

参考文献

1. Cross, S. E. Nanomechanical Analysis of Cells from Cancer Patients / S. E. Cross, Y. S. Jin, J. Rao, J. K. Gimzewski // Nature Nanotechnology. – 2007. – № 12. – P. 780–783.
2. Chen, A. T. Evaluation of Drug-mediated Arrhythmic Changes in Spontaneous Beating Cardiomyocytes by AFM / A. T. Chen, S. Zou // Analyst. – 2016. – № 22. – P. 6303–6313.
3. Li, M. AFM Analysis of the Multiple Types of Molecular Interactions Involved in Rituximab Lymphoma Therapy on Patient Tumor Cells and NK cells / M. Li [et al.] // Cellular Immunology. – 2014. – № 2. – P. 233–244.
4. Zhao, W. A Single-Molecule Force Spectroscopy Study of the Interactions between Lectins and Carbohydrates on Cancer and Normal Cells / W. Zhao [et al.] // Nanoscale. – 2013. – № 8. – P. 3226–3229.
5. Jing Hu Direct Imaging of Antigen-Antibody Binding by Atomic Force Microscopy / Jing Hu [et al.] // Applied Nanoscience. – 2021. – №1. – P. 293–300.
6. Wang, Sh. Tuoyu Ju Study on the Effects of Tumor-derived Exosomes on Hepatoma Cells and Hepatocytes by Atomic Force Microscopy / Sh. Wang [et al.] // Analytical Methods. – 2020. – P. 5458–5467.

石墨烯吸附二元 Fe 团簇的第一性原理计算

马永祥, 毕冬梅, 胡小颖

长春大学材料设计与量子模拟实验室

huxy@ccu.edu.cn

Аннотация. Адсорбционные свойства бинарных кластеров Fe на графене были систематически исследованы с помощью первопринципной теории наводнения плотности. Результаты расчетов энергии адсорбции и свойств, связанных с плотностью состояний, показывают внутренний механизм адсорбции графена.

摘要. 利用第一性原理密度泛函理论, 系统研究了二元 Fe 团簇在石墨烯上的吸附性质。吸附能、态密度相关性质计算的结论揭示了石墨烯吸附的内在机制。

1. 引言

过渡金属团簇纳米粒子高的反应活性、较大的比表面积使其在表面吸附、化学催化与超硬材料等方面有着十分重要的应用^[1]。石墨烯作为一种新型的碳基纳米材料, 拥有单位体积质量小、比表面积超高和物理化学稳定性好等优点, 成为吸附基底的有效候选材料^[2]。众多的理论与实验表明, 缺陷、原子吸附的存在可明显影响石墨烯的吸附活性^[3]。过渡金属 Fe 原料丰富、成本低、环境友好、反应效率高, 且 Fe 存在未饱和的 d 电子, 可有效增强石墨烯基底的活性位点, 进而提高其吸附活性^[4]。本文系统研究了石墨烯对过渡金属二元 Fe 团簇

的吸附性质，通过体系吸附能、态密度相关性质的计算揭示石墨烯吸附的内在机制，为石墨烯的相关应用提供理论依据。

2. 计算方法与参数

采用基于 MS 软件的 DMO1³ 模块^[5] 进行计算, 选用 PAW 赝势来描述离子实与电子间的相互作用, 能量交换关联能函数采用局域密度近似(LDA), 采用 DNP 基组。计算采用了 8×8×1 含有 128 个碳原子的石墨烯超晶胞, 为忽略 Z 方向上相邻石墨烯周期性结构之间的相互作用, 选取 20Å 大小的真空层, 引入的过渡金属 2Fe 放在石墨烯平面上大约 2.0Å 的位置。几何优化的能量收敛标准为 1×10⁻⁶ eV, 截止半径统一选取为 4.6Å, 布里渊区倒格矢 K 网格为 6×6×1。

3. 结果与讨论

通过计算体系吸附能可以分析吸附基底和被吸附物的相互作用强弱。使用的体系吸附能计算公式为： $E_{ad}=E_{Gra}+E_{2Fe}-E_{Gra-2Fe}$

其中 E_{Gra} 为石墨烯能量, E_{2Fe} 为二元 Fe 团簇的能量, $E_{Gra-2Fe}$ 为吸附体系的能量。吸附能数值越大, 吸附体系越稳定, 两者相互作用越强。

对于石墨烯吸附单原子体系, 单原子的典型吸附位有三种: 在石墨烯碳六元环的中心正上方的 H 位; 在碳原子正上方的 T 位; C-C 键的中心正上方的 B 位。那么从这三个典型吸附位出发, 我们对于二元 Fe 团簇(2Fe)考虑了 15 种 2Fe 在石墨烯上的可能吸附位, 如图 1 所示。为获得 2Fe 在石墨烯上吸附确切的、详细的几何结构和电子结构信息, 我们对分别对这 15 种可能的吸附位进行几何优化, 以获得最为稳定的几何结构。计算结果及优化后结构如表 1 所示。

表 1 – 二元 Fe 团簇可能吸附位、吸附能及优化后结构

序号	优化前结构	吸附能 E_{ad}/eV	优化后结构
a	HH	2.047	HH
b	TT	1.933	TT
c	BB	2.108	HB
d	HH1	2.073	HH1
e	HT	2.331	BB3
f	HB	2.418	BB3
g	TT1	2.411	BB3
h	TT2	2.418	BB3
i	TT3	1.128	TT3
j	TB1	1.371	TT1
k	TB2	2.418	BB3
l	TB3	2.418	BB3
m	BB1	1.292	BB3
n	BB2	1.368	TT1
o	BB3	2.375	BB3

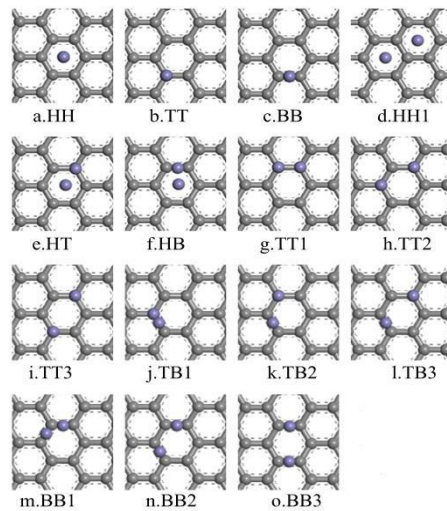


图 1 – 二元 Fe 团簇在石墨烯基底上可能的吸附位

从表 1 可知，对应于吸附能较大的初始态 HT, HB, TT1, TT2, TB2, TB3, BB1, BB3 几种构型而言，2Fe 在石墨烯表面吸附后的位置均为 BB3 构型，说明对于 2Fe 在石墨烯上的吸附模型而言，BB3 构型为最稳定构型，所以在之后的计算中均以此构型为出发点进行相关性能计算，用 Gra-2Fe 表示此构型。

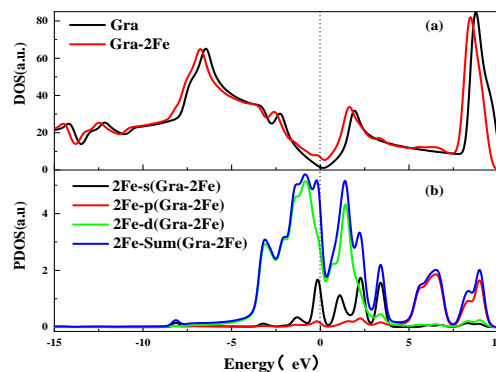


图 2 – 石墨烯吸附体系态密度 (a) 石墨烯吸附体系态密度 (b) Fe 原子在 Gra-2Fe 体系的分波态密度

为了进一步明确石墨烯对 2Fe 的吸附机制，我们计算了各个体系的总态密度及体系中 2Fe 的分波态密度，如图 2 所示。从图 2(a)可以看出，引入 2Fe 后石墨烯 Fermi 面附近态密度发生了明显变化，引入了由 Fe 原子导致的杂质能级，体系表现为金属性。进一步分析图 2(b) 2Fe 原子的 PDOS 可知，Gra-2Fe 体系 Fermi 面附近的态密度主要由 2Fe 原子的 s、d 态贡献，而在高能区态密度主要由 p 态贡献，这说明两个 Fe 原子间强烈成键^[6]。

4. 结论

基于第一性原理的密度泛函理论的计算表明：二元 Fe 团簇在石墨烯表面吸附的最稳定构型为 BB3 构型；引入了由 Fe 原子导致的杂质能级，Gra-2Fe 体系表现为金属性。

参考文献

1. Huang, X. X. Efficient Oxygen Reduction Catalysts of Porous Carbon Nanostructures Decorated with Transition Metal Species [J] / X. X. Huang [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2020.
2. Chai, W. S. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application [J] / W. S. Chai [et al.] // *J. Clean. Prod.* – 2021.
3. Hu, X. Y. Sensing and absorbing of sulfur mustard using Pt-decorated graphene from first-principles calculations [J] / X. Y. Hu [et al.] // *Physica. E.* – 2019.
4. Anantharaj, S. The Fe Effect: A review unveiling the critical roles of Fe in enhancing OER activity of Ni and Co based catalysts [J] / S. Anantharaj [et al.] // *Nano. Energy.* – 2021.
5. Delley, B. From molecules to solids with the DMol3 approach [J]. / B. Delley // *Chem. Phys.* – 2000.
6. Jadoon, T. Silver clusters tune up electronic properties of graphene nanoflakes: A comprehensive theoretical study [J] / T. Jadoon // *J. Mol. Liq.* – 2020.