

بررسی نظری پیوند جذبی اکسیژن با سطح Ni(111)

امیر ناصر شمخالی^{*}، کبری قراغان آبادی

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۰/۹/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۰/۶/۱۶

چکیده:

در این بررسی، جذب سطحی اکسیژن بر روی سطح Ni(111) در آرایش سطحی $p(2 \times 2)$ با کسر پوششی 0.25 ML با استفاده از روش DFT مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا محاسبات بهینه سازی ساختاری انجام یافت و طول پیوند تعادلی Ni-O و فاصله اتم O از سطح بترتیب برابر 1.87 \AA و 1.17 \AA بدست آمد. سپس با تغییر مختصات اتم O بصورت استاتیک حول نقطه تعادلی و تطابق تغییرات انرژی حاصل با مدل‌های نوسانگر هماهنگ و مورش، فرکانسهای ارتعاشی O بر روی سطح Ni بدست آمد. نتایج حاصل سازگاری خوبی با داده های تجربی نشان می دهد. نتایج حاصل نشان می دهد که انرژی فرمی سطح Ni در اثر جذب سطحی O افزایش می یابد که نشانگر انتقال الکترون خالص از O به سطح است. الکترون‌گاتیوی O باعث کاهش بار جزئی مثبت آن و در نتیجه کاهش اثر ناهماهنگی مکانیکی می شود.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، سطح نیکل، اکسیژن، فرکانس ارتعاشی، ناهماهنگی

مقدمه:

درک ماهیت برهمکنش بین اکسیژن و سطح فلزات امری حیاتی برای توجیه نقش اکسیژن در بسیاری فرایندهای تکنولوژیکی از قبیل اکسیداسیون، خوردگی و کاتالیتیکی ناهمگن می‌باشد. یکی از کاربردهای جذب سطحی اکسیژن، بهبود کارایی پیل‌های سوختی می‌باشد. زیرا قسمت عمده‌ای از افت کارایی در پیل‌های سوختی به دلیل اضافه ولتاژ زیاد کاهش اکسیژن در کاتد است.^۱ در ضمن، جذب سطحی اکسیژن بر روی سطح نیکل، مدلی مناسب برای مطالعه جذب شیمیایی تفکیکی فراهم می آورد و همین مسئله موجب شده است تا مطالعات زیادی با استفاده از تکنیکهای متداول مطالعات سطحی برای آن بکار گرفته شود.^۲ آزمایشهای انجام یافته با تکنیک پراش الکترونی کم انرژی (LEED)، بر روی سطح

بررسی نظری پیوند جذبی اکسیژن ...

Ni(111)، وجود آرایش سطحی $p(2 \times 2)$ را تایید می کند، بطوریکه در این آرایش جذبی، اتمهای O بر روی سایتهای hollow قرار گرفته اند و در هر سایت جذبی اتم O با سه اتم Ni برهمکنش مستقیم دارد.^۲

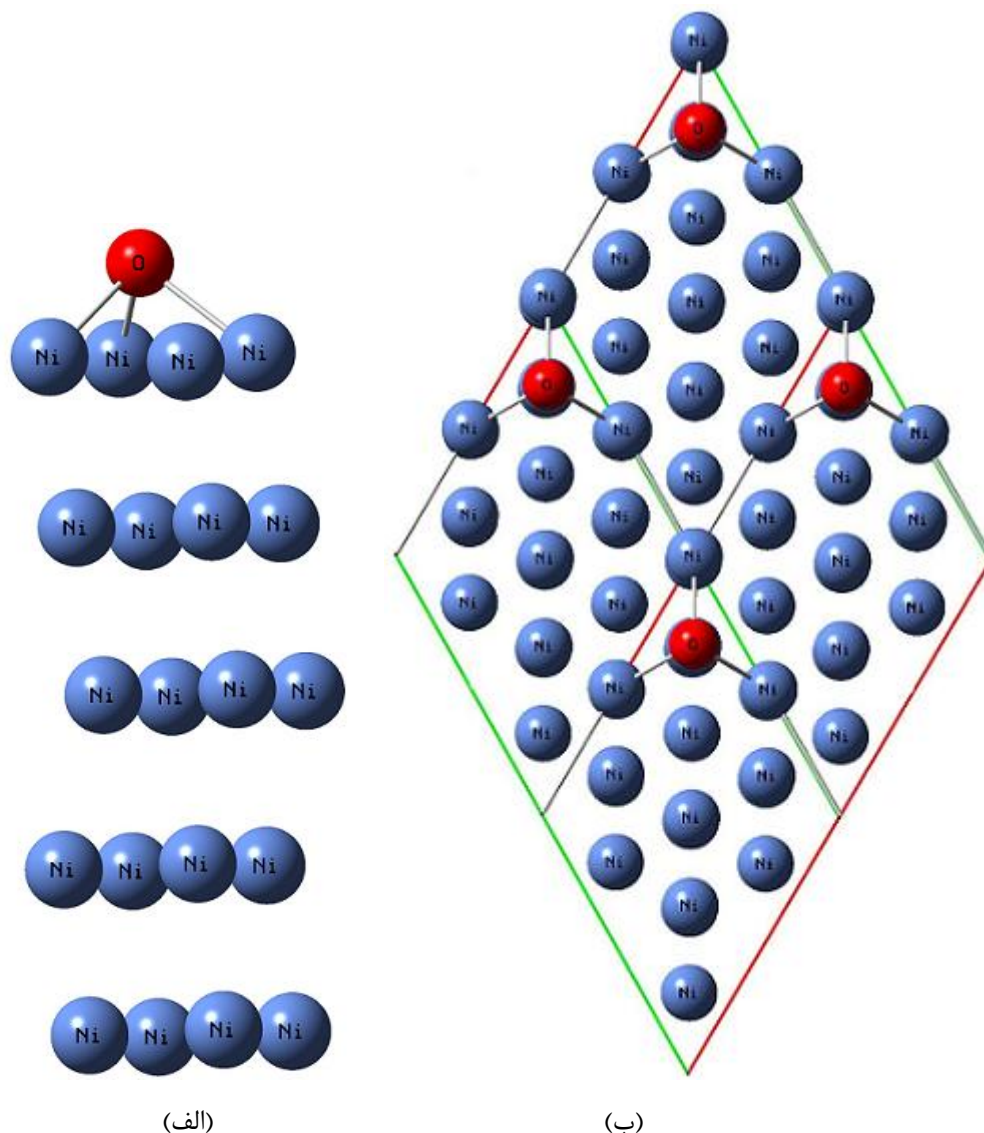
برای شبیه سازی فرایندهای سطحی اصولاً دو مدل وجود دارد: یکی روش خوشه‌ای و دیگری روش ابرسل.

در روش خوشه‌ای، مولکول جذبی به همراه تعدادی از اتم‌های لایه‌های زیرین و اتم‌های سطحی مجاور برداشته شده و یک خوشه مجزای کوچک را تشکیل می‌دهند. سپس محاسبات لازم برای این خوشه با استفاده از روشهای متداول کوانتومی انجام می‌شود. در روش ابرسل که در این کار مورد استفاده قرار می‌گیرد، ابتدا چند لایه از سطح با اندازه دلخواه و با مقداری فضای خالی بالای آن در نظر گرفته می‌شود و سیستم حاصل بوسیله یک سری بردارهای انتقال در فضا تکرار می‌شود. فضای خالی بالای ابر سل به قدر کافی بزرگ انتخاب می‌شود، بطوریکه مولکول جذبی با ابرسلی که در بالای آن تکرار می‌شود برهمکنشی نداشته باشد و سپس محاسبات لازم انجام می‌گیرد. در این روش برای سیستم‌های بلوری، چون شباهت بیشتری با حالت تناوبی شبکه‌های سه بعدی و دو بعدی دارد، نتایج دقیق‌تری به دست می‌آید.^۳

در این بررسی، ابتدا ساختار جذبی O-Ni(111) با استفاده از نظریه عامل دانسیته (DFT) بهینه شده و سپس با تغییر مختصات O حول نقطه تعادلی در سه جهت محورهای مختصات کارتیزی و محاسبه تغییرات انرژی حاصل و تطابق نقاط بدست آمده با مدل‌های ارتعاشی مناسب، فرکانسهای ارتعاشی O در سه جهت مورد نظر بدست خواهد آمد. سپس ساختار نواری و دانسیته حالت‌های سطح (DOS) قبل و بعد از جذب سطحی O به منظور درک ماهیت پیوند جذبی مورد نظر بررسی خواهد شد.

روش کار محاسباتی:

تمامی محاسبات با استفاده از بسته نرم افزاری حالت جامد ABINIT انجام یافت.^۴ برای تمامی محاسبات بهینه سازی ساختاری، فرکانس، ساختار نواری، و دانسیته حالت‌ها عامل مبادله-همبستگی PBE با تقریب گرادیانی تعمیم یافته انتخاب گردید.^۵ برای الکترون‌های لایه داخلی اتمهای O و Ni شبه پتانسیلهای Trouiller-Martins استفاده شد.^۶ ابر سل مورد استفاده برای بهینه سازی ساختاری شامل 5 لایه از سطح (111) نیکل با 20 اتم Ni به همراه 15 Å فضای خالی انتخاب گردید که نمایی از این ابر سل و نحوه تکرار آن در صفحه xy بوسیله بردارهای مناسب در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱: ابر سل مورد استفاده برای محاسبات بهینه سازی ساختاری (الف) و نحوه تکرار ابر سل مورد نظر در دو بعد با بردارهای شبکه مناسب (ب).

نحوه نمونه برداری از فضای معکوس با استفاده از شمای Monkhorst-Pack با شبکه نقاط k بصورت $4 \times 4 \times 1$ و $6 \times 6 \times 1$ بترتیب برای محاسبات بهینه سازی ساختاری و فرکانس انتخاب گردید.^۷ امواج ایستا با انرژی cutoff به مقدار 45.0 hartree برای تمامی محاسبات مورد استفاده قرار گرفت. در ساختار بهینه شده، طول پیوند Ni-O برابر 1.87 \AA و فاصله آن از سطح برابر 1.17 \AA بدست می آید.

پس از انجام محاسبات بهینه سازی ساختاری، ساختار بهینه شده برای محاسبه فرکانسهای ارتعاشی O بر روی سطح مورد نظر استفاده شد، به این ترتیب که با تغییر مختصات O در سه جهت مختصات حول نقطه تعادلی، تغییرات انرژی محاسبه گردید. تغییر در مختصات O در هر مرحله به اندازه 0.05 Bohr انتخاب شد. به منظور تطابق نقاط بدست آمده با مدل

بررسی نظری پیوند جذبی اکسیژن

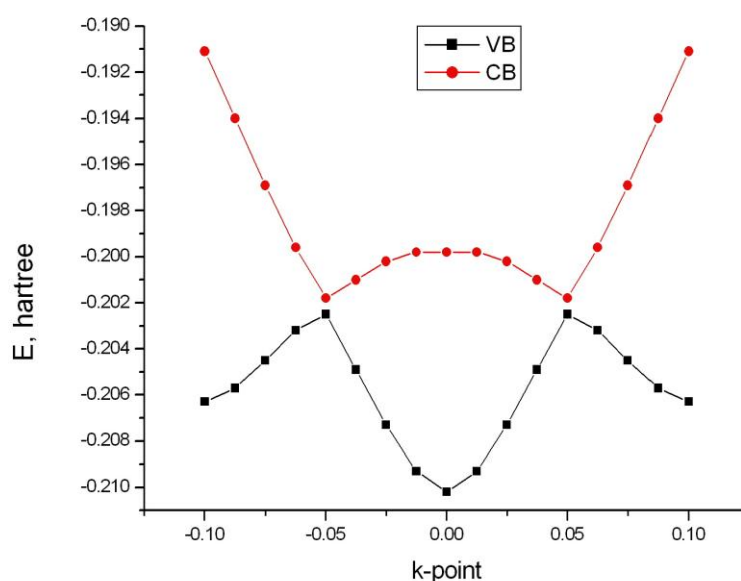
نوسانگر هماهنگ به دو نقطه حول نقطه تعادلی در هر سه جهت محورهای مختصات نیاز است. برای تطابق نقاط بدست آمده با مدل نوسانگر مورس، چهار نقطه حول وضعیت تعادلی در هر جهت محورهای مختصات باید بدست آید. رابطه نوسانگر مورس و فرکانس ارتعاشی آن بصورت زیر است:^۸

$$U = D_e [1 - \exp(-\alpha(r - r_e))]^2 \quad (1)$$

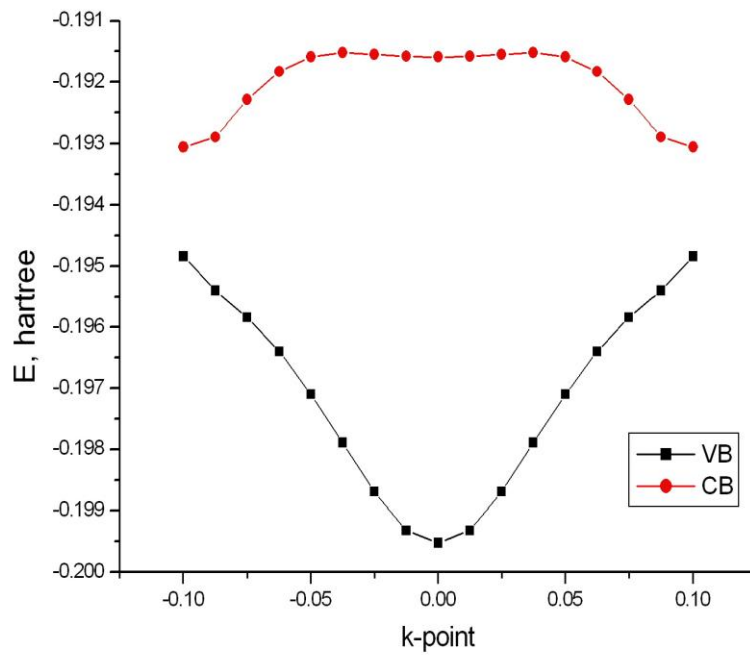
$$\nu = \alpha \left(\frac{D_e}{2\pi^2 \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

که U انرژی پتانسیل ارتعاشی، r_e فاصله تعادلی پیوند، و μ جرم کاهیده می باشند. D_e و α پارامترهای تنظیم پذیر این پتانسیل هستند، بطوریکه D_e عمق چاه پتانسیل بوده و α به فرکانس ν مطابق رابطه بالا مربوط است. نتایج حاصل برای محاسبات فرکانس ارتعاشی با استفاده از دو مدل ذکر شده در هر سه جهت محورهای مختصات در جدول (۱) داده شده است. همانطور که دیده می شود نتایج حاصل با فرکانس کششی تجربی در راستای Z به مقدار 514 cm^{-1} دارد.^۹

به منظور محاسبه ساختار نواری و DOS سطح قبل و بعد از جذب O، ساختارهای بهینه شده Ni(111) و O-Ni(111) مورد استفاده قرار گرفت، به این ترتیب که شبکه نقاط k حول نقطه Γ انتخاب شده و انرژی سیستم محاسبه گردید. نتایج حاصل برای ساختار نواری حاوی نوارهای ظرفیت و هدایت و همچنین DOS قبل و بعد از جذب O بترتیب در شکل‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است. این محاسبات مقدار انرژی فرمی برای سطح Ni(111) و سیستم جذبی O-Ni(111) را بترتیب برابر 0.23 hartree و 0.1975 hartree بدست می دهند.

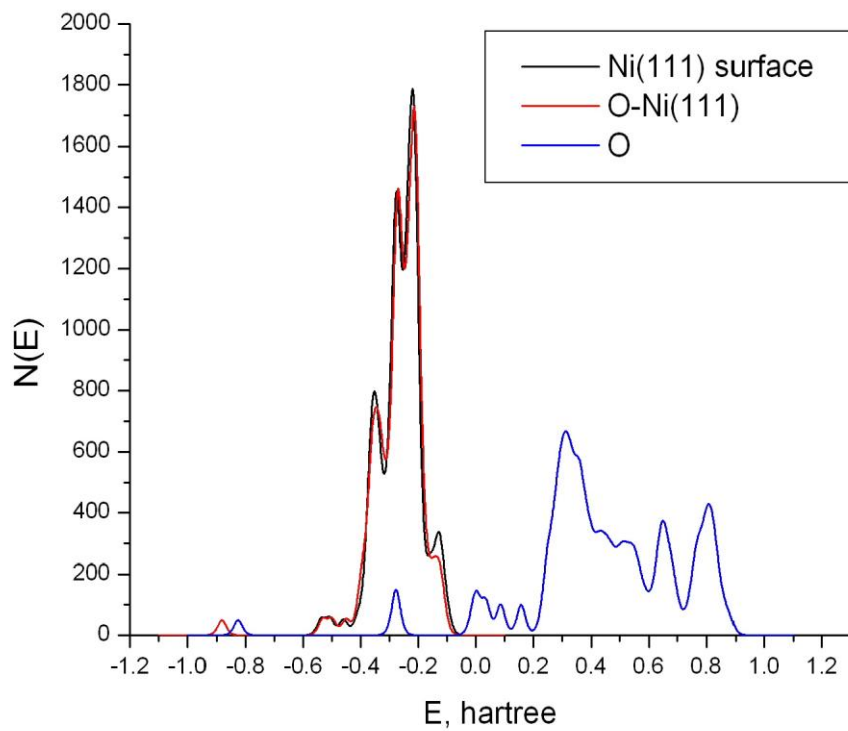


(الف)



(ب)

شکل (۲): نوارهای ظرفیت و هدایت سطح Ni(111) قبل از جذب O (الف) و بعد از جذب سطحی آن (ب)



شکل (۳): دانسیته حالتها (DOS) برای سطح Ni(111)، سیستم جذبی p(2x2)-O-Ni(111)، و اتم O.

جدول ۱: مقادیر فرکانسهای مدل‌های هماهنگ و مورس برای اتم O بر روی سطح Ni(111) در جهت های محورهای مختصات

ν (cm ⁻¹)	x	y	z
harmonic	۱۹۸/۸	۱۹۸/۹	۴۸۴/۱
Morse	۱۹۹/۰	۱۹۹/۹	۴۸۷/۹

نتیجه گیری کلی:

نتایج بدست آمده از بهینه سازی ساختاری، وجود جذب شیمیایی را تایید می کند. زیرا طول پیوند Ni-O در بسیاری از کمپلکسهایی که این پیوند در آنها وجود دارد، بالای 2.0 Å است^{۱۰-۱۲} علاوه بر این بالاتر آمدن انرژی فرمی سطح Ni(111) در اثر جذب O نشان می دهد که انتقال الکترون خالص از O به سطح صورت گرفته است. مقادیر فرکانس گزارش شده در جدول (۱) نیز تاییدی بر وجود پیوند شیمیایی بین Ni و O است. ضمناً همپوشانی بین اوربیتالهای Ni و O در راستای عمود بر سطح (Z) قویتر و در نتیجه فرکانس ارتعاشی آن نیز بالاتر است. همانطور که در جدول (۱) دیده می شود، تفاوت بین فرکانسهای مدل‌های هماهنگ و مورس اندک است یا به عبارت دیگر اثر ناهماهنگی در پیوند جذبی حاصل از جذب سطحی O بر روی سطح Ni(111) ناچیز است. در حالیکه انتظار بر این است که پیوند جذبی بدلیل عدم تقارن آنها در دو طرف پیوند، دارای مقادیر زیادی آثار ناهماهنگی باشد. دلیل کاهش اثر ناهماهنگی در پیوند جذبی O را می توان با تضعیف ناهماهنگی مکانیکی در اثر الکترون‌گاتیویته بالای O توضیح داد. انرژیهای فرمی سطح قبل و بعد از جذب O حاکی از انتقال الکترون خالص از O به سمت سطح است. در نتیجه O دارای مقداری بار مثبت جزئی است که این بار مثبت باعث القای بار منفی مخالف بر روی سطح شده و در نتیجه جاذبه ضعیف الکترواستاتیک بین بار جزئی مثبت O و بار منفی تصویر شده آن بر روی سطح می تواند به عنوان یک برهمکنش در هامیلتونی ارتعاش وارد شود که منجر به یک اثر ناهماهنگی مکانیکی می گردد.^{۱۳} از طرف دیگر O اتمی الکترون‌گاتیو است و وجود بار جزئی مثبت بر روی آن چندان مطلوب نیست. در نتیجه الکترون‌گاتیویته O باعث جابجایی دانسیته الکترونی پیوند جذبی به سمت O می شود. این تغییر در دانسیته الکترونی باعث تغییر در فرکانس ارتعاشی نیز خواهد شد که اثر آن در جهت تضعیف ناهماهنگی مکانیکی است زیرا باعث کاهش بار مثبت جزئی بر روی اتم O می گردد.

جبران بار انتقالی از O به سمت سطح در اثر الکترون‌گاتیویته بالای O را می توان در نمودار DOS نیز مشاهده کرد. همانطور که در شکل (۳) دیده می شود، دانسیته حالت‌های سطح در زیر تراز فرمی بیشتر به اوربیتالهای d نیکل مربوط است که تشکیل نوار ظرفیت را می دهند. اما دانسیته حالت‌های O بیشتر به اوربیتالهای p آن مربوط است و بالای تراز فرمی

سطح قرار می گیرند. همچنانکه مشاهده می شود، دانسیته حالت‌های سطح Ni قبل و بعد از جذب O تغییر چندانی نکرده است. این امر همراه با کم بودن تغییرات انرژی فرمی سطح قبل و بعد از جذب، تاییدی بر کاهش بار مثبت جزئی O در اثر الکترون‌گاتیویته بالای آن است. اما همانطور که در شکل‌های (۲-الف) و (۲-ب) دیده می شود، جذب سطحی O تأثیر فراوانی بر نوارهای هدایت و ظرفیت سطح Ni دارد. با توجه به انتقال الکترون خالص ناچیز از سمت O به سطح، دلیل این پدیده را می توان به تغییر ساختار سطح بعد از جذب O نسبت داد. بدین ترتیب که با درگیر شدن اتم‌های سطحی در پیوند با O، تغییراتی در مکان اتم‌های سطح بوجود می آید. علاوه بر این قرار گرفتن اوربیتال‌های p اکسیژن در محدوده نوار هدایت سطح Ni مسلماً باعث ایجاد تغییرات مهمی در آن می شود که در شکل‌های (۲-الف) و (۲-ب) نمایان است.

- 1- A. Soon and M. Todorova, *Phys. Rev.* 2006, **73**, 165424.
- 2- S. Yamagishi, S. J. Jenkins and D. A. King, *Surface Science.* 2003, **543**, 12.
- 3- M. W. C. Dharma wardana, M. Z. Zgierski, D. Ritchie, J.G. Ping and H. Ruda, *Phys. Rev.* 1999, **59**, 15766.
- 4- <http://www.abinit.org/>
- 5- J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**, 3865.
- 6- N. Trouiller and J. L. Martins, *Phys. Rev.* 1991, **43**, 1993.
- 7- H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev.* 1976, **13**, 5188.
- 8- A. D. Isaacson and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 1984, **80**, 2888.
- 9- J. E. Black, P. Bopp, K. Lutzenkirchen and M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.* 1982, **76**, 6431.
- 10- S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. and K. Lewis, *Angewandte Chemie.* 2004, **116**, 5827.
- 11- C. M. Liu, Y. L. Hou and J. Zhang, S. Gao, *Inorg. Chem.* 2002, **41**, 140.
- 12- A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J. E. Fowler and J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 114.
- 13- J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons 1988.