

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Bakalářská práce

**Strukturní vlastnosti a HER reaktivita dichalkogenidů
přechodných kovů**

Autor práce:

Studijní program:

Obor:

Forma studia:

Vedoucí bakalářské práce:

Jana Martincová

Chemie

Nanomateriálová chemie

prezenční

Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

Olomouc, 2016

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Petra Lazara, Ph.D. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

Podpis.....

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce, Mgr. Petru Lazarovi, Ph.D., za skvělé vedení v celém průběhu vypracování bakalářské práce, za cenné rady a připomínky. Také za čas, který mi věnoval a trpělivost při řešení všech problémů.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Jana Martincová
Název práce:	Strukturní vlastnosti a HER reaktivita dichalkogenidů přechodných kovů
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Lazar, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2016

Abstrakt:

Tato bakalářská práce je zaměřena na výpočet mřížkových parametrů, povrchových a elektronických vlastností disulfidu tantalu pomocí teorie funkcionálu hustoty v programu VASP. Dále se zabýváme prozkoumáním aktivity pro reakci za vývoje vodíku na hranách disulfidu niobu a diselenidu niobu, taktéž v programu VASP.

Klíčová slova:	Dichalkogenidy přechodných kovů, TaS ₂ , NbS ₂ , NbSe ₂ , HER, DFT
Počet stran:	53
Počet příloh:	1 CD
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Jana Martinová
Title: Structural properties and HER reactivity of transition-metal dichalcogenides
Department: Department of Physical Chemistry
Type of thesis: Bachelor
Supervisor: Mgr. Petr Lazar, Ph.D.
The year of presentation: 2016

Abstract:

This bachelor thesis is focused on the calculation of the lattice parameters, surface and electronic properties of tantalum disulfide using density functional theory methods in program package VASP. Furthermore, we investigate the hydrogen evolution reaction reactivity of the edges of niobium disulphide and niobium diselenide, also calculated in the programme VASP.

Keywords: Transition-metal dichalcogenides, TaS₂, NbS₂, NbSe₂, HER, DFT
Number of pages: 53
Number of appendices: 1 CD
Language: Czech

Obsah:

Úvod	7
1. Teoretická část	8
1.1 2D materiály	8
1.1.1 Příprava 2D materiálů	10
1.1 Struktura, vlastnosti dichalkogenidů přechodných kovů.....	11
1.1.2 Struktura, vlastnosti a využití TaS ₂	14
1.1.3 Struktura, vlastnosti a využití NbS ₂ a NbSe ₂	16
1.2 Hydrogen evolution reaction (HER)	17
1.2.1 HER s využitím TMDs	19
1.3 Kvantově mechanické výpočty elektronové struktury	21
1.1.4 Bezčasová Schrodingerova rovnice	21
1.1.5 Aproximace pro výpočet Schrödingerovy rovnice	21
1.1.6 Teorie funkcionálu hustoty	22
1.1.7 Výměnný korelační funkcionál.....	23
2. Praktická část	25
2.1 Cíl práce.....	25
2.2 VASP.....	25
2.3 Nastavení výpočetních parametrů	26
2.4 Strukturní polytypy TaS ₂	27
2.4.1 Vazebná a exfoliační energie	33
2.4.2 Pásová struktura a hustota elektronových stavů	35
2.5 Adsorpční reakce na povrchu a hraně NbS ₂ a NbSe ₂	37
3. Závěr	47
4. Summary	49
5. Reference	51

Úvod

Novým světem bádání, slibující inovativní materiály a zařízení do všech průmyslových odvětvích, je nanosvět. Do tohoto neprozkoumaného světa, můžeme zařadit takové látky, jež mají velikost aspoň v jednom z rozměrů do 100 nm, nové inovativní vlastnosti a velký specifický povrch. Právě dichalkogenidy přechodných kovů (transition metal dichalcogenides – TMDs) patřící do nanosvěta se staly předmětem zájmu této práce.

TMDs lze exfoliovat na jednotlivé vrstvy za vzniku 2D materiálů, což je skupina látek omezených v jedné dimenzi a můžeme si je představit jako nekonečnou plochu. Struktura TMDs je sendvičového typu MX_2 , kdy M je atom přechodného kovu vmezeřený mezi 2 atomy X. Atomy X představují prvky síra (S), selen (Se) či telur (Te). Skupina TMDs materiálů je vzhledem k množství kombinací atomů mezi sebou velice obsáhlá. TMDs materiál tvořený 2 danými atomy (např. disulfid tantalu-TaS₂) vykazuje několik strukturálních polytypů, mající odlišné vlastnosti, a tím pádem se nám tato skupina ještě více rozšiřuje.

Právě rozlišnost vlastností v různých polytypech jednoho druhu materiálu je na TMDs fascinující. A tudíž se tyto 2D materiály nabízejí k výrobě a přípravě různých zařízení dnešní doby. Své využití by mohly nalézt jako lubrikanty, FETs tranzistory či jiná elektronická zařízení. Uplatnění již našly jako katalyzátory při hydrodesulfurizačních procesech.

Katalyzátoru se využívá při reakcích, které neprobíhají samovolně. Platina (Pt) je v dnešní době využita jako katalyzátor při reakci za vývoje vodíku (hydrogen evolution reaction- HER a hydrogen oxidation reaction- HOR). Nahradit by ji ale mohly látky ze skupiny TMDs, jelikož jsou levnější než platina a mají skoro stejnou účinnost. K HER/HOR reakcím dochází při štěpení vody v palivovém článku. Při HER reakci dojde k vývoji plynného vodíku, který se nabízí jako zdroj obnovitelné energie. Z tohoto důvodu je této reakci věnována pozornost.

V této práci jsme se zabývali výpočtem mřížkových parametrů a různých vlastností strukturálních polytypů pro TaS₂ pomocí metody teorie funkcionálu hustoty (density functional theory- DFT) v programu VASP (Vienna ab initio simulation package). Dále jsme provedli výpočet HER reaktivity pro 2H polytyp disulfidu niobičitého (NbS₂) a diselenidu niobičitého (NbSe₂) a následně je mezi sebou porovnali.

1. Teoretická část

1.1 2D materiály

Dimenzionalita je jedním z nejvýraznějších parametrů materiálu definujících jeho vlastnosti. Materiál tvořený stejným chemickým složením a stejným zastoupením jednotlivých prvků, může vykazovat zcela rozlišné vlastnosti v závislosti na tom, zda je uspořádán v 0D, 1D, 2D nebo 3D struktuře. ⁽¹⁾ 3D materiály jsou takové, jež pozorujeme okolo sebe, čili nejsou omezeny ani v jednom ze známých rozměrů. Pokud omezíme materiál v jednom rozměru, získáme 2D materiál, který si můžeme představit jako nekonečně dlouho vrstvu.

2D materiálům je věnovaná větší pozornost od roku 2004, kdy byl fyziky Novoselovem a Geimem izolován grafen z grafitu pomocí mechanické exfoliace. Grafen je zatím jedním z nejprozkoumanějších a nejslibnějších materiálů pro budoucí využití jako elektrická a optická zařízení. Grafen je tvořen pouze atomem uhlíku v sp^2 hybridizaci. Uhlíky jsou uspořádány do jednotlivých šestiúhelníků, a celá struktura tudíž připomíná včelí plástev.

Strukturu podobnou grafenu mají i další 2D materiály, které jsou tvořeny více jak jedním prvkem, ale zachovávají si atomární tloušťku, jako je tomu například u hexagonálního nitridu boritému (hexagonal boron nitride- h-BN) ⁽²⁾ nebo grafitického nitridu uhlíku (graphitic carbon nitride- g-C₃N₄) ⁽³⁾. Na druhou stranu existují 2D materiály, které obsahují více než jeden druh atomů spojených kovalentní vazbou a tvořící vrstvu/y, avšak jejich tloušťka není na atomární úrovni. Takovými materiály jsou vrstevnaté kovové oxidy ⁽⁴⁾, vrstevnaté dioxidy (layered double hydroxides- LDHs) ⁽⁵⁾ a dichalkogenidy přechodných kovů (TMDs) ⁽⁶⁾. Struktura TMDs materiálů bude dopodrobna řešena v kapitole 1.1.

Omezení jednoho rozměru dává materiálům nové inovativní vlastnosti neporovnatelné s makrosvětem. Příkladem může být grafen s výbornou elektrickou konduktivitou a pohyblivostí elektronů po celé jeho šířce při normální teplotě, neobsahuje-li defekty ve své struktuře. ⁽⁷⁾ Také je jedním z nejsilnějších materiálů, jenž byl kdy měřen. Jelikož se jedná z větší části o materiály, které mají atomární tloušťku, velmi často je studována jejich elasticita a optická transparentnost. ⁽⁸⁾

Jednou z nejvýraznějších vlastností je rozdílnost elektronových pásových struktur 2D materiálů od jejich 3D analogů. S odebráním jedné dimenze dochází k přeměně

rozložení energetických hladin, a tím pádem k změně energetických pásů. Následkem je ovlivnění velikosti a přítomnosti zakázaného pásu, též zvaného bandgapu. Právě přímnost, nepřímnost bandgapu a Fermiho hladina rozhodují o tom, zda bude materiál kov (vodič), polokov (polovodič), izolant (nevodič). Příkladem mohou být TMDs u nichž se vyskytuje variabilní velikost zakázaného pásu od 0 eV (polokovy) až po 2 eV (polovodiče) závisující na kombinaci atomů a počtu vrstev, či přítomnosti nečistot a děr v materiálu. ⁽⁹⁾ Z elektronové struktury můžeme odvodit mnohé další vlastnosti, jako je vysoká konduktivita, fotorezponsivita, nebo detekční schopnosti materiálů.

Na optické vlastnosti 2D materiálů má nejen vliv zastoupení atomů a jejich vnitřní uspořádání, ale i tloušťka vybraného materiálu. Právě na ní závisí vlastnosti, jako je nepropustnost nebo transparentnost. Kromě tloušťky mají vliv na vyjmenované vlastnosti také reflexní index a absorpční konstanta materiálu. Benameur *et al.* měřili kontrastní zobrazení jedno- dvou- a tří-vrstveného materiálu MoS₂ na 90 a 270 nm podložce z SiO₂ pod zeleným světlem a materiály vykazovaly různé kontrastní zobrazení. Na Benameurův experiment bylo navázáno a měřily se vrstvy na podložce ze stejného materiálu, avšak tloušťky 300 nm, pod bílým zářením. Byly rozpoznány jednotlivé vrstvy díky jejich červenému, zelenému a modrému kontrastnímu zobrazení, tohoto jevu by se dalo využít ve fotodetektorech. ⁽¹⁰⁾

Zmíněné fyzikální, elektronické, optické a chemické vlastnosti 2D materiálů vyplývající z jejich unikátní struktury a dimenzionality nabízí potenciál pro četné aplikace. Většina TDMs, a také grafenové materiály, by mohla mít využití v elektronice jako tranzistory řízené elektrickým proudem (FETs), a v případě grafenu bychom mohli hledat využití také jako elektrodový materiál. Grafen, kvůli své optické transparentnosti a výborné konduktivitě, je kandidátem na elektronické produkty typu dotkových display obrazovek, anebo elektronický papír (e-paper). Díky dalším svým vlastnostem, jako je vysoká schopnost sorpce a velmi reaktivní povrch můžeme grafen využít v oblasti heterogenní katalýzy. V té již zaujímají své postavení dichalkogenidy přechodných kovů.

Některé reakce potřebují pro svůj průběh a překročení vysoké energetické bariéry katalyzátory, většina z anorganických katalyzátorů je tvořena právě přechodnými kovy jako jsou Pt, Pd, Ni a Cu anebo jejich oxidy. Tyto katalyzátory se jeví velice účinnými, bohužel jsme omezeni jejich výskytem a cenou. S objevením 2D materiálů jsme našli novou alternativu rodiny katalyzátorů pro různé reakce- jednou z nich může být HER.

Více o ní bude diskutováno v kapitolách 1.2 a 1.2.1. Katalyzátory TMDs mohou mít laditelné vlastnosti, díky selektivnímu vložení jiných prvků, příkladem je využití vrstevnatého MoS₂ s Co či Ni atomy v petrochemickém průmyslu při hydrodesulfurizačních procesech. ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

1.1.1 Příprava 2D materiálů

Od různé přípravy materiálů se odvíjí jejich stabilita, vlastnosti a také funkce, proto je přípravám jedno- a vícevrstevných materiálů pomocí top-down a bottom-up metodami věnována větší pozornost.

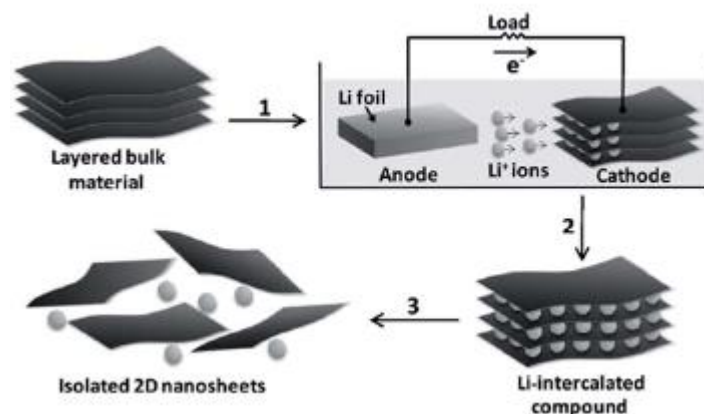
Top-down metody jsou založeny na exfoliaci vrstev z objemového materiálu. Mezi tyto metody patří mechanická exfoliace, elektrochemická Li-interkalace a exfoliace a laserová ablace. Mezi bottom-up metody řadíme chemické depozice z plynné fáze (CVD) a mokré chemické syntézy jako je hydrotermální reakce.

Mechanická exfoliace

Daná metoda je jednou z nejstarších, nejpoužívanějších a nejuniverzálnějších metod příprav vrstev 2D materiálů. Postup je velice jednoduchý. Vrstevnatý materiál několikrát rozloupneme pomocí speciální pásky. Pásku pak přitiskneme na cílený povrch substrátu, nejčastěji se jedná o Si nebo SiO₂. Substrát byl důkladně před přilepením pásky s vrstvou materiálu očištěn lihem. Po odstranění pásky, by měla zůstat vrstva materiálu na povrchu substrátu. Zdali byla vrstva připravena bez poškození, prozkoumáme pomocí optického mikroskopu. ⁽⁴⁾

Elektrochemická Li-interkalace a exfoliace

Výhodou v této metodě přípravy je možnost jejího řízení. Vrstevnatý materiál, v našem případě např. MoS₂, zapojíme do obvodu jako katodu a anodou je lithiová fólie, jako v případě Li-ionových bateriích. Po průchodu proudu, dojde k vytvoření krystalu Li_xMoS₂, kde x je počet Li-iontů. Strukturně dojde k uspořádání Li iontů mezi jednotlivé vrstvy MoS₂. Takovýto krystal sonikujeme v roztoku vody a ethanolu. Reakcí mezi lithiem a vodou vzniká plynný vodík, ten způsobuje roztažení jednotlivých vrstev od sebe a tedy izolování jednotlivých 2D vrstev. Celý proces je zobrazen na Obr. č. 1.



Obr. č. 1: Jeden ze způsobů přípravy 2D materiálu. V prvním kroku dojde k zapojení vrstevnatého materiálu jako katodu do obvodu a anodou je lithiová folie. Dojde k promísení vrstevnatého materiálu s Li-ionty a následné exfoliaci. Převzato z ⁽¹³⁾

CVD

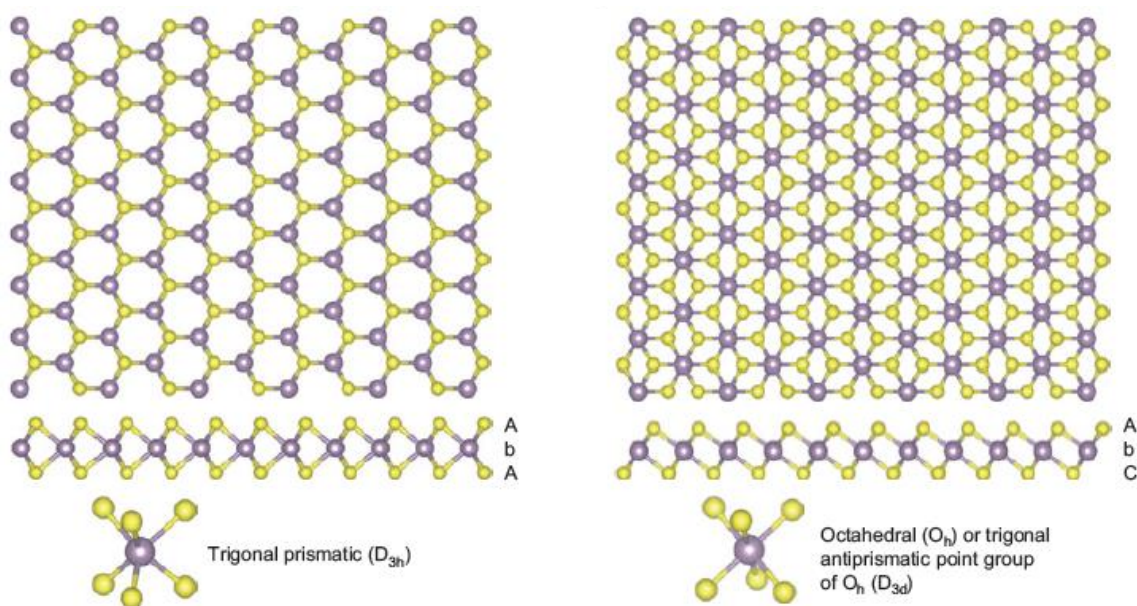
Tento proces je hojně využíván pro přípravu tenkých filmů, jako jsou například TMDs polovodiče. Při vysokých teplotách dochází k reakci mezi plynnými reakčními složkami na již předem očištěném povrchu substrátu, kterým velmi často bývá Si/SiO₂. Reakčními složkami mohou být například MoO₃ a prášková síra. V takto připraveném prostředí dochází k vytvoření vrstvy na povrchu substrátu. V našem případě MoS₂ vrstva. ⁽¹⁴⁾

1.1 Struktura, vlastnosti dichalkogenidů přechodných kovů

Jedná se o materiál se strukturou MX₂, kdy M je přechodný kov z 4.-7. a 10. skupiny periodické tabulky prvků a X je síra (S), selen (Se) nebo telur (Te). Strukturně tvoří sloučeniny dvoudimenzionální silně koordinačně-kovalentně vázané X-M-X vrstvy sendvičového typu. Jde o vrstvy, které jsou mezi sebou vázané slabými van der Waalsovými silami. Tloušťka jedné vrstvy je mezi 3,5-4,0 Å. Vrstva v tomto případě odpovídá atomům kovu sendvičově „zabaleným“ mezi dvěma atomy chalkogenidů v základní buňce. Vzdálenost mezi dílčími vrstvami v základní buňce je mezi 2,0-4,0 Å. Díky slabým mezivrstevným interakcím je možné sloučeniny štěpit podél jednotlivých vrstev. Takto exfoliovaná jedna vrstva je stabilizována svým zvlněním, jako je tomu i u grafenu. ^{(15) (16)}

Atomy kovů u MoS_2 mohou nabídnout 4 elektrony k vytvoření vazby, tudíž jejich oxidační stav je +4 a pro chalcogenid je -2. V TMDs volné atomové páry na chalcogenidech udržují mezi sebou jednotlivé vrstvy a zamezují reaktivitě s ostatními prvky. Vazebná vzdálenost mezi M-M atomy je 3,14 - 4,03Å, velikost závisí na velikosti iontů kovů a chalcogenidů. ⁽¹⁾

Koordinace přechodného kovu v tomto typu sloučenin je oktaedrická, trigonálně prismatická (antiprismatická) anebo rhomboedrická. Zvolený typ koordinace musí být termodynamicky výhodný pro jednotlivé kombinace atomů kovů a chalcogenidů. K rychlému a jednoduchému určení struktury se zavedly následující termíny: 1T-MX₂, 2H-MX₂ a 3R-MX₂. Číslice vyjadřuje počet vrstev v 3D prostoru respektive z kolika jednotlivých vrstev X-M-X se skládá elementární buňka (základní opakující se jednotka). Symboly H, T, R vyjadřují typ koordinace elementární buňky: T-trigonálně prismatická koordinace, H-oktaedrická koordinace (a trigonálně antiprismatická) a R rhomboedrickou viz *Obr. č. 2*.



Obr. č. 2 : Obrázek znázorňující jednotlivé typy koordinace a uskupení atomů v jedné vrstvě. Písmenem A a C jsou označeny atomy chalcogenidu, písmeno b znázorňuje přechodný kov. V horní části vidíme pohled shora na 2D materiál, v spodní části obrázku jsou znázorněny jednotlivé koordinace atomu kovu i s jejich zařazením do grup symetrie. Převzato z ⁽¹⁾.

U těchto materiálů je častý polymorfismus, kdy se materiál vyskytuje v různých polytypech (1T, 2H, 2T ...) v závislosti na teplotě a tlaku. Dalším aspektem ovlivňujícím v jakém polytypu se materiál bude vyskytovat je způsob přípravy. Příkladem může být 2H fáze u MoS₂, kdy nalezený přírodní materiál se nejčastěji vyskytuje v 2H fázi s uspořádáním AbA BaB a uměle připravený MoS₂ se vyskytuje v uspořádání AbA CaC BcB, což odpovídá 3R fázi. ⁽¹⁷⁾

Jednotlivé atomy ze skupin vykazují ochotu být v různém strukturním uspořádání na základě zaplněnosti d-orbitalů. U atomů ze 4. skupiny (d⁰) převažuje trigonálně prismatická koordinace, u 5. skupiny (d¹) můžeme vidět jak oktaedrické, tak i trigonálně prismatické uspořádání. Kovy z 6. skupiny (d²) vykazují ochotu být v trigonálně prismatické koordinaci, zatímco ze 7. skupiny (d³) jsou v typicky deformované oktaedrické. V 10. skupině (d⁶) se atomy zásadně nachází v oktaedrickém uspořádání. ⁽¹⁾

Elektronová struktura u TMDs závisí na zaplněnosti d-orbitalů elektrony, na rozdíl od grafenových a silikonových struktur, kdy jejich elektronová struktura závisí na s a p orbitalech. Pokud se zaměříme jen na jednu vrstvu TMDs, mezi vazebným σ a antivazebným σ^* atomovým orbitalem se nachází vždycky nevazebný atomový orbital. V případě koordinace oktaedrické (D_{3d}) symetrie dojde k rozložení d-elektronů mezi dvě energetické hladiny 2 krát $d_{x^2-y^2, z^2}$ (e_g) a 3 krát $d_{xy, yz, zx}$ (t_{2g}) degenerované orbitaly. V případě trigonálně prismatické koordinace atomu přechodného kovu (D_{3h}) dojde k rozložení d – elektronů do 3 energetických hladin, tvořenými degenerovanými orbitaly d_{z^2} (a_1), $d_{x^2-y^2, xy}$ (e) a $d_{xy, yz}$ (e') s výrazným gapem mezi prvními 2 grupami orbitalů (mezi a_1 a e). Na základě zaplnění jednotlivých atomových orbitalů dochází k jinému rozložení energetických pásů, což má za následek, že materiály mají různé, mnohdy laditelné elektronické a magnetické vlastnosti. ⁽¹⁸⁾⁽¹⁾

Pozorujeme trend, kdy s postupným zaplňováním vazebných d-orbitalů atomů přechodných kovů, dochází k posunu Fermiho energetické hladině k vyšším energetickým hodnotám a to s rostoucím číslem skupiny (čili 4-7. a 10. skupiny). Při úplném zaplnění d-orbitalů materiál vykazuje kovovou vodivost, příkladem může být 2H-NbSe₂. Při částečném zaplnění vykazují látky polovodičové vlastnosti jako je tomu u 2H-MoS₂. Z majoritní části závisí vlastnosti na zaplnění jednotlivých d-orbitalů elektrony přechodného kovu a to podle typu jeho koordinace, avšak jistý příspěvek má i chalcogenid, vystupující v těchto materiálech. Můžeme pozorovat tendenci,

kdy s rostoucím protonovým číslem chalkogenidu se zmenšuje velikost bandgapu, kvůli zvyšujícímu se atomovému poloměru chalkogenidu a jeho klesající hodnoty elektronegativity. Velikost bandgapu u 2H-MoS₂, 2H-MoSe₂ a 2H-MoTe₂ se zmenšil ze 1,3 eV na 1,0 eV.⁽¹⁷⁾ Od velikosti bandgapu se odvíjejí mnohé elektrické a optické vlastnosti materiálu.

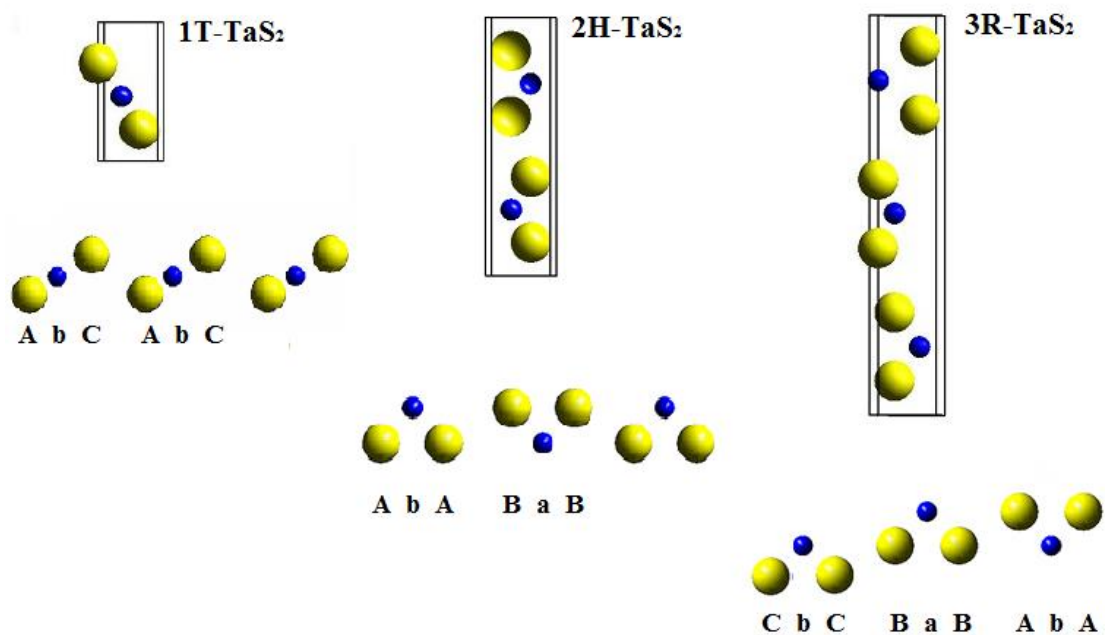
Ztenčením materiálu do atomové tloušťky nabývají elektron-elektronové a elektron-fononové interakce v elektronové pásové struktuře TMDs vyšší intenzity než u jejich 3D analogů. V kovových TMDs se vyskytuje silný elektron-fononový coupling mající vliv na velké množství neobvyklých elektronových stavů včetně superkonduktivity a fenoménu *charge-density-waves* (CDW).^{(19) (20)}

1.1.2 Struktura, vlastnosti a využití TaS₂

V přírodě se vyskytující materiál TaS₂ lze nalézt v čistém i smíšeném stavu. Čistý monokrystal 1T-TaS₂ je stříbrně šedé barvy s viditelnými zrcadlicími se ploškami, zatímco 2H-TaS₂ monokrystal je černý, zvrásněný a se zrcadlovým leskem. Monokrystal tvořený kombinací 1T/2H fáze je tmavě šedý, místy lehce zvrásněný s výrazným kovovým leskem. V přírodě se nenachází látka, která by byla zcela čistá, průměrná koncentrace v TaS₂ není 1:2, tak jak tomu značí stechiometrický chemický vzorec, ale je v poměru 1: 1,76. Defekty v krystalové struktuře, především sulfidové vakance, mají za následek zmenšení velikosti mřížkových parametrů a ovlivnění vlastností.⁽²¹⁾

Mezi 2D materiály a nespočetným množstvím různých sloučenin TMDs vyčnívá TaS₂ právě kvůli svému neobyčejně bohatému fázovému diagramu jako funkci tlaku a teploty. Ve fázovém diagramu, přírodního či synteticky připraveného TaS₂, převažují tři polytypy, a to trigonální 1T-TaS₂, hexagonální 2H-TaS₂ a rhomboedrický 3R-TaS₂. Jednotlivé polytypy jsou od sebe odlišitelné nejenom dle barvy a povrchu materiálu, ale hlavně na základě jejich vnitřního uspořádání viz *Obr. č. 3*. Navíc polytypy mohou při různých teplotách vytvářet podfáze. U 1T-TaS₂ se nachází podfáze *charge-density-wave* CDW, u kterou můžeme určit další 3 podfáze vyskytující se dle různých teplot.

Z již makroskopicky nepatrné rozdílnosti struktur plynou i odlišné vlastnosti pro jednotlivé polytypy. V TaS₂ je jeho 1T fáze kovového charakteru na rozdíl od polokovových 2H a 3R fázích. Přechodu z polokovové (polovodičové) 2H fáze do kovové 1T-TaS₂ fáze by mohlo být využíváno v HER reakcích.



Obr. č. 3: Na obrázku jsou postupně znázorněny jednotlivé strukturální uspořádání a pod každým motivem je znázorněn pohled na uskupení atomů v základní buňce s vyznačením nomenklatury, popisujícím vnitřní uspořádání atomů.

V 1T-TaS₂ se vyskytuje fenomén *charge-density-wave* (CDW), který je připisován jako důsledek silnému elektron-fononovému couplingu. CDW má v závislosti na teplotě 3 podfáze a to nesouměřitelnou (incommensurate ICCDW), téměř souměřitelnou (nearly commensurate NCCDW) a souměřitelnou (commensurate CCDW). V nízkoteplotní CCDW byl pozorován jev zvaný Mott-izolátor a také v ní dochází k spontánní změně ve vnitřním uspořádání atomů. Konkrétněji 13 atomů Ta tvořící uspořádání ve tvaru hvězdice, též zvané David-star (Davidova hvězda), za porušení symetrie 1T fáze. Při tomto spontánním ději dojde k přesunu oblaku elektronové hustoty náboje směrem do středu hvězdice, což má za následek i posuv atomů Ta z jejich primární pozice v 1T fázi. V důsledku změny vzdálenosti mezi Ta-Ta dojde k snížení energie systému a také k otevření gapu v oblasti Fermiho hladiny. V rámci CCDW bylo pozorováno přechodu z kovové do polovodičové fáze a pokud by byl kontrolovatelný, mohl by také sloužit jako základ pro nová elektronická zařízení.⁽²²⁾ V CDW fázi byla

tlakem vyvolána supravodivost, která je zachována i za vysokého tlaku a lhostejná vůči následnému vymizení CDW fázi a překvapivě také vůči změnám v normálním stavu ⁽²³⁾

1.1.3 Struktura, vlastnosti a využití NbS₂ a NbSe₂

NbS₂ a NbSe₂ se vyskytují v přírodě ve formě krystalů, obsahující také 1T až 3R strukturální polytypy. Monokrystal disulfidu je kovového charakteru, ale jeho 3R fáze vykazuje polovodičové vlastnosti. Diselenid má jako přírodní materiál metalický charakter a nejčastěji se nachází v 2H polytypu, který je též kovového charakteru ⁽²⁴⁾.

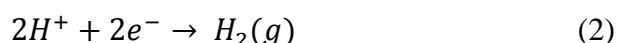
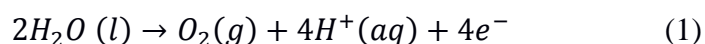
Rozdílnost mezi diselenidem a disulfidem je nejvíce znatelná ve velikosti materiálu a v rozlišnosti mřížkového parametru *a*. Experimentálně daná hodnota je pro NbS₂ je 3,30 Å a pro NbSe₂ je 3,45 Å. ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾ Co naopak disulfid a diselenid niobu spojuje je výskyt CDW fáze a supravodivost za nízké teploty. ⁽²⁷⁾

NbSe₂ je zvláště výhodným modelovým systémem pro zpracování a výrobu vzácných anorganických nanostruktur použitím různých metod. Metalické chování NbSe₂ vyvstává z faktu, že ve vrstevnatém materiálu je každý atom Nb obklopen šesti atomy Se v trigonálně prismatické koordinaci, podobné jako mají MoS₂ či WS₂ až na to, že Nb má o jeden elektron méně ve valenční sféře, a tudíž má jinou elektronovou pásovou strukturu. ⁽²⁴⁾ Silné metalické chování diselenidu a možnost přípravy flexibilního, vodivého a polotransparentního filmu NbSe₂ vyvolává zájem v oblasti elektrochemie, kdy by mohl NbSe₂ nahradit drahé platinové elektrody. Přípravě takového materiálu, ať už ve formě filmů, drátků anebo teček se věnovali Ibrahim *et al.*, kdy připravené materiály diselenidu vykazovaly lepší účinnost v porovnání s platinovou elektrodou. ⁽²⁸⁾

3D materiál NbS₂ má kovový charakter a se snižující se dimenzionalitou si zachovává kovový charakter. V 3D analogu nevykazuje disulfid žádné magnetické vlastnosti, ale všechny studované 2D a dimenzionálně nižší analogy vykazují magnetické vlastnosti. Především je rozdílná energie mezi feromagnetickým a antiferomagnetickým stavem. Güller *et al.* studovali magnetické vlastnosti různých polytypů disulfidu niobu. Jedním z nich byl 1D řetízek jeho 2H fáze v uspořádání *zig-zag* a *armchair*. V *zig-zag* 1D řetízku vykazuje 2H-NbS₂ feromagnetické vlastnosti, avšak se jedná o polokov na rozdíl od 3D analogu. ⁽²⁹⁾

1.2 Hydrogen evolution reaction (HER)

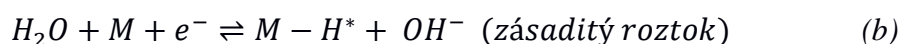
Celosvětové zásoby ropy se s narůstajícími požadavky společností na spotřebu energie ztenčují, a proto se v posledních letech hledá vhodný, levný a obnovitelný zdroj energie, který by ropu nahradil. Jedním z doposud nejvhodnějším kandidátem je vodík, jenž může být připravován elektrolýzou vody v palivovém článku. Při této elektrokatalytické reakci probíhá na katodě reakce za vývoje vodíku (HER), zatímco na anodě probíhá oxidace vodíku (HOR).⁽³⁰⁾ Tudíž v palivovém článku probíhají reakce:



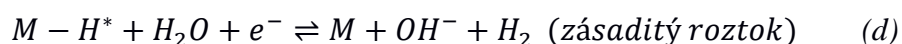
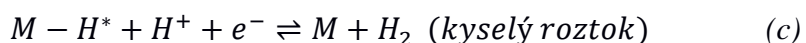
Rovnice (2) vyjadřuje mnohokrokovou elektrochemickou reakci vyvíjející plynný vodík probíhající na povrchu katody. K vývoji vodíku je nutnost účinného katalyzátoru, splňující podmínky vysoké hodnoty proudové hustoty a malé hodnoty Tafelovy směrnice (určené z Tafelova grafu). Katalyzátor by také měl být vysoce stabilní a levný.

Z hlediska teoretického můžeme popsat mechanismus reakce v kyselém či zásaditém prostředí 3 různými ději:

1, elektrochemická adsorpce vodíku, známá jako Volmerova reakce (Rov. a, b):



2, elektrochemickou desorpcí, též zvaná Heyrovského reakce (Rov. c, d):



nebo také jako

3, chemickou desorpcí, jinak zvanou Tafelova reakce (Rov. e)



V rovnicích a-e vyjadřuje H^* atom vodíku chemicky adsorbovaný na aktivním místě na elektrodovém povrchu (M).

Průběh reakce závisí na elektrochemických a elektrických vlastnostech elektrodového povrchu.⁽³⁰⁾ Dle hodnoty Tafelovy směrnice zjištěné z polarizační křivky pro HER lze

odhadnout, jaký typ z výše zmíněných 3 typů dějů probíhá na jednotlivých druzích elektrod. ⁽³¹⁾

Adsorpce či desorpce atomu vodíku na povrchu elektrody je kompetitivní proces (viz Rov. a-e) Z hlediska fyzikální chemie je důležitým faktorem ΔG_{H^*} pro popis adsorpce vodíku na katalytickém povrchu. Ta by měla popisovat jak adsorpci H^* , tak desorpci H_2 , což lze souhrnně zaznamenat v HER energetickém diagramu. Podle Sabatierova principu by se hodnota ΔG_{H^*} měla blížit k nule. Za této podmínky by měla reakce probíhat s maximální rychlostí, což můžeme pro HER reakci získat z hodnoty výměnné proudové hustoty j_0 .

Vztah mezi j_0 , jako klíčem pro vyjádření elektrokatalytické aktivity materiálu a mající vliv na celkovou rychlost reakce, a hodnotou ΔG_{H^*} lze shrnout v několika jednoduchých rovnicích.

Rychlost elektrodové reakce, vyjádřená hodnotou proudové hustoty j na elektrodě, je exponenciální funkcí hodnoty přepětí η (Butler-Volmerova rovnice) (3).

$$j = j_0 \left\{ \exp \frac{-\alpha_c F \eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha_a F \eta}{RT} \right\} \quad (3)$$

V rovnici (3) vyjadřuje α koeficient přenosu náboje v rozmezí od 0 do 1. Indexy a a c vyjadřují anodu a katodu. Dále můžeme j_0 počítat jako nepřímou funkci ΔG_{H^*} (4)

$$j_0 = F \cdot k^0 \cdot C_{total} [(1 - \theta)^{1-\alpha} \cdot \theta^\alpha] \quad (4)$$

kde k^0 je standartní rychlostí konstanta a C_{total} je celkové množství HER aktivních míst na povrchu elektrody. Procentuální zastoupení pro H^* na povrchu. θ se obvykle vztahuje k H^* adsorpci, korespondující s Langmuierovou rovnicí (5)

$$\theta = \frac{(1+K)}{K} \quad (5)$$

kde K je rovnovážná konstanta, definována jako hodnota reakčního kvocientu při termodynamické rovnováze a může být vyjádřena jako funkce ΔG_{H^*} (6)

$$K = \exp \frac{-\Delta G_{H^*}}{k_B T} \quad (6)$$

kde k_B je Boltzmanova konstanta, T je termodynamická teplota. Tudiž je zřejmé, že experimentálně zjištěnou hodnotu j_0 lze zapsat jako funkci ΔG_{H^*} , což nám umožňuje vytvořit vztah mezi teoreticky nalezenou hodnotou ΔG_{H^*} a HER efektivitou.

Hodnota Gibbsovy energie ΔG_{H^*} je tudíž klíčem pro popis predikce aktivity HER reakce na pevném katalyzátoru. Niže uvedená rovnice (7) nám dovoluje výpočetně zjistit hodnotu ΔG_{H^*} pomocí modelování meziproductů při adsorpci vodíku, čili adsorpčního-redukčního-desorpčního procesu a prozkoumáním stability na elektronovém povrchu.

$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_{H^*} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S \quad (7)$$

kde ΔE_{H^*} může být počítáno dle rovnice (8)

$$\Delta E_{H^*} = E_{(surface+H^*)} - E_{(surface)} - \frac{1}{2}E_{H_2} \quad (8)$$

a zároveň ΔE_{ZPE} změna vibračních stavů (zero-point energy change ZPE) pro adsorbovaný vodík H^* a izolovaný H_2 je získaný z výpočtu vibrační frekvence (9)

$$\Delta E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum h \cdot \Delta v_i \quad (9)$$

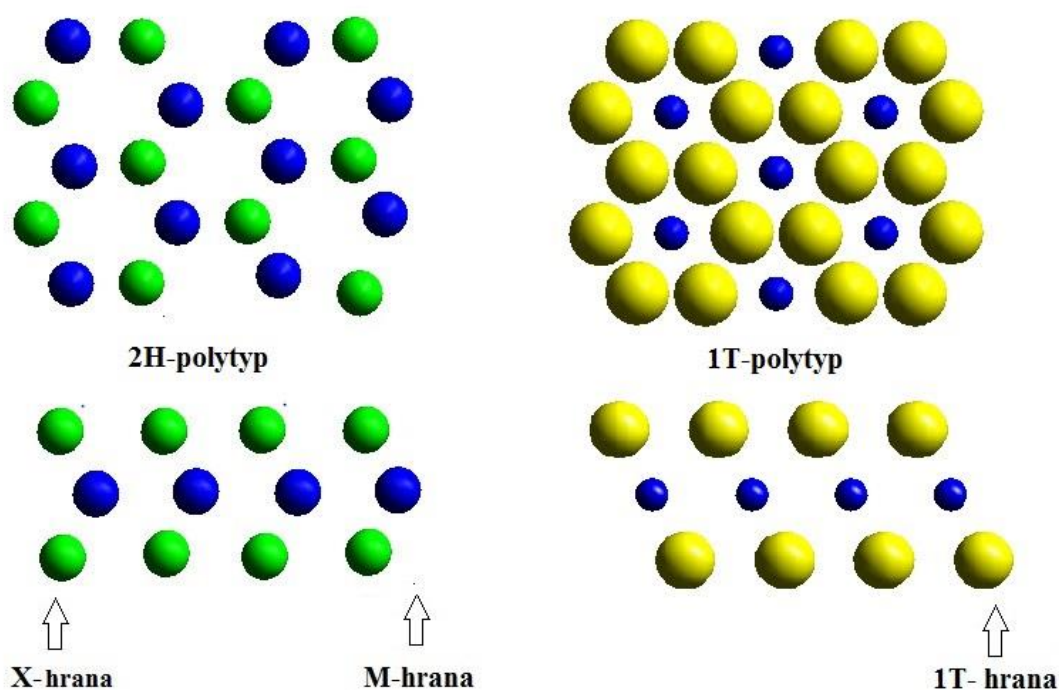
znak v vyjadřuje počítanou vibrační frekvenci. V neposlední řadě je zapotřebí vyjádřit změnu entropie ΔS nacházející se v (7). Tu můžeme vypočítat jako součet translační, vibrační, rotační a elektronické entropie, která může být odvozena z výpočtu frekvence.⁽³⁰⁾

1.2.1 HER s využitím TMDs

Pro štěpení vody pomocí elektrické energie, jež může být vytvořena slunečními či větrnými energetickými zdroji, je doposud nejúčinnějším katalyzátorem pro HER reakci skupina drahých kovů, především platina (Pt). Platina je ovšem nelevný materiál, na Zemi se málo vyskytující, proto se neustále hledají jiné možné levnější alternativní materiály. 2D formy TMDs otevřely novou oblast materiálů využitelných k této reakci. První studovanou alternativou z řady TMDs, která vykazuje na hranách vysokou reaktivitu pro HER, byl 2H-MoS₂. Nørskov *et al.* vytvořili model této hrany a za využití DFT metody byly uskutečněny výpočty predikce HER aktivity MoS₂ založené na výpočtu adsorpční energie⁽³²⁾ Mnohé experimentální práce mají základ právě v teoretické predikci reaktivity vybraného TMDs materiálu. Ve většině případů dochází teoretické práce k shodě, že hlavní příspěvek k aktivitě materiálu pro HER reakci nepochází z bazální roviny.^(33; 34)

Účinnost katalyzátoru samozřejmě nejvíce závisí na zvolených atomech TMDs a jejich strukturním uspořádání. Příkladem může být opět MoS_2 , kdy jeho 1T fáze vykazuje lepší katalytickou účinnost pro HER reakci než jeho 2H fáze. ⁽³⁴⁾

Materiál tvořený TMDs má několik aktivních míst pro HER reakci. Hrany materiálu mohou být rozděleny na M stranu a X stranu, kdy M je přechodný kov a X je S, Se či Te. Dalším místem, kde by mohlo docházet k vývoji vodíku je bazální rovina materiálu, která se jeví méně účinná, než hrany. Veškerá zmiňovaná aktivní místa jsou pro lepší přehlednost znázorněna na *Obr. č. 4*.



Obr. č. 4: Na obrázku jsou vyznačena aktivní místa pro výpočet HER reaktivity na TMDs materiálech. Nad ukázkou hran je pohled na ně shora, kdy je možné zkoumat i reaktivitu na této bazální rovině. Zelenomodrá struktura patří pro 2H (oktaedrický) polytyp a žlutomodrá pro 1T (trigonálně prismatický) polytyp.

1.3 Kvantově mechanické výpočty elektronové struktury

Chování elektronů je zodpovědné za fyzikálně-chemické vlastnosti pevných látek. Jak bylo uvedeno, tak i vlastnosti TMDs jsou dány elektronovou strukturou, a proto jsme k jejich výpočtům použili kvantovou mechaniku.

1.1.4 Bezčasová Schrödingerova rovnice

K rozvoji kvantové mechaniky došlo na počátku 20. let 19. století, kdy došlo k objasnění několika záhad v mikrosvětě. Pro objasnění elektronové struktury látek vycházíme z časově nezávislé Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (10)$$

kde \hat{H} je Hamiltonův operátor, též zvaný Hamiltonián, který popisuje celkovou energii systému, ψ je vlnová funkce (řešení pro všechny částice nacházející se v daném systému), E označuje energii daného systému. Pro atom vodíku je možné rovnici řešit analyticky, avšak pokud zvýšíme počet částic v systému, získáme mnohačásticový Hamiltonián a také vlnovou funkci a v tomto případě není možné analytické řešení a musíme rovnici řešit numericky. Proto se zavádí několik aproximací, které nám zjednoduší počet neznámých v systému. ⁽³⁵⁾

1.1.5 Aproximace pro výpočet Schrödingerovy rovnice

Jednou z již výše zmíněných aproximací je Born-Oppenheimerova aproximace, která uvádí, že pohyb jader je vůči pohybu elektronů pomalý. To je v důsledku mnohonásobně větší hmotnosti jader k hmotnosti elektronů (proton je asi 1820x těžší než elektron). Za těchto podmínek uvažujeme, že jádra jsou nepohyblivá, čili jsou fixována v nějaké poloze R , a proto můžeme rozdělit vlnovou funkci pro jádra a elektrony:

$$\psi = \psi_J \cdot \psi_e \quad (11)$$

kde index J označuje jádra a index e elektrony.

Po provedení této aproximace, nám zbývají v Hamiltoniánu tři členy a bezčasovou Schrödingerovu rovnici vyjádříme v tomto tvaru:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Je} + \hat{V}_{ee})\psi_e = E\psi_e \quad (12)$$

jednotlivými příspěvky Hamiltoniánu jsou kinetická energie elektronů \hat{T}_e , interakce jader a elektronů \hat{V}_{Je} a nakonec \hat{V}_{ee} je člen vyjadřující interakci elektronů mezi sebou navzájem.

Schrödingerova rovnice v tomto tvaru obsahuje člen potenciální energie elektronů (\hat{V}_{ee}), který není možné analyticky vyřešit. Z tohoto důvodu byla zavedena další aproximace, která zjednodušuje pohled na interakci elektronů. Neuvažujeme o vzájemné interakci jednotlivých elektronů mezi sebou, ale bereme v potaz interakci elektronu se zprůměrovaným oblakem ostatních elektronů. Tato metoda se nazývá metodou selfkonzistentního pole, kterou zavedl D. R. Hartree. K výpočtu této funkce dojdeme dle D. R. Hartreeho tak, že zavedeme jednočásticovou aproximaci. Avšak takto nezískáme zcela správné řešení, protože v tomto případě vlnová funkce není antisymetrická, což se projevuje jako nedodržení Pauliho principu vylučnosti. Chybu odstranil V. Fock, který navrhl výpočet pomocí Slaterova determinantu:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (13)$$

kde N je počet elektronů, ϕ je vlnová funkce jednotlivých elektronů a \vec{r} je polohový vektor elektronu i . Abychom vyřešili Hartree- Fockovy rovnice (HF), budeme jednotlivé jednoelektronové funkce vyjadřovat jejich lineární kombinací (14).

$$\psi_m = \sum_{o=1}^N c_{om} \phi_o \quad (14)$$

A tak v dané bázi řešíme HF rovnice pro orbital ψ_m hledáním hodnot rozvojových koeficientů c_{om} pro atomový orbital ϕ_o . Rozvojové koeficienty jsou hledány iterativně numerickým řešením. Řešení Schrödingerovy rovnice je tímto způsobem značně náročné výpočetně i časově, avšak vhodné pro molekulové orbitály, používané v chemii.⁽³⁵⁾

1.1.6 Teorie funkcionálu hustoty

Další metodou původně používanou hlavně ve fyzice pevných látek je teorie funkcionálu hustoty (*density functional theory* – DFT). Tato výpočetní metoda pevných látek se nezaměřuje na vlnovou funkci ψ , a tedy na molekulové orbitály, jako tomu bylo u Hartree-Fockovy metody, ale na elektronovou hustotu ρ , jež je funkcí souřadnic x, y, z . Obsazené orbitály jsou použity k odvození elektronové hustoty v bodě určeném polohovým vektorem \mathbf{r} podle vztahu

$$\rho(r) = \sum_m |\psi_m(r)|^2 \quad (15)$$

kde $|\psi_m|^2$ je hustota elektronových stavů vyjadřující pravděpodobnost výskytu elektronu v konkrétním Kohn-Shamovu orbitalu (nelze je ztotožňovat s molekulovými orbitály).⁽³⁶⁾

Daná metoda má své základy postaveny na dvou teorémech-existenčním a variačním, jejichž autory jsou Kohn, Hohenberg a Sham. Za popis metody DFT získali v roce 1998 Nobelovu cenu za chemii. První teorém říká, že elektronová hustota základního stavu jednoznačně odpovídá vlnové funkci základního stavu. A druhý nám osvětluje skutečnost, že funkcionál elektronové hustoty dosahuje minima energie právě v základním stavu elektronů. Další výhodou metody DFT je skutečnost, že zahrnuje i elektronovou korelaci $E_{xc}[\rho]$. Jednotlivé příspěvky energie získáme z Kohn-Shamovy rovnice (16) a (17).

$$\hat{H}^{KS} = T_e(\rho) + \int V_{Je}(r)\rho(r)dr + V_{ee}(\rho) \quad (16)$$

Člen $T_e(\rho)$ popisuje kinetickou energii elektronů, $V_{Je}(r)\rho(r)$ popisuje interakci mezi jádrem a elektronovou hustotou a člen $V_{ee}(\rho)$ můžeme dále rozepsat jako columbickou repulzi jednotlivých elektronových hustot a výměnný korelační funkcionál $E_{xc}[\rho]$, který zahrnuje výměnnou energii dvou elektronů (čili změnu znaménka při asymetrické funkci), a také již výše zmíněnou elektronovou korelaci (17)

$$V_{ee}(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{1,2}} \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (17)$$

Zavedením Kohn-Shamových orbitalů a aplikací variačního principu nás dovádí k řešení pomocí soustavy jednoelektronových rovnic

$$\hat{H}^{KS} \psi_i(\vec{r}_i) = E \psi_i(\vec{r}_i) \quad (18)$$

kde ψ vlnová funkce, E je energie a \vec{r} je vektor zahrnující všechny souřadnice x,y,z. Prvním členem v této rovnici je operátor \hat{H}^{KS} , který je závislý na velikosti hustoty elektronů ρ . Tento fakt nás vede k iterativnímu řešení rovnice, čímž můžeme vidět souvislost s řešením v HF metodě.⁽³⁵⁾

1.1.7 Výměnný korelační funkcionál

Hlavním problémem DFT metody je neznalost přesného znění celého tvaru funkcionálu. Proto byly navrženy různé aproximace, které dávají do jisté míry správné výsledky. První, a dalo by se říci, že i základní je aproximace lokální hustoty (Local Density

Approximation-LDA), kdy touto metodou lze vypočítat především malou různorodost elektronové hustoty v prostoru, což bylo umožněno tím, že za výměnný korelační energii byl dosazen výměnný korelační funkcionál z výpočtu pro homogenní elektronový plyn.

Vznik LDA funkcionálu dalo počátek rozšíření rodiny funkcionálů o další členy. Jedním z členů je GGA (Generalized Gradient Approximation), která nevyužívá lokální hustoty, ale využívá změnu (gradient) elektronové hustoty, za zmínku stojí funkcionál vytvořený Perdewem, Burkem a Ernzerhofem s názvem PBE funkcionál. Dalšími příslušníky rodiny funkcionálů jsou tzv. hybridní funkcionály. Hybridní funkcionály jsou kombinací metody DFT a HF metody, kdy výměnný funkcionál je částečně vypočítán z HF a částečně z DFT, jako příklad může být v současně nejpoužívanější funkcionál, vytvořený Burkem, Perdewem, Leeem, Yangem a Pareem B3LYP, kdy výměnná energie je z 20% Hartree-Fockovská. ⁽³⁷⁾

V rodině funkcionálů nechybí ani takové funkcionály, které by nám umožnily vypočítat slabé mezivazebné interakce, v posledních letech stále častěji studovaných, ať v odvětví medicíny pro různé biomolekuly, tak i v materiálových vědách pro nanostruktury. Implementaci Van der Waalových sil (VdW síly) do DFT je věnována pozornost od počátku 90. let minulého století, kdy se nejdříve uvažovalo přidáním empirického potenciálu pro určité vlastnosti, k již vytvořenému funkcionálu.

Další variantou implementace slabých sil, je možnost zahrnout slabé síly přímo do funkcionálu. Byly vyvinuty vdW-DF funkcionály založené na nelokální korelaci a poskytující velmi dobré výsledky pro asymptotické chování, avšak nadhodnocující hodnoty při separaci vazby. Z těchto důvodů dochází k neustálému upravování a vylepšování vdW-DF funkcionálů. Funkcionál vdW-DF1 poskytuje velmi dobré výsledky pro adsorpci molekul, a také pro objemové materiály (bulky), a vdW-DF2, jež řeší lépe separaci malých molekul, jako je molekula vodíku, a také mezimolekulové interakce. ⁽³⁷⁾

V této práci byl zvolen tzv. opt-funkcionál z řady vdW funkcionálů. U opt-funkcionálů již došlo k redukci některých nalezených výpočetních chyb pro určité vlastnosti materiálů. Použili jsme funkcionál optB86b-vdW, vykazující velmi přesné výsledky pro výpočet vrstevnatých materiálů. ⁽³⁸⁾

2. Praktická část

2.1 Cíl práce

Cílem práce bylo vytvořit jednotlivé polytypy- 1T, 2H a 3R pro vrstevnatý materiál TaS₂ a vypočítat jejich mřížkové parametry. Jednotlivé polytypy se liší svým vnitřním uspořádáním. A tedy zájmem zkoumání bylo zjistit i odlišnosti ve vlastnostech, především elektronických, v závislosti na druhu polytypu. Dalším záměrem bylo u struktur určit vazebné a exfoliační energie.

Dichalkogenidy přechodných kovů jsou možnými katalyzátory HER reakce, čímž se nabízelo prozkoumat jejich reaktivitu pro danou reakci. Reaktivitu jsme zkoumali dle vypočítaných hodnot absorpčních energií na hranách a na povrchu materiálu 2H-NbS₂ a 2H-NbSe₂.

2.2 VASP

Veškeré výpočty v této práci byly prováděny pomocí programu Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP), založeném na DFT teorii a na reprezentaci vlnové funkce pomocí báze rovinných vln a pseudopotenciálech. Program byl vyvinut prof. Georgem Kresse a prof. Jürgenem Furthmüllerem. Veškeré inovace a úpravy programu jsou vykonávány tzv. VASP teamem pod vedením prof. G. Kresse z Vídně. Informace o programu a jednotlivých možnostech nastavení výpočtů byly získány z webových stránek www.vasp.at ^(20; 39)

K spuštění výpočtu je třeba vstupních souborů, kterými jsou INCAR, POSCAR, POTCAR a KPOINTS. Soubor INCAR obsahuje data charakterizující, jak bude výpočet probíhat, např. cut-off energii, relaxaci i stop kritéria. POSCAR obsahuje údaje o počítané struktuře, čili obsahuje vektorové souřadnice atomů a také mřížkové parametry základní buňky. POTCAR charakterizuje pseudopotenciály a souhrn údajů o atomech, které ve výpočtu používáme. Můžeme v něm nalézt atomové hmotnosti prvků, informace o obsazenosti jednotlivých elektronových orbitalů atd.. V KPOINTS nalezneme údaje o počtu k-bodů v prostoru a třeba automatický k-mesh.

Mezi výstupními soubory uvedeme jako první soubor OUTCAR, v jehož obsahu nalezneme veškeré potřebné informace o průběhu výpočtu-konvergenci, jednotlivých druzích sil a o energii systému. V OSZICARu jsou zapsány jednotlivé elektronické kroky a celková energie. CONTCAR obsahuje vektorové souřadnice atomů a mřížkové parametry po konvergenci, strukturně je stejný jako POSCAR. ^{(20) (39)}

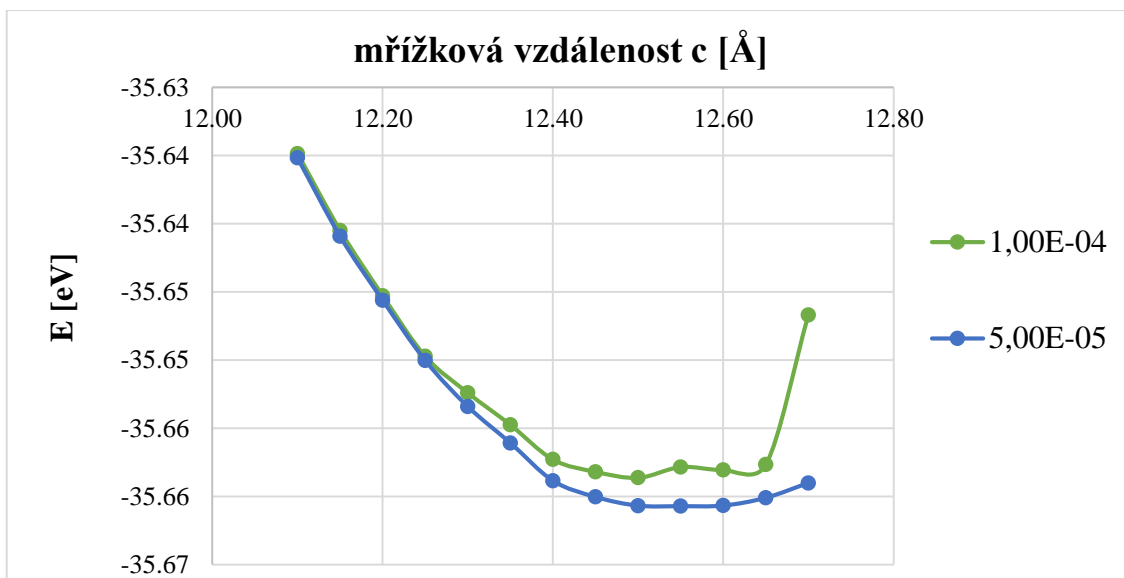
2.3 Nastavení výpočetních parametrů

Naše struktury jsou mezi sebou vázány slabými vdW silami, a proto byl vybrán funkcionál zahrnující tyto slabé interakce, a to optB86b-vdw. Při každém výpočtu je potřebné nastavit správné parametry pro výpočet, aby odpovídaly realitě, s co nejmenší chybou.

Parametrem ovlivňující výpočet je počet k-bodů (KPOINTS) v první Broullinově zóně. Tuto hodnotu je nutno nastavit tak, aby výpočet byl co nejpřesnější, ale časově co nejméně náročný. Proto bylo nezbytné před každým výpočtem určit počet k-bodů, který danému kritériu odpovídal. Hodnotu jsme určili jako závislosti energie na velikosti mřížkového parametru pro různý počet k-bodů v prostoru. Výsledky jsou reprezentovány v *Obr. č. 7-11 v kapitole 2.4.*

Dalším parametrem značně ovlivňujícím výpočet je hodnota ENCUT, která udává kolik rovinných vln s nižší kinetickou energií, než udává hodnota ENCUT, je zahrnuto v bázi. Pro naše výpočty jsme zvolili dostatečně vysokou hodnotu ENCUT, převyšující implicitní hodnotu v souboru POTCAR. V POTCARU nalezneme potenciál jednotlivých prvků Ta, S, Nb a Se.

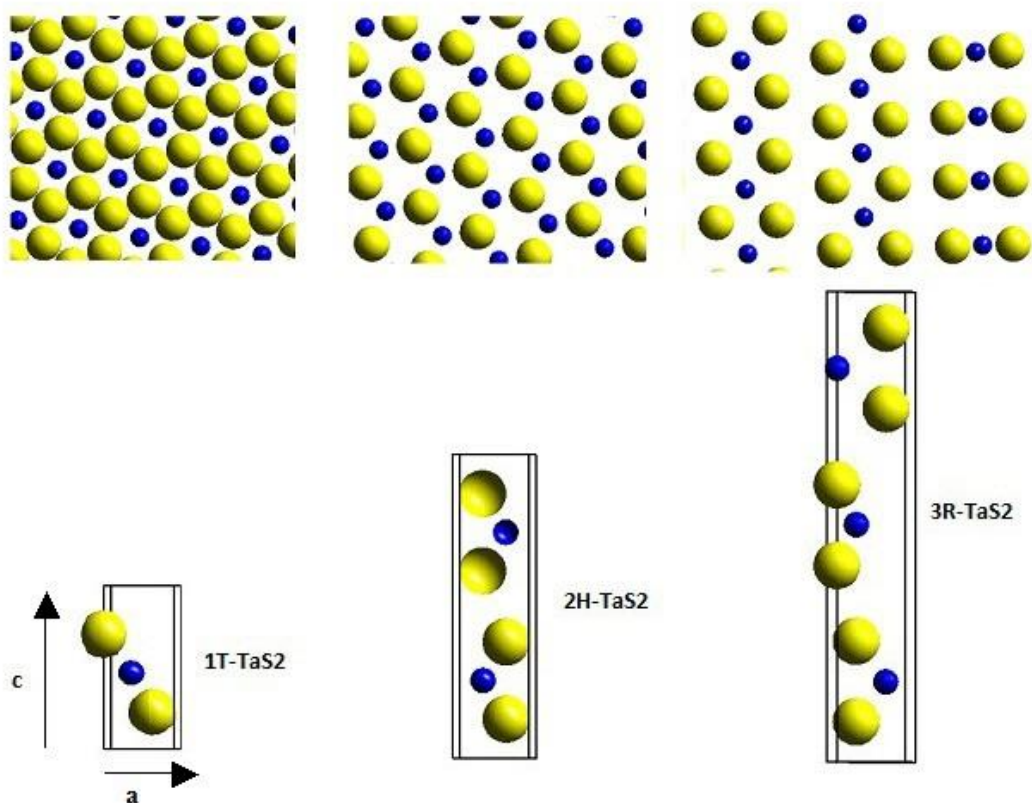
Třetím parametrem, který jsme prozkoumali, byla hodnota EDIFFG, vyjadřující kdy bude relaxace geometrie zastavena. Zastavení nastane tehdy, když bude celková změna energie mezi dvěma jednotlivými iontovými relaxacemi menší než hodnota EDIFFG. Čili se jedná o parametr, vyjadřující do jaké přesnosti očekáváme geometrickou optimalizaci. Pro naše výpočty byla hodnota nastavena na $5 \cdot 10^{-5}$ viz *Obr. č. 5*, kde můžeme vidět konvergenci parametru EDIFFG.



Obr. č. 5: Konvergence parametru EDIFFG měřená jako závislost energie na mřížkovém parametru pro 2H strukturu TaS₂. Geometrická optimalizace s hodnotou $1 \cdot 10^{-4}$ nemá hladký průběh, proto jsme zvolili přísnější kritérium a to hodnotu $5 \cdot 10^{-5}$.

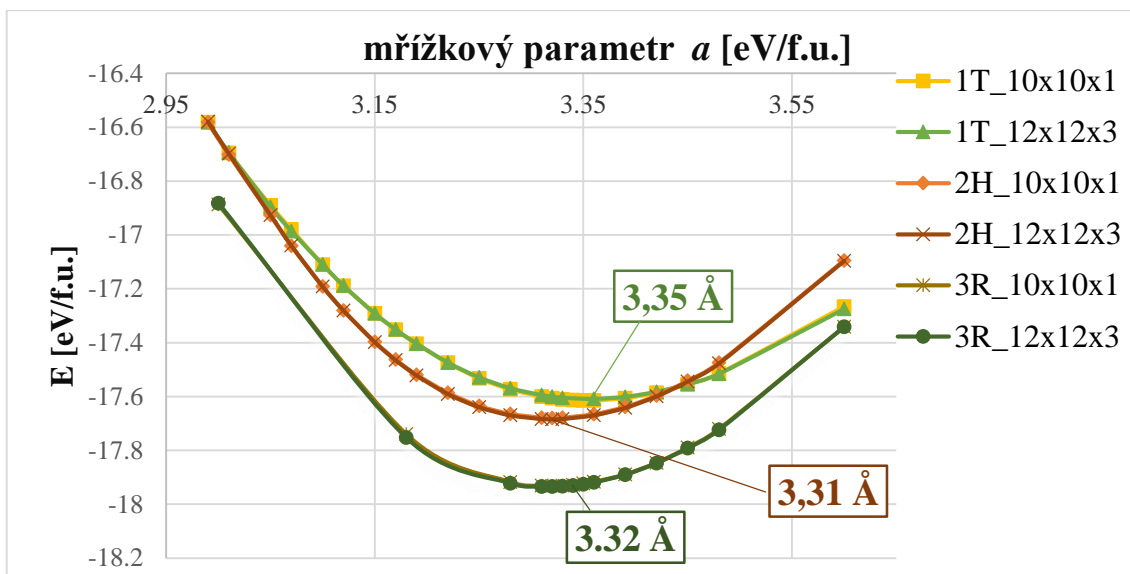
2.4 Strukturní polytypy TaS₂

Disulfid tantalu tvoří několik strukturních polytypů, jejichž existence závisí na teplotě a tlaku, ale také i na způsobu přípravy. Zaměřili jsme se právě na jeho polytypy 1T, 2H a 3R, které se od sebe liší vnitřním uspořádáním atomů, viz Obr. č. 6. Struktura 1T je tvořena jednovrstevným motivem a při pohledu na celou plochu vidíme, že atom kovu obklopuje 6 atomů síry. 2H polytyp je tvořen základní bází obsahující 2 vrstvy zrcadlově uspořádané. Atom tantalu obklopují 3 atomy síry, čili tvoří trigonální uspořádání. Při 3R sledujeme rhomboedrální uspořádání a elementární vrstva je tvořena třemi vrstvy nad sebou. Pro lepší představu viz Obr. č. 3, v kterém je naznačena i nomenklatura strukturního uspořádání jednotlivých fází.



Obr. č. 6 : Pro jednotlivé elementární buňky, tvořené jednou až třemi vrstvy ($S-Ta-S$), je v horní části obrázku zobrazen pohled na povrch materiálu ve stejném pořadí, v kterém jsou uvedeny struktury. Na obrázku je vyznačen i a a c počítaný mřížkový parametr.

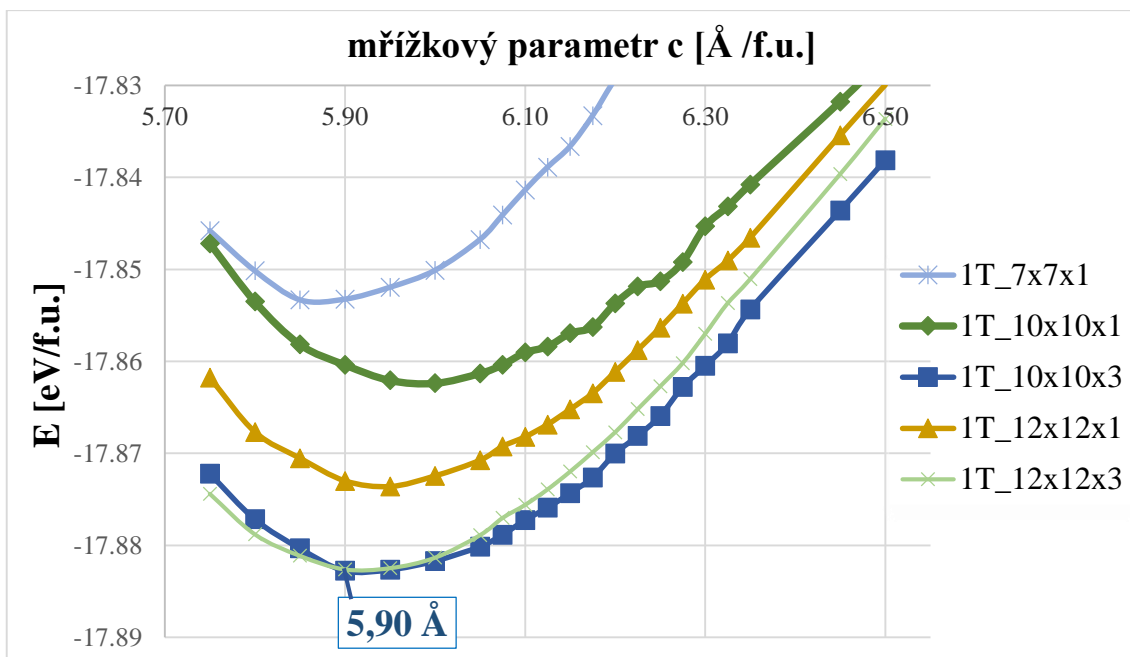
Strukturální polytypy se od sebe odlišují nejenom vnitřním uspořádáním atomů, ale také i velikostí jejich mřížkových parametrů a a c . (Obr. č. 6). Před samotným výpočtem bylo nutné upřesnit vstupní parametry pro výpočet, kdy parametr ENCUT nabýval hodnoty 350 a parametr EDIFFG na $5 \cdot 10^{-5}$. Rozhodli jsme se provést konvergenci parametru KPOINTS (k-bodů), jako závislost energie na velikosti mřížkového vektoru a či c (Obr. č. 7-11), čímž jsme získali výsledky s minimální energií systému. Energie je v grafech na Obr. č. 7-11 vztažena na minimální jednotku (*formula unit f. u.*) elementární buňky TaS_2 .



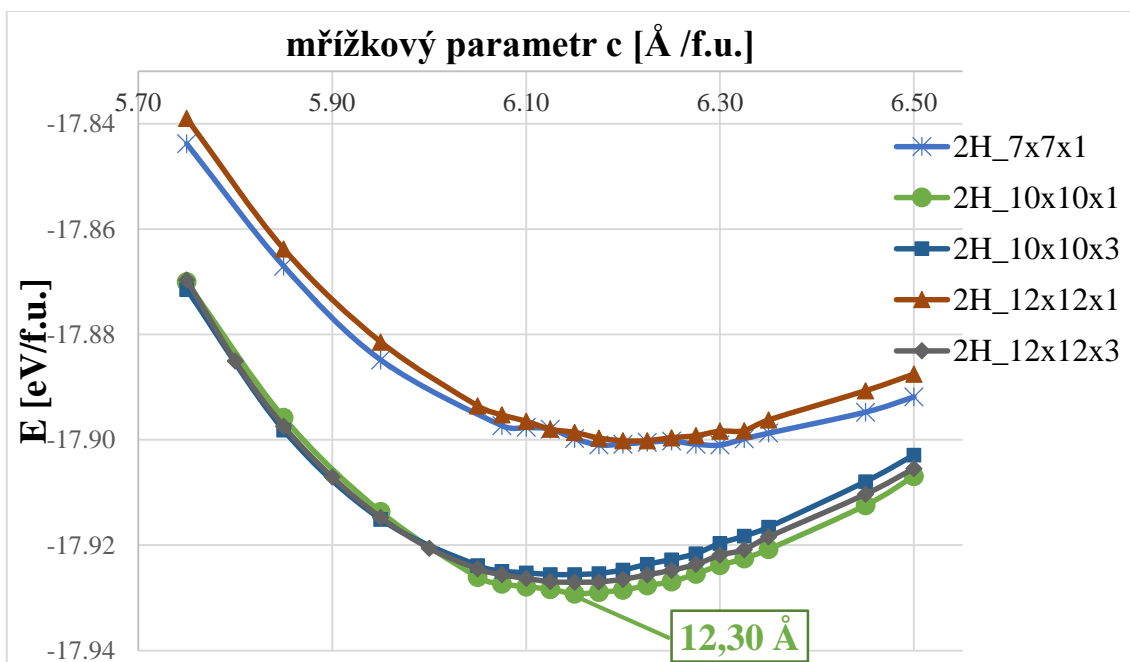
Obr. č. 7: Výsledné hodnoty vypočítaného parametru a pro 1T, 2H a 3R jsou v grafu znázorněny stejnými barvami, jako dané křivky v grafu s nejvhodnějším počtem k -bodů. Obě hodnoty vynesené na osách jsou vztaheny na jednu vrstvu S-Ta-S materiálu TaS₂. Zkratka f.u. značí formula unit, tj. minimální jednotka jednotlivých polytypů TaS₂.

Při výpočtu mřížkového vektoru a pro struktury 1T-TaS₂, 2H-TaS₂ a 3R-TaS₂ jsme využili dva druhy k -bodů a to 10x10x1 a 12x12x3. Počet k -bodů v tomto případě neovlivnil zásadním způsobem výsledek, viz Obr. č. 7. Pro 1T strukturu vyšla hodnota mřížkového parametru a 3,35 Å. Pro 2H a 3R struktury, mající velmi podobné vnitřní uspořádání atomů na rozdíl od zcela odlišného 1T polytypu, vyšly hodnoty 3,31 Å a 3,32 Å.

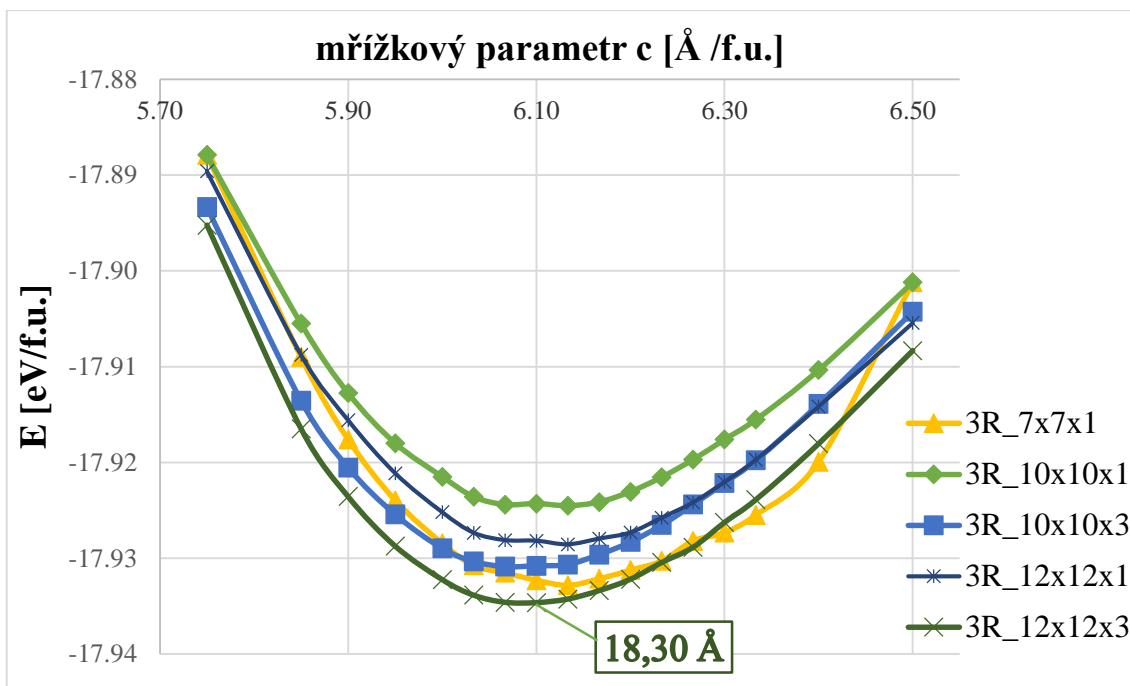
Mřížkový parametr c jsme počítali s větším počtem různých k -bodů, a to 7x7x1, 10x10x1, 10x10x3, 12x12x1 a 12x12x3 pro 1T, 2H a 3R-TaS₂. Ze závislosti velikosti parametru c na energii při daných hodnotách počtu k -bodů pro polytypy jsme vytvořili grafy (Obr. č. 8-11). A z nich jsme určili velikost mřížkového parametru c . Výsledné hodnoty pro TaS₂ polytypy 1T = 6,3 Å, 2H = 12,3 Å a pro 3R velikost nabývá 18,3 Å. V Obr. č. 11 je shrnutí výsledného parametru c i s udaným množstvím k -bodů pro všechny tři polytypy. Z něho je patrné, že rhomboedrální 3R fáze je nejstabilnější ze všech 3 polytypů.



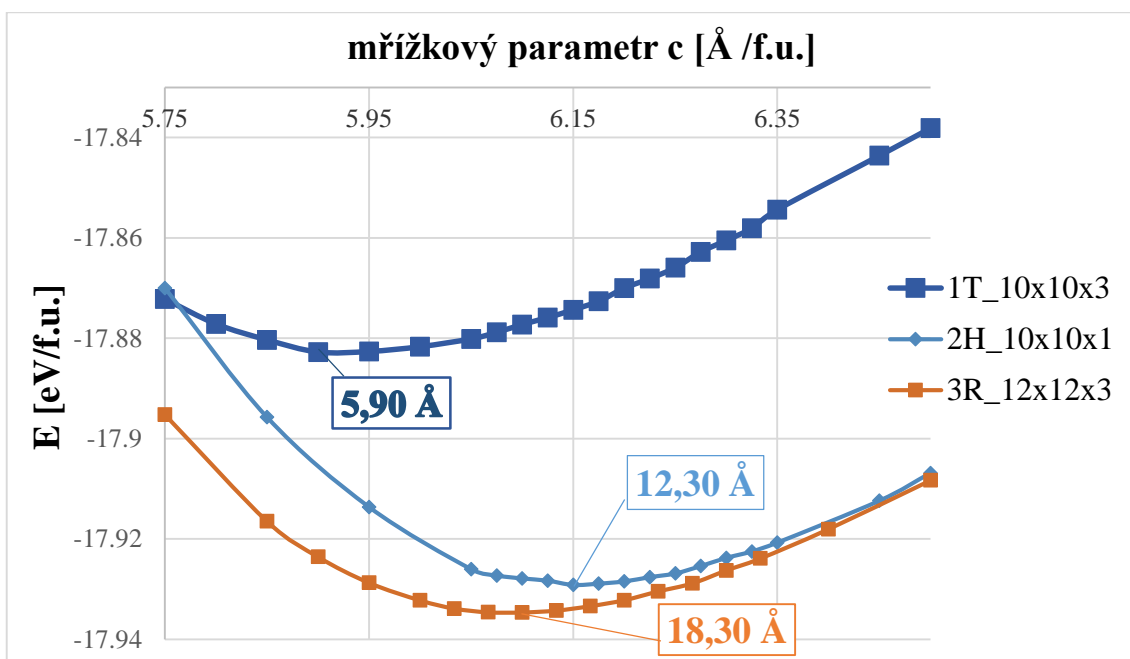
Obr. č. 8: Graf vyjadřuje hodnoty výpočtu mřížkového parametru c v závislosti na energii (vztaženo na 1 vrstvu S-Ta-S) při různém počtu k -bodů pro 1T-polytyp. Výsledná hodnota mřížkového parametru c je uvedena v grafu stejnou barvou, jakou je daná křivka.



Obr. č. 9: Graf vyjadřuje hodnoty výpočtu mřížkového parametru c v závislosti na energii (vztaženo na 1 vrstvu S-Ta-S) při různém počtu k -bodů pro 2H-polytyp. Výsledná hodnota mřížkového parametru c je uvedena v grafu stejnou barvou, jakou je daná křivka.



Obr. č. 10: Graf vyjadřuje hodnoty výpočtu mřížkového parametru c v závislosti na energii (vztaženo na 1 vrstvu S-Ta-S) při různém počtu k -bodů pro 3R-polytyp. Výsledná hodnota mřížkového parametru c je uvedena v grafu stejnou barvou, jakou je daná křivka.



Obr. č. 11: Výsledné hodnoty mřížkového parametru c pro jednotlivé polytypy TaS₂ - 1T, 2H a 3R v grafu vyjadřujícím závislost velikosti c na vypočtenou energii. Veškeré hodnoty jsou vztaženy na jednu vrstvu S-Ta-S.

V prvotních pracích se většinou věnovali výpočtům strukturních parametrů u dichalkogenidů přechodných kovů pro polytyp 2H. Mezi prvními byla práce Y. Ding *et. al.*, kteří počítali, taktéž pomocí programu VASP s LDA a PBE funkciónálem, parametry a a c pro všechny varianty těchto prvků Mo, W, Nb a Ta s S, Se a Te. Pro TaS₂ jim vyšla hodnota a LDA 3,28 Å a PBE 3,34 Å. Hodnoty pro jednu vrstvu *S-Ta-S* jim vyšel 3,10 Å (LDA) a 3,13 Å (PBE).⁽⁴⁰⁾ Popsaný strukturní polytyp v práci Y. Dinga *et. al.* odpovídá našemu 2H polytypu. Výpočet s LDA a PBE mřížkového parametru c v této práci nabýval hodnot 11,98 Å a 13,38 Å.⁽⁴⁰⁾ Dalším polytypem je 1T-TaS₂ a mřížkový parametr c počítaný LDA funkciónálem je 5,86 Å a s PBE funkciónálem 6,04 Å⁽⁴¹⁾. LDA funkciónál přeceňuje sílu kovalentních vazeb v *S-Ta-S* vrstvě, a tudíž dojde k stlačení všech vrstev v celé struktuře. Z prvotních srovnání hodnot bychom mohli dojít k závěru, že LDA nabývá dobré shody s experimentálními hodnotami pro mřížkový parametr c , avšak ta je vyvolána výše zmíněnou „chybou“ LDA funkciónálů. Srovnáním hodnot s námi vypočtenými hodnotami pro 1T a 2H polytyp s vdW funkciónálem zjistíme, že LDA a PBE nejsou k výpočtům strukturních parametrů pro TMDs vhodné, protože nezahrnují vdW síly, které jsou pro tento materiál tak typické.

U jednotlivých funkciónálů dochází k jejich neustálému zdokonalování a zpřesňování. V naší práci jsme pracovali s funkciónálem zahrnujícím vdW síly, čímž můžeme očekávat výrazné zlepšení především při výpočtu mřížkového parametru c , protože právě v tomto směru jsou vdW síly v TMDs uplatňovány. Pro 1T a 2H polytyp PBE polytyp dává výsledný mřížkový parametr výrazně delší, než je hodnota experimentální, tak i námi vypočtená. Relativní chyba v tomto případě činí pro 1T 2,34% a pro 2H-polytyp 10,61 %. LDA naopak výsledné hodnoty mřížkového parametru c podhodnocoval, kdy pro 1T-TaS₂ hodnota 5,86 Å (0,71 %) a u 2H 11,98 Å (0,97 %). Námi vypočtené hodnoty pro 1T a 2H TaS₂ vyšly 5,90 Å (0,03 %) a 12,30 Å (1,68 %). V závorkách jsou uvedeny relativní chyby. Porovnáním hodnot zjistíme, že největší chyby se dopouštíme výpočtem pomocí PBE funkciónálu.

Námi vypočtené hodnoty mřížkového parametru a jsou přesnější než u funkciónálů LDA a PBE. To dokazuje, že zlepšení v optB86b je vyvážené a nezaměřené pouze na vdW interakci. Příkladem mohou být výše uvedené hodnoty mřížkového parametru a z práce Y. Dinga *et. al.* pro 2H polytyp TaS₂. Námi vypočtená hodnota parametru a je 3,31 Å, což je výsledek s 0,12 % relativní chybou, zatímco výsledek počítaný s LDA funkciónálem (3,28 Å) má 1,03% chybu. U PBE je nadhodnocení výsledku o 0,78 %.

Na závěr jsme pro přehlednost výsledné mřížkové vektory a i c společně s experimentálními hodnotami shrnuli v *Tab. č. 1*.

Tabulka č. 1: Mřížkové parametry a a c byly vypočítány dle DFT metody s použitím $opt8B6b$ -vdw funkcionálu pro základní motivy TaS_2 materiálu. V závorkách jsou udány experimentální hodnoty.

	1T	2H	3R
a [Å]	3,35 (3,3672) ^a	3,31 (3,314) ^b	3,32 (3,32) ^c
c [Å]	5,90 (5,9020) ^a	12,30 (12,097) ^b	18,30 (17,90) ^c

Pozn. : ^aReference⁽⁴²⁾, ^bReference⁽⁴³⁾, ^cReference⁽⁴⁴⁾

2.4.1 Vazebná a exfoliační energie

Vazebná a exfoliační energie jsou veličiny spolu úzce spjaté. Vazebná energie (E_B) je definována jako práce (energie), kterou je nutné systému dodat, aby došlo k jeho rozložení na jednotlivé vrstvy. K odštěpení jedné vrstvy je také potřeba energii dodat, tato energie se nazývá exfoliační (E_{ex}). TMDs jsou mezi sebou vázány slabými van der Waalsovými silami, proto u těchto materiálů můžeme považovat vazebnou energii jako exfoliační a naopak.

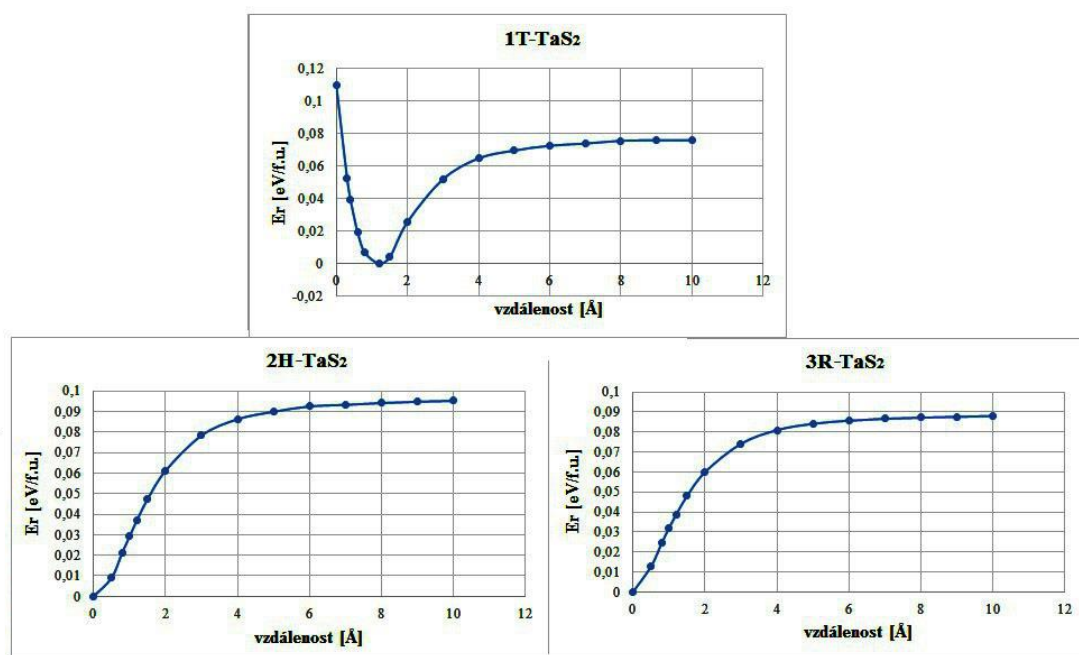
Při výpočtu vazebné energie jsme využili vypočtené parametry pro polytypy TaS_2 , které jsou shrnuty v *Tab. č. 1*. Nastavení pro výpočet jsme zachovali stejné, jaké bylo pro výpočet parametrů polytypů TaS_2 (viz kapitola 2.4). Počet k-bodů byl nastaven na hodnotu $10 \times 10 \times 1$, protože výpočet exfoliační energie se také zaměřuje na z-tovou souřadnici u materiálů, což je přibližně na stejném principu jako výpočet c -parametru.

V první řadě jsme spočítali energii jednotlivých buněk polytypů a označili si ji jako energii základní (E_z). U 1T základní elementární buňka je tvořena jenom jednou vrstvou, proto jsme vypočítali energii dvou vrstev nad sebou a tu v tomto případě označujeme jako E_z . U 2H a 3R je elementární buňka tvořena více než jednou vrstvou, konkrétně dvěma a třemi, a tudíž jsme spočítali energii základní buňky a tu jsme určili jako naše E_z .

U takto vypočtených struktur jsme si vybrali jednu „krajní“ vrstvu (*S-Ta-S*) a mezi ní a zbytkem materiálu jsme postupně zvyšovali vzdálenost 0 Å -10 Å a pro každou takto nově vzniklou strukturu vypočítali energii systému označovanou E_0 - E_{10} . Index 0-10 označuje vloženou vzdálenost 0-10 Å. Po zjištění všech hodnot E_z a E_{0-10} pro jednotlivé struktury, byla zjištěna i E_r (rozdílná energie mezi základním stavem a E_{0-10}) každou vzdálenost mezi vrstvami, dle následující rovnice (19).

$$E_r = E_{0-10} - E_z \quad (19)$$

Zjištěné E_r byly vyneseny v závislosti na vzdálenosti vloženou mezi jednotlivými vrstvami do grafů, což je znázorněno na *Obr. č. 12*. V jednotlivých grafech můžeme sledovat konvergenci energie se vzdáleností. Asymptotická hodnota energie je námi hledaná exfoliační (vazebná) energie (E_{ex}) pro jednotlivé polytypy 1T, 2H a 3R.



*Obr. č. 12: Křivky závislosti rozdílu energie ($E_r = E_{základní\ buňka(z)} - E_{vzdálená(0-10)}$) na vzdálenosti mezi exfoliovanou vrstvou *S-Ta-S* ze základní elementární buňky pro jednotlivé polytypy 1T, 2H a 3R-TaS₂. Energie byly vtaženy na vrstvu *S-Ta-S* (formula unit f.u.) Exfoliovaná energie byla určena z konvergenčních hodnot.*

Z *Obr. č. 12* byly vyčteny hodnoty exfoliačních energií. Konvergence energie s vdW funkcí je nesnadné dosáhnout, jelikož nikdy nedojde k celkovému ustálení energie. Při výpočtu exfoliačních energií pro vrstevnaté materiály s PBE či LDA

funkcionálem dostaneme nepřesný výsledek, protože dojde k předčasné konvergenci. Neuvažují totiž slabé mezivrstevné vdW interakce.

Podél vrstev *S-Ta-S* 1T polytyp je exfoliační energie 25 meV/atom, což činí 132 mJ/m², pro 2H polytyp 32 meV/atom (174 mJ/m²) a pro 3R polytyp je exfoliační hodnota energie podél vrstev *S-Ta-S* 30 meV/atom a vazebná energie je 156 mJ/m². Vazebná či exfoliační energie roste od 1T fáze, přes 3R až k 2H fázi. Od strukturní podobnosti 2H a 3R fáze se odvíjí i jejich navzájem velmi podobné vlastnosti. To je patrné i pro hodnoty exfoliačních energií, kdy energie vztažená na atom je pro tyto 2 fáze skoro stejná (32 a 30 meV/atom).

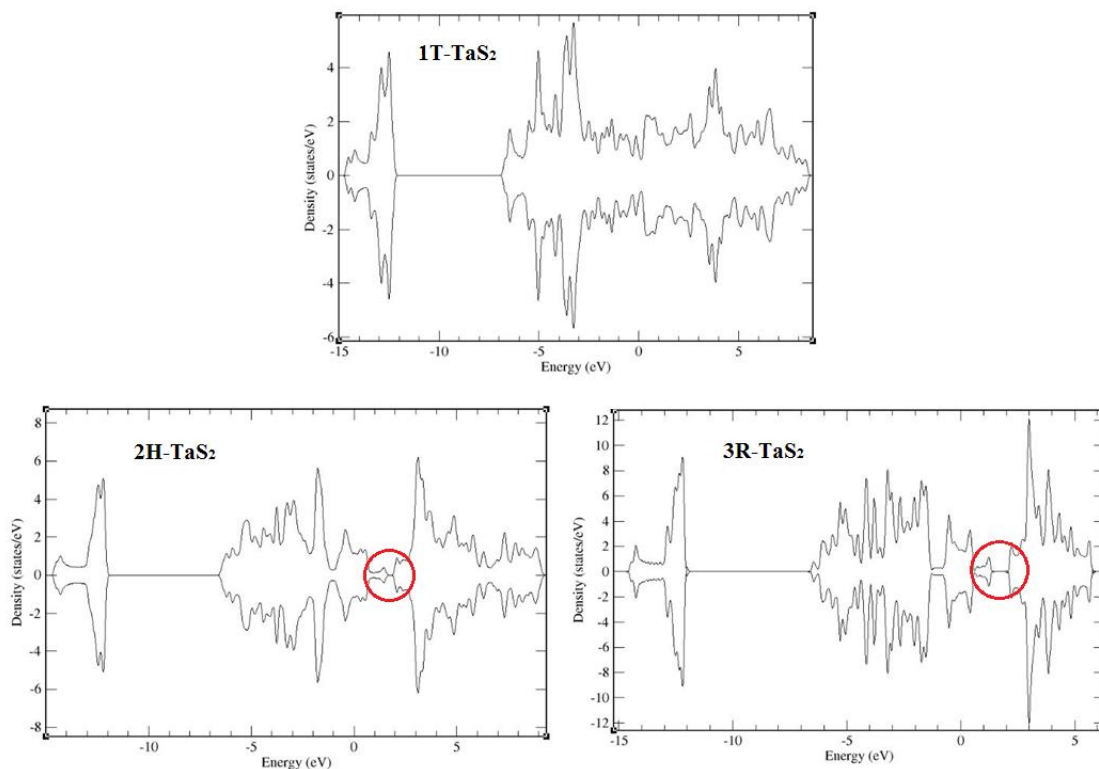
Dále je možné z výsledků určit povrchovou energii, která je definovaná jako míra přerušování vazeb při vzniku nového povrchu. Pokud bychom rozdělili (rozřízli) materiál na dvě poloviny musíme dodat energii a právě tuto energii označujeme jako povrchovou. Pokud tedy naše výsledky vydělíme dvěma, získáme povrchové energie pro jednotlivé strukturní fáze materiálu TaS₂. Pro 1T fázi nabývá povrchová energie hodnoty 66 mJ/m², 2H 87 mJ/m² a pro 3R je 78 mJ/m².

2.4.2 Hustota elektronových stavů

Pro studium elektrických vlastností pevných látek je velice důležitým modelem hustota elektronových stavů, z níž můžeme určit nejenom základní informace, a to jestli je látka kovem, polovodičem či izolátorem, ale také například i šířku zakázaného pásu a tím i vodivost látky.

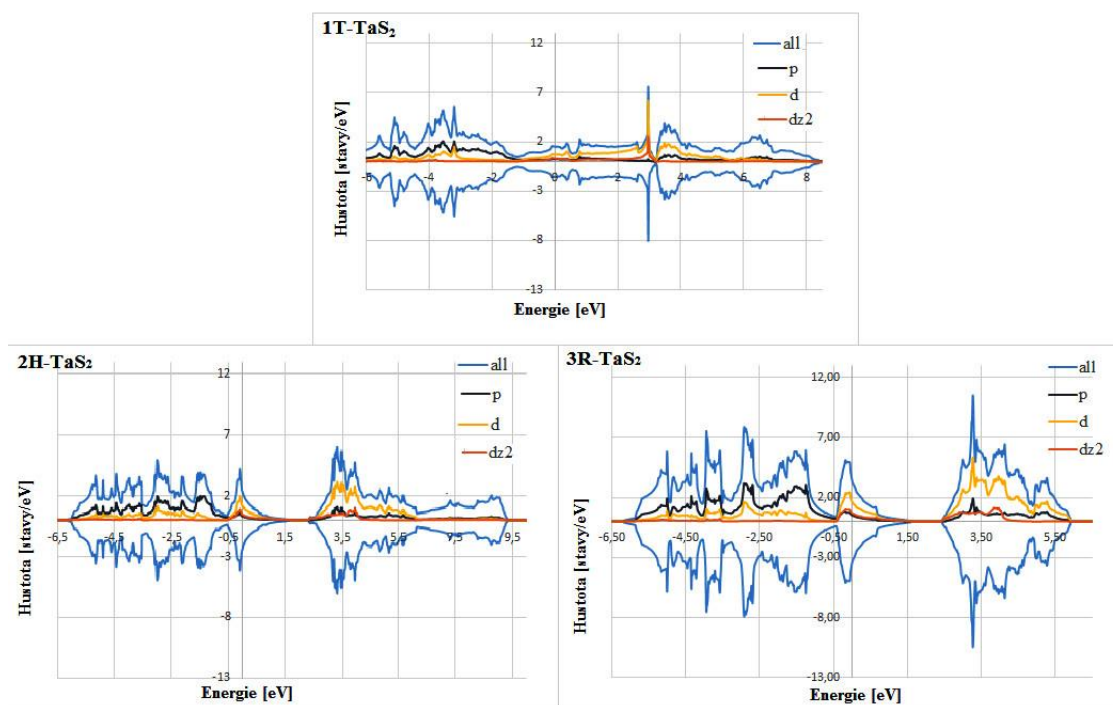
Pro výpočet hustoty elektronových stavů (Density of states DOS) jsme v první řadě nastavili hodnoty pro mřížkové parametry dle předešlých výsledků (*kapitola 2.4.*) a struktury zoptimalizovali. Dalším krokem bylo potřeba pro oba výpočty upravit v souboru INCAR několik parametrů a taktéž upravit soubor KPOINTS. Při výpočtu DOS jsme nejdříve nastavili hodnotu ISMEAR na hodnotu -1 a NSW na 0. V souboru KPOINTS jsme změnili počet k-bodů na 16x16x5, abychom měli dostatečně popsanou hustotu stavů.

Jednotlivé hustoty stavů jsme vyobrazili pomocí programu p4V a Excel (*Obr. č. 13, 14*). Při porovnání grafů hustot elektronových stavů pro všechny tři polytypy bylo určeno, že 1T struktura je kovového charakteru, zatímco 2H a 3R, které jsou si strukturně bližší, jsou oba polokovy. V *Obr. č. 13* je zakázaný pás u těchto struktur vyznačen červeným kroužkem. Šířka zakázaného pásu je u 2H struktury 0,59 eV a u 3R polytypu 0,82 eV.



Obr. č. 13: Hustoty stavů pro jednotlivé polytypy TaS₂. 1T polytyp je kovového charakteru, zatímco 2H a 3R jsou polokovy- zakroužkovaná místa značí zakázaný pás, mimo Fermiho hladinu.

Pro přesnější pochopení jednotlivých příspěvků od p, d a d_{z^2} orbitalů k celkové hustotě stavů, jsme tyto stavy vyobrazili (Obr. č. 14). Pro 1T fázi jsou největší příspěvky d stavů v rozmezí od -1 eV po 7 eV, pod -1 eV dochází k vyšším příspěvkům p orbitalů síry k celkové hustotě. V 1T případě se nenachází zakázaný pás a d_{z^2} orbital není separován od zbytku d orbitalů v oblasti nad Fermiho energetickou hladinou. Struktury 2H a 3R díky podobnému strukturnímu uspořádání, mají i podobnou charakteristiku hustoty stavů. V obou případech v oblasti pod zakázaným pásem projevují největší příspěvky p stavy síry lehce doplněnými o elektrony pocházející z d orbitalů Ta. Nad zakázaným pásem a tím pádem i Fermiho hladinou mají hlavní příspěvky k celkové hustotě d orbitály tantalů, kdy v oblasti Fermiho hladiny dominuje d_{z^2} orbitalu Ta. (Obr. č. 14)



Obr. č. 14: Zobrazená hustota stavů se zaměřením na jednotlivé stavy p , d , a d_{z^2} orbitalů. Celková hustota je zobrazena jak pro spin up, tak i down. Struktury 2H a 3R mají velmi podobnou hustotu stavů, na rozdíl od 1T polytypu, u kterého se nenachází žádný gap.

2.5 Adsorpční reakce na povrchu a hraně NbS_2 a NbSe_2

Pro výpočet reaktivity HER reakce u vybraných dichalkogenidů přechodných kovů, jsme si zvolili aproximaci, kdy jsme počítali adsorpci vodíku na povrchu a hraně disulfidu niobičitého NbS_2 a diselenidu niobičitého NbSe_2 a následně ji vyjádřili ve formě Gibbsovy energie (20), (21), která umožňuje posoudit termodynamiku adsorpce vodíku. Odvození je shrnuto v kapitole 1.2.

$$\Delta G_{H^*} = E_{H^*} - T \cdot \Delta S \quad (20)$$

$$E_{H^*} = E_{naadsorb} - E_{hrana} - 0,5E_{H_2} \quad (21)$$

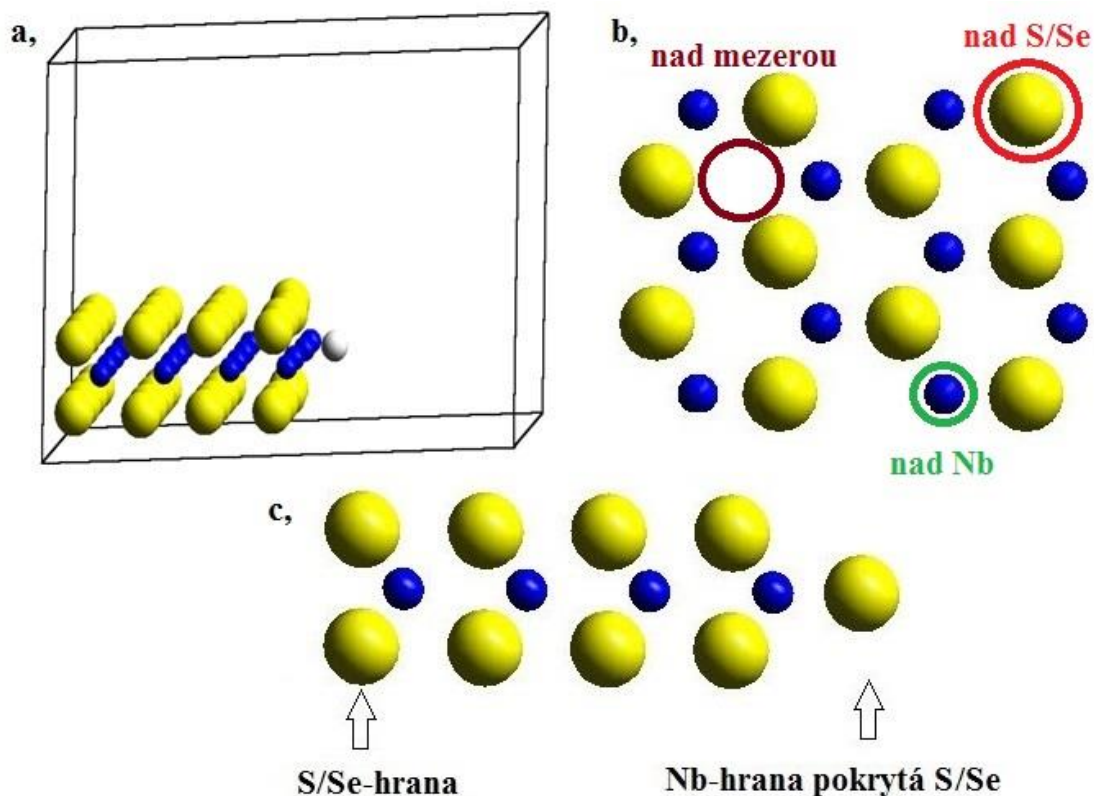
Nejdříve jsme si připravili elementární buňky 2H- NbS_2 a 2H- NbSe_2 , pro které jsme vypočítali jejich mřížkový vektor \mathbf{a} . Při výpočtu hledaného parametru \mathbf{a} jsme postupovali stejným způsobem, jako v kapitole 2.4, v níž je dopodrobna rozebrán postup pro výpočet mřížkového parametru \mathbf{a} pro 3 polytypy TaS_2 . Pro hranu NbS_2 byla vypočítaná hodnota $\mathbf{a} = 3,26 \text{ \AA}$ a pro NbSe_2 $\mathbf{a} = 3,44 \text{ \AA}$. Experimentální hodnoty jsou $3,30 \text{ \AA}$ a $3,45 \text{ \AA}$ ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾. Po nalezení těchto hodnot jsme struktury zoptimalizovali.

Dalším krokem bylo připravit si hrany materiálu tak, aby výpočet byl dostatečně přesný, ale netrval dlouhou dobu. Pro naše výpočty jsme zvolili velikost hrany na 4x4, tj. 4x4 základních buněk pro daný typ látky modelovaný v reciprokém prostoru ve VASPU (*Obr. č. 15*). Tomu odpovídá sumární vzorec $\text{Nb}_{16}\text{S}_{32}$ a $\text{Nb}_{16}\text{Se}_{32}$. Při této velikosti hrany byl výpočet dostatečně rychlý a přesný zároveň.

Při adsorpci vodíku na aktivní místa 2H polytypů niobů, jsme museli vytvořit okolo aktivního místa dostatečné vakuum, aby nedošlo k výpočetní chybě, kdy by nastalo ovlivnění výsledné energie. Výpočty byly prováděny v programu VASP a periodičností systému by vodík interagoval s periodickým obrazem hrany. Pro lepší pochopení viz *Obr. č. 15*, kdy by v případě **a**, vodík interagoval jak s S/Se tak i s Nb-hranou.

Hranu bylo nutné zoptimalizovat, tuto operaci jsme provedli pomocí nastavení v souboru INCAR, který je jedním ze vstupních parametrů v programu VASP. V INCARU jsme změnilí nastavení hodnoty ISPIN na hodnotu 2. Tento parametr rozhoduje o tom, zda je počítaný systém spin-polarizovatelný, což hrana jest. Magnetický moment pro hranu NbS_2 vyšel $5,5477 \mu_B$ a pro NbSe_2 $0,0 \mu_B$. Hodnota EDIFF a EDIFFG byla zachována stejná jako při výpočtech mřížkových hodnot TaS_2 polytypů, čili $1 \cdot 10^{-7}$ a $5 \cdot 10^{-5}$. Parametr ENCUT byl nastaven na hodnotu 350, což převyšuje implicitní hodnotu v souboru POTCAR. Dalším ze vstupních souborů, které je nutno upravit je soubor KPOINTS, kdy počet k-bodů v prostoru byl v tomto případě nastaven na hodnotu 3x1x1. Zvýšený počet k-bodů je potřeba pouze v x-ové souřadnici, jelikož v y-nové i z-tové se nachází vakuum, čili máme 1D materiál. A hodnota 3 je dána vydělením hodnoty 12 (optimální počet k-bodů pro výpočet strukturních parametrů v x-ové ose) čtyřmi (počet základních buněk taktéž v ose x-ovém směru). Pro zoptimalizovanou hranu NbS_2 a NbSe_2 jsme vypočetli hodnotu energie (E_{hrana}) a zapsali ji do tabulky (*Tabulka č. 2 a 3*).

Pro atom vodíku musíme zjistit referenční energii, která se uvádí jako polovina hodnoty energie molekuly vodíku H_2 . Pro výpočet referenční energie v souboru INCAR jsme zvolili stejné nastavení hodnot jako pro výpočet hrany, až na hodnotu ISPIN, pro kterou jsme zvolili hodnotu 1, což odpovídá spin nepolarizovanému systému. A také jsme změnilí počet k-bodů na 1x1x1. Vypočtenou hodnotu energie molekuly vodíku jsme vydělili 2 a získali jsme energii pro atom vodíku ($E_{\text{vodík}}$) a tuto energii jsme zaznamenali do tabulky. (*Tabulka č. 2 a 3*)

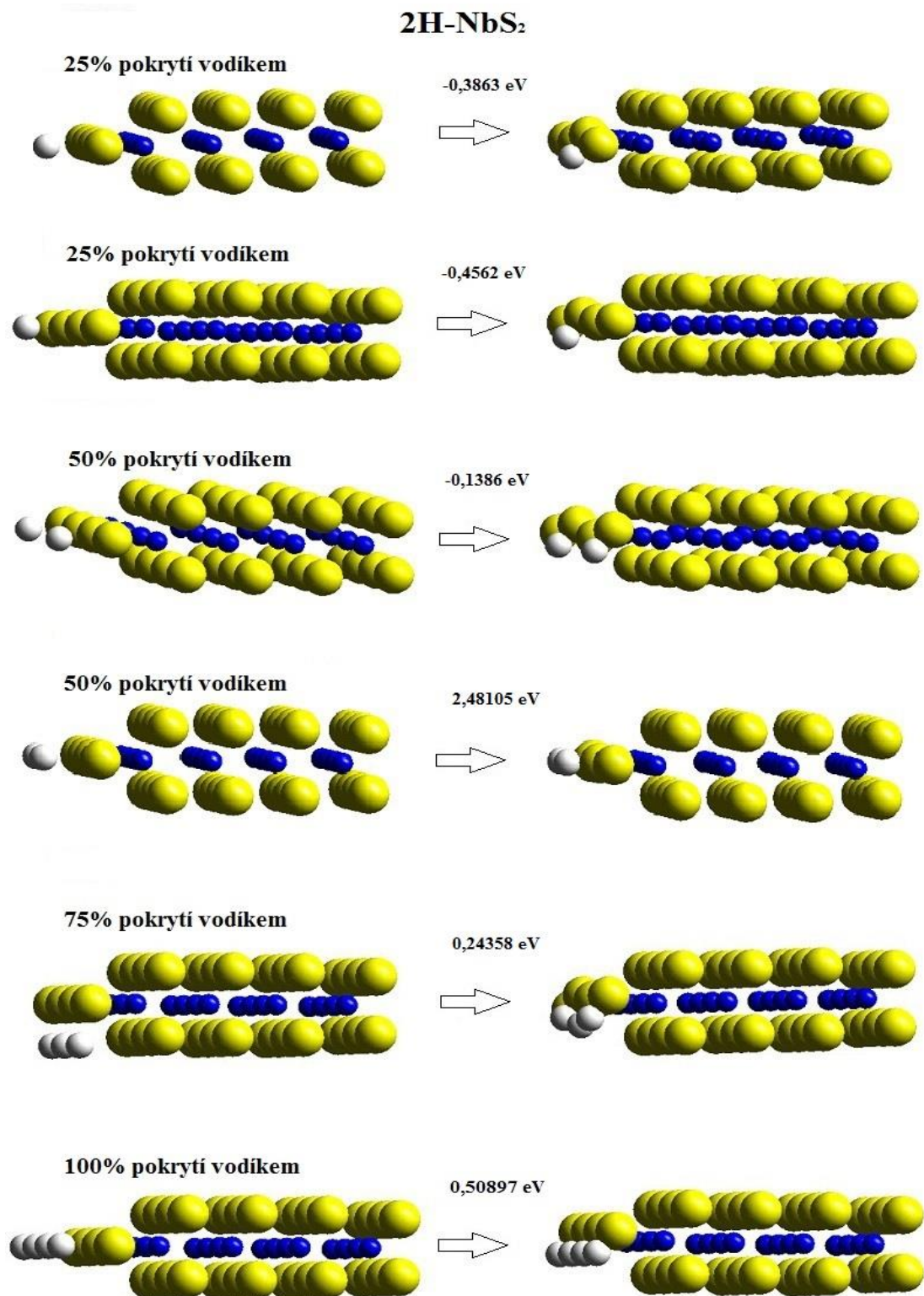


Obr. č. 15: V programu VASP vytvořený model čisté Nb-hrany s atomem vodíku a vytvořeným vakuem (a). Pohled na 2H-polytyp shora s vyznačením možností navázání vodíku (b) a vytvořená hrana s popisem aktivních míst pro HER reakci (c).

Možnými aktivními místy 2H systému jsou nejenom S/Se-hrany, Nb-hrany a Nb-hrany pokryté S/Se, ale i povrch materiálu, kdy bychom mohli zvolit místo adsorpce nad S/Se a Nb, anebo nad volnou mezerou, tzv. *bridge site* v bazální rovině. Dále bychom mohli předpokládat, že hrana systému se může částečně oxidovat, či se deformovat. Variant pro adsorpci vodíku je tedy nespočetné množství. V této práci jsme se především zaměřili na Nb-hranu pokrytou S/Se, protože při měření katalytických účinností TMDs pro HER reakce je experimentální pokus prováděn ve většině případech v roztoku, v kterém dojde k pasivaci kovu S/Se. Ale především jsme vycházeli z poznatku P. Raybauda *et. al.*, kteří provedli podrobnou studii obou hran materiálu 2H-MoS₂ (Mo-hrany i S-hrany). Čistá hrana neboli Mo-hrana se ukázala stabilní jenom ve vakuovém prostředí, což by velice zkomplikovalo experimentální podmínky přípravy hrany. Jako nejstabilnější jim vyšla Mo-hrana s 50% pokrytí sírou.⁽⁴⁵⁾ Stoprocentní pokrytí sírou značíme vzorcem MoS₂, kdy na „konci“ hrany jsou 2 atomy síry. Za 50% pokrytí sírou se považuje pouze pokrytí 1 atomem síry, označováno vzorcem MoS.

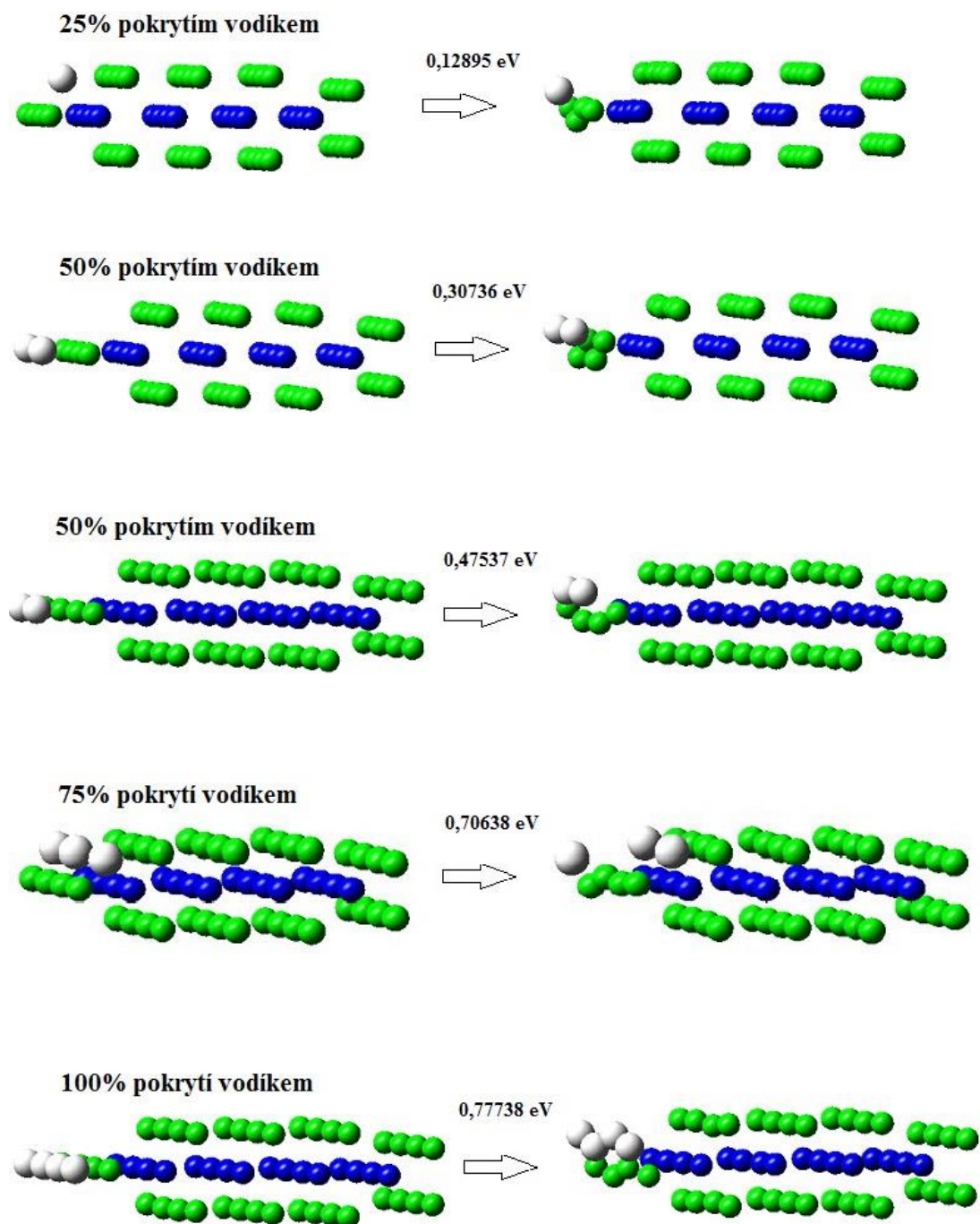
Pro náš výpočet je tento případ hrany nazván Nb-hrana pokrytá S/Se a zobrazena na *Obr. č. 15 c.*. Takto připravená hrana má sumární vzorec $\text{Nb}_{16}\text{S}_{36}$ a $\text{Nb}_{16}\text{Se}_{36}$.

Při zvolení velikosti hrany na 4x4 je možné pokrytí vodíkem z 25, 50, 75 a 100 %. Při 25% pokrytím se může atom vodíku naadsorbovat na S/Se anebo do „mezery“ mezi jednotlivé atomy S/Se hrany Nb pokryté S/Se. Protože máme periodicky se opakující systém, tak při 50% pokrytím jsou možné 2 varianty uskupení atomů. Atomy vodíků mohou být naadsorbované na hraně těsně vedle sebe anebo jsou v uspořádání ob jeden atom. Taktéž je možné ve veškerých případech vložení atomů vodíku blíže k atomu Nb a sledovat, jestli vznikne vazba na atom kovu a proběhne naadsorbování spíše k němu, anebo na atomy S/Se. Pro lepší přehlednost různého strukturního uspořádání viz *Obr. č. 16, 17.*



Obr.č. 16: Pro jednotlivé pokrytí vodíkem na hraně 2H-NbS₂ je vyobrazen průběh výpočtu. V 25% pokrytím vodíkem je první hrana pro navázání přímo v rovině S a druhá hrana je pro navázání v „mezeře“ mezi S atomy. V 50% je první uvedena struktura navázání atomů vodíku ob jedno a pak v těsné blízkosti. Nad šipkou je vždy uvedena hodnota Gibsovy energie pro naadsorbování.

2H-NbSe₂



Obr.č. 17: Pro jednotlivé pokrytí vodíkem na hraně 2H-NbS₂ je vyobrazen průběh výpočtu. V 50% pokrytím je první případ pro atomy H objedno a druhý v těsné blízkosti vedle sebe. Nad šipkou je vždy uvedena hodnota Gibbsovy energie pro naadsorbování.

Výpočet energie pro jednotlivé naadsorbování (25-100%) jsme prováděli postupně, tj. vkládali atomy vodíku na jednotlivá aktivní místa Nb-hrany pokrytou S/Se pod různými úhly a vzdálenostmi a nechali VASP najít rovnovážnou geometrii. Následně jsme celou hranu zoptimalizovali a zapsali si její energii. Po nalezení rovnovážné geometrie pro 25% pokrytí jsme následně přidali na hranu další vodík a hledali jeho optimální umístění, tím pádem jsme hledali rovnovážnou geometrii pro 50% pokrytí. Celý proces jsme opakovali až do 100% pokrytí. Nejnižší energie pro jednotlivá naadsorbování jsme zaznamenali do tabulky společně s údaji pro výpočet energii E_{H^*} z rovnice (21). Energii E_{H^*} jsme vložili do rovnice (20) pro výpočet hodnoty Gibbsovy energie (ΔG_{H^*}), díky které jsme schopni určit nejvýhodnější uspořádání naadsorbovaných atomů vodíků na hraně.

V rovnici pro výpočet Gibbsovy energie (20) se vyskytuje člen $T \cdot \Delta S$, vyjadřující změnu entalpie systému a teplotu. Dle studie Hinnemanna *et al.* se tento člen rovná hodnotě 0,29 eV. Ve své práci se věnovali výpočtu a experimentálnímu měření HER reaktivity 2H-MoS₂ hrany s různým pokrytím. V naší práci jsme se rozhodli neprovádět složitý výpočet změny entropie systému jako součet vibračních, translačních a rotačních změn frekvence systému, ale použít výsledek z práce Hinnemanna *et al.* a místo členu $T \cdot \Delta S$ jsme do rovnice (20) dosazovali hodnotu 0,29 eV, protože lze předpokládat že ΔE_{ZPE} a $T \cdot \Delta S$ budou podobné jako pro MoS₂. A to na základě stejného strukturního uspořádání hran a značné podobnosti ve složení materiálů. U obou figurují při adsorpci prvky S a H. ⁽³³⁾

Hodnoty Gibbsovy energie a jednotlivé energie pro různé pokrytí hran byly shrnuty v *Tab. č. 2 a 3*, v kterých se nachází i vypočítaný energetický rozdíl mezi jednotlivými stupňujícími se pokrytími hran vodíkem. Tento rozdíl tedy udává kolik energie „stojí“ systém naadsorbovat další atom vodíku. Výpočet tohoto rozdílu byl proveden následujícím způsobem (22), demonstrováným pro případ 50% naadsorbování vodíku ob jedno na hraně NbS₂ v rovnici (23). Hodnoty jsou z *Tab. č. 2*.

$$\text{Rozdíl} = E_{naadsorb_{50\% ob}} - E_{naadsorb_{25\%}} - E_{vodík} \quad (22)$$

$$\text{Rozdíl} = (-264,21921) - (-260,48556) - (-3,30505) = -0,4286 \text{ eV} \quad (23)$$

Rozdíl při naadsorbování o 1 atom vodíku na hranu je pod hodnotu 0 eV. Výjimku tvoří hrana disulfidu s pokrytím vodíkem z 50 % v uspořádáním vedle sebe, kdy tato hodnota

činí více než 2 eV. Uspořádání vedle sebe je tedy výrazně méně výhodné. Dle našich výpočtů „stojí“ nejmenší energii naadsorbování dalšího vodíku, na již 25% pokrytý systém, systém s 50% pokrytím vodíku ob jeden atom hranu NbSe₂.

Tabulka č. 2: Pro procentuální zastoupení vodíku, na Nb hraně pokryté S materiálu NbS₂, byly vypočítány jednotlivé hodnoty energií. A dle (20) a (21) bylo určeno ΔG_{H^*} . Hodnoty veškerých energií jsou vyjádřeny v eV.

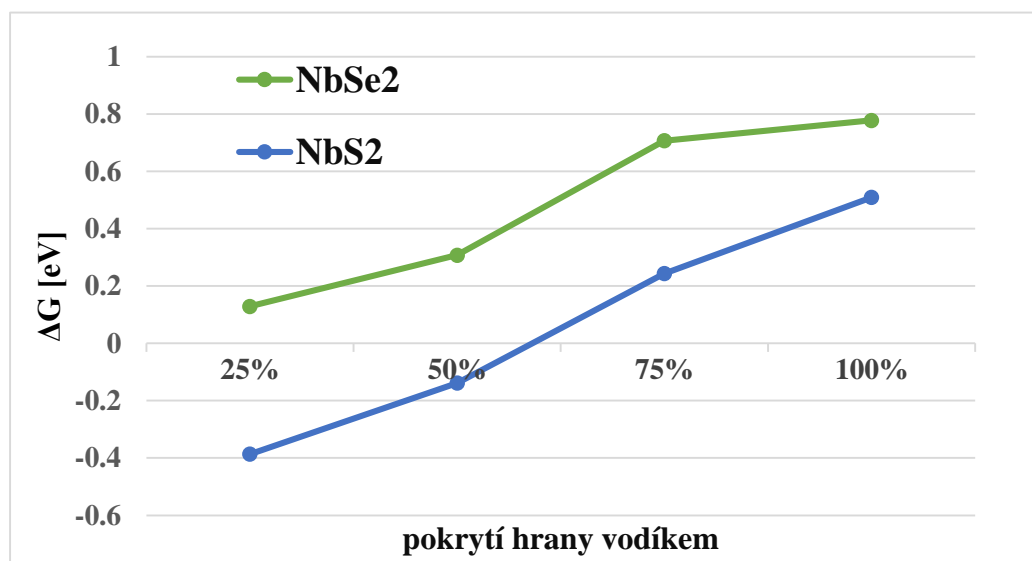
NbS₂	E_{hrana}	E_{vodík}	E_{naadsorb}	E_{H*}	Rozdíl při naadsorb. o 1 H více	ΔG_{H^*}
25%	-256,50424	-3,30505	-260,48556	-0,67627	-0,67627	-0,3863
50% (vedle)	-256,50424	-3,30505	-261,59956	1,51478	2,19105	2,48105
50% (ob)	-256,50424	-3,30505	-264,21921	-1,10487	-0,4286	-0,1386
75%	-256,50424	-3,30505	-267,57068	-1,15129	-0,04642	0,24358
100%	-256,50424	-3,30505	-270,65676	-0,93232	0,21897	0,50897

Tabulka č. 3: Pro procentuální zastoupení vodíku, na Nb hraně pokryté Se materiálu NbSe₂, byly vypočítány jednotlivé hodnoty energií. A dle rovnic (20) a (21) bylo určeno ΔG_{H^*} . Hodnoty veškerých energií jsou vyjádřeny v eV.

NbSe₂	E_{hrana}	E_{vodík}	E_{naadsorb}	E_{H*}	Rozdíl při naadsorb. o 1 H více	ΔG_{H^*}
25%	-224,6285	-3,30505	-228,0946	-0,16105	-0,16105	0,12895
50% (vedle)	-224,6285	-3,30505	-231,21428	0,02432	0,18537	0,47537
50% (ob)	-224,6285	-3,30505	-231,38229	-0,14369	0,01736	0,30736
75%	-224,6285	-3,30505	-234,27096	0,27269	0,41638	0,70638
100%	-224,6285	-3,30505	-237,08863	0,76007	0,48738	0,77738

V Tab. č. 2 a 3 jsou při pokrytí hrany vodíkem z 50 % uvedeny dvě hodnoty. Jedna možnost je pro naadsorbování atomů v těsné blízkosti, druhá je ob jeden atom. V obou systémech bylo naadsorbování atomů vodíků ob jedno výhodnějším. Dále jsme u struktur pozorovali trend, kdy s nárůstem naadsorbování vodíků na hranu se zvyšovala i hodnota Gibbsovy energie pro oba typy hran, jak 2H-NbS₂ tak i pro 2H-NbSe₂. Na Obr. č. 18 je tento trend patrnější. Zároveň je z něj i zřejmé, že hrana disulfidu dosahuje celkově nižších hodnot Gibbsovy energie. Rozdíl ΔG_{H^+} mezi oběma hranami se přibližně pohybuje v rozmezí 0,4 až 0,5 eV.

Atomy vodíku ve všech případech nedosedaly přímo na rovinu tvořenou atomy S/Se na hraně Nb pokryté S/Se, ale snažily se zaujmout polohu přibližně 30° - 45° nad touto rovinou. V případě pokrytí z 25% se atom vodíku „navázal“ vždy na atom S/Se a ne do mezery v hraně. Pro lepší porozumění uspořádání atomů vodíků na hraně byl průběh výpočtu vyobrazen na Obr. č. 16 a 17, v nichž jsou i uvedeny výsledné hodnoty Gibbsovy energie.



Obr. č. 18: Srovnání výsledných hodnot Gibbsovy energie pro hrany materiálů 2H-NbS₂ a 2H-NbSe₂ pro pokrytí vodíkem z 25-100 %. Uvedené 50 % pokrytí jsou pro atomy vodíku uspořádané na hranách ob jedno.

Z teoretického hlediska by se oba dva 2D materiály mohli stát dobrými katalyzátory HER reakcí. Oba totiž splňují již výše zmíněná kritéria, jsou dostupnými a zároveň levnými materiály, vykazující při nižších pokrytích dobrou efektivitu pro HER reakce. Jako

nejvýhodnější se pro hranu NbSe₂ jeví pokrytí z 25 % s vypočítanou hodnotou Gibbsovy energie 0,12895 eV. Nejbližší hodnota nulové Gibbsovy energii pro NbS₂ hranu je -0,13860 eV při jejím 50% pokrytí s uspořádáním vodíků ob jedno. Výpočty ukázaly, že právě naadsorbování atomů vodíků ob jedno je daleko výhodnější než pokud dojde k navázání vodíků na hranu v těsné blízkosti.

Geometrie, kdy jsou atomy vodíku vedle sebe, se ve všech výpočtech jeví jako zcela nevýhodné. Z *Obr. 16 a 17* a hodnot energií z *Tab. 2 a 3* je patrné, že tato nevýhodná pozice neplatí pouze při 50% pokrytí, ale i při vyšším. Zároveň je z těchto údajů patrné, že celkově nižší adsorpční energie vykazují disulfidy než diselenidy, a to díky kratší vazbě vznikající mezi atomy chalkogenidu a vodíku při adsorpci. Vznikající délky vazeb jsou analogické s délkami vazeb pro molekulu sirovodíku a selenovodíku či hydrogensulfidů a hydrogenselenidů, kdy s rostoucím atomovým poloměrem roste délka vazby, a proto jsou celkově nižší adsorpční energie pro hranu NbS₂.

3. Závěr

V této práci jsme se zabývali dichalkogenidy přechodných kovů (transition-metal dichalcogenides TMDs). Pomocí programu VASP (Vienna ab initio Simulation Package) jsme počítali u vrstevnatých materiálů disulfidu tantaličitého TaS₂, disulfidu niobičitého NbS₂ a diselenidu niobičitého NbSe₂ strukturní vlastnosti a HER reaktivitu. K výpočtům mřížkových parametrů, vlastností TaS₂ i HER reaktivity NbS₂ a NbSe₂ byl použit funkcionál optB86b-vdW zahrnující slabé van der Waalsovy síly.

2D materiál TaS₂ vykazuje několik strukturních polytypů v závislosti na teplotě a tlaku, z nichž převažují 1T, 2H a 3R. Polytypy se od sebe vzájemně liší strukturním uspořádáním a z něj vyplývajícími vlastnostmi. Nejdříve jsme vypočítali jejich mřížkové parametry a a c , kdy jsme výpočet prováděli jako závislost hodnoty energie na různém počtu k-bodů. Výsledné hodnoty mřížkových parametrů základních elementárních buněk jsou následující, pro 1T polytyp je a 3,35 Å a c nabývá hodnoty 5,90 Å, pro 2H jsou tyto hodnoty 3,31 Å, 12,3 Å a pro 3R polytyp 3,32 Å a mřížkový parametr c je 18,3 Å. Vypočítané hodnoty mřížkových parametrů jsou s experimentálními údaji v dobré shodě, protože jsme použili funkcionál zahrnující vdW síly. Správnost použití vybraného funkcionálu jsme potvrdili porovnáním našich hodnot s hodnotami získanými LDA a PBE funkcionálem. LDA funkcionál podhodnocoval velikosti parametrů a a c , PBE je naopak přeceňoval.

Jelikož se jedná o vrstevnatý materiál, nabízel se výpočet pro exfoliační a povrchové energie jednotlivých polytypů. Nejlehčeji exfoliovatelný je 1T-TaS₂ s energií 25 meV/atom. 2H a 3R polytypy, které jsou si vzájemně strukturně velice podobné, mají exfoliační energii 32 meV/atom a 30 meV/atom. Povrchové energie pro jednotlivé struktury nabývají blízkých hodnot, pro 1T fázi nabývá hodnoty 66 mJ/m², 2H 87 mJ/m² a pro 3R je povrchová energie 78 mJ/m².

Dále jsme provedli výpočet hustoty elektronových stavů pro všechny tři polytypy a ze vzájemného porovnání jsme určili, že 1T polytyp je kovem, zatímco 2H a 3R polytypy jsou polokovy. Šířka zakázaného pás, nacházejícího se mimo oblast Fermiho hladiny, je u 2H polytypu 0,59 eV a u 3R byla vypočítána hodnota 0,82 eV. Ve všech třech polytypech pod Fermiho hladinou přispívají k celkové hustotě stavů p elektrony z atomů síry, zatímco nad Fermiho hladinou jsou to d stavy tantalu. V oblasti Fermiho hladiny u 2H a 3R polytypu mají majoritní vliv d_{z^2} stavy pocházející z Ta.

Část výsledků pro výpočet strukturních polytypů TaS₂ a jejich vlastností byla publikována v práci Structure, dynamical stability, and electronic properties of phases in TaS₂ from a high-level quantum mechanical calculation.⁽⁴⁶⁾

Dalším cílem této práce bylo stanovit HER reaktivitu NbS₂ a NbSe₂. Zaměřili jsme se na Nb-hranu s 50% pokrytím S/Se, v naší práci též zvanou Nb-hrana pokrytá S/Se. Hrana měla velikost 4x4 základních buněk se 4 atomy S/Se. Obsahovala tedy 52 atomů se sumárním vzorcem Nb₁₆S₃₆ či Nb₁₆Se₃₆. Výpočet reaktivity jsme prováděli jako výpočet adsorpce vodíku na hraně. Energii systému jsme pak vyjádřili ve formě Gibbsovy energie.

Obě hrany s nárůstem naadsorbovaných vodíků na hraně vykazovaly zvyšující se hodnotu Gibbsovy energie. Při porovnání hran disulfidu a diselenidu niobu byla sledována daleko nižší hodnota výsledných energií pro disulfid, kvůli vznikající kratší vazbě mezi sírou a vodíkem. Další pozorovaný trend souvisí s geometrií naadsorbování vodíků na hraně. Navázání vodíků na hraně v těsné blízkosti jsou vysoce nevýhodná a to nejenom při navázání z 50 %, ale i při vyšším.

Nejbližší hodnota nulové Gibbsovy energie pro NbS₂ hranu je -0,13860 eV při jejím 50% pokrytí s uspořádáním vodíků ob jedno. A pro hranu NbSe₂ se jeví, jako nejvýhodnější pokrytí z 25 % s vypočítanou hodnotou Gibbsovy energie 0,12895 eV. Oba materiály jsou z teoretického hlediska dobrými katalyzátory HER reakcí.

Nabízí se pokračovat ve výpočtech aktivity TMDs materiálů pro HER reakci se zaměřením se na jejich plochu potenciální energie a tím pádem prozkoumání jejich aktivních míst.

4. Summary

In this bachelor thesis we studied transition metal dichalcogenides (TMDs). We calculated the structure properties and HER reactivity of layered materials tantalum disulphide (TaS_2), niobium disulphide (NbS_2) and niobium diselenide (NbSe_2) using program package VASP (Vienna ab initio simulation package). We used the optB86b-vdW functional to calculate the lattice parameters, properties of TaS_2 and HER reactivity of NbS_2 , NbSe_2 . This functional includes van der Waals force, which are missing in standard functionals.

TaS_2 exhibits several structure polytypes depending on the temperature and pressure, 1T- TaS_2 , 2H- TaS_2 and 3R- TaS_2 . Individual structural polytypes of tantalum disulphide differ from each other in both internal atomic arrangement and in their properties. Firstly we calculated their lattice parameters a and c . The calculation was performed in terms of dependence of the total energy on the lattice parameter for different number of k-points. The resulting value of the lattice parameters of each elementary cell is following: for 1T polytype is we obtained a of 3,35 Å and c takes value 5,90 Å, for 2H these values are 3,31 Å, and 12,3 Å, for 3R polytype 3,32 Å and 18,3 Å, respectively. The calculated values of lattice parameter are in good agreement with experimental data, which justifies that we used a proper functional (we used the optB86b-vdW functional which includes vdW forces). We compared our values with values calculated by the LDA and PBE functional, and by that we assessed the accuracy of these functionals. LDA functional undervalued the size of lattice parameters a and c , and on the contrary PBE overvalued the size of the parameters.

As we mentioned TaS_2 is layered material, therefore calculation of exfoliation and surface energy of individual polytypes is of interest. The easiest to exfoliate is 1T- TaS_2 and exfoliation energy is 25 meV/atom among S - Ta - S layers. 2H and 3R polytypes, which are structurally very similar, have got exfoliation energy 32 meV/atom and 30 meV/atom. The resulting values of surface energy are very similar for individual polytypes. For 1T polytype the surface energy is 66 mJ/m², 2H 87 mJ/m² and for 3R it is 78 mJ/m².

Secondly, we performed a calculation of the density of electron states for all three polytypes. The density of states revealed that the 1T polytype is metal, while 2H and 3R polytypes are semimetals. Bandgap, situated over Fermi level, was in 2H polytype 0.59 eV and the calculated value for 3R was calculated value of 0.82 eV. Electrons from

sulphide p-states contribute to the overall density of states below the Fermi level, whereas above the Fermi level d states of tantalum dominate in all three polytypes. At the Fermi level, major contribution arises from d_{z^2} states of tantalum.

One part of the results from the calculate of structural polytypes TaS₂ and their properties have been published in the paper Structure, dynamical stability and electronic properties of phases in TaS₂ from a high-level quantum mechanical calculation.⁽⁴⁶⁾

Another goal of this bachelor thesis was to determine HER-reactivity of NbS₂ and NbSe₂. We focused on Nb edge with 50% coverage of S/Se, in this thesis also called as the Nb edge covered with S or Se. Edge had a size of 4x4 elementary cells with 4 atoms S/Se and contained 52 atoms of a molecular formula Nb₁₆S₃₆ or Nb₁₆Se₃₆. We performed the calculation of reactivity as the calculation of the adsorption of hydrogen on the edge. Then the value of energy was expressed in the form of the Gibbs energy.

Both edges showed the increase of the value of the Gibbs energy with the number of hydrogen adsorbed on the edge. When we compared edges of disulfide and diselenide, it was observed that disulphide had much lower value of the Gibbs free energy, and also shorter bond between sulphide and hydrogen. Another observed trend is related to the geometry of adsorbed hydrogens on the edge. Binding of hydrogens in close proximity on edge is highly disadvantageous, not only when bound at 50% but also at higher percentage.

The value of Gibbs energy close to thermoneutral was 0.14 eV at the 50 % coverage for NbS₂ edge with the arrangement of hydrogen next but one. For edge NbSe₂ it seems that the best coverage is 25 % with the value of the Gibbs energy being 0.12895 eV. Both materials are, from the theoretical point of view, good catalysts for HER reactions.

We would suggest continuation of the activities to continue calculations of TMDs material activities for HER reaction with a focus on the calculation of the potential surface energy and thus exploring of their active sites.

5. Reference

1. **M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. Loh, H. Zhang**, *The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets*, *Nature Chemistry*, 5, 2013, 263–275
2. **Y. Lin, T. V. Williams, J. W. Connell**, *Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets*, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2010, 277–283
3. **X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey and H. Zhang**, *Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications*, *Small*, 7, 2011, 876–902
4. **K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov**, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, *Science*, 306, 2004, 666–669
5. **Q. Wang, D. O'Hare.**, *Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets*, *Chemical Reviews*, 112, 2012, 4124–4155
6. **K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim**, *Two-dimensional atomic crystals*, *Materials Science*, 30, 2005, 10451–10453
7. **K. F. Mak, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth**. *The Structure of Suspended Graphene Sheets*, *Nature*, 446, 2007, 60–63
8. **M. Osada, T. Sasaki**, *Exfoliated Oxide Nanosheets: New Solution to Nanoelectronics*, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2009, 2503–2511
9. **M. Pumera, Z. Sofer and A. Ambrosi**, *Layered transition metal dichalcogenides for electrochemical energy generation and storage.*, místo neznámé : *Journal of Material Chemistry A*, *Journal of Materials Chemistry*, 2, 2014, 8981–8987
10. **X. Hang, Z. Zeng a H. Zhang**, *Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and application*, *Chemical Society Reviews*, 42, 2013, 1934–1946
11. **H. Topsoe, B. Clausen and F. Massoth**, *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, *Catalysis*, 14, 1996, 1465–1467
12. **M. Pumera**, *Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids*, *Electrochemistry Communications*, 36, 2013, 4–18.
13. **Z. Y. Zeng, T. Sun, J. X. Zhu, X. Huang, Z.Y. Yin, G. Lu, Z. X. Fan, Q. Y. Yan, H.Hng and H. Zhang**, *An Effective Method for the Fabrication of Few-Layer-Thick Inorganic Nanosheets*, *Angewandte Chemie International*, 51, 2012, 9052–9056
14. **Y. H. Lee, et al.**, *Synthesis of large area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition*, *Advanced Materials*, 24, 2012, 2320–2325
15. **J. C. Meyer, A. G. Geim, M. I. Katnelson, K. S. Novoselov & S. Roth**, *The structure of suspended graphene sheets*, *Nature*, 446, 2006, 60–63
16. **S. Bertolazzi, J. Brivio, A. Kis**, *Stretching and Breaking of Ultrathin MoS₂*, *ACS Nano*, 5, 2011, 9703–9705
17. **J. A. Yoffe & A. D. Wilson**, *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of optical, electrical and structural properties*, *Advances in Physics*, 18, 1969, 193–335
18. **D. Voiry, A. Mohite and M. Chhowalla**, *Phase engineering of transition metal dichalcogenides*, *Chemical Society Reviews*, 44, 2015, 2702–2712
19. **J. A. Wilson, F. J. Di Salvo & S. Mahajan**, *Charge-density-waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides*, *Advances in Physics*, 24, 1975, 117–201
20. **P. E. Blöch**, *Projector augmented-wave method*, *Physical Review B*, 50, 1994, 17953–17979

21. **L. J. Li, W. J. Lu, Y. Liu, Z. Qu, L. S. Ling and Y. P. Sun**, *Influence of defects on charge-density-waves and superconductivity in 1T-TaS₂ and 2H-TaS₂ systems*, *Physica C*, 492, 2013, 64-67
22. **M. J. Hollander, Y. Liu, W.-J. Lu, L.-J. Li, Y.-P. Sun, J. A. Robinson and S. Datta**, *Electrically Driven Reversible Insulator–Metal Phase Transition in 1T-TaS₂*, *Nano Letters*, 15, 2015, 1861-1866
23. **B. Sipoš, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró & E. Tuti**, *From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂*, *Nature Materials*, 7, 2008, 960 - 965
24. **S. Lebégue and O. Eriksson**, *Electronic structures of two-dimensional crystals from ab-initio theory*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 79, 2009, 1-4
25. **F. Jellinek, G. Brauer & H. Müller**, *Molybdenum and Niobium Sulphides*, *Nature*, 185, 1960, 376-377
26. **A. Kumar, P. K. Ahluwalia**, *Effect of quantum confinement on electronic and dielectric properties of niobium dichalcogenides NbX₂ (X = S, Se, Te)*, *Journal of Alloys and Compounds*, 550, 2013, 283-291
27. **W. G. Fisher, M. J. Sienko**, *Stoichiometry, structure and physical properties of niobium disulfide*, *Inorganic Chemistry*, 19, 1980, 39-43
28. **M. A. Ibrahim, W. Ch. Huang, T. Lan, K. M. Boopathi, Y. Ch. Hsiao, Ch. H. Chen, W. Budiawan, Y. Y. Chen, Ch. S. Chang, L. J. Li, Ch. H. Tsai and Ch. W. Chu**, *Controlled mechanical cleavage of bulk niobium diselenide to nanoscaled sheet, rod, and particle structures for Pt-free dye-sensitized solar cells*, *Journal of Material Chemistry A*, 2, 2014, 11382-11390
29. **F. Güller, C. Helman and A. M. Llois**, *Electronic structure and magnetic properties of NbS₂ and TiS₂ at low dimensional structures*, *Physica B*, 407, 2012, 3188-3191
30. **Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, S.Z. Qiao**, *Advancing the Electrochemistry of the Hydrogen-Evolution Reaction through Combining Experiment and Theory*, *Angewandte Chemie International*, 54, 2015, 52-65
31. **B. E. Conway, B. V. Tilak**, *Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H*, *Electrochemical Acta*, 47, 2002, 3571-3594
32. **J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov and U. Stimming**, *Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution*, *Journal of The Electrochemical Society*, 3, 2005, 152-153
33. **B. Hinnemann, P.G. Moses, J. Bonde, K. P. Jørgensen, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov**, *Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution*. *Journal of American Chemical Society*, 127, 2005, 5308-5309
34. **D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujii, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda and M. Chhowalla**, *Conducting MoS₂ Nanosheets as Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction*, *Nano Letters*, 13, 2013, 6222–6227
35. **D. S. Scholl, J. A. Steckel**. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Hoboken, N. J. : Wiley, 2009.
36. **P. Atkins, de Paula Julio**. *Fyzikální chemie*. Praha : VŠCHT, 2013 (1.vyd.).
37. **Z. Havlas**, *Metody a aplikace teoretické chemie*. Praha : ČSAV, 1997
38. **P. Lazar, F. Karlický, P. Jurečka, M. Kocman, E. Otyepková, K. Šafářová, and M. Otyepka**, *Adsorption of Small Molecules on Graphene*, *Journal American Chemical Society*, 135, 2013, 6372-6377

39. **G. Kresse and D. Joubert**, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Physical Review B, 59, 1999, 1758-1775
40. **Y. Dinga, Y-L. Wangb, J. Ni, L. Shi, S-Q. Shi, W-H. Tang**, *First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers*, Physica B, Condensed Matter, 11, 2011, 2254-2260
41. **L.-Y. Gan, L.-H. Zhang, Q. Zhang, C.-S. Guo, U. Schwingenschlögl and Y. Zhao**, *Strain tuning of the charge density wave in monolayer and bilayer 1T-TaS₂*, Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 2016, 3080-3085
42. **Y. Liu, R. Ang, W. J. Lu, W. H. Song, L. J. Li, and Y. P. Sun**, *Superconductivity induced by Se-doping in layered charge-density-wave system 1T-TaS₂-xSex*, Applied Physics Letters, 102, 2013
43. **A. Meetsma, G. A. Wiegers, R. J. Haange, and J. L. Deboer**, *Structure of 2H-TaS₂*, Acta Crystallographica C, 46, 1990, 1598-1599
44. **F. Jelinek**, *The system tantalum-sulfur*, Journal of the Less Common Metals, 4, 1962, 9-15
45. **P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat**, *Ab Initio Study of the H₂-H₂S/MoS₂ Gas-Solid Interface: The Nature of the Catalytically Active Sites*, Journal of Catalyst, 189, 2000, 129-146
46. **P. Lazar, J. Martincová, and M. Otyepka**, *Structure, dynamical stability, and electronic properties of phases in TaS_x*, Physical Review B, 92, 2015, 2241041-11