng, P. Chen, Z. Zhou, *2D Mater.* 4 (2017) 031002.