

مطالعه نظری جذب اکسیژن روی نانوکلاسترهای خالص و ترکیبی Cu و Rh

علی عرب^{۱*}، فریدون گبل^۲^۱دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
^۲دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۱/۳۰

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۱/۲۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۱

چکیده:

در این مقاله با استفاده از نظریه تابعی دانسیته جذب سطحی اکسیژن روی نانوکلاسترهای خالص و ترکیبی مس و رودیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اکسیژن به سه حالت متفاوت ۱- جذب در موقعیت پل ۲- جذب در موقعیت راس و ۳- جذب در موقعیت Griffiths جذب کلاسترها می-شود که از این بین جذب در موقعیت پل معمولاً پایدارترین حالت جذبی است. محاسبه انرژی جذب، فرکانس ارتعاشی و طول پیوند اکسیژن قبل و بعد از جذب نشان داد که جذب اکسیژن به صورت غیر تفکیکی روی سطح کلاسترها انجام می‌شود و البته با تغییر نسبت اتمها و بار کلاسترها می‌توان تمایل به جذب تفکیکی را در کلاسترها تغییر داد.

واژگان کلیدی: نظریه تابعی دانسیته، کلاسترهای مس و رودیم، جذب اکسیژن

۱- مقدمه:

یکی از زمینه‌های مهم علم نانو و موادی با ابعاد نانومتری در فرایندهای کاتالیزوری هتروژن می‌باشد. بدین منظور ذرات نانومتری از فلزات کمیاب سنتز و در این زمینه مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. یکی از اهداف اصلی در فرایندهای کاتالیزوری طراحی کاتالیزورهایی است که بتوانند برای یک واکنش خاص دارای واکنش‌پذیری و گزینش‌پذیری خیلی خوبی باشند. بنابراین در سنتز چنین کاتالیزورهایی باید کنترل کامل بر تشکیل مکان‌های فعال، مکان‌های متصل به مکان فعال و موقعیت آن‌ها نسبت به مکان فعال و ... داشته باشیم. به عبارت دیگر باید بتوانیم کنترل کاملی بر سیستم از مقیاس اتمی تا مقیاس ۱۰ یا ۱۰۰ نانومتری داشته باشیم [۱]. یکی از روش‌هایی که در این زمینه زیاد مورد بررسی قرار گرفته است استفاده از کمپلکس‌های آلی فلزی به عنوان منبع اولیه می‌باشد که با استفاده از این روش کلاسترهای یکنواختی با ساختارهای قابل تشخیص که از ۵ تا ۶ اتم فلزی تشکیل شده‌اند ساخته شده است [۱]. بنابراین مطالعه نظری نانوکلاسترهای فلزی که باعث پی بردن به خواص آن‌ها می‌شود بسیار حائز اهمیت است. اولین قدم برای درک خواص نانوکلاسترها بررسی ساختار آن‌ها می‌باشد [۲]. بدین جهت مطالعه کلاسترهای کوچک فلزی یک زمینه تحقیقاتی مهم و بسیار فعال می‌باشد [۳-۷]. کلاسترهای کوچک فلزی با مواد توده خود دارای یک سری شباهت‌ها و تفاوت‌ها هستند [۴]. بررسی و مطالعه خواص بنیادی این کلاسترها می‌تواند اطلاعات مهمی را در درک مکانیسم واکنش‌های کاتالیزوری و خواص شیمیایی آن‌ها در اختیار قرار دهد

[۱،۸] خواص فیزیکی و شیمیایی کلاسترها تا اندازه زیادی بوسیله اندازه و شکل آن‌ها تعیین می‌شود و این موضوع امروزه به صورت تجربی و نظری مورد مطالعات زیادی قرار گرفته است [۷]. در حالی که مطالعه نظری نانوکلاسترهای تک فلزی بسیار مورد توجه قرار گرفته است به مطالعه نانو کلاسترهایی شامل چند فلز (ترکیبی) و بررسی خواص کاتالیزوری آن‌ها کمتر توجه شده است [۹،۱۰] معمولا فعالیت کاتالیزوری سطح‌های دو فلزی بهتر از سطوح تک فلزی می‌باشد که این امر به دو اثر ساختاری و الکترونیکی نسبت داده شده است [۹،۱۱] مطالعات نظری نانوکلاسترهای فلزی بیشتر با استفاده از روش نظریه تابعی دانسیته انجام شده است [۹،۱۰]. واکنش کاهش اکسیژن یک فرایند مهم در پیل‌های سوختی و خوردگی فلزات است و پارامترهای زیادی روی سرعت واکنش کاهش اکسیژن اثر گذار هستند. یکی از این پارامترها جذب سطحی اکسیژن روی سطح الکتروود است که سرعت کلی واکنش را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۲،۱۳]. واکنش کاهش اکسیژن به صورت تجربی روی آلیاژهای مس-رودیم انجام و مشخص شده است که تغییر نسبت این دو فلز در آلیاژ، فعالیت آلیاژ را برای کاهش اکسیژن به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۴]. بنابراین مطالعات نظری که بتوان به کمک آنها رابطه بین فعالیت و ترکیب آلیاژ را مشخص نمود از اهمیت ویژه برخوردار هستند. بدین علت در این مطالعه جذب سطحی اکسیژن مولکولی روی نانوکلاسترهای خالص و ترکیبی مس و رودیم بررسی شده است. با انجام این بررسی‌ها و محاسبه یک سری از خواص نانوکلاسترها مانند بار روی اتمها، فرکانسهای ارتعاشی و فواصل تعادلی اتمها قبل و بعد از جذب اکسیژن و همچنین محاسبه انرژی جذب اکسیژن و حالت‌های جذب آن روی نانوکلاسترهای مختلف (از نظر بار و مقدار مس) سعی شده است که ارتباط بین خواص نانوکلاسترها و انرژی جذب مشخص گردد.

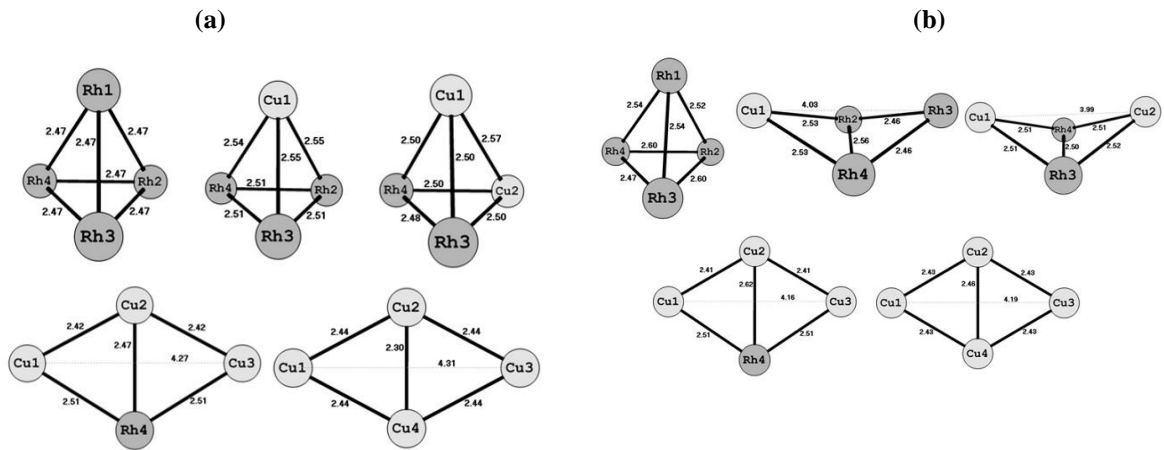
۲- روش محاسباتی:

تمام محاسبات انجام شده در این مقاله که شامل ساختارهای بهینه شده نانوکلاسترها، انرژی‌های جذب، توزیع بار روی اتمها، فرکانسهای ارتعاشی و ... می‌باشد با استفاده از روش نظری تابعی دانسیته صورت گرفته است. بدین منظور از تابعی هیبریدی B3PW91 استفاده شده است. به طور کلی روش‌های گرادینان تعمیم یافته مانند B3PW91 برای تفسیر و توضیح خواص سیستم‌ها در حالت پایه بهتر از تقریب دانسیته اسپین موضعی هستند [۱۵]. روش هیبرید B3PW91 از ترکیب تابعی تبادل B3 [16] و تابعی همبستگی PW91 ساخته شده است [۱۵،۱۷]. همچنین، برای بالابردن دقت محاسبات از مجموعه پایه modified LANL2DZ با در نظر گرفتن ECP (Effective Core Potential) برای نانوکلاسترهای Rh/Cu و از مجموعه پایه MG3S برای اکسیژن استفاده شده است.

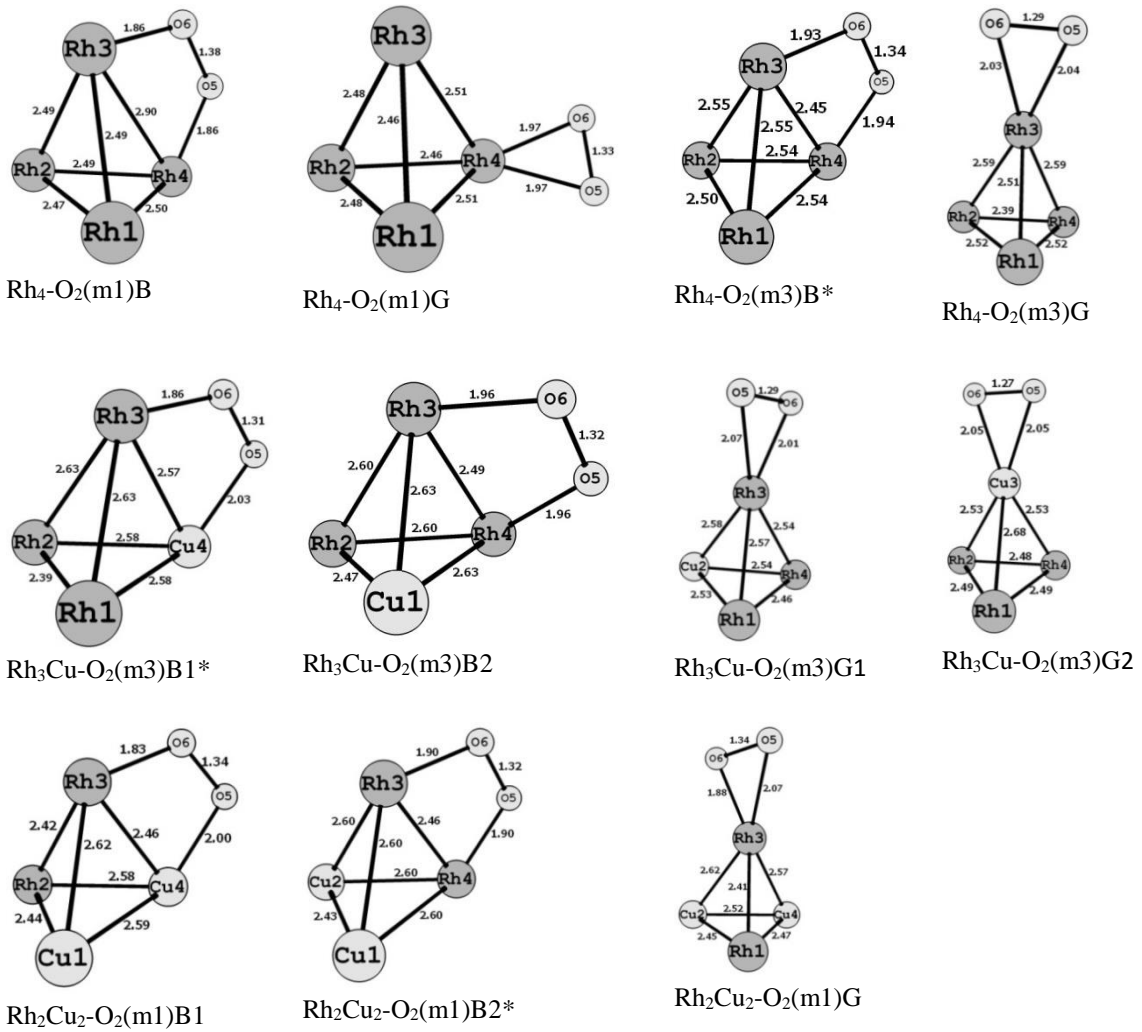
۳- نتایج و بحث:

به منظور جذب اکسیژن، ابتدا پایدارترین ساختار کلاسترهای خنثی و آنیونی تعیین گردید که جزئیات آن در منبع [18] گزارش شده است اما در شکل ۱ پایدارترین ساختار کلاسترهای خنثی و آنیونی نشان داده شده است. جذب سطحی اکسیژن بصورت مولکولی روی پایدارترین نانوکلاسترهای خنثی و آنیونی مورد بررسی قرار گرفت و حالت‌های مختلف جذب سطحی اکسیژن مولکولی در شکلهای ۲ و ۳ به ترتیب برای نانوکلاسترهای خنثی و آنیونی نشان داده شده‌اند. بر اساس این اشکال اکسیژن مولکولی به سه حالت متفاوت جذب کلاسترها می‌شود که عبارتند از ۱- جذب در موقعیت پل ۲- جذب در موقعیت راس و ۳- جذب در موقعیت Griffiths. این حالت‌های جذبی به ترتیب با حروف B، T و G در انتهای نام نانوکلاسترها نشان داده شده است. همچنین در این اشکال چندگانگی اسپین سیستم نیز با m_1 ، m_2 ، m_3 و به ترتیب برای چندگانگی اسپین ۱، ۲، ۳ و جلوی نام نانوکلاسترها و پایدارترین حالت جذب نیز برای هر نانوکلاستر با علامت "*" در انتهای نام نانوکلاستر نشان داده شده است. بر اساس شکل ۲ برای نانوکلاسترهای خنثی پایدارترین حالت‌های جذب اکسیژن مولکولی در موقعیت پل بین دو اتم ایجاد می‌شود. همچنین جذب اکسیژن روی نانوکلاسترهای خنثی باعث می‌شود که چندگانگی اسپین پایدارترین حالت جذبی نسبت به چندگانگی اسپین نانوکلاستر کاهش یابد. نکته جالب دیگر این است که برای بعضی از نانو کلاسترها بعد از جذب اکسیژن ساختار نانوکلاستر تغییر می‌کند. به عنوان مثال پایدارترین ساختار برای نانوکلاستر $RhCu_3$ به صورت شبه مسطح می‌باشد (شکل 1a) اما بعد از جذب اکسیژن دو ساختار $RhCu_3-O_2(m1)B1$ و $RhCu_3-O_2(m1)G2$ به شکل چهاروجهی نامنظم تغییر شکل می‌یابند.

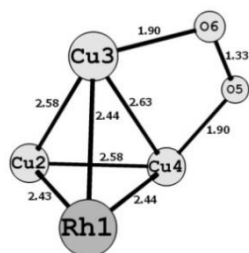
برای نانوکلاسترهای آنیونی نیز به غیر از نانوکلاستر $RhCu_3$ که پایدارترین حالت جذبی آن در موقعیت Griffiths است پایدارترین حالت‌های جذبی در موقعیت پل بین دو اتم ایجاد می‌شوند. همچنین تغییر ساختار نانوکلاستر بعد از جذب اکسیژن در این قسمت نیز مشاهده شده است. به عنوان مثال پایدارترین ساختار نانوکلاسترهای آنیونی Rh_3Cu و Rh_2Cu_2 قبل از جذب اکسیژن به صورت قایقی بوده (شکل 1b) و با جذب اکسیژن به شکل چهاروجهی نامنظم تغییر یافته است.



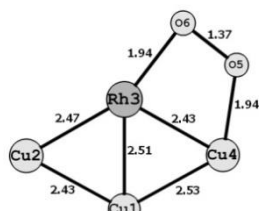
شکل ۱. ساختارهای بهینه شده برای پایدارترین نانوکلاسترهای خنثی (a) و آنیونی (b).



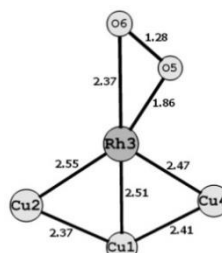
شکل ۲- حالت‌های مختلف جذب اکسیژن روی نانوکلاسترهای خنثی.



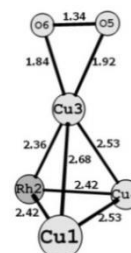
RhCu₃-O₂(m1)B1



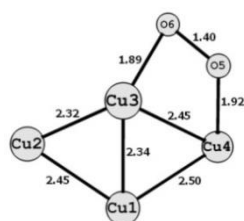
RhCu₃-O₂(m1)B2*



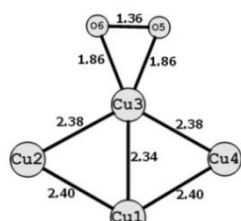
RhCu₃-O₂(m1)G1



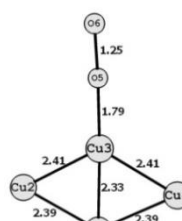
RhCu₃-O₂(m1)G2



Cu₄-O₂(m1)B*

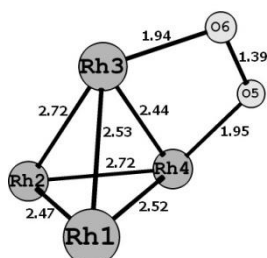


Cu₄-O₂(m1)G

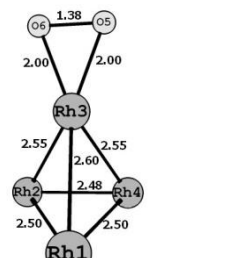


Cu₄-O₂(m1)T

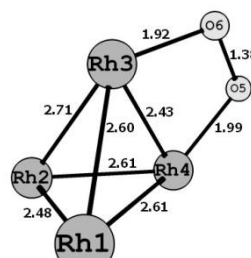
ادامه شکل ۲- حالت‌های مختلف جذب اکسیژن روی نانوکلاسترهای خنثی.



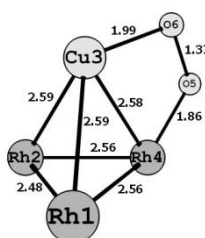
[Rh₄-O₂(m2)B]⁻



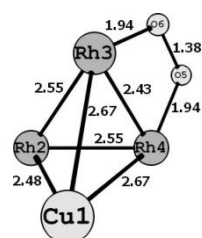
[Rh₄-O₂(m2)G]⁻



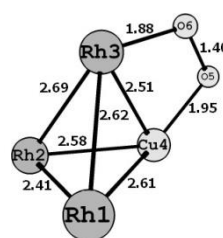
[Rh₄-O₂(m4)B*]⁻



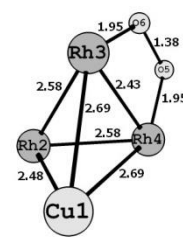
[Rh₃Cu-O₂(m2)B1]⁻



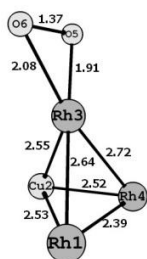
[Rh₃Cu-O₂(m2)B2*]⁻



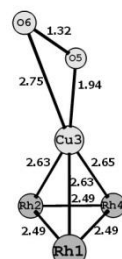
[Rh₃Cu-O₂(m4)B1]⁻



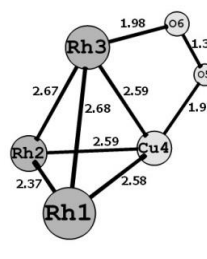
[Rh₃Cu-O₂(m4)B2]⁻



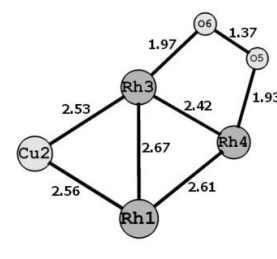
[Rh₃Cu-O₂(m4)G1]⁻



[Rh₃Cu-O₂(m4)G2]⁻

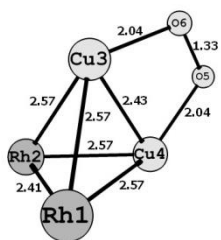


[Rh₃Cu-O₂(m6)B1]⁻

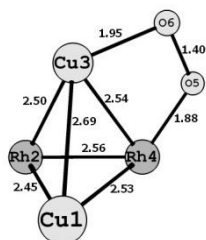


[Rh₃Cu-O₂(m6)B2]⁻

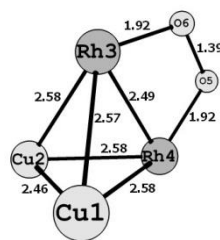
شکل ۳- حالت‌های مختلف جذب اکسیژن روی نانوکلاسترهای آنیونی.



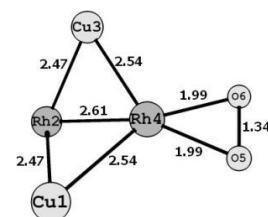
$[Rh_2Cu_2-O_2(m2)B1]^-$



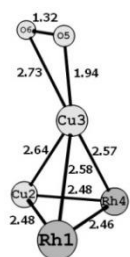
$[Rh_2Cu_2-O_2(m2)B2]^-$



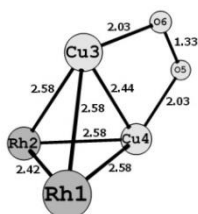
$[Rh_2Cu_2-O_2(m2)B3^*]^-$



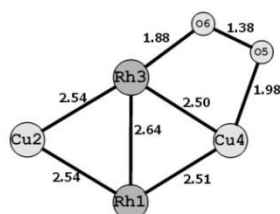
$[Rh_2Cu_2-O_2(m2)G1]^-$



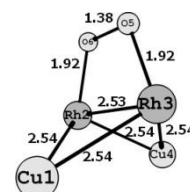
$[Rh_2Cu_2-O_2(m2)G2]^-$



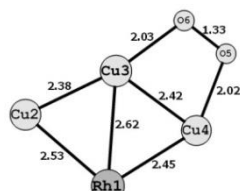
$[Rh_2Cu_2-O_2(m4)B1]^-$



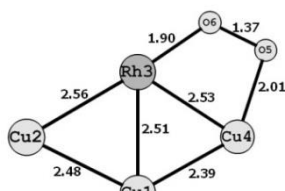
$[Rh_2Cu_2-O_2(m4)B2]^-$



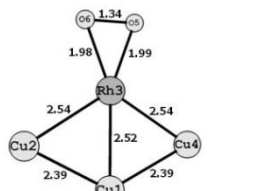
$[Rh_2Cu_2-O_2(m4)B3]^-$



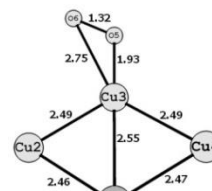
$[RhCu_3-O_2(m2)B1]^-$



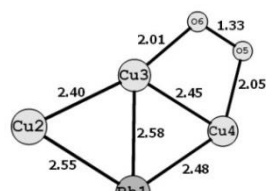
$[RhCu_3-O_2(m2)B2]^-$



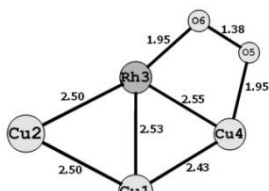
$[RhCu_3-O_2(m2)G1^*]^-$



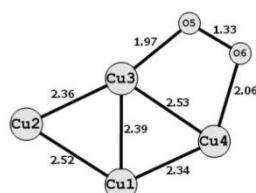
$[RhCu_3-O_2(m2)G2]^-$



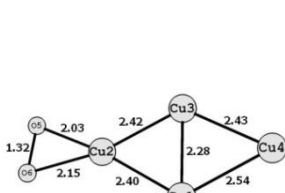
$[RhCu_3-O_2(m4)B1]^-$



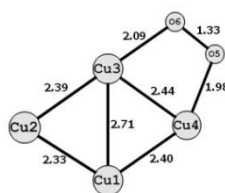
$[RhCu_3-O_2(m4)B2]^-$



$[Cu_4-O_2(m2)B^*]^-$



$[Cu_4-O_2(m2)G]^-$



$[Cu_4-O_2(m4)B]^-$

ادامه شکل ۳- حالت‌های مختلف جذب اکسیژن روی نانوکلاسترهای آنیونی.

بر اساس حالت‌های مختلف جذب نشان داده شده در اشکال ۲ و ۳، مقادیر انرژی نسبی، انرژی جذب، فرکانس ارتعاشی و طول پیوند اکسیژن و بارهای اتمی NBO محاسبه و در جداول ۱ و ۲ به ترتیب برای نانوکلاسترهای خنثی و آنیونی نشان داده شده‌اند. برای محاسبه انرژی نسبی، انرژی نسبی پایدارترین ساختار برای هر کلاستر صفر فرض شده است و انرژی نسبی بقیه ساختارها با کم کردن انرژی پایدارترین ساختار از انرژی ساختار مورد نظر بدست آمده است. انرژی جذب اکسیژن روی نانوکلاسترها بر اساس رابطه ۱ محاسبه شده است.

$$E_{ads} = \frac{E_{Cluster-O_2} - (E_{Cluster} + E_{O_2})}{N_{M-O}} \quad (1)$$

در این رابطه، $E_{Cluster-O_2}$ انرژی کل اکسیژن مولکولی جذب شده روی نانوکلاستر، $E_{Cluster}$ و E_{O_2} هم انرژی کل کلاستر و اکسیژن مولکولی به صورت مجزا می‌باشند و N_{M-O} تعداد کل اتصال‌های بین اکسیژن-فلز تشکیل شده بعد از جذب می‌باشد. باید توجه شود که هر برهمکنش بین فلز با اکسیژن به معنی پیوند بین فلز با اکسیژن نیست اما چون هدف بدست آوردن انرژی جذب به ازای یک اتم اکسیژن است بنابراین نتیجه به تعداد اتصال (نه پیوند) بین اکسیژن و فلز تقسیم شده است. با توجه به مقادیر انرژی جذب، فرکانس ارتعاشی و طول پیوند اکسیژن به نظر می‌رسد که جذب اکسیژن روی همه کلاسترهای خنثی و آنیونی بدون تفکیک اکسیژن انجام شده است (طول پیوند اکسیژن قبل از جذب 1.198\AA می‌باشد). در شکل ۴ تغییرات انرژی جذب اکسیژن برای پایدارترین سیستمها در مقابل تغییرات مقدار مس نشان داده شده است. بر اساس این شکل به نظر می‌رسد که انرژی جذب اکسیژن روی نانوکلاسترهای خنثی و آنیونی Rh/Cu نسبت به نانوکلاسترهای خنثی و آنیونی رودیم و مس خالص کمتر شده است. البته با توجه به این شکل مشخص است که مقادیر انرژی جذب روی نانوکلاسترهای آنیونی بزرگتر از مقادیر انرژی جذب روی نانوکلاسترهای خنثی می‌باشند.

در شکل ۵ تغییرات طول پیوند و فرکانس ارتعاشی اکسیژن برای پایدارترین ساختارها در مقابل تغییرات مقدار مس در نانوکلاستر نشان داده شده است که رفتار متفاوتی برای نانوکلاسترهای خنثی و آنیونی مشاهده می‌شود. برای نانوکلاسترهای خنثی تغییرات طول پیوند اکسیژن دارای مینیمم در حالی که برای نانوکلاسترهای آنیونی دارای ماکسیمم است. بنابراین به نظر می‌رسد که در نانوکلاسترهای آنیونی ابتدا با افزایش مقدار مس تا ۵۰٪ تمایل به جذب تفکیکی اکسیژن زیاد می‌شود و سپس با افزایش بیشتر مقدار مس تا ۷۵٪ و ۱۰۰٪ تمایل به جذب تفکیکی اکسیژن کاهش می‌یابد. برای نانوکلاسترهای خنثی دقیقاً عکس این رفتار مشاهده شده است. هر چه تمایل سیستم برای جذب تفکیکی اکسیژن بیشتر باشد احتمال تشکیل پراکسید در واکنش کاهش اکسیژن کمتر می‌شود. تشکیل پراکسید نیاز به جذب غیرتفکیکی اکسیژن روی سطح

الکتروود دارد. بنابراین به نظر می‌رسد که در کلاسترهای مس- رودیم می‌توان با تغییر نسبت اتمها و البته تغییر بار کلاستر

تمایل کلاسترها برای جذب تفکیکی یا غیر تفکیکی اکسیژن را تغییر داد

جدول ۱: مقادیر محاسبه شده برای انرژی نسبی، انرژی جذب، فرکانس ارتعاشی، طول پیوند اکسیژن و بارهای اتمی NBO برای سیستم-

های نشان داده شده در شکل ۲.

سیستم	انرژی نسبی (eV)	انرژی جذب (kJ mol ⁻¹)	فرکانس ارتعاشی O ₂ (cm ⁻¹)	بارهای NBO					
				1	2	3	4	(O)5	(O)6
Free O ₂	---	---	1666.1	--	--	--	--	0.00	0.00
Rh ₄ -O ₂ (m1)B	0.02	-59.28	856.17	0.00	0.00	0.28	0.28	-0.28	-0.28
Rh ₄ -O ₂ (m1)G	0.72	-25.64	1116.70	0.03	0.08	0.05	0.17	-0.16	-0.17
Rh ₄ -O ₂ (m3)B*	0.00	-60.22	972.64	0.04	0.04	0.21	0.20	-0.25	-0.25
Rh ₄ -O ₂ (m3)G	0.30	-45.60	1218.2	0.04	0.08	0.04	0.16	-0.16	-0.16
Rh ₃ Cu-O ₂ (m3)B1*	0.00	-47.97	1083.25	0.11	-0.09	0.14	0.46^{Cu}	-0.48	-0.14
Rh ₃ Cu-O ₂ (m3)B2	0.04	-45.88	1022.96	0.38 ^{Cu}	-0.11	0.07	0.07	-0.18	-0.23
Rh ₃ Cu-O ₂ (m3)G1	0.09	-43.57	1237.42	0.02	0.28 ^{Cu}	-0.04	0.08	-0.16	-0.19
Rh ₃ Cu-O ₂ (m3)G2	0.67	-15.77	1293.51	0.07	-0.03	0.32 ^{Cu}	-0.04	-0.16	-0.16
Rh ₂ Cu ₂ -O ₂ (m1)B1	0.36	-32.09	1022.38	0.14 ^{Cu}	-0.24	0.12	0.44 ^{Cu}	-0.46	-0.01
Rh ₂ Cu ₂ -O ₂ (m1)B2*	0.00	-49.22	1021.67	0.16^{Cu}	0.16^{Cu}	-0.03	-0.03	-0.13	-0.13
Rh ₂ Cu ₂ -O ₂ (m1)G	0.54	-23.10	1069.20	-0.13	0.33 ^{Cu}	0.03	0.13 ^{Cu}	-0.19	-0.17
RhCu ₃ -O ₂ (m1)B1	0.53	4.89	1077.68	-0.33 ^{Rh}	0.24	0.56	0.22	-0.32	-0.36
RhCu ₃ -O ₂ (m1)B2*	0.00	-20.48	1010.80	0.04	0.22	-0.23^{Rh}	0.61	-0.46	-0.18
RhCu ₃ -O ₂ (m1)G1	0.23	-9.39	1223.22	0.04	0.15	-0.19 ^{Rh}	0.15	-0.06	-0.09
RhCu ₃ -O ₂ (m1)G2	0.66	11.41	1124.39	0.25	-0.47 ^{Rh}	0.74	0.20	-0.38	-0.35
Cu ₄ -O ₂ (m1)B*	0.00	-95.62	924.04	-0.02	0.24	0.09	0.40	-0.30	-0.42
Cu ₄ -O ₂ (m1)G	0.07	-92.11	1044.72	0.07	0.22	0.11	0.24	-0.32	-0.32
Cu ₄ -O ₂ (m1)T	0.84	-55.19	1369.04	0.08	0.22	-0.04	0.22	-0.27	-0.22

علامت * نشان دهنده پایدارترین حالت جذبی در هر سیستم می باشد.

جدول ۲: مقادیر محاسبه شده برای انرژی نسبی، انرژی جذب، فرکانس ارتعاشی، طول پیوند اکسیژن و بارهای اتمی NBO برای سیستم-

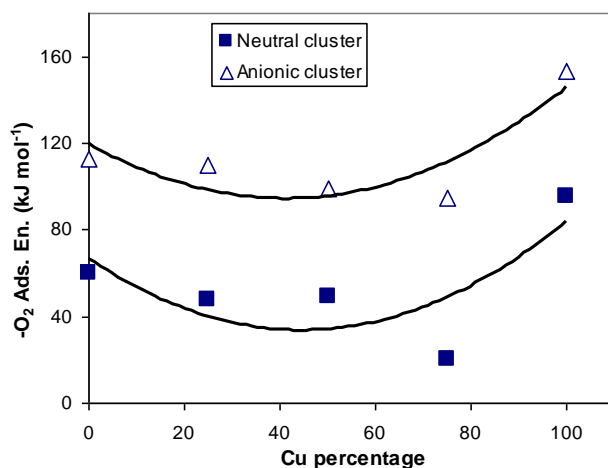
های نشان داده شده در شکل ۳.

سیستم	انرژی نسبی (eV)	انرژی جذب (kJ mol ⁻¹)	فرکانس ارتعاشی O ₂ (cm ⁻¹)	بارهای NBO					
				1	2	3	4	(O)5	(O)6
Free O ₂	---	---	1666.1	--	--	--	--	0.00	0.00
[Rh ₄ -O ₂ (m2)B] ⁻	0.24	-101.56	808.53	-0.63	-0.48	0.09	0.01	0.01	-
[Rh ₄ -O ₂ (m2)G] ⁻	0.43	-92.22	1008.12	-0.18	-0.13	-0.01	-0.13	-	-
[Rh ₄ -O ₂ (m4)B*] ⁻	0.00	-113.10	852.60	-0.15	-0.22	0.04	0.05	-	-
[Rh ₃ Cu-O ₂ (m2)B1] ⁻	0.46	-88.05	907.50	-0.26	-0.26	0.30 ^{Cu}	0.01	-	-
[Rh ₃ Cu-O ₂ (m2)B2*] ⁻	0.00	-110.10	848.23	-	-0.19	-0.03	-0.03	-	-
[Rh ₃ Cu-O ₂ (m4)B1] ⁻	0.52	-84.74	893.70	-0.34	-0.08	-0.14	0.43 ^{Cu}	-	-
[Rh ₃ Cu-O ₂ (m4)B2] ⁻	0.05	-107.53	862.98	-	-0.16	-0.02	-0.02	-	-
[Rh ₃ Cu-O ₂ (m4)G1] ⁻	0.59	-81.69	963.46	0.11 ^{Cu}	-0.22	0.15 ^{Cu}	-0.01	-0.20	-
[Rh ₃ Cu-O ₂ (m4)G2] ⁻	0.82	-70.41	1200.01	-0.18	-0.17	0.30 ^{Cu}	-0.17	-	-
								0.44	0.33

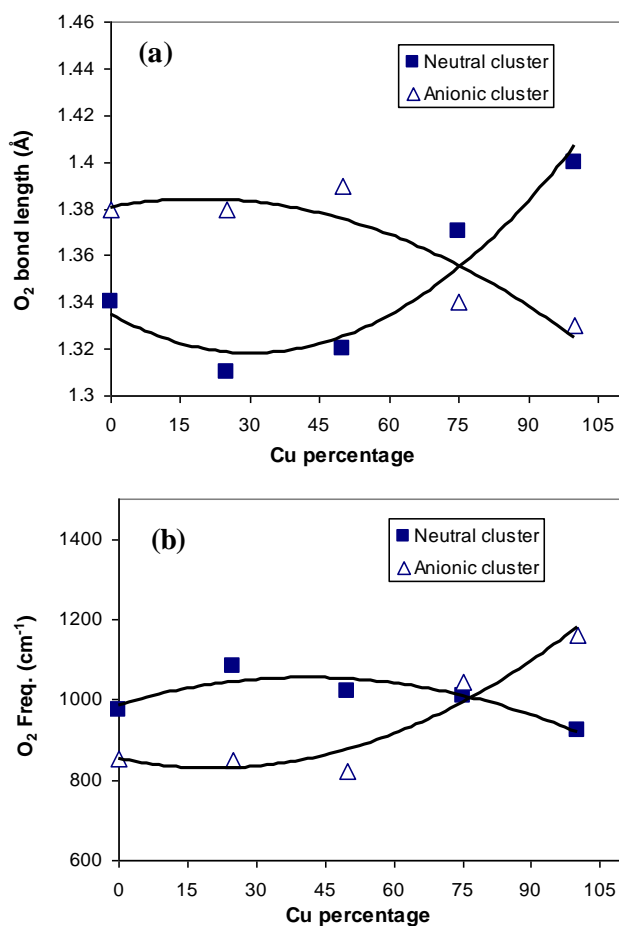
ادامه جدول ۲

$[Rh_3Cu - O_2(m6)B 1]^-$	0.49	-86.54	908.80	-0.38	-0.08	-0.09	0.40 ^{Cu}	-	-
$[Rh_3Cu - O_2(m6)B 2]^-$	0.52	-85.07	911.33	-0.37	-	-0.08	0.12	0.52	0.34
								0.34	0.30
$[Rh_2Cu_2 - O_2(m2)B 1]^-$	0.78	-61.76	1129.82	-0.34	-0.34	0.22 ^{Cu}	0.22 ^{Cu}	-	-
$[Rh_2Cu_2 - O_2(m2)B 2]^-$	0.38	-80.76	882.87	0.04 ^{Cu}	-0.40	0.32 ^{Cu}	-0.07	0.38	0.38
$[Rh_2Cu_2 - O_2(m2)B 3^*]^-$	0.00	-99.19	822.78	-	0.05^{Cu}	-0.20	-0.21	-	-
$[Rh_2Cu_2 - O_2(m2)G 1]^-$	0.31	-84.16	1059.31	0.21^{Cu}	-0.27	0.05 ^{Cu}	-0.27	0.24	0.18
$[Rh_2Cu_2 - O_2(m2)G 2]^-$	0.73	-64.16	1196.25	-0.29	0.09 ^{Cu}	0.27 ^{Cu}	-0.29	0.28	0.28
$[Rh_2Cu_2 - O_2(m4)B 1]^-$	0.48	-75.98	1105.86	-0.33	-0.33	0.22 ^{Cu}	0.22 ^{Cu}	-	-
$[Rh_2Cu_2 - O_2(m4)B 2]^-$	0.48	-76.14	904.82	-0.31	-	-0.07	0.34 ^{Cu}	0.39	0.39
$[Rh_2Cu_2 - O_2(m4)B 3]^-$	0.42	-79.02	852.48	-	0.14 ^{Cu}	-0.13	-	0.52	0.30
				0.03 ^{Cu}			0.03 ^{Cu}	0.34	0.34
$[RhCu_3 - O_2(m2)B 1]^-$	0.73	-59.05	1159.35	-0.45	-0.13	0.10 ^{Cu}	0.23 ^{Cu}	-	-
$[RhCu_3 - O_2(m2)B 2]^-$	0.31	-79.41	907.47	-0.16	-0.21	-	-0.29	0.37	0.37
$[RhCu_3 - O_2(m2)G 1^*]^-$	0.00	-94.43	1044.50	-0.12	-0.01	-	-0.01	-	-
$[RhCu_3 - O_2(m2)G 2]^-$	0.62	-64.36	1197.76	-	0.01	0.10	-0.03	0.30	0.30
$[RhCu_3 - O_2(m4)B 1]^-$	0.38	-76.13	1168.26	0.34 ^{Rh}	-0.15	0.09	0.19	0.42	0.31
$[RhCu_3 - O_2(m4)B 2]^-$	0.35	-77.68	885.74	0.40 ^{Rh}	-0.10	-	0.28	0.37	0.37
						0.17 ^{Rh}		0.50	0.36
$[Cu_4 - O_2(m2)B^*]^-$	0.00	-153.47	1161.4	-0.21	-0.23	0.06	0.12	-	-
$[Cu_4 - O_2(m2)G]^-$	0.56	-126.67	1192.25	-0.02	0.06	-0.02	-0.35	0.36	0.38
$[Cu_4 - O_2(m4)B]^-$	0.89	-110.54	1168.61	-0.34	-0.15	-0.01	0.23	0.35	0.32
								0.38	0.35

علامت * نشان دهنده پایدارترین حالت جذبی در هر سیستم می باشد.



شکل ۴- تغییرات انرژی جذب اکسیژن مولکولی در مقابل تغییرات مقدار مس در نانوکلاستر.



شکل ۵. تغییرات طول پیوند اکسیژن (a) و فرکانس ارتعاشی اکسیژن (b) برای پایدارترین ساختارها در مقابل تغییرات مقدار مس در نانوکلاستر.

۴- نتیجه گیری:

جذب سطحی اکسیژن مولکولی روی پایدارترین ساختارهای نانوکلاسترهای آنیونی و خنثی (Rh_xCu_{4-x} ($x=0-4$)) بررسی گردید. خلاصه نتایج بدست آمده به صورت زیر می باشد:

- ۱- برای نانوکلاسترهای خنثی و آنیونی پایدارترین حالت‌های جذب اکسیژن مولکولی معمولاً در موقعیت پل بین دو اتم ایجاد می شود.
- ۲- برای بعضی از نانو کلاسترهای خنثی و آنیونی بعد از جذب اکسیژن ساختار نانوکلاستر تغییر می کند.
- ۳- انرژی جذب اکسیژن روی نانوکلاسترهای خنثی و آنیونی Rh/Cu نسبت به نانوکلاسترهای خنثی و آنیونی رودیم و مس خالص کمتر شده است. همچنین مقادیر انرژی جذب روی نانوکلاسترهای آنیونی بزرگتر از مقادیر انرژی جذب روی نانوکلاسترهای خنثی هستند.

۴- در نانوکلاسترهای آنیونی ابتدا با افزایش مقدار مس تا ۵۰٪ تمایل به جذب تفکیکی اکسیژن زیاد می‌شود و سپس با افزایش بیشتر مقدار مس تا ۷۵٪ و ۱۰۰٪ تمایل به جذب تفکیکی اکسیژن کاهش می‌یابد. برای نانوکلاسترهای خنثی دقیقاً عکس این رفتار مشاهده شده است. بنابراین در کلاسترهای مس-رودیم می‌توان با تغییر نسبت اتمها و البته تغییر بار کلاستر تمایل کلاسترها برای جذب تفکیکی یا غیرتفکیکی اکسیژن را تغییر داد.

۵-منابع:

- [1] H. H. Kung, M. C. Kung, *Catal. Today* **97** (2004) 219.
- [2] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77** (2005) 371.
- [3] I. Efremenko, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **173** (2001) 19.
- [4] L. P. Campos, *J. Mol. Struct: THEOCHEM* **815** (2007) 63.
- [5] M. Nahali, F. Gobal, *Mol. Phys.* **108** (2010) 1317.
- [6] G. Lv, F. Wei, H. Jiang, Y. Zhou, X. Wang, *J. Mol. Struct: THEOCHEM* **915** (2009) 98.
- [7] J. L. Rao, G. K. Chaitanya, S. Basavaraja, K. Bhanuprakash, A. Venkataramana, *J. Mol. Struct: THEOCHEM* **803** (2007) 89.
- [8] W. Eberhardt, *Surf. Sci.* **500** (2002) 242.
- [9] I. Efremenko, M. Sheintuch, *Chem. Phys. Lett.* **401** (2005) 232.
- [10] A. Prestianni, A. Martorana, F. Labat, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Mol. Struct: THEOCHEM* **903** (2009) 34.
- [11] S. Gonzalez, C. Sousa, M. Fernandez-Garcia, V. Bertin, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 7839.
- [12] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Norskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 2897.
- [13] M. Teliska, V. S. Murthi, S. Mukerjee, D. E. Ramakera, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A2159.
- [14] F. Gobal, R. Arab, *Electrocatalysis*, **2** (2011) 42.
- [15] 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.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1372.
- [17] P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
- [18] A. Arab, F. Gobal, N. Nahali, M. Nahali, *Journal of Cluster Science*, **24** (2013) 273.

