

## بررسی جذب مولکول کربن مونوکسید بر سطح Cu(111) با استفاده از نظریه تابعی چگالی

فریدون خضعلی

گروه شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران  
تاریخ دریافت: 1398/7/21 تاریخ پذیرش: 1400/1/26

در این پژوهش، جذب مولکول کربن مونوکسید بر روی سطح Cu(111) به کمک نظریه تابعی چگالی، با به کارگیری تقریب گرادیان تعمیم یافته، GGA، و استفاده از تقریب شبه پتانسیل برای الکترون‌های داخلی و مجموعه مبنای امواج تخت برای توصیف اربیتال‌های کوهن-شم، بررسی شد. برای شبیه‌سازی سطح با الگوی بُره‌ای متناوب، از بُره‌هایی متشکل از چهار سلول واحد سطح و پنج لایه اتمی استفاده شد. چهار جایگاه مختلف روی سطح شامل فراز، پل، حفره تنگ‌چین شش‌گوشه‌ای و حفره مراکز وجوه پر برای جذب مولکول کربن مونوکسید روی سطح Cu(111) در نظر گرفته شد. انرژی جذب، طول پیوند و بسامد ارتعاشی مولکول کربن مونوکسید در جایگاه‌های مختلف محاسبه و با یکدیگر و مقدارهای تجربی مقایسه گردید. همچنین، تصویر چگالی حالت‌ها و جمعیت الکترونی اتم‌ها برای جذب در جایگاه‌های مختلف، بررسی شد. از میان جایگاه‌های مختلف مورد بررسی، جذب کربن مونوکسید در جایگاه حفره fcc از نظر انرژی مطلوب‌تر می‌باشد.

کلید واژه: جذب کربن مونوکسید، سطح Cu(111)، نظریه تابع چگالی، تقریب گرادیان تعمیم یافته، مدل بُره‌ای

### مقدمه

محدودیت‌های محاسبه هاست. چندین روش برای تصحیح شکاف انرژی بین هومو و لومو و هم چنین موقعیت آنها نسبت به انرژی فرمی پیشنهاد شده است. یکی از آنها، استفاده از تابع‌های هیبریدی [13 و 15] و روش دیگر استفاده از روش نظریه تابعی چگالی DFT+U است [16] که در آن یک پتانسیل برهم کنش اضافی، U، به هامیلتونی نظریه تابعی چگالی افزوده می‌گردد که باعث جابجایی موقعیت اربیتال لومو به سمت بالاتر می‌شود. جذب مولکول کربن مونوکسید بر روی سطح Pt(111) با استفاده از تابع‌های هیبریدی به خوبی توصیف می‌شود [12]. در این میان، مطالعه جذب مولکول کربن مونوکسید بر سطح فلز مس جالب به نظر می‌رسد؛ زیرا، همانند جذب آن بر روی سطح فلز پلاتین، تفاوت قابل توجهی بین نتایج تجربی و محاسبه‌های نظری دیده می‌شود. در این مورد محاسبه‌های آغازین زیادی با استفاده از انواع تابع‌های تعویض-همبستگی انجام و نتایج گوناگونی حاصل شده است.

در این پژوهش، جذب مولکول کربن مونوکسید در جایگاه‌های مختلف سطح Cu(111)، بررسی، انرژی جذب، ساختار مولکول کربن مونوکسید و سطح مس، بسامد ارتعاش کششی مولکول کربن مونوکسید در جایگاه‌های مختلف، و چگالی حالت‌ها محاسبه و با نتایج محاسبه‌های پیشین و مقدارهای تجربی مقایسه شد.

### روش محاسبه

محاسبه‌ها در قالب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از تقریب گرادیان تعمیم یافته، GGA انجام و در آن از تابع تعویض همبستگی ارائه شده توسط پردو بورک ارنزروهوف، PBE، استفاده شد [17]. علاوه بر آن، از تقریب شبه پتانسیل فوق نرم [18] برای توصیف هسته‌ها و الکترون‌های لایه داخلی بهره گرفته شد. انرژی قطع بسط، (Cut Off Energy)، برابر با 50 ری‌دبرگ برای امواج تخت، و 300 ری‌دبرگ برای چگالی بار در اربیتال‌های کوهن-شم به کار رفت. محاسبه انرژی فرمی نیز با استفاده از روش پهن‌سازی گوسین [19] و سنججه پراکنندگی برابر 0/03 ری‌دبرگ انجام شد. همه محاسبه‌های این پژوهش با استفاده از بسته محاسباتی PWscf [20] انجام و شکل‌ها و ساختارهای شیمیایی با استفاده از نرم افزار پیشرفته گرافیکی Xcrysden [21] ترسیم شده‌اند. برای

جذب گاز کربن مونوکسید بر روی سطح فلزهای واسطه توسط بسیاری از پژوهشگران به‌طور نظری و تجربی مطالعه و بررسی شده است. زیرا که این موضوع از دیدگاه صنعتی و زیست‌محیطی دارای اهمیت زیادی است. نظریه تابعی چگالی، یکی از اصلی‌ترین ابزارهای محاسباتی در حوزه بررسی‌های نظری می‌باشد. به دلیل آسانی نسبی محاسبه‌ها و همچنین انجام آزمایش‌های تجربی در مورد مولکول کربن مونوکسید، پژوهش‌های زیادی در مورد جذب مولکول کربن مونوکسید بر روی سطح‌های مختلف صورت گرفته است. به ویژه بررسی‌های ارزشمندی در مورد جذب مولکول کربن مونوکسید بر روی سطح پلاتین و دیگر فلزهای واسطه انجام شده است. برای نمونه، جذب مولکول کربن مونوکسید بر سطح فلزهای واسطه با استفاده از طیف بینی پراش الکترون‌های کم انرژی [1 و 2]، طیف سنجی اتلاف انرژی الکترون [2] و طیف سنجی واجذبی گرمایی بررسی شده است. به طور تجربی مشخص شده که مولکول کربن مونوکسید از سر کربنی و در جایگاه فراز (Atop) بر سطح بیشتر فلزهای واسطه جذب می‌شود [3 و 4]. انجام محاسبه‌های نظری در آغاز به روش الگوی خوشه‌ای [5 و 6] برای سطح انجام می‌گرفت. اما امروزه از محاسبه‌های نظریه تابعی چگالی متناوب و به کارگیری الگوی بُره‌ای برای شبیه‌سازی سطح بهره گرفته می‌شود. از محاسبه‌های انجام شده به کمک روش نظریه تابعی چگالی در مورد جذب مولکول کربن مونوکسید بر روی سطح فلزهای مس و پلاتین معلوم شده که جذب این مولکول در جایگاه حفره مطلوب می‌باشد [7-9]، در حالی که این خلاف یافته‌های تجربی است. این موضوع به تفصیل بررسی و پیشنهادهاى مختلفی در ارتباط با آن ارائه شده است [10]. یکی این‌که از تصحیح‌های نسبی [11 و 12] استفاده شود. هر چند که با این روش هم مناسب‌تر بودن جایگاه فراز برای جذب مولکول کربن مونوکسید بر روی سطح فلز تایید نمی‌گردد [13 و 14]. تحلیل دیگر این است که این تفاوت از نادرست بودن شکاف انرژی میان هومو و لومو، و هم چنین موقعیت اربیتال‌های هومو و لومو نسبت به انرژی فرمی است [15] که ناشی از

تعداد اتم‌های مس به کار رفته در یاخته واحد بلور مس می‌باشد.

$$E_{coh} = E_{bulk} - n \times E_{Cu} \quad (2)$$

نتایج حاصل از این محاسبه همراه با دیگر نتایج محاسبه‌های نظری [23] و [24] و برخی مقدارهای تجربی [23 و 25] برای مقایسه، در جدول 1 جمع آوری شده‌است.

### سطح Cu(111)

محاسبه‌ها در مورد سطح Cu(111) به کمک الگوی بُره‌ای متناوب انجام گردید (شکل 1). برای بررسی این سطح، از بُره‌هایی متشکل از چهار یاخته واحد سطح (شکل هندسی  $2 \times 2$ ) استفاده شد. در گام نخست، محاسبه‌های آزمایشی بر روی بُره‌هایی با تعداد 3، 5، 7 و لایه اتمی انجام شد، که استفاده از بُره پنج لایه‌ای، با نتایج نسبی صحیحی همراه بود، پس محاسبه‌های دیگر با به کارگیری بره 5 لایه‌ای انجام گردید. سپس، انرژی کل بره 5 لایه‌ای با فاصله خلاء برابر با 8، 10 و 12 آنگستروم محاسبه و مشخص گردید که ضخامت لایه خلاء برابر با 10 آنگستروم مناسب است. انتخاب نقاط K برای انتگرال‌گیری از منطقه اول بریلونین با روش مونخارست-پک [22] و بر پایه مش  $3 \times 3 \times 1$  انجام گردید. فاصله‌های بین اتمی روی سطح و فاصله بین لایه‌های اتمی با استفاده از ثابت شبکه بلور تخمین و به‌کار برده شد. محاسبه‌های واهلش در مورد سطح تا بهینه‌شدن ساختار بُره صورت گرفت. انرژی سطح  $\sigma$  با استفاده از معادله (3) تعیین می‌شود که در آن  $E_{slab}$  انرژی کل بره و  $E_{bulk}$  انرژی کل بلور مس،  $n$  تعداد اتم‌های مس به کار رفته در بره و  $A$  مساحت بره است و عدد 2 به خاطر این که هر بره دو سطح دارد، در این معادله وارد شده است:

$$\sigma = \frac{1}{2A} (E_{slab} - n \times E_{bulk}) \quad (3)$$

انرژی سطح Cu(111) به‌دست آمده در این پژوهش برابر با 0/51 eV/atom است که با نتایج دیگر پژوهشگران [24] و مقدار تجربی [24 و 25] آن سازگاری خوبی دارد (جدول 2). همان‌گونه که از داده‌های جدول 2 دیده می‌شود، فاصله لایه اول و دوم در بُره بهینه شده، 0/25 آنگستروم کمتر از مقدار آن در بلور مس است که این مقدار، 1/25- درصد آسایش سطح را نشان می‌دهد.

### جذب مولکول کربن مونوکسید بر سطح Cu(111)

برای جذب مولکول کربن مونوکسید روی سطح می‌توان چهار جایگاه را در نظر گرفت. با در نظر گرفتن مطالعه‌های تجربی که نشان‌دهنده اتصال مولکول کربن مونوکسید از سر کربنی روی سطح است، در این کار نیز تنها، جذب از سر کربنی روی سطح مطالعه گردید. جایگاه‌های مورد نظر برای جذب مولکول کربن مونوکسید عبارتند از: الف) فراز، در این سامانه مولکول کربن مونوکسید درست در بالای یک اتم Cu از سطح بُره قرار می‌گیرد. ب) پل، که در آن مولکول کربن مونوکسید بین دو اتم Cu از سطح بره قرار می‌گیرد به طوری که هر دو اتم مس با اتم کربن برهمکنش داشته باشند. ج) حفره تنگ‌چین شش‌گوشه‌ای، که در آن، مولکول کربن مونوکسید بین سه اتم Cu مجاور از سطح قرار می‌گیرد به

ایجاد سطح مناسبی از مس، صفحه بلوری با مشخصه میلر (111) در نظر گرفته شد. شبیه‌سازی چنین سطحی به کمک الگوی بُره‌ای متناوب، (Periodic Slab)، صورت گرفت. ضخامت بُره‌ها برای کوتاه شدن زمان محاسبه، کوچک و متشکل از چند لایه اتمی انتخاب شد. ضخامت لایه‌های خلاء (فاصله فضای خالی بین بُره‌ها) باید به اندازه‌ای باشد که برهمکنشی بین بُره‌ها بوجود نیاید. ضخامت بره‌ها و فاصله خلاء با همگرا شدن محاسبه انرژی نسبت به آنها تعیین گردید.

در ابتدا، ساختار سطح خالص بدون حضور جذب شونده بهینه شد. بدین منظور، محاسبه واهلش با آزاد گذاشتن مختصات همه اتم‌ها انجام گردید. ساختار بهینه هنگامی حاصل می‌شود که انرژی کل، کمینه بوده و در ضمن برآیند نیروهای وارد بر هر کدام از اتم‌ها ناچیز باشد. در این محاسبه‌ها بیشینه نیروی وارد بر اتم برابر با 0/001 ریدبرگ بر بوه در نظر گرفته شد. برای جذب مولکول کربن مونوکسید روی سطح می‌توان جایگاه‌های متعددی را در نظر گرفت. برای نشان دادن جذب، مولکول کربن مونوکسید درون یکی از جایگاه‌های ویژه، روی سطح بُره قرار داده شد و به منظور رعایت تقارن و جلوگیری از قطبی شدن سامانه، جذب مولکول‌های کربن مونوکسید روی هر دو سطح دو طرف بُره در نظر گرفته شد. سپس محاسبه واهلش برای بهینه شدن ساختار سامانه جذبی Cu(111)/CO انجام گردید. در این سامانه‌های جذبی، ضخامت لایه خلاء، همان فاصله بین دو مولکول کربن مونوکسید جذب‌شده روی دو سطح مقابل هم بر روی دو بُره مجاور می‌باشد. انرژی جذب،  $E_{ads}$ ، بر اساس معادله (1) محاسبه می‌شود:

$$E_{ads} = 1/2 \times [(E_{slab} + 2 \times E_{CO}) - E_{slab/CO}] \quad (1)$$

که در آن  $E_{slab/CO}$ ،  $E_{CO}$ ،  $E_{slab}$  به ترتیب انرژی کل برای بُره، مولکول کربن مونوکسید در فازگازی و سامانه جذبی Cu(111)/CO می‌باشد. ضریب 2 و 1/2 در این رابطه به خاطر این است که جذب دو مولکول کربن مونوکسید در دو طرف بره در نظر گرفته شده است.

### نتایج و بحث

#### بلور مس

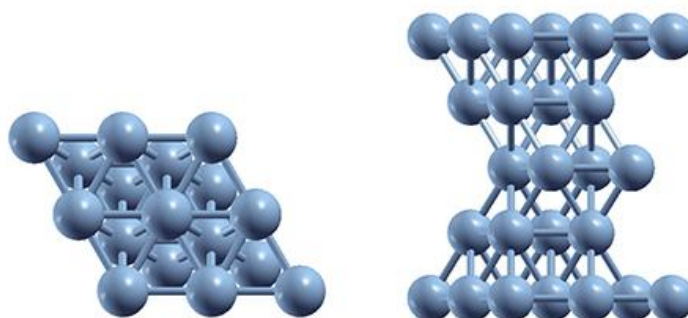
در ابتدا ثابت شبکه و انرژی کل بلور مس در حالت پایه محاسبه شد که در محاسبه آن، انتخاب نقاط K برای انتگرال‌گیری از منطقه اول بریلونین بر مبنای روش مونخارست-پک [22] و بر پایه مش  $12 \times 12 \times 12$  انجام گردید. برای محاسبه انرژی کل اتم منفرد مس به حالت گاز، از ابریاخته، (Supercell)، مکعبی ساده با طول یال 25 بوه استفاده شد. در هر گوشه چنین مکعبی یک اتم مس قرار داده شد به گونه‌ای که هیچ برهمکنشی بین اتم‌های مس برقرار نباشد تا رفتاری مشابه حالت گازی داشته باشد. انتخاب 25 بوه بر پایه محاسبه‌های صورت‌گرفته و همگرا شدن انرژی کل بر حسب طول یال بوده که با توجه به بزرگ بودن اندازه یاخته واحد، در انتخاب نقاط K برای انتگرال‌گیری از منطقه اول بریلونین از مش سبک  $1 \times 1 \times 1$  استفاده گردید. انرژی شبکه  $E_{COH}$  با استفاده از معادله (2) محاسبه می‌شود که در آن  $E_{bulk}$  انرژی بلور مس و  $E_{Cu}$  انرژی کل اتم مس به صورت منفرد به حالت گاز و  $n$

**جدول 1.** ویژگی‌های حالت پایه بلور مس: ثابت شبکه و انرژی شبکه

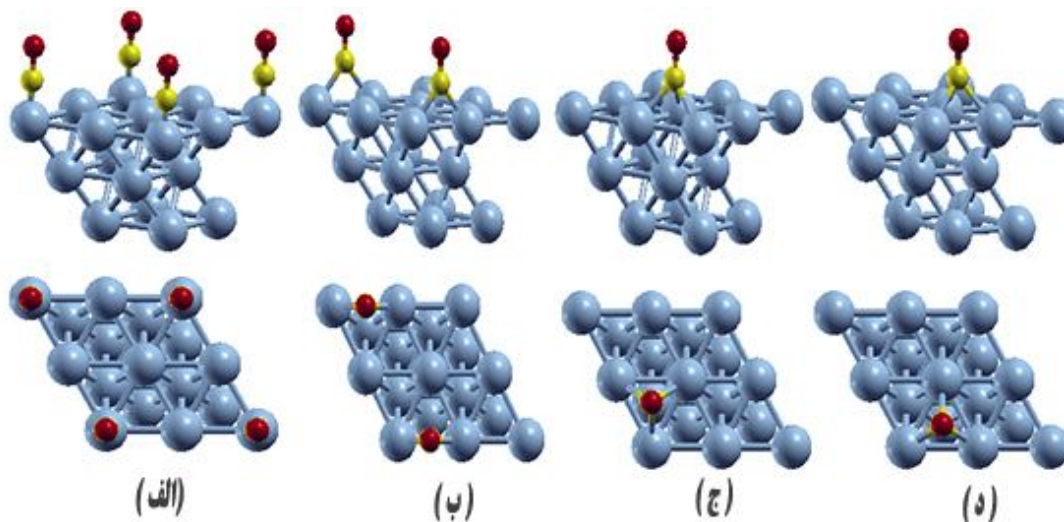
مقادیر تجربی	LDA	PW91	GGA	B3LYP	کار حاضر	
[26] 3/61	[23] 3/53	[24] 3/63	[23] 3/55	[24] 3/70	3/65	ثابت شبکه (Å)
[27] 3/51	[25] 4/29	[24] 2/88	[25] 3/30	[24] 3/89	3/32	انرژی شبکه (eV)

**جدول 2.** ویژگی‌های سطح Cu(111): انرژی سطح  $\sigma$ ، فاصله اولین دو لایه اتمی سطح  $d_{12}$  (اعداد درون پرانتز کاهش فاصله دو لایه اتمی را پس از آسایش سطح نشان می‌دهد)

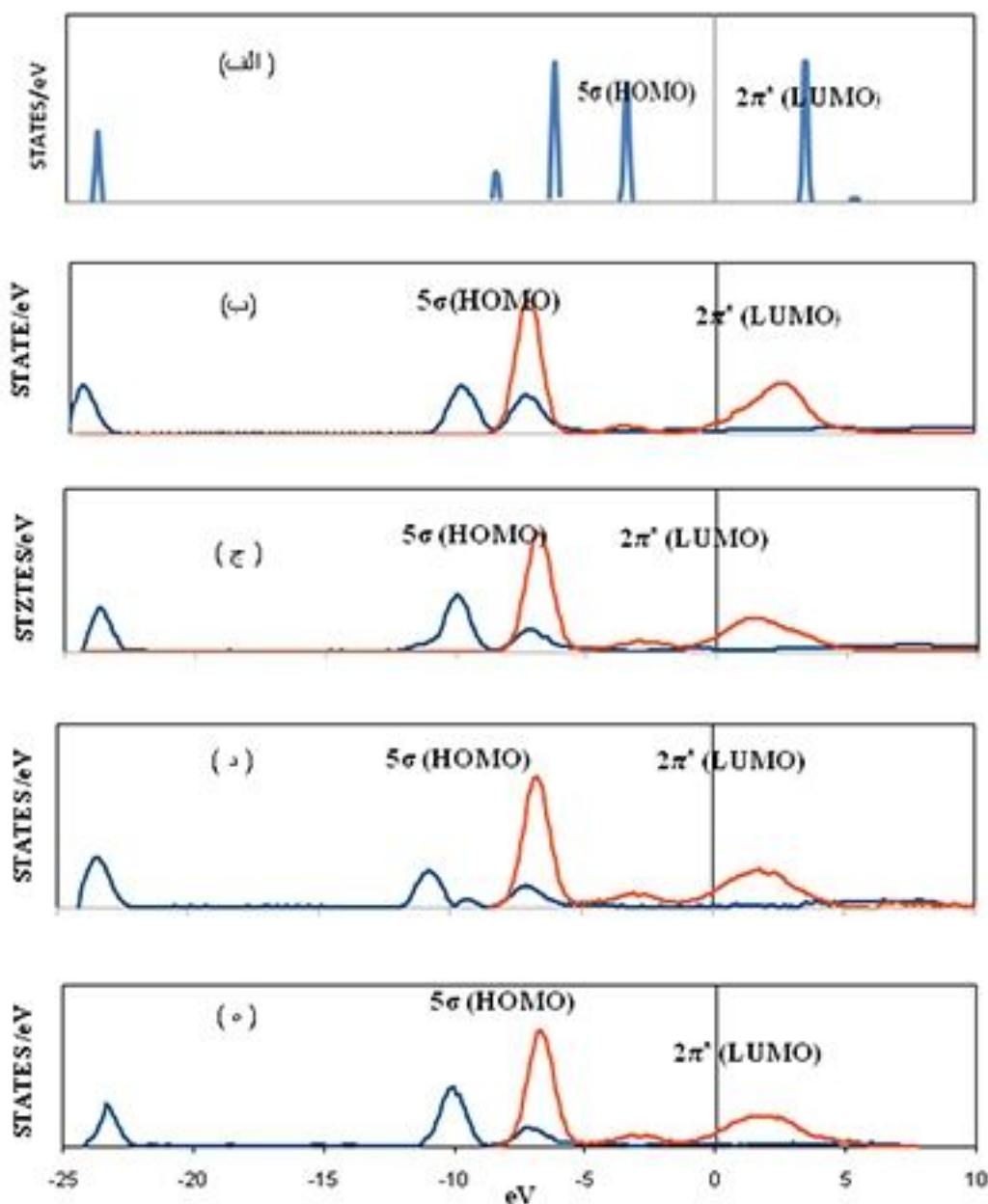
مقادیر تجربی	[24] LDA	[24] PW91	[24] B3LYP	کار حاضر	
[27] 0/50-0/60	0/76	0/64	0/50	0/51	انرژی سطح (eV/atom)
[28] 2/07	2/01 (-0/26)	2/07 (-0/26)	2/11 (-0/28)	2/11 (-0/25)	فاصله $d_{12}$ (Å)



**شکل 1.** نمایش سطح Cu(111) با روش بُره‌ای متناوب، بُره‌ها در جهت Z تکرار می‌شود و بین آنها فضای خالی به طول معین قرار می‌گیرد. بُره‌ها متشکل از 5 لایه اتمی است. شکل سمت راست نمای یک بُره از کنار و سمت چپ نمای سطح بُره از منظر بالا را نمایش می‌دهد.



**شکل 2.** جایگاه‌های جذب مورد نظر روی سطح Cu(111). در شکل‌های ردیف بالایی، مولکول کربن مونوکسید جذب‌شده را از کنار و در شکل‌های ردیف پایینی، از منظر بالا نشان داده شده اند، (الف) فراز، (ب) پل، (ج) حفرة hcp و (د) حفرة fcc.

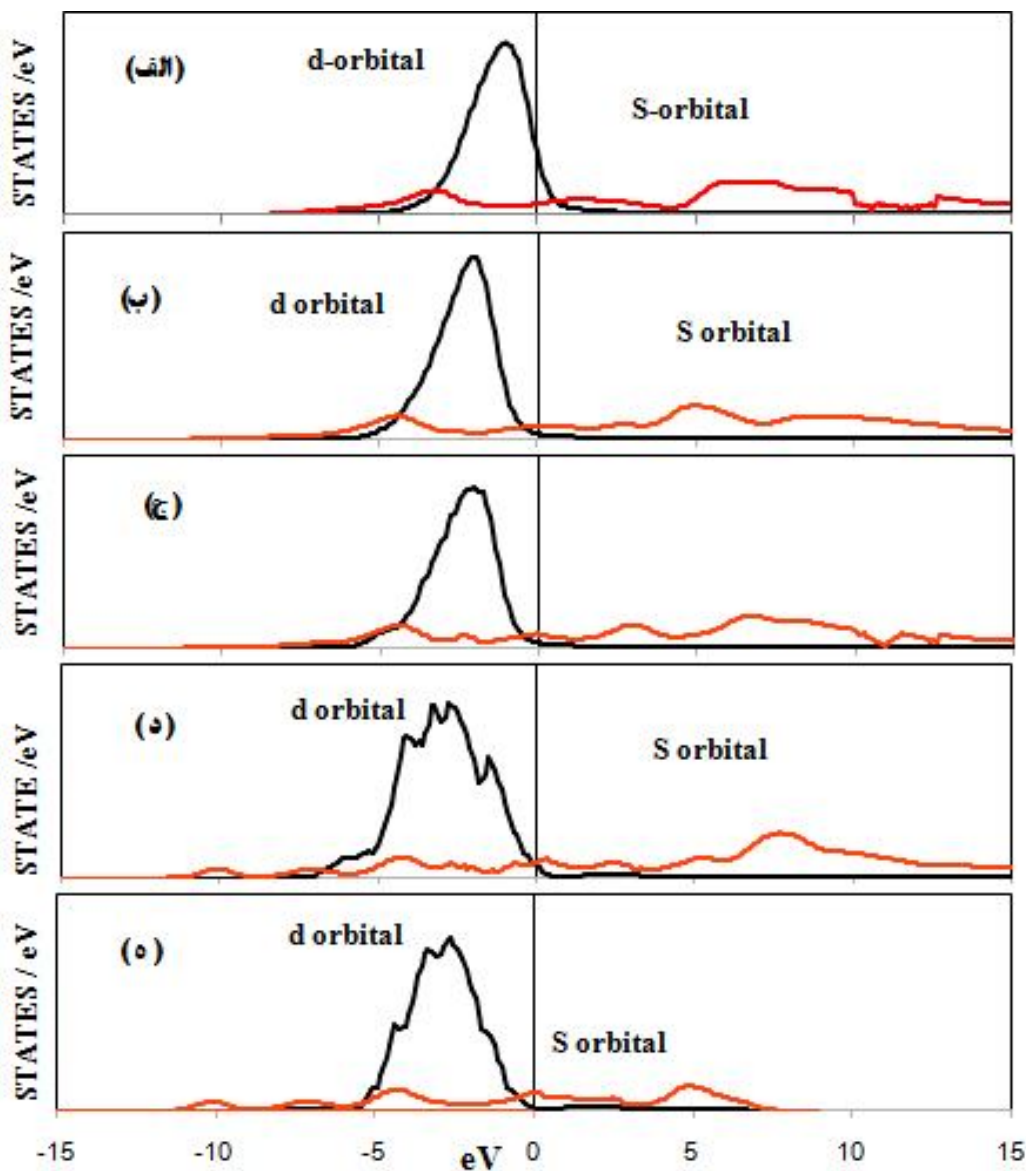


**شکل 3.** تصویر چگالی حالت‌های (PDOS) مربوط به سامانه جذبی Cu(111)/CO بر حالت‌های مولکول کربن مونوکسید در جایگاه‌های مختلف، (الف) مولکول کربن مونوکسید به حالت گاز، (ب) مولکول کربن مونوکسید جذب‌شده در جایگاه فراز، (ج) مولکول کربن مونوکسید جذب‌شده در موقعیت پل، (د) مولکول کربن مونوکسید جذب‌شده در حفره hcp و (ه) مولکول کربن مونوکسید جذب‌شده در حفره fcc (صفر انرژی فرمی را می‌رساند).

در این موقعیت، مولکول کربن مونوکسید روی اتم مس از لایه سوم بُره قرار می‌گیرد. چون آرایش اتم‌ها در این حالت مانند آرایش اتم‌ها در شبکه مراکز وجوه پر می‌باشد، به آن، حفره مراکز وجوه پر گفته می‌شود. این جایگاه‌ها همراه با مولکول کربن مونوکسید جذب‌شده در شکل 2 نشان داده شده است.

در این پژوهش، جذب تک لایه‌ای مولکول‌های کربن مونوکسید با

گونه‌ای که هیچ اتمی از لایه اول بُره، زیر مولکول کربن مونوکسید قرار نگیرد، ولی یک اتم مس از لایه دوم بُره در زیر مولکول کربن مونوکسید واقع می‌شود. از آنجا که اتم‌ها در این حالت شبیه آرایش اتمی در شبکه تنگ‌چین شش‌گوشه‌ای می‌باشد، به آن حفره تنگ‌چین شش‌گوشه‌ای می‌گویند. (د) حفره مراکز وجوه پر، در این جایگاه نیز مولکول کربن مونوکسید در فضای میان سه اتم Cu مجاور از سطح بره قرار می‌گیرد.



شکل 4. تصویر چگالی حالت‌های (PDOS) مربوط به سامانه جذبی Cu(111)/CO بر حالت‌های اتم مس: (الف) سطح خالص بدون جذب شونده، (ب) جذب در جایگاه فراز، (ج) جذب در جایگاه پل، (د) جذب در جایگاه حفره hcp و (ه) جذب در جایگاه حفره fcc.

جدول 5. نتایج تحلیل جمعیت لودین قبل و بعد از جذب مولکول CO بر روی سطح Cu(111)

C-2s	C-2p	O-2s	O-2p	Cu-4s	Cu-3d	قبل از جذب
1/6427	2/1848	1/6015	4/3956	0/4519	9/6619	
						بعد از جذب
1/2036	2/5837	1/5751	4/4141	0/4395	6/6713	فراز
1/1396	2/7806	1/5819	4/4135	0/4366	9/6651	پل
1/1186	2/8577	1/5848	4/4154	0/4196	9/5832	حفره hcp
1/1204	2/8535	1/5843	4/4174	0/4206	9/5830	حفره fcc

برگشتی است. از سویی، جذب در موقعیت فراز، با کمترین تراکم بار روی کربن همراه است که این امر می‌تواند باعث کمتر شدن دافعه مولکول کربن مونوکسید از سطح شود ولی برخلاف واقع، محاسبه‌های این پژوهش همانند دیگر محاسبه‌های نظری، جذب مولکول کربن مونوکسید بر جایگاه حفزه را مطلوب‌تر نشان می‌دهد. چرا که بر همکنش اربیتال  $2\pi^*$  با اربیتال‌های  $3d_{xz}$  و  $3d_{yz}$  اتم مس هنگامی که جذب در جایگاه حفزه باشد، بهتر انجام می‌شود، اما رفتن مولکول کربن مونوکسید به درون حفزه با دافعه نیز همراه خواهد بود که می‌تواند مانع از جذب در این ناحیه شود. نتایج این محاسبه‌ها نشان می‌دهد که استفاده از تابع تعویض-همبستگی PBE در توصیف جذب مولکول کربن مونوکسید، نتایج خوب و قابل قبولی برای ساختار سامانه‌های جذبی و مولکول کربن مونوکسید و  $Cu(111)$  را به دست می‌دهد. پایداری نسبی و انرژی جذب در جایگاه‌های مختلف روی سطح به میزان پوشیدگی سطح وابسته است و با افزایش پوشیدگی جذب، از جایگاه فراز به جایگاه‌های پل و حفزه منتقل می‌شود.

### نتیجه گیری

بر اساس نظریه تابع چگالی با روش تناوبی امواج تخت و به کارگیری تقریب گرادین تعمیم یافته، GGA، محاسبه‌های لازم در مورد جذب مولکول کربن مونوکسید بر روی سطح فلز از صفحه بلوری (111) انجام شد. سطح مورد نظر با الگوی بُره‌ای تکرار شونده و با استفاده از بُره 5 لایه‌ای شبیه سازی گردید. چهار جایگاه برای جذب مولکول کربن مونوکسید روی سطح شامل فراز، پل، حفزه hcp و حفزه fcc بررسی شد. در این میان، ساختار و انرژی جذب مولکول کربن مونوکسید روی سطح در جایگاه‌های مختلف، و چگالی حالت‌ها برای سامانه‌های جذبی  $Cu(111)/CO$  محاسبه شد. نتایج این پژوهش نشان داد که جذب مولکول کربن مونوکسید با پوشیدگی 0/25 در موقعیت حفزه fcc و حفزه hcp پایدارتر می‌باشد، که همخوانی خوبی با دیگر محاسبه‌ها دارد.

### مراجع

- 1) R. Raval, S.F. Parker, M.E. Pemble, P. Hollins, J. Pritchard, M.A. Chester, Surf. Sci. 203 (1988) 353.
- 2) S. Vollmer, J. Witte, L. Wo, Catal. Lett. 77 (2001) 97.
- 3) C.J. Hirschmugl, G.P. Williams, F.M. Hoffmann, Y.J. Chabal, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 480.
- 4) J.C. Tracy, J. Chem. Phys. 56 (1972) 2748.
- 5) H. Over, Prog. Surf. Sci. 58 (1998) 249.
- 6) M. Scheffler, L.C. Stampf, M. Scheffler, Handbook of Surface Science, Elsevier, Amsterdam, 1999.
- 7) M. Gajdos, A. Eichler, J. Hafner, J. Phys. کربن Ndensed. Matter 16 (2004) 1141.
- 8) M. Gajdos, J. Hafner, Surf. Sci. 590 (2005) 117.
- 9) S.E. Mason, I. Grinberg, A.M. Rappe, Phys. Rev. B 69 (2004) 1614.

ساختار سطح  $p(2 \times 2)$  و مطابق با کسر پوشیدگی برابر  $\theta = 0.25$  به مطالعه درآمده است. ابتدا، مولکول کربن مونوکسید درون یکی از جایگاه‌های گفته شده از بُره بهینه‌شده قرار داده شد و ساختار آن، با آزاد گذاشتن موقعیت همه اتم‌های تشکیل‌دهنده سامانه جذبی بهینه گردید. در محاسبه‌های سامانه‌های جذبی گفته‌شده، انتخاب نقاط  $K$  برای انتگرال‌گیری، از منطقه اول بریلونن مطابق با روش مونخارست پک و با مش  $3 \times 3 \times 1$  انجام گرفت. نتایج این محاسبه‌ها در جدول 4 آورده شده است.

محاسبه‌های مربوط به تصویر چگالی حالت‌ها، PDOS، در سامانه‌های جذبی  $Cu(111)/CO$  بر حالت‌های مولکولی مولکول کربن مونوکسید و هم چنین چگالی حالت‌ها برای مولکول کربن مونوکسید آزاد در حالت گازی انجام گردید که نتایج آن در شکل 3 نمایش داده شده است. با توجه به آن مشخص است که اربیتال  $2\pi^*$  مولکول کربن مونوکسید که در وضعیت لومو است، در اثر جذب گسترده شده و به سمت انرژی پایین‌تر جابه‌جا شده است. این وضع در مورد اربیتال  $\sigma^*$  که در وضعیت هومو است نیز مشاهده می‌شود. این رفتار نشان‌دهنده فعالیت شیمیایی مولکول کربن مونوکسید روی سطح است. همان‌گونه که دیده می‌شود، هنگامی که جذب در جایگاه‌های حفزه صورت گیرد، گسترده‌گی اربیتال  $2\pi^*$  نسبت به جذب در جایگاه‌های دیگر بیشتر است و همچنین کمی به سمت پایین جابه‌جا شده است.

شکل 4 تصویر چگالی حالت‌ها، PDOS، در سامانه جذبی  $Cu(111)/CO$  بر اربیتال‌های اتم مس مربوط به سطح را نمایش می‌دهد. اربیتال‌های  $Cu-4s$  و  $Cu-3d$  در اثر جذب کمی پایدارتر شده‌اند. پیک مربوط به اربیتال  $d$  اتم مس هنگامی که جذب در جایگاه حفزه صورت گیرد، گسترده شده و به صورت چند پیک کوچک شکافته می‌شود، ولی در مورد جذب در جایگاه‌های فراز و پل شکافتگی پیک مشاهده نمی‌شود.

محاسبه‌های مربوط به تحلیل جمعیت بار لودین نیز انجام گردید که نتایج آن در جدول 5 خلاصه شده است. تغییر توزیع بار روی اتم‌های کربن و مس در قبل و بعد از جذب با الگوی ارائه شده توسط بلای هولدر [32] برای جذب مولکول کربن مونوکسید روی سطح فلزات همخوانی دارد. بر اساس این الگو، مولکول کربن مونوکسید به هنگام جذب، مقداری از الکترون‌های خود را از اربیتال  $\sigma^*$  به اتم‌های فلز می‌دهد (سیگما دهنده‌گی ( $\sigma$ -donation)). اتم‌های  $Cu$  واقع در سطح نیز به نوبه خود، کسری از الکترون‌های خود را به اربیتال  $2\pi^*$  مولکول کربن مونوکسید روانه می‌کنند و پیوند  $\pi$  برگشتی ( $\pi$ -back donation) را تشکیل می‌دهند. پیوند  $\pi$  برگشتی عامل اصلی جذب مولکول کربن مونوکسید بر روی سطح فلز است. هر اندازه بر همکنش  $2\pi^*$  مولکول کربن مونوکسید با حالت‌های سطح قوی‌تر و بهتر انجام شود، جذب مولکول کربن مونوکسید روی سطح بهتر صورت می‌گیرد. تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی تراکم بار را در اربیتال  $2\pi^*$  که به طور عمده از بر همکنش بین  $2p_x$  و  $2p_y$  اتم کربن و  $2p_x$  و  $2p_y$  اتم اکسیژن تشکیل شده، افزایش می‌دهد، بنابراین پیوند  $\pi$  برگشتی تراکم بار را از فلز به مولکول کربن مونوکسید انتقال می‌دهد. چون  $2\pi^*$  اربیتال ضدپیوندی است، افزایش تراکم بار در آن باعث افزایش طول پیوند مولکول کربن مونوکسید و ضعیف‌تر شدن آن می‌شود. از مقدارهای داده‌شده در جدول 5 پیداست که مجموع بار اتم کربن در اثر جذب افزایش می‌یابد که ناشی از پیوند

- Wentzcovitch, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 395502.
- 21) A. Kokalj, Comp. Mater. Sci. 28 (2003) 155.  
Available: <http://www-k3.ijs.si/kokalj/xc/XcrySDen.html>.
- 22) H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- 23) S. Narasimhan, S. de Gironcoli, Phys. Rev. B 65 (2002) 64302.
- 24) P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Phys. Rev. B 54 (1996) 5326.
- 25) M. Neef, K. Doll, Surf. Sci. 600 (2006) 1082.
- 26) C.M. Fehrenbach, H. Bross, Phys. Rev. B 48 (1993) 17703.
- 27) K.A. Gschneidner, Solid State Phys. 16 (1964) 276.
- 28) E.J. Moler, S.A. Keller, W.R.A. Huff, Z. Hussain, Y. Chen, D.A. Shirley, Phys. Rev. B 45 (1996) 10862.
- 29) C.N. Banwell, E.M. McCash, Fundamentals of Molecular Spectroscopy (4 ed). McGraw-Hill, New York, 2000.
- 30) G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold, New York, 1945.
- 31) D.R. Linde (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics (83rd ed). CRC Press LLC, Boca Raton, 2003.
- 32) G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772.
- 10) P.J. Feibelman, B. Hammer, J.K. Norskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, *et al.*, J. Phys. Chem. 105 (2001) 4018.
- 11) R.A. Olsen, P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, J. Chem. Phys. 119 (2003) 4522.
- 12) H. Orita, N. Itoh, Y. Inada, Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 271.
- 13) K. Doll, Surf. Sci. 573 (2004) 464.
- 14) I. Grinberg, Y. Yourdshahyan, R.A.M. J. Chem. Phys. 117 (2002) 2264.
- 15) A. Gil, A. Clotet, J.M. Ricart, K.G.M. Garcia-Hernandez, N. Rosch, *et al.*, Surf. Sci. 530 (2003) 71.
- 16) B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Norskov, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2141.
- 17) J. Perdew, K. Burk, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- 18) D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- 19) M. Methfessel, A.T. Paxton, Phys. Rev. B 40 (1989) 3616.
- 20) P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M.