

بررسی جذب سطحی یون فرمات روی صفحه ۱۰۱ آناتاز

سعید امینی کمیجانی^{۱*}، آذین آذرکمند^۱

^۱پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۳/۲۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۱۰/۰۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۱۰/۱۹

چکیده ساختارهای احتمالی حاصل از جذب یون فرمات روی صفحه ۱۰۱ چندشکلی آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم با محاسبات مکانیک کوانتومی مورد بررسی قرار گرفتند تا نحوه عملکرد این کاتالیزگر نوری پیشرفته در این فرآیند جذب مورد تجزیه و تحلیل واقع شود. در ابتدا ساختارهای سطح جاذب تنها، گونه‌ی جذب‌شونده‌ی تنها و سطح جاذب شامل گونه‌ی جذب‌شونده، تحت محاسبات بهینه‌سازی ساختار قرار گرفتند تا ساختارهای بهینه به دست آیند. این بهینه‌سازی ساختارها با روش‌های محاسباتی غیرتناوبی و تناوبی انجام شدند. نتایج حاصل از هر دو روش، نحوه جذب در حالت یونی را پایدارتر از حالت مولکولی به دست می‌دهند. در ضمن حالت دودندانه‌ی یون فرمات روی سطح دارای نقص اکسیژن پایدارتر از حالت دودندانه‌ی آن روی سطح کامل و هردو پایدارتر از حالت تک‌دندانه‌ی آن روی سطح کامل می‌باشند. به منظور تایید این نتایج حاصل از بررسی‌های انرژی جذب، از نظریه‌های اتم در مولکول (AIM) و تشدید مغناطیس هسته (NMR) استفاده شد. با استفاده از نظریه کوانتومی اتم در مولکول ماهیت پیوندهای اکسیژن-تیتانیوم مشخص شد و نشان داده شد که آنها ماهیت الکترواستاتیک دارند. نتایج حاصل از این دو نظریه، نتایج قبلی در مورد قدرت جذب را تایید نمودند.

کلمات کلیدی: فرمیک اسید، یون فرمات، آناتاز، انرژی جذب، تشدید مغناطیس هسته، اتم در مولکول.

A Survey of Format Anion Adsorption on 101 Surface of Anatase

Saeed K. Amini^{*1} and Azin Azarkamand¹

¹Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract The probable structures of format anion adsorption on the 101 surface of anatase allotropy of titanium dioxide were investigated by quantum mechanical calculations in order to analyze mechanism of action of this advanced photocatalyst in this adsorption process. At the first, in order to get the optimized structures, the structures of adsorbent surface alone, adsorb species alone and adsorbent surface including adsorb species were exposure to the structural optimization calculations. These optimizations of structures were done using cluster and periodic computational methods. Results of both methods show that dissociative adsorption of formic acid on the 101 surface of anatase is more stable than associative one. Also, stability of the adsorbed formate ion is in the order of bidentate state on the surface with oxygen deficiency, bidentate state on the perfect surface and monodentate state on the perfect surface.

The atom in molecule (AIM) and nuclear magnetic resonance (NMR) theorems were employed in order to certify the results of adsorption energy investigations. The nature of the oxygen-titanium bonds were identified using quantum theory of atoms in molecules and it was shown that they have electrostatic nature. Results of these theorems certified the former results of adsorption strength.

Keywords: Formic Acid, Format Anion, Anatase, Adsorption Energy, Nuclear Magnetic Resonance, Atom in Molecule.

۱- مقدمه

امروزه دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان ماده‌ویژه در بسیاری از صنایع کاربرد دارد. در کنار وجود آن در ترکیب تعداد زیادی از مواد پیشرفته استفاده‌شده در حسگرها، کاتالیزورها، باتری‌های لیتیومی، ابزارهای انرژی خورشیدی و غیره، این ماده به‌صورت خالص و در شکل‌های نانو نیز به‌عنوان یک ماده پیشرفته و به‌خصوص در شکست کاتالیزشده نوری مولکول‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷-۱]. با وجود شناسایی دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان اولین کاتالیزور نوری، چندشکلی بروکیت آن فاقد این خاصیت بوده و چندشکلی آناتاز به‌دلیل داشتن فعالیت نوری بیشتر نسبت به چندشکلی روتیل کاربرد گسترده‌تری دارد [۸]. از طرفی، با وجود فعالیت کاتالیزوری نوری بالای آناتاز، این چندشکلی نیز تا حد زیادی بی‌اثر بوده و مولکول‌هایی مانند آب، متانول و فرمیک اسید تمایل زیادی به جذب شدن بر روی آن ندارند [۸]. بنابراین، با انتخاب سطوح ویژه از آن می‌توان به مواد پیشرفته‌ای دست یافت که در کنار داشتن فعالیت کاتالیزوری نوری بالا، دارای قدرت جذب بالایی نیز بوده تا بتوانند ترکیبات مایع و گازی را برای انجام کاتالیز ناهم‌فاز روی خود جذب نمایند. با در کنار هم قرارگرفتن این دو ویژگی در این ماده پیشرفته، می‌توان حجم زیادی از جذب‌شونده‌ها را در زمان کوتاهی کاتالیز کرده و به محصول تبدیل نمود.

از طرفی، فرمیک اسید جزء آلاینده‌های اصلی در محیط‌های سرپسته به حساب می‌آید که مقدار مجاز بخار آن در هوای محیط کار ۵ppm می‌باشد. با وجود اینکه فرمیک اسید به آسانی متابولیزه شده و از بدن دفع می‌شود، قرار گرفتن مداوم در معرض آن که در بسیاری از صنایع استفاده‌کننده از آن مانند نساجی و دامداری باعث ایجاد عوارض مزمن حساسیت‌های پوستی، جهش ژنی و آسیب‌های کلیوی و کبدی می‌شود. بنابراین، برای داشتن محیط زندگی ایمن، شناسایی و حذف آن توسط کاتالیزورهایی مانند دی‌اکسید تیتانیوم بسیار ضروری می‌باشد. دی‌اکسید تیتانیوم کاتالیزور واکنش‌های سنتزی ترکیبات باارزش بسیاری از فرمیک اسید می‌باشد. در کنار این کاربردهای پایه و استفاده به‌عنوان مواد اولیه، در صنایع تولید انرژی نیز در پیل‌های سوختی از فرمیک اسید به‌عنوان سوخت

پاک استفاده می‌شود. این ماده کوچکترین عضو اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشد که با بررسی خواص آن می‌توان دید خوبی نسبت به خواص مولکول‌های بزرگ‌تر این خانواده نیز به‌دست آورد. بنابراین، با بررسی نحوه‌ی جذب فرمیک اسید روی سطوح ویژه‌ی آناتاز به‌عنوان کاتالیزگر نوری پیشرفته، می‌توان اطلاعات مفیدی در مورد سازوکار جذب، تجزیه و تبدیل این مولکول روی این سطوح به‌دست آورد و از این اطلاعات در طراحی‌های مورد نیاز در صنایع نساجی، دباغی، دارویی، دامداری، پتروشیمی، نفت، گاز و غیره استفاده نمود.

طبق بسیاری از آزمایش‌های تجربی فرمیک اسید هم به‌صورت یونی و هم به‌صورت مولکولی روی سطح آناتاز جذب می‌شود [۹]. تجزیه شدن یا نشدن فرمیک اسید وابسته به میزان خاصیت اسیدی و بازی اکسیدهای فلزی جاذب می‌باشد. برای مثال، چمبرز^۱ دلیل جذب یونی فرمیک اسید روی سطح دی‌اکسید تیتانیوم را انجام یک مجموعه از فرایندهای شیمیایی پیچیده دانست که با برهم‌کنش پروتون اسید با اتم‌های اکسیژن سطح باعث ایجاد نقص اکسیژن روی سطح می‌شوند [۱۰]. هایدن^۲ و همکاران با آزمایش‌های تجربی نتیجه‌گیری کردند که فرمات روی سطح ۰۰۱ دی‌اکسید تیتانیوم و در قسمت‌هایی از سطح که دارای نقص اکسیژن است به یک شکل دودندانه‌ای که تا آن زمان کمتر دیده شده بود (غلظت آن فقط در ۳۳ درصد از سطح بود)، جذب می‌شود. آن‌ها دلیل این نقص اکسیژن‌ها را به بخشی از فرآیند تجزیه مولکول فرمیک اسید مرتبط دانستند. دیکینسون^۳ و همکاران بیان می‌کنند که برخی ویژگی‌هایی که در مورد ایجاد نقص اکسیژن روی سطح پیشنهاد شده بود، می‌تواند تنها برای یک گونه نادر جذب‌شونده فرمات در سطوح مختلف مربوط باشد که جمعیت آن نسبت به گونه‌های عمده‌ی دیگر (تک‌دندانه و دودندانه در سطح کامل و بدون نقص بلوری دی‌اکسید تیتانیوم) کمتر از یک درصد است [۱۱].

البته این اختلاف نظر در جذب مولکولی یا یونی فرمیک اسید می‌تواند به دلیل تفاوت در ساختار سطوح انتخابی دی‌اکسید تیتانیوم نیز باشد. به‌عنوان مثال، تحقیقاتی که روی

^۱ Chambers^۲ Hayden^۳ Dickinson

۹۶ کیلوژول بر مول و ۸۸٫۷۶ کیلوژول بر مول برای جذب فرمیک اسید گزارش کردند [۱۷]. آن‌ها جذب سدیم فرمات را روی سطح ۱۰۱ آنتاز خشک به صورت یونی و در شکل دودندانه گزارش کردند [۱۷]. این درحالی است که آزمایش‌های تجربی کیم^۶ و کسلمن^۸ انرژی جذب فرمات به صورت یونی و در حالت دودندانه بر روی سطح ۱۰۱ هیدراته شده آنتاز را حدود ۱۶۸٫۸۵ کیلوژول بر مول گزارش کرده بودند [۹، ۱۵، ۱۸]. آزمایش کیم و دیگر آزمایش‌های تجربی انرژی این جذب را در حدود ۱۱۵٫۸ و ۱۰۶٫۱ کیلوژول بر مول برای سایر گونه‌ها گزارش کرده‌اند [۹ و ۱۸].

به دلیل اهمیت فراوان ذکر شده برای بررسی جذب سطحی فرمیک اسید روی سطح ۱۰۱ آنتاز و عدم تطابق بین نتایج تجربی و محاسباتی این جذب که به ترتیب توسط وانگ و همکاران و ویتادینی و همکاران ارائه شده، ما را بر آن داشت تا با بررسی دقیق این جذب در کنار ارائه داده‌های کاربردی‌تر، سعی در رفع این عدم تطابق داشته باشیم. به دلیل فراوانی بیشتر گزارش‌هایی که نحوه جذب را یونی می‌دانند، در اینجا نیز یون فرمات به عنوان گونه‌ی جذب شونده استفاده شد. لذا در این کار سعی می‌شود تا نحوه جذب یون فرمات روی سطح ۱۰۱ آنتاز با محاسبات مکانیک کوانتومی، انرژی اتصال و پارامترهای NMR و AIM مورد بررسی قرار گیرد و نتایج حاصل با داده‌های تجربی و محاسباتی مقایسه گردد.

۲- روش تحقیق

برای انجام محاسبات ساختارهای خوشه‌ای و متناوب از سطح ۱۰۱ آنتاز، فرمات و فرمات به علاوه سطح ۱۰۱ آنتاز مورد استفاده قرار گرفتند (شکل ۱). در ساختار $Ti_4O_7HCOO^-$ (PI)، فرمات به شکل دودندانه روی سطح آنتاز ۱۰۱ در سطح دارای نقص بلور اکسیژن جذب شده است. در ساختار $Ti_4O_8HCOO^-$ (PII)، فرمات باز هم به شکل دودندانه ولی بر روی سطح کامل و بدون نقص بلور آنتاز جذب شده است. در ساختار $Ti_4O_8HCOO^-$ (PIII)، فرمات به شکل تک‌دندانه روی سطح کامل بدون نقص بلور آنتاز جذب شده است.

سطح ۱۱۰ روتیل صورت گرفت نشان می‌دهد که جذب یونی یا مولکولی فرمیک اسید به دمای واکنش و در نتیجه ساختار سطح مرتبط است به طوری که در دماهای کمتر از ۶۵۰ کلوین، یونیزه شدن غالب می‌باشد و در بالاتر از این دما یونیزه شدن صورت نمی‌گیرد [۱۲-۱۴].

در تحقیق‌های انجام شده ژو و همکاران^۴ بر روی صفحه ۱۰۱ آنتاز که سهم بزرگی از کل سطح را دارا می‌باشد، مشخص شد که در جذب سطحی روی آنتاز ۱۰۱، فرمیک اسید بدون تغییر باقی نمی‌ماند و به صورت یون فرمات و در شکل‌های دودندانه و تک‌دندانه جذب می‌شود [۸]. شکل تک-دندانه روی سطح کامل و بدون نقص بلور آنتاز جذب می‌شود و شکل دودندانه فرمات روی سطح کامل و نیز سطح دارای نقص اکسیژن جذب می‌شود [۱۵].

از طرفی، وجود نرم‌افزارهای کارآمد برای شبیه‌سازی سطح و فرآیند جذب سبب توسعه روزافزون بررسی آن با روش‌های محاسباتی و به خصوص با محاسبات مکانیک کوانتومی شده است که حاصل این محاسبات نتایج بسیار نزدیک یا حتی مشابه تجربی می‌باشند. فرناندز و همکاران^۵ بررسی محاسباتی خود را بر روی ساختار الکترونی دی‌اکسید تیتانیوم و هم‌چنین جذب سطحی فرمیک اسید روی سطوح ۰۰۱ و ۱۰۰ خشک ساختارهای آنتاز و روتیل با شبیه‌سازی توده و نانوساختارهای نسبی دوبعدی ارائه داد [۱۶]. وی نشان داد که در هر سطح فرمیک اسید هم به صورت مولکولی و هم به صورت یونی، شکل دودندانه و تک‌دندانه جذب می‌شود. ساختاری که در آن فرمیک اسید به صورت یونی و دودندانه وجود داشت پایداری بسیار بیشتری نسبت به حالت مولکولی تک‌دندانه داشت و انرژی جذب در سطوح ۰۰۱ و ۱۰۰ به ترتیب ۷۳٫۳۳ و ۱۳۰٫۲۶ کیلوژول بر مول بود [۱۶]. ویتادینی و همکاران^۶ جذب سطحی سدیم فرمات و فرمیک اسید را روی سطح ۱۰۱ خشک و هیدراته آنتاز با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار دادند [۱۷]. آن‌ها انرژی جذب فرمیک اسید به صورت مولکولی و در شکل تک‌دندانه را روی سطح ۱۰۱ آنتاز هیدراته شده و خشک را به ترتیب در حدود

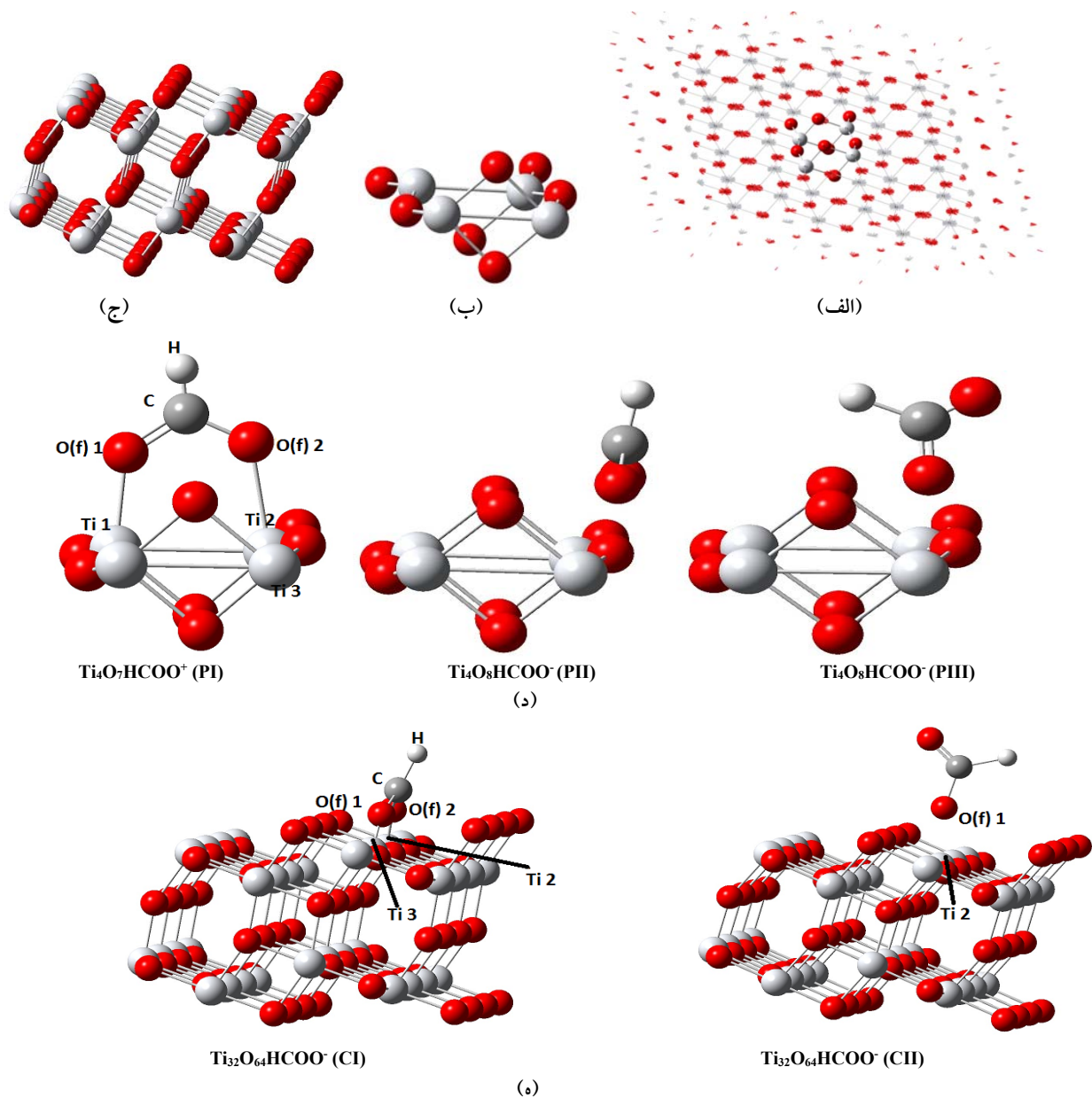
^۴ Xu

^۵ Fernandez

^۶ Vittadini,

^۶ Kim

^۸ Kesselman-Truttman



شکل ۱. الف) ساختار متناوب Ti_4O_8 (ب) ساختار متناوب $Ti_4O_7^{2+}$ (ج) ساختار خوشه‌ای $Ti_{32}O_{64}$ (د) ساختارهای متناوب جذب فرمات روی سطح دی‌اکسید تیتانیوم (ه) ساختارهای خوشه‌ای جذب فرمات بر دی‌اکسید تیتانیوم.

این تفاوت که اتم اکسیژنی که در مقابل اکسیژن برداشته شده قرار می‌گرفت در دو راستا ثابت نگه داشته شد) بهینه‌سازی انجام گرفت. در ساختارهای متناوب E_{cut} برابر با ۰/۵۲ ریدبرگ و نقاط k (۳ ۳ ۱) در نظر گرفته شد و فاصله بین لایه‌های TiO_2 در راستای عمود بر سطح، برای حفظ فاصله سطح دارای جذب‌شونده با سطح بالایی، ۲۰ بوهر انتخاب شد. در ساختارهای متناوب روش PBE و مجموعه پایه موج تخت مورد استفاده قرار گرفتند. در ساختارهای خوشه‌ای، روش HF/genecp و مجموعه پایه‌های ۳-۲۱g و LANL2MB به ترتیب برای اکسیژن‌ها و برای تیتانیوم‌ها به کار گرفته شدند.

در ساختار $Ti_{32}O_{64}HCOO^-$ (CI)، فرمات به شکل دودندانه و در ساختار $Ti_{32}O_{64}HCOO^-$ (CII)، به شکل تک‌دندانه روی سطح کامل آناز ۱۰۱ جذب شده است. برای بررسی جذب سطحی فرمات روی سطح، ساختارهای ذکر شده بهینه شدند. برای بهینه‌سازی سطوح متناوب مورد استفاده در ساختار Ti_4O_8 این سطح با روش ذکر شده، بار اول فقط با بهینه‌سازی حجم سلول واحد و بار دیگر با بهینه‌سازی کامل هندسه سلول و قرار دادن انتقالات اولیه فضای واقعی (یک روش معمول برای بهینه‌سازی شکل و حجم سلول) بهینه شد. سپس با برداشتن یک اتم اکسیژن (O^{2+}) بار دیگر با روش ذکر شده (با

جدول ۱. طول پیوند و انرژی اتصال در ساختارهای متناوب و خوشه‌ای.^{a,b}

ساختار	نوع پیوند	طول پیوند	انرژی اتصال (کیلوژول بر مول)	ساختار	نوع پیوند	طول پیوند	انرژی اتصال (کیلوژول بر مول)
Ti ₄ O ₇ HCOO ⁺ (PI)	Ti ₁ -Ti ₂	۳,۵۱	-۸۸,۳۴	Ti ₃₂ O ₆₄ HCOO ⁻ (CI)	Ti ₁ -Ti ₂	۲,۹۵	-۹۹,۶۳۷۷
	Ti ₂ -Ti ₃	۳,۶۲			Ti ₂ -Ti ₃	۳,۶۲	
	C-O(f) ₁	۱,۵۰			Ti ₂ -O(f) ₁	۱,۹۸	
	C-O(f) ₂	۱,۴۹			Ti ₃ -O(f) ₂	۱,۹۹	
	Ti ₁ -O(f) ₁	۲,۰۱			C-O(f) ₁	۱,۲۷۱	
	Ti ₂ -O(f) ₂	۲,۰۲			C-O(f) ₂	۱,۲۷۰	
Ti ₄ O ₈ HCOO ⁻ (PII)	Ti ₁ -Ti ₂	۲,۷۸	-۸۷,۷۶	Ti ₃₂ O ₆₄ HCOO ⁻ (CII)	Ti ₁ -Ti ₂	۲,۹۴	-۷۳,۰۰۹۱
	Ti ₂ -Ti ₃	۳,۹۸			Ti ₂ -Ti ₃	۳,۶۲	
	Ti ₂ -O(f) ₁	۲,۲۵			Ti ₂ -O(f) ₁	۲,۱۸	
	Ti ₃ -O(f) ₂	۲,۲۸			C-O(f) ₁	۱,۳۵	
	C-O(f) ₁	۱,۲۶			C-O(f) ₂	۱,۱۹	
	C-O(f) ₂	۱,۲۵			Ti ₁ -Ti ₂	۲,۸۹	
Ti ₄ O ₈ HCOO ⁻ (PIII)	Ti ₁ -Ti ₂	۲,۸۷	-۷۱,۹۷	Ti ₃₂ O ₆₄	Ti ₁ -Ti ₂	۲,۸۹	
	Ti ₂ -Ti ₃	۳,۵۵			Ti ₂ -Ti ₃	۳,۶۱	
	Ti ₂ -O(f) ₁	۲,۲۸		بلور تجربی ^a	Ti ₁ -Ti ₂	۳,۰۴	
	C-O(f) ₁	۱,۲۹			Ti ₂ -Ti ₃	۳,۷۸	
	C-O(f) ₂	۱,۲۲		آزمایشات تجربی ^a	C-O(f) ₁	۱,۳۶	
					C-O(f) ₂	۱,۲۲	
Ti ₄ O ₇ ²⁺	Ti ₁ -Ti ₂	۳,۶۴		محاسباتی ^b	C-O(f) ₁	۱,۳۶	-۸۸,۷۶
	Ti ₂ -Ti ₃	۳,۷۶			C-O(f) ₂	۱,۲۲	
Ti ₄ O ₈	Ti ₁ -Ti ₂	۲,۷۷		سطح خشک آاناتاز	Ti ₂ -O(f) ₁	۲,۱۶	
	Ti ₂ -Ti ₃	۳,۸۴		سطح هیدراته آاناتاز	Ti ₂ -O(f) ₁	۲,۱۱	

a: زاویه و طول پیوند مربوط به فرمیک اسید در حالت جذب مولکولی در آزمایشات تجربی مختلف می‌باشند [۲۱ و ۹]. b: مقادیر زاویه، طول پیوند و انرژی اتصال مربوط به فرمیک اسید در حالت جذب مولکولی توسط ویتادینی با روش نظریه تابعی چگالی و مجموعه پایه موج تخت محاسبه شده است [۱۷].

متناوب استفاده شدند [۲۰ و ۱۹].

۳- بحث و نتایج

الف- کمیت‌های ساختاری

طول پیوند Ti-O(f) و C-O(f) و Ti-Ti به همراه انرژی

اتصال در حالت‌های مختلف در جدول ۱ گزارش شده است.

از آنجایی که طول پیوندهای Ti-O(f) در ساختار

دودندانه Ti₄O₇HCOO+(PI) از دو ساختار دیگر کوتاه‌تر

می‌باشد، می‌توان گفت این ساختار دارای پیوندی پایدارتر

نسبت به دو ساختار دیگر است. هم‌چنین از بین دو ساختار

محاسبات فرکانس نیز برای ساختارهای خوشه‌ای بهینه

شده انجام گرفت و هیچ فرکانس منفی وجود نداشت که

تاییدی بر بهینه و پایدار بودن ساختارهای مورد نظر می‌باشد.

انرژی‌های اتصال ساختارهای مورد بررسی نیز از طریق معادله

$E_b = E_{complex} - (E_{cluster} + E_{formate})$ محاسبه شدند. لازم به توضیح

است که محاسبات بر مبنای مجموعه پایه (BSSE) ندارد. نرم‌افزارهای

برهم‌نهمش مجموعه پایه^۹ (BSSE) ندارد. نرم‌افزارهای

این‌دبلیو کم^{۱۰} و اینیت^{۱۱} به ترتیب برای ساختارهای خوشه‌ای و

^۹ Basis Set Superposition Error

^{۱۰} NWChem

^{۱۱} ABINIT

به ترتیب ۹۹/۶۳- و ۷۳/۰۰- کیلوژول بر مول می باشد. از این رو مطابق نتایج ارائه شده برای ساختارهای متناوب، شکل دودندانه روی سطح کامل پایداری بیشتری نسبت به تک دندانه دارد. در نتیجه می توان گفت ساختارهای خوشه ای در توافق با ساختارهای متناوب، دارای روند یکسانی در پایداری و قدرت پیوندها و نیز انرژی اتصال مربوط به ساختارهای دودندانه و تک دندانه دارند. البته، تطابق بین انرژی های اتصال حالت تک-دندانه بیشتر است. نتایج ارائه شده در این بخش با نتایج محاسباتی قبلی در توافق خوبی می باشند [۱۷].

با توجه به نتایج حاصله به خصوص در مورد جذب دودندانه ای و بزرگ تر بودن نتایج حاصل برای این شکل از جذب در حالت خوشه ای نسبت به حالت متناوب می توان نتیجه گرفت که در صورت بزرگ تر کردن سطح جذب در حالت متناوب و اجتناب از برهم کنش بین یون های فرمات جذب شده، انرژی های جذب بزرگ تری حاصل می شدند. در نتیجه انرژی جذب اسید فرمیک به صورت یونی بزرگ تر از انرژی جذب آن به صورت مولکولی است که توسط ویتادینی و همکاران گزارش شده بود [۱۷]. پس این تحقیق نتایج ارایه شده توسط وانگ و همکاران در مورد جذب یونی فرمیک اسید را تایید و نتایج محاسباتی ویتادینی و همکاران را تصحیح می کند.

ج- محاسبات نظریه اتم در مولکول

مقادیر چگالی الکترونی $\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوندی معیار خوبی برای ارزیابی قدرت پیوند محسوب می شود. هر چه مقدار آن در نقطه بحرانی پیوند^{۱۲} (BCP) بیشتر باشد، اتصال دو اتم قوی تر می باشد. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲ مقدار لاپلاسی چگالی $\nabla^2\rho(r)$ در این ساختارها مثبت گزارش شده است که به این معناست که $2G(r) > |V(r)|$ می باشد و نشان دهنده انرژی جنبشی مازاد در BCP است و دلالت بر کاهش بار الکتریکی در طول مسیر پیوند دارد. در نتیجه این برهم کنش ها باید در دسته لایه بسته (الکترواستاتیک) طبقه بندی شوند ولی در صورتی که مقدار لاپلاسی چگالی $\nabla^2\rho(r)$ منفی باشد برهم کنش ها از نوع کووالانسی هستند.

دیگر، به دلیل کوتاه تر بودن فاصله پیوندهای Ti-O(f) در ساختار دودندانه $Ti_4O_8HCOO^-(PII)$ این ساختار دارای پیوندی قوی تر از ساختار تک دندانه می باشد. نتایج حاصل از محاسبات خوشه ای نیز در تطابق کامل با این نتایج می باشند به جز اینکه ساختار دودندانه ای با نقص بلور در آنجا وجود ندارد. همان گونه که در جدول شماره ۱ مشاهده می شود فاصله بین اکسیژن های فرمات (Of) و اتم های تیتانیوم سطح در ساختار دودندانه $Ti_{32}O_{64}HCOO^-(CI)$ و ۱/۹۸ و ۱/۹۹ آنگستروم گزارش شده است که نسبت به ساختار تک دندانه $Ti_{32}O_{64}HCOO^-(CII)$ دارای طول پیوندهای کوتاه تر می باشد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که این پیوندها در ساختار دو-دندانه پایداری بیشتری نسبت به ساختار تک دندانه دارند. طول پیوندهای C-O(f) حالت تک دندانه در هر دو محاسبه در تطابق با نتایج محاسباتی قبلی و تجربی می باشد [۹، ۱۷ و ۲۱]. طول پیوند Ti-O(f) حالت تک دندانه در محاسبه خوشه ای در تطابق بیشتری با نتایج محاسباتی قبلی می باشد [۱۷].

بنابراین می توان به این نتیجه رسید که جذب فرمات به صورت دودندانه پایداری بیشتری نسبت به حالت تک دندانه دارد و همچنین حالت دودندانه فرمات بر روی سطح دارای نقص اکسیژن پایداری بیشتری نسبت به هر دو حالت دیگر روی سطح بدون نقص اکسیژن دارد.

ب- انرژی اتصال

همان طور که در بخش قبل در مقایسه کمیت های ساختاری این نتیجه حاصل شد که ساختار دودندانه دارای نقص اکسیژن و بعد از آن، ساختار دودندانه روی سطح کامل آاناتاز در مقابل ساختار تک دندانه به ترتیب بیشترین پایداری را دارند، در این بخش انرژی های اتصال گزارش شده در جدول ۱ تاییدکننده این نتایج می باشند.

بر اساس انرژی های اتصال برای ساختارهای متناوب می توان نتیجه گرفت در حالتی که سطح آاناتاز دارای نقص بلوری می باشد و دارای جای خالی اکسیژن است، پایدارترین جذب است و سپس شکل دودندانه فرمات روی سطح کامل آاناتاز پایداری بیشتری نسبت به شکل تک دندانه آن دارد.

انرژی اتصال طبق نتایج مندرج در جدول ۱ برای ساختارهای $Ti_{32}O_{64}HCOO^-(CI)$ و $Ti_{32}O_{64}HCOO^-(CII)$

^{۱۲} Bond Critical Point

جدول ۲. نتایج حاصل از بررسی نقاط بحرانی پیوندی به وسیله نظریه AIM برای ساختارهای متناوب و خوشه‌ای.

نام ساختار	BCP ^a	$\nabla\rho(r)^b$	$\nabla\rho(r)^c$	H(r) ^d	G(r) ^e	V(r) ^f	G(r)/ $\rho(r)$
Ti ₄ O ₇ HCOO ⁺ (PI)	O ₍₁₎ -Ti ₍₁₎	۰,۰۸۱	۰,۴۷۸	-۰,۰۱۵	۰,۱۳۵	-۰,۱۵۰	۱,۵۸۶
	O ₍₂₎ -Ti ₍₂₎	۰,۰۸۷	۰,۴۷۰	-۰,۰۲۰	۰,۱۳۸	-۰,۱۵۸	۱,۶۶۶
Ti ₄ O ₈ HCOO ⁻ (PII)	O ₍₁₎ -Ti ₍₁₎	۰,۰۴۶	۰,۲۵۶	-۰,۰۰۷	۰,۰۷۱	-۰,۰۷۷	۱,۵۵۰
	O ₍₂₎ -Ti ₍₂₎	۰,۰۴۳	۰,۲۲۹	-۰,۰۰۶	۰,۰۶۴	-۰,۰۷۰	۱,۵۴۳
Ti ₄ O ₈ HCOO ⁻ (PIII)	O ₍₁₎ -Ti ₍₁₎	۰,۰۶۹	۰,۳۸۰	-۰,۰۱۲	۰,۱۰۷	-۰,۱۱۸	۱,۴۸۸
Ti ₃₂ O ₆₄ HCOO ⁻ (CI)	Ti ₍₁₎ -O ₍₁₎	۰,۰۸۶	۰,۵۰۱	۰,۰۱۲	۰,۱۳۸		۱,۶۰۴
	Ti ₍₂₎ -O ₍₂₎	۰,۰۸۷	۰,۵۱۱	۰,۰۱۳	۰,۱۴۰		۱,۶۰۹
Ti ₃₂ O ₆₄ HCOO ⁻ (CII)	Ti ₍₁₎ -O ₍₁₎	۰,۱۳۸	۰,۹۰۵	۰,۰۲۱	۰,۲۴۷		۱,۷۹۰

a: نقطه بحرانی پیوند b: چگالی الکترونی c: لاپلاسی چگالی الکترونی d: چگالی انرژی کل e: چگالی انرژی جنبشی f: چگالی انرژی پتانسیل.

برای ساختارهای خوشه‌ای (CI) Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ و (CII) Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ در جدول ۲ مثبت می‌باشند. بنابراین برهم‌کنش این ساختارها را می‌توان از نوع الکترواستاتیک دانست. لازم به ذکر است که به دلیل اینکه ساختارهای متناوب توسط نرم‌افزار ابینیت و مجموعه پایه موج تخت بهینه شده‌اند، لذا توابع موجی که در بهینه‌سازی ابینیت مورد استفاده قرار می‌گیرند با توابع موج نرم‌افزار این‌دبلیو کم متفاوت بوده و بنابراین اختلاف در نتیجه‌گیری نظریه اتم در مولکول میان ساختارهای متناوب و خوشه‌ای به این دلیل می‌باشد.

د- داده‌های تشدید مغناطیس هسته

با توجه به عدم قابلیت محاسبه پوشش‌های شیمیایی توسط نرم‌افزار ابینیت این کمیت‌ها برای ساختارهای متناوب محاسبه نشدند. به هر جهت، محاسبه پوشش‌های شیمیایی در دو ساختار خوشه‌ای (CI) Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ و (CII) Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ معیاری برای مقایسه قدرت جذب در این دو ساختار ارائه می‌دهد. همان‌طور که از جدول ۳ واضح است، افزایش پوشش شیمیایی اتم‌های اکسیژن یون فرمات در ساختار (CI) Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ بسیار بیشتر از داده‌های ساختار (CII) Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ می‌باشد. هم‌چنین مجموع کاهش پوشش‌های شیمیایی دو اتم تیتانیومی که فرمات به آنها وصل می‌شود بیشتر از کاهش پوشش شیمیایی اتم تیتانیومی است که فرمات در ساختار (CII) Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ به آن متصل می‌شود. در نتیجه قدرت جذب در ساختار (CI) Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ بیشتر از ساختار (CII) Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ می‌باشد.

مقادیر H(r) برای این ساختارها منفی گزارش شده است که پایداری الکترون در طول مسیر را نشان می‌دهد. به عبارتی تجمع بار در آن نقاط پایدارکننده می‌باشد و علامت منفی را می‌توان به برهم‌کنش‌های کووالانسی مرتبط دانست. بنابراین علامت مثبت برای مقادیر لاپلاسی چگالی الکترون و علامت منفی برای مقادیر هامیلتونی چگالی الکترون در پیوندهای اکسیژن-تیتانیوم در ساختار بررسی شده نشان‌دهنده این است که پیوندهای مذکور دارای ماهیت کووالانسی-الکترواستاتیکی می‌باشند.

هم‌چنین با توجه به مقادیر چگالی الکترونی $\rho(r)$ و مقادیر مربوط به چگالی انرژی جنبشی G(r) برای پیوندهای مربوط به اکسیژن-تیتانیوم با مقایسه نسبت چگالی انرژی جنبشی به چگالی الکترونی در هر کدام از ساختارها می‌توان دریافت که پیوند اکسیژن-تیتانیوم در کدام ساختار قوی‌تر می‌باشد. بنابراین هرچه انرژی جنبشی کمتر باشد، حرکت الکترون‌ها کمتر است که در این صورت چگالی افزایش می‌یابد بنابراین نسبت چگالی انرژی جنبشی به چگالی الکترونی بیشتر می‌شود و پیوند قوی‌تر است. در این ساختارها نسبت چگالی انرژی جنبشی به چگالی الکترونی به ترتیب زیر است:

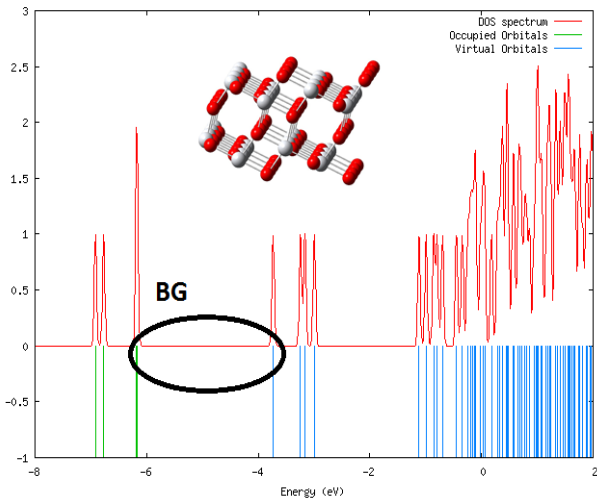


بنابراین بر طبق این اصل می‌توان به قدرت پیوند Ti-O در ساختار (PI) Ti₄O₇HCOO⁻ نسبت به دو ساختار دیگر پی برد، بخش‌های قبلی این نتیجه‌گیری را تایید می‌کنند. مقادیر لاپلاسی چگالی الکترونی مثبت و مقادیر چگالی انرژی کل

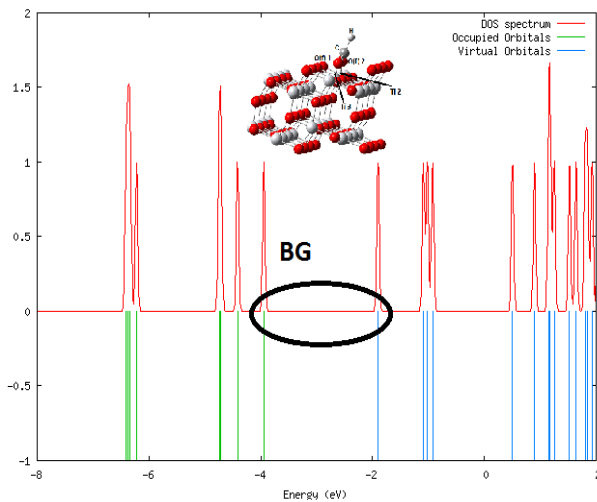
دی‌اکسید تیتانیوم باشد.

جدول ۳. مقادیر پوشش شیمیایی در ساختارهای خوشه‌ای.

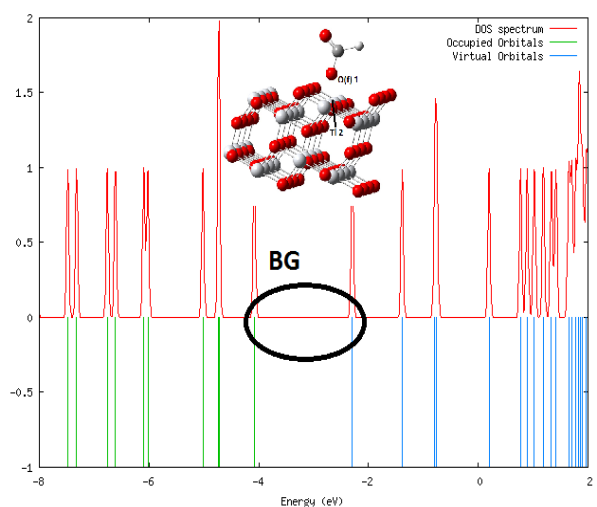
ساختار	اتم	پوشش شیمیایی (ppm)	
HCOO ⁻	C _f	۳۹,۹۷۹۴	
	O _f	-۱,۸۳۶۰	
	O _f	-۱,۵۰۲۱	
	H _f	۲۴,۹۳۲۶	
Ti ₃₂ O ₆₄	Ti ₍₁₎ III	۴۲۲,۰۶۵۷	
	Ti ₍₂₎ I	-۳۵,۶۴۳۴	
	Ti ₍₂₎ II	-۶۷,۳۹۶۷	
	Ti ₍₃₎	-۳۵,۶۴۳۴	
Ti ₃₂ O ₆₄ HCOO ⁻ (CI)	Ti ₍₁₎	-۳۳۰,۷۵۸۷	
	Ti ₍₂₎	-۳۵۴,۵۳۶۰	
	O ₍₁₎	۴۴۶,۰۰۳۴	
	O ₍₂₎	۳۳۷,۷۱۸۶	
	C	۱۴۰,۲۱۴۴	
	H	۴۳,۳۲۵۳	
	Ti ₃₂ O ₆₄ HCOO ⁻ (CII)	Ti ₍₂₎	-۴۱۰,۸۰۶۸
		O ₍₁₎	۴۳۵,۰۶۹۵
	O ₍₂₎	۱۵۲,۱۱۶۲	
	C	۱۵۲,۱۸۶۵	
	H	۳۶,۶۲۶۰	



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲. اختلاف انرژی نواری در ساختارهای خوشه‌ای: (الف) ساختار خوشه‌ای Ti₃₂O₆₄ (ب) ساختار خوشه‌ای Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ (CI) (ج) ساختار خوشه‌ای Ti₃₂O₆₄HCOO⁻ (CII).

از طرفی از بخش قبل نتیجه‌گیری شد که به دلیل تغییرات بسیار زیاد پوشش‌های شیمیایی در ساختار Ti₄O₇HCOO⁺ (PI) قدرت جذب در این ساختار بیشتر از بقیه ساختارها می‌باشد. بنابراین همان روند نتیجه‌گیری شده در مورد قدرت جذب بر اساس انرژی‌های اتصال و کمیت‌های ساختاری در اینجا دوباره تایید می‌شود.

ه- اختلاف انرژی نواری

دارا بودن خاصیت فتوکاتالیستی در نور ماوراءبنفش با طول موج کمتر از ۳۸۰ نانومتر به دلیل اختلاف انرژی نواری زیاد دی‌اکسید تیتانیوم (در حدود ۲/۳ الکترون ولت) در کنار ترکیب دوباره جفت‌های الکترون/حفره ایجاد شده، کاربرد آن را محدود نموده است. بنابراین، به منظور بررسی بهبود کارایی دی‌اکسید تیتانیوم، اختلاف انرژی نواری در صفحه ۱۰۱ آنا تا از و این سطح همراه جذب‌شونده مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی کاهش این اختلاف انرژی نواری و در نتیجه افزایش طول موج نور جذبی می‌تواند معیاری از بهبود کارایی

می‌باشد پایدارترین جذب را ارائه می‌دهد که می‌توان آن را به جبران بار مثبت سطح توسط بار منفی اکسیژن‌های فرمات نسبت داد. بنابراین سطح آاناتاز دارای نقص اکسیژن نسبت به بقیه کاتالیزورهای نوری برتری دارد و می‌تواند به‌عنوان یک ماده پیشرفته اصلاح‌شده استفاده شود. از طرفی در بین دو حالت جذبی دیگر، حالتی که در آن فرمات به شکل دودندانه جذب می‌شود پایدارتر است که این نیز تا حد زیادی منطقی می‌باشد چرا که فرمات از دو نقطه با سطح پیوند ایجاد می‌کند.

مراجع

1. Y. A. Attia, T. A. Altalhi, *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 43, 2017, pp. 4051.
2. H. Zeng, J. Xie, H. Xie, B. L. Su, M. Wang, H. Ping, W. Wang, H. Wang, Z. Fu, *J. Mat. Chem. A*, Vol. 3, 2015, pp. 19588.
3. M. J. Powell, R. Q. Cabrera, W. L. Travis, I. P. Parkin, *J. Mat. Chem. A*, Vol. 3, 2015, pp. 17241.
4. E. Madej and E. Ventosa, *J. Pow. Sour.*, Vol. 266, 2014, pp. 155.
5. B. Santara, P. K. Giri, K. Imakita, M. Fujii, *J. Phys. D: App. Phys.*, Vol. 47, 2014, pp. 215302.
6. N. A. Jani, M. F. Achoi, M. M. Mahat, S. Abdullah, Z. Lockman, A. F. M. Noor, *Adv. Mat. Res.*, Vol. 686, 2013, pp. 71.
7. J. S. Chen, L. A. Archer, X. W. Lou, *J. mater. Chem.*, Vol. 21, 2011, pp. 9912.
8. M. Xu, H. Noei, M. Buchholz, M. Muhler, C. Wöll, Y. Wang, *Catalysis Today*, Vol. 182, 2012, pp. 12-15.
9. K. S. Kim and M. A. Barteau, *Langm.*, Vol. 4, 1988, pp. 945.
10. S. A. Chambers, M. A. Henderson, Y. J. Kim, S. Thevuthasan, *Surf. Rev. Lett.*, Vol. 05, 1998, pp. 381.
11. A. Dickinson, D. James, N. Perkins, T. Cassidy, M. Bowker, *J. Mol. Catal. A*, Vol. 146, 1999, pp. 211.
12. M. Bowker, *Surface Science*, Vol. 511, 2002, pp. 435.
13. H. Onishi, T. Aruga, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 115, 1993, pp. 10460.
14. Y. Yamaguchi, H. Onishi, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 91, 1995, pp. 1663.
15. J. M. Kesselman-Truttman, S. J. Hug, F. P. Rotzinger, V. Shklover, M. Gratzel, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, 2000, pp. 1300.
16. L. Fernández, R. Faccio, H. Pardo, A. W. Mombrú, *Nanotechnology*, Vol. 6, 2011, pp. 46.
17. A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Gratzel, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, 2000, pp. 1300.
18. G. Munuera, F. Gonzalez, F. Moreno, J. A. Prieto, *InCatalysis: Proceedings of the 5Th International Congress on Catalysis*, North Holland: Amsterdam, Hightower, J.W., Ed., 2, 1973, pp. 1159.
19. M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, W. A. de Jong, *Computer Phys. Comm.*, Vol. 181, 2010, pp. 1477.
20. X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade, J. M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T.

جدول ۴. اختلاف انرژی نواری در ساختارهای خوشه‌ای.

نام ساختار	HOMO(HT)	LUMO(HT)	BG(ev)
Ti ₃₂ O ₆₄	-۰٫۲۲۶	-۰٫۱۳۷	۲٫۴۳۹
Ti ₃₂ O ₆₄ HCOO ^(II)	-۰٫۱۴۴	-۰٫۰۶۹	۲٫۰۴۳
Ti ₃₂ O ₆₄ HCOO ^(III)	-۰٫۱۴۹	-۰٫۰۸۴	۱٫۷۸۳

برای این منظور، انرژی‌های اوربیتالی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده^{۱۳} (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال‌نشده^{۱۴} (LUMO) و انرژی نواری مربوط به ساختار خوشه‌ای Ti₃₂O₆₄ بدون یون فرمات و هم‌چنین بعد از ایجاد ساختارهای دودندانه و تک‌دندانه در جدول ۴ آورده شده است.

شکل ۲ نمودارهای مربوط به اختلاف انرژی نواری را نشان می‌دهد. با توجه به این جدول با تشکیل کمپلکس این اختلاف کاهش یافته و فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. از طرفی، با در نظر گرفتن اختلاف انرژی نواری می‌توان به میزان رسانایی ترکیبات مورد بررسی پی برد. رسانایی و اختلاف انرژی نواری دارای نسبت عکس می‌باشند، در صورتی‌که اختلاف انرژی نواری در کمپلکس ایجاد شده نسبت به سطح قبل آن افزایش یابد، در نتیجه رسانایی کاهش می‌یابد و در صورتی‌که این اختلاف کم شود، رسانایی زیاد می‌شود. لذا در این ترکیبات به دلیل تغییر اختلاف انرژی نواری و در نتیجه کاهش آن می‌توان گفت در کمپلکس Ti₃₂O₆₄HCOO^(III) رسانایی بیشتر از کمپلکس Ti₃₂O₆₄HCOO^(II) می‌باشد. هم‌چنین از این ترکیب می‌توان به‌عنوان الکتروود در تشخیص فرمات استفاده کرد.

۴- نتیجه‌گیری

پس از بررسی‌های انجام شده به این نتیجه می‌رسیم که نحوه جذب فرمیک اسید بر روی سطح آاناتاز در حالت یونی پایدارتر از حالت مولکولی می‌باشد. محاسبات مختلف هر کدام به طریقی این نتیجه‌گیری را تایید می‌کند در ضمن از بین حالت‌های مختلف گزارش شده در کار تجربی توسط وانگ و همکاران، ساختاری که در آن سطح آاناتاز دارای نقص اکسیژن

^{۱۳} Highest Occupied Molecular Orbital

^{۱۴} Lowest Unoccupied Molecular Orbital

- Rangel, G. M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, J. W. Zwanziger, *Comp. Phys. Commun.*, Vol. 180, 2009, pp. 2582.
21. A. Almennigen, O. Bastiansen, T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.*, Vol. 23, 1969, pp. 2848.