

مطالعه خواص ساختاری و الکترونی نانو کلاسترهای نقره (Ag_2-Ag_{10}) و بررسی بر هم کنش آن ها با کربن مونو اکسید به روش نظریه تابعی دانسیته

داریوش شرفی، علی عرب*، مصطفی فضلی

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۷/۰۹ تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۰۵

چکیده

خواص ساختاری و الکترونی کلاسترهای نقره از ۲ تا ۱۰ اتم و برهمکنش آنها با کربن مونو اکسید با استفاده از نظریه تابعی دانسیته بررسی شده است. فاصله تعادلی متوسط Ag-Ag و انرژی اتصال بر اتم، با بزرگتر شدن کلاستر افزایش می یابند و نهایتاً به مقادیر تجربی آنها برای توده نزدیک می شوند. کلاستر Ag_3 دارای کمترین اختلاف انرژی مربوط به اوربیتالهای هومو و لومو (ΔE_{H-L}) است که نشان دهنده واکنش پذیری بیشتر این کلاستر نسبت به سایر کلاسترها می باشد. جذب از سمت اتم کربن روی یک اتم نقره از کلاستر پایدارترین حالتها را جذب کربن مونو اکسید روی کلاسترها را ایجاد می کند. بیشترین انرژی جذب کربن مونو اکسید، مربوط به Ag_3 می باشد که به دلیل واکنش پذیری زیاد این کلاستر است. محاسبات NBO نشان داد که هنگام جذب کربن مونو اکسید روی کلاسترها، دانسیته بار از اوربیتالهای s و p اکسیژن به اوربیتال p نقره منتقل می شود. همچنین مرتبه های پیوند وایبرگ با استفاده از محاسبات NBO محاسبه گردید.

کلمات کلیدی: نانو کلاستر نقره، نظریه تابعی دانسیته، کربن مونو اکسید، جذب سطحی، خواص الکترونی.

۱- مقدمه

منشاء پیدایش فیزیک کلاسترها را می توان به سال ۱۸۵۷ در سخنرانی فارادی^۲ جستجو کرد که در آن سخنرانی از بر هم کنش بین فوتون ها با کلاسترها خبر داد و عنوان کرد که می توان با آن کارهای مدرن انجام داد [۱]. علم کلاسترها نشان می دهد که خواص مشاهده شده در ماده با تکه های کوچکی از آن تفاوت اساسی دارد [۲].

a.arab@semnan.ac.ir

* نویسنده مسئول: استادیار شیمی فیزیک دانشگاه سمنان

^۱ Cluster

^۲ Michael Faraday

این دسته از مواد، به خاطر دارا بودن تعداد اتم های محدود در ساختار خود، خواص کاملاً متفاوتی با نمونه توده^۱ نشان می دهند. برای کلاسترها، عباراتی شبیه سوپر اتم ها و اعداد جادویی به کار می رود [۳،۴] فهم ساختار و خواص الکترونی کلاسترهای نقره موضوع مورد علاقه شیمی دانان برای مطالعه بر مبنای مباحث نظری و شیمی محاسباتی است. نقره دارای ساختار مکعبی با وجوه مرکز پر^۲ (FCC) است و در مقابل اکسیداسیون و خوردگی، مقاوم است لذا از آن به عنوان فلزی نادر (بی اثر) یاد می شود. نانو کلاسترهای نقره به خاطر کاربردهای فراوان برای مطالعه جذاب هستند. از کاربردی های نانو کلاسترهای نقره می توان به سلول های فتوولتائیک^۳ برای تولید انرژی خورشیدی، لایه های بازتابش کننده نوری، کاربردی های بیولوژیکی و پزشکی، تراشه ها و حسگرهای زیستی، در عکاسی، به عنوان کاتالیزور، و مواد الکترونیک جدید اشاره کرد [۵-۱۰] خواص کلاسترها به ویژه به ساختار آن ها وابسته است [۱۱،۱۲].

بررسی خواص بنیادی کلاسترها و اطلاعات به دست آمده از آن، می تواند درک مکانیسم واکنش هایی که در آن ها نانوذرات نقش کاتالیزور دارند را بهبود بخشد [۱۳-۱۶] نسبت بالای سطح به حجم در کلاسترها، باعث می شود که ذرات کلاستری برای کاربردهای کاتالیزوری مناسب باشند [۱۷] در طی فرایند فیشر تروپش^۴ مخلوط CO و H₂ حاصل از گاز طبیعی، زغال سنگ و زیست توده^۵ به هیدروکربن های خطی و محصولات اکسیژن دار تبدیل می شود [۱۸] کربن مونواکسید گازی بی رنگ، بی بو و یکی از آلاینده های هواست. این گاز از سوختن ناقص مواد، گازهای طبیعی، فرایند های صنعتی، نشت فاضلاب و پوسیدگی های بیولوژیکی به دست می آید [۱۹] مولکول CO هم به عنوان لیگاند در کمپلکس های فلزهای واسطه و هم در فرایند های جذب شیمیایی و کاتالیزوری نقش پررنگی دارد [۲۰] جذب شیمیایی CO بر روی سطوح فلزی، و بر همکنش بین آن دو که نقش اساسی در مراحل اولیه فرایندهای کاتالیزوری دارد، موضوع بسیار جالبی است که به دلیل اهمیت و تاثیر مستقیم آن بر روی محیط زیست به آن پرداخته شده است. برهمکنش بین CO و اتم های فلزی اولین بار به وسیله بلای هولدر^۶ بر پایه مدل اوربیتال مولکولی هوکل توصیف شد. در سال ۲۰۰۲ میلادی وو^۷ و همکارانش و همچنین کالیتا^۸ و دکا^۹ در سال ۲۰۰۹ به ترتیب جذب کربن مونوکسید بر روی کلاسترهای طلا و پالادیم را مورد بررسی قرار دادند [۲۰، ۱۷، ۴]. یکی از راه های از بین بردن گاز

^۱ Bulk

^۲ Face Centered Cubic

^۳ Photovoltaic Cells

^۴ Fischer-Tropsch

^۵ Biomass

^۶ Blyholder

^۷ Wu

^۸ Kalita

^۹ Deka

سمی کربن مونو اکسید استفاده از واکنش گاز -آب^۱ است که طی این فرایند گاز غیر سمی کربن دی اکسید به دست می آید. ضمن آن که با تولید هیدروژن و انرژی های تجدید پذیر ناشی از آن می تواند یک جایگزین مناسب برای سوخت های فسیلی باشد [۲۲].

در این مطالعه، ابتدا خواص ساختاری و الکترونی کلاسترهای نقره از ۲ تا ۱۰ اتم بررسی و سپس جذب کربن مونو اکسید روی پایدارترین کلاسترها انجام شده است. بدین منظور خواصی مانند انرژی اتصال بر اتم، فواصل تعادلی اتمها، شکاف انرژی اوربیتال های HOMO^۲-LUMO^۳، بارهای اتمی، و مرتبه های پیوند قبل و بعد از جذب کربن مونو اکسید تجزیه و تحلیل شده اند. همچنین بعضی از خواص توده از برون یابی خواص نانوکلاسترها محاسبه و با مقادیر تجربی موجود مقایسه شده اند.

۲- روش محاسباتی

برای انجام محاسبات، روش هیبریدی B3PW91 که ترکیبی از تابعی تبدالی [۲۳] B3 و تابعی همبستگی PW91 [۲۴] می باشد، انتخاب شده است. از مجموعه پایه LANL2DZ با در نظر گرفتن ECP^۴ برای اتم های نقره و مجموعه پایه 6-31+ G* برای اتم های کربن و اکسیژن استفاده شده است [۲۶،۲۵] بعد از بهینه کردن ساختارهای مختلف، محاسبه فرکانس برای تایید ساختارهای پایدار بکار گرفته شده است. همچنین محاسبات اوربیتالهای پیوندی طبیعی^۵ (NBO) در سطح محاسباتی مشابه روی ساختارهای بهینه شده انجام شده است. همه ی محاسبات در این پژوهش، با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 انجام گرفته است [۲۷].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار و خواص کلاسترهای نقره

ساختارهای متفاوتی برای کلاسترهای نقره از ۲ تا ۱۰ اتم در چندگانگی^۶ های اسپین (m) متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. ساختارهای بهینه شده با چندگانگی های مختلف، در شکل ۱ نشان داده شده است. پایدارترین ساختار در بین همه ساختارهای بهینه شده برای یک کلاستر با علامت * در جلوی اسم کلاستر مشخص شده است. براساس نتایج حاصل از محاسبات برای تمامی کلاسترها، چندگانگی حالت پایه پایدارتر از سایر حالتها بود. برای به دست آوردن انرژی اتصال بر اتم از رابطه (۱) استفاده شده است.

^۱ Water Gas Shift Reaction

^۲ Highest Occupied Molecular Orbital

^۳ lowest Unoccupied Molecular Orbital

^۴ Effective Core Potential

^۵ Natural Bond Orbital

^۶ Multiplicity

$$E_b = \frac{nE(Ag) - E(Ag_n)}{n} \quad (1)$$

در این معادله $E(Ag_n)$ انرژی پایدارترین کلاستر با تعداد اتم Ag مشخص (n اتم) و $E(Ag)$ انرژی اتم نقره در پایدارترین حالت می‌باشد.

کلاستر Ag_2 مورد مطالعه وسیعی قرار گرفته است. در مطالعه این کلاستر به وسیله سرینواس [۲۸^۱] مقادیر $2/58 \text{ \AA}$ برای فاصله تعادلی $Ag-Ag$ و $0/80 \text{ eV}$ برای انرژی اتصال بر اتم، همچنین در مطالعه دیگری که توسط سیمارد^۲ و همکارانش انجام گرفته است فاصله تعادلی $2/53 \text{ \AA}$ گزارش شده است [۲۹]. مطالعات تجربی مقادیر $2/55$ ، $2/53$ ، $2/48$ ، $2/47 \text{ \AA}$ برای فاصله تعادلی و $0/81-0/84 \text{ eV}$ برای انرژی اتصال بر اتم را نشان می‌دهد [۳۰-۳۳]. در این مطالعه فاصله تعادلی $2/59 \text{ \AA}$ به دست آمده است. برای Ag_3 ساختار مثلثی نسبت به ساختار خطی به مقدار $0/02 \text{ eV}$ پایدار تر بوده و فاصله تعادلی متوسط $Ag-Ag$ برابر با $2/66 \text{ \AA}$ می‌باشد. هیلپرت^۳ این کلاستر را یک کلاستر واپیچیده یان تله^۴ معرفی می‌کند که یک مثلث متساوی الساقین بوده و طول ساق های آن $2/63 \text{ \AA}$ و زاویه راس $70/60$ درجه و انرژی اتصال بر اتم $2/33 \text{ eV}$ گزارش گردیده است [۳۴]. بر اساس مطالعه دیگر، مقدار انرژی اتصال بر اتم برای این کلاستر سه اتمی $2/60 \text{ eV}$ گزارش شده است [۲۸]. برای کلاستر Ag_4 ، سه ساختار خطی، مربعی و مثلثی با یک اتم در راس در چندگانگی های ۱ و ۳ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به انرژی های بدست آمده مشخص گردید که ساختار مربعی با چندگانگی پایه پایدارترین ساختار می‌باشد. مقدار انرژی اتصال بر اتم $0/96 \text{ eV}$ بدست آمد که در توافق خوبی با سایر مراجع می‌باشد [۳۵]. در بررسی انجام گرفته توسط سرینواس و همکاران [۲۸] به ترتیب مقادیر $2/75 \text{ \AA}$ و $1/04 \text{ eV}$ و $2/62 \text{ \AA}$ برای فاصله تعادلی متوسط $Ag-Ag$ ، انرژی اتصال بر اتم و قطر کوچک گزارش گردیده است. پایدارترین ساختار در این کلاستر چهار اتمی که شکل لوزی دارد، و اندازه قطر کوچک آن $2/64 \text{ \AA}$ می‌باشد، دارای گروه تقارنی D_{2h} می‌باشد [۳۶-۴۰]. پایدارترین ساختار به دست آمده برای کلاستر Ag_5 ساختاری W - شکل (ذوزنقه مسطح) است که در توافق با نتایج قبل می‌باشد [۴۱]. همچنین تفاوت کوچکی بین فواصل تعادلی $Ag-Ag$ وجود دارد و این با یافته های پیشین در انطباق است [۳۹]. برای این کلاستر انرژی اتصال بر اتم $1/06 \text{ eV}$ بدست آمد که در توافق خوبی با یافته های گذشته می‌باشد [۴۳، ۴۲، ۱۱]. پایدارترین ساختار برای کلاستر Ag_6 ساختار مسطح است که در توافق با یافته های پیشین است [۴۳] و انرژی اتصال بر اتم این ساختار $1/21 \text{ eV}$ می‌باشد. هم چنین ساختار مسطح نسبت به ساختار هرم با قاعده پنج

^۱ S. Srinivas

^۲ B. Simard

^۳ K. Hilpert

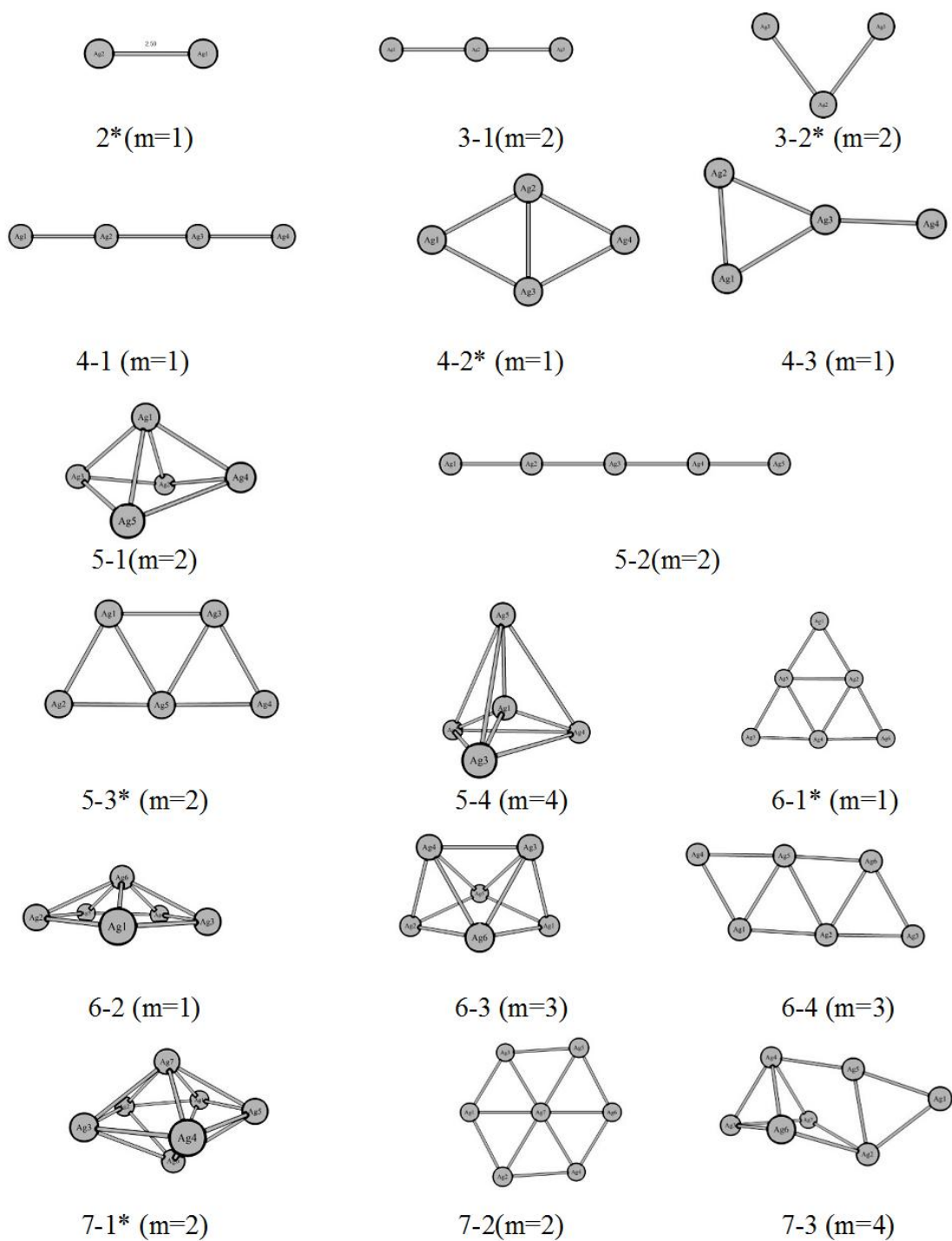
^۴ Jahn teller

ضلعی به مقدار 0.25 eV پایدارتر است. ساختار پایدار به دست آمده برای کلاستر Ag_7 دوهرمی پنج ضلعی است که با سایر کارهای نظری انجام گرفته بر روی این کلاستر در توافق است [۴۴،۴۳] انرژی اتصال بر اتم این کلاستر 1.22 eV است. این ساختار پایدار حداقل به اندازه 0.43 eV از سایر ساختارهای بهینه شده پایدارتر است. برای کلاستر Ag_8 پایدارترین ساختار یک مکعب واپیچیده^۱ (ساختار ۱-۸) است که به اندازه 0.10 eV نسبت به ساختار (۲-۸) پایدارتر بوده و انرژی اتصال بر اتم آن 1.31 eV است. سرینواس [۲۸] ژائو^۲ [۴۴] و فورنیر^۳ [۱۱] ساختار مشابهی را به عنوان ساختار پایدار گزارش کرده اند. پایدارترین ساختار کلاستر Ag_9 یک مکعب واپیچیده با انرژی اتصال بر اتم 1.28 eV است. فورنیر، نیز شکل مشابه این ساختار را گزارش کرده است [۱۱]. این ساختار حداقل به اندازه 0.15 eV از ساختار (۳-۹) پایدارتر است. ساختار مسطح به دست آمده برای کلاستر Ag_{10} از سایر ساختارها پایدارتر و دارای انرژی اتصال بر اتم 1.32 eV است.

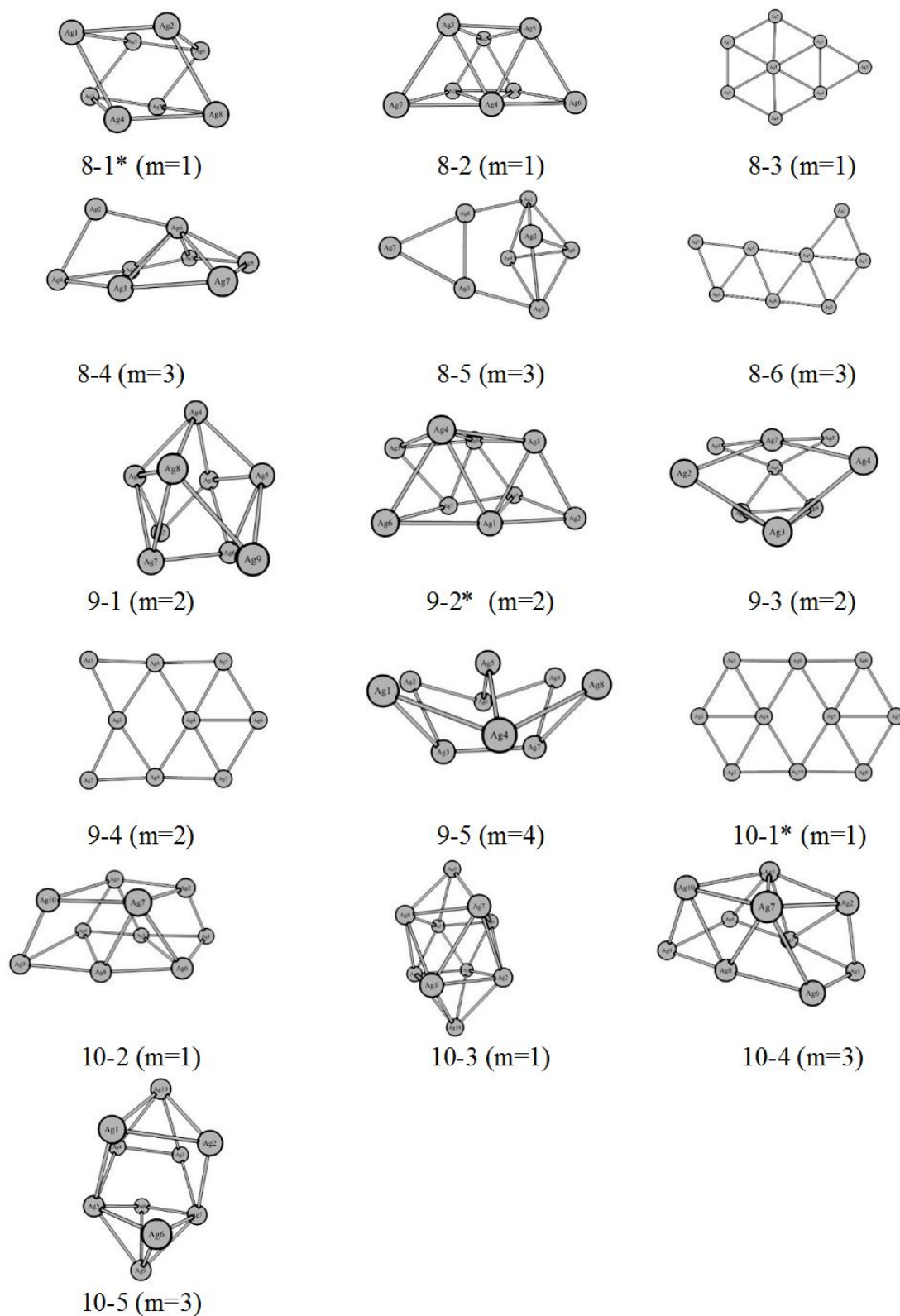
^۱ Distorted Cubic

^۲ J. Zhao

^۳ Fournier



شکل ۱. ساختارهای پایدار بهینه شده نانو کلاسترهای نقره با ۲ تا ۱۰ اتم.

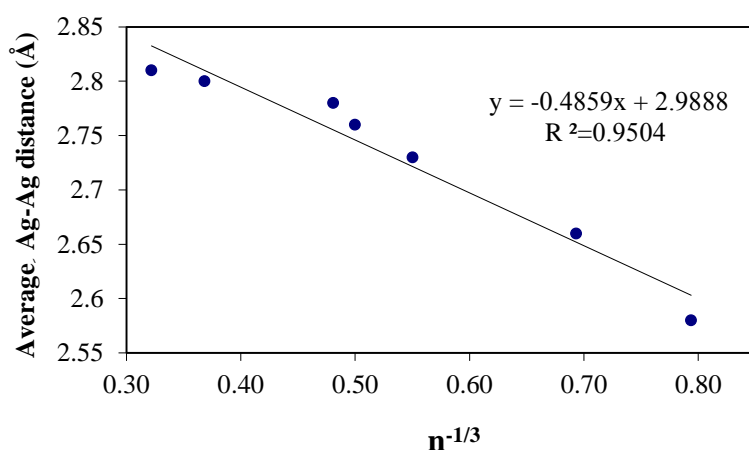


شکل ۱. (ادامه) ساختارهای پایدار بهینه شده نانو کلاسترهای نقره با ۲ تا ۱۰ اتم.

روند تغییرات فاصله تعادلی متوسط Ag - Ag بر اساس اندازه کلاسترها بررسی گردید. به طور کلی می توان گفت ، هرچه تعداد اتمها کمتر باشد، فاصله تعادلی متوسط Ag - Ag نیز کمتر خواهد بود و با بزرگتر شدن اندازه کلاستر و در واقع با افزایش تعداد اتمهای Ag در کلاستر، فاصله تعادلی متوسط Ag - Ag افزایش پیدا می کند. با توجه به اینکه بین بعضی از خواص کلاسترها با اندازه کلاستر ($n^{-1/3}$) رابطه خطی وجود دارد. با برونی یابی این خواص تا حد توده‌ی ماده، بر اساس رابطه (۲)، می توان بسیاری از این خواص (X_{∞}) را برای ماده مورد نظر به دست آورد [۴۵-۴۸].

$$X_n = k_x n^{-1/3} + X_{\infty} \quad (2)$$

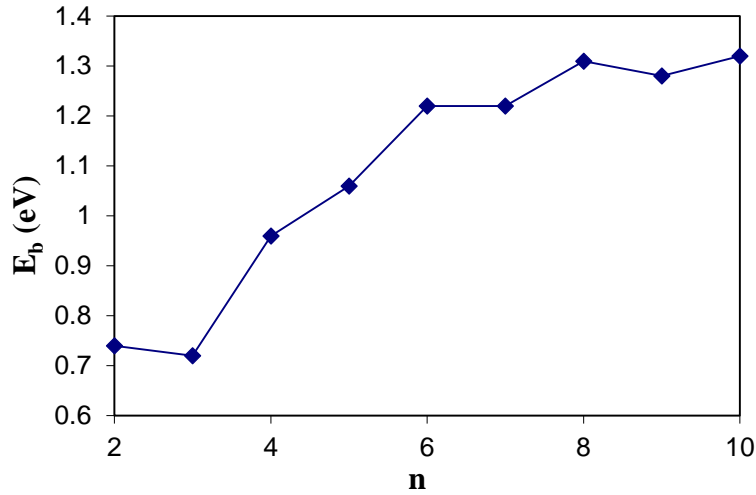
که در آن k_x شیب نمودار خاصیتی از کلاستر (X_n) است که، بر حسب $n^{-1/3}$ رسم شده است و در حد بی نهایت به سمت خاصیت توده‌ی ماده میل می کند. شکل ۲ نمودار تغییرات فاصله تعادلی متوسط Ag - Ag بر حسب $n^{-1/3}$ در این کلاسترها را نشان می دهد که به خوبی رفتار خطی مشاهده می شود. با برونی یابی این نمودار به سمت توده ($n \rightarrow \infty$) فاصله تعادلی متوسط Ag - Ag ، 2.99 \AA بدست می آید که به فاصله بین اتم های نقره در توده، 2.98 \AA ، خیلی نزدیک می باشد [۴۹].



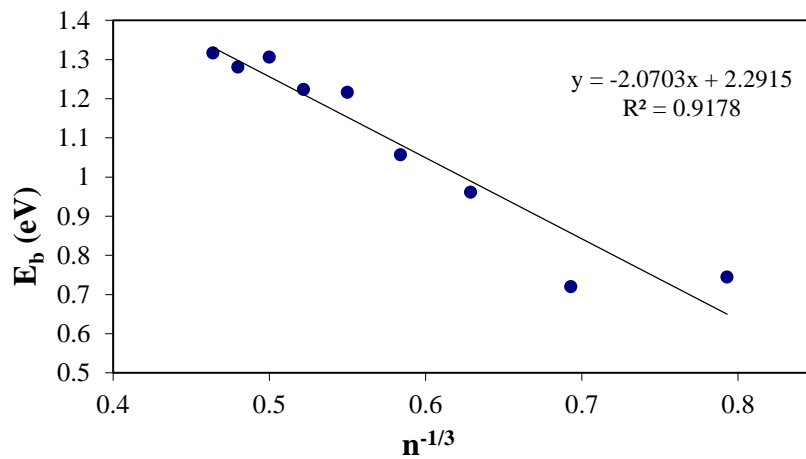
شکل ۲. تغییرات فاصله تعادلی متوسط Ag - Ag بر حسب $n^{-1/3}$.

روند تغییرات انرژی اتصال بر اتم بر حسب n و $n^{-1/3}$ به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳ مشخص است که با بزرگتر شدن کلاستر مقدار انرژی اتصال بر اتم افزایش می یابد که این تغییرات برای کلاسترهای کوچکتر شدیدتر است و سپس این روند با بزرگتر شدن کلاستر کندتر می شود. کلاسترهای با انرژی اتصال بر اتم بزرگتر، پایدارتر هستند. با برونی یابی نمودار شکل ۴ به سمت توده ($n \rightarrow \infty$) مقدار 2.29 eV برای انرژی اتصال بر اتم به دست می آید، که با مقدار

انرژی چسبندگی گزارش شده (۲/۹۹ eV) توسط وانگ^۱ [۵۰] و مقدار تجربی اندازه گیری شده (۲/۹۴ eV) توسط کیتل^۲ قابل مقایسه است [۵۱].



شکل ۳. تغییرات انرژی اتصال بر اتم بر حسب اندازه کلاستر.



شکل ۴. تغییرات انرژی اتصال بر اتم بر حسب $n^{-1/3}$

مقادیر ممان دوقطبی مربوط به کلاسترهای مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است. مقدار ممان دوقطبی به ساختار الکترونی و هندسی مربوط است به طوری که تقارن بالا، دوقطبی کم را ترجیح می دهد، در حالیکه کلاستر با تقارن کمتر دو قطبی لحظه‌ای بزرگ‌تری دارد. کلاسترهای Ag₃ و Ag₉ دارای بزرگترین مقادیر ممان دوقطبی هستند. بقیه کلاسترها به خاطر داشتن تقارن بالا و ترجیح ساختار مسطح بر سایر ساختارها، دارای ممان دوقطبی نزدیک به صفر هستند که در توافق خوبی با بررسی های قبلی است [۳] همچنین در جدول ۱ اختلاف انرژی مربوط به اوربیتالهای هومو و لومو (ΔE_{H-L}) گزارش شده است. بر این

^۱ M. P. Wang

^۲ C. Kittle

اساس کلاستر Ag_3 دارای کمترین مقدار ΔE_{H-L} می باشد که نشان دهنده پایداری سینتیکی کمتر (واکنش پذیری بیشتر) این کلاستر نسبت به سایر کلاسترها می باشد.

جدول ۱: مقادیر ممان دوقطبی (μ) و اختلاف انرژی اوربیتالهای هومو و لومو (ΔE_{H-L}).

cluster	μ /Debye	$\Delta E_{H-L}/eV$
Ag_2	0.00	3.05
Ag_3	0.64	1.36
Ag_4	0.01	1.76
Ag_5	0.01	2.28
Ag_6	0.02	3.12
Ag_7	0.00	2.10
Ag_8	0.01	2.60
Ag_9	0.35	1.89
Ag_{10}	0.00	2.14

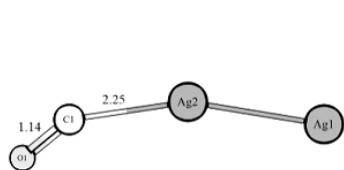
۳-۲- جذب کربن مونواکسید روی کلاسترهای نقره

برهمکنش بین پایدارترین ساختار هر کلاستر با کربن مونو اکسید از طرف کربن و اکسیژن به صورت مجزا مورد مطالعه قرار گرفت. پایدارترین حالت جذب CO بر روی کلاسترهای نقره در شکل ۵ نشان داده شده است. در این بررسی ها مشخص گردید که مولکول CO از سر کربن به اتم های کلاستر نزدیک می شود و عمدتاً جذب از نواحی بین اتمی صورت نمی گیرد بلکه بر روی یک اتم کلاستر جذب می شود. طول پیوند CO در حالت جذب شده بر روی کلاسترهای مختلف $1/14 \text{ \AA}$ است که با مقدار آن قبل از جذب ($1/14 \text{ \AA}$) تفاوتی ندارد. برای مولکول CO در حالت آزاد فرکانس ارتعاشی C-O برابر با $2214/46 \text{ cm}^{-1}$ است، در حالیکه بعد از جذب روی کلاستر، مقدار این فرکانس ارتعاشی کاهش یافته و کمترین مقادیر مربوط به کلاسترهای با تعداد اتم های ۳ و ۹ می باشد (شکل ۵).

انرژی جذب کربن مونواکسید بر روی کلاسترهای نقره با استفاده از رابطه (۳) محاسبه شده است.

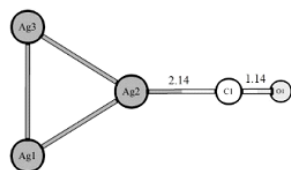
$$E_{ads} = E_{cluster-CO} - E_{cluster} - E_{CO} \quad (3)$$

که در آن $E_{cluster-CO}$ ، $E_{cluster}$ و E_{CO} به ترتیب انرژی ساختار بهینه شده کلاستر- مونواکسید کربن، انرژی کلاستر به تنهایی و انرژی کربن مونو اکسید هستند. روند تغییرات انرژی جذب بر حسب اندازه کلاستر در شکل 6 نشان شده است. مقایسه انرژی های جذب مولکول CO روی کلاسترهای نقره نشان می دهد که بیشترین مقدار انرژی جذب مربوط به Ag_3 است در حالی که کمترین مقدار مربوط به Ag_4 می باشد. این نتیجه به خوبی با نتیجه قسمت قبل مبنی بر اینکه کلاستر Ag_3 دارای بیشترین واکنش پذیری است در توافق می باشد.



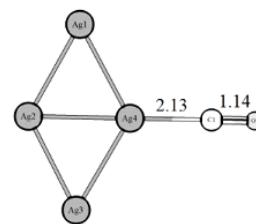
Ag₂-CO

$\nu_{CO}=2183.44 \text{ cm}^{-1}$



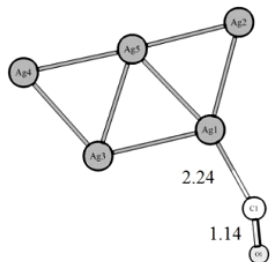
Ag₃-CO

$\nu_{CO}=2119.41 \text{ cm}^{-1}$



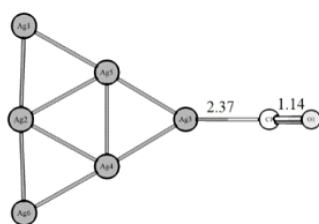
Ag₄-CO

$\nu_{CO}=2167.94 \text{ cm}^{-1}$



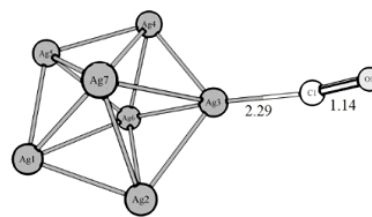
Ag₅-CO

$\nu_{CO}=2123.67 \text{ cm}^{-1}$



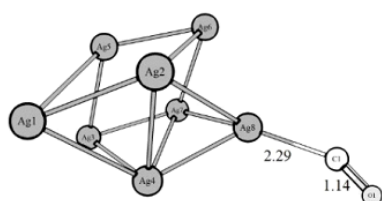
Ag₆-CO

$\nu_{CO}=2177.22 \text{ cm}^{-1}$



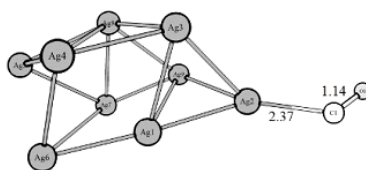
Ag₇-CO

$\nu_{CO}=2167.44 \text{ cm}^{-1}$



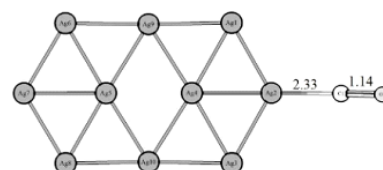
Ag₈-CO

$\nu_{CO}=2177.85 \text{ cm}^{-1}$



Ag₉-CO

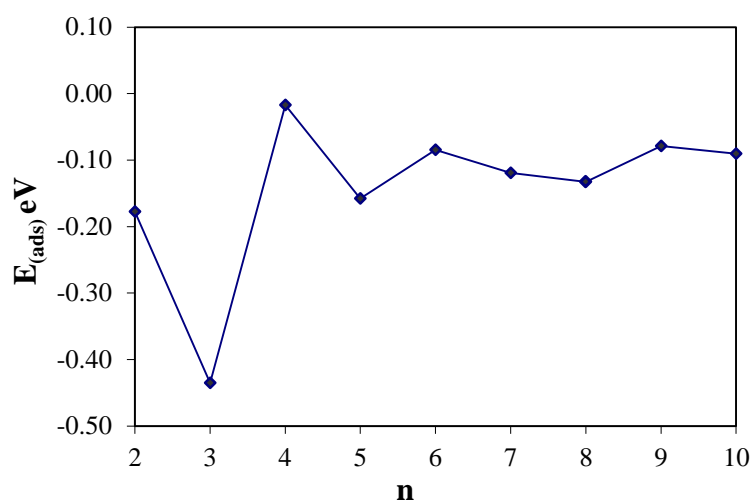
$\nu_{CO}=2117.33 \text{ cm}^{-1}$



Ag₁₀-CO

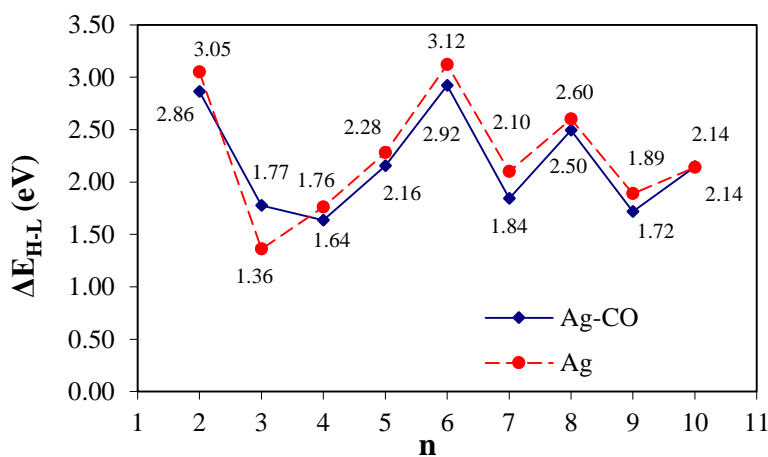
$\nu_{CO}=2168.48 \text{ cm}^{-1}$

شکل ۵. پایدارترین حالت های جذب کربن مونواکسید روی کلاسترهای نقره.



شکل ۶. تغییرات انرژی جذب کربن مونو اکسید بر حسب اندازه کلاستر.

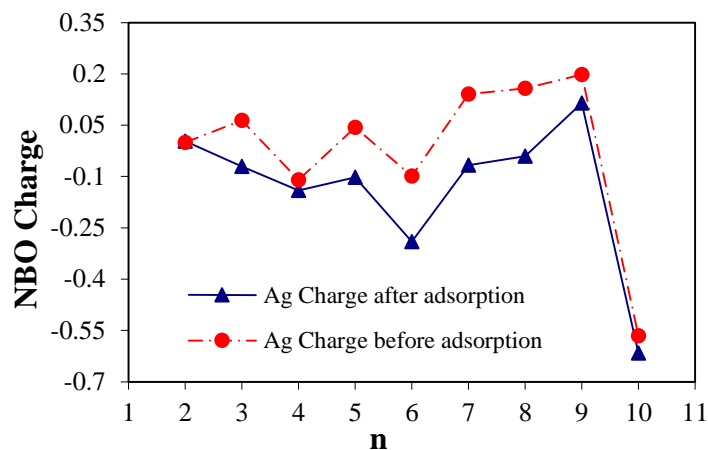
مقادیر ΔE_{H-L} پایدارترین کلاسترهای نقره قبل و بعد از جذب کربن مونو اکسید، در شکل ۷ نشان داده شده است. به غیر از کلاستر Ag_3 مقدار ΔE_{H-L} برای تمام کلاسترها، بعد از جذب کربن مونو اکسید کاهش یافته است. کلاستر Ag_3 دارای بیشترین واکنش پذیری در بین کلاسترهای مورد مطالعه است. بنابراین به طور قابل توجهی با کربن مونو اکسید برهمکنش داشته به طوری که مقدار ΔE_{H-L} برای Ag_3-CO به مقدار قابل ملاحظه نسبت به Ag_3 افزایش یافته است و واکنش پذیری کاهش یافته است.



شکل ۷. نمودار تغییرات ΔE_{H-L} نسبت به اندازه کلاسترها.

با محاسبه بار NBO کلاسترهای نقره قبل و بعد از جذب کربن مونو اکسید مشاهده شد که اتم های نقره ای که CO روی آن جذب می گردد اندکی بار منفی پیدا می کنند (شکل ۸). بار اتم کربن پس از جذب بر روی کلاسترهای مختلف، دارای تغییرات متفاوتی است. به گونه ای که در کلاسترهای با تعداد اتم ۵، ۴، ۳، ۲ و ۹ این اتم دارای بار منفی تر و در کلاسترهای با تعداد اتم

۸،۷،۶ و ۱۰ دارای بار مثبت تر است. بار منفی موجود بر روی اتم اکسیژن پس از جذب روی کلاستر کاهش می یابد به گونه ای که الکترون ها به سمت اتم نقره کلاستر کشیده می شوند.



شکل ۸. بار NBO اتم نقره قبل و بعد از جذب کربن مونواکسید روی کلاسترهای نقره.

آرایش الکترونی حاصل از محاسبات NBO برای اتم نقره ای که جذب روی آن انجام شده است قبل و بعد از جذب CO برای کلاسترهای مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است. بعد از جذب کربن مونواکسید، سهم الکترونی زیرلایه s و d کاهش یافته، این در حالی است که سهم الکترونی زیرلایه p به هنگام جذب کربن مونواکسید افزایش یافته است.

جدول ۲: آرایش الکترونی اتم نقره ای که جذب روی آن انجام شده، قبل و بعد از جذب CO.

کلاستر	آرایش الکترونی نقره قبل از جذب	آرایش الکترونی نقره بعد از جذب
Ag ₂	[core]5s ^{0.99} 4d ^{9.99} 5p ^{0.02}	[core]5s ^{0.94} 4d ^{9.89} 5p ^{0.17}
Ag ₃	[core]5s ^{0.82} 4d ^{9.98} 5p ^{0.14}	[core]5s ^{0.71} 4d ^{9.87} 5p ^{0.49}
Ag ₄	[core]5s ^{0.63} 4d ^{9.98} 5p ^{0.29}	[core]5s ^{0.65} 4d ^{9.86} 5p ^{0.73}
Ag ₅	[core]5s ^{0.84} 4d ^{9.97} 5p ^{0.16} 6s ^{0.01}	[core]5s ^{0.73} 4d ^{9.89} 5p ^{0.48}
Ag ₆	[core]5s ^{0.92} 4d ^{9.97} 5p ^{0.02}	[core]5s ^{0.89} 4d ^{9.91} 5p ^{0.17}
Ag ₇	[core]5s ^{0.73} 4d ^{9.96} 5p ^{0.18}	[core]5s ^{0.68} 4d ^{9.90} 5p ^{0.50}
Ag ₈	[core]5s ^{0.72} 4d ^{9.96} 5p ^{0.17}	[core]5s ^{0.68} 4d ^{9.90} 5p ^{0.47}
Ag ₉	[core]5s ^{0.79} 4d ^{9.96} 5p ^{0.06} 6s ^{0.01}	[core]5s ^{0.74} 4d ^{9.92} 5p ^{0.23}
Ag ₁₀	[core]5s ^{0.82} 4d ^{9.97} 5p ^{0.07}	[core]5s ^{0.77} 4d ^{9.91} 5p ^{0.32}

آرایش الکترونی کربن و اکسیژن قبل از جذب بر روی کلاستر به ترتیب به صورت $[\text{core}] 2s^{1.66} 2p^{1.79} 4s^{0.02} 3d^{0.01} p^{0.01}$ و $[\text{core}] 2s^{1.74} 2p^{4.74} 3s^{0.01} 3d^{0.03}$ است. آرایش الکترونی اتم کربن و اکسیژن بعد از جذب بر روی کلاسترهای مختلف نقره در

جدول ۳ نشان داده شده است. می توان دریافت که برای کربن دانسیته ابر الکترونی زیرلایه 2s کاهش، در حالی که دانسیته ابر الکترونی زیرلایه 2p افزایش یافته است. همچنین برای اکسیژن دانسیته ابر الکترونی موجود در زیرلایه S و p کاهش یافته و زیرلایه d دچار تغییرات چندانی نشده است.

جدول ۳: آرایش الکترونی اتم کربن و اکسیژن پس از جذب بر روی کلاسترهای مختلف نقره.

کلاستر	آرایش الکترونی اتم کربن پس از جذب	آرایش الکترونی اتم اکسیژن پس از جذب
Ag ₂	[core] 2s ^{1.51} 2p ^{1.96} 4s ^{0.02} 3d ^{0.01} 4p ^{0.02}	[core] 2s ^{1.72} 2p ^{4.69} 3d ^{0.03}
Ag ₃	[core] 2s ^{1.43} 2p ^{2.06} 3s ^{0.02} 3p ^{0.02} 3d ^{0.01}	[core] 2s ^{1.71} 2p ^{4.69} 3d ^{0.02}
Ag ₄	[core] 2s ^{1.41} 2p ^{2.02} 4s ^{0.02} 3d ^{0.01} 4p ^{0.02}	[core] 2s ^{1.71} 2p ^{4.69} 3d ^{0.02}
Ag ₅	[core] 2s ^{1.46} 2p ^{2.01} 3s ^{0.02} 3p ^{0.02} 3d ^{0.01}	[core] 2s ^{1.72} 2p ^{4.70} 3d ^{0.02}
Ag ₆	[core] 2s ^{1.54} 2p ^{1.93} 4s ^{0.02} 3d ^{0.01} 4p ^{0.02}	[core] 2s ^{1.72} 2p ^{4.69} 3d ^{0.03}
Ag ₇	[core] 2s ^{1.48} 2p ^{1.95} 3s ^{0.02} 3p ^{0.02} 3d ^{0.01}	[core] 2s ^{1.72} 2p ^{4.69} 3d ^{0.02}
Ag ₈	[core] 2s ^{1.48} 2p ^{1.95} 3p ^{0.01} 4s ^{0.02} 3d ^{0.01} 4p ^{0.01}	[core] 2s ^{1.72} 2p ^{4.69} 3d ^{0.02}
Ag ₉	[core] 2s ^{1.52} 2p ^{1.97} 3s ^{0.02} 3p ^{0.02} 3d ^{0.01}	[core] 2s ^{1.72} 2p ^{4.70} 3d ^{0.02}
Ag ₁₀	[core] 2s ^{1.50} 2p ^{1.94} 4s ^{0.02} 3d ^{0.01} 4p ^{0.02}	[core] 2s ^{1.72} 2p ^{4.69} 3d ^{0.02}

مرتبه پیوند وایبرگ^۱ (WBI) بر اساس رابطه ۴ محاسبه می شود [52].

$$WBI = 2\rho_{ij} - \rho_{ij}^2 \quad (4)$$

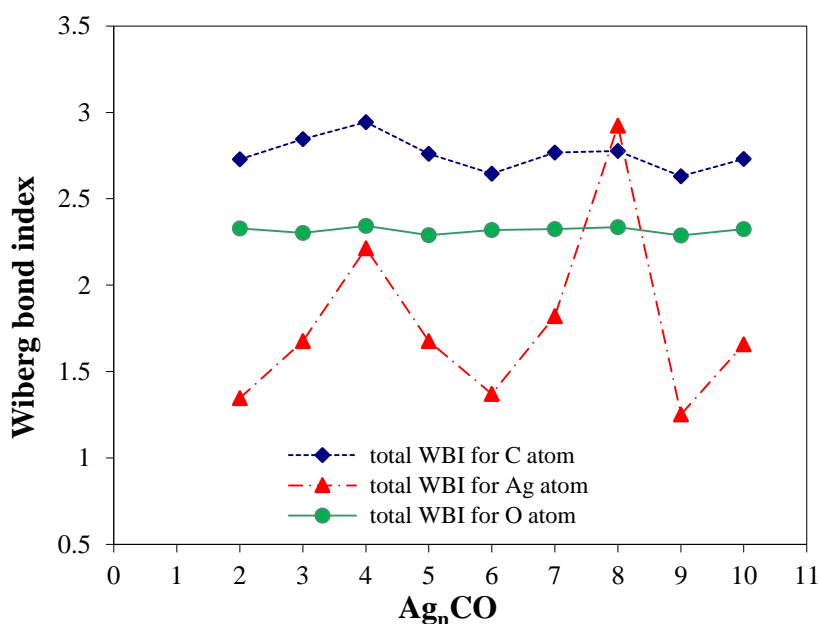
در این رابطه ρ_{ij} دانسیته بار در اوربیتال اتمی i است که با استفاده از محاسبه NBO تعیین شده است. هر چه مرتبه پیوند وایبرگ بزرگتر باشد نشان می دهد که خصلت کووالانسی پیوند قویتر است. بر این اساس مرتبه پیوند وایبرگ برای کربن مونواکسید قبل از جذب روی کلاسترها برابر با 2.247 می باشد. مرتبه های پیوند C-O و C-Ag بعد از جذب روی کلاستر، در جدول ۴ گزارش شده اند. مرتبه پیوند C-O به هنگام جذب بر روی کلاسترهای با ۳، ۴، ۵ و ۹ اتم کمتر از مقدار آن قبل از جذب می باشد که نشان می دهد الکترون از اوربیتالهای پیوندی CO به کلاستر منتقل شده است. در سایر کلاسترها مرتبه پیوند CO بعد از جذب بیشتر شده است که نشان می دهد الکترون از اوربیتالهای ضد پیوندی CO به کلاستر منتقل شده است. مولکول CO از سمت C بر روی کلاستر جذب می گردد. به همین خاطر مرتبه پیوند ایجاد شده بین اتم کربن و اتم نقره مورد بررسی قرار گرفت و ملاحظه گردید که بیشترین مرتبه پیوند مربوط به کلاسترهای ۳، ۴ و ۵ اتمی می باشد. در بین کلاسترهای بررسی شده کمترین مرتبه پیوند Ag-C مربوط به جذب کربن مونواکسید بر روی Ag₆ می باشد.

^۱ Wiberg bond index

جدول ۴: مرتبه های پیوند وایبرگ C-O و C-Ag بعد از جذب روی کلاسترهای نقره.

کلاستر	C-O	C-Ag
Ag ₂	2.260	0.377
Ag ₃	2.226	0.523
Ag ₄	2.242	0.576
Ag ₅	2.222	0.450
Ag ₆	2.253	0.055
Ag ₇	2.250	0.418
Ag ₈	2.251	0.410
Ag ₉	2.219	0.331
Ag ₁₀	2.247	0.369

مرتبه پیوند کل اتم کربن، اکسیژن و نقره (اتمی که جذب بر روی آن صورت گرفته است) در سیستم های Ag_n-CO محاسبه شده است و نتایج در شکل ۹ نشان داده شده اند. بر این اساس، مرتبه پیوند کل برای اتم اکسیژن در همه کلاسترهای بررسی شده تقریباً ثابت است. برای اتم کربن نیز تغییرات ناچیز می باشد. برای اتم نقره، مرتبه پیوند کل در کلاسترهای مختلف به مقدار قابل توجه تغییر کرده است به طوری که بیشترین و کمترین مرتبه پیوند به ترتیب مربوط به Ag₉ و Ag₈ می باشد.



شکل ۹. مرتبه پیوند کل برای اتم های C، Ag و O پس از جذب CO روی کلاسترهای نقره.

۴- نتیجه گیری

در مقاله حاضر، ابتدا خواص ساختاری و الکترونی کلاسترهای نقره از ۲ تا ۱۰ اتم به کمک نظریه تابعی دانسیته بررسی و سپس جذب کربن مونو اکسید روی پایدارترین کلاسترها مطالعه شده است. نتایج نشان داد که اغلب، ساختارهای مسطح در چندگانگی های پایه پایدارتر از بقیه حالت ها هستند. فاصله تعادلی متوسط Ag-Ag و همچنین انرژی اتصال بر اتم، با بزرگتر شدن کلاستر افزایش می یابند و نهایتاً به مقادیر تجربی آنها برای توده نزدیک می شوند. اختلاف انرژی مربوط به اوربیتالهای هومو و لومو

(ΔE_{H-L}) نشان داد که کلاستر Ag_3 دارای کمترین مقدار ΔE_{H-L} می باشد که نشان دهنده پایداری سینتیکی کمتر (واکنش پذیری بیشتر) این کلاستر نسبت به سایر کلاسترها می باشد. در پایداریترین حالتها جذب کربن مونواکسید مشاهده شد که جذب از سمت اتم کربن روی یک اتم نقره از کلاستر انجام می شود. مقایسه انرژی های جذب کربن مونواکسید روی کلاسترهای نقره نشان داد که بیشترین مقدار انرژی جذب مربوط به Ag_3 می باشد که به دلیل واکنش پذیری زیاد این کلاستر است. محاسبات NBO نشان داد که هنگام جذب کربن مونواکسید روی کلاسترها، دانسیته بار از اوربیتالهای s و p اکسیژن به اوربیتال p نقره منتقل می شود. همچنین مرتبه های پیوند وایبرگ با استفاده از محاسبات NBO بررسی گردید. مرتبه پیوند C-O به هنگام جذب بر روی کلاسترهای با ۳، ۴، ۵ و ۹ اتم کمتر از مقدار آن قبل از جذب می باشد و در سایر کلاسترها بیشتر می باشد.

۵- مراجع

- [1] A.W. Castleman , J.K.H. Bowen , *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12911.
- [2] O.D. Haberlen, S. C. Chung, M. Stener, N. Rosch. *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 5189.
- [3] M.N. Hunda, A.K. Ray, *Phys. Rev. A.* **67** (2003) 013201.
- [4] X. Wu, L. Senapati, S.K. Nayak, A. Selloni, M. Hajaligol, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 4010.
- [5] F. D. Bardizi, H. Kangarlou, *J. Appl. Sci. & Agric.*, **8**(5)(2013) 658.
- [6] W.J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, D. Zanchet, C. Micheel, S.C. Williams, R. Boudreau, M.A. Le Gros, C.A. Larabelland, A.P. Alivisatos, *Nanotechnol.*, **14** (2003) R15.
- [7] A. Serra, E. Filippo, M. Re, M. Palmisano, M. Vittori-Antisari, A. Buccolieri, D. Manno, *Nanotechnol.*, **20** (2009) 165501.
- [8] R.S. Eachus, A.P. Marchetti, A. A. Muentner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50** (1999) 117.
- [9] G. M. Koretsky, M.B. Knickelbein. *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 10555.
- [10]. S. H. Kim, G. M. Ribeiro, D. A. A. Ohlberg, R. S. Williams, J. R. Heath., *J. Phys. Chem. B*, **103** (47), (1999)10341.
- [11] R. Fournier, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 2165.
- [۱۲] شفیع گل، حیدرعلی؛ مرادی، اعظم، مجله شیمی کاربردی (اندیشه علوم) ، شماره ۳۹، (۱۳۹۵)، ص ۹.
- [13] H.H. Kung, M.C. Kung, *Catal. Today.* **97** (2004) 219.
- [14]. J. L. Rao, G. K. Chaitanya, S. Basavaraja, K. Bhanuprakash, A.Venkataramana. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **803** (2007) 89.
- [15] W. Eberhardt, *Surf. Sci.* **500** (2002) 242.
- [۱۶] عرب، علی؛ گبل، فریدون، مجله شیمی کاربردی (اندیشه علوم) ، شماره ۳۴، (۱۳۹۴)، ص ۳۵.
- [17] B. Deka, R.C. Kalita, *Eur. Phys. J. D (E P J D)* **53** (2009) 51.

- [18] A. Murdoch, A.G. Trant, J. Gustafson, T.E. Jones, T.C.Q. Noakes, P. Bailey, C.J. Baddeley. *Surf. Sci.* **646** (2016) 31.
- [19] M. Rezaei-Sameti, S. Yaghoobi. *Comput. Condens. Matter*, **3** (2015) 21.
- [20] B. Tremblay, L. Manceron, *J. Chem. Phys.* **250** (1999) 187.
- [21] X. Hao, B. Wang, Q. Wang, R. Zhang, D. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**(2016) 17606.
- [22] N. Liu, L. Guo, Z. Cao, W. Li, X. Zheng, Y. Shi, J. Guo, Y. Xi. *J. Phys. Chem. A* **120**(2016) 2408.
- [23] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1372.
- [24] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 6671.
- [25] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 270.
- [26] K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650.
- [27] M. J. Frisch, and et al., Gaussian 09, Revision A.02, Wallingford CT, 2009.
- [28] S. Srinivas, U.A. Salian, J. Jellinek, Series C: Metal-Ligand Interactions in Chemistry, *Physics and Biology*, **546** (2000) 295.
- [29] B. Simard, P.A. Hackett, A.M. James, P.R.R. Langridge-Smith, *Chem. Phys. Lett.* **186** (1991) 415.
- [30] M.D. Morse, *Chem. Rve.* **86** (1986) 1049.
- [31] D.S. Pesic, B.R. Vujisic., *J. Mol. Spectrosc.* **98** (1991) 7981.
- [32] H.G. Krarner, V. Beutel, K. Weyers, W. Demtroder, *Chern. Phys. Lett.* **193** (1992) 331.
- [33] M.A. Tafoughalt, M. Samah. *Physica B.* **407** (2012) 2014.
- [34] K. Hilpert, K.A. Gingerich, *Phys. Chem.* **84** (1980) 739.
- [35] K. Balasubramanian, P.Y. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **159** (1989) 452.
- [36] J. Flad, G. Igel-Mann, H. Preuss, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **90** (1984) 257.
- [37] C.W. Bauschlicher, S.R. Langoff, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 8133.
- [38] K.K. Das, K. Balasubramanian, *Chem. Phys.Lett.* **176** (1991) 571.
- [39] I.G. Kaplan, R. Santamaria, O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.* **218** (1994) 395.
- [40] R. Pouteau, J.L. Heully, F. Spiegelmann, *Z. Phys. D- Atoms, Molecules and clusters*, **40** (1997) 479.
- [41] T.L. Haslett, K.A. Bosnick, M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 3453.
- [42] G. Alameddin, J. Hunter, D. Cameron, M.M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **192** (1992) 122.
- [43] V.B. Koutecky, L. Cespiva, P. Fantucci, J. Kouteckey *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 7981.
- [44] J. Zhao, Y. Luo, G. Wang, *Eur. Phys. J. D (E P J D)* **14** (2001) 309.
- [45] T.M. Soini, A. Genest, A. Nikodem, N. Rosch, *J. Chem. Theor. Comp.* **10** (2014) 4408.
- [46] R. Koitz, T.M. Soini, A. Genest, S.B. Trickey, N. Rosch. *J. Chem. Phys.* **137** (2012) 034102.
- [47] S. Kruger, S. Vent, F. Nortemann, M. Stauffer, N. Rosch, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 2082.
- [48] I.V. Yudanov, M. Metzner, A. Genest, N. Rosch, *J. Phys.Chem. C* **112** (2008) 20269.
- [49] Y. Zhang, J.L. Whitten, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **903** (2009) 28.

[50] W. H. Qi, M. P. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* **21**(2002) 1743.

[51] C. Kittel, "Solid State Physics," 5th ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.

[52] K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, **24** (1968) 1083.