



بررسی جذب نیتروژن مونو اکسید روی نانو کلاسترهای Rh-Cu نشانده شده بر بستر نانو صفحه گرافن با استفاده از نظریه تابعی دانسیته

آرزو قاسمی | علی عرب*

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده: ساختارهای پایدار و حالت های مختلف جذب نانو کلاسترهای Rh_xCu_{4-x} ($x=0-4$) بر بستر نانو صفحه گرافن با بکارگیری نظریه تابعی دانسیته، با استفاده از تابعی هیبریدی B3PW91 مورد مطالعه قرار گرفت. سپس جذب مولکول NO روی پایدارترین ساختارهای گرافن - کلاستر بررسی شد. نتایج نشان داد که جذب کلاسترهای ترکیبی Rh-Cu روی گرافن نسبت به کلاستر خالص مس (Cu_4) از نظر انرژی مطلوب تر است. در حالیکه از بین کلاسترهای ترکیبی، فقط جذب کلاستر Rh_3Cu روی گرافن نسبت به کلاستر خالص رودیم (Rh_4) از نظر انرژی مطلوب تر است. در جذب NO روی همه کلاسترها، مشاهده گردید که جذب از طرف اتم نیتروژن مطلوبتر از جذب از طرف اتم اکسیژن می باشد. همچنین جذب روی اتم (های) رودیم مطلوبتر از جذب روی اتم (های) مس است. مقادیر انرژی جذب NO در محدوده -1.62 eV تا -2.63 eV بدست آمد که نشان دهنده برهمکنش قوی بین کلاستر و NO می باشد. با افزایش مقدار Rh در کلاستر، مقدار انرژی جذب NO افزایش یافته است و بیشترین مقدار انرژی جذب مربوط به کلاستر Rh_4 می باشد. طول پیوند N-O بعد از جذب روی کلاسترهای خالص Rh_4 و Cu_4 نسبت به کلاسترهای ترکیبی Rh-Cu به مقدار بیشتری افزایش یافته است که نشان می دهد کلاسترهای خالص Rh_4 و Cu_4 نسبت به کلاسترهای ترکیبی Rh-Cu تمایل بیشتری به تفکیک NO دارند. همچنین از بین کلاسترهای ترکیبی، کلاستر Rh_3Cu تمایل بیشتری به تفکیک NO دارد. بار منفی NBO روی مولکول NO بعد از جذب روی کلاسترها که نشان دهنده انتقال الکترون از کلاستر به اوربیتالهای $2\pi^*$ مولکول NO است نیز تایید کننده افزایش احتمال تفکیک پیوند N-O می باشد.

واژگان کلیدی: نظریه تابعی دانسیته، نانو کلاسترهای Rh-Cu، نانو صفحه گرافن، جذب سطحی، نیتروژن مونواکسید.

a.arab@semnan.ac.ir

واسطه جذب شوند [۱]. یکی از لیگاندهایی که به طور گسترده ای در شیمی کلاستر و همچنین در علم سطح مورد مطالعه قرار گرفته است نیتروژن مونو اکسید می باشد که مکانیسم پیوند آن با فلزهای واسطه تاکنون مورد بررسی زیادی قرار گرفته است [۲]. مولکول NO توانایی این را دارد که دهنده الکترون $2\pi^*$ خود به فلز باشد و یا با پذیرفتن الکترون منجر به پر شدن سطوح $2\pi^*$ خود شود. به همین دلیل طیف گسترده ایی از موقعیت های اتصال برای این

۱- مقدمه

در سالهای اخیر برهمکنش بین مولکولهای گازی کوچک، مانند NH_3 , O_2 , H_2 , N_2 , CO , CH_4 , NO , NO_2 با کلاسترهای فلزی به طور قابل ملاحظه ای مورد مطالعه شیمیدانان و فیزیکدانان قرار گرفته است. این مولکولهای کوچک می توانند از طریق جذب فیزیکی یا شیمیایی روی سطح کلاسترهای فلزات

نیترژن مولکولی است، که مرحله ی خیلی مهمی در کنترل آلودگی است. تصور بر این است که خاصیت کلیدی هر کاتالیزور قابل دوام برای کاهش NO_x ، توانایی آن در شکستن پیوند N-O باشد [۱۵-۱۳] در کارهای قبلی ما، خواص ساختاری و الکترونی نانوکلاسترهای $\text{Rh}_x\text{Cu}_{4-x}$ ($x=0-4$) به طور کامل بررسی شده است [۱۷] و همچنین جذب و تفکیک NO روی این نانو کلاسترها مورد مطالعه قرار گرفته است [۹]. در پروژه حاضر، ابتدا کلاسترهای $\text{Rh}_x\text{Cu}_{4-x}$ ($x=0-4$) روی سطح گرافن جذب و ساختارهای پایدار آن ها تعیین می شود، سپس جذب NO روی کلاسترهای نشانده شده بر بستر گرافن مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- مدلسازی

تمام محاسبات انجام شده در مقاله حاضر، از جمله تعیین انرژی ساختارهای بهینه، تعیین فرکانس های ارتعاشی و محاسبات اوربیتالهای پیوندی طبیعی (NBO) در قالب نظریه تابعی دانسیته (DFT) توسط نرم افزار Gaussian03 انجام شده است [۱۷]. بدین منظور از تابعی هیبریدی B3PW91 استفاده شده است. این تابعی متشکل از تابعی تبدلی B3 [۱۸] و تابعی همبستگی [۱۹] PW91 می باشد و برای مطالعه چنین سیستمهای به طور وسیعی بکار گرفته شده است [۹ و ۱۶]. از مجموعه پایه LANL2DZ با در نظر گرفتن پتانسیل مغزی موثر (ECP) برای اتمهای رودیم و مس استفاده شده است. برای اتمهای کربن و هیدروژن از مجموعه پایه *6-31G و برای اتمهای نیترژن و اکسیژن از مجموعه پایه *6-31+G استفاده شده است. بعد از بهینه کردن ساختارهای مختلف، محاسبه فرکانس برای تایید ساختارهای پایدار بکار گرفته شده است. مقادیر خطای برهم نهی مجموعه پایه (BSSE) برای ساختارهای بهینه شده محاسبه و انرژیهای جذب بر این اساس تصحیح شده اند. همچنین محاسبات NBO در سطح محاسباتی مشابه روی ساختارهای بهینه شده انجام شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- جذب نانوکلاسترهای $\text{Rh}_x\text{Cu}_{4-x}$ ($x=0-4$) روی نانو صفحه گرافن

مولکول ایجاد می شود [۳]. همچنین نانوذرات فلزی که بر بستر نانو ساختارهای کربنی قرار گرفته باشند به طور وسیعی به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته اند [۷-۴]. درک فعالیت کاتالیزوری در این سیستم ها، نیاز به برخی از اطلاعات دقیق در مورد فعل و انفعالات بین نانوساختارهای کربنی و مولکول های گاز، نانو ساختارهای کربنی و نانو ذرات فلز، و در نهایت مولکول های گاز با نانو ذرات فلزی دارد. اندو و همکارانش به کمک نظریه تابعی دانسیته جذب و فعال سازی مولکول NO روی نانوکلاسترهای فلزات گرانبها مانند Au, Pt, Ir را با متمرکز شدن بر هندسه ی نانوکلاسترها و تعداد اتم ها که می تواند قابلیت جذب و فعال سازی NO را تعیین کند، بررسی کردند. آنها پی بردند که بیشترین انرژی جذب NO مربوط به نانو کلاسترهای Ir و کمترین مقدار آن مربوط به نانوکلاسترهای Au است [۸]. عرب و همکارانش جذب و تفکیک NO را روی نانوکلاسترهای خالص و ترکیبی Cu و Rh با استفاده از تابعی هیبرید B3PW91 بررسی کرده اند. نتایج کار آنها حاکی از این است که با افزایش درصد Rh، مقدار انرژی جذب NO و توانایی کلاستر برای تفکیک NO افزایش می یابد [۹]. توریس و همکارانش از محاسبات DFT برای بررسی جذب مولکول NO روی کلاسترهای Rh_6^+ استفاده کرده اند و نشان داده اند که جذب تفکیکی، پایدارترین حالت جذب در هر دو کلاستر هشت وجهی و منشور مثلثی است [۱۰]. برچ و همکارانش، حالت های مختلفی که اتم های Rh روی سطح MgO(001) جذب می شوند را با استفاده از تابعی PBE بررسی کردند و سپس جذب NO را روی این ساختارها مورد بررسی قرار دادند. آن ها دریافتند که اتم های Rh توسط سطح MgO حمایت می شوند و می توانند با مولکول NO، پیوندی قوی تشکیل دهند [۱۱]. فورلن و گیانوزی پایداری، مورفولوژی، انرژی جذب حالت های مختلف نانوذرات Rh_x ($x=1,3,10,20$) نشانده شده بر بستر گرافن و برهمکنش مولکول NO_2 با این کلاسترها را بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که ساختارهای مسطح کلاستر به لایه گرافن متصل شده اند و مولکول NO_2 می تواند از طرف اتمهای اکسیژن و نیترژن به اتم های Rh متصل شود. همچنین مقادیر انرژی های جذب به ازای هر مولکول NO_2 در محدوده 60-70 kcal/mol گزارش شده است [۱۲]. مطالعات گذشته نشان داده است که فلز Rh یکی از بهترین کاتالیزورها برای تبدیل NO_x به

در شکل (۲) ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب کلاستر Rh_3Cu روی گرافن نشان داده شده اند. در جدول (۲) نیز مقادیر انرژی های جذب، انرژی های نسبی و چندگانگی اسپین برای این ساختارها گزارش شده اند. پایدارترین حالت جذب با ساختار (a) مشخص شده است. در این حالت نانو کلاستر Rh_3Cu به صورت چهار وجهی از طرف دو اتم Rh، در وسط صفحه گرافن جذب شده است. در حالت دیگر جذب، ساختار (b)، باز هم نانو کلاستر با آرایش چهار وجهی است، با این تفاوت که از طرف سه اتم (دو اتم رودیوم و یک اتم مس) در وسط صفحه گرافن جذب شده است. این حالت نسبت به ساختار (a) به میزان 0.37 eV ناپایدارتر است. در ساختار (c)، جذب از طرف یکی از اتم های Rh به صورت چهار وجهی در وسط صفحه گرافن انجام شده است که نسبت به ساختار (a) به میزان 2.11 eV ناپایدارتر است.

جدول ۲: مقادیر انرژی جذب (E_{ads})، انرژی نسبی (E_f) و چندگانگی اسپین (m) مربوط به حالت های مختلف جذب کلاستر Rh_3Cu روی گرافن.

Optimized structure	m	$E_f(\text{eV})$	$E_{ads}(\text{eV})$
a	2	0.00	-2.53
b	2	0.37	-2.16
c	2	2.11	-0.42

در شکل (۳) ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب کلاستر Rh_2Cu_2 روی گرافن و در جدول (۳) مقادیر انرژی های جذب، انرژی های نسبی و چندگانگی اسپین برای این ساختارها گزارش شده اند. پایدارترین حالت جذب مربوط به ساختار (a) می باشد که در آن جذب نانو کلاستر از طرف دو اتم Rh انجام شده است. در حالتی که جذب نانو کلاستر از طرف دو اتم Cu انجام شود (ساختار (b))، ساختار حاصل به مقدار 2.18 eV نسبت به پایدارترین حالت جذب ناپایدارتر است. در ساختار (c) که جذب از طرف یک اتم Cu و یک اتم Rh انجام شده است ساختار حاصل به مقدار 5.25 eV نسبت به پایدارترین حالت جذب ناپایدارتر شده است.

به منظور به دست آوردن پایدارترین حالت جذب کلاسترهای Rh_xCu_{4-x} ($x=0-4$) روی نانو صفحه گرافن، حالت های مختلفی به عنوان فایل ورودی آماده گردید و تمام این حالت ها بهینه شدند. برای تمام حالت های بهینه شده، مقادیر انرژی جذب کلاسترها روی نانو صفحه گرافن از رابطه (۱) محاسبه گردید.

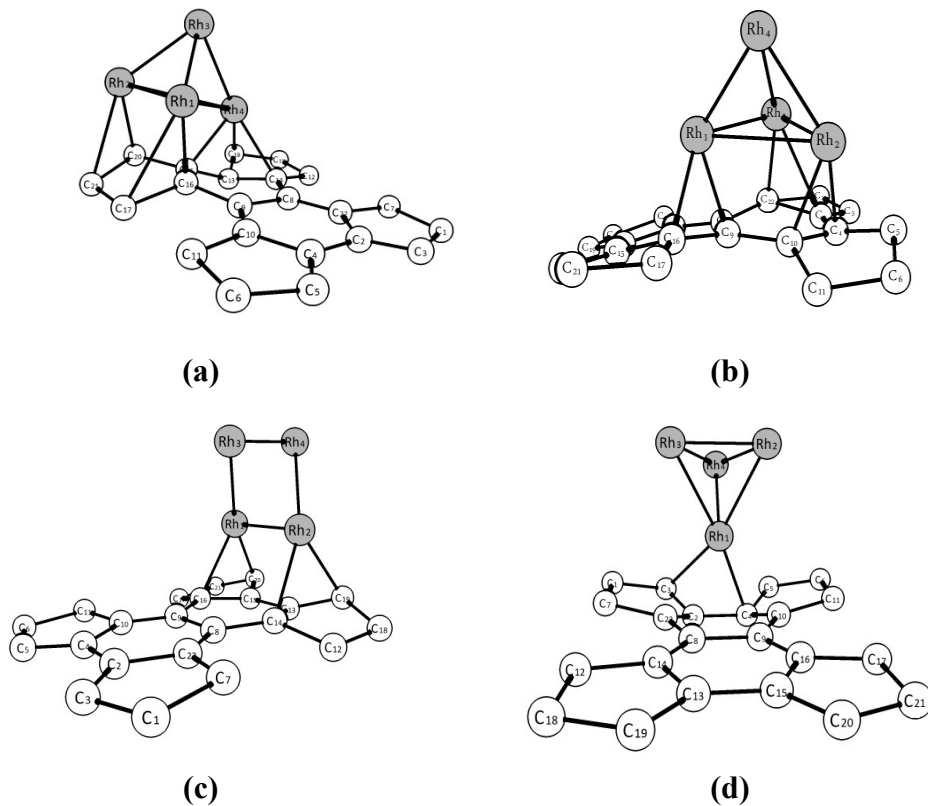
$$E_{ads(cluster)} = E_{G-cluster} - E_G - E_{cluster} \quad (1)$$

در این رابطه $E_{G-cluster}$ ، E_G ، و $E_{cluster}$ به ترتیب انرژی ساختار بهینه شده کلاستر-گرافن، گرافن و کلاستر در پایدارترین حالت می باشند.

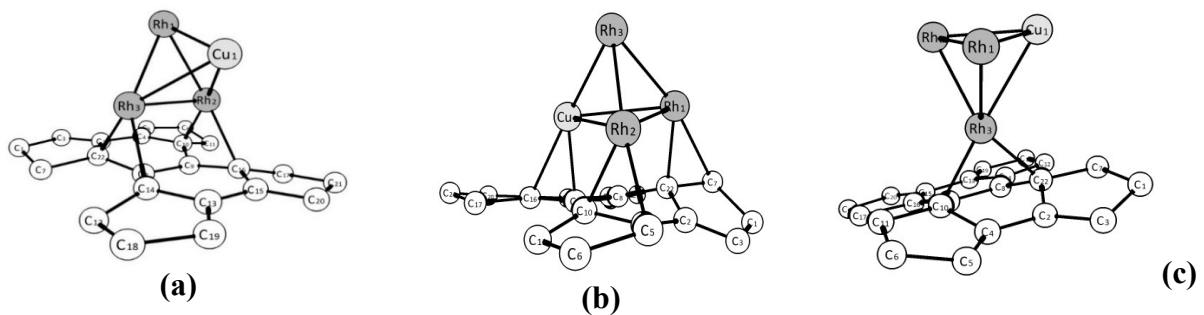
ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب Rh_4 روی نانو صفحه گرافن در شکل (۱) نشان داده شده اند. در این شکل و البته بقیه قسمتهای مقاله، هیدروژن های انتهایی مربوط به نانو صفحه گرافن جهت وضوح بهتر شکل حذف شده اند. در جدول (۱)، مقادیر انرژی های جذب، انرژی های نسبی و چندگانگی اسپین مربوط به این حالت های بهینه شده آورده شده اند. پایدارترین حالت جذب ساختار (a) می باشد که در این ساختار، نانو کلاستر Rh_4 به صورت چهار وجهی با سطح مقطع سه تایی در گوشه های بیرونی بستر گرافن جذب شده است. این ساختار بیشترین مقدار انرژی جذب (-2.49 eV) را در بین بقیه ساختارها دارد. حالت (b) نسبت به حالت (a) فقط به مقدار 0.10 eV پایدارتر است. در این حالت نانو کلاستر Rh_4 مشابه با حالت (a) جذب شده است با این تفاوت که جذب در وسط سطح گرافن صورت گرفته است. ساختار (c) پایدارتر است نسبت به حالت (a)، 0.53 eV کمتر است. در این حالت کلاستر Rh_4 با ساختاری تقریباً مسطح در لبه های گرافن جذب شده است. وقتی که کلاستر Rh_4 فقط از یک اتم Rh به سطح گرافن متصل شده باشد، ساختار (d)، ناپایدارترین حالت جذب می باشد. حاصل به میزان 1.06 eV نسبت به پایدارترین حالت جذب می باشد.

جدول ۱: مقادیر انرژی جذب (E_{ads})، انرژی نسبی (E_f) و چندگانگی اسپین (m) مربوط به حالت های مختلف جذب کلاستر Rh_4 روی گرافن.

Optimized structure	m	$E_f(\text{eV})$	$E_{ads}(\text{eV})$
a	2	0.00	-2.49
b	2	0.10	-2.40
c	2	0.53	-1.96
d	2	1.06	-1.43



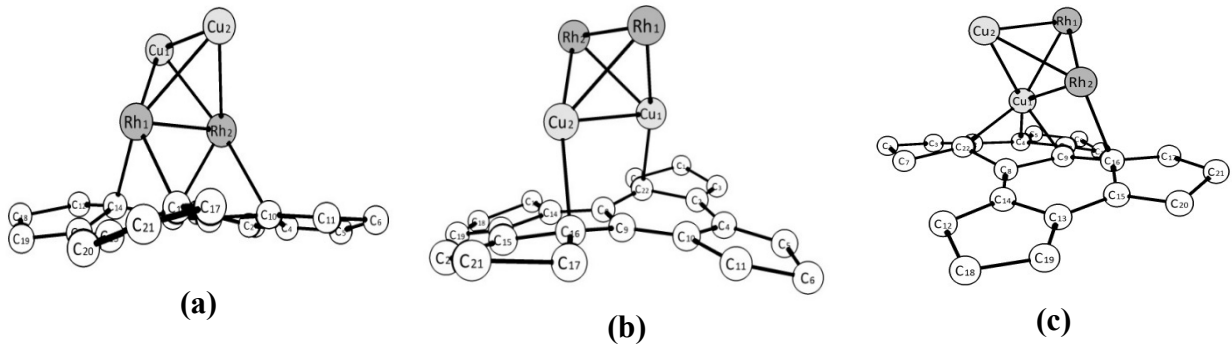
شکل ۱: ساختارهای بهینه شده برای جذب کلاستر Rh_4 روی نانو صفحه گرافن.



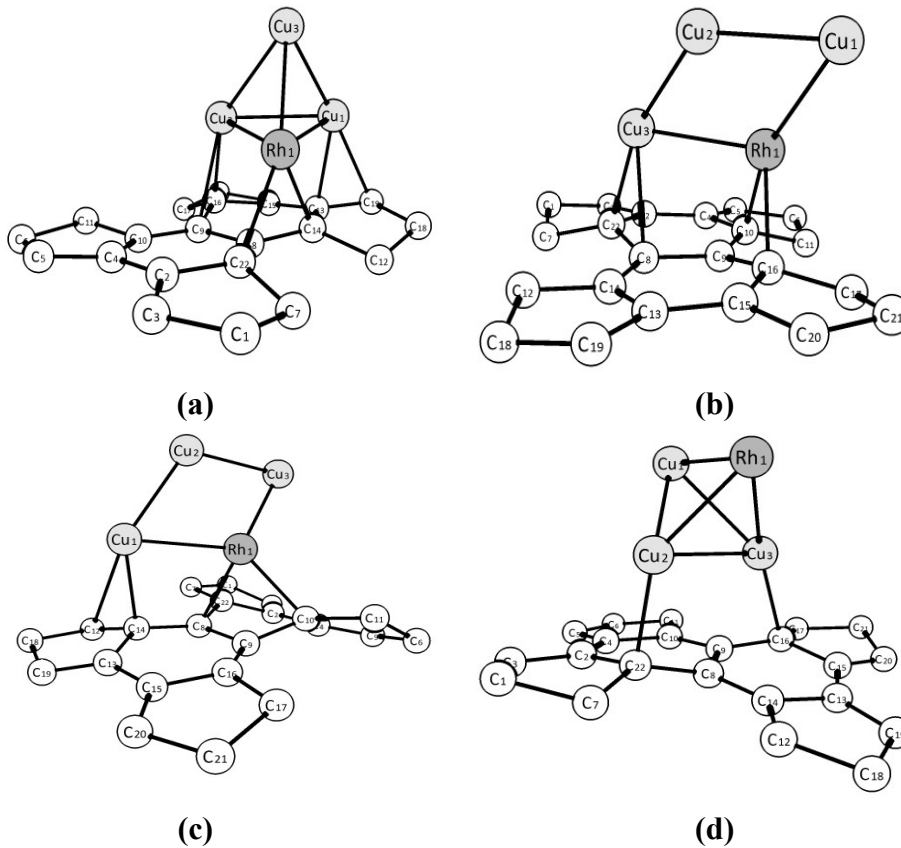
شکل ۲: ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب کلاستر Rh_3Cu روی نانو صفحه گرافن.

جذب سطح گرافن شده است و این دو حالت نسبت به پایدارترین حالت به ترتیب 0.28 eV و 0.37 eV ناپایدارتر هستند. وقتی که کلاستر با ساختاری چهار وجهی از طرف دو اتم Cu و Rh جذب سطح گرافن می شود (ساختار d) ناپایدارترین حالت جذب ایجاد می شود که به میزان 1.39 eV نسبت به پایدارترین حالت ناپایدارتر است.

ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب کلاستر $RhCu_3$ روی گرافن در شکل (۴) و مقادیر انرژی های جذب، انرژی های نسبی و چندگانگی اسپین برای این ساختارها در جدول (۴) گزارش شده اند. پایدارترین حالت جذب مربوط به ساختار (a) می باشد که در آن نانو کلاستر با ساختاری چهار وجهی از طرف سه اتم (دو اتم Cu و یک اتم Rh) جذب بستر گرافن شده است. در ساختارهای (b) و (c) کلاستر با ساختاری مسطح از سر دو اتم Rh و Cu



شکل ۳: ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب کلاسترهای Rh_2Cu_2 روی نانو صفحه گرافن.



شکل ۴: ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب کلاستر $RhCu_3$ روی نانو صفحه گرافن.

جدول ۴: مقادیر انرژی جذب (E_{ads})، انرژی نسبی (E_r) و چندگانگی اسپین (m) مربوط به حالت‌های مختلف جذب کلاستر $RhCu_3$ روی گرافن.

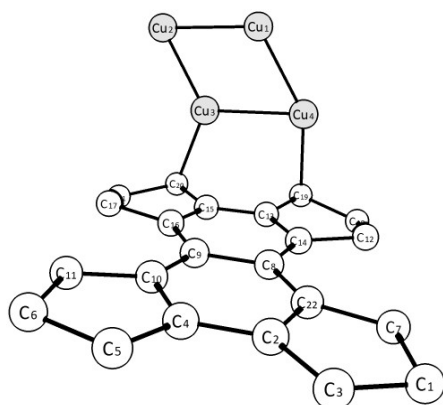
Optimized structure	m	E_r (eV)	E_{ads} (eV)
a	2	0.00	-2.05
b	2	0.28	-1.77
c	2	0.37	-1.67
d	2	1.39	-0.65

جدول ۳: مقادیر انرژی جذب (E_{ads})، انرژی نسبی (E_r) و چندگانگی اسپین (m) مربوط به حالت‌های مختلف جذب کلاستر Rh_2Cu_2 روی گرافن.

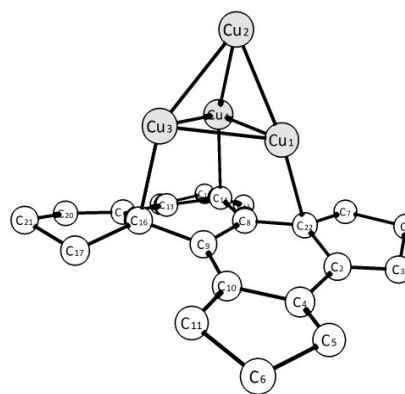
Optimized structure	m	E_r (eV)	E_{ads} (eV)
a	2	0.00	-2.17
b	2	2.18	-0.01
c	2	5.25	3.09

جدول ۵: مقادیر انرژی جذب (E_{ads})، انرژی نسبی (E_r) و چندگانگی اسپین (m) مربوط به حالت‌های مختلف جذب کلاستر Cu_4 روی گرافن.

Optimized structure	m	E_r (eV)	E_{ads} (eV)
a	2	0.00	-1.41
b	2	0.19	-1.23



(a)



(b)

شکل ۵: ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب کلاسترهای Cu_4 روی نانو صفحه گرافن.

۲-۳- جذب NO روی نانو کلاسترهای Rh_xCu_{4-x} ($x=0-4$) (۴) نشانده شده بر بستر گرافن

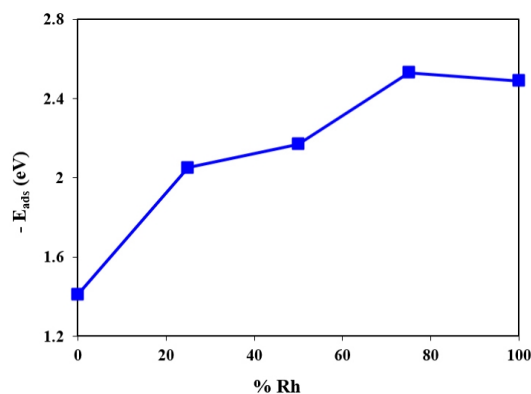
پایدارترین ساختارهای گرافن - کلاستر، نشان داده شده در شکل‌های (۱) تا (۵) به عنوان بستری جهت جذب NO به کار گرفته شدند. بدین منظور ساختارهای اولیه متفاوتی به عنوان فایل ورودی آماده و تمام این ساختارها بهینه شدند. در این ساختارهای اولیه، مولکول دو اتمی NO هم از سر N و هم از سر O روی سایت‌های مختلف کلاسترها از جمله سایت رأس، سایت پل و سایت حفره سه تایی قرار داده شد. مقادیر انرژی جذب NO روی نانو کلاسترهای نشانده شده بر بستر گرافن بر اساس رابطه (۲) محاسبه شده است.

$$E_{ads}(NO) = E_{G-cluster-NO} - E_{G-cluster} - E_{NO} \quad (2)$$

در این رابطه $E_{G-cluster-NO}$ ، $E_{G-cluster}$ و E_{NO} به ترتیب انرژی مجموعه گرافن - کلاستر - NO، گرافن - کلاستر و مولکول NO در پایدارترین حالت بهینه شده می باشند. انرژی جذب منفی

ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب کلاستر Cu_4 روی گرافن در شکل (۵) و مقادیر انرژی های جذب، انرژی های نسبی و چندگانگی اسپین برای این ساختارها در جدول (۵) گزارش شده اند. پایدارترین حالت جذب، ساختار (a) می باشد که در آن نانو کلاستر با ساختاری مسطح از طریق دو اتم جذب بستر گرافن شده است. در ساختار (b) که نسبت به ساختار (a) به اندازه 0.19 eV ناپایدارتر است کلاستر Cu_4 با ساختاری چهار وجهی از طریق سه اتم روی سطح گرافن جذب شده است.

در شکل (۶) تغییرات انرژی جذب کلاسترها روی گرافن بر حسب درصد رودیم نشان داده شده است. بر این اساس مشخص است که جذب کلاسترهای ترکیبی Rh-Cu روی گرافن نسبت به کلاستر خالص مس (Cu_4) از نظر انرژی مطلوب تر است (انرژی جذب منفی تری دارند). همچنین از بین کلاسترهای ترکیبی، جذب کلاستر Rh_3Cu روی گرافن نسبت به کلاستر خالص رودیم (Rh_4) از نظر انرژی مطلوب تر است.



شکل ۶: تغییرات انرژی جذب نانو کلاسترهای Rh_xCu_{4-x} ($x=0-4$) روی گرافن بر حسب درصد Rh.

بیانگر گرمازا بودن واکنش و انرژی جذب مثبت نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش است [۲۰].

ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب NO روی نانوکلاستر Rh₄ نشانده شده بر بستر گرافن در شکل (۷) نشان داده شده است. همچنین مقادیر انرژی های جذب، انرژی های نسبی و چندگانگی اسپین مربوط به این ساختارها در جدول (۶) گزارش شده اند. بر اساس نتایج جدول (۶)، پایدارترین حالت جذب مربوط به جذب از طرف اتم نیتروژن در موقعیت حفره سه تایی می باشد (ساختار a). در ساختار (b) که جذب NO از دو سر N و O به صورت پل بین دو اتم Rh صورت گرفته پایداری ساختار به میزان 0.12 eV نسبت به پایدارترین ساختار کاهش یافته است. برای ساختارهای (c) و (e) که جذب از سر اتم N در موقعیت رأس اتم Rh صورت گرفته است پایداری نسبت به پایدارترین ساختار به ترتیب به میزان 0.28 eV و 0.87 eV کاهش یافته است. برای ساختار (d) که جذب از سر اتم N در موقعیت پل بین دو اتم Rh صورت گرفته است، پایداری نسبت به پایدارترین ساختار به میزان 0.61 eV کاهش یافته است. در غیاب گرافن، پایدارترین حالت جذب NO روی کلاستر Rh₄ مربوط به جذب از طرف اتم نیتروژن در موقعیت حفره سه تایی با انرژی جذب -2.59 eV می باشد [9]. بنابراین در حضور گرافن، جذب NO روی کلاستر Rh₄ از نظر انرژی مناسب تر شده است.

جدول ۶: مقادیر انرژی جذب (E_{ads})، انرژی نسبی (E_r) و چندگانگی اسپین (m) مربوط به حالت‌های مختلف جذب NO روی کلاستر Rh₄ نشانده شده بر نانو صفحه گرافن.

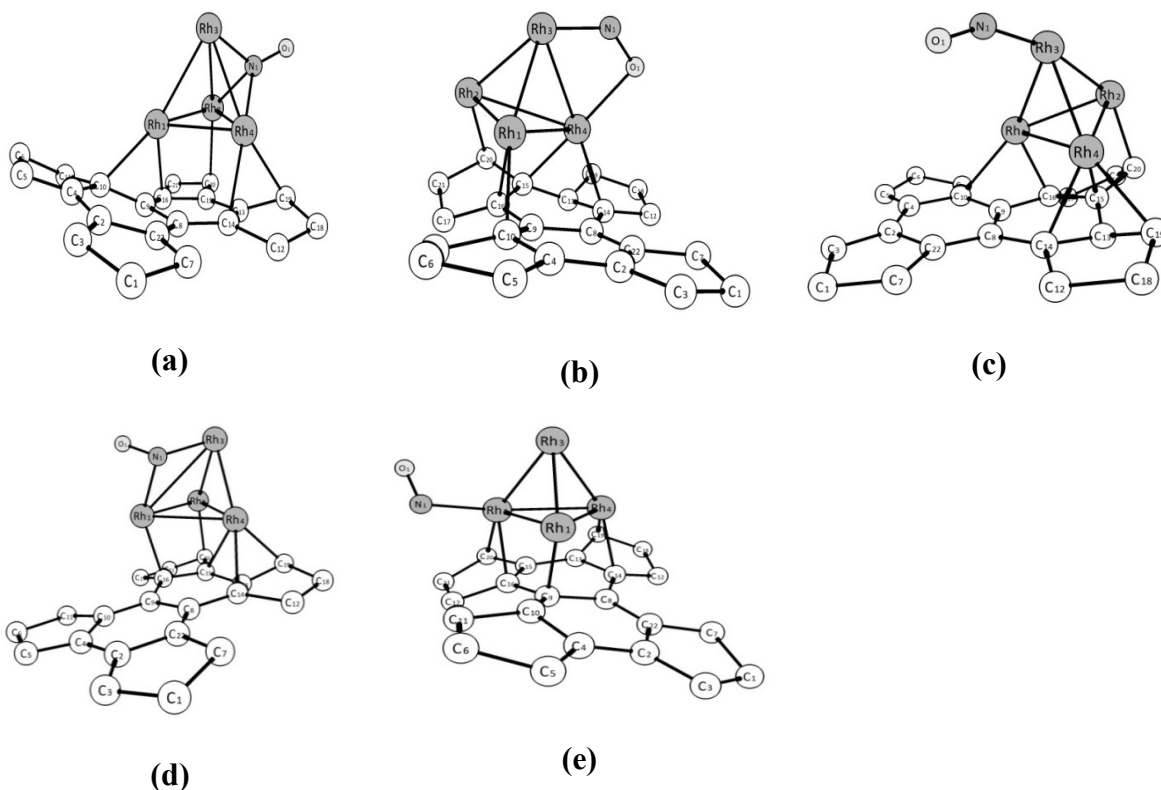
Optimized structure	m	E _r (eV)	E _{ads} (eV)	Counterpoise BSSE energy (eV)
a	2	0.00	-2.62	0.0073
b	2	0.12	-2.50	0.0043
c	2	0.28	-2.34	0.0047
d	2	0.61	-2.01	0.0057
e	2	0.87	-1.75	0.0021

ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب NO روی نانوکلاستر Rh₃Cu نشانده شده بر بستر گرافن در شکل (۸) نشان داده شده اند. همچنین مقادیر انرژی های جذب، انرژی های نسبی و

چندگانگی اسپین مربوط به این ساختارها در جدول (۷) گزارش شده اند. بر اساس نتایج جدول (۷)، پایدارترین حالت جذب مربوط به جذب از طرف اتم نیتروژن در موقعیت پل بین دو اتم Rh می باشد (ساختار a). ساختار (b) که در آن جذب NO از دو سر N و O به صورت پل بین دو اتم Rh صورت گرفته است به میزان 0.06 eV ناپایدارتر شده است. برای ساختار (c) که جذب از سر اتم N در موقعیت رأس اتم Rh صورت گرفته است پایداری نسبت به پایدارترین ساختار به میزان 0.25 eV کاهش یافته است. در ساختار (d) که جذب از سر نیتروژن در موقعیت پل بین دو اتم Rh و Cu صورت گرفته است، ساختار حاصل به میزان 0.85 eV ناپایدارتر است. وقتی که جذب از سر نیتروژن بر روی رأس اتم Cu صورت می گیرد، ساختار (e)، پایداری به مقدار 1.91 eV کمتر است. جذب از سر اکسیژن در موقعیت رأس اتم Rh به میزان 2.00 eV پایداریش کمتر است (ساختار f). به طور خلاصه برای کلاستر Rh₃Cu نشانده شده بر بستر گرافن، جذب از طرف نیتروژن روی اتم های Rh خیلی مطلوب تر از جذب از طرف نیتروژن روی اتم های Cu و البته جذب از طرف اکسیژن روی اتم های Cu و Rh است. در غیاب گرافن، پایدارترین حالت جذب NO روی کلاستر Rh₃Cu مربوط به جذب از طرف اتم نیتروژن در موقعیت پل بین دو اتم Rh با انرژی جذب -2.13 eV می باشد [9]. بنابراین در حضور گرافن، جذب NO روی کلاستر Rh₃Cu از نظر انرژی مناسب تر شده است.

جدول ۷: مقادیر انرژی جذب (E_{ads})، انرژی نسبی (E_r) و چندگانگی اسپین (m) مربوط به حالت‌های مختلف جذب NO روی کلاستر Rh₃Cu نشانده شده بر نانو صفحه گرافن.

Optimized structure	m	E _r (eV)	E _{ads} (eV)	Counterpoise BSSE energy (eV)
a	2	0.00	-2.59	0.0052
b	2	0.06	-2.53	0.0034
c	2	0.25	-2.34	0.0045
d	2	0.85	-1.74	0.0064
e	2	1.91	-0.68	0.0031
f	2	2.00	-0.59	0.0067



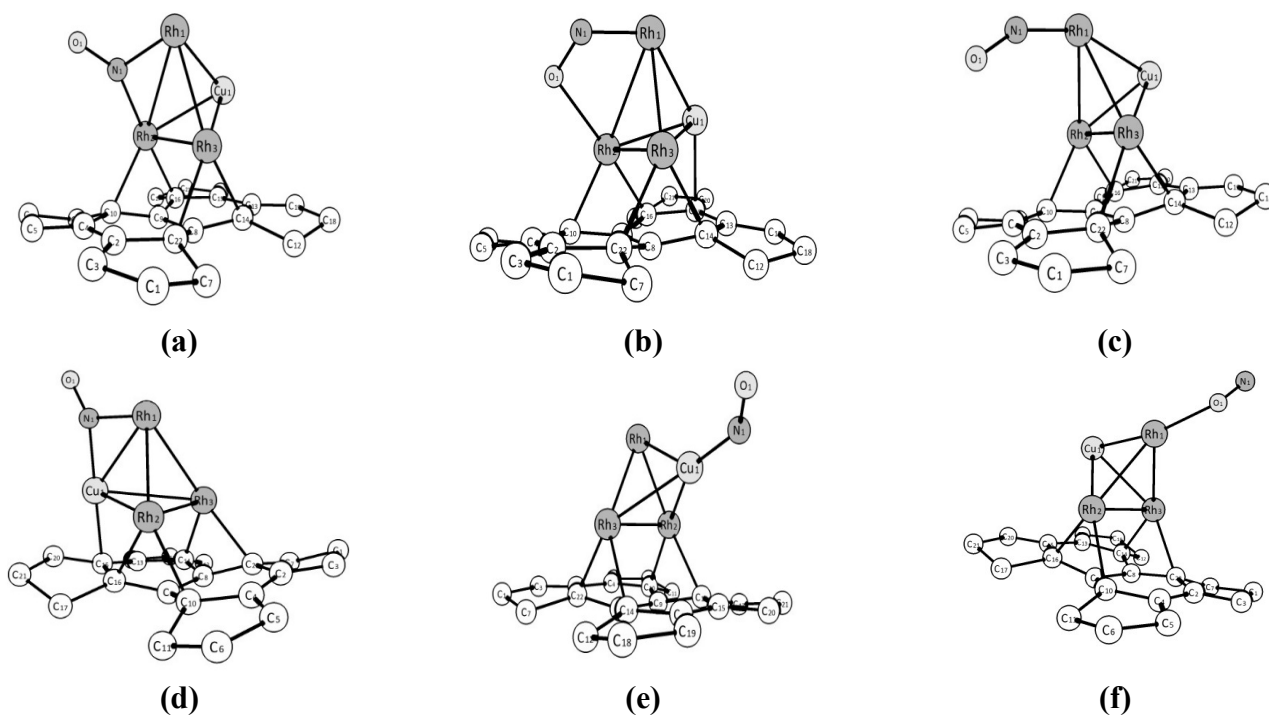
شکل ۷: ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب NO روی کلاسترهای Rh₄ نشانده شده بر نانو صفحه گرافن.

در غیاب گرافن، پایدارترین حالت جذب NO روی کلاستر Rh₂Cu₂ مربوط به جذب از طرف اتم نیتروژن در موقعیت پل بین دو اتم Rh با انرژی جذب 2.32 eV- می باشد [9]. بنابراین در حضور گرافن، جذب NO روی کلاستر Rh₂Cu₂ از نظر انرژی نامناسب تر شده است.

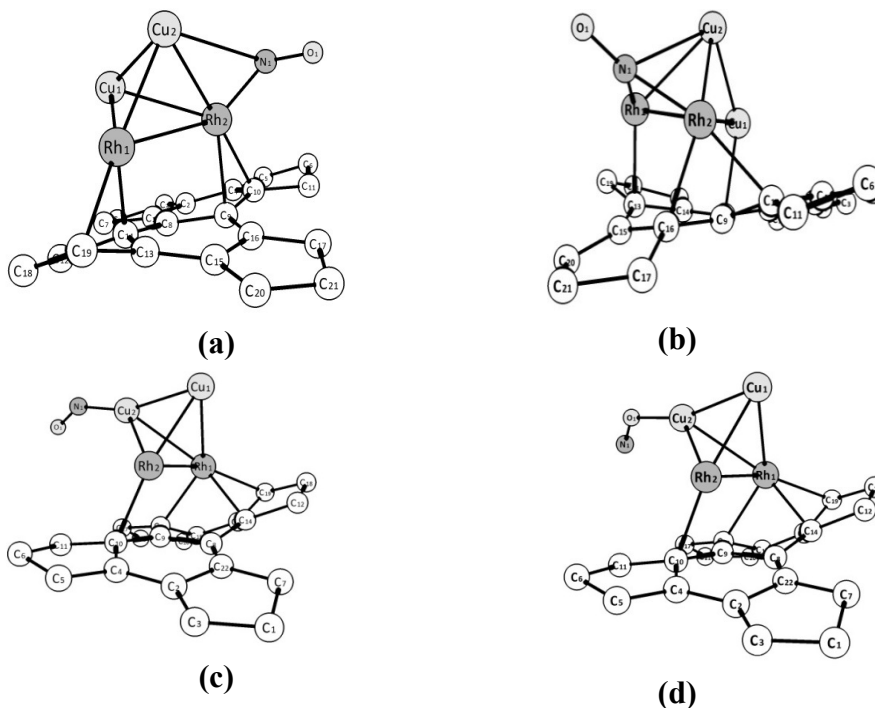
ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب NO روی نانو کلاستر Rh₂Cu₂ نشانده شده بر بستر گرافن در شکل (۹) و مقادیر انرژی های جذب، انرژی های نسبی و چندگانگی اسپین مربوط به این ساختارها در جدول (۸) گزارش شده اند. پایدارترین حالت جذب مربوط به جذب از طرف اتم نیتروژن در موقعیت پل بین دو اتم Rh و Cu می باشد (ساختار a). وقتی نیتروژن در موقعیت حفره سه تایی با دو اتم Rh و یک اتم Cu نانو کلاستر جذب می شود (ساختار b)، پایداری به مقدار 0.11 eV کاهش یافته است. در ساختار (c) که جذب از طرف نیتروژن روی رأس اتم Cu است، پایداری ساختار 1.27 eV کمتر است. در نامساعدترین حالت جذب، ساختار (d)، NO از طرف اکسیژن روی رأس اتم Cu جذب شده است و پایداری آن 1.82 eV کاهش یافته است. مشابه با کلاستر Rh₃Cu، در این حالت نیز جذب از طرف اتم نیتروژن روی اتم (های) Rh از لحاظ انرژی مناسب تر است.

جدول ۸: مقادیر انرژی جذب (E_{ads})، انرژی نسبی (E_r) و چندگانگی اسپین (m) مربوط به حالت‌های مختلف جذب NO روی کلاستر Rh₂Cu₂ نشانده شده بر نانو صفحه گرافن.

Optimized structure	m	E _r (eV)	E _{ads} (eV)	Counterpoise BSE energy (eV)
a	2	0.00	-2.09	0.0060
b	2	0.11	-1.98	0.0114
c	2	1.27	-0.82	0.0011
d	2	1.82	-0.27	0.0013



شکل ۸: ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب NO روی کلاستر Rh_3Cu نشانده شده بر نانو صفحه گرافن.



شکل ۹: ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب NO روی کلاستر Rh_2Cu_2 نشانده شده بر نانو صفحه گرافن.

مربوط به این ساختارها نشان داده شده اند. پایدارترین حالت جذب NO، جذب به حالت پل از طرف نیتروژن با دو اتم Rh و Cu است، ساختار (a). بقیه ساختارهای بهینه شده به ترتیب انرژی از ساختار

در شکل (۱۰) ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب NO روی نانوکلاستر $RhCu_3$ نشانده شده بر بستر گرافن و در جدول (۹) مقادیر انرژی های جذب، انرژی های نسبی و چندگانگی اسپین

جدول ۱۰: مقادیر انرژی جذب (E_{ads})، انرژی نسبی (E_r) و چندگانگی اسپین (m) مربوط به حالت‌های مختلف جذب NO روی کلاستر Cu_4 نشانده شده بر نانو صفحه گرافن.

Optimized structure	m	E_r (eV)	E_{ads} (eV)	Counterpoise BSSE energy (eV)
a	2	0.00	-1.62	0.0010
b	2	0.62	-1.01	0.0010
c	2	0.84	-0.79	0.0012

برای پایدارترین حالت‌های جذب NO، تغییرات بعضی از خواص با افزایش مقدار Rh در کلاستر مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج در شکل (۱۲) نشان داده شده است. در شکل (12-a) با افزایش مقدار Rh در کلاستر، مقدار انرژی جذب افزایش یافته است و بیشترین مقدار انرژی جذب مربوط به کلاستر Rh_4 است. تغییرات طول پیوند و فرکانس ارتعاشی N-O بعد از جذب روی کلاسترها در شکل (12-b) نشان داده شده است. طول پیوند N-O قبل از جذب روی کلاسترها 1.15 \AA و فرکانس ارتعاشی آن 2008.99 cm^{-1} می باشد. بنابراین نتایج شکل (12-b) نشان می دهد که بعد از جذب NO روی کلاسترها، طول پیوند N-O به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است و متعاقباً فرکانس ارتعاشی آن کاهش یافته است. افزایش در طول پیوند N-O بعد از جذب روی کلاسترهای خالص Rh_4 و Cu_4 نسبت به کلاسترهای ترکیبی Rh-Cu بیشتر است. بنابراین به نظر می رسد که کلاسترهای خالص Rh_4 و Cu_4 نسبت به کلاسترهای ترکیبی Rh-Cu تمایل بیشتری به تفکیک NO دارند. همچنین از بین کلاسترهای ترکیبی، کلاستر Rh_3Cu تمایل بیشتری به تفکیک NO دارد. تغییرات بار NBO روی مولکول NO بعد از جذب روی کلاسترها در شکل (۱۳) نشان داده شده است. مشاهده می شود که در همه کلاسترها بار NBO روی مولکول NO منفی می باشد که نشان دهنده انتقال الکترون از کلاستر به NO در حین فرایند جذب می باشد. الکترونها منتقل شده از کلاستر وارد اوربیتالهای $2\pi^*$ مولکول NO می شوند که باعث تضعیف پیوند N-O می شود. بیشترین مقدار بار منفی روی مولکول NO مربوط به کلاسترهای خالص Rh_4 و Cu_4 است که نشان می دهد پیوند N-O در این کلاسترها به شدت تضعیف شده و تمایل به تفکیک پیوند N-O زیاد می شود.

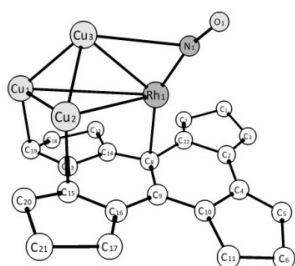
(b) تا (j) در شکل (۱۰) و جدول (۹) مرتب شده اند. به طور خلاصه می توان نتیجه گرفت که برای این نانوکلاستر، جذب از طرف اتم نیتروژن در موقعیتهایی که اتم Rh حضور دارد مناسبتر است و همچنین جذب از طرف اتم اکسیژن نامناسب می باشد. در غیاب گرافن، پایدارترین حالت جذب NO روی کلاستر $RhCu_3$ مربوط به جذب از طرف نیتروژن در موقعیت راس اتم Rh با انرژی جذب -2.18 eV می باشد [۹]. بنابراین در حضور گرافن، جذب NO روی کلاستر $RhCu_3$ از نظر انرژی نامناسب تر شده است.

جدول ۹: مقادیر انرژی جذب (E_{ads})، انرژی نسبی (E_r) و چندگانگی اسپین (m) مربوط به حالت‌های مختلف جذب NO روی کلاستر $RhCu_3$ نشانده شده بر نانو صفحه گرافن.

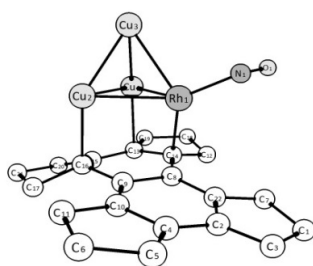
Optimized structure	m	E_r (eV)	E_{ads} (eV)	Counterpoise BSSE energy (eV)
a	2	0.00	-1.93	0.0029
b	2	0.38	-1.55	0.0027
c	2	0.58	-1.35	0.0042
d	2	1.01	-0.93	0.0038
e	2	1.18	-0.75	0.0026
f	2	1.19	-0.74	0.0013
g	2	1.36	-0.57	0.0042
h	2	1.57	-0.36	0.0012
i	2	1.58	-0.35	0.0035
j	2	1.69	-0.24	0.0010

در شکل (۱۱) ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب NO روی نانوکلاستر Cu_4 نشانده شده بر بستر گرافن و در جدول (۱۰) مقادیر انرژی های جذب، انرژی های نسبی و چندگانگی اسپین مربوط به این ساختارها نشان داده شده اند. پایدارترین حالت جذب NO، جذب از طرف نیتروژن در موقعیت پل بین دو اتم مس شماره ۲ و ۳ است، ساختار (a). جذب از طرف اکسیژن در موقعیت پل بین دو اتم مس شماره ۱ و ۴ به میزان 0.62 eV ناپایدارتر است، ساختار (b). در ساختار (c) که جذب از طرف نیتروژن در موقعیت پل بین دو اتم مس شماره ۱ و ۲ صورت گرفته است ساختار به مقدار 0.84 eV ناپایدارتر شده است.

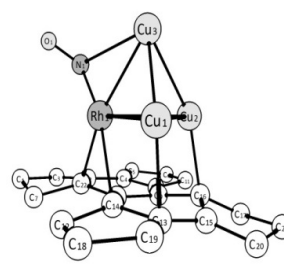
در غیاب گرافن، پایدارترین حالت جذب NO روی کلاستر Cu_4 مربوط به جذب از طرف نیتروژن در موقعیت راس اتم Cu با انرژی جذب -1.02 eV می باشد [۹]. بنابراین در حضور گرافن، جذب NO روی کلاستر Cu_4 از نظر انرژی نامناسب تر شده است.



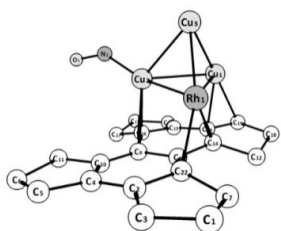
(a)



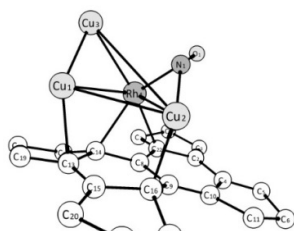
(b)



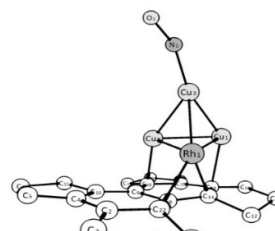
(c)



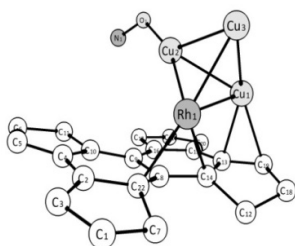
(d)



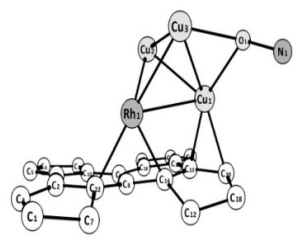
(e)



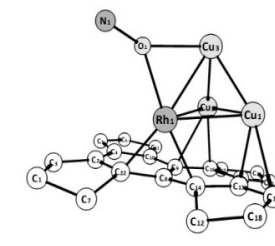
(f)



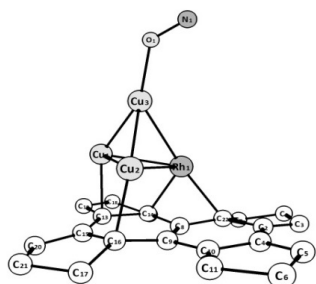
(g)



(h)

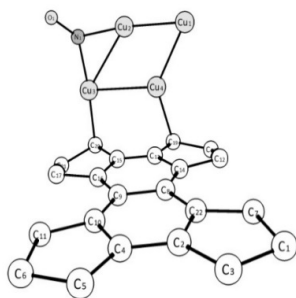


(i)

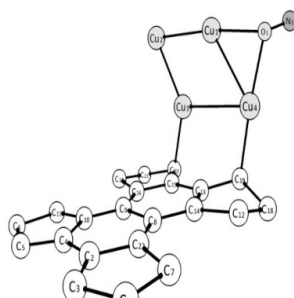


(j)

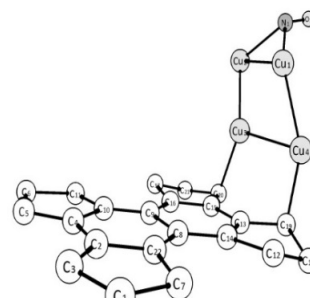
شکل ۱۰: ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب NO روی کلاستر $RhCu_3$ نشانده شده بر نانو صفحه گرافن.



(a)



(b)

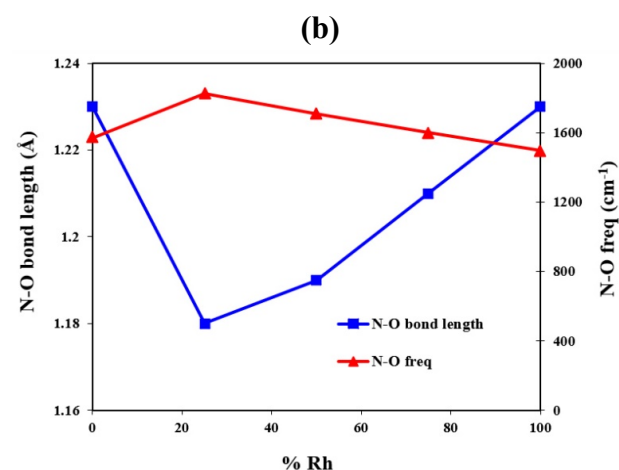
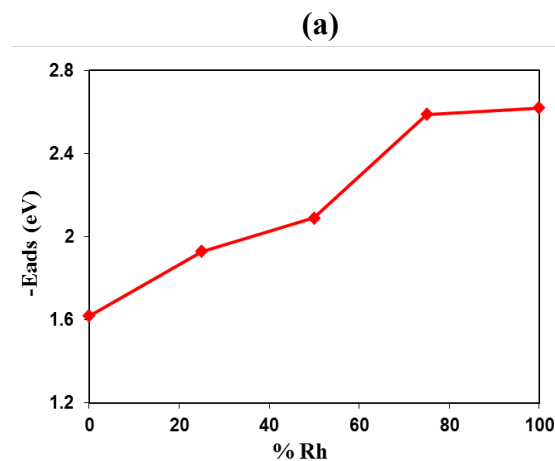


(c)

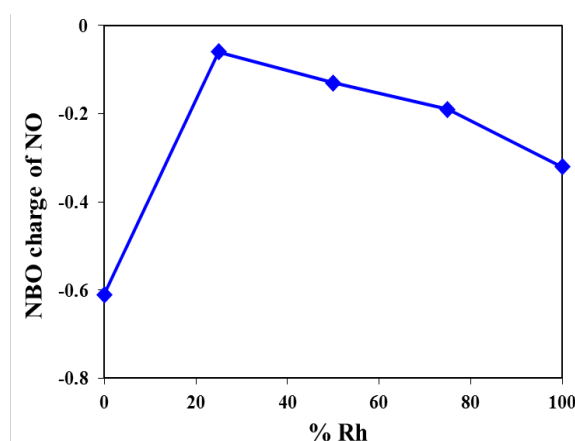
شکل ۱۱: ساختارهای بهینه شده مربوط به جذب NO روی کلاستر Cu_4 نشانده شده بر نانو صفحه گرافن.

۴- نتیجه گیری

در مقاله حاضر با استفاده از تابعی هیبریدی B3PW91، ابتدا جذب نانوکلاسترهای Rh_xCu_{4-x} ($x=0-4$) روی نانو صفحه گرافن و سپس جذب مولکول NO روی پایدارترین ساختارهای گرافن-کلاستر بررسی شده است. در جذب کلاسترها روی گرافن مشاهده گردید که همه کلاسترهای ترکیبی Rh-Cu نسبت به کلاستر خالص مس (Cu_4) انرژی جذب منفی تری دارند. در حالیکه فقط جذب کلاستر Rh_3Cu روی گرافن نسبت به کلاستر خالص رودیم (Rh_4) از نظر انرژی مطلوب تر است. از مقایسه نتایج و حالات مختلف جذب NO مشخص گردید که در تمامی ساختارهای جذب شده جذب از طرف اتم نیتروژن مطلوبتر از جذب از طرف اتم اکسیژن می باشد. مقادیر انرژی جذب NO در محدوده -1.62 eV تا -2.63 eV بدست آمد که نشان دهنده برهمکنش قوی بین کلاستر و NO می باشد. با افزایش مقدار Rh در کلاستر، مقدار انرژی جذب NO افزایش یافته است و بیشترین مقدار انرژی جذب مربوط به کلاستر Rh_4 می باشد. مقایسه نتایج مربوط به انرژی جذب NO روی کلاسترها در حضور و غیاب گرافن نشان داد که برای کلاسترهای با مقدار بیشتر رودیم حضور گرافن باعث افزایش انرژی جذب شده است و برای کلاسترهای با مقدار بیشتر مس حضور گرافن باعث کاهش انرژی جذب شده است. طول پیوند N-O بعد از جذب روی همه کلاسترها نسبت به حالت قبل از جذب آن (1.15\AA) به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است. این مقدار افزایش برای کلاسترهای خالص Rh_4 و Cu_4 نسبت به کلاسترهای ترکیبی Rh-Cu بیشتر است که نشان می دهد کلاسترهای خالص Rh_4 و Cu_4 نسبت به کلاسترهای ترکیبی Rh-Cu تمایل بیشتری به تفکیک NO دارند. همچنین از بین کلاسترهای ترکیبی، کلاستر Rh_3Cu تمایل بیشتری به تفکیک NO دارد. در همه کلاسترها بار NBO روی مولکول NO منفی می باشد که نشان دهنده انتقال الکترون از کلاستر به اوربیتالهای $2\pi^*$ مولکول NO در حین فرایند جذب می باشد. این انتقال الکترون باعث تضعیف پیوند N-O و افزایش احتمال تفکیک آن می شود.



شکل ۱۲: تغییرات انرژی جذب NO (a) و طول پیوند و فرکانس ارتعاشی N-O (b) بر حسب مقدار Rh در کلاستر.



شکل ۱۳: تغییرات بار NBO مولکول NO بعد از جذب روی کلاسترها بر حسب مقدار Rh در کلاستر.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه سمنان به خاطر حمایت مالی این مقاله تشکر می کنند.

مراجع

- [10] M. Torres, F.A. Granja, L.C. Balbas, A. Vega, "Ab Initio Study of the Adsorption of NO on the Rh₆⁺ Cluster," *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 8350-8360, 2011.
- [11] R. Burch, J. P. Breen, F.C. Meunier, "A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 283-303, 2002.
- [12] S. Furlan, P. Giannozzi, "The interactions of nitrogen dioxide with graphene-stabilized Rh clusters: a DFT study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 15896-904, 2013.
- [13] H. Xie, M. Ren, Q. Lei, W. Fang, "Nitric Oxide Adsorption and Reduction Reaction Mechanism on the Rh₇⁺ Cluster: A Density Functional Theory Study," *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 14203-14208, 2011.
- [14] D. Andrae, U. Haussermann, U. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, "Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements," *Theoretica Chimica Acta*, 77, 123-140, 1990.
- [15] D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, "Molecular and dissociative chemisorption of NO on palladium and rhodium (100) and (111) surfaces: A density-functional periodic study," *The Journal of Chemical Physics*, 108, 6447-6457, 1998.
- [16] A. Arab, F. Gobal, N. Nahali, M. Nahali, "Electronic and Structural Properties of Neutral, Anionic, and Cationic Rh_xCu_{4-x} (x= 0-4) Small Clusters: A DFT Study," *Journal of Cluster Science*, 24, 273-287, 2013.
- [17] M. J. Frisch, et al., *Gaussian 03, Revision B. 03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [18] A.D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," *The Journal of Chemical Physics*, 98, 1372-1378, 1993.
- [19] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient
- [1] M. B. Knickelbein, "Reactions of Transition Metal Clusters with Small Molecules 1," *Annual Review of Physical Chemistry*, 50, 79-115, 1999.
- [2] M. Zhou, L. Andrews, C.W. Bauschlicher, "Spectroscopic and theoretical investigations of vibrational frequencies in binary unsaturated transition-metal carbonyl cations, neutrals, and anions," *Chemical Reviews*, 101, 1931-61, 2001.
- [3] M. Gajdos, J. Hafner, A. Eichler, "Ab initio density-functional study of NO on close-packed transition and noble metal surfaces: I. Molecular adsorption," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 13-40, 2006.
- [4] X. L. Pan, Z. L. Fan, W. Chen, Y.J. Ding, H.Y. Luo, X.H. Bao, "Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles," *Nature Materials*, 6, 507-511, 2007.
- [5] P. Serp, E. Castillejos, "Catalysis in Carbon Nanotubes," *ChemCatChem*, 2, 41-47, 2010.
- [6] P. Serp, J.L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, 2009.
- [7] S. Peng, K. Cho, P. Qi, H. Dai, "Ab initio study of CNT NO₂ gas sensor," *Chemical Physics Letters*, 387, 271-276, 2004.
- [8] A. Endou, N. Ohashi, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, E. Broclawik, "The adsorption and activation properties of precious metal clusters toward NO: a density functional study," *Topics in Catalysis*, 11, 271-278, 2000.
- [9] A. Arab, M. Nahali, F. Gobal, "DFT study of nitrogen monoxide adsorption and dissociation on RhCu nano clusters," *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1924-1929, 2017.

Dissociative Chemisorption on a Pt₆ Cluster,”
Journal of Physical Chemistry C, 111, 5514-5519,
2007.

approximation for exchange and correlation,”
Physical Review B, 46, 6671-6688, 1992.

[20] L. Chen, A.C. Cooper, G.P. Pez, H. Cheng,
“Density Functional Study of Sequential H₂

Investigation of NO Adsorption on the Rh-Cu Nanoclusters Supported on Graphene Nano Sheet by Density Functional Theory

A. Ghasemi, A. Arab*

Department of Chemistry, Semnan University, Semnan

Abstract: The stable structures and different adsorption modes of Rh_xCu_{4-x} ($x=0-4$) nanoclusters on the graphene nano sheet were studied by DFT using B3PW91 functional. Then, the adsorption of NO on the most stable structure of Graphene-Cluster was investigated. The results showed that adsorption of bimetallic Rh-Cu clusters on the graphene nano sheet was energetically more favored compared to the pure Cu_4 cluster. Among bimetallic clusters, adsorption of Rh_3Cu on the graphene nano sheet was energetically more favored compared to the pure Rh_4 cluster. For all the studied adsorption modes of NO on the clusters, it was observed that adsorption from the nitrogen end was more favored than adsorption from the oxygen end. Also, Adsorption of NO on Rh atom(s) was more favored than adsorption on Cu atom(s). Adsorption energies of NO were obtained in the -1.62 eV to -2.63 eV range indicating the strong interaction between NO and cluster. With increasing the amount of Rh in the cluster, the adsorption energy of NO increased in a regular trend and the maximum adsorption energy was observed for Rh_4 cluster. The N-O bond length was more increased after adsorption on the pure Rh_4 and Cu_4 clusters compared to the bimetallic Rh-Cu clusters indicating that N-O dissociation was more likely to happen on the pure Rh_4 and Cu_4 clusters. Rh_3Cu cluster had more tendency for N-O dissociation compared to the other bimetallic clusters. The observed negative NBO charge on NO after adsorption on the clusters indicated that electron transfer happened from the clusters to the $2\pi^*$ orbital of NO which confirmed the possibility of N-O dissociation.

Keywords: DFT, Rh-Cu nanoclusters, Graphene nano sheet, Adsorption, Nitrogen monoxide