

石墨烯量子点的磁性及激发态性质*

高双红 任兆玉 郭平[†] 郑继明 杜恭贺 万丽娟 郑琳琳

(西北大学光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

(2010年5月31日收到; 2010年6月25日收到修改稿)

利用密度泛函理论在 B3LYP/6-31G(d) 基组水平上研究了具有 zigzag 边界的石墨烯量子点, 结果表明不同大小的石墨烯量子点的基态都是具有磁性的自旋三重态. 其磁性一方面来源于 zigzag 边界上占有凸出位置的碳原子, 另一方面来源于带有孤对电子的碳原子. 从整体上看, 除 6b 结构外, 其他结构的能隙随着苯环数量的增加逐渐减小, 而附加电荷却使体系能隙明显减小. 用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 对能隙为 3.83 eV 的由六个苯环排列成的三角形结构进行了激发态的计算, 发现第十七激发态强度最大, 能量为 3.93 eV, 对应波长 315.8 nm, 与实验结果相近.

关键词: 石墨烯量子点, 磁性, 能隙, 激发态

PACS: 71.15.Mb, 75.75.-c, 68.65.Hb, 71.10.Li

1. 引言

石墨烯是由碳原子组成的六角蜂窝状的二维晶格, 它具有大的比表面积、高的电子迁移率、较小的质量密度、高的热稳定性和化学惰性等特点. 最近, 石墨烯在光致发光和电磁输运方面的特殊性质及潜在的应用^[1-9] 激发了人们广泛的研究兴趣. 到目前为止, 石墨烯的光致发光和磁性已经被分别研究, 如 Eda 等人发现氧化石墨烯 (GO) 用紫外光激发时可以发射紫外和蓝光^[8]; Somnath Bhowmick 等人发现以 zigzag 为边界的石墨烯具有磁性^[9]. 随着石墨烯尺寸的减小, 它表现出独特的量子约束及边界效应^[10-13], 而且引发了一些新的物理性质. 最近, 实验上^[14] 发现了一个有趣的现象, 可溶的石墨烯量子点 (GQDs) 在室温下同时具有光致发光现象和磁性. 这样把磁性和光致发光统一起来研究是非常重要的, 并有着很大的应用前景. 他们对制备的 GQDs 样本进行电子顺磁共振分析发现其在室温下具有铁磁性, 当用波长为 320—420 nm 的光波对 GQDs 照射时, 发现 GQDs 对波长为 320 nm 的激发光吸收最强, 在荧光光谱中观测到波长为 430 nm 的蓝光. 对这种 GQDs 的发光机理和磁性来源进行分析, 通

过对不同尺寸的 GQDs 用相同波长的激发光照射, 发现只有特定大小的 GQDs 对 320 nm 的激发光吸收较强, 掺杂一些基团并与原始 GQDs 光谱对比发现, 发光主体为 GQDs 本身. 为了研究 GQDs 具有磁性及发光的微观机理, 我们对其电子结构, 电子自旋密度, HOMO-LUMO 能隙, 吸收谱等进行了研究.

基于研究报道的, 在石墨烯^[15,16] 结构中, 相对于 armchair 边缘, zigzag 边缘具有独特的电子排布, 可以诱发一些新奇的性质, 如具有锯齿形 (zigzag) 边界的零维石墨烯纳米点^[17-20], 一维纳米带^[21-26], 二维纳米孔^[27], 石墨烯量子点^[28] 都表现出铁磁性. 我们设想 GQDs 的光致发光和磁性可能都与碳环的数量及边缘结构有关, 所以设计了不同尺寸 zigzag 边界的 GQDs, 其中具有相同碳原子 GQDs 的结构碳环都是先按横向排列, 然后按纵向排列. 同时, 为了探索孤对电子及掺杂对磁性和能隙的影响, 分别对含有一个孤对电子及用一个氮原子取代碳环中的一个碳原子的 GQDs 做了计算. 通过理论模拟研究以期找到与实验对应的 GQDs 结构.

2. 计算方法与细节

用基于第一性原理的密度泛函理论 B3LYP/6-

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB626611), 国家自然科学基金 (批准号: 10974152), 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 10904123), 西北大学研究生科研实验类项目 (批准号: 09YSY13) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: guoping@nwu.edu.cn

31G(d)^[29,30] 基组进行几何优化和频率分析, 所得到的频率均无虚频, 证明了我们选取的结构能稳定存在. 为了对比不同自旋态下同一个 GQDs 的能量及能隙大小, 在计算中分别选取了自旋单重态, 三重态, 及加氢后对应的二重态, 四重态. 对于激发态的计算采用的是含时密度泛函理论(TD-DFT). 所有

的计算都在 Gaussian03 软件包上完成.

所设计的 GQDs 结构如图 1 所示, 图中结构采用 na, nb 等命名, n 代表体系有 n 个苯环, na, nb 分别表示有 n 个环的不同异构体, 所有结构边界均为 zigzag 型, 氮原子均添加在占有突出位置的 zigzag 边界上, 在设计结构时选择了边界自动加氢饱和. 图 1

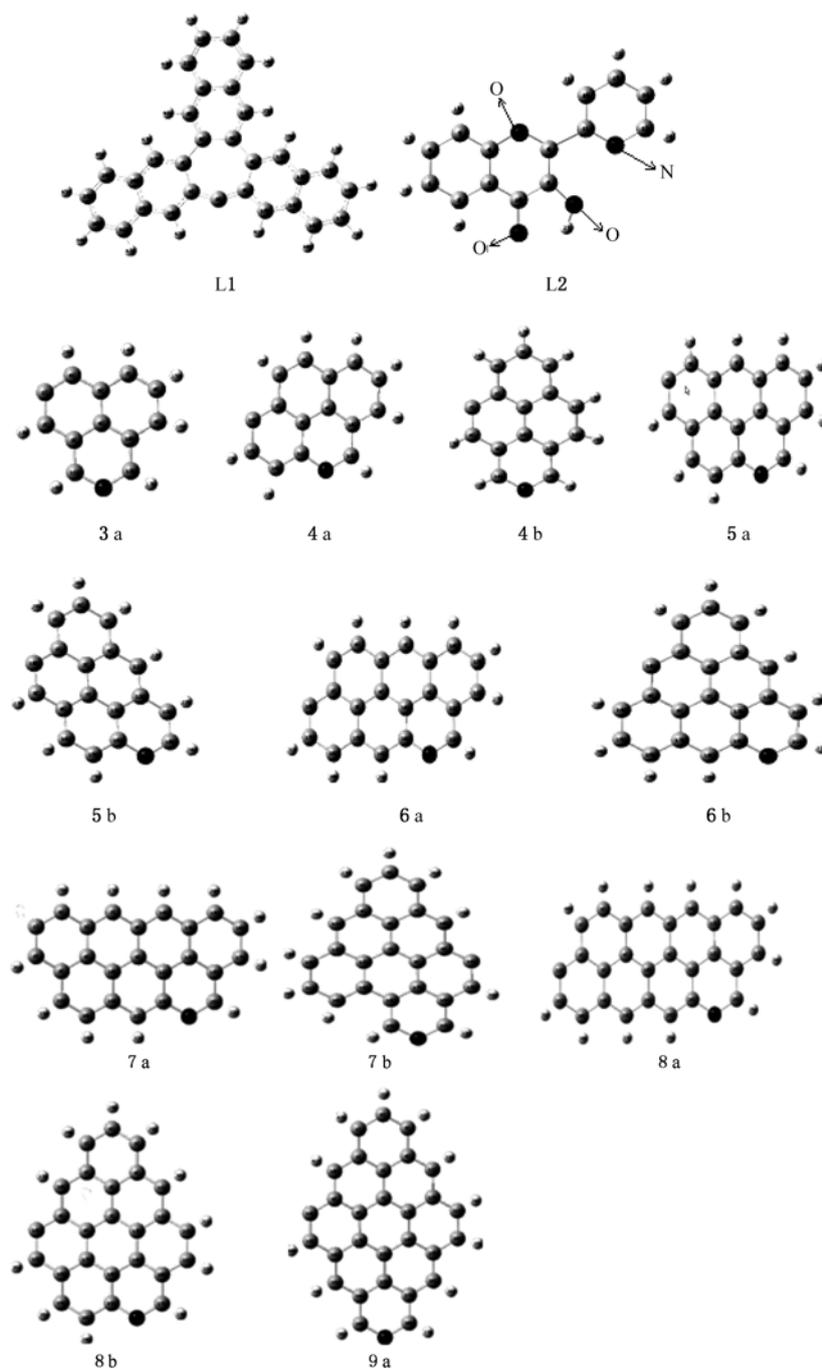


图1 包含三到九个苯环的 GQDs, 每个结构中都有一个边界碳原子未加氢原子饱和, na, nb 中的 n 代表体系有 n 个苯环, na, nb 分别表示有 n 个环的不同异构体, 边界浅灰色的为氢原子, 中间深灰色的为碳原子, 黑色的为氮原子, 其中 L1, L2 为论文中不规则结构

为含有孤对电子的所有 GQDs 结构,即每个结构中都有一个边界碳原子未加氢饱和,对应于表 1 中的加氢前.

为了验证计算的可靠性,我们用相同的方法和基组 B3LYP/6-31G(d) 先对已发表论文中的结构(如图 1 中 L1, L2)做了一系列计算,得到 L1 结构的三重态能量及 HOMO-LUMO 能隙分别为 -1192.0703 hartree 和 -3.4 kcal/mol, 与论文中的 -1192.086 hartree 和 -3.5 kcal/mol 很接近^[31]. 对于结构 L2 激发能的计算结果为 80.32 kcal/mol 也与论文中的 80.73 kcal/mol 符合得很好^[32] (1 hartree = 27.21 eV = 110.5×10^{-21} J, 1 cal = 4.1868 J).

3. 结果与讨论

3.1. GQDs 的磁性

对所有结构的优化结果表明:经过结构弛豫之后,所有结构的能量都达到最低,优化后的碳氢键长均在 1.089 Å 左右. 结构存在孤对电子的情况下三重态能量比单重态低,孤对电子被加氢饱和后,四重态也比二重态能量低,所以在表 1 中只列出了三重态和相应体系加氢后四重态的计算结果. 通过计算可以得出,我们所选的这些以 zigzag 为边界的 GQDs 都具有磁性,为了探索这些 GQDs 的磁性来源,计算了不同大小量子点的自旋密度,并与孤对电子被氢原子饱和后的结果做了对比. 存在孤对电子的情况下,从 3a—9a 的所有结构中电子自旋密度较大的都为边界 zigzag 型中占有凸出位置的碳原子,而带有孤对电子的碳原子的电子自旋密度比其他原子大. 在加氢后,除 3a 结构以外,4a—9a 所有结构中电子自旋密度较大的都为边界 zigzag 型中占有凸出位置的碳原子.

为了更直观的观察 GQDs 的磁性来源,我们画出了 6b 结构在加氢饱和前后的自旋密度分布图,如图 2 所示.

从图 2 中的自旋密度分布可以看出,存在孤对电子的碳原子位置自旋密度较大,也就是说孤对电子对整个结构磁性的贡献相对较大,其他边界占有凸出位置的碳原子对磁性的贡献处于相同的地位,而处于 GQDs 中间位置的碳原子对磁性的贡献很小. 在没有孤对电子的 6b + H 结构中,可以看出磁性主要来源于边界 zigzag 型中占有凸出位置的碳原

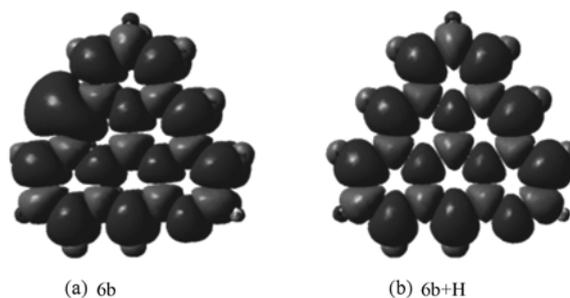


图 2 6b 结构在加氢前后的自旋密度分布图 (a) 6b 结构存在孤对电子时的自旋密度; (b) 6b + H 结构加氢饱和后的自旋密度

子,而中间的碳原子对磁性的贡献很小. 总之,在三到九个苯环的结构中,存在孤对电子结构的磁性主要来源于带有孤对电子的碳原子,出现这种现象的原因是 GQDs 边界碳原子在未加氢饱和时含有悬挂键.

为了验证 GQDs 的磁性主要来源于孤对电子,我们给 6b 结构带电后,计算了它的磁性来源,计算结果表明当体系带有一个电荷后,6b 结构中带有孤对电子碳原子的电子自旋密度相对于原来的 $1.3451\mu_B$ 减小为 $0.986\mu_B$,证明了给体系带电不能增加磁性,反而减小了边界区域碳原子的电子自旋密度.

3.2. GQDs 的 HOMO-LUMO 能隙

从表 1 中的能隙计算结果可以看出,在三重态时所有结构加氢饱和后相对于未加氢时的能隙明显变小,对于四重态除 6b 结构以外加氢饱和后能隙增大. 从整体上来看,随着量子点的变大,能隙呈减小趋势,但由于在量子点中有氮原子的掺杂以及苯环排列方式的不同,表现出具有相同环数的异构体能隙不同,以及出现了有些大的量子点比小的量子点能隙大的现象,例如,具有相同排列方式类似于纳米带结构的量子点 4a, 5a, 6a, 7a, 8a, 能隙逐渐变小,当把苯环按其他方式排列的结构与这些结构放在一起时,能隙变化不具备很强的规律性. 研究中还发现,三角形排列的量子点能隙比其它结构大,如 3a, 6b. 特别的,发现构型如 6b 所示的 GQDs,也就是由六个苯环排列成的三角形结构,加氢前后的能隙分别为 3.83 eV 和 3.79 eV,这与实验上所用的波长为 320 nm 的激发光波能量 (3.86 eV) 很接近,而其他结构的能隙都比这个值小,因此,下文主要研究由六个苯环排列成的三角形结构.

表1 GQDs 在加氢前后的能量、能隙

结构	加氢前			加氢后		
	多重度	能量/Hatree	能隙/eV	多重度	能量/Hatree	能隙/eV
3a	3	-516.109	3.33	4	-516.702	2.64
4a	4	-631.048	2.74	3	-631.733	2.75
4b	4	-631.045	2.13	3	-631.731	2.55
5a	3	-746.043	2.65	4	-746.619	2.32
5b	3	-746.044	3.11	4	-746.620	2.23
6a	4	-860.945	2.38	3	-861.631	2.22
6b	4	-860.963	3.83	3	-861.649	3.79
7a	3	-975.921	2.32	4	-976.53	2.20
7b	3	-975.385	2.48	4	-976.528	2.37
8a	4	-1090.833	1.57	3	-1091.520	1.75
8b	3	-1052.163	2.62	4	-1052.758	1.89
9a	4	-1167.065	1.78	3	-1167.753	2.10

曾有报道拉伸作用对单层石墨能隙可以产生影响^[33],这里为了分析其他因素对 GQDs 能隙的影响,我们把 6b 结构中 N 原子换为 C 原子,N 原子换为 C 原子再加氢及让其分别带一个正电荷,得到了石墨烯量子点的能隙及能量,如表 2. 在表 2 中,6b 结构带一个正电荷后的结构命名为 6b+,加 H 原子饱和后命名为 6b+H,加 H 原子饱和并让其带一个正电荷后命名为 6b+H+,把 N 原子换成 C 碳原子命名为 6b-C,把 N 原子换成 C 再让其带一个正电荷后命名为 6b-C+.

表2 6b 结构在带一个电荷、把氮原子换成碳原子、加氢饱和、加氢饱和和带电等情况下的能量及能隙

结构	多重度	能量/Hatree	能隙/eV
6b	4	-860.9633	3.833
	2	-860.9471	1.145
6b+	3	-860.7369	0.986
	1	-860.714	0.518
6b+H	3	-861.6490	3.79
	1	-861.6217	0.16
6b+H+	4	-861.3645	3.28
	2	-861.4269	1.04
6b-C	4	-844.9263	3.812
	2	-844.9104	1.557
6b-C+	3	-844.7058	0.644
	1	-844.6927	0.708

从表中可以看出,相对于 6b 结构,所有结构在带一个正电荷后能量升高,能隙明显减小. 在加氢及碳

原子替换了氮原子的结构中,能隙略微变小. 所有结构的三重态能量比单重态低,除 6b+H+ 结构以外,其他结构的四重态能量比二重态低. 总之,给 GQDs 带电后结构的能隙明显变小,N 原子换成 C 总能量变化较大,加 H 原子对能量和能隙的影响都相对较小. 因此,可以得出此量子点在不带电的情况下能隙只与自身的结构有关而与其他因素无关.

3.3. GQDs 的激发态性质

为了研究 GQDs 的激发态性质,找到与实验中吸收谱相近的 GQDs 的具体结构,我们采用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 和 6-31G(d) 基组对由六个苯环排列成的三角形结构进行了激发态的计算,得到了该结构的吸收谱(图 3),对应的最低 20 个跃迁允许的三重激发态的激发能、波长和振荡强度等列于

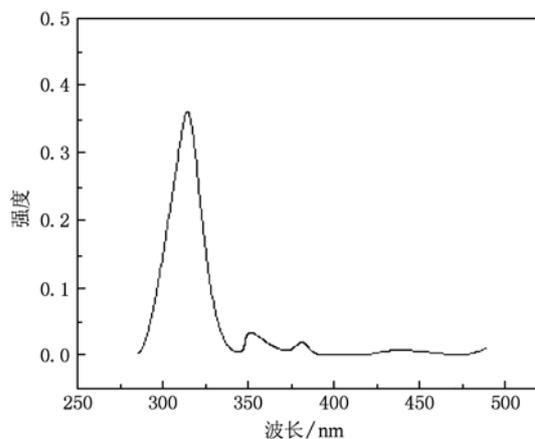


图3 6b+H 结构的吸收谱

表 3.

表 3 6b + H 结构的 GQDs 最低 20 个跃迁允许的三重激发态激发能、波长和振荡强度

激发态	激发能/eV	波长/nm	振荡强度
S1	2.536	488.94	0.0096
S2	2.587	479.33	0.0005
S3	2.645	468.70	0.0005
S4	2.849	435.15	0.0107
S5	2.928	423.51	0.0015
S6	3.009	411.99	0.0002
S7	3.068	404.11	0.0007
S8	3.159	392.44	0.0012
S9	3.202	387.20	0.0022
S10	3.255	380.90	0.0285
S11	3.295	376.31	0.0029
S12	3.410	363.56	0.0110
S13	3.540	350.19	0.0427
S14	3.567	347.55	0.0178
S15	3.572	347.07	0.0000
S16	3.773	328.59	0.0141
S17	3.926	315.81	0.417
S18	3.989	310.86	0.326
S19	4.234	229.21	0.0016
S20	4.359	284.47	0.0010

从表 3 可以看出,随着激发态的增高,激发能逐渐增大,对应的波长逐渐减小.前 11 个激发态的光谱基本在可见光范围内,后面 9 个激发态都在紫外,其中第 17,18 激发态的振荡强度比较大,能量分别为 3.93 eV,4.00 eV,对应波长 315.8 和 310.86 nm,这正好在实验观察到的激发波长 320 nm(3.86 eV)附近.从图 3 可以看出,第 17 个激发态强度最大(0.417),考虑到实验中的吸收谱与理论研究中的吸收谱之间存在差异,我们推测,这就是实验上所观测到的发光结构.它包含三种跃迁,分别为: HOMO→LUMO + 3 (α), HOMO-1→LUMO + 1 (β), HOMO-4→LUMO + 1 (α).

4. 结 论

用密度泛函理论(DFT)研究了一系列 GQDs,经过对这些 GQDs 能量的计算可以得出:就同一个 GQDs 而言,三重态的能量比单重态低,三重态比单重态更稳定,而且三重态的能隙远大于单重态.磁性分析发现,石墨烯量子点的磁性主要来源于 zigzag 边缘中占有凸出位置的碳原子.当石墨烯量子点包含六个苯环且呈三角形结构排列时,第 17 个激发态强度最大,吸收谱与实验相近.

- [1] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, S V Morozov, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K 2007 *Science* **315** 1379
- [2] Novoselov K S, McCann E, Morozov S V, Fal'ko V I, Katsnelson M I, Zeitler U, D Jiang, F Schedin, Geim A K 2006 *Nat. Phys.* **2** 177
- [3] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, Schedin F, Ponomarenko L A, Jiang D, Geim A K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 016801
- [4] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K 2006 *Nat. Phys.* **2** 620
- [5] Hill E W, Geim A K, Novoselov K, Schedin F, Blake P 2006 *IEEE Trans. Magn.* **42** 2694
- [6] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- [7] Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi A, Feng R, Dai Z, Marchenkov A, Conrad E, First P, deHeer W 2004 *Phys. Chem. B* **108** 19912
- [8] Eda G, Lin Y Y, Mattevi C, Yamaguchi H, Chen H A, Chen I-S, Chen C W, Chhowalla M 2009 *Adv. Mater.* **21** 1
- [9] Somnath Bhowmick, Vijay B Shenoy 2008 *Chem. Phys.* **128** 244717
- [10] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [11] Tan C L, Tan Z B, Ma L, Chen J, Yang F, Qu F M, Liu G T, Yang H F, Yang C L, Lu L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8 (in Chinese) [谭长玲、谭振兵、马丽、陈军、杨帆、屈凡明、刘广同、杨海方、杨昌黎、吕力 2009 物理学报 **58** 8]
- [12] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229
- [13] Ponomarenko L A, Schedin F, Katsnelson M I, Yang R, Hill E W, Novoselov K S, Geim A K 2008 *Science* **320** 356
- [14] Pan D Y, Zhang J C, Li Z, Wu M H 2010 *Adv. Mater.* **22** 734
- [15] Rothberg L J, Lovinger A J 1996 *J. Mater. Res.* **11** 3174
- [16] Wang W L, Meng S, Kairas E 2008 *Nano Lett.* **8** 241
- [17] Fernandez-Rossier J, Palacios J J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 177204
- [18] Wang W L, Meng S, Kairas E 2008 *Nano Lett.* **8** 241
- [19] Ezawa M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 245415
- [20] Hod O, Barone V, Scuseria G E 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035411

- [21] Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17954
- [22] Ouyang F P, Xu H, Wei C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1073 (in Chinese) [欧阳方平、徐慧、魏辰 2007 物理学报 **56** 1073]
- [23] Kusakabe K, Maruyama M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 092406
- [24] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature (London)* **444** 347
- [25] Pisani L, Chan J A, Montanari B, Harrison N M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 064418
- [26] Huang B, Liu F, Wu J, Gu B L, Duan W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 153411
- [27] Yu D, Lupton E M, Liu M, Liu W, Liu F 2008 *Nano Res.* **1** 56
- [28] Toshiaki E, Kazuyuki T 2009 *Solid State Communications* **149** 1144
- [29] Kusakabe K, Maruyama M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 092406
- [30] Yoshioka H 2003 *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 2145
- [31] Ljubisa R Radovic, Bradley B 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 5917
- [32] Zhao X H, Liu F Y, Zhou L C, Li Y Z, Chen M D 2010 *J. Lumin.* **3** 7
- [33] Wei Y, Tong G P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3 (in Chinese) [韦勇、童国平 2009 物理学报 **58** 3]

Magnetic properties and excited states of the graphene quantum dots*

Gao Shuang-Hong Ren Zhao-Yu Guo Ping[†] Zheng Ji-Ming Du Gong-He Wan Li-Juan Zheng Lin-Lin
(Institute of Photon-Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(Received 31 May 2010; revised manuscript received 25 June 2010)

Abstract

We use the density functional theory B3LYP/6-31G(d) to study the graphene quantum dots with zigzag edges. The result shows that the ground states of different size graphene quantum dots are all ferromagnetic spin-triplet states. The magnetic properties originate both from the boundary carbon atom occupying protruding position, and from the carbon atom with unpaired electron. On the whole, the energy gap of other structures decreases with the increase of the number of benzene rings as expected for the structure of 6b, and the system energy gap decreases significantly by the added charges. In addition, using time-dependent density functional theory (TD-DFT), the excited states of the triangular structure composed of six carbon rings which have an energy gap is 3.83 eV are calculated, and the results show that the 17th excited state has the greatest excitation strength, the excitation energy is 3.93 eV, corresponding to a wavelength of 315.8 nm, close to experimental result.

Keywords: graphene quantum dots, magnetism, energy gap, excited state

PACS: 71.15.Mb, 75.75.-c, 68.65.Hb, 71.10.Li

* Project supported by the State Basic Research Development Program of China (Grant No. 2009CB626611), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974152), the Youth Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904123), the NWU Graduate Cross-Discipline Fund (Grant No. 09YSY13).

[†] Corresponding author. E-mail: guoping@nwu.edu.cn