

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده‌ی فیزیک

مطالعه‌ی جذب سطحی مولکول CO روی سطح Pt(111)

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد فیزیک

گرایش ماده چگال

حجت قلی‌زاده نوش‌آبادی

استاد راهنما:

دکتر هادی اکبرزاده

اسفندماه ۱۳۸۵



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده‌ی فیزیک

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش ماده چگال
آقای حجت قلی‌زاده نوش‌آبادی
تحت عنوان

مطالعه‌ی جذب سطحی مولکول CO روی سطح Pt(111)

در تاریخ ۱۳۸۵/۱۲/۲۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|-----------------------|-------------------------------|
| دکتر هادی اکبرزاده | ۱. استاد راهنمای پایان‌نامه |
| دکتر سیدمحسن ذهبی | ۲. استاد مشاور پایان‌نامه |
| دکتر فرهاد شهبازی | ۳. استاد ممتحن داخلی |
| دکتر عزت کشاورزی | ۴. استاد مدعو |
| دکتر سیدظفر... کلاتری | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

تشکر و قدردانی

خداوند عزوجل را شاکرم که یاری داد تا مرحله‌ای دیگر از مراحل تحصیل علم و دانش را به پایان برسانم. از درگاه پرمهر او می‌خواهم که مرا در آموختن علم حقیقی، که همانا معرفت و شناخت ذات اقدسش است، موفق گرداند. از او می‌خواهم مرا یاری دهد که بتوانم بر نفس خویش غلبه کنم تا مبادا اشتغال به تحصیل و صعود پله‌های علمی موجب غرور و کاهش فروتنی گردد. از او می‌خواهم توفیق دهد تا بتوانم از علم و توانم در راه خدمت به بندگان و کسب رضای او استفاده نمایم. اکنون که این مرحله از تحصیلات را با موفقیت به پایان رسانیده‌ام، با الهام از جمله‌ی شریف

مَنْ لَمْ يَشْكُرِ الْمَخْلُوقَ لَمْ يَشْكُرِ الْخَالِقَ

بر خود وظیفه می‌دانم از همه عزیزانی که مرا در پیمودن این مسیر یاری نموده‌اند تشکر نمایم: از پدر و مادر عزیزم که در تمام دوران زندگی و تحصیل همواره پشتیبان و یاریگر من بوده‌اند، کمال تقدیر و تشکر را دارم. از خداوند بزرگ می‌خواهم که مرا توفیق دهد تا بتوانم قطره‌ای از دریای بی‌کران الطاف ایشان را جبران نمایم.

از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر هادی اکبرزاده، که همواره مرا با رهنمودهای ارزنده‌ی خویش یاری نموده‌اند کمال تقدیر و تشکر را دارم. به حق ایشان از معدود اساتید و نخبگان بزرگ کشور هستند که علم و اخلاق توأماً در سیرتشان نمایان است. از درگاه خداوند متعال سلامت و طول عمر باعزت برای ایشان آرزو نمودم. خودم و تمام دانشجویان کشور را به شاگردی در محضر علمی و به‌ویژه اخلاقی ایشان سفارش می‌کنم.

از جناب آقای دکتر ذهبی که زحمت مشاورت این پایان‌نامه را بر عهده داشتند تشکر می‌نمایم. از جناب آقای دکتر فرهاد شهبازی، جناب آقای دکتر بهروز میرزا و سرکار خانم دکتر عزت کشاورزی که زحمت داوری و بازخوانی این پایان‌نامه را قبول نمودند تشکر می‌نمایم. همچنین از جناب آقای دکتر سیدظفرالله کلانتری که در سمت مسؤول تحصیلات تکمیلی دانشکده زحمات فراوانی را متحمل شدند تشکر می‌نمایم.

از دوست بسیار عزیزم، جناب آقای مجتبی اعلائی، که در انتخاب مسأله و پیمودن مسیر حل آن کمک قابل توجهی نمودند کمال تقدیر و تشکر را دارم. برای ایشان آرزوی موفقیت در ادامه‌ی تحصیل و تمام مراحل زندگی دارم.

از جناب آقای دکتر سیدجواد هاشمی فر و دوست عزیزم جناب آقای رستم گل سرخ تبار که مرا در آموختن نرم‌افزار WIEN2k و حل مشکلاتم یاری دادند تشکر می‌نمایم. از جناب آقای مهندس حسین علی صدری که همواره در حل مشکلات رایانه‌ای یاریگر بنده بوده‌اند تشکر می‌نمایم. همچنین از دانشجویان حاضر در آزمایشگاه تحقیقاتی ماده چگال که در مدت کار از همراهی و کمک آنان بهره‌مند بوده‌ام متشکرم.

از دوستان و همکلاسان عزیزم، به‌ویژه آقایان قربان حسین‌زاده و محمد رحیمی که در این مدت زحمات مرا تحمل نمودند تشکر می‌نمایم.

در پایان برای تمام بندگان خدا، به‌ویژه مردم باصفای ایران‌زمین، آرزوی سعادت و بهروزی دارم.

حجت قلی‌زاده

اسفندماه ۱۳۸۵

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این
پایان‌نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به:

پدر و مادر مهربانم

و

استاد ارجمندم جناب آقای دکتر
اکبرزاده

فهرست مطالب

۲	مقدمه	۱
۲	اهمیت مطالعه‌ی ویژگی‌ها و خواص سطوح جامدات	۱.۱
۴	اهمیت مطالعه‌ی جذب سطحی مولکول‌های گازی روی سطح جامد	۲.۱
۴	اهمیت مطالعه‌ی جذب سطحی CO روی سطح Pt(111)	۳.۱
۵	آشنایی با یک ساختار بلوری و صفحات مهم در آن	۴.۱
۱۰	مروری بر کارهای دیگران	۲
۱۰	کارهای تجربی انجام‌شده تاکنون	۱.۲
۱۱	پراکندگی الکترون‌های کم‌انرژی، LEED	۱.۱.۲
۱۱	طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون، EELS	۲.۱.۲
۱۲	طیف‌سنجی ارتعاشی	۳.۱.۲
۱۲	میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی، STM	۴.۱.۲
۱۳	کارهای محاسباتی انجام‌شده تاکنون	۲.۲

۲۹	مدل بلیهولدر: جذب سطحی شیمیایی CO از دیدگاه اربیتال مولکولی . . .	۱.۳
۳۰	مقدمه	۱.۱.۳
۳۱	نظریه	۲.۱.۳
۳۳	نظریه‌ی تابعی چگالی	۲.۳
۳۴	تقریب موضعی	۱.۲.۳
۳۸	تقریب شیب تعمیم یافته	۲.۲.۳
۴۳	تقریب ماورای شیب تعمیم یافته	۳.۲.۳

۵۳	انتخاب نرم‌افزار و روش محاسبات	۱.۴
۵۳	نرم‌افزار به کاررفته برای محاسبات	۱.۱.۴
۵۵	روش محاسباتی به کاررفته در محاسبات تمام‌پتانسیلی	۲.۱.۴
۵۶	آماده‌سازی نرم‌افزار	۳.۱.۴
۵۷	بهینه‌سازی کمیت‌های محاسباتی	۲.۴
۵۸	بهینه‌سازی کمیت‌های محاسباتی برای انبوهه	۱.۲.۴
۶۳	انتخاب ابریاخته‌ی مناسب	۳.۴
۶۶	انتخاب شکل مناسب برای ابریاخته‌ی مناسب	۱.۳.۴
۶۸	بهینه‌سازی تعداد لایه‌ها و ضخامت خلاء	۲.۳.۴
۷۳	انتخاب کمیت‌های محاسباتی مناسب برای ابریاخته	۴.۴
۷۳	انتخاب RK_{max} مناسب برای ابریاخته	۱.۴.۴
۷۳	انتخاب kpoint مناسب برای ابریاخته	۲.۴.۴

۱۰		
۷۴	۵.۴ واهلش
۷۵		۵ نتایج
۷۵	۱.۵ تأثیر استفاده از تابعی MetaGGA به جای GGA
۷۹	۲.۵ تأثیر مراتب مختلف تصحیحات نسبیته
۸۴	۳.۵ جمع‌بندی
۸۵		الف کاتالیزور
۸۷		ب جذب سطحی
۸۷	۱.ب مفاهیم و تقسیم‌بندی جذب شیمیایی و فیزیکی
۹۰	۲.ب پیکربندی‌های ممکن در هنگام جذب مولکول روی سطح فلز
۹۲		پ کاربرد کاتالیزور برای تصفیه‌ی هوا
۹۴		ت آشنایی با سطوح همسایه‌ی سطح (۱۱۱) در ساختار بلوری FCC
۹۶		ث آشنایی با یاخته‌های سطحی متداول

۹۶ ۱.ث یاخته‌ی لوزوی

۹۶ ۲.ث یاخته‌ی مستطیلی

۹۸ ۳.ث کسر پوشش

۹۹ ج نمادگذاری صفحات بلوری

۱۰۲ چ آشنایی با نظریه‌ی اربیتال مولکولی هوکل

۱۰۷ ح ترجمه‌ی برنامه‌های منبع WIEN2k به زبان ماشین

۱۰۸ ۱.ح نصب مترجم ifort

۱۱۰ ۲.ح نصب کتابخانه‌ی MKL

۱۱۳ ۳.ح ترجمه‌ی برنامه‌های منبع WIEN2k

چکیده

در چند دهه‌ی اخیر مسأله‌ی جذب سطحی مولکول CO روی سطح Pt(111) توجه زیادی را به خود جلب کرده است. محاسبات مبتنی بر نظریه‌ی تابعی چگالی، DFT، تقدم جایگاه‌های جذب سطحی CO روی Pt(111) را در پوشش‌های کم به صورت ابتدا جایگاه تهی (fcc یا hcp)، سپس جایگاه bridge و در نهایت جایگاه top پیش‌بینی می‌کنند. این در حالی است که بر اساس مشاهدات تجربی، در پوشش‌های کم ابتدا جایگاه‌های top پوشیده می‌شوند و سپس با افزایش پوشش، جذب در جایگاه bridge دیده می‌شود. به علاوه هیچ گزارش تجربی مبنی بر مشاهده‌ی جذب در جایگاه تهی (fcc یا fcc) وجود ندارد. امروزه دلیل اصلی بروز این تناقض را ضعف تابعی‌های موضعی و شبه‌موضعی (مانند LDA و GGA) در برآورد دقیق قدرت پیوندهای مولکولی با درجات مختلف می‌دانند، ضمن آن‌که نظراتی نیز مبنی بر اهمیت اعمال تصحیحات نسبی در محاسبات ارائه شده است. در تلاش برای یافتن تابعی مناسب و رفع این تناقض، اثر به کارگیری تابعی MetaGGA و اعمال مراتب مختلف تصحیحات نسبی را بررسی کرده‌ایم. پس از بهینه‌سازی‌ها و واهلش‌های دقیق به این نتیجه رسیدیم که تابعی MetaGGA نتایج بهتری نسبت به تابعی GGA می‌دهد. این تابعی اختلاف انرژی جذب سطحی بین جایگاه‌های top و تهی fcc را تقریباً نصف مقدار به دست آمده با GGA می‌دهد. همچنین تأثیر اعمال تصحیح نسبی شامل برهمکنش اسپین‌مدار را نیز بررسی کردیم. اعمال این برهمکنش برخلاف اظهارهای دیگران نه تنها نتایج را بهبود نداد، بلکه حتی پایداری جایگاه fcc را بیشتر برآورد کرد.

به نظر می‌رسد در این مسأله تابعی MetaGGA توصیف بهتری از سطح فلز پلاتین ارائه می‌کند. همچنین به نظر می‌رسد خطاهایی وجود دارد که در محاسبات شامل تصحیح نسبی از مرتبه‌ی اسکالرنسبیتی یکدیگر را خنثی می‌کنند ولی در محاسبات دقیق‌تر شامل تصحیح اسپین‌مدار نمایان می‌گردند. مطالعه برای پیدا کردن منشاء نتایج ضعیف‌تر در محاسبات شامل برهمکنش اسپین‌مدار می‌تواند پیشنهادی برای ادامه‌ی تحقیقات در این زمینه باشد.

فصل ۱

مقدمه

در این فصل تلاش شده است تا دلایل اهمیت موضوع مورد بحث از دیدگاه‌های مختلف معرفی شود. همچنین پاره‌ای از مفاهیم و تعاریفی که در طول این رساله مورد نیاز خواهند بود در این فصل توضیح داده شده‌اند. سعی شده است به منظور حفظ پیوستگی و اختصار، مطالب به صورت خلاصه و کوتاه باشد. به همین دلیل هر جا احساس شده که مطلبی نیاز به توضیح بیشتر دارد به پیوست‌های انتهای این رساله ارجاع داده شده است. امیدوار است مورد قبول خوانندگان قرار گیرد.

۱.۱ اهمیت مطالعه‌ی ویژگی‌ها و خواص سطوح جامدات

مطالعه‌ی خواص و ویژگی‌های سطوح مواد در مقیاس اتمی و مولکولی در شاخه‌های مختلف شیمی، فیزیک، علم مواد، و علوم و فناوری نانو از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به طور مثال هدف فناوری نانو طراحی و ساخت ابزارهای کارآمد در زمینه‌های مختلف و در مقیاس‌های بسیار کوچک (عموماً بین چند تا چندصد نانومتر) است. بدیهی است که این هدف بدون داشتن آگاهی و شناخت دقیق و کافی از برهمکنش‌های متداول در مقیاس اتمی و مولکولی دست‌یافتنی نیست. در جایی که واحدهای ساختمانی ما اتم و مولکول باشد، ناگزیر باید ساختار و اندرکنش‌های زیراتمی را از هر لحاظ بشناسیم. مطمئناً در این ابعاد ابزاری جز مکانیک

کوانتومی مؤثر نخواهد بود. پیشرفت‌هایی که در چند دهه‌ی اخیر در توان پردازش رایانه‌ها به‌وقوع پیوسته است، روش‌های کوانتومی «ابتدا به ساکن^۱» را به ابزاری کارآمد برای مطالعه‌ی سامانه‌های بس‌ذره^۲ تبدیل کرده است. در این بخش یکی از دلایل اهمیت شناخت خصوصیات سطح جامدات را با نگاه ویژه‌ای به علوم و فناوری نانو و نقش آن در محیط زیست ذکر می‌کنیم. از مهم‌ترین زمینه‌های مورد توجه در علوم و فناوری‌های مرتبط با مواد و به‌ویژه نانوفناوری، می‌توان به تحقیق بر روی روش‌ها و ابزارهای مؤثر در حفظ محیط زیست اشاره کرد. در این شاخه از علوم و فناوری نانو، با هدف حفظ محیط زیست مطلوب و ترمیم آسیب‌های موجود در آن، تلاش‌ها در دو راستا ادامه دارد:

۱. طراحی و ساخت وسایل و ابزار مورد نیاز بشر، به‌طوری که در مقایسه با نمونه‌های فعلی آسیب و تهدید کمتری برای محیط زیست داشته باشند (رهیافت پیش‌گیرانه).

۲. تهیه‌ی سامانه‌های کارآمد برای رفع آلودگی‌های موجود در محیط زیست و ترمیم آسیب‌های غیرقابل پیش‌گیری و موجود در محیط زیست (رهیافت درمانی).

رفع آلودگی‌های موجود در محیط اعم از آب، خاک و هوا از زمینه‌های مورد علاقه در رهیافت دوم است. اغراق نخواهد بود اگر تلاش برای کاهش و رفع آلودگی هوا را مهم‌ترین و مؤثرترین اقدام برای حفظ محیط زیست بدانیم. یک روش بسیار مؤثر برای نیل به این هدف، استفاده از کاتالیزور^۳ برای تبدیل آلاینده‌های موجود در هوا به فرآورده‌های بی‌خطر یا کم‌خطرتر است. کاتالیزور می‌تواند بدون آن که تغییری در محتوای آن ایجاد شود، سرعت واکنش را تا هزاران برابر افزایش دهد و از این لحاظ بسیار مقرون‌به‌صرفه است. کاتالیزورها از مدت‌ها پیش شناسایی و در صنایع مختلف شیمی و پتروشیمی به‌کار رفته‌اند، اما تلاش برای یافتن کاتالیزورهای بهتر و کارآمدتر همچنان ادامه دارد. یکی از رؤیاهای علوم و فناوری نانو، شناخت و ساخت کاتالیزورهای هوشمند است. در نخستین گام برای رسیدن به این نقطه، درک رفتار کاتالیزورهای متداول در سطح اتمی و مولکولی ضروری است. از این‌رو مطالعات تجربی، نظری و محاسباتی بسیاری به‌منظور شناخت رفتار ذره‌بینی^۴ کاتالیزورها و گسترش کارایی آن‌ها در حال انجام است. بخشی از تلاش این پایان‌نامه نیز در راستای همین هدف بوده است. در بخش‌های بعد باز هم به اهمیت کاتالیزورها می‌پردازیم.

^۱ab initio

^۲many body systems

^۳برای مطالعه‌ی دقیق‌تر درباره‌ی کاتالیزورها و نحوه‌ی تأثیر آن‌ها بر سرعت واکنش به پیوست (الف) مراجعه کنید.

^۴microscopic

۲.۱ اهمیت مطالعه‌ی جذب سطحی مولکول‌های گازی روی سطح جامد

دلایل علاقه به مطالعه‌ی جذب سطحی مولکول‌های گازی روی سطح جامد را از چند دیدگاه ذکر می‌کنیم. گاهی علاقه‌مندی ما برای درک بهتر جزئیات جذب سطحی^۵، به دلیل تمایل خاص برای شناخت خود پدیده‌ی جذب سطحی است، مانند مطالعاتی که در شاخه‌های هوافضا، مکانیک سیالات و الکترونیک انجام می‌گیرد. در شاخه‌های هوافضا و مکانیک سیالات غالباً محققان در تلاشند تا اصطکاک گاز با اجسام متحرک مانند بدنه‌ی هواپیما و خودرو را کاهش دهند و برای رسیدن به این هدف گاهی به مطالعه‌ی جذب سطحی مولکول‌های گاز بر روی سطح جامد می‌پردازند. در علوم الکترونیک نیز گاهی برای ساخت حسگرهای حساس به گاز به مطالعه‌ی جذب سطحی پرداخته می‌شود. از طرف دیگر بعضی مواقع مطلوب اصلی ما مطالعه‌ی جذب سطحی نیست، بلکه در مورد موضوعی تحقیق می‌کنیم که به نوعی با جذب سطحی درگیر است. به‌ناچار در این شرایط نیز باید به مطالعه‌ی جذب سطحی پردازیم تا جزئیات موضوع اصلی را بهتر بشناسیم. از این نمونه می‌توان به واکنش‌های خوردگی و کاتالیزوری اشاره کرد. جذب سطحی گام نخست برای شروع هر واکنش کاتالیزوری است و از این رو نقش مهمی در فرآیندهای کاتالیزوری دارد. در حقیقت از لحاظ تاریخی نیز همین روند اتفاق افتاده است. یعنی در ابتدا تلاش برای درک بهتر جزئیات واکنش‌های کاتالیزوری توجه محققان را به سمت مطالعه‌ی جذب سطحی جلب کرد. در نهایت سومین دلیلی که می‌توان به آن اشاره کرد این است که گاهی مطالعه‌ی جذب سطحی می‌تواند محکی برای آزمودن فرضیات و ابزارهای علمی و نظری ما باشد. اعمال فرضیات علمی بر این مسأله و مقایسه‌ی نتایج به‌دست آمده با مشاهدات تجربی می‌تواند راهی برای آزمودن فرضیه باشد. این دلیل مهم‌ترین دلیل برای تداوم مطالعات مبتنی بر روش‌های محاسباتی درباره‌ی جذب سطحی در شاخه‌های شیمی کوانتوم، فیزیک و علوم سطح بوده است.

۳.۱ اهمیت مطالعه‌ی جذب سطحی CO روی سطح Pt(111)

دلایل علاقه به مطالعه‌ی این مسأله را نیز از چند دیدگاه بررسی می‌کنیم. اولین دلیل برای علاقه‌مندی به مطالعه‌ی این زمینه، واکنش‌های کاتالیزوری اکسیداسیون و هیدروژن‌اسیون CO است. مونواکسید کربن، CO، گازی سمی و خطرناک است. ساده‌ترین راه برای دفع این گاز، اکسایش آن به گاز غیرسمی و کم‌خطرتر دی‌اکسید کربن، CO_۲، است. این واکنش در حضور

^۵ برای مطالعه‌ی دقیق‌تر درباره‌ی جذب سطحی به پیوست (ب) مراجعه کنید.

پلاتین، Pt، پالادیوم، Pd، یا مس، Cu، به عنوان کاتالیزور اتفاق می افتد^۶. پس از توجه به واکنش کاتالیزوری اکسایش CO به CO₂ در حضور Pt یا Cu، حقایق جالب دیگری کشف شد که موجب جلب توجه بیشتر و اهمیت خاص آن از دیدگاه نظری و محاسباتی گردید. این کشفیات گویای این مطلبند که مهم ترین و پرکاربردترین روش های محاسباتی متداول، قادر نیستند به طور دقیق برهمکنش هایی را که در پدیده ی جذب CO روی سطح فلز اتفاق می افتد توصیف کنند. در مورد Pt و Cu براساس مشاهدات تجربی، جذب سطحی مولکول CO روی سطح Pt(111) در پوشش های کم، به ترتیب ابتدا در جایگاه top و سپس با افزایش پوشش در جایگاه bridge اتفاق می افتد، ضمن آن که هیچ گزارشی مبنی بر مشاهده ی تجربی جذب در جایگاه های hcp و fcc ارائه نشده است^۷. در حالی که مطالعات نظری با استفاده از روش های محاسباتی بر پایه ی «نظریه ی تابعی چگالی»^۸ (DFT) تقدم جایگاه های جذب سطحی را کاملاً مغایر با تجربه بدین صورت پیش بینی می کند^۹: ابتدا مشترکاً در جایگاه های fcc و hcp سپس bridge و در نهایت top. این تفاوت موجود بین پیش بینی های مبتنی بر نظریه ی تابعی چگالی با نتایج تجربی، به عنوان یک چالش فراروی روش های محاسباتی و این نظریه قرار گرفته است.

۴.۱ آشنایی با یک ساختار بلوری و صفحات مهم در آن

معمولاً جایگاه های جذب سطحی بر روی سطوح را با نام های top، bridge و تهی (hollow) می شناسند. دلیل انتخاب این نام ها بدین شرح است: top به این دلیل که اتم یا مولکول جذب شده در این جایگاه دقیقاً بالای اتم سطحی قرار می گیرد و فقط با یک اتم از سطح پیوند دارد. bridge به دلیل این که اتم یا مولکول جذب شده در این جایگاه بین دو اتم سطحی پل می زند. و تهی به خاطر این که اتم یا مولکول جذب شده در این جایگاه در حفره ی بین چند اتم سطحی قرار می گیرد.

بیشتر فلزاتی که در زمینه ی جذب سطحی CO مورد مطالعه قرار گرفته اند دارای ساختار بلوری مکعبی مرکزوجهی^{۱۰}، FCC^{۱۱}، هستند. بنابراین به جاست که کمی بیشتر با سطوح مختلف این

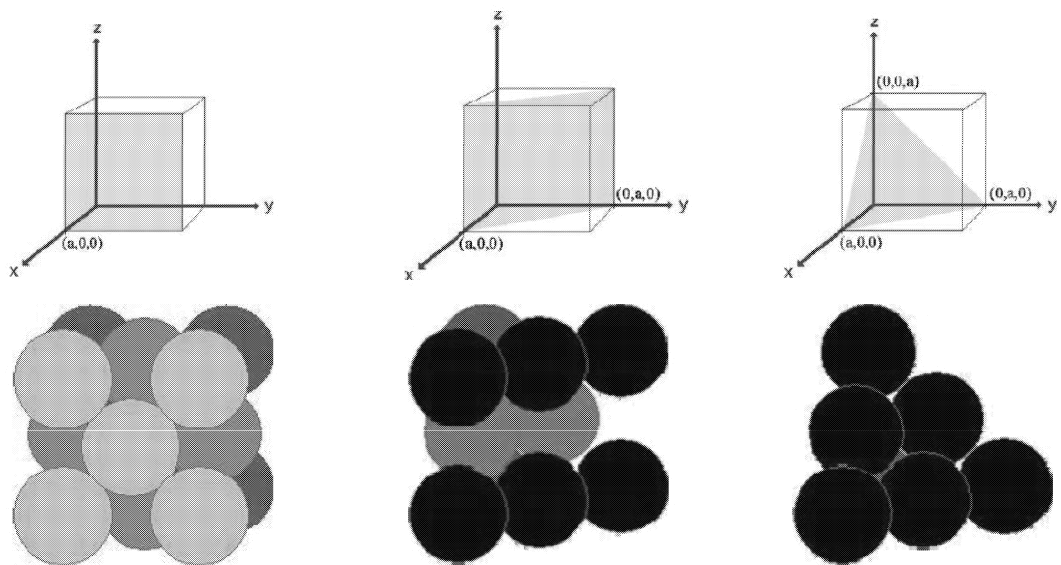
^۶ برای مطالعه ی دقیق تر درباره ی کاربرد کاتالیزور در دفع CO به پیوست (پ) مراجعه کنید.
^۷ ساختار سطح Pt(111) و جایگاه های تعریف شده بر روی آن در بخش بعدی معرفی شده اند.

^۸DFT: Density Functional Theory

^۹ توجه شود که از دیدگاه محاسباتی، ملاک تقدم جایگاه های جذب سطحی، مقایسه ی انرژی جذب در هر جایگاه است. جایگاهی مقدم است که انرژی جذب در آن نسبت به بقیه بیشتر باشد. انرژی جذب عبارت است از مقدار انرژی لازم برای جدا کردن یک مولکول جذب شده روی سطح و انتقال آن به فاصله ی دور (اصطلاحاً بی نهایت)

^{۱۰}FCC: Face Centered Cubic

^{۱۱} در سراسر این رساله از عبارت FCC برای بیان ساختار بلوری مکعبی مرکزوجهی و از عبارت fcc برای بیان یک



شکل ۱-۱: معروف ترین سطوح ساختار FCC، به ترتیب از چپ به راست: سطح (100) ، سطح (110) ، و سطح (111)

ساختار و جایگاه‌های جذب سطحی قابل تعریف بر روی آن‌ها آشنا شویم. مهم ترین سطوح در ساختار FCC عبارتند از:

۱. خانواده‌ی سطح (100) :

این سطح ساده ترین سطح قابل تعریف در ساختار FCC است. شکل $(1-1)$ را ببینید. سه نوع جایگاه جذب سطحی را می توان روی این سطح تعریف کرد که آن‌ها را در شکل $(۲-۱)$ رسم کرده ایم. جایگاه تهی در این سطح با ۴ اتم از سطح در ارتباط است.

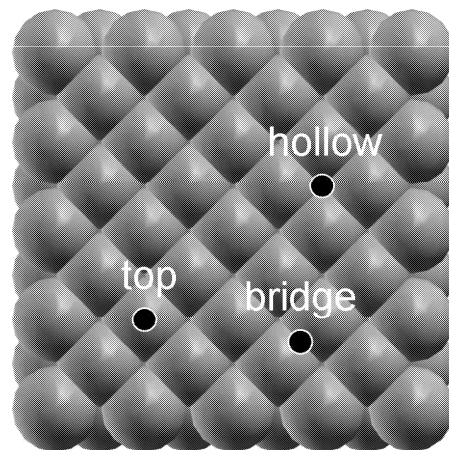
۲. خانواده‌ی سطح (110) :

مشخصه‌ی بارز این سطح شیارهای موازی است. شکل‌های $(1-1)$ و $(۳-۱)$ را ببینید. در این سطح دو نوع جایگاه bridge و در نتیجه چهار نوع جایگاه جذب سطحی متمایز را می توان تعریف کرد.

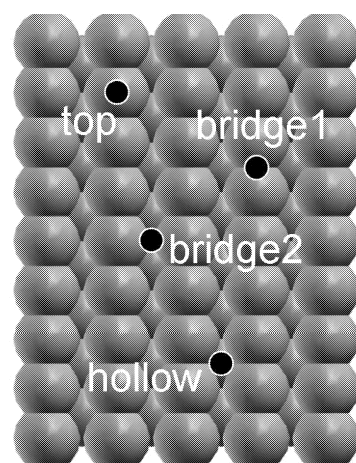
۳. خانواده‌ی سطح (111) :

این سطح در مسأله‌ی جذب سطحی CO بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. به دلیل اهمیت این سطح شایسته است آن را قدری مبسوط تر معرفی نماییم. سطح (111) ساختار FCC به صورت کره‌های تنگ‌پکیده‌ای است که در یک شبکه‌ی شبیه قاعده‌ی شبکه‌ی

جایگاه جذب سطحی خاص استفاده خواهیم کرد.



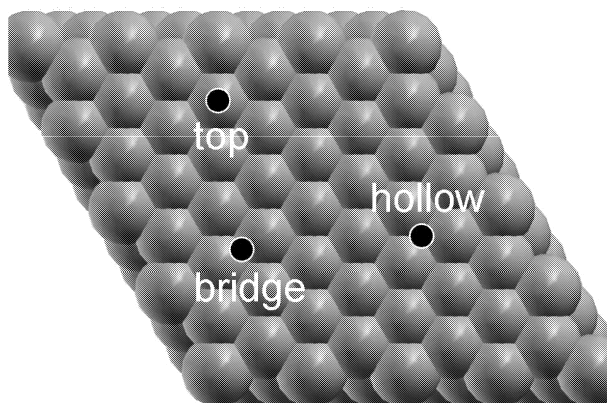
شکل ۱-۲: جایگاه‌های جذب سطحی روی سطح (100) از ساختار FCC.



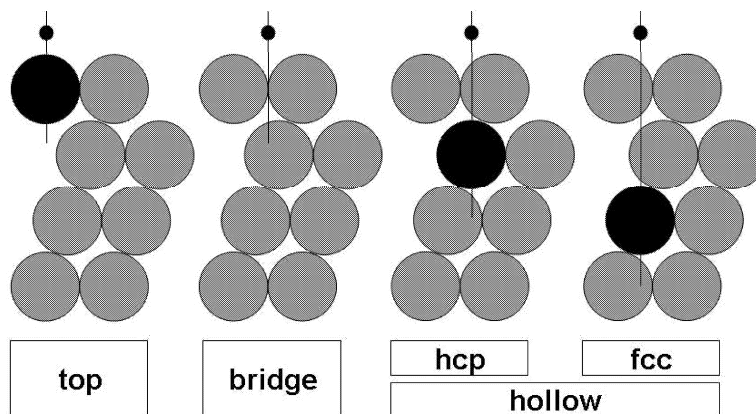
شکل ۱-۳: جایگاه‌های جذب سطحی روی سطح (110) از ساختار FCC.

شش گوشه در کنار هم قرار گرفته‌اند. شکل‌های (۱-۱)، (۴-۱) و (۵-۱) را ببینید.

در این سطح چند جایگاه متمایز برای جذب سطحی را می‌توان تعریف کرد. یکی جایگاه کاملاً منطبق بر رأس کره‌های اتمی فلز است. این جایگاه را که فقط به یک اتم از سطح متصل است، جایگاه top می‌نامیم. می‌توان نقطه‌ی وسط خط واصل دو کره‌ی اتمی مجاور هم در این سطح را به‌عنوان یک جایگاه دیگر در نظر گرفت. این جایگاه را که به دو اتم همسایه در سطح متصل است، جایگاه bridge می‌نامیم. دو جایگاه متمایز نیز در حفره‌ی بین سه کره‌ی اتمی مجاور قابل تعریف است. یکی جایگاهی که در حفره‌ی مذکور و دقیقاً در راستای مرکز یک کره‌ی اتمی از ردیف دوم از بالا قرار دارد که به آن جایگاه hcp می‌گوییم. دیگری هم در حفره‌ی بین سه اتم سطحی قرار دارد، اما دقیقاً در راستای مرکز یک کره‌ی اتمی از ردیف سوم از بالا. به این جایگاه، fcc گفته می‌شود. هر یک از جایگاه‌های top و fcc به سه اتم از سطح متصلند.



شکل ۴-۱: جایگاه‌های جذب سطحی روی سطح (۱۱۱) از ساختار FCC از نمای بالا.



شکل ۵-۱: جایگاه‌های جذب سطحی CO روی سطح Pt(111) از نمای جانبی.

فصل ۲

مروری بر کارهای دیگران

در زمینه‌ی بررسی جذب سطحی CO روی سطح فلزات واسطه تاکنون کارهای بسیار زیادی به روش‌های نظری، تجربی و محاسباتی انجام شده است. در این فصل تلاش شده است تا مروری مختصر بر کارهای پیشینان انجام گیرد. انتخاب مقالات بررسی شده به نحوی است که روند منطقی پیشرفت این پایان‌نامه را توجیه نماید. از بررسی کارهای قدیمی اجتناب کرده‌ایم. شروع بررسی‌های خود را کار جامع و مبسوط فیلمن و همکارانش که در سال ۲۰۰۰ منتشر شده است [۱]، قرار داده‌ایم. بررسی کارهای پیشینان را در دو بخش اصلی «کارهای تجربی» و «کارهای محاسباتی» ادامه می‌دهیم.

۱.۲ کارهای تجربی انجام‌شده تاکنون

بررسی کارهای تجربی را که در زیر می‌خوانید از مقاله‌ی فیلمن برگرفته شده است.