

SIMULASI PERUBAHAN DENSITAS MUATAN ADSORPSI ATOM HIDROGEN-GRAFENA DENGAN TEORI FUNGSI KERAPATAN

Albert Zicko Johannes

*Program Studi Fisika, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana, Jl. Adi Sucipto-Penfui,
Kota Kupang, Nusa Tenggara Timur, Indonesia
E-mail: zickojohannes@staf.undana.ac.id*

Abstrak

Peristiwa adsorpsi atom Hidrogen pada Grafena menyebabkan terjadinya perubahan struktur Grafena. Perubahan ini mempengaruhi keadaan densitas muatan Grafena. Pada simulasi ini posisi atom Hidrogen pada permukaan lembaran Grafena divariasikan, yaitu pada posisi tepat di atas atom Karbon (Top), posisi di tengah antara dua atom Karbon (Bridge), dan posisi pusat struktur heksagonal (Hollow). Simulasi dilakukan dengan metode Teori Fungsi Kerapatan dengan model Grafena ukuran 2×2 . Hasil yang diperoleh menunjukkan adsorpsi atom Hidrogen memilih posisi Top sebagai yang paling stabil dibandingkan dengan posisi Bridge dan Hollow. Hasil dari posisi Top menunjukkan elektron dari atom Hidrogen digunakan mengikat Grafena dengan energi ikat sebesar -1.7 eV. Perubahan densitas muatan menunjukkan terjadinya perpindahan elektron menuju Grafena disertai transformasi isosurface yang unik untuk setiap posisi atom Hidrogen dengan perubahan terbesar terjadi pada posisi Top.

Kata kunci: Densitas muatan, Grafena, Adsorpsi, Teori Fungsi Kerapatan

Abstract

[Title: *The Simulation of Charge Density Differential for Hydrogen Atom - Graphene Adsorption with Density Functional Theory*] Hydrogen atom adsorption on Graphene cause structural changes. This change affect Graphene charge density. In this simulation the position of Hydrogen atom on the surface of Graphene sheet are varied out, which is on the position directly above the Carbon atom (Top), the position on the middle between two Carbon atoms (Bridge), and the center position of the hexagonal structure (Hollow). The simulation is done by the Density Functional Theory method with a 2×2 size Graphene model. The results obtained showed that Hydrogen atom adsorption chose the Top position as the most balanced compared with the position of Bridge and Hollow. The results from the Top position indicate that electrons from Hydrogen atom are used to bind the Graphene with binding energy of -1.7 eV. The charge density differential indicate the occurrence of electron transfer towards Graphene accompanied by a transformation of the isosurface that are unique for each Hydrogen atom positions with the biggest change is shown in the Top position.

Keywords: Charge Density, Graphene, Adsorption, Density Functional Theory

PENDAHULUAN

Karbon merupakan atom dengan kulit orbital yang terisi setengah penuh. Karbon menjadi *building blok* berbagai bentuk-bentuk struktur seperti Grafit, Grafena, Tabung karbon nano, Fullenera dan Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (PAH).

Grafena adalah sistem dua dimensi satu bidang atom karbon yang diatur dalam kisi heksagonal berbentuk seperti sarang lebah [1,2]. Secara umum Grafena ini adalah lapisan mono atom yang terisolasi dari Grafit. Banyak upaya penelitian telah dilakukan sejak isolasi Grafena pertama kali oleh Andre Geim dan Konstantin Novoselov pada tahun 2004 (hadiah

nobel 2010), hasil-hasil penelitian ini menunjukkan Grafena sebagai material dengan berbagai kombinasi sifat fisika yang belum pernah tercatat sebelumnya [1-19]. Oleh karena itu tidak mengejutkan bahwa teknologi berbasis Grafena memegang peran besar untuk aplikasi masa depan.

Grafena murni dicirikan sebagai semikonduktor “zero-gap” dengan pita *bonding* π and *antibonding* π^* yang bertemu pada satu titik di *Fermi level* (EF) zona Brillouin. Pita ini menunjukkan relasi dispersi linier yang menyebabkan mobilitas tinggi pembawa muatannya, yaitu ~ 15000 cm²/V.s pada temperatur ruang [5]. Hasil tersebut jauh

lebih tinggi daripada semikonduktor Silikon (Si), $\sim 1400 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$.

Selain itu pita π tersebut diatas menyebabkan Grafena mudah melakukan adsorpsi, yaitu peristiwa dimana suatu atom atau molekul berikatan dengan suatu permukaan dan membentuk suatu lapisan tipis. Pada Grafena peristiwa adsorpsi ini dapat mengubah sifat elektroniknya secara signifikan [8-19].

Atom Hidrogen (H) merupakan salah satu atom yang sering diteliti pada adsorpsi Grafena [20-29]. Hal ini karena interaksi atom H dengan Grafena telah memainkan peran penting dalam sejumlah bidang yang beragam seperti fusi nuklir [25,26] penyimpanan hidrogen, [27,28] dan molekuler antar bintang [29].

Dalam penelitian ini akan dilakukan simulasi kuantum untuk mempelajari adsorpsi Grafena pada atom H dengan tujuan sebagai studi perbandingan dan mempelajari dinamika perubahan bentuk densitas muatan ketika dipengaruhi atom H.

METODE PERHITUNGAN: TEORI FUNGSI KERAPATAN

Perhitungan Teori Fungsi Kerapatan (*Density functional Theory*) atau *DFT* [30] adalah perhitungan untuk mencari energi minimum dengan menggunakan persamaan orbital elektron Kohn-Sham yang hampir serupa bentuknya dengan persamaan Schrödinger sebagai berikut :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r) + V(r)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (1)$$

Bagian energi kinetik ditunjukkan pada bagian pertama persamaan ini, bagian energi potensial total $V(r)$ ditunjukkan pada berikutnya dan ε_i adalah energi total dari sistem orbital elektron. Pada *DFT* energi potensial total terdiri dari tiga bagian yaitu :

$$V(r) = V_{nuc}(r) + \phi(r) + f'_{xc}(\rho(r)) \quad (2)$$

Dimana $V_{nuc}(r)$ adalah energi potensial yang *nucleus* atom atau ion, $\phi(r)$ adalah energi potensial elektron dan $f'_{xc}(\rho(r))$ adalah diferensial dari fungsi densitas elektron $\rho(r)$. Potensial ini biasa dimodelkan dengan model potensial semu (*pseudo-potential*).

Langkah Perhitungan

Model yang disimulasikan dibatasi untuk peristiwa adsorpsi antara atom H dan selembur Grafena dengan tiga jenis posisi atom H yaitu pada posisi tepat di atas atom Karbon (C) (*Top*), posisi di tengah antara dua atom C (*Bridge*), dan posisi pusat struktur heksagonal (*Hollow*).

Langkah pertama adalah melakukan pembuatan model struktur yaitu dengan menggunakan data struktur Grafena dua dimensi serta menambahkannya dengan keberadaan atom H sesuai ketiga posisi diatas. Langkah berikutnya dalam simulasi ini adalah meminimalkan energi ke keadaan energi dasar dengan metode *DFT*. Serta mencari keadaan struktur yang optimal untuk ketiga posisi atom H. Setelah didapat struktur yang optimal dilakukan perhitungan energi adsorpsi dengan persamaan :

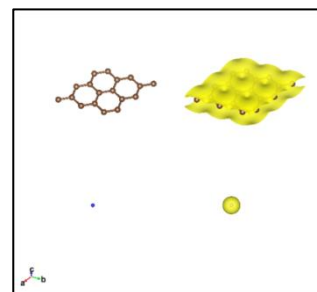
$$E_{ads} = E_{G+H} - (E_G + E_H) \quad (3)$$

Dengan E_{ads} = energi adsorpsi, E_{G+H} = energi total atom H-Grafena, E_G = energi dari Grafena tanpa atom H, E_H = energi dari atom H.

Langkah selanjutnya adalah melakukan perhitungan perubahan densitas muatan untuk setiap posisi yang optimal tersebut dengan menggunakan persamaan :

$$\rho_{diff} = \rho_{G+H} - (\rho_G + \rho_H) \quad (4)$$

Dengan ρ_{diff} = perubahan densitas muatan, ρ_{G+H} = densitas muatan dari Grafena dan atom H setelah setimbang, ρ_G = densitas muatan Grafena keadaan awal, ρ_H = densitas muatan atom H keadaan awal.



Gambar 1. Keadaan awal Grafena dan atom H, kanan- *isosurface* $5,0 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$.

Perhitungan diatas menggunakan *software Quantum Espresso* atau *QE* yaitu *pw.x* dan *pp.x* [31]. Sedangkan hasil perhitungan ditampilkan dengan *Xcrysden* [32] dan *Vesta* [33].

Input QE

Perhitungan dengan software *QE* diperlukan beberapa input utama yakni jenis dan posisi atom, bentuk dan ukuran kisi serta jenis potensial semu. Pada perhitungan ini ditentukan jenis atom adalah H dan C sebanyak 19 atom yaitu 18 atom C dan 1 atom H, serta bentuk kisi *supercell* heksagonal/*tri-clinic* dengan panjang kisi $a = 7,39 \text{ \AA}$ dan $c = 10 \text{ \AA}$. Posisi atom C diatur membentuk struktur Grafena 2x2 dengan jarak antara atom C adalah $1,42 \text{ \AA}$. Sedangkan posisi atom H ditentukan sesuai variasi perhitungan yang diinginkan. Potensial semu yang digunakan adalah *Ultrasoft pseudo-potential* Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) *exchange correlation* [26].

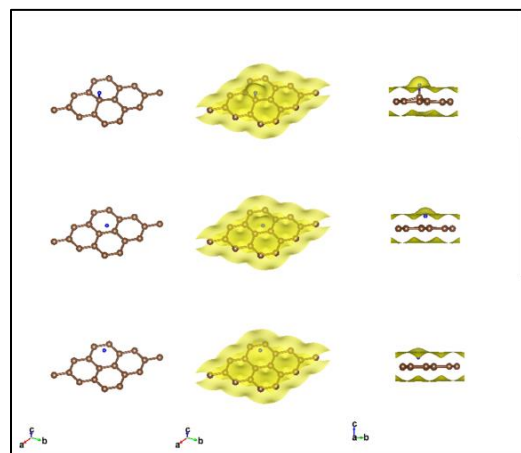
HASIL DAN PEMBAHASAN

Posisi Atom Hidrogen (H) pada permukaan Grafena mempengaruhi perubahan struktur molekul Grafena. Gambar 1 merupakan gambar keadaan awal Grafena dan atom H tanpa interaksi beserta bentuk densitas awalnya, sedangkan gambar 2 merupakan hasil interaksi Grafena untuk posisi *Top*, *Bridge* dan *Hollow*. Hasil terlihat pada gambar 2. Posisi atom-atom Karbon (C) pada Grafena terlihat bergeser dari keadaan awal terutama pada atom-atom C yang berdekatan dengan atom H. Pada posisi *Top* terlihat atom C yang tepat dibawah atom H bergeser mendekati atom H sebesar $0,30 \text{ \AA}$, hasil ini tidak jauh berbeda dengan hasil Simone, dkk.(2009) [21] yang menunjukkan pergeseran sebesar $0,36 \text{ \AA}$

Grafik hasil perhitungan energi adsorpsi antara atom H dan Grafena dapat dilihat pada Gambar 3. Nilai negatif pada energi adsorpsi menunjukkan atom saling tarik menarik sedangkan nilai positif menunjukkan atom tolak menolak. Pada perhitungan energi adsorpsi yang diperhatikan adalah keberadaan nilai minimum yang menunjukkan energi ikat antara atom dan permukaan serta panjang ikatannya. Posisi *Top* menunjukkan nilai energi adsorpsi minimum $-1,7 \text{ eV}$ pada jarak sebesar $1,1 \text{ \AA}$ dari atom C, hasil ini sebanding dengan perhitungan Kengo Nakada dan Akira Ishii (2011) sebesar $1,9 \text{ eV}$ dan jarak $1,49 \text{ \AA}$ [20]. Pada posisi *Bridge* diperoleh hasil $0,75 \text{ eV}$ dan $0,08 \text{ \AA}$ dari permukaan. Sedangkan pada posisi *Hollow* tidak diperoleh hasil energi minimum, walaupun pada simulasi atom H berhenti pada kestabilan sekitar $0,8 \text{ \AA}$ dari permukaan karena

batas selisih gaya minimum konvergen perhitungan sebesar 10^{-8} sudah terpenuhi.

Gambar 4 menunjukkan *isosurface* dari perubahan densitas muatan antara Grafena tanpa atom H dengan Grafena dengan atom H. Nilai *isosurface* ini diambil pada tiga nilai $5,0 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$, $2,5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ dan $5,0 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$. Pengambilan 3 lapisan ini dikarenakan *isosurface* sebagai lapisan densitas muatan pada suatu permukaan yang bernilai sama dapat menunjukkan bentuk perubahan yang berbeda sesuai dengan besar nilainya. Pada gambar pengurangan elektron disimbolkan warna merah, dan penambahan elektron disimbolkan warna biru.



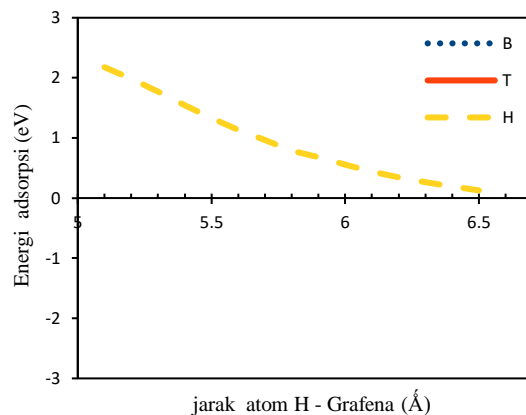
Gambar 2. Adsorpsi pada Grafena dengan atom H pada *Top*, *Bridge* dan *Hollow*.

Terlihat pada gambar 4.a untuk posisi *Top* nilai *isosurface* $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$, densitas elektron di permukaan atas Grafena bertambah dan atom H kehilangan elektron. Sedangkan di permukaan bawah Grafena terjadi pengurangan elektron. Pada *isosurface* 4.b dan 4.c terlihat peristiwa yang sama tetapi pada 4.c-d-e-f terlihat terbentuknya lapisan biru baru diatas atom H. Peristiwa ini menunjukkan terdapat perubahan merah ke biru di sekitar atom H, atau dengan kata lain terjadi transfer elektron dari atom H dengan orbital s-nya menuju ke orbital pi Grafena sehingga mengurangi densitas elektron didekat atom H. Hasil ini sesuai dengan penelitian dari Kengo Nakada dan Akira Ishii [20].

Pada posisi *Bridge* (gambar 4.g-h-i-j-k-l) elektron cenderung berpindah dari atom H ke permukaan Grafena tetapi dengan bentuk perubahan densitas elektron yang berbeda, terjadi pengurangan di sepanjang

ikatan antara dua atom C dan membentuk seperti “jembatan”. Pada 4.i-j-k-l terlihat lapisan biru di atas lapisan merah seperti pada posisi *Top* atau menunjukkan terjadi peregangan densitas elektron di atom H karena pengaruh transfer elektron ke Grafena.

Posisi *Hollow* (gambar 4.m-n-o) menunjukkan hasil yang sedikit berbeda yaitu walaupun terjadi penambahan elektron di permukaan atas Grafena tetapi densitas elektron didekat atom H cenderung tidak ada perubahan. Peristiwa ini menunjukkan tidak terjadi transfer elektron.



Gambar 3. Grafik Energi adsorpsi (eV) terhadap jarak atom H-Grafena (Å)

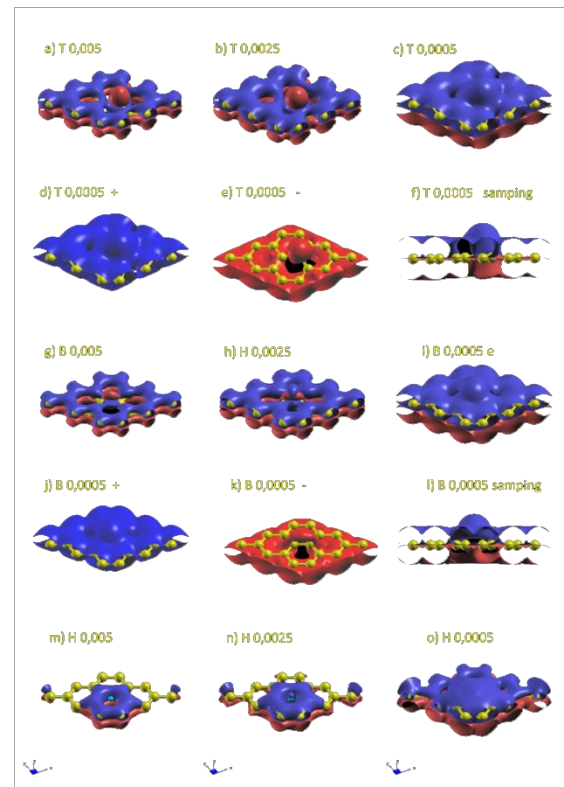
Keberadaan atom H dipermukaan Grafena membuat perubahan densitas muatan yang cukup signifikan, untuk membandingkan perubahan densitas muatan antara ketiga posisi dilakukan penggambaran kontur dua dimensi permukaan Grafena pada bidang (001) dan batas densitas yang sama, pola kontur dapat dilihat pada gambar 5.

Perubahan densitas pada *Top* terlihat sangat jelas dibandingkan dengan posisi *Bridge* dan posisi *Hollow*. Keberadaan atom H pada posisi *Top* memberikan pengaruh besar dalam merubah struktur Grafena sehingga terjadi perubahan besar pada densitas muatannya.

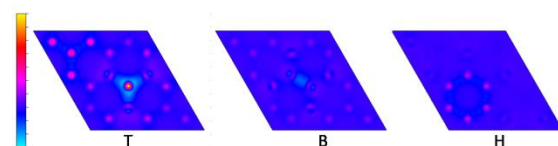
KESIMPULAN

Perubahan densitas muatan dapat disimulasikan dengan baik menggunakan metode DFT dengan kesesuaian hasil dengan peneliti lainnya [20,21]. Transfer elektron terlihat cukup jelas pada simulasi ini. Berdasarkan hasil yang diperoleh posisi yang paling stabil adalah posisi atom H pada *Top*, dilanjutkan pada *Bridge* dan kemudian pada

Hollow, hal ini karena titik minimum energi adsorpsi *Top* merupakan yang terendah dan menunjukkan terjadi ikatan yang lebih kuat dibandingkan posisi lain.



Gambar 4. Perubahan densitas muatan posisi *Top*(a-f), *Bridge*(g-l) dan *Hollow* (m-o)



Gambar 5. Kontur dari perubahan densitas muatan pada bidang (001) pada batas yang sama -0.045 \AA^{-3} sampai 0.11 \AA^{-3} .

Perubahan densitas muatan untuk setiap variasi posisi atom H menunjukkan transformasi yang unik. Pada posisi *Top* terjadi pengurangan densitas elektron di sekitar atom H, untuk posisi *Bridge* terjadi pada “jembatan” antara dua atom C, sedangkan pada posisi *Hollow* atom H terlihat tidak terpengaruh.

DAFTAR PUSTAKA

1. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D.A., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A., 2004. Electric field effect in atomically thin

- carbon films. *Science*, 306(5696), pp.666-669.
2. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., Dubonos, S. and Firsov, A.A., 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065), p.197.
 3. Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V. and Geim, A.K., 2005. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), pp.10451-10453.
 4. Zhang, Y., Tan, Y.W., Stormer, H.L. and Kim, P., 2005. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065), p.201.
 5. Geim, A.K. and Novoselov, K.S., 2010. The rise of graphene. didalam *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* (pp. 11-19).
 6. Neto, A.C., Guinea, F., Peres, N.M., Novoselov, K.S. and Geim, A.K., 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), p.109.
 7. Geim, A.K., 2009. Graphene: status and prospects. *Science*, 324(5934), pp.1530-1534.
 8. Oshima, C. and Nagashima, A., 1997. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(1), p.1.
 9. Dedkov, Y.S., Shikin, A.M., Adamchuk, V.K., Molodtsov, S.L., Laubschat, C., Bauer, A. and Kaindl, G., 2001. Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni (111). *Physical Review B*, 64(3), p.035405.
 10. Bertoni, G., Calmels, L., Altibelli, A. and Serin, V., 2005. First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni (111) interface. *Physical Review B*, 71(7), p.075402.
 11. N'Diaye, A.T., Bleikamp, S., Feibelman, P.J. and Michely, T., 2006. Condensed Matter: Structure, etc.-Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moire on Ir (111). *Physical Review Letters*, 97(21), p.215501.
 12. Karpan, V.M., Giovannetti, G., Khomyakov, P.A., Talanana, M., Starikov, A.A., Zwierzycki, M., Van Den Brink, J., Brocks, G. and Kelly, P.J., 2007. Graphite and graphene as perfect spin filters. *Physical review letters*, 99(17), p.176602.
 13. Giovannetti, G., Khomyakov, P.A., Brocks, G., Kelly, P.J. and Van Den Brink, J., 2007. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*, 76(7), p.073103.
 14. Marchini, S., Günther, S. and Wintterlin, J., 2007. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru (0001). *Physical Review B*, 76(7), p.075429.
 15. Uchoa, B., Lin, C.Y. and Neto, A.C., 2008. Tailoring graphene with metals on top. *Physical Review B*, 77(3), p.035420.
 16. Nouchi, R. and Tanigaki, K., 2010. Charge-density depinning at metal contacts of graphene field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 96(25), p.253503.
 17. Craciun, M.F., Russo, S., Yamamoto, M. and Tarucha, S., 2011. Tuneable electronic properties in graphene. *Nano Today*, 6(1), pp.42-60. E
 18. Fan, X.F., Zheng, W.T., Chihai, V., Shen, Z.X. and Kuo, J.L., 2012. Interaction between graphene and the surface of SiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(30), p.305004.
 19. Kim, S., Jo, I., Dillen, D.C., Ferrer, D.A., Fallahazad, B., Yao, Z., Banerjee, S.K. and Tutuc, E., 2012. Direct measurement of the Fermi energy in graphene using a double-layer heterostructure. *Physical review letters*, 108(11), p.116404.
 20. Nakada, K. and Ishii, A., 2011. DFT calculation for adatom adsorption on graphene. didalam *Graphene Simulation*. InTech.
 21. Casolo, S., Løvvik, O.M., Martinazzo, R. and Tantardini, G.F., 2009. Understanding adsorption of hydrogen atoms on graphene. *The Journal of chemical physics*, 130(5), p.054704.

22. Wang, W.X., Wei, Y.W., Li, S.Y., Li, X., Wu, X., Feng, J. and He, L., 2018. Imaging the dynamics of an individual hydrogen atom intercalated between two graphene sheets. *Physical Review B*, 97(8), p.085407.
23. Ulman, K., Bhaumik, D., Wood, B.C. and Narasimhan, S., 2014. Physical origins of weak H₂ binding on carbon nanostructures: insight from ab initio studies of chemically functionalized graphene nanoribbons. *The Journal of chemical physics*, 140(17), p.174708.
24. Petrushenko, I.K., 2018. DFT Calculations of Hydrogen Adsorption inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018.
25. Meregalli, V. and Parrinello, M., 2001. Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon-based materials. *Applied Physics A*, 72(2), pp.143-146.
26. Tozzini, V. and Pellegrini, V., 2013. Prospects for hydrogen storage in graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(1), pp.80-89.
27. Mayer, M., Philipps, V., Wienhold, P., Esser, H.G., Von Seggern, J. and Rubel, M., 2001. Hydrogen inventories in nuclear fusion devices. *Journal of nuclear materials*, 290, pp.381-388.
28. Schlapbach, L. and Züttel, A., 2011. Hydrogen-storage materials for mobile applications. didalam *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group* (pp. 265-270).
29. Hartquist, T.W., Williams, D.A. and Williams, D.A., 1998. *The molecular astrophysics of stars and galaxies* (Vol. 4). Oxford University Press.
30. Dipojono, H.K., 2001. Simulasi Dinamika Molekul (Sebuah Pengantar). In *Prosiding Seminar Nasional Hamburan Neutron dan Sinar X ke 4* ISSN (pp. 1410-7686).
31. Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M.B., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M. and Colonna, N., 2017. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), p.465901.
32. Kokalj, A., 1999. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3-4), pp.176-179.
33. Momma, K. and Izumi, F., 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), pp.1272-1276.