

بررسی ابتدا به ساکن جذب سطحی نانو زنجیره نقره بر روی گرافین

حمداله صالحی، محمد معدلی و پیمان امیری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

پست الکترونیکی: m-moaddeh@phdstu.scu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۳/۱۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۲/۷)

چکیده

در این مقاله تصحیح نیروی پراکندگی دور برد از نوع واندروالس (vdW-DF) برای یک سامانه مرکب شامل نانو زنجیره نقره جذب سطحی شده بر روی تک لایه گرافین بررسی شده است. محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از تقریب‌های LDA، PBE و BLYP انجام گرفته است. به دلیل جذب ضعیف زنجیره نقره بر روی صفحه گرافین، نمی‌توان سهم نیروی واندروالس در انرژی جذب را نادیده گرفت. اعمال این تصحیح منجر به تغییرات بنیادی در خواص ساختاری و الکترونی سامانه مرکب از قبیل انرژی جذب، فاصله جذب و جابه‌جایی تراز فرمی نسبت به نقطه دیراک می‌شود. همپوشانی ضعیف حالت‌های الکترونی نقره و کربن در فصل مشترک، بازشدگی کوچک نقطه دیراک را در پی دارد.

واژه‌های کلیدی: گرافین، نانوزنجیره نقره، جذب سطحی، نیروی واندروالس

۱. مقدمه

فلزی در اندازه‌گیری ترابرد الکترونی اشاره کرد [۵].

اتصال مواد بر روی گرافین به صورت فیزیکی یا شیمیایی انجام می‌شود. از آنجا که خواص الکترونی نمونه در این شرایط تغییر می‌کند [۶، ۷]، فهم کامل رویدادهای فیزیکی که در فصل مشترک گرافین- فلز روی می‌دهد، مورد توجه است [۸]. در حالتی که جذب به صورت شیمیایی باشد، پیوند تشکیل شده میان ماده جاذب و ماده جذب شونده مکانیسم جذب را توصیف خواهد کرد، اما در حالتی که هیچ پیوندی تشکیل نگردد، فاصله جذب نیز بیشتر شده و نیروهای پراکندگی دوربرد از جمله نیروی واندروالس نقش اصلی را در تعیین فاصله و انرژی جذب خواهند داشت [۹]. در مواردی که پیوند

نانوساختار دوبعدی گرافین یک نیم‌رسانا با گاف نواری صفر است که در آن پیوندهای π و π^* در نقطه‌ای واقع در گوشه منطقه اول بریلوئن با یکدیگر در تماس هستند. این نقطه (نقطه K) به واسطه پراکندگی خطی حالت‌های الکترون و حفره نزدیک سطح فرمی به نقطه دیراک مشهور است [۱]. این موضوع علاقه‌مندی خاصی را به لحاظ تجربی و نظری ایجاد کرده است [۲، ۳]. مسیر آزاد میانگین در این ماده بزرگ است، به همین خاطر نقش مهمی در دستگاه‌های الکترونیکی بازی می‌کند [۴]. لازمه ساختن دستگاه‌هایی بر پایه گرافین، اتصال با فلزات است، که از این میان می‌توان به کاربرد الکترودهای

که در آن s_6 یک ثابت جهانی، N_{at} تعداد اتم‌ها در سامانه، C_{ij} ضریب پراکندگی برای جفت اتم ij و R_{ij} فاصله بین اتمی است. برای اجتناب از تکینگی در مواردی که R کوچک است، تابع میرایی f_{dmp} به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۴].

$$f_{dmp}(R) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha(R/R_0 - 1)}} \quad (۳)$$

که R_0 جمع شعاع‌های واندروالس است. معادله (۳) به این دلیل انتخاب شده است که E_{disp} در مقادیر R کوچک به سرعت به سمت صفر میل کند تا پیوندهای معمولی تحت تاثیر این تصحیح قرار نگیرند.

۲. روش محاسباتی

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است [۱۵]. در این بسته محاسباتی، معادلات تک ذره کوهن-شم با استفاده از تکنیک شبه پتانسیل و بسط تابع موج الکترون‌های ظرفیت بر اساس امواج تخت حل می‌گردند. شبه پتانسیل‌های مورد استفاده بر اساس تقریب چگالی موضعی (LDA) [۱۶] و تقریب‌های شیب تعمیم یافته (GGA-PBE) [۱۷] و (GGA-BLYP) [۱۸, ۱۹] ساخته شده‌اند. مقدار بهینه برای ثابت شبکه گرافین 2.45 \AA محاسبه شد و ثابت شبکه زنجیره نقره هم بر همین اساس در نظر گرفته شد. همان طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، رشد نانو زنجیره‌های نقره در راستای X انتخاب شده است. برای رشد نانو زنجیره نقره جذب شده بر روی صفحه گرافین، ابرسلولی مستطیلی شکل به ابعاد $2.45 \times 12.75 \times 14.72 \text{ \AA}^3$ ساختیم. با انتخاب این ابعاد، خلأ لازم میان زنجیره‌های نقره در صفحه گرافین فراهم می‌آید به طوری که می‌توان از اندرکنش میان اتم‌های نقره واقع بر زنجیره‌های مجاور صرف نظر کرد. خلأ در راستای Z نیز به طریقی اعمال شده که اندرکنش زنجیره نقره تنها با صفحه گرافین مجاور با آن صورت پذیرد و اندرکنشی میان زنجیره‌های نقره در راستای محور Z وجود نداشته باشد. پس از انجام تست‌های همگرایی

شیمیایی قوی برقرار است انتظار می‌رود سهم نیروی واندروالس در انرژی پیوند بسیار ضعیف باشد، اما می‌تواند برهم‌کنش پیوندی را تحت تاثیر قرار دهد [۱۰].

نظریه تابعی چگالی (DFT) امروزه به طور وسیعی برای محاسبات ساختار الکترونی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تقریب‌های تابعی تبدلی-همبستگی موجود توصیف دقیقی از پیوندهای کووالانسی و یونی ارائه می‌دهند. با این وجود، نتایج این تقریب‌ها در مورد نیروهای پراکندگی غیرموضعی همانند نیروی واندروالس به شکست می‌انجامد [۱۱]. در این میان، برای سامانه‌هایی که نیروی واندروالس در تعیین قدرت برهم‌کنش‌ها اهمیت دارد، تقریب چگالی موضعی (LDA) قدرت پیوند را اندکی بیشتر محاسبه می‌کند، در حالی که تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) معمولاً قدرت پیوند را ضعیف‌تر پیش‌بینی می‌نماید [۱۲]. تصحیح نیمه-تجربی پراکندگی دوربرد برای تابعی‌های مورد استفاده در رهیافت کوهن-شم (DFT-DF) توصیف قابل قبولی از برهم‌کنش‌هایی که تابعی‌های مرسوم LDA و GGA قادر به محاسبه دقیق آنها نیستند، به دست می‌دهد [۱۳].

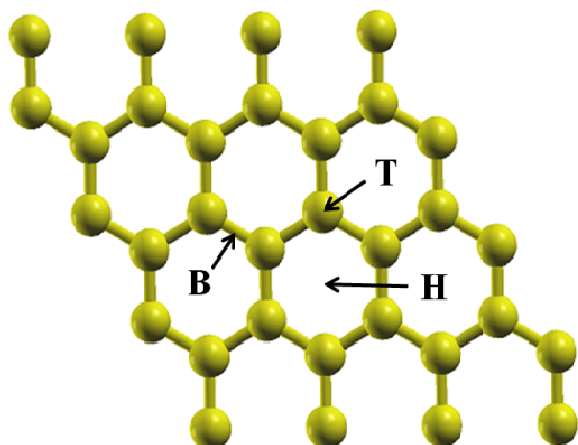
در این مقاله مکانیسم پیوند در فصل مشترک فلز-گرافین به واسطه جذب سطحی نانو زنجیره‌های نقره بر روی تک لایه گرافین مورد بررسی قرار گرفته است. انرژی جذب، فاصله تعادلی جذب، جابه‌جایی سطح فرمی و بازشدگی نقطه دیراک با استفاده از تابعی‌های مختلف محاسبه شده و تغییر در خواص ساختاری و الکترونی سامانه مرکب در حضور نیروی واندروالس مورد توجه قرار گرفته است.

سهم پراکندگی دوربرد در تابعی چگالی را می‌توان با استفاده از رابطه زیر به انرژی کل اضافه کرد [۱۴]

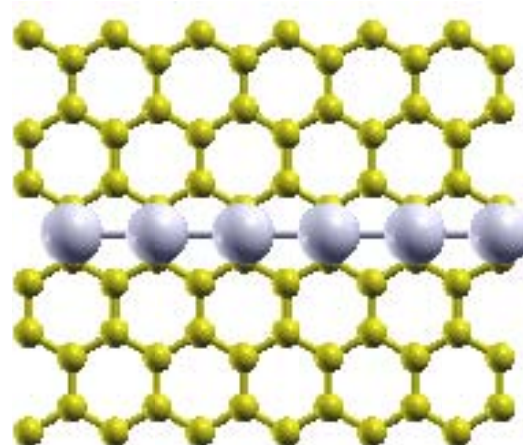
$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (۱)$$

که E_{DFT} مقدار انرژی به دست آمده از حل خودسازگار و E_{disp} یک تصحیح تجربی است که با معادله زیر داده می‌شود [۱۴]

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (۲)$$



شکل ۲. سه جایگاه جذب مختلف، مرکز شش‌گوشی (H)، بین پیوندی (B) و فوقانی (T).



شکل ۱. رشد نانوزنجیره نقره در راستای محور X. اتم‌های بزرگ‌تر، نقره و اتم‌های کوچک‌تر، کربن هستند.

در ادامه به ازای هر سه جایگاه جذب، سامانهٔ مرکب را تحت واهلش قرار داده به طوری که نیروهای وارد بر یون‌ها کمتر از 0.01 Ry/au باشد. لازم به ذکر است سامانهٔ مرکب فاقد خاصیت مغناطیسی است، بنابراین محاسبات بدون در نظر گرفتن اسپین اتم‌ها انجام شده است.

۳. نتایج و بحث

نتایج مربوط به خواص ساختاری و الکترونی سامانهٔ مرکب در جدول ۱ ارائه شده است. بر همین اساس، فاصلهٔ جذب تعادلی زنجیره نقره از صفحه گرافین، d ، جابجایی تراز فرمی در اثر برهم‌کنش حالت‌های الکترونی اتم‌های کربن و نقره، ΔE ، و مقدار بازشدگی نقطهٔ دیراک، ΔE_0 ، را مورد بررسی قرار می‌دهیم. همچنین انرژی جذب، E_{ads} ، را به صورت زیر تعریف می‌کنیم

$$E_{ads} = E_{gr-ch} - E_{gr} - E_{ch} \quad (4)$$

که در این رابطه جملات سمت راست به ترتیب بیانگر انرژی کل ابرسلول سامانهٔ مرکب، گرافین منزوی و زنجیره نقره منزوی است.

۱.۳. DFT

نتایج DFT نشان می‌دهد که انرژی جذب نانوزنجیره نقره بر روی صفحه گرافین در محدوده‌ای است که در آن جذب به

لازم، انتگرال‌گیری از ناحیهٔ اول بریلوئن مربوط به ابرسلول مستطیل شکل به روش مونخورست-پک^۱ با مش یکنواخت $30 \times 6 \times 1$ صورت گرفت [۲۰]. مقدار انرژی قطع بسط توابع موج تحت الکترون‌های ظرفیت 65 Ry در نظر گرفته شد.

در نظریهٔ پراکندگی دور برد تابعی چگالی، مقدار C_6 برای اتم‌های کربن و نقره به ترتیب 60.71 و 855.833 و مقدار R_0 برای این دو اتم به ترتیب 2.744 و 3.097 در نظر گرفته شد. ثابت s_6 برای تابعی PBE برابر با 0.75 و برای تابعی BLYP برابر با $1/2$ قرار داده شد. این مقادیر بهینه شده هستند و در مورد ترکیب‌های مختلف مورد آزمایش قرار گرفته‌اند [۲۱]. به منظور به دست آوردن انرژی جذب، محاسبات خودسازگار برای گرافین، زنجیره نقره و سامانهٔ مرکب (گرافین+زنجیره) به طور جداگانه در ابرسلول فوق‌الذکر انجام شد. با توجه به ساختار شش‌گوشی گرافین، اتم‌های نقره در سه جایگاه مختلف که دارای تقارن بالایی هستند در نظر گرفته شدند؛ جایگاه تھی (H) که در مرکز شش‌گوشی قرار دارد، جایگاه بین پیوندی (B) که در نقطهٔ وسط پیوند کربن-کربن واقع است و جایگاه فوقانی (T) که دقیقاً در بالای یک اتم کربن قرار دارد (شکل ۲). در نهایت پایداری سامانه در هر وضعیت مورد بررسی قرار گرفت.

۱. Monkhorst-Pack

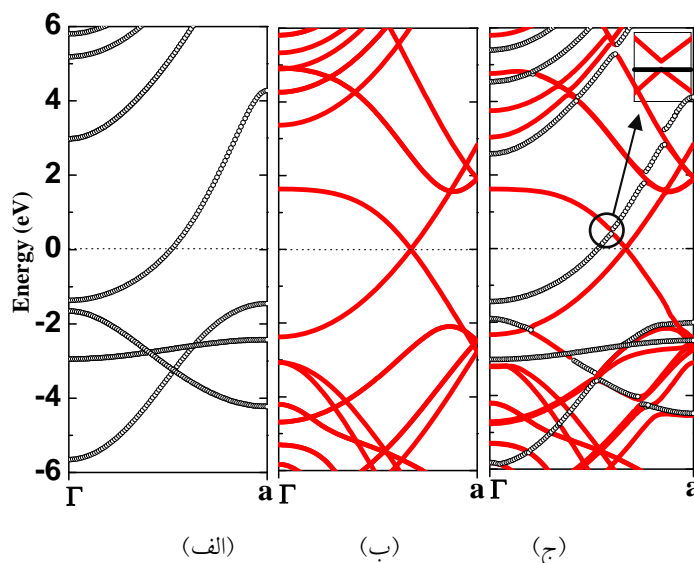
جدول ۱. انرژی جذب (E_{ads})، فاصله جذب (d)، جابه‌جایی سطح فرمی (ΔE)، بازشدگی نقطه تماس (ΔE_0) برای تابعی‌های مختلف در سه جایگاه H، B و T توضیح داده شده در متن.

site	xc	E_{ads} (meV)	d (Å)	ΔE (meV)	ΔE_0 (meV)
H	LDA	-۱۱٫۱	۳٫۰۳۴	۴۲	۴٫۹
	PBE	-۱٫۳	۳٫۷۲۳	۳۲۸	۲٫۸
	PBE-DF	-۱۹٫۶	۳٫۰۶۸	۰٫۳	۵٫۲
	BLYP	+۰٫۹	۴٫۱۲۳	۴۴۲	۴٫۹
	BLYP-DF	-۲۴٫۱	۳٫۱۷۰	۱۲۰	۵٫۸
B	LDA	-۱۱٫۴	۳٫۰۶۷	۴۴	۵٫۶
	PBE	-۱٫۴	۳٫۷۵۳	۳۳۲	۵٫۱
	PBE-DF	-۱۸٫۸	۳٫۰۶۱	۵	۳٫۲
	BLYP	+۱٫۲	۴٫۰۲۰	۴۴۵	۰٫۷
	BLYP-DF	-۲۳٫۱	۳٫۲۳۵	۱۸۵	۵
T	LDA	-۱۱٫۳	۲٫۹۸۹	۰٫۹	۱۴
	PBE	-۱٫۳	۳٫۷۱۵	۳۱۹	۴٫۹
	PBE-DF	-۱۸٫۷	۳٫۰۵۰	۰٫۳	۸٫۱
	BLYP	+۱٫۶	۳٫۹۱۰	۴۴۲	۹٫۵
	BLYP-DF	-۲۳٫۱	۳٫۱۴۶	۱۵۹	۱۰

در تمامی وضعیت‌های ممکن قرارگیری زنجیره نقره روی صفحه گرافین، تابعی‌های PBE و BLYP فاصله جذب را بیشتر از تقریب LDA پیش‌بینی می‌کنند. فاصله جذب با استفاده از تقریب چگالی موضعی حدود ۳ Å، تقریب PBE حدود ۳٫۷ Å و تقریب BLYP حدود ۴ Å به دست آمده است. نزدیک‌ترین فاصله جذب مربوط به حالتی است که اتم‌های نقره در جایگاه T قرار گرفته‌اند.

هیرید شدگی ضعیف بین حالت‌های الکترونی کربن و نقره در فصل مشترک گرافین و زنجیره منجر به آرایش اتم‌ها با الکترون یا حفره می‌شود. در نتیجه سطح فرمی به گونه‌ای جابه‌جا می‌شود که حالت تعادل برقرار گردد. از نقطه نظر دیگر، انتقال بار صورت گرفته بین گرافین و زنجیره نقره باعث می‌شود نقطه دیراک بالاتر یا پایین‌تر از سطح فرمی قرار بگیرد. بررسی‌های نظری و تجربی صورت گرفته این موضوع را نشان داده‌اند [۸، ۱۲، ۲۵ و ۲۶]. از نقطه نظر علامت جابه‌جایی، نتیجه

صورت فیزیکی رخ می‌دهد [۲۲]. این نتیجه با کارهای انجام شده بر روی سامانه‌های شامل یک اتم نقره جذب شده بر روی تک لایه گرافین یا جذب گرافین بر روی زیرلایه نقره مطابقت دارد [۱۲، ۲۳ و ۲۴]. تقریب چگالی موضعی انرژی جذب را حدود ۱۱ meV نشان می‌دهد، در حالی که تقریب شیب تعمیم یافته انرژی جذب بسیار اندکی را پیش‌بینی می‌کند، به طوری که در تقریب BLYP این انرژی دارای مقدار مثبت است و عملاً باید آن را صفر در نظر گرفت. این بدین معنی است که این تقریب اصولاً هیچ‌گونه تمایلی برای جذب را پیش‌بینی نمی‌کند. مقادیر به دست آمده با استفاده از تقریب‌های مختلف بیانگر این است که جذب زنجیره نقره بر روی گرافین به صورت فیزیکی رخ داده است. بیشترین انرژی جذب مربوط به جایگاه B است. بنابراین زنجیره نقره تمایل بیشتری دارد در این وضعیت قرار گیرد. پس از آن با تفاوت بسیار اندکی، جایگاه‌های T و H قرار دارند.



شکل ۳. از چپ به راست: ساختار نواری از نقطه گاما در راستای محور x ، الف) زنجیره نقره منزوی، ب) گرافین منزوی، و ج) سامانه مرکب. بازشدگی نقطه دیراک در ساختار نواری سامانه مرکب در گوشه بالای شکل سمت راست مشخص شده است.

چند صد میلی الکترون ولت تخمین زده شده است [۲۶]. تاکنون بررسی‌های نظری موفق به پیش‌بینی این موضوع نشده‌اند [۸، ۲۸]. در مورد زنجیره نقره، انتظار داریم به دلیل برهم‌کنش ضعیف‌تر، مقدار بازشدگی کمتر از مقدار اندازه‌گیری شده برای صفحه باشد. مقدار بازشدگی با استفاده از تقریب چگالی موضعی بیشتر از تقریب‌های شیب تعمیم‌یافته است که منجر به هیبرید شدن قوی‌تری میان زنجیره نقره جذب شده بر روی لایه گرافین می‌گردد. از نقطه نظر جایگاه قرارگیری اتم نقره نیز همین نتیجه برای هر کدام از تقریب‌های تبادلی-همبستگی برقرار است.

برای شناسایی تغییرات در ساختار الکترونی سامانه مرکب نسبت به گرافین منزوی، ساختار نواری تک لایه گرافین، نانو زنجیره نقره و سامانه مرکب شامل نانو زنجیره نقره جذب سطحی شده بر روی لایه گرافین را محاسبه کردیم. نتایج در شکل ۳ رسم شده است. محاسبات با استفاده از تقریب چگالی موضعی انجام شد. سطح فرمی در انرژی صفر قرار گرفته است. به جهت یکسان‌سازی و به منظور مقایسه، همه ساختارهای نواری از نقطه Γ شروع و در راستای محور x در منطقه اول بریلوئن امتداد یافته است. همان طور که در

کار حاضر با نتیجه بررسی گروه‌های دیگر تفاوتی عمده دارد. در اینجا جابه‌جایی سطح فرمی به سمت پایین است، بدین معنی که صفحه گرافین (زنجیره نقره) با حفره (الکترون) آرایش می‌یابد. در حالی که در مورد تک اتم نقره جذب شده یا فیلم نازک نقره جذب شده بر روی تک لایه گرافین، سطح فرمی به سمت بالا جابه‌جا می‌شود [۸، ۲۴ و ۲۷]. این تفاوت به علت اختلاف در تابع کار زنجیره نقره و صفحه گرافین است. اگر تابع کار گرافین بزرگ‌تر (کوچک‌تر) از تابع کار نقره باشد، گرافین با الکترون (حفره) آرایش می‌یابد. ΔE برابر با اختلاف انرژی بین سطح فرمی و حد وسط بازشدگی نقطه دیراک در نظر گرفته شده است. بیشترین جابه‌جایی برای زنجیره نقره در جایگاه B روی می‌دهد. در برخی از تحقیقات علمی این اختلاف انرژی دقیقاً برابر با اختلاف تابع کار در نظر گرفته می‌شود که از روی آن می‌توان مقدار بار انتقال یافته بین ماده جاذب و ماده جذب شونده را محاسبه کرد [۲۶].

آخرین نتایج تجربی نشان می‌دهد که برهم‌کنش حالت‌های الکترونی سبب بازشدگی کوچک نقطه دیراک می‌شود. مقدار این بازشدگی (ΔE_0) در مطالعه فصل مشترک سطح (۱۱۱) فلزات نجیب و گرافین اندازه‌گیری شده و مقدار آن در حدود

به دست آمده با نتایج تقریب چگالی موضعی تفاوت دارند و این نشان دهنده این است که این تقریب برای بررسی سامانه‌هایی که در آنها پراکندگی دور برد از اهمیت خاصی برخوردار است، کاملاً مناسب نیست، هر چند در مقایسه با تقریب شیب تعمیم یافته بسیار بهتر عمل می‌کند. بیشترین مقدار برای انرژی جذب در حالتی است که هر اتم نقره در جایگاه H قرار گرفته است. این حالت به دلیل داشتن عملگرهای تقارنی بیشتر، پایدارتر است [۲۹].

علاوه بر انرژی جذب، فاصله جذب نیز در محاسبات DFT-DF دستخوش تغییر زیادی می‌شود. نزدیک‌ترین فاصله جذب در وضعیت T روی می‌دهد. نتایج حاصل از دو تابعی مختلف GGA به نتایج حاصل از LDA نزدیک می‌شود. این مطلب گویای آن است که تقریب چگالی موضعی در پیش‌بینی فاصله جذب تا حدود زیادی صحیح عمل می‌کند. به همین دلیل است که این تقریب قبل از گسترش روش DFT-DF مطمئن‌ترین و پرکاربردترین تقریب برای انجام محاسبات در سامانه‌هایی بود که نمی‌توانستیم بدون در نظر گیری پراکندگی‌های بلندبرد موجود در سامانه، آن را بررسی کنیم.

تصحیح واندروالس موجب کاهش جابه‌جایی نقطه دیراک نسبت به تراز فرمی می‌گردد. بدون در نظر گرفتن این تصحیح در تقریب PBE-DF مقدار جابه‌جایی نقطه دیراک در حدود چند صد میلی‌الکترون ولت است که پس از اعمال تصحیحات به چند میلی‌الکترون ولت و یا حتی کمتر از آن کاهش می‌یابد. اما نتایج تقریب BLYP-DF حدوداً یک سوم مقدار پیش‌بینی شده را نسبت به حالتی که تصحیحات را در نظر نگرفته‌ایم نشان می‌دهد.

تصحیح واندروالس در تقریب‌های مختلف سبب افزایش بازشدگی گاف نواری در نقطه دیراک و کاهش فاصله جذب شده و نزدیکی نتایج به داده‌های حاصل از تقریب چگالی موضعی را به دنبال دارد. بیشترین مقدار باز شدگی مربوط به حالتی است که اتم‌های نقره در زنجیره در جایگاه T قرار گرفته‌اند. پس از آن، جایگاه‌های H و B در مراتب بعدی

قسمت (الف) مشاهده می‌شود، نانو زنجیره نقره خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهد. نواری که سطح فرمی را قطع کرده، مربوط به اوربیتال s اتم نقره است. قسمت (ب) ساختار نواری گرافین در ابرسلول مستطیلی شکل را نمایش می‌دهد که ساختار نواری آن منطبق با گرافین در شبکه شش‌گوشی است، به طوری که نقطه تماس هم‌چنان در سطح فرمی مشاهده می‌گردد.

ساختار نواری سامانه مرکب در قسمت (ج) رسم شده است. بازشدگی نقطه دیراک در گوشه این شکل مشخص است. با توجه به شکل ۳ می‌توان مشاهده کرد که تراز فرمی به سمت پایین جابه‌جا شده است به طوری که نوارهای مربوط به اتم نقره در سطح انرژی پایین‌تری قرار گرفته و نقطه دیراک به سمت بالا جابه‌جا شده است. این بدین معنی است که صفحه گرافین (زنجیره نقره) با حفره (الکترون) آرایش پیدا کرده است. از آنجا که در ساختار مورد بررسی در این مقاله اندرکنش زنجیره و گرافین از نوع ضعیف واندروالس بوده و سهم این نیرو در تقریب تابعی چگالی کاملاً در نظر گرفته نشده است، در ادامه محاسبات برای اعمال تصحیحات از روش DFT-DF استفاده نمودیم.

۲.۳. DFT-DF

سهم پراکندگی دور برد که در محاسبات DFT در نظر گرفته نشده بود را با اضافه کردن نیروی واندروالس به تابعی‌های مورد نظر، اعمال کردیم. از آنجا که این سهم تا حدودی در تقریب چگالی موضعی در نظر گرفته شده است، اضافه کردن پراکندگی دور برد به این تقریب، منجر به نتایج دقیق‌تری نخواهد شد. بنابراین، این سهم را تنها به بخش همبستگی تقریب شیب تعمیم یافته اضافه نمودیم. نتایج محاسبات در جدول ۱ ارائه شده است.

همان‌طور که انتظار می‌رود، با اعمال نیروی واندروالس، انرژی جذب به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. خصوصاً در تقریب BLYP که بدون در نظر گرفتن نیروی پراکندگی دور برد، هیچ‌گونه جذبی را پیش‌بینی نمی‌کرد. از سوی دیگر مقادیر

قرار دارند.

($\sim 11 \text{ eV}$) پیش‌بینی می‌کند. اعمال تصحیح پراکندگی دور برد مربوط به نیروی واندروالس بر روی تقریب‌های شیب تعمیم یافته نتایجی مشابه با تقریب چگالی موضعی در مورد انرژی و فاصله جذب به دست می‌دهد. پایدارترین وضعیت جذب در حالتی است که هر اتم نقره در جایگاه H نسب به حلقه شش گوشه گرافین قرار دارد. هم‌پوشانی ضعیف حالت‌های الکترونی سبب جابه‌جایی تراز فرمی به سمت پایین می‌گردد که این نتیجه ناشی از اختلاف تابع کار زنجیره نقره و تابع کار گرافین است. در مقایسه با تقریب‌های GGA و LDA، اعمال تصحیح vdW-DF و در نظر گرفتن نیروهای پراکندگی دور برد در فصل مشترک صفحه گرافین و زنجیره نقره منجر به افزایش مقدار گاف انرژی سامانه مرکب می‌گردد. بیشترین مقدار بازشدگی مربوط به جایگاه T است.

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از تقریب‌های شیب تعمیم یافته و چگالی موضعی، در چارچوب نظریه تابعی چگالی خواص ساختاری و الکترونی یک سامانه مرکب شامل نانو زنجیره نقره جذب سطحی شده بر روی تک لایه گرافین را بررسی کردیم. محاسبات در وضعیت‌های مختلف برای زنجیره نقره انجام گرفت، به طوری که اتم نقره در سه جایگاه H، B و T نسبت به صفحه گرافین قرار دارد. تقریب GGA-PBE انرژی جذب را بسیار اندک (تقریباً برابر با صفر) پیش‌بینی می‌کند و تقریب GGA-BLYP اصولاً جذبی را برای زنجیره نقره در نظر نمی‌گیرد، در حالی که تقریب LDA انرژی جذب را ضعیف

مراجع

1. A H Castro Neto, F Guinea, N M R Peres, K S Novoselov and A K Geim, *Reviews of Modern Physics*, **81** (2009) 109.
2. S Latil, V Meunier, and L Henrard, *Physical Review B*, **76** (2007) 201402.
3. A Mattausch, O Pankratov, and Ab Initio, *Physical Review Letters*, **99** (2007) 076802.
4. A K Geim and K S Novoselov, *Nat. Mater.*, **6** (2007) 183.
5. K S Novoselov, A K Geim, S V Morozov, D Jiang, M I Katsnelson, I V Grigorieva, S V Dubonos, and A A Firsov, *Nature*, **438** (2005) 19.
6. B Uchoa, C Y Lin, and A H Castro Neto, *Physical Review B*, **77** (2008) 035420.
7. A T N Diaye, S Bleikamp, P J Feibelman, and T Michely, *Physical Review Letters*, **97** (2006) 215501.
8. G Giovannetti, P A Khomyakov, G Brocks, V M Karpan, J van den Brink, and P J Kelly, *Physical Review Letters*, **101** (2008) 026803.
9. H Rydberg, M Dion, N Jacobson, E Schröder, P Hyldgaard, S I Simak, D C Langreth, and B I Lundqvist, *Physical Review Letters*, **91** (2003) 126402.
10. J Bamidele, J Brndiar, A Gulans, L Kantorovich, and I Štich, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **9** (2013) 5578.
11. G Román-Pérez, and J M Soler, *Physical Review Letters*, **103** (2009) 096102.
12. M Vanin, J J Mortensen, A K Kelkkanen, J M Garcia-Lastra, K S Thygesen, and K W Jacobsen, *Physical Review B*, **81** (2010) 081408.
13. V Barone, M Casarin, D Forrer, M Pavone, M Sambri, A Vittadini, *Journal of Computational Chemistry*, **30** (2009) 934.
14. S Grimme, *Journal of Computational Chemistry*, **25** (2004) 1463.
15. P Giannozzi, et al., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21** (2009) 395502.
16. J P Perdew, and A Zunger, *Physical Review B*, **23** (1981) 5048.
17. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Physical Review Letters*, **77** (1996) 3865.
18. A D Becke, *Physical Review A*, **38** (1988) 3098.
19. C Lee, W Yang, and R G Parr, *Physical Review B*, **37** (1988) 785.
20. H J Monkhorst and J D Pack, *Physical Review B*, **13** (1976) 5188.
21. S Grimme, *Journal of Computational Chemistry*, **27** (2006) 1787.
22. V Caciuc, N Atodiresei, M Callsen, P Lazić, and S Blügel, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24** (2012) 424214.
23. A M Shikin, V K Adamchuk, and K H Rieder, *Physics of the Solid State*, **51** (2009) 2390.
24. L Hu, X Hu, X Wu, C Du, Y Dai, and J Deng, *Physica B: Condensed Matter*, **405** (2010) 3337.
25. Q Ran, M Gao, X Guan, Y Wang, and Z Yu,

- van den Brink, and P J Kelly, *Physical Review B*, **79** (2009) 195425.
29. F Costanzo, P L Silvestrelli, and F Ancilotto, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **8** (2012) 1288.
26. A Varykhalov, M R Scholz, T K Kim, and O Rader, *Physical Review B*, **82** (2010) 121101.
27. K T Chan, J B Neaton, and M L Cohen, *Physical Review B*, **77** (2008) 235430.
28. P A Khomyakov, G Giovannetti P C Rusu, G Brocks, J *Applied Physics Letters*, **94** (2009) 103511.