



## جذب کربن مونواکسید بر روی نانو کلاستر خالص نقره با تقارن اکتاهدراال ناقص

مهسا خلیلی فرد<sup>۱</sup>، فرید طاهر خانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>. دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه (کارشناسی ارشد)

<sup>۲</sup>. دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه (استادیار)

### چکیده<sup>۲</sup>

در این تحقیق به بررسی و بهینه سازی شرایط برای شبیه سازی جذب کربن مونواکسید بر روی نانو کلاستر نقره با تقارن اوکتاهدراال ناقص<sup>۳</sup> با عدد اتمی ۳۸ بر اساس نظریه تابعی چگالی پرداخته شده است. انرژی جذب در حالت قبل و بعد از جذب در سایت های مختلف (۱۰۰)، (۱۱۱) و (مرکز<sup>۴</sup>) نانو کلاستر نقره در حالت خالص بررسی و محاسبه شد. همچنین تأثیر ساختار اتمی بر مراکز جذب بررسی شد. بر اساس نتایج بدست آمده کربن مونواکسید در همه جایگاه های کلاستر به طور یکسان جذب سطح کلاستر نمی شود بلکه بر حسب ساختار کلاستر کربن مونواکسید ترجیح می دهد در بعضی جایگاه ها بیشتر جذب شود. برای اطمینان از نتایج بدست آمده این داده های انرژی با انرژی های جذب در دیگر کلاسترهای نقره با عدد اتمی متفاوت و تقارن متفاوت بررسی شدند و نتایج به صورت جدول نشان داده شده اند. در این مقاله سعی بر این شده است که نتایج بدست آمده برای انرژی جذب را با مقادیر انرژی برای دیگر سیستم های نقره مقایسه شده است.

**واژه های کلیدی:** نظریه تابعی چگالی، نانو کلاستر فلزی، نقره، کربن مونواکسید، جذب گاز.

<sup>۱</sup>. Khalilimahsa<sup>۸۶</sup>@gmail.com

<sup>۲</sup>. Abstract

<sup>۳</sup>. Truncated octahedron (TO)

<sup>۴</sup>. core

## مقدمه

نانو کلاسترهای فلزی موضوع جالب و بحث برانگیزی برای کاربردهای بسیاری به حساب می آیند [۱]. در واقع نانو کلاسترها پلی بین حالت مولوکولی و حالت جامد مواد به شمار می آیند. خواص اتمی و الکترونی آنها بر حسب اندازه تغییر می کند. فلزات واسطه به خاطر خواص کاتالیستی منحصر به فردی که دارند شناخته شده اند. در این زمینه نانو کلاسترهای نقره به طور وسیعی به دلیل خواص اپتیک و فعالیت کاتالیستی که دارند بررسی شده اند [۲، ۳]. شبیه سازی های مولکولی برای تفسیر آزمایشات انجام شده و تشخیص ساختارهای بهینه شده ی نانو کلاسترهای تک فلزی و دوفلزی به کار می رود [۴]. از میان واکنش هایی که در همه حال انجام می شود اکسیداسیون کربن مونو اکسید توسط اتم های تک فلزی، نانو کلاسترهای فلزی کوچک و سطوح تک کریستالی تسریع شود [۵]. یک موضوع بسیار مهم در علم شبیه سازی، فهمیدن این نکته است که چگونه سطوح کریستالی برای ایجاد ساختارهای ایجاد می شوند [۶]. جذب مونو اکسید کربن بر روی سطوح فلزی از قبیل پلاتین، پالادیم، رودیم توجه بسیاری از محققین را در سال های اخیر به خود معطوف کرده است [۷، ۸]. واکنش کاتالیکی اکسیداسیون کربن مونو اکسید یک فرآیند بسیار مهم برای کنترل انتشار گاز سمی کربن مونو اکسید از وسایل نقلیه و یا حذف گاز مونو اکسید کربن از مواد وسلول های سوختی است. در نتیجه کاهش آلاینده ها از محیط زندگی همچنان به عنوان معضل به حساب می آید. در مطالعات قبل شنایندروهمکارانش<sup>۱</sup> به روش تئوری بر روی موضوع اکسیداسیون کربن مونو اکسید بر روی کلاسترهای کوچک تحقیق کردند [۹]. پس از آن ونگ<sup>۲</sup> و همکارانش بر روی برهمکنش اوربیتالی کربن مونو اکسید و سطح فلز پلاتین بر اساس نظریه گسترش یافته هوکل در حیطه پیوند محکم و سفت مطالعه کردند [۵]. در این مقاله ما نانو کلاستر نقره در تقارن اوکتاهدرال ناقص را مطالعه می کنیم و انرژی جذب کربن مونو اکسید بر روی نانو کلاستر نقره با تعداد اتم های ۳۸ را به صورت تئوری بررسی خواهیم کرد. تقارن اوکتاهدرال انتخاب شده این امکان را فراهم می کند که به دلیل تقارن بالای ساختار، بررسی و آنالیز داده های حاصل از مکانیزم انتشار، راحت تر صورت گیرد.

## مواد و روش تحقیق

در این مقاله اصول اولیه شبیه سازی برای نانو کلاستر خالص نقره با تقارن اوکتاهدرال ناقص بررسی شده است. محاسبات در چهارچوب تقریب گرادیان کلی<sup>۳</sup> بر اساس نظریه تابعی چگالی<sup>۴</sup> انجام شده است، بدین دلیل که این تقریب برای بدست آوردن موارد زیر به کار می رود:

(۱) محاسبه انرژی پیوند مولکول ها

(۲) شرح سطوح

<sup>۱</sup>.F. Schneider et al.

<sup>۲</sup>.Wong

<sup>۳</sup>.GGA

<sup>۴</sup>.DFT

همه نتایج بسیار دقیق حاصل از شبیه سازی با استفاده از کد PWscf در نرم افزار محاسباتی شیمی کوانتومی، کوانتوم اسپرسو<sup>۱</sup> بهینه سازی شده است [۱۱،۱۰]. محاسبات با استفاده از تابع همبستگی کد<sup>۲</sup> PBE انجام شده است. نظریه تابعی چگالی بر اساس معادلات کوهن شم بدست می آید که در آن چگالی را در حالت پایه در نظر می گیرند و در این نظریه چگالی فقط تابع مکان در بدهای مختلف است و تابع زمان نیست همچنین در این نظریه فقط الکترون های لایه ظرفیت در پیوندهای شیمیایی دخالت دارند و الکترون های هسته تقریباً بی اثر اند [۱۳،۱۲]. انرژی بدست آمده را نیز در حالت پایه در نظر می گیرند. یکی از روش های بسط تابع موج ها در معادلات کوهن شم استفاده از امواج تخت است ولی عیب بزرگ امواج تخت افزایش حجم محاسبات است که این عیب در مناطقی که تابع موج تغییرات بیشتری دارد، چشمگیر تر است [۱۴]. زیرا هر چه تابع موج افت و خیز بیشتری داشته باشد توابع پایه بیشتری لازم است تا با هم ترکیب شوند و تابع موج مربوطه ساخته شود ولی استفاده از شبه پتانسیل، بدون تغییر در فیزیک مسئله، با استفاده از الکترون های لایه ظرفیت، می تواند حجم محاسبات را بسیار کاهش دهد. شبه پتانسیلی که اینجا استفاده می شود شبه پتانسیل تقویت موج است<sup>۳</sup> [۱۶،۱۵]. نوع تابع پهن شدگی تابع گوسی معمولی با پهن شدگی ۰.۱eV است. همچنین انرژی جدایی ۲۰۸ Ry در نظر گرفته شده است [۱۷]. انرژیهای جذب بر اساس معادله زیر بدست می آید:

$$E_{ads} = E_{tot} - (E_{sub} - E_X) \quad (1)$$

که در این معادله  $E_{ads}$  انرژی جذب کربن مونواکسید بر روی نانو کلاستر نقره است،  $E_{tot}$  انرژی کل سیستم واکنش داده است یعنی انرژی حاصل از پیوند سوبسترا و واکنش دهنده،  $E_{sub}$  انرژی سوبسترا در قبل از جذب،  $E_X$  انرژی کل جاذب در فاز گازی است. در این مقاله انرژی جذب قبل و بعد از واکنش و همچنین حالت های الکترونی بررسی می شود.

## نتایج و بحث

در این تحقیق انرژی های جذب در حین واکنش گزارش شده اند. نظریه تابعی چگالی برای این نانو کلاستر نقره با تعداد اتم های ۳۸ اثبات می کند که برای جذب کربن مونواکسید بر روی نانو کلاستر نقره چهار حالت برای قرار گیری کربن مونواکسید بر روی سطح نانو کلاستر نقره وجود دارد. کربن مونواکسید می تواند بر روی سطوح -۱۰۰، a، b، ۱۱۰، ۱۱۱ و مرکز، روی اتم های نقره جذب شود که در شکل ۱ به ترتیب با حروف a، b، c و d نشان داده شده است. شکل ۱ جذب کربن مونواکسید بر روی جایگاه های مختلف نانو کلاستر نقره را نشان می دهد. اتم های خاکستری، مشکی، خاکستری تیره، اتم های نقره، اکسیژن و کربن در نانو کلاستر نقره با تقارن او کتا هدرال ناقص است. عدد کتوردیناسیون برای سطوح مرکز، ۱۱۱، ۱۱۰، در تقارن او کتا هدرال ناقص به ترتیب ۱۲، ۸، ۶

<sup>۱</sup>. Quantum-Espresso

<sup>۲</sup>. Perdew-Burke-Ernserhof

<sup>۳</sup>. PAW

است. بر اساس انتقالات الکترونی و محاسبات حاصل از نظریه تابعی چگالی میتوان گفت کربن مونو اکسید به صورت خطی<sup>۱</sup> و از طرف کربن به اتم نقره متصل می شود. بر طبق نتایجی که از انرژی جذب به دست آوردیم می توان گفت انرژی جذب در سطح b-100 حداقل است و در نتیجه پایداری انرژی جذب کربن مونو اکسید در سطح b-100 از بقیه وضعیت های دیگر سطح در نانو کلاستر نقره با تقارن او کتاهدرال ناقص بیشتر است که شکل ۲ بیانگر این حقیقت است. شکل ۲ اولویت کربن مونو اکسید را برای جذب روی سطح b-100 نشان می دهد که این حالت پایدارترین ساختار با حداقل انرژی جذب را در واکنش با نانو کلاستر نقره ایجاد می کند. همانطور که در شکل ۲ می بینیم کربن مونو اکسید ترجیح می دهد بر روی سطحی با عدد کئوردیناسون کمتر جذب شود که این نتیجه به دلیل فشار پیوند شیمیایی کمتر در واکنش با نانو کلاستر نقره با تقارن او کتاهدرال ناقص است. نتایج حاصل برای انرژی های جذب کربن مونو اکسید در سطوح مختلف نانو کلاستر نقره بر حسب ریدبرگ<sup>۲</sup> در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که در جدول ۱ دیده می شود در حالت b-100 انرژی جذب حداقل است که پایدارترین ساختار را نتیجه می دهد. همچنین برای مقایسه انرژی جذب برای جذب کربن مونو اکسید بر روی نانو کلاسترهای نقره با تقارن های مختلف در جدول ۲ آورده شده است.

### نتیجه گیری

مادر این مقاله جذب کربن مونو اکسید را بر روی نانو کلاستر نقره به منظور تلاش برای حذف این گاز سمی که سوختن سوخت های فسیلی (نفت و گازو بنزین)، بررسی کردیم و نتایج زیر از محاسبات حاصل از شبیه سازی بدست آمد:

- ۱) پایداری انرژی جذب در سطح b-100 در نانو کلاستر نقره بیشتر از سایر جایگاه های جذب دیگر است.
- ۲) کربن مونو اکسید ترجیح می دهد در جایگاهی با عدد کئوردیناسیون کمتر که فشار پیوند و ازدحام فضایی حداقل است در نانو کلاستر نقره جذب شود.

### تشکر و قدردانی

پس از سپاس خداوندو بعد از مدتها، پس از پیمودن راههای فراوان که با حضور شیرین استاد عزیزم، با راهنماییها و دغدهای فراوانشان و شیطنتهای زیبای آن دوران، نگاههای پدر مادرم، با چشمهای پر از برق شوق و زیبایی حضور دوستانم در کنارم، که خستگیهای این راه را به امید و روشنی راه تبدیل کرده و امیدوارم بتوانم در آینده ای نزدیک جوابگوی این همه محبت آنها باشم... اکنون، با احترام فراوان برای این همه تلاش این عزیزان برای موفقیت من، این مقاله را به پدر و مادرم، استاد عزیز و دوستان خوب و مهربانم تقدیم میکنم امیدوارم قادر به درک زیباییهای وجودشان باشم.

<sup>۱</sup>. on Top

<sup>۲</sup>. Ry

## مراجع

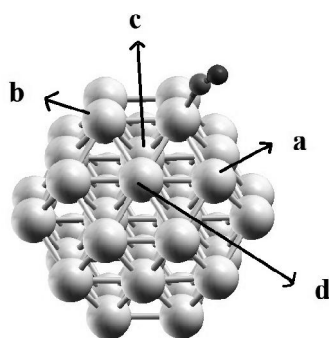
۱. HJ. Freund, "Clusters and islands on oxides", *Surf. Sci*, ۵۰۰, ۲۰۰۲, ۲۷۱-۲۹۹.
۲. L. Vattuone, L. Savio and M. Rocca, "Bridging the structure gap: Chemistry of nanostructured surfaces at well-defined defects", *Surf. Sci. Rep*, ۶۳, ۲۰۰۸, ۱۰۱.
۳. H.-J. Freund, "Model Studies in Heterogeneous Catalysis", *Chem. Eur. J*, ۱۶, ۲۰۱۰, ۹۳۸۴.
۴. S.P. Huang, D.S. Mainardi, P. B. Balbuena, "Structure and dynamics of graphite-supported bimetallic nanoclusters", *Surf. Sci*, ۵۴۵, ۲۰۰۳, ۱۶۳-۱۷۹.
۵. M. S. Chen, Y. Cai, Z. Yan, K. K. Gath, S. Axnanda and D. W. Goodman, "Highly active surfaces for CO oxidation on Rh, Pd, and Pt", *Surf. Sci*, ۶۰۱, ۲۰۰۷, ۵۳۲۶.
۶. F. Taherkhani, H. Rezaia, "Temperature and size dependency of thermal conductivity of aluminum nanocluster", *J Nanopart Res*, ۱۴, ۲۰۱۲, ۱۲۲۲.
۷. M. E. Dry, J. R. Anderson, M. Boudart, *Catalysis Science and Technology*, Eds. Springer-Verlag, New York, Vol. ۱, ۱۹۸۱.
۸. L. Guzzi, "New trends in CO activation", *Stud. Surf. Sci Catal*, ۶۴, ۱۹۹۱, ۱۱۸-۲۱۰.
۹. Y. Xu, R. B. Getman, W. A. Shelton, F. Schneider, "A first-principles investigation of the effect of Pt cluster size on CO and NO oxidation intermediates and energetics", *Phys. Chem. Chem. Phys*, ۱۰, ۲۰۰۸, ۶۰۰۹-۶۰۱۸.
۱۰. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", *J Phys: Condens Matter*, ۲۱, ۲۰۰۹, ۳۹۵۵-۲۳۹۵۵۲۱.
۱۱. F. Taherkhani, F. R. Negreiros, G. Parsafar, A. Fortunelli, "Simulation of vacancy diffusion in a silver nanocluster", *Chemical Physics Letters*, ۴۹۸, ۲۰۱۰, ۳۱۲-۳۱۶.
۱۲. A. Görling and Mel Levy, "Exact Kohn-Sham scheme based on perturbation theory", *Phys. Rev. A*, ۵۰, ۱۹۹۴, ۱۹۶.
۱۳. A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, and M. Levy, "Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem", *Phys. Rev. B*, ۵۳, ۱۹۹۶, ۳۷۶۴.
۱۴. C. Scheiner, J. Baker and Jan W. Andzelm, "Molecular energies and properties from density functional theory: Exploring basis set dependence of Kohn—Sham equation using several density functional", *J. Com. Chem*, ۱۸, ۱۹۹۷, ۷۷۵-۷۹۵.
۱۵. P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method", *Phys Rev B*, ۵۰, ۱۹۹۴, ۱۷۹۵۳.
۱۶. G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Phys Rev B*, ۵۹, ۱۹۹۹, ۱۷۵۸.
۱۷. N. Marzari, "ab-initio Molecular Dynamics for Metallic Systems", Ph. D. Dissertation, University of Cambridge ۱۹۹۶.

جدول ۱: انرژی جذب برای جذب کربن مونو اکسید بر روی جایگاه های مختلف نانو کلاستر نقره بر حسب ریدبرگ.

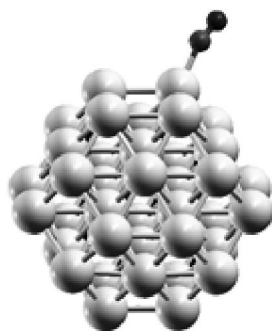
	$E_{ads}(RY)$
surface ۱۱۱	-۰.۶۹۶۸۰۱۰۲
AgTO-COcore	-۰.۶۹۸۸۲۰۱۴
AgTO-CO ۱۰۰b	-۰.۹۴۶۱۷۶۰۵
AgTO-CO ۱۰۰a	-۰.۹۳۱۷۷۸۹۲

جدول ۲: مقایسه انرژی های جذب برای جذب کربن مونو اکسید بر روی نانو کلاسترهای نقره

particle	symmetry	Adsorption energy(ev)
Ag <sub>55</sub>	Icosahedral	-۰.۵۱
Ag <sub>۱۳</sub>	octahedral	-۰.۳۳
Ag <sub>۱۳</sub>	Icosahedral	Structural change to amorphous.
Ag <sub>۱۰</sub>	-----	-۰.۴۲
Ag <sub>۳۸</sub> (۱۰۰-b)	Truncated octahedral	-۱.۲۸



شکل ۱: جایگاه هایی که کربن مونو اکسید می تواند جذب شود.



شکل ۲: ساختار جذب کربن مونو اکسید بر روی جایگاه ۱۰۰-b نانو کلاستر نقره