

مطالعه نظری جذب و شکستن مولکول کربن دی اکسید بر روی نانو خوشه‌های دوفلزی

Au_2Pt_3 و Au_3Pt_2

عبدالحکیم پنیق*^۱، نرگس صمدانی^۲، فاطمه نوروزی^۲

^۱ گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی ۸۸۹-۱۴۶۶۵ تهران، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

چکیده

در این پژوهش جذب CO_2 بر روی کلاسترهای دوفلزی طلا و پلاتین خالص ۵ اتمی و همچنین خوشه دوفلزی Au_3Pt_2 و Au_2Pt_3 با استفاده از نظریه تابعیت چگالی انجام شد. همچنین ساختارهای هندسی، انرژی دوپینگ، پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی این نانو خوشه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که پایدارترین خوشه دوفلزی مربوط به Pt_2Au_3-3 با انرژی دوپینگ $-۷۳/۴۴$ کیلوکالری بر مول است. انرژی برهمکنش مولکول CO_2 با خوشه Au_2Pt_3 از $-۴۵/۲۸$ تا $-۹/۰۳$ و برای خوشه Au_3Pt_2 از $-۲۵/۸۱$ تا $-۸/۴۶$ کیلوکالری بر مول می‌باشد. محدوده انرژی فعالسازی محاسبه شده شکستن مولکول کربن دی اکسید بر روی کلاسترهای فلزی Au_2Pt_3 و Au_3Pt_2 از $۱۳/۴۴$ تا $۷۰/۲۳$ کیلوکالری بر مول بدست آمد و کمترین انرژی فعالسازی ($۱۳/۴۴$ کیلوکالری بر مول) مربوط به کلاستر Pt_2Au_3-1b است که بیشترین سرعت شکستن CO_2 را دارد. نتایج نشان داد انرژی فعالسازی محاسبه شده با مقدار بارالکتریکی منتقل شده از کلاستر به مولکول CO_2 رابطه مستقیم دارد. با استفاده از نظریه حالت گذار ثابت سرعت محاسبه شده از مرتبه $۱۰^{+۱۳}$ می‌باشد.

ایمیل نویسنده مسئول: hakimpangh@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۰/۲۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۹/۶

۱- مقدمه

دی‌اکسیدکربن یا گازکربنیک حاصل ترکیب کربن با اکسیژن است. دی‌اکسید کربن در اثر سوختن زغال سنگ و مواد آلی، تنفس جانوران و گیاهان بوجود می‌آید. همچنین دی‌اکسیدکربن موجود در اتمسفر مانند یک سپر حرارتی برای زمین عمل می‌کند و با اثر گلخانه‌ای طبیعی خود، از سرما و یخ‌زدگی در زمین جلوگیری می‌کند. دمای کره زمین از اواخر قرن نوزدهم توسط بسیاری از مؤسسات به ثبت رسیده است. آخرین داده‌ها نشان می‌دهد که دمای کره‌ی زمین $۰/۸$ نسبت به گذشته افزایش داشته است. همچنین داده‌ها نشان می‌دهد با گذشت زمان انتشار گاز CO_2 در جو زمین هر ساله افزایش داشته و این

مقدار به ۳۴۶۵۰ میلیون تن CO_2 در سال رسیده است.

عمدتاً CO_2 ، علت اصلی تغییر آب و هوای جهان و در نتیجه گرم شدن زمین بوده که ۹۷% آنها منشأ انسانی دارد. همچنین لازم به ذکر است که کاهش انتشار CO_2 یک کار وسیع و طولانی مدت می‌باشد. در اصل برای حذف دی‌اکسیدکربن از جو زمین، سه استراتژی وجود دارد: کاهش مقدار CO_2 تولید شده، ذخیره‌سازی CO_2 و استفاده از CO_2 تولید شده در هواکره.

استفاده از CO_2 به عنوان ماده اولیه برای تولید مواد شیمیایی نه تنها به کاهش تغییرات آب و هوایی جهانی کمک می‌کند، سبب ایجاد یک چالش بزرگ

جذب و شکستن مولکول کربن کربن دی اکسید بر روی نانوذرات دوفلزی Cu-Ni و Cu-Pd نشان داد که خوشه Cu_3Pd دارای بالاترین پایداری ترمودینامیکی و کمترین انرژی فعال‌سازی برای شکستن CO_2 است. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب Cu_3Pd به عنوان یک کاتالیست بالقوه برای فعال‌سازی و شکستن CO_2 ، که مرحله کلیدی در تبدیل CO_2 به متانول و سایر محصولات است، عمل می‌کند [۲۲].

در پژوهش قبلی جذب مولکول کربن مونوکسید بر روی کلاسترهای فلزی نیکل دوپ شده مورد مطالعه قرار گرفت [۲۳] و در این پژوهش جذب و شکستن مولکول کربن دی اکسید بر روی کلاسترهای پلاتین دوپ شده توسط اتمهای طلا بررسی شده است. این تحقیق نه تنها کاتالیست امیدوارکننده‌ای را معرفی می‌کند، بلکه درک عمیق‌تری از مکانیسم شکستن CO_2 و قابلیت‌های کاتالیست‌های دو فلزی طلا-پلاتین ارائه خواهد داد.

۲- روشهای محاسباتی

در این پژوهش با استفاده از محاسبات کوانتومی و از نرم‌افزار گوسین [۲۴] برای بررسی برهمکنش مولکول کربن دی اکسید با نانوخوشه های فلزی استفاده شد. روش محاسباتی B3PW91 و سری پایه LANL2DZ برای اتمهای طلا و پلاتین و همچنین سری پایه *6-311+g برای اتمهای کربن و اکسیژن در نظر گرفته شد. جهت در نظر گرفتن اثرات پراکندگی برهمکنش‌های بین مولکول کربن دی اکسید و نانو خوشه های فلزی از روش Grime GD3 [۲۵] استفاده شد.

ابتدا ساختارهای هندسی نانو خوشه فلزی پلاتین خالص مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. کلاستر پنج اتمی پلاتین (Pt_5) دارای گروه نقطه‌ای D_{3h} ساختار دوهرمی مربعی است.

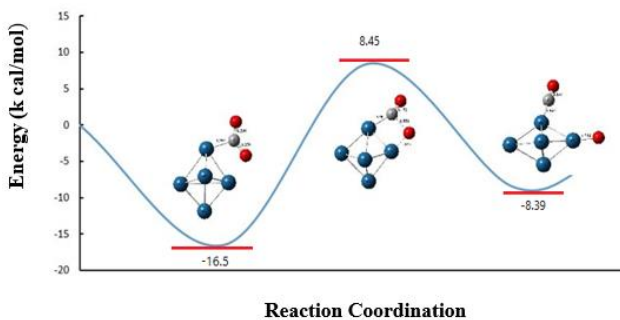
۳- نتایج و تحلیل

۳-۱) جذب CO_2 بر روی کلاسترهای پلاتین و طلای خالص

در مفاهیم و فرصت‌های جدید برای توسعه کاتالیزوری و صنعتی ایجاد می‌کند.

واکنش کاتالیزوری CO_2 به CO از طریق واکنش گاز-آب انجام می‌شود. این واکنش به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین فرایندها برای تبدیل CO_2 در نظر گرفته شده است. این واکنش یک واکنش برگشت‌پذیر بوده، کاتالیزورهای فلزی زیادی توسط پژوهشگران برای بررسی جذب و شکستن مولکول کربن دی اکسید مورد مطالعه قرار گرفته است [۱-۴]. فلزات واسطه ردیف اول محبوب‌ترین سیستم‌های کاتالیزوری مورد مطالعه برای واکنش گاز-آب می‌باشند [۵-۹]. پژوهشی توسط کومار میثرا و همکاران بر روی جذب و فعال‌سازی مولکول کربن دی اکسید بر روی خوشه های اکسید آهن جذب شده بر روی گرافن مطالعه شده است [۱۲]. همچنین مطالعه جذب این مولکول بر روی سطح اکسید مس نشان داد که اکسید مس جذب سطحی بالایی داشته و فرایند شکستن پیوند کربن-اکسیژن گرماده می‌باشد. این فرایند با انتقال الکترون از سطح اکسید مس به مولکول کربن دی اکسید همراه بود [۱۳]. اخیراً جذب و شکستن مولکول کربن دی اکسید بر روی نانو خوشه های دوفلزی مورد توجه محققان زیادی قرار گرفته است [۱۴-۱۹]. علی اسماعیل و همکاران به بررسی خواص الکترونی و جذب CO_2 بر روی خوشه‌های دوفلزی Cu_mAg_n پرداختند و نتایج مطالعات آنها نشان داد که آرایش اتمی در این خوشه‌ها تأثیر قابل توجهی بر پایداری و عملکرد کاتالیزوری آنها دارد. همچنین نتایج نشان داد که خوشه Cu_4Ag_1 به عنوان پایدارترین ساختار، قابلیت جذب و فعال‌سازی مؤثر CO_2 را دارد که می‌تواند به توسعه کاتالیزورهای کارآمد برای کاهش CO_2 در هوا کره کمک کند [۲۰]. ویجی یانگ و همکاران به بررسی نظری هیدروژناسیون کربن دی اکسید به اسید فرمیک با استفاده از کلاسترهای چهار اتمی پلاتین (Pt_4) بر روی گرافن دارای نقص (SV-GN) پرداختند. نتایج مطالعات آنها نشان داد که کاتالیست Pt_4/SV دارای پایداری و فعالیت بالایی است و انرژی فعال‌سازی حداقل ۰/۵۶ الکترون‌ولت برای هیدروژناسیون CO_2 به دست آمده است [۲۱].

انگستروم می‌باشد. بعد از شکستن CO_2 طول پیوندها، زوایا و فاصله‌ها نیز تغییر می‌کند. در ساختار حالت گذار طول پیوند کربن-پلاتین از 1.982 به 1.920 انگستروم کاهش می‌یابد و هم زمان طول یکی از پیوندهای CO از 1.270 به 1.956 انگستروم افزایش یافته و پیوند CO دیگر از 1.208 انگستروم به 1.152 کاهش می‌یابد. به هنگام شکستن کامل یکی از پیوندهای CO، اکسیژن اتمی و کربن مونوکسید حاصل می‌شود و طول پیوند کربن پلاتین در این حالت 1.842 انگستروم می‌باشد و اکسیژن اتمی هم با طول پیوند 1.746 انگستروم با اتم پلاتین دیگر پیوند ایجاد می‌کند. به هنگام جذب و شکستن کربن دی‌اکسید کلاستر پلاتین تغییر شکل داده و اتم‌های پلاتین از موقعیت استوایی به محوری تغییر یافته که در شکل مشاهده می‌شود.



شکل ۲. دیاگرام انرژی فرایند شکستن مولکول کربن در اکسید بر روی نانو خوشه پلاتین خالص

جدول ۱: پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی جذب و شکستن مولکول کربن دی‌اکسید بر روی کلاستر فلزی Pt_5 برحسب کیلوکالری بر مول

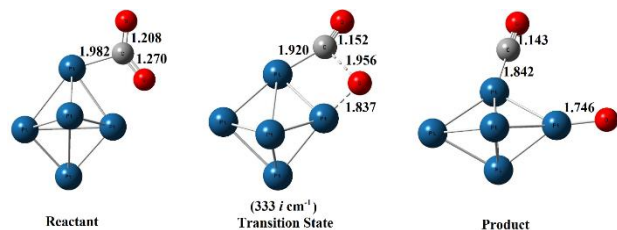
شکستن	انتالپی شکستن	انرژی فعالساز	انرژی برهمکنش
$\Delta_r G$	$\Delta_r H$	E_a	E_{int}
+6.82	+7.76	+24.60	-16.15

۳-۲) دوپینگ کردن کلاسترهای طلا و پلاتین:

ساختارهای دو فلزی طلا و پلاتین با ساختارهای Au_2Pt_3 و Au_3Pt_2 تشکیل و بهینه‌سازی شد. جهت محاسبه انرژی دوپینگ، ابتدا کلاستر پنج اتمی پلاتین تبدیل به کلاستر Au_2Pt_3 می‌شود (دو اتم پلاتین برداشته شده و به جای آن دو اتم طلا اضافه می‌گردد).

کلاستر طلا دارای ساختار تقارنی دوهرمی مثلثی و گروه نقطه‌ای D_{3h} و کلاستر پلاتین دارای ساختار تقارنی دو هرمی مربعی و گروه نقطه‌ای D_{3h} می‌باشد. ابتدا نانو خوشه ۵ اتمی پلاتین خالص را با روش مذکور بهینه‌سازی کرده سپس CO_2 را در موقعیت و جهت‌گیری‌های مختلف با نانو خوشه پلاتین برهمکنش انجام شد. جذب CO_2 بر روی Pt صورت می‌گیرد و بعد از جذب، CO_2 متصل شده می‌شکند.

انرژی برهمکنش (E_{int}) مولکول کربن دی‌اکسید با کلاستر فلزی پلاتین خالص برابر 16.15- کیلوکالری بر مول می‌باشد و در محدوده جذب فیزیکی می‌باشد. در این برهمکنش، مولکول کربن دی‌اکسید به اتم پلاتین محوری در نانو خوشه متصل می‌شود. به هنگام شکستن مولکول کربن دی‌اکسید، یکی از پیوندهای C=O ضعیف شده و به ساختار کمپلکس فعال می‌رسد. در این حالت انرژی فعالساز آن به 24.60+ کیلوکالری بر مول می‌رسد. بعد از شکستن کامل پیوند C=O ، اکسیژن اتمی ایجاد شده با یکی از اتم‌های پلاتین در موقعیت استوایی پیوند ایجاد می‌کند و CO باقی‌مانده به اتم پلاتین محوری بصورت عمودی و از طرف کربن پیوند شیمیایی ایجاد می‌کند. آنتالپی و انرژی گیبس محاسبه برای فرایند شکستن کربن دی‌اکسید بر روی کلاستر پلاتین خالص، گرماگیر بوده و خودبه‌خودی نمی‌باشد که مقادیر عددی آن در جدول ۱ گزارش شده است.



شکل ۱: ساختارهای هندسی فرایند شکستن مولکول کربن دی‌اکسید بر روی نانو خوشه پلاتین خالص

نتایج بدست آمده طبق شکل ۲ نشان می‌دهد که کلاستر اتمی Pt_5 به هنگام جذب کربن دی‌اکسید، طول پیوند کربن-پلاتین 1.982 انگستروم بوده و طول پیوندهای اکسیژن و کربن 1.270 و 1.208

نانوذرات دوفلزی طلا-پلاتین نشان داده شده است. این جدول نشان می‌دهد که فواصل اتمی طلا-طلا بیشتر از فواصل اتمی طلا-پلاتین و پلاتین-پلاتین است. فقط در یک مورد که اتمهای پلاتین در موقعیت محوری قرار گرفته اند (Au_3Pt_2) فاصله اتمی پلاتین-پلاتین از همه بیشتر است.

جدول ۲: انرژی دوپینگ کلاسترهای Au_3Pt و Au_2Pt_3

Clusters	$E_{doping}(Kcal/mol)$
$AuPt_4$	-52.427
Au_2Pt_3-1	-72.876
Au_2Pt_3-2	-73.331
Au_3Pt_2-1	-54.739
Au_3Pt_2-2	-45.509
Au_3Pt_2-3	-50.454

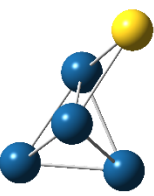
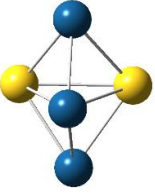
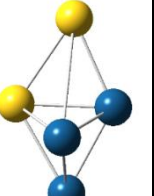
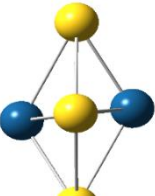
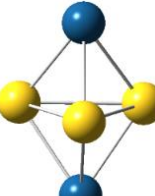
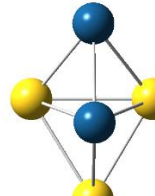
انرژی دوپینگ این کلاسترها از معادله زیر به دست می‌آید:

$$E_{doping} = E_{Au_2Pt_3} - E_{Pt_5} \quad (1)$$

$$+ 2E_{Pt} - 2E_{Au}$$

انرژی دوپینگ، بیانگر میزان پایداری ترمودینامیکی است و هر چه انرژی دوپینگ کلاستر منفی‌تر گردد کلاستر پایدارتر می‌شود. پایدارترین کلاستر دوفلزی مربوط به کلاستر Au_2Pt_3-3 با انرژی دوپینگ (-73.44) کیلوکالری برمول بوده و کمترین پایداری ترمودینامیکی مربوط به کلاستر Au_3Pt_2-2 با انرژی دوپینگ (-45.509) کیلوکالری برمول می‌باشد.

در شکل ۳ ساختارهای هندسی بهینه شده نانو خوشه های فلزی و در جدول ۳ پارامترهای هندسی

		Clusters					
		$AuPt_4$	Au_2Pt_3		Au_3Pt_2		
Optimized Structures							
Labels		-	1	2	1	2	3

شکل ۳. ساختار هندسی بهینه شده نانو خوشه های دوفلزی بهینه شده جدول ۳: پارامترهای هندسی نانو خوشه های دوفلزی (Au_2Pt_3) (Au_3Pt_2)

Cluster	lable	Au-Au	Pt-Pt	Au-Pt
$AuPt_4$	-	-	2.545	2.734
Au_2Pt_3	1	3.006	2.571	2.910
Au_2Pt_3	2	2.823	2.503	2.868
Au_3Pt_2	1	2.941	2.564	2.695
Au_3Pt_2	2	2.869	2.621	2.780
Au_3Pt_2	3	2.932	4.171	2.686

پتانسیل یونش و الکترون خواهی های ورتیکال و آدیاباتیک به ترتیب از معادلات (۲) و (۳) بدست می آیند:

(۳-۳) محاسبه ی پتانسیل یونش و الکترون خواهی آدیاباتیک و ورتیکال (عمودی)

Pt ₅	6.817	6.457	2.431	3.101
AuPt ₄				
Au ₂ Pt ₃ -1	7.428	6.826	2.520	2.562
Au ₂ Pt ₃ -2	7.219	6.957	2.667	2.816
Au ₃ Pt ₂ -1	7.470	7.272	2.370	3.281
Au ₃ Pt ₂ -2	7.162	7.108	2.611	2.642
Au ₃ Pt ₂ -3	7.284	7.219	2.260	3.446

۳-۴) بررسی ترمودینامیکی و سینتیکی فرایند شکستن مولکول کربن دی اکسید بر روی نانو خوشه های فلزی

در این بخش برای محاسبه کمیت‌های ترمودینامیکی E_{TS} و E_R به ترتیب انرژی‌های الکترونی حالت‌های گذار (TS) و واکنش دهنده‌ها (R) را نشان می‌دهند. آنتالپی $\Delta_r H$ و انرژی آزاد گیبس $\Delta_r G$ فرایند شکستن مولکول کربن دی اکسید بر روی نانو خوشه های فلزی با استفاده از معادلات زیر محاسبه می‌شود. ΔG اختلاف انرژی گیبس واکنش دهنده و محصول است.

$$rH = H_p - (4-1) \quad (4-1)$$

$$\Delta H_R$$

$$rG = \Delta G_p - G_R \quad (4-1)$$

نتایج محاسبات انرژی آزاد گیبس محاسبه شده فرایند جذب مولکول کربن دی اکسید بر روی کلاسترهای دوفلزی نشان داد که همگی از لحاظ ترمودینامیکی مساعد می باشد (مقادیر منفی در جدول ۵)

جدول ۵: ΔG محاسبه شده برای کمپلکس های Au_2Pt_3 و

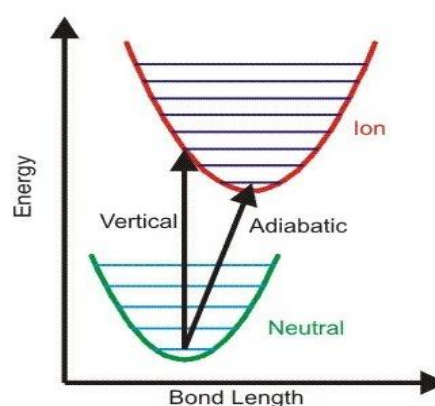
Au ₃ Pt ₂	
Clusters	ΔG (kcal/mol)
Au ₂ Pt ₃ -1-a- CO ₂	-1.780
Au ₂ Pt ₃ -1-b- CO ₂	-0.327
Au ₂ Pt ₃ -2-a- CO ₂	-6.970
Au ₂ Pt ₃ -2-b- CO ₂	-0.104
Au ₃ Pt ₂ -1-a- CO ₂	-2.723
Au ₃ Pt ₂ -1-b- CO ₂	-0.484

$$IP_{Vertical} = E_{C(N)} - E_N \quad (2)$$

$$IP_{adiabatic} = E_C - E_N$$

$$EA_{Vertical} = E_N - E_{A(N)} \quad EA_{adiabatic} = E_N - E_A$$

که در آن $E_{C(N)}$ و $E_{A(N)}$ به ترتیب انرژی الکترونی کاتیونی و آنیونی در ساختار تعادلی خنثی است. E_C ، E_A و E_N به ترتیب انرژی الکترونی محاسبه شده ساختارهای تعادلی کاتیونی، آنیونی و خنثی است.



شکل ۴. دیاگرام انرژی ساختارهای الکترونی تعادلی، خنثی، و یونی

نتایج محاسبات نشان می‌دهد که دلیل افزایش الکترون‌خواهی آدیباتیک در کلاستر فلزی Pt₅ به علت تغییر ساختار تعادلی این کلاستر بوده که در حالت خنثی دارای ساختار هرم مربعی با گروه نقطه‌ای C_{4v} می‌باشد. کلاستر فلزی Pt₅ در حالت آنیونی دارای ساختار دو هرمی مثلثی با گروه نقطه‌ای D_{3h} می‌باشد. در مورد کلاستر فلزی Au₃Pt₂-3 ساختار تعادلی خنثی این کلاستر به صورت دوهرمی مثلثی بوده در حالیکه در حالت آنیونی به صورت هرم مربعی می‌باشد. به طور کلی می‌توان گفت که پتانسیل یونش کلاستر سه اتمی طلا بیشتر از کلاستر دو اتمی طلا می باشد. الکترون‌خواهی محاسبه شده برای کلاسترهای طلا و پلاتین خالص نشان می‌دهد که الکترون‌خواهی کلاستر طلا بیشتر از پلاتین است که این عامل می‌تواند مربوط به اوربیتال‌های لایه پر 5d¹⁰ اتم طلا باشد.

جدول ۴: مقادیر پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی آدیباتیک و ورتیکال برحسب الکترون ولت برای کلاسترهای دوفلزی مورد مطالعه

IP _{vertic}	IP _{adiabat}	EA _{vertic}	EA _{adiabat}
al	ic	al	ic

جدول ۷: انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای شکستن کربن دی‌اکسید بر روی کمپلکس‌های Au_3Pt_2 و Au_2Pt_3

Clusters	E_a (kcal/mol)
Pt ₅ -CO ₂	24.60
AuPt ₄ -CO ₂	52.57
Au ₂ Pt ₃ -1-a- CO ₂	70.23
Au ₂ Pt ₃ -1-b- CO ₂	51.38
Au ₂ Pt ₃ -2-a- CO ₂	13.44
Au ₂ Pt ₃ -2-b- CO ₂	66.53
Au ₃ Pt ₂ -1-a- CO ₂	48.15
Au ₃ Pt ₂ -1-b- CO ₂	13.44
Au ₃ Pt ₂ -2-b- CO ₂	47.30
Au ₃ Pt ₂ -2-a- CO ₂	46.02
Au ₃ Pt ₂ -3-c- CO ₂	47.30
Au ₃ Pt ₂ -3-a - CO ₂	47.30
Au ₃ Pt ₂ -3-b- CO ₂	16.43

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش امکان جذب دی‌اکسیدکربن بر روی طلا و پلاتین خالص و همچنین کلاسترهای Au_3Pt_2 و Au_2Pt_3 مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات انجام شده نشان داد در فرآیند بهینه‌سازی دی‌اکسیدکربن بر کلاسترهای خالص ۵ اتمی Pt₅ و Au₅ تنها کلاستر پلاتین قادر به جذب دی‌اکسیدکربن بوده و در کلاستر ۵ اتمی Au₅ ساختارهای مسطح پایدارتر می‌باشند. نتایج محاسبات کوانتومی در این پژوهش نشان داد که با افزایش اتم پلاتین Pt ساختار پایدارتر می‌گردد که این مسئله امکان جذب سطحی دی‌اکسیدکربن بر روی پلاتین را بیشتر می‌کند.

نتایج اولیه نشان داد که جذب کربن‌دی‌اکسید بر روی کلاستر خالص طلا موفقیت آمیز نبود که علت آن می‌تواند اوربیتال‌های پر $5d^{10}$ در کلاستر طلا می‌باشد. دی‌اکسیدکربن در هر دو حالت محوری و استوایی قادر به جذب بر روی کلاسترهای Au_2Pt_3 و Au_3Pt_2 بوده و پس از جذب دی‌اکسیدکربن بر روی کلاسترهای Au_3Pt_2 و Au_2Pt_3 فواصل بین اتم‌ها نسبت به کلاسترهای اولیه تغییر می‌کند.

در بخش بعدی مطالعه انرژی دوپینگ که نشان دهنده میزان پایداری ترمودینامیکی کلاسترهای فلزی بود بررسی گردید و مشخص شد هر چه انرژی

Au ₃ Pt ₂ -2-b- CO ₂	-13.245
Au ₃ Pt ₂ -2-a- CO ₂	-0.001
Au ₃ Pt ₂ -3-c- CO ₂	-7.013
Au ₃ Pt ₂ -3-a - CO ₂	-7.005
Au ₃ Pt ₂ -3-b- CO ₂	-7.006

نظریه حالت‌گذار به چگونگی انجام یک واکنش شیمیایی بین مواد واکنش‌دهنده و تولید فرآورده می‌پردازد. در نظریه حالت‌گذار حدواسط یا کمپلکس فعال عبارت است از ماده‌ایی با سطح انرژی بالا که در آن پیوندها در حال سست شدن هستند. با استفاده از نمودار مویوط به این تئوری می‌توان مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش را تشخیص داد.

طبق نظریه حالت‌گذار (TST)، هر چه انرژی کمتر باشد، سرعت واکنش سریع‌تر است و بالعکس. بر اساس تئوری حالت‌گذار، ثابت سرعت k به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$k_{TST} = \frac{K_B.T}{h} \cdot \frac{Q_{TS}}{Q_R} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (5)$$

جدول ۶: K_{TS} محاسبه شده برای کمپلکس‌های کربن دی‌اکسید جذب شده بر روی کلاسترهای دوفلزی Au_2Pt_3 و Au_3Pt_2

Clusters	K_{TS} (S ⁻¹)
Pt ₅ -CO ₂	3.82×10^{12}
AuPt ₄ -CO ₂	2.51×10^{13}
Au ₂ Pt ₃ -1-a- CO ₂	1.61×10^{13}
Au ₂ Pt ₃ -1-b- CO ₂	3.27×10^{13}
Au ₂ Pt ₃ -2-a- CO ₂	1.71×10^{13}
Au ₂ Pt ₃ -2-b- CO ₂	5.78×10^{12}
Au ₃ Pt ₂ -1-a- CO ₂	2.75×10^{14}
Au ₃ Pt ₂ -1-b- CO ₂	2.42×10^{14}
Au ₃ Pt ₂ -2-b- CO ₂	1.61×10^{13}
Au ₃ Pt ₂ -2-a- CO ₂	5.02×10^{12}
Au ₃ Pt ₂ -3-c- CO ₂	1.58×10^{13}
Au ₃ Pt ₂ -3-a - CO ₂	3.23×10^{12}
Au ₃ Pt ₂ -3-b- CO ₂	7.57×10^{13}

همچنین، انرژی فعال‌سازی فرآیند شکستن یکی از پیوندهای کربن - اکسیژن در مولکول کربن دی‌اکسید است که از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$E_a = E_{TS} - E_R \quad (4-9)$$

oxidation. *Computational Materials Science*. 2014 Oct 11;96:237–45.

<https://doi.org/10.1016/j.commsci.2014.09.025>

[3] Wang H, Wu X, Liu G, Wu S, Xu R. Bimetallic MOF derived nickel nanoclusters supported by nitrogen-doped carbon for efficient electrocatalytic CO₂ reduction. *Nano Research*. 2022 Mar 2;16: 4546–4553. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4199-4>

[4] Flores LA, Murphy JG, Copeland WB, Dixon DA. Reaction of CO₂ with Groups 4 and 6 Transition Metal Oxide Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2017 Oct 24;121(45):8719–27.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b09462>

[5] Li L, Liu Y, Yang X, Yu X, Fang Y, Li Q, et al. Ambient Carbon Dioxide Capture Using Boron-Rich Porous Boron Nitride: A Theoretical Study. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017 Apr 27;9(18):15399–407.

<https://doi.org/10.1021/acsami.7b01106>

[6] Tosoni S, Spinnato D, Pacchioni G. DFT Study of CO₂ Activation on Doped and Ultrathin MgO Films. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015 Dec 1;119(49):27594–602.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10130>

[7] Guo C, Wang C. Carbon dioxide capture by planar (AlN)_n clusters (n=3–5). *Journal of Molecular Modeling*. 2017 Sep 26;23(10). <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3459-9>

[8] Höltzl T, Veldeman N, Veszprémi T, Lievens P, Nguyen MT. Cu₆Sc⁺ and Cu₅Sc: Stable, high symmetry and aromatic scandium-doped coinage metal clusters. *Chemical Physics Letters*. 2009 Feb;469(4-6):304–7.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.01>

دوپینگ کلاستر منفی‌تر باشد کلاستر از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر خواهد بود. پایدارترین کلاستر دوفلزی مربوط به کلاستر Au₂Pt₃-3 با انرژی دوپینگ (-73.44) کیلو کالری بر مول بوده و کمترین پایداری ترمودینامیکی مربوط به کلاستر Au₃Pt₂-2 با انرژی دوپینگ (-45.509) کیلوکالری بر مول می‌باشد.

ساختار تعادلی یکی از خوشه‌ها در حالت خنثی به صورت دوهرمی مثلثی بوده در حالیکه در حالت آنیونی به صورت هرم مربعی می‌باشد. به طور کلی می‌توان گفت که پتانسیل یونش کلاستر سه اتمی طلا بیشتر از کلاستر دو اتمی طلا می‌باشد. الکترون‌خواهی محاسبه شده برای کلاسترهای طلا و پلاتین خالص نشان می‌دهد که الکترون‌خواهی کلاستر طلا بیشتر از پلاتین است. همچنین نتایج محاسبات ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب مولکول کربن دی اکسید بر روی همه خوشه‌های دوفلزی نشان داد که همگی از لحاظ ترمودینامیکی مساعد می‌باشد.

بررسی سینتیکی طبق نظریه حالت‌گذار (TST)، نتایج نشان داد بیشترین انرژی فعال‌سازی مربوط به کلاستر Au₂Pt₃-1-a با مقدار (70.23) کیلو کالری بر مول است که دارای کمترین سرعت فرایند شکستن مولکول کربن دی اکسید است. کمترین انرژی فعال‌سازی مربوط به کلاستر Au₃Pt₂-1-b با مقدار (13.44) کیلو کالری بر مول است که بیشترین سرعت فرایند شکستن مولکول کربن دی اکسید را دارد.

۵-منابع

[1] Czelej K, Cwieka K, Kurzydłowski KJ. CO₂ stability on the Ni low-index surfaces: van der Waals corrected DFT analysis. *Catalysis Communications*. 2016 May 5;80:33–8.

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.03.017>

[2] Lian X, Guo W, Liu F, Yang Y, Xiao P, Zhang Y, et al. DFT studies on Pt₃M (M = Pt, Ni, Mo, Ru, Pd, Rh) clusters for CO



- Bijkerk. Adsorption and Dissociation of CO₂ on Ru(0001). *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017 Mar 3;121(12):6729–35. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00021>
- [16] Pham HT, Nguyen MT. Formation of a bi-rhodium boron tube Rh₂B₁₈ and its great CO₂ capture ability. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018 Jan 1;20(41):26072–82. <https://doi.org/10.1039/C8CP03584A>
- [17] Torrent-Sucarrat M, António J. C. Varandas. Carbon Dioxide Capture with the Ozone-like Polynitrogen Molecule Li₃N₃. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2014 Dec 3;118(51):12256–61. <https://doi.org/10.1021/jp509933x>
- [18] Sun Q, Wang M, Li Z, Du A, Searles DJ. Carbon Dioxide Capture and Gas Separation on B₈₀Fullerene. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014 Jan 9;118(4):2170–7. <https://doi.org/10.1021/jp407940z>
- [19] Zhu B, Zhang L, Xu D, Cheng B, Yu J. Adsorption investigation of CO₂ on g-C₃N₄ surface by DFT calculation. *Journal of CO₂ Utilization*. 2017 Oct;21:327–35. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.021>
- [20] Alotaibi T, Alotaibi M, Alhawiti F, Aldosari N, Alsunaid M, Aldawas L, Qahtan T.F, Ismael A.K. Tuning the Electronic Properties of CuMg_n Bimetallic Clusters for Enhanced CO₂ Activation. *Int. J. Mol. Sci*. 2024, **25**, 12053. <https://doi.org/10.3390/ijms252212053>
- [21] Yan G, Gao Z, Zhao M, Yang W, Ding X. CO₂ hydrogenation to formic acid over platinum cluster doped defective graphene: A DFT study *Applied Surface Science*. 517, 2020 July 1, 146200
- [22] Alvarez-Garcia A, Florez E, Moreno A, Jimenez-Orozco C, CO₂ activation on small 001
- [9] Datta S, Raychaudhuri AK, Saha-Dasgupta T. First principles study of bimetallic Ni₁₃–nAg_n nano-clusters (n = 0–13): Structural, mixing, electronic, and magnetic properties. *The Journal of Chemical Physics* [Internet]. 2017 Apr 24 [cited 2024 Nov 25];146(16). <https://doi.org/10.1063/1.4981801>
- [10] Chattaraj D, Bhattacharya S, Dash S, Majumder C. Atomic, electronic, and magnetic properties of bimetallic ZrCo clusters: A first-principles study. *Journal of Applied Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.4961563>
- [11] Mishra AK, Roldan A, de Leeuw NH. CuO Surfaces and CO₂ Activation: A Dispersion-Corrected DFT+U Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016 Jan 22;120(4):2198–214. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10431>
- [12] Mishra AK, Ramaprabhu S, "Enhanced CO₂ capture in Fe₃O₄-graphene nanocomposite by physicochemical adsorption", *Journal of Applied Physics*. 2014 Aug 14; 116(6):064306. <https://doi.org/10.1063/1.4892458>
- [13] Das NK, Shoji T. Geometry, Orbital Interaction, and Oxygen Chemisorption Properties of Chromium-Doped Nickel Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012 May 28;116(24):13353–67. <https://doi.org/10.1021/jp300207z>
- [14] Álvarez A, Borges M, Corral-Pérez JJ, Olcina JG, Hu L, Cornu D, et al. CO₂ Activation over Catalytic Surfaces. *ChemPhysChem*. 2017 Oct 5;18(22):3135–41. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700782>
- [15] M. Pachecka, Sturm JM, Lee CJ, F.



Cu-Ni and Cu-Pd bimetallic clusters. *Molecular Catalysis*. 2020; 848: 110733.

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110733>

[23] Pangh A, Behzadi H, Ghaemi M, Sadani S. Density functional theory study of the CO adsorption on Ni₄M (M = Mo, Sc, and Y) nanoclusters. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2019 May;1155:47–55.

<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.03.024>

[24] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09, revision A.1*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

<https://gaussian.com/>

[25] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*. 2010 Apr 21;132(15):154104.

<https://doi.org/10.1063/1.3382344>



Theoretical Study of Adsorption and Cleavage of Carbon Dioxide on Au_2Pt_3 and Au_3Pt_2 Nanoclusters

Abdolkhaleq Panqh^{1,*}, Narges Samadani², Fatemeh Noruzi²

¹ Department of Chemistry Education, Farhangian University, P.O. Box 889-14665
Tehran, Iran

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran

ABSTRACT

In this research, CO₂ adsorption on pure and bimetallic gold and platinum clusters as well as Au₃Pt₂ and Au₂Pt₃ bimetallic clusters, was carried out using Density Functional Theory (DFT). Additionally, the geometric structures, doping energy, ionization potential, and electron affinity of these nanoclusters were investigated. The results showed that the most stable bimetallic cluster was Pt₂Au₃-3 with a doping energy of -44.73 kcal/mol. The calculated interaction energy between the CO₂ molecule and the Au₂Pt₃ cluster are from -28.45 to -3.90 kcal/mol, while for the Au₃Pt₂ cluster are from -81.25 to -46.80 kcal/mol. The calculated activation energy range for the dissociation of carbon dioxide molecule on the Au₂Pt₃ and Au₃Pt₂ metal clusters was found to be between 13.44 and 70.23 kcal/mol, with the lowest activation energy (13.44 kcal/mol) corresponding to the Pt₂Au₃-1b cluster, which exhibited the highest CO₂ cleaving rate. The results show that the calculated activation energy has a direct relationship with the amount of charge transferred from the cluster to the CO₂ molecule. From the Transition State Theory (TST), the calculated K_{TST} is in order of 10⁺¹³ S⁻¹.

Keyword: Carbon dioxide, nano cluster, interaction energy, activation energy, gold, platinum