

УДК 544.723 : 547.022

Квантово-химическое изучение процесса сорбции и миграции атома углерода на поверхности графена и биграфена

**Д.С. Калякин^{*а}, Н.С. Елисеева^а,
Ю.Е. Ананьева^а, А.А. Кузубов^{а,б}, А.О. Лыхин^а**
*^аСибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
^бИнститут физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок*

Received 12.07.2012, received in revised form 22.01.2013, accepted 11.02.2013

С помощью квантово-химических расчетов исследованы энергии взаимодействия адатома углерода с поверхностью графена и биграфена в различных положениях, а также энергии взаимодействия плоскостей биграфена AA и AB типа. Рассчитаны величины энергетических барьеров переходов в графене и биграфене. Показано, что величины энергетических барьеров переходов в биграфене меньше, чем величина энергетического барьера перехода в графене вследствие слабого дисперсионного взаимодействия адатома со вторым слоем.

Ключевые слова: квантовая химия, адатом, графен, биграфен.

Введение

Различные углеродные структуры вызывают интерес исследователей в связи с тем, что являются весьма перспективными материалами для микроэлектроники, создания новых источников энергии, эффективных сорбентов. В частности, нанослой графена обладает удельной электропроводностью, соизмеримой с медью. Для создания устройств на основе графена важно иметь возможность модифицировать его отдельные участки. Одним из таких способов является генерация различных дефектов, в частности адатомов.

Теоретические методы позволяют предсказать новые свойства графена, исследовать различные модификации структуры и появления надструктур. Однако при теоретическом изучении надструктур графена, таких как биграфен АВ типа, важно найти методику расчета, корректно описывающую силы Ван-дер-Ваальса.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: dskalyakin@mail.ru

Цель данной работы – теоретическое исследование поведения адатомов в графене и биграфене.

Поиск методики, наиболее полно описывающей силы Ван-дер-Ваальса в углеродных структурах

Расчеты проводили с использованием программного пакета NWChem [1] в рамках теории функционала плотности (DFT) [2-4] с применением функционалов SVWN5, B3LYP, LCBOOP, PBE, LC-PBE в сочетании с базисами 6-311++G (3df,3pd); 6-311G**; 6-311G**+, дисперсионной коррекцией (DFT-D) [5] и коррекцией ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE-коррекция) [6].

Для сравнения точности различных методик рассчитывали энергию взаимодействия двух молекул бензола, образующих T-образный димер (рис. 1).

Результаты расчетов энергии взаимодействия мономеров в T-образном димере бензола различными методиками представлены в табл. 1.

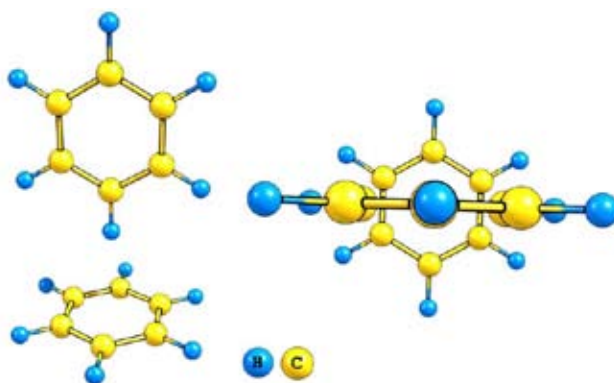


Рис. 1. Модельная структура T-образного димера бензола

Таблица 1. Результаты расчетов энергии взаимодействия ($E_{вз}$) молекул бензола в T-образном димере

Методика расчета	$E_{вз}$, эВ	Методика расчета	$E_{вз}$, эВ.
LCBOOP 6-311++G(3df,3pd)	0,13	SVWN5-D 6-311++G(3df,3pd)	-0,35
LCBOOP+BSSE 6-311++G(3df,3pd)	0,11	SVWN5-D+BSSE 6-311++G(3df,3pd)	-0,32
SVWN5 6-311++G(3df,3pd)	-0,13	PBE-D 6-311G**++	-0,14
B3LYP 6-311G**	0,04	PBE-D+BSSE 6-311G**++	-0,13
LCBOOP-D 6-311++G(3df,3pd)	-0,08	LCPBE-D 6-311G**++	-0,26
LCBOOP-D+BSSE 6-311++G(3df,3pd)	-0,05	LCPBE-D+BSSE 6-311G**++	-0,28

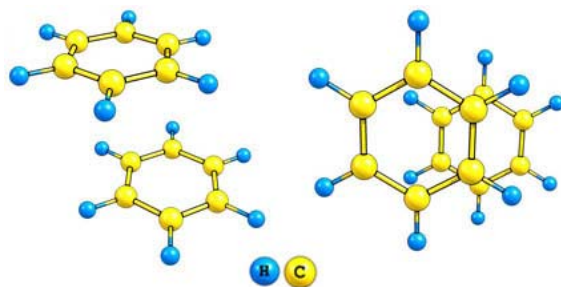


Рис. 2. Модельная структура димера бензола PD-типа

В ходе исследования было выявлено, что наиболее точный результат дает методика PBE-D+BSSE 6-311G**++, основанная на использовании PBE-функционала, набора базисных функций 6-311G**++, дисперсионной коррекции и BSSE-коррекции. Согласно данному расчету энергия взаимодействия мономеров в T-образном димере бензола равна 0,13 эВ, что сопоставимо с экспериментальными данными ($0,10 \pm 0,02$ эВ [7]) и результатами расчетов методом объединенных кластеров CCSD (0,12 эВ [8]).

Для подтверждения эффективности выбранной методики был проведен расчет димера бензола PD-типа (рис. 2).

Рассчитанная энергия составила 0,11 эВ, что также хорошо согласуется с экспериментальными ($0,10 \pm 0,02$ эВ [7]) и CCSD (0,12 эВ [8]) данными.

Исследование энергии взаимодействия адатома углерода с поверхностью графена и биграфена в различных положениях и энергии взаимодействия плоскостей биграфена AB и AA-типа

Исследования проводили как в кластерном приближении, так и с использованием периодических структур.

Расчеты в рамках кластерного приближения проводили при помощи программного пакета NWChem в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала Пердю-Бурке-Эрзенхова (PBE), набора базисных функций 6-311G**++, дисперсионной коррекции (DFT-D) и коррекции ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE-коррекция). В ходе геометрической оптимизации вследствие ограниченного размера кластера модельные участки графена и биграфена претерпевают чрезмерное искажение. Для устранения указанной проблемы необходимо было задать в расчетах условие о том, что некоторые атомы в ходе геометрической оптимизации остаются неподвижными, то есть находятся в фиксированном положении. При этом нужно было учесть, что фиксирование слишком большого количества атомов может привести к занижению энергии взаимодействия, в то время как при фиксировании слишком малого количества не будет устранен эффект чрезмерного искажения структуры.

Расчеты периодических структур осуществляли с помощью программного пакета VASP [9-11] в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала Пердю-Бурке-Эрзенхова (PBE), базиса плоских волн, ультрамягких псевдопотенциалов Вандербилята

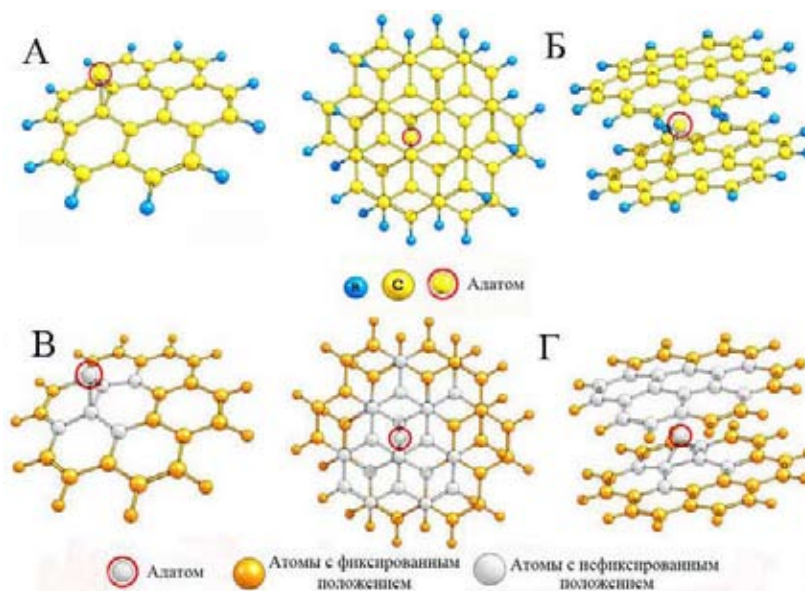


Рис. 3. Наиболее выгодные положения адатома на поверхности графена (А), биграфена (Б) и фиксирование положений атомов в модельном участке графена (В), биграфена (Г)

[12] и дисперсионной коррекции (DFT-D). Обратное пространство в первой зоне Брюллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака [13], количество k -точек вдоль каждого из направлений составляло $3 \times 3 \times 1$. При моделировании графена и биграфена задавался вакуумный промежуток вдоль нормали к поверхности. Его величина подбиралась исходя из предположения, что на данном расстоянии соседние поверхности не будут взаимодействовать друг с другом. Кроме того, в ходе оптимизации геометрии не производили фиксирование различных положений атомов, так как в отличие от кластерного приближения вследствие периодичности структуры не возникает чрезмерных искажений. При расчете энергий периодических структур использовали суперячейку размером $8 \times 8 \times 1$, т.е. 64 элементарные ячейки, включающие в себя 128 атомов (129 при наличии адатома) в случае графена и 256 атомов (257 при наличии адатома) в случае графита.

Для сравнения расчетов, полученных с помощью базиса гауссового типа, дополнительно проводили расчет кластера в базисе плоских волн. В этом случае использовали программный пакет VASP, теорию функционала плотности (DFT), функционал Пердью-Бурке-Эрзенхова (PBE) и дисперсионную коррекцию (DFT-D). При этом в обратном пространстве использовалась лишь Γ -точка.

Определены наиболее энергетически выгодные положения адатома на поверхности графена и биграфена. Для графена этим положением служит положение над связью углерод – углерод, в то время как для биграфена этим положением является положение между шестиугольником, образованным атомами углерода одной плоскости и связью C-C другой плоскости (рис. 3). Энергии взаимодействия адатома с поверхностью графена и биграфена в наиболее энергетически выгодных положениях представлены в табл. 2. Прочие геометрические положения адатома на поверхности графена и биграфена энергетически невыгодны.

Таблица 2. Результаты расчетов энергии взаимодействия ($E_{вз}$) адатома углерода с поверхностью графена и биграфена

Энергии взаимодействия адатома углерода с поверхностью графена		
Способ расчета	Мультиплетность	$E_{вз}$, эВ
PBE-D 6-311G**++ кластерное приближение	1	-1,14
	3	-1,05
PBE-D кластерное приближение базис плоских волн	1	-1,43
PBE-D периодический расчет базис плоских волн	3	-1,49
Энергии взаимодействия адатома углерода с поверхностью биграфена		
Способ расчета	Мультиплетность	$E_{вз}$, эВ
PBE-D+BSSE 6-311G**++ кластерное приближение	1	-0,14
	3	-0,10
PBE-D базис плоских волн кластерное приближение	1	-0,28
PBE-D периодический расчет базис плоских волн	1	-0,61

Таблица 3. Результаты расчетов энергии взаимодействия плоскостей биграфена в персчете на единственный структурный элемент ($E_{всэ}$)

Способ расчета	$E_{всэ}$, эВ
PBE-D+BSSE 6-311G**++ кластерное приближение	-0,19
PBE-D кластерное приближение базис плоских волн	-0,18
PBE-D периодический расчет базис плоских волн	-0,30

Было установлено, что большим влиянием на эффективность расчета обладает выбранное приближение, следовательно, наиболее адекватные результаты обеспечивают периодические расчеты, так как позволяют более адекватно описать делокализацию электронов. На основании данного факта можно сделать вывод, что энергия взаимодействия адатома с поверхностью графена и биграфена равна 1,49 и 0,61 эВ соответственно.

В работе также исследована энергия взаимодействия плоскостей биграфена (табл. 3).

На основании результатов, приведенных в табл. 3, можно сделать вывод о том, что определяющим фактором в расчетах энергии взаимодействия плоскостей биграфена, как и при расчете энергии взаимодействия адатома с поверхностью графена и биграфена, является адекватность учета делокализации электронов. Отсюда следует, что энергия взаимодействия плоскостей

биграфена наиболее адекватно определена в ходе периодического расчета. Величина энергии взаимодействия плоскостей биграфена равна 0,30 эВ в пересчете на единичный структурный элемент (два шестиугольника, образованные атомами углерода и взаимодействующие между собой). Полученное значение сопоставимо с экспериментальными данными [14], согласно которым энергия взаимодействия слоев графита составляет 0,27 эВ.

Модельный участок биграфена АА-типа при оптимизации геометрии переходит в модельный участок биграфена АВ-типа, следовательно, образование биграфена АА-типа энергетически невыгодно.

Исследование переходных состояний и величины энергетического барьера перехода в графене и биграфене

Расчеты проводили в рамках кластерного приближения и с использованием периодических структур. Для расчетов применяли методики, описанные выше. При расчете переходного состояния в периодических структурах брали метод упругой ленты [15, 16]. При моделировании перескока адатома в периодических структурах путь реакции разбивали на 10 точек.

Нами было установлено, что для графена возможно одно переходное состояние, в то время как биграфен обладает двумя неэквивалентными переходными состояниями (переходное состояние I соответствует положению адатома на первом слое под связью С-С второго слоя; переходное состояние II соответствует расположению адатома под центром шестиугольника) (рис. 4).

Величины энергетического барьера перехода в графене и биграфене представлены в табл. 4 и 5 соответственно.

По результатам расчетов, отраженных в табл. 4 и 5, можно сделать вывод о том, что наиболее важным фактором при расчете величины энергетического барьера перехода в графене и биграфене, как и при расчете величины энергий взаимодействий, является адекватное описание делокализации электронов. Следовательно, величины энергетических барьеров перехода в графене и биграфене наиболее адекватно описаны в ходе периодических расчетов и составляют 0,45 эВ для графена, 0,33 эВ для биграфена при переходном состоянии I и 0,38 эВ при переходном состоянии II.

Согласно статье [17] величина энергетического барьера перехода в графите равное 0,33 эВ, что сопоставимо с полученными нами данными.

Таблица 4. Величины энергетического барьера перехода в графене

Способ расчета	$E_{вз}$, эВ
PBE-D 6-311G**++ кластерное приближение	0,55
PBE-D кластерное приближение базис плоских волн	0,57
PBE-D периодический расчет базис плоских волн	0,45

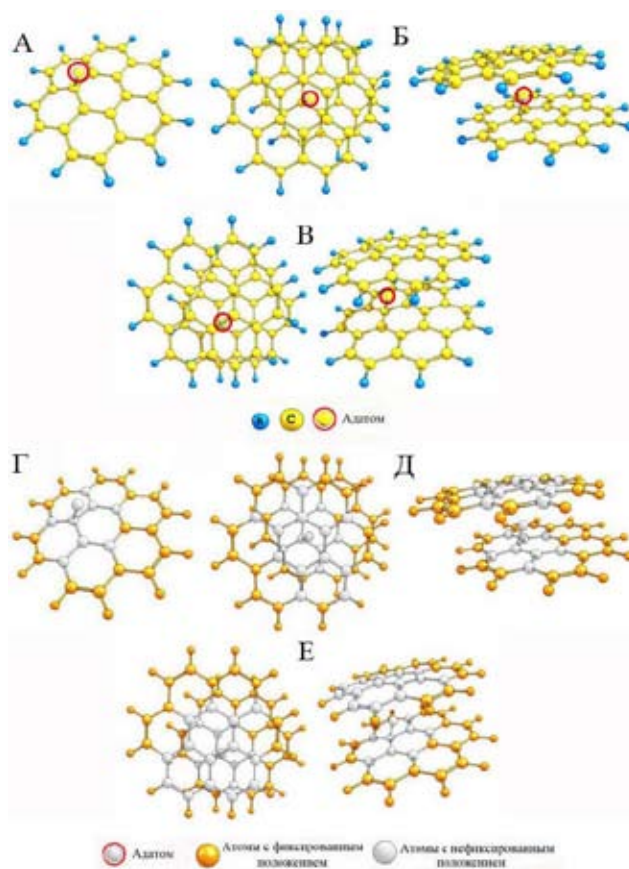


Рис. 4. Переходные состояния в графене (А), переходные состояния I (Б), II (В) в биграфене и фиксирование положений атомов в модельном участке графена (Г) и биграфена при исследовании переходного состояния I (Д) и II (Е)

Таблица 5. Величины энергетических барьеров перехода в биграфене

Переходное состояние I	
Способ расчета	E_{B37} , эВ
РВЕ-D+BSSE 6-311G***++ кластерное приближение	0,60
РВЕ-D кластерное приближение базис плоских волн	0,55
РВЕ-D периодический расчет в плоских волнах	0,33
Переходное состояние II	
Способ расчета	E_{B37} , эВ
РВЕ-D+BSSE 6-311G***++ кластерное приближение	0,67
РВЕ-D кластерное приближение базис плоских волн	0,70
РВЕ-D периодический расчет в плоских волнах	0,38

Величины энергетических барьеров переходов в графене и биграфене указывают на то, что миграция адатома углерода в биграфене протекает с большей легкостью, чем миграция на поверхности графена.

Заключение

Установлено, что наиболее эффективно силы Ван-дер-Ваальса в углеродных структурах в рамках кластерного приближения описывает методика PBE-D+BSSE 6-311G**++, основанная на использовании PBE-функционала, набора базисных функций 6-311G**++, дисперсионной коррекции и BSSE-коррекции. Выявлено, что использование кластерного приближения обладает большим влиянием на эффективность расчетов в структурах графена и биграфена, чем использование набора базисных функций гаусового типа.

Наиболее энергетически выгодным положением адатома на поверхности графена признано положение над связью углерод-углерод, в биграфене этим положением является положение между шестиугольником, образованным атомами углерода одной плоскости и связью С-С другой плоскости. Энергия взаимодействия адатома с поверхностью графена и биграфена равна 1,49 и 0,61 эВ соответственно.

Энергия взаимодействия плоскостей двухслойного графена АВ-типа согласно периодическим расчетам по методике PBE-D составляет 0,30 эВ. В соответствии с периодическими расчетами биграфен АА типа энергетически невыгоден. При кластерных расчетах биграфен АА типа переходит в двухслойный биграфен АВ типа.

Внедрение адатома как на поверхность графена, так и в биграфен, вызывает частичное искажение структуры.

Величины энергетических барьеров переходов составляют: для графена 0,45 эВ для биграфена 0,33 эВ и 0,38 эВ при переходном состоянии I и II соответственно.

На основании величин энергетических барьеров установлено, что миграция адатома углерода в биграфене протекает с большей легкостью, чем миграция на поверхности графена.

Список литературы

1. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., van Dam H.J.J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations // *Comput. Phys. Commun.* 2010. V. 181. P. 1477.
2. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. P. 1133.
3. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J. and Fiolhais C. Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Phys. Rev.* 1992. B. 46. P. 6671.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
5. Grimme S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction // *Journal of Computational Chemistry.* 2006. V. 27. P. 1787.
6. Mayer I. Interrelations between the a priori and a posteriori BSSE Correction Schemes // *International Journal of Quantum Chemistry.* 2004. V. 100. P. 559.

7. Grover J.R., Waiters E.A., Hui E.T. Dissociation Energies of the Benzene Dimer and Dimer Cation // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 3233.
8. Sato T., Nakai H. Density functional method including weak interactions: Dispersion coefficients based on the local response approximation // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 224104.
9. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. 1993. B. 47. P. 558.
10. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. 1994. B. 49. P. 14251.
11. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. 1996. B. 54. P. 11169.
12. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism // Phys. Rev. 1990. B. 41. P. 7892.
13. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. 1976. B. 13. P. 5188.
14. Girifalco L.A., Lad R.A. Compressibility, and the Potential Energy Functions of the Graphite System // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 693.
15. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jonsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9901.
16. Henkelman G., Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9978.
17. Niwase K. Irradiation-induced amorphization of graphite // Phys. Rev. 1995. B. 52. P. 15785.

Quantum-Chemical Study of the Sorption and Migration of Carbon Atom on the Surface of Graphene and Bigraphene

**Danil S. Kaliakin^a,
Nataliya S. Eliseeva^a, Yulia E. Ananeva^a,
Alexander A. Kuzubov^{a, b} and Alexander O. Lykhin^a**

^aSiberian Federal University

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^bInstitute of Physics, SB RAS,

Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

With using of quantum-chemical calculations the binding energies of adatom on graphene and bigraphene in different positions, as well as the binding energies between layers in AA and AB type bigraphene were investigated. The values of energy barriers of transitions in graphene and bigraphene were calculated. It was shown that values of energy barriers of transitions in bigraphene is less than value of energy barrier of transition in graphene, because of weak dispersive interaction of the adatom with the second layer.

Keywords: quantum chemistry, adatom, graphene, bigraphene.
