

## کاهش کربن مونوکسید به هیدروکربن‌ها با نانوذره‌های فوتوکاتالیستی پلاسمونی طلا

مریم سلیمانی<sup>۱</sup>، مریم درگاهی<sup>۲</sup> و مهدی پورفتح<sup>۳\*</sup>

۱. پژوهشگر پسادکتر، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
۲. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.
۳. دانشیار مهندسی برق دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۱ بازنگری: فروردین ۱۴۰۲ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1977531.2085



20.1001.1.27835324.2023.17.1.9.7

### چکیده

بررسی برهم‌کنش بین نانوذره‌های پلاسمونی و گونه جذب‌شده بر آن برای کاربردهای فوتوکاتالیستی-پلاسمونی بسیار مهم است. شناسایی سازوکار واکنش‌ها در حالت پایه و تعیین ویژگی نوری در حالت‌های تحریک‌شده، به دلیل مسیرهای پیچیده حامل‌ها، چالش برانگیز است. در این پژوهش، کاهش فوتوکاتالیستی کربن مونوکسید (CO) به هیدروکربن‌ها بر سطح نانوذره‌های طلا با استفاده از نظریه تابع چگالی بررسی شد. بررسی انرژی‌های آزاد گیبس و سدهای انرژی فعال‌سازی واکنش‌ها نشان داد که نخستین گام در کاهش مولکول CO تشکیل  $\text{CHO}^*$  به جای  $\text{COH}^*$  است که از راه سازوکار ترجیحی انتقال مستقیم هیدروژن به CO پیش می‌رود. افزون‌براین، با محاسبه‌های نظریه تابع چگالی وابسته به زمان، جذب نوری وابسته به اندازه نانوذره‌های طلا (ساختار بیست‌وجهی) با توجه به تشدید پلاسمونی سطحی جای‌گیر بررسی شد. تجزیه جذب نوری، نوسان گروهی الکترون‌های ظرفیت را در لایه جذب‌شده مولکول‌های CO بر نانوذره طلا نشان داد. این مطالعه راهگشای تولید پایدار سوخت با انرژی خورشیدی است.

**واژه‌های کلیدی:** فوتوکاتالیست، پلاسمون، کربن مونوکسید، جذب نوری، متان.

## مقدمه

تحریک پلاسمونی واپایش شده است. کلید پایه‌ای برای درک واکنش‌های کاتالیستی، آگاهی از نگاشت انرژی مسیره‌ای واکنش است. روش‌های تجربی مانند میکروسکوپ تونل‌زنی پوششی و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس، اطلاعاتی در مورد پیکربندی جذب گونه و ویژگی الکترونی گونه‌های جذب‌شده بر سطح فلز فراهم می‌کنند [۷ و ۸]. با این حال، توصیف برهم‌کنش گونه-فلز (به‌ویژه با فلزهای واسطه) چالش برانگیز است. به موازات آزمایش‌های متفاوت بر کاتالیست‌ها برای طراحی ترکیب‌های کاتالیستی قوی‌تر، محاسبه‌های نظری برای بررسی ماهیت این برهم‌کنش‌ها و منشأ نیروهای فعال لازم است [۹ و ۱۰]. امروزه روش‌های محاسباتی مبتنی بر اصول اولیه نقش مهمی را در فرایند توسعه کاتالیست‌های مدرن ایفا می‌کنند [۱۱ و ۱۲]. برای مثال، برای درک پاسخ پلاسمونی و برهم‌کنش‌های پلاسمون سطحی در فلزهای نجیب می‌توان از نظریه تابع چگالی (DFT<sup>۱</sup>) و نظریه تابع چگالی وابسته به زمان (TDDFT<sup>۳</sup>) استفاده کرد.

در این پژوهش، فرایند فوتوکاتالیستی تبدیل CO به متان (CH<sub>4</sub>) و متانول (CH<sub>3</sub>OH) بر سطح فلز طلا مطالعه شد تا فرآورده پایدارتر (فرآورده اصلی در واپایش ترمودینامیکی) شناسایی شود. همچنین، واسطه‌های واکنش شناسایی به دقت بررسی شدند. تحلیل جامعی از جذب نوری نانوذره‌های طلای بیست‌وجهی با توجه به وابستگی ویژگی پلاسمونی به اندازه ذره‌ها ارائه شد که در فرایندهای فوتوکاتالیستی-پلاسمونی بسیار مهم است. همچنین، ویژگی‌های پلاسمونی، حالت‌های الکترونی پایه و برانگیخته نانوذره‌های Au-CO بررسی شد که چشم‌اندازی میکروسکوپی از تشکیل پلاسمون سطحی در این نوع ساختارها را ارائه می‌دهد. روش محاسبه‌ها

در این پژوهش، محاسبه‌های نظریه تابع چگالی در چهارچوب فرمول‌بندی تابع موج تخت<sup>۴</sup> [۱۳]، با استفاده از بسته شبیه‌سازی کوانتومی (VASP<sup>۵</sup>) [۱۴] انجام شد. برای شبیه‌سازی برهم‌کنش الکترون‌های مغزه و ظرفیت، روش

زمانیکه یک نانوذره فلزی تحت تابش نور قرار می‌گیرد، الکترون‌های آزاد که بر روی سطح نانوذره قرار دارند، برانگیخته می‌شوند و ابر الکترونی موضعی به‌طور نامتقارن بر نانوذره فلزی توزیع می‌شود. جابه‌جایی ابر الکترونی نسبت به هسته (به‌طور مثال جدایی بار) یک نیروی کولنی بازگرداننده بین الکترون‌های منفی و هسته مثبت ایجاد می‌کند که منجر به نوسان‌های ابر الکترونی بر سطح نانوذره می‌شود [۱ تا ۳]. این نوسان همدوس و گروهی الکترون‌های نوار رسانش که به‌طور معمول در فصل مشترک فلز-دی‌الکترون روی می‌دهد را به اصطلاح پلاسمون سطحی جایگزیده می‌گویند [۴]. زمانی که بسامد نور فرودی با بسامد نوسان پلاسمون سطحی جایگزیده نانوذره‌های فلزی پلاسمونی (برای مثال طلا، نقره و مس) منطبق می‌شود، نانوذره‌های پلاسمونی به‌طور قوی نور فرودی را جذب می‌کنند. همچنین، نور فرودی میدان‌های الکتریکی با جایگزیدگی و تقویت‌شدگی بالا در مجاور سطح نانوذره ایجاد می‌کند. این شرط تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده در یک بسامد ویژه از نور فرودی را تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده<sup>۱</sup> می‌گویند [۵]. انتقال انرژی پلاسمون سطحی به الکترون‌ها در نوار رسانشی فلز نجیب منجر به ایجاد فوتوالکترون‌های پرانرژی می‌شود که اثرات متفاوتی شامل فوتوگسیل، فوتوشیمی، فوتوجریان، تزریق الکتریکی و گرمای موضعی دارند که در زمینه‌های متفاوتی مانند آشکارساز نوری، فوتولتائیک و فوتوکاتالیست استفاده می‌شود [۲].

فرایند فوتوکاتالیستی در سطح نانوذره‌ها، روشی امیدبخش برای تبدیل شیمیایی انواع گونه‌ها با بازده بالا است. برای مثال، در مطالعه فوتوکاتالیست نانوذره طلا گزارش شده [۶]، کاهش چند الکترون-چند پروتون مولکول CO<sub>2</sub> به هیدروکربن‌ها در حضور نور مرئی و آب از دیدگاه سینتیکی امکان‌سنجی شده است. از آنجا که این واکنش می‌تواند بیش از یک مسیر را طی کند و فرآورده‌های متفاوتی را تولید کند، مقدار تولید فرآورده مورد نظر (شامل پیوندهای C-C) به طور سامانمند با تغییر مشخصه‌های

1. Localized surface plasmon resonance (LSPR)

2. Density functional theory (DFT)

3. Time-dependent density functional theory (TDDFT)

4. Plane-waves

5. Vienna ab initio simulation package

که عبارت اول در معادله ۳ بیانگر انرژی کل ساختار طلا همراه با جذب شونده، عبارت دوم و سوم به ترتیب بیانگر انرژی کل ساختار طلا و گونه جذب شونده در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین است. هر سه عبارت در ابر یاخته یکسان ارزیابی شده‌اند. مقدار منفی (مثبت) انرژی جذب نشان دهنده جذب گرمازا (گرماگیر) است.

محاسبه‌های ساختار الکترونی نانوساختارهای آزاد با DFT و با استفاده از پتانسیل همبستگی-تبادلی GLLB-SC<sup>۶</sup> [۲۰] که به دقت موقعیت‌های سطح انرژی حالت‌های d در فلزهای نجیب را توصیف می‌کند، انجام شد. بدین منظور مجموعه کد GPAW [۲۱ و ۲۲] بر پایه روش PAW به کار برده شد. توابع موج الکترونی به صورت ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی (LCAO<sup>۷</sup>) استفاده شد [۲۱]. به خاطر شرایط دوره‌ای، فاصله حدود ۱۶ Å در اطراف ساختارهای آزاد در نظر گرفته شد تا از برهم‌کنش سلول‌های مجاور پرهیز شود. پس از بهینه‌سازی کامل نانوساختارها، پاسخ نوری ساختارهای اتمی با روش TDDFT و به کارگیری LCAO و اختلال تپ ضعیف δ محاسبه شد [۲۳]. در این روش، توابع موج الکترونی در حضور جریان الکتریکی خارجی (در تقریب دو قطبی) تپ ضعیف δ تکامل یافتند.

## نتیجه‌ها و بحث

### مشخصات الکترونی فوتوکاتالیست طلا

در این بخش تبدیل فوتوکاتالیستی CO به CH<sub>4</sub> بر روی فلز طلا در حالت پایه بررسی شده است. در اینجا ساختار شبکه طلا به صورت مکعب مرکز وجوه پُر<sup>۸</sup> است. همچنین، سطح آن با برش شبکه ۱۱۱ به دلیل بالاترین پایداری در نظر گرفته شده است. ساختار طلا به صورت هشت لایه انباشته با ثابت شبکه ۴/۱۶۸ Å است. شکل ۱-الف این ساختار را نمایش می‌دهد.

(PAW<sup>۱</sup>) به کار گرفته شد. انرژی تبادلی-همبستگی بر مبنای تقریب گرادیان تمیم یافته (GGA<sup>۲</sup>) و با روش پردو-برک-ارنزهوف (PBE<sup>۳</sup>) محاسبه شد [۱۵]. نظریه بلاخ، مسئله محاسبه بی‌نهایت تابع موج الکترونی را به محاسبه تعداد محدودی از این توابع در بی‌نهایت نقطه  $k$  در منطقه اول بریلوئن یاخته دوره‌ای کاهش می‌دهد. این مسئله را می‌توان با نمونه‌برداری از منطقه بریلوئن<sup>۴</sup> در مجموعه‌ای از نقاط ویژه بر طرف کرد [۱۶]. همچنین، برای آسانی بیشتر، تنها امواجی که انرژی جنبشی آن‌ها از حد معینی (انرژی قطع<sup>۵</sup>) کمتر است در نظر گرفته می‌شوند. در اینجا مش بندی (۸×۸×۱) در فضای  $k$  برای نمونه‌برداری از منطقه بریلوئن و انرژی قطع ۵۰۰ eV در نظر گرفته شد. معیار همگرایی محاسبه‌های خودسازگار به نحوی تنظیم شد که نیروهای بر اتم‌ها کوچک‌تر از eV/Å و ۰/۰۱ شود. لازم به ذکر است برهم‌کنش‌های واندروالسی با تصحیح D3 در همه محاسبه‌های حالت پایه اعمال شد [۱۷ و ۱۸]. همچنین، برای به کمینه‌رساندن برهم‌کنش میان تصویرهای دوره‌ای، تصحیح دو قطبی در محاسبه‌ها گنجانده شد. در معادله‌های ۱ و ۲ چگونگی محاسبه انرژی آزاد گیبس برای جذب گونه  $x$  بر سطح فلز طلا آورده شده است [۱۹]:

$$G_{Au-x} = E_{Au-x} + \sum_i^{3N} \left[ \frac{\hbar\omega_i}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}) \right] \quad (۱)$$

$$G_x = E_x + \frac{\hbar\omega_x}{2} + \Delta H_x^0 - TS_x^0 + k_B T \ln p_x \quad (۲)$$

که  $T$  در اینجا دمای اتاق است. انرژی آزاد جذب گونه‌ها بر سطح به صورت زیر است:

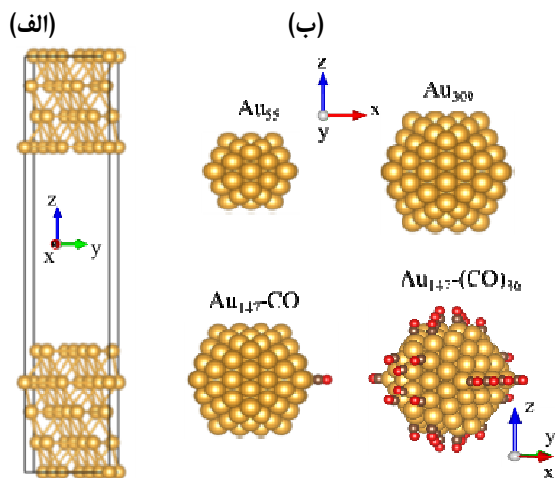
$$G_{ads} = G_{Au-x} - (G_{Au} + G_x) \quad (۳)$$

- |   |                                       |   |
|---|---------------------------------------|---|
| 1. Projector augmented wave                     | 2. Generalized gradient approximation | 3. Perdew–Burke–Ernzerhof   |
| 4. Brillouin zones                              | 5. Cutoff energy                      | 6. Gritsenko, van Leeuwen, van Lenthe, and Baerends solid correlation |
| 7. Linear combination of atomic orbitals (LCAO) | 8. Face-Centered Cubic (FCC)          |   |

جذب شده ( $2 \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_a \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}_a + \text{H}_2\text{O}$ ) تشکیل شود، که در آن اکسیژن در سطح Au برای تشکیل ساختار Au-O-CH<sub>3</sub> به کار گرفته شده است. واکنش متانول با اکسیژن در موقعیت بالای اتم Au انجام می‌شود، ولی این واکنش سطحی باید به دقت بررسی شود [۲۶]. باید توجه داشت که فعال‌سازی هم‌زمان مسیرهای واکنش منجر به تشکیل ناخواسته یا غیرقابل استفاده فرآورده و ضایعات شیمیایی می‌شود. یک سازوکار مؤثر برای فعال‌سازی پیوندهای شیمیایی مورد نظر بر روی فلزها، تحریک الکترونی جذب‌شونده‌ها است [۲۷ و ۲۸].

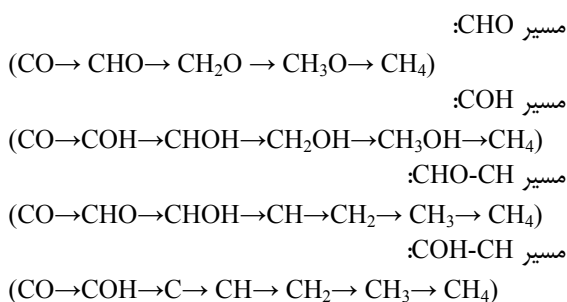
ساختارهای بهینه‌شده با پیکربندی مناسب گونه پایدارترین ساختار) در شکل ۲ نمایش داده شده است. در این محاسبه‌ها، پیکربندی‌های متفاوت گونه برای جذب و همچنین، موقعیت‌های متفاوت جذب بر سطح طلا بررسی شده است. پس از انجام محاسبه‌های خودسازگار DFT، ساختار با کمینه انرژی به‌عنوان پایدارترین ساختار (با بهترین وضعیت جذب) ارائه شده است. نزدیک‌ترین فاصله گونه تا سطح پس از جذب در جدول ۱ گزارش شده است. ساختارهای بهینه‌شده نشان می‌دهند که اتم C در مقایسه با O به سطح Au نزدیک‌تر است و جذب سطحی به تقریب در بالای اتم‌های طلا با تشکیل پیوند کربن-طلا رخ می‌دهد. لازم به ذکر است که COH، C و CH در مکان‌های خالی جذب می‌شوند و CH<sub>2</sub> بر پیوندهای (پل) Au جذب می‌شود.

در واقع CO می‌تواند از کاهش متوالی CO<sub>2</sub> به دست بیاید. بنابراین، ابتدا به صورت مختصر این تبدیل بررسی شده است. فاصله بین CO<sub>2</sub>، COOH، CO-top، CO-bridge و CO-hollow بر سطح طلا به ترتیب ۳/۳۷۵ Å، ۲/۰۸۱ Å، ۲/۰۰۶ Å، ۱/۴۶۶ و ۱/۳۷۰ و انرژی‌های جذب به ترتیب ۰/۲۱ eV، ۲/۱۹۸، -۰/۵۶۰، -۰/۵۷۹ و -۰/۵۱۰ هستند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که انرژی‌های جذب در هر سه حالت به تقریب یکسان بوده و در نتیجه امکان بر جذب در هر سه محل به تقریب مشابه است. در اینجا، مولکول CO<sub>2</sub> به صورت خطی به موازات سطوح جذب شده است، ولی برپایه مطالعه‌های پیشین انتقال الکترون تحریک‌شده از ذره‌های طلا به اوربیتال‌های ضدپیوندی کربن،



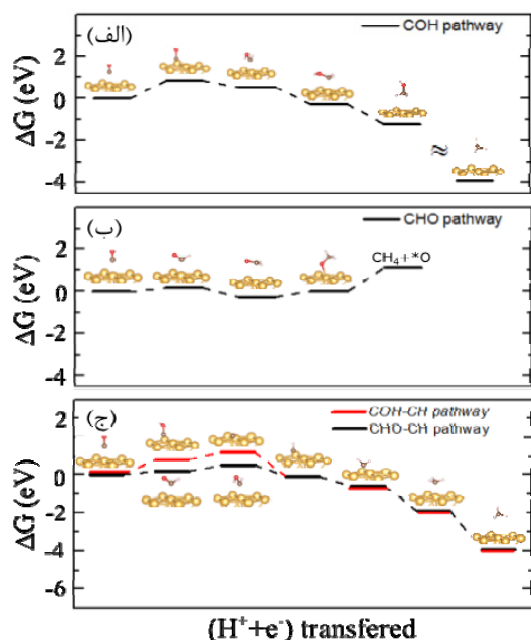
شکل ۱ طرحواره ساختار طلا با هشت لایه انباشته (فاصله حدود ۱۶ Å در جهت z در نظر گرفته شده است). (الف) و نانوساختار بیست‌وجهی طلا Au<sub>55</sub>، Au<sub>309</sub>، Au<sub>147</sub>-CO، Au<sub>147</sub>-(CO)<sub>36</sub> (ب)

کاهش فوتوکاتالیستی کربن مونوکسید به متان یک فرایند پیچیده است که شامل بسیاری از واسطه‌های فعال است [۲۴ و ۲۵]. مسیرهای واکنش مؤثر پس از کاهش CO به CH<sub>4</sub> که در این مطالعه گنجانده شده، به صورت زیر است:



متوکسی CH<sub>3</sub>O نقش مهمی در مسیر واکنش CHO دارد، زیرا می‌تواند CH<sub>3</sub>OH یا CH<sub>4</sub> تولید کند. محل جذب موضعی و ساختار مربوط این واسطه، کوتاه‌ترین طول پیوند بین Au-O (با مقدار ۲ Å) بر اتم Au را نشان می‌دهد. افزون‌براین، واسطه متوکسی می‌تواند از راه واکنش متانول با اکسیژن

مرحله کاهش پروتون‌دارشدن را تا تشکیل مولکول متانول طی می‌کند. انرژی آزاد گیبس برای سه مرحله آخر به ترتیب  $-0.310$ ،  $-0.804$  و  $-0.950$  eV و طول پیوند C-OH به ترتیب  $1.298$ ،  $1.385$  و  $1.426$  Å است.



شکل ۲ تبدیل چندمرحله‌ای مولکول CO به CH<sub>4</sub> بر ساختار طلا (تغییرهای انرژی آزاد گیبس در مسیر COH (الف) و CHO (ب) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و تغییرهای انرژی آزاد گیبس در مسیرهای COH-CH و CHO-CH در همین دما (ج)؛ ساختارهای بهینه‌شده در حضور جذب‌شونده در هر مرحله ارائه شده است.)

مسیرهای واکنش COH-CH و CHO-CH در شکل ۲-ج ارائه شده‌اند. مسیرهای COH-CH و CHO-CH تا مرحله سوم کاهش، واسط مشترک دارند.  $\Delta G$  برای سه مرحله اول مسیر CHO-CH،  $0.157$ ،  $0.371$  و  $0.643$  eV و برای مسیر COH-CH،  $0.839$ ،  $0.378$  و  $1.332$  eV است. پس از مرحله سوم، گونه CH تولید شده و پس از سه بار پروتون‌دارشدن و کاهش، متان تولید می‌کند. مراحل خروج H<sub>2</sub>O در COH-CH + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O + \*C

خمش در ساختار مولکول و جذب شیمیایی را در فرم CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> القاء می‌کند [۲۹] که می‌تواند منجر به شکست پیوند C-O و تولید فراورده متفاوت بر سطح طلا شود.

برای هر واکنش شیمیایی که از نظر ترمودینامیکی مطلوب باشد، انرژی آزاد گیبس (یا هلمهولتز در حجم ثابت) سامانه کاهش می‌یابد. برای رسیدن به این هدف عوامل متفاوتی مانند دما، پتانسیل الکتروشیمیایی به کاررفته، غلظت واکنشگرافراورده، نور فرودی در فرایندهای فوتوشیمیایی تاثیرگذار است. در اینجا، در غیاب هر عامل محرک،  $\Delta G$  در مسیرهای پیشنهادی بررسی شده است. جذب فیزیکی CO در سطح Au(111) با (H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>) منجر به تولید واسطه‌های COOH و CO می‌شود. با در نظر گرفتن واکنش‌های I و II مقدار  $\Delta G$  به ترتیب  $1.612$  eV و  $-0.617$  eV است که در توافق با مطالعه‌های پیشین [۳۰] است.



در مسیر CHO، پس از نخستین مرحله کاهش پروتون‌دارشدن (کاهش CO)، طول پیوند C-O از  $1.150$  Å تا  $1.200$  Å افزایش می‌یابد. این گام با  $\Delta G$  در حدود  $0.157$  eV افزایش است (شکل ۲-الف). دومین پروتون‌دارشدن به علاوه مرحله کاهش، CH<sub>2</sub>O را با  $\Delta G$  بزرگ‌تر از  $-0.406$  eV شکل می‌دهد که در آن طول پیوند C-O در حدود  $1.24$  Å است. گونه متوکسی در سطح Au پس از سومین کاهش پروتون‌دارشدن با  $\Delta G$  کوچک  $0.273$  eV و طول پیوند C-O برابر با  $1.413$  Å تشکیل می‌شود. نخستین مولکول متان پس از چهارمین کاهش پروتون‌دارشدن از سطح Au آزاد می‌شود. در میان گونه‌های CH<sub>x</sub>O، CH<sub>3</sub>O دارای G<sub>ads</sub> به نسبت کوچک  $0.365$  eV است که نشان می‌دهد با جذب ضعیفی در سطح Au شکل می‌گیرد، در حالی که G<sub>ads</sub> برای گونه‌های CHO ( $0.602$  eV) و CH<sub>2</sub>O ( $-0.891$  eV) بیشتر است. در مسیر COH،  $\Delta G$  در حدود  $0.839$  eV (شکل ۲-ب) با تشکیل پیوند C-OH، منجر به تولید این ماده می‌شود (حدود  $1.343$  Å). این ماده، سه

شده است که نتیجه آن افزایش احتمال انتقال حامل‌های داغ برانگیخته از سطح فرمی به داخل اوربیتال‌های خالی  $p$  به‌منظور انجام واکنش فوتوکاتالیستی-پلاسمونی است. با تغییر فاصله جذب‌شونده از سطح و یا جهت‌گیری جذب، مقدار انتقال حامل‌های داغ برانگیخته می‌تواند پیش‌بینی یا واپایش شود. در جدول ۱ مقدار انتقال بار بادر بین جذب‌شونده‌های متفاوت و طلا در مسیرهای واکنشی موردنظر نمایش داده شده است.

جدول ۱ فاصله جذب بین گونه‌های جذب‌شده و سطح طلا  $D$ ، مقدار انتقال بار بادر بین جذب‌شونده‌های متفاوت بر طلا،  $\Delta q$ ، انرژی جذب،  $G_{ads}$ ، در دمای  $298/15\text{ K}$ ، تغییر تابع کار،  $\Delta\Phi$ ، و تغییر گشتاور دوقطبی،  $\Delta\mu$ ، در مسیرهای واکنشی موردنظر

$\Delta\mu$ (eÅ)	$\Delta\Phi$ (eV)	$G_{ads}$ (eV)	$\Delta q$ (e)	$D$ (Å)	جذب‌شونده-سطح Adsorbate-surface	
۰٫۱۰۴-	۰٫۰۰۴-	۰٫۶۷۴	۰٫۰۲۷-	۲٫۰۰۶	CO-Au	مسیر CHO
۰٫۰۱۲-	۰٫۰۲۷-	۰٫۶۰۲-	۰٫۰۳۷	۲٫۰۸۰	CHO-Au	
۰٫۰۶۴	۰٫۲۲۱	۰٫۸۹۱-	۰٫۰۴۶-	۲٫۷۹۶	CH <sub>2</sub> O-Au	
۰٫۰۱۱	۰٫۰۲۹	۰٫۳۶۵-	۰٫۳۹۳-	۲٫۰۰۰	CH <sub>3</sub> O-Au	
۰٫۲۱۵-	۰٫۰۱۸-	۱٫۸۷۰-	۰٫۰۷۴-	۱٫۰۰۸	COH-Au	مسیر COH
۰٫۲۳۸-	۰٫۰۲۹-	۰٫۶۲۸-	۰٫۱۹۴	۱٫۹۲۴	CHOH-Au	
۰٫۱۳۰-	۰٫۰۰۶-	۰٫۳۱۲-	۰٫۱۰۵	۲٫۱۵۵	CH <sub>2</sub> OH-Au	
۰٫۰۸۴	۰٫۱۶۶	۰٫۹۹۶	۰٫۰۲۳-	۲٫۸۳۸	CH <sub>3</sub> OH-Au	
۰٫۰۵۵	۰٫۱۵۵	۵٫۰۶۲-	۰٫۲۴۰-	۰٫۶۶۴	C-Au	مسیر CH
۰٫۰۷۳-	۰٫۰۳۲-	۴٫۰۸۶-	۰٫۲۰۰-	۰٫۹۱۸	CH-Au	
۰٫۰۹۰-	۰٫۰۰۷-	۲٫۲۳۵-	۰٫۱۱۹-	۰٫۴۱۹	CH <sub>2</sub> -Au	
۰٫۱۰۳-	۰٫۰۲۰-	۰٫۸۷۶-	۰٫۰۰۸-	۲٫۱۱۵	CH <sub>3</sub> -Au	

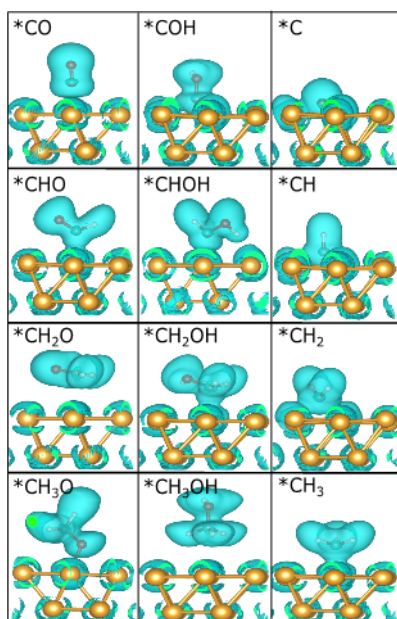
برای محاسبه این عامل، از تحلیل بادر استفاده می‌شود که در آن تعداد الکترون‌های هر اتم پس از فرایند جذب به‌صورت جداگانه گزارش می‌شود. مقدار الکترون منتقل‌شده بین سطح و مولکول گاز، حاصل تفریق تعداد الکترون‌های مولکول در حالت آزاد از تعداد الکترون‌های آن پس از فرایند جذب است. هرچه مقدار بار منتقل‌شده بین سطح و مولکول بیشتر باشد، پیوند بین این دو قوی‌تر و شدت جذب بیشتر است. مقدار منفی

CH و در  $\text{CHOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}^*$  در مرحله چهارم در مسیر CHO-CH رخ می‌دهد.

بررسی صورت گرفته نشان می‌دهد COH (در مسیر COH)، C (در مسیر CHO-CH) و CH (در مسیر COH-CH) به‌لحاظ ترمودینامیکی امکان تشکیل متانول و متان را دارند. همچنین، روند انرژی آزاد واکنش‌های COH-CH و CHO شبیه سازوکار پیشنهادی برای کاهش CO بر مس است [۳۱ تا ۳۴]. به‌طور تجربی نشان داده شده است که کاهش فرمالدهید (CH<sub>2</sub>O) بر مس منجر به تولید متانول و متان می‌شود، در حالی‌که CH<sub>3</sub>OH در طی کاهش کربن مونوکسید تولید نمی‌شود. پیشنهاد شده است که فرمالدهید در کاهش CO<sub>2</sub> بر مس در مسیر CHO، نمی‌تواند گونه واسط باشد، ولی می‌تواند اثرهای مهمی بر سینتیک آن داشته باشد [۳۵]. همچنین، پژوهش‌ها نشان داده است که در کاهش CO بر Au(211)، مسیر حاوی CHOH\* به سمت CH<sub>2</sub>O\* به سمت تولید متانول ادامه می‌یابد، نسبت به اینکه به CH\* و H<sub>2</sub>O کاهش بیابد. این مراحل همچنین، از نظر ترمودینامیکی بر Au(111) مطلوب هستند، در مقابل تشکیل CH\* از نظر سینتیک مطلوب‌تر است (تفاوت بین سدهای انرژی به تقریب ۰٫۵ eV است) [۳۶]. شایان ذکر است بررسی واسط‌های واکنش نشان می‌دهد که از نظر ترمودینامیکی پایدارترین واسط در مرحله اول در کاهش CO بر Au(111) شامل فورمیل CHO به جای تشکیل هیدروکسی متیلیدین COH است، که این مورد بر Cu برعکس است.

همان‌طور که جدول ۱ نشان می‌دهد، کمترین و بیشترین انرژی جذب (eV) ۰٫۹۹۶ و ۵٫۰۶۲- به‌طور متناظر مربوط به CH<sub>3</sub>OH و C است، که بیشترین و کمترین فاصله را از سطح (۲٫۸۳۸ Å و ۰٫۶۶۴ Å) دارند. بنابراین، متانول در واپایش ترمودینامیکی واکنش می‌تواند فرآورده اصلی باشد. همچنین، حالت‌های ظرفیت اتم کربن به اندازه کافی انرژی بالایی دارند که هیبریدشدگی با نوار  $d$  فلز طلا، حالت‌های ضدپیوندی آن را به بالای سطح فرمی منتقل می‌کند که منجر به جذب شدید آن بر سطح طلا می‌شود. افزایش انرژی جذب در حالت پایه نشان‌دهنده افزایش هیبریدشدگی بین سطح و گونه‌های جذب

توزیع چگالی الکترونی در مناطق بین طلا و گونه می‌شود. عدم توزیع چگالی الکترونی بین طلا و مولکول نشان‌دهنده برهم‌کنش الکترواستاتیک است. نتیجه‌های ارائه‌شده در شکل ۳ با بحث پیشین همخوانی دارد.



شکل ۳ توزیع چگالی الکترونی برای گونه‌های جذب‌شده بر سطح طلا

یکی دیگر از ویژگی‌های مرتبط با انتقال بار، تغییر در تابع کار<sup>۳</sup> از وضعیت تمیز به وضعیت اصلاح‌شده با جذب‌شونده است. تابع کار به توزیع دوباره بار تولیدشده در فصل مشترک، القاء‌شده با فرایند انتقال بار و نیز تغییر شیمی سطح ایجادشده با جذب‌شونده بستگی دارد [۳۹ و ۴۰]. تغییر تابع کار سطح طلا در حضور جذب‌شونده را می‌توان با روش استاندارد زیر محاسبه کرد:

$$\varphi_{\alpha} = E_{vacuum} - E_F \quad (4)$$

$$\Delta\varphi = \varphi_f - \varphi_i \quad (5)$$

نشان‌دهنده گرفتن الکترون به‌وسیله مولکول است. بیشینه (کمینه) بار منتقل‌شده مربوط به جذب گونه  $CH_3O$  ( $CH_3$ ) بر سطح طلا با مقدار  $e - 0.393$  ( $-0.008 e$ ) است. به‌طور ویژه، فرایند انتقال بار کل را می‌توان به صورت  $HOMO^1 \rightarrow Au$  (دهنده بار  $\sigma$  از گونه‌ها به سطح) به همراه یک  $Au \rightarrow \pi^*$  (بازگشت الکترون از سطح به گونه) تفسیر کرد، که قدرت آن به‌طور عمده تحت‌تأثیر پیکربندی جذب گونه است. در اینجا چنین فرایند انتقال باری به‌ویژه در فرایند جذب CO به‌عنوان لیگاندی  $\pi$  پذیر بر طلا وجود دارد و البته در ساختارهای مشابه و متفاوت دیگری مانند جذب NO و همچنین، مولکول‌های آلی پیچیده‌تر بر فلزها در مطالعه‌های پیشین [۳۷ و ۳۸] نشان داده شده است. لازم به ذکر است که به دلیل نبود اوربیتال‌های با انرژی مناسب (پایین‌تر)  $\pi^*$  این بازگشت الکترون‌ها در هیدروکربن‌ها رخ نمی‌دهد. در C، CH،  $CH_2$  و  $CH_3$  سطح انرژی پایین  $LUMO^2$  منجر به انتقال بار موثر از حالت‌های اشغالی سطح به گونه می‌شود. گونه‌های CHO، CHOH و  $CH_2OH$  تمایل برای از دست‌دادن الکترون از خود نشان داده‌اند که ناشی از برهم‌کنش با سطح از طریق جفت الکترون‌های 2p آن‌ها است و می‌توانند در زمره برهم‌کنش‌های باز لوپس (گونه) با اسید لوئیس (سطح) قرار بگیرند. در واقع، HOMO با انرژی به‌نسبت بالا به‌عنوان باز لوئیس به‌صورت کووالانسی با حالت‌های خالی اسید لوئیس تعامل می‌کند تا یک حالت انرژی به-نسبت پایین برای الکترون‌ها به‌منظور رسیدن به پایداری ایجاد کند. افزون‌براین، برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی ناشی از پتانسیل الکترواستاتیک محلی سطح (مرکز الکترون‌ده) بر  $CH_2O$ ،  $CH_3O$  و  $CH_3OH$  (شامل یک اتم الکترون‌کش)، گونه‌های یادشده را پایدار می‌کنند و به پیوند الکترواستاتیک و انتقال بار منجر می‌شوند. برای تایید ماهیت و قدرت برهم‌کنش‌های شیمیایی متفاوت بین گونه و فلز، توزیع چگالی الکترونی در شکل ۳ نشان‌دهنده شده است. افزایش همپوشانی بین اوربیتال‌های مولکولی و حالت‌های فلزی در اطراف سطح فرمی منجر به برهم‌کنش کووالانسی قوی بین ماده جذب‌شده و سطح طلا می‌شود که منجر به

1. Highest occupied molecular orbital (HOMO)

2. Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

3. Work function

اندازه‌ها شامل nm (Au<sub>55</sub>) ۱/۱، (Au<sub>147</sub>) ۱/۷ و (Au<sub>309</sub>) ۲/۲ بوده‌اند. این ساختارها در شکل ۴-الف نشان داده شده است. همان‌طور که نتیجه محاسبه‌های TDDFT در شکل ۴-ب نشان می‌دهد با افزایش اندازه ساختار، قله LSPR افزایش می‌یابد. این قله برای Au<sub>55</sub>، Au<sub>147</sub> و Au<sub>309</sub>. به ترتیب در انرژی‌های ۴/۱۱، ۳/۷۳ و ۳/۱۲ الکترون ولت برای محاسبه‌های پتانسیل تبدالی-همبستگی GLLB-SC اتفاق افتاده است. در Au<sub>55</sub> قله‌های تشدیدی چندگانه‌ای وجود دارد که دلیل آن اثر قید کوانتومی در اندازه‌های کوچک است و این ساختارها سطوح انرژی ناپیوسته الکترونی دارند [۴۵]. طیف جذب نوری Au<sub>147</sub>-CO و CO<sub>36</sub>-(Au<sub>147</sub>-CO) در حالی که COها بر موقعیت بالای اتم طلا قرار دارد، بررسی شده است. شکل ۴-ب نشان می‌دهد طیف جذب نوری این کمپلکس با استفاده از GLLB-SC در مقایسه با Au<sub>147</sub> تغییر چندانی نکرده است. با این وجود افزایش کوچکی در قله (۳/۲۹ الکترون ولت) وجود دارد. همچنین، محاسبه‌ها با استفاده از پتانسیل PBE تکرار شده است. قله‌های LSPR با استفاده از PBE به سمت انرژی‌های کمتر جابه‌جا شده‌اند و شدت قله‌های LSPR به‌طور چشمگیری کاهش پیدا کرده است. تفاوت پتانسیل تبدالی-همبستگی PBE و GLLB-SC به دلیل در نظر گرفتن صحیح اثر پوششی الکترون‌های d در مورد فلزهای نجیب با استفاده از GLLB-SC است. در Au<sub>147</sub> قله LSPR در مقادیر ۲/۹۹ و ۳/۳۲ eV اتفاق افتاده است که در حضور CO در ۲/۹۹ eV قله اندکی (۲/۹۹ eV) افزایش دارد. لازم به ذکر است مولکول CO با گاف انرژی ۷/۶ eV هیچ‌گونه جذب نوری در گستره انرژی رسم‌شده را ارائه نمی‌دهد. در پوشش Au<sub>147</sub> با ۳۶ مولکول CO، در وضعیتی با تقارن پایین (C<sub>1</sub>)، طیف جذب نوری محاسبه‌شده، افزایش یکنواختی را در جذب با دو قله ضعیف در ۳/۳۱ و ۳/۳۴ eV (۳/۰۴ و ۳/۸۴ eV) بر مبنای محاسبه‌های GLLB-SC (PBE) نشان می‌دهد.

که در آن  $E_{\text{vacuum}}$ ، انرژی الکترواستاتیک یک الکترون در خلأ ساختار و  $E_F$ ، انرژی فرمی است.  $\rho_{\alpha} \in \{i, f\}$  معادله عمومی را برای تعیین تابع کاری سطوح تمیز  $\phi_i$  و اصلاح‌شده با جذب‌شونده  $\phi_f$  توصیف می‌کند. تابع کار محاسبه‌شده در جدول ۱ ارائه شده است. جذب گونه‌ها تابع کار را افزایش می‌دهد و انتقال بار آن را کاهش می‌دهد. همچنین، مقدار گشتاور دو قطبی‌های ساختارهای متفاوت در جدول ۱ نشان داده شده است.

تغییرهای متناظر تابع کار به تغییرهای گشتاور دو قطبی<sup>۱</sup> در مقایسه با انتقال بار بستگی دارد. حضور بار منفی بزرگ‌تر درون گونه، که ناشی از افزایش گشتاور دو قطبی است، افزایش تابع کار به صورت  $*\text{CH}_3\text{OH} > *\text{CH}_2\text{O}$  را توضیح می‌دهد. باید توجه داشت که C\* در کم‌ترین فاصله از سطح طلا قرار دارد و گشتاور دو قطبی بزرگی دارد. تأثیر فاصله بین جذب‌شونده و سطح بر تابع کار در پژوهش‌های دیگری ارائه شده است [۴۱ و ۴۲].

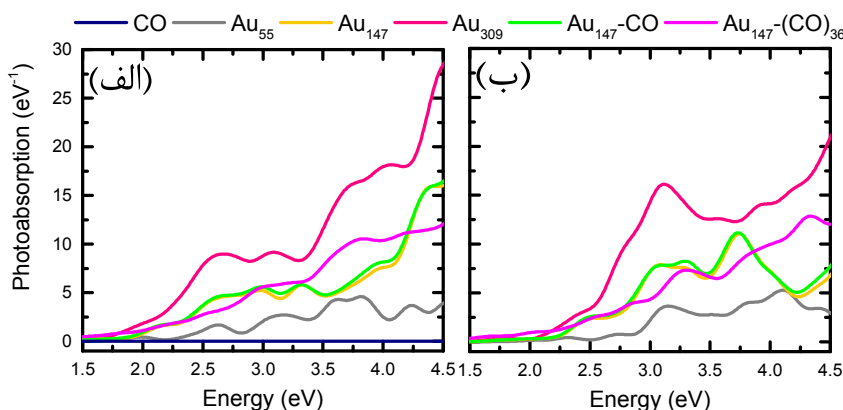
#### مشخصات پلاسمونی نانوذره‌های طلا

در مقایسه با تشدید پلاسمون سطحی بر یک ماده حجیم، تحریک پلاسمونی بر سطح نانوذره می‌تواند میدان الکتریکی قوی در مجاور ذره ایجاد کند. بنابراین، با استفاده از نانوذره‌ها، برهم‌کنش نور با گونه‌ها به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. مطالعه‌های تجربی و نظری پیشین نشان می‌دهند که ساختار بلوری بیست‌وجهی یکی از ترکیب‌های اصلی ساختار طلا در اندازه‌های کوچک‌تر از ۱۰nm است [۴۳ و ۴۴]. گرچه طیف جذب نوری نانوذره‌های طلا با تغییرهای هندسی کم، تغییر زیادی نمی‌کند، با این وجود، در محاسبه‌های حاضر، ساختارهای هندسی طلا بهینه‌سازی شده است. تغییر طول پیوند Au-Au به‌دست‌آمده در مقایسه با ساختار دوره‌ای بررسی‌شده در مرحله قبل کمتر از سه درصد است.

با توجه به این که ساختار بیست‌وجهی مناسب‌ترین ساختار برای بحث سامانمند در مورد LSPR است، در این مطالعه بر این ساختار با اندازه‌های متفاوت تمرکز شده است.

#### 1. Dipole moment





شکل ۴ جذب نوری نانوساختار بیست‌وجهی طلا  $Au_{55}$ ،  $Au_{147}$ ،  $Au_{309}$ ،  $Au_{147}\text{-CO}$ ،  $Au_{147}\text{-(CO)}_{36}$  با استفاده از PBE (الف) و GLLB-SC (ب)

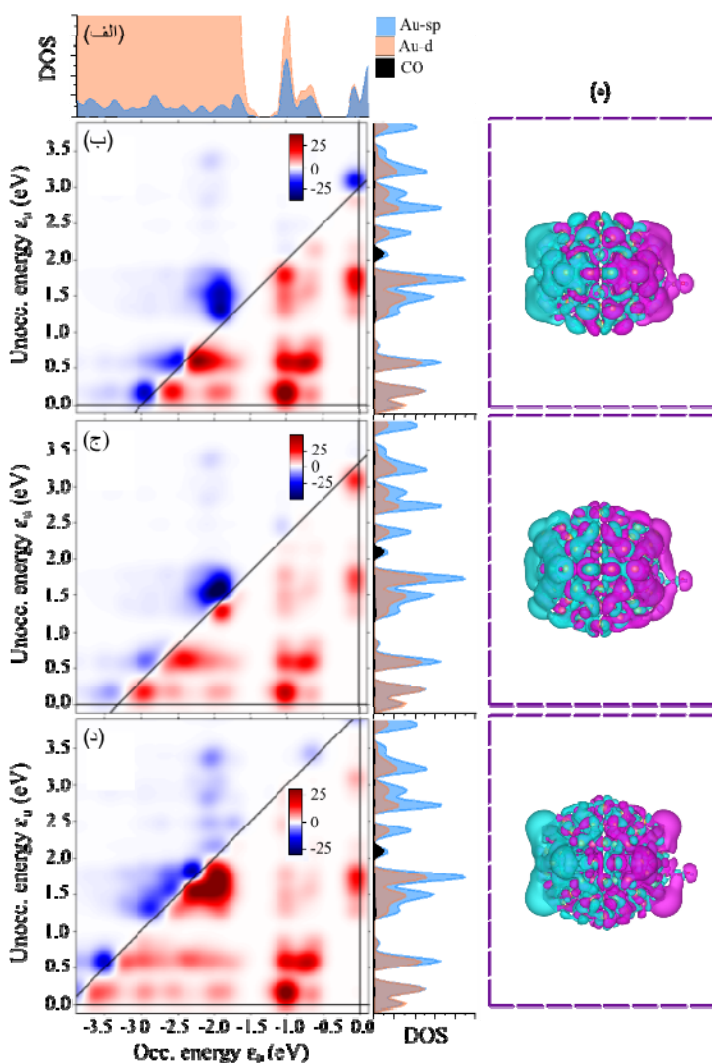
شده تک‌ذره‌ای هستند که به ترتیب بر محور عمودی و افقی TCM قرار دارند. در شکل ۵، گذار تک‌ذره‌های متفاوت بر صفحه TCM نشان داده شده‌اند، به صورتی که نقاط قرمز (آبی) با گذاری مرتبط هستند که سهم مثبت (منفی) را در جذب نوری دارند. شدت نقطه در محل هر گذار الکترون-حفره متناسب با وزن نسبی گذار الکترون-حفره است. برای آسانی تحلیل، چگالی حالت‌ها در بالا و پایین نشان داده شده است. در اینجا، سهم‌های سازنده قوی مثبت گذار الکترون-حفره (نقطه‌های قرمز) در انرژی‌های کمتر از  $\omega$  دیده می‌شوند. این ویژگی مربوط به گذار sp با انرژی کم و طیف الکترونی غیربرهم‌کنشی است. همچنین، برخی از گذارهای sp در نزدیکی مرز  $\omega$  مربوط به طیف الکترونی برهم‌کنشی هستند. براین پایه، TCM جابه‌جایی آبی انرژی تشدید را به صورت چنین برهم‌کنش‌هایی نشان می‌دهد. افزون‌براین، گذار الکترون‌های d نزدیک به قله پلاسمون در تقاطع مسیر  $\omega$  و خط افقی انرژی فرمی رخ می‌دهد. به‌طور مهمی، یک روند میرایی با الکترون‌های d (به‌عنوان سهم منفی و با نقاط آبی در ۲ eV) ایجاد شده است. این دو ویژگی، گذار الکترون‌های sp (که در انرژی‌های پایین رخ می‌دهد) و روند میرایی ناشی از الکترون‌های d که به ترتیب با سهم‌های مثبت و منفی همراه است، همخوانی خوبی با گزارش‌های پیشین دارد [۵۰ و ۵۱].

برای بررسی طبیعت LSPR در  $Au_{147}\text{-CO}$  از PBE استفاده شده است. تحریک‌های الکترونی جمعی از جمله LSPR در نانوذره‌ها و پلاسمون‌های مولکولی در آرایش اتمی و یا مولکولی می‌توانند از طریق بررسی گذار الکترون-حفره‌های سهمیم تحلیل شوند. در واقع، شناسایی و تحلیل مشارکت الکترون-حفره در قله‌های تحریک طیف‌های جذب نوری به‌راحتی با روش‌های تجزیه TDDFT قابل‌دستیابی است. یک نقشه سهم گذار<sup>۱</sup> به‌طور بصری سهم گذار الکترون و حفره را در انرژی‌های مورد بررسی تجزیه می‌کند و از برهم‌کنش‌های بین جفت‌های الکترون-حفره آگاهی می‌دهد [۴۶ و ۴۷]. پلاسمون و شاخص پلاسمون‌نویسیته تعمیم‌یافته یک روش مشابه برای تعیین سهم گذارها در انرژی کم [۴۶] است که به‌روشنی شکل‌گیری LSPR را نشان می‌دهد. نتیجه‌های TCM‌ها به‌طور فزاینده‌ای برای تجزیه سامانه‌های پلاسmoni کاربردی هستند [۴۹ و ۵۰].

انرژی جذب نوری به‌عنوان تابعی از  $\omega$  تعریف می‌شود که بر شکل ۵ به‌صورت خط بررسی  $\omega = \epsilon_u - \epsilon_0$  نشان داده شده است که متناظر با سهم گذار الکترون-حفره است که تحت تأثیر برهم‌کنش‌های هارتری-تبادلی-همبستگی نیستند. در اینجا  $\epsilon_u$  و  $\epsilon_0$  انرژی‌های موجود در مناطق اشغال‌نشده و اشغال

گذارهای نزدیک به آن به نسبت ضعیف است و جفت‌شدگی منجر به پهن‌شدگی قله پلاسمون می‌شود. لازم به ذکر است برهم‌نهی سازنده گذارهای کم انرژی منجر به تشدید پلاسمون‌های متمایز می‌شود.

قابل ذکر است، علامت نخستین گذار در  $3.10 \text{ eV}$  بین قله‌های  $2.99 \text{ eV}$  و  $3.32 \text{ eV}$  و به طور مشابه، تغییر علامت دوم در  $3.6 \text{ eV}$  بین قله‌های  $3.32 \text{ eV}$  و  $4.00 \text{ eV}$  اتفاق افتاده است. چنین گذارهایی علل اصلی شکافت تشدید پلاسmoni در  $\text{Au}_{147}\text{-CO}$  هستند. در نانوذره‌های بزرگ‌تر، برهم‌کنش پلاسمون و



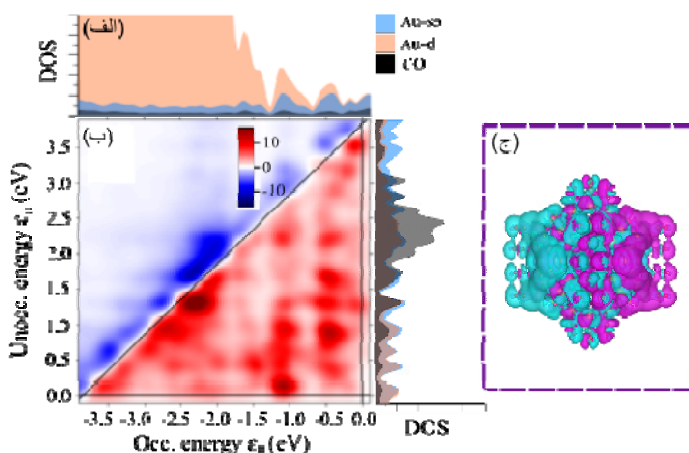
شکل ۵ چگالی حالت‌های جزئی\* ساختار کمپلکس نانوذره  $\text{Au}_{147}\text{-CO}$  (الف)، ساختار TCM (ب)، ساختار  $\text{Au}_{147}\text{-CO}$ ، برای  $\omega$  متفاوت:  $2.99 \text{ eV}$  ولت (ب)،  $3.32 \text{ eV}$  ولت (ج) و  $4.00 \text{ eV}$  ولت (د) و چگالی بار القاء‌شده به ازای هر  $\omega$  بر نانوساختارهای متناظر (ه)

\* Partial density of states (PDOS)

جفت‌شدگی اوربیتالی و تشکیل یا شکست پیوند برای انجام واکنش می‌شود.

شکل ۶، تحلیل TCM در  $eV$  ۳/۸۴ برای  $Au_{147}$  را نمایش می‌دهد. مشاهده می‌شود که نوار جذب  $(CO)_{36}$  را نمایش می‌دهد. مشاهده می‌شود که نوار جذب به‌طورعمومی شامل گذارهای الکترون-حفره بین حالت‌های اشغال‌شده به اشغال‌نشده در گستره  $E_F \pm 3.9$  است. این گذارها به‌صورت سازنده ( $\epsilon_u - \epsilon_o < \omega$ ) و غیرسازنده ( $\epsilon_u - \epsilon_o > \omega$ ) در قله جذب مشارکت می‌کنند. این قله شامل چندین گذار  $Au$  به  $CO$  است. نتیجه‌های TCM مربوط به  $(CO)_{36}$   $Au_{147}$  با  $Au_{147}$ - $CO$  متفاوت هستند که نقش مهم تقارن نانوذره را نشان می‌دهند. کاهش تقارن کروی در  $(CO)_{36}$   $Au_{147}$  منجر به چگالی حالات پیوسته در اطراف انرژی فرمی و در نتیجه گذارهای سازنده مجزا در گستره  $E_F \pm 1.5$  eV در طیف جذبی شامل نوار جذبی شبه-پلاسمون ضعیف می‌شود. این مشاهده در توافق با گزارش‌های پیشین است [۵۳]. افزون‌براین، چگالی بار القاء‌شده، نوسان جمعی دوقطبی توزیع‌شده در اطراف سطح چپ و راست لایه  $Au$  و  $CO$  را نشان می‌دهد (شکل ۶-ج). این نشان‌دهنده ویژگی پلاسمونی است که در آن چگالی الکترون‌های  $\pi$  لایه  $CO$  به نوسان جمعی کمک می‌کند. سهم محاسبه‌شده از لایه لیگاند آلی غنی از الکترون در تحریک پلاسمونی سطحی با مطالعه‌های دیگر همخوانی دارد [۵۴] و [۵۵].

چگالی بارهای مثبت و منفی در انرژی‌های متناظر با قله‌های پلاسمون در شکل ۵-ه نشان داده شده است. رنگ‌های فیروزه‌ای و بنفش به‌ترتیب نشان‌دهنده افزایش و کاهش چگالی الکترون از حالت پایه هستند. تراکم بار مثبت و منفی برای  $Au_{147}$ - $CO$  الگوهای منظمی از توزیع را ارائه می‌دهند. این پدیده ناشی از این واقعیت است که الکترون‌های رسانش (یا ظرفیت)  $sp$  آزادانه در نوسان هستند. درحالی‌که الکترون‌های  $d$  حرکت نوسانی الکترون‌های رسانش را کاهش می‌دهند. تراکم بار مثبت و منفی تنها در اطراف مناطق سطح ساختار توزیع می‌شود (الکترون‌های  $sp$ ) و به‌تقریب توزیع بار مثبت و منفی در منطقه داخلی به‌صورت مخالف (الکترون‌های  $d$ ) است. چنین نوسان بار سطحی به دلیل الکترون‌های  $sp$  نیز در مطالعه نانوساختارهای سدیم توسط ژیانگ و همکارانش گزارش شده است [۵۲]. نتیجه‌های محاسبه‌شده نشان می‌دهند که اثر پوششی با الکترون‌های  $d$  نقش حیاتی در تعیین ویژگی نوری ایفا می‌کند. وقتی شدت قله به‌طور قابل‌توجهی قوی می‌شود و موقعیت آن در انرژی‌های بالاتر از  $eV$  ۳ است. زمانی‌که انرژی فوتون‌ها بالاتر می‌رود، حرکت و اثر پوششی الکترون‌های  $d$  نیز تاثیر زیادی بر دینامیک الکترون‌ها دارد. چگالی الکترونی در شکل ۵-د متناظر با انرژی‌های  $۲/۹۹$ ،  $۳/۳۲$  و  $۴$  eV این پدیده را نشان می‌دهد. برانگیختگی سامانه در امتداد محور  $x$  با یک تپ لیزر در فرکانس پلاسمونیک منجر به گذار بار از  $d \rightarrow sp$  بین نواری و گذار مستقیم الکترون‌های داغ از  $sp$  و  $d$  نانوذره طلا به LUMO ماده جذب‌شده خواهد شد، که منجر به



شکل ۶ چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) ساختار کمپلکس نانوذره  $Au_{147}-(CO)_{36}$  (الف) و چگالی بار TCM ساختار  $Au_{147}-CO$  برای  $\omega$  برابر  $3784$  الکترون ولت (ب) و چگالی بار القاء‌شده بر ساختار (ج)

هیدروژن بر  $Au(111)$  تشکیل  $CHO$  به جای  $COH$  است. طیف جذب نوری برای اندازه‌های متفاوت طلا با روش‌های دقیق بررسی و نشان داده شد که با افزایش اندازه ساختار تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده افزایش می‌یابد. مطالعه چگالی بار القاء‌شده در انرژی متناظر با موقعیت پلاسمون‌های ساختار  $Au_{147}-(CO)$  نشان می‌دهد برای موقعیت‌های انرژی بالاتر، اثر پوششی الکترون‌های  $d$  تاثیر زیادی بر دینامیک الکترونی دارد. پوشش بالای  $CO$  بر نانوذره با تقارن پایین منجر به چگالی حالت‌های پیوسته در اطراف انرژی فرمی، جذب نوری یکنواخت و پیدایش نوار جذبی ضعیف شبه پلاسمون می‌شود.

### سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری های بین المللی وزارت علوم تحقیقات و فناوری انجام شده است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از محاسبه‌ها بر پایه اصول اولیه DFT و TDDFT فرایند کاتالیستی تبدیل کربن مونوکسید به هیدروکربن متان بر  $Au(111)$  بررسی شد. بدین ترتیب با محاسبه‌های انرژی آزاد گیبس مسیر واکنش‌ها ارزیابی و چهار مرحله تبدیل  $CO$  به  $CH_4$  و  $CH_3OH$  بر طلا پیشنهاد و بررسی شد. محاسبه‌های انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد، جهت‌گیری جذب مولکول برای دریافت پروتون نقش مهمی در تعیین مسیر واکنش دارد. در این واکنش‌ها بیشتر پیوندهای تشکیل شده کووالانسی بود و در پیوند بین  $CO$  و طلا برگشت الکترون‌ها به اوربیتال ضدپیوندی  $\pi^*$  مولکول مشاهده شد. انرژی واکنش شیمیایی حالت پایه نشان داد که این تبدیل از نظر ترمودینامیکی در  $COH$  (در مسیر C)  $COH$ ، (در مسیر  $CH-CHO$ ) و  $CH$  (در مسیر  $CH-COH$ ) به سمت تولید متان و متانول مطلوب است. همچنین، بررسی‌ها نشان داد که نخستین گام در کاهش  $CO$  از راه سازوکار انتقال مستقیم

### مراجع

- [1] Novotny, L.; Hecht, B.; "Principles of nano-optics", Cambridge University Press, UK, 2006.
- [2] Brongersma, M.L.; Halas, N.J.; Nordlander, P.; Nature Nanotechnology 10, 25–34, 2015.

- [3] Gieseck, R.L.M.; *Materials Horizons* 9, 25–42, 2022.
- [4] Mayer, K.M.; Jason, H.H.; *Chemical Reviews* 111(6), 3828-3857, 2011.
- [5] Kim, M.; Lin, M.; Son, J.; Xu, H.; Nam, J.M.; *Advanced Optical Materials* 5(15), 1700004, 2017.
- [6] Yu, S.; Wilson, A.J.; Heo, J.; Jain, P.K.; *Nano Letters* 18(4), 2189-2194, 2018.
- [7] Zugermeier, M.; Gruber, M.; Schmid, M.; Klein, B.P.; Ruppenthal, L.; Müller, P.; Einholz, R.; Hieringer, W.; Berndt, R.; Bettinger, H.F.; Gottfried, J.M.; *Nanoscale* 9(34), 12461-12469, 2017.
- [8] Chen, L.; Tang, C.; Jiao, Y.; Qiao, S. Z.; *ChemSusChem*. 14(2), 671-678, 2021.
- [9] Barzaga, R.; Hernández, M.P.; Aguilar-Galindo, F.; Díaz-Tendero, S.; *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(18), 9924-9939, 2020.
- [10] Peng, H.; Tang, M. T.; Liu, X.; Schlexer Lamoureux, P.; Bajdich, M.; Abild-Pedersen, F.; *Energy & Environmental Science* 14(1), 473-482, 2021.
- [11] Chen, L.; Medlin, J.W.; Grönbeck, H.; *ACS Catalysis* 11(5), 2735-2745, 2021.
- [12] Nguyen, T.N.; Guo, J.; Sachindran, A.; Li, F.; Seifitokaldani, A.; Dinh, C.T.; *Journal of Materials Chemistry A* 9(21), 12474-12494, 2021.
- [13] Blöchl, P.E.; *Physical Review B* 50(24), 17953–17979, 1994.
- [14] Kresse, G.; Furthmüller, J.; *Physical Review B* 54, 11169-11186, 1996.
- [15] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Physical Review Letters* 77, 3865–3868, 1996.
- [16] Monkhorst, H.J.; Pack, J.D.; *Physical Review B* 13, 5188–5192 (1976).
- [17] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H.; *the Journal of Chemical Physics* 132, 154104, 2010.
- [18] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L.; *Journal of Computational Chemistry* 32(7), 1456-1465, 2011.
- [19] Jacobs, P.; “Thermodynamics”, Imperial College Press, UK, 2013.
- [20] Kuisma, M.; Ojanen, J.; Enkovaara, J.; Rantala, T.T.; *Physical Review B* 82, 115106, 2010.
- [21] Larsen, A.H.; Vanin, M.; Mortensen, J.J.; Thygesen, K.S.; Jacobsen, K.W.; *Physical Review B* 80, 195112, 2009.
- [22] Enkovaara, J.; Rostgaard, C.; Mortensen, J.J.; Chen, J.; Duřak, M.; Ferrighi, L.; Gavnholt, J.; Glinvad, C.; Haikola, V.; Hansen, H.A.; Kristoffersen, H.H.; Kuisma, M.; Larsen, A.H.; Lehtovaara, L.; Ljungberg, M.; Lopez-Acevedo, O.; Moses, P.G.; Ojanen, J.; Olsen, T.; Petzold, V.; Romero, N.A.; Stausholm-Møller, J.; Strange, M.; Tritsarlis, G.A.; Vanin, M.; Walter, M.; Hammer, B.; Häkkinen, H.; Madsen, G.K.H.; Nieminen, R.M.; Nørskov, J.K.; Puska, M.; Rantala, T.T.; Schiøtz, J.; Thygesen, K.S. ; Jacobsen, K.W. ; *Journal of Physics: Condensed Matter* 22(25), 253202, 2010.
- [23] Yabana, K.; Bertsch, G.; *Physical Review B* 54, 4484–4487, 1996.
- [24] Ran, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S.Z.; *Advanced Materials* 30, 1704649, 2018.
- [25] Li, X.; Sun, Y.; Xu, J.; Shao, Y.; Wu, J.; Xu, X.; Pan, Y.; Ju, H.; Zhu J.; Xie, Y.; *Nature Energy* 4(8), 690–699, 2019.
- [26] Bradley, M.K.; Kreikemeyer Lorenzo, D.; Unterberger, W.; Duncan, D.A.; Lerotholi, T.J.; Robinson, J.; Woodruff, D.P.; *Physical Review Letters* 105, 086101, 2010.
- [27] Busch, D.G.; Ho, W.; *Physical Review Letters* 77, 1338–1341, 1996.
- [28] Linic, S.; Christopher, P.; Xin, H.; Marimuthu, A.; *Accounts of Chemical Research* 46, 1890–1899 (2013).
- [29] Zhang, X.G.; Zhang, L.; Feng, S.; Qin, H.; Wu, D. Y.; Zhao, Y.; *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12, 1125-1130, 2021.
- [30] Liu, M.; Pang, Y.; Zhang, B.; De Luna, P.; Voznyy, O.; Xu, J.; Zheng, X.; Dinh, C. T.; Fan, F.; Cao, C.; De Arquer, F.P.G.; Safaei, T.S.; Mepham, A.; Klinkova, A.; Kumacheva, E.; Filleter, T.; Sinton, D.; Kelley, S.O.; Sargent, E.H.; *Nature* 537, 382–386, 2016.
- [31] Peterson, A.A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J.K.; *Energy & Environmental Science* 3, 1311–1315, 2010.

- [32] Hirunsit, P., *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 8262–8268, 2013.
- [33] Durand, W.J.; Peterson, A.A.; Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J.K.; *Surface Science* 605, 1354–1359, 2011.
- [34] Nie, X.; Luo, W.; Janik M.J.; Asthagiri, A.; *Journal of Catalysis* 312, 108-122, 2014.
- [35] Schouten, K.J.P.; Kwon, Y.; Van Der Ham, C.J.M.; Qin, Z.; Koper, M.T.M.; *Chemical Science*, 2, 1902–1909, 2011.
- [36] Cave, E.R.; Montoya, J.H.; Kuhl, K.P.; Abram, D.N.; Hatsukade, T.; Shi, C.; Hahn, C.; Nørskov, J.K.; Jaramillo, T. F.; *Physical Chemistry Chemical Physics* 19, 15856–15863, 2017.
- [37] Gameel, K.M.; Sharafeldin, I.M.; Abourayya, A.U.; Biby, A.H.; Allam, N.K.; *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, 25892–25900, 2018.
- [38] Figueiredo, M.C.; Hiltrop, D.; Sundararaman, R.; Schwarz, K.A.; Koper, M.T.M.; *Electrochimica Acta* 281, 127-132, 2018.
- [39] Sauter, E.; Gilbert, C.O.; Morin, J.F.; Terfort, A.; Zharnikov, M.; *The Journal of Physical Chemistry C* 122, 19514–19523, 2018.
- [40] Roman, T.; Groß, A.; *Physical Review Letters* 110, 156804, 2013.
- [41] Michaelides, A.; Hu, P.; Lee, M.H.; Alavi, A.; King, D.A.; *Physical Review Letters* 90(24), 246103, 2013.
- [42] Bagus, P.S.; Woll, C.; Wieckowski, A.; *Surface Science* 603(2), 273-283, 2009.
- [43] Häberlen, O.D.; Chung, S.C.; Stener, M.; Rösch, N.; *The Journal of Chemical Physics* 106(12), 5189-5201, 1997.
- [44] Koga, K.; Sugawara, K.; *Surface Science* 529(1-2), 23-35, 2003.
- [45] Alvarez, M.M.; Khoury, J.T.; Schaaff, T.G.; Shafiqullin, M.N.; Vezmar, I.; Whetten, R.L.; *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 3706–3712, 1997.
- [46] Malola, S.; Lehtovaara, L.; Enkovaara, J.; Häkkinen, H.; *ACS Nano* 7, 10263–10270, 2013.
- [47] Casida, M.E.; "Recent Advances in Density Functional Methods: (Part I)", World Scientific, USA, 1995.
- [48] Piccini, G.; Havenith, W.; Broer, R.; Stener, M.; *The Journal of Physical Chemistry C* 117(33), 17196-17204, 2013.
- [49] Conley, K.M.; Nayyar, N.; Rossi, T.P.; Kuisma, M.; Turkowski, V.; Puska, M.J.; Rahman, T.S.; *ACS Nano* 13(5), 5344-5355, 2019.
- [50] Rossi, T.P.; Kuisma, M.; Puska, M.J.; Nieminen, R.M.; Erhart, P.; *Journal of Chemical Theory and Computation* 13, 4779–4790, 2017.
- [51] Yannouleas, C.; Broglia, R.A.; Brack, M.; Bortignon, P.F.; *Physical Review Letters* 63(3), 255-258, 1989.
- [52] Xiang, H.; Zhang, X.; Neuhauser, D.; Lu, G.; *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5, 1163–1169, 2014.
- [53] Malola, S.; Kaappa, S.; Häkkinen, H.; *The Journal of Physical Chemistry C* 123, 20655–20663, 2019.
- [54] Yang, H.; Wang, Y.; Chen, X.; Zhao, X.; Gu, L.; Huang, H.; Yan, J.; Xu, C.; Li, G.; Wu, J.; Edwards, A. J.; Dittrich, B.; Tang, Z.; Wang, D.; Lehtovaara, L.; Häkkinen, H.; Zheng, N.; *Nature Communications* 7(1), 1-8, 2016.
- [55] Malola, S.; Lehtovaara, L.; Häkkinen, H.; *The Journal of Physical Chemistry C* 118(34), 20002-20008, 2014.