evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

The nature of the binding of Au, Ag, and Pd to Benzene, Coronene, and Graphene: From benchmark CCSD(T) to Plane-Wave DFT calculations

Petr Lazar, Jaroslav Granatier, Michal Otyepka, Pavel Hobza

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Outline

- **Introduction**
- **Accurate quantum-mechanical calculations**
- **Results for model systems**:
  metal-benzene
  metal-coronene
  metal-graphene
- **Conclusions**

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Graphene-metal interfaces

- **Important for nanoelectronics**

  metals are necessary as interfaces between graphene and conventional electronics

- **Metal nanoparticles on graphene**

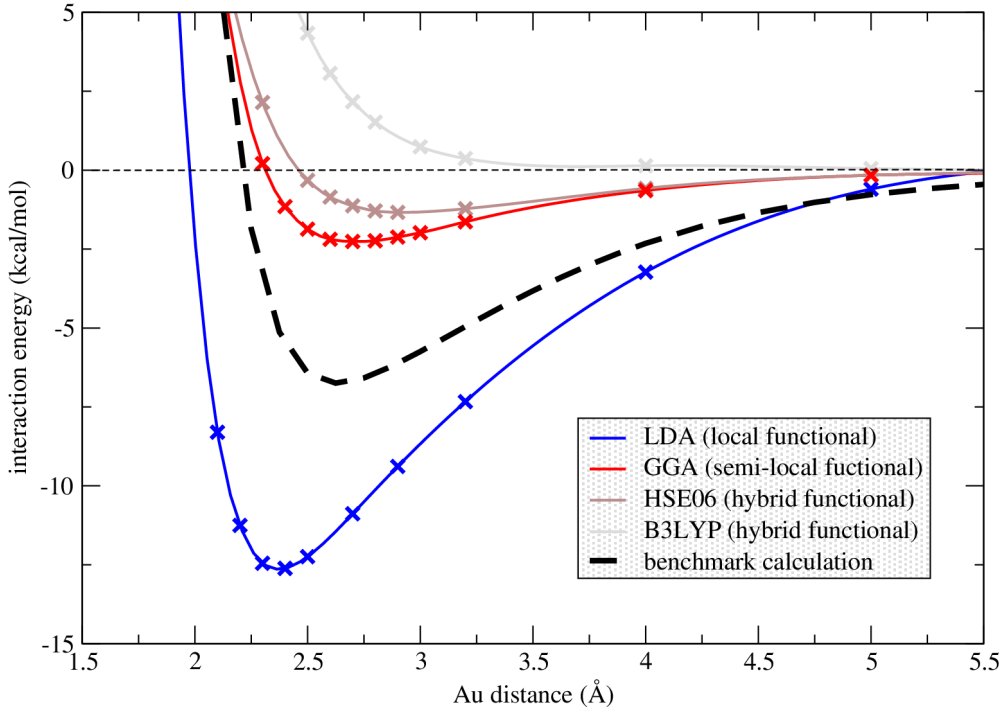
  biosensors
  highly active catalyst
  energy storage devices

- **Theoretical description difficult and challenging**

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Motivation

Graphene...Au complex
gold positioned over carbon atom
Plane-wave DFT calculation with various functionals



-no functional really works
-missing van der Waals interaction
-no binding by B3LYP!

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Modeling of graphene-metal interfaces

- **Obstacles for theoretical modeling**
  - -Graphene sheet infinite – periodic boundary conditions
  - -Interaction involves van der Waals bonding

- **Quantum-chemical methods**
  - **-**highly accurate
  - **-**limited to small systems

- **Density functional theory (DFT) methods**
  - **-**applicable to extended systems
  - -depend on underlying functional

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Quantum-chemical methods

- **Hartree-fock (HF) method**
  - -classical treatment of many-body problem
  - -no electron correlation

- **Moeller-Plesset perturbation theory**
  - -adds electron correlation to the HF method
  - -perturbation up to second (MP2) or fourth (MP4) order

- **Coupled-cluster (CC) method**
  - -contains all basic physics
  - -CCSD(T)...'the gold standard' in quantum chemistry
  - -all excitations&complete basis set ⇨ exact solution
  - -computationally very expensive

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Density functional theory

- **Ground-state energy is unique functional of the electron density**

Interacting electrons
Many-body problem → Noninteracting electrons in an effective potential
➥ Coulomb repulsion
➥ **Exchange-correlation**

Exchange-correlation potential

-comprises many-body character of a system

-several approximations available

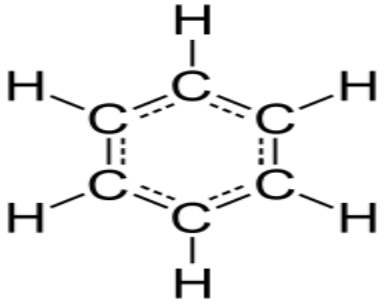
➥ LDA (local density approximation): *xc energy of homogeneous electron gas*
➥ GGA (generalized gradient approximation): *gradient correction of LDA*
➥ hybrid functionals (BLYP, HSE ...): *mixture with 'exact' HF exchange*

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Scheme of calculations

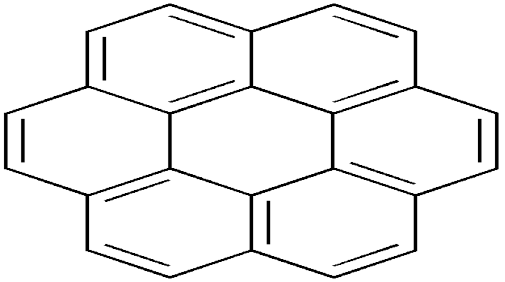
Benzene...metal complex

Benchmark CCSD(T) method applicable
Find the best MP2 (for coronene)
DFT (for graphene)



Coronene...metal complex

Coronene as a model of the graphene sheet
Analysis of bonding

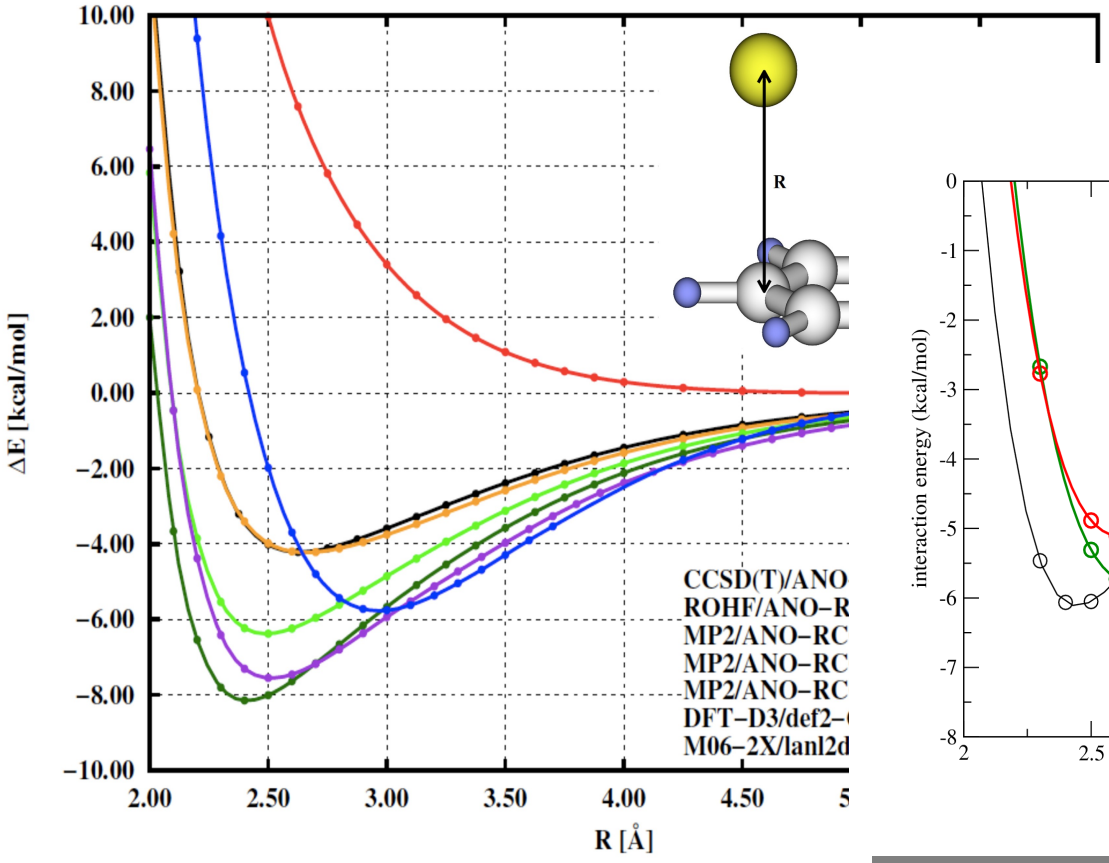


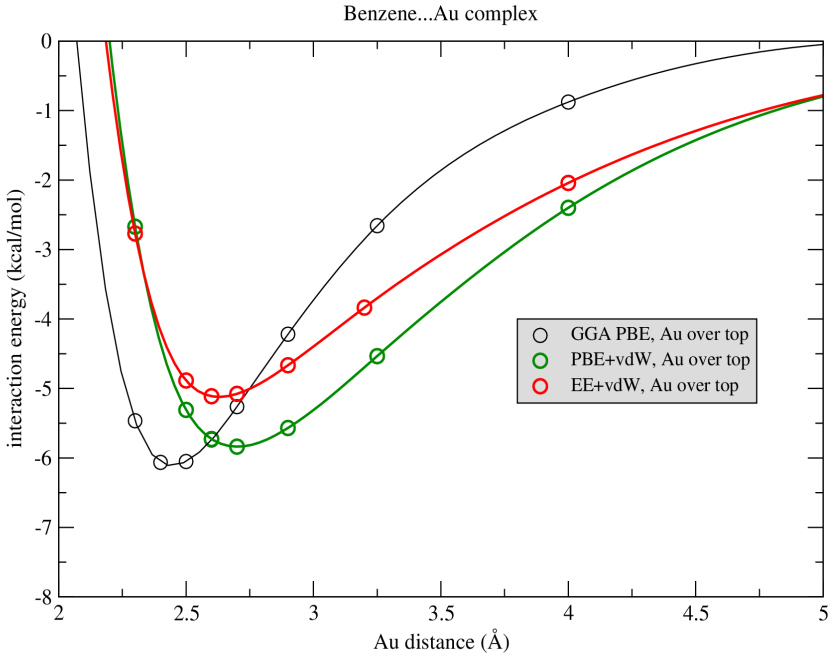
Graphene...metal complex

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Benzene...Au complex

Au in top position (above C atom)

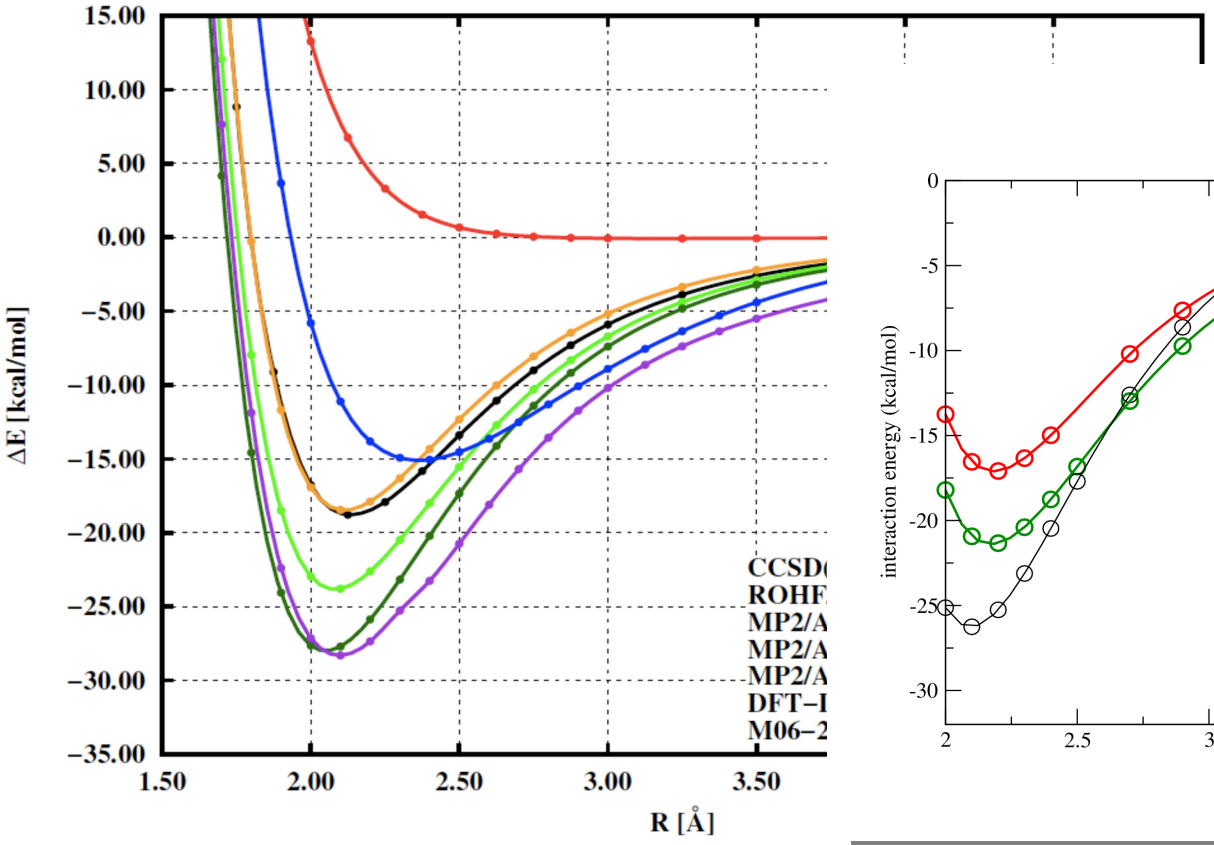


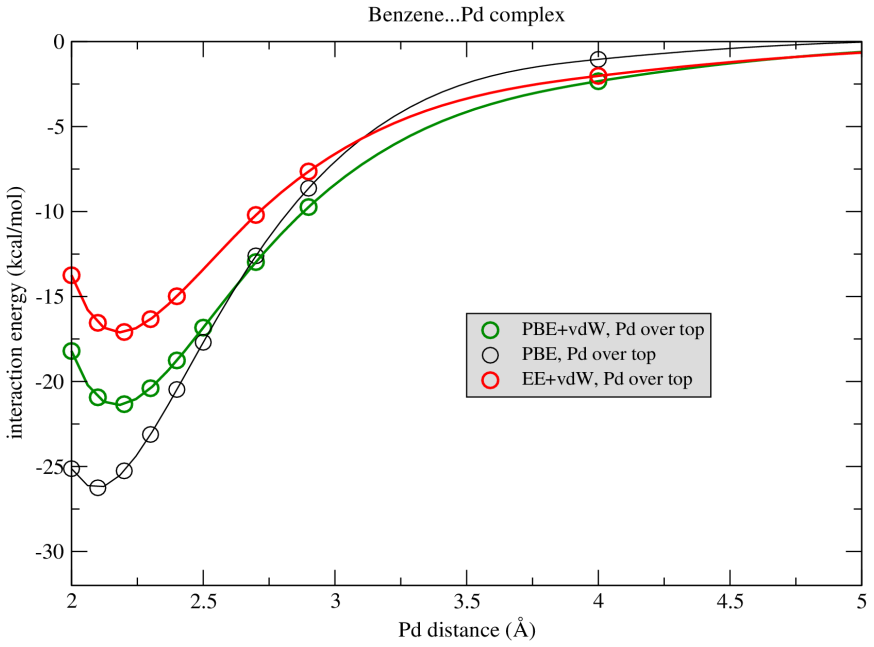


evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Benzene...Pd complex

Pd in top position (above C atom)

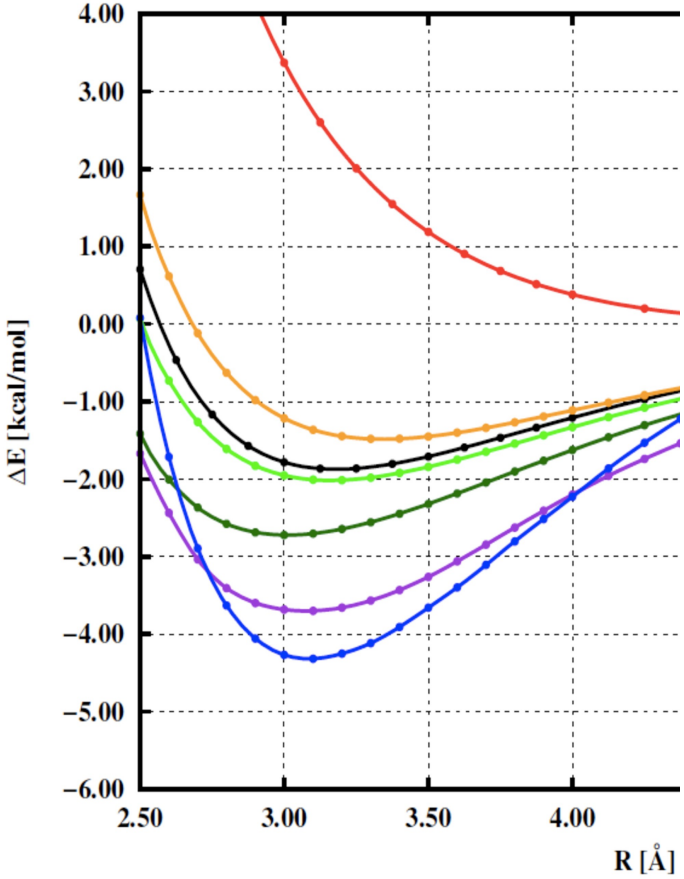


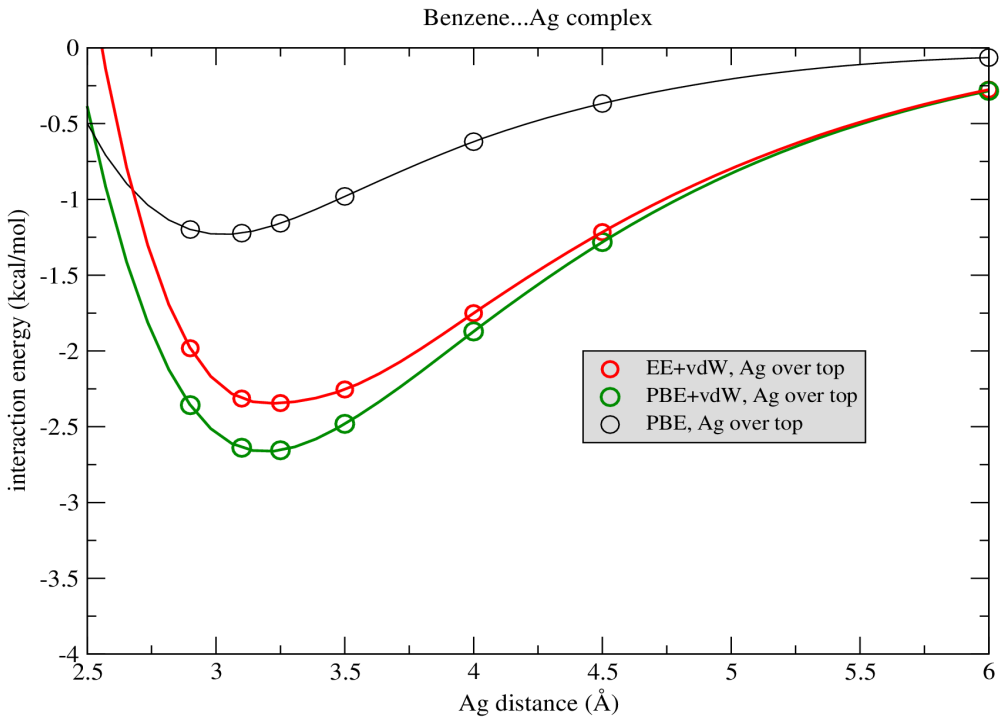


evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Benzene...Ag complex

Ag in top position (above C atom)



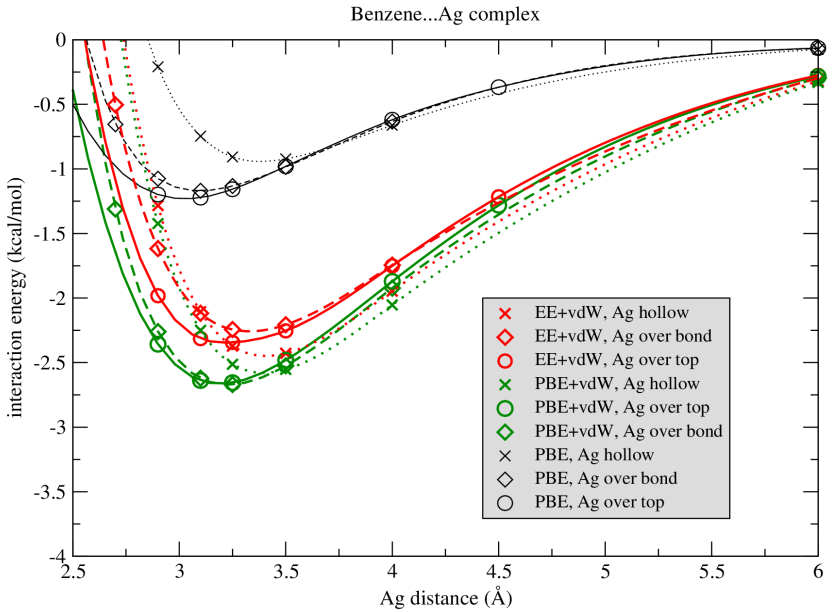


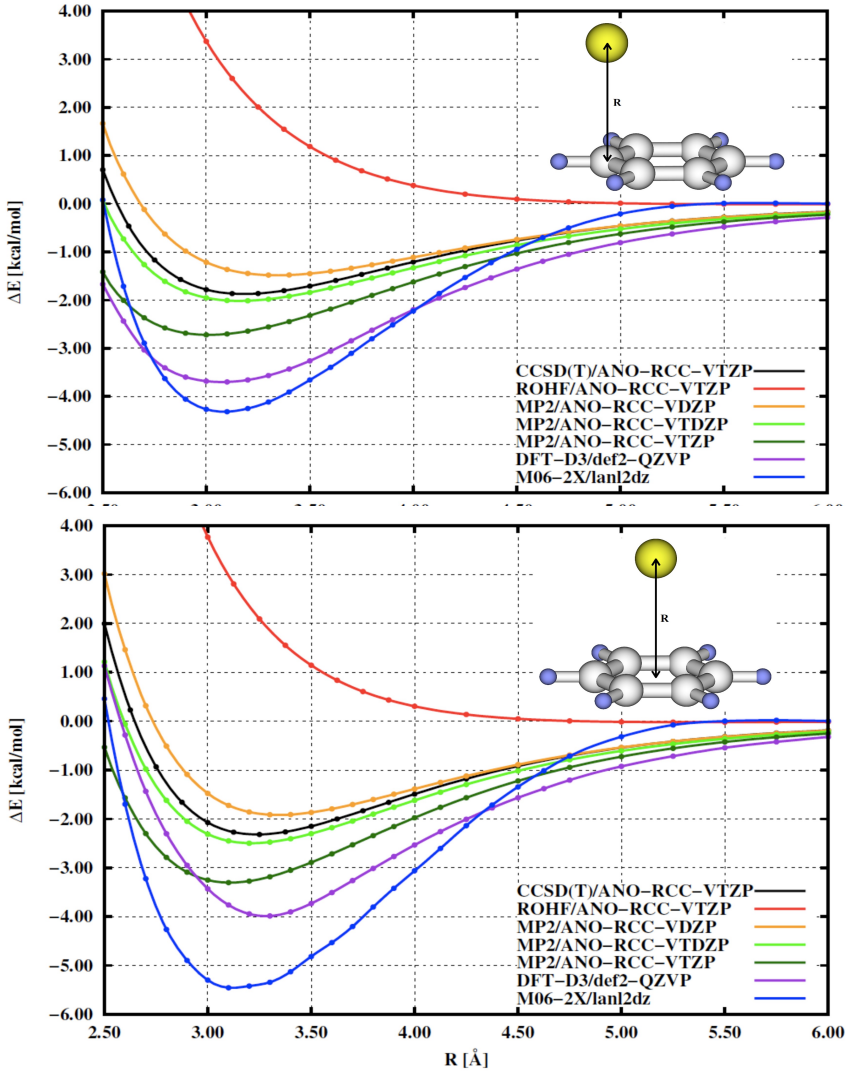
evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Benzene...Ag complex

Top vs. hollow position

EE+vdW correctly predicts site preference





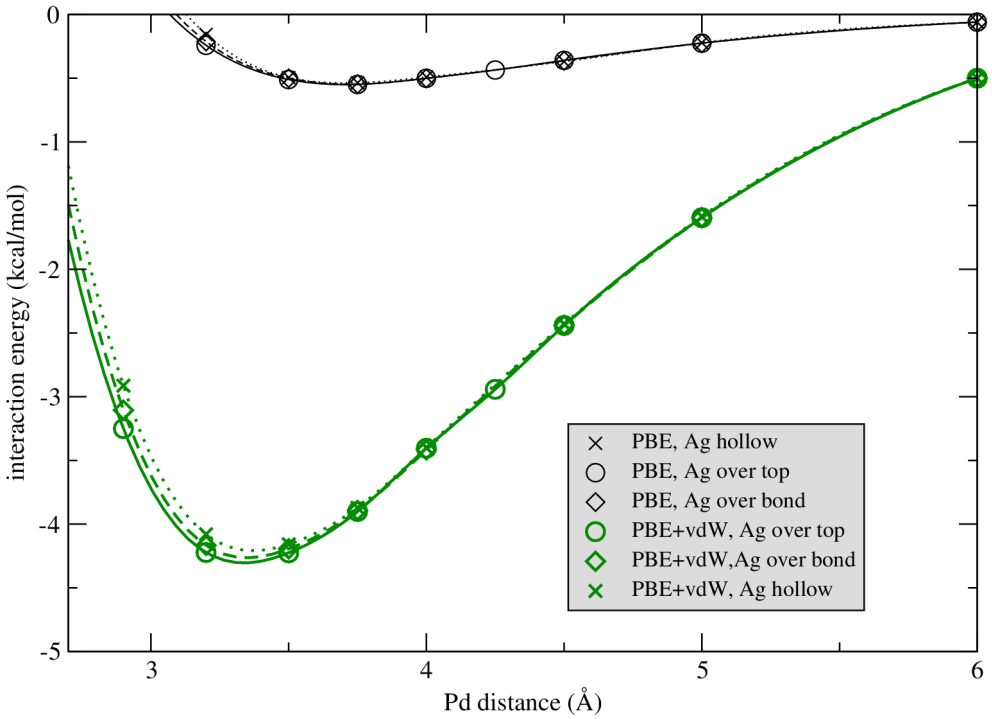
evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Conclusions – benzene complexes

- **Bonding of Pd,Ag, and Au differs**
  - -Pd bonding has covalent character
  - -Ag binds through dispersion interactions
  - -Au combines charge transfer, dispersion and relativity

- **Plane-wave DFT calculations**
  - -neither LDA nor GGA work
  - -van der Waals term (vdW) improves results
  - -a combination with HF exchange yields excellent agreement
  - -empirical dispersion terms (DFT+D2) doubtful

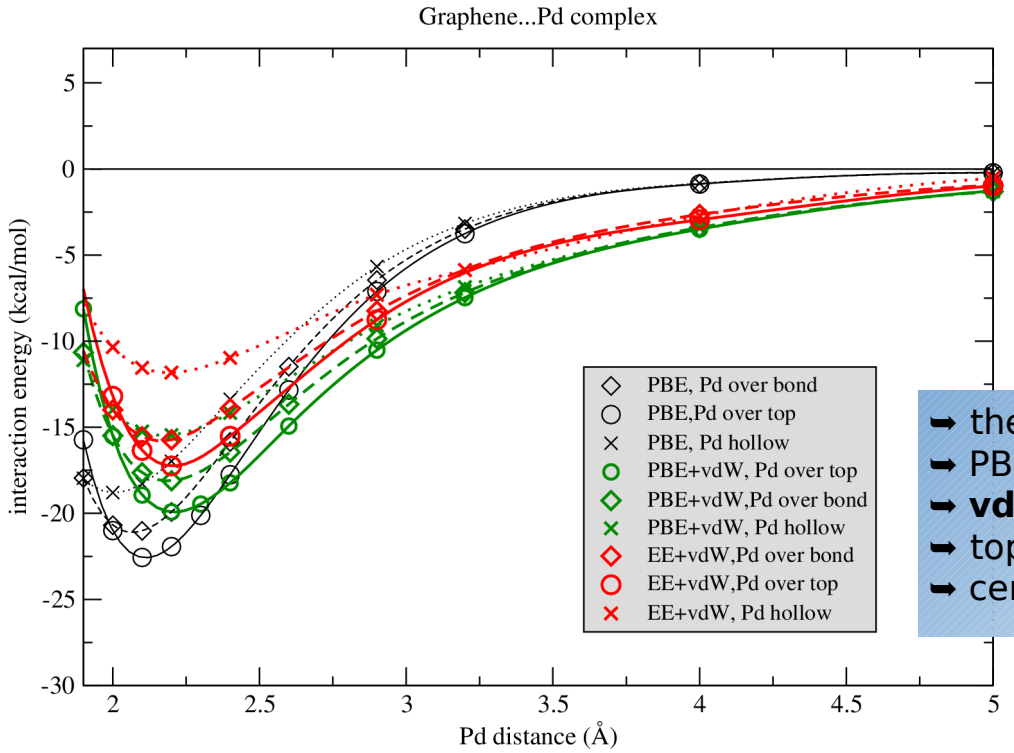
Graphene...Ag complex



- negligible bonding by PBE
- **van der Waals forces dominant**
- all positions equal
  silver glides easily on graphene surface

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

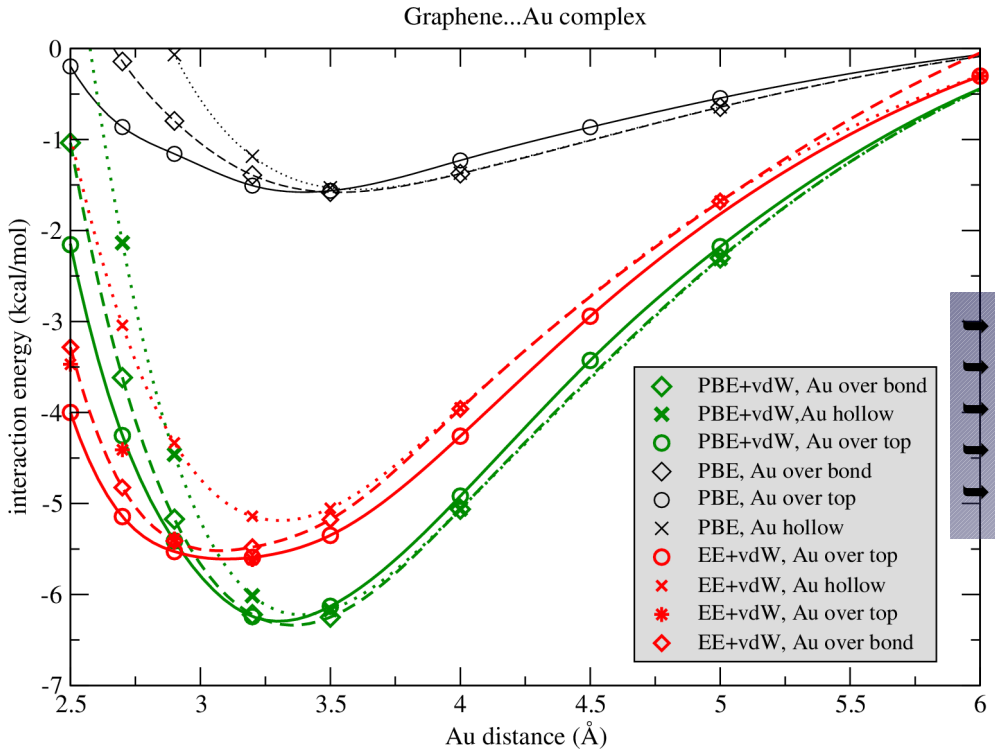
Graphene...Pd complex



- the strongest bonding (covalent character)
- PBE overestimates bonding energy
- **vdW term repulsive**
- top position preferred
- center site the least favorable

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Graphene...Au complex



- the strongest bonding (covalent character)
- PBE overestimates bonding energy
- **vdW term repulsive**
- top position preferred
- center site the least favorable

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Conclusions

Bonding of Pd,Ag, and Au

-Pd has the strongest bonding
-Ag binds weakly through dispersion interactions
-Au combines charge transfer and dispersion; relativistic effects important

Absorption on graphene within plane-wave DFT

-neither LDA nor GGA work (sufficiently)
-van der Waals term (vdW) necessary
-HF exchange improves absorption energies and site preference
-silver and gold should glide at graphene surface

Trends benzene-coronene-graphene consistent

-bond lengths are becoming longer (greater exchange repulsion)
-van der Waals interactions more important (greater polarizability)