

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای  
رساله دکتری فیزیک حالت جامد

مطالعه‌ی نظری خواص ساختاری و الکترونی گرافن و مواد شبه-  
گرافنی پوشش داده شده با فلزات واسطه به منظور ذخیره‌سازی  
هیدروژن

نگارنده  
فهیمة زرگری استاد

اساتید راهنما  
دکتر محمدابراهیم قاضی  
دکتر مسعود جوان

استاد مشاور  
دکتر مرتضی ایزدی‌فرد

بهمن ۱۳۹۹

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

«سپاس خدای را که هر چه دارم از اوست»

به امید آنکه توفیق یابم بز خدمت به خلق او نگو شتم.

از اساتید راهنمای گرامیم دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مسعود جوان و استاد مشاورم دکتر مرتضی ایزدی فرد که بایاری ها و راهنمایی های بی چشمداشتشان بسیاری از سختی ها را برایم آسان تر نمودند، بسیار سپاسگذارم چرا که بدون راهنمایی های مدبرانه ی این بزرگواران تکمیل این رساله بسیار مشکل می نمود.

تقدیم به مقدس ترین واژه مادر لغت نامه ی دلم

پدر و مادرم، که از نگاهشان صلابت، از رفتارشان محبت، و از صبرشان ایستادگی را آموختم،

همسرم، که سایه ی مهربانش، سایه ساز زندگیم است، او که با همراهیش مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود،

برادر و خواهرانم، پشتوانه های زندگیم، که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می دوزیم،

پسر عزیزم، امید بخش جانم که آسایش او آرامش من است.

تقدیم به روح پاک برادر عزیزم، امید...

## تعمیر نامه

اینجانب فهیمه زرگری استاد دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه "مطالعه‌ی نظری خواص ساختاری و الکترونی گرافن و مواد شبه‌گرافنی پوشش داده شده با فلزات واسطه به منظور ذخیره‌سازی هیدروژن" تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مسعود جوان متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

### تاریخ

### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

در این پژوهش به بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانوصفحات گرافن (Gr) و ماده‌ی شبه‌گرافنی نیتريد بور شش‌گوشی (h-BN) پوشش داده شده با خوشه‌های ۵ و ۶ اتمی فلزات واسطه‌ی Pt, Pd, و Ir به منظور جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن پرداخته شده است. برای این منظور از رهیافت نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب GGA و کد محاسباتی OpenMX استفاده گردید. جذب خوشه‌های  $TM_n$  (۶ و ۵) بر روی پایدارترین مکان جذب در صفحات Gr و h-BN که به ترتیب مکان پل (bridge) و مکان بالای اتم N (N-top) می‌باشد، مطالعه گردید. بررسی جذب خوشه‌های  $TM_n$  روی Gr نشان داد که انتقال بار از اتم‌های TM به اتم‌های کربن لایه‌ی گرافن صورت می‌گیرد. همچنین محاسبات چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) نشانگر این بود که قله‌های آشکار شده در نزدیکی نقطه‌ی دیراک به اوربیتال‌های d اتم‌های TM مربوط می‌باشد. نتایج مطالعه‌ی جذب خوشه‌های  $TM_n$  روی h-BN نشان داد که به علت الکترونگاتیوی متفاوت، انتقال بار از اتم‌های TM خوشه‌ها و همچنین از اتم‌های B به اتم‌های N صفحه‌ی h-BN صورت می‌گیرد. بررسی ساختار نواری آشکار کرد که در نتیجه‌ی جذب خوشه‌های  $TM_n$  روی صفحه‌ی h-BN، حالت‌های الکترونی جدیدی در بالای تراز فرمی ایجاد می‌شود و باعث کاهش شدید گاف نواری صفحه‌ی h-BN می‌گردد. در نهایت به مطالعه‌ی امکان جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن بر روی ساختارهای بهینه‌شده‌ی  $Gr/TM_n$  و  $BN/TM_n$  پرداخته شد. نتایج نشان داد که اوربیتال d فلز واسطه، به عنوان یک مرکز جذب برای نزدیک شدن مولکول‌های هیدروژن رفتار کرده و مولکول‌های  $H_2$  را قطبیده نموده و منجر به جذب مولکول‌های  $H_2$  می‌گردد. ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن برای ساختارهای  $Gr/TM_n$  و  $BN/TM_n$  محاسبه گردید. نتایج نشان داد که با توجه به میزان انرژی‌های جذب و ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن، سیستم‌های  $BN/Pd_6$  و  $Gr/Pd_6$  مناسب‌ترین ساختارها در میان ساختارهای مطالعه شده جهت ذخیره‌سازی هیدروژن می‌باشند.

**کلمات کلیدی:** گرافن، نیتريد بور شش‌گوشی، نظریه تابعی چگالی، جذب، ذخیره‌سازی هیدروژن

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1- **Zargari Ostad, F.**, Ghazi, M. E., Javan, M., and Izadifard, M., "DFT study of Pt<sub>n</sub>, Pd<sub>n</sub>, and Ir<sub>n</sub> (n= 5, 6) clusters adsorbed on graphene: structural and electronic properties" *Physica B: Condensed Matter*, **575** (2019): 411678.

2- **Zargari Ostad, F.**, Javan, M., Ghazi, M. E., and Izadifard, M., "Graphene-like boron nitride supported Ir<sub>n</sub>, Pd<sub>n</sub>, and Pt<sub>n</sub> (n= 5, 6) clusters: A DFT study" *Diamond and Related Materials*, **110** (2020): 108110.

۳- زرگری استاد، فهیمه؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ جوان، مسعود؛ ایزدی فرد، مرتضی "مطالعه‌ی نظری جذب خوشه‌های فلز واسطه روی گرافن توسط رهیافت DFT" بیست و ششمین همایش ملی بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی قزوین (۱۳۹۷).

۴- زرگری استاد، فهیمه؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ جوان، مسعود؛ ایزدی فرد، مرتضی "مطالعه‌ی تئوری تابعی چگالی جذب خوشه‌های کوچک پلاتین (Pt<sub>n</sub>) روی گرافن و مقایسه با اصلاحات اندروالسی" بیست و چهارمین گردهمایی فیزیک ماده چگال و مدرسه سیستم‌های پیچیده، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان (۱۳۹۷).

## فهرست مطالب

### فصل اول: گرافن، و ماده ی شبه گرافنی نیتريد بور شش گوشي: خواص و کاربردها.....۱

۱-۱ مقدمه ای بر مواد دوبعدی ..... ۲

۱-۱-۱ گرافن ..... ۲

۱-۱-۲ مشخصه های الکترونی گرافن ..... ۵

۱-۱-۳ روش های تهیه ی گرافن ..... ۶

۱-۱-۴ کاربردهای گرافن ..... ۶

۲-۱ مواد شبه گرافنی دوبعدی ..... ۸

۱-۲-۱ نیتريد بور شش گوشي (h-BN) ..... ۸

۲-۲-۱ مشخصه های الکترونی نیتريد بور ..... ۹

۳-۱ روش های ذخیره سازی هیدروژن ..... ۱۰

۱-۳-۱ فشرده سازی ..... ۱۱

۲-۳-۱ مایع سازی ..... ۱۱

۳-۳-۱ هیدریدهای فلزی ..... ۱۲

۴-۳-۱ هیدریدهای مرکب ..... ۱۲

۵-۳-۱ جذب فیزیکی ..... ۱۳

۴-۱ مکانیسم جذب هیدروژن روی گرافن و نیتريد بور ..... ۱۴

۱-۴-۱ مدل تعادل آماری جذب مولکول  $H_2$  ..... ۱۴

۲-۴-۱ برهمکنش کوباس-گونه در جذب و ذخیره سازی  $H_2$  ..... ۱۶

### فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین.....۱۷

۱-۲ اثرات جذب فلزات واسطه روی خواص ساختاری و الکترونی گرافن ..... ۱۸

۲-۲ خاصیت کاتالیستی فلزات واسطه بر پایه ی گرافن در جذب گازهای سبک ..... ۲۰

۳-۲ جذب هیدروژن روی گرافن آلاینش شده با فلزات واسطه ..... ۲۲

۴-۲ جذب روی مواد شبه گرافنی ..... ۲۶

۱-۴-۲ جذب فلزات واسطه روی نانوصفحات نیتريد بور شش گوشي ..... ۲۶

|    |   |
|----|---|
| ۲۸ | جذب هیدروژن روی نانوصفحات نیتريد بور شش گوشي  |
| ۳۳ | <b>فصل سوم: نظريه تابعي چگالي</b>   |
| ۳۴ | ۱-۳ مکانیک کوانتومی، معادله ی شرودینگر  |
| ۳۵ | ۲-۳ نظريه تابعي چگالي (DFT)   |
| ۳۶ | ۳-۳ فضايای هوهنبرگ و کوهن   |
| ۳۷ | ۴-۳ معادلات کوهن- شم  |
| ۳۸ | ۵-۳ تابعي تبادلِي - همبستگي   |
| ۴۰ | ۶-۳ رهيافت شبه پتانسيل  |
| ۴۱ | ۷-۳ اصلاحات واندروالسي  |
| ۴۲ | ۸-۳ کد محاسباتي OpenMX  |
| ۴۳ | ۱-۸-۳ فايل ورودی  |
| ۴۳ | ۱-۱-۸-۳ مشخص کردن نام فايل  |
| ۴۴ | ۲-۱-۸-۳ تعيين نوع اتم ها  |
| ۴۴ | ۳-۱-۸-۳ معرفي اتم های موجود در سيستم  |
| ۴۴ | ۴-۱-۸-۳ تعيين مشخصات الکتروني سيستم (SCF)   |
| ۴۷ | <b>فصل چهارم: جذب خوشه های فلزات واسطه ی <math>Pd_n</math>، <math>Pt_n</math> و <math>Ir_n</math> روی گرافن</b> |
| ۴۸ | ۱-۴ خواص ساختاری و الکتروني گرافن   |
| ۴۸ | ۱-۱-۴ سلول واحد گرافن   |
| ۴۹ | ۲-۱-۴ ابرسلول $6 \times 6 \times 1$ گرافن   |
| ۵۰ | ۱-۲-۱-۴ بهينه سازی ساختاری  |
| ۵۱ | ۳-۱-۴ ساختار الکتروني گرافن   |
| ۵۳ | ۲-۴ خوشه های فلزات واسطه ی ایريديوم، پلاتين، و پالاديوم   |
| ۵۶ | ۱-۲-۴ خوشه های ۵ و ۶ اتمي پلاتين  |
| ۵۶ | ۲-۲-۴ خوشه های ۵ و ۶ اتمي پالاديوم  |
| ۵۷ | ۳-۲-۴ خوشه های ۵ و ۶ اتمي ایريديوم  |

- ۳-۴ جذب خوشه های فلزات واسطه روی گرافن ..... ۵۸
- ۱-۳-۴ جذب تک-اتم فلز واسطه روی نقاط پرتقارن ..... ۵۸
- ۲-۳-۴ جذب خوشه های پنج و شش اتمی فلزات واسطه روی مکان پل ..... ۶۰
- ۱-۲-۳-۴ اوربیتال های مولکولی سیستم های  $Gr/TM_n$  ..... ۶۳
- ۲-۲-۳-۴ چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی  $Gr/TM_n$  ..... ۶۴
- ۳-۲-۳-۴ ساختار نواری سیستم های بهینه شده ی  $Gr/TM_n$  ..... ۶۶
- ۴-۲-۳-۴ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی  $Gr/TM_n$  ..... ۶۷

### فصل پنجم: جذب خوشه های فلزات واسطه ی $Pd_n$ ، $Pt_n$ و $Ir_n$ روی نیتريد بور شش گوشي

- ۶۹ .....
- ۱-۵ خواص ساختاری و الکترونی نیتريد بور شش گوشي (h-BN) ..... ۷۰
- ۱-۱-۵ سلول واحد نیتريد بور شش گوشي ..... ۷۰
- ۲-۱-۵ ابرسلول  $1 \times 1 \times 1$  نیتريد بور شش گوشي ..... ۷۰
- ۱-۲-۱-۵ بهینه سازی ساختاری ..... ۷۱
- ۲-۲-۱-۵ ساختار الکترونی h-BN ..... ۷۳
- ۲-۵ جذب فلزات واسطه روی h-BN ..... ۷۴
- ۱-۲-۵ جذب فلزات واسطه ی تک-اتمى روی نقاط پرتقارن ..... ۷۴
- ۲-۲-۵ جذب خوشه های پنج و شش اتمی فلزات واسطه روی h-BN ..... ۷۶
- ۱-۲-۲-۵ اوربیتال های مولکولی سیستم های بهینه شده ی  $BN/TM_n$  ..... ۸۰
- ۲-۲-۲-۵ چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی  $BN/TM_n$  ..... ۸۲
- ۳-۲-۲-۵ ساختار نواری سیستم های بهینه شده ی  $BN/TM_n$  ..... ۸۳
- ۴-۲-۲-۵ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی  $BN/TM_n$  ..... ۸۴
- ۵-۲-۲-۵ تغییرات ساختاری خوشه ی  $TM_n$  پس از جذب روی صفحه ی h-BN ..... ۸۵

### فصل ششم: جذب و ذخیره سازی هیدروژن روی گرافن و نانوصفحات h-BN پوشش داده شده

- با خوشه های فلزات واسطه ..... ۸۹
- ۱-۶ جذب و ذخیره سازی هیدروژن روی صفحه ی نیتريد بور شش گوشي پوشش داده شده با خوشه های فلزات واسطه ..... ۹۰

- ۹۰-۱-۱-۶ جذب هیدروژن روی صفحه ی h-BN پوشش داده شده با خوشه ی  $Ir_5$  ..... ۹۰
- ۹۴-۱-۱-۱-۶ نمایش اوربیتال های مولکولی سیستم بهینه شده ی  $BN/Ir_5/16(H_2)$  ..... ۹۴
- ۹۴-۱-۱-۲-۶ چگالی حالت های ساختارهای بهینه شده ی  $BN/Ir_5/i(H_2)$  ..... ۹۴
- ۹۷-۱-۱-۳-۶ ساختار نواری سیستم بهینه شده ی  $BN/Ir_5/16(H_2)$  ..... ۹۷
- ۹۸-۱-۱-۴-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی  $BN/Ir_5/i(H_2)$  ..... ۹۸
- ۹۹-۱-۲-۶ جذب هیدروژن روی صفحه ی h-BN پوشش داده شده با خوشه ی  $Ir_6$  ..... ۹۹
- ۱۰۲-۱-۲-۱-۶ اوربیتال های مولکولی سیستم بهینه شده ی  $BN/Ir_6/15(H_2)$  ..... ۱۰۲
- ۱۰۳-۱-۲-۲-۶ چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی  $BN/Ir_6/i(H_2)$  ..... ۱۰۳
- ۱۰۵-۱-۲-۳-۶ ساختار نواری سیستم بهینه شده ی  $BN/Ir_6/15(H_2)$  ..... ۱۰۵
- ۱۰۶-۱-۲-۴-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی  $BN/Ir_6/i(H_2)$  ..... ۱۰۶
- ۱۰۸-۱-۳-۶ جذب هیدروژن روی صفحه ی h-BN پوشش داده شده با خوشه ی  $Pd_5$  ..... ۱۰۸
- ۱۱۱-۱-۳-۱-۶ اوربیتال های مولکولی سیستم بهینه شده ی  $BN/Pd_5/5(H_2)$  ..... ۱۱۱
- ۱۱۱-۱-۳-۲-۶ چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی  $BN/Pd_5/i(H_2)$  ..... ۱۱۱
- ۱۱۳-۱-۳-۳-۶ ساختار نواری سیستم بهینه شده ی  $BN/Pd_5/5(H_2)$  ..... ۱۱۳
- ۱۱۴-۱-۳-۴-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی  $BN/Pd_5/i(H_2)$  ..... ۱۱۴
- ۱۱۵-۱-۴-۶ جذب هیدروژن روی صفحه ی h-BN پوشش داده شده با خوشه ی  $Pd_6$  ..... ۱۱۵
- ۱۱۷-۱-۴-۱-۶ اوربیتال های مولکولی سیستم بهینه شده ی  $BN/Pd_6/12(H_2)$  ..... ۱۱۷
- ۱۱۸-۱-۴-۲-۶ چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی  $BN/Pd_6/i(H_2)$  ..... ۱۱۸
- ۱۲۰-۱-۴-۳-۶ ساختار نواری سیستم بهینه شده ی  $BN/Pd_6/12(H_2)$  ..... ۱۲۰
- ۱۲۱-۱-۴-۴-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی  $BN/Pd_6/i(H_2)$  ..... ۱۲۱
- ۱۲۳-۱-۵-۶ جذب هیدروژن روی صفحه ی h-BN پوشش داده شده با خوشه ی  $Pt_5$  ..... ۱۲۳
- ۱۲۵-۱-۵-۱-۶ اوربیتال های مولکولی سیستم بهینه شده ی  $BN/Pt_5/7(H_2)$  ..... ۱۲۵
- ۱۲۶-۱-۵-۲-۶ چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی  $BN/Pt_5/i(H_2)$  ..... ۱۲۶
- ۱۲۷-۱-۵-۳-۶ ساختار نواری سیستم بهینه شده ی  $BN/Pt_5/7(H_2)$  ..... ۱۲۷
- ۱۲۸-۱-۵-۴-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی  $BN/Pt_5/i(H_2)$  ..... ۱۲۸
- ۱۲۹-۱-۶-۶ جذب هیدروژن روی صفحه ی h-BN پوشش داده شده با خوشه ی  $Pt_6$  ..... ۱۲۹
- ۱۳۲-۱-۶-۱-۶ اوربیتال های مولکولی سیستم بهینه شده ی  $BN/Pt_6/12(H_2)$  ..... ۱۳۲

- ۱۳۲ ..... BN/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی
- ۱۳۴ ..... BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) ساختار نواری سیستم بهینه شده ی
- ۱۳۵ ..... BN/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی
- ۲-۶ جذب و ذخیره سازی هیدروژن روی صفحه ی گرافن پوشش داده شده با خوشه های فلزات  
واسطه ..... ۱۳۷
- ۱۳۸ ..... Ir<sub>5</sub> جذب هیدروژن روی صفحه ی گرافن پوشش داده شده با خوشه ی
- ۱۴۰ ..... Gr/Ir<sub>5</sub>/14(H<sub>2</sub>) اوربیتال های مولکولی سیستم بهینه شده ی
- ۱۴۱ ..... Gr/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی
- ۱۴۳ ..... Gr/Ir<sub>5</sub>/14(H<sub>2</sub>) ساختار نواری سیستم بهینه شده ی
- ۱۴۴ ..... Gr/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی
- ۱۴۵ ..... Ir<sub>6</sub> جذب هیدروژن روی صفحه ی گرافن پوشش داده شده با خوشه ی
- ۱۴۸ ..... Gr/Ir<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی
- ۱۴۹ ..... Gr/Ir<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) ساختار نواری سیستم بهینه شده ی
- ۱۵۰ ..... Gr/Ir<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی
- ۱۵۲ ..... Pd<sub>5</sub> جذب هیدروژن روی صفحه ی گرافن پوشش داده شده با خوشه ی
- ۱۵۵ ..... Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی
- ۱۵۶ ..... Gr/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>) ساختار نواری سیستم بهینه شده ی
- ۱۵۷ ..... Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی
- ۱۵۸ ..... Pd<sub>6</sub> جذب هیدروژن روی صفحه ی گرافن پوشش داده شده با خوشه ی
- ۱۶۰ ..... Gr/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی
- ۱۶۲ ..... Gr/Pd<sub>6</sub>/11(H<sub>2</sub>) ساختار نواری سیستم بهینه شده ی
- ۱۶۳ ..... Gr/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی
- ۱۶۵ ..... Pt<sub>5</sub> جذب هیدروژن روی صفحه ی گرافن پوشش داده شده با خوشه ی
- ۱۶۷ ..... Gr/Pt<sub>5</sub>/6(H<sub>2</sub>) اوربیتال های مولکولی سیستم بهینه شده ی
- ۱۶۸ ..... Gr/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی
- ۱۶۹ ..... Gr/Pt<sub>5</sub>/6(H<sub>2</sub>) ساختار نواری سیستم بهینه شده ی
- ۱۷۰ ..... Gr/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی

- ۶-۲-۶ جذب هیدروژن روی صفحه ی گرافن پوشش داده شده با خوشه ی Pt<sub>6</sub> ..... ۱۷۰
- ۶-۲-۶-۱ اوربیتال های مولکولی سیستم بهینه شده ی Gr/Pt<sub>6</sub>/8(H<sub>2</sub>) ..... ۱۷۲
- ۶-۲-۶-۲ چگالی حالت های سیستم های بهینه شده ی Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) ..... ۱۷۳
- ۶-۲-۶-۳ ساختار نواری سیستم بهینه شده ی Gr/Pt<sub>6</sub>/8(H<sub>2</sub>) ..... ۱۷۵
- ۶-۲-۶-۴ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) ..... ۱۷۵

## فصل هفتم: نتیجه گیری و پیشنهادات..... ۱۷۹

۱-۷ نتیجه گیری..... ۱۸۰

۲-۷ پیشنهادات ..... ۱۸۵

منابع..... ۱۸۷

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- گرافن و ساختارهایی که بر پایه ی گرافن تشکیل می شود..... ۲
- شکل ۱-۲- (الف) شبکه ی لانه زنبوری گرافن که دو زیرشبکه ی مثلثی A و B را نشان می دهد. (ب) نوارهای انرژی خطی در شبکه ی لانه زنبوری نزدیک به نقطه ی دیراک..... ۳
- شکل ۱-۳- بردارهای پایه در (الف) شبکه ی شش گوشه ی گرافن (ب) منطقه ی اول بریلوئن..... ۵
- شکل ۱-۴- توزیع الکترونی در شبکه ی لانه زنبوری گرافن و نمایش نقطه ی دیراک..... ۵
- شکل ۱-۵- ساختار لانه زنبوری نیتريد بور شش گوشه ی (الف) دو لایه ای (ب) طرح تخت دوبعدی..... ۸
- شکل ۱-۶- ساختار الکترونی h-BN..... ۱۰
- شکل ۱-۷- طرحواره ای از جذب و دفع  $H_2$  توسط یک مکان و در شرایط محیط. (الف) مولکول های  $H_2$  در صورتی که پتانسیل شیمیایی گاز  $H_2$  بزرگتر از انرژی جذب باشد،  $\mu > \epsilon$  ، توسط یک مکان جذب، جذب می شوند. (ب) مولکول های  $H_2$  در صورتی که  $\mu < \epsilon$  باشد، از یک مکان جذب، دفع می شوند..... ۱۵
- شکل ۱-۸- مکانیسم دهندگی و بازدهندگی بین مولکول هیدروژن و اتم فلز واسطه..... ۱۶
- شکل ۱-۲- (الف) تصویر STM خوشه های Ir روی Pt(1 1 1) خالص و Gr/Pt(1 1 1). (ب) منحنی های  $dI/dV$  بر حسب ولتاژ بایاس برای خوشه های Ir نشان داده شده در گوشه ی بالا سمت چپ روی نمودار. نقطه دیراک تخمینی ( $E_d$ ) با نقطه چین قرمز رنگ روی نمودار مشخص شده است..... ۱۸
- شکل ۲-۲- (الف) طرح مکان های جذب مختلف روی ابرسلول گرافن: مکان پل (B)، مکان توخالی (H)، و مکان بالایی (T). (ب) پیکربندی عمودی خوشه ی دو اتمی Ir بر روی مکان توخالی.  $H_b$ ، فاصله ی اتم Ir پایینی با صفحه ی گرافن می باشد..... ۱۹
- شکل ۲-۳- مقایسه ی بین DOS محاسبه شده برای گرافن خالص و : (الف) یک تک-اتم Ir جذب شده روی گرافن، در یک ابرسلول  $4 \times 4$ ، (ب) یک خوشه ی دو-اتمی Ir جذب شده روی گرافن، در یک ابرسلول  $5 \times 5$ ..... ۲۰

شکل ۲-۴- ساختار بهینه شده ی Pd/Gr از نماهای پهلوی و بالا، همه ی اندازه ها برحسب آنگستروم هستند. ۲۱ .....

شکل ۲-۵- ساختارهای بهینه شده ی ترکیبات O<sub>2</sub>-/CO-Gr، مکان های تخلیه و انباشت بار به ترتیب با رنگهای قرمز و آبی مشخص شده است. توپ های آبی، قرمز و خاکستری مربوط به Pd، O و C هستند. ۲۲ .....

شکل ۲-۶- طرحواره ای از سلول واحد. سه مکان جذب مورد مطالعه، نشان داده شده اند. ۲۳ .....

شکل ۲-۷- ساختار هندسی و برچسب گذاری اتم های بررسی شده برای محاسبات (الف) سیستم PdH، و (ب) ترکیبات PdH<sub>2</sub>. ۲۳ .....

شکل ۲-۸- منحنی های چگالی حالت های کل ترکیب (الف) PdH آزاد، (ب) PdH مقید به گرافن، (ج) PdH<sub>2</sub> آزاد، و (د) PdH<sub>2</sub> مقید به گرافن. ۲۵ .....

شکل ۲-۹- ساختارهای بهینه شده ی یک تک-اتم Pt روی صفحات h-BN (الف) بدون نقص، و نقص دار (ب) V<sup>B</sup>، (ج) V<sup>N</sup>، و (د) V<sup>B+N</sup>. ۲۷ .....

شکل ۲-۱۰- ساختارهای بهینه شده ی خوشه ی Pt<sub>13</sub> روی صفحه ی h-BN (الف) بدون نقص، و نقص دار (ب) V<sup>B</sup>، (ج) V<sup>N</sup>، و (د) V<sup>B+N</sup>. ۲۷ .....

شکل ۲-۱۱- اختلاف چگالی بار برای اتم فلز پوشش داده شده روی صفحات BN (الف) اتم Ni پوشش داده شده روی صفحه ی BN، (ب) اتم Rh پوشش داده شده روی صفحه ی BN. ۲۹ .....

شکل ۲-۱۲- ساختارهای بهینه شده ی هیدروژن جذب شده روی صفحات BN پوشش داده شده با فلز تک-اتمی: (الف) یک مولکول هیدروژن جذب شده روی تک-اتم Ni پوشش داده شده روی h-BN، (ب) یک مولکول هیدروژن جذب شده روی تک-اتم Rh پوشش داده شده روی h-BN، (ج) سه مولکول هیدروژن جذب شده روی تک-اتم Ni پوشش داده شده روی h-BN، و (د) سه مولکول هیدروژن جذب شده روی تک-اتم Rh پوشش داده شده روی h-BN. ۳۰ .....

شکل ۲-۱۳- ساختار بهینه شده ی (الف) Ni دو-اتم روی صفحه ی h-BN، و (ب) Rh دو-اتم روی صفحه ی h-BN، (ج) چهار مولکول هیدروژن جذب شده روی Ni دو-اتم پوشش داده شده روی h-BN، (د) چهار مولکول هیدروژن جذب شده روی Rh دو-اتم پوشش داده شده روی h-BN. ۳۱ .....

- شکل ۳-۱- نمایشی از تقریب های مورد استفاده برای تابعی تبادلی-همبستگی و دقت آنها..... ۴۰
- شکل ۴-۱- (الف) نمای بالا، و (ب) نمای پهلو از سلول واحد گرافن، شبیه سازی شده توسط نرم افزار Vesta..... ۴۸
- شکل ۴-۲- ساختار بهینه شده ی ابرسلول  $6 \times 6 \times 1$  گرافن که متشکل از ۷۲ اتم کربن می باشد..... ۴۹
- شکل ۴-۳- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر ثابت شبکه ی  $a$  برای ابرسلول  $6 \times 6 \times 1$  گرافن..... ۵۰
- شکل ۴-۴- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر مش بندی فضای  $k$  برای ابرسلول  $6 \times 6 \times 1$  گرافن..... ۵۱
- شکل ۴-۵- منحنی تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای ابرسلول  $6 \times 6 \times 1$  گرافن..... ۵۱
- شکل ۴-۶- (الف) سلول واحد و (ب) منطقه ی اول بریلوئن گرافن ..... ۵۲
- شکل ۴-۷- ساختار نواری ساختار بهینه شده ی ابرسلول  $6 \times 6 \times 1$  گرافن..... ۵۲
- شکل ۴-۸- منحنی چگالی حالت های کل (DOS) ساختار بهینه شده ی ابرسلول  $6 \times 6 \times 1$  گرافن..... ۵۳
- شکل ۴-۹- پیکربندی های تعادلی خوشه های  $TM_n$ : ساختارهای سه بعدی ( $3D_1$  و  $3D_2$ ) و صفحه ای ( $P_1, P_2$  و  $P_3$ ) برای خوشه های ۵ و ۶ اتمی..... ۵۳
- شکل ۴-۱۰- ساختارهای خوشه های فلزات واسطه ی ۵ و ۶ اتمی Pt, Pd و Ir پس از بهینه سازی..... ۵۴
- شکل ۴-۱۱- انرژی های بستگی محاسبه شده به ازای هر اتم ( $E_b$ ) برای: ساختار  $3D_1$  خوشه های  $TM_5$  (رنگ آبی هاشور خورده)، و ساختار  $3D_2$  خوشه های  $TM_6$  (رنگ قرمز)..... ۵۵
- شکل ۴-۱۲- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه ی  $Pt_5$ ..... ۵۶
- شکل ۴-۱۳- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه ی  $Pt_6$ ..... ۵۶
- شکل ۴-۱۴- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه ی  $Pd_5$ ..... ۵۷
- شکل ۴-۱۵- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه ی  $Pd_6$ ..... ۵۷

شکل ۴-۱۶- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه ی  $Ir_5$  ..... ۵۷

شکل ۴-۱۷- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه ی  $Ir_6$  ..... ۵۸

شکل ۴-۱۸- نمای از بالای ساختار بهینه شده ی صفحه ی گرافن در یک ابرسلول  $1 \times 6 \times 6$ . سه نقطه ی پرتقارن بر روی شکل مشخص شده اند: مکان بالایی (top site)، مکان توخالی (hollow site)، و مکان پل (bridge site). ..... ۵۸

شکل ۴-۱۹- ساختار بهینه شده ی تک-اتم  $Ir$  جذب شده روی گرافن در مکان جذب پل. کمینه ی فاصله ی بین اتم  $Ir$  و صفحه ی گرافن ( $d_{min}$ ) روی شکل مشخص شده است. .... ۵۹

شکل ۴-۲۰- نماهای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی خوشه های  $TM_n$  روی صفحه ی گرافن. .... ۶۰

شکل ۴-۲۱- HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم های (الف) و (ب)  $Gr/Pd_5$ ، و (ج) و (د)  $Gr/Pd_6$  در مکان جذب پل. رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند. .... ۶۳

شکل ۴-۲۲- HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم های (الف) و (ب)  $Gr/Pt_5$ ، و (ج) و (د)  $Gr/Pt_6$  در مکان جذب پل. رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند. .... ۶۴

شکل ۴-۲۳- HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم های (الف) و (ب)  $Gr/Ir_5$ ، و (ج) و (د)  $Gr/Ir_6$  در مکان جذب پل. رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند. .... ۶۴

شکل ۴-۲۴- منحنی های DOS برای سیستم های (الف)  $Gr/Ir_5$ ؛ (ب)  $Gr/Pd_5$ ؛ (ج)  $Gr/Pt_5$ ؛ (د)  $Gr/Ir_6$ ؛ (ه)  $Gr/Pd_6$ ؛ و (و)  $Gr/Pt_6$ . .... ۶۵

شکل ۴-۲۵- منحنی های PDOS برای سیستم های (الف)  $Gr/Ir_5$ ؛ (ب)  $Gr/Pd_5$ ؛ (ج)  $Gr/Pt_5$ ؛ (د)  $Gr/Ir_6$ ؛ (ه)  $Gr/Pd_6$ ؛ و (و)  $Gr/Pt_6$ . .... ۶۵

شکل ۴-۲۶- ساختار نواری پایدارترین پیکربندی سیستم های (الف)  $Gr$  خالص؛ (ب)  $Gr/Ir_5$ ؛ (ج)

Gr/Ir<sub>6</sub>؛ (د) Gr/Pd<sub>5</sub>؛ (ه) Gr/Pd<sub>6</sub>؛ (و) Gr/Pt<sub>5</sub>؛ و (ز) Gr/Pt<sub>6</sub> ..... ۶۶

شکل ۵-۱- (الف) نمای بالا، و (ب) نمای پهلو از سلول واحد نیتريد بور شش گوشي، شبيه سازي شده توسط نرم افزار Vesta..... ۷۰

شکل ۵-۲- ساختار ابرسلول ۱×۷×۷ نيتريد بور شش گوشي که متشکل از ۹۸ اتم مي باشد. اتم هاي B، با رنگ آبي و اتمهاي N، با رنگ خاکستري مشخص شده اند. .... ۷۱

شکل ۵-۳- تغييرات انرژی کل بر حسب تغيير ثابت شبکه ی a برای ابرسلول ۱×۷×۷ نيتريد بور شش گوشي. .... ۷۲

شکل ۵-۴- تغييرات انرژی کل بر حسب تغيير مش بندي فضای k برای ابرسلول ۱×۷×۷ نيتريد بور شش گوشي. .... ۷۲

شکل ۵-۵- تغييرات انرژی کل بر حسب تغيير انرژی قطع برای ابرسلول ۱×۷×۷ نيتريد بور شش گوشي. .... ۷۲

شکل ۵-۶- منطقه ی اول بریلوئن نيتريد بور شش گوشي. .... ۷۳

شکل ۵-۷- منحنی چگالی حالت های کل (DOS) ساختار بهينه شده ی نيتريد بور شش گوشي... ۷۳

شکل ۵-۸- ساختار نواری نيتريد بور شش گوشي. .... ۷۴

شکل ۵-۹- نمای از بالای ساختار بهينه شده ی صفحه ی h-BN در یک ابرسلول ۱×۷×۷. چهار نقطه ی پرتقارن بر روی شکل مشخص شده اند: مکان بالای اتم B (B-top site)، مکان بالای اتم N (N-top site)، مکان توخالی (hollow site)، و مکان پل (bridge site). .... ۷۴

شکل ۵-۱۰- ساختار بهينه شده ی تک-اتم Ir جذب شده روی صفحه ی گرافن در مکان جذب بالای اتم N. کمينه ی فاصله ی بين اتم Ir و صفحه ی گرافن (d<sub>min</sub>) روی شکل مشخص شده است. .... ۷۶

شکل ۵-۱۱- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهينه شده ی خوشه های TM<sub>n</sub> روی صفحه ی h-BN. .... ۷۷

شکل ۵-۱۲- انرژی های بستگی محاسبه شده برای ساختارهای بهينه شده ی خوشه های TM<sub>n</sub> جذب

شده روی صفحه ی h-BN در مکان های جذب بالای اتم N (N-top)، و پل (Bridge)..... ۷۹

شکل ۵-۱۳- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی خوشه های (الف) Ir<sub>5</sub>، و (ب) Ir<sub>6</sub> روی صفحه ی h-BN. HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم های (ج) BN/Ir<sub>5</sub>، و (د) BN/Ir<sub>6</sub> در مکان جذب بالای اتم N. رنگ های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند..... ۸۰

شکل ۵-۱۴- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی خوشه های (الف) Pd<sub>5</sub>، و (ب) Pd<sub>6</sub> روی صفحه ی h-BN. HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم های (ج) BN/Pd<sub>5</sub>، و (د) BN/Pd<sub>6</sub> در مکان جذب بالای اتم N. رنگ های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند..... ۸۱

شکل ۵-۱۵- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی خوشه های (الف) Pt<sub>5</sub>، و (ب) Pt<sub>6</sub> روی صفحه ی h-BN. HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم های (ج) BN/Pt<sub>5</sub>، و (د) BN/Pt<sub>6</sub> در مکان جذب بالای اتم N. رنگ های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند..... ۸۱

شکل ۵-۱۶- منحنی های DOS برای سیستم های (الف) BN/Pd<sub>5</sub>؛ (ب) BN/Pd<sub>6</sub>؛ (ج) BN/Pt<sub>5</sub>؛ (د) BN/Pt<sub>6</sub>؛ (ه) BN/Ir<sub>5</sub>؛ و (و) BN/Ir<sub>6</sub>..... ۸۲

شکل ۵-۱۷- منحنی های PDOS برای سیستم های (الف) BN/Pd<sub>5</sub>؛ (ب) BN/Pt<sub>5</sub>؛ (ج) BN/Ir<sub>5</sub>؛ (د) BN/Pd<sub>6</sub>؛ (ه) BN/Pt<sub>6</sub>؛ و (و) BN/Ir<sub>6</sub>..... ۸۳

شکل ۵-۱۸- ساختار نواری پایدارترین پیکربندی های (الف) h-BN خالص؛ (ب) BN/Pd<sub>5</sub>؛ (ج) BN/Pd<sub>6</sub>؛ (د) BN/Pt<sub>5</sub>؛ (ه) BN/Pt<sub>6</sub>؛ (و) BN/Ir<sub>5</sub>؛ و (ز) BN/Ir<sub>6</sub>..... ۸۴

شکل ۵-۱۹- ساختار بهینه شده ی BN/Ir<sub>5</sub> که اتم های Ir از ۱ تا ۵ شماره گذاری شده اند..... ۸۶

شکل ۵-۲۰- نمای پهلویی ساختار BN/Ir<sub>5</sub> پس از بهینه سازی که جابجایی مکان اتم های B و N بر روی آن دیده می شود..... ۸۷

شکل ۵-۲۱- ساختار بهینه شده ی BN/Ir<sub>5</sub> که اتم های B<sub>26</sub>، B<sub>32</sub>، N<sub>25</sub>، و N<sub>31</sub> بر روی آن شماره گذاری شده اند..... ۸۷

- شکل ۶-۱- نمودار میله ای  $E_{ad}$  بر حسب تعداد  $H_2$  جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی  $BN/Ir_5$ .  
 ۹۲.....
- شکل ۶-۲- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۱۶ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم  $BN/Ir_5$ .  
 ۹۳.....
- شکل ۶-۳- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم  $BN/Ir_5/16(H_2)$ . رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند.  
 ۹۴.....
- شکل ۶-۴- منحنی های DOS سیستم های  $BN/Ir_5/i(H_2)$  برای  $i=1-16$ .  
 ۹۵.....
- شکل ۶-۵- منحنی PDOS سیستم  $BN/Ir_5/16(H_2)$ .  
 ۹۷.....
- شکل ۶-۶- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی  $BN/Ir_5/16(H_2)$ .  
 ۹۷.....
- شکل ۶-۷- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۱۵ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم  $BN/Ir_6$ .  
 ۱۰۱.....
- شکل ۶-۸- نمودار میله ای  $E_{ad}$  بر حسب تعداد  $H_2$  جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی  $BN/Ir_6$ .  
 ۱۰۲.....
- شکل ۶-۹- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم  $BN/Ir_6/15(H_2)$ . رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند.  
 ۱۰۲.....
- شکل ۶-۱۰- منحنی های DOS سیستم های بهینه شده ی  $BN/Ir_6/i(H_2)$  برای  $i=1-15$ .  
 ۱۰۴.....
- شکل ۶-۱۱- منحنی PDOS سیستم بهینه شده ی  $BN/Ir_6/15(H_2)$ .  
 ۱۰۵.....
- شکل ۶-۱۲- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی  $BN/Ir_6/15(H_2)$ .  
 ۱۰۵.....
- شکل ۶-۱۳- نمودار میله ای  $E_{ad}$  بر حسب تعداد  $H_2$  جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی  $BN/Pd_5$ .  
 ۱۱۰.....
- شکل ۶-۱۴- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی مولکول های هیدروژن جذب شده روی سیستم  $BN/Pd_5$ .  
 ۱۱۰.....

- شکل ۶-۱۵- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>) رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند. ۱۱۱.....
- شکل ۶-۱۶- منحنی های DOS سیستم های BN/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۵. ۱۱۲.....
- شکل ۶-۱۷- منحنی PDOS سیستم BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>). ۱۱۲.....
- شکل ۶-۱۸- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>). ۱۱۳.....
- شکل ۶-۱۹- نمودار میله ای E<sub>ad</sub> بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی BN/Pd<sub>6</sub>. ۱۱۶.....
- شکل ۶-۲۰- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم بهینه شده ی BN/Pd<sub>6</sub>. ۱۱۷.....
- شکل ۶-۲۱- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم بهینه شده ی BN/Pd<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند. ۱۱۸.....
- شکل ۶-۲۲- منحنی های DOS سیستم های بهینه شده ی BN/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۱۲. ۱۱۹.....
- شکل ۶-۲۳- منحنی PDOS سیستم بهینه شده ی BN/Pd<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>). ۱۲۰.....
- شکل ۶-۲۴- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی BN/Pd<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>). ۱۲۰.....
- شکل ۶-۲۵- نمودار میله ای E<sub>ad</sub> بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی BN/Pt<sub>5</sub>. ۱۲۴.....
- شکل ۶-۲۶- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۷ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم بهینه شده ی BN/Pt<sub>5</sub>. ۱۲۵.....
- شکل ۶-۲۷- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم BN/Pt<sub>5</sub>/7(H<sub>2</sub>) رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند. ۱۲۶.....
- شکل ۶-۲۸- منحنی های DOS سیستم های بهینه شده ی BN/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۷. ۱۲۷.....

- شکل ۶-۲۹- منحنی PDOS سیستم بهینه شده ی BN/Pt<sub>5</sub>/7(H<sub>2</sub>) ..... ۱۲۷
- شکل ۶-۳۰- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی BN/Pt<sub>5</sub>/7(H<sub>2</sub>) ..... ۱۲۸
- شکل ۶-۳۱- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم BN/Pt<sub>6</sub> ..... ۱۳۰
- شکل ۶-۳۲- نمودار میله ای E<sub>ad</sub> بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی BN/Pt<sub>6</sub> ..... ۱۳۰
- شکل ۶-۳۳- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند. .... ۱۳۲
- شکل ۶-۳۴- منحنی های DOS سیستم های بهینه شده ی BN/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۱۲ ..... ۱۳۳
- شکل ۶-۳۵- منحنی PDOS سیستم بهینه شده ی BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) ..... ۱۳۴
- شکل ۶-۳۶- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) ..... ۱۳۵
- شکل ۶-۳۷- نمودار میله ای E<sub>ad</sub> بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی Gr/Ir<sub>5</sub> ..... ۱۳۹
- شکل ۶-۳۸- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۱۴ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم Gr/Ir<sub>5</sub> ..... ۱۴۰
- شکل ۶-۳۹- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم Gr/Ir<sub>5</sub>/14(H<sub>2</sub>) رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند. .... ۱۴۱
- شکل ۶-۴۰- منحنی های DOS سیستم های Gr/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۱۴ ..... ۱۴۲
- شکل ۶-۴۱- منحنی PDOS سیستم بهینه شده ی Gr/Ir<sub>5</sub>/14(H<sub>2</sub>) ..... ۱۴۳
- شکل ۶-۴۲- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی Gr/Ir<sub>5</sub>/14(H<sub>2</sub>) ..... ۱۴۴
- شکل ۶-۴۳- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده روی

- سیستم Gr/Ir<sub>6</sub> ..... ۱۴۷
- شکل ۶-۴۴- نمودار میله ای E<sub>ad</sub> بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی Gr/Ir<sub>6</sub> ..... ۱۴۷
- شکل ۶-۴۵- منحنی های DOS سیستم های بهینه شده ی Gr/Ir<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۱۲ ..... ۱۴۸
- شکل ۶-۴۶- منحنی PDOS سیستم بهینه شده ی Gr/Ir<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) ..... ۱۴۹
- شکل ۶-۴۷- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی Gr/Ir<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) ..... ۱۵۰
- شکل ۶-۴۸- نمودار میله ای E<sub>ad</sub> بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی Gr/Pd<sub>5</sub> ..... ۱۵۴
- شکل ۶-۴۹- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۵ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم بهینه شده ی Gr/Pd<sub>5</sub> ..... ۱۵۴
- شکل ۶-۵۰- منحنی های DOS سیستم های بهینه شده ی Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۵ ..... ۱۵۵
- شکل ۶-۵۱- منحنی PDOS سیستم بهینه شده ی Gr/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>) ..... ۱۵۶
- شکل ۶-۵۲- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی Gr/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>) ..... ۱۵۷
- شکل ۶-۵۳- نمودار میله ای E<sub>ad</sub> بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی Gr/Pd<sub>6</sub> ..... ۱۵۹
- شکل ۶-۵۴- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۱۱ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم بهینه شده ی Gr/Pd<sub>6</sub> ..... ۱۶۰
- شکل ۶-۵۵- منحنی های DOS سیستم های بهینه شده ی Gr/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۱۱ ..... ۱۶۱
- شکل ۶-۵۶- منحنی PDOS سیستم بهینه شده ی Gr/Pd<sub>6</sub>/11(H<sub>2</sub>) ..... ۱۶۲
- شکل ۶-۵۷- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی Gr/Pd<sub>6</sub>/11(H<sub>2</sub>) ..... ۱۶۲
- شکل ۶-۵۸- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۶ مولکول هیدروژن جذب شده روی

- سیستم بهینه شده ی  $Gr/Pt_5$  ..... ۱۶۶
- شکل ۶-۵۹- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم  $Gr/Pt_5/6(H_2)$ .  
 رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند..... ۱۶۷
- شکل ۶-۶۰- منحنی های DOS سیستم های بهینه شده ی  $Gr/Pt_5/i(H_2)$  برای  $i=1-6$  ..... ۱۶۸
- شکل ۶-۶۱- منحنی PDOS سیستم بهینه شده ی  $Gr/Pt_5/6(H_2)$  ..... ۱۶۹
- شکل ۶-۶۲- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی  $Gr/Pt_5/6(H_2)$  ..... ۱۶۹
- شکل ۶-۶۳- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۸ مولکول هیدروژن جذب شده روی  
 سیستم بهینه شده ی  $Gr/Pt_6$  ..... ۱۷۲
- شکل ۶-۶۴- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم  $Gr/Pt_6/8(H_2)$ .  
 رنگ های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت های مثبت و منفی تابع موج می باشند..... ۱۷۳
- شکل ۶-۶۵- منحنی های DOS سیستم های بهینه شده ی  $Gr/Pt_6/i(H_2)$  برای  $i=1-8$  ..... ۱۷۳
- شکل ۶-۶۶- منحنی PDOS سیستم بهینه شده ی  $Gr/Pt_6/8(H_2)$  ..... ۱۷۴
- شکل ۶-۶۷- ساختار نواری سیستم بهینه شده ی  $Gr/Pt_6/8(H_2)$  ..... ۱۷۵

## فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۱- خواص ویژه ی گرافن ..... ۴

جدول ۱-۲- پارامترهای هندسی بهینه و انرژی های بستگی برای سیستم های  $H_2$ ،  $PdH$  و  $PdH_2$  ..... ۲۴

جدول ۱-۴- مقادیر محاسبه شده ی میانگین طول پیوندهای TM-TM ( $d_{av}$ )، و انرژی های بستگی به ازای هر اتم ( $E_b$ )، و برای ساختارهای سه بعدی و صفحه ای خوشه های  $Pd_n$ ،  $Pt_n$  و  $Ir_n$  بهینه شده. .... ۵۴

جدول ۲-۴- نتایج بدست آمده توسط تابعی های PBE و PBE+D3 برای تک اتم فلزات واسطه ی Pd، Ir، و Pt جذب شده روی سه مکان جذب متفاوت روی Gr. کمینه ی فاصله ی بین اتم TM و Gr ( $d_{min}$ )، انرژی جذب، و انرژی بستگی لیست شده است. مقادیر دارای اندیس vdW مربوط به محاسبات واندروالسی می باشد. .... ۵۹

جدول ۳-۴- نتایج بدست آمده توسط تابعی های PBE و PBE+D3 برای خوشه های  $TM_n$  جذب شده روی مکان جذب bridge روی Gr. کمینه ی فاصله ی بین اتم TM و لایه ی Gr ( $d_{min}$ )، درصد تغییرات طول پیوندهای TM-TM میانگین بخاطر جذب روی گرافن ( $\Delta d_{av} (\%)$ )، انرژی جذب، و انرژی بستگی لیست شده است. مقادیر دارای اندیس vdW مربوط به محاسبات واندروالسی می باشد. .... ۶۱

جدول ۴-۴- جمعیت بار وورونی مربوط به پایدارترین ساختارهای سیستم های  $Gr/TM_n$  ..... ۶۷

جدول ۱-۵- نتایج بدست آمده توسط تابعی PBE برای تک اتم فلزات واسطه ی Pd، Ir، و Pt جذب شده روی چهار مکان جذب متفاوت روی صفحه ی h-BN. کمینه ی فاصله ی بین اتم TM و صفحه ی h-BN ( $d_{min}$ )، انرژی جذب ( $E_{ad}$ )، و انرژی بستگی ( $E_b$ ) در جدول آورده شده است. .... ۷۵

جدول ۲-۵- مقادیر محاسبه شده برای خوشه های  $TM_n$  ( $n = 5, 6$ ) جذب شده روی صفحه ی h-BN. مکان های جذب پرتقارن، کمینه ی فاصله ی بین خوشه و h-BN ( $d_{min}$ )، تغییرات طول پیوند میانگین TM-TM به دلیل جذب روی صفحه ی h-BN ( $\Delta d_{av}$ )، انرژی جذب به ازای هر اتم TM ( $E_{ad}$ )، و انرژی بستگی ( $E_b$ )، و نسبت انرژی جذب به انرژی همدوسی خوشه ها ( $E_{ad}/E_{coh}$ ) در جدول لیست شده است. .... ۷۸

جدول ۵-۳- جمعیت بار وورونی مربوط به پایدارترین ساختارهای  $BN/TM_n$  ..... ۸۵

جدول ۵-۴- زوایای بین اتم های خوشه ی  $Ir_5$  در حالت منزوی، و پس از جذب بر روی صفحه ی  $h$ -BN (ساختار  $BN/Ir_5$ ) ..... ۸۶

جدول ۵-۵- زاویه ی بین اتم های  $B$  و  $N$  بر روی صفحه ی  $h$ -BN خالص و همچنین پس از جذب خوشه ی  $Ir_5$  ..... ۸۷

جدول ۶-۱- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند  $H-H$ ، طول پیوند میانگین  $Ir-H$ ، کمترین طول پیوند  $Ir-B$ ، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های  $BN/Ir_5/i(H_2)$  شامل ۱ الی ۱۶ مولکول هیدروژن جذب شده. .... ۹۱

جدول ۶-۲- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم  $BN/Ir_5/i(H_2)$ . میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های  $Ir$ ، و  $H$ ، و میزان بار انتقال یافته ی اتم های  $B$ ، و  $N$ . .... ۹۹

جدول ۶-۳- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند  $H-H$ ، طول پیوند میانگین  $Ir-H$ ، کمترین طول پیوند  $Ir-B$ ، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های  $BN/Ir_6/i(H_2)$  شامل ۱ الی ۱۵ مولکول هیدروژن جذب شده. .... ۱۰۰

جدول ۶-۴- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم  $BN/Ir_6/i(H_2)$ . میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های  $Ir$ ، و  $H$ ، و میزان بار انتقال یافته ی اتم های  $B$ ، و  $N$ . .... ۱۰۶

جدول ۶-۵- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند  $H-H$ ، طول پیوند میانگین  $Pd-H$ ، کمترین طول پیوند  $Pd-B$ ، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های  $BN/Pd_5/i(H_2)$  شامل ۱ الی ۵ مولکول هیدروژن جذب شده. .... ۱۰۹

جدول ۶-۶- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم  $BN/Pd_5/i(H_2)$ . میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های  $Pd$ ، و  $H$ ، و میزان بار انتقال یافته ی اتم های  $B$ ، و  $N$ . .... ۱۱۴

جدول ۶-۷- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند  $H-H$ ، طول پیوند میانگین  $Pd-H$ ، کمترین طول پیوند

Pd-B، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های BN/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده. .... ۱۱۵

جدول ۶-۸- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم BN/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های Ir، و H، و میزان بار انتقال یافته ی اتم های B، و N. .... ۱۲۱

جدول ۶-۹- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند H-H، طول پیوند میانگین Pt-H، کمترین طول پیوند Pt-B، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های BN/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۷ مولکول هیدروژن جذب شده. .... ۱۲۴

جدول ۶-۱۰- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم BN/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های Pt، و H، و میزان بار انتقال یافته ی اتم های B، و N. .... ۱۲۹

جدول ۶-۱۱- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند H-H، طول پیوند میانگین Pd-H، کمترین طول پیوند Pt-C، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده. .... ۱۳۱

جدول ۶-۱۲- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم BN/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های Pt، و H، و میزان بار انتقال یافته ی اتم های B، و N. .... ۱۳۵

جدول ۶-۱۳- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند H-H، طول پیوند میانگین Ir-H، کمترین طول پیوند Ir-C، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های Gr/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۱۴ مولکول هیدروژن جذب شده. .... ۱۳۸

جدول ۶-۱۴- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های Ir، و H، و میزان بار انتقال یافته ی اتم C. .... ۱۴۵

جدول ۶-۱۵- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند H-H، طول پیوند میانگین Ir-H، کمترین طول پیوند

Ir-C، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های Gr/Ir<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده. ۱۴۶ .....

جدول ۶-۱۶- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Ir<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های Ir، H، و میزان بار انتقال یافته ی اتم C. ۱۵۱ .....

جدول ۶-۱۷- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند H-H، طول پیوند میانگین Pd-H، کمترین طول پیوند Pd-C، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۵ مولکول هیدروژن جذب شده. ۱۵۳ .....

جدول ۶-۱۸- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های Pd، H، و میزان بار انتقال یافته ی اتم C. ۱۵۷ .....

جدول ۶-۱۹- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند H-H، طول پیوند میانگین Pd-H، کمترین طول پیوند Pd-C، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های Gr/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۱۱ مولکول هیدروژن جذب شده. ۱۵۹ .....

جدول ۶-۲۰- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های Pd، H، و میزان بار انتقال یافته ی اتم C. ۱۶۳ .....

جدول ۶-۲۱- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند H-H، طول پیوند میانگین Pt-H، کمترین طول پیوند Pt-C، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های Gr/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۶ مولکول هیدروژن جذب شده. ۱۶۷ .....

جدول ۶-۲۲- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های Pt، H، و میزان بار انتقال یافته ی اتم C. ۱۷۰ .....

جدول ۶-۲۳- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند H-H، طول پیوند میانگین Pt-H، کمترین طول پیوند

Pt-C، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۸ مولکول هیدروژن جذب شده. ۱۷۱.....

جدول ۶-۲۴- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های Pt، H، و میزان بار انتقال یافته ی اتم C. ۱۷۶.....

جدول ۷-۱- تعداد مولکول های H<sub>2</sub> جذب شده بر روی ساختارهای BN/TM<sub>n</sub> و Gr/TM<sub>n</sub> و مقادیر انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول برای آخرین مولکول H<sub>2</sub> جذب شده بر روی هر ساختار ( $E_{ad}$ ). ۱۸۳.....



# فصل اول

گرافن، و ماده‌ی شبه‌گرافنی

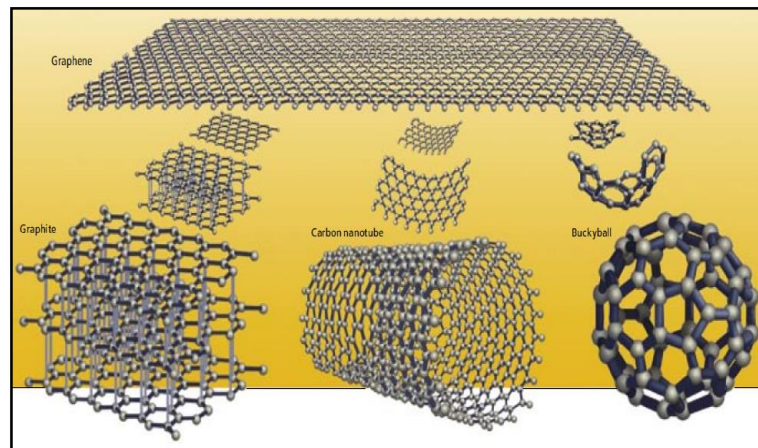
نیتريد بور شش گوشى: خواص و

کاربردها

## ۱-۱ مقدمه‌ای بر مواد دوبعدی

### ۱-۱-۱ گرافن

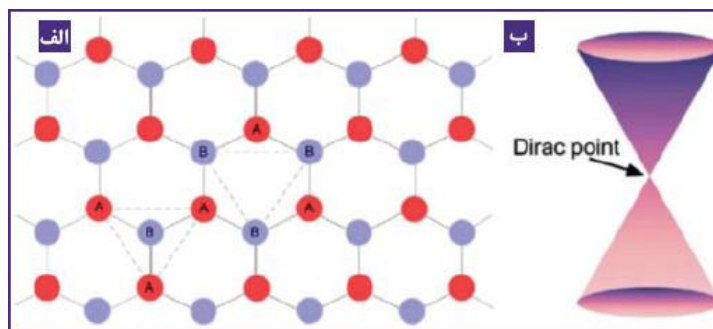
ساختار دوبعدی (۲D) متشکل از اتم‌های کربن، گرافن نامیده می‌شود. گرافن ایده‌آل شامل یک صفحه‌ی منفرد از اتم‌های کربن است که در یک شبکه‌ی شانه‌عسلی به یکدیگر متصل شده‌اند که بلوک ساختمانی اصلی این ساختار محسوب می‌شود. در گرافن طول پیوند C-C حدود  $0.142 \text{ nm}$  و ضخامت لایه،  $0.35 \text{ nm}$  است [۱]. گرافن واحد اصلی تشکیل‌دهنده‌ی گرافیت، نانولوله‌های کربنی، فولرین‌ها، و سایر مواد کربنی می‌باشد، شکل (۱-۱). گرافن می‌تواند به شکل یک کره بسته شده و فولرین صفر بعدی (۰-D) را بوجود آورد، یا می‌تواند غلطانده شده و نانولوله‌ی یک بعدی (۱-D) را به وجود آورد و یا اینکه در لایه‌هایی روی هم انباشته گردد و گرافیت سه بعدی (۳-D) را تشکیل دهد. در گرافیت برهمکنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله‌ی بین صفحه‌ای  $0.335 \text{ nm}$  نانومتر می‌باشد. این پیوندهای واندروالسی بین لایه‌ها بسیار ضعیف می‌باشند و در نتیجه لایه‌های گرافن می‌توانند به راحتی روی هم بلغزند.



شکل ۱-۱- گرافن و ساختارهایی که بر پایه‌ی گرافن تشکیل می‌شود [۲].

شکل (۲-۱) شبکه‌ی لانه‌زنبوری گرافن را که با شبکه‌ای از مثلث‌هایی بر اساس ۲ اتم در هر سلول واحد تشکیل شده است، نشان می‌دهد. هر اتم دارای چهار الکترون ظرفیتی، یک اربیتال s و سه اربیتال p است. یک اربیتال s و دو اربیتال p با یکدیگر هیبرید می‌شوند و هر اتم سه پیوند قوی کووالانسی را

در یک صفحه به وجود می‌آورد. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با  $120^\circ$  است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منتظم را در حالت ایده‌آل ایجاد می‌کنند. در این ساختارها اتم کربن یکی از ظرفیت‌های خود را مصرف نمی‌کند. این ظرفیت خالی که در واقع یک الکترون اضافی است و اصطلاحاً به آن بازوی آزاد اتم کربن گفته می‌شود، می‌تواند به صورت خارج از صفحه‌ای با دیگر اتم‌ها تشکیل پیوند دهد. این ظرفیت آزاد یا معلق، می‌تواند در شرایطی با گروه‌های عاملی یا دیگر اتم‌های رادیکالی موجود در محیط پیوند دهد [۳]. علت رسانندگی بالای گرافن که می‌تواند تا ۱۰۰ برابر بیشتر از سیلیکون باشد، تعداد همین بازوهای آزاد و در واقع مجموعه‌ای از الکترون‌های آزاد موجود می‌باشد.



شکل ۱-۲- الف) شبکه‌ی لانه زنبوری گرافن که دو زیرشبکه‌ی مثلثی A و B را نشان می‌دهد. ب) نوارهای انرژی خطی در شبکه‌ی لانه زنبوری نزدیک به نقطه‌ی دیراک [۱].

ابتدا گرافن در آزمایش‌های مربوط به تهیه‌ی گرافیت تک‌لایه‌ای به روش حرارت دادن کربید سیلیسیوم<sup>۱</sup> در خلأ فوق‌العاده بالا کشف گردید [۴]. در تحقیقات گرافن، با ابداع روش ورقه شدن مکانیکی گرافیت برای جداسازی گرافن، پیشرفت غیرمنتظره‌ای روی داد. ابداع‌کنندگان این روش، نوسلو<sup>۲</sup> و گییم<sup>۳</sup> برندگان جایزه نوبل در سال ۲۰۱۰ در رشته فیزیک بودند [۵]. آن‌ها با استفاده از یک نوار چسبناک روی سطح گرافیت، به راحتی ورقه‌های گرافن را کنده و با میکروسکوپ نوری شناسایی کردند. تجزیه‌ی گرافیت به ساختار دوبعدی پایدار، پیش‌بینی نظری مبنی بر اینکه بلورهای دوبعدی به

<sup>1</sup> Silicon carbide

<sup>2</sup> Novoselov

<sup>3</sup> Geim

لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار بوده و نمی‌توانند وجود داشته باشند را به چالش کشاند. گرافن پراستحکام‌ترین و نازک‌ترین ماده‌ی شناخته شده تا به امروز محسوب می‌شود. در حال حاضر گرافن کلید دستیابی به همه چیز از رایانه‌های کوچک گرفته تا باتری‌ها و خازن‌های با توان ذخیره‌ی بالا محسوب می‌شود. ویژگی‌های برجسته‌ی گرافن که تا کنون گزارش شده‌اند عبارتند از: مدول یانگ بالا، مقاومت بالا در برابر شکست، رسانایی حرارتی خوب، تحرک‌پذیری بالای حامل‌های بار به عبارتی رسانایی الکتریکی بالا، مساحت سطحی ویژه‌ی بالا و پدیده‌های انتقالی جالبی همچون اثر کوانتومی هال. برخی از ویژگی‌های منحصر بفرد گرافن به طور خلاصه در جدول (۱-۱) آمده است [۱]. این خواص فیزیکی بی‌همتای گرافن باعث شده که به صورت گسترده‌ای در زمینه‌های زیادی از قبیل وسایل نانوالکترونی، الکترونیک اسپینی، ذخیره‌سازی انرژی، و مواد رسانای گرمایی به کار برده شود.

جدول ۱-۱- خواص ویژه‌ی گرافن [۱]

| ویژگی                           | مقدار  |
|---------------------------------|--|
| تحرک الکترونی <sup>۱</sup> بالا | $2/5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| هدایت حرارتی بالا               | $> 3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$                     |
| دانسیته‌ی جریان الکتریکی بالا   | ۱۰۶ بار بالاتر از مس   |
| سطح ویژه‌ی بالا                 | $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ گرافن تک‌لایه              |
| الاستیسیته‌ی کششی بالا          | ۱/۱ TPa  |
| استحکام ذاتی بالا               | ۱۲۵ GPa  |
| عدم نفوذپذیری بالا              | کاملاً غیرقابل نفوذ برای هر گازی                             |
| عبورپذیری نوری بالا             | حدود ۹۷/۷ درصد   |

شکل (۱-۳) سلول واحد گرافن را نشان می‌دهد. بردارهای  $a_1$  و  $a_2$  بردارهای پایه‌ی شبکه‌ی گرافن در فضای حقیقی هستند. این دو بردار در مختصات دکارتی به صورت زیر بیان می‌شوند:

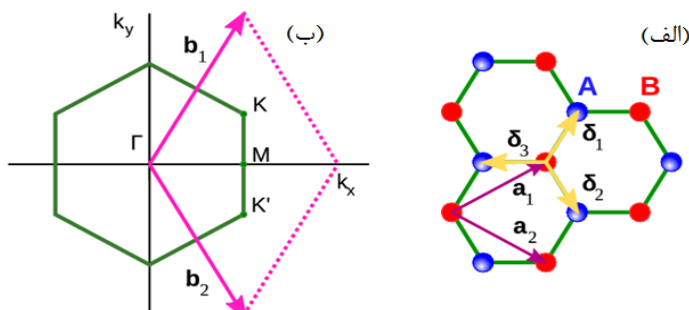
$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right) \quad (1-1)$$

است [۶]. منطقه‌ی اول بریلوئن آن نیز در شکل نشان داده شده است.  $\vec{b}_1$  و  $\vec{b}_2$  بردارهای پایه‌ی شبکه‌ی وارون گرافن به صورت زیر بدست می‌آیند:

<sup>1</sup> Electronic mobility

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2-1)$$

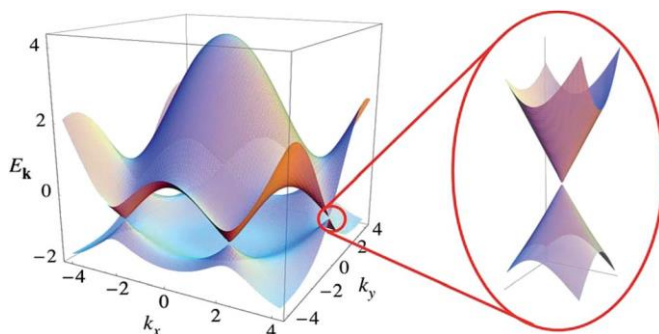
که ثابت شبکه در فضای وارون  $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$  می باشد.



شکل ۱-۳- بردارهای پایه در (الف) شبکه‌ی شش‌گوشی گرافن (ب) منطقه‌ی اول بریلوئن [۶].

### ۲-۱-۱ مشخصه‌های الکترونی گرافن

گرافن یک نیم‌رسانا با گاف نواری صفر می‌باشد که شش نقطه‌ی پرتقارن در فضای  $k$  در منطقه‌ی اول بریلوئن دارد و نوارهای رسانش و ظرفیت آن یکدیگر را در نقطه‌ی دیراک قطع می‌کنند، شکل (۱-۴). ساختار نواری منحصربفرد در نقطه‌ی دیراک باعث رسانندگی عالی در گرافن می‌شود. الکترونها در گرافن با احتمال ۱۰۰٪ از سد پتانسیل عبور می‌کنند.



شکل ۱-۴- توزیع الکترونی در شبکه‌ی لانه زنبوری گرافن و نمایش نقطه‌ی دیراک [۷].

چن<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۸، با محدود کردن شرایط بیرونی فهمیدند که در گرافن با زیرلایه‌ی  $\text{SiO}_2$ ، تحرک حامل‌ها می‌تواند به  $4 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  برسد که قابل مقایسه با مقدار بهترین ترانزیستور اثر-میدانی می‌باشد و در دمای اتاق تحرک حامل‌های گرافن معلق می‌تواند به  $2/5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  برسد که ۱۴۰ برابر مقدار سیلیکون می‌باشد [۸].

<sup>۱</sup> Chen

## ۳-۱-۱ روش‌های تهیه‌ی گرافن

روش‌های زیادی برای تولید گرافن وجود دارد. انتخاب هر یک از این روش‌ها به ویژگی‌های مورد نیاز و شکل خروجی محصول هر روش سنتز برمی‌گردد. به طور کلی روش‌های سنتز گرافن را می‌توان به دو دسته‌ی فیزیکی و شیمیایی دسته‌بندی کرد. برای تولید لایه‌ای باکیفیت و مساحت بالا با هدایت الکتریکی و حرارتی بالا و شفافیت نوری فوق‌العاده جهت تولید ادوات الکترونی از روش‌های انباشت بخار شیمیایی (CVD)<sup>۱</sup> و رشد همبافته<sup>۲</sup> استفاده می‌گردد. در کاربردهایی مانند فیلهای پلیمری و رنگ‌ها و جوهرهای رسانا، کیفیت گرافن چندانی ندارد و در دسترس بودن مقدار زیاد آن به شکل پودر یا نانوپولک و قیمت مناسب مهم است، در این شرایط روش ورقه ورقه ساختن گرافیت مناسب می‌باشد. برای کاربردهایی نظیر الکترودهای مورد استفاده در باتری‌ها و ابرخازن‌ها و حسگرها، حد میانه‌ای از خلوص در پولک‌های گرافنی مورد نیاز است و روش ورقه ورقه کردن گرافیت در فاز مایع و یا احیای گرافن اکسید مناسب می‌باشد. شرکت‌های بزرگ دنیا برای رسیدن به محصول باکیفیت در حوزه‌ی الکترونیک و اپتوالکترونیک، بیشتر از روش CVD بهره می‌گیرند در حالی که شرکت‌های نوپا به روش‌هایی مانند ورقه ورقه ساختن گرافیت و سنتز شیمیایی روی آورده‌اند و معمولاً پولک یا پودر گرافنی تولید می‌کنند.

## ۴-۱-۱ کاربردهای گرافن

امروزه شرکت‌های متعددی در دنیا، صفحات گرافنی با مساحت و خلوص بالا در مقیاس صنعتی تولید و به بازار عرضه می‌کنند. انتخاب فرایند تولید انبوه به عواملی همچون راندمان، هزینه، آلودگی‌ها، راحتی تولید، مقیاس تولید، ویژگی‌های مورفولوژی، و ساختار ذاتی محصول هر روش تولیدی برای مثال ضخامت، ابعاد صفحات، شیمی سطح، قابلیت انحلال، میزان عیوب و ناخالصی، و هدایت الکتریکی و حرارتی بستگی دارد. برای تولید تک-لایه یا چندلایه‌ای یکپارچه گرافنی با عملکرد و راندمان بالا

<sup>1</sup> Chemical Vapour Deposition

<sup>2</sup> Epitaxial growth

چالش‌هایی پیش روی تمامی روش‌های تولید انبوه وجود دارد. چینش شیمیایی و CVD دو روش عمده‌ی تولید صفحات بزرگ گرافنی است. چینش شیمیایی بر روی زیرلایه‌های مختلف در دمای پایین قابل انجام است ولی لایه بدست آمده خواص ضعیف هدایت الکتریکی از خود نشان می‌دهد. در روش CVD امکان تولید لایه گرافنی با کیفیت بالا از طریق تجزیه‌ی هیدروکربن‌ها بر روی صفحات فلزی در دمای بالا وجود دارد که پس از فرایند سنتز این پوشش با روش‌های مختلف به زیرلایه‌ای همچون شیشه یا پلیمر جهت استفاده در کاربرد لایه‌ی هادی شفاف (TCF)<sup>1</sup> منتقل می‌شود.

از روش لایه‌برداری گرافیت جهت تولید پولک‌های گرافنی در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود. محصول بدست آمده از روش لایه‌برداری مستقیم در محیط مایع، مخلوطی از تک-لایه و یا چندلایه-ای‌های نانوغرافنی به همراه پولک‌های گرافیتی نازک است. لایه‌برداری از گرافیت اکسید خالص در آب بوسیله‌ی هم‌زدن یا اولتراسونیک می‌تواند منجر به تولید گرافن اکسیدی شود که محلول در آب بوده و برای استفاده در بسیاری از کاربردها مناسب است. اکسید گرافن معمولاً بسیار نازک بوده و قابلیت احیا شدن به گرافن را دارا است. حضور عیوب ساختاری و گروه‌های عاملی در این روش سنتز، محصول را برای کاربردهایی نظیر کاتالیست‌ها، کامپوزیت‌ها، و ترکیب مورد استفاده در باتری‌ها و ابرخان‌ها مناسب می‌سازد. تحقیقات برای استفاده از پولک‌های گرافنی در باتری‌های لیتیومی به عنوان افزودنی هادی در الکترودها و یا پوشش‌های کلکتور جریان ادامه دارد. به واسطه‌ی ساختار دو بعدی، هدایت الکتریکی بالا، و خاصیت نفوذناپذیری پولک‌های گرافنی استفاده از این ماده در زمینه‌ی پوشش‌های آنتی‌استاتیک و ضد خوردگی نیز مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است. زمینه‌های دیگر تحقیقات کاربردی در استفاده از پولک‌های گرافنی با هدایت حرارتی بالا در ادوات الکترونی نظیر تلفن‌های همراه و دیودهای نوری به عنوان انتقال‌دهنده‌ی سریع حرارت جهت جلوگیری از گرمایش این ادوات است.

تولید لایه گرافنی با روش CVD در سال ۲۰۱۱ بر روی زیرلایه‌های مس، ویفر SiO<sub>2</sub>/Si، و لایه‌ی

---

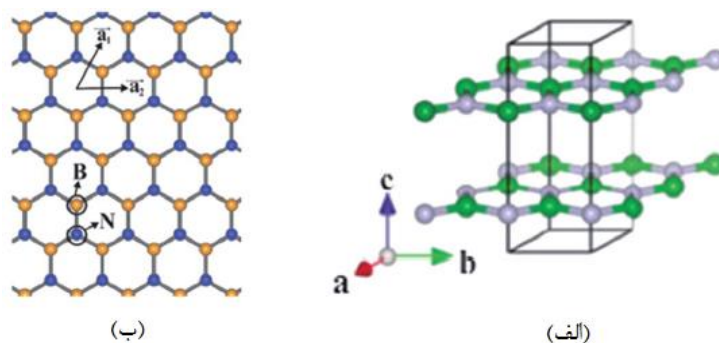
<sup>1</sup> Transparent conductor film

انعطاف‌پذیر PET<sup>1</sup> آغاز شد [۹]. فعالیت‌های مؤثری در زمینه‌ی فیلم گرافنی انجام داده شده که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به رشد تک-بلور در ابعاد بزرگ، تک-لایه‌ی خالص گرافنی، شبکه‌ی سه‌بعدی گرافنی اشاره نمود. استفاده‌ی گسترده از تلفن‌های هوشمند و پنل‌های لمسی در جهان دلایل رشد چشمگیر تولید صنعتی فیلم‌های گرافنی با مساحت بالا است.

## ۲-۱ مواد شبه‌گرافنی دوبعدی

### ۱-۲-۱ نیتريد بور شش‌گوشی (h-BN)

نیتريد بور شش‌گوشی یک ماده‌ی دوبعدی بر پایه‌ی گرافن است که ساختار لایه‌ای آن، ثابت شبکه و مشخصه‌های مشابه با گرافن دارد، به همین دلیل این پودر سفید رنگ گاهی اوقات «گرافن سفید» نیز نامیده می‌شود. در نیتريد بور شش‌گوشی، اتم‌های بور (B) و نیتروژن (N) جایگزین اتم‌های کربن گرافن شده‌اند، شکل (۵-۱). اتم‌های B و N توسط هیبریداسیون  $sp^2$  با هم پیوند یافته‌اند تا یک پیوند قوی  $\sigma$  را شکل دهند. پیوندهای بین‌لایه‌ای از نوع واندروالسی و ضعیف می‌باشد به طوری که لایه‌ها به آسانی روی هم می‌لغزند. فاصله‌ی بین‌لایه‌ای h-BN،  $0.333 \text{ nm}$  می‌باشد و مقدار خیلی کمی با فاصله‌ی بین‌لایه‌ای گرافن که  $0.335 \text{ nm}$  می‌باشد، تفاوت دارد [۱].



شکل ۵-۱- ساختار لانه زنبوری نیتريد بور شش‌گوشی (الف) دو لایه‌ای (ب) طرح تخت دوبعدی [۱۲].

مطالعات تجربی زیادی برای سنتز بلورهای h-BN صورت گرفته و روش‌های زیادی پیشنهاد شده است. برخی از روش‌های اصلی سنتز نیتريد بور عبارتند از جداسازی مکانیکی، رسوب شیمیایی فاز بخار

<sup>1</sup> Polyethylene terephthalate

(CVD)، و سنتز حرارتی حلال آبی. از زمان کشف آن در سال ۱۹۹۴ تحقیقات زیادی روی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد این ساختار صورت گرفته است. در سال ۱۹۹۵، ناگاشیما و همکاران [۱۰] از روش رشد همبافته روی سطوح فلزی گوناگون برای سنتز بلورهای h-BN استفاده کردند. یک تیم از دانشگاه منچستر در سال ۲۰۰۵، h-BN دوبعدی را به روش لایه‌لایه‌سازی میکرومکانیکی با موفقیت سنتز نمودند [۱۱].

گاف نواری h-BN حدود  $4/5 \text{ eV}$  است. تا دمای  $900^\circ\text{C}$  نسبت به اکسایش مقاوم بوده و مقاومت گرمایی آن تا  $2000^\circ\text{C}$  می‌باشد، با این حال در یک محیط خنثی تا دمای  $2700^\circ\text{C}$  پایدار باقی می‌ماند. هدایت حرارتی لایه‌ی h-BN حدود  $1000-600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  می‌باشد. ضریب شکست این ماده حدود  $1/8$  می‌باشد بنابراین توانایی جذب نوترون را دارد. از مشخصه‌های دیگر h-BN، مقاومت بالا در مقابل ارتعاشات الکتریکی و شدت میدان الکتریکی، زیست سازگار و غیرسمی بودن آن می‌باشد. در نتیجه نیتريد بور شش‌گوشی خواص فیزیکی و شیمیایی عالی زیادی دارد و در نتیجه بصورت گسترده‌ای استفاده می‌گردد. اگرچه BN شش‌گوشی، ساختار مشابهی با گرافن دارد، اما نسبت به آن مزایایی نیز دارد، به عنوان مثال؛

(۱) بر خلاف گرافن، نیتريد بور شش‌گوشی تحت دماهای بالا پایدار است.

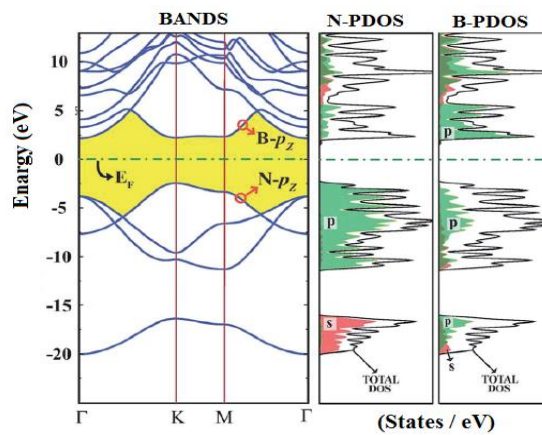
(۲) نیتريد بور شش‌گوشی نسبت به گرافن در مقابل اکسید شدن مقاوم‌تر است.

هر چند گاف نواری پهن h-BN کاربرد آن را در وسایل الکترونی محدود کرده است که البته برای تعدیل خواص الکترونی آن، روش‌های مختلفی همچون جذب اتم اضافی کربن، استفاده از نقص شبکه‌ای، هیدروژن‌دار کردن، آرایش بار و... پیشنهاد شده است [۱۳-۱۸].

## ۲-۲-۱ مشخصه‌های الکترونی نیتريد بور

سطح یک h-BN دوبعدی صاف و هموار است و ساختار شبکه‌ای آن بسیار شبیه به گرافن است. مشخصات الکترونی h-BN دوبعدی عبارتند از یک مد فونون اپتیکی بزرگ، عدم وجود پیوند آویزان یا تله‌های الکترونی روی سطح، و یک گاف نواری بزرگ که نشان می‌دهد که نیتريد بور شش‌گوشی به

دسته‌ی عایق‌های با گاف نواری پهن تعلق دارد. در شکل (۶-۱) ساختار نواری، چگالی حالت‌های کل (DOS)، و جزئی (PDOS) برای اوربیتال‌های s و p به صورت مجزا برای اتم‌های N و B نشان داده شده است [۱۲]. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود h-BN دارای گاف نواری مستقیم می‌باشد و پایین‌ترین نقطه‌ی نواری رسانش و بالاترین نقطه‌ی نواری ظرفیت هر دو در نقطه‌ی پرتقارن K قرار دارند. مقادیر تجربی گزارش‌شده‌ی گاف نواری برای h-BN در محدوده‌ی گسترده‌ی ۳/۶ eV تا ۷/۱ eV قرار دارند [۱، ۱۹، ۲۰].



شکل ۶-۱- ساختار الکترونی h-BN [۱۲].

### ۳-۱ روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن

هیدروژن پاک‌ترین سوخت بوده و مقدار گرمایی سه برابر محصولات نفتی دارد و بنابراین ارزشی سه برابر نفت دارد. هر چند یک منبع طبیعی سوخت نیست و ساخت بشر می‌باشد.

بزرگ‌ترین مشکل در مورد وسایل نقلیه‌ی هیدروژنی، مسأله‌ی ذخیره‌سازی هیدروژن است. حجمی که ۴kg هیدروژن اشغال می‌کند به بزرگی  $49 \text{ m}^3$  می‌باشد که مقدار موردنیاز در یک رانندگی عادی می‌باشد. پس می‌توان تصور کرد که کار ذخیره‌سازی هیدروژن چقدر مشکل است. کلمه‌ی ذخیره‌سازی به صورت عمده، برای کاهش حجم عظیم گاز هیدروژن بکار برده می‌شود. بازده ذخیره‌سازی هیدروژن معمولاً توسط دو پارامتر اندازه‌گیری می‌شود: چگالی وزنی<sup>۱</sup> (به اختصار GD)، که درصد وزنی هیدروژن

<sup>۱</sup> Gravimetric density (GD)

ذخیره شده در وزن کل سیستم (هیدروژن + حامل) می‌باشد، و چگالی حجمی<sup>۱</sup> (به اختصار VD)، که جرم هیدروژن ذخیره شده در واحد حجم سیستم است. هر دو پارامتر در کاربردهای عملی وسایل ذخیره‌سازی هیدروژن مهم هستند. به عنوان مثال، برای سیستم ذخیره‌سازی مورد استفاده در وسایل نقلیه‌ی سبک، GD موردانتظار سازمان انرژی آمریکا در سال ۲۰۱۵ حدود ۵/۵٪، و VD حدود  $۱/۸ \text{ kWh/kg}$  بود که این مقادیر، متناظر با یک انرژی قابل استفاده در واحد جرم معادل با  $۱/۸ \text{ kWh/kg}$  می‌باشد. تکنیک‌های ذخیره‌سازی هیدروژن به پنج روش عمده تقسیم می‌شوند که در ادامه به بررسی آن‌ها می‌پردازیم [۲۱].

### ۱-۳-۱ فشرده‌سازی

ساده‌ترین روش برای ذخیره‌سازی هیدروژن، فشرده کردن آن در یک پیستون تا فشار  $۲۰ \text{ MPa}$  می‌باشد. این روش دارای حداکثر GD یعنی ۱۰۰٪ می‌باشد، اما نیاز به دمای پایین و فشار بالا دارد. چگالی انرژی تولید شده به این روش بسیار پایین بوده و برای اهداف عملی حدود ۴ برابر این فشار مورد نیاز می‌باشد. در صنعت پیستون‌هایی تا حداکثر فشار  $۷۰ \text{ Mpa}$  با وزن  $۱۱۰ \text{ kg}$  و چگالی حجمی  $۳۰ \text{ kg/m}^3$  ساخته می‌شوند اما قیمت بالای پیستون و فرآیند فشرده‌سازی، مانع از تجاری شدن این روش می‌گردد.

### ۲-۳-۱ مایع‌سازی

از روش‌های دیگر ذخیره‌سازی هیدروژن، تبدیل کردن آن به مایع می‌باشد. این روش با دو چالش روبرو است: بازده فرآیند مایع‌سازی و جلوگیری از جوشیدن<sup>۲</sup> در حالت مایع. از دیدگاه نظری، کار لازم برای مایع‌سازی گاز هیدروژن در دمای اتاق  $۳/۲۳ \text{ kWh/kg}$  است، اما کار لازم تجربی حدود  $۱۵/۲ \text{ kWh/kg}$  می‌باشد [۲۲]. تبدیل هیدروژن مایع به گاز، درون دستگاه خنک‌کننده ( $۲۱/۲ \text{ K}$ ) حتی با عایق‌سازی کامل نیز به صورت اجتناب ناپذیری باعث هدر رفتن هیدروژن می‌گردد. فرآیند تبخیر

<sup>۱</sup> Volumetric density (VD)

<sup>۲</sup> Boil-off

شدگی که تبدیل اورتو- به پارا-هیدروژن است، یک واکنش گرمازا می‌باشد. گرمای تبدیل در ۷۷K برابر  $519 \text{ kJ/kg}$ ، و در دماهای پایین‌تر  $523 \text{ kJ/kg}$  می‌باشد که از گرمای نهان تبخیر هیدروژن نرمال ( $451/9 \text{ kJ/kg}$ ) در نقطه‌ی جوش نرمال بزرگتر می‌باشد. دمای بحرانی هیدروژن خیلی پایین است ( $33/2 \text{ K}$ ) و بالاتر از این دما حالت مایع نمی‌تواند وجود داشته باشد. بنابراین هیدروژن مایع فقط می‌تواند در یک سیستم باز ذخیره شود در غیر این صورت فشار در یک سیستم بسته می‌تواند تا  $1000 \text{ Mpa}$  در دمای اتاق بالا برود. پس، جلوگیری از جوشیدن مایع به معنی گسیل  $\text{H}_2$  به اتمسفر است. دلایل فوق روش مایع‌سازی هیدروژن به منظور ذخیره‌سازی را محدود به کاربردهایی همچون هوا و فضا می‌کند که قیمت هیدروژن اهمیتی ندارد و همچنین هیدروژن در یک زمان نسبتاً کوتاهی مصرف می‌شود.

### ۳-۳-۱ هیدریدهای فلزی

برخی از فلزات و آلیاژها، هیدروژن را جذب کرده و هیدریدها را شکل می‌دهند. هیدریدها دو دسته هستند: هیدریدهای فلزی و هیدریدهای مرکب. تفاوت اصلی بین آنها گذار فلزات به ترکیبات یونی یا کووالانسی در هیدریدهای مرکب به محض جذب هیدروژن است. هیدریدهای فلزی اولیه<sup>۱</sup> از دو عنصر تشکیل شده‌اند، عنصر اول معمولاً یک فلز کمیاب یا قلیایی است که تمایل به تشکیل هیدرید پایدار دارد و عنصر دوم اغلب یک فلز واسطه است و هیدریدهای ناپایدار را شکل می‌دهند [۲۱].

### ۴-۳-۱ هیدریدهای مرکب

عناصر گروه ۱، ۲ و ۳ مانند Li، Mg، B و Al دسته‌ی بزرگی از ترکیبات هیدروژن-فلز را می‌سازند. تعداد اتم‌های هیدروژن برای هر اتم فلز در بیشتر موارد، ۲ است. این نوع ترکیبات بالاترین چگالی حجمی را ( $150 \text{ kg/m}^3$ ) در  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  نشان می‌دهند و چگالی جذب هیدروژن در این ترکیب خیلی بالاست (۱۷ wt%)، اما نقطه‌ی ذوب این ترکیب  $65^\circ\text{C}$ - بوده و در دمای اتاق در فاز مایع می‌باشد. در این دسته مواد، دینامیک پایین فرآیند رهاسازی هیدروژن یک مسأله‌ی اصلی می‌باشد. در این روش

<sup>1</sup> Prototype

بین ظرفیت جذب هیدروژن در دسترس تجربی و محاسبات نظری، تفاوت زیادی وجود دارد. چگالی حجمی در هیدریدها، بین ۰/۰۸ الی ۰/۱۵ kg/m<sup>3</sup> می باشد. دو اشکال اساسی در این سیستم‌ها، وزن نسبتاً بالای آن‌ها و در نتیجه GD پایین، و اینکه هیدریدها برای کنترل جذب / بازجذب هیدروژن به شرایط فشار و دمای خیلی بالا نیاز دارند [۲۳، ۲۴].

### ۵-۳-۱ جذب فیزیکی

در ذخیره‌ی هیدروژن به روش جذب فیزیکی، گاز جذب شده می‌تواند به صورت برگشت‌پذیر رها شود. مکانیسم‌های متفاوتی وابسته به ساختار هندسی جاذب و دمای جذب وجود دارند مانند مکانیسم چندلایه‌ای<sup>۱</sup> که البته در دماهای بالاتر از بحرانی اتفاق نمی‌افتد. فقط یک مکانیسم برای جذب گازهای ابر بحرانی روی هر نوع جاذب وجود دارد که مکانیسم پوشاندن سطح تک لایه‌ای می‌باشد. این بحث را می‌توان با بررسی نظریه‌ی معروف جذب برونوئر-امت-تلا<sup>۲</sup> (BET) [۲۵] اثبات کرد. بر طبق BET، اولین لایه‌ی مولکولی ماده‌ی جذب شده، بخاطر برهمکنش بین گاز و جامد روی سطح جامد ثابت شده است. وقتی سطح با یک لایه‌ی ماده‌ی جذب شده پوشیده شد، بقیه‌ی مولکول‌های گاز روی لایه‌ی اول جذب می‌شوند و در این حالت برهمکنش بین گونه‌های مشابه خواهد بود و به همین ترتیب در لایه‌های بعدی ادامه خواهد داشت. نیروی برهمکنشی که از مولکول‌های لایه‌ی اول می‌رسد متفاوت از نیروی رسیده از لایه‌ی دوم و لایه‌های بعدی بوده و این تفاوت، در گرمای جذب لایه‌ها خود را نشان می‌دهد. آزمایش با نیتروژن و کربن نشان داد که گرمای جذب لایه‌ی اول ۱۱-۱۲ kJ/mol (۰/۱۱-۰/۱۲ eV) است که در لایه‌های بعدی به مقدار گرمای نهان میعان یعنی ۵/۵۶ kJ/mol (۰/۰۵۸ eV) افت می‌کند [۲۶]. به طور خلاصه جذب فیزیکی گازهای ابر بحرانی از دو قانون اصلی تبعیت می‌کنند: مکانیسم جذب تک لایه‌ای، و کاهش نمایی جذب با افزایش دما. در نتیجه ظرفیت جذب هیدروژن روی یک ماده وابسته به ناحیه‌ی سطحی ویژه‌ی ماده است و همچنین در دماهای بالاتر، ظرفیت جذب، پایین‌تر

<sup>1</sup> Multilayer mechanism

<sup>2</sup> Brunauer-Emmett-Teller

خواهد بود. دسته‌ی دیگری از ترکیباتی که اخیراً مطالعه می‌شود هیدروکربن‌ها و هیدریدهای B- و N- هستند [۲۷-۲۹]. بازده GD و VD در این مواد به اندازه‌ی کافی بالا است. گرافن، بلور دوبعدی تک-لایه‌ای متشکل از اتم‌های کربن، که در ساختار هندسی لانه‌زنبوری آرایش یافته‌اند، نیز در این دسته جای می‌گیرد. آرایش پیوند کووالانسی  $sp^2$  در اتم‌های کربن در ساختار لانه زنبوری، باعث بوجود آمدن بستگی کافی با اتم‌های هیدروژن می‌گردد. علاوه بر این، گرافن پایدار و مقاوم است که حمل و نقل آن به مسیرهای طولانی را ممکن می‌سازد.

## ۴-۱ مکانیسم جذب هیدروژن روی گرافن و نیتريد بور

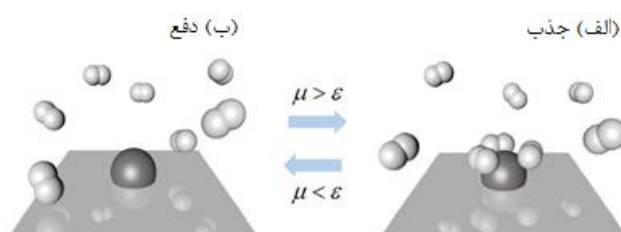
### ۱-۴-۱ مدل تعادل آماری جذب مولکول $H_2$

برای توصیف خواص ترمودینامیکی سیستم‌های در حال تبادل انرژی و ذرات در یک مخزن بزرگ از تابع پارش گرند کانونیکی استفاده می‌شود [۳۰]. در نتیجه‌ی این توصیف، مدل جذب هم‌دمای لانگمویر<sup>۱</sup> [۳۱] و نظریه‌ی BET ارائه گردیده است که بطور گسترده‌ای برای توصیف جذب تک-لایه و چندلایه‌ی مولکول‌های روی یک سطح استفاده می‌شوند. یک مدل ترمودینامیکی برای جذب مولکول‌های  $H_2$  روی یک سطح به منظور اندازه‌گیری توانایی ذخیره‌ی هیدروژن در نانومواد ارائه گردید [۳۲]. در مدل جذب چند مولکول  $H_2$  در هر مکان جذب، یک سطح با  $N_s$  مکان جذب یکسان، مستقل، و تمییزپذیر فرض می‌گردد، که تعداد مولکول‌های  $H_2$  جذب شده روی سطح،  $N_{H_2}$  است [۳۲، ۳۳]. وقتی گاز  $H_2$  و مولکول‌های  $H_2$  جذب شده در تعادل هستند، تابع پارش گرند سیستم را می‌توان به صورت  $Z = (\sum_{n=0}^{N_s} g_n e^{n(\mu - \epsilon_n)/k_B T})^{N_s}$  که  $\mu$  پتانسیل شیمیایی گاز  $H_2$  و  $\epsilon_n (< 0)$ ، و  $g_n$  به ترتیب انرژی جذب میانگین مولکول‌های  $H_2$ ، و تبهگنی ساختاری برای یک عدد جذب داده شده مربوط به مولکول-های  $H_2$ ،  $n$ ، را نشان می‌دهند. هنگامی که تعداد میانگین مولکول‌های  $H_2$  جذب شده توسط رابطه‌ی  $\langle N_{H_2} \rangle = k_B T \partial \ln Z / \partial \mu$  محاسبه شود، تابع اشغال  $H_2$  روی مکان‌ها بصورت رابطه‌ی زیر خواهد بود:

<sup>۱</sup> Langmuir

$$g(p, T) \equiv \frac{\langle N_{H_2} \rangle}{N_s} = \frac{\sum_{n=0} g_n n e^{n(\mu - \varepsilon_n)/k_B T}}{\sum_{n=0} g_n e^{n(\mu - \varepsilon_n)/k_B T}} \quad (3-1)$$

اگر برای فراهم آمدن شرایط جذب،  $\mu > \varepsilon$  باشد آنگاه احتمال اشغال  $H_2$  یک مقدار مثبت خواهد بود، یعنی  $g(p, T) > 0$  خواهد بود، این شرایط در شکل (۱-۷-الف) نشان داده شده است و مربوط به فاکتور گیبس برای جذب هیدروژن می‌گردد که باید مقداری بسیار بزرگتر از یک داشته باشد، یعنی  $e^{n(\mu - \varepsilon_n)/k_B T} \gg 1$ . اگر برای فراهم آمدن شرایط دفع،  $\mu < \varepsilon$  باشد آنگاه  $g(p, T) \approx 0$  خواهد بود و فاکتور گیبس باید مقداری بسیار کوچکتر از یک داشته باشد، یعنی  $e^{n(\mu - \varepsilon_n)/k_B T} \ll 1$  و نشان‌دهنده‌ی این است که مولکول‌های  $H_2$  جذب شده توسط مکان‌های جذب فلز، رها شده است. این شرایط در شکل (۱-۷-ب) نشان داده شده است.



شکل ۱-۷-طرح‌واره‌ای از جذب و دفع  $H_2$  توسط یک مکان و در شرایط محیط. (الف) مولکول‌های  $H_2$  در صورتی که پتانسیل شیمیایی گاز  $H_2$  بزرگتر از انرژی جذب باشد،  $\mu > \varepsilon$ ، توسط یک مکان جذب، جذب می‌شوند. (ب) مولکول‌های  $H_2$  در صورتی که  $\mu < \varepsilon$  باشد، از یک مکان جذب، دفع می‌شوند [۳۴].

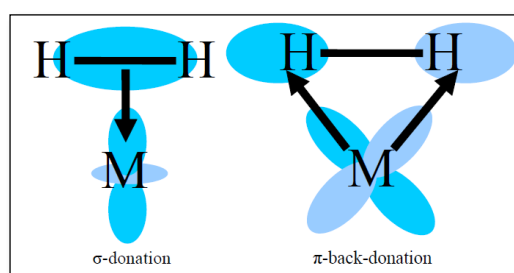
دماهای ایده‌آل برای جذب و دفع مولکول‌های  $H_2$  به ترتیب  $300\text{ K}$  و  $400\text{ K}$  فرض شده است. در دمای  $300\text{ K}$  و فشار  $30\text{ bar}$ ،  $\mu$  تقریباً  $-0.22\text{ eV}$ ، و در یک دمای  $400\text{ K}$  و فشار  $3\text{ bar}$ ، مقدار  $\mu$ ،  $-0.42\text{ eV}$  می‌باشد [۳۲]. بنابراین مقدار  $\varepsilon$  برای مولکول‌های  $H_2$  باید تقریباً در محدوده‌ی  $-0.4\text{ eV}$  تا  $-0.2\text{ eV}$  باشد. با توجه به معادله‌ی (۱-۳)، درصد وزنی  $H_2$  ترمودینامیکی جاذب‌ها از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$C(p, T) = \frac{2g(p, T)N_s M_H}{\sum_i N_i M_i + 2g(p, T)N_s M_H} \times 100 \quad (4-1)$$

$N_i$  و  $M_i$  به ترتیب تعداد و جرم اتمی اتم‌های نوع  $i$  شامل جاذب‌ها را نشان می‌دهد. مقدار دقیق  $\varepsilon$  برای مولکول‌های  $H_2$  را می‌توان با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) محاسبه نمود [۳۵].

## ۱-۴-۲ برهمکنش کوباس-گونه در جذب و ذخیره‌سازی H<sub>2</sub>

کوباس<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۸ کشف ترکیبات فلز واسطه-دوهیدروژنه را در W(CO<sub>3</sub>)(P/Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) گزارش کرد، که در آن ترکیب، طول پیوند دوهیدروژنه با اتم W تقریباً ۲۰٪ بزرگتر از طول پیوند H<sub>2</sub> در خلأ (۰/۷۴ Å) می‌باشد. برای توضیح بستگی دی‌هیدروژن به اتم W، کوباس از مدل دوار-چت-دانکنسون<sup>۲</sup> برای ترکیبات فلز واسطه-الفین<sup>۳</sup> که بر اساس دهندگی<sup>۴</sup> و بازدهندگی<sup>۵</sup> الکترون می‌باشد، استفاده کرد [۳۶-۳۸]. این دهندگی و بازدهندگی همچنین می‌تواند بین اتم‌های TM و مولکول‌های H<sub>2</sub> اتفاق بیافتد و منجر به شکل‌گیری ترکیبات کوباس شود. مکانیسم دهندگی این مدل، به صورت حرکت الکترون‌ها از اربیتال‌های پرشده σ در H-H به یک اربیتال d خالی TM می‌باشد، در حالی که به صورت همزمان مکانیسم بازدهندگی اتفاق می‌افتد که به صورت حرکت الکترون‌ها از اربیتال d پرشده TM به اربیتال‌های پادپیوندی σ\* خالی مولکول H<sub>2</sub> است، شکل (۱-۸). در سال‌های اخیر با محاسبات DFT [۳۵]، نانوساختارهای پوشش داده شده<sup>۶</sup> با TM [۳۲، ۳۳، ۳۸-۴۰] به عنوان مواد بالقوه‌ی ذخیره‌سازی هیدروژن در دمای اتاق که هر اتم TM، مولکول‌های H<sub>2</sub> را با انرژی جذب ایده‌آل (۰/۴ eV تا ۰/۲- eV) و ظرفیت بالای ۸-۱۲ wt٪ جذب می‌کند.



شکل ۱-۸- مکانیسم دهندگی و بازدهندگی بین مولکول هیدروژن و اتم فلز واسطه [۳۶].

<sup>1</sup> Kubas

<sup>2</sup> Dewar-Chatt-Duncanson

<sup>3</sup> Olefin

<sup>4</sup> Donation

<sup>5</sup> Back-donation

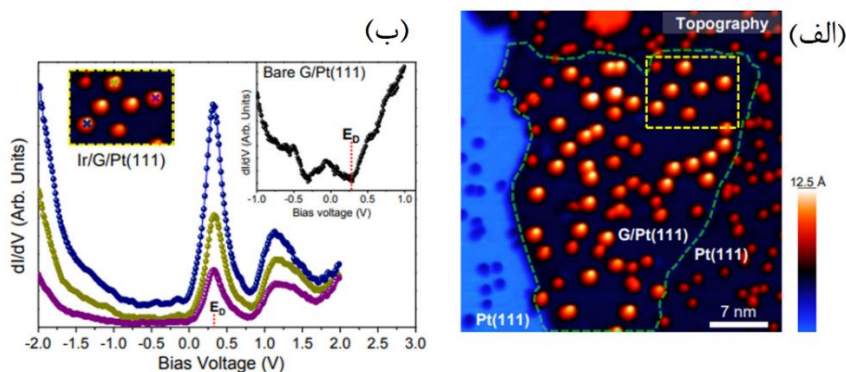
<sup>6</sup> Decorated

## فصل دوم

# مروری بر مطالعات پیشین

## ۱-۲ اثرات جذب فلزات واسطه روی خواص ساختاری و الکترونی گرافن

یکی از مطالعاتی که اخیراً در زمینه‌ی جذب فلزات واسطه روی گرافن صورت گرفته، توسط بردفورد بارکر<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۹ انجام شده است [۴۱]. آن‌ها جذب ایریدیوم تک- و دو-اتمی را روی نانوصفحات گرافن (Gr) هم به روش تجربی و هم به روش نظری مورد بررسی قرار دادند. گرافن روی زیرلایه‌ی Pt(1 1 1) به روش رسوب بخار، رشد داده شده و Ir روی نمونه‌های سرد با استفاده از یک مبدل حرارتی پرتو الکترونی رسوب یافته است. شکل (۲-۱-الف) یک تصویر STM از خوشه‌های Ir روی Pt(1 1 1) خالص و همچنین Gr/Pt(1 1 1) را نشان می‌دهد. خوشه‌های Ir به صورت برآمدگی‌های نارنجی رنگ دیده می‌شود و Ir روی سطح دارای گرافن به مراتب بزرگ‌تر از سطح بدون گرافن می‌باشد. برآمدگی‌های مشاهده شده روی Pt(1 1 1) به عنوان تک-اتم مشخص شده‌اند که به دلیل عدم پخش-شدگی Ir روی Pt(1 1 1) ناشی از هدایت حرارتی در چنین دماهای پایینی (۸ الی ۱۲ کلوین) می‌باشد. بر روی گرافن اندازه‌ی خوشه‌ها همگن نیستند که نشان‌دهنده‌ی این است که خوشه‌های با تعداد اتم‌های گوناگون وجود دارد. شکل (۲-۱-ب) منحنی‌های STS<sup>۲</sup> از سه خوشه‌ی Ir متفاوت روی گرافن را نشان می‌دهد. برای هر یک از این خوشه‌ها، یک پیک بزرگ در طیف، در  $V = +0.33$  وجود دارد که از نظر انرژی با نقطه‌ی دیراک گرافن خالص روی Pt(1 1 1) مشابه است.

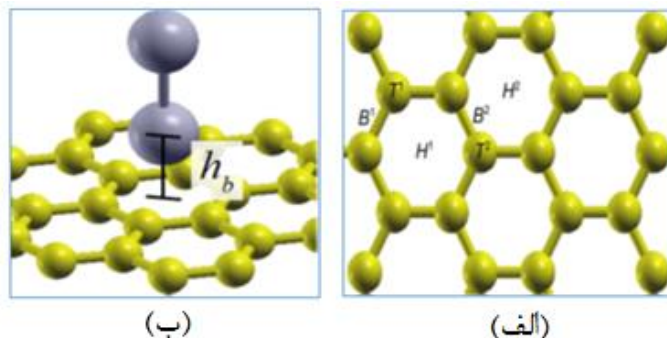


شکل ۲-۱-الف) تصویر STM خوشه‌های Ir روی Pt(1 1 1) خالص و Gr/Pt(1 1 1). (ب) منحنی‌های  $dI/dV$  بر حسب ولتاژ بایاس برای خوشه‌های Ir نشان داده شده در گوشه‌ی بالا سمت چپ روی نمودار. نقطه‌دیراک تخمینی ( $E_D$ ) با نقطه‌چین قرمز رنگ روی نمودار مشخص شده است [۴۱].

<sup>1</sup> Bradford Barker

<sup>2</sup> Scanning tunneling spectroscopy

در این مطالعه برای محاسبات نظری سیستم بر پایه‌ی نظریه تابعی چگالی (DFT) از بسته‌ی محاسباتی کوانتوم اسپرسو و برای تابعی همبستگی-تبادلی از تقریب چگالی موضعی (LDA) استفاده شده است. همانطور که در شکل (۲-۲-الف) دیده می‌شود تک-اتم Ir در سه مکان جذب پل<sup>۱</sup> (B)، مکان توخالی<sup>۲</sup> (H) ، و مکان بالایی<sup>۳</sup> (T) قرار داده شد و با توجه به مقادیر انرژی بستگی، مکان پل پایدارترین مکان انتخاب گردید که در توافق با محاسبات قبلی با استفاده از تابعی PBE می‌باشد [۴۲]. تمایل اتم‌های جذب شده روی گرافن به تشکیل خوشه را می‌توان با محاسبه‌ی نسبت انرژی جذب هر اتم ( $\Delta E$ )، به انرژی همدوسی توده‌ای هر اتم ( $E_c$ ) تخمین زد. نسبت  $\Delta E/E_c \sim 1$  بیانگر انرژی جذب قوی اتم اضافی و در نتیجه تمایل به بستگی با گرافن بصورت تک-اتم است، حد  $\Delta E/E_c \ll 1$  نشان-دهنده‌ی تمایل به خوشه‌ای شدن می‌باشد [۴۳]. مقدار تجربی برای انرژی همدوسی ایریدیوم  $eV$   $E_c=6/94$  می‌باشد [۴۴]. با استفاده از مقدار انرژی جذب در مکان پل یعنی  $\Delta E = 1/86 eV$  ، مقدار نسبت  $\Delta E/E_c$  برابر  $268/$  بدست آمد. این تخمین پیشنهاد می‌کند که Ir تمایل به خوشه‌ای شدن روی گرافن دارد که با نتایج تجربی نیز همخوانی دارد.



شکل ۲-۲- (الف) طرح مکان‌های جذب مختلف روی ابرسلول گرافن: مکان پل (B)، مکان توخالی (H) ، و مکان بالایی (T). (ب) پیکربندی عمودی خوشه‌ی دو اتمی Ir بر روی مکان توخالی.  $h_b$ ، فاصله‌ی اتم Ir پایینی با صفحه‌ی گرافن می‌باشد [۴۱].

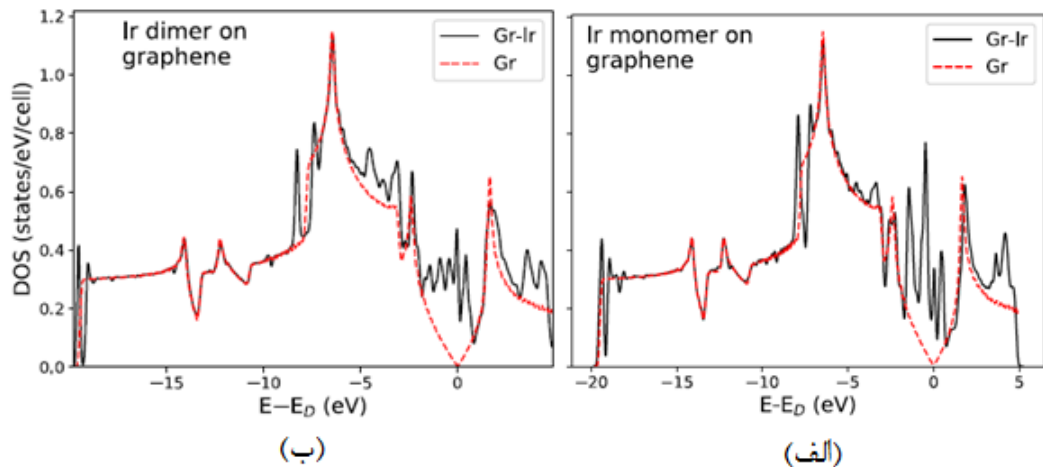
به منظور مطالعه‌ی خواص الکترونی جذب اتم‌های Ir روی گرافن از رسم نمودار چگالی حالت‌ها (DOS) استفاده شده است. شکل (۲-۳-الف) مقایسه‌ی DOS جذب تک-اتمی Ir روی گرافن (خط

<sup>1</sup> Bridge

<sup>2</sup> Hollow

<sup>3</sup> Top

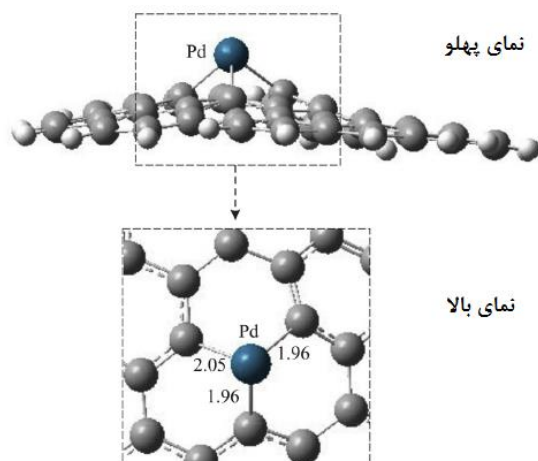
سیاه رنگ) با DOS گرافن خالص (خط چین قرمز رنگ) را نشان می‌دهد. قله‌ها در DOS جذب ناشی از حالت‌های  $sp^2$  گرافن که به صورت ضعیفی با حالت‌های Ir پیوند یافته‌اند، می‌باشد. شکل (۲-۳-ب) مربوط به مقایسه‌ی DOS جذب دو-اتمی Ir روی گرافن با DOS گرافن خالص می‌باشد. قله‌ها در نزدیکی نقطه‌ی دیراک، مربوط به حالت‌های  $6s$  و  $6p$  خوشه‌ی دو-اتمی Ir می‌باشند.



شکل ۲-۳- مقایسه‌ی بین DOS محاسبه شده برای گرافن خالص و : (الف) یک تک-اتم Ir جذب شده روی گرافن، در یک ابرسلول  $4 \times 4$ ، (ب) یک خوشه‌ی دو-اتمی Ir جذب شده روی گرافن، در یک ابرسلول  $5 \times 5$  [۴۱].

## ۲-۲ خاصیت کاتالیستی فلزات واسطه بر پایه‌ی گرافن در جذب گازهای سبک

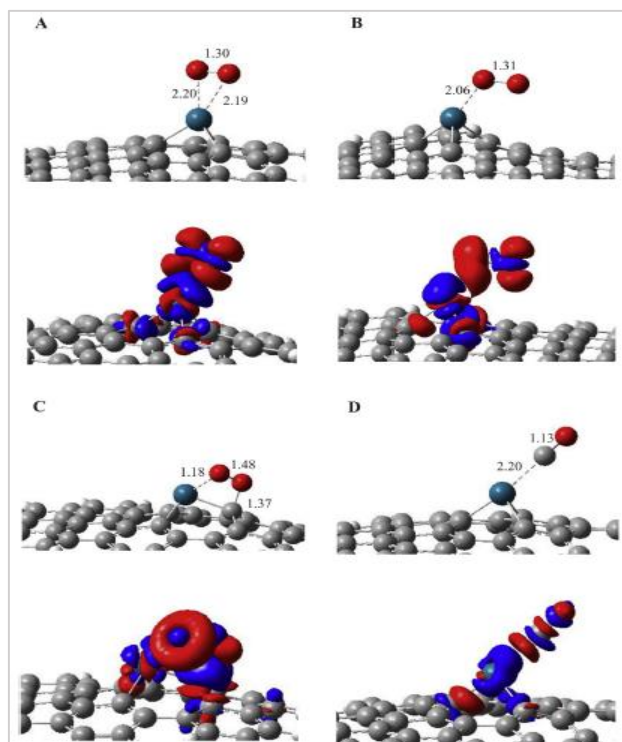
یکی از کاربردهای مهم پالادیوم بر پایه‌ی گرافن خواص کاتالیستی آن می‌باشد. اسرافیلی و همکارانش در مقاله‌ای در سال ۲۰۱۶ خواص کاتالیستی Pd آرایش شده روی گرافن را به منظور اکسید کردن CO بررسی کردند [۴۵]. در این محاسبات از نظریه‌ی تابعی چگالی با استفاده از بسته‌ی محاسباتی گاوسین 09 [۴۶] و با بکارگیری مجموعه‌ی پایه‌ی  $6-31G^*$  استاندارد استفاده نمودند. آن‌ها عنوان کردند که گرافن پوشش داده شده با فلز، واکنش‌پذیری بالاتری از گرافن اولیه دارد که این به دلیل پیوندهای کووالانسی قوی که بین اتم آلاینده و اتم‌های کربن تحت آرایش وجود دارد، می‌باشد. اتم Pd با یکی از اتم‌های C در لایه‌ی گرافن جایگزین شده و ۳ پیوند با نزدیک‌ترین اتم‌های کربن سطح تشکیل می‌دهد. وقتی اتم Pd با اتم کربن گرافن جابجا می‌شود، پس از بهینه‌سازی ساختاری، به طرف خارج صفحه‌ی گرافن حرکت می‌کند، شکل (۲-۴).



شکل ۲-۴- ساختار بهینه‌شده‌ی Pd/Gr از نماهای پهلو و بالا، همه‌ی اندازه‌ها برحسب آنگستروم هستند [۴۵].

بنابراین طول پیوند بین Pd و اتم‌های C مجاور آن‌ها ( $1.99 \text{ \AA}$ ) باید بزرگ‌تر از طول پیوند C-C در گرافن اولیه باشد ( $1.42 \text{ \AA}$ ). این انحراف احتمالاً مشخصه‌ی  $sp^2$  کربن‌های همسایه را به مشخصه‌ی  $sp^3$  که از نظر کووالانسی واکنش‌پذیر است، تغییر می‌دهد. در ضمن بر طبق تحلیل بار NBO حدود  $0.4$  الکترون‌ها از اتم Pd به اتم‌های C لایه‌ی گرافن انتقال می‌یابند. این نشان می‌دهد که یک پیوند کووالانسی قوی بین اتم Pd (که دارای بار مثبت شده است) و اتم‌های کربن مجاور بوجود می‌آید که می‌تواند اتم آلاینده را پایدار کند و در نتیجه سد نفوذ آن را روی لایه‌ی گرافن افزایش دهد. این نتایج اثبات می‌کند که گرافن پوشش داده شده با پالادیوم برای استفاده به عنوان کاتالیست در اکسیداسیون CO توسط  $O_2$  به اندازه‌ی کافی پایدار است. برای جذب  $O_2$  روی پالادیوم پوشش داده شده روی گرافن پیکربندی‌های جذب شده‌ی گوناگونی بدست می‌آید که محتمل‌ترین آن‌ها را با توجه به نقشه‌ی اختلاف چگالی الکترونی<sup>۱</sup>، در شکل (۲-۵) مشاهده می‌کنیم [۴۵]. ساختارهای A، B، و C سه ساختار پایدار برای جذب مولکول اکسیژن روی پالادیوم-گرافن است و محتمل‌ترین حالت ترکیب A است که در آن مولکول اکسیژن تقریباً موازی با صفحه‌ی پالادیوم-گرافن بوده و دو پیوند Pd-O با فواصل پیوند حدود  $2.20 \text{ \AA}$  تشکیل شده است. انرژی جذب ( $E_{ads}$ ) این ترکیب حدود  $1/4 \text{ eV}$  است که از انرژی جذب Pt-  
gr که  $1/49 \text{ eV}$  است، بزرگ‌تر (منفی‌تر) می‌باشد [۴۷].

<sup>1</sup> Electron density difference (EDD) map



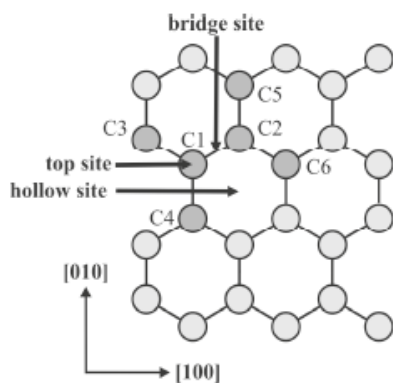
شکل ۲-۵- ساختارهای بهینه‌شده‌ی ترکیبات  $O_2/CO-Gr$ ، مکان‌های تخلیه و انباشت بار به ترتیب با رنگ‌های قرمز و آبی مشخص شده است. توپ‌های آبی، قرمز و خاکستری مربوط به Pd، O و C هستند [۴۵].

## ۲-۳ جذب هیدروژن روی گرافن آلاینش شده با فلزات واسطه

لوپز<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۱ مطالعات نظری خود را با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی برای جذب هیدروژن بر روی پالادیوم بر پایه‌ی گرافن انجام دادند [۴۸]. آنها محاسبات خود را توسط بسته‌ی محاسباتی SIESTA [۴۹، ۵۰] و با استفاده از تقریب GGA که توسط تابعی PBE توصیف شده است، انجام دادند. ابتدا جذب اتم‌های منفرد Pd روی تک‌لایه‌ی گرافن را بررسی کردند. سیستم گرافن آلاینش شده با Pd توسط تک-اتم Pd در هر سلول واحد و جذب شده روی مکان‌های جذبی متفاوت که دارای تقارن بالایی هستند، مدل شده است، شکل (۲-۶):

- (۱) مکان بالایی که درست در بالای یک اتم C قرار دارد (top site)،
- (۲) مکان توخالی که در مرکز یک شش‌گوشی است (hollow site)،
- (۳) مکان پل که در وسط یک پیوند کربن-کربن قرار گرفته است (bridge site).

<sup>۱</sup> Lopez



شکل ۲-۶- طرح‌واره‌ای از سلول واحد. سه مکان جذب مورد مطالعه، نشان داده شده‌اند [۴۸].

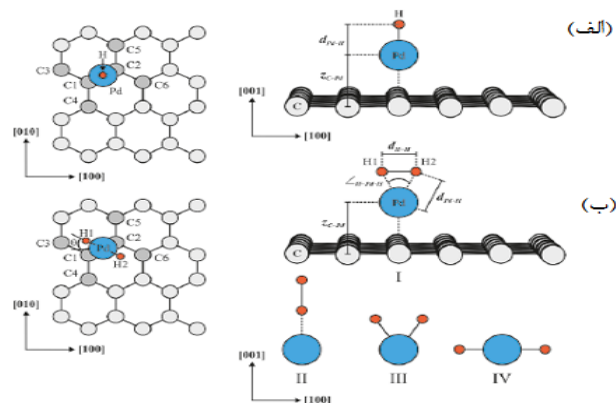
انرژی بستگی پالادیوم از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$E_b(\text{Pd}) = E(\text{C}_{24}) + E(\text{Pd}) - E(\text{Pd}/\text{C}_{24}) \quad (1 - 2)$$

که در آن  $E(\text{C}_{24})$  انرژی کل لایه‌ی گرافن خالص شامل ۲۴ اتم کربن،  $E(\text{Pd})$  انرژی کل اتم پالادیوم آزاد، و  $E(\text{Pd}/\text{C}_{24})$  انرژی کل گرافن که پالادیوم روی آن مقید شده است، می‌باشد. بنابراین یک انرژی بستگی مثبت، متناظر با یک برهمکنش جاذبه‌ای است. در مرحله‌ی بعد جذب هیدروژن دو اتمی روی گرافن آرایش شده با پالادیوم بررسی شد. انرژی بستگی برای جذب هیدروژن روی این ماده از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$E_b(\text{H}_n) = E(\text{C}_{24}) + E(\text{Pd}) + E(\text{H}_n) - E(\text{H}_n/\text{Pd}/\text{C}_{24}) \quad (2 - 2)$$

که  $n$  بسته به اتم یا مولکول بودن هیدروژن، ۱ یا ۲ است.  $E(\text{H}_n/\text{Pd}/\text{C}_{24})$  انرژی کل اتم  $\text{H}$  یا مولکول  $\text{H}_2$  جذب شده روی گرافن آرایش شده با پالادیوم می‌باشد. ساختار هندسی سیستم‌های  $\text{PdH}$  و  $\text{PdH}_2$  در شکل (۷-۲) نشان داده شده است [۴۸].



شکل ۲-۷- ساختار هندسی و برچسب‌گذاری اتم‌های بررسی شده برای محاسبات (الف) سیستم  $\text{PdH}$  و (ب) ترکیبات  $\text{PdH}_2$  [۴۸].

برای تحلیل تغییرات در فرایند پیوند شیمیایی که شامل برهمکنش‌های اربیتال‌های اتمی می‌شود، یکی از ابزارهای مطالعه، چگالی حالت‌ها می‌باشد. منحنی چگالی حالت‌ها، رسم تعداد اربیتال‌ها در واحد حجم در واحد انرژی است. در جدول (۱-۲) انرژی‌های بستگی ( $E_b$ )، و پارامترهای هندسی متناظر داده شده است.

جدول ۱-۲- پارامترهای هندسی بهینه و انرژی‌های بستگی برای سیستم‌های  $H_2$ ، PdH، و  $PdH_2$  [۴۸].

| system               | $d_{Pd-H}$ (Å)           | $d_{H-H}$ (Å)             | $\angle H-Pd-H$ (deg)    | $E_b$ (eV)                              |   |
|----------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---|---|
| $H_2$                | —                        | 0.75 (0.746) <sup>a</sup> | —                        | 4.638 <sup>b</sup> (4.520) <sup>a</sup> |   |
| PdH                  | 1.54 (1.53) <sup>c</sup> | —                         | —                        | 2.630 <sup>d</sup> (2.386) <sup>e</sup> |   |
| $PdH_2$ <sup>h</sup> | I                        | 1.69 (1.68) <sup>f</sup>  | 0.90 (0.88) <sup>f</sup> | 31.0 (30.4) <sup>f</sup>                | 0.936 <sup>g</sup> (0.837) <sup>f</sup> |
|                      | II                       | 1.75 (1.77) <sup>f</sup>  | 0.80 (0.79) <sup>f</sup> | —                                       | 0.406 <sup>g</sup> (0.295) <sup>f</sup> |
|                      | III                      | 1.54 (1.52) <sup>f</sup>  | 1.76 (1.74) <sup>f</sup> | 69.8 (69.8) <sup>f</sup>                | 0.761 <sup>g</sup> (0.642) <sup>f</sup> |
|                      | IV                       | 1.66 (1.64) <sup>f</sup>  | —                        | 180.0                                   | unstable                                |

با مقایسه‌ی انرژی‌های بستگی مشاهده می‌شود که پایدارترین ساختار، سیستم I است که ترکیب کوباس نامیده می‌شود، که در آن مولکول  $H_2$  به صورت تجزیه نشده بوده و پیوند H-H نزدیک به اتم پالادیوم قرار گرفته است. دومین ساختار پایدار مربوط به ساختار III با یک پیوند تجزیه شده‌ی H-H می‌باشد. نتایج نشان داده که تجزیه‌ی مولکول  $H_2$  انرژی بستگی روی اتم Pd را به اندازه‌ی ۰/۱۸ eV کاهش داده که برای فرآیند جذب نامطلوب می‌باشد. ترکیب خطی Pd-H-H در ساختار II، پیوند بسیار ضعیفی با اتم Pd داشته و ناپایدارتر از حالت مولکولی دیگر است. نهایتاً ساختار خطی IV به صورت H-Pd-H پیوندهای بلندتری داشته و انرژی بستگی منفی قابل ملاحظه‌ای دارد، و بنابراین یک ساختار ناپایدار است. افرمنکو<sup>۱</sup> نیز با استفاده از گوسین ۹۴ نتایج مشابهی را گزارش کرده بود [۵۱].

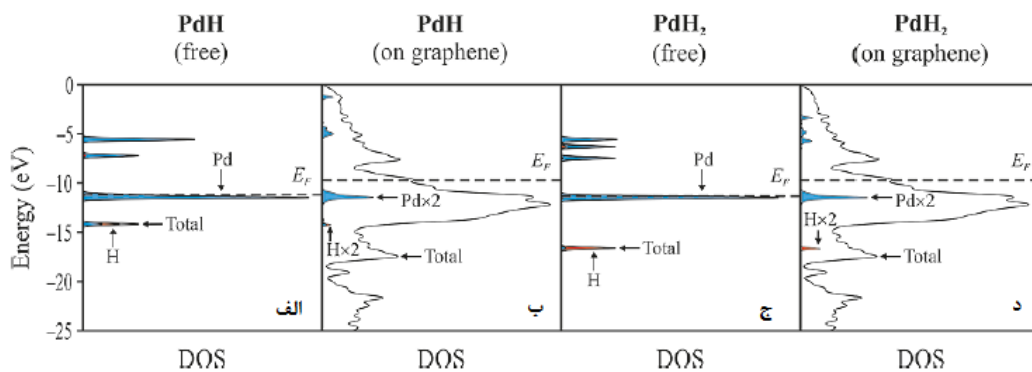
$$E_b(I) > E_b(III) > E_b(II) > E_b(IV) \quad (3-2)$$

بررسی برهمکنش بین اتم هیدروژن و گرافن پوشش داده شده با Pd نشان می‌دهد که مکان پل، موقعیت جذب ترجیحی می‌باشد و مکان توخالی کمترین انرژی بستگی را داراست. پیوند Pd-H در ترکیبات بر پایه‌ی کربن کمی ضعیف‌تر از مولکول PdH منزوی است و فاصله‌ی پیوند Pd-H از  $1/55\text{Å}$  به  $1/59\text{Å}$  افزایش می‌یابد.

<sup>1</sup> Efremenko

در بخش سوم جدول (۲-۱)، جذب هیدروژن مولکولی روی سطح بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که پایدارترین ساختار  $\text{PdH}_2$  بر پایه‌ی گرافن به ترکیبات I و III تعلق دارد. در ترکیب III طی فرآیند جذب، فاصله‌ی پیوند H-H در سیستم  $\text{PdH}_2$  از  $1/76 \text{ \AA}$  به  $0/85-0/87 \text{ \AA}$  کاهش یافته و به طور همزمان زاویه‌ی H-Pd-H از تقریباً  $70^\circ$  به  $28^\circ-29^\circ$  کاهش پیدا کرده است در نتیجه ترکیب III از یک حالت تجزیه نشده‌ی آزاد به یک ساختار مولکولی مقید شده (مشابه ترکیبات هیدروژن-فلز واسطه، که توسط کوباس [۳۶] سنتز شده بود) تغییر کرده که منجر به ساختاری پایدارتر در حضور لایه‌ی گرافن شده است. همچنین نتایج لوپز نشان می‌دهد که جذب خطی Pd-H-H برای سیستم II، ناپایدارتر از دو ترکیب قبلی و ترکیب IV بی‌نهایت ناپایدار می‌باشد. جذب هیدروژن اتمی مکان‌های اتم پالادیوم را تغییر نمی‌دهد که نشان می‌دهد برهمکنش قابل توجهی بین پالادیوم-گرافن وجود دارد.

در شکل (۲-۸) منحنی‌های DOS برای بررسی سهم‌های اربیتال‌ی در پیوند Pd-H مشاهده می‌شود که برای چهار حالت آزاد و مقید به گرافن برای  $\text{PdH}$  و  $\text{PdH}_2$  می‌باشد. می‌بینیم که چگالی حالت‌های  $\text{PdH}$  منزوی، شکل (۲-۸-الف)، یک نوار خیلی تیز در  $14/2 \text{ eV}$  دارد که مربوط به اربیتال  $1s$  هیدروژن است. آنالیزها نشان می‌دهد که سهم اصلی در پیوند Pd-H مربوط به  $\text{H}(1s)\text{-Pd}(5s)$  می‌باشد.



شکل ۲-۸- منحنی‌های چگالی حالت‌های کل ترکیب (الف)  $\text{PdH}$  آزاد، (ب)  $\text{PdH}$  مقید به گرافن، (ج)  $\text{PdH}_2$  آزاد، و (د)  $\text{PdH}_2$  مقید به گرافن [۴۸].

قابل ذکر است که انرژی بستگی گزارش شده‌ی پالادیوم به گرافن ( $1/0 \text{ eV}$ ) خیلی کمتر از انرژی همدوسی پالادیوم ( $3/8 \text{ eV}$ ) است و بنابراین امکان خوشه‌ای شدن پالادیوم یک پیامد جدی آن خواهد

بود.

## ۲-۴ جذب روی مواد شبه گرافنی

### ۲-۴-۱ جذب فلزات واسطه روی نانوصفحات نیتريد بور شش گوشي

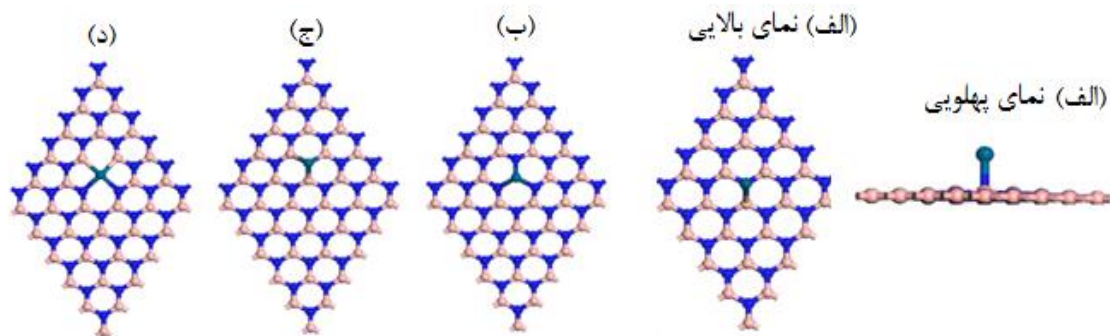
برهمکنش گرافن با اتم‌های فلزات واسطه یک موضوع داغ برای محققین به شمار می‌رود زیرا فلزات واسطه بزرگ‌ترین دسته در جدول تناوبی را به خود اختصاص می‌دهند و گسترده‌ترین تنوع خواص مغناطیسی، اپتیکی، و کاتالیستی را ارائه می‌کنند. شیمی غنی فلزات واسطه در ترکیب با خواص مهیج گرافن منجر به تولید خانواده‌های جدید مواد می‌گردد که کاربردهای زیادی در کاتالیست‌ها، ذخیره‌سازی هیدروژن و وسایل الکترونی دارند.

پیشرفت‌های فراوان در زمینه‌ی گرافن، محققین را تشویق می‌کند که مواد اتمی دوبعدی دیگری بر پایه‌ی آن را کشف کنند. در میان آن‌ها نیتريد بور گرافنی، که مطالعات زیادی برای سنتز آن صورت گرفته است، سیستمی است که مورد توجه قرار گرفته و مطالعات تجربی زیادی برای سنتز آن صورت گرفته است.

صفحات نیتريد بور شش گوشي از نظر ساختاری مشابه گرافن می‌باشد و مشخصه‌های الکترونی، شیمیایی و مکانیکی منحصر بفرده دارد. متأسفانه مشابه نانومواد بر پایه‌ی کربن، زیرلایه‌های h-BN در شکل اولیه‌اش با مولکول‌های هیدروژن ( $H_2$ ) بستگی ضعیفی دارد. استراتژی‌های مختلفی همچون قطبیدگی توسط یک میدان الکتریکی خارجی [۵۲]، و القای بار توسط نقص شبکه‌ای یا عامل دار کردن، برای بهبود انرژی بستگی  $H_2$  به کار برده شده است [۵۳، ۵۴]. عامل دار کردن نانوساختارهای BN با فلزات قلیایی (AM) [۵۵، ۵۶]، فلزات قلیایی خاکی (AEM) [۵۷]، فلزات واسطه (TM) [۵۸-۶۰]، و غیرفلزات (NM) [۶۱، ۶۲] به منظور رسیدن به یک بازدهی ذخیره‌ی  $H_2$  بهینه در شرایط محیط مورد مطالعه قرار گرفته است [۶۳]. اخیراً بانرجی<sup>۱</sup> و همکاران [۶۴] مطالعه‌ی صفحه‌ی نیتريد بور هیدروژن دار

<sup>۱</sup> Banerjee

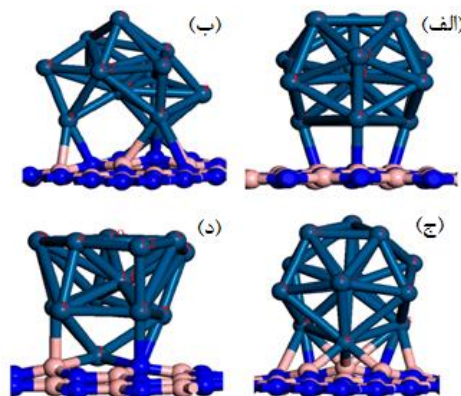
شده‌ی پوشش داده شده با Li را با هدف ذخیره‌ی مولکول‌های  $H_2$  گزارش کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که هر اتم Li قادر به جذب چهار مولکول  $H_2$  با انرژی جذب میانگین بین  $0.18$  تا  $0.30$  eV می‌باشد. یکی دیگر از مطالعات نظری انجام شده در این زمینه، بررسی خواص ساختاری و الکترونی رسوب خوشه‌های Pt روی صفحات h-BN نقص‌دار توسط خو و همکاران [۶۵] انجام شده است. این مطالعه که به کمک DFT و با استفاده از بسته‌ی محاسباتی DMol [۶۶] و شبه‌پتانسیل‌های PBE انجام شده است، بررسی جذب خوشه‌های  $Pt_n$  ( $n=1-4, 13$ ) بر روی ابرسلول  $6 \times 6$  نیتريد بور شش‌گوشی در یک حالت بدون نقص<sup>۱</sup> و سه حالت نقص‌دار ( $V^{B+N}$  defect,  $V^N$  defect,  $V^B$  defect) می‌باشد، شکل (۲-۹).



شکل ۲-۹- ساختارهای بهینه‌شده‌ی یک تک-اتم Pt روی صفحات h-BN (الف) بدون نقص، و نقص‌دار (ب)  $V^B$ ، (ج)  $V^N$ ، و (د)  $V^{B+N}$  [۶۵].

شکل (۲-۱۰) ساختارهای بهینه‌شده‌ی خوشه‌های  $Pt_{13}$  جذب شده روی صفحه‌ی h-BN را نشان

می‌دهد.



شکل ۲-۱۰- ساختارهای بهینه‌شده‌ی خوشه‌ی  $Pt_{13}$  روی صفحه‌ی h-BN (الف) بدون نقص، و نقص‌دار (ب)  $V^B$ ، (ج)  $V^N$ ، و (د)  $V^{B+N}$  [۶۵].

<sup>۱</sup> Defect-free

به دلیل افزایش شدید محاسبات شکل‌های گوناگون خوشه‌ی بزرگ Pt، تنها ساختار مکعبی<sup>۱</sup> D<sub>4h</sub> که از سایر پیکربندی‌ها پایدارتر است، مطالعه شده است.

## ۲-۴-۲ جذب هیدروژن روی نانوصفحات نیتريد بور شش‌گوشی

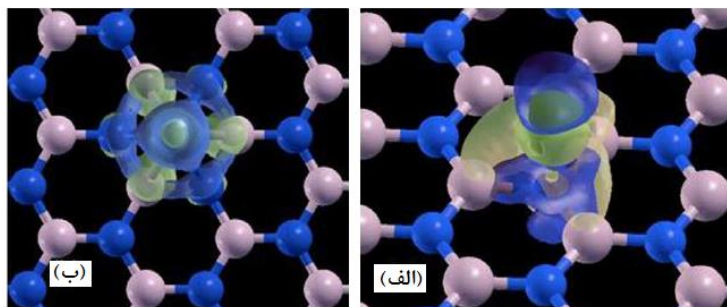
از میان انواع مواد BN، نیتريد بور شش‌گوشی دوبعدی به دلیل ناحیه‌ی سطحی بزرگ برای ذخیره‌سازی هیدروژن مورد توجه زیادی قرار گرفته است. ونگ<sup>۲</sup> و همکاران [۶۷] گزارش کردند که h-BN می‌تواند به ظرفیت ذخیره‌ی هیدروژن ۲/۶ wt% در فشار ۱ MPa برسد. با این وجود، h-BN اولیه بخاطر دارا بودن گاف نواری بزرگ از نظر شیمیایی خنثی است. انرژی جذب H<sub>2</sub> محاسبه شده روی این نانوصفحات تقریباً ۰/۰۹ eV است که هنوز با مقدار موردنیاز اعلام شده توسط DOE فاصله‌ی زیادی دارد. بنابراین تلاش‌ها برای اصلاح سطح نانوصفحات h-BN به منظور افزایش بستگی با H<sub>2</sub> ادامه دارد. پوشش دادن فلزات واسطه روی h-BN یک روش مناسب برای افزایش جذب H<sub>2</sub> است. مطالعات تجربی نشان می‌دهند که فلزات واسطه مانند Ni، Pd، Pt و ... با مولکول هیدروژن برهمکنش نوع کوباس انجام داده و ترکیبات H<sub>2</sub>-TM را تشکیل می‌دهند که منجر به ذخیره‌سازی H<sub>2</sub> می‌گردد [۶۸، ۶۹].

ونکاتارامانان<sup>۳</sup> و همکاران [۶۰] ذخیره‌سازی هیدروژن روی صفحات BN پوشش داده شده با Ni و Rh تک-اتمی و دو-اتمی را بررسی کردند. به منظور بررسی مشخصه‌های پیوندها، اختلاف چگالی بار سیستم‌ها را محاسبه نمودند که از اختلاف چگالی بار کل و چگالی‌های بار اتمی بدست می‌آید. اختلاف چگالی بار برای صفحات BN با فلزات Ni و Rh در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است. در شکل (۲-۱۱ الف) پیوندهای شیمیایی که بین تک-اتم Ni و اتم N، و در شکل (۲-۱۱ ب) بین Rh و شش‌ضلعی BN تشکیل شده‌اند، مشخص است. در مورد Ni پوشش داده شده روی BN، پیوند بین اربیتال Ni; 3d و اربیتال N; 2p اتفاق می‌افتد. در حالی که در مورد Rh پوشش داده شده روی BN، اربیتال Rh; 4d با اربیتال‌های B; 2p و N; 2p تشکیل پیوند می‌دهند.

<sup>1</sup> Cuboctahedron

<sup>2</sup> Wang

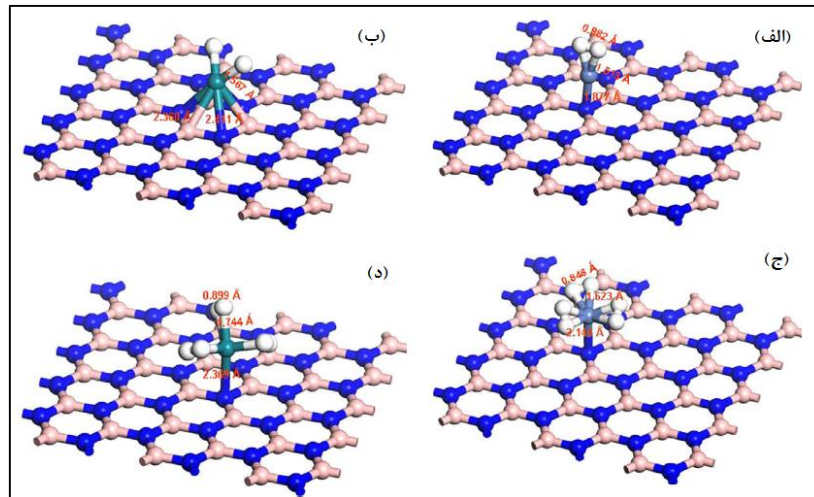
<sup>3</sup> Venkataramanan



شکل ۲-۱۱- اختلاف چگالی بار برای اتم فلز پوشش داده شده روی صفحات BN (الف) اتم Ni پوشش داده شده روی صفحه BN، (ب) اتم Rh پوشش داده شده روی صفحه BN [۶۰].

به منظور مطالعه‌ی جذب مولکول هیدروژن روی فلز پوشش داده شده روی صفحه‌ی BN، یک مولکول هیدروژن نزدیک صفحه‌ی BN گذاشته شد. ساختار هندسی بهینه شده‌ی  $H_2$  جذب شده روی Ni و Rh پوشش داده شده روی صفحات BN در شکل (۲-۱۲-الف و ب) نشان داده شده است. مقادیر بالای انرژی بستگی محاسبه شده به ازای هر مولکول هیدروژن نشان داد که اولین مولکول هیدروژن جذب شیمیایی شده است. در مورد Ni تجزیه‌ی جزئی مولکول‌های H-H مشاهده گردیده زیرا طول پیوند از  $0.75 \text{ \AA}$  به  $0.88 \text{ \AA}$  افزایش یافته است و انرژی جذب ( $E_{ads}$ ) مقدار  $1/41 \text{ eV}$  محاسبه شده است. پس از جذب مولکول دوم هیدروژن، مقدار  $E_{ads}$  به ترتیب به  $0.999 \text{ eV}$  و  $0.936 \text{ eV}$  برای Ni و Rh پوشش داده شده روی صفحات h-BN کاهش یافته، و فاصله‌ی Rh-N افزایش بسیار کمی داشته و به  $0.92 \text{ \AA}$  رسیده است. به منظور دانستن بیشینه‌ی تعداد مولکول‌های هیدروژن که می‌توانند جذب شیمیایی گردند، مولکول‌های سوم و چهارم هیدروژن نیز به صفحات BN پوشش داده شده با فلز اضافه شدند. وقتی مولکول سوم هیدروژن نزدیک اتم Ni جای می‌گیرد، جذب شیمیایی شده و فاصله‌ی آن از اتم Ni،  $1/61 \text{ \AA}$  و انرژی جذب آن  $0.739 \text{ eV}$  می‌باشد. علاوه بر این فاصله‌ی Ni-N بیشتر شده و پیوند ضعیف‌تر می‌گردد، همچنین فاصله‌ی H-H برای مولکول سوم  $H_2$ ،  $0.85 \text{ \AA}$  می‌باشد، شکل (۲-۱۲-ج). با اضافه کردن مولکول چهارم هیدروژن نزدیک اتم Ni، پس از بهینه کردن سیستم، یک مولکول هیدروژن در فاصله‌ی  $3/855 \text{ \AA}$  دورتر از اتم Ni قرار می‌گیرد در حالی که فاصله‌ی H-H،  $0.75 \text{ \AA}$  می‌باشد. بنابراین اتم Ni می‌تواند سه مولکول هیدروژن را به صورت شیمیایی جذب کند و مولکول‌های هیدروژن اضافی به شکل مولکولی باقی مانده و جذب سیستم نمی‌گردند. در مورد سیستم Rh-BN،

مولکول سوم هیدروژن روی اتم Rh جذب شیمیایی شده و در فاصله  $1/74 \text{ \AA}$  از اتم Rh و با انرژی بستگی  $0/87 \text{ eV}$  می باشد، شکل (۲-۱۲-د). با اضافه کردن مولکول چهارم هیدروژن، اتم Rh از حلقه BN جدا شده و فاصله آن از صفحه BN به مقدار  $3/60 \text{ \AA}$  می رسد.



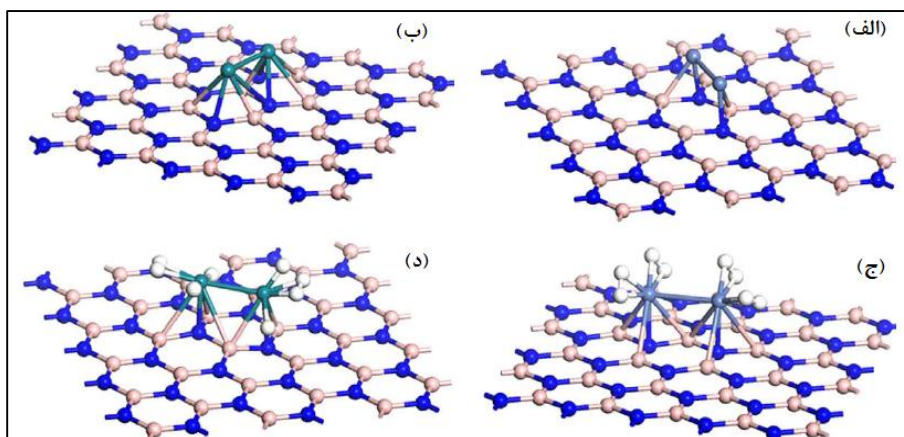
شکل ۲-۱۲- ساختارهای بهینه شده ی هیدروژن جذب شده روی صفحات BN پوشش داده شده با فلز تک-اتمی: (الف) یک مولکول هیدروژن جذب شده روی تک-اتم Ni پوشش داده شده روی h-BN، (ب) یک مولکول هیدروژن جذب شده روی تک-اتم Rh پوشش داده شده روی h-BN، (ج) سه مولکول هیدروژن جذب شده روی تک-اتم Ni پوشش داده شده روی h-BN، و (د) سه مولکول هیدروژن جذب شده روی تک-اتم Rh پوشش داده شده روی h-BN [۶۰].

مطالعات گذشته نشان داده است که فلزات واسطه ی پوشش داده شده روی فولرین ها و نانوصفات

به شکل خوشه در می آیند [۷۰, ۷۱]. این گروه برای بررسی احتمال خوشه ای شدن روی Ni و Rh پوشش داده شده روی صفحات h-BN، اتم دوم Ni و Rh را نزدیک مکان های اتم اول فلزات، اضافه کرده و سیستم ها را بهینه نمودند. ساختارهای بهینه شده در شکل های (۲-۱۳-الف و ب) نشان می دهند که اتم های Ni و Rh تحت فرایند خوشه ای شدن به شکل مولکول دو-اتمی در می آیند. فاصله ی Ni-Ni و Rh-Rh در ساختارهای بهینه شده به ترتیب  $2/82 \text{ \AA}$  و  $2/66 \text{ \AA}$  می باشند که بزرگ تر از فاصله ی پیوندهای دیمرهای Ni<sub>2</sub> و Rh<sub>2</sub> هستند [۷۲, ۷۳]. طول پیوند Ni-N و Rh-N بزرگ تر از طول پیوند در حالت تک-اتمی پوشش داده شده روی BN است که نشان می دهد برهمکنش داخلی بین دو اتم فلز به دلیل شکل گیری دیمر باعث تضعیف برهمکنش بین فلز و BN می گردد. به منظور بررسی جذب هیدروژن روی دیمرهای خوشه ای، سه مولکول هیدروژن را روی هر اتم فلز گذاشتند و ساختار را بدون هیچ

محدودیت ژئومتری بهینه نمودند. ساختارهای بهینه شده، در شکل‌های (۲-۱۳-ج و د) نشان داده شده است.

واضح است که دایمر Ni قادر بوده چهار مولکول هیدروژن را در حالت شبه‌مولکولی جذب کند. در مورد دایمر Rh، دو مولکول هیدروژن در حالت شبه‌مولکولی جذب شده و بقیه در حالت جذب شیمیایی بودند. بنابراین در هر دو مورد تعداد کل مولکول‌های هیدروژن که جذب شیمیایی شده‌اند، کاهش یافته است.



شکل ۲-۱۳- ساختار بهینه‌شده‌ی (الف) Ni دو-اتم روی صفحه‌ی h-BN، و (ب) Rh دو-اتم روی صفحه‌ی h-BN. (ج) چهار مولکول هیدروژن جذب شده روی Ni دو-اتم پوشش داده شده روی h-BN، (د) چهار مولکول هیدروژن جذب شده روی Rh دو-اتم پوشش داده شده روی h-BN [۶۰].



# فصل سوم

## نظریه تابعی چگالی

(DFT)

### ۳-۱ مکانیک کوانتومی، معادله‌ی شرودینگر

یک بلور، مجموعه‌ای متشکل از ذرات باردار مثبت و سنگین (هسته‌ها) و ذرات باردار منفی و سبک‌تر (الکترون‌ها) است. فرض کنید  $N$  هسته، و به ازای هر هسته،  $Z$  الکترون داریم، در یک چنین وضعیتی با مسأله‌ای بس‌ذره‌ای، شامل  $N+ZN$  ذره‌ی برهمکنشی روبرو خواهیم بود. در این مسأله، چون ذرات برهمکنش‌کننده خیلی کوچک و سبک هستند، نمی‌توان از آثار کوانتومی چشم پوشید.

برای شبیه‌سازی یک سیستم متشکل از  $N$  الکترون در حال برهمکنش و  $M$  یون، به منظور توصیف حالت کوانتومی آن از تابع موج بس‌ذره‌ای  $\psi(\{r_i\}, \{R_A\})$  استفاده می‌گردد. این تابع موج وابسته به مختصات الکترونی  $\{r_i\}$  و مختصات هسته‌ای  $\{R_A\}$  بوده و از حل معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان بدست می‌آید که شکل غیرنسبیتی آن بصورت زیر است:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-3)$$

که  $\hat{H}$ ، عملگر هامیلتونی و  $E$ ، انرژی کل سیستم می‌باشد.

هامیلتونی را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_A + \hat{V}_{Ae} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{AA} \quad (2-3)$$

هامیلتونی بس‌ذره‌ای دقیق چنین سیستمی به صورت زیر خواهد بود [۷۴]:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2 \nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{|r_i - R_A|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (3-3)$$

هسته‌ها در موقعیت  $R_A$  دارای جرم  $M_A$ ، و الکترون‌ها واقع در  $r_i$  دارای جرم  $m_e$  هستند. جمله‌های اول و دوم در عبارت بالا، به ترتیب، عملگر انرژی جنبشی الکترون‌ها و هسته‌ها هستند. سه جمله‌ی آخر به ترتیب، برهمکنش کولنی الکترون-هسته، الکترون-الکترون و هسته-هسته را توصیف می‌کنند.

حل دقیق این مسأله‌ی بس‌ذره‌ای ممکن نیست و چاره‌ای جز اعمال تقریب‌ها و ساده‌سازی‌ها نیست. اولین ساده‌سازی تقریب بورن-اوپنهایمر<sup>۱</sup> نامیده می‌شود که به آن تقریب آدیاباتیک نیز گفته می‌شود

<sup>1</sup> Born-Oppenheimer approximation

[۷۴]. تقریب بورن-اوپنهایمر بر اساس این حقیقت است که هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها (حدود ۱۸۰۰ برابر)، و از این رو بسیار کندتر از آن‌ها بوده و در نتیجه انرژی جنبشی هسته خیلی کوچک‌تر از انرژی جنبشی الکترون‌ها می‌باشد. به همین دلیل، می‌توانیم هسته‌ها را در مکان‌های موضعی خود به طور لحظه‌ای ساکن در نظر بگیریم و فرض کنیم که الکترون‌ها در تعادل آنی با آن‌ها هستند. به این ترتیب، تنها با یک مسأله‌ی بس الکترونی مواجه خواهیم بود و هسته‌ها فقط نقش یک چشمه‌ی خارجی بار مثبت برای ابر الکترونی را بازی خواهند کرد. نتیجه‌ی منطقی تقریب بورن-اوپنهایمر بر روی هامیلتونی (۲-۳) این است که با صرف‌نظر کردن از انرژی جنبشی هسته‌ها، جمله‌ی اول حذف می‌شود:

$$H_{e=} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2M_e} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{|r_i - R_A|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (4-3)$$

ولی هنوز هم حل این معادله مشکل بوده و نیاز به ساده‌سازی بیشتر دارد.

### ۲-۳ نظریه تابعی چگالی<sup>۱</sup> (DFT)

سیستم بس الکترونی کوانتومی به دست آمده از اعمال تقریب اول (بورن-اوپنهایمر)، هر چند که بسیار ساده‌تر از سیستم بس ذره‌ای قبلی شده، هنوز هم حل آن دشوار بوده و لازم است که تقریب‌های دیگری بکار گرفته شود. برای اعمال تقریب‌های لازم و تبدیل معادله‌ی (۲-۳) به شکلی ساده‌تر، چندین روش وجود دارد. اساس برخی از این تقریب‌ها مانند هارتری [۷۵] و هارتری-فوک [۷۶]، استفاده از تابع موج به عنوان متغیر اصلی است. این تقریب‌ها در مورد اتم‌ها و مولکول‌ها کارآیی خوبی دارند، و از این رو در محاسبات شیمی کوانتومی بکار می‌روند، اما در محاسبات مربوط به بلورها چندان مناسب نیستند. در گروه دیگری از تقریب‌ها متغیر اصلی، چگالی الکترونی است، که نظریه تابعی چگالی از این دسته است. چگالی الکترون یک مشخصه‌ی فیزیکی است و هنگامی که تعداد الکترون‌ها افزایش می‌یابد محاسبه‌ی آن آسان‌تر می‌شود. مهم‌تر اینکه این روش بر کاستی‌های روش هارتری-فوک از جمله نادیده

<sup>۱</sup> Density Functional Theory

گرفتن همبستگی الکترون‌ها غلبه می‌کند. در نتیجه DFT دقت محاسبه را به طرز چشمگیری افزایش می‌دهد. از نظر تاریخی، هرچند که ایده‌ی استفاده از چگالی به عنوان متغیر اصلی، به اوایل دهه‌ی سوم قرن بیستم برمی‌گردد، اما دو قضیه‌ی محوری نظریه تابعی چگالی، یعنی قضایای هوهنبرگ و کوهن، در سال ۱۹۶۴ به اثبات رسیدند [۷۷].

### ۳-۳ قضایای هوهنبرگ<sup>۱</sup> و کوهن<sup>۲</sup>

رهیافت هوهنبرگ و کوهن، که برای فرمول‌بندی دقیق نظریه تابعی چگالی استفاده می‌شود، برای هر سیستم متشکل از ذرات برهمکنش‌کننده در یک پتانسیل خارجی  $V_{ext}(\vec{r})$  بکار می‌رود. نظریه تابعی چگالی بر اساس دو قضیه‌ی هوهنبرگ و کوهن استوار است.

**قضیه ۱:** برای هر سیستم متشکل از ذرات برهمکنش‌کننده، پتانسیل خارجی  $V_{ext}(\vec{r})$ ، با استفاده از چگالی حالت پایه، به صورتی یکتا مشخص می‌شود.

بر طبق این قضیه، می‌توان هامیلتونی یک سیستم بس الکترونی را تعیین کرد و به دنبال آن، تابع موج‌ها برای همه‌ی حالات (پایه و برانگیخته) مشخص می‌شوند. بدین ترتیب، همه‌ی خواص سیستم را می‌توان از طریق چگالی حالت پایه استخراج کرد.

**قضیه ۲:** برای هر سیستم بس الکترونی می‌توان یک تابعی انرژی جهان‌شمول  $E[\rho]$  بر حسب چگالی  $\rho(\vec{r})$  الکترونی معرفی کرد که انرژی حالت پایه‌ی سیستم، کمینه‌ی این تابعی باشد؛ و چگالی الکترونی که این تابعی را کمینه می‌کند چگالی حالت پایه‌ی سیستم،  $\rho_0(\vec{r})$ ، خواهد بود. بر طبق این قضیه، تابعی  $E[\rho]$  به تنهایی برای تعیین چگالی و انرژی حالت پایه کافی است. این تابعی جهان‌شمول به شکل زیر است:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{int}[\rho] \quad (5-3)$$

جمله‌ی اول انرژی جنبشی، جمله‌ی دوم برهمکنش الکترون و میدان خارجی، و جمله‌ی آخر

<sup>1</sup> Hohenberg

<sup>2</sup> Kohn

برهمکنش الکترون-الکترون است. در اینجا نکته‌ی قابل توجه این است که این تابعی فقط خواص حالت پایه‌ی سیستم را مشخص می‌کند و برای تعیین خواص سیستم در حالت برانگیخته بکار نمی‌رود.

### ۳-۴ معادلات کوهن-شم<sup>۱</sup>

معادلات کوهن-شم که در سال ۱۹۶۵ معرفی شد، نظریه تابعی چگالی را به یک ابزار عملی تبدیل کرد [۳۵]. کوهن و شم در حقیقت شیوه‌ای عملی برای به کارگیری نظریه تابعی چگالی ارائه دادند. در روش کوهن-شم دستگاهی فرضی در نظر گرفته می‌شود که در آن، برهمکنش الکترون-الکترون صفر است (سیستم غیربرهمکنشی) و در یک پتانسیل خارجی به گونه‌ای قرار گرفته است که چگالی حالت پایه آن با چگالی حالت پایه دستگاه واقعی یکسان باشد. چگالی دستگاه فرضی را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (6-3)$$

که در آن،  $\phi_i(\vec{r})$  تابع موج‌هایی هستند که از معادله شرودینگر پیروی می‌کنند. هامیلتونی تک ذره در این سیستم غیر برهمکنشی به صورت زیر خواهد بود:

$$\hat{H}_{KS} = \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) = T_s + V_{eff} \quad (7-3)$$

$T_s$  انرژی جنبشی دستگاه غیربرهمکنشی است. پتانسیل مؤثر نیز شامل (۱) پتانسیل ناشی از اثرات هسته‌ها، و (۲) پتانسیل میانگین ناشی از اثرات همه‌ی الکترون‌های دیگر است. تابعی انرژی کل حالت پایه‌ی سیستم برهمکنشی به صورت زیر است،

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (8-3)$$

پتانسیل تبادلی-همبستگی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta(E_{xc}[\rho])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (9-3)$$

با داشتن تابعی  $E_{xc}$  می‌توانیم  $V_{xc}$  را به دست آوریم. اکنون در ادامه، قضیه‌ی کوهن-شم را فرمول‌بندی

<sup>1</sup> Kohn-Sham

می‌کنیم. چگالی دقیق حالت پایه‌ی  $\rho(\vec{r})$  یک سیستم  $N$  الکترونی به صورت زیر است:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \quad (10 - 3)$$

که در آن تابع‌های تک ذره  $\phi_i(\vec{r})$  پاسخ‌های مربوط به کمینه‌ی انرژی در هامیلتونی کوهن-شم هستند:

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (11 - 3)$$

برای حل این معادله با یک مسأله‌ی خودسازگار روبه‌رو هستیم، هامیلتونی به  $\phi_i$  بستگی دارد حال آن‌که برای بدست آوردن  $\phi_i$  ها باید هامیلتونی را در اختیار داشت. در این جا برای فرار از این تناقض به یک شیوه‌ی تکرارشونده نیاز است. ابتدا چگالی اولیه‌ی  $\rho_0$  حدس زده می‌شود و هامیلتونی  $H_{KS1}$  توسط آن ساخته می‌شود. سپس ویژه‌مقدارهای آن به دست می‌آید و از نتایج به صورت مجموعه‌ای از  $\phi_1$  ها برای بدست آوردن چگالی جدید  $\rho_1$  استفاده می‌شود. اغلب اوقات  $\rho_0$  متفاوت از  $\rho_1$  است. حال از  $\rho_1$  برای ساخت  $H_{KS2}$  استفاده می‌شود که از آن  $\phi_2$  نتیجه می‌شود. و به همین ترتیب روند ادامه می‌یابد تا سیستم همگرا شود. در نهایت که همگرایی حاصل شد  $\phi_f$  یک  $H_{KSf}$  را تولید می‌کند که این هامیلتونی مجدداً همان  $\phi_f$  را نتیجه می‌دهد و لذا این چگالی نهایی سازگار با هامیلتونی است.

### ۳-۵ تابعی تبادلی - همبستگی<sup>۱</sup>

در هامیلتونی کوهن - شم توصیف شده در قسمت قبل، به جز تقریب بورن-اوپنهایمر هیچ تقریب دیگری بکار برده نشده است. ولی تابعی تبادلی - همبستگی هنوز برای ما ناشناخته است. در این مرحله نیز تقریب‌هایی برای تعیین مقدار انرژی تبادلی - همبستگی وارد نظریه می‌شوند. یکی از تقریب‌ها که بسیار بکار می‌رود تقریب چگالی موضعی<sup>۲</sup> (LDA) [۷۸, ۷۹] است که در آن تابعی تبادلی - همبستگی به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (12 - 3)$$

<sup>1</sup> Exchange-Correlation functional

<sup>2</sup> Local Density Aproximation

تابع (نه تابعی)  $\epsilon_{xc}^{homo}$  انرژی تبادل-همبستگی واحد حجم برای گاز الکترونی همگن است که با روش‌های عددی مشخص می‌شود. این بدین معنا است که انرژی تبادل-همبستگی ناشی از چگالی  $\rho(\vec{r})$  می‌تواند با تقسیم ماده به حجم‌های کوچک‌تر با یک چگالی ثابت، مشخص شود. مرحله‌ی بعدی که برای بهبود تقریب چگالی موضعی بکار می‌رود آن است که سهم تبادل-همبستگی هر یک از حجم‌های کوچک نه فقط به چگالی موضعی وابسته باشد بلکه اضافه بر آن به گرادیان چگالی نیز بستگی داشته باشد. این تقریب را تقریب گرادیان تعمیم یافته<sup>۱</sup> (GGA) [۸۰] می‌نامند که در آن تابعی تبادل-همبستگی به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r} \quad (13-3)$$

که تابع  $f$  یک تابع جهانی است، در اکثر موارد تقریب GGA نسبت به LDA به جواب‌های دقیق‌تری منجر می‌شود البته ملاحظاتی نیز در مورد آن وجود دارد که باید در نظر گرفته شود، در تقریب LDA تنها یک حالت یکتا برای  $E_{xc}$  وجود دارد و به همین دلیل تنها یک نوع تقریب LDA موجود است در حالی که برای وارد کردن گرادیان چگالی در محاسبات، آزادی عمل بیشتری وجود دارد، از این رو چندین نسخه‌ی مختلف GGA وجود دارد که همه‌ی آن‌ها با اختلاف اندکی پارامتری شده‌اند.

به طور مستمر، فرم‌های جدیدی برای تابع  $f$  پیشنهاد می‌شود که هر یک از آن‌ها فواید خاص خود را دارد. برای مثال تابعی که PBE<sup>۲</sup> [۸۱] نامیده می‌شود بسیاری از قیدها و محدودیت‌های LDA را برآورده می‌کند. اما برای استخراج برخی توابع دیگر ابتدا یک تابعی اولیه با پارامترهای آزاد انتخاب می‌شود و این پارامتر از طریق برازش با مجموعه‌ای از داده‌های تجربی تعیین می‌شود؛ از آنجا که GGA حاصل یک محاسبه‌ی ابتدا به ساکن<sup>۳</sup> نیست چون در محاسبه تابعی از برخی اطلاعات تجربی استفاده شده است به کاربردهای خاص محدود می‌شود. روش‌های دیگری نظیر LDA + U و meta GGA نیز برای بررسی‌های دقیق‌تر برخی مواد استفاده می‌شود.

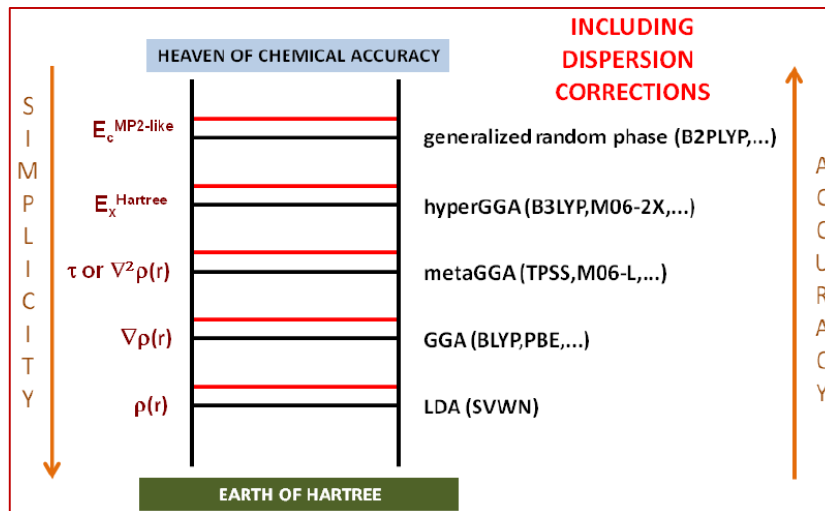
<sup>۱</sup> Generalized Gradient Approximation

<sup>۲</sup> Perdow-Burke-Ernzerhof

<sup>۳</sup> Ab initio

در شکل (۳-۱) تقریب‌های مورد استفاده برای تابعی تبدلی-همبستگی و دقت آن‌ها به طور نمادین

نشان داده شده است [۸۲].



شکل ۳-۱- نمایشی از تقریب‌های مورد استفاده برای تابعی تبدلی-همبستگی و دقت آن‌ها [۸۲].

### ۳-۶ رهیافت شبه پتانسیل

یکی از روش‌های بسط تابع موج‌ها در معادلات کوهن - شم استفاده از امواج تخت است. اما عیب بزرگ استفاده از امواج تخت افزایش حجم محاسبات است که این عیب در مناطقی که تابع موج تغییرات بیشتری دارد چشمگیرتر است. زیرا هر چه تابع موج افت و خیز بیشتری داشته باشد توابع پایه بیشتری لازم است با هم ترکیب شوند تا تابع موج مربوطه ساخته شود. در حالی که استفاده از شبه پتانسیل می‌تواند بدون تغییر در فیزیک مساله حجم محاسبات را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش دهد. در این رهیافت از این واقعیت استفاده می‌شود که هر چه تابع موج‌های الکترون‌ها جایگزیده‌تر باشد، نوسانات آن‌ها بیشتر است.

در نظریه‌ی شبه پتانسیل، الکترون‌های مغزه به دلیل نقش ناچیز آن‌ها در پیوند بین اتم‌ها نادیده گرفته می‌شوند. لیکن تابع موج الکترون‌های ظرفیت با یک شبه تابع موج جایگزین می‌شود که در ناحیه‌ی خارج مغزه بر تابع موج واقعی الکترون منطبق بوده اما در ناحیه‌ی مغزه بدون گره و هموار است. به طور معادل می‌توان گفت که پتانسیل واقعی اعمال شده بر الکترون ظرفیت با یک شبه پتانسیل عوض می‌شود

که مقدار آن در ناحیه‌ی مغزه کمتر از پتانسیل واقعی باشد و در نتیجه، حجم محاسبات را کاهش و در عین حال بتواند خواص فیزیکی ناشی از پتانسیل واقعی در ناحیه‌ی بین جایگاهی را انعکاس دهد. رهیافت شبه‌پتانسیل به سال ۱۹۴۰ یعنی زمانی که هرینگ<sup>۱</sup> روش موج تخت متعامد را ارایه کرد، برمی‌گردد [۸۳]. بعدها فیلیپس<sup>۲</sup> و کلینمن<sup>۳</sup> شرط تعامد ( که لزوم رعایت این شرط باعث تغییرات زیاد تابع موج در ناحیه نزدیک به هسته می‌شود) را توسط یک پتانسیل مؤثر جایگزین کردند [۸۴] که در آن اصل طرد توسط الکترون‌های مغزه رعایت می‌شد و از این طریق جاذبه الکتروستاتیکی هسته‌ها جبران می‌شد.

### ۷-۳ اصلاحات و اندروالسی

به منظور جبران توصیف ضعیف برهمکنش‌های واندروالسی (vdW) ناشی از همبستگی‌های دینامیکی بین توزیع بارهای در حال نوسان توسط تقریب GGA، تصحیح انرژی پراکندگی  $E_{disp}$  پیشنهاد شده توسط کاجنکو<sup>۴</sup> و همکاران [۸۵] بکار برده شد. روش DFT-D3 یک بخش افزوده شده به تئوری تابعی چگالی کوهن-شم استاندارد (DFT-D) می‌باشد که دارای دقت بالاتر و طیف وسیع کاربردها می‌باشد. انرژی کل در چارچوب DFT-D3 از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید [۸۶]:

$$E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} - E_{disp} \quad (14 - 3)$$

که  $E_{KS-DFT}$  انرژی خودسازگار معمول که از تابعی چگالی منتخب بدست آمده است و  $E_{disp}$  تصحیح پراکندگی که مجموع انرژی‌های دو و سه جسمی می‌باشد:

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (15 - 3)$$

مهم‌ترین جمله‌ی دو-جسمی توسط رابطه‌ی زیر بیان شده است:

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (16 - 3)$$

<sup>1</sup> Herring

<sup>2</sup> Philips

<sup>3</sup> Kleinman

<sup>4</sup> Tkatchenko

در اینجا اولین مجموع روی تمام جفت اتم‌های سیستم است،  $C_n^{AB}$  ضریب پراکندگی مرتبه‌ی  $n$  ام میانگین برای جفت اتم  $AB$  و  $r_{AB}$  فاصله‌ی بین هسته‌های آنهاست. برای اجتناب از تکینگی‌های نزدیک برای مقادیر کوچک  $r_{AB}$  و اثرات دوبار شمرده شدن حد واصل تصحیح در فواصل میانه، توابع محرک میرا  $f_{d,n}$  استفاده شده است که محدوده‌ی تصحیح پراکندگی را تعیین می‌کند:

$$f_{d,n} = \frac{1}{1 + 6 \left( \frac{r_{AB}}{s_{r,n} R_0^{AB}} \right)^{-\alpha_n}} \quad (17 - 3)$$

که  $R_0^{AB}$  مجموع شعاع و اندروالس جفت اتم  $AB$  است و  $s_{r,n}$  ضریب مقیاس وابسته به مرتبه از شعاع قطع بوده و فقط وابسته به تابعی همبستگی تبادلی است.

### ۳-۸ کد محاسباتی OpenMX<sup>۱</sup>

در رساله‌ی حاضر از بسته‌ی محاسباتی OpenMX [۸۷] برای انجام محاسبات بر پایه‌ی نظریه تابعی چگالی استفاده گردید. در این بخش بطور خلاصه به معرفی این کد و پارامترهای ورودی و خروجی آن می‌پردازیم.

کد OpenMX یک بسته‌ی محاسباتی متن‌باز برای شبیه‌سازی مواد در ابعاد نانو بر اساس نظریه تابعی چگالی است. در این کد از شبه پتانسیل‌های بار پایسته و توابع پایه‌ی جایگزیده شبه اتمی استفاده می‌گردد. روش‌ها و الگوریتم‌هایی که در این کد مورد استفاده قرار گرفته‌اند و همچنین روش‌های پیاده‌سازی آن‌ها به دقت طراحی شده‌اند تا محاسبات ساختار الکترونی ابتدا به ساکن در ابعاد بزرگ بر روی کامپیوترهای موازی مبتنی بر MPI یا MPI/OpenMP امکان‌پذیر شود. با پیاده‌سازی مؤثر نظریه تابعی چگالی، امکان بررسی ساختارهای الکترونی، مغناطیسی و هندسی طیف وسیعی از مواد همچون مولکول‌های زیستی، مواد بر پایه‌ی کربن، مواد مغناطیسی و رساناهای نانومقیاس فراهم می‌گردد. اگر از چند صد هسته روی کامپیوتر موازی استفاده گردد، توسط این کد می‌توان سیستم‌های شامل ۱۰۰۰ اتم را مطالعه نمود. حتی محاسبات ساختار الکترونی ابتدا به ساکن سیستم‌های با بیش از ۱۰۰۰۰ اتم

<sup>۱</sup> Open source package for Material eXplorer

با بهره‌گیری از روش  $O(N)$  که در این کد فراهم شده، امکان پذیر می‌باشد. شبه‌پتانسیل‌ها و توابع پایه‌ی بهینه شده (که همگی به خوبی تست شده‌اند) برای عناصر مختلف فراهم شده است و کاربران می‌توانند به سرعت محاسبات خود را شروع کنند بدون اینکه نیازی به تولید این داده‌ها داشته باشند. ویژگی‌های قابل توجهی برای محاسبات خواص فیزیکی همچون خواص مغناطیسی، دی‌الکتریک و ترابرد الکترونی در این کد فراهم شده است. از جمله نقاط قوت OpenMX بهره جستن از شبه‌پتانسیل‌های نسبیتی می‌باشد که قابلیت محاسبات نسبیتی را نیز فراهم می‌آورد. به عنوان مثال محاسبات مربوط به ساختار نواری و خواص مغناطیسی مواد عایق جدید که به عایق‌های توپولوژیکی معروف هستند با استفاده از این کد به سادگی و با دقت بالا امکان‌پذیر است. این در صورتی است که پکیج‌های مشابه مانند Siesta قادر به محاسبه‌ی خواص فیزیکی در حضور برهمکنش‌های نسبیتی نمی‌باشند. بنابراین OpenMX یک ابزار نظری مفید و توانمند در علم مواد نانومقیاس است که می‌تواند منجر به درک بهتر و عمیق‌تر مواد سودمند و پیچیده بر پایه‌ی مکانیک کوانتومی گردد. توسعه‌ی OpenMX در ابتدا توسط گروه اوزاکی در سال ۲۰۰۰ انجام شد و از آن زمان تا کنون توسعه‌دهندگان زیادی در این پروژه همکاری داشته‌اند.

### ۳-۸-۱ فایل ورودی

اولین مرحله در اجرای کد OpenMX، ایجاد یک فایل ورودی است که شامل تمام پارامترهایی است که کد برای محاسبات به آن‌ها نیاز دارد. در این فایل هر پارامتر توسط یک کلمه‌ی ورودی<sup>۱</sup> مشخص می‌گردد که تعداد این کلمه‌های ورودی دلخواه بوده و محدودیتی ندارد. در نوشتن کلمات ورودی از حروف بزرگ یا کوچک یا مخلوطی از آن‌ها استفاده می‌شود. در ادامه، به توضیح مهم‌ترین کلمات ورودی می‌پردازیم.

### ۳-۸-۱-۱ مشخص کردن نام فایل

System.CurrentDir: مسیر خروجی فایل‌های خروجی توسط این پارامتر مشخص می‌گردد. پیش فرض

---

<sup>1</sup> keyword

آن ‘./’ می باشد.

System.Name: نام فایل های خروجی توسط این کلمه ورودی تعیین می شود.

DATA.PATH: مسیر پوشه های شامل فایل های VPS و PAO باید در فایل ورودی آدرس دهی گردد.

پیش فرض آن ‘../DFT\_DATA13’ می باشد.

### ۳-۱-۸-۲ تعیین نوع اتم ها

Species.Number: تعداد گونه های اتمی در سیستم را مشخص می کند.

Definition.of.Atomic.Species: نام عناصر موجود در سیستم و نام فایل های مربوط به اربیتال های

پایه ی شبه اتمی و شبه پتانسیل های آن ها باید در جلوی هر عنصر مشخص گردد. به عنوان مثال اگر

سیستم ما شامل اتم های کربن باشد به صورت زیر نوشته می شود:

<Definition.of.Atomic.Species (۱۸-۳)

C C6.0-s2p2 C\_PBE13

Definition.of.Atomic.Species>

### ۳-۱-۸-۳ معرفی اتم های موجود در سیستم

Atoms.Number: تعداد کل اتم ها در سیستم باید مشخص گردد.

Atoms.SpeciesAndCoordinates.Unit: واحد مختصات اتم ها توسط این پارامتر تعیین می گردد.

‘Ang’ برای واحد آنگستروم، و ‘AU’ برای واحد اتمی استفاده می شود.

Atoms.SpeciesAndCoordinates: مختصات تمام اتم ها و تعداد بار اسپینی هر اتم باید مشخص شود.

Atoms.UnitVectors.Unit: واحد بردارهای پایه ی سلول واحد را با ‘Ang’ یا ‘AU’ مشخص می کنیم.

Atoms.UnitVectors: بردارهای پایه ی a، b و c که مشخص کننده ی سلول واحد هستند را با این

کلمه ی ورودی تعیین می کنیم.

### ۳-۱-۸-۴ تعیین مشخصات الکترونی سیستم (SCF)

scf.XcType: برای تعیین پتانسیل همبستگی-تبادلی استفاده می شود. پتانسیل های نوع LDA،

LSDA-CA ، LSDA-PW و GGA-PBE در دسترس می‌باشد. GGA-PBE یک تابعی GGA پیشنهاد

شده توسط پردو-برک-ارنزهف [۸۱] می‌باشد.

scf.SpinPolarization: این پارامتر تعیین می‌کند که محاسبات بر اساس در نظر گرفتن قطبش اسپینی باشد یا بدون در نظر گرفتن آن. اگر محاسبات بررسی قطبیدگی اسپینی باشد باید 'ON' قرار داده شود در غیر این صورت باید در حالت 'OFF' قرار داده شود. چنانچه از پتانسیل‌های LDA استفاده گردد باید روی OFF تنظیم شود.

scf.ElectronicTemperature: دمای سیستم را مشخص می‌کند. حالت پیش فرض آن ۳۰۰ کلوین می‌باشد.

scf.energycutoff: برای تعیین انرژی قطع موردنیاز در محاسبه‌ی عناصر ماتریسی متناظر با اختلاف پتانسیل کولنی و پتانسیل همبستگی-تبادلی و حل معادله‌ی پواسون با استفاده از تبدیل فوریه‌ی سریع (FFT) استفاده می‌گردد. مقدار پیش فرض آن ۱۵۰ Ryd است.



## فصل چهارم

### جذب خوشه‌های فلزات واسطه‌ی

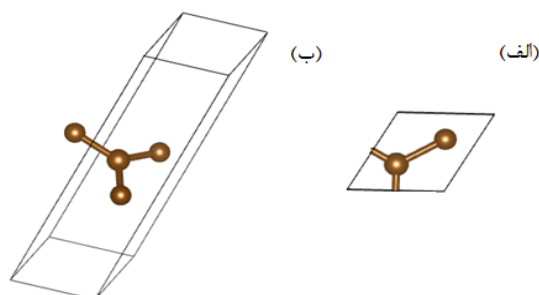
$Pd_n$ ،  $Pt_n$  و  $Ir_n$  روی گرافن

## ۴-۱ خواص ساختاری و الکترونی گرافن

در این فصل به مطالعه‌ی خواص ساختاری و الکترونی گرافن می‌پردازیم. به منظور یافتن پایدارترین مکان جذب، ابتدا به جذب تک-اتم‌های فلزات واسطه‌ی پلاتین (Pt)، پالادیوم (Pd)، و ایریدیوم (Ir) در سه مکان جذب متفاوت بر روی صفحه‌ی گرافن می‌پردازیم. در مقالات متعددی، جذب خوشه‌های فلزات واسطه با تعداد اتم‌های پایین همچون ۲، ۳، و ۴ اتمی بر روی گرافن مورد بررسی قرار گرفته است [۴۱، ۸۸-۹۱]. به همین دلیل به منظور بررسی وابستگی خواص ساختاری، جذبی و الکترونی به اندازه‌ی خوشه‌ی فلز واسطه، به مطالعه‌ی جذب خوشه‌های ۵- و ۶- اتمی فلزات واسطه بر روی گرافن پرداختیم. پس از یافتن پایدارترین مکان جذب، خوشه‌های پنج و شش اتمی Pt، Pd، و Ir را بهینه نموده و جذب این خوشه‌های بهینه شده را روی گرافن مطالعه می‌نماییم. در نهایت به منظور دقت بیشتر در نتایج، از اصلاحات و اندروالسی نیز در محاسبات استفاده نموده و تأثیر آن را بر روی مقادیر انرژی‌های جذب و بستگی بررسی می‌کنیم.

### ۴-۱-۱ سلول واحد گرافن

گرافن دارای ساختار شش گوشه لانه زنبوری است که در این ساختار، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن مجاور خود پیوند یگانه کوالانسی برقرار می‌کند. پیوند بین اتم‌های کربن از نوع پیوند سیگما بوده و طول این پیوندها تقریباً  $1/42 \text{ \AA}$  و زاویه‌ی پیوندی برابر ۱۲۰ درجه است. سلول واحد گرافن یک لوزی دوبعدی است و هر سلول واحد شامل دو اتم کربن می‌باشد.

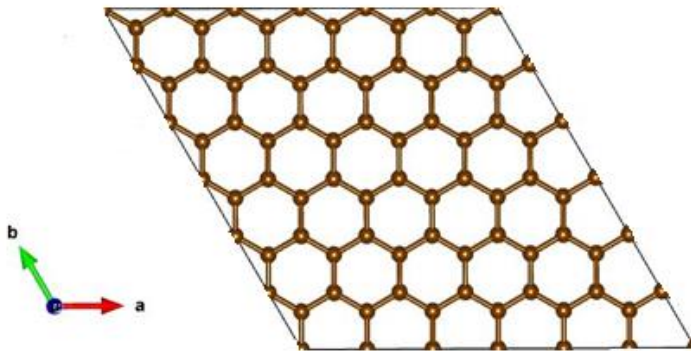


شکل ۴-۱- الف) نمای بالا، و ب) نمای پهلو از سلول واحد گرافن، شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار Vesta.

پارامترهای شبکه‌ی محاسبه‌شده در صفحه‌ی X-Y توافق خوبی با تجربه نشان داد. ثابت‌های شبکه‌ی محاسبه شده برای سلول واحد گرافن (1×1) پس از بهینه‌سازی،  $a_0=b_0=2/476 \text{ \AA}$  بدست آمد که با مقدار تجربی (2/462  $\text{ \AA}$ ) [92] تنها 0/60٪ اختلاف دارد.

#### ۴-۱-۲ ابرسلول ۶×۶×۱ گرافن

برای مطالعه‌ی خواص جذب خوشه‌های n اتمی روی صفحه‌ی گرافن (Gr)، یک ابرسلول شش گوشه ۶×۶ که از بسط سلول واحد نشان داده شده در شکل (۴-۱) حاصل شد و متشکل از ۷۲ اتم کربن می‌باشد، در نظر گرفتیم، شکل (۴-۲).



شکل ۴-۲- ساختار بهینه‌شده‌ی ابرسلول ۶×۶×۱ گرافن که متشکل از ۷۲ اتم کربن می‌باشد.

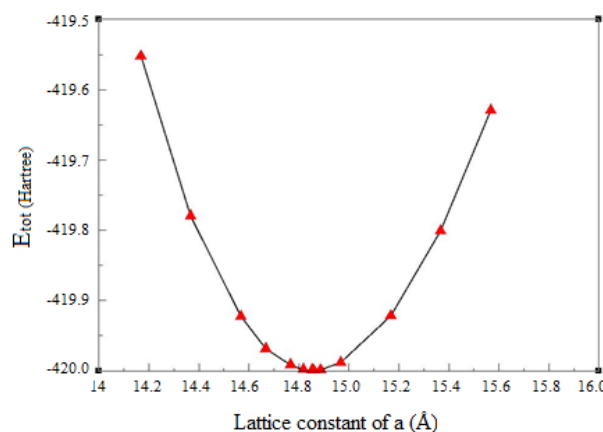
به منظور جلوگیری از برهمکنش‌های اضافی بین اتم‌های سلول‌های مجاور، یک ناحیه‌ی  $15 \text{ \AA}$  در راستای محور z در نظر گرفته شد. همه‌ی محاسبات در چارچوب تئوری تابعی چگالی (DFT) که در پکیج محاسباتی OpenMX پیاده‌سازی شده و بدون در نظر گرفتن قطبش اسپینی انجام گردید. برای به حساب آوردن اثرات همبستگی-تبادلی از تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) که توسط پر دو-برک-ارنزهف (PBE) توصیف شده، استفاده شد. همچنین به منظور جبران توصیف ضعیف برهمکنش-های واندروالسی (vdW) ناشی از همبستگی‌های دینامیکی بین توزیع بارهای در حال نوسان توسط تقریب GGA، تصحیح انرژی پراکندگی  $E_{\text{disp}}$  پیشنهاد شده توسط ارتمن، گریم و کاجنکو بکار برده شد. روش DFT-D3 یک بخش افزوده شده به تئوری تابعی چگالی کوهن-شم استاندارد (DFT-D) می‌باشد که دارای دقت بالاتر و طیف وسیع کاربردها می‌باشد. محاسبات نشان داد که انرژی قطع مناسب برای

بسط موج تخت  $150 \text{ Ryd}$  می‌باشد. انتگرال‌گیری روی منطقه‌ی اول بریلوئن با استفاده از مدل منخورست-پک [۹۳] و با مرکزیت گاما در فضای  $k$  و با مش‌بندی  $10 \times 10 \times 1$  انجام شده است. بهینه‌سازی تا زمانی ادامه یافت که نیروی مؤثر روی هر اتم کمتر از  $0.005 \text{ eV/\AA}$  باشد و همچنین معیار همگرایی انرژی در محاسبات خودسازگار  $10^{-6} \text{ eV}$  انتخاب گردید.

#### ۴-۱-۲-۱-۴ بهینه‌سازی ساختاری

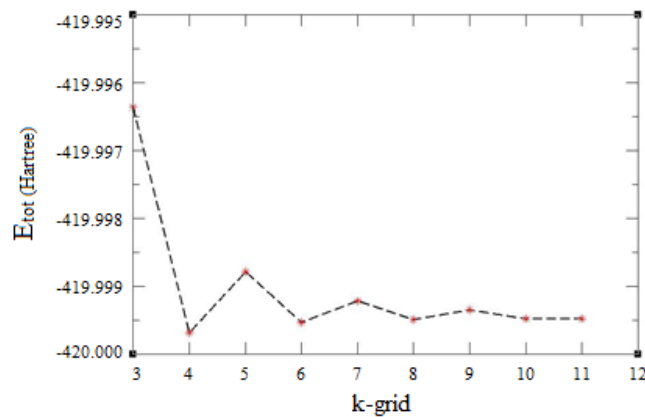
پیش از انجام محاسبات، بهینه‌سازی پارامترهای ورودی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. این پارامترها شامل انرژی قطع، ثابت‌های شبکه، و تعداد نقاط در منطقه‌ی اول بریلوئن یا همان مش‌بندی فضای  $k$  می‌باشد که تغییرات انرژی کل را نسبت به این پارامترها بررسی می‌نماییم. با افزایش مقادیر پارامترهای ذکر شده، زمان اجرای محاسبات و حافظه‌ی موردنیاز نیز افزایش خواهد یافت. در نتیجه‌ی مطالعه‌ی همگرایی، کمترین مقداری از پارامتر موردنظر که منجر به نتایج صحیح می‌گردد را انتخاب می‌کنیم.

شکل (۴-۳)، منحنی تغییرات انرژی کل با تغییر ثابت شبکه‌ی  $a$  را نشان می‌دهد. مقادیر ثابت‌های شبکه بهینه برای ابرسلول  $1 \times 6 \times 6$  گرافن که دارای کمترین مقدار انرژی کل می‌باشند،  $b = 14/858 \text{ \AA}$   $a =$  محاسبه گردید. در شکل (۴-۴) منحنی تغییرات انرژی کل برحسب مش‌بندی فضای  $k$  از  $1 \times 3 \times 3$  الی  $11 \times 11 \times 1$  رسم شده است. با توجه به این منحنی، مش‌بندی  $k$  مناسب برای ابرسلول گرافن،  $10 \times 10 \times 1$  انتخاب گردید.

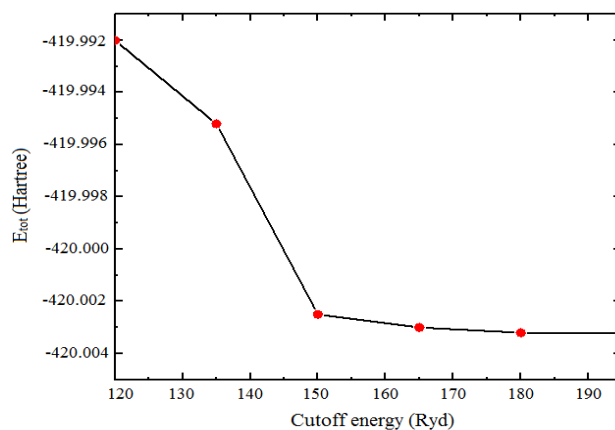


شکل ۴-۳- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر ثابت شبکه‌ی  $a$  برای ابرسلول  $1 \times 6 \times 6$  گرافن.

پارامتر دیگری که باید تغییرات آن نسبت به انرژی کل بهینه گردد، انرژی قطع می‌باشد. انرژی کل ابرسلول را برای انرژی‌های قطع متفاوت محاسبه نموده و مقدار بهینه‌ی انرژی قطع را مقدار ۱۵۰ Ryd انتخاب نمودیم. شکل (۴-۵) منحنی تغییرات را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۴- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر مش‌بندی فضای k برای ابرسلول ۱×۶×۶ گرافن.

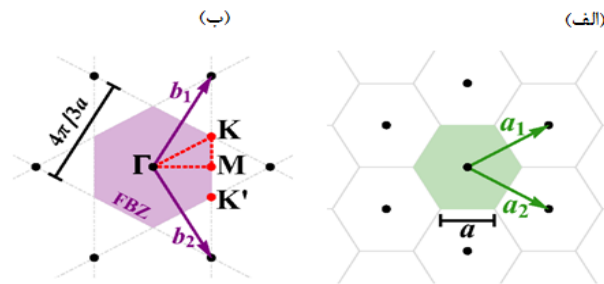


شکل ۴-۵- منحنی تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای ابرسلول ۱×۶×۶ گرافن.

### ۳-۱-۴ ساختار الکترونی گرافن

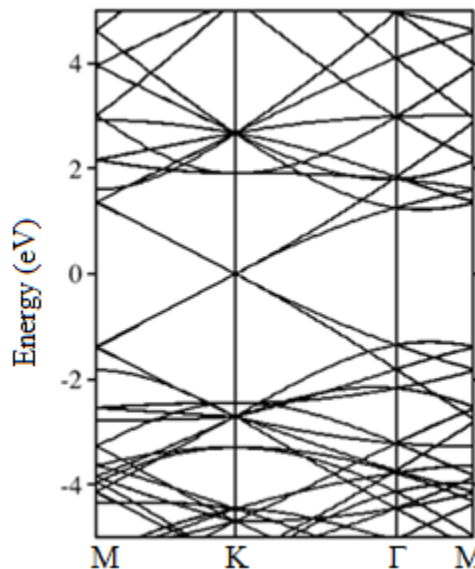
شبکه ی وارون گرافن نیز مانند شبکه ی مستقیم آن، دارای ساختار شش‌گوشی می باشد ولی به اندازه ی ۹۰ درجه نسبت به آن چرخیده است. شکل (۴-۶) سلول واحد گرافن و منطقه ی اول بریلوئن متناظر را نشان می‌دهد. سه نقطه ی پرتقارن در شبکه ی وارون، مرکز ( $\Gamma$ )، گوشه ( $K$ )، و مرکز لبه ی شش گوشه ( $M$ ) در شبکه ی وارون تعریف می‌گردند که در محاسبه ی ساختار نواری از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند. براساس این اطلاعات، ساختار نواری گرافن در مسیر  $M-K-\Gamma-M$  محاسبه و رسم

گردید. اگر در نمودار ساختار نوارهای انرژی ماده‌ای، بین نوار رسانش و ظرفیت فاصله‌ای وجود داشته باشد، این فاصله که بر حسب eV گزارش می‌شود گاف نواری نام دارد. نمودار ساختار نواری گرافن، گاف ندارد یعنی نوار رسانش و ظرفیت آن در نقطه‌ای به نام نقطه‌ی دیراک به هم می‌رسند. نوار رسانش و ظرفیت گرافن در نقطه‌ی K بر روی سطح فرمی یکدیگر را قطع کرده و گاف را از بین می‌برند.

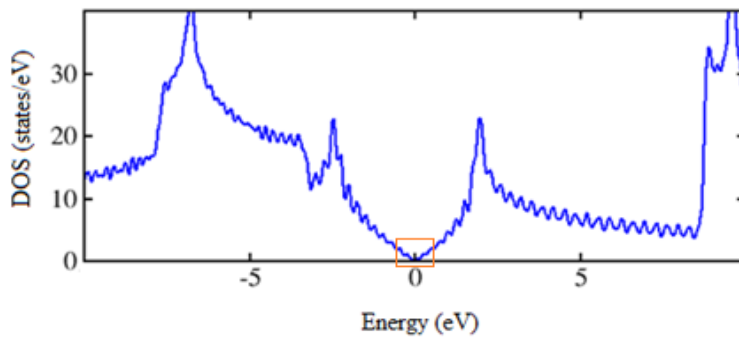


شکل ۴-۶- (الف) سلول واحد و (ب) منطقه‌ی اول بریلوئن گرافن [۹۴].

شکل (۴-۷) ساختار نواری محاسبه‌شده‌ی گرافن و شکل (۴-۸) منحنی چگالی حالت‌های متناظر را نشان می‌دهند که در توافق خوبی با نتایج مطالعات نظری و تجربی پیشین می‌باشند [۹۵, ۹۶] [۹۷]. در شکل (۴-۸)، نقطه‌ی دیراک با مربع قرمز رنگ مشخص شده است.



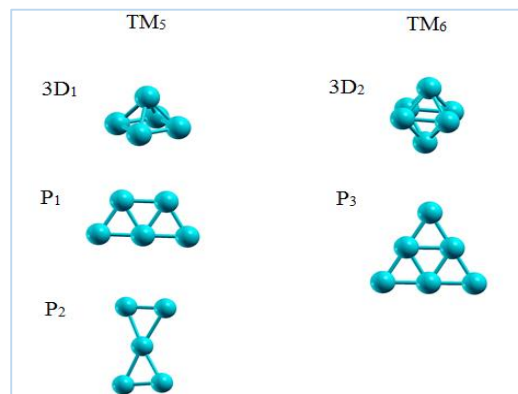
شکل ۴-۷- ساختار نواری ساختار بهینه‌شده‌ی ابرسلول  $1 \times 6 \times 6$  گرافن.



شکل ۴-۸- منحنی چگالی حالت‌های کل (DOS) ساختار بهینه‌شده‌ی ابرسلول  $1 \times 6 \times 6$  گرافن.

## ۲-۴ خوشه‌های فلزات واسطه‌ی ایریدیوم، پلاتین، و پالادیوم

ساختارهای تعادلی برای خوشه‌های  $TM_n$  ( $TM = Pt, Pd, Ir$ ) و  $n=5$  و  $6$  در شکل (۴-۹) نمایش داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می‌شود، برای خوشه‌های ۵ اتمی دو نوع ساختار صفحه‌ای و سه‌بعدی در نظر گرفته شد. ساختارهای صفحه‌ای در دو چینش متفاوت  $P_1$  و  $P_2$ ، و ساختار سه‌بعدی هرمی مربعی<sup>۱</sup> با عنوان  $3D_1$  در شکل (۴-۹) نشان داده شده است.

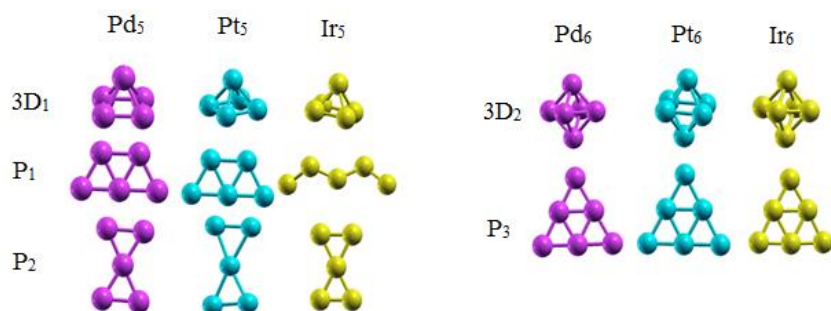


شکل ۴-۹- پیکربندی‌های تعادلی خوشه‌های  $TM_n$ : ساختارهای سه‌بعدی ( $3D_1$  و  $3D_2$ ) و صفحه‌ای ( $P_1$ ،  $P_2$  و  $P_3$ ) برای خوشه‌های ۵ و ۶ اتمی.

برای خوشه‌های ۶ اتمی، ساختار صفحه‌ای با نام  $P_3$ ، و ساختار سه‌بعدی دو هرمی مربعی<sup>۲</sup> با نام  $3D_3$  در نظر گرفته شدند. در شکل (۴-۱۰) ساختارهای خوشه‌های فلزات واسطه‌ی ۵ و ۶ اتمی  $Pd$ ،  $Pt$ ، و  $Ir$  پس از بهینه‌سازی نشان داده شده است. ساختار  $P_1$  برای  $Ir_5$  ناپایدار بوده و بعد از بهینه‌سازی از حالت صفحه‌ای به حالت سه‌بعدی و زنجیر-مانند تغییر شکل یافت.

<sup>1</sup> Square pyramid

<sup>2</sup> Square bi-pyramid



شکل ۴-۱۰- ساختارهای خوشه‌های فلزات واسطه‌ی ۵ و ۶ اتمی Pd، Pt، Ir و پس از بهینه‌سازی.

جهت بررسی و مقایسه‌ی پایداری نسبی ساختارهای خوشه‌های  $TM_n$  نشان داده شده در شکل (۴-۱۰)، مقادیر انرژی بستگی به ازای هر اتم برای تمامی ساختارهای خوشه‌های ۵ و ۶ اتمی از رابطه‌ی زیر محاسبه گردید [۹۸]:

$$E_b(TM_n) = \frac{1}{n} (n E_T^{TM} - E_T^{TM_n}) \quad (1-4)$$

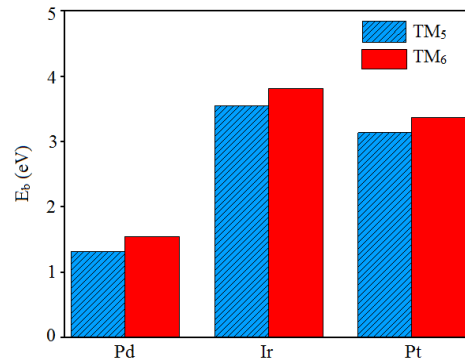
در جدول (۴-۱) میانگین طول پیوندهای TM-TM و مقادیر انرژی بستگی محاسبه شده از رابطه‌ی (۴-۱) ذکر شده است.

جدول ۴-۱- مقادیر محاسبه‌شده‌ی میانگین طول پیوندهای TM-TM ( $d_{av}$ )، و انرژی‌های بستگی به ازای هر اتم ( $-E_b$ )، و برای ساختارهای سه‌بعدی و صفحه‌ای خوشه‌های  $Pd_n$ ،  $Pt_n$ ، و  $Ir_n$  بهینه شده.

| $E_b$ (eV) | $d_{av}$ (Å) | ساختار          | n | TM |
|------------|--------------|-----------------|---|----|
| ۱/۳۲       | ۲/۶۷         | 3D <sub>1</sub> | ۵ | Pd |
| ۱/۰۴       | ۲/۶۶         | P <sub>1</sub>  | ۵ |    |
| ۰/۹۷       | ۲/۶۲         | P <sub>2</sub>  | ۵ |    |
| ۱/۵۵       | ۲/۷۰         | 3D <sub>2</sub> | ۶ |    |
| ۱/۱۰       | ۲/۶۸         | P <sub>3</sub>  | ۶ |    |
| ۳/۵۵       | ۲/۵۳         | 3D <sub>1</sub> | ۵ | Ir |
| ناپایدار   | ۲/۳۵         | P <sub>1</sub>  | ۵ |    |
| ۳/۱۶       | ۲/۴۸         | P <sub>2</sub>  | ۵ |    |
| ۳/۸۲       | ۲/۵۸         | 3D <sub>2</sub> | ۶ |    |
| ۳/۶۶       | ۲/۵۱         | P <sub>3</sub>  | ۶ |    |
| ۳/۱۴       | ۲/۶۳         | 3D <sub>1</sub> | ۵ | Pt |
| ۳/۰۶       | ۲/۶۱         | P <sub>1</sub>  | ۵ |    |
| ۳/۰۵       | ۲/۵۵         | P <sub>2</sub>  | ۵ |    |
| ۳/۳۷       | ۲/۶۶         | 3D <sub>2</sub> | ۶ |    |
| ۳/۳۵       | ۲/۶۴         | P <sub>3</sub>  | ۶ |    |

برای هر سه نوع خوشه‌ی  $Pd_n$ ،  $Pt_n$ ، و  $Ir_n$ ، با توجه به مقادیر انرژی بستگی ( $E_b$ )، ساختارهای سه‌بعدی

پایداری از ساختارهای صفحه‌ای بودند و به همین دلیل برای خوشه‌های  $TM_5$ ، ساختار هرمی مربعی  $3D_1$  و برای خوشه‌های  $TM_6$ ، ساختار دو هرمی مربعی  $3D_2$  انتخاب شدند. در شکل (۴-۱۱) منحنی میله‌ای انرژی‌های بستگی خوشه‌های  $TM_5$  و  $TM_6$  برای عناصر Pd، Ir، و Pt جهت مقایسه‌ی پایداری آن‌ها رسم شده است.



شکل ۴-۱۱- انرژی‌های بستگی محاسبه‌شده به ازای هر اتم ( $E_b$ ) برای: ساختار  $3D_1$  خوشه‌های  $TM_5$  (رنگ آبی هاشور خورده)، و ساختار  $3D_2$  خوشه‌های  $TM_6$  (رنگ قرمز).

همانطور که در جدول ۴-۱ دیده می‌شود میانگین طول پیوند با روند زیر تغییر می‌کند:

$$d_{av}^{Ir} < d_{av}^{Pt} < d_{av}^{Pd} \quad (2 - 4)$$

همچنین با افزایش اندازه‌ی خوشه ( $n$ )، میانگین طول پیوند افزایش یافته است:

$$d_{av}^{TM_5} < d_{av}^{TM_6} \quad (3 - 4)$$

تفاوت در طول پیوند خوشه‌ها مربوط به تفاوت در شعاع اتمی و پارامتر شبکه‌ی حالت توده‌ای این

عناصر می‌باشد. پارامتر شبکه‌ی Ir از پارامتر شبکه‌ی عناصر Pd و Pt به ترتیب ۲/۳۰٪ و ۱/۵۴٪

کوچکتر است. انرژی بستگی خوشه‌ی  $Ir_5$  به ازای هر اتم در ساختار  $3D_1$ ،  $3/55$  eV محاسبه گردید که

از انرژی‌های بستگی خوشه‌های  $Pt_5$  و  $Pd_5$  به ترتیب  $0/41$  eV و  $2/23$  eV بیشتر است. مشابه همین

روند در خوشه‌های ۶ اتمی در ساختار  $3D_2$  نیز مشاهده می‌گردد. انرژی بستگی خوشه‌های  $Ir_6$ ،  $Pt_6$  و

$Pd_6$  در ساختار  $3D_2$  به ترتیب  $3/82$  eV،  $3/37$  eV و  $1/55$  eV بدست آمد. انرژی بستگی برای هر دو

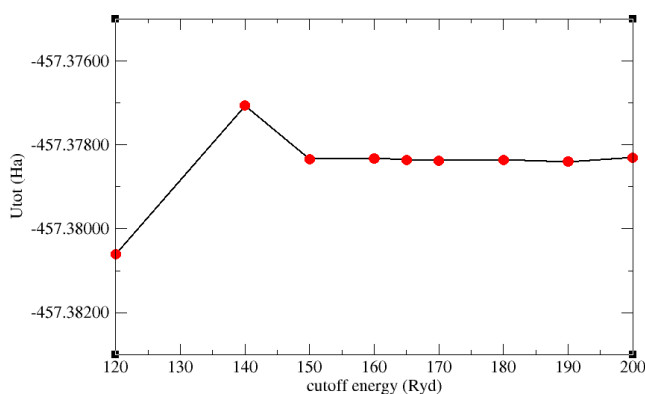
سری خوشه‌ی  $TM_5$  و  $TM_6$  با روند زیر تغییر می‌کند:

$$E_b^{Ir} > E_b^{Pt} > E_b^{Pd} \quad (4 - 4)$$

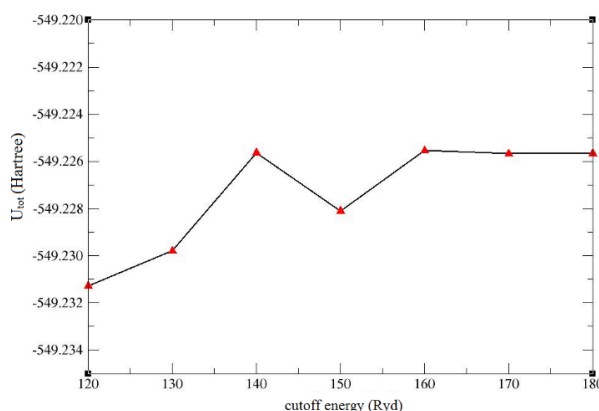
نتایج گزارش شده توسط ژانگ<sup>۱</sup> با رابطه‌ی (۴-۴) در توافق است [۹۹].

#### ۴-۲-۱ خوشه‌های ۵ و ۶ اتمی پلاتین

جهت بهینه‌سازی در خوشه‌های  $Pt_n$  ( $n=5$  و  $6$ ) انرژی کل نسبت به انرژی قطع بهینه گردید. برای خوشه‌ی  $Pt_5$  مشاهده شد که برای انرژی‌های قطع بزرگ‌تر از  $150 \text{ Ryd}$ ، انرژی کل خوشه تغییری نکرده و ثابت می‌ماند و در نتیجه مقدار  $150 \text{ Ryd}$  برای محاسبات مربوط به خوشه‌ی  $Pt_5$  انتخاب شد. نتایج حاصل از محاسبات در شکل (۴-۱۲) دیده می‌شود. به طور مشابه برای خوشه‌ی  $Pt_6$  نیز انرژی قطع بهینه و مقدار  $160 \text{ Ryd}$  بدست آمد، شکل (۴-۱۳).



شکل ۴-۱۲- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه‌ی  $Pt_5$ .



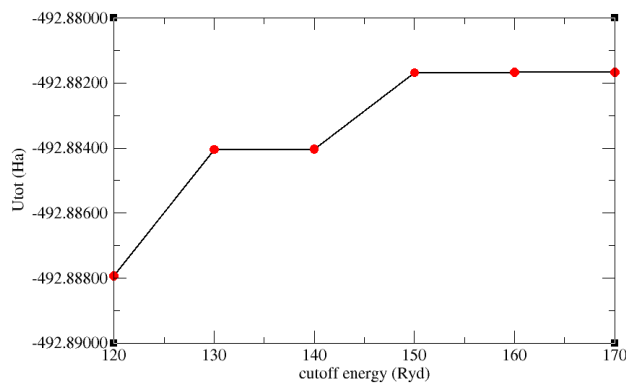
شکل ۴-۱۳- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه‌ی  $Pt_6$ .

#### ۴-۲-۲ خوشه‌های ۵ و ۶ اتمی پالادیوم

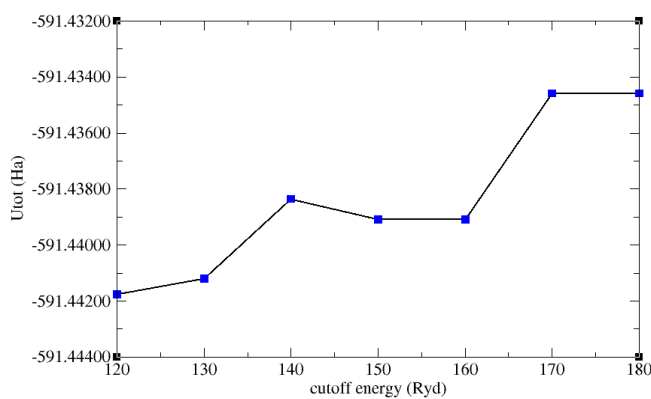
جهت بهینه‌سازی خوشه‌های  $Pd_n$  ( $n=5$  و  $6$ ) نیز مشابه بخش قبل انرژی کل نسبت به انرژی قطع

<sup>۱</sup> Zhang

بهینه گردید که نتایج بدست آمده برای انرژی قطع برای خوشه‌ی  $Pd_5$  و  $Pd_6$  به ترتیب برابر  $150 \text{ Ryd}$  و  $170 \text{ Ryd}$  می‌باشد، شکل‌های (۴-۱۴) و (۴-۱۵).



شکل ۴-۱۴- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه‌ی  $Pd_5$ .

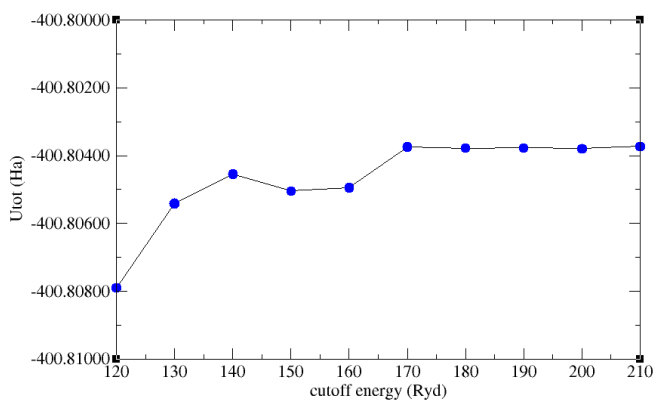


شکل ۴-۱۵- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه‌ی  $Pd_6$ .

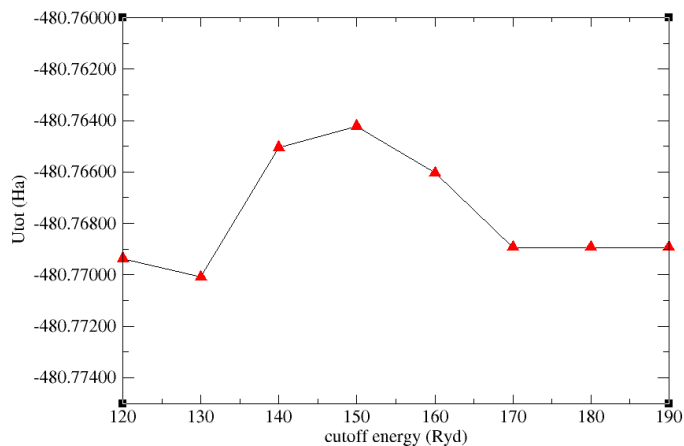
### ۴-۲-۳ خوشه‌های ۵ و ۶ اتمی ایریدیوم

نتایج بهینه‌سازی انرژی قطع در خوشه‌های  $Ir_n$  ( $n=5$  و  $6$ ) برای هر دو خوشه‌ی  $Ir_5$  و  $Ir_6$  مقدار

یکسان  $170 \text{ Ryd}$  بدست آمد، شکل‌های (۴-۱۶) و (۴-۱۷).



شکل ۴-۱۶- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه‌ی  $Ir_5$ .



شکل ۴-۱۷- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای خوشه  $Ir_6$ .

## ۳-۴ جذب خوشه‌های فلزات واسطه روی گرافن

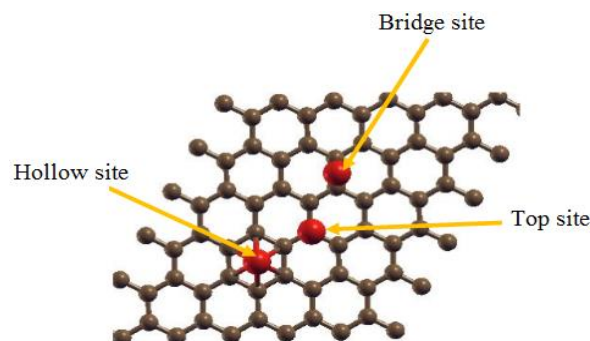
### ۱-۳-۴ جذب تک-اتم فلز واسطه روی نقاط پرتقارن

به منظور یافتن پایدارترین نقطه روی صفحه‌ی گرافن برای جذب خوشه‌های فلزات واسطه، ابتدا جذب فلزات واسطه‌ی تک-اتمی Pt، Pd، و Ir روی صفحه‌ی گرافن مطالعه شد. بدین منظور، همانطور که در شکل (۴-۱۸) دیده می‌شود بر روی لایه‌ی گرافن، سه مکان جذب پرتقارن انتخاب گردید:

(۱) دقیقاً در بالای یک اتم کربن: مکان بالایی (روی شکل با نام Top site نشان داده شده است)

(۲) در مرکز یک حلقه‌ی شش‌ضلعی: مکان توخالی (Hollow site)

(۳) وسط یک پیوند C-C: مکان پل (Bridge site).



شکل ۴-۱۸- نمای از بالای ساختار بهینه شده‌ی صفحه‌ی گرافن در یک ابرسلول  $1 \times 6 \times 6$ . سه نقطه‌ی پرتقارن بر روی شکل مشخص شده‌اند: مکان بالایی (top site)، مکان توخالی (hollow site)، و مکان پل (bridge site).

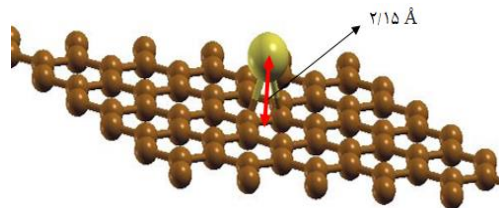
نتایج بهینه‌سازی ساختاری برای تک-اتم Pt، Pd، و Ir پوشش داده شده بر روی گرافن در جدول

۲-۴ به طور خلاصه آورده شده است.

جدول ۲-۴- نتایج بدست آمده توسط تابعی‌های PBE و PBE+D3 برای تک اتم فلزات واسطه‌ی Pd, Ir, Pt و جذب شده روی سه مکان جذب متفاوت روی Gr. کمینه‌ی فاصله‌ی بین اتم TM و Gr ( $d_{min}$ ), انرژی جذب ( $E_{ad}$ ), و انرژی بستگی ( $E_b$ ) لیست شده است. مقادیر دارای اندیس vdW مربوط به محاسبات واندروالسی می‌باشد.

| $E_b^{vdW}$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV) | $E_{ad}^{vdW}$<br>(eV) | $E_{ad}$<br>(eV) | $d_{min}^{vdW}$<br>(Å) | $d_{min}$<br>(Å) | مکان   | n | TM |
|---------------------|---------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|--------|---|----|
| ۰/۷۶                | ۰/۵۰          | ۰/۷۶                   | ۰/۵۰             | ۲/۲۷                   | ۲/۲۷             | توخالی | ۱ | Pd |
| ۰/۹۱                | ۰/۶۶          | ۰/۹۱                   | ۰/۶۶             | ۲/۱۱                   | ۲/۱۳             | بالایی | ۱ |    |
| ۰/۹۴                | ۰/۶۸          | ۰/۹۴                   | ۰/۶۸             | ۲/۱۷                   | ۲/۱۸             | پل     | ۱ |    |
| ۰/۳۹                | ۰/۱۵          | ۰/۳۹                   | ۰/۱۵             | ۲/۲۰                   | ۲/۲۴             | توخالی | ۱ | Ir |
| ۰/۵۶                | ۰/۲۷          | ۰/۵۶                   | ۰/۲۷             | ۲/۰۲                   | ۲/۰۲             | بالایی | ۱ |    |
| ۰/۵۹                | ۰/۳۲          | ۰/۵۹                   | ۰/۳۲             | ۲/۱۴                   | ۲/۱۵             | پل     | ۱ |    |
| ۰/۸۷                | ۰/۶۳          | ۰/۸۷                   | ۰/۶۳             | ۲/۲۸                   | ۲/۳۵             | توخالی | ۱ | Pt |
| ۱/۱۶                | ۰/۸۷          | ۱/۱۶                   | ۰/۸۷             | ۲/۰۵                   | ۲/۰۸             | بالایی | ۱ |    |
| ۱/۲۲                | ۰/۹۲          | ۱/۲۲                   | ۰/۹۲             | ۲/۱۲                   | ۲/۱۲             | پل     | ۱ |    |

نتایج نشان می‌دهد که پایدارترین مکان برای جذب اتم‌های فلزات واسطه‌ی Pd, Ir و Pt با توجه به مقادیر انرژی بستگی، مکان پل می‌باشد و بستگی به مکان‌های توخالی، و بالایی دارای پایداری کمتری می‌باشد. انرژی بستگی برای تک اتم پلاتین جذب شده روی گرافن در مکان پل،  $0.92 \text{ eV}$  بوده که از مقادیر انرژی بستگی در مکان‌های توخالی، و بالایی به ترتیب به اندازه‌ی  $0.29 \text{ eV}$  و  $0.05 \text{ eV}$  بیشتر است. اختلاف انرژی مکان جذب پل برای تک اتم Pd نسبت به مکان‌های توخالی، و بالایی، به ترتیب مقادیر  $0.18 \text{ eV}$ ، و  $0.02 \text{ eV}$  می‌باشد. برای تک اتم Ir نیز مقدار انرژی بستگی در مکان پل،  $0.32 \text{ eV}$  بوده که اختلاف آن با مقادیر انرژی بستگی در مکان‌های توخالی، و بالایی به ترتیب  $0.17 \text{ eV}$  و  $0.05 \text{ eV}$  است. در شکل (۴-۱۹) ساختار بهینه‌شده‌ی تک-اتم Ir بر روی گرافن در مکان جذب bridge نشان داده شده است.

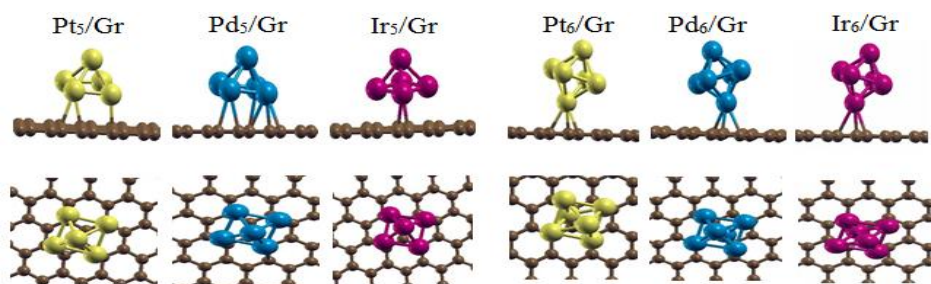


شکل ۴-۱۹- ساختار بهینه‌شده‌ی تک-اتم Ir جذب شده روی گرافن در مکان جذب پل. کمینه‌ی فاصله‌ی بین اتم Ir و صفحه‌ی گرافن ( $d_{min}$ ) روی شکل مشخص شده است.

به منظور بررسی تأثیر اصلاحات و اندروالسی روی جذب فلزات واسطه روی گرافن از تقریب DFT- D3 [۱۰۰, ۱۰۱] استفاده نمودیم. فواصل کمینه  $d_{min}$  جداکننده ی اتم TM از صفحه ی Gr در محدوده ی صفر الی ۲/۹۸٪ کاهش پیدا کرد که بیشترین میزان تغییرات مربوط به اتم Pd روی گرافن در مکان جذب توخالی بود. این بدین معنی است که در برخی ساختارها پس از اعمال اصلاحات و اندروالسی، اتم TM به صفحه ی گرافن نزدیکتر شده و برهمکنش میان آنها قوی تر شده است. همانگونه که انتظار داشتیم اصلاحات و اندروالسی باعث افزایش مقادیر انرژی جذب گردید. در مورد Pd<sub>1</sub> در مکان جذب پل، انرژی جذب از ۰/۶۸ eV به ۰/۹۴ eV افزایش پیدا کرد. به طور مشابه برای Ir<sub>1</sub> و Pt<sub>1</sub> به ترتیب از مقادیر ۰/۳۲ eV و ۰/۹۲ eV به مقادیر ۰/۵۹ eV و ۱/۲۲ eV افزایش داشت.

#### ۲-۳-۴ جذب خوشه های پنج و شش اتمی فلزات واسطه روی مکان پل

خوشه های ۵- و ۶- اتمی TM<sub>n</sub> بهینه شده روی لایه ی گرافن در مکان جذب پل قرار داده شدند. به منظور تعیین کمینه ی منحنی های انرژی کل، خوشه ها در فواصل مختلف در راستای عمودی روی لایه ی Gr گذاشته شدند و انرژی های کل حالات مختلف با هم مقایسه گردید و در فاصله ی متناظر با انرژی کل کمینه، همه ی سیستم های مورد مطالعه بهینه گردید. در نهایت فاصله ی مناسب خوشه های TM<sub>n</sub> از صفحه ی Gr تعیین شد. شکل (۴-۲۰) ساختارهای بهینه شده برای سیستم های Gr/TM<sub>n</sub> در مکان پل را نشان می دهد.



شکل ۴-۲۰- نماهای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی خوشه های TM<sub>n</sub> روی صفحه ی گرافن.

به منظور افزایش دقت نتایج، انرژی های جذب ( $E_{ad}$ )، بستگی ( $E_b$ )، و همدوسی ( $E_{coh}$ ) برای آنالیز پایداری نسبی سیستم های Gr/TM<sub>n</sub> محاسبه گردید. مقادیر بزرگتر انرژی جذب به معنی بستگی قوی تر

خوشه به سطح گرافن می‌باشد. انرژی جذب به ازای هر اتم، از محاسبه‌ی انرژی‌های لایه‌ی گرافن و خوشه‌های  $n$  اتمی ( $TM_n$ ) بدست می‌آید [۸۶]:

$$E_{ad}(Gr/TM_n) = \frac{1}{n} (E_T^{TM_n} + E_T^{Gr} - E_T^{Gr/TM_n}) \quad (5 - 4)$$

که  $E_T^{Gr/TM_n}$  انرژی کل ساختار بهینه‌شده‌ی سیستم  $Gr/TM_n$ ،  $E_T^{Gr}$  انرژی کل لایه‌ی گرافن و  $E_T^{TM_n}$  انرژی کل خوشه  $TM_n$  می‌باشد. انرژی بستگی ( $E_b$ ) به ازای هر اتم، از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌گردد [۸۶]:

$$E_b(Gr/TM_n) = \frac{1}{n} (n E_T^{TM} + E_T^{Gr} - E_T^{Gr/TM_n}) \quad (6 - 4)$$

که  $E_T^{TM}$ ، انرژی کل اتم  $TM$  منزوی است. همچنین، انرژی همدوسی را نیز محاسبه نمودیم که از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید [۱۰۲]:

$$E_{Coh} = E_T^{TM} - \frac{E_T^{TM_n}}{n} \quad (7 - 4)$$

نتایج بدست آمده در جدول ۳-۴ داده شده است.

جدول ۳-۴- نتایج بدست آمده توسط تابعی‌های PBE و PBE+D3 برای خوشه‌های  $TM_n$  جذب شده روی مکان جذب bridge روی  $Gr$ . کمینه‌ی فاصله‌ی بین اتم  $TM$  و لایه‌ی  $Gr$  ( $d_{min}$ )، درصد تغییرات طول پیوندهای  $TM-TM$  میانگین بخاطر جذب روی گرافن ( $\Delta d_{av} (\%)$ )، انرژی جذب ( $E_{ad}$ )، و انرژی بستگی ( $E_b$ ) لیست شده است. مقادیر دارای اندیس  $vdW$  مربوط به محاسبات واندروالسی می‌باشد.

| $E_b^{vdW}$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV) | $E_{ad}^{vdW}$<br>(eV) | $E_{ad}$<br>(eV) | $\Delta d_{av}^{vdW}$<br>(%) | $\Delta d_{av}$<br>(%) | $d_{min}^{vdW}$<br>(Å) | $d_{min}$<br>(Å) | مکان | n | TM |
|---------------------|---------------|------------------------|------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|------------------|------|---|----|
| ۱/۷۸                | ۱/۴۸          | ۰/۲۷                   | ۰/۱۶             | ۰/۲۷                         | ۰/۳۹                   | ۲/۴۱                   | ۲/۴۱             | پل   | ۵ | Pd |
| ۱/۸۹                | ۱/۶۷          | ۰/۱۹                   | ۰/۱۲             | ۰/۰۷                         | ۰/۷۸                   | ۲/۳۱                   | ۲/۳۱             | پل   | ۶ |    |
| ۳/۸۷                | ۳/۵۸          | ۰/۴۱                   | ۰/۲۵             | ۰/۴۶                         | ۰/۵۱                   | ۲/۴۰                   | ۲/۳۹             | پل   | ۵ | Ir |
| ۳/۹۷                | ۳/۸۶          | ۰/۳۴                   | ۰/۲۳             | ۰/۱۳                         | ۰/۱۷                   | ۲/۴۶                   | ۲/۴۶             | پل   | ۶ |    |
| ۳/۵۴                | ۳/۲۴          | ۰/۲۸                   | ۰/۱۸             | ۰/۹۹                         | ۱/۰۷                   | ۲/۴۶                   | ۲/۴۵             | پل   | ۵ | Pt |
| ۳/۷۱                | ۳/۴۷          | ۰/۲۱                   | ۰/۱۵             | ۱/۱۴                         | ۱/۱۵                   | ۲/۲۹                   | ۲/۲۷             | پل   | ۶ |    |

این نتایج نشان می‌دهد که هنگامی که اندازه‌ی خوشه افزایش می‌یابد ( $n$  بیشتر می‌شود)، بزرگی انرژی جذب کاهش می‌یابد. انرژی جذب به ازای هر اتم برای خوشه‌های  $Pd_n$ ،  $Pt_n$ ، و  $Ir_n$  به ترتیب از مقادیر  $eV$  ۰/۱۶، ۰/۲۵، و ۰/۳۲ برای  $n=۵$ ، به مقادیر  $eV$  ۰/۱۲، ۰/۱۵، و ۰/۲۳ برای  $n=۶$  کاهش یافته است. کاهش  $E_{ad}$  با افزایش اندازه‌ی خوشه، به این دلیل است که هنگامی که  $n$  بیشتر می‌شود، تعداد

اتم‌های TM که با اتم‌های C لایه‌ی گرافن بستگی دارند افزایش نمی‌یابد.

بر خلاف انرژی جذب، محاسبات انرژی بستگی نشان داد که با بیشتر شدن  $n$ ، بزرگی  $E_b$  نیز افزایش می‌یابد. برای مثال برای  $Ir_n$ ، بزرگی انرژی بستگی به ازای هر اتم از مقدار  $3/58$  eV برای  $n=5$ ، به مقدار  $3/86$  eV برای  $n=6$  افزایش می‌یابد. با مقایسه درمی‌یابیم که انرژی‌های بستگی خوشه‌های جذب شده در جدول ۳-۴ بزرگتر از انرژی‌های بستگی متناظر خوشه‌های آزاد در جدول ۱-۴ هستند. این نتایج نشان می‌دهد که الکترون‌های رسانش اتم‌های C بعد از جذب اتم‌های TM، در مجاورت مکان‌های جذب، بازتوزیع می‌شوند. نتایج جدول (۳-۴) نشان می‌دهد که مقادیر انرژی بستگی خوشه‌های مختلف با ترتیب زیر تغییر می‌کند:

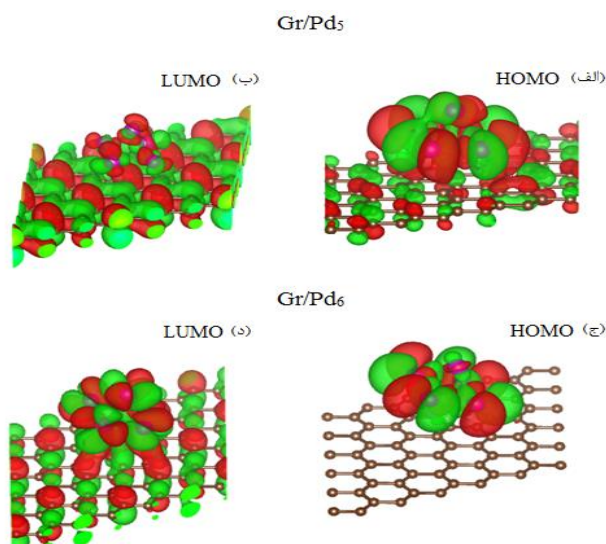
$$E_b^{Ir} > E_b^{Pt} > E_b^{Pd} \quad (8 - 4)$$

این رابطه نشان می‌دهد که برهمکنش بین اتم‌های Ir و گرافن قوی‌ترین، و برهمکنش بین اتم‌های Pd و گرافن ضعیف‌ترین می‌باشد. رگو<sup>۱</sup> و همکارانش نیز برای خوشه‌های Pd، Pt جذب شده روی گرافن نتیجه‌ی مشابهی را گزارش کردند [۸۶]. اربیتال d عناصر Ir، Pt، و Pd به ترتیب  $5d^7$ ،  $5d^9$  و  $4d^{10}$  می‌باشد و هر چه میزان اشغال اربیتال d بیشتر باشد برهمکنش ضعیف‌تر می‌باشد و منجر به رابطه‌ی (۴-۷) برای انرژی‌های بستگی می‌گردد. همانگونه در جدول ۲-۴ نیز مشاهده کردیم در مورد خوشه‌های ۵ و ۶ اتمی  $TM_n$  جذب شده بر روی صفحه‌ی گرافن نیز اصلاحات و اندروالسی باعث افزایش انرژی جذب می‌گردد. در خوشه‌های  $Ir_5$  و  $Ir_6$  پوشش داده شده روی Gr، پس از اعمال تقریب DFT-D3 انرژی‌های جذب به ترتیب  $1/64$  و  $1/48$  برابر گردید. این روند افزایشی در مورد خوشه‌های پلاتین و پالادیوم نیز مشهود است. در مورد فاصله‌ی کمینه‌ی خوشه‌ها از Gr یعنی کمیت  $d_{min}$ ، اعمال اصلاحات و اندروالسی باعث تغییر قابل توجهی نشده است. مقادیر انرژی بستگی نیز مشابه انرژی جذب پس از اعمال تقریب DFT-D3، در همه‌ی خوشه‌ها افزایش داشته است. بیشترین میزان تغییرات انرژی بستگی مربوط به خوشه‌ی  $Pd_5$  با افزایش  $20/27\%$  می‌باشد.

<sup>1</sup> Rego

## ۴-۳-۲-۱ اوربیتال‌های مولکولی سیستم‌های $\text{Gr}/\text{TM}_n$

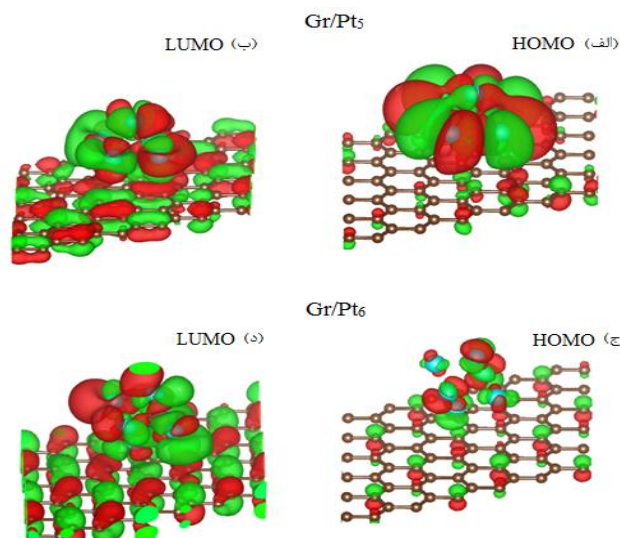
شکل (۴-۲۱) الف تا د نمایش بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) برای سیستم‌های  $\text{Gr}/\text{Pd}_5$  و  $\text{Gr}/\text{Pd}_6$  مربوط به مکان جذب پل را نشان می‌دهد.



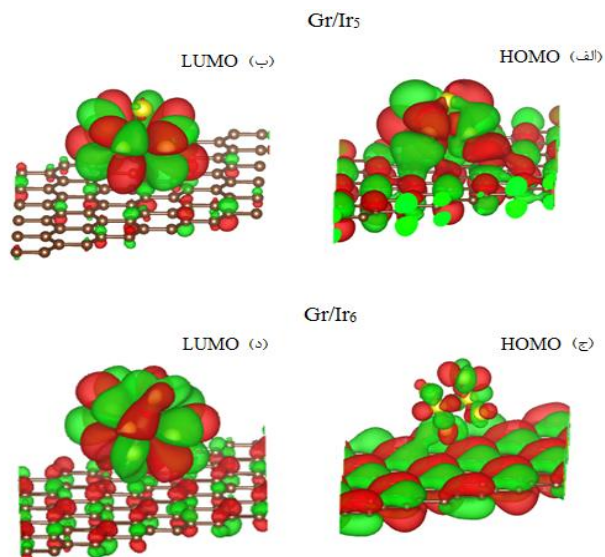
شکل ۴-۲۱- HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکر بندی سیستم‌های (الف) و (ب)  $\text{Gr}/\text{Pd}_5$ ، و (ج) و (د)  $\text{Gr}/\text{Pd}_6$  در مکان جذب پل. رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

تمرکز تابع موج نشان‌دهنده‌ی مکان‌های فعال در ساختارهای بهینه‌شده می‌باشد که با رنگ‌های قرمز و سبز که به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند، نشان داده شده است. مشاهده می‌کنیم که در HOMO مکان‌های فعال به طور عمده روی خوشه‌ها متمرکز شده‌اند ولی در LUMO پیوند اربیتال‌های اتمی زیرلایه‌ی h-BN و اتم‌های Pd نیز مشارکت فعال دارند.

شکل‌های (۴-۲۲) و (۴-۲۳) نیز اوربیتال‌های مولکولی (HOMO-LUMO) را به ترتیب برای سیستم‌های  $\text{Gr}/\text{Pt}_n$  و  $\text{Gr}/\text{Ir}_n$  نمایش می‌دهند. HOMO و LUMO در ساختارهای  $\text{Gr}/\text{Pt}_n$  نیز تا حدودی مشابه  $\text{Gr}/\text{Pd}_n$  می‌باشد در صورتی که در ساختارهای  $\text{Gr}/\text{Ir}_n$  در HOMO برهمکنش بین اتم‌های C و Ir نقش مؤثری در تابع موج دارند ولی در LUMO تمرکز تابع موج عمدتاً بر روی خوشه‌های  $\text{Ir}_n$  می‌باشد.



شکل ۴-۲۲- HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکرندی سیستم‌های (الف) و (ب) Gr/Pt<sub>5</sub>، و (ج) و (د) Gr/Pt<sub>6</sub> در مکان جذب پل. رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

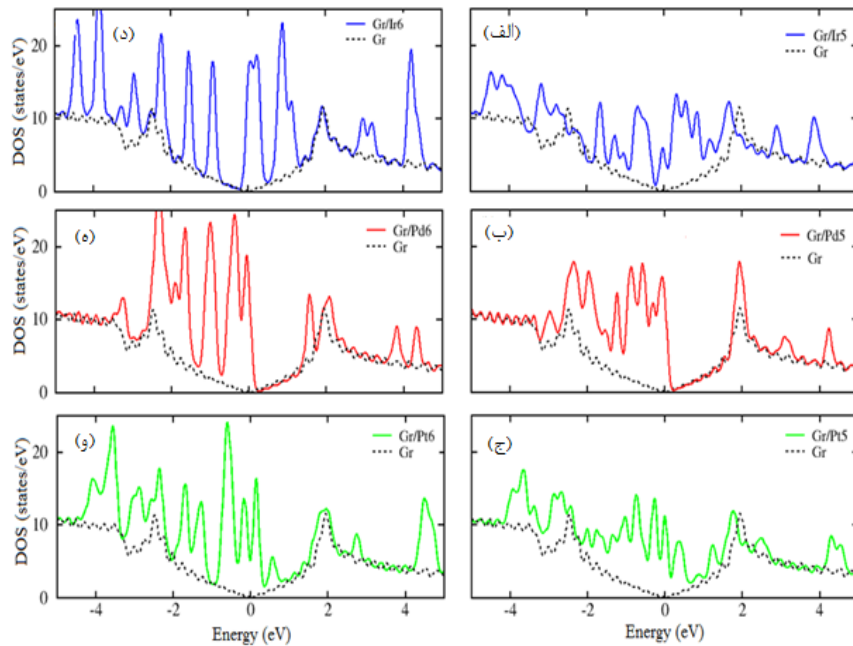


شکل ۴-۲۳- HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکرندی سیستم‌های (الف) و (ب) Gr/Ir<sub>5</sub>، و (ج) و (د) Gr/Ir<sub>6</sub> در مکان جذب پل. رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

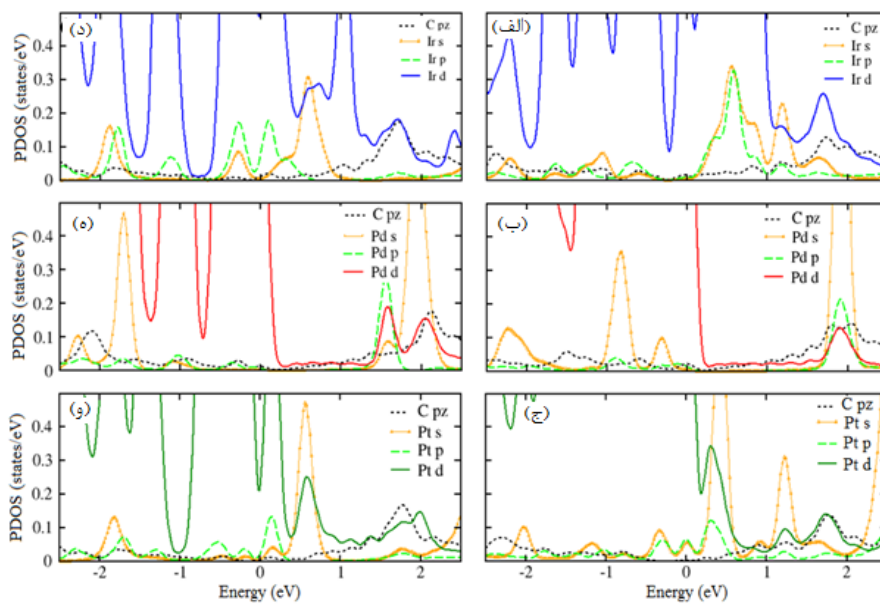
### ۴-۲-۳-۲ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شده Gr/TM<sub>n</sub>

به منظور مطالعه‌ی خواص الکترونی سیستم‌های Gr/TM<sub>n</sub>، چگالی حالت‌های کل (DOS) گرافن خالص، و خوشه‌های TM<sub>n</sub> جذب شده روی لایه‌ی گرافن محاسبه شده و نتایج بدست آمده در شکل (۴-۲۴) نشان داده شده است. در این شکل، DOS برای لایه‌ی گرافن اولیه توسط خط‌چین سیاه مشخص شده است. شکل (۴-۲۵) نیز چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) اربیتال p<sub>z</sub> اتم C، و اربیتال‌های

s, p, و d اتم‌های TM در سیستم  $Gr/TM_n$  ( $n=5$  و  $6$ ) را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۴- منحنی‌های DOS برای سیستم‌های (الف)  $Gr/Ir_5$ ; (ب)  $Gr/Pd_5$ ; (ج)  $Gr/Pt_5$ ; (د)  $Gr/Ir_6$ ; (ه)  $Gr/Pd_6$ ; و (و)  $Gr/Pt_6$ .



شکل ۴-۲۵- منحنی‌های PDOS برای سیستم‌های (الف)  $Gr/Ir_5$ ; (ب)  $Gr/Pd_5$ ; (ج)  $Gr/Pt_5$ ; (د)  $Gr/Ir_6$ ; (ه)  $Gr/Pd_6$ ; و (و)  $Gr/Pt_6$ .

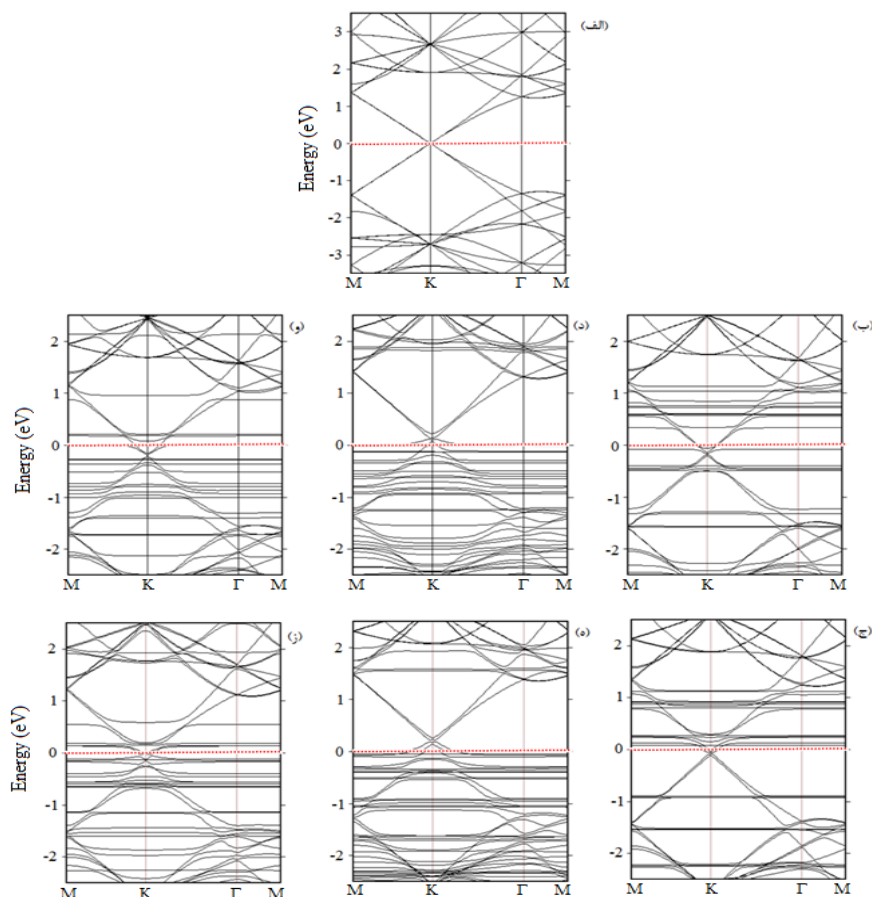
با توجه به چگالی حالت‌ها، نتیجه می‌گیریم که لایه‌ی گرافن یک شبه‌فلز یا یک نیم‌رسانا با گاف نواری صفر است که در توافق با نتایج مقالات پیشین می‌باشد [۱۰۳، ۱۰۴]. DOS‌ها برای خوشه‌های  $TM_n$  جذب شده روی لایه‌ی گرافن، شکل (۴-۲۴)، نشان می‌دهد که اتم‌های TM، چگالی حالت‌ها را

در نزدیکی تراز فرمی به طور عمده‌ای تغییر می‌دهند. این تغییرات نشان می‌دهد که یک انتقال بار بین خوشه و صفحه‌ی گرافن وجود دارد.

### ۳-۲-۳-۴ ساختار نواری سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/TM<sub>n</sub>

شکل (۴-۲۶) ساختار نواری سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/TM<sub>n</sub> را نشان می‌دهد. در OpenMX تراز

فرمی به مرکز نوار تنظیم شده است. در ساختار نواری گرافن خالص، شکل (۴-۲۶-الف)، پاشندگی<sup>۱</sup> مخروطی شکل در نزدیکی تراز فرمی که از نقطه‌ی دیراک عبور می‌کند، نشان‌دهنده‌ی این است که لایه‌ی گرافن یک نیم‌رسانا با گاف نواری صفر است، که در توافق با نتایج کارهای قبلی است [۱۰۵، ۱۰۶].



شکل ۴-۲۶- ساختار نواری پایدارترین پیکربندی سیستم‌های (الف) Gr خالص؛ (ب) Gr/Ir<sub>5</sub>؛ (ج) Gr/Ir<sub>6</sub>؛ (د) Gr/Pd<sub>5</sub>؛ (ه) Gr/Pd<sub>6</sub>؛ (و) Gr/Pt<sub>5</sub>؛ و (ز) Gr/Pt<sub>6</sub>.

<sup>۱</sup> Dispersion

در شکل (۴-۲۶)، مشاهده می‌گردد که جذب خوشه‌ها، ساختار نواری گرافن را در نزدیکی نقطه‌ی دیراک تغییر می‌دهد. شدت برهمکنش گرافن-خوشه را می‌توان از انتقال بار به/ از صفحه‌ی گرافن، و پیوند حالت‌های d فلز واسطه نتیجه گرفت. شکل (۴-۲۶-ب) و (ج)) ساختار نواری مربوط به خوشه‌های Ir جذب شده روی گرافن را نشان می‌دهد. به دلیل برهمکنش بین خوشه‌های Ir و صفحه‌ی گرافن، نوارهای رسانش رو به پایین جابجا شده و تراز فرمی به داخل نوار رسانش انتقال پیدا کرده که ناشی از اربیتال‌های ۵d اتم‌های Ir است. از آنجا که الکترون‌ها از خوشه‌های Ir به صفحه‌ی گرافن انتقال پیدا کرده‌اند، در سیستم Gr/Ir<sub>n</sub>، ایریدیوم نقش n-type دارد. به صورت مشابه برای خوشه‌های Pt، شکل (۴-۲۶-و) و (ز))، تراز فرمی رو به بالا به داخل نوار رسانش جابجا شده است. برعکس، در خوشه‌های Pd، شکل (۴-۲۶-د) و (ه))، نوارهای رسانش رو به بالا جابجا شده و تراز فرمی در داخل نوارهای ظرفیت قرار گرفته است. برای همه‌ی خوشه‌های جذب شده روی Gr، شکل (۴-۲۶-ب) تا (ز))، پراکندگی خطی انرژی در نقطه‌ی دیراک حفظ شده است.

#### ۴-۳-۲-۴ آنالیز جمعیت بار وورونی<sup>۱</sup> سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/TM<sub>n</sub>

به منظور مشخص کردن ماهیت برهمکنش بین خوشه‌های TM<sub>n</sub> و گرافن، محاسبات انتقال بار وورونی انجام گردید. بار مؤثر میانگین توسط رابطه‌ی زیر محاسبه شده است [۸۶]:

$$\Delta Q = Z_v - Q_{Voronoi} \quad (9 - 4)$$

که  $Z_v$  تعداد الکترون‌های ظرفیت اتم موردنظر، و  $Q_{Voronoi}$  بار وورونی روی هر اتم است که از نتایج بهینه‌سازی بدست می‌آید. نتایج بدست آمده در جدول ۴-۴ لیست شده است.

جدول ۴-۴ - جمعیت بار وورونی مربوط به پایدارترین ساختارهای سیستم‌های Gr/TM<sub>n</sub>.

| $\Delta Q_C$ |        |        | $\Delta Q_{TM}$ |        |        | n/TM |
|--------------|--------|--------|-----------------|--------|--------|------|
| Ir           | Pd     | Pt     | Ir              | Pd     | Pt     |      |
| -۰/۳۱۱       | -۰/۳۰۶ | -۰/۳۲۹ | +۰/۳۴۵          | +۰/۳۷۴ | +۰/۳۹۶ | ۵    |
| -۰/۲۰۱       | -۰/۱۸۹ | -۰/۲۶۳ | +۰/۲۱۷          | +۰/۲۱۵ | +۰/۲۸۳ | ۶    |

از بررسی نتایج می‌توان فهمید که اتم‌های TM که به صورت مستقیم با اتم‌های C پیوند دارند

<sup>۱</sup> Voronoi

الکترون از دست داده و دارای بار مثبت شده‌اند، در حالی که اتم‌های C الکترون بدست آورده و دارای بار منفی شده‌اند. الکترونگاتیوی بالاتر اتم‌های Pt (۲/۲۸) نسبت به Pd (۲/۲۰)، و Ir (۲/۲۰) باعث انتقال بار بیشتری از اتم‌های Pt می‌گردد. همچنین الکترونگاتیوی بالاتر اتم‌های C (۲/۵۵) نسبت به هر سه نوع فلز واسطه باعث انتقال بار میان آن‌ها از خوشه‌های TM به طرف اتم‌های C می‌گردد. در سیستم Gr/Pt<sub>5</sub> بار روی اتم‌های Pt که مستقیماً با اتم‌های کربن اتصال دارند  $e +0/۳۹۶$  می‌باشد که از مقادیر متناظر در سیستم‌های Gr/Pd<sub>5</sub> و Gr/Ir<sub>5</sub> که به ترتیب  $e +0/۳۷۴$  و  $e +0/۳۴۵$  می‌باشند، بیشتر است.

به طور خلاصه در این فصل خواص ساختاری و الکترونی گرافن را مطالعه نمودیم. جذب فلزات واسطه‌ای تک‌اتمی پلاتین (Pt)، پالادیوم (Pd)، و ایریدیوم (Ir) را در سه مکان جذب متفاوت (توخالی، بالایی، و پل) روی صفحه‌ی گرافن بررسی نموده و نتیجه گرفتیم که پایدارترین مکان برای جذب این اتم‌ها، با توجه به مقادیر انرژی بستگی، مکان پل می‌باشد. سپس جذب خوشه‌های ۵- و ۶-اتمی فلزات واسطه‌ای Pt، Pd، و Ir را در مکان جذب پل روی گرافن مطالعه نمودیم در نهایت به منظور دقت بیشتر در نتایج، از اصلاحات و اندروالسی نیز در محاسبات استفاده نموده و تأثیر آن را در مقادیر انرژی‌های جذب و بستگی بررسی کردیم. نتایج بدست‌آمده نشان می‌دهد که افزودن اصلاحات و اندروالسی به DFT، انرژی جذب را افزایش می‌دهد اما تأثیری در ساختار خوشه‌ها ندارد. هنگامی که اندازه‌ی خوشه افزایش می‌یابد، تعداد اتم‌های مقید به لایه‌ی گرافن افزایش نمی‌یابد و بنابراین انرژی جذب خوشه‌های TM<sub>n</sub> به گرافن کاهش پیدا می‌کند. بهینه‌سازی ساختاری نشان می‌دهد که ساختار خوشه پس از جذب نیز تا حدودی حفظ می‌شود. محاسبات چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) نشان می‌دهد که قله‌های آشکار شده در نزدیکی نقطه‌ی دیراک به اوربیتال‌های d اتم‌های TM مربوط می‌باشد. محاسبات توزیع بار نشان می‌دهد که انتقال بار از اتم‌های TM به اتم‌های کربن لایه‌ی گرافن صورت می‌گیرد.

## فصل پنجم

جذب خوشه‌های فلزات واسطه‌ای

$Pd_n$ ،  $Pt_n$  و  $Ir_n$  روی نیتريد بور شش

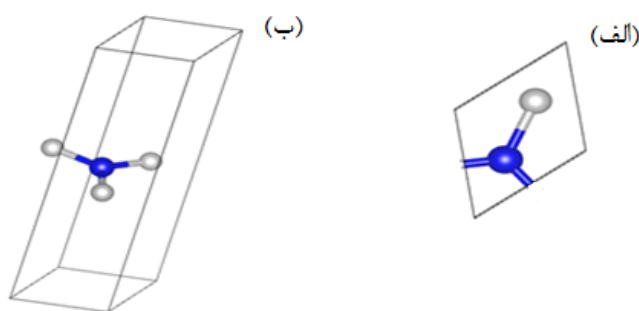
گوشی

## ۱-۵ خواص ساختاری و الکترونی نیتريد بور شش گوشي (h-BN)

يکي از موادي که از نظر ساختاري مشابه گرافن بوده و خواص منحصر بفردی نیز دارد نیتريد بور شش گوشي می باشد. در این فصل خواص ساختاری و الکترونی h-BN را بررسی نموده و سپس جذب خوشه های  $TM_n$  (Pt و Ir، Pd) بهینه شده را روی این ساختار مطالعه می نماییم. در فصل بعدی راجع به جذب و امکان ذخیره سازی هیدروژن روی چند مورد از این ساختارها مطالعه می نماییم.

### ۱-۱-۵ سلول واحد نیتريد بور شش گوشي

نیتريد بور شش گوشي تک-لایه، یک ساختار شبه گرافنی است که هر جفت C-C در گرافن توسط یک جفت B-N در لایه ی h-BN جایگزین شده اند. اتم های B و N توسط هیبریداسیون  $sp^2$  با هم پیوند یافته اند تا یک پیوند قوی  $\sigma$  را شکل دهند. سلول واحد h-BN که در شکل (۱-۵) نشان داده شده، شامل یک اتم B و یک اتم N می باشد. ثابت شبکه ی محاسبه شده برای سلول واحد h-BN ( $1 \times 1$ ) پس از فرایند بهینه سازی،  $a_0 = 2/57 \text{ \AA}$  می باشد که در توافق خوبی با مقادیر تجربی گزارش شده ( $2/50 \text{ \AA}$ ) است [۱۰۷-۱۰۹].

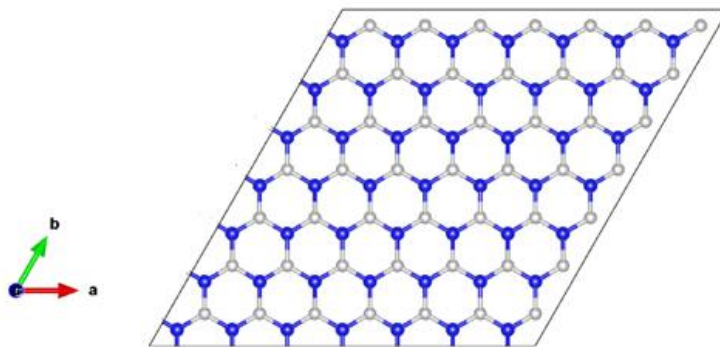


شکل ۱-۵- (الف) نمای بالا، و (ب) نمای پهلو از سلول واحد نیتريد بور شش گوشي، شبیه سازی شده توسط نرم افزار Vesta.

### ۲-۱-۵ ابرسلول $7 \times 7 \times 1$ نیتريد بور شش گوشي

به منظور بررسی جذب خوشه های  $TM_n$  روی صفحه ی h-BN، ابتدا ابرسلول  $7 \times 7$  که از بسط سلول واحد شکل (۱-۵) حاصل می شود را می سازیم. این ابرسلول متشکل از ۹۸ اتم شامل اتم های نیتروژن (N) و بور (B) می باشد، شکل (۲-۵). همه ی محاسبات در چارچوب تئوری تابعی چگالی (DFT) که در

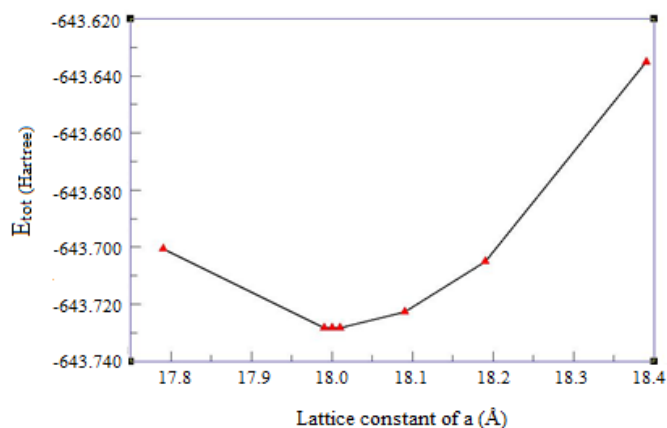
پکیج محاسباتی OpenMX پیاده‌سازی شده، انجام شده است. برای به حساب آوردن اثرات همبستگی - تبدلی از تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) که توسط پر دو-برک-ارنزهف (PBE) توصیف شده، استفاده شده است. محاسبات نشان داد که انرژی قطع مناسب برای بسط موج تخت  $250 \text{ Ryd}$  می‌باشد. به منظور جلوگیری از برهمکنش‌های اضافی بین اتم‌های سلول‌های مجاور، یک ناحیه‌ی  $30 \text{ \AA}$  در راستای محور  $z$  در نظر گرفته شد. انتگرال‌گیری روی منطقه‌ی اول بریلوئن با استفاده از مدل منخوست-پک و با مرکزیت گاما در فضای  $k$  و با مش‌بندی  $5 \times 5 \times 1$  انجام شده است. بهینه‌سازی تا زمانی ادامه می‌یابد که نیروی مؤثر روی هر اتم کمتر از  $0.005 \text{ eV/\AA}$  باشد و همچنین معیار همگرایی انرژی در محاسبات خودسازگار  $10^{-4} \text{ eV}$  بود. پهن‌شدگی گاوسین  $0.1 \text{ eV}$  و مش‌بندی فضای  $k$  برای محاسبات DOS و توزیع چگالی الکترونی ساختارهای تعادلی  $11 \times 11 \times 1$  استفاده گردید.



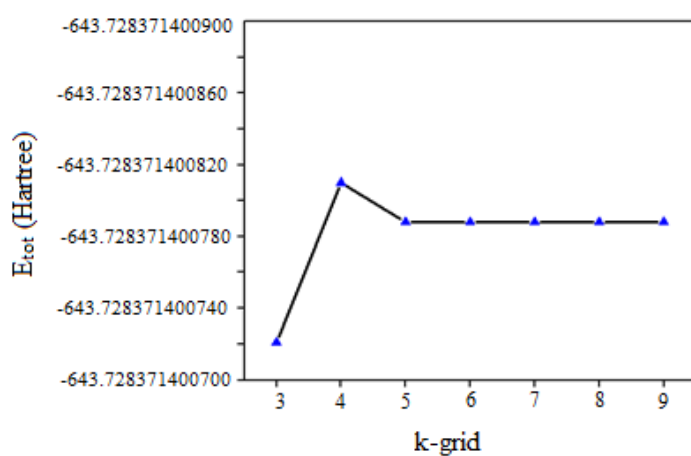
شکل ۵-۲- ساختار ابرسلول  $7 \times 7 \times 1$  نیتريد بور شش‌گوشی که متشکل از ۹۸ اتم می‌باشد. اتم‌های B، با رنگ آبی و اتم‌های N، با رنگ خاکستری مشخص شده‌اند.

## ۵-۱-۲-۱ بهینه‌سازی ساختاری

همگرایی پارامترهای ورودی شامل انرژی قطع، ثابت‌های شبکه، و مش‌بندی فضای  $k$  برای ابرسلول h-BN بررسی گردید. شکل (۵-۳)، منحنی همگرایی انرژی کل با تغییر ثابت شبکه‌ی  $a$  را نشان می‌دهد. مقادیر ثابت‌های شبکه بهینه برای ابرسلول  $7 \times 7 \times 1$  نیتريد بور شش‌گوشی که دارای کمترین مقدار انرژی کل می‌باشند،  $a = b = 17/99 \text{ \AA}$  محاسبه گردید. در شکل (۵-۴) منحنی انرژی کل بر حسب مش-بندی فضای  $k$  از  $3 \times 3 \times 1$  الی  $9 \times 9 \times 1$  رسم شده است. با توجه به این منحنی،  $k$ -grid مناسب برای ابرسلول نیتريد بور شش‌گوشی،  $5 \times 5 \times 1$  انتخاب گردید.



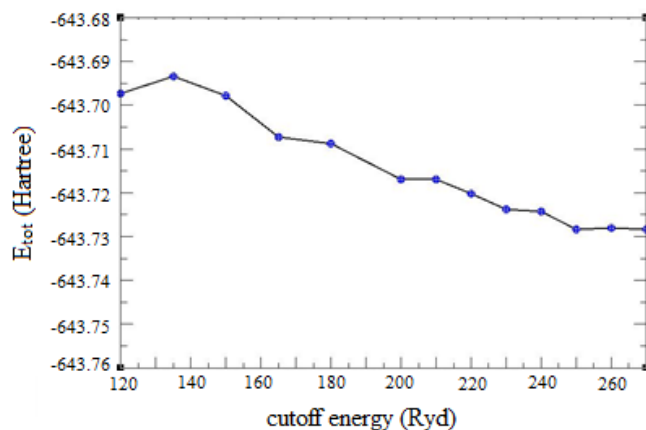
شکل ۳-۵- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر ثابت شبکه‌ی  $a$  برای ابرسلول  $7 \times 7 \times 1$  نیتريد بور شش گوشي.



شکل ۴-۵- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر مش بندی فضای  $k$  برای ابرسلول  $7 \times 7 \times 1$  نیتريد بور شش گوشي.

پارامتر انرژی قطع را نیز نسبت به انرژی کل بهینه کردیم. انرژی کل ابرسلول را برای انرژی‌های قطع متفاوت محاسبه نموده و مقدار بهینه‌ی انرژی قطع را مقدار  $250 \text{ Ryd}$  انتخاب نمودیم. شکل (۵)-

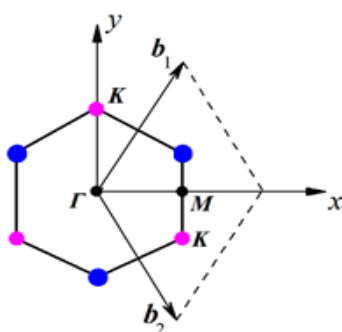
(۵) منحنی تغییرات انرژی قطع را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۵- تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع برای ابرسلول  $7 \times 7 \times 1$  نیتريد بور شش گوشي.

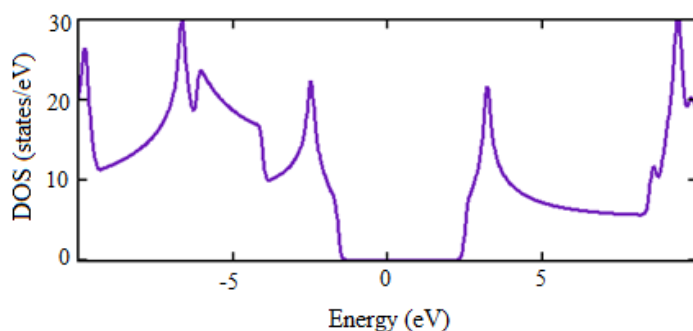
## ۲-۲-۱-۵ ساختار الکترونی h-BN

در ساختار شش گوشه شبکه‌ی وارون نیتريد بور نیز همانند گرافن سه نقطه‌ی پرتقارن در نظر می‌گیریم که در محاسبه‌ی ساختار نواری با اهمیت هستند. جایگاه این سه نقطه در شبکه‌ی وارون، مرکز ( $\Gamma$ )، گوشه ( $K$ )، و مرکز لبه‌ی شش گوشه ( $M$ ) می‌باشد. این نقاط در منطقه‌ی اول بریلوئن در شکل (۶-۵) مشخص شده است.



شکل ۶-۵- منطقه‌ی اول بریلوئن نیتريد بور شش گوشه [۱۱۰].

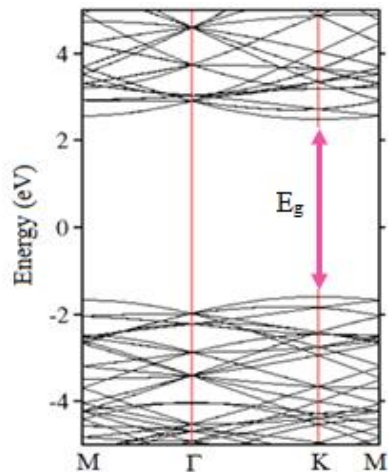
ساختار نواری صفحه‌ی h-BN در مسیر  $M-\Gamma-K-M$  محاسبه و رسم گردید. ساختار نواری تک-لایه‌ی دو بعدی h-BN بر خلاف گرافن، دارای یک گاف نواری بزرگ می‌باشد. گاف نواری h-BN از نوع مستقیم بوده و در نقطه‌ی  $K$  واقع شده است و اندازه‌ی آن را توسط تقریب GGA،  $4/12$  eV محاسبه نمودیم. در شکل (۷-۵) منحنی چگالی حالت‌های کل، و در شکل (۸-۵) ساختار نواری محاسبه‌شده برای نیتريد بور شش گوشه نشان داده شده است.



شکل ۷-۵- منحنی چگالی حالت‌های کل (DOS) ساختار بهینه‌شده‌ی نیتريد بور شش گوشه.

گاف نواری مستقیم h-BN بر روی شکل (۸-۵) با فلش صورتی رنگ مشخص شده است. مقدار گاف

نواری بدست‌آمده در توافق خوبی با مقدار گزارش شده‌ی تجربی ( $4/0.2$  eV) می‌باشد [۱۰۹].

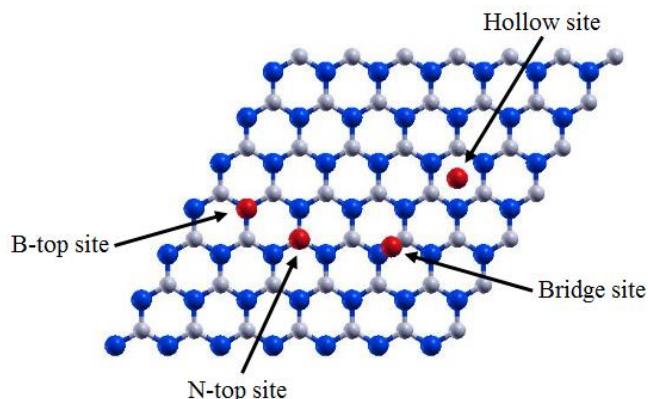


شکل ۵-۸- ساختار نواری نیتريد بور شش گوشي.

## ۲-۵ جذب فلزات واسطه روی h-BN

### ۱-۲-۵ جذب فلزات واسطه‌ی تک-اتمی روی نقاط پرتقارن

پیش از جذب خوشه‌های فلزات واسطه روی صفحه‌ی نیتريد بور شش گوشي، برای یافتن پایدارترین نقطه جهت جذب TM روی صفحه‌ی h-BN، ابتدا جذب فلزات واسطه‌ی تک-اتمی Pt، Pt و Ir را روی صفحه‌ی h-BN بررسی نمودیم. شکل (۵-۹) ساختار بهینه شده‌ی صفحه‌ی h-BN را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۹- نمای از بالای ساختار بهینه شده‌ی صفحه‌ی h-BN در یک ابرسلول  $1 \times 1 \times 7 \text{ \AA}$ . چهار نقطه‌ی پرتقارن بر روی شکل مشخص شده‌اند: مکان بالای اتم B (B-top site)، مکان بالای اتم N (N-top site)، مکان توخالی (hollow site)، و مکان پل (bridge site).

چهار مکان جذب پرتقارن در صفحه‌ی h-BN بر روی شکل (۵-۹) مشخص شده است:

(۱) دقیقاً در بالای یک اتم B: مکان بالای اتم B (B-top site)

(۲) دقیقاً در بالای یک اتم N: مکان بالای اتم N (N-top site)

(۳) در مرکز یک حلقه‌ی شش‌ضلعی متشکل از اتم‌های B و N: مکان توخالی (Hollow site)

(۴) وسط یک پیوند B-N: مکان پل (Bridge site)

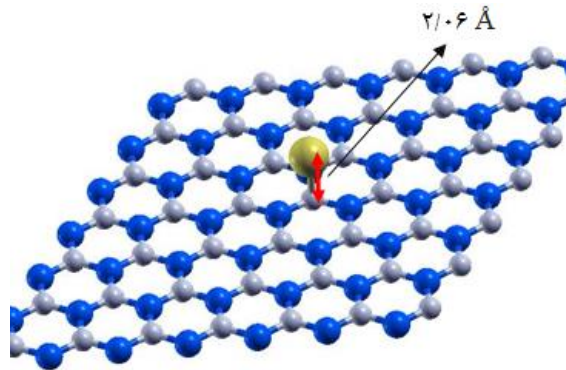
تک اتم فلز واسطه ( $Pd_1$ ،  $Ir_1$  و  $Pt_1$ ) را بر روی چهار نقطه‌ی جذب مشخص شده در صفحه‌ی h-BN قرار داده و جذب آن‌ها را بررسی نمودیم. نتایج بدست آمده پس از بهینه‌سازی ساختاری و محاسبه‌ی انرژی جذب (جدول ۵-۱) نشان داد که مکان بالای یک اتم N، پایدارترین مکان جذب برای هر سه نوع اتم TM می‌باشد و بستگی به سه مکان دیگر دارای پایداری کمتری است.

جدول ۵-۱ نتایج بدست آمده توسط تابعی PBE برای تک اتم فلزات واسطه‌ی Ir، Pd، و Pt جذب شده روی چهار مکان جذب متفاوت روی صفحه‌ی h-BN. کمینه‌ی فاصله‌ی بین اتم TM و صفحه‌ی h-BN ( $d_{min}$ )، انرژی جذب ( $E_{ad}$ )، و انرژی بستگی ( $E_b$ ) در جدول آورده شده است.

| $E_b$ (eV) | $E_{ad}$ (eV) | $d_{min}$ (Å) | مکان        | n | TM |
|------------|---------------|---------------|-------------|---|----|
| ۱/۰۱       | ۱/۰۱          | ۲/۱۹          | توخالی      | ۱ | Pd |
| ۱/۱۵       | ۱/۱۵          | ۲/۲۰          | پل          | ۱ |    |
| ۱/۱۰       | ۱/۱۰          | ۲/۲۸          | بالای اتم B | ۱ |    |
| ۱/۱۹       | ۱/۱۹          | ۲/۲۰          | بالای اتم N | ۱ |    |
| ۰/۷۰       | ۰/۷۰          | ۲/۲۷          | توخالی      | ۱ | Ir |
| ۱/۲۲       | ۱/۲۲          | ۲/۱۳          | پل          | ۱ |    |
| ۰/۹۳       | ۰/۹۳          | ۲/۳۲          | بالای اتم B | ۱ |    |
| ۱/۲۵       | ۱/۲۵          | ۲/۰۶          | بالای اتم N | ۱ |    |
| ۱/۳۰       | ۱/۳۰          | ۲/۰۸          | توخالی      | ۱ | Pt |
| ۱/۹۰       | ۱/۹۰          | ۲/۱۳          | پل          | ۱ |    |
| ۱/۳۵       | ۱/۳۵          | ۲/۲۴          | بالای اتم B | ۱ |    |
| ۱/۹۴       | ۱/۹۴          | ۲/۱۰          | بالای اتم N | ۱ |    |

جذب در مکان پل نتایج بسیار نزدیکی به مکان بالای اتم N دارد. اختلاف انرژی‌های جذب  $BN/TM_1$  در مکان بالای اتم N نسبت به مکان پل برای اتم فلزات Ir، Pd، و Pt به ترتیب ۰/۰۴ eV، ۰/۰۴ eV، و ۰/۰۳ eV می‌باشد. انرژی بستگی برای اتم Pd جذب شده روی گرافن در مکان بالای اتم N، ۱/۱۹ eV بود که از مقادیر انرژی بستگی در مکان‌های توخالی و بالای اتم B به ترتیب به اندازه‌ی ۰/۱۸ eV و ۰/۰۹ eV بیشتر است. برای تک اتم Ir نیز مقدار انرژی بستگی در مکان بالای اتم N، ۱/۲۵ eV بوده که اختلاف آن با مقادیر انرژی بستگی در مکان‌های توخالی، و بالای اتم B به ترتیب ۰/۵۵ eV و ۰/۳۲ eV است. بیشترین مقدار انرژی بستگی مربوط به تک اتم Pt روی صفحه‌ی h-BN می‌باشد که در مکان جذب

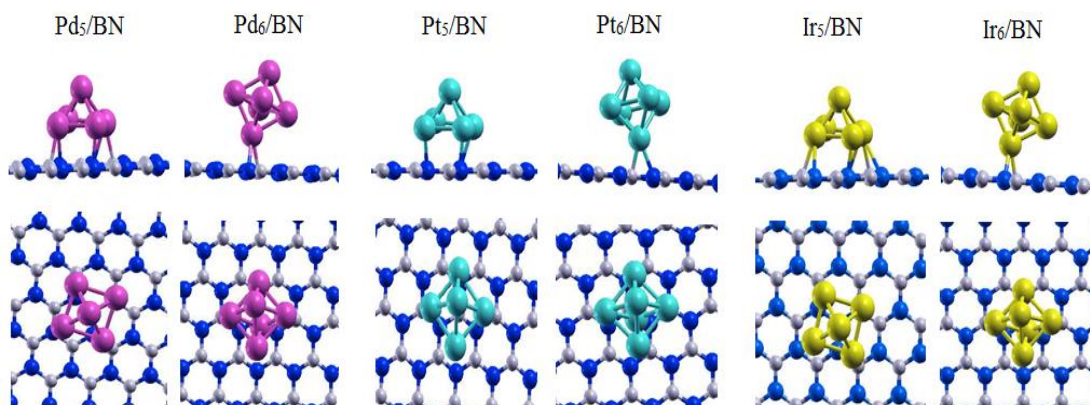
بالای اتم N مقداری برابر با  $1/94 \text{ eV}$  دارد. نسبت انرژی بستگی در مکان بالای اتم N به مکان‌های توخالی، و پل به ترتیب ضریب  $1/49$ ، و  $1/44$  می‌باشد. در شکل (۵-۱۰) ساختار بهینه‌شده‌ی تک-اتم Ir جذب شده روی صفحه‌ی گرافن در مکان جذب بالای اتم N نشان داده شده است.



شکل ۵-۱۰- ساختار بهینه‌شده‌ی تک-اتم Ir جذب شده روی صفحه‌ی گرافن در مکان جذب بالای اتم N. کمینه‌ی فاصله‌ی بین اتم Ir و صفحه‌ی گرافن ( $d_{min}$ ) روی شکل مشخص شده است.

## ۵-۲-۲ جذب خوشه‌های پنج و شش اتمی فلزات واسطه روی h-BN

نتایج جذب تک‌اتم‌های فلزات واسطه در مکان‌های جذب متفاوت بر روی صفحه‌ی h-BN نشان داد که مکان بالای یک اتم N، پایدارترین مکان جذب برای هر سه نوع اتم TM می‌باشد و همچنین انرژی‌های جذب در مکان پل نیز اختلاف بسیار کمی با مکان بالای اتم N دارند. به همین دلیل جذب خوشه‌های ۵- و ۶- اتمی  $TM_n$  بهینه‌شده روی لایه‌ی h-BN در هر دو مکان جذب پل و بالای اتم N بررسی گردید. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که برای تمامی سیستم‌های مورد مطالعه، انرژی جذب مکان بالای اتم N بزرگتر از مکان پل است به جز برای دو ساختار  $Pd_5$  و  $Ir_5$ . شکل (۵-۱۱) ساختارهای بهینه شده برای سیستم‌های  $BN/TM_n$  در مکان بالای اتم N را نشان می‌دهد. به منظور تعیین کمینه‌ی منحنی‌های انرژی کل، خوشه‌ها در فواصل مختلف در راستای عمودی روی لایه‌ی h-BN گذاشته شدند و انرژی‌های کل حالات مختلف با هم مقایسه گردید و در فاصله‌ی متناظر با انرژی کل کمینه، همه‌ی سیستم‌های مورد مطالعه بهینه گردید. در نهایت فاصله‌ی مناسب خوشه‌های  $TM_n$  از صفحه‌ی h-BN تعیین شد.



شکل ۵-۱۱- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی خوشه‌های  $TM_n$  روی صفحه‌ی h-BN

بررسی پایداری سیستم‌های BN/ $TM_n$  توسط محاسبه‌ی انرژی‌های جذب و بستگی انجام گردید. انرژی جذب به ازای هر اتم ( $E_{ad}$ ) بین خوشه‌های  $TM_n$  و صفحه‌ی h-BN توسط رابطه‌ی زیر محاسبه شد [۶۵]:

$$E_{ad}[BN/TM_n] = \frac{1}{n} \left[ (E_T^{TM_n} + E_T^{BN}) - E_T^{BN/TM_n} \right] \quad (1-5)$$

که  $E_T^{TM_n}$ ،  $E_T^{BN}$  و  $E_T^{BN/TM_n}$  به ترتیب انرژی کل خوشه‌ی  $TM_n$  منزوی، صفحه‌ی h-BN منزوی، و سیستم BN/ $TM_n$  را نشان می‌دهد. انرژی بستگی به ازای هر اتم را می‌توان توسط رابطه‌ی زیر محاسبه نمود [۶۵]:

$$E_b[BN/TM_n] = \frac{1}{n} \left[ (n E_T^{TM} + E_T^{BN}) - E_T^{BN/TM_n} \right] \quad (2-5)$$

که در این رابطه،  $E_T^{TM}$  انرژی کل اتم فلز منزوی را نشان می‌دهد. علاوه بر این، ما انرژی همدوسی خوشه‌های  $TM_n$  آزاد را توسط رابطه‌ی زیر محاسبه کردیم [۱۰۲]:

$$E_{Coh} = E_T^{TM} - \frac{E_T^{TM_n}}{n} \quad (3-5)$$

نتایج بدست آمده در جدول (۲-۵) خلاصه شده است. هنگامی که اندازه‌ی خوشه افزایش می‌یابد، بزرگی  $E_{ad}$  کاهش پیدا می‌کند. برای مثال، انرژی جذب خوشه‌های  $Ir_n$  از ۰/۴۴ eV برای  $n=5$  به ۰/۲۴ eV برای  $n=6$  کاهش پیدا کرده است. مقادیر انرژی جذب کوچکتر برای خوشه‌های  $TM_n$  بزرگتر می‌تواند به این دلیل باشد که با بزرگتر شدن  $n$ ، تعداد پیوندهای شیمیایی خوشه‌ها با صفحه‌ی h-BN

با همان نسبت افزایش نمی‌یابد. بر طبق معادله‌ی (۵-۲)، انرژی بستگی بزرگتر به معنی توانایی بستگی قوی‌تر است. برخلاف روند انرژی جذب، هنگامی که اندازه‌ی خوشه بزرگتر می‌شود، مقادیر انرژی بستگی نیز افزایش می‌یابد. نتایج محاسبه شده‌ی انرژی‌های بستگی برای سیستم‌های  $BN/Pd_n$ ،  $BN/Pt_n$  و  $BN/Ir_n$  به ترتیب از  $1/19$ ،  $1/94$ ، و  $1/25$  برای  $n=1$  به  $1/73$ ،  $3/61$ ، و  $3/98$  به ازای هر اتم برای  $n=6$  افزایش می‌یابد.

جدول ۵-۲- مقادیر محاسبه‌شده برای خوشه‌های  $TM_n$  ( $n = 5, 6$ ) جذب شده روی صفحه‌ی  $h$ -BN مکان‌های جذب پرتقارن، کمینه‌ی فاصله‌ی بین خوشه و  $h$ -BN ( $d_{min}$ )، تغییرات طول پیوند میانگین  $TM$ - $TM$  به دلیل جذب روی صفحه‌ی  $h$ -BN ( $\Delta d_{av}$ )، انرژی جذب به ازای هر اتم  $TM$  ( $E_{ad}$ )، و انرژی بستگی ( $E_b$ )، و نسبت انرژی جذب به انرژی همدوسی خوشه‌ها ( $E_{ad}/E_{coh}$ ) در جدول لیست شده است.

| $E_{ad}/E_{coh}$ | $E_b$ (eV) | $E_{ad}$ (eV) | $\Delta d_{av}$ (%) | $d_{min}$ (Å) | مکان        | n | TM |
|------------------|------------|---------------|---------------------|---------------|-------------|---|----|
| ۰/۳۳۳            | ۱/۷۶       | ۰/۴۴          | ۱/۱۳                | ۲/۳۲          | پل          | ۵ | Pd |
| ۰/۲۸۰            | ۱/۷۶       | ۰/۳۷          | ۰/۸۷                | ۲/۳۱          | بالای اتم N | ۵ |    |
| ۰/۱۱۰            | ۱/۷۲       | ۰/۱۷          | -۰/۰۷               | ۲/۱۹          | پل          | ۶ |    |
| ۰/۱۱۶            | ۱/۷۳       | ۰/۱۸          | -۰/۰۸               | ۲/۱۹          | بالای اتم N | ۶ |    |
| ۰/۱۵۳            | ۴/۰۶       | ۰/۵۴          | ۱/۲۰                | ۲/۳۵          | پل          | ۵ | Ir |
| ۰/۱۲۵            | ۳/۹۷       | ۰/۴۴          | ۰/۷۷                | ۲/۲۸          | بالای اتم N | ۵ |    |
| ۰/۰۷۸            | ۳/۹۴       | ۰/۳۰          | -۰/۰۹               | ۱/۹۶          | پل          | ۶ |    |
| ۰/۰۹۲            | ۳/۹۸       | ۰/۳۵          | -۰/۰۶               | ۲/۰۳          | بالای اتم N | ۶ |    |
| ۰/۱۴۰            | ۳/۵۹       | ۰/۴۴          | ۰/۸۵                | ۲/۳۷          | پل          | ۵ | Pt |
| ۰/۱۴۳            | ۳/۵۹       | ۰/۴۵          | ۰/۶۳                | ۲/۳۹          | بالای اتم N | ۵ |    |
| ۰/۰۶۲            | ۳/۵۸       | ۰/۲۱          | -۰/۱۳               | ۲/۲۵          | پل          | ۶ |    |
| ۰/۰۷۱            | ۳/۶۱       | ۰/۲۴          | -۰/۰۸               | ۲/۲۱          | بالای اتم N | ۶ |    |

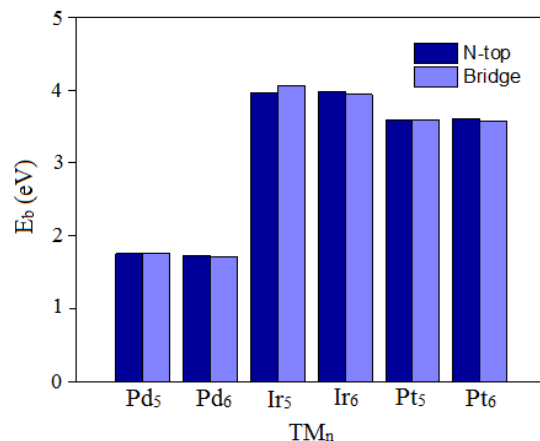
از مقایسه‌ی انرژی جذب ( $E_{ad}$ ) با انرژی همدوسی هر اتم ( $E_{coh}$ ) می‌توان برای تخمین تمایل به شکل دادن خوشه توسط اتم‌های فلز واسطه‌ی جذب شده روی صفحه‌ی  $h$ -BN استفاده کرد [۴۳]. نسبت  $E_{ad}/E_{coh} \ll 1$  نشان می‌دهد که انرژی جذب روی صفحه‌ی  $h$ -BN کوچکتر از انرژی همدوسی اتم-های  $TM$  است و بیانگر این است که اتم‌های  $TM$  تمایل به شکل دادن خوشه دارند. نسبت‌های نتیجه شده برای خوشه‌های  $Pd_6$ ،  $Pt_6$  و  $Ir_6$  جذب شده روی  $h$ -BN به ترتیب  $0/12$ ،  $0/07$ ، و  $0/09$  می‌باشند. این نتایج محاسبه شده، پیشنهاد می‌کنند که هر سه اتم  $TM$  تمایل به تشکیل خوشه روی  $h$ -BN دارند. درصد تغییرات طول پیوند میانگین  $TM$ - $TM$  در خوشه‌های  $TM_n$  به دلیل جذب روی صفحه‌ی  $h$ -BN

در جدول (۲-۵) با  $\Delta d_{av}$  (%) نشان داده شده است. برای خوشه‌های ۵-اتمی  $\Delta d_{av}$  (%) دارای مقادیر مثبت می‌باشد و نشان می‌دهد که در اثر جذب خوشه بر روی صفحه‌ی h-BN، طول پیوند میانگین TM-TM افزایش یافته است و در نتیجه برهمکنش میان اتم‌های خوشه ضعیف‌تر شده است اما برای خوشه‌های ۶-اتمی  $\Delta d_{av}$  (%) دارای مقادیر منفی بسیار کوچکی می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی این است که پس از جذب خوشه‌های  $TM_6$  بر روی صفحه‌ی h-BN طول پیوند میانگین TM-TM درصد بسیار کمی کاهش یافته است که به معنی قوی‌تر شدن بسیار ناچیز برهمکنش میان اتم‌های خوشه می‌باشد.

در شکل (۱۲-۵) مقادیر انرژی بستگی برای ساختارهای بهینه‌شده‌ی خوشه‌های  $TM_n$  جذب شده روی صفحه‌ی h-BN در مکان‌های جذب بالای اتم N، و پل نشان داده شده است. با بررسی شکل (۵-۱۲) به این نتیجه می‌رسیم که ترتیب زیر در مقادیر انرژی بستگی خوشه‌های مختلف وجود دارد:

$$E_b^{Ir} > E_b^{Pt} > E_b^{Pd} \quad (4-5)$$

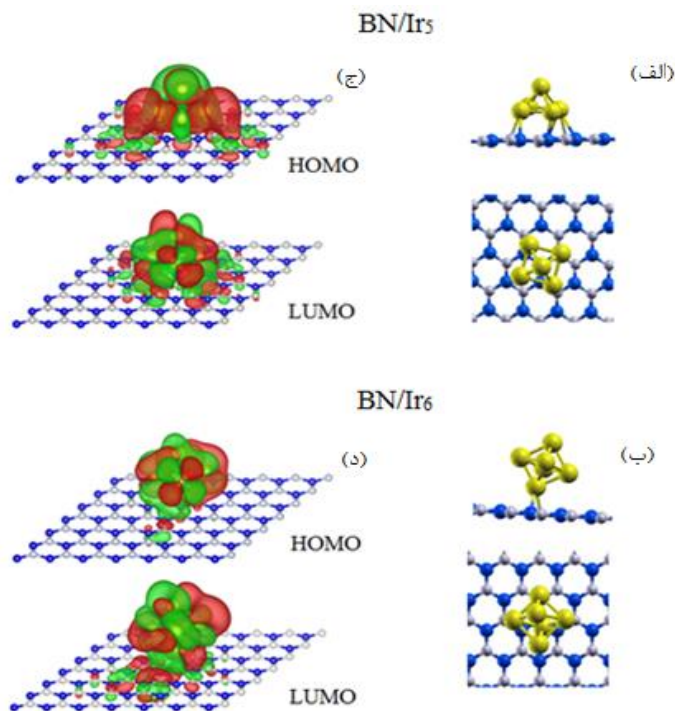
با توجه به ترتیب فوق در مقادیر انرژی بستگی برای خوشه‌های  $TM_n$  به این نتیجه می‌رسیم که برهمکنش بین اتم‌های Ir و صفحه‌ی h-BN قویترین، و برهمکنش Pd با صفحه‌ی h-BN ضعیف‌ترین می‌باشد زیرا هر چه میزان اشغال اربیتال d بیشتر باشد برهمکنش ضعیف‌تر می‌گردد. اربیتال d عناصر Ir، Pt، و Pd به ترتیب  $5d^7$ ،  $5d^9$  و  $4d^{10}$  می‌باشد که کاملاً با رابطه‌ی (۴-۵) مطابقت دارد.



شکل ۱۲-۵- انرژی‌های بستگی محاسبه شده برای ساختارهای بهینه‌شده‌ی خوشه‌های  $TM_n$  جذب شده روی صفحه‌ی h-BN در مکان‌های جذب بالای اتم N (N-top)، و پل (Bridge).

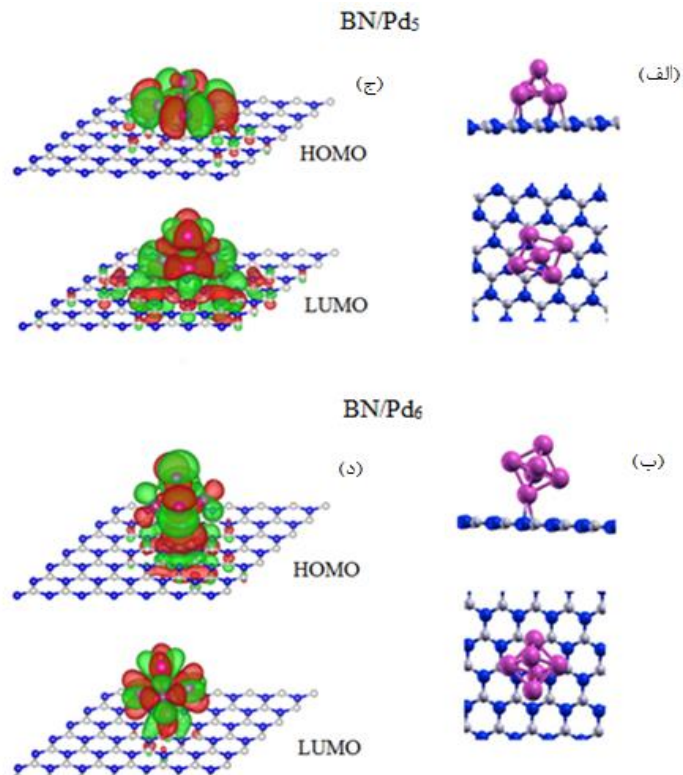
## ۱-۲-۲-۵ اوربیتال‌های مولکولی سیستم‌های بهینه‌شده $\text{BN/TM}_n$

شکل (۱۳-۵) الف و ب ساختارهای بهینه‌شده برای سیستم‌های  $\text{BN/Ir}_5$  و  $\text{BN/Ir}_6$  در مکان جذب بالای اتم N را نشان می‌دهد.

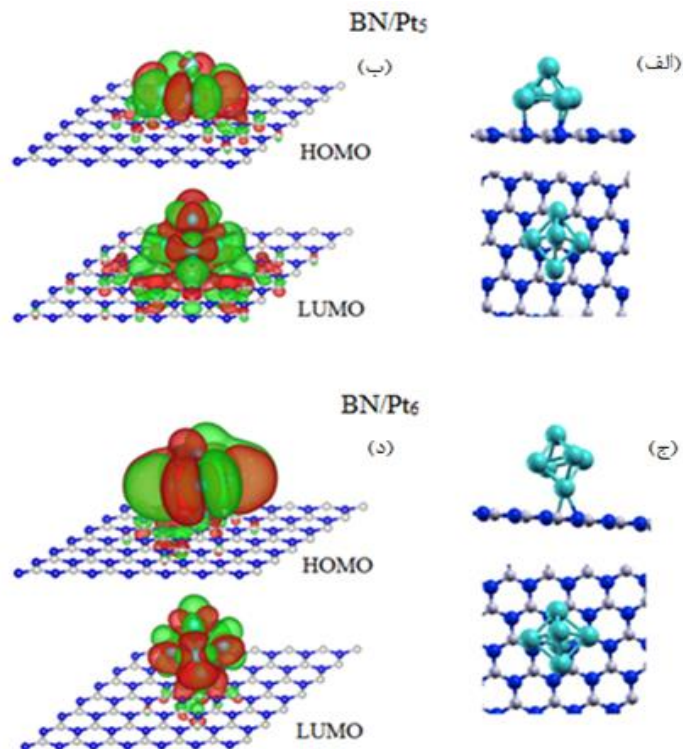


شکل ۱۳-۵-نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی خوشه‌های (الف)  $\text{Ir}_5$ ، و (ب)  $\text{Ir}_6$  روی صفحه‌ی h-BN. HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکرندی سیستم‌های (ج)  $\text{BN/Ir}_5$  و (د)  $\text{BN/Ir}_6$  در مکان جذب بالای اتم N. رنگ‌های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

نمایش بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) مربوط به سیستم‌های  $\text{BN/Ir}_n$  در شکل‌های (۱۳-۵) ج و د دیده می‌شود. رنگ‌های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند. تمرکز تابع موج نشان‌دهنده‌ی مکان‌های فعال در ساختارهای بهینه‌شده می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌گردد در HOMO و LUMO مکان‌های فعال به طور عمده روی خوشه‌ها متمرکز شده‌اند و همچنین تا حدودی نیز از پیوند اربیتال‌های اتمی زیرلایه‌ی h-BN و اتم‌های TM تشکیل شده است. به طور مشابه، شکل‌های (۱۴-۵) و (۱۵-۵) ساختارهای بهینه‌شده در مکان بالای اتم N، و HOMO-LUMO را به ترتیب برای سیستم‌های  $\text{BN/Pd}_n$  و  $\text{BN/Pt}_n$  نمایش می‌دهد.



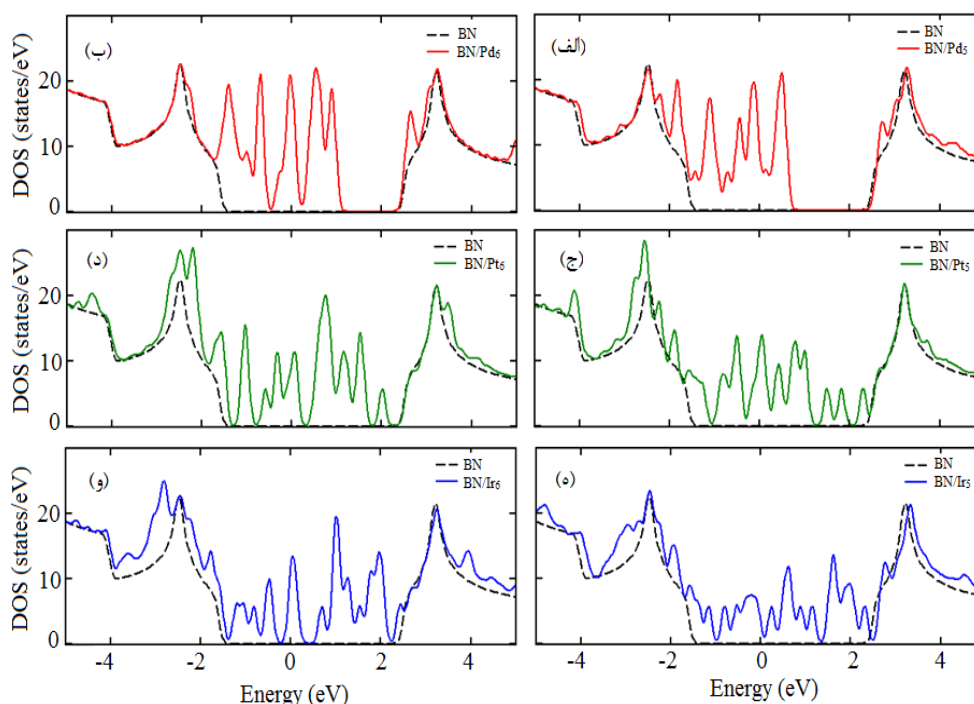
شکل ۵-۱۴- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی خوشه‌های (الف) Pd<sub>5</sub>، و (ب) Pd<sub>6</sub> روی صفحه‌ی h-BN. HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکر بندی سیستم‌های (ج) BN/Pd<sub>5</sub>، و (د) BN/Pd<sub>6</sub> در مکان جذب بالای اتم N. رنگ‌های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.



شکل ۵-۱۵- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی خوشه‌های (الف) Pt<sub>5</sub>، و (ب) Pt<sub>6</sub> روی صفحه‌ی h-BN. HOMO و LUMO مربوط به پایدارترین پیکر بندی سیستم‌های (ج) BN/Pt<sub>5</sub>، و (د) BN/Pt<sub>6</sub> در مکان جذب بالای اتم N. رنگ‌های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

## ۵-۲-۲-۲ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شدهی BN/TM<sub>n</sub>

برای توصیف خواص الکترونی سیستم‌های BN/TM<sub>n</sub>، چگالی حالت‌های کل (DOS) صفحه‌ی h-BN خالص و خوشه‌های TM<sub>n</sub> جذب شده روی صفحه‌ی h-BN محاسبه گردید. نتایج در شکل (۵-۱۶) نشان داده شده است. DOS مربوط به صفحه‌ی h-BN خالص با خط چین سیاه نشان داده شده است. همانگونه که پیشتر نیز در شکل (۵-۸) نشان داده شد، لایه‌ی h-BN یک نیم‌رسانا با گاف نواری پهن است، که در توافق با نتایج مطالعات قبلی است [۶۳، ۶۵]. چگالی حالت‌ها برای خوشه‌های TM<sub>n</sub> جذب شده روی صفحه‌ی h-BN، شکل (۵-۱۶)، نشان می‌دهد که اتم‌های فلز، حالت‌های الکترونی جدیدی را در اطراف تراز فرمی بوجود می‌آورند.

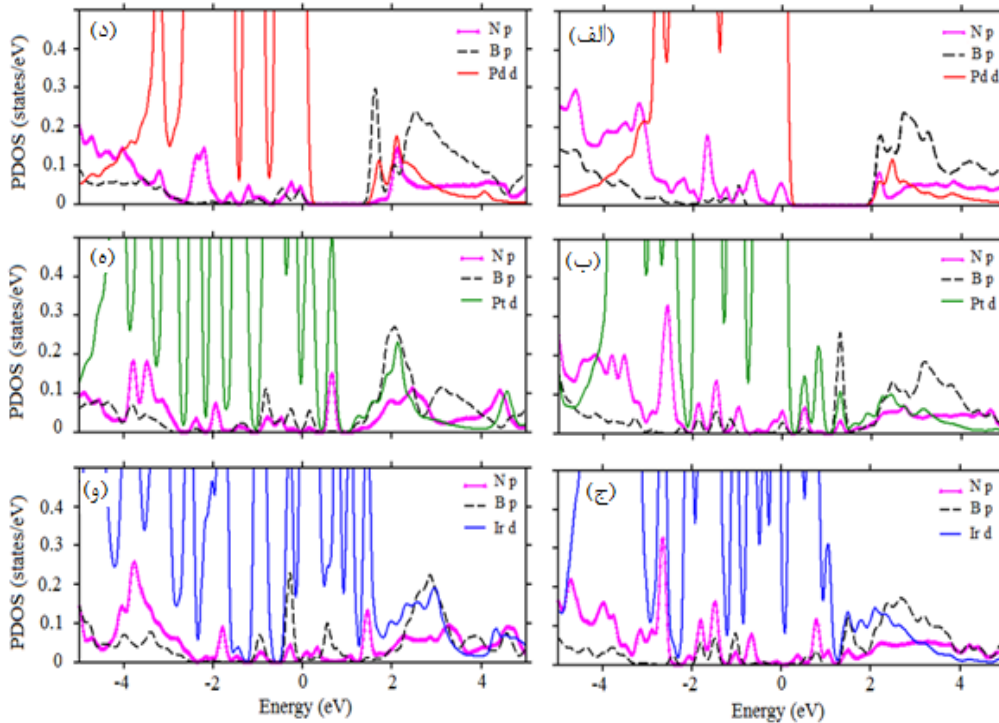


شکل ۵-۱۶- منحنی‌های DOS برای سیستم‌های (الف) BN/Pd<sub>5</sub>؛ (ب) BN/Pd<sub>6</sub>؛ (ج) BN/Pt<sub>5</sub>؛ (د) BN/Pt<sub>6</sub>؛ (ه) BN/Ir<sub>5</sub>؛ و (و) BN/Ir<sub>6</sub>.

شکل (۵-۱۷) چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) برای اربیتال‌های p اتم‌های B و N، و اربیتال‌های d اتم‌های TM در سیستم BN/TM<sub>n</sub> (n= ۵ و ۶) را نشان می‌دهد.

از این PDOS ها می‌توان فهمید که منبع اصلی حالت‌های الکترونی اطراف تراز فرمی، حالت d مربوط به TM است. همچنین PDOS ها مبین این است که حالت‌های p اتم‌های N با حالت‌های d

اتم‌های TM شدیداً پیوند یافته‌اند. فقط در سیستم‌های  $\text{BN/Pd}_n$ ، شکل (۵-۱۷-الف) و (د)، هیچ حالت d اتم Pd در محدوده‌ی گسترده‌ی انرژی بالای تراز فرمی وجود ندارد.



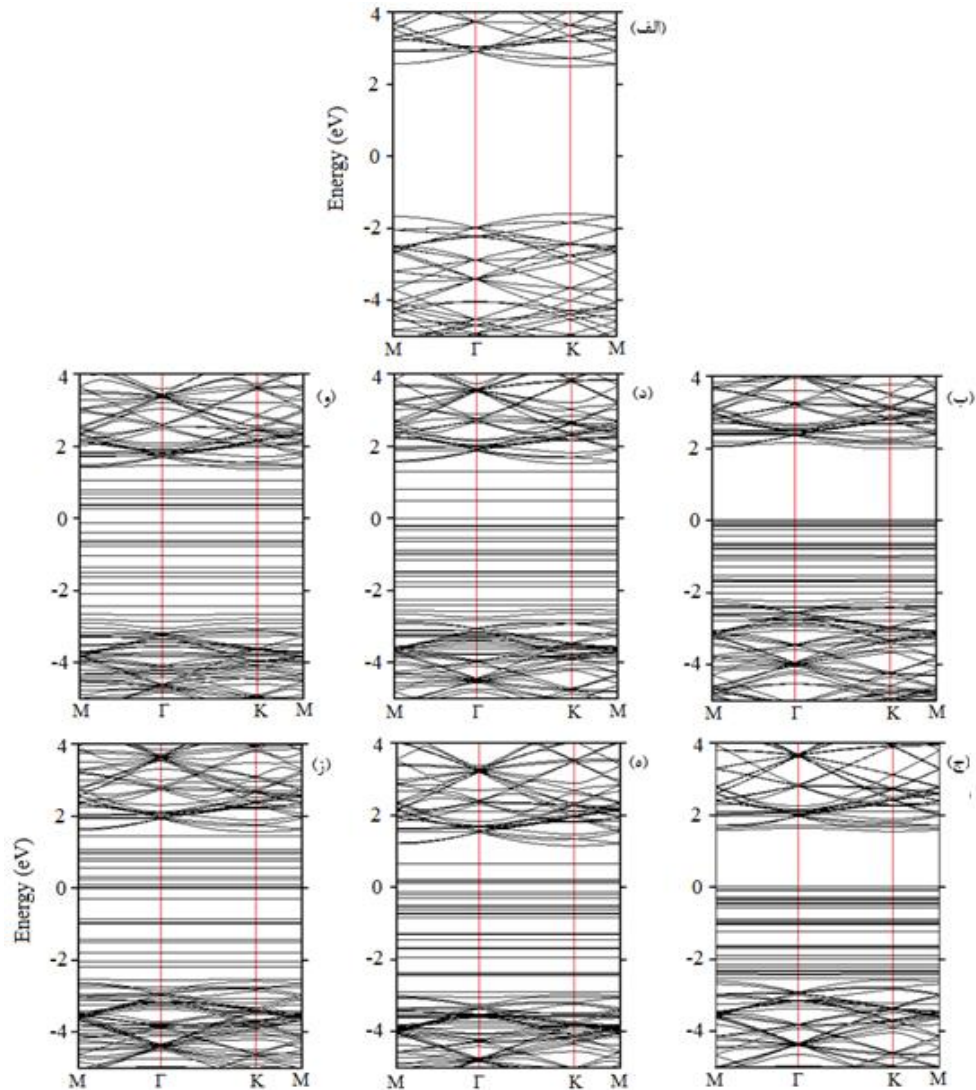
شکل ۵-۱۷- منحنی‌های PDOS برای سیستم‌های (الف)  $\text{BN/Pd}_5$ ؛ (ب)  $\text{BN/Pt}_5$ ؛ (ج)  $\text{BN/Ir}_5$ ؛ (د)  $\text{BN/Pd}_6$ ؛ (ه)  $\text{BN/Pt}_6$ ؛ و (و)  $\text{BN/Ir}_6$ .

### ۵-۲-۲-۳ ساختار نواری سیستم‌های بهینه‌شده $\text{BN/TM}_n$

برای بررسی بیشتر، ساختار نواری سیستم‌های  $\text{BN/TM}_n$  ( $n=5$  و  $6$ ) محاسبه و نتایج بدست‌آمده در شکل (۵-۱۸) نشان داده شده است.

در ساختار نواری h-BN خالص، شکل (۵-۱۸-الف)، یک گاف نواری مستقیم بزرگ به اندازه‌ی  $4.12 \text{ eV}$  در نقطه‌ی K دیده می‌شود. برای سیستم‌های  $\text{Pd}_5$ ،  $\text{Pd}_6$  و  $\text{Pt}_5$  جذب شده روی h-BN، بالاترین نقطه‌ی نوار ظرفیت و پایین‌ترین نقطه‌ی نوار رسانش از تراز فرمی عبور می‌کند و در نتیجه یک گاف نواری تقریباً صفر وجود دارد. در حالی که سیستم‌های  $\text{BN/Pt}_6$  و  $\text{BN/Ir}_5$  گاف نواری تا حدی بزرگ‌تر دارند. مقادیر گاف نواری برای سیستم‌های  $\text{Pt}_6$  و  $\text{Ir}_5$  جذب شده روی h-BN به ترتیب  $0.23 \text{ eV}$  و  $0.39 \text{ eV}$  هستند. برای  $\text{BN/Ir}_6$ ، شکل (۵-۱۸-ز)، یک گاف نواری باریک  $0.56 \text{ eV}$  وجود دارد. نتایج نشان

می‌دهد که سیستم‌های BN/Pt<sub>6</sub>، BN/Ir<sub>5</sub> و BN/Ir<sub>6</sub> رفتار یک نیم‌رسانا با گاف نواری باریک را نشان می‌دهند.



شکل ۵-۱۸- ساختار نواری پایدارترین پیکریندی‌های (الف) h-BN خالص؛ (ب) BN/Pd<sub>5</sub>؛ (ج) BN/Pd<sub>6</sub>؛ (د) BN/Pt<sub>5</sub>؛ (ه) BN/Pt<sub>6</sub>؛ (و) BN/Ir<sub>5</sub>؛ و (ز) BN/Ir<sub>6</sub>.

#### ۴-۲-۲-۵ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شدهی BN/TM<sub>n</sub>

در این مرحله، آنالیز بار وورونی برای مشخص کردن ماهیت برهمکنش بین خوشه‌ها و صفحه‌ی h-

BN انجام گردید. بار مؤثر میانگین توسط رابطه‌ی زیر محاسبه شده است [۸۶]:

$$\Delta Q = Z_v - Q_{Voronoi} \quad (7-4)$$

که  $Z_v$  تعداد الکترون‌های ظرفیت، و  $Q_{Voronoi}$  بار وورونی روی هر اتم است.

جدول ۵-۳- جمعیت بار وورونی مربوط به پایدارترین ساختارهای BN/TM<sub>n</sub>.

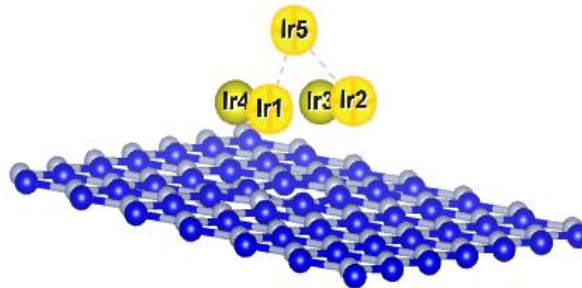
| $\Delta Q_N$ |        |        | $\Delta Q_B$ |        |        | $\Delta Q_{TM}$ |        |        | n/TM |
|--------------|--------|--------|--------------|--------|--------|-----------------|--------|--------|------|
| Ir           | Pd     | Pt     | Ir           | Pd     | Pt     | Ir              | Pd     | Pt     |      |
| -۰/۵۱۱       | -۰/۴۹۱ | -۰/۵۰۲ | +۰/۲۳۵       | +۰/۳۶۲ | +۰/۲۶۹ | +۰/۳۹۷          | +۰/۲۲۳ | +۰/۳۲۷ | ۵    |
| -۰/۵۲۴       | -۰/۴۸۲ | -۰/۵۰۴ | +۰/۲۳۱       | +۰/۳۷۸ | +۰/۳۰۳ | +۰/۵۲۵          | +۰/۲۳۸ | +۰/۳۶۲ | ۶    |

در جدول (۵-۳)، بار مؤثر میانگین روی اتم‌های TM متصل به اتم‌های B یا N، و همچنین بار مؤثر میانگین روی اتم‌های B یا N متصل به اتم‌های TM یا در نزدیکی اتم‌های TM آورده شده است. نتایج آنالیز وورونی نشان می‌دهد که انتقال بار از اتم‌های TM به اتم‌های نیتروژن صفحه‌ی h-BN وجود دارد. در صفحه‌ی h-BN نیز مقداری انتقال بار از اتم‌های B به اتم‌های N وجود دارد. مقدار مثبت  $\Delta Q$  نشان می‌دهد که اتم‌های TM الکترون از دست می‌دهند در حالی که مقدار منفی  $\Delta Q$  به معنی بدست آوردن الکترون است. از نتایج می‌توان فهمید که اتم‌های N در صفحه‌ی h-BN مقداری بار از اتم‌های B مجاور بدست می‌آورند. همانطور که انتظار می‌رود الکترونگاتیوی متفاوت B (۲/۰۴) و N (۳/۰۴) باعث انتقال بار بین آن‌ها می‌گردد. با توجه به جدول (۵-۳) مقادیر هر دوی  $\Delta Q_N$  و  $\Delta Q_{TM}$  از روند  $Ir_n > Pt_n > Pd_n$ ، پیروی می‌کنند. این ترتیب متناظر با مقادیر انرژی بستگی این ساختارها (جدول (۵-۲)) می‌باشد. بر طبق این یافته‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که انتقال بار، و در نتیجه برهمکنش الکتروستاتیکی بین TM و N، عامل اصلی بالاتر بودن مقدار انرژی بستگی در سیستم BN/Ir<sub>n</sub> نسبت به سیستم‌های BN/Pd<sub>n</sub> و BN/Pt<sub>n</sub> است. در سیستم‌های BN/Ir<sub>n</sub> (n=۵ و ۶)، بار روی اتم‌های Ir که مستقیماً با BN اتصال دارند در محدوده‌ی e +۰/۴۰ تا e +۰/۵۳ می‌باشد. بار اتم‌های N متصل به اتم‌های Ir به ترتیب e -۰/۵۱۱ و e -۰/۵۲۴ برای سیستم‌های BN/Ir<sub>5</sub> و BN/Ir<sub>6</sub> می‌باشد.

### ۵-۲-۲-۵ تغییرات ساختاری خوشه‌ی TM<sub>n</sub> پس از جذب روی صفحه‌ی h-BN

به منظور بررسی اثرات جذب خوشه‌های TM<sub>n</sub> بر روی صفحه‌ی h-BN، به عنوان نمونه، تغییرات ساختاری ایجاد شده در خوشه‌ی Ir<sub>5</sub> قبل و بعد از جذب بر روی صفحه‌ی h-BN را مطالعه نمودیم. در

شکل (۵-۱۹) ساختار بهینه‌شدهی BN/Ir<sub>5</sub> را مشاهده می‌کنیم که بر روی شکل، اتم‌های Ir شماره-گذاری شده‌اند.



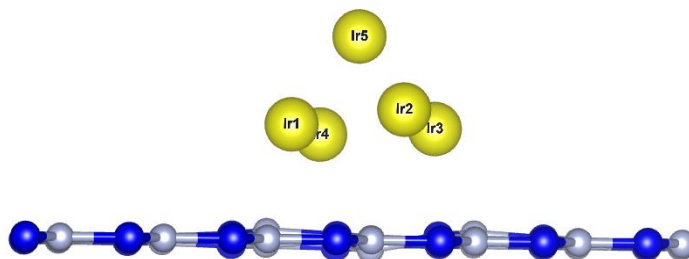
شکل ۵-۱۹- ساختار بهینه‌شدهی BN/Ir<sub>5</sub> که اتم‌های Ir از ۱ تا ۵ شماره‌گذاری شده‌اند.

در ستون دوم جدول (۵-۴) زوایای بین اتم‌های خوشه‌ی Ir<sub>5</sub> در حالت منزوی نشان داده شده است و در ستون سوم همان زوایا پس از جذب خوشه‌ی Ir<sub>5</sub> روی صفحه‌ی h-BN داده شده است. مقایسه‌ی بین این زوایا نشان می‌دهد که ساختار فضایی کلاستر در نتیجه‌ی جذب تغییر نموده است. در اثر جذب خوشه‌ی Ir<sub>5</sub> بر روی صفحه‌ی h-BN طول پیوندهای بین اتم‌های Ir نیز تغییر می‌کند. در جدول (۵-۲) کمیت ( $\Delta d_{av}(\%)$ ) درصد تغییرات طول پیوندهای بین اتم‌های خوشه‌های TM<sub>n</sub> پس از جذب روی صفحه‌ی h-BN را نشان می‌دهد.

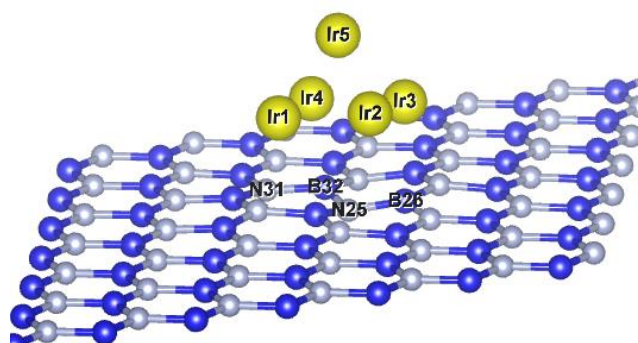
جدول ۵-۴- زوایای بین اتم‌های خوشه‌ی Ir<sub>5</sub> در حالت منزوی، و پس از جذب بر روی صفحه‌ی h-BN (ساختار BN/Ir<sub>5</sub>)

| BN/Ir <sub>5</sub> | Ir <sub>5</sub> | زاویه/ساختار                |
|--------------------|-----------------|-----------------------------|
| ۶۲/۹۸°             | ۶۱/۸۸°          | $\angle Ir_2 - Ir_1 - Ir_5$ |
| ۵۸/۷۰°             | ۶۱/۸۱°          | $\angle Ir_1 - Ir_4 - Ir_5$ |
| ۶۲/۹۱°             | ۶۱/۹۶°          | $\angle Ir_4 - Ir_3 - Ir_5$ |
| ۵۹/۶۸°             | ۶۱/۹۹°          | $\angle Ir_3 - Ir_2 - Ir_5$ |
| ۵۷/۸۲°             | ۵۶/۱۰°          | $\angle Ir_1 - Ir_5 - Ir_2$ |
| ۵۷/۰۸°             | ۵۶/۱۵°          | $\angle Ir_4 - Ir_5 - Ir_1$ |
| ۵۸/۱۵°             | ۵۶/۲۳°          | $\angle Ir_3 - Ir_5 - Ir_4$ |
| ۵۸/۴۲°             | ۵۶/۲۳°          | $\angle Ir_2 - Ir_5 - Ir_3$ |

در شکل (۵-۲۰)، که نمای پهلویی از ترکیب BN-Ir<sub>5</sub> پس از بهینه‌سازی نمایش داده شده است، تغییر جایگاه اتم‌های B و N نسبت به حالت منزوی کاملاً مشخص است.



شکل ۵-۲۰- نمای پهلویی ساختار BN/Ir<sub>5</sub> پس از بهینه‌سازی که جابجایی مکان اتم‌های B و N بر روی آن دیده می‌شود. در شکل (۵-۲۱) برخی از اتم‌های B و N که مستقیماً با اتم‌های Ir پیوند برقرار کرده‌اند یا در مجاورت آن‌ها قرار دارند را شماره‌گذاری نموده‌ایم. جدول (۵-۵) زاویه‌ی بین اتم‌های مشخص شده در شکل (۵-۲۱) را در حالت صفحه‌ی h-BN خالص و همچنین پس از جذب خوشه‌ی Ir<sub>5</sub> بر روی آن نشان می‌دهد. به عنوان مثال زاویه‌ی بین اتم‌های B<sub>26</sub> - N<sub>25</sub> - B<sub>32</sub> در صفحه‌ی h-BN برابر با ۱۲۰/۰۲° بود که پس از جذب خوشه‌ی Ir<sub>5</sub> بر روی آن به مقدار ۱۱۷/۱۴° کاهش پیدا کرده است.



شکل ۵-۲۱- ساختار بهینه‌شده‌ی BN/Ir<sub>5</sub> که اتم‌های B<sub>26</sub>, B<sub>32</sub>, N<sub>25</sub> و N<sub>31</sub> بر روی آن شماره‌گذاری شده‌اند.

جدول ۵-۵- زاویه‌ی بین اتم‌های B و N بر روی صفحه‌ی h-BN خالص و همچنین پس از جذب خوشه‌ی Ir<sub>5</sub>

| BN/Ir <sub>5</sub> | BN      | ساختار/زاویه                      |
|--------------------|---------|-----------------------------------|
| ۱۱۷/۱۴°            | ۱۲۰/۰۲° | $\angle B_{26} - N_{25} - B_{32}$ |
| ۱۱۹/۴۶°            | ۱۲۰/۰۲° | $\angle N_{31} - B_{32} - N_{25}$ |

به طور خلاصه در این فصل به مطالعه‌ی خواص ساختاری، جذبی و الکترونی ماده‌ی شبه‌گرافنی نیتريد بور شش‌گوشی (h-BN) پرداختیم. جهت یافتن پایدارترین مکان جذب بر روی صفحه‌ی h-BN، جذب تک‌اتم‌های فلزات واسطه‌ی Pd، Pt، و Ir را در چهار مکان جذب توخالی، پل، بالای اتم B، و بالای اتم N را بررسی نمودیم. نتایج نشان داد که مکان بالای اتم N پایدارترین مکان برای هر سه نوع اتم TM

می‌باشد و مکان پل نیز تفاوت بسیار کمی از نظر انرژی جذب با مکان بالای اتم N دارد به همین دلیل جذب خوشه‌های ۵- و ۶- اتمی  $TM_n$  (TM= Pt, Pd, Ir) را بر روی صفحه‌ی h-BN بر روی هر دو مکان جذب بالای اتم N، و پل مطالعه نمودیم. نتایج محاسبه‌ی انرژی بستگی خوشه‌های  $TM_5$  و  $TM_6$  جذب‌شده روی صفحه‌ی h-BN نشان می‌دهد که برهمکنش الکتروستاتیکی برای Pd، ضعیف‌ترین و برای Ir، قوی‌ترین است. نسبت  $E_{ad}/E_{coh} \ll 1$  برای همه‌ی سیستم‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که اتم‌های TM تمایل به شکل دادن خوشه روی صفحه‌ی h-BN دارند. در همه‌ی سیستم‌های مورد مطالعه، آنالیز توزیع بار وورونی نشان داد که به علت الکترونگاتیوی متفاوت، انتقال بار از اتم‌های TM خوشه‌ها و همچنین از اتم‌های B به اتم‌های N صفحه‌ی h-BN صورت می‌گیرد. بررسی ساختار نواری آشکار می‌کند که صفحه‌ی h-BN یک نیم‌رسانا با گاف نواری پهن (۴/۱۲ eV) می‌باشد. بعد از جذب خوشه‌های  $TM_n$  روی صفحه‌ی h-BN، حالت‌های الکترونی در بالای تراز فرمی ایجاد می‌شود و باعث کاهش شدید گاف نواری می‌گردد. از بررسی PDOS می‌توان دریافت که پیوندهای قوی بین اوربیتال p اتم N و اوربیتال d اتم TM وجود دارد. نتایج بدست آمده پیشنهاد می‌کند که صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌های TM می‌تواند برای کاربردهای نوین در زمینه‌ی الکتروکاتالیزورها به منظور ذخیره‌سازی هیدروژن مفید باشد.

## فصل ششم

جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن روی

گرافن و نانوصفحات h-BN پوشش داده

شده با خوشه‌های فلزات واسطه

## ۱-۶ جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن روی صفحه‌ی نیتريد بور شش-گوشی پوشش داده شده با خوشه‌های فلزات واسطه

در بخش (۱-۶) از فصل ۶ به یک مطالعه‌ی جامع درباره‌ی جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن روی سیستم‌های BN/TM<sub>n</sub> که در فصل ۵ بهینه‌سازی نموده‌ایم، می‌پردازیم و تمامی خواص ساختاری، الکترونی، انرژی‌های جذب، انتقال بار و بیشینه‌ی میزان جذب هیدروژن را به طور دقیقی مورد مطالعه قرار می‌دهیم. در این بخش برای محاسبه‌ی انرژی جذب میانگین ( $E_{ad}$ ) و انرژی جذب در هر مرحله ( $E_s$ ) برای تمامی سیستم‌های مورد مطالعه از روابط زیر استفاده می‌نماییم.

انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌گردد [۱۱۱]:

$$E_{ad}[BN/TM_n/iH_2] = \frac{1}{i} [(E_T^{BN/TM_n} + iE_T^{H_2}) - E_T^{BN/TM_n/iH_2}] \quad (1-6)$$

که  $E_T^{BN/TM_n}$ ،  $E_T^{H_2}$  و  $E_T^{BN/TM_n/iH_2}$  به ترتیب انرژی کل سیستم BN/TM<sub>n</sub>، مولکول هیدروژن منزوی، و سیستم BN/TM<sub>n</sub>/iH<sub>2</sub> را نشان می‌دهند و همچنین  $i$  و  $n$  به ترتیب نشان‌دهنده‌ی تعداد مولکول‌های هیدروژن جذب‌شده، و تعداد اتم‌های خوشه‌ی فلز واسطه می‌باشند. انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن نیز از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌گردد [۱۱۱]:

$$E_s[BN/TM_n/iH_2] = (E_T^{BN/TM_n/(i-1)H_2} + E_T^{H_2}) - E_T^{BN/TM_n/iH_2} \quad (2-6)$$

که در این رابطه،  $E_T^{BN/TM_n/(i-1)H_2}$  بیانگر انرژی کل سیستم BN/TM<sub>n</sub>/(i-1)H<sub>2</sub> می‌باشد. در واقع  $E_s$  انرژی جذب مولکول هیدروژن  $i$ ام به ساختار قبلی را نشان می‌دهد. هنگامی که  $E_s$  کوچکتر از ۱ eV می‌شود، اضافه کردن هیدروژن را متوقف می‌کنیم زیرا این مقدار انرژی جذب نشان می‌دهد که سیستم جاذب، توانایی کافی برای جذب مولکول هیدروژن  $i$ ام را ندارد [۱۱۲].

### ۱-۱-۶ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌ی Ir<sub>5</sub>

در ابتدا، جذب یک مولکول H<sub>2</sub> روی پایدارترین پیکربندی BN/Ir<sub>5</sub> بررسی می‌گردد. برای مشخص کردن بیشینه‌ی ظرفیت جذب مولکول هیدروژن روی سیستم BN/Ir<sub>5</sub>، پی در پی یک مولکول H<sub>2</sub> را در

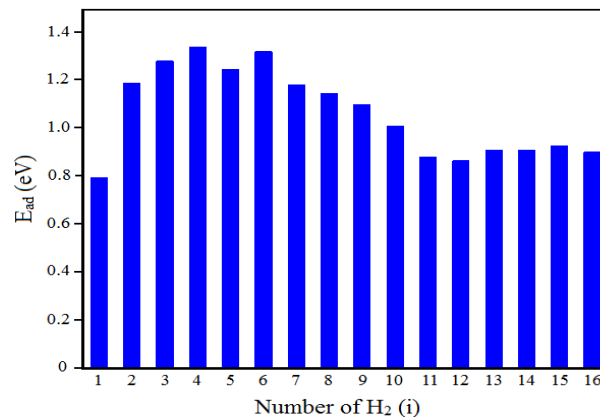
نزدیکی اتم‌های Ir به این ساختار اضافه نموده و مقادیر  $E_{ad}$  و  $E_s$  را محاسبه نمودیم. طول پیوند H-H در هر مرحله ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Ir-H ( $d_{av}^{Ir-H}$ )، کمترین طول پیوند Ir-B ( $d^{Ir-B}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) در جدول (۱-۶) لیست شده است.

جدول ۱-۶- مقادیر محاسبه‌شده‌ی طول پیوند H-H ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Ir-H ( $d_{av}^{Ir-H}$ )، کمترین طول پیوند Ir-B ( $d^{Ir-B}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم‌های BN/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۱۶ مولکول هیدروژن جذب شده.

| $E_{ad}$ (eV) | $E_s$ (eV) | $d^{Ir-B}$ (Å) | $d_{av}^{Ir-H}$ (Å) | $d^{H-H}$ (Å) | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|---------------|------------|----------------|---------------------|---------------|--------------------------|
| ۰/۷۹۵         | ۰/۷۹۵      | ۲/۲۵۳          | ۱/۷۶۸               | ۰/۹۲۴         | ۱                        |
| ۱/۱۸۸         | ۱/۵۸۰      | ۲/۲۴۹          | ۱/۶۷۳               | ۱/۷۸۴         | ۲                        |
| ۱/۲۷۹         | ۱/۴۶۱      | ۲/۳۶۴          | ۱/۹۰۸               | ۱/۹۱۴         | ۳                        |
| ۱/۳۳۸         | ۱/۵۱۲      | ۲/۲۹۷          | ۱/۶۴۲               | ۱/۷۲۲         | ۴                        |
| ۱/۲۴۴         | ۰/۸۷۰      | ۲/۲۷۱          | ۱/۶۴۸               | ۰/۹۶۵         | ۵                        |
| ۱/۳۱۹         | ۱/۶۹۲      | ۲/۳۱۴          | ۱/۶۲۰               | ۱/۷۳۰         | ۶                        |
| ۱/۱۷۹         | ۰/۳۴۳      | ۲/۳۱۰          | ۱/۶۶۲               | ۰/۸۳۵         | ۷                        |
| ۱/۱۴۴         | ۰/۸۹۶      | ۲/۲۹۰          | ۱/۶۵۴               | ۰/۸۸۱         | ۸                        |
| ۱/۰۹۸         | ۰/۷۲۹      | ۲/۵۸۱          | ۱/۶۸۸               | ۰/۸۷۴         | ۹                        |
| ۱/۰۱۰         | ۰/۲۲۰      | ۲/۴۷۷          | ۱/۷۲۸               | ۰/۹۰۸         | ۱۰                       |
| ۰/۸۸۰         | ۰/۴۱۸      | ۲/۴۲۱          | ۱/۷۳۶               | ۱/۶۱۶         | ۱۱                       |
| ۰/۸۶۴         | ۰/۶۸۴      | ۲/۴۴۵          | ۱/۸۳۵               | ۰/۷۶۴         | ۱۲                       |
| ۰/۹۰۸         | ۱/۴۴۶      | ۳/۰۴۷          | ۱/۹۰۳               | ۲/۰۸۱         | ۱۳                       |
| ۰/۹۰۸         | ۰/۹۱۰      | ۳/۲۲۵          | ۱/۹۳۰               | ۲/۰۲۴         | ۱۴                       |
| ۰/۹۲۷         | ۱/۱۸۵      | ۳/۳۵۱          | ۲/۰۶۴               | ۲/۲۲۹         | ۱۵                       |
| ۰/۹۰۱         | ۰/۵۱۲      | ۳/۶۰۱          | ۱/۹۴۷               | ۱/۶۲۱         | ۱۶                       |

انرژی جذب اولین مولکول H<sub>2</sub> بر روی ساختار BN/Ir<sub>5</sub> مقدار ۰/۷۹۵ eV بدست آمد. با توجه به رابطه‌ی (۱-۶) مقدار مثبت انرژی جذب، نشان‌دهنده‌ی یک جذب گرماده می‌باشد. طول پیوند H-H برای یک مولکول H<sub>2</sub> منزوی برابر با ۰/۷۴۸ Å می‌باشد، اما وقتی روی ساختار BN/Ir<sub>5</sub> جذب شد به مقدار ۰/۹۲۴ Å افزایش یافت که نشان‌دهنده‌ی جداسازی جزئی مولکول H<sub>2</sub> می‌باشد [۶۰]. اما در برخی مولکول‌های هیدروژن جذب‌شده همچون مولکول‌های ۱۳ تا ۱۶، افزایش زیاد طول پیوند H-H حاکی از جداسازی کامل این مولکول‌ها می‌باشد. افزایش مقادیر طول پیوند H-H در همه‌ی مولکول‌های H<sub>2</sub> نشان می‌دهد که برهمکنش میان اتم‌های H در مولکول هیدروژن ضعیف‌تر شده است. میزان انرژی

جذب و طول پیوندها نشان می‌دهد که مولکول هیدروژن اول بر روی اتم Ir جذب شده است. وو<sup>۱</sup> و همکارانش نیز نشان دادند که اولین مولکول هیدروژن جذب شده روی نانولوله‌ی BN آلائیده با اتم Pt، با مقدار انرژی جذب ۰/۶۲ eV، جذب شیمیایی شده است [۱۱۳]. بررسی میزان ذخیره‌ی هیدروژن که توسط افزایش تعداد مولکول‌های H<sub>2</sub> روی ساختارها صورت می‌گیرد، مشخص می‌کند که سیستم BN/Ir<sub>5</sub> توانایی جذب ۱۶ مولکول H<sub>2</sub> با انرژی جذب میانگین ۰/۹۰۱ eV/H<sub>2</sub> را دارا می‌باشد. در صورت اضافه نمودن مولکول هفدهم H<sub>2</sub>، انرژی جذب حدود ۰/۰۴۵ eV - می‌گردد. به دلیل اینکه این مقدار کوچکتر از ۰/۱ eV است و جذب صورت نمی‌گیرد، افزودن H<sub>2</sub> را متوقف می‌نماییم و مولکول H<sub>2</sub> هفدهم را نادیده می‌گیریم. نمودار میله‌ای رسم شده در شکل (۱-۶) مقادیر انرژی جذب میانگین (E<sub>ad</sub>) بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب شده را نشان می‌دهد.

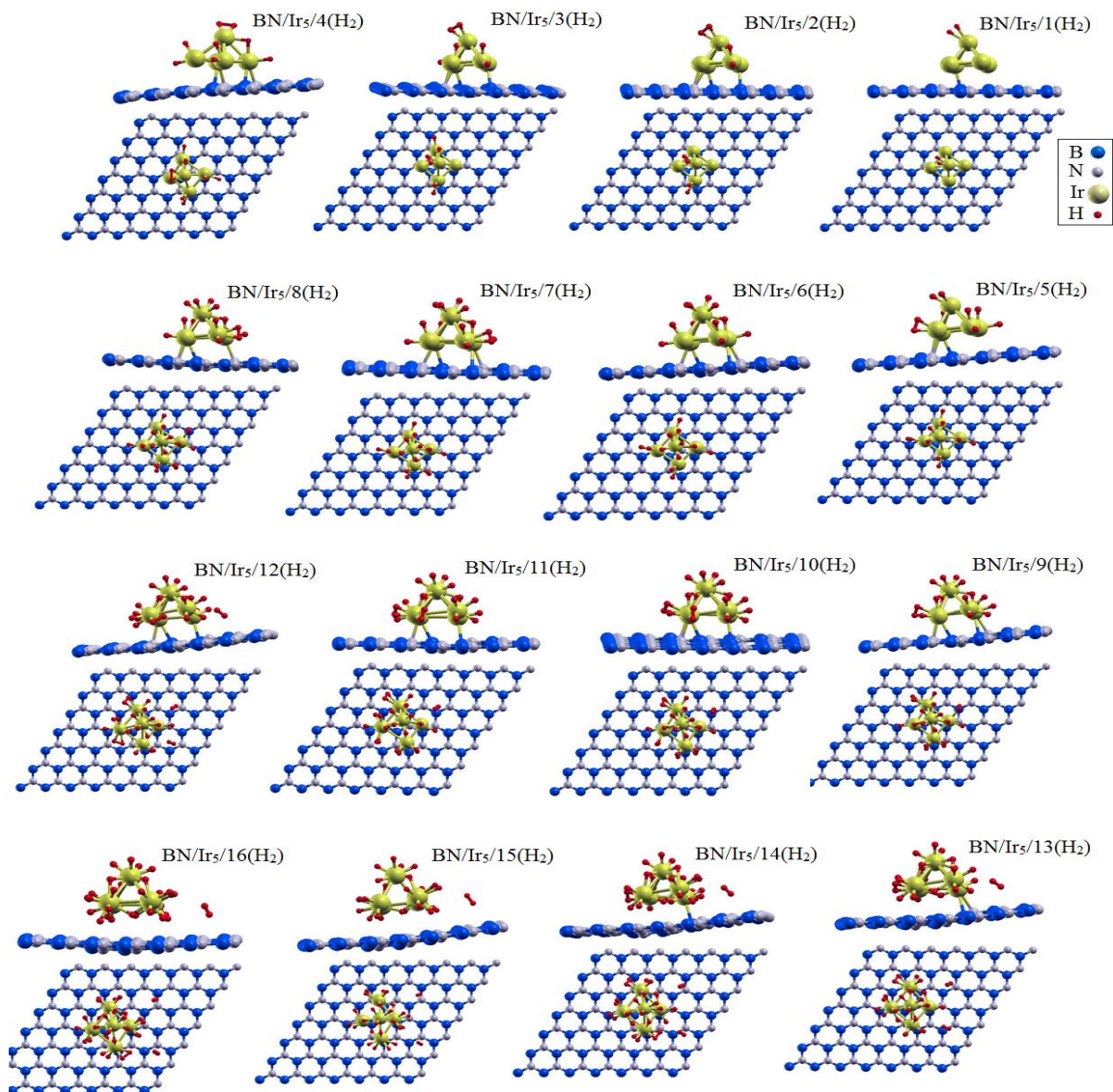


شکل ۱-۶- نمودار میله‌ای E<sub>ad</sub> بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب شده بر روی سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Ir<sub>5</sub>.

مطابق مقادیر جدول (۱-۶) کمترین مقدار انرژی جذب میانگین مربوط به اولین مولکول H<sub>2</sub> می‌باشد و بالاترین انرژی جذب میانگین نیز مربوط به چهارمین مولکول هیدروژن جذب شده بوده و مقدار آن  $1/338 \text{ eV}/H_2$  می‌باشد. با افزایش تعداد H<sub>2</sub> جذب شده، به طور کلی طول پیوند Ir-B افزایش یافته و از مقدار ۲/۲۵۳ Å در مولکول هیدروژن اول به مقدار ۳/۶۰۱ Å در مولکول هیدروژن شانزدهم می‌رسد و نشان می‌دهد که با افزایش تعداد H<sub>2</sub> جذب شده توسط خوشه‌ی Ir<sub>5</sub>، برهمکنش بین خوشه و صفحه‌ی

<sup>1</sup> Wu

h-BN ضعیف تر می‌گردد. ونکاتارامانان<sup>۱</sup> و همکاران نیز گزارش کردند که با افزایش تعداد مولکول‌های هیدروژن جذب شده بر روی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با اتم‌های Ni و Rh، فاصله‌ی Ni و Rh با صفحه‌ی h-BN افزایش یافته و جذب هیدروژن باعث ضعیف شدن برهمکنش میان آن‌ها می‌گردد [۶۰]. ساختار ژئومتری بهینه‌شده‌ی سیستم‌های شامل تعداد متفاوت مولکول H<sub>2</sub> جذب شده روی صفحه‌ی BN/Ir<sub>5</sub> در شکل (۶-۲) نشان داده شده است.

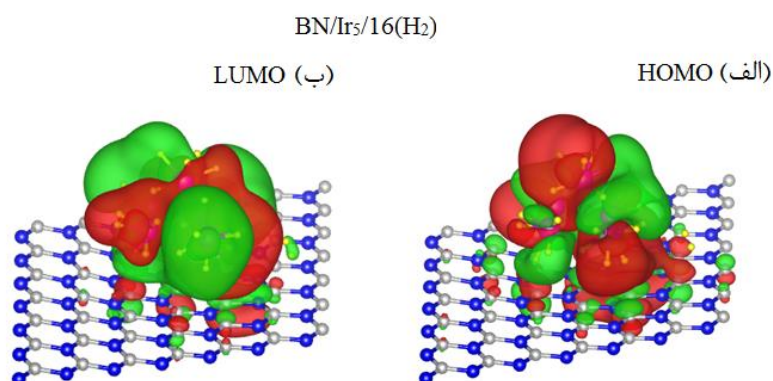


شکل ۶-۲- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی ۱ الی ۱۶ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم BN/Ir<sub>5</sub>.

<sup>1</sup> Venkataramanan

## ۱-۱-۱-۶ نمایش اوربیتال‌های مولکولی سیستم بهینه‌شده $\text{BN}/\text{Ir}_5/16(\text{H}_2)$

نمایش بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) مربوط به سیستم  $\text{BN}/\text{Ir}_5/16(\text{H}_2)$  به ترتیب در شکل‌های (۳-۶) الف و ب دیده می‌شود. رنگ‌های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند. تمرکز تابع موج نشان‌دهنده مکان‌های فعال در ساختارهای بهینه‌شده می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌گردد در HOMO و LUMO مکان‌های فعال به طور عمده از پیوند اربیتال‌های اتمی فلز واسطه‌ی Ir و اتم‌های H تشکیل شده است که نشان‌دهنده جذب اتم‌های H بر روی خوشه‌ی  $\text{Ir}_5$  می‌باشد. مکان‌های فعال تا حدودی نیز از پیوند اربیتال‌های اتمی B و N مربوط به زیرلایه‌ی h-BN با اتم‌های Ir تشکیل شده است.

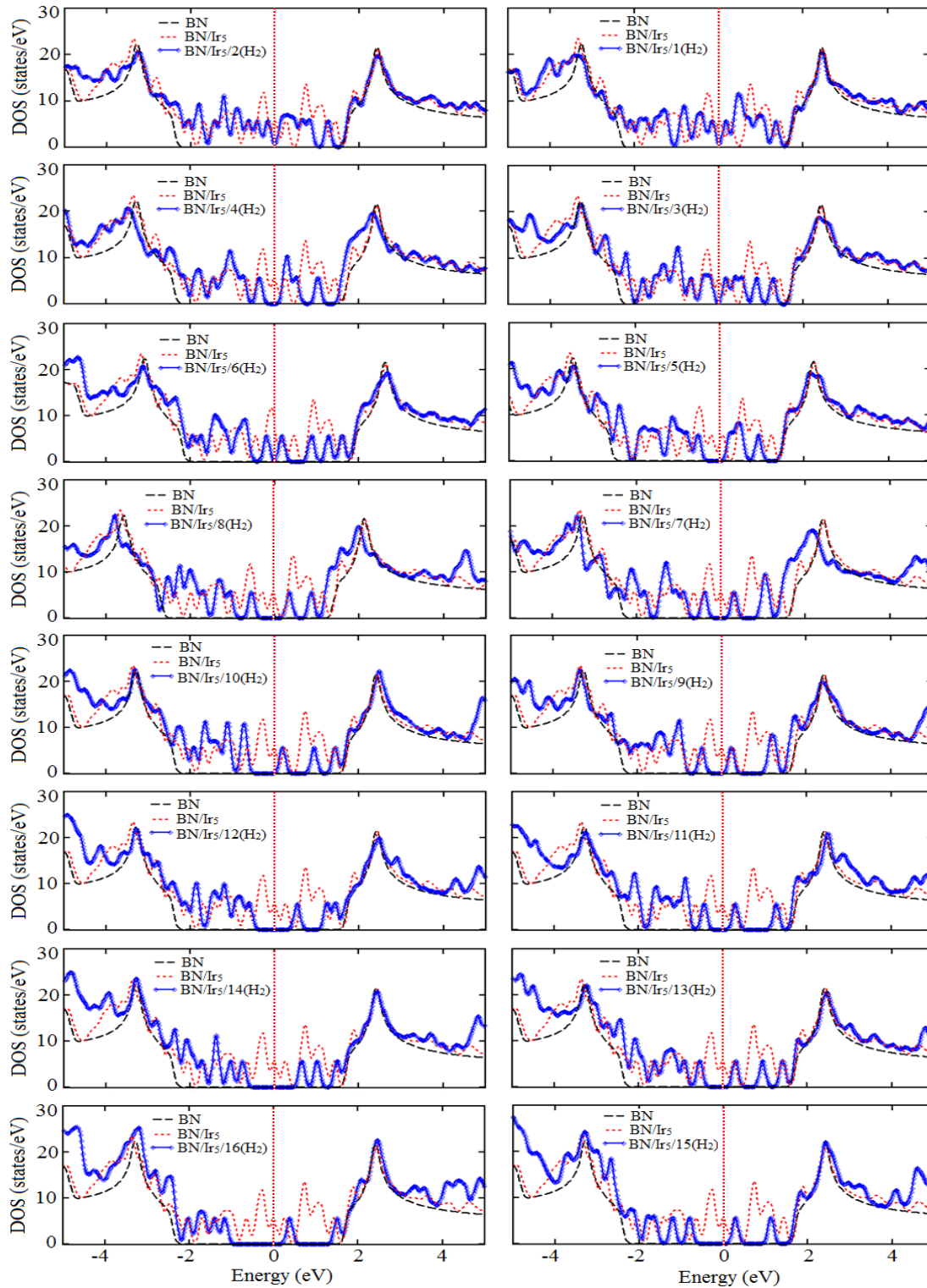


شکل ۳-۶- الف) HOMO و ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم  $\text{BN}/\text{Ir}_5/16(\text{H}_2)$ . رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

## ۲-۱-۱-۶ چگالی حالت‌های ساختارهای بهینه‌شده $\text{BN}/\text{Ir}_5/i(\text{H}_2)$

به منظور توصیف خواص الکترونی سیستم‌های  $\text{BN}/\text{Ir}_5/i(\text{H}_2)$  و بررسی نوع بستگی بین اتم‌های فلز واسطه و مولکول‌های هیدروژن، چگالی حالت‌های کل (DOS) سیستم‌های مورد مطالعه برای جذب الی ۱۶ مولکول هیدروژن محاسبه شده و با چگالی حالت‌های کل صفحه‌ی h-BN خالص و سیستم  $\text{BN}/\text{TM}_n$  مقایسه گردید. نتایج در شکل (۴-۶) نشان داده شده است. DOS مربوط به صفحه‌ی h-BN

خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم BN/Ir<sub>5</sub> با خط چین قرمز، و DOS مربوط به سیستم -  
 های BN/Ir<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> با خطوط آبی رنگ نشان داده شده است.

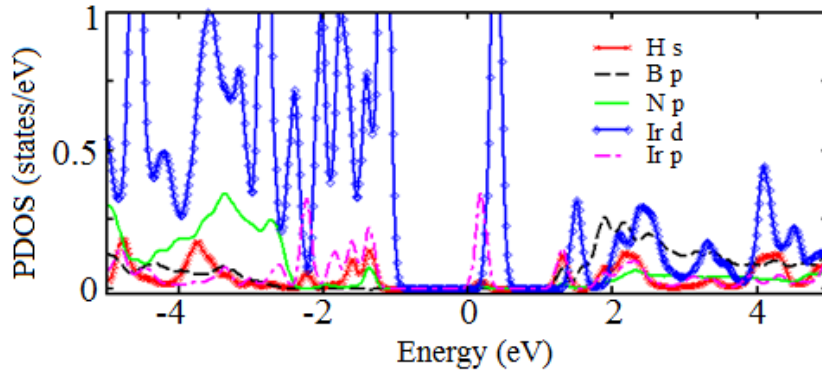


شکل ۶-۴- منحنی‌های DOS سیستم‌های BN/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۱۶.

همانگونه که در فصل ۵ بیان گردید صفحه‌ی h-BN خالص دارای گاف نواری پهنی به اندازه‌ی  $eV$   $4/12$  می‌باشد و پس از جذب خوشه‌ی  $Ir_5$  گاف نواری آن به مقدار  $eV$   $0/39$  می‌رسد. پس از جذب مولکول هیدروژن اول گاف نواری کاهش می‌یابد ولی به تدریج با افزایش تعداد مولکول‌های  $H_2$  جذب شده اندازه‌ی گاف بزرگ‌تر می‌شود به طوری که با جذب آخرین مولکول هیدروژن یعنی مولکول شانزدهم گاف نواری مقداری معادل  $eV$   $1/54$  را دارا می‌باشد و این امر نشان می‌دهد که سیستم  $BN/Ir_5$  پس از جذب مولکول‌های  $H_2$  رفتار یک نیم‌رسانای دارای گاف را از خود نشان می‌دهد. متناظر با برهمکنش بین حالت‌های s مولکول‌های  $H_2$  و حالت‌های d اتم‌های Ir، یک تغییر در مقیاس انرژی نوارها اتفاق می‌افتد و این جابجایی منجر به پهن‌شدگی گاف نواری می‌گردد. همچنین افزایش در گاف نواری نشان‌دهنده‌ی افت شدید رسانندگی در این سیستم‌ها می‌باشد. کووالنکو و همکاران نیز در مطالعه‌ی نظری جذب هیدروژن روی نانوخوشه‌ی  $(ZnO)_{12}$  پوشش داده شده با Pt نتیجه‌ی مشابهی را گزارش کردند [۱۱۴]. آن‌ها نشان دادند که گاف نواری سیستم  $(ZnO)_{12}$  پس از پوشش داده شدن با اتم Pt و جذب یک مولکول هیدروژن بر روی آن، از مقدار  $eV$   $4/11$  به مقدار  $eV$   $1/55$  کاهش می‌یابد اما با افزایش تعداد مولکول‌های هیدروژن جذب شده مقدار گاف در نهایت افزایش یافته و به مقدار  $eV$   $2/50$  می‌رسد. همانطور که در شکل (۴-۶) مشخص است جذب مولکول‌های هیدروژن باعث تغییراتی در چگالی حالت‌های سیستم  $BN/Ir_5$  (خط‌چین قرمز رنگ) می‌گردد و حالت‌های الکترونی جدیدی را در بالای تراز فرمی ایجاد می‌کند. اوربیتال d ایریدیوم مولکول‌های  $H_2$  را قطبیده می‌کند و به عنوان یک مرکز جذب برای نزدیک شدن مولکول‌های هیدروژن رفتار می‌کند. برهمکنش بین پیوند  $\sigma$  هیدروژن و اوربیتال  $Ir:d$  منجر به جذب مولکول‌های  $H_2$  می‌گردد.

شکل (۵-۶) نمودار چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) سیستم  $BN/Ir_5/16(H_2)$  را نشان می‌دهد که در آن توزیع اتم‌های H، B، N، و Ir به طور مجزا رسم شده است. همانطور که در شکل (۵-۶) دیده می‌شود لبه‌ی بالایی نوار ظرفیت از برهمکنش اوربیتال s اتم هیدروژن و اوربیتال d اتم Ir تشکیل شده است، در حالی که لبه‌ی پایینی نوار رسانش بیشتر از همپوشانی اوربیتال‌های s اتم هیدروژن و اوربیتال

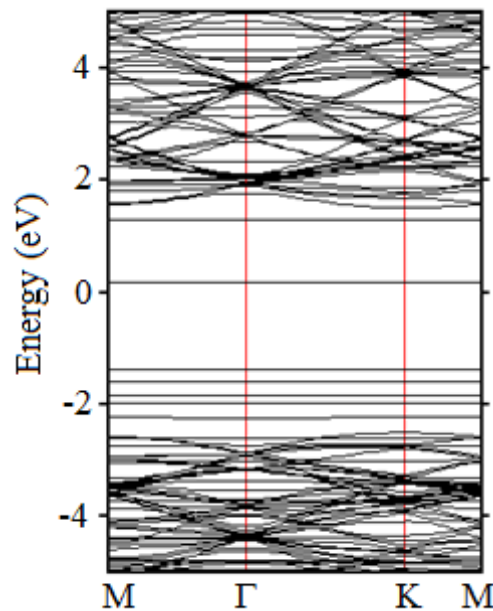
p اتم Ir شکل گرفته است. در نتیجه جذب مولکول هیدروژن به اوربیتال‌های p و d ایریدیوم مرتبط هستند که با اوربیتال s هیدروژن همپوشانی دارند.



شکل ۶-۵- منحنی PDOS سیستم BN/Ir<sub>5</sub>/16(H<sub>2</sub>)

### ۳-۱-۱-۶ ساختار نواری سیستم بهینه‌شده BN/Ir<sub>5</sub>/16(H<sub>2</sub>)

شکل (۶-۶) ساختار نواری را برای سیستم دارای بیشترین میزان جذب هیدروژن یعنی BN/Ir<sub>5</sub>/16(H<sub>2</sub>) نشان می‌دهد.



شکل ۶-۶- ساختار نواری سیستم بهینه‌شده BN/Ir<sub>5</sub>/16(H<sub>2</sub>)

در فصل ۵ شکل (۵-۱۸-و) مشاهده نمودیم که سیستم BN/Ir<sub>5</sub> دارای گاف نواری باریکی به اندازهی ۰/۳۹ eV می‌باشد. همان‌گونه که در شکل (۶-۶) مشاهده می‌کنیم یک نوار اشغال‌نشده‌ی مجزا در eV

۰/۱۵ ایجاد شده است که پایین ترین نوار رسانش می باشد و بالاترین نوار ظرفیت نیز در  $1/39 \text{ eV}$  - قرار دارد، در نتیجه پس از جذب مولکول های هیدروژن روی این سیستم، مقدار گاف نواری به  $1/54 \text{ eV}$  افزایش یافته است.

#### ۴-۱-۱-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده $\text{BN/Ir}_5/\text{i}(\text{H}_2)$

در جدول (۲-۶)، بار مؤثر میانگین روی اتم های Ir و H، و همچنین بار مؤثر روی اتم های B یا N متصل به اتم های Ir لیست شده است. مقدار مثبت  $\Delta Q$  بیانگر از دست دادن الکترون و مقدار منفی  $\Delta Q$  بیانگر بدست آوردن الکترون است. نتایج آنالیز وورونی نشان می دهد که مقداری انتقال بار از اتم های Ir و B به اتم های N صفحه ی h-BN وجود دارد. با توجه به الکترون گاتیوی متفاوت B ( $2/04$ ) و N ( $3/04$ ) انتقال بار بین آن ها از B به N صورت می گیرد. علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم های هیدروژن جذب شده روی اتم های Ir نشان می دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین Ir و  $\text{H}_2$ ، انتقال بار خالص از اتم های Ir به H صورت گرفته است. اکبری و همکاران نیز در مطالعه ی جذب هیدروژن بر روی صفحه ی گرافین آلاییده با Al-N به نتایج مشابهی رسیدند [۱۱۱]. آن ها گزارش کردند که انتقال بار صورت گرفته بین اتم های این ساختار باعث ایجاد قطبش قوی در مولکول های  $\text{H}_2$  جذب شده می گردد و در نتیجه یک برهمکنش قوی بین مولکول های  $\text{H}_2$  و صفحه ی گرافین آلاییده با Al-N ایجاد می گردد. جذب مولکول های هیدروژن روی اتم های Ir به این صورت است که انتقال بار از اوربیتال پیوندی پر شده ی  $\sigma$  متعلق به مولکول  $\text{H}_2$  به اوربیتال خالی d یک اتم Ir، و به طور همزمان از یک اوربیتال d پر شده ی Ir به اوربیتال پادپیوندی  $\sigma^*$  مولکول  $\text{H}_2$  صورت می گیرد و این فرایند منجر به شکل گرفتن ترکیبات  $\text{H}_2\text{-Ir}$  می گردد. به این نوع برهمکنش، برهمکنش نوع کوپاس گفته می شود [۳۶]. مقدار بار انتقال یافته به اتم های هیدروژن نشان می دهد که یک برهمکنش قوی بین مولکول های  $\text{H}_2$  و خوشه ی  $\text{Ir}_5$  شکل گرفته است. بار میانگین روی اتم های Ir و H در طی جذب ۱ الی ۱۶ مولکول هیدروژن در محدوده ی  $+0/478 \text{ e}$  تا  $+3/972 \text{ e}$  برای Ir و در محدوده ی  $-0/530 \text{ e}$  تا  $-0/926 \text{ e}$  برای H تغییر

می‌کند. همچنین بار انتقال یافته از اتم B نیز در طی جذب مولکول‌های هیدروژن از مقدار  $+0.203 e$  تا  $+0.502 e$  افزایش می‌یابد.

جدول ۶-۲- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم BN/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته‌ی میانگین اتم‌های Ir، H و میزان بار انتقال یافته‌ی اتم‌های B، N و

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_N$ | $\Delta Q_B$ | $\Delta Q_{av}^{Ir}$ | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|-------------------|--------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| -0.1530           | -0.1518      | 0.203        | 0.478                | ۱                        |
| -0.1770           | -0.1520      | 0.205        | 0.505                | ۲                        |
| -0.1872           | -0.1511      | 0.274        | 1.805                | ۳                        |
| -0.1926           | -0.1515      | 0.225        | 1.657                | ۴                        |
| -0.1911           | -0.1497      | 0.207        | 1.937                | ۵                        |
| -0.1889           | -0.1508      | 0.232        | 2.224                | ۶                        |
| -0.1804           | -0.1513      | 0.229        | 2.336                | ۷                        |
| -0.1781           | -0.1512      | 0.208        | 2.563                | ۸                        |
| -0.1748           | -0.1486      | 0.320        | 2.709                | ۹                        |
| -0.1703           | -0.1487      | 0.278        | 2.821                | ۱۰                       |
| -0.1686           | -0.1497      | 0.247        | 2.985                | ۱۱                       |
| -0.1658           | -0.1486      | 0.294        | 3.070                | ۱۲                       |
| -0.1700           | -0.1461      | 0.483        | 3.464                | ۱۳                       |
| -0.1674           | -0.1455      | 0.468        | 3.584                | ۱۴                       |
| -0.1658           | -0.1450      | 0.480        | 3.737                | ۱۵                       |
| -0.1655           | -0.1425      | 0.502        | 3.972                | ۱۶                       |

## ۶-۱-۲ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌ی Ir<sub>6</sub>

به منظور بررسی جذب مولکول هیدروژن روی سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Ir<sub>6</sub>، مولکول‌های H<sub>2</sub> را یکی یکی به این سیستم اضافه کرده و مقادیر انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) را محاسبه نمودیم. جدول (۶-۳) مقادیر محاسبه‌شده شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن (E<sub>s</sub>)، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن (E<sub>ad</sub>)، طول پیوند میانگین H-H ( $d_{av}^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Ir-H ( $d_{av}^{Ir-H}$ )، کمترین طول پیوند Ir-B ( $d^{Ir-B}$ ) را نشان می‌دهد. مقادیر E<sub>s</sub> مشخص می‌کند که سیستم BN/Ir<sub>6</sub> حداکثر می‌تواند تعداد ۱۵ مولکول H<sub>2</sub> با انرژی جذب میانگین  $1/131 eV/H_2$  را جذب نماید. مقدار انرژی جذب در صورت افزودن مولکول H<sub>2</sub> شانزدهم، برابر با  $-0.079 eV$  بوده و به دلیل اینکه کمتر از  $0.1 eV$  می‌باشد جذب این مولکول را نادیده می‌گیریم.

جدول ۳-۶- مقادیر محاسبه شده‌ی طول پیوند H-H ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Ir-H ( $d_{av}^{Ir-H}$ )، کمترین طول پیوند Ir-B ( $d^{Ir-B}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم‌های BN/Ir<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۱۵ مولکول هیدروژن جذب شده.

| $E_{ad}$ (eV) | $E_s$ (eV) | $d^{Ir-B}$ (Å) | $d_{av}^{Ir-H}$ (Å) | $d^{H-H}$ (Å) | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|---------------|------------|----------------|---------------------|---------------|--------------------------|
| ۱/۳۵۰         | ۱/۳۵۰      | ۲/۳۱۲          | ۱/۶۰۷               | ۱/۷۰۲         | ۱                        |
| ۱/۳۷۶         | ۱/۴۰۳      | ۲/۳۷۴          | ۱/۶۱۰               | ۱/۸۰۶         | ۲                        |
| ۱/۳۴۱         | ۱/۲۶۹      | ۲/۳۶۸          | ۱/۶۱۴               | ۱/۶۷۸         | ۳                        |
| ۱/۲۹۲         | ۱/۱۴۴      | ۲/۲۸۱          | ۱/۶۱۵               | ۱/۶۸۱         | ۴                        |
| ۱/۳۱۲         | ۱/۳۹۵      | ۲/۲۹۳          | ۱/۶۱۶               | ۱/۹۰۱         | ۵                        |
| ۱/۲۹۷         | ۱/۲۱۸      | ۲/۲۸۸          | ۱/۶۲۶               | ۱/۹۲۰         | ۶                        |
| ۱/۲۳۱         | -۰/۸۳۳     | ۲/۳۳۱          | ۱/۶۲۲               | ۱/۷۱۹         | ۷                        |
| ۱/۲۷۳         | ۱/۵۷۶      | ۲/۳۹۲          | ۱/۶۱۰               | ۱/۸۱۶         | ۸                        |
| ۱/۱۵۰         | -۰/۱۶۲     | ۲/۳۴۴          | ۱/۶۱۱               | ۱/۷۶۲         | ۹                        |
| ۱/۱۳۳         | -۰/۹۷۰     | ۲/۴۵۱          | ۱/۶۱۹               | ۱/۹۴۱         | ۱۰                       |
| ۱/۰۵۱         | -۰/۲۲۰     | ۲/۵۸۵          | ۱/۶۲۶               | ۱/۱۵۰         | ۱۱                       |
| ۱/۰۱۶         | -۰/۶۳۶     | ۲/۶۳۳          | ۱/۶۴۲               | -۰/۹۰۱        | ۱۲                       |
| ۱/۰۴۷         | ۱/۴۱۷      | ۲/۶۳۷          | ۱/۶۵۳               | ۱/۷۷۱         | ۱۳                       |
| ۱/۰۹۷         | ۱/۷۵۰      | ۲/۴۲۱          | ۱/۶۵۱               | ۱/۷۴۹         | ۱۴                       |
| ۱/۱۳۱         | ۱/۶۰۵      | ۲/۴۸۱          | ۱/۶۵۶               | ۲/۰۲۲         | ۱۵                       |

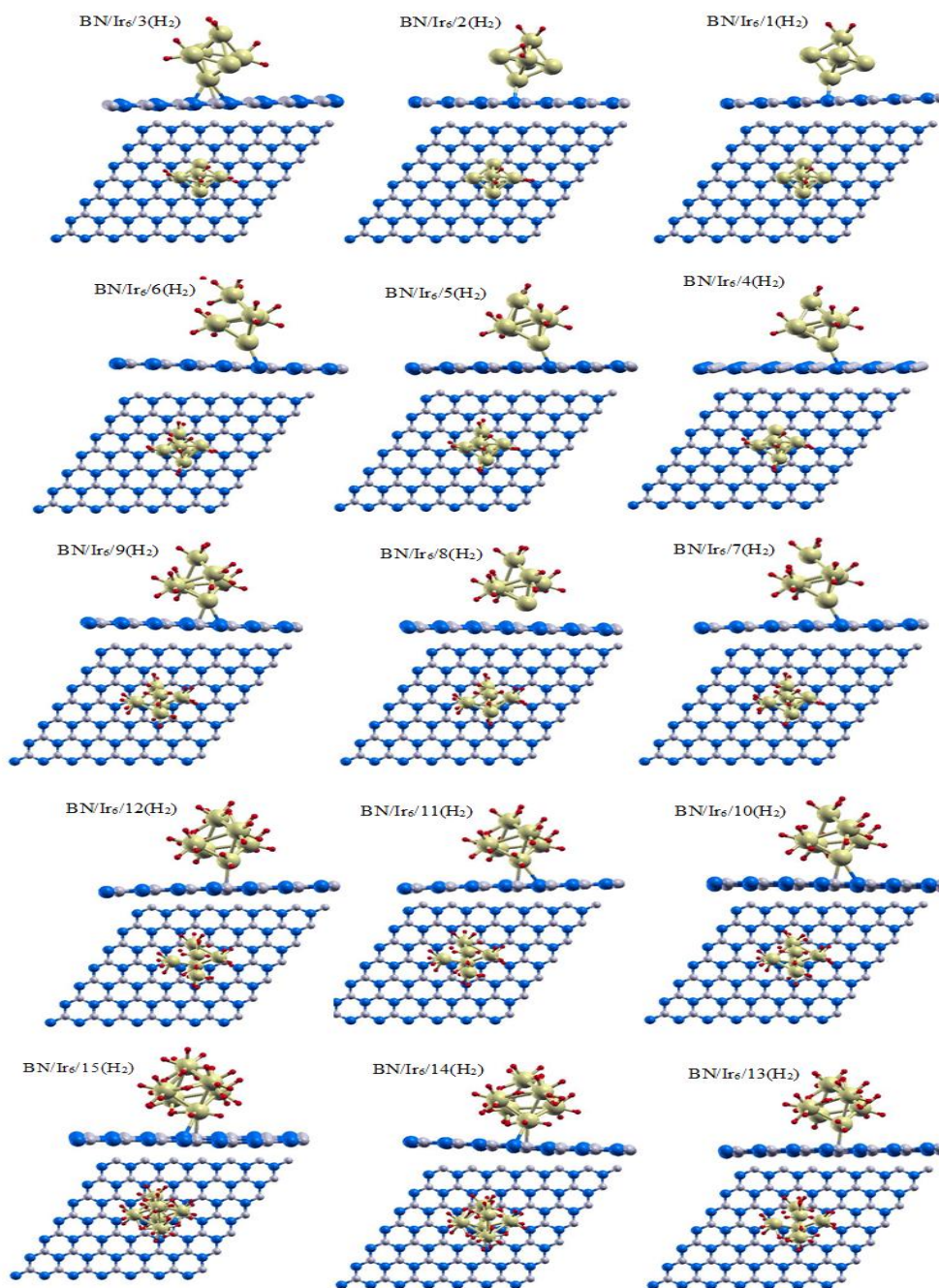
انرژی جذب اولین مولکول H<sub>2</sub> بر روی ساختار BN/Ir<sub>6</sub> مقدار ۱/۳۵۰ eV محاسبه گردید که نشان-دهنده‌ی یک جذب گرماده می‌باشد و طول پیوند H-H پس از جذب روی این سیستم و ایجاد پیوند با اتم Ir به ۱/۷۰۲ Å رسید که با طول پیوند یک مولکول هیدروژن منزوی (۰/۷۴۸ Å) اختلاف زیادی دارد که حاکی از جداسدگی کامل اتم‌های H از یکدیگر در اثر جذب بر روی ایریدیوم می‌باشد. مقادیر  $d_{H-H}$  در جدول (۳-۶) نشان می‌دهد که همه‌ی مولکول‌های H<sub>2</sub> به جز مولکول دوازدهم، دچار جداسدگی کامل اتم‌ها شده‌اند و در اثر جذب بر روی خوشه‌ی Ir<sub>6</sub>، برهمکنش میان اتم‌های H-H بسیار ضعیف شده است [۱۱۳]. این جداسدگی اتم‌های هیدروژن باعث قوی‌تر شدن پیوند بین Ir و H شده که منجر به بالا بودن مقدار انرژی جذب در این ساختارها می‌گردد. مقادیر انرژی جذب و جداسدگی اتم‌های H نشان می‌دهد که مولکول‌های هیدروژن روی سیستم BN/Ir<sub>6</sub> جذب می‌شوند. با توجه به نتایج جدول (۳-۶) کمترین مقدار انرژی جذب میانگین مربوط به مولکول H<sub>2</sub> دوازدهم بوده و مقدار آن  $eV/H_2$  ۱/۰۱۶ می‌باشد و بیشترین انرژی جذب میانگین مربوط به دومین مولکول هیدروژن جذب شده بوده و

مقدار آن  $1/376 eV/H_2$  می باشد. مقادیر بالای انرژی جذب نشان می دهد که یک برهمکنش قوی

میان مولکول های  $H_2$  و صفحه ی  $BN/Ir_6$  وجود دارد [۱۱۵].

در شکل (۶-۷) ساختار ژئومتری بهینه شده ی سیستم های شامل تعداد متفاوت (۱ الی ۱۵) مولکول

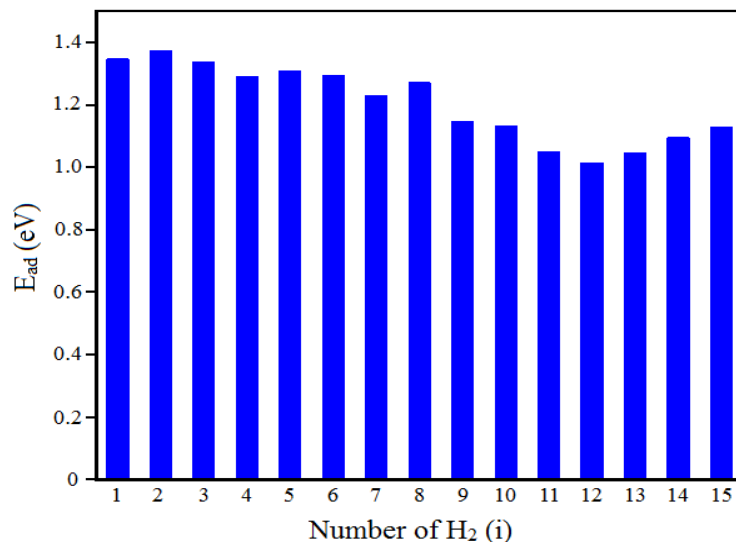
$H_2$  جذب شده روی صفحه ی  $BN/Ir_6$  نشان داده شده است.



شکل ۶-۷- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده ی ۱ الی ۱۵ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم  $BN/Ir_6$ .

به منظور مقایسه‌ی انرژی‌های جذب میانگین در اثر جذب ۱ الی ۱۵ مولکول  $H_2$  در شکل (۶-۸)

نمودار میله‌ای انرژی جذب میانگین ( $E_{ad}$ ) بر حسب تعداد  $H_2$  جذب شده رسم شده است.



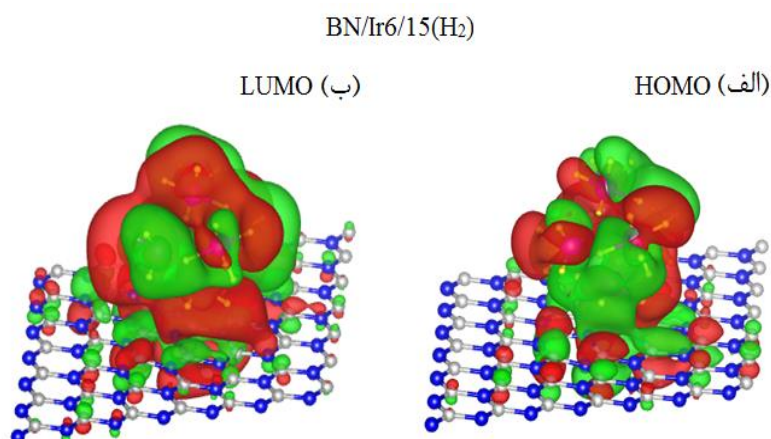
شکل ۶-۸- نمودار میله‌ای  $E_{ad}$  بر حسب تعداد  $H_2$  جذب شده بر روی سیستم بهینه‌شده‌ی  $BN/Ir_6$ .

### ۱-۲-۱-۶ اوربیتال‌های مولکولی سیستم بهینه‌شده‌ی $BN/Ir_6/15(H_2)$

در شکل‌های (۶-۹) الف و ب، به ترتیب نمایش بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و

پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) برای سیستم  $BN/Ir_6/15(H_2)$  دیده می‌شود. علامت

مثبت تابع موج با رنگ قرمز و علامت منفی تابع موج با رنگ سبز در شکل (۶-۹) مشاهده می‌گردد.



شکل ۶-۹- الف) HOMO و ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم  $BN/Ir_6/15(H_2)$ . رنگ‌های قرمز و

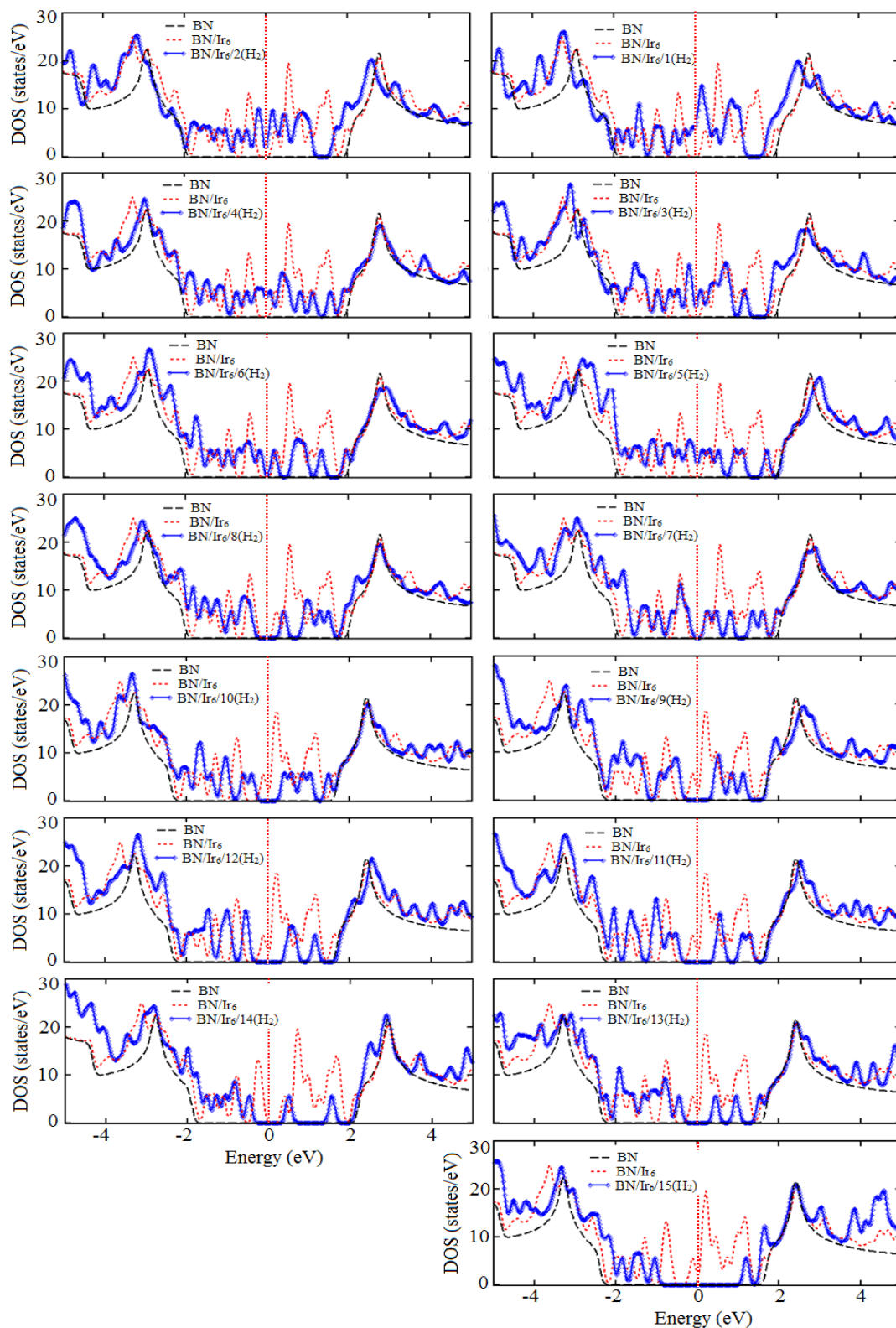
سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

تمرکز تابع موج نشان‌دهنده‌ی مکان‌های فعال در ساختارهای بهینه‌شده می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌گردد در HOMO و LUMO مکان‌های فعال به طور عمده از پیوند اربیتال‌های اتمی فلز واسطه‌ی Ir و اتم‌های H تشکیل شده است که نشان‌دهنده‌ی جذب اتم‌های H بر روی خوشه‌ی Ir<sub>6</sub> می‌باشد. مکان‌های فعال در HOMO از پیوند اربیتال‌های اتمی B و N مربوط به زیرلایه‌ی h-BN با اتم‌های Ir تشکیل شده است و نشان‌دهنده‌ی پیوند میان صفحه‌ی h-BN و اتم‌های ایریدیوم می‌باشد.

### ۶-۱-۲-۲ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شده‌ی BN/Ir<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>)

برای نمایش چگونگی تغییر ساختار الکترونی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌ی Ir<sub>6</sub> پس از جذب مولکول‌های هیدروژن نمودار چگالی حالت‌های کل (DOS) برای سیستم‌های BN/Ir<sub>6</sub>/iH<sub>2</sub> (i=1-15) رسم گردید و با چگالی حالت‌های کل صفحه‌ی h-BN خالص و سیستم BN/Ir<sub>6</sub> مقایسه گردید. در شکل (۶-۱۰)، DOS مربوط به صفحه‌ی h-BN خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم BN/Ir<sub>6</sub> با خط چین قرمز، و DOS مربوط به سیستم‌های BN/Ir<sub>6</sub>/iH<sub>2</sub> با خطوط آبی رنگ نشان داده شده است. صفحه‌ی h-BN خالص دارای گاف نواری پهن ۴/۱۲ eV می‌باشد و پس از جذب خوشه‌ی Ir<sub>6</sub> گاف نواری آن به مقدار ۰/۵۶ eV می‌رسد.

پس از جذب مولکول هیدروژن اول گاف نواری کاهش می‌یابد ولی به تدریج با افزایش تعداد مولکول‌های H<sub>2</sub> جذب شده اندازه‌ی گاف بزرگ‌تر می‌شود به طوری که در هنگام جذب آخرین مولکول هیدروژن یعنی مولکول پانزدهم گاف نواری حدود ۲/۲۵ eV می‌باشد. در نتیجه گاف نواری سیستم BN/Ir<sub>6</sub> پس از جذب مولکول‌های H<sub>2</sub> افزایش یافته است که باعث کاهش رسانندگی این سیستم پس از جذب مولکول‌های H<sub>2</sub> می‌گردد. افزایش گاف نواری ناشی از برهمکنش میان مولکول‌های H<sub>2</sub> و اتم‌های Ir می‌باشد که باعث افزایش مقیاس انرژی نوارها و در نتیجه پهن‌شدگی گاف نواری می‌گردد [۱۱۴].

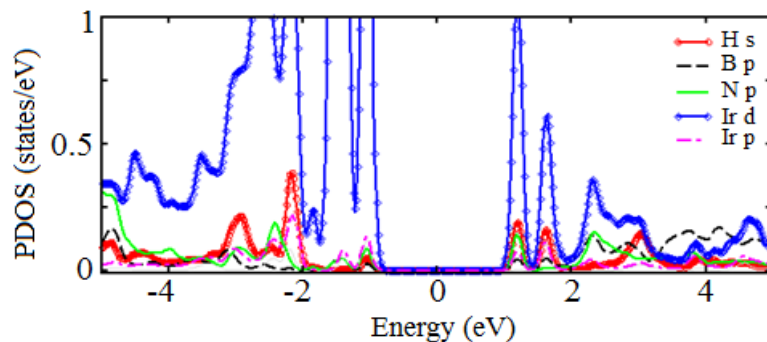


شکل ۶-۱۰- منحنی‌های DOS سیستم‌های بهینه‌شدهی  $\text{BN/Ir}_6/\text{i}(\text{H}_2)$  برای  $\text{i}=1-15$ .

برای فهم بیشتر طبیعت برهمکنش بین اتم‌های H، B، N، و Ir، چگالی حالت‌های جزئی (PDOS)

را برای آخرین مولکول هیدروژن جذب‌شده یعنی سیستم  $\text{BN/Ir}_6/15(\text{H}_2)$  محاسبه نمودیم که در شکل

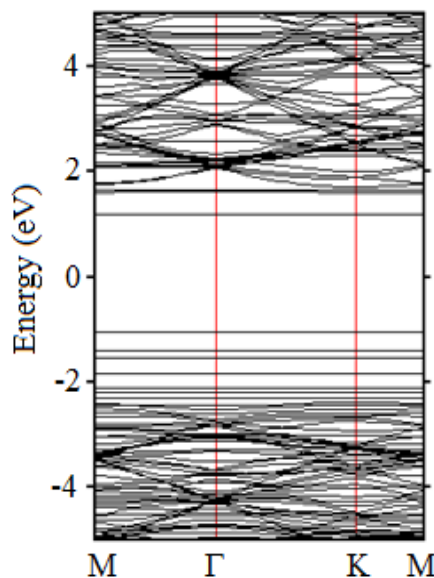
(۶-۱۱) نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود این ساختار دارای گاف نواری به اندازه‌ی  $2/25$  eV می‌باشد. در لبه‌ی بالایی نوار ظرفیت همپوشانی بیشتری بین اوربیتال‌های N:p، و Ir:p وجود دارد در حالی که لبه‌ی پایینی نوار رسانش، بیشتر از همپوشانی اوربیتال‌های H:s و Ir:d شکل گرفته است.



شکل ۶-۱۱- منحنی PDOS سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Ir<sub>6</sub>/15(H<sub>2</sub>).

### ۶-۱-۲-۳ ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Ir<sub>6</sub>/15(H<sub>2</sub>)

شکل (۶-۱۲) ساختار نواری را برای سیستم دارای بیشترین میزان جذب هیدروژن یعنی BN/Ir<sub>6</sub>/15(H<sub>2</sub>) نشان می‌دهد.



شکل ۶-۱۲- ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Ir<sub>6</sub>/15(H<sub>2</sub>)

در فصل ۵ شکل (۵-۱۸-ز) مشاهده نمودیم که سیستم BN/Ir<sub>6</sub> دارای گاف نواری باریکی به اندازه‌ی  $0/56$  eV می‌باشد. همان‌گونه که در شکل (۶-۱۲) مشاهده می‌کنیم یک نوار اشغال‌نشده‌ی مجزا در

$1/18 \text{ eV}$  ایجاد شده است که این تراز خالی، پایین‌ترین نوار رسانش می‌باشد و یک نوار مجزای دیگر نیز در  $1/07 \text{ eV}$  وجود دارد که این تراز اشغال شده، بالاترین نوار ظرفیت می‌باشد. در نتیجه پس از جذب ۱۵ مولکول هیدروژن روی این سیستم، مقدار گاف نواری به  $2/25 \text{ eV}$  افزایش یافته است.

#### ۴-۲-۱-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شدهی $\text{BN/Ir}_6/\text{i}(\text{H}_2)$

به منظور بررسی دقیق‌تر برهمکنش بین اتم‌های هیدروژن و سیستم  $\text{BN/Ir}_6$ ، میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌ها را محاسبه می‌نماییم. جدول (۴-۶)، بار مؤثر میانگین روی اتم‌های Ir و H، و همچنین بار مؤثر روی اتم‌های B یا N متصل به اتم‌های Ir یا در نزدیکی اتم‌های Ir را نشان می‌دهد. همانطور که پیشتر نیز بیان شد مقدار مثبت  $\Delta Q$  نشان‌دهنده‌ی از دست دادن الکترون و مقدار منفی  $\Delta Q$  نشان-دهنده‌ی گرفتن الکترون است.

جدول ۴-۶- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم  $\text{BN/Ir}_6/\text{i}(\text{H}_2)$ . میزان بار انتقال یافته‌ی میانگین اتم‌های Ir، و H، و میزان بار انتقال یافته‌ی اتم‌های B، و N.

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_N$ | $\Delta Q_B$ | $\Delta Q_{av}^{Ir}$ | تعداد $\text{H}_2$ (i) |
|-------------------|--------------|--------------|----------------------|------------------------|
| -۰/۹۴۴            | -۰/۵۰۴       | -۰/۲۴۹       | ۰/۴۳۶                | ۱                      |
| -۰/۹۷۱            | -۰/۵۰۴       | ۰/۲۸۲        | ۰/۷۵۱                | ۲                      |
| -۰/۹۳۵            | -۰/۵۰۵       | ۰/۲۸۷        | ۱/۰۲۷                | ۳                      |
| -۰/۹۳۰            | -۰/۵۰۸       | ۰/۲۵۳        | ۱/۳۲۱                | ۴                      |
| -۰/۹۳۰            | -۰/۵۱۵       | ۰/۲۶۱        | ۱/۶۰۸                | ۵                      |
| -۰/۸۸۹            | -۰/۵۱۷       | -۰/۲۶۴       | ۱/۸۲۹                | ۶                      |
| -۰/۸۵۸            | -۰/۵۱۵       | -۰/۲۷۲       | ۲/۰۳۵                | ۷                      |
| -۰/۸۵۰            | -۰/۵۱۷       | -۰/۲۹۸       | ۲/۲۸۷                | ۸                      |
| -۰/۸۲۷            | -۰/۵۲۳       | -۰/۲۸۱       | ۲/۵۰۰                | ۹                      |
| -۰/۸۱۹            | -۰/۵۰۷       | -۰/۳۰۹       | ۲/۷۲۹                | ۱۰                     |
| -۰/۸۰۵            | -۰/۴۹۶       | -۰/۳۶۳       | ۲/۹۲۵                | ۱۱                     |
| -۰/۷۸۰            | -۰/۴۹۷       | -۰/۳۷۷       | ۳/۰۴۷                | ۱۲                     |
| -۰/۷۵۷            | -۰/۴۹۸       | -۰/۳۷۷       | ۳/۲۱۹                | ۱۳                     |
| -۰/۷۷۳            | -۰/۴۶۵       | -۰/۴۶۱       | ۳/۵۴۱                | ۱۴                     |
| -۰/۷۹۰            | -۰/۴۷۷       | -۰/۴۸۷       | ۳/۸۷۳                | ۱۵                     |

از نتایج جدول (۴-۶) مشخص می‌شود که اتم‌های Ir و B مقداری الکترون از دست داده‌اند و اتم N الکترون گرفته است. به دلیل الکترون‌گاتیوی پایین‌تر عناصر B ( $2/04$ ) و Ir ( $2/20$ ) نسبت به N ( $3/04$ )، در نتیجه انتقال بار از B و Ir به N صورت می‌گیرد و منجر به مقادیر بالای بار روی اتم N و در نتیجه

برهمکنش قوی میان اتم‌های B، N، و Ir می‌گردد [۱۱۱]. مرادیان و همکاران نیز در مطالعه‌ی جذب خوشه‌ی Fe<sub>6</sub> بر روی صفحه‌ی h-BN گزارش کردند که انتقال بار از اتم‌های Fe به اتم‌های N، و مقداری انتقال بار نیز از اتم‌های B به اتم‌های N صورت می‌گیرد و باعث ایجاد گشتاور مغناطیسی B و N می‌گردد [۱۱۶].

علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Ir نشان می‌دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین Ir و H<sub>2</sub>، انتقال بار خالص از اتم‌های Ir به H صورت گرفته است. برهمکنش میان خوشه‌ی Ir<sub>6</sub> و مولکول‌های هیدروژن از نوع کوپاس می‌باشد و این برهمکنش منجر به جذب H<sub>2</sub> روی اتم‌های Ir می‌گردد. علامت منفی  $\Delta Q_{av}^H$  که همان بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Ir می‌باشد بیانگر بدست آوردن بار خالص توسط اتم‌های H می‌باشد. بار میانگین روی اتم‌های H با افزایش تعداد هیدروژن‌ها در محدوده‌ی e -۰/۹۷۱ تا e -۰/۷۵۷- روند کلی کاهشی دارد. مقادیر بالای بار انتقال‌یافته از اتم‌های ایریدیوم به اتم‌های هیدروژن نشان می‌دهد که یک برهمکنش قوی بین مولکول‌های H<sub>2</sub> و خوشه‌ی Ir<sub>6</sub> وجود دارد. بار میانگین روی اتم‌های Ir در طی جذب ۱ الی ۱۵ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی e +۰/۴۳۶ تا e +۳/۸۷۳ افزایش می‌یابد. این روند افزایشی از دست دادن الکترون همراه با افزایش میزان جذب مولکول‌های هیدروژن، در مورد اتم B نیز دیده می‌شود که از مقدار e +۰/۲۴۹ برای اولین مولکول هیدروژن تا مقدار e +۰/۴۸۷ برای پانزدهمین مولکول هیدروژن تغییر می‌کند.

در این بخش به یک جمع‌بندی مختصر از نتایجی که در بخش‌های (۶-۱-۱) و (۶-۱-۲) یعنی جذب هیدروژن بر روی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌های Ir<sub>5</sub> و Ir<sub>6</sub> گرفتیم، می‌پردازیم. نتایج محاسبه‌ی انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) نشان داد که صفحه‌ی BN/Ir<sub>5</sub> قادر به جذب ۱۶ مولکول H<sub>2</sub> می‌باشد و برای هیدروژن‌های جذب‌شده، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن (E<sub>ad</sub>) در بازه‌ی eV ۰/۷۹۵ تا eV ۱/۳۳۸ قرار دارد. برای صفحه‌ی BN/Ir<sub>6</sub> نتایج محاسبه‌ی E<sub>s</sub> مشخص نمود که

بیشینه‌ی تعداد جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی آن، ۱۵ مولکول می‌باشد و برای این مولکول‌های  $H_2$  جذب‌شده، انرژی جذب میانگین  $E_{ad}$  در بازه‌ی  $1/0.16 \text{ eV}$  تا  $1/376 \text{ eV}$  می‌باشد. در نتیجه با افزایش تعداد اتم‌های خوشه از ۵ به ۶، تعداد مولکول‌های  $H_2$  جذب شده از ۱۶ مولکول به ۱۵ مولکول کاهش پیدا کرده است. بررسی چگالی حالت‌ها و ساختار نواری نشان می‌دهد که صفحه‌ی  $BN/Ir_5$  که گاف نواری کوچکی به اندازه‌ی  $0.39 \text{ eV}$  دارد پس از جذب مولکول‌های هیدروژن ابتدا گاف نواری آن از بین می‌رود و سپس با افزایش تعداد مولکول‌های  $H_2$  گاف نواری مقداری افزایش یافته و در آخرین مولکول هیدروژن جذب‌شده، مقدار گاف نواری به  $1/54 \text{ eV}$  می‌رسد. گاف نواری صفحه‌ی  $BN/Ir_6$  نیز که مقدار کوچک  $0.56 \text{ eV}$  را دارد در نتیجه‌ی جذب مولکول‌های  $H_2$  بر روی آن ابتدا کاهش می‌یابد و سپس با افزایش تعداد مولکول‌های  $H_2$  جذب‌شده مقداری افزایش می‌یابد به طوری که پس از جذب  $H_2$  پانزدهم به مقدار  $2/25 \text{ eV}$  می‌رسد. نتایج بررسی میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌ها پس از جذب مولکول‌های  $H_2$  در هر دو سیستم  $BN/Ir_5$  و  $BN/Ir_6$  نشان داد که پس از تبادل بار بین  $Ir$  و  $H_2$ ، در نهایت انتقال بار خالص از اتم‌های  $Ir$  به  $H$  صورت گرفته است. همچنین به دلیل الکترون‌گاتیوی پایین‌تر عناصر  $B$  ( $2/04$ ) و  $Ir$  ( $2/20$ ) نسبت به  $N$  ( $3/04$ )، اتم‌های  $Ir$  و  $B$  مقداری الکترون از دست داده‌اند و اتم  $N$  الکترون گرفته است. بار میانگین روی اتم‌های  $Ir$  در سیستم‌های  $BN/Ir_5/iH_2$  در طی جذب ۱ الی ۱۶ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی  $+0.478 \text{ e}$  تا  $+3/972 \text{ e}$  و در سیستم‌های  $BN/Ir_6/iH_2$  در طی جذب ۱ الی ۱۵ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی  $+0.436 \text{ e}$  تا  $+3/873 \text{ e}$  تغییر می‌کند و مشاهده می‌گردد که مقدار باری که اتم‌های  $Ir$  به طور میانگین از دست می‌دهند برای دو سیستم تفاوت چندانی نمی‌کند و در نتیجه برهمکنش الکتروستاتیکی آن‌ها با اتم‌های هیدروژن تقریباً یکسان است.

### ۳-۱-۶ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی $h\text{-BN}$ پوشش داده شده با خوشه‌ی $Pd_5$

مشابه سیستم‌های  $BN/Ir_5$  و  $BN/Ir_6$ ، به منظور بررسی جذب هیدروژن بر روی ترکیب  $BN/Pd_5$  و مطالعه‌ی تأثیر نوع فلز واسطه بر میزان جذب هیدروژن، مولکول‌های هیدروژن را به ساختار بهینه‌شده‌ی  $BN/Pd_5$  پی در پی اضافه نموده و ساختار را در هر مرحله بهینه نمودیم. این ساختار نسبت به

ساختارهای شامل ایریدیوم تعداد هیدروژن به مراتب کمتری را جذب نمود. جدول (۵-۶) مقادیر محاسبه شده شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ )، طول پیوند میانگین H-H ( $d_{av}^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Pd-H ( $d_{av}^{Pd-H}$ )، کمترین طول پیوند Pd-B ( $d^{Pd-B}$ ) را نشان می دهد.

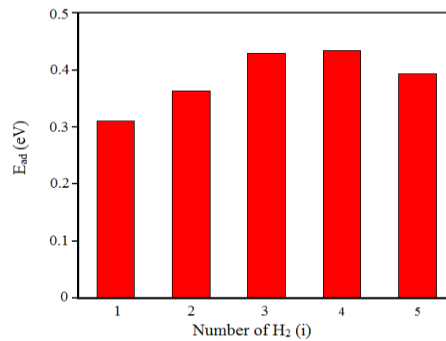
جدول ۵-۶ مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند H-H ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Pd-H ( $d_{av}^{Pd-H}$ )، کمترین طول پیوند Pd-B ( $d^{Pd-B}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های BN/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۵ مولکول هیدروژن جذب شده.

| $E_{ad}$ (eV) | $E_s$ (eV) | $d^{Pd-B}$ (Å) | $d_{av}^{Pd-H}$ (Å) | $d^{H-H}$ (Å) | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|---------------|------------|----------------|---------------------|---------------|--------------------------|
| ۰/۳۱۱         | ۰/۳۱۱      | ۲/۳۴۷          | ۱/۹۰۹               | ۱/۵۰۵         | ۱                        |
| ۰/۳۶۴         | ۰/۴۱۶      | ۲/۲۷۴          | ۱/۸۵۱               | ۰/۸۳۴         | ۲                        |
| ۰/۴۳۰         | ۰/۵۶۴      | ۲/۲۵۱          | ۱/۷۹۹               | ۰/۸۶۲         | ۳                        |
| ۰/۴۳۵         | ۰/۴۴۹      | ۲/۲۳۹          | ۱/۸۱۷               | ۰/۸۲۴         | ۴                        |
| ۰/۳۹۴         | ۰/۲۳۱      | ۲/۲۴۰          | ۱/۸۵۱               | ۰/۷۹۴         | ۵                        |

مقادیر انرژی جذب در هر مرحله ( $E_s$ ) مشخص می کند که سیستم BN/Pd<sub>5</sub> حداکثر می تواند تعداد ۵ مولکول H<sub>2</sub> با انرژی جذب میانگین  $eV/H_2/0.394$  را جذب نماید. مقایسه ی مقادیر انرژی جذب میانگین با ساختارهای BN/Ir<sub>5</sub> و BN/Ir<sub>6</sub> نشان می دهد که اتم های پالادیوم جذب شده بر روی صفحه ی h-BN باعث کاهش میزان  $E_{ad}$  مولکول های هیدروژن شده است. انرژی جذب در هر مرحله ( $E_s$ ) برای مولکول هیدروژن ششم برابر با  $eV/0.086-$  می باشد و با توجه به اینکه از مقدار  $eV/0.1$  کمتر می باشد فرایند جذب را متوقف نموده و مولکول H<sub>2</sub> ششم را در نظر نمی گیریم. انرژی جذب اولین مولکول هیدروژن بر روی ساختار BN/Pd<sub>5</sub> مقدار  $eV/0.311$  بدست آمد که کمترین مقدار انرژی جذب میانگین می باشد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم BN/Pd<sub>5</sub> به  $\text{Å}/1.505$  رسید که بسیار بیشتر از طول پیوند یک مولکول هیدروژن منزوی ( $\text{Å}/0.748$ ) می باشد که حاکی از جداسدگی کامل اتم های H از یکدیگر در اثر جذب بر روی اتم پالادیوم می باشد و نشان می دهد که مولکول H<sub>2</sub> بر روی سیستم BN/Pd<sub>5</sub> جذب شده است. طول پیوند مولکول های H<sub>2</sub> دوم تا پنجم پس از جذب بر روی ساختار BN/Pd<sub>5</sub> نشان دهنده ی جداسدگی جزئی اتم های H از یکدیگر و ضعیف تر شدن برهمکنش میان آنها

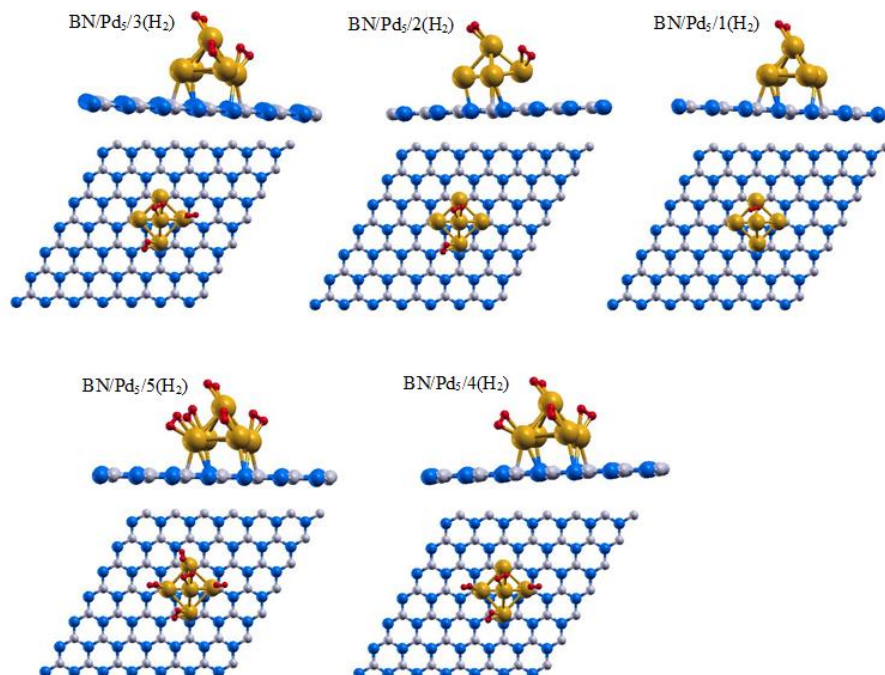
می‌باشد. با توجه به نتایج ارائه‌شده در جدول (۵-۶) بیشترین انرژی جذب میانگین مربوط به مولکول  $H_2$  چهارم بوده و مقدار آن  $0.435 eV/H_2$  می‌باشد.

در نمودار میله‌ای رسم شده در شکل (۶-۱۳) انرژی جذب میانگین ( $E_{ad}$ ) بر حسب تعداد  $H_2$  جذب‌شده برای ۵ مولکول هیدروژن، نشان داده شده است.



شکل ۶-۱۳- نمودار میله‌ای  $E_{ad}$  بر حسب تعداد  $H_2$  جذب‌شده بر روی سیستم بهینه‌شده  $BN/Pd_5$ .

در شکل (۶-۱۴) پیکربندی‌های بهینه‌شدهی سیستم‌های شامل ۱ الی ۵ مولکول  $H_2$  جذب شده روی صفحه‌ی  $BN/Pd_5$  نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل (۶-۱۴) دیده می‌شود هر کدام از اتم‌های Pd در خوشه‌ی  $Pd_5$  متصل به صفحه‌ی h-BN، یک مولکول هیدروژن را جذب کردند.

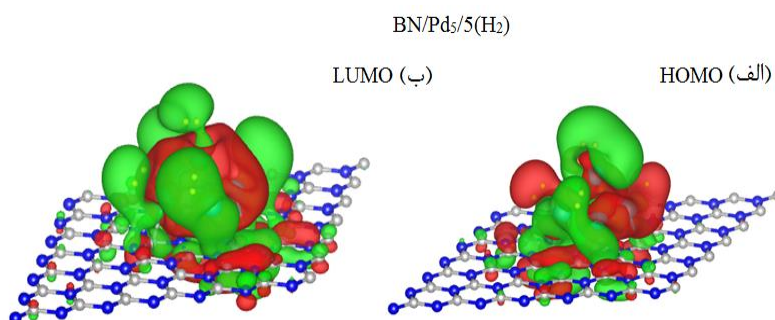


شکل ۶-۱۴- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شدهی مولکول‌های هیدروژن جذب شده روی سیستم  $BN/Pd_5$ .

## ۱-۳-۱-۶ اوربیتال‌های مولکولی سیستم بهینه‌شدهی BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>)

مشابه سیستم قبلی، نمودارهای HOMO و LUMO برای ساختار بهینه‌شدهی BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>) به ترتیب در شکل‌های (۶-۱۵) الف و ب رسم شده است و رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند. همانگونه که مشاهده می‌گردد در HOMO و LUMO مکان‌های فعال به طور عمده از پیوند اربیتال‌های اتمی Pd با اتم‌های H تشکیل شده است که نشان‌دهندهی جذب اتم‌های H بر روی خوشهی Pd<sub>5</sub> می‌باشد.

مکان‌های فعال تا حدودی نیز از پیوند اربیتال‌های اتمی B و N مربوط به زیرلایه‌ی h-BN با اتم‌های Pd تشکیل شده است که در واقع نشان‌دهندهی جذب خوشه‌ی Pd<sub>5</sub> روی صفحه‌ی h-BN می‌باشد.

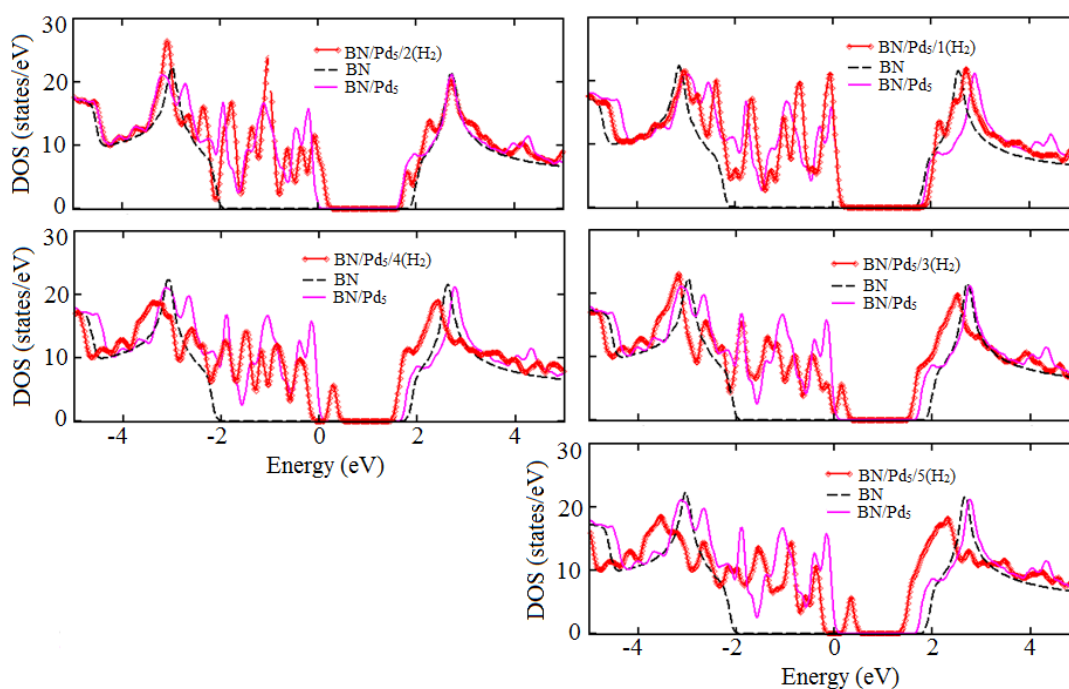


شکل ۶-۱۵- الف) HOMO و ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>). رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

## ۲-۳-۱-۶ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شدهی BN/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>)

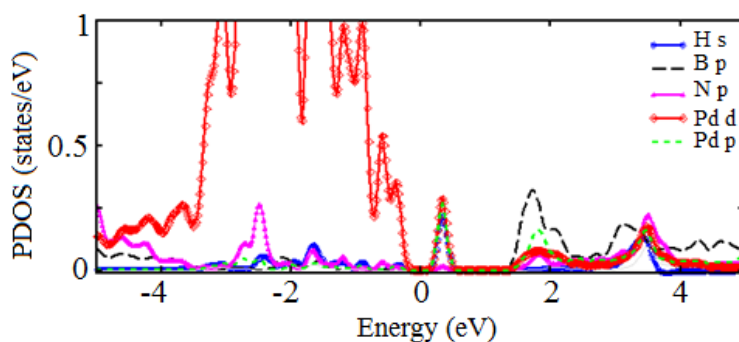
به منظور توصیف خواص الکترونی سیستم‌های BN/Pd<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> و بررسی نوع بستگی بین اتم‌های پالادیوم و مولکول‌های هیدروژن، چگالی حالت‌های کل (DOS) سیستم‌های مورد مطالعه برای جذب ۱ الی ۵ مولکول هیدروژن، محاسبه شده و با چگالی حالت‌های کل صفحه‌ی h-BN خالص و سیستم BN/Pd<sub>5</sub> مقایسه گردید. در شکل (۶-۱۶) DOS مربوط به صفحه‌ی h-BN خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم BN/Pd<sub>5</sub> با خط چین بنفش، و DOS مربوط به سیستم‌های BN/Pd<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> با خطوط قرمز رنگ نشان داده شده است. صفحه‌ی h-BN خالص دارای گاف نواری پهن ۴/۱۲ eV می‌باشد

و پس از جذب خوشه‌ی Pd<sub>5</sub> گاف نواری آن تقریباً به مقدار صفر رسید. پس از جذب مولکول‌های هیدروژن گاف نواری به تدریج شروع به افزایش نمود. پس از جذب مولکول H<sub>2</sub> چهارم اندازه‌ی گاف نواری ۰/۵۶ eV می‌باشد و در هنگام جذب آخرین مولکول هیدروژن یعنی مولکول پنجم گاف نواری مقداری بیشتر شده و به ۰/۶۹ eV می‌رسد و در نتیجه سیستم BN/Pd<sub>5</sub> پس از جذب مولکول‌های H<sub>2</sub> رفتار یک نیم‌رسانای دارای گاف نواری را خواهد داشت.



شکل ۶-۱۶- منحنی‌های DOS سیستم‌های BN/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۵.

به منظور بررسی دقیق‌تر طبیعت برهمکنش بین اتم‌های H، B، N، و Pd، چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) را برای آخرین مولکول هیدروژن جذب‌شده یعنی سیستم BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>) محاسبه نمودیم که در شکل (۶-۱۷) نشان داده شده است.

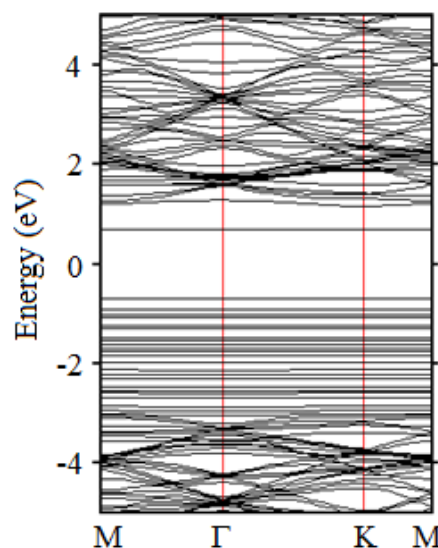


شکل ۶-۱۷- منحنی PDOS سیستم BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>).

در شکل (۶-۱۷) دیده می‌شود که سیستم BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>) دارای گاف نواری می‌باشد که مقدار آن ۰/۶۹ eV است. حالت‌های اشغال شده به طور عمده از همپوشانی بین اوربیتال‌های d اتم‌های Pd با اوربیتال‌های s اتم H تشکیل شده است، در حالی که حالت‌های اشغال نشده، بیشتر از همپوشانی اوربیتال‌های P پالادیوم با اوربیتال‌های s هیدروژن شکل گرفته است. در نتیجه، جذب مولکول H<sub>2</sub> به دلیل برهمکنش بین اوربیتال‌های P و d اتم Pd و اوربیتال s اتم H می‌باشد که منجر به برهمکنش کوپاس گشته و مولکول هیدروژن پنجم با انرژی جذب ۰/۳۹۴ eV جذب BN/Pd<sub>5</sub> می‌گردد.

### ۳-۳-۱-۶ ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>)

در شکل (۶-۱۸) ساختار نواری سیستم BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>) رسم شده است. همان‌گونه که در فصل ۵ شکل (۵-۱۸-ب) بررسی گردید، در سیستم BN/Pd<sub>5</sub> اندازه‌ی گاف نواری تقریباً صفر می‌باشد. شکل (۶-۱۸) که پس از جذب ۵ مولکول هیدروژن توسط این ساختار می‌باشد، مشاهده می‌شود که یک نوار اشغال نشده‌ی مجزا در ۰/۳۵ eV ایجاد شده است که این تراز خالی، پایین‌ترین نوار رسانش می‌باشد و یک نوار مجزای دیگر نیز در ۰/۳۴ eV- وجود دارد که این تراز اشغال شده، بالاترین نوار ظرفیت می‌باشد. در نتیجه پس از جذب ۵ مولکول هیدروژن روی سیستم BN/Pd<sub>5</sub>، مقدار گاف نواری به ۰/۶۹ eV افزایش یافته است.



شکل ۶-۱۸- ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>)

## ۶-۳-۱-۴ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شدهی BN/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>)

در این بخش به بررسی میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌ها برای سیستم BN/Pd<sub>5</sub> می‌پردازیم. در جدول (۶-۶) نتایج محاسبات بار مؤثر میانگین روی اتم‌های Pd و H، و همچنین بار مؤثر روی اتم‌های B یا N متصل به اتم‌های Pd یا در نزدیکی اتم‌های Pd نشان داده شده است. با توجه به علامت مثبت  $\Delta Q_{av}^{Pd}$  و  $\Delta Q_B$  نتیجه می‌گیریم که اتم‌های Pd و B مقداری الکترون از دست داده‌اند و از علامت منفی  $\Delta Q_{av}^H$  و  $\Delta Q_N$  نیز به این نتیجه می‌رسیم که اتم‌های H و N الکترون خالص بدست آورده‌اند. انتقال بار از اتم‌های پالادیوم به اتم‌های هیدروژن نشان‌دهندهی یک برهمکنش قوی بین مولکول‌های H<sub>2</sub> و خوشه-ی Pd<sub>5</sub> می‌باشد. بار میانگین روی اتم‌های هیدروژن در محدودهی e -۰/۲۴۸ و e -۰/۳۷۵ متغیر است. علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Pd نشان می‌دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین Pd و H<sub>2</sub>، انتقال بار خالص از اتم‌های Pd به H صورت گرفته است.

جدول ۶-۶- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم BN/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافتهی میانگین اتم‌های Pd، H، و میزان بار انتقال یافتهی اتم‌های B، و N.

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_N$ | $\Delta Q_B$ | $\Delta Q_{av}^{Pd}$ | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|-------------------|--------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| -۰/۲۵۷            | -۰/۴۸۱       | ۰/۳۴۲        | ۰/۲۶۸                | ۱                        |
| -۰/۳۳۴            | -۰/۴۸۰       | ۰/۳۲۴        | ۰/۴۴۳                | ۲                        |
| -۰/۳۷۵            | -۰/۴۸۰       | ۰/۳۱۰        | ۰/۶۳۸                | ۳                        |
| -۰/۳۶۰            | -۰/۴۸۱       | ۰/۳۰۳        | ۰/۷۶۱                | ۴                        |
| -۰/۲۴۸            | -۰/۴۷۹       | ۰/۳۰۱        | ۰/۸۵۱                | ۵                        |

برهمکنش میان خوشه‌ی فلز واسطه و مولکول‌های هیدروژن از نوع کوباس می‌باشد که ساز و کار آن به این صورت است که ابتدا انتقال بار از اوربیتال پیوندی پر شدهی  $\sigma$  متعلق به مولکول H<sub>2</sub> به اوربیتال خالی d یک اتم Pd، و به طور همزمان از یک اوربیتال d پر شدهی Pd به اوربیتال پادپیوندی  $\sigma^*$  مولکول H<sub>2</sub> صورت می‌گیرد و این فرایند منجر به شکل گرفتن ترکیبات H<sub>2</sub>-Pd می‌گردد. بار میانگین روی اتم‌های Pd از مقدار e +۰/۲۶۸ برای اولین مولکول H<sub>2</sub> تا مقدار e +۰/۸۵۱ برای پنجمین مولکول H<sub>2</sub> افزایش می‌یابد. اما یک روند کاهشی از دست دادن الکترون همراه با افزایش میزان جذب مولکول‌های

هیدروژن در مورد اتم B دیده می‌شود که از مقدار  $e + 0/342$  برای اولین مولکول هیدروژن تا مقدار  $e + 0/301$  برای پنجمین مولکول هیدروژن تغییر می‌کند.

### ۶-۱-۴ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌ی Pd<sub>6</sub>

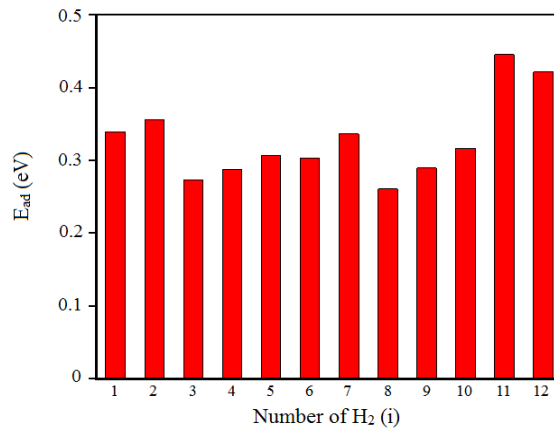
پس از بررسی جذب هیدروژن بر روی ترکیب BN/Pd<sub>5</sub>، به منظور مطالعه‌ی تأثیر اندازه‌ی خوشه بر میزان ذخیره‌سازی هیدروژن، جذب مولکول‌های هیدروژن را بر روی ساختار بهینه‌شده‌ی BN/Pd<sub>6</sub> انجام دادیم. نتایج نشان داد که ترکیب BN/Pd<sub>6</sub> نسبت به ترکیب BN/Pd<sub>5</sub> توانایی جذب و ذخیره‌سازی تعداد مولکول H<sub>2</sub> بیشتری را دارد. جدول (۶-۷) مقادیر محاسبه‌شده شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ )، طول پیوند H-H در هر مرحله ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Pd-H ( $d_{av}^{Pd-H}$ )، کمترین طول پیوند Pd-B ( $d^{Pd-B}$ ) را نشان می‌دهد.

جدول ۶-۷- مقادیر محاسبه‌شده‌ی طول پیوند H-H ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Pd-H ( $d_{av}^{Pd-H}$ )، کمترین طول پیوند Pd-B ( $d^{Pd-B}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم‌های BN/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده.

| $E_{ad}$ (eV) | $E_s$ (eV) | $d^{Pd-B}$ (Å) | $d_{av}^{Pd-H}$ (Å) | $d^{H-H}$ (Å) | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|---------------|------------|----------------|---------------------|---------------|--------------------------|
| ۰/۳۴۰         | ۰/۳۴۰      | ۲/۳۹۷          | ۱/۸۲۴               | ۰/۸۲۰         | ۱                        |
| ۰/۳۵۶         | ۰/۳۵۳      | ۲/۳۸۸          | ۱/۹۲۳               | ۰/۷۹۹         | ۲                        |
| ۰/۲۷۳         | ۰/۱۰۵      | ۲/۳۷۳          | ۲/۰۸۴               | ۰/۷۷۲         | ۳                        |
| ۰/۲۸۸         | ۰/۳۳۲      | ۲/۳۵۴          | ۱/۹۸۳               | ۰/۸۳۸         | ۴                        |
| ۰/۳۰۷         | ۰/۳۸۰      | ۲/۳۵۶          | ۱/۹۴۸               | ۰/۸۲۲         | ۵                        |
| ۰/۳۰۳         | ۰/۲۸۲      | ۲/۴۱۱          | ۱/۹۰۹               | ۰/۸۴۷         | ۶                        |
| ۰/۳۳۷         | ۰/۵۴۶      | ۲/۳۸۰          | ۱/۹۰۵               | ۰/۸۲۴         | ۷                        |
| ۰/۲۶۱         | ۰/۲۷۲      | ۲/۳۷۴          | ۱/۹۴۲               | ۰/۷۷۲         | ۸                        |
| ۰/۲۹۰         | ۰/۵۱۳      | ۲/۳۶۶          | ۱/۹۴۲               | ۰/۸۰۴         | ۹                        |
| ۰/۳۱۷         | ۰/۵۶۰      | ۲/۳۵۷          | ۱/۹۶۲               | ۰/۷۷۶         | ۱۰                       |
| ۰/۴۴۶         | ۰/۱۷۶      | ۲/۳۴۵          | ۱/۹۲۹               | ۲/۴۵۱         | ۱۱                       |
| ۰/۴۲۲         | ۰/۱۴۴      | ۲/۴۳۶          | ۱/۹۴۰               | ۰/۷۹۸         | ۱۲                       |

بررسی میزان ذخیره‌ی هیدروژن با افزایش تعداد مولکول‌های H<sub>2</sub> روی ساختارها و بهینه‌سازی در هر مرحله، مشخص می‌کند که سیستم BN/Pd<sub>6</sub> توانایی جذب ۱۲ مولکول H<sub>2</sub> با انرژی جذب میانگین  $eV/H_2 / 0/422$  را دارا می‌باشد. پس از اضافه نمودن مولکول H<sub>2</sub> سیزدهم، انرژی جذب حدود  $eV$

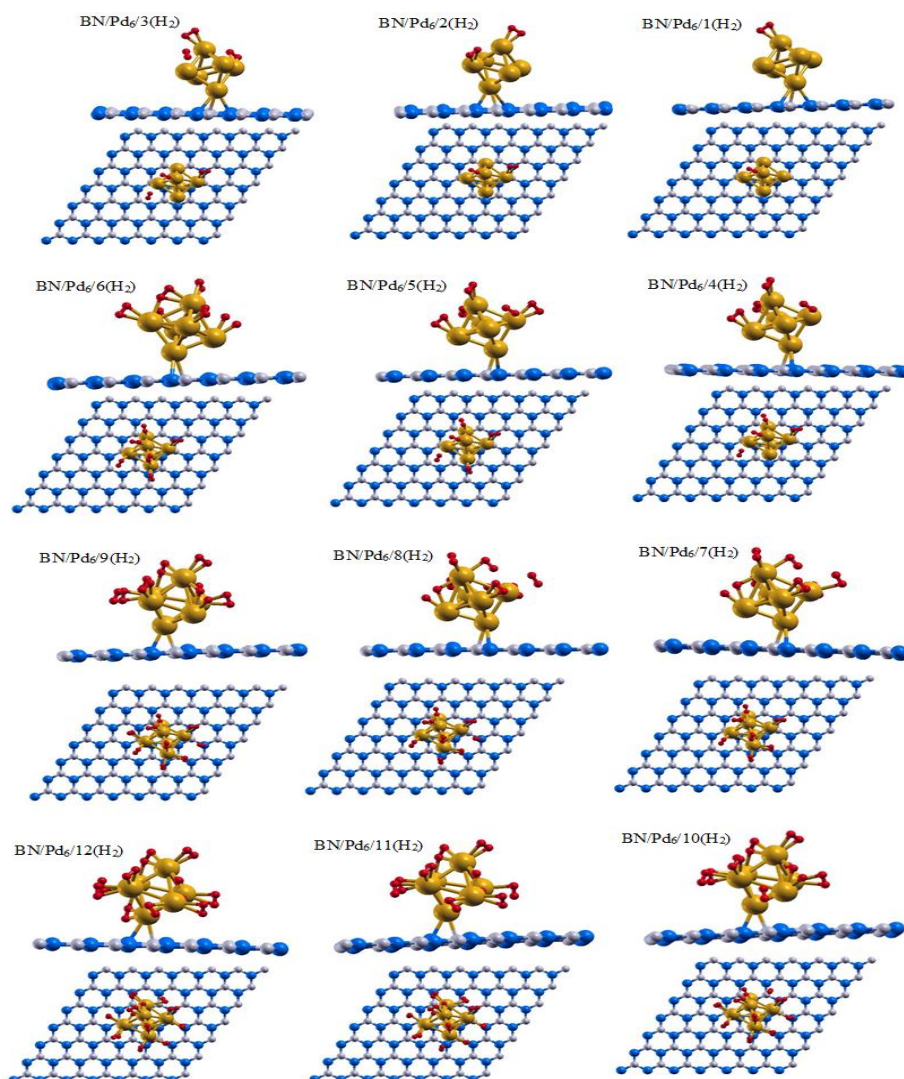
۰۰/۲۲۰- می‌گردد. به دلیل اینکه این مقدار کوچکتر از ۰/۱ eV است، افزودن H<sub>2</sub> را متوقف می‌نماییم و از مولکول H<sub>2</sub> سیزدهم صرف‌نظر می‌کنیم. در نمودار میله‌ای رسم شده در شکل (۶-۱۹) انرژی جذب میانگین (E<sub>ad</sub>) بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب‌شده نشان داده شده است.



شکل ۶-۱۹- نمودار میله‌ای E<sub>ad</sub> بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب‌شده بر روی سیستم بهینه‌شده BN/Pd<sub>6</sub>.

در ساختار BN/Pd<sub>6</sub> نیز همانند BN/Pd<sub>5</sub> مقادیر انرژی جذب میانگین مولکول‌های هیدروژن نسبت به ساختارهای BN/Ir<sub>5</sub> و BN/Ir<sub>6</sub> مقادیر کمتری دارد. انرژی جذب اولین مولکول هیدروژن بر روی ساختار BN/Pd<sub>6</sub> مقدار ۰/۳۴۰ eV بدست آمد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم BN/Pd<sub>6</sub> به ۰/۸۲۰ Å رسید که از طول پیوند یک مولکول هیدروژن منزوی (۰/۷۴۸ Å) بوده و در نتیجه، جداشدگی اتم‌های H از یکدیگر در اثر جذب بر روی اتم پالادیوم را نشان می‌دهد. مقادیر طول پیوند H-H پس از جذب، در تمامی ۱۲ مولکول H<sub>2</sub> نشان می‌دهد که تمام مولکول‌های هیدروژن دچار جداشدگی اتم‌ها و شکستن پیوند بین اتم‌های H شده و جذب زیرلایه‌ی BN/Pd<sub>6</sub> شده‌اند. با توجه به نتایج ارائه‌شده در جدول (۶-۷) کمترین مقدار انرژی جذب میانگین مربوط به مولکول H<sub>2</sub> هشتم بوده و مقدار آن  $0.261 \text{ eV}/\text{H}_2$  می‌باشد و بیشترین انرژی جذب میانگین نیز مربوط به مولکول H<sub>2</sub> یازدهم بوده و مقدار آن  $0.446 \text{ eV}/\text{H}_2$  می‌باشد و طول پیوند H-H برای این مولکول مقدار ۲/۴۵۱ Å می‌باشد که بیشتر از طول پیوند بین اتم‌های هیدروژن در سایر مراحل می‌باشد که حاکی از جداشدگی کامل اتم‌های هیدروژن در این مرحله بوده و هر کدام از دو اتم هیدروژن پس از شکستن پیوند بین آن‌ها به اتم‌های Pd جداگانه متصل شده و پیوند برقرار کرده‌اند. همچنین نزدیک‌ترین فاصله‌ی بین اتم‌های

پالادیوم و بور ( $d^{Pd-B}$ )، نیز در مرحله‌ی جذب مولکول  $H_2$  یازدهم بوده و مقدار آن  $2/345 \text{ \AA}$  می‌باشد. شکل (۶-۲۰) ساختارهای بهینه‌شده‌ی سیستم‌های شامل ۱ الی ۱۲ مولکول  $H_2$  جذب شده روی صفحه-ی  $BN/Pd_6$  را نشان می‌دهد.

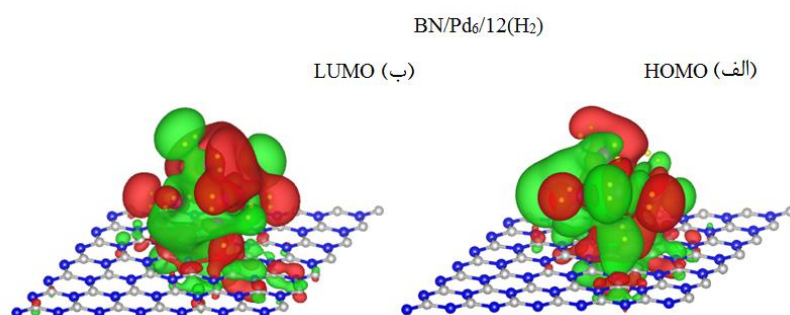


شکل ۶-۲۰- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم بهینه-شده‌ی  $BN/Pd_6$ .

#### ۱-۴-۱-۶ اوربیتال‌های مولکولی سیستم بهینه‌شده‌ی $BN/Pd_6/12(H_2)$

در این بخش به بررسی توزیع تابع موج سیستم  $BN/Pd_6/12(H_2)$  با کمک نمایش بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) می‌پردازیم. HOMO و LUMO به ترتیب در شکل‌های (۶-۲۱) الف و ب دیده می‌شود و رنگ‌های قرمز و سبز در

شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند. تمرکز تابع موج نشان‌دهنده‌ی مکان‌های فعال در ساختارهای بهینه‌شده می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌گردد در HOMO و LUMO مکان‌های فعال به طور عمده از پیوند اربیتال‌های اتمی فلز واسطه‌ی Pd و اتم‌های H تشکیل شده است و نشان می‌دهد که خوشه‌ی Pd<sub>6</sub>، اتم‌های H را به خوبی جذب نموده است. همچنین تمرکز تابع موج را روی اربیتال‌های اتمی اتم‌های B، N، و Pd مشاهده می‌کنیم که ناشی از جذب خوشه‌ی Pd<sub>5</sub> روی صفحه‌ی h-BN می‌باشد.



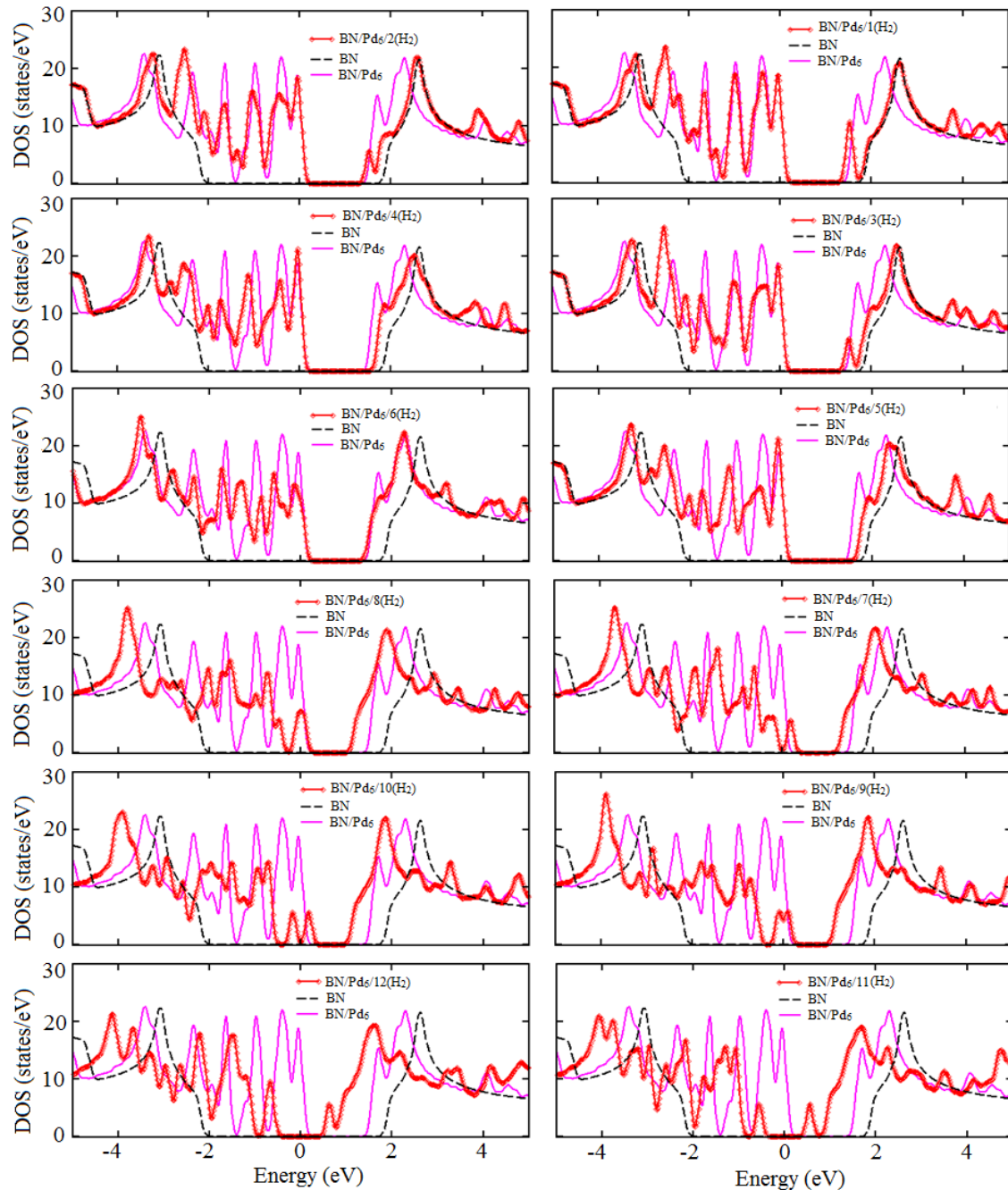
شکل ۶-۲۱- الف) HOMO و ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Pd<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>). رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

#### ۶-۱-۴-۲ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شده‌ی BN/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>)

در این بخش جهت بررسی چگونگی تغییر ساختار الکترونی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌ی Pd<sub>6</sub> پس از جذب مولکول‌های هیدروژن، نمودار چگالی حالت‌های کل (DOS) برای سیستم‌های BN/Pd<sub>6</sub>/iH<sub>2</sub> (i=1-12) محاسبه شد و با چگالی حالت‌های کل صفحه‌ی h-BN خالص و سیستم BN/Pd<sub>6</sub> مقایسه گردید. در شکل (۶-۲۲) DOS مربوط به صفحه‌ی h-BN خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم BN/Pd<sub>6</sub> با خط چین بنفش، و DOS مربوط به سیستم‌های BN/Pd<sub>6</sub>/iH<sub>2</sub> با خطوط قرمز رنگ نشان داده شده است. صفحه‌ی h-BN خالص دارای گاف نواری پهن ۴/۱۲ eV می‌باشد و پس از جذب خوشه‌ی Pd<sub>6</sub> گاف نواری آن تقریباً به مقدار صفر رسید. پس از جذب مولکول هیدروژن اول نیز گاف نواری همچنان دارای مقدار صفر می‌باشد، ولی پس از جذب پی‌درپی مولکول‌های H<sub>2</sub> مقدار گاف نواری افزایش پیدا می‌کند به طوری که پس از جذب آخرین مولکول هیدروژن یعنی مولکول

دوازدهم گاف نواری به مقدار  $1/22$  eV می‌رسد و در نتیجه سیستم  $\text{BN/Pd}_6$  پس از جذب مولکول‌های

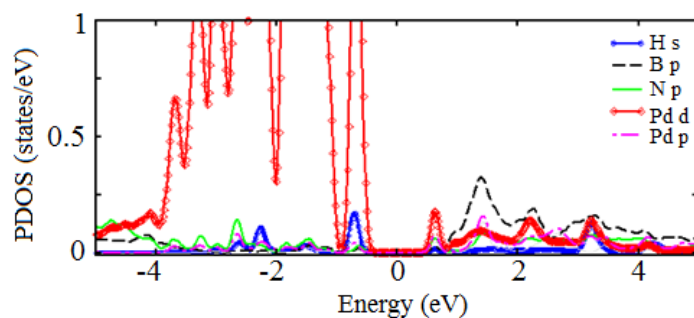
$\text{H}_2$  رفتار یک نیم‌رسانا را دارد.



شکل ۶-۲۲- منحنی‌های DOS سیستم‌های بهینه‌شدهی  $\text{BN/Pd}_6/i(\text{H}_2)$  برای  $i=1-12$ .

در شکل (۶-۲۳) نمودار چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) سیستم  $\text{BN/Pd}_6/12(\text{H}_2)$  نشان داده شده است که در آن توزیع اتم‌های H، B، N و Pd به طور مجزا رسم شده است. همان‌گونه که در توضیحات DOS بیان شد و در شکل (۶-۲۳) نیز واضح است ساختار  $\text{BN/Pd}_6/12(\text{H}_2)$  دارای گاف

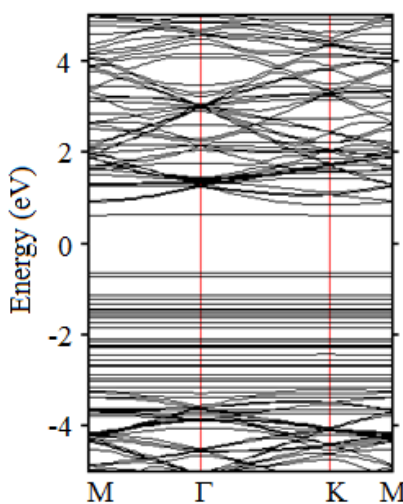
نواری به اندازهی  $1/22$  eV می‌باشد. با توجه به نمودار PDOS در لبه‌ی بالایی نوار ظرفیت همپوشانی بیشتری بین اوربیتال‌های H:s و Pd:d وجود دارد که بیانگر پیوند میان اتم پالادیوم با اتم هیدروژن جذب‌شده می‌باشد در حالی که در لبه‌ی پایینی نوار رسانش، همپوشانی بیشتری بین اوربیتال‌های N:p، Pd:p و Pd:d وجود دارد.



شکل ۲۳-۶- منحنی PDOS سیستم بهینه‌شدهی BN/Pd<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>).

### ۳-۴-۱-۶ ساختار نواری سیستم بهینه‌شدهی BN/Pd<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>)

شکل (۲۴-۶) ساختار نواری را برای سیستم BN/Pd<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) که دارای بیشترین میزان جذب هیدروژن برای ساختار BN/Pd<sub>6</sub> است، نشان می‌دهد.



شکل ۲۴-۶- ساختار نواری سیستم بهینه‌شدهی BN/Pd<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>).

در فصل ۵ شکل (۵-۱۸-ج) مشاهده نمودیم که سیستم BN/Pd<sub>6</sub> دارای گاف نواری تقریباً صفر می‌باشد. در شکل (۲۴-۶) که پس از جذب ۱۲ مولکول هیدروژن توسط این ساختار می‌باشد، مشاهده می‌شود که پایین‌ترین نوار اشغال‌نشدهی مجزا در  $0.59$  eV ایجاد شده است و بالاترین نوار مجزای

دیگری که در نوار ظرفیت ایجاد شده است  $eV$   $0/63-$  می باشد و نهایتاً پس از جذب  $12$  مولکول هیدروژن روی سیستم  $BN/Pd_6$ ، مقدار گاف نواری به  $eV$   $1/22$  افزایش یافته است.

#### ۴-۴-۱-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم های بهینه شده ی $BN/Pd_6/i(H_2)$

نتایج محاسبات انتقال بار وورونی بین اتم ها برای سیستم  $BN/Pd_6$  در جدول (۶-۸) ارائه شده است. مشابه با سیستم  $BN/Pd_5$  در اینجا نیز  $\Delta Q_{av}^{Pd}$  و  $\Delta Q_B$  که به ترتیب بار مؤثر میانگین روی اتم های  $Pd$  و بار مؤثر روی اتم  $B$  هستند، دارای مقادیر مثبت می باشند و  $\Delta Q_{av}^H$  و  $\Delta Q_N$  که به ترتیب نشان دهنده ی بار مؤثر میانگین روی اتم های  $H$  و بار مؤثر روی اتم  $N$  هستند، دارای مقادیر منفی می باشند.

جدول ۶-۸- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم  $BN/Pd_6/i(H_2)$ . میزان بار انتقال یافته ی میانگین اتم های  $H$ ،  $Ir$  و  $N$ ، و میزان بار انتقال یافته ی اتم های  $B$ ، و  $N$ .

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_N$ | $\Delta Q_B$ | $\Delta Q_{av}^{Pd}$ | تعداد $H_2$ (i) |
|-------------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------|
| $-0/309$          | $-0/470$     | $0/366$      | $0/171$              | ۱               |
| $-0/285$          | $-0/470$     | $0/364$      | $0/259$              | ۲               |
| $-0/229$          | $-0/470$     | $0/361$      | $0/313$              | ۳               |
| $-0/282$          | $-0/470$     | $0/358$      | $0/446$              | ۴               |
| $-0/285$          | $-0/470$     | $0/359$      | $0/545$              | ۵               |
| $-0/301$          | $-0/467$     | $0/368$      | $0/670$              | ۶               |
| $-0/319$          | $-0/469$     | $0/362$      | $0/817$              | ۷               |
| $-0/282$          | $-0/469$     | $-0/360$     | $0/839$              | ۸               |
| $-0/286$          | $-0/470$     | $0/359$      | $0/929$              | ۹               |
| $-0/291$          | $-0/472$     | $-0/354$     | $1/023$              | ۱۰              |
| $-0/344$          | $-0/468$     | $0/342$      | $1/291$              | ۱۱              |
| $-0/333$          | $-0/465$     | $0/618$      | $1/392$              | ۱۲              |

مقادیر الکترون گاتیوی کمتر عناصر  $Pd$  ( $2/20$ ) و  $B$  ( $2/04$ ) از  $N$  ( $3/04$ ) باعث می شود که بار از اتم های  $Pd$  و  $B$  به اتم های  $N$  منتقل گردد. بار میانگین روی اتم های  $Pd$  از مقدار  $e$   $0/171+$  برای اولین مولکول  $H_2$  تا مقدار  $e$   $1/392+$  برای مولکول  $H_2$  دوازدهم افزایش می یابد. همچنین پس از جذب مولکول های هیدروژن روی اتم های پالادیوم، انتقال بار خالص از  $Pd$  به  $H$  صورت گرفته است. با توجه به نتایج جدول (۶-۸) بار میانگین روی اتم های هیدروژن در محدوده ی  $e$   $0/229-$  و  $e$   $0/344-$  متغیر

است. انتقال بار از اتم‌های پالادیوم به اتم‌های هیدروژن نشان‌دهنده‌ی یک برهمکنش قوی بین مولکول-های  $H_2$  و خوشه‌ی  $Pd_5$  می‌باشد. علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Pd نشان می‌دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین Pd و  $H_2$ ، انتقال بار خالص از اتم‌های Pd به H صورت گرفته است. برهمکنش میان خوشه‌ی فلز واسطه و مولکول‌های هیدروژن از نوع کوباس می‌باشد.

در انتهای این بخش، نتایجی را که در بخش‌های (۳-۱-۶) و (۴-۱-۶) یعنی جذب هیدروژن بر روی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌های  $Pd_5$  و  $Pd_6$  بدست آوردیم را جمع‌بندی می‌نماییم. محاسبه‌ی انرژی جذب در هر مرحله نشان داد که صفحه‌ی  $BN/Pd_5$  توانایی جذب ۵ مولکول هیدروژن را دارد و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) در طی جذب این ۵ مولکول  $H_2$  در بازه‌ی  $0.311 \text{ eV}$  تا  $0.435 \text{ eV}$  قرار دارد. برای صفحه‌ی  $BN/Pd_6$  نتایج محاسبه‌ی  $E_s$  مشخص نمود که بیشینه‌ی تعداد جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی آن، ۱۲ مولکول می‌باشد و برای این مولکول‌های  $H_2$  جذب‌شده، انرژی جذب میانگین  $E_{ad}$  در بازه‌ی  $0.261 \text{ eV}$  تا  $0.446 \text{ eV}$  می‌باشد. در نتیجه با بزرگ‌تر شدن خوشه از  $Pd_5$  به  $Pd_6$ ، تعداد مولکول‌های هیدروژن جذب شده از ۵ مولکول به ۱۲ مولکول افزایش یافته است. بررسی چگالی حالت‌ها و ساختار نواری نشان داد که صفحه‌ی  $BN/Pd_5$  که گاف نواری تقریباً صفر دارد پس از جذب مولکول‌های هیدروژن گاف نواری آن افزایش یافته و در طی جذب مولکول هیدروژن پنجم، مقدار گاف نواری به  $0.069 \text{ eV}$  رسید. گاف نواری صفحه‌ی  $BN/Pd_6$  نیز صفر می‌باشد و در نتیجه‌ی جذب مولکول‌های  $H_2$  بر روی آن افزایش یافته و پس از جذب  $H_2$  دوازدهم به مقدار  $0.122 \text{ eV}$  می‌رسد. نتایج بررسی میزان انتقال بار وورونی نشان داد که اتم‌های Pd و B مقداری الکترون از دست داده‌اند و اتم N الکترون گرفته است که با توجه به مقادیر الکترونگاتیوی پایین‌تر عناصر B ( $2.04$ ) و Pd ( $2.20$ ) نسبت به N ( $3.04$ ) قابل توجیه می‌باشد. همچنین در طی جذب مولکول‌های  $H_2$  در هر دو سیستم  $BN/Pd_5$  و  $BN/Pd_6$ ، پس از تبادل بار بین Pd و  $H_2$  در اثر برهمکنش کوباس، در

نهایت انتقال بار خالص از اتم‌های Pd به H صورت گرفته است. بار میانگین روی اتم‌های Pd در سیستم -های BN/Pd<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> در طی جذب ۱ الی ۵ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی e +۰/۲۶۸ تا e +۰/۸۵۱ و در سیستم‌های BN/Pd<sub>6</sub>/iH<sub>2</sub> در طی جذب ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی e +۰/۱۷۱ تا e +۱/۳۹۲ تغییر می‌کند.

### ۵-۱-۶ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌ی Pt<sub>5</sub>

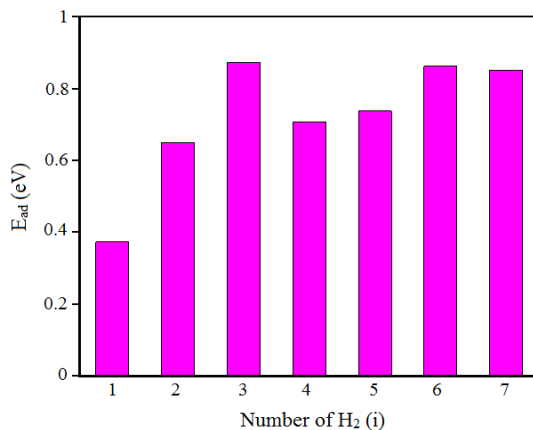
یکی از سیستم‌هایی که در فصل ۵ مورد بررسی قرار گرفته بود ترکیب بهینه‌شده‌ی BN/Pt<sub>5</sub> بود. در این بخش به مطالعه‌ی جذب هیدروژن بر روی این سیستم می‌پردازیم. جهت تعیین بیشینه‌ی ظرفیت جذب مولکول هیدروژن روی سیستم BN/Pt<sub>5</sub>، پی در پی یک مولکول H<sub>2</sub> را در نزدیکی اتم‌های Pt به این ساختار اضافه نموده و بهینه‌سازی می‌نماییم. جدول (۶-۹) مقادیر محاسبه‌شده شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن (E<sub>s</sub>)، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن (E<sub>ad</sub>)، طول پیوند H-H در هر مرحله (d<sup>H-H</sup>)، طول پیوند میانگین Pt-H (d<sup>Pt-H</sup><sub>av</sub>)، کمترین طول پیوند Pt-B (d<sup>Pt-B</sup>) را نشان می‌دهد. مقادیر محاسبه‌شده‌ی انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) نشان می‌دهد که سیستم BN/Pt<sub>5</sub> توانایی جذب حداکثر ۷ مولکول H<sub>2</sub> با انرژی جذب میانگین eV/H<sub>2</sub> ۰/۸۵۳ را دارا می‌باشد. انرژی جذب میانگین (E<sub>ad</sub>) برای سیستم‌های BN/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) نسبت به ساختارهای شامل خوشه‌های پالادیوم دارای مقادیر بالاتری می‌باشد در حالی که از سیستم‌های شامل خوشه‌های ایریدیوم مقادیر کمتری دارد. انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) برای هشتمین مولکول هیدروژن برابر با eV ۰/۰۶۵ + می‌باشد و با توجه به اینکه از مقدار eV ۰/۱ کمتر می‌باشد فرایند جذب را متوقف نموده و مولکول H<sub>2</sub> هشتم را در نظر نمی‌گیریم. انرژی جذب اولین مولکول هیدروژن بر روی ساختار BN/Pt<sub>5</sub> مقدار eV ۰/۳۷۴ بدست آمد که کمترین مقدار انرژی جذب میانگین می‌باشد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم BN/Pt<sub>5</sub> به Å ۰/۸۵۶ رسید که از طول پیوند یک مولکول هیدروژن منزوی (Å ۰/۷۴۸) بیشتر بوده و نشان می‌دهد که جداشدگی اتم‌های H از یکدیگر در اثر جذب بر روی اتم پلاتین اتفاق

افتاده است. مقادیر طول پیوند H-H پس از جذب، در تمامی ۷ مولکول H<sub>2</sub> نشان می‌دهد که تمام مولکول‌های هیدروژن دچار جداشدگی اتم‌ها و شکستن پیوند بین اتم‌های H شده و همگی جذب ساختار BN/Pt<sub>5</sub> شده‌اند. با توجه به نتایج محاسبات که در جدول (۶-۹) مشاهده می‌شود، بیشترین انرژی جذب میانگین مربوط به سومین مولکول H<sub>2</sub> بوده که مقداری معادل  $0.1874 \text{ eV}/H_2$  دارد و برای این مولکول هیدروژن، طول پیوند H-H پس از جذب برابر با  $2.193 \text{ \AA}$  محاسبه گردید که نشان می‌دهد اتم‌های H از یکدیگر جدا شده و فاصله‌ی بسیار بیشتری نسبت به یک مولکول H<sub>2</sub> منزوی پیدا کرده‌اند. همچنین نزدیکترین فاصله‌ی بین خوشه‌ی Pt<sub>5</sub> و صفحه‌ی h-BN نیز مربوط به سومین مولکول هیدروژن می‌باشد که برای این سیستم طول پیوند Pt-B معادل با  $2.250 \text{ \AA}$  محاسبه شده است.

جدول ۶-۹- مقادیر محاسبه‌شده‌ی طول پیوند H-H ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Pt-H ( $d_{av}^{Pt-H}$ )، کمترین طول پیوند Pt-B ( $d^{Pt-B}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم‌های BN/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۷ مولکول هیدروژن جذب شده.

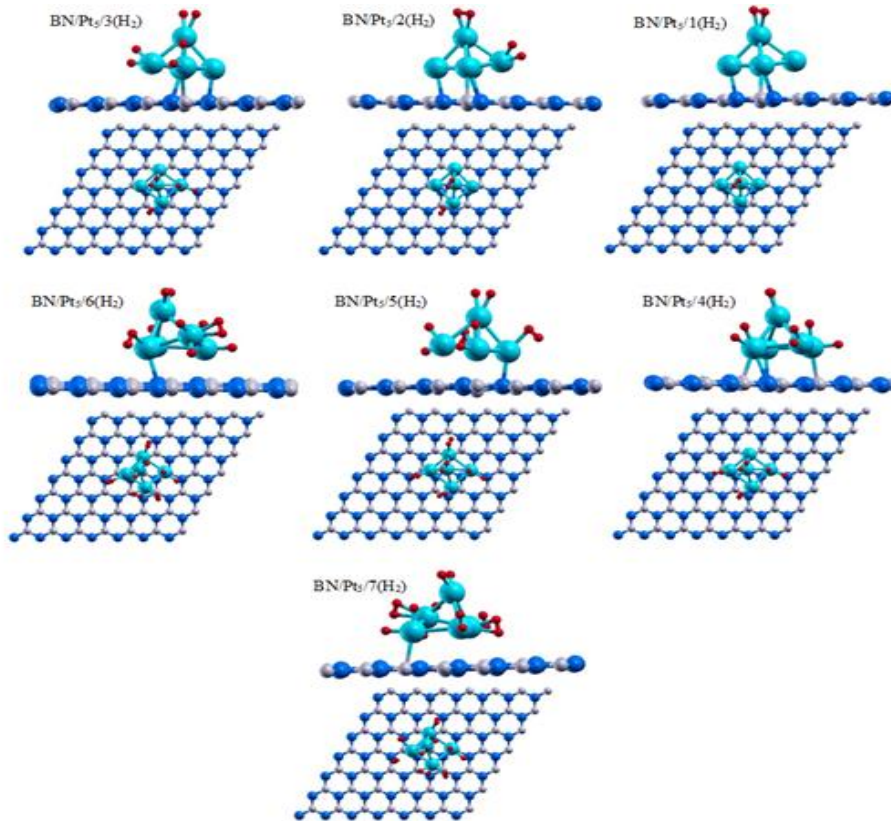
| $E_{ad}$ (eV) | $E_s$ (eV) | $d^{Pt-B}$ (Å) | $d_{av}^{Pt-H}$ (Å) | $d^{H-H}$ (Å) | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|---------------|------------|----------------|---------------------|---------------|--------------------------|
| ۰/۳۷۴         | ۰/۳۷۴      | ۲/۳۲۲          | ۱/۸۲۴               | ۰/۸۵۶         | ۱                        |
| ۰/۶۵۱         | ۰/۹۲۹      | ۲/۳۴۵          | ۱/۷۴۸               | ۰/۹۸۳         | ۲                        |
| ۰/۸۷۴         | ۱/۳۱۹      | ۲/۲۵۰          | ۱/۶۷۶               | ۲/۱۹۳         | ۳                        |
| ۰/۷۰۸         | ۰/۲۱۱      | ۲/۲۷۴          | ۱/۶۸۱               | ۱/۰۳۰         | ۴                        |
| ۰/۷۳۹         | ۰/۸۶۲      | ۲/۳۱۹          | ۱/۷۳۶               | ۰/۸۱۳         | ۵                        |
| ۰/۸۶۴         | ۱/۴۸۷      | ۲/۶۹۴          | ۱/۷۲۱               | ۰/۸۵۱         | ۶                        |
| ۰/۸۵۳         | ۰/۸۲۶      | ۲/۷۴۶          | ۱/۷۵۰               | ۰/۸۶۹         | ۷                        |

نمودار میله‌ای انرژی جذب بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب‌شده در شکل (۶-۲۵) نشان داده شده است.



شکل ۶-۲۵- نمودار میله‌ای  $E_{ad}$  بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب‌شده بر روی سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Pt<sub>5</sub>.

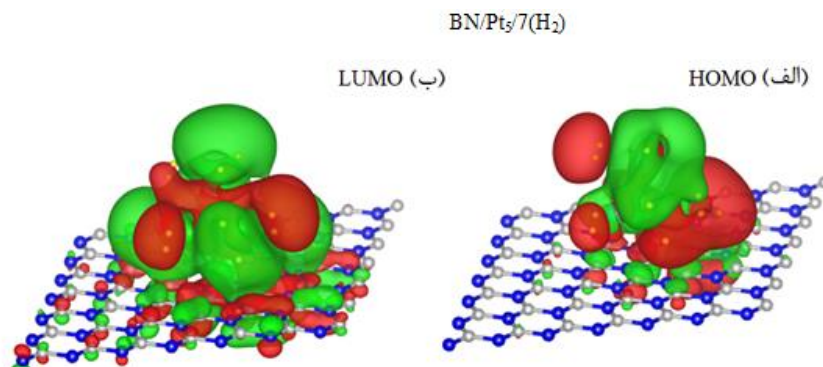
همچنین ساختارهای بهینه‌شده‌ی سیستم‌های شامل ۱ الی ۷ مولکول  $H_2$  جذب شده روی صفحه‌ی  $BN/Pt_5$  در شکل (۶-۲۶) نشان داده شده است.



شکل ۶-۲۶- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی ۱ الی ۷ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم بهینه‌شده‌ی  $BN/Pt_5$ .

### ۱-۵-۱-۶ اوربیتال‌های مولکولی سیستم بهینه‌شده‌ی $BN/Pt_5/7(H_2)$

$HOMO$  و  $LUMO$  ساختار  $BN/Pt_5/7(H_2)$  به ترتیب در شکل‌های (۶-۲۷) الف و ب نشان داده شده است. و رنگ‌های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند. همانگونه که مشاهده می‌گردد در  $HOMO$  و  $LUMO$  مکان‌های فعال به طور عمده از پیوند اربیتال‌های اتمی فلز واسطه‌ی Pt و اتم‌های H تشکیل شده است که نشان‌دهنده‌ی جذب اتم‌های H بر روی خوشه‌ی  $Pt_5$  می‌باشد. تمرکز تابع موج نشان‌دهنده‌ی مکان‌های فعال در ساختارهای بهینه‌شده می‌باشد. مکان‌های فعال تا حدودی نیز از پیوند اربیتال‌های اتمی B و N مربوط به زیرلایه‌ی h- BN با اتم‌های Pt تشکیل شده است که به دلیل جذب خوشه‌ی  $Pt_5$  روی صفحه‌ی h-BN می‌باشد.



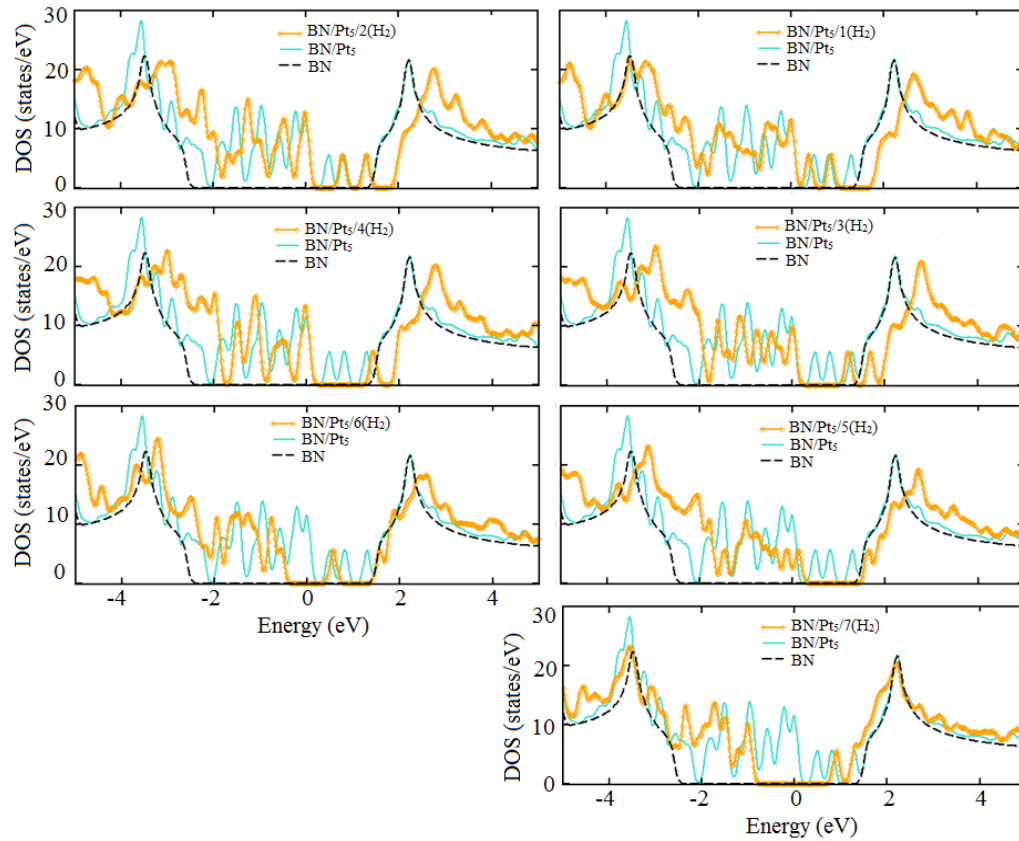
شکل ۶-۲۷- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم BN/Pt<sub>5</sub>/7(H<sub>2</sub>). رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

### ۶-۱-۵-۲ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شدهی BN/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>)

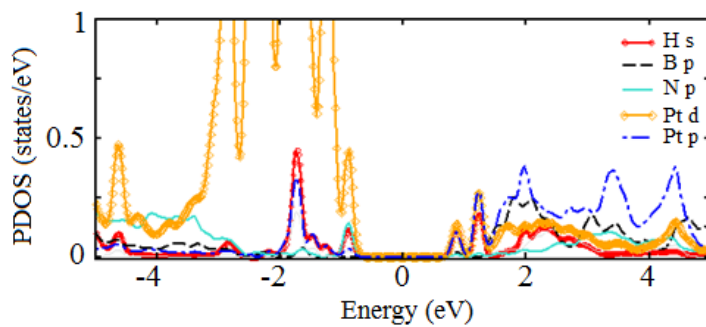
به منظور مطالعه‌ی خواص الکترونی سیستم‌های BN/Pt<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> و بررسی بستگی بین اتم‌های بور، نیتروژن، پلاتین و هیدروژن، چگالی حالت‌های کل (DOS) سیستم‌های مورد مطالعه برای جذب ۱ الی ۷ مولکول هیدروژن، محاسبه شده و با چگالی حالت‌های کل صفحه‌ی h-BN خالص و سیستم BN/Pt<sub>5</sub> مقایسه گردید. در شکل (۶-۲۸) DOS مربوط به صفحه‌ی h-BN خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم BN/Pt<sub>5</sub> با خط چین آبی، و DOS مربوط به سیستم‌های BN/Pt<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> با خطوط نارنجی نشان داده شده است. همانطور که قبلاً بیان شد صفحه‌ی h-BN خالص دارای یک گاف نواری پهن به اندازه‌ی ۴/۱۲ eV بوده و پس از جذب خوشه‌ی Pt<sub>5</sub> گاف نواری آن تقریباً به مقدار صفر می‌رسد. جذب مولکول‌های هیدروژن ۱ تا ۵ نیز در گاف نواری تغییر زیادی ایجاد نکرده و همچنان دارای مقدار نزدیک به صفر می‌باشد. جذب مولکول H<sub>2</sub> ششم گاف نواری را تا مقدار ۱/۱۲ eV افزایش می‌دهد و با جذب آخرین مولکول هیدروژن یعنی مولکول هفتم نیز گاف نواری به مقدار ۱/۸۶ eV می‌رسد.

شکل (۶-۲۹) نمودار چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) سیستم BN/Pt<sub>5</sub>/7(H<sub>2</sub>) را نشان می‌دهد که توزیع اتم‌های H، B، N، و Pt در این شکل به طور مجزا رسم شده است. همانطور که در توضیحات DOS بیان کردیم و در شکل (۶-۲۹) نیز دیده می‌شود این ساختار دارای گاف نواری به اندازه‌ی ۱/۸۶ eV می‌باشد. شکل (۶-۲۹) نشان می‌دهد که لبه‌ی بالای نوار ظرفیت همپوشانی بیشتری بین اوربیتال‌های Pt:d با N:p و به طور همزمان با H:s وجود دارد که بیانگر پیوند میان اتم پلاتین با اتم

هیدروژن جذب شده می باشد در حالی که پایین نوار رسانش، بیشتر از همپوشانی اوربیتال های H:s، و Pt:p شکل گرفته است.



شکل ۶-۲۸- منحنی های DOS سیستم های بهینه شدهی BN/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۷.

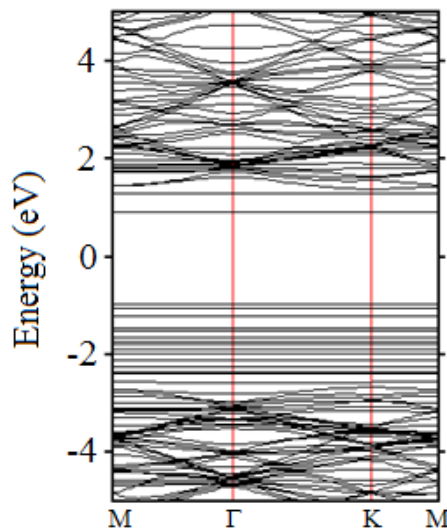


شکل ۶-۲۹- منحنی PDOS سیستم بهینه شدهی BN/Pt<sub>5</sub>/7(H<sub>2</sub>).

### ۳-۵-۱-۶ ساختار نواری سیستم بهینه شدهی BN/Pt<sub>5</sub>/7(H<sub>2</sub>)

شکل (۶-۳۰) ساختار نواری محاسبه شدهی سیستم دارای بیشترین میزان جذب هیدروژن یعنی

BN/Pt<sub>5</sub>/7(H<sub>2</sub>) را نشان می دهد.



شکل ۶-۳۰- ساختار نواری سیستم بهینه‌شده ی BN/Pt<sub>5</sub>/7(H<sub>2</sub>).

در فصل ۵ شکل (۵-۱۸-د) مشاهده نمودیم که سیستم BN/Pt<sub>5</sub> دارای گاف نواری صفر می‌باشد. همان‌گونه که در شکل (۶-۳۰) مشاهده می‌کنیم که پایین‌ترین نوار اشغال‌نشده‌ی مجزا در ۰/۸۹ eV ایجاد شده است و بالاترین نوار مجزای دیگری که در نوار ظرفیت ایجاد شده است ۰/۹۷ eV - می‌باشد و پس از جذب مولکول‌های هیدروژن روی این سیستم، مقدار گاف نواری به ۱/۸۶ eV افزایش یافته است.

#### ۴-۵-۱-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شده ی BN/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>)

جهت مطالعه‌ی دقیق‌تر جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سیستم BN/Pt<sub>5</sub> از طریق پیوندهای بین اتم‌های هیدروژن و خوشه‌ی پلاتین انتقال بار وورونی بین اتم‌ها را محاسبه می‌نماییم. به این منظور بار مؤثر میانگین روی اتم‌های Pt و H، و همچنین بار مؤثر روی اتم‌های B یا N متصل به اتم‌های Pt یا در نزدیکی اتم‌های Pt را محاسبه نموده و در جدول (۶-۱۰) لیست کرده‌ایم. همانند سیستم‌های قبلی مورد مطالعه، اتم‌های Pt و B الکترون از دست داده و اتم‌های H و N الکترون بدست آورده‌اند. الکترونگاتیوی پایین‌تر عناصر B (۲/۰۴) و Pt (۲/۲۸) نسبت به N (۳/۰۴)، باعث انتقال بار از B و Pt به N می‌گردد. علامت منفی  $\Delta Q_{av}^H$  که همان بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Pt می‌باشد بیانگر بدست آوردن الکترون خالص توسط اتم‌های H می‌باشد.

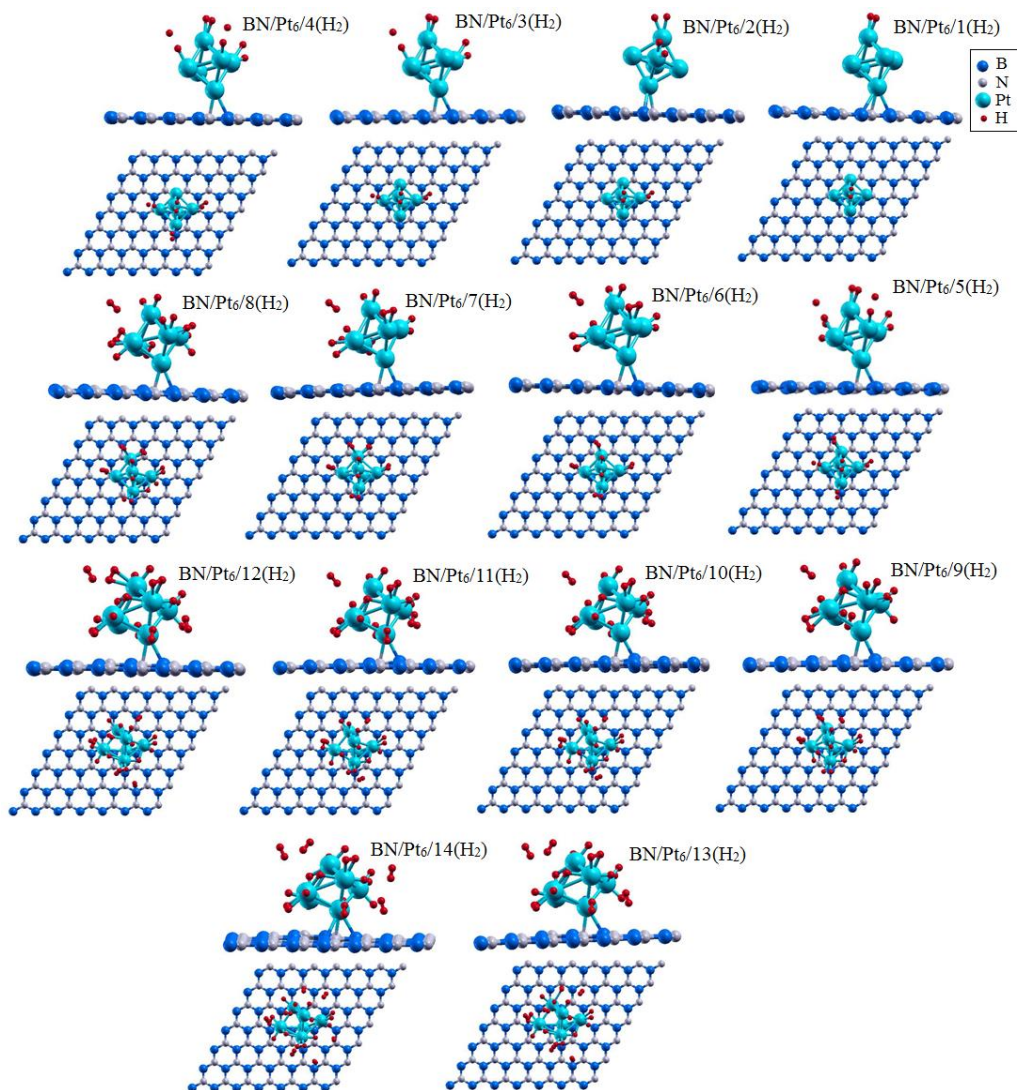
جدول ۶-۱۰ - جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم BN/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته‌ی میانگین اتم‌های Pt، H و میزان بار انتقال یافته‌ی اتم‌های B، N.

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_N$ | $\Delta Q_B$ | $\Delta Q_{av}^{Pt}$ | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|-------------------|--------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| -۰/۴۰۳            | -۰/۴۸۹       | ۰/۲۶۱        | ۰/۴۰۹                | ۱                        |
| -۰/۴۹۹            | -۰/۴۸۶       | ۰/۳۷۰        | ۰/۶۲۲                | ۲                        |
| -۰/۷۳۲            | -۰/۴۸۶       | -۰/۲۲۹       | ۱/۰۶۵                | ۳                        |
| -۰/۷۰۲            | -۰/۴۸۴       | ۰/۲۳۷        | ۱/۲۸۵                | ۴                        |
| -۰/۶۶۵            | -۰/۴۸۴       | ۰/۲۶۴        | ۱/۴۵۵                | ۵                        |
| -۰/۶۷۷            | -۰/۴۷۸       | ۰/۳۷۷        | ۱/۶۸۸                | ۶                        |
| -۰/۶۴۹            | -۰/۴۷۱       | ۰/۳۸۵        | ۱/۸۲۳                | ۷                        |

انتقال بار بین اتم‌های پلاتین و هیدروژن باعث بوجود آمدن یک برهمکنش قوی بین مولکول‌های H<sub>2</sub> و خوشه‌ی Pd<sub>5</sub> می‌گردد. بار میانگین روی اتم‌های هیدروژن در محدوده‌ی e -۰/۴۰۳ و e -۰/۷۳۲ متغیر است. علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Pd نشان می‌دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین Pd و H<sub>2</sub>، انتقال بار خالص از اتم‌های Pd به H صورت گرفته است که همانطور که در بخش‌های قبل بیان شد برهمکنش کوباس باعث ایجاد ترکیبات H<sub>2</sub>-Pt و نهایتاً جذب مولکول‌های هیدروژن گشته است. بار میانگین روی اتم‌های Pt در طی جذب ۱ الی ۸ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی e +۰/۴۰۹ تا e +۱/۸۵۵ افزایش می‌یابد. بار میانگین روی اتم‌های B در طی جذب هیدروژن در محدوده‌ی e +۰/۲۲۹ تا مقدار e +۰/۳۸۴ متغیر است.

### ۶-۱-۶ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌ی Pt<sub>6</sub>

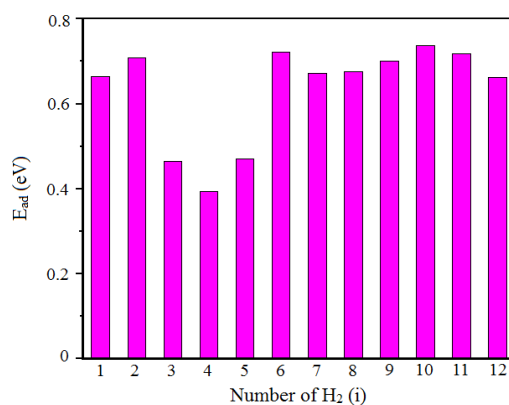
برای مطالعه و بررسی اثرات اندازه‌ی خوشه‌ی پلاتین بر روی میزان ذخیره‌سازی هیدروژن، بر روی سیستم BN/Pt<sub>6</sub> نیز جذب مولکول هیدروژن را انجام دادیم. افزودن پی در پی مولکول H<sub>2</sub> و بهینه‌سازی سیستم در هر مرحله و همچنین محاسبه‌ی انرژی جذب در هر مرحله نشان می‌دهد که سیستم BN/Pt<sub>6</sub> توانایی جذب و نگه‌داشتن ۱۲ مولکول هیدروژن با انرژی جذب میانگین  $eV/H_2 / 0.663$  را دارا می‌باشد و انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) برای سیزدهمین مولکول H<sub>2</sub> مقدار eV +۰/۰۳۹ بدست می‌آید که به دلیل کمتر بودن از مقدار ۱ eV قابل قبول نمی‌باشد. شکل (۶-۳۱) ساختارهای بهینه‌شده‌ی سیستم‌های شامل ۱ الی ۱۲ مولکول H<sub>2</sub> جذب شده روی صفحه‌ی BN/Pt<sub>6</sub> را نشان می‌دهد.



شکل ۶-۳۱- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم BN/Pt<sub>6</sub>.

در نمودار میله‌ای رسم شده در شکل (۶-۳۲) انرژی جذب میانگین ( $E_{ad}$ ) بر حسب تعداد H<sub>2</sub>

جذب‌شده نشان داده شده است.



شکل ۶-۳۲- نمودار میله‌ای  $E_{ad}$  بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب‌شده بر روی سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Pt<sub>6</sub>.

جدول (۱۱-۶) مقادیر محاسبه شده شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ ), انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ), طول پیوند H-H در هر مرحله ( $d^{H-H}$ ), طول پیوند میانگین Pt-H ( $d_{av}^{Pt-H}$ ), کمترین طول پیوند Pt-B ( $d^{Pt-B}$ ) را نشان می دهد.

جدول ۱۱-۶- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند H-H ( $d^{H-H}$ ), طول پیوند میانگین Pd-H ( $d_{av}^{Pd-H}$ ), کمترین طول پیوند Pt-C ( $d^{Pt-C}$ ), انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ ), و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های Gr/Pt6/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده.

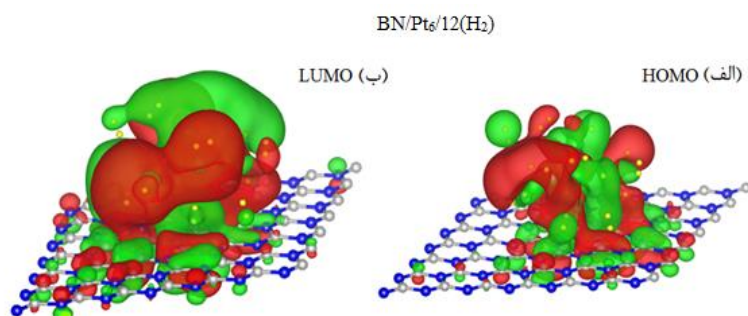
| $E_{ad}$ (eV) | $E_s$ (eV) | $d^{Pt-B}$ (Å) | $d_{av}^{Pt-H}$ (Å) | $d^{H-H}$ (Å) | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|---------------|------------|----------------|---------------------|---------------|--------------------------|
| ۰/۶۶۵         | ۰/۶۶۵      | ۲/۳۹۷          | ۱/۷۰۸               | ۰/۹۷۰         | ۱                        |
| ۰/۷۰۸         | ۰/۷۵۰      | ۲/۴۲۰          | ۱/۶۹۴               | ۱/۰۸۴         | ۲                        |
| ۰/۴۶۵         | ۰/۱۲۲      | ۲/۴۱۱          | ۱/۹۳۹               | ۰/۷۷۷         | ۳                        |
| ۰/۳۹۳         | ۰/۲۱۱      | ۲/۴۱۱          | ۲/۰۹۰               | ۱/۳۰۵         | ۴                        |
| ۰/۴۷۱         | ۰/۱۷۷      | ۲/۴۱۹          | ۲/۰۶۳               | ۱/۲۲۶         | ۵                        |
| ۰/۷۲۱         | ۰/۷۸۴      | ۲/۴۳۶          | ۱/۹۴۳               | ۰/۹۴۶         | ۶                        |
| ۰/۶۷۲         | ۱/۹۷۶      | ۲/۳۹۱          | ۱/۹۳۵               | ۰/۸۴۴         | ۷                        |
| ۰/۶۷۶         | ۰/۳۷۶      | ۲/۳۶۳          | ۱/۹۰۵               | ۲/۲۳۲         | ۸                        |
| ۰/۷۰۱         | ۰/۶۹۹      | ۲/۳۴۸          | ۱/۹۱۳               | ۱/۹۲۸         | ۹                        |
| ۰/۷۳۷         | ۰/۹۰۵      | ۲/۳۴۲          | ۲/۰۹۱               | ۰/۷۷۱         | ۱۰                       |
| ۰/۷۱۹         | ۱/۰۵۸      | ۲/۳۶۹          | ۲/۱۵۵               | ۱/۲۷۵         | ۱۱                       |
| ۰/۶۶۳         | ۰/۵۴۶      | ۲/۳۸۷          | ۲/۲۳۵               | ۰/۷۸۴         | ۱۲                       |

مشابه با سیستم های BN/Pt5/i(H<sub>2</sub>), برای ساختارهای BN/Pt6/i(H<sub>2</sub>) نیز مقادیر انرژی جذب میانگین ( $E_{ad}$ ) کمتر از سیستم های شامل خوشه های ایریدیوم و بیشتر از سیستم های شامل خوشه های پالادیوم می باشد. انرژی جذب اولین مولکول H<sub>2</sub> بر روی ساختار BN/Pt<sub>6</sub> مقدار ۰/۶۶۵ eV محاسبه گردید و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم BN/Pt<sub>6</sub> به ۰/۹۷۰ Å رسید که به دلیل بیشتر بودن از طول پیوند یک مولکول هیدروژن منزوی (۰/۷۴۸ Å) بیانگر جداشدگی اتم های H از یکدیگر و در نتیجه جذب بر روی سیستم BN/Pt<sub>6</sub> می باشد. نتایج محاسبات جدول (۱۱-۶) نشان می دهد که بالاترین مقدار انرژی جذب میانگین مربوط به دهمین مولکول H<sub>2</sub> بوده که مقداری معادل  $eV/H_2$  ۰/۷۳۷ دارد و برای این مولکول هیدروژن, طول پیوند H-H پس از جذب برابر با ۰/۷۷۷ Å محاسبه گردید که نشان می دهد اتم های H پس از جذب از یکدیگر جدا شده اند. همچنین نزدیکترین فاصله ی بین خوشه ی Pt<sub>6</sub> و صفحه ی h-BN نیز مربوط به دهمین مولکول هیدروژن می باشد که برای این سیستم

طول پیوند Pt-B معادل با  $2/342 \text{ \AA}$  محاسبه شده است. کمترین مقدار انرژی جذب میانگین مربوط به چهارمین مولکول  $H_2$  بوده که مقداری معادل  $0/393 \text{ eV}/H_2$  دارد و برای این مولکول هیدروژن، طول پیوند H-H پس از جذب برابر با  $1/305 \text{ \AA}$  محاسبه گردید که فاصله‌ی زیاد بین دو اتم مولکول  $H_2$  پس از جذب و جداسازی کامل اتم‌های H از یکدیگر را نشان می‌دهد.

### ۱-۶-۱-۶ اوربیتال‌های مولکولی سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>)

جهت مطالعه‌ی دقیق‌تر توزیع تابع موج، نمایش بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) مربوط به سیستم BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) به ترتیب در شکل (۳۳-۶) الف و ب رسم شده است. رنگ‌های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند. تمرکز تابع موج نشان‌دهنده‌ی مکان‌های فعال در ساختارهای بهینه‌شده می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌گردد در HOMO مکان‌های فعال به طور عمده از پیوند اربیتال-های اتمی فلز واسطه‌ی Pt و اتم‌های H تشکیل شده است که نشان‌دهنده‌ی جذب اتم‌های H بر روی خوشه‌ی Pt<sub>6</sub> می‌باشد همچنین برهمکنش بین زیرلایه با اتم‌های Pt نیز نقش مؤثری در تابع موج دارند، ولی در LUMO تمرکز تابع موج عمدتاً بر روی خوشه‌های Ir<sub>n</sub> و اتم‌های هیدروژن می‌باشد.



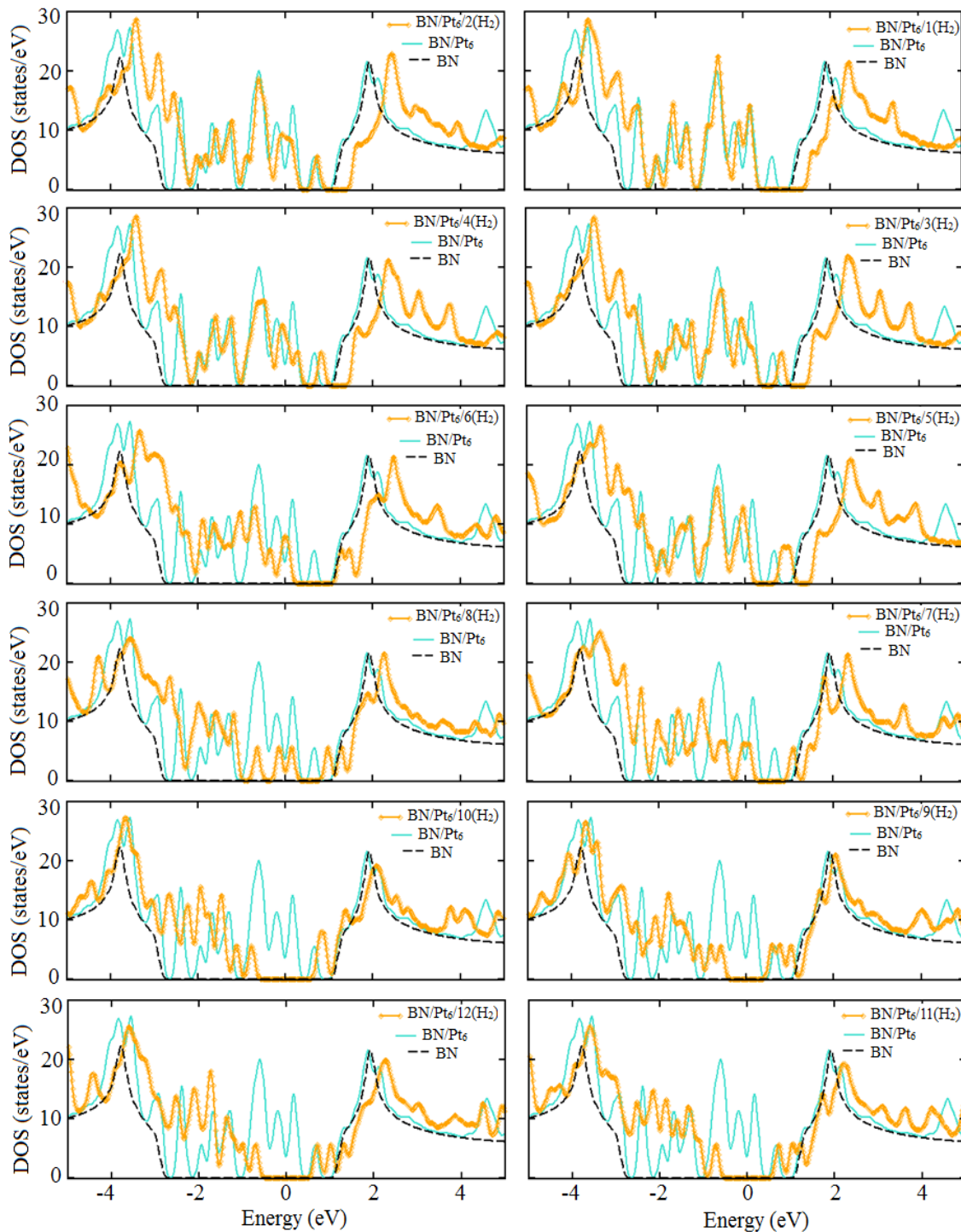
شکل ۳۳-۶-الف) HOMO و ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>). رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

### ۲-۶-۱-۶ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شده‌ی BN/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>)

چگالی حالت‌های کل (DOS) سیستم‌های BN/Pt<sub>6</sub>/iH<sub>2</sub> برای جذب ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن، محاسبه و با چگالی حالت‌های کل صفحه‌ی h-BN خالص و سیستم BN/Pt<sub>6</sub> مقایسه گردید. در شکل

(۶-۳۴) DOS مربوط به صفحه‌ی h-BN خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم BN/Pt<sub>6</sub> با

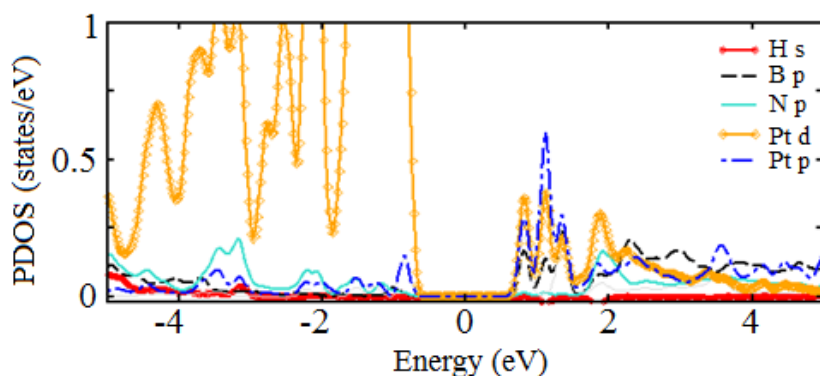
خط چین آبی، و DOS مربوط به سیستم‌های BN/Pt<sub>6</sub>/iH<sub>2</sub> با خطوط نارنجی نشان داده شده است.



شکل ۶-۳۴- منحنی‌های DOS سیستم‌های بهینه‌شده‌ی BN/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۱۲.

گاف نواری صفحه‌ی h-BN خالص پس از جذب خوشه‌ی Pt<sub>6</sub> از مقدار 4/12 eV به گاف بسیار باریک 0/23 eV رسید. پس از جذب اولین مولکول هیدروژن گاف نواری کاهش یافته و به 0/16 eV می‌رسد و مجدداً با افزایش تعداد مولکول‌های H<sub>2</sub> مقدار گاف نواری افزایش پیدا می‌کند به طوری که پس از جذب آخرین مولکول هیدروژن یعنی مولکول دوازدهم گاف نواری به مقدار 1/43 eV می‌رسد.

در شکل (۳۵-۶) نمودار چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) اتم‌های H, B, N, و Pt سیستم BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) رسم شده است. همانگونه که در توضیحات DOS بیان گردید و در شکل (۳۵-۶) نیز مشخص می‌باشد، ساختار BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>) دارای گاف نواری به اندازه‌ی 1/43 eV می‌باشد. در هر دوی نوارهای ظرفیت و رسانش اوربیتال‌های Pt:d تسلط بیشتری داشته و سهم زیادی در پیوندها دارند. شکل (۳۵-۶) نشان می‌دهد که لبه‌ی بالای نوار ظرفیت همپوشانی بیشتری بین اوربیتال‌های N:p و Pd:d وجود دارد در حالی که لبه‌ی پایین نوار رسانش، بیشتر از همپوشانی اوربیتال‌های B:p و Pd:p شکل گرفته است.

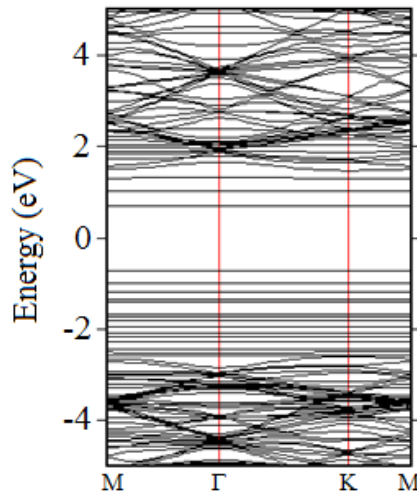


شکل ۳۵-۶- منحنی PDOS سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>).

### ۳-۶-۱-۶ ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی BN/Pt<sub>6</sub>/12(H<sub>2</sub>)

بررسی‌ها نشان داد که صفحه‌ی BN/Pt<sub>6</sub> قادر به جذب ۱۲ مولکول هیدروژن می‌باشد. در شکل (۶-۳۶) ساختار نواری را برای سیستمی که دارای بیشترین تعداد مولکول هیدروژن جذب شده می‌باشد رسم نمودیم. در فصل ۵ شکل (۵-۱۸-۵) مشاهده نمودیم که سیستم BN/Pt<sub>6</sub> دارای گاف نواری باریکی به اندازه‌ی 0/23 eV می‌باشد. در شکل (۶-۳۶) که پس از جذب ۱۲ مولکول هیدروژن توسط این

ساختار می‌باشد، مشاهده می‌شود که پایین‌ترین نوار اشغال‌نشده‌ی مجزا در  $0.69 \text{ eV}$  ایجاد شده است و بالاترین نوار مجزای دیگری که در نوار ظرفیت ایجاد شده است  $0.74 \text{ eV}$  می‌باشد و نهایتاً پس از جذب ۱۲ مولکول هیدروژن روی سیستم  $\text{BN/Pt}_6$ ، مقدار گاف نواری به  $1.43 \text{ eV}$  افزایش یافته است.



شکل ۶-۳۶- ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی  $\text{BN/Pt}_6/12(\text{H}_2)$ .

#### ۴-۶-۱-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شده‌ی $\text{BN/Pt}_6/i(\text{H}_2)$

در این بخش به بررسی میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌های سیستم  $\text{BN/Pt}_6/i(\text{H}_2)$  پرداخته و نتایج بدست‌آمده در جدول (۶-۱۲) ارائه شده است.

جدول ۶-۱۲- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم  $\text{BN/Pt}_6/i(\text{H}_2)$  میزان بار انتقال یافته‌ی میانگین اتم‌های  $\text{Pt}$ ،  $\text{H}$  و میزان بار انتقال یافته‌ی اتم‌های  $\text{B}$ ،  $\text{N}$  و

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_N$ | $\Delta Q_B$ | $\Delta Q_{av}^{Pt}$ | تعداد $\text{H}_2$ (i) |
|-------------------|--------------|--------------|----------------------|------------------------|
| -0.557            | -0.487       | 0.309        | 0.286                | ۱                      |
| -0.572            | -0.487       | 0.322        | 0.468                | ۲                      |
| -0.480            | -0.489       | 0.320        | 0.565                | ۳                      |
| -0.402            | -0.487       | 0.322        | 0.620                | ۴                      |
| -0.437            | -0.488       | 0.327        | 0.793                | ۵                      |
| -0.492            | -0.493       | 0.329        | 1.041                | ۶                      |
| -0.473            | -0.488       | 0.314        | 1.158                | ۷                      |
| -0.559            | -0.490       | 0.306        | 1.541                | ۸                      |
| -0.596            | -0.498       | 0.295        | 1.828                | ۹                      |
| -0.573            | -0.503       | 0.296        | 1.927                | ۱۰                     |
| -0.547            | -0.506       | 0.308        | 1.964                | ۱۱                     |
| -0.506            | -0.501       | 0.312        | 1.995                | ۱۲                     |

بار مؤثر میانگین روی اتم‌های Pt و H، و همچنین بار مؤثر روی اتم‌های B یا N متصل به اتم‌های Pt یا در نزدیکی اتم‌های Pt محاسبه شده است. مشابه با ترکیبات دیگر مورد مطالعه، اتم‌های Pt و B الکترون از دست داده و اتم‌های H و N الکترون بدست آورده‌اند. علامت منفی  $\Delta Q_{av}^H$  که همان بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Pt می‌باشد بیانگر این است که در نهایت پس از تبادل بار بین Pt و H<sub>2</sub>، انتقال بار خالص از اتم‌های Pt به H صورت گرفته است که همان برهمکنش نوع کوپاس بوده و باعث ایجاد ترکیبات H<sub>2</sub>-Pt و نهایتاً جذب مولکول‌های هیدروژن گشته است. بار میانگین روی اتم‌های هیدروژن در محدوده  $-0.403 e$  و  $-0.732 e$  تغییر می‌کند. از طرفی بار میانگین روی اتم‌های Pt در طی جذب ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن در محدوده  $+0.286 e$  تا  $+1.995 e$  افزایش می‌یابد. بار میانگین روی اتم‌های B نیز در طی جذب هیدروژن در محدوده  $+0.295 e$  تا مقدار  $+0.329 e$  متغیر است.

در این بخش، نتایجی را که در بخش‌های (۶-۱-۶) و (۵-۱-۶) یعنی جذب هیدروژن بر روی صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌های Pt<sub>5</sub> و Pt<sub>6</sub> بدست آوردیم را مرور نموده و با یکدیگر مقایسه می‌نماییم. محاسبه‌ی انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) نشان داد که صفحه‌ی BN/Pt<sub>5</sub> توانایی جذب ۷ مولکول H<sub>2</sub> را دارد که انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن (E<sub>ad</sub>) در بازه‌ی  $0.374 eV$  تا  $0.874 eV$  قرار دارد. در مورد صفحه‌ی BN/Pt<sub>6</sub> نیز بیشینه‌ی تعداد جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی آن، ۱۲ مولکول می‌باشد که انرژی جذب میانگین E<sub>ad</sub> در بازه‌ی  $0.393 eV$  تا  $0.737 eV$  می‌باشد. در نتیجه همراه با افزایش تعداد اتم‌های خوشه‌ی Pt<sub>n</sub> از ۵ به ۶، تعداد H<sub>2</sub> جذب شده نیز از ۷ مولکول به ۱۲ مولکول افزایش یافته است. بررسی ساختار الکترونی سیستم‌ها نشان می‌دهد که صفحه‌ی BN/Pt<sub>5</sub> که گاف نواری صفر دارد پس از جذب مولکول‌های هیدروژن گاف نواری مقداری افزایش یافته و در آخرین مولکول هیدروژن جذب‌شده، مقدار گاف نواری به  $1/86 eV$  می‌رسد. گاف نواری صفحه‌ی BN/Pt<sub>6</sub> نیز که مقدار کوچک  $0.23 eV$  را دارد در نتیجه‌ی جذب مولکول‌های H<sub>2</sub> بر روی آن ابتدا کاهش می‌یابد و سپس با افزایش تعداد مولکول‌های H<sub>2</sub> جذب‌شده مقداری افزایش می‌یابد به طوری که

پس از جذب  $H_2$  دوازدهم به مقدار  $1/43 \text{ eV}$  می‌رسد. نتایج بررسی میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌ها پس از جذب مولکول‌های  $H_2$  در هر دو سیستم  $BN/Pt_5$  و  $BN/Pt_6$  نشان داد که پس از تبادل بار بین  $Pt$  و  $H_2$ ، در نهایت انتقال بار خالص از اتم‌های  $Pt$  به  $H$  صورت گرفته است. الکترونگاتیوی بالاتر  $N$  نسبت به  $Pt$  و  $B$  باعث می‌شود که اتم‌های  $Pt$  و  $B$  مقداری الکترون از دست داده و اتم  $N$  الکترون بدست آورد. بار میانگین روی اتم‌های  $Pt$  در سیستم‌های  $BN/Pt_5/iH_2$  در طی جذب ۱ الی ۷ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی  $+0/409 \text{ e}$  تا  $+1/823 \text{ e}$  و در سیستم‌های  $BN/Pt_6/iH_2$  در طی جذب ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی  $+0/286 \text{ e}$  تا  $+1/995 \text{ e}$  تغییر می‌کند.

## ۲-۶ جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن روی صفحه‌ی گرافن پوشش داده شده با خوشه‌های فلزات واسطه

به منظور مطالعه‌ی تأثیر زیرلایه بر روی میزان ذخیره‌سازی هیدروژن و مقادیر انرژی جذب میانگین، در بخش (۲-۶) از فصل ۶، به یک مطالعه‌ی جامع درباره‌ی جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سیستم‌های گرافنی پوشش داده شده با خوشه‌های فلزات واسطه‌ی مطالعه‌شده در فصل ۴ می‌پردازیم. برای سیستم‌های مورد مطالعه، خواص ساختاری، الکترونی، انرژی‌های جذب، انتقال بار و بیشینه‌ی میزان جذب هیدروژن را به طور دقیقی بررسی می‌نماییم. در این بخش برای محاسبه‌ی انرژی جذب میانگین ( $E_{ad}$ ) و انرژی جذب در هر مرحله ( $E_s$ ) برای تمامی سیستم‌های مورد مطالعه از روابط زیر استفاده شده است. انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌گردد [۱۱۱]:

$$E_{ad}[Gr/TM_n/iH_2] = \frac{1}{i} [(E_T^{Gr/TM_n} + iE_T^{H_2}) - E_T^{Gr/TM_n/iH_2}] \quad (3 - 6)$$

که  $E_T^{Gr/TM_n}$ ،  $E_T^{H_2}$  و  $E_T^{Gr/TM_n/iH_2}$  به ترتیب انرژی کل سیستم  $Gr/TM_n$ ، مولکول هیدروژن منزوی، و سیستم  $Gr/TM_n/iH_2$  را نشان می‌دهند و همچنین  $i$  و  $n$  به ترتیب نشان‌دهنده‌ی تعداد مولکول‌های هیدروژن جذب‌شده، و تعداد اتم‌های خوشه‌ی فلز واسطه می‌باشند. انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن نیز از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌گردد [۱۱۱]:

$$E_s[Gr/TM_n/iH_2] = (E_T^{Gr/TM_n/(i-1)H_2} + E_T^{H_2}) - E_T^{Gr/TM_n/iH_2} \quad (4 - 6)$$

که در این رابطه،  $E_T^{Gr/TM_n/(i-1)H_2}$  بیانگر انرژی کل سیستم  $Gr/TM_n/(i-1)H_2$  می باشد.

## ۶-۲-۱ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی گرافن پوشش داده شده با خوشه‌ی $Ir_5$

به منظور مطالعه‌ی جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سیستم بهینه‌شده‌ی  $Gr/Ir_5$ ، اولین مولکول  $H_2$  را در نزدیکی یکی از اتم‌های Ir قرار داده و سیستم را بهینه می‌نماییم و به همین ترتیب به جذب مولکول‌های بعدی هیدروژن می‌پردازیم. برای مشخص کردن بیشینه‌ی ظرفیت جذب مولکول هیدروژن روی سیستم  $Gr/Ir_5$ ، مولکول‌های  $H_2$  را یکی یکی در نزدیکی اتم‌های Ir به این ساختار اضافه نموده و بهینه‌سازی می‌نماییم. مقادیر محاسبه‌شده در جدول (۶-۱۳) شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ )، طول پیوند H-H در هر مرحله ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Ir-H ( $d_{av}^{Ir-H}$ )، کمترین طول پیوند Ir-C ( $d^{Ir-C}$ ) می‌باشد.

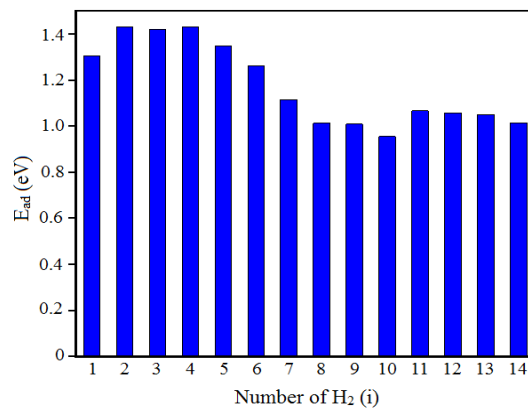
جدول ۶-۱۳- مقادیر محاسبه‌شده‌ی طول پیوند H-H ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Ir-H ( $d_{av}^{Ir-H}$ )، کمترین طول پیوند Ir-C ( $d^{Ir-C}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم‌های  $Gr/Ir_5/i(H_2)$  شامل ۱ الی ۱۴ مولکول هیدروژن جذب شده.

| $E_{ad}$ (eV) | $E_s$ (eV) | $d^{Ir-C}$ (Å) | $d_{av}^{Ir-H}$ (Å) | $d^{H-H}$ (Å) | تعداد $H_2$ (i) |
|---------------|------------|----------------|---------------------|---------------|-----------------|
| ۱/۳۰۶         | ۱/۳۰۶      | ۳/۱۹۱          | ۱/۶۱۵               | ۱/۶۰۷         | ۱               |
| ۱/۴۳۲         | ۱/۵۵۹      | ۳/۲۶۹          | ۱/۶۰۵               | ۱/۸۰۰         | ۲               |
| ۱/۴۲۲         | ۱/۴۰۳      | ۳/۳۲۴          | ۱/۶۰۳               | ۱/۷۲۷         | ۳               |
| ۱/۴۳۴         | ۱/۴۶۹      | ۳/۳۲۵          | ۱/۶۰۳               | ۱/۷۸۵         | ۴               |
| ۱/۳۵۰         | ۱/۰۱۲      | ۳/۳۳۸          | ۱/۶۰۷               | ۱/۶۰۲         | ۵               |
| ۱/۲۶۳         | -۰/۸۲۹     | ۳/۳۵۸          | ۱/۶۰۳               | ۲/۱۰۱         | ۶               |
| ۱/۱۱۷         | -۰/۳۴۳     | ۳/۴۳۰          | ۱/۶۲۹               | -۰/۹۰۹        | ۷               |
| ۱/۰۱۴         | -۰/۲۹۳     | ۳/۴۲۰          | ۱/۶۲۸               | ۱/۴۱۷         | ۸               |
| ۱/۰۱۰         | -۰/۹۷۸     | ۳/۳۶۱          | ۱/۵۴۲               | ۱/۸۶۱         | ۹               |
| -۰/۹۵۶        | ۱/۴۲۲      | ۳/۴۶۵          | ۱/۶۱۹               | ۱/۶۹۴         | ۱۰              |
| ۱/۰۶۸         | ۱/۲۳۱      | ۳/۵۹۰          | ۱/۶۳۶               | -۰/۸۹۲        | ۱۱              |
| ۱/۰۵۸         | -۰/۹۵۱     | ۳/۵۷۷          | ۱/۶۴۶               | ۲/۰۶۶         | ۱۲              |
| ۱/۰۵۳         | -۰/۹۸۶     | ۳/۸۷۳          | ۱/۶۵۸               | -۰/۹۶۰        | ۱۳              |
| ۱/۰۱۶         | -۰/۵۴۴     | ۴/۰۶۹          | ۱/۶۶۱               | -۰/۹۷۶        | ۱۴              |

مقادیر انرژی جذب در هر مرحله ( $E_s$ ) مشخص می‌کند که سیستم  $Gr/Ir_5$  حداکثر می‌تواند تعداد

۱۴ مولکول  $H_2$  با انرژی جذب میانگین  $eV/H_2$  ۱/۰۱۶ را جذب نماید. انرژی جذب در هر مرحله ( $E_s$ )

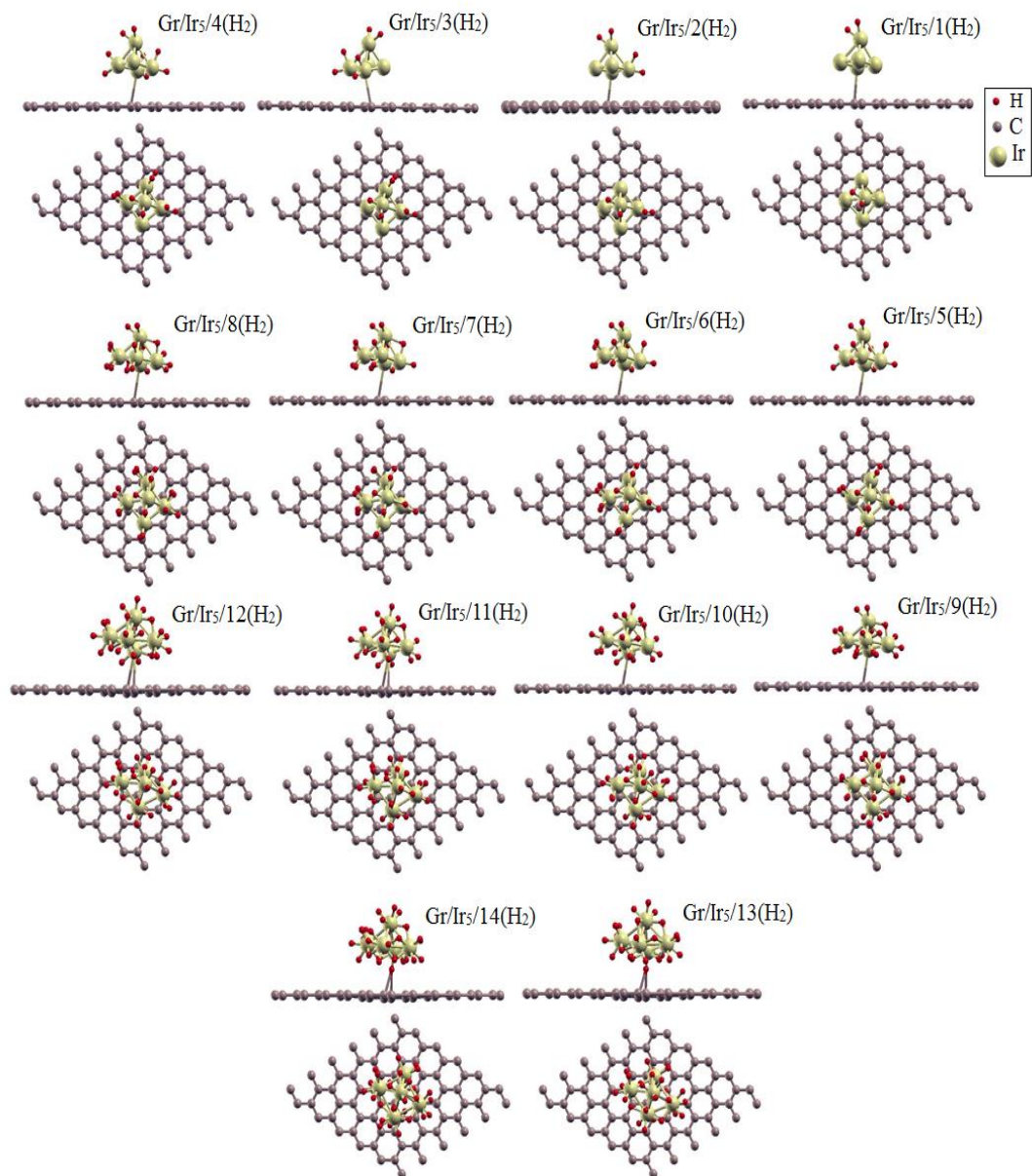
برای مولکول هیدروژن پانزدهم برابر با  $0.362 \text{ eV}$  می باشد و با توجه به اینکه از مقدار  $0.1 \text{ eV}$  کمتر می باشد فرایند جذب را متوقف نموده و مولکول  $\text{H}_2$  پانزدهم را در نظر نمی گیریم. در نمودار میله ای رسم شده در شکل (۳۷-۶) انرژی جذب میانگین ( $E_{\text{ad}}$ ) بر حسب تعداد  $\text{H}_2$  جذب شده نشان داده شده است.



شکل ۳۷-۶- نمودار میله ای  $E_{\text{ad}}$  بر حسب تعداد  $\text{H}_2$  جذب شده بر روی سیستم بهینه شده  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$ .

انرژی جذب اولین مولکول هیدروژن بر روی ساختار  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$  مقدار  $1.306 \text{ eV}$  بدست آمد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$  به  $1.607 \text{ \AA}$  رسید که از طول پیوند یک مولکول هیدروژن منزوی ( $0.748 \text{ \AA}$ ) بیشتر بوده و نشان می دهد که جداشدگی کامل اتم های H از یکدیگر در اثر جذب بر روی سیستم  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$  اتفاق افتاده است [۶۰]. مقادیر طول پیوند H-H پس از جذب، در تمامی ۱۴ مولکول  $\text{H}_2$  نشان می دهد که در اثر جذب بر روی  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$  برهمکنش بین اتم های H ضعیف تر شده است. با توجه به نتایج محاسبات که در جدول (۱۳-۶) مشاهده می شود، بیشترین انرژی جذب میانگین مربوط به چهارمین مولکول  $\text{H}_2$  بوده که مقداری معادل  $1.434 \text{ eV}/\text{H}_2$  دارد و برای این مولکول هیدروژن، طول پیوند H-H پس از جذب برابر با  $1.785 \text{ \AA}$  محاسبه گردید. کمترین مقدار انرژی جذب میانگین نیز مربوط به دهمین مولکول  $\text{H}_2$  بوده و برابر با  $0.956 \text{ eV}/\text{H}_2$  می باشد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$  به مقدار  $1.694 \text{ \AA}$  رسیده است. همچنین نزدیکترین فاصله ی بین خوشه ی  $\text{Ir}_5$  و صفحه ی گرافن نیز مربوط به اولین مولکول هیدروژن می باشد که برای این سیستم طول پیوند Ir-C معادل  $3.191 \text{ \AA}$  محاسبه شده است. افزایش تعداد  $\text{H}_2$  جذب شده، باعث افزایش طول پیوند Ir-

C می‌گردد و نشان می‌دهد که جذب مولکول‌های هیدروژن باعث ضعیف‌تر شدن برهمکنش بین خوشه-  
 ی  $\text{Ir}_5$  و صفحه‌ی گرافن شده است. شکل (۶-۳۸) ساختارهای بهینه‌شده‌ی سیستم‌های شامل ۱ الی  
 ۱۴ مولکول  $\text{H}_2$  جذب شده روی صفحه‌ی  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$  را نشان می‌دهد.

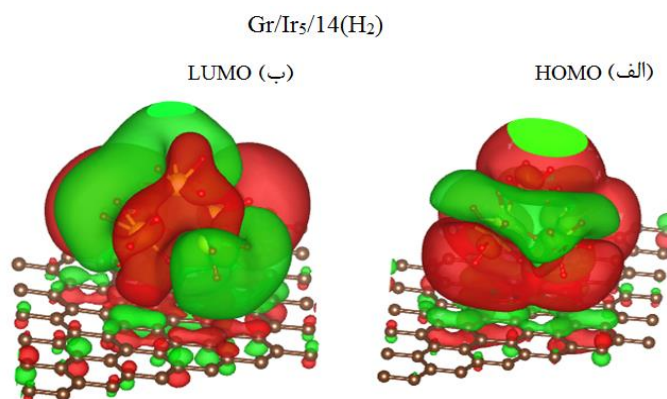


شکل ۶-۳۸- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی ۱ الی ۱۴ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$ .

### ۶-۲-۱-۱ اوربیتال‌های مولکولی سیستم بهینه‌شده‌ی $\text{Gr}/\text{Ir}_5/14(\text{H}_2)$

در این بخش به بررسی توزیع تابع موج سیستم  $\text{Gr}/\text{Ir}_5/14(\text{H}_2)$  با کمک نمایش بالاترین اوربیتال  
 مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) می‌پردازیم.

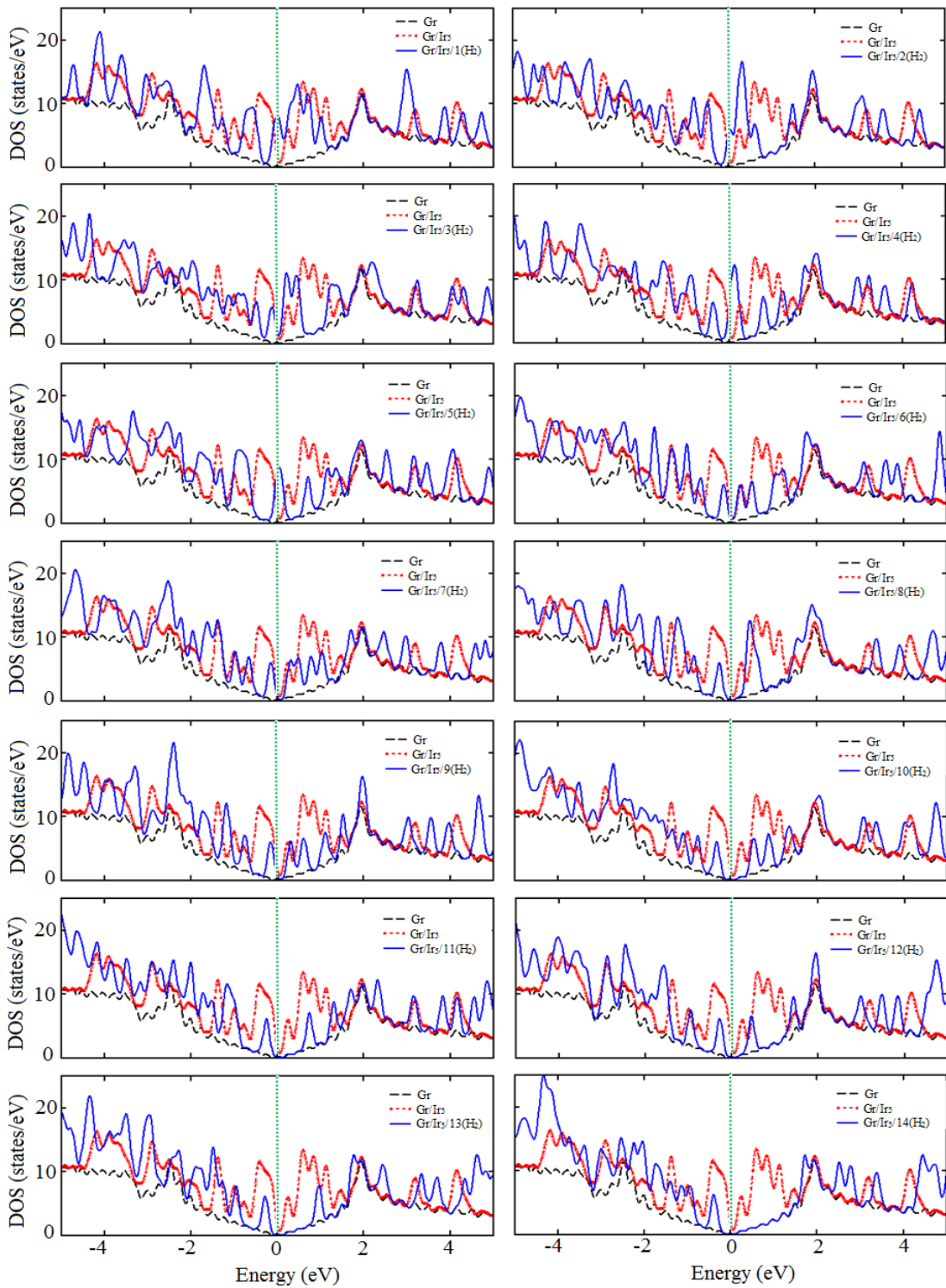
HOMO و LUMO به ترتیب در شکل‌های (۶-۳۹) الف و ب دیده می‌شود و رنگ‌های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند. تمرکز تابع موج نشان‌دهنده‌ی مکان‌های فعال در ساختارهای بهینه‌شده می‌باشد. در هر دوی HOMO و LUMO مکان‌های فعال به طور عمده از پیوند اربیتال‌های اتمی فلز واسطه‌ی Ir و اتم‌های H تشکیل شده است که نشان‌دهنده‌ی جذب اتم‌های H بر روی خوشه‌ی Ir<sub>5</sub> می‌باشد. همچنین برهمکنش بین زیرلایه‌ی گرافن با اتم‌های Ir نیز نقش مؤثری در تابع موج دارند در نتیجه مکان‌های فعال تا حدودی نیز از پیوند اربیتال‌های اتمی اتم‌های C مربوط به زیرلایه‌ی گرافن با اتم‌های Ir تشکیل شده است.



شکل ۶-۳۹- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم Gr/Ir<sub>5</sub>/14(H<sub>2</sub>). رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

## ۲-۱-۲-۶ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>)

به منظور توصیف خواص الکترونی سیستم‌های Gr/Ir<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> و بررسی نوع بستگی بین اتم‌های C، Ir، H، و تأثیر جذب مولکول‌های هیدروژن، چگالی حالت‌های کل (DOS) سیستم‌های Gr/Ir<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> برای i=1-14 محاسبه شده و با چگالی حالت‌های کل صفحه‌ی گرافن خالص و سیستم Gr/Ir<sub>5</sub> مقایسه گردید. نتایج در شکل (۶-۴۰) نشان داده شده است. DOS مربوط به صفحه‌ی گرافن خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم Gr/Ir<sub>5</sub> با خط چین قرمز، و DOS مربوط به سیستم‌های Gr/Ir<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> با خطوط آبی رنگ نشان داده شده است.



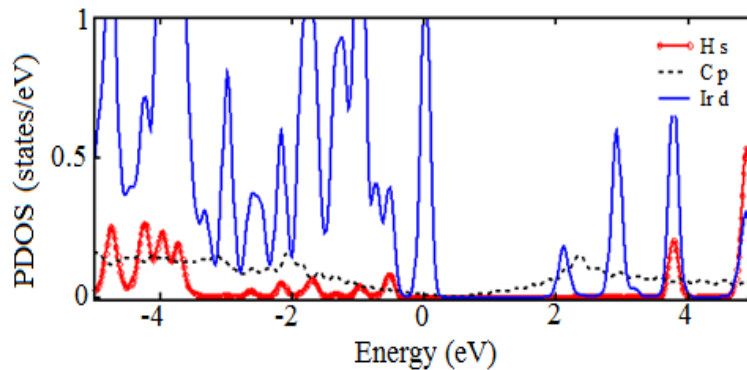
شکل ۶-۴۰- منحنی‌های DOS سیستم‌های  $\text{Gr/Ir}_5/i(\text{H}_2)$  برای  $i=1-14$ .

به منظور بررسی بیشتر طبیعت برهمکنش بین اتم‌های هیدروژن و ایریدیوم، چگالی حالت‌های جزئی

(PDOS) را برای آخرین مولکول هیدروژن جذب‌شده یعنی سیستم  $\text{Gr/Ir}_5/14(\text{H}_2)$  محاسبه نمودیم

که در شکل (۶-۴۱) نشان داده شده است. در این شکل توزیع اتم‌های H، C، و Ir به طور مجزا رسم

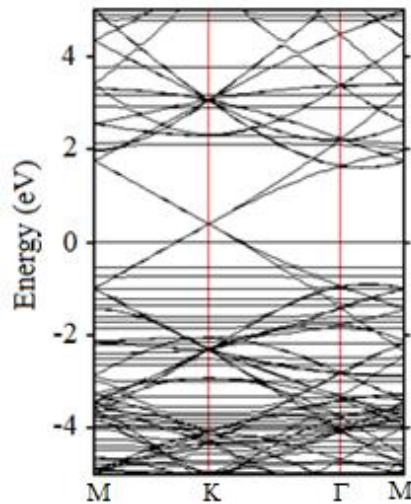
شده است. همانطور که در شکل (۶-۴۱) مشخص است حالت‌های اتم Ir نسبت به سایر اتم‌ها در نواحی اطراف تراز فرمی تسلط بیشتری دارد و منجر به ایجاد یک قله بزرگ در نقطه‌ی دیراک شده است. در پایین تراز فرمی همپوشانی اوربیتال‌های H:s، C:p و Ir:d مشهود می‌باشد و در بالای تراز فرمی در حدود ۴ eV همپوشانی اوربیتال‌های H:s و Ir:d دیده می‌شود.



شکل ۶-۴۱- منحنی PDOS سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Ir<sub>5</sub>/14(H<sub>2</sub>)

### ۳-۱-۲-۶ ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Ir<sub>5</sub>/14(H<sub>2</sub>)

شکل (۶-۴۲) ساختار نواری را برای سیستم دارای بیشترین میزان جذب هیدروژن یعنی Gr/Ir<sub>5</sub>/14(H<sub>2</sub>) نشان می‌دهد. در فصل ۴ شکل (۴-۲۶-ب) مشاهده نمودیم که جذب خوشه‌ی Ir<sub>5</sub> ساختار نواری گرافن را در نزدیکی نقطه‌ی دیراک تغییر می‌دهد و به دلیل برهمکنش بین خوشه‌های Ir و صفحه‌ی گرافن، نوارهای رسانش رو به پایین جابجا شده و تراز فرمی به داخل نوار رسانش انتقال پیدا کرده که ناشی از اربیتال‌های ۵d اتم‌های Ir است و به دلیل این که الکترون‌ها از خوشه‌های Ir به صفحه‌ی گرافن انتقال پیدا کرده‌اند، در سیستم Gr/Ir<sub>n</sub> ایریدیوم نقش n-type را ایفا می‌کند. هنگام جذب مولکول‌های هیدروژن نقطه‌ی برخورد مخروطی‌شکل به بالاتر از تراز فرمی انتقال پیدا کرده و می‌توان گفت که انتقال تراز فرمی به داخل نوار ظرفیت صورت گرفته است. در پیوند میان Ir و H انتقال بار خالص از Ir به H صورت می‌گیرد و در نتیجه در این سیستم‌ها نیز ایریدیوم نقش n-type را دارد. بررسی دقیق‌تر انتقال بار در بخش بعدی صورت گرفته است.



شکل ۶-۴- ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Ir<sub>5</sub>/14(H<sub>2</sub>)

#### ۴-۱-۲-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>)

برای مطالعه‌ی دقیق‌تر ساز و کار جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سیستم‌های گرافنی پوشش داده شده با خوشه‌های فلزات واسطه به بررسی انتقال بار عناصر تشکیل‌دهنده‌ی این سیستم‌ها می‌پردازیم. به این منظور در این بخش به بررسی میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌های سیستم Gr/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) پرداخته و نتایج بدست‌آمده را در جدول (۶-۱۴) ارائه نموده‌ایم. در این جدول بار مؤثر میانگین روی اتم‌های Ir و H، و همچنین بار مؤثر روی اتم‌های C متصل به اتم‌های Ir لیست شده است. مقدار مثبت  $\Delta Q$  بیانگر از دست دادن الکترون و مقدار منفی  $\Delta Q$  بیانگر بدست آوردن الکترون است. نتایج آنالیز وورونی نشان می‌دهد که انتقال بار از اتم‌های Ir به اتم‌های کربن و هیدروژن اتفاق می‌افتد و در نتیجه اتم‌های C و H دارای بار منفی می‌باشند. علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Ir نشان می‌دهد که انتقال بار خالص از اتم‌های Ir به H صورت می‌گیرد. جذب مولکول‌های هیدروژن روی اتم‌های Ir از طریق مکانیسم برهمکنش کوپاس انجام می‌گیرد. بار میانگین روی اتم‌های هیدروژن در محدوده‌ی  $e -0.991$  تا  $e -0.735$  به طور کلی روند کاهشی دارد. بار میانگین روی اتم‌های Ir در طی جذب ۱ الی ۱۴ مولکول هیدروژن از مقدار  $e +0.418$  تا  $e +3.985$  افزایش می‌یابد. این مقادیر بالای بار انتقال‌یافته به اتم‌های هیدروژن نشان‌دهنده‌ی یک برهمکنش قوی بین مولکول‌های H<sub>2</sub> و خوشه‌ی Ir<sub>5</sub> می‌باشد.

جدول ۶-۱۴ - جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Ir<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته‌ی میانگین اتم‌های Ir و H، و میزان بار انتقال یافته‌ی اتم C.

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_C$ | $\Delta Q_{av}^{Ir}$ | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|-------------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| -۰/۹۱۷            | -۰/۰۲۹       | ۰/۴۱۸                | ۱                        |
| -۰/۹۸۸            | -۰/۰۲۰       | ۰/۸۲۶                | ۲                        |
| -۰/۹۹۱            | -۰/۰۲۹       | ۱/۱۹۵                | ۳                        |
| -۰/۹۸۳            | -۰/۰۲۴       | ۱/۵۴۷                | ۴                        |
| -۰/۹۶۱            | -۰/۰۲۳       | ۱/۸۶۲                | ۵                        |
| -۰/۹۳۹            | -۰/۰۲۸       | ۲/۲۰۳                | ۶                        |
| -۰/۸۶۲            | -۰/۰۲۰       | ۲/۳۵۶                | ۷                        |
| -۰/۸۳۰            | -۰/۰۱۸       | ۲/۵۷۸                | ۸                        |
| -۰/۸۱۳            | -۰/۰۱۸       | ۲/۸۴۱                | ۹                        |
| -۰/۸۲۱            | -۰/۰۱۶       | ۳/۱۶۲                | ۱۰                       |
| -۰/۷۸۹            | -۰/۰۱۵       | ۳/۳۵۰                | ۱۱                       |
| -۰/۷۷۵            | -۰/۰۱۷       | ۳/۶۰۴                | ۱۲                       |
| -۰/۷۵۵            | -۰/۰۱۰       | ۳/۸۰۵                | ۱۳                       |
| -۰/۷۳۵            | -۰/۰۰۴       | ۳/۹۸۵                | ۱۴                       |

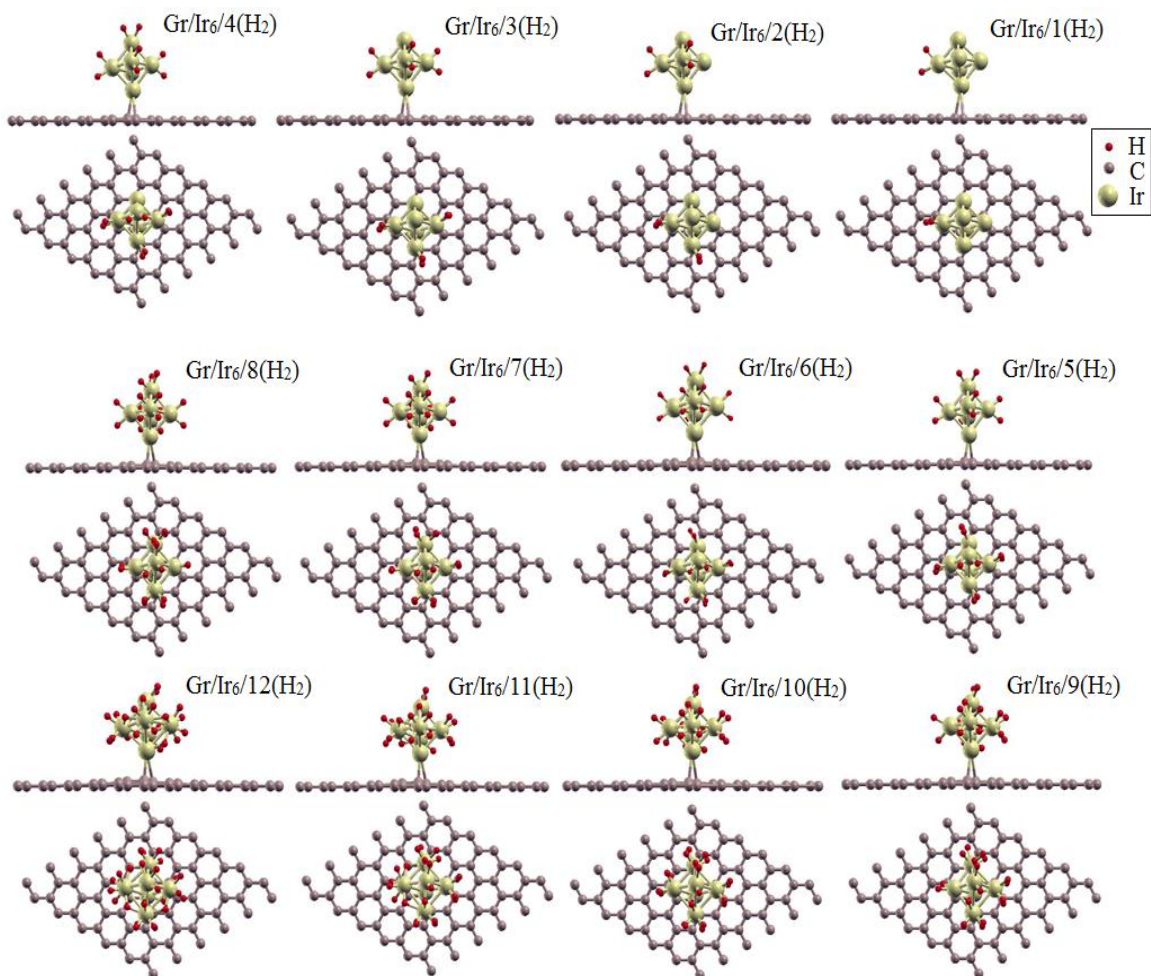
## ۶-۲-۲ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی گرافن پوشش داده شده با خوشه‌ی Ir<sub>6</sub>

به منظور مطالعه‌ی جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Ir<sub>6</sub>، اولین مولکول H<sub>2</sub> را در نزدیکی یکی از اتم‌های Ir قرار داده و سیستم را بهینه می‌نماییم و به همین ترتیب به جذب مولکول‌های بعدی هیدروژن می‌پردازیم. برای مشخص کردن بیشینه‌ی ظرفیت جذب مولکول هیدروژن روی سیستم Gr/Ir<sub>6</sub>، مولکول‌های H<sub>2</sub> را یکی در نزدیکی اتم‌های Ir به این ساختار اضافه نموده و بهینه‌سازی می‌نماییم. مقادیر محاسبه‌شده در جدول (۶-۱۵) شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن (E<sub>s</sub>)، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن (E<sub>ad</sub>)، طول پیوند H-H در هر مرحله (d<sup>H-H</sup>)، طول پیوند میانگین Ir-H (d<sup>Ir-H</sup>)، کمترین طول پیوند Ir-C (d<sup>Ir-C</sup>) می‌باشد. مقادیر محاسبه‌شده‌ی انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) نشان می‌دهد که سیستم Gr/Ir<sub>6</sub>، توانایی جذب حداکثر ۱۲ مولکول H<sub>2</sub> با انرژی جذب میانگین ۱/۰۸۷ eV/H<sub>2</sub> را دارا می‌باشد. انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) برای مولکول هیدروژن سیزدهم برابر با ۰/۰۲۸ eV می‌باشد و با توجه به اینکه از مقدار ۰/۱ eV کمتر می‌باشد فرایند جذب را متوقف نموده و مولکول H<sub>2</sub> سیزدهم را در نظر نمی‌گیریم.

جدول ۶-۱۵- مقادیر محاسبه شده‌ی طول پیوند H-H ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Ir-H ( $d_{av}^{Ir-H}$ )، کمترین طول پیوند Ir-C ( $d^{Ir-C}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم‌های Gr/Ir<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده.

| $E_{ad}$ (eV) | $E_s$ (eV) | $d^{Ir-C}$ (Å) | $d_{av}^{Ir-H}$ (Å) | $d^{H-H}$ (Å) | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|---------------|------------|----------------|---------------------|---------------|--------------------------|
| ۱/۴۴۴         | ۱/۴۴۴      | ۲/۷۱۳          | ۱/۶۱۱               | ۱/۸۶۷         | ۱                        |
| ۱/۴۰۳         | ۱/۳۶۳      | ۲/۶۳۸          | ۱/۶۱۹               | ۱/۸۱۱         | ۲                        |
| ۱/۳۵۹         | ۱/۲۷۱      | ۲/۵۳۶          | ۱/۶۱۹               | ۱/۶۶۶         | ۳                        |
| ۱/۳۶۲         | ۱/۳۷۲      | ۲/۳۸۸          | ۱/۶۱۵               | ۱/۴۹۰         | ۴                        |
| ۱/۳۳۲         | ۱/۲۱۰      | ۲/۳۱۶          | ۱/۶۱۳               | ۱/۷۱۴         | ۵                        |
| ۱/۲۴۳         | ۰/۷۹۸      | ۲/۳۰۶          | ۱/۶۱۲               | ۱/۶۹۲         | ۶                        |
| ۱/۲۲۷         | ۱/۱۲۷      | ۲/۴۰۱          | ۱/۶۰۷               | ۱/۶۵۱         | ۷                        |
| ۱/۱۱۶         | ۰/۳۳۷      | ۲/۳۸۹          | ۱/۶۴۰               | ۰/۸۴۸         | ۸                        |
| ۱/۱۵۸         | ۱/۴۹۴      | ۲/۵۶۰          | ۱/۶۲۷               | ۱/۶۹۳         | ۹                        |
| ۱/۱۱۷         | ۰/۷۴۸      | ۲/۵۸۱          | ۱/۶۲۱               | ۱/۸۹۸         | ۱۰                       |
| ۱/۰۶۹         | ۰/۵۹۸      | ۲/۳۸۷          | ۱/۶۴۲               | ۱/۷۶۵         | ۱۱                       |
| ۱/۰۸۷         | ۱/۲۸۴      | ۲/۳۱۹          | ۱/۶۴۱               | ۲/۱۷۹         | ۱۲                       |

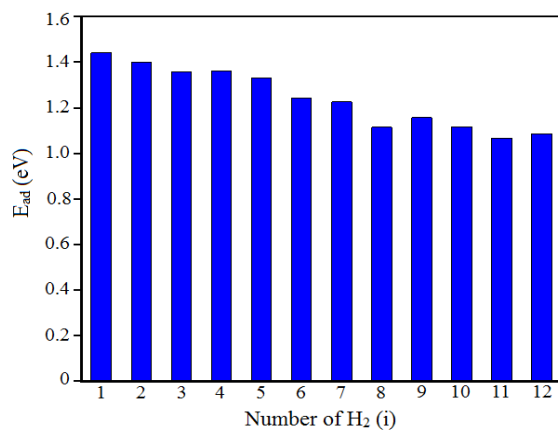
انرژی جذب اولین مولکول هیدروژن بر روی ساختار Gr/Ir<sub>6</sub> مقدار ۱/۴۴۴ eV بدست آمد که این مقدار بالاترین مقدار انرژی جذب میانگین در میان مولکول‌های هیدروژن جذب شده می‌باشد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم Gr/Ir<sub>6</sub> به ۱/۸۶۷ Å رسید که اختلاف آن با طول پیوند یک مولکول هیدروژن منزوی (۰/۷۴۸ Å) نشان‌دهنده‌ی جداشدگی کامل اتم‌های H از یکدیگر در اثر جذب بر روی اتم ایریدیوم می‌باشد. مقادیر طول پیوند H-H پس از جذب، در تمامی ۱۲ مولکول H<sub>2</sub> نشان می‌دهد که جذب بر روی Gr/Ir<sub>6</sub> باعث تضعیف برهمکنش بین اتم‌های H در مولکول H<sub>2</sub> شده است. با توجه به نتایج محاسبات که در جدول (۶-۱۵) مشاهده می‌شود، کمترین مقدار انرژی جذب میانگین مربوط به یازدهمین مولکول H<sub>2</sub> بوده و مقداری برابر با ۱/۰۶۹ eV/H<sub>2</sub> دارد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم Gr/Ir<sub>6</sub> به مقدار ۱/۷۶۵ Å رسیده است. شکل (۶-۴۳) ساختارهای بهینه شده‌ی سیستم‌های شامل ۱ الی ۱۲ مولکول H<sub>2</sub> جذب شده روی صفحه‌ی Gr/Ir<sub>6</sub> را نشان می‌دهد.



شکل ۶-۴۳- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم  $\text{Gr/Ir}_6$ .

در نمودار میله‌ای رسم شده در شکل (۶-۴۴) انرژی جذب میانگین ( $E_{\text{ad}}$ ) بر حسب تعداد  $\text{H}_2$

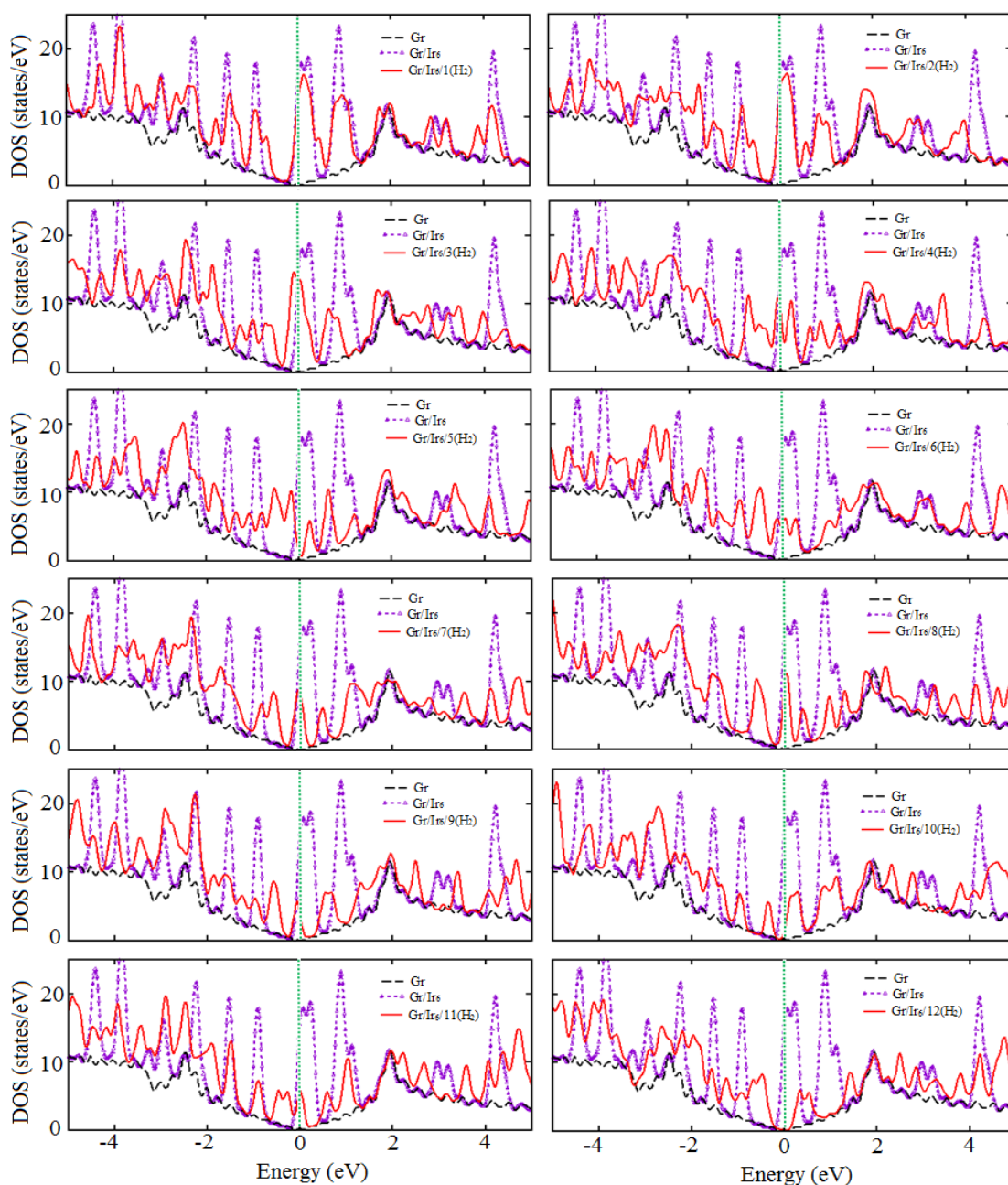
جذب‌شده نشان داده شده است.



شکل ۶-۴۴- نمودار میله‌ای  $E_{\text{ad}}$  بر حسب تعداد  $\text{H}_2$  جذب‌شده بر روی سیستم بهینه‌شده‌ی  $\text{Gr/Ir}_6$ .

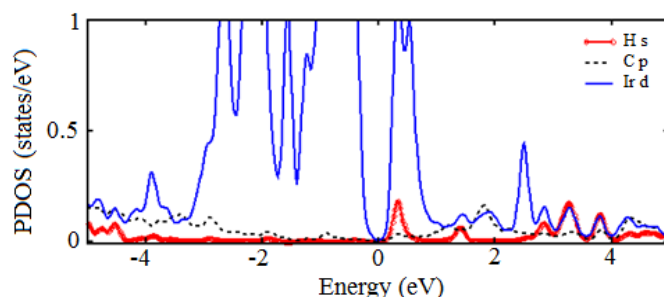
## ۱-۲-۲-۶ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شده $\text{Gr}/\text{Ir}_6/\text{i}(\text{H}_2)$

چگالی حالت‌های کل (DOS) برای سیستم‌های  $\text{Gr}/\text{Ir}_6/\text{iH}_2$  ( $i=1-12$ ) در شکل (۴۵-۶) نشان داده شده است. جهت مقایسه، DOS مربوط به صفحه‌ی گرافن خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم  $\text{Gr}/\text{Ir}_6$  با خط چین بنفش، و DOS مربوط به سیستم‌های  $\text{Gr}/\text{Ir}_6/\text{iH}_2$  با خطوط قرمز رنگ نشان داده شده است.



شکل ۴۵-۶- منحنی‌های DOS سیستم‌های بهینه‌شده  $\text{Gr}/\text{Ir}_6/\text{i}(\text{H}_2)$  برای  $i=1-12$ .

همان‌طور که می‌دانیم لایه‌ی گرافن یک شبه‌فلز یا یک نیم‌رسانا با گاف نواری صفر است و جذب خوشه‌ی  $\text{Ir}_6$  باعث بوجود آمدن حالت‌های جدید در نزدیکی تراز فرمی گردید که در شکل (۴-۲۴-د) نشان داده شد و ظهور این حالت‌های جدید در نقطه‌ی دیراک گرافن نشان‌دهنده‌ی انتقال بار بین خوشه  $\text{Ir}_6$  و صفحه‌ی گرافن و در نتیجه ایجاد پیوند بین آن‌ها می‌باشد. در شکل (۶-۴۵) مشاهده می‌شود که جذب مولکول‌های هیدروژن باعث تغییرات زیادی در DOS سیستم  $\text{Gr/Ir}_6$  گردیده و قله‌های جدیدی در نمودار DOS در حوالی نقطه‌ی دیراک ایجاد شده است که این تغییرات ایجاد شده در قله‌ها ناشی از جذب هیدروژن می‌باشد. همچنین در شکل (۶-۴۵) واضح است که در همه‌ی نمودارها، گاف نواری صفر می‌باشد. شکل (۶-۴۶) نمودار چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) سیستم  $\text{Gr/Ir}_6/12(\text{H}_2)$  را نشان می‌دهد که در آن توزیع اتم‌های C، H و Ir به طور مجزا رسم شده است.

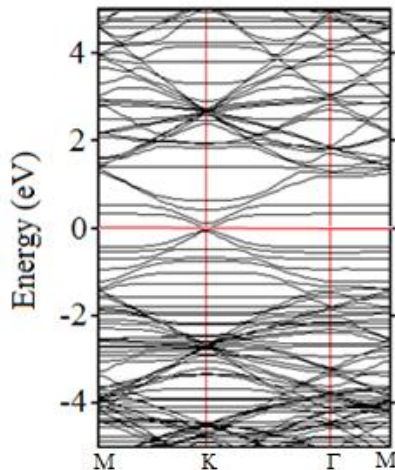


شکل ۶-۴۶- منحنی PDOS سیستم بهینه‌شده‌ی  $\text{Gr/Ir}_6/12(\text{H}_2)$ .

همان‌طور که در شکل (۶-۴۶) مشخص است حالت‌های اتم Ir نسبت به سایر اتم‌ها در نواحی اطراف تراز فرمی بیشتر است و منجر به ایجاد قله‌های بزرگی در اطراف نقطه‌ی دیراک گرافن شده است. در پایین تراز فرمی یعنی در سمت نوار ظرفیت، سهم اوربیتال‌های Ir:d بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد ولی در انرژی‌های بالاتر از تراز فرمی یعنی در سمت نوار رسانش همپوشانی زیادی بین اوربیتال‌های H:s و Ir:d دیده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی یک پیوند قوی میان آن‌ها می‌باشد.

## ۶-۲-۲-۲ ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی $\text{Gr/Ir}_6/12(\text{H}_2)$

شکل (۶-۴۷) ساختار نواری را برای سیستم دارای بیشترین میزان جذب هیدروژن یعنی  $\text{Gr/Ir}_6/12(\text{H}_2)$  نشان می‌دهد.



شکل ۶-۴- ساختار نواری سیستم بهینه‌شده ی  $\text{Gr/Ir}_6/12(\text{H}_2)$

در فصل ۴ شکل (۴-۲۶-ج) مشاهده نمودیم که جذب خوشه‌ی  $\text{Ir}_6$  ساختار نواری گرافن را در نزدیکی نقطه‌ی دیراک تغییر می‌دهد و به دلیل برهمکنش بین خوشه‌های  $\text{Ir}$  و صفحه‌ی گرافن، نقطه‌ی برخورد مخروطی شکل به پایین‌تر از تراز فرمی انتقال پیدا نمود در نتیجه تراز فرمی به داخل نوار رسانش انتقال پیدا کرده است. انتقال الکترون‌ها از خوشه‌های  $\text{Ir}$  به صفحه‌ی گرافن در سیستم  $\text{Gr/Ir}_6$  باعث شده که اتم‌های  $\text{Ir}$  نقش n-type را داشته باشد. در شکل (۶-۴۷) که ساختار نواری را برای سیستم شامل ۱۲ مولکول هیدروژن نشان می‌دهد مشاهده می‌کنیم که همانند گرافن خالص، نقطه‌ی برخورد مخروطی شکل از تراز فرمی عبور می‌کند اما برخلاف ساختار نواری گرافن خالص، این نوارهای ظرفیت و رسانش در نقطه‌ی دیراک قله تیزی ندارند و پهن‌شدگی مشاهده می‌شود.

### ۶-۲-۲-۳ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شده ی $\text{Gr/Ir}_6/\text{i}(\text{H}_2)$

در این بخش به بررسی میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌های سیستم  $\text{Gr/Ir}_6/\text{i}(\text{H}_2)$  پرداخته و نتایج بدست‌آمده را در جدول (۶-۱۶) ارائه نموده‌ایم. موارد محاسبه‌شده شامل مقادیر بار مؤثر میانگین روی اتم‌های  $\text{Ir}$  و  $\text{H}$ ، و همچنین بار مؤثر روی اتم‌های  $\text{C}$  متصل به اتم‌های  $\text{Ir}$  می‌باشد. مشابه با سیستم  $\text{Gr/Ir}_5/\text{i}(\text{H}_2)$ ، با توجه به علامت مقادیر انتقال بار، اتم‌های خوشه‌ی  $\text{Ir}$  الکترون از دست داده و اتم‌های  $\text{H}$  و  $\text{C}$  الکترون بدست آورده‌اند و انتقال بار خالص از اتم‌های  $\text{Ir}$  به اتم‌های کربن و هیدروژن اتفاق می‌افتد.

جدول ۶-۱۶- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Ir<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته‌ی میانگین اتم‌های Ir، و H، و میزان بار انتقال یافته‌ی اتم C.

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_C$ | $\Delta Q_{av}^{Ir}$ | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|-------------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| -۰/۹۷۷            | -۰/۰۵۴       | ۰/۳۴۹                | ۱                        |
| -۰/۹۸۴            | -۰/۰۶۸       | ۰/۶۷۵                | ۲                        |
| -۰/۹۶۶            | -۰/۰۷۸       | ۰/۹۸۱                | ۳                        |
| -۰/۹۱۹            | -۰/۱۰۰       | ۱/۲۴۶                | ۴                        |
| -۰/۹۳۲            | -۰/۱۱۴       | ۱/۵۶۶                | ۵                        |
| -۰/۸۸۵            | -۰/۱۱۲       | ۱/۷۸۷                | ۶                        |
| -۰/۸۵۲            | -۰/۱۰۱       | ۱/۹۹۴                | ۷                        |
| -۰/۷۷۳            | -۰/۱۰۱       | ۲/۰۶۵                | ۸                        |
| -۰/۷۸۳            | -۰/۰۷۸       | ۲/۳۴۰                | ۹                        |
| -۰/۷۷۰            | -۰/۰۷۷       | ۲/۵۶۲                | ۱۰                       |
| -۰/۷۴۹            | -۰/۱۱۳       | ۲/۷۵۳                | ۱۱                       |
| -۰/۷۸۱            | -۰/۱۲۰       | ۳/۱۱۷                | ۱۲                       |

در این سیستم نیز انتقال بار از اوربیتال پیوندی پر شده‌ی  $\sigma$  متعلق به مولکول H<sub>2</sub> به اوربیتال خالی d یک اتم Ir، و به طور همزمان از یک اوربیتال d پر شده‌ی Ir به اوربیتال پادپیوندی  $\sigma^*$  مولکول H<sub>2</sub> صورت می‌گیرد و این فرایند منجر به شکل گرفتن ترکیبات H<sub>2</sub>-Ir می‌گردد. علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Ir نشان می‌دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین Ir و H<sub>2</sub>، انتقال بار خالص از اتم‌های Ir به H صورت گرفته است. در نتیجه‌ی انتقال بار از ایریدیوم به هیدروژن، بار میانگین روی اتم‌های هیدروژن در محدوده‌ی e -۰/۹۸۴ تا e -۰/۷۴۹ بوده و به طور کلی با افزایش تعداد مولکول‌های هیدروژن روند کاهشی دارد. همچنین به دلیل از دست دادن الکترون، بار میانگین روی اتم‌های Ir در طی جذب ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن از مقدار e +۰/۳۴۹ تا e +۳/۱۱۷ افزایش می‌یابد. همچنین باری که اتم کربن از طریق اتم Ir متصل به آن در هنگام جذب مولکول‌های H<sub>2</sub> بدست می‌آورد در محدوده‌ی e -۰/۰۵۴ تا e -۰/۱۱۴ تغییر می‌کند.

در این بخش به مرور نتایجی که در بخش‌های (۶-۲-۱) و (۶-۲-۲) یعنی جذب هیدروژن بر روی صفحه‌ی گرافن پوشش داده شده با خوشه‌های Ir<sub>5</sub> و Ir<sub>6</sub> گرفتیم، می‌پردازیم. با توجه به مقادیر انرژی

جذب در هر مرحله ( $E_s$ ) نتیجه گرفتیم که صفحه‌ی  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$  قادر به جذب ۱۴ مولکول  $\text{H}_2$  می‌باشد که انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای این مولکول‌ها در بازه‌ی  $0.956 \text{ eV}$  تا  $1.434 \text{ eV}$  قرار دارد. همچنین بیشینه‌ی تعداد جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی صفحه‌ی  $\text{Gr}/\text{Ir}_6$ ، ۱۲ مولکول می‌باشد و انرژی جذب میانگین  $E_{ad}$  در بازه‌ی  $1.069 \text{ eV}$  تا  $1.444 \text{ eV}$  می‌باشد. پس هنگامی که خوشه‌ی  $\text{Ir}_n$  بزرگ‌تر شد تعداد مولکول‌های  $\text{H}_2$  جذب شده بر روی آن از ۱۴ به ۱۲ کاهش پیدا کرد. بررسی ساختار الکترونی در سیستم  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$  نشان می‌دهد که هنگام جذب مولکول‌های هیدروژن، نقطه‌ی برخورد مخروطی‌شکل در نقطه‌ی دیراک به بالاتر از تراز فرمی انتقال پیدا کرده و می‌توان گفت که انتقال تراز فرمی به داخل نوار ظرفیت صورت گرفته است. ساختار نواری سیستم  $\text{Gr}/\text{Ir}_6/12\text{H}_2$  نشان می‌دهد که همانند گرافن خالص، نقطه‌ی برخورد مخروطی‌شکل از تراز فرمی عبور می‌کند اما بر خلاف ساختار نواری گرافن خالص، این نوارهای ظرفیت و رسانش در نقطه‌ی دیراک قله تیزی ندارند و پهن‌شدگی مشاهده می‌شود. نتایج بررسی میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌ها پس از جذب مولکول‌های  $\text{H}_2$  در هر دو سیستم  $\text{Gr}/\text{Ir}_5$  و  $\text{Gr}/\text{Ir}_6$  نشان داد که اتم‌های H و C الکترون بدست آورده و اتم‌های خوشه‌ی Ir الکترون از دست داده‌اند. همچنین در نتیجه‌ی برهمکنش کوپاس انتقال بار خالص از اتم‌های Ir به اتم‌های هیدروژن اتفاق می‌افتد. بار میانگین روی اتم‌های Ir در سیستم‌های  $\text{Gr}/\text{Ir}_5/i\text{H}_2$  در طی جذب ۱ الی ۱۴ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی  $+0.418 \text{ e}$  تا  $+3.985 \text{ e}$  و در سیستم‌های  $\text{Gr}/\text{Ir}_6/i\text{H}_2$  در طی جذب ۱ الی ۱۲ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی  $+0.349 \text{ e}$  تا  $+3.117 \text{ e}$  تغییر می‌کند.

### ۳-۲-۶ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی گرافن پوشش داده شده با خوشه‌ی $\text{Pd}_5$

به منظور مطالعه‌ی جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سیستم بهینه‌شده‌ی  $\text{Gr}/\text{Pd}_5$ ، اولین مولکول  $\text{H}_2$  را در نزدیکی یکی از اتم‌های Pd قرار داده و سیستم را بهینه می‌نماییم و به همین ترتیب به جذب مولکول‌های بعدی هیدروژن می‌پردازیم. برای مشخص کردن بیشینه‌ی ظرفیت جذب مولکول هیدروژن روی سیستم  $\text{Gr}/\text{Pd}_5$ ، مولکول‌های  $\text{H}_2$  را یکی یکی در نزدیکی اتم‌های Pd به این ساختار اضافه نموده

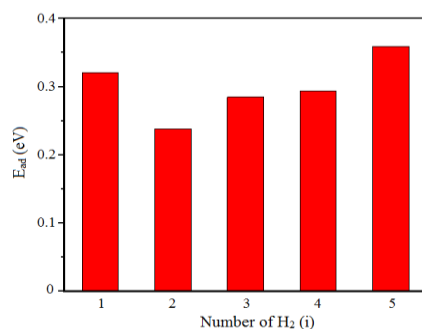
و بهینه‌سازی می‌نماییم. مقادیر محاسبه‌شده در جدول (۶-۱۵) شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ )، طول پیوند H-H در هر مرحله ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Pd-H ( $d_{av}^{Pd-H}$ )، کمترین طول پیوند Pd-C ( $d^{Pd-C}$ ) می‌باشد. مقادیر محاسبه‌شده‌ی انرژی جذب در هر مرحله ( $E_s$ ) نشان می‌دهد که سیستم Gr/Pd<sub>5</sub> توانایی جذب حداکثر ۵ مولکول H<sub>2</sub> با انرژی جذب میانگین  $0.359 \text{ eV}/H_2$  را دارا می‌باشد. انرژی جذب در هر مرحله ( $E_s$ ) برای مولکول هیدروژن ششم برابر با  $0.097 \text{ eV} +$  می‌باشد و با توجه به اینکه از مقدار  $0.1 \text{ eV}$  کمتر می‌باشد فرایند جذب را متوقف نموده و مولکول H<sub>2</sub> ششم را در نظر نمی‌گیریم. انرژی جذب اولین مولکول هیدروژن بر روی ساختار Gr/Pd<sub>5</sub> مقدار  $0.321 \text{ eV}$  بدست آمد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم Gr/Pd<sub>5</sub> به  $0.821 \text{ \AA}$  رسید که از طول پیوند یک مولکول هیدروژن منزوی ( $0.748 \text{ \AA}$ ) مقداری بیشتر بوده و نشان‌دهنده‌ی جداشدگی جزئی اتم‌های H از یکدیگر در اثر جذب بر روی اتم پالادیوم می‌باشد. مقادیر طول پیوند H-H پس از جذب، در تمامی ۵ مولکول H<sub>2</sub> نشان می‌دهد که تمام مولکول‌های هیدروژن دچار جداشدگی جزئی اتم‌های H شده‌اند.

جدول ۶-۱۷- مقادیر محاسبه‌شده‌ی طول پیوند H-H ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Pd-H ( $d_{av}^{Pd-H}$ )، کمترین طول پیوند Pd-C ( $d^{Pd-C}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم‌های Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۵ مولکول هیدروژن جذب شده.

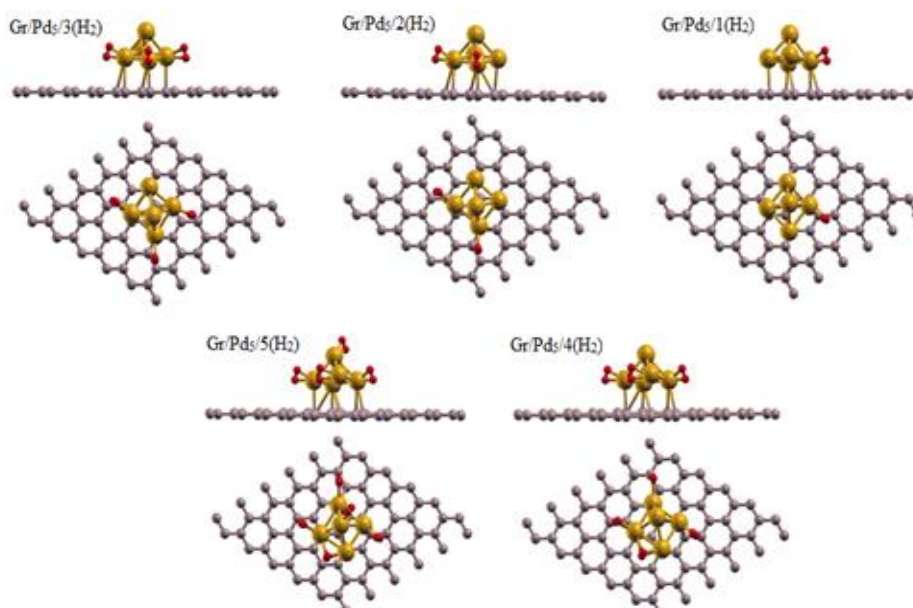
| $E_{ad} \text{ (eV)}$ | $E_s \text{ (eV)}$ | $d^{Pd-C} \text{ (\AA)}$ | $d_{av}^{Pd-H} \text{ (\AA)}$ | $d^{H-H} \text{ (\AA)}$ | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|-----------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| ۰/۳۲۱                 | ۰/۳۲۱              | ۲/۴۲۹                    | ۱/۸۳۳                         | ۰/۸۲۱                   | ۱                        |
| ۰/۲۳۸                 | ۰/۱۵۴              | ۲/۴۴۲                    | ۱/۹۰۶                         | ۰/۷۹۴                   | ۲                        |
| ۰/۲۸۵                 | ۰/۳۸۱              | ۲/۴۸۸                    | ۱/۸۹۳                         | ۰/۸۱۹                   | ۳                        |
| ۰/۲۹۴                 | ۰/۳۲۰              | ۲/۴۲۱                    | ۱/۸۷۵                         | ۰/۸۹۷                   | ۴                        |
| ۰/۳۵۹                 | ۰/۶۱۸              | ۲/۳۶۷                    | ۱/۸۴۸                         | ۰/۸۶۴                   | ۵                        |

در نمودار میله‌ای رسم شده در شکل (۶-۴۸) انرژی جذب میانگین ( $E_{ad}$ ) بر حسب تعداد H<sub>2</sub> جذب‌شده نشان داده شده است. با توجه به نتایج محاسبات که در جدول (۶-۱۷) مشاهده می‌شود، بیشترین انرژی جذب میانگین مربوط به آخرین مولکول H<sub>2</sub> بوده که مقداری معادل  $0.359 \text{ eV}/H_2$  دارد و برای این مولکول هیدروژن، طول پیوند H-H پس از جذب برابر با  $0.864 \text{ \AA}$  محاسبه گردید، و

کمترین مقدار انرژی جذب میانگین نیز مربوط به دومین مولکول  $H_2$  بوده و مقداری برابر با  $eV/H_2$   $0.238$  دارد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم  $Gr/Pd_5$  به مقدار  $0.794 \text{ \AA}$  رسیده است. مقادیر انرژی جذب  $H_2$  بر روی  $Gr/Pd_5$  در بازه‌ی انرژی هدف تعیین شده توسط DOE یعنی بین  $eV/H_2$   $0.2$  تا  $0.6$  قرار دارد که مناسب‌ترین بازه‌ی انرژی جذب جهت استفاده از هیدروژن ذخیره شده می‌باشد. نزدیکترین فاصله‌ی بین خوشه‌ی  $Pd_5$  و صفحه‌ی گرافن مربوط به مولکول هیدروژن چهارم می‌باشد که برای این سیستم طول پیوند Pd-C معادل با  $2.421 \text{ \AA}$  محاسبه شده است. شکل (۶-۴۹) ساختارهای بهینه شده‌ی سیستم‌های شامل ۱ الی ۵ مولکول  $H_2$  جذب شده روی صفحه‌ی  $Gr/Pd_5$  را نشان می‌دهد.



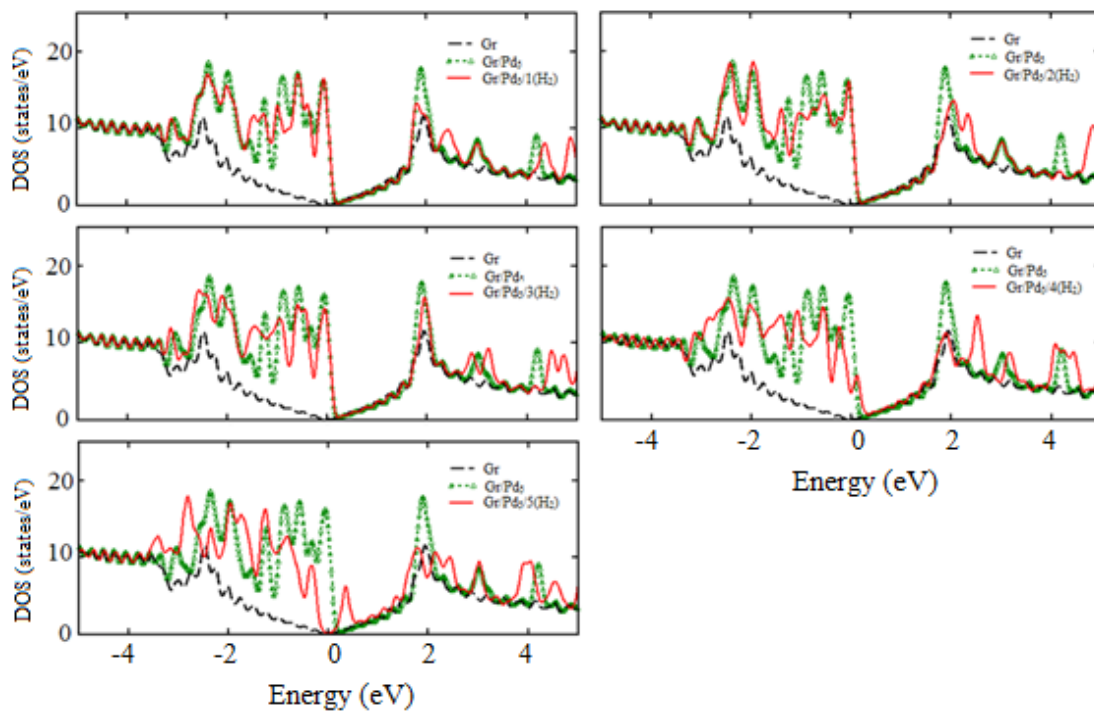
شکل ۶-۴۸- نمودار میله‌ای  $E_{ad}$  بر حسب تعداد  $H_2$  جذب شده بر روی سیستم بهینه شده‌ی  $Gr/Pd_5$ .



شکل ۶-۴۹- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه شده‌ی ۱ الی ۵ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم بهینه شده‌ی  $Gr/Pd_5$ .

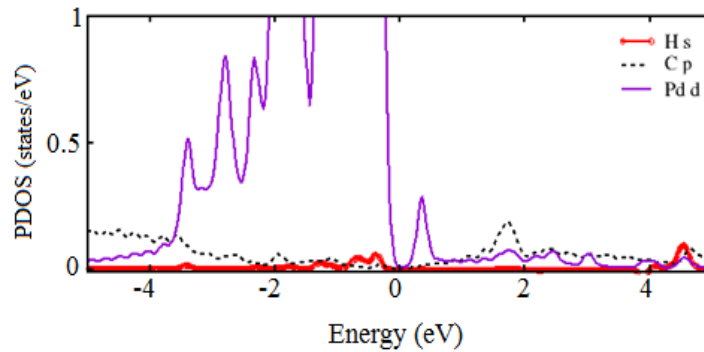
## ۱-۳-۲-۶ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>)

شکل (۵۰-۶) چگالی حالت‌های کل (DOS) سیستم‌های Gr/Pd<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> برای i=1-5 را نشان می‌دهد که با چگالی حالت‌های کل صفحه‌ی گرافن خالص و سیستم Gr/Pd<sub>5</sub> نیز مقایسه شده است. در این نمودارها DOS مربوط به صفحه‌ی گرافن خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم Gr/Pd<sub>5</sub> با خط چین سبز رنگ، و DOS مربوط به سیستم‌های Gr/Pd<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> با خطوط قرمز رنگ رسم شده است. در فصل ۴ شکل (۴-۲۴-ب) نشان داده شد که جذب خوشه‌ی Pd<sub>5</sub> باعث بوجود آمدن حالت‌های جدید در نقطه‌ی دیراک گرافن و همچنین در نوار ظرفیت گردید در نتیجه پس از جذب خوشه‌ی پالادیوم نیز گاف نواری همچنان صفر باقی ماند، اما جذب خوشه‌ی Pd<sub>5</sub> تغییر چندانی در نوار رسانش گرافن بوجود نیاورد. تغییرات ایجاد شده در DOS سیستم BN/Pd<sub>5</sub> در اثر جذب مولکول‌های هیدروژن در شکل (۶-۵۰) دیده می‌شود. پس از جذب مولکول پنجم H<sub>2</sub> یک قله جدید در نوار رسانش مشاهده می‌شود که با جزئیات بیشتر در شکل (۶-۵۱) بررسی می‌گردد.



شکل ۶-۵۰- منحنی‌های DOS سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=1-5.

به منظور مطالعه‌ی دقیق‌تر برهمکنش بین اتم‌های هیدروژن و پالادیوم، چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) را برای آخرین مولکول هیدروژن جذب‌شده یعنی سیستم  $\text{Gr/Pd}_5/5(\text{H}_2)$  محاسبه نموده و در شکل (۶-۵۱) رسم نموده‌ایم. در این شکل توزیع اتم‌های H، C، و Pd به طور مجزا رسم شده است.



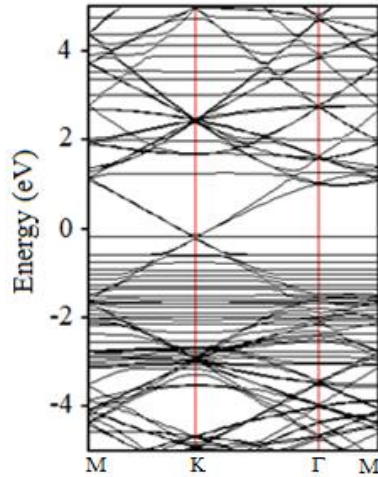
شکل ۶-۵۱- منحنی PDOS سیستم بهینه‌شده‌ی  $\text{Gr/Pd}_5/5(\text{H}_2)$ .

در شکل (۶-۵۰) مشاهده نمودیم که در سیستم  $\text{Gr/Pd}_5/5\text{H}_2$  یک قله جدید در نوار رسانش ایجاد شده است که با توجه به نمودار PDOS این قله مربوط به همپوشانی اوربیتال‌های H:s و Pd:d می‌باشد و در انرژی  $1/79 \text{ eV}$  واقع شده است. در پایین تراز فرمی یعنی در سمت نوار ظرفیت، سهم اوربیتال‌های Pd:d بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد.

### ۶-۲-۳-۲ ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی $\text{Gr/Pd}_5/5(\text{H}_2)$

در شکل (۶-۵۲) ساختار نواری را برای سیستم  $\text{Gr/Pd}_5/5(\text{H}_2)$  رسم نموده‌ایم. در فصل ۴ شکل (۴-۲۶-د) مشاهده نمودیم که جذب خوشه‌ی  $\text{Pd}_5$  ساختار نواری گرافن را در نزدیکی نقطه‌ی دیراک تغییر می‌دهد و به دلیل برهمکنش بین خوشه‌ی  $\text{Pd}_5$  و صفحه‌ی گرافن، نقطه‌ی برخورد مخروطی شکل در نقطه‌ی دیراک در ساختار نواری گرافن به بالاتر از تراز فرمی انتقال پیدا نمود در نتیجه تراز فرمی به داخل نوار ظرفیت انتقال پیدا کرده است. انتقال الکترون‌ها از اتم‌های Pd به C در سیستم  $\text{Gr/Pd}_5$  باعث شده که اتم‌های Pd نقش n-type را داشته باشد. در شکل (۶-۵۲) که ساختار نواری را برای سیستم شامل ۵ مولکول هیدروژن نشان می‌دهد مشاهده می‌کنیم که نقطه‌ی برخورد مخروطی شکل به پایین‌تر از تراز فرمی انتقال پیدا کرده و می‌توان گفت که انتقال تراز فرمی به داخل نوار رسانش صورت گرفته

است. در پیوند میان Pd و H انتقال بار خالص از Pd به H صورت می‌گیرد و در نتیجه در این ساختارها پالادیوم نقش n-type را دارد. بررسی دقیق‌تر انتقال بار در بخش بعدی صورت گرفته است.



شکل ۶-۵۲- ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Pd<sub>5</sub>/5(H<sub>2</sub>)

### ۳-۳-۲-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>)

نتایج بدست‌آمده از محاسبات میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌های سیستم Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) در جدول (۶-۱۸) لیست شده است که شامل بار مؤثر میانگین روی اتم‌های Pd و H، و همچنین بار مؤثر روی اتم‌های C متصل به اتم‌های Pd می‌باشد.

جدول ۶-۱۸- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Pd<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته‌ی میانگین اتم‌های Pd، H، و میزان بار انتقال یافته‌ی اتم C.

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_C$ | $\Delta Q_{av}^{Pd}$ | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|-------------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| -۰/۳۴۳            | -۰/۰۴۲       | ۰/۱۹۰                | ۱                        |
| -۰/۳۰۶            | -۰/۰۳۴       | ۰/۲۷۰                | ۲                        |
| -۰/۳۰۹            | -۰/۰۳۴       | ۰/۳۸۶                | ۳                        |
| -۰/۳۶۸            | -۰/۰۳۵       | ۰/۶۱۰                | ۴                        |
| -۰/۳۷۳            | -۰/۰۴۲       | ۰/۷۷۸                | ۵                        |

نتایج آنالیز وورونی نشان می‌دهد که انتقال بار خالص از اتم‌های Pd به اتم‌های کربن و هیدروژن اتفاق می‌افتد. جذب مولکول‌های هیدروژن روی اتم‌های Pd ناشی از برهکنش نوع کوپاس می‌باشد. علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Pd نشان می‌دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین Pd و H<sub>2</sub>، انتقال بار خالص از اتم‌های Pd به H صورت گرفته است. بار

میانگین روی اتم‌های هیدروژن در محدوده‌ی  $e -0.306$  تا  $e -0.373$  تغییر می‌کند. همچنین بار میانگین روی اتم‌های Pd در طی جذب ۱ الی ۵ مولکول هیدروژن از مقدار  $e +0.190$  تا  $e +0.778$  افزایش می‌یابد.

#### ۴-۲-۶ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی گرافن پوشش داده شده با خوشه‌ی Pd<sub>6</sub>

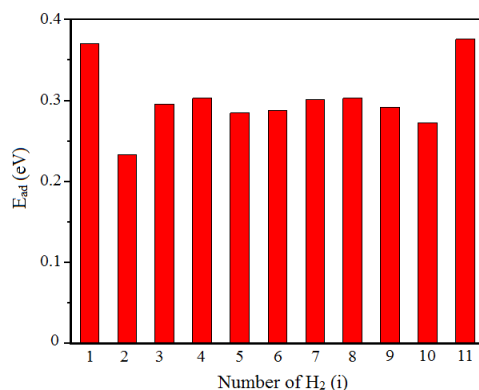
برای مشخص کردن بیشینه‌ی ظرفیت جذب مولکول هیدروژن روی سیستم Gr/Pd<sub>6</sub>، مشابه حالات قبلی مولکول‌های H<sub>2</sub> را یکی یکی در نزدیکی اتم‌های Pd به این ساختار اضافه نموده و بهینه‌سازی می‌نماییم. مقادیر محاسبه‌شده در جدول (۶-۱۹) شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ )، طول پیوند H-H در هر مرحله ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین Pd-H ( $d_{av}^{Pd-H}$ )، کمترین طول پیوند Pd-C ( $d^{Pd-C}$ ) می‌باشد. مقادیر محاسبه‌شده‌ی انرژی جذب در هر مرحله ( $E_s$ ) نشان می‌دهد که سیستم Gr/Pd<sub>6</sub> توانایی جذب حداکثر ۱۱ مولکول H<sub>2</sub> با انرژی جذب میانگین  $eV/H_2 / 0.376$  را دارا می‌باشد. انرژی جذب در هر مرحله ( $E_s$ ) برای مولکول هیدروژن دوازدهم برابر با  $eV -0.121$  می‌باشد و با توجه به اینکه از مقدار  $eV 0.1$  کمتر می‌باشد فرایند جذب را متوقف نموده و مولکول H<sub>2</sub> دوازدهم را در نظر نمی‌گیریم. انرژی جذب اولین مولکول هیدروژن بر روی ساختار Gr/Pd<sub>6</sub> مقدار  $eV 0.371$  بدست آمد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم Gr/Pd<sub>6</sub> به  $\text{\AA} 0.827$  رسید که از طول پیوند یک مولکول هیدروژن منزوی ( $\text{\AA} 0.748$ ) کمی بیشتر است و جداشدگی جزئی اتم‌های H از یکدیگر در اثر جذب بر روی اتم Pd اتفاق افتاده است. مقادیر طول پیوند H-H پس از جذب، در مولکول‌های H<sub>2</sub> اول تا دهم نشان می‌دهد که تمام مولکول‌های هیدروژن دچار جداشدگی جزئی اتم‌های H از یکدیگر شده‌اند. اما طول پیوند H-H در آخرین H<sub>2</sub> جذب‌شده جداشدگی کامل اتم‌های H را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج محاسبات که در جدول (۶-۱۹) مشاهده می‌شود، کمترین مقدار انرژی جذب میانگین مربوط به دومین مولکول H<sub>2</sub> بوده و مقداری برابر با  $eV/H_2 / 0.233$  دارد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم Gr/Pd<sub>6</sub> به مقدار

$0.814 \text{ \AA}$  رسیده است. مقادیر انرژی جذب میانگین در بازه  $0.233 \text{ eV}$  تا  $0.376 \text{ eV}$  می باشد که در بازه هدف انرژی جذب که توسط DOE تعیین شده، قرار دارد. نزدیکترین فاصله بین خوشه  $\text{Pd}_6$  و صفحه  $\text{Gr}$  مربوط به مولکول هیدروژن نهم می باشد که برای این سیستم طول پیوند  $\text{Pd-C}$  معادل با  $2.211 \text{ \AA}$  محاسبه شده است.

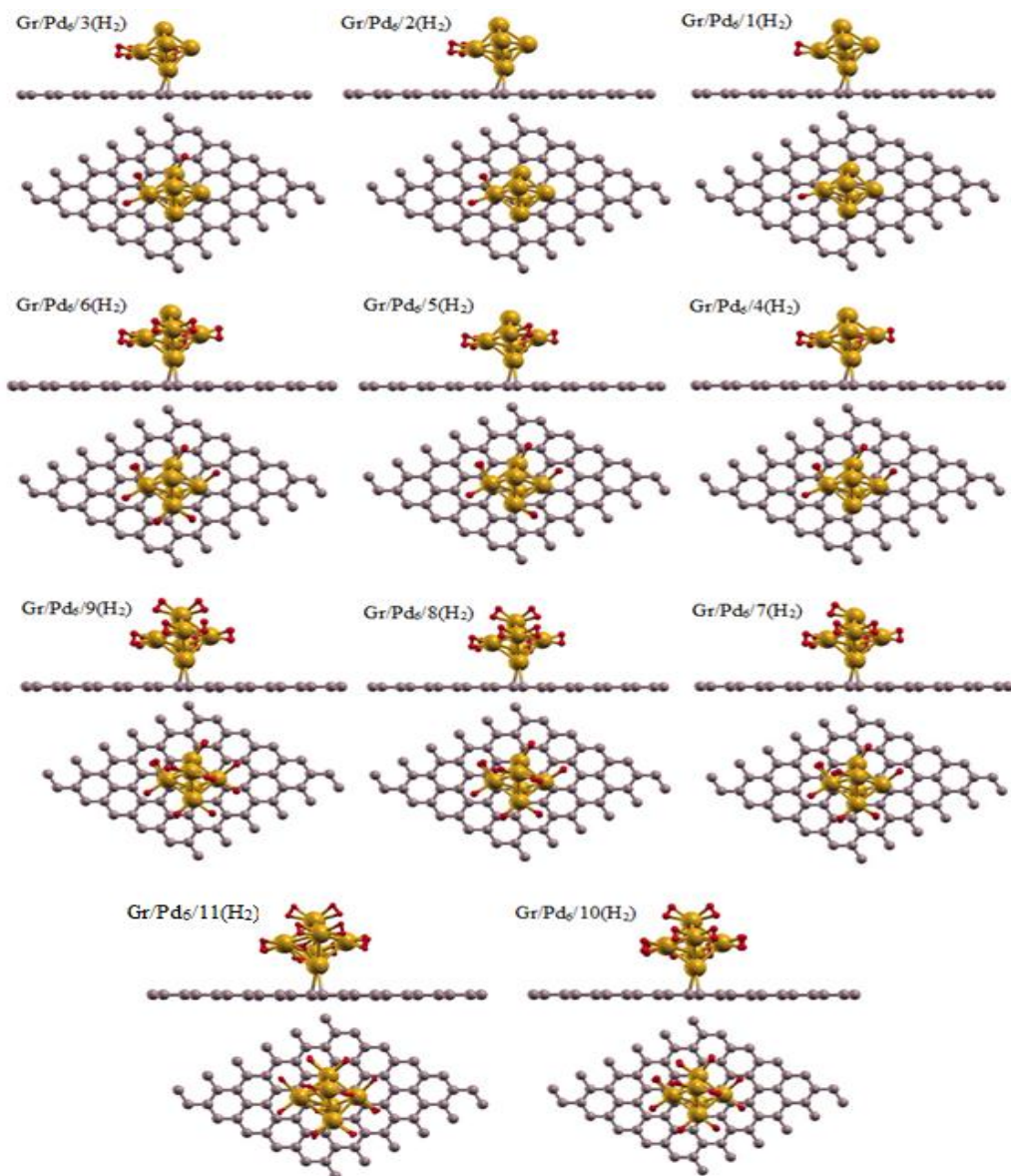
جدول ۶-۱۹- مقادیر محاسبه شده ی طول پیوند  $\text{H-H}$  ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین  $\text{Pd-H}$  ( $d_{av}^{Pd-H}$ )، کمترین طول پیوند  $\text{Pd-C}$  ( $d^{Pd-C}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم های  $\text{Gr/Pd}_6/i(\text{H}_2)$  شامل ۱ الی ۱۱ مولکول هیدروژن جذب شده.

| $E_{ad} \text{ (eV)}$ | $E_s \text{ (eV)}$ | $d^{Pd-C} \text{ (\AA)}$ | $d_{av}^{Pd-H} \text{ (\AA)}$ | $d^{H-H} \text{ (\AA)}$ | تعداد $\text{H}_2$ (i) |
|-----------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 0.371                 | 0.371              | 2.315                    | 1.822                         | 0.827                   | ۱                      |
| 0.233                 | 0.368              | 2.319                    | 1.925                         | 0.814                   | ۲                      |
| 0.296                 | 0.422              | 2.304                    | 1.903                         | 0.826                   | ۳                      |
| 0.303                 | 0.324              | 2.277                    | 1.902                         | 0.819                   | ۴                      |
| 0.285                 | 0.210              | 2.245                    | 1.906                         | 0.814                   | ۵                      |
| 0.288                 | 0.306              | 2.232                    | 1.922                         | 0.809                   | ۶                      |
| 0.301                 | 0.377              | 2.217                    | 1.909                         | 0.856                   | ۷                      |
| 0.303                 | 0.317              | 2.221                    | 1.906                         | 0.871                   | ۸                      |
| 0.292                 | 0.203              | 2.211                    | 1.927                         | 0.812                   | ۹                      |
| 0.273                 | 0.104              | 2.228                    | 1.934                         | 0.806                   | ۱۰                     |
| 0.376                 | 1.408              | 2.386                    | 1.950                         | 2.131                   | ۱۱                     |

در نمودار میله ای رسم شده در شکل (۶-۵۳) انرژی جذب میانگین ( $E_{ad}$ ) بر حسب تعداد  $\text{H}_2$  جذب شده نشان داده شده است. شکل (۶-۵۴) نیز ساختارهای بهینه شده ی سیستم های شامل ۱ الی ۱۱ مولکول  $\text{H}_2$  جذب شده روی صفحه  $\text{Gr/Pd}_6$  را نشان می دهد.



شکل ۶-۵۳- نمودار میله ای  $E_{ad}$  بر حسب تعداد  $\text{H}_2$  جذب شده بر روی سیستم بهینه شده ی  $\text{Gr/Pd}_6$ .

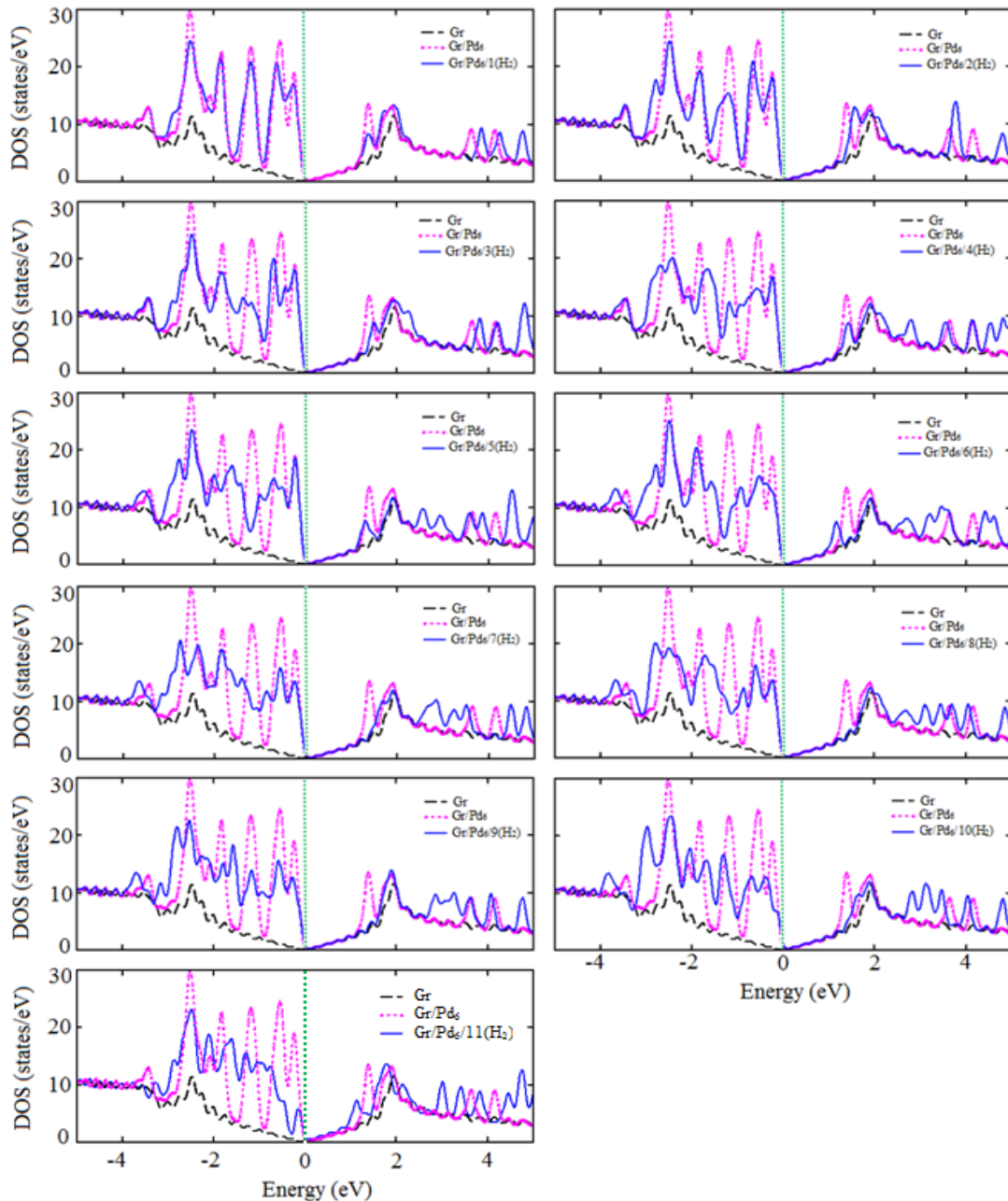


شکل ۶-۵۴- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شدهی ۱ الی ۱۱ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم بهینه-  
شدهی  $Gr/Pd_6$ .

#### ۱-۴-۲-۶ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شدهی $Gr/Pd_6/i(H_2)$

حالت‌های کل (DOS) سیستم‌های  $Gr/Pd_6/iH_2$  برای  $i=1-11$  محاسبه و در شکل (۶-۵۵) نشان داده شده است. در شکل DOS مربوط به صفحه‌ی گرافن خالص با خط‌چین سیاه، DOS مربوط به سیستم  $Gr/Pd_6$  با خط‌چین قرمز، و DOS مربوط به سیستم‌های  $Gr/Pd_6/iH_2$  با خطوط آبی رنگ نشان داده شده است. همان‌طور که در فصل ۴ بیان گردید لایه‌ی گرافن یک شبه‌فلز یا یک نیم‌رسانا با گاف نواری صفر است و در شکل (۴-۲۴-۵) نشان داده شد که جذب خوشه‌ی  $Pd_6$  باعث بوجود آمدن

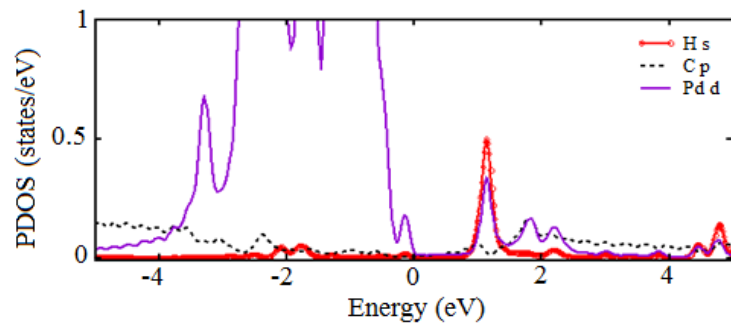
حالت‌های جدید در نقطه‌ی دیراک گرافن و همچنین در نوار ظرفیت می‌شود ولی تغییر چندانی در نوار سانس گرافن ایجاد نمی‌کند. تغییرات ایجاد شده در DOS سیستم  $\text{BN/Pd}_6$  در اثر جذب ۱۱ مولکول هیدروژن در شکل (۵۵-۶) دیده می‌شود.



شکل ۵۵-۶- منحنی‌های DOS سیستم‌های بهینه‌شده‌ی  $\text{Gr/Pd}_6/i(\text{H}_2)$  برای  $i=1-11$ .

جهت بررسی بیشتر ماهیت برهمکنش بین اتم‌های هیدروژن و پالادیوم، چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) را برای آخرین مولکول هیدروژن جذب‌شده یعنی سیستم  $\text{Gr/Pd}_6/11(\text{H}_2)$  محاسبه نمودیم

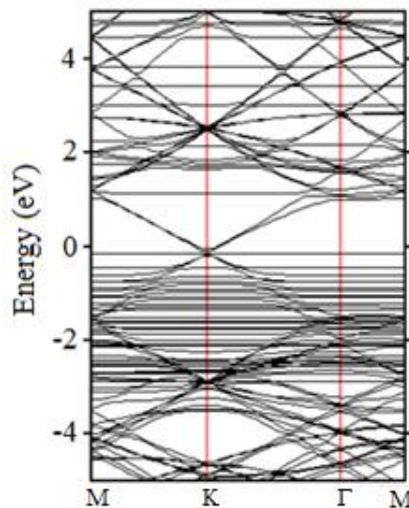
که در شکل (۵۶-۶) نشان داده شده است. در این شکل توزیع اتم‌های H، C، و Pd به طور مجزا رسم شده است. همانطور که در شکل (۵۶-۶) مشاهده می‌کنیم در نوار رسانش همپوشانی بین اوربیتال‌های H:s و Pd:d وجود دارد البته در انرژی‌های حدود ۲ eV همپوشانی بین اوربیتال‌های Pd:d و C:p مشهود است. در پایین تراز فرمی یعنی در سمت نوار ظرفیت، سهم اوربیتال‌های Pd:d بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد.



شکل ۵۶-۶- منحنی PDOS سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Pd<sub>6</sub>/11(H<sub>2</sub>).

#### ۲-۴-۲-۶ ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Pd<sub>6</sub>/11(H<sub>2</sub>)

شکل (۵۷-۶) ساختار نواری را برای سیستم دارای بیشترین میزان جذب هیدروژن یعنی Gr/Pd<sub>6</sub>/11(H<sub>2</sub>) نشان می‌دهد.



شکل ۵۷-۶- ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Pd<sub>6</sub>/11(H<sub>2</sub>)

در فصل ۴ شکل (۴-۲۶-۵) مشاهده نمودیم که جذب خوشه‌ی Pd<sub>6</sub> ساختار نواری گرافن را در نزدیکی نقطه‌ی دیراک تغییر می‌دهد و به دلیل برهمکنش بین اتم‌های Pd و C، نقطه‌ی برخورد

مخروطی شکل واقع در نقطه‌ی دیراک به کمی بالاتر از تراز فرمی انتقال پیدا نمود در نتیجه تراز فرمی به داخل نوار ظرفیت انتقال پیدا کرده است. انتقال الکترون‌ها از خوشه‌های Pd به صفحه‌ی گرافن در سیستم Gr/Pd<sub>6</sub> صورت می‌گیرد و اتم‌های Pd نقش n-type را دارند. در شکل (۶-۵۷) که ساختار نواری را برای سیستم شامل ۱۱ مولکول هیدروژن نشان می‌دهد مشاهده می‌کنیم که نقطه‌ی برخورد مخروطی شکل به کمی پایین‌تر از تراز فرمی انتقال پیدا کرده و می‌توان گفت که انتقال تراز فرمی به داخل نوار رسانش صورت گرفته است. در پیوند میان Pd و H انتقال بار خالص از Pd به H صورت می‌گیرد و در نتیجه در این ساختارها پالادیوم نقش n-type را دارد. بررسی دقیق‌تر انتقال بار در بخش بعدی صورت گرفته است.

### ۳-۴-۲-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>)

در این بخش به مطالعه‌ی دقیق نوع برهمکنش در هنگام جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سیستم‌های گرافنی پوشش داده شده با خوشه‌های Pd<sub>6</sub> می‌پردازیم. نتایج بدست‌آمده از محاسبات میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌های سیستم Gr/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) در جدول (۶-۲۰) لیست شده است که شامل بار مؤثر میانگین روی اتم‌های Pd و H، و همچنین بار مؤثر روی اتم‌های C متصل به اتم‌های Pd می‌باشد. جدول ۶-۲۰ جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Pd<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته‌ی میانگین اتم‌های Pd، H، و میزان بار انتقال یافته‌ی اتم C.

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_C$ | $\Delta Q_{av}^{Pd}$ | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|-------------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| -۰/۳۲۲            | -۰/۰۴۸       | ۰/۱۳۷                | ۱                        |
| -۰/۲۷۲            | -۰/۰۵۲       | ۰/۲۱۱                | ۲                        |
| -۰/۲۸۹            | -۰/۰۵۵       | ۰/۳۱۲                | ۳                        |
| -۰/۲۸۵            | -۰/۰۵۴       | ۰/۴۰۴                | ۴                        |
| -۰/۲۹۰            | -۰/۰۵۷       | ۰/۵۱۱                | ۵                        |
| -۰/۲۶۷            | -۰/۰۵۴       | ۰/۵۶۹                | ۶                        |
| -۰/۲۸۱            | -۰/۰۵۶       | ۰/۶۸۹                | ۷                        |
| -۰/۲۹۰            | -۰/۰۵۵       | ۰/۸۰۶                | ۸                        |
| -۰/۲۶۷            | -۰/۰۶۱       | ۰/۸۴۰                | ۹                        |
| -۰/۲۵۶            | -۰/۰۵۹       | ۰/۸۹۰                | ۱۰                       |
| -۰/۳۵۱            | -۰/۰۳۸       | ۱/۳۰۱                | ۱۱                       |

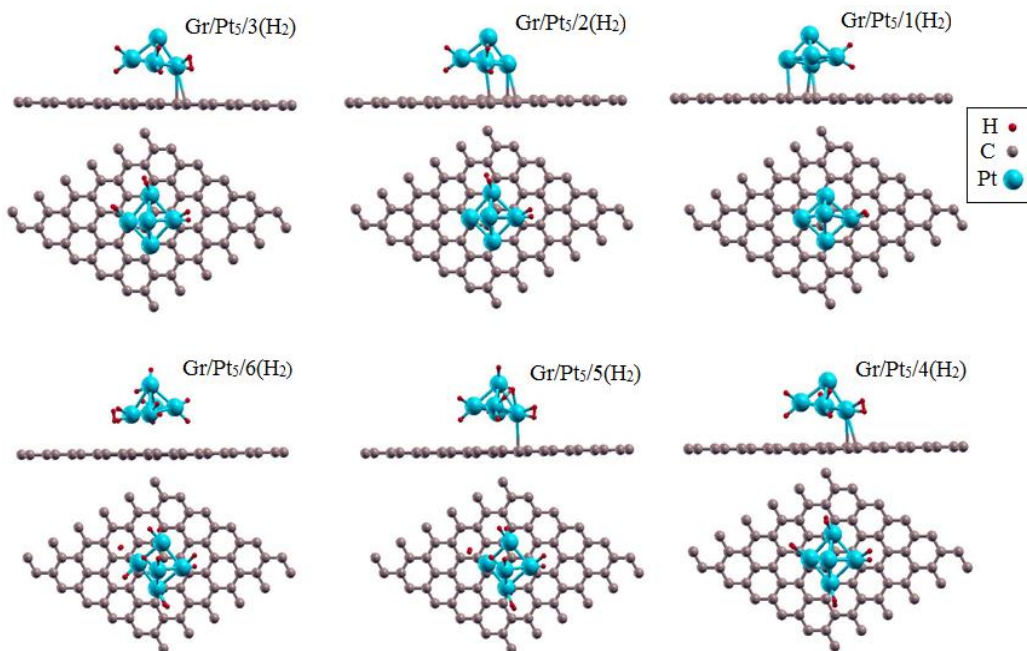
نتایج آنالیز وورونی نشان می‌دهد که انتقال بار خالص از اتم‌های Pd به اتم‌های کربن و هیدروژن اتفاق می‌افتد. جذب مولکول‌های هیدروژن روی اتم‌های Pd از طریق برهکنش نوع کوپاس انجام می‌گیرد. علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Pd نشان می‌دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین Pd و H<sub>2</sub>، انتقال بار خالص از اتم‌های Pd به H صورت گرفته است. بار میانگین روی اتم‌های هیدروژن در محدوده  $e -0.256$  تا  $e -0.351$  تغییر می‌کند. همچنین بار میانگین روی اتم‌های Pd در طی جذب ۱ الی ۱۱ مولکول هیدروژن از مقدار  $e +0.137$  تا  $e +1.301$  افزایش می‌یابد.

در این بخش به مرور نتایجی که در بخش‌های (۳-۲-۶) و (۴-۲-۶) یعنی جذب هیدروژن بر روی صفحه‌ی گرافن پوشش داده شده با خوشه‌های Pd<sub>5</sub> و Pd<sub>6</sub> گرفتیم پرداخته و آن‌ها را با هم مقایسه می‌کنیم. نتایج محاسبه‌ی انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) نشان داد که صفحه‌ی Gr/Pd<sub>5</sub> قادر به جذب ۵ مولکول H<sub>2</sub> می‌باشد و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن (E<sub>ad</sub>) در بازه‌ی  $eV 0.238$  تا  $eV 0.359$  قرار دارد. برای صفحه‌ی Gr/Pd<sub>6</sub> نتایج محاسبه‌ی E<sub>s</sub> مشخص نمود که بیشینه‌ی تعداد جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی آن، ۱۱ مولکول می‌باشد و برای این مولکول‌های H<sub>2</sub> جذب‌شده، انرژی جذب میانگین E<sub>ad</sub> در بازه‌ی  $eV 0.233$  تا  $eV 0.376$  می‌باشد. در نتیجه با افزایش تعداد اتم‌های خوشه‌ی Pd<sub>n</sub> از ۵ به ۶، تعداد مولکول‌های H<sub>2</sub> جذب شده نیز از ۵ مولکول به ۱۱ مولکول افزایش یافته است. بررسی چگالی حالت‌ها و ساختار نواری نشان می‌دهد که در سیستم Gr/Pd<sub>5</sub>/5H<sub>2</sub> یک قله جدید در نوار رسانش ایجاد شده است که با توجه به نمودار PDOS این قله مربوط به همپوشانی اوربیتال‌های H:s و Pd:d می‌باشد. در پایین تراز فرمی یعنی در سمت نوار ظرفیت، سهم اوربیتال‌های Pd:d بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد. بررسی ساختار نواری سیستم شامل ۵ مولکول هیدروژن نشان می‌دهد که نقطه‌ی برخورد مخروطی شکل به پایین تر از تراز فرمی انتقال پیدا کرده و می‌توان گفت که انتقال تراز فرمی به داخل نوار رسانش صورت گرفته است. چگالی حالت‌های جزئی سیستم Gr/Pd<sub>6</sub>/11(H<sub>2</sub>) نشان می‌دهد

که در نوار رسانش همپوشانی بین اوربیتال‌های H:s، و Pd:d وجود دارد البته در انرژی‌های حدود eV ۲ همپوشانی بین اوربیتال‌های Pd:d، و C:p مشهود است. در پایین تراز فرمی یعنی در سمت نوار ظرفیت، سهم اوربیتال‌های Pd:d بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد. بررسی میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌ها پس از جذب مولکول‌های H<sub>2</sub> در هر دو سیستم Gr/Pd<sub>5</sub> و Gr/Pd<sub>6</sub> نشان داد که اتم‌های خوشه‌ی Pd الکترون از دست داده و اتم‌های H و C الکترون بدست آورده‌اند و انتقال بار خالص از اتم‌های Pd به اتم‌های کربن و هیدروژن اتفاق می‌افتد. بار میانگین روی اتم‌های Pd در سیستم‌های Gr/Pd<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> در طی جذب ۱ الی ۵ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی e +۰/۱۹۰ تا e +۰/۷۷۸ و در سیستم‌های Gr/Pd<sub>6</sub>/iH<sub>2</sub> در طی جذب ۱ الی ۱۱ مولکول هیدروژن در محدوده‌ی e +۰/۱۳۷ تا e +۱/۳۰۱ می‌باشد.

## ۶-۲-۵ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی گرافن پوشش داده شده با خوشه‌ی Pt<sub>5</sub>

جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>5</sub> مطالعه گردید. برای مشخص کردن بیشینه‌ی ظرفیت جذب مولکول هیدروژن روی سیستم Gr/Pt<sub>5</sub>، مولکول‌های H<sub>2</sub> را یکی یکی در نزدیکی اتم‌های پلاتین به این ساختار اضافه نموده و بهینه‌سازی می‌نماییم. مقادیر محاسبه‌شده در جدول (۶-۲۱) شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن (E<sub>s</sub>)، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن (E<sub>ad</sub>)، طول پیوند H-H در هر مرحله (d<sup>H-H</sup>)، طول پیوند میانگین Pt-H (d<sup>Pt-H</sup><sub>av</sub>)، کمترین طول پیوند Pt-C (d<sup>Pt-C</sup>) می‌باشد. مقادیر محاسبه‌شده‌ی انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) نشان می‌دهد که سیستم Gr/Pt<sub>5</sub> توانایی جذب حداکثر ۶ مولکول H<sub>2</sub> با انرژی جذب میانگین eV/H<sub>2</sub> ۰/۹۱۱ را دارا می‌باشد. انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) برای مولکول هیدروژن هفتم برابر با eV ۰/۰۲۹ می‌باشد و با توجه به اینکه از مقدار ۰/۱ eV کمتر می‌باشد و جذب صورت نمی‌گیرد، فرایند جذب را متوقف نموده و مولکول H<sub>2</sub> هفتم را در نظر نمی‌گیریم. در شکل (۶-۵۸) ساختار ژئومتری بهینه‌شده‌ی سیستم‌های شامل ۱ الی ۶ مولکول H<sub>2</sub> جذب شده روی صفحه‌ی Gr/Pt<sub>5</sub> نشان داده شده است.



شکل ۶-۵۸- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی ۱ الی ۶ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>5</sub>.

انرژی جذب اولین مولکول H<sub>2</sub> بر روی ساختار Gr/Pt<sub>5</sub> مقدار ۱/۰۹۳ eV بدست آمد. با توجه به رابطه‌ی (۳-۶) مقدار مثبت انرژی جذب، نشان‌دهنده‌ی یک جذب گرماده می‌باشد. طول پیوند H-H برای یک مولکول H<sub>2</sub> منزوی برابر با ۰/۷۴۸ Å می‌باشد، اما وقتی روی ساختار Gr/Pt<sub>5</sub> جذب شد به مقدار ۱/۷۵۴ Å افزایش یافت که نشان‌دهنده‌ی جداسدگی کامل مولکول H<sub>2</sub> می‌باشد [۶۰]. افزایش مقادیر طول پیوند H-H در همه‌ی مولکول‌های H<sub>2</sub> نشان می‌دهد که برهمکنش میان اتم‌های H در مولکول هیدروژن ضعیف‌تر شده است. این جداسدگی اتم‌های هیدروژن باعث قوی‌تر شدن پیوند بین Pt و H شده که منجر به بالا بودن مقدار انرژی جذب در این ساختارها می‌گردد. میزان انرژی جذب و طول پیوندها نشان می‌دهد که مولکول هیدروژن اول بر روی ساختار Gr/Pt<sub>5</sub> جذب شده است [۱۱۳]. مطابق مقادیر جدول (۶-۲۱) انرژی جذب میانگین در بازه‌ی ۰/۷۸۳ eV/H<sub>2</sub> تا ۱/۰۹۳ eV/H<sub>2</sub> می‌باشد و بیشترین مقدار انرژی جذب مربوط به اولین H<sub>2</sub> جذب شده می‌باشد. همراه با افزایش تعداد H<sub>2</sub> جذب شده، طول پیوند Pt-C روند افزایشی دارد و از مقدار ۲/۹۰۶ Å در مولکول هیدروژن اول به مقدار ۱

۳/۲۱۲ در مولکول هیدروژن ششم می‌رسد و نشان می‌دهد که افزایش تعداد  $H_2$  جذب‌شده توسط

خوشه‌ی  $Pt_5$ ، منجر به ضعیف‌تر شدن برهمکنش بین خوشه و صفحه‌ی  $Gr$  می‌گردد [۶۰].

جدول ۶-۲۱- مقادیر محاسبه‌شده‌ی طول پیوند  $H-H$  ( $d^{H-H}$ )، طول پیوند میانگین  $Pt-H$  ( $d_{av}^{Pt-H}$ )، کمترین طول پیوند  $Pt-C$  ( $d^{Pt-C}$ )، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن ( $E_s$ )، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن ( $E_{ad}$ ) برای سیستم‌های  $Gr/Pt_5/i(H_2)$  شامل ۱ الی ۶ مولکول هیدروژن جذب شده.

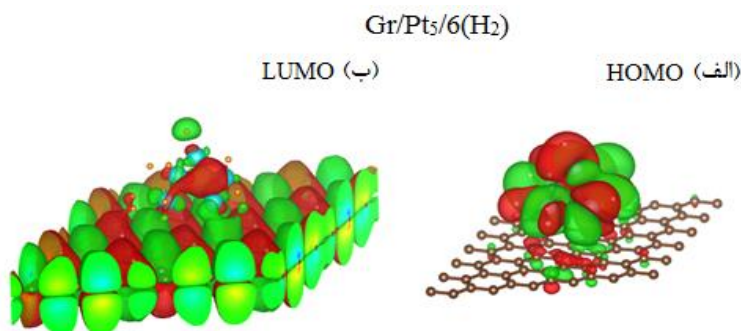
| $E_{ad}$ (eV) | $E_s$ (eV) | $d^{Pt-C}$ (Å) | $d_{av}^{Pt-H}$ (Å) | $d^{H-H}$ (Å) | تعداد $H_2$ (i) |
|---------------|------------|----------------|---------------------|---------------|-----------------|
| ۱/۰۹۳         | ۱/۰۹۳      | ۲/۹۰۶          | ۱/۵۷۶               | ۱/۷۵۴         | ۱               |
| ۱/۰۴۳         | ۰/۹۹۲      | ۲/۹۴۶          | ۱/۵۷۳               | ۱/۹۲۳         | ۲               |
| ۰/۸۷۹         | ۰/۵۵۳      | ۲/۹۸۴          | ۱/۶۱۵               | ۰/۹۴۹         | ۳               |
| ۰/۷۸۳         | ۰/۴۹۴      | ۲/۹۹۹          | ۱/۶۷۶               | ۱/۷۴۳         | ۴               |
| ۰/۹۱۲         | ۱/۴۲۹      | ۳/۲۱۲          | ۱/۶۷۶               | ۲/۱۵۲         | ۵               |
| ۰/۹۱۱         | ۰/۹۰۵      | ۳/۴۰۸          | ۱/۶۸۸               | ۰/۹۸۱         | ۶               |

### ۱-۵-۲-۶ اوربیتال‌های مولکولی سیستم بهینه‌شده‌ی $Gr/Pt_5/6(H_2)$

برای سیستم  $Gr/Pt_5/6(H_2)$  نیز پس از محاسبه نمودارهای HOMO و LUMO به ترتیب در شکل-

های (۶-۵۹) الف و ب نشان داده شده است. رنگ‌های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های

مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.



شکل ۶-۵۹- الف) HOMO و ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم  $Gr/Pt_5/6(H_2)$ . رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

تمرکز تابع موج نشان‌دهنده‌ی مکان‌های فعال در ساختارهای بهینه‌شده می‌باشد. همانگونه که در

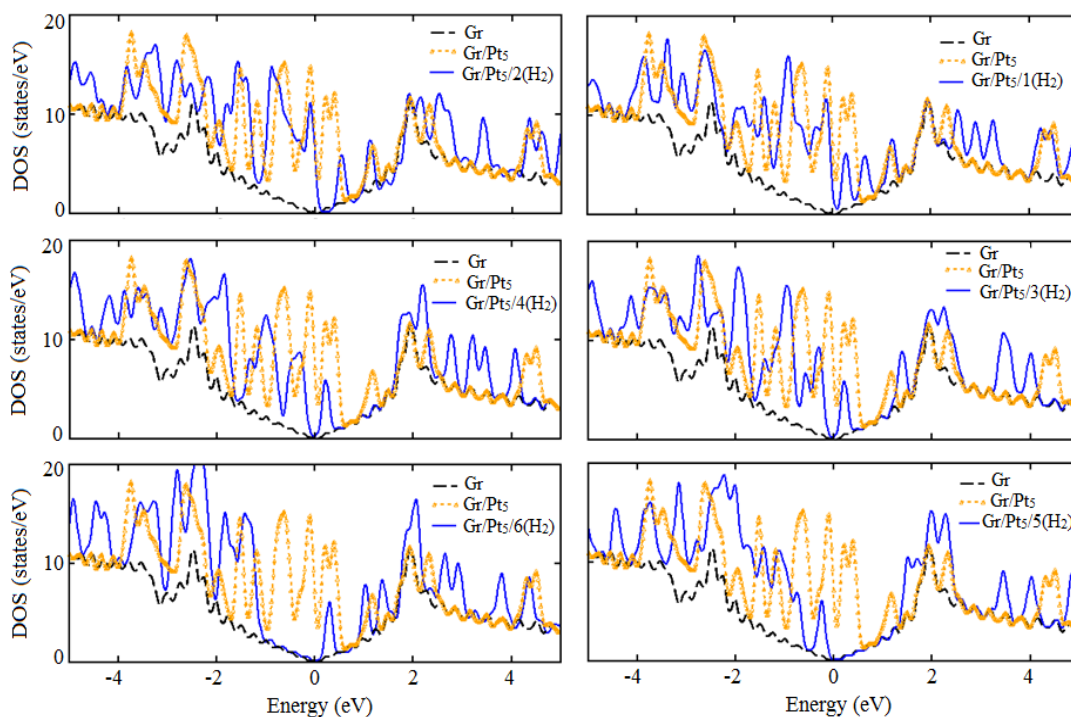
HOMO مشاهده می‌گردد مکان‌های فعال به طور عمده از پیوند اربیتال‌های اتمی فلز واسطه‌ی  $Pt$  و

اتم‌های  $H$  تشکیل شده است که نشان‌دهنده‌ی جذب اتم‌های  $H$  بر روی خوشه‌ی  $Pt_5$  می‌باشد. مکان‌های

فعال تا حدودی نیز از پیوند اربیتال‌های اتمی C مربوط به زیرلایه‌ی Gr با اتم‌های Pt تشکیل شده است که به دلیل جذب خوشه‌ی Pt<sub>5</sub> روی صفحه‌ی Gr می‌باشد.

## ۲-۵-۲-۶ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>)

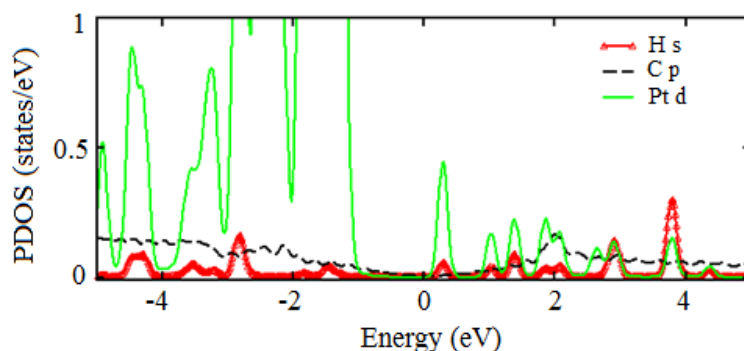
چگالی حالت‌های کل (DOS) برای سیستم‌های Gr/Pt<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> (i=1-6) محاسبه گردید. در شکل ۶-۶ جهت مقایسه DOS مربوط به صفحه‌ی گرافن خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم Gr/Pt<sub>5</sub> با خط چین نارنجی، و DOS مربوط به سیستم‌های Gr/Pt<sub>5</sub>/iH<sub>2</sub> با خطوط آبی رنگ نشان داده شده است. در شکل ۶-۶ مشاهده می‌شود که جذب مولکول‌های هیدروژن باعث تغییرات زیادی در DOS سیستم Gr/Pt<sub>5</sub> گردیده و قله‌های جدیدی در نمودار DOS در حوالی نقطه‌ی دیراک ایجاد شده است که این تغییرات ایجاد شده در قله‌ها ناشی از جذب هیدروژن می‌باشد. همچنین در شکل ۶-۶ واضح است که در همه‌ی نمودارها، گاف نواری صفر می‌باشد.



شکل ۶-۶- منحنی‌های DOS سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۶.

شکل ۶-۶۱ نمودار چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) سیستم Gr/Pt<sub>5</sub>/6(H<sub>2</sub>) را نشان می‌دهد که در آن توزیع اتم‌های H، C، و Pt به طور مجزا رسم شده است. همانطور که در شکل ۶-۶۱ مشخص

است حالت‌های اتم Pt نسبت به سایر اتم‌ها در نواحی اطراف تراز فرمی بیشتر است و منجر به ایجاد قله‌های بزرگی در اطراف نقطه‌ی دیراک گرافن شده است. در پایین تراز فرمی یعنی در سمت نوار ظرفیت، سهم اوربیتال‌های Pt:d بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد ولی در انرژی‌های بالاتر از تراز فرمی یعنی در سمت نوار رسانش همپوشانی زیادی بین اوربیتال‌های H:s، و Pt:d دیده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی یک پیوند قوی میان آن‌ها می‌باشد.

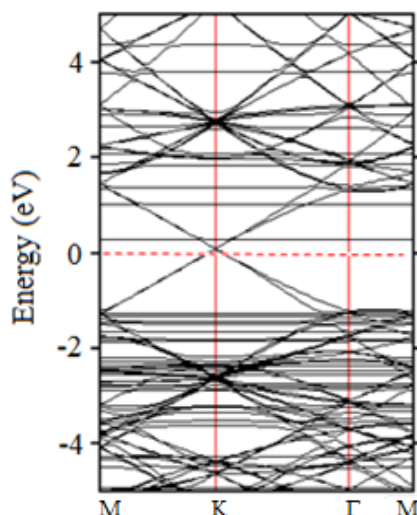


شکل ۶-۶۱- منحنی PDOS سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>5</sub>/6(H<sub>2</sub>).

### ۳-۵-۲-۶ ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>5</sub>/6(H<sub>2</sub>)

شکل (۶-۶۲) ساختار نواری را برای سیستم Gr/Pt<sub>5</sub>/6(H<sub>2</sub>) که دارای بیشترین میزان جذب هیدروژن

برای ساختار Gr/Pt<sub>5</sub> است، نشان می‌دهد.



شکل ۶-۶۲- ساختار نواری سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>5</sub>/6(H<sub>2</sub>).

در فصل ۴ شکل (۴-۲۶) مشاهده نمودیم که جذب خوشه‌ی Pt<sub>5</sub> ساختار نواری گرافن را در

نزدیکی نقطه‌ی دیراک تغییر می‌دهد و به دلیل برهمکنش بین خوشه‌های Pt و صفحه‌ی گرافن، نقطه‌ی برخورد مخروطی شکل به پایین تر از تراز فرمی انتقال پیدا نمود در نتیجه تراز فرمی به داخل نوار رسانش انتقال پیدا کرده است. انتقال الکترون از خوشه‌ی Pt<sub>5</sub> به صفحه‌ی گرافن در سیستم Gr/Pt<sub>5</sub> باعث شده که اتم‌های Pt نقش n-type را داشته باشد.

#### ۴-۵-۲-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>)

نتایج بدست آمده از محاسبات میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌های سیستم Gr/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>) در جدول (۲۲-۶) لیست شده است که شامل بار مؤثر میانگین روی اتم‌های Pt و H، و همچنین بار مؤثر روی اتم‌های C متصل به اتم‌های Pt می‌باشد.

جدول ۲۲-۶- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Pt<sub>5</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته‌ی میانگین اتم‌های Pt، H، و میزان بار انتقال یافته‌ی اتم C.

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_C$ | $\Delta Q_{av}^{Pt}$ | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|-------------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| -۰/۹۵۷            | -۰/۰۲۰       | ۰/۴۱۷                | ۱                        |
| -۰/۹۹۵            | -۰/۰۳۵       | ۰/۷۷۶                | ۲                        |
| -۰/۸۵۲            | -۰/۰۳۴       | ۰/۹۹۰                | ۳                        |
| -۰/۷۲۷            | -۰/۰۳۱       | ۱/۱۳۱                | ۴                        |
| -۰/۷۸۷            | -۰/۰۲۴       | ۱/۵۱۹                | ۵                        |
| -۰/۷۴۶            | -۰/۰۰۸       | ۱/۷۵۰                | ۶                        |

نتایج آنالیز وورونی نشان می‌دهد که انتقال بار خالص از اتم‌های Pt به اتم‌های کربن و هیدروژن اتفاق می‌افتد. جذب مولکول‌های H<sub>2</sub> بر روی اتم‌های Pt در نتیجه‌ی برهکنش نوع کوپاس می‌باشد [۳۶]. علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب شده روی اتم‌های Pt نشان می‌دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین Pt و H<sub>2</sub>، انتقال بار خالص از اتم‌های Pt به H صورت گرفته است. بار میانگین روی اتم‌های هیدروژن در محدوده‌ی e -۰/۷۲۷ تا e -۰/۹۹۵ تغییر می‌کند. همچنین بار میانگین روی اتم‌های Pt در طی جذب ۱ الی ۶ مولکول هیدروژن از مقدار e +۰/۴۱۷ تا e +۱/۷۵۰ افزایش می‌یابد.

#### ۶-۲-۶ جذب هیدروژن روی صفحه‌ی گرافن پوشش داده شده با خوشه‌ی Pt<sub>6</sub>

برای مشخص کردن بیشینه‌ی ظرفیت جذب مولکول هیدروژن روی سیستم Gr/Pt<sub>6</sub>، مشابه حالات

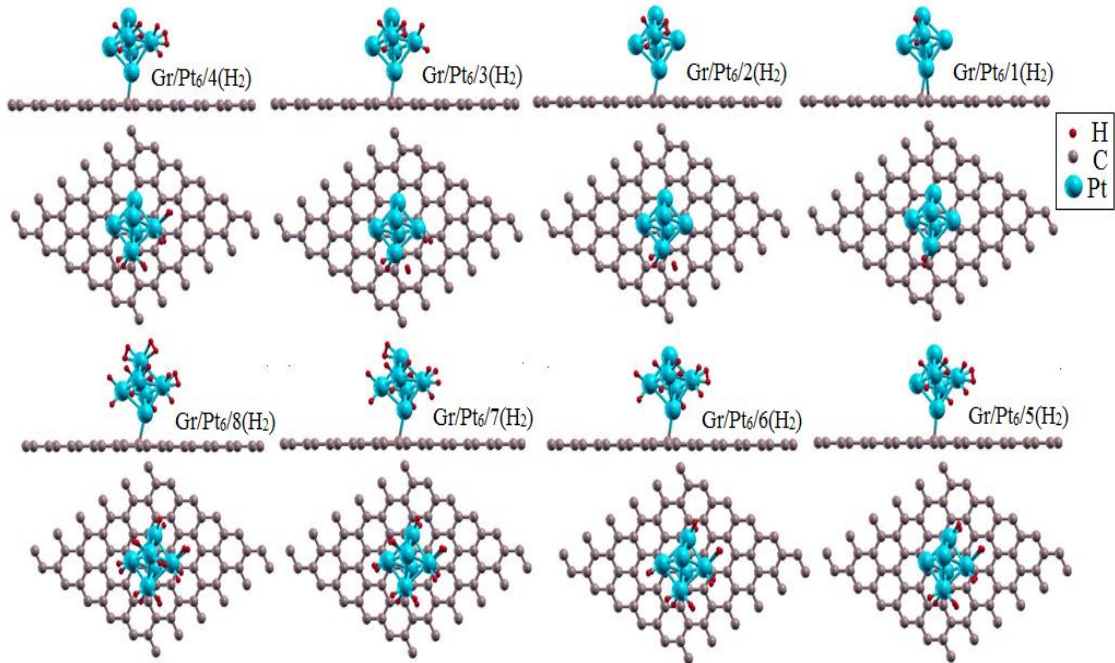
قبلی مولکول‌های H<sub>2</sub> را یکی یکی در نزدیکی اتم‌های Pt به این ساختار اضافه نموده و بهینه‌سازی می‌نماییم. مقادیر محاسبه‌شده در جدول (۶-۲۳) شامل انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن (E<sub>s</sub>)، انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن (E<sub>ad</sub>)، طول پیوند H-H در هر مرحله (d<sup>H-H</sup>)، طول پیوند میانگین Pt-H (d<sup>Pt-H</sup><sub>av</sub>)، کمترین طول پیوند Pt-C (d<sup>Pt-C</sup>) می‌باشد.

جدول ۶-۲۳- مقادیر محاسبه‌شده‌ی طول پیوند H-H (d<sup>H-H</sup>)، طول پیوند میانگین Pt-H (d<sup>Pt-H</sup><sub>av</sub>)، کمترین طول پیوند Pt-C (d<sup>Pt-C</sup>)، انرژی جذب در هر مرحله جذب مولکول هیدروژن (E<sub>s</sub>)، و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن (E<sub>ad</sub>) برای سیستم‌های Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) شامل ۱ الی ۸ مولکول هیدروژن جذب شده.

| E <sub>ad</sub> (eV) | E <sub>s</sub> (eV) | d <sup>Pt-C</sup> (Å) | d <sup>Pt-H</sup> <sub>av</sub> (Å) | d <sup>H-H</sup> (Å) | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|----------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------------------|
| ۱/۶۷۶                | ۱/۶۷۶               | ۲/۳۰۷                 | ۱/۵۸۳                               | ۱/۸۲۷                | ۱                        |
| ۰/۷۲۴                | ۰/۲۲۷               | ۲/۲۸۲                 | ۱/۷۱۱                               | ۰/۸۵۹                | ۲                        |
| ۰/۸۴۱                | ۱/۰۷۳               | ۲/۲۶۱                 | ۱/۶۶۶                               | ۱/۸۱۹                | ۳                        |
| ۰/۶۷۸                | ۰/۱۸۸               | ۲/۲۹۴                 | ۱/۷۲۵                               | ۰/۸۲۰                | ۴                        |
| ۰/۷۷۷                | ۱/۱۷۲               | ۲/۳۰۹                 | ۱/۷۰۲                               | ۱/۷۹۰                | ۵                        |
| ۰/۷۸۲                | ۰/۸۱۰               | ۲/۳۶۳                 | ۱/۶۷۰                               | ۱/۸۶۸                | ۶                        |
| ۰/۷۰۴                | ۰/۲۳۸               | ۲/۳۸۹                 | ۱/۶۷۳                               | ۰/۸۴۸                | ۷                        |
| ۰/۶۵۱                | ۰/۲۷۵               | ۲/۳۶۳                 | ۱/۷۰۲                               | ۰/۸۴۸                | ۸                        |

مقادیر محاسبه‌شده‌ی انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) نشان می‌دهد که سیستم Gr/Pt<sub>6</sub>، توانایی جذب حداکثر ۸ مولکول H<sub>2</sub> با انرژی جذب میانگین  $eV/H_2$  ۰/۶۵۱ را دارا می‌باشد. انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) برای مولکول هیدروژن نهم از مقدار ۰/۱ eV کمتر می‌باشد به همین دلیل مولکول H<sub>2</sub> نهم را در نظر نمی‌گیریم. انرژی جذب اولین مولکول هیدروژن بر روی ساختار Gr/Pt<sub>6</sub> مقدار  $eV/H_2$  ۱/۶۷۶ بدست آمد و طول پیوند H-H پس از جذب روی سیستم Gr/Pt<sub>6</sub> به ۱/۸۲۷ Å رسید که از طول پیوند یک مولکول هیدروژن منزوی (۰/۷۴۸ Å) بیشتر بوده و نشان می‌دهد که جداشدگی کامل اتم‌های H از یکدیگر در اثر جذب بر روی اتم Pt اتفاق افتاده است. با توجه به نتایج محاسبات که در جدول (۶-۲۳) مشاهده می‌شود، مقادیر E<sub>ad</sub> در بازه‌ی  $eV/H_2$  ۰/۶۵۱ و  $eV/H_2$  ۱/۶۷۶ تغییر می‌کند که نشان‌دهنده‌ی برهمکنش قوی بین اتم‌های H و Pt می‌باشد. نزدیکترین فاصله‌ی بین خوشه‌ی Pt<sub>6</sub> و صفحه‌ی گرافن مربوط به مولکول هیدروژن سوم می‌باشد که برای این سیستم طول پیوند Pt-C معادل

با  $2/261 \text{ \AA}$  محاسبه شده است. شکل (۶-۶۳) ساختارهای بهینه‌شده‌ی سیستم‌های شامل ۱ الی ۸ مولکول  $\text{H}_2$  جذب شده روی صفحه‌ی  $\text{Gr/Pt}_6$  را نشان می‌دهد.



شکل ۶-۶۳- نمای بالا و پهلو از ساختارهای بهینه‌شده‌ی ۱ الی ۸ مولکول هیدروژن جذب شده روی سیستم بهینه‌شده‌ی  $\text{Gr/Pt}_6$ .

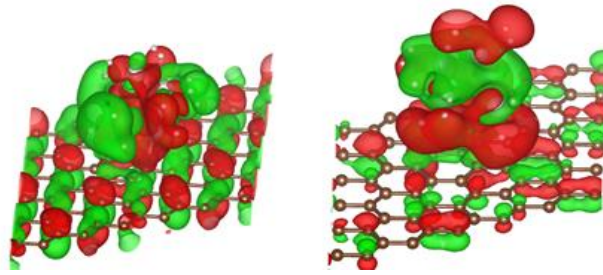
### ۱-۶-۲-۶ اوربیتال‌های مولکولی سیستم بهینه‌شده‌ی $\text{Gr/Pt}_6/8(\text{H}_2)$

در این بخش به بررسی توزیع تابع موج سیستم  $\text{Gr/Pt}_6/8(\text{H}_2)$  با کمک نمایش بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) می‌پردازیم. HOMO و LUMO به ترتیب در شکل‌های (۶-۶۴) الف و ب دیده می‌شود. رنگ‌های قرمز و سبز در شکل، به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند. در شکل‌های (۶-۶۴) الف و ب مشاهده می‌کنیم که در هر دوی HOMO و LUMO مکان‌های فعال به طور عمده از پیوند اربیتال‌های اتمی فلز واسطه‌ی Pt و اتم‌های H تشکیل شده است که نشان‌دهنده‌ی جذب اتم‌های H بر روی خوشه‌ی  $\text{Pt}_6$  می‌باشد. همچنین برهمکنش بین زیرلایه‌ی گرافن با اتم‌های Pt نیز نقش مؤثری در تابع موج دارند در نتیجه مکان‌های فعال تا حدودی نیز از پیوند اربیتال‌های اتمی C اتم‌های C مربوط به زیرلایه‌ی گرافن با اتم‌های پلاتین تشکیل شده است.

Gr/Pt<sub>6</sub>/8(H<sub>2</sub>)

LUMO (ب)

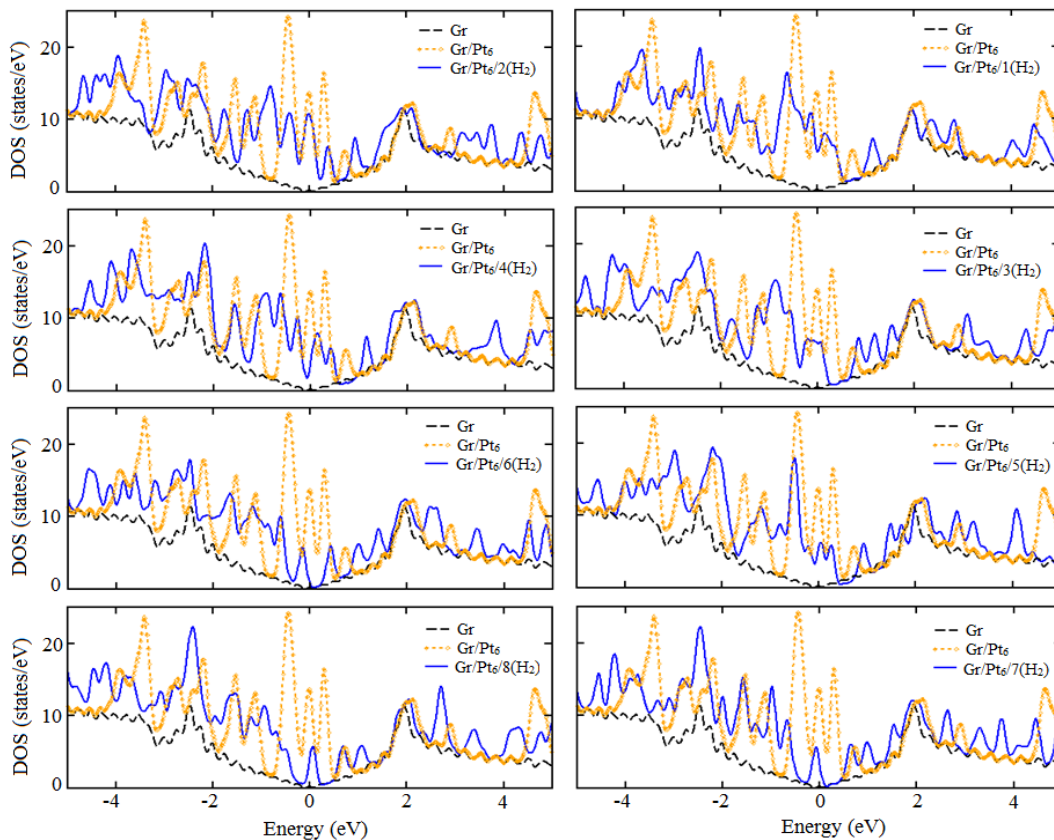
HOMO (الف)



شکل ۶-۶۴- (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به پایدارترین پیکربندی سیستم Gr/Pt<sub>6</sub>/8(H<sub>2</sub>). رنگ‌های قرمز و سبز به ترتیب نمایانگر علامت‌های مثبت و منفی تابع موج می‌باشند.

### ۲-۶-۲-۶ چگالی حالت‌های سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>)

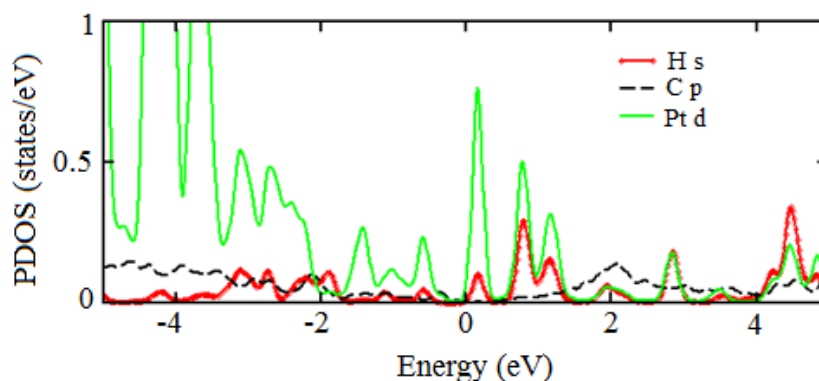
چگالی حالت‌های کل (DOS) برای سیستم‌های Gr/Pt<sub>6</sub>/iH<sub>2</sub> (i=۱-۸) محاسبه گردید. در شکل ۶-۶۵ جهت مقایسه DOS مربوط به صفحه‌ی گرافن خالص با خط چین سیاه، DOS مربوط به سیستم Gr/Pt<sub>6</sub> با خط چین نارنجی، و DOS مربوط به سیستم‌های Gr/Pt<sub>6</sub>/iH<sub>2</sub> با خطوط آبی رنگ نشان داده شده است.



شکل ۶-۶۵- منحنی‌های DOS سیستم‌های بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) برای i=۱-۸.

همان‌طور که می‌دانیم لایه‌ی گرافن یک شبه‌فلز یا یک نیم‌رسانا با گاف نواری صفر است و جذب خوشه‌ی Pt<sub>6</sub> باعث بوجود آمدن حالت‌های جدید در نزدیکی تراز فرمی گردید که در شکل (۴-۲۴-و) نشان داده شد و ظهور این حالت‌های جدید در نقطه‌ی دیراک گرافن نشان‌دهنده‌ی انتقال بار بین خوشه Pt<sub>6</sub> و صفحه‌ی گرافن و در نتیجه ایجاد پیوند بین آن‌ها می‌باشد. در شکل (۶-۶۵) مشاهده می‌شود که جذب مولکول‌های هیدروژن باعث تغییرات زیادی در DOS سیستم Gr/Pt<sub>6</sub> گردیده و قله‌های جدیدی در نمودار DOS در حوالی نقطه‌ی دیراک ایجاد شده است که این تغییرات ایجاد شده در قله‌ها ناشی از جذب هیدروژن می‌باشد. همچنین در شکل (۶-۶۵) واضح است که در همه‌ی نمودارها، گاف نواری صفر می‌باشد.

شکل (۶-۶۶) نمودار چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) سیستم Gr/Pt<sub>6</sub>/8(H<sub>2</sub>) را نشان می‌دهد که در آن توزیع اتم‌های H، C، و Pt به طور مجزا رسم شده است. همان‌طور که در شکل (۶-۶۶) مشخص است حالت‌های اتم Pt نسبت به سایر اتم‌ها در نواحی اطراف تراز فرمی بیشتر است و منجر به ایجاد قله‌های بزرگی در اطراف نقطه‌ی دیراک گرافن شده است. در پایین تراز فرمی یعنی در سمت نوار ظرفیت، سهم اوربیتال‌های Pt:d بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد ولی در انرژی‌های بالاتر از تراز فرمی یعنی در سمت نوار رسانش همپوشانی زیادی بین اوربیتال‌های H:s و Pt:d دیده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی یک پیوند قوی میان آن‌ها می‌باشد.

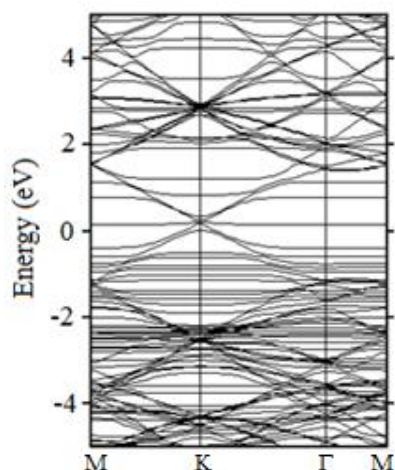


شکل ۶-۶۶- منحنی PDOS سیستم بهینه‌شده‌ی Gr/Pt<sub>6</sub>/8(H<sub>2</sub>).

## ۳-۶-۲-۶ ساختار نواری سیستم بهینه‌شدهی Gr/Pt<sub>6</sub>/8(H<sub>2</sub>)

شکل (۶۷-۶) ساختار نواری را برای سیستم دارای بیشترین میزان جذب هیدروژن یعنی

Gr/Pt<sub>6</sub>/8(H<sub>2</sub>) نشان می‌دهد.



شکل ۶۷-۶- ساختار نواری سیستم بهینه‌شدهی Gr/Pt<sub>6</sub>/8(H<sub>2</sub>).

در فصل ۴ شکل (۴-۲۶-ز) مشاهده نمودیم که جذب خوشه‌ی Pt<sub>6</sub> ساختار نواری گرافن را در نزدیکی نقطه‌ی دیراک تغییر می‌دهد و به دلیل برهمکنش بین خوشه‌های Pt و صفحه‌ی گرافن، نقطه‌ی برخورد مخروطی شکل به پایین‌تر از تراز فرمی انتقال پیدا نمود در نتیجه تراز فرمی به داخل نوار رسانش انتقال پیدا کرده است. انتقال الکترون‌ها از خوشه‌های Pt به صفحه‌ی گرافن در سیستم Gr/Pt<sub>6</sub> باعث شده که اتم‌های Pt نقش n-type را داشته باشد. در شکل (۶۷-۶) که ساختار نواری را برای سیستم شامل ۸ مولکول هیدروژن نشان می‌دهد مشاهده می‌کنیم که که نقطه‌ی برخورد مخروطی شکل به کمی بالاتر از تراز فرمی انتقال پیدا کرده است. در پیوند میان Pt و H انتقال بار خالص از Pt به H صورت می‌گیرد و در نتیجه در این ساختارها پلاتین نقش n-type را دارد. بررسی دقیق‌تر انتقال بار در بخش بعدی صورت گرفته است.

## ۴-۶-۲-۶ آنالیز جمعیت بار وورونی سیستم‌های بهینه‌شدهی Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>)

در این بخش به مطالعه‌ی دقیق نوع برهمکنش در هنگام جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سیستم‌های گرافنی پوشش داده شده با خوشه‌های Pt<sub>6</sub> می‌پردازیم. نتایج بدست‌آمده از محاسبات میزان

انتقال بار وورونی بین اتم‌های سیستم Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>) در جدول (۶-۲۴) لیست شده است که شامل بار مؤثر میانگین روی اتم‌های Pt و H، و همچنین بار مؤثر روی اتم‌های C متصل به اتم‌های Pt می‌باشد. نتایج آنالیز وورونی نشان می‌دهد که انتقال بار خالص از اتم‌های Pt به اتم‌های کربن و هیدروژن اتفاق می‌افتد.

جدول ۶-۲۴- جمعیت بار وورونی مربوط به سیستم Gr/Pt<sub>6</sub>/i(H<sub>2</sub>). میزان بار انتقال یافته‌ی میانگین اتم‌های Pt، H، و میزان بار انتقال یافته‌ی اتم C.

| $\Delta Q_{av}^H$ | $\Delta Q_C$ | $\Delta Q_{av}^{Pt}$ | تعداد H <sub>2</sub> (i) |
|-------------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| -۰/۹۵۴            | -۰/۰۲۴       | ۰/۳۷۲                | ۱                        |
| -۰/۶۵۱            | -۰/۰۲۴       | ۰/۴۸۹                | ۲                        |
| -۰/۷۴۶            | -۰/۰۲۶       | ۰/۷۹۱                | ۳                        |
| -۰/۶۴۱            | -۰/۰۲۹       | ۰/۹۰۰                | ۴                        |
| -۰/۷۰۰            | -۰/۰۲۷       | ۱/۱۸۵                | ۵                        |
| -۰/۷۵۲            | -۰/۰۱۱       | ۱/۵۰۲                | ۶                        |
| -۰/۷۲۸            | -۰/۰۰۵       | ۱/۶۹۳                | ۷                        |
| -۰/۶۷۳            | -۰/۰۰۵       | ۱/۷۹۲                | ۸                        |

علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده روی اتم‌های Pt نشان می‌دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین Pt و H<sub>2</sub>، انتقال بار خالص از اتم‌های Pt به H صورت گرفته است. بار میانگین روی اتم‌های هیدروژن در محدوده‌ی e -۰/۶۴۱ تا e -۰/۹۵۴ تغییر می‌کند. همچنین بار میانگین روی اتم‌های Pt در طی جذب ۱ الی ۸ مولکول هیدروژن از مقدار e +۰/۳۷۲ تا e +۱/۷۹۲ افزایش می‌یابد.

در این بخش به مرور نتایجی که در بخش‌های (۶-۲-۶) و (۵-۲-۶) یعنی جذب هیدروژن بر روی صفحه‌ی گرافن پوشش داده شده با خوشه‌های Pt<sub>5</sub> و Pt<sub>6</sub> گرفتیم پرداخته و آن‌ها را با هم مقایسه می‌کنیم. نتایج محاسبه‌ی انرژی جذب در هر مرحله (E<sub>s</sub>) نشان داد که صفحه‌ی Gr/Pt<sub>5</sub> قادر به جذب ۶ مولکول H<sub>2</sub> می‌باشد و انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول هیدروژن (E<sub>ad</sub>) در بازه‌ی eV ۰/۷۸۳ تا eV ۱/۰۹۳ قرار دارد. برای صفحه‌ی Gr/Pt<sub>6</sub> نتایج محاسبه‌ی E<sub>s</sub> مشخص نمود که بیشینه‌ی تعداد جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی آن، ۸ مولکول می‌باشد و برای این مولکول‌های H<sub>2</sub> جذب‌شده، انرژی جذب میانگین E<sub>ad</sub> در بازه‌ی eV/H<sub>2</sub> ۰/۶۵۱ تا eV/H<sub>2</sub> ۱/۶۷۶ می‌باشد. پس هنگامی که خوشه‌ی

$Pt_n$  بزرگ تر می شود تعداد مولکول های هیدروژن جذب شده بر روی آن نیز افزایش می یابد. بررسی چگالی حالت ها نشان می دهد که در هر دو سیستم  $Gr/Pt_5/6H_2$  و  $Gr/Pt_6/8(H_2)$ ، یک قله جدید در نوار رسانش ایجاد شده است که با توجه به نمودار PDOS این قله مربوط به همپوشانی اوربیتال های  $H:s$  و  $Pt:d$  می باشد. بررسی میزان انتقال بار وورونی بین اتم ها پس از جذب مولکول های  $H_2$  در هر دو سیستم  $Gr/Pt_5$  و  $Gr/Pt_6$  نشان داد که اتم های خوشه ی  $Pt$  الکترون از دست داده و اتم های  $H$  و  $C$  الکترون بدست آورده اند و انتقال بار خالص از اتم های  $Pt$  به اتم های کربن و هیدروژن اتفاق می افتد. بار میانگین روی اتم های  $Pt$  در سیستم های  $Gr/Pt_5/iH_2$  در طی جذب ۱ الی ۶ مولکول هیدروژن در محدوده ی  $e +0/417$  تا  $e +1/750$  و در سیستم های  $Gr/Pt_6/iH_2$  در طی جذب ۱ الی ۸ مولکول هیدروژن در محدوده ی  $e +0/372$  تا  $e +1/792$  می باشد.



# فصل هفتم

## نتیجه‌گیری و پیشنهادات

## ۷-۱ نتیجه گیری

در رساله حاضر، خواص ساختاری، الکترونی و همچنین انرژی‌های جذب و بستگی برای گرافن (Gr) و ماده‌ی شبه-گرافنی نیتريد بور شش گوشه (h-BN) پوشش داده شده با خوشه‌های پنج- و شش- اتمی فلزات واسطه‌ی پلاتین، پالادیوم، و ایریدیوم با استفاده از تئوری تابعی چگالی (DFT) بررسی گردید و در نهایت جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن بر روی این ساختارها مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور از کد محاسباتی OpenMX استفاده گردید. در فصل ۴ به مطالعه‌ی خواص ساختاری و الکترونی گرافن پرداخته شد. سپس خوشه‌های پنج و شش اتمی فلزات واسطه‌ی پلاتین (Pt)، پالادیوم (Pd)، و ایریدیوم (Ir) را بهینه نموده و جذب این خوشه‌های بهینه شده را روی گرافن مطالعه نمودیم. نتایج نشان می‌دهد که پایدارترین مکان برای جذب اتم‌های فلزات واسطه‌ی Pt، Pd، Ir و با توجه به مقادیر انرژی بستگی، مکان پل می‌باشد و بستگی به مکان‌های توخالی، و بالایی دارای پایداری کمتری می‌باشد. در نهایت به منظور دقت بیشتر در نتایج، از اصلاحات و اندروالسی نیز در محاسبات استفاده نموده و تأثیر آن را در مقادیر انرژی‌های جذب و بستگی بررسی کردیم. نتایج بدست‌آمده نشان می‌دهد که افزودن اصلاحات و اندروالسی به DFT، انرژی جذب را افزایش می‌دهد اما تأثیری در ساختار خوشه‌ها ندارد. هنگامی که اندازه‌ی خوشه افزایش می‌یابد، تعداد اتم‌های مقید به لایه‌ی گرافن افزایش نمی‌یابد و بنابراین انرژی جذب خوشه‌های  $TM_n$  به گرافن کاهش پیدا می‌کند. بهینه‌سازی ساختاری نشان می‌دهد که ساختار خوشه پس از جذب نیز تا حدودی حفظ می‌شود. محاسبات توزیع بار نشان می‌دهد که انتقال بار از اتم‌های TM به اتم‌های کربن لایه‌ی گرافن صورت می‌گیرد. بنابراین اتم‌های TM و C به ترتیب بارهای مثبت و منفی دارند. محاسبات چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) نشان می‌دهد که قله‌های آشکار شده در نزدیکی نقطه‌ی دیراک به اوربیتال‌های d اتم‌های TM مربوط می‌باشد. در فصل پنجم نیز به بررسی ماده‌ای که از نظر ساختاری مشابه گرافن بوده و خواص منحصر به فردی نیز دارد یعنی نیتريد بور شش گوشه (h-BN) پرداختیم. در این فصل خواص ساختاری و الکترونی لایه‌ی h-BN

را بررسی نموده و سپس جذب خوشه‌های  $TM_n$  (Pd، Ir، و Pt) بهینه‌شده را روی این ساختار مطالعه نمودیم. بررسی‌ها نشان داد که مکان N-top (بالای اتم N) در صفحه‌ی h-BN پایدارترین مکان جذب برای هر سه نوع اتم Pd، Pt، و Ir می‌باشد. مقادیر انرژی بستگی خوشه‌های  $TM_5$  و  $TM_6$  جذب‌شده روی صفحه‌ی h-BN نشان می‌دهد که برهمکنش الکتروستاتیکی برای Pd، ضعیف‌ترین و برای Ir، قوی‌ترین است. نسبت  $E_{ad}/E_{coh} \ll 1$  برای همه‌ی سیستم‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که اتم‌های TM تمایل به شکل دادن خوشه روی صفحه‌ی h-BN دارند. در همه‌ی سیستم‌های مورد مطالعه، آنالیز توزیع بار وورونی نشان داد که به علت الکترونگاتیوی متفاوت، انتقال بار از اتم‌های TM خوشه‌ها و همچنین از اتم‌های B به اتم‌های N صفحه‌ی h-BN صورت می‌گیرد. بررسی ساختار نواری آشکار می‌کند که صفحه‌ی h-BN یک نیم‌رسانا با گاف نواری پهن (4/12 eV) می‌باشد. بعد از جذب خوشه‌های  $TM_n$  روی صفحه‌ی h-BN، حالت‌های الکترونی در بالای تراز فرمی ایجاد می‌شود و باعث کاهش شدید گاف نواری می‌گردد. از بررسی PDOS می‌توان دریافت که پیوندهای قوی بین حالت‌های p اتم‌های N و حالت‌های d اتم‌های TM وجود دارد. نتایج بدست آمده پیشنهاد می‌کند که صفحه‌ی h-BN پوشش داده شده با خوشه‌های TM می‌تواند برای کاربردهای نوین در زمینه‌ی الکتروکاتالیزورها به منظور ذخیره‌سازی هیدروژن مفید باشد.

در فصل ۶ به مطالعه‌ی امکان جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن بر روی ساختارهای بهینه‌شده‌ی  $BN/TM_n$  و  $Gr/TM_n$  که در فصل‌های ۴ و ۵ مورد مطالعه قرار گرفتند، پرداختیم. به منظور مطالعه‌ی خواص الکترونی ساختارها پس از جذب  $H_2$ ، نمودارهای چگالی حالت‌ها و ساختار نواری رسم گردید. نتایج فصل ۵ نشان داد که جذب خوشه‌های  $TM_n$  بر روی صفحه‌ی h-BN که یک گاف نواری پهن دارد، باعث کاهش بسیار زیاد یا از بین رفتن کامل گاف نواری h-BN گردید. نمودارهای چگالی حالت‌های کل نشان می‌دهد که پس از جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی ساختارهای  $BN/TM_n$  گاف نواری از بین می‌رود ولی به تدریج با افزایش تعداد مولکول‌های  $H_2$  جذب‌شده اندازه‌ی گاف بزرگ‌تر می‌شود به طوری که با جذب آخرین مولکول هیدروژن در سیستم‌های  $BN/Ir_5$ ،  $BN/Ir_6$ ،  $BN/Pd_5$ ،  $BN/Pd_6$ ،

BN/Pt<sub>5</sub> و BN/Pt<sub>6</sub> مقدار گاف نواری به ترتیب به مقادیر ۱/۵۴، ۲/۲۵، ۰/۶۹، ۱/۲۲، ۱/۸۶، و ۱/۴۳ eV می‌رسد. برهمکنش بین حالت‌های s مولکول‌های H<sub>2</sub> و حالت‌های d اتم‌های TM منجر به تغییر مقیاس انرژی نواری می‌شود و این جابجایی منجر به پهن‌شدگی گاف نواری می‌گردد. همچنین افزایش در گاف نواری نشان‌دهنده‌ی افت شدید رسانندگی در این سیستم‌ها می‌باشد [۱۱۴]. بررسی ساختار نواری در سیستم‌های Gr/Ir<sub>5</sub> و Gr/Pt<sub>5</sub> نشان می‌دهد که پس از جذب مولکول‌های هیدروژن، نقطه‌ی برخورد مخروطی‌شکل در نقطه‌ی دیراک، بالاتر از تراز فرمی می‌باشد. ساختار نواری سیستم‌های Gr/Ir<sub>6</sub> و Gr/Pd<sub>6</sub> پس از جذب مولکول‌های H<sub>2</sub> نشان می‌دهد که همانند گرافن خالص، نقطه‌ی برخورد مخروطی-شکل از تراز فرمی عبور می‌کند اما بر خلاف ساختار نواری گرافن خالص، این نوارهای ظرفیت و رسانش در نقطه‌ی دیراک قله‌ی تیزی ندارند و پهن‌شدگی مشاهده می‌شود. بررسی ساختار نواری در سیستم Gr/Pd<sub>5</sub> پس از جذب بیشینه‌ی H<sub>2</sub> نشان می‌دهد که نقطه‌ی برخورد مخروطی‌شکل به پایین‌تر از تراز فرمی انتقال پیدا کرده است. نمودار چگالی حالت‌های جزئی در سیستم‌های Gr/TM<sub>n</sub> نشان می‌دهد که قله‌های جدیدی ناشی از همپوشانی بین اوربیتال‌های s اتم هیدروژن و اوربیتال‌های d اتم TM بوجود آمده است. جذب مولکول‌های هیدروژن باعث تغییراتی در چگالی حالت‌های سیستم‌های BN/TM<sub>n</sub> می‌گردد و حالت‌های الکترونی جدیدی را در بالای تراز فرمی ایجاد می‌کند. اوربیتال d فلز واسطه، به عنوان یک مرکز جذب برای نزدیک شدن مولکول‌های هیدروژن رفتار کرده و مولکول‌های H<sub>2</sub> را قطبیده می‌کند. برهمکنش بین پیوند σ هیدروژن و اوربیتال TM:d که برهمکنش نوع کوپاس نامیده می‌شود، منجر به جذب مولکول‌های H<sub>2</sub> می‌گردد. نتایج بررسی میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌ها پس از جذب مولکول‌های H<sub>2</sub> در سیستم‌های BN/TM<sub>n</sub> نشان داد که در نتیجه‌ی برهمکنش کوپاس و پس از تبادل بار بین TM و H<sub>2</sub>، در نهایت انتقال بار خالص از اتم‌های TM به H صورت می‌گیرد. همچنین به دلیل الکترون‌گاتیوی پایین‌تر عناصر B (۲/۰۴) و TM (Pd, Ir) و Pt به ترتیب ۲/۲۰، ۲/۲۰، و ۲/۲۸) نسبت به N (۳/۰۴)، در تمامی ساختارها، اتم‌های TM و B مقداری الکترون از دست داده و دارای بار مثبت شده‌اند در حالی که اتم N الکترون بدست آورده و دارای بار منفی شده است. به طور مشابه، مطالعه‌ی

میزان انتقال بار وورونی بین اتم‌ها پس از جذب مولکول‌های  $H_2$  در سیستم‌های  $Gr/TM_n$  نیز نشان داد که الکترونگاتیوی پایین‌تر عناصر TM نسبت به اتم کربن (۲/۵۵)، باعث می‌شود که انتقال بار از اتم‌های TM به C صورت گیرد. همچنین علامت منفی بار مؤثر میانگین روی اتم‌های هیدروژن جذب‌شده نشان می‌دهد که در نهایت پس از تبادل بار بین TM و  $H_2$  در نتیجه‌ی برهمکنش کوباس، انتقال بار خالص از اتم‌های TM به H صورت می‌گیرد.

همان‌طور که در جدول (۷-۱) نشان داده شده است ساختارهای  $BN/Pd_5$ ,  $BN/Ir_6$ ,  $BN/Ir_5$  همان‌طور که در جدول (۷-۱) نشان داده شده است ساختارهای  $BN/Pd_5$ ,  $BN/Ir_6$ ,  $BN/Ir_5$  و  $BN/Pt_5$ ,  $BN/Pt_6$  به ترتیب توانایی جذب ۱۶، ۱۵، ۵، ۱۲، ۷، و ۱۲ مولکول  $H_2$  با انرژی‌های جذب میانگین ۰/۹۰۱، ۱/۱۳۱، ۰/۳۹۴، ۰/۴۲۲، ۰/۸۵۳، و  $0.663 eV/H_2$  را دارا می‌باشند. به طور متناظر، ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن محاسبه شده، برای ساختارهای  $BN/Pd_5$ ,  $BN/Ir_6$ ,  $BN/Ir_5$ ،  $BN/Pd_5$ ,  $BN/Pt_5$ ,  $BN/Pt_6$  و  $BN/Pt_5$  به ترتیب مقادیر ۳/۰۲، ۲/۴۰، ۱/۶۳، ۳/۲۸، ۱/۳۳، و ۱/۹۱ wt.% می‌باشد. همچنین ساختارهای  $Gr/Ir_5$ ,  $Gr/Ir_6$ ,  $Gr/Pd_5$ ,  $Gr/Pd_6$ ,  $Gr/Pt_5$ ,  $Gr/Pt_6$  و  $Gr/Pt_6$  به ترتیب توانایی جذب ۱۴، ۱۲، ۵، ۷، ۶، و ۸ مولکول  $H_2$  با انرژی‌های جذب میانگین ۱/۰۱۶، ۱/۰۸۷، ۰/۳۵۹، ۰/۳۰۱، ۰/۹۱۱، و  $0.651 eV/H_2$  را دارا می‌باشند. به طور متناظر، ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن، برای ساختارهای  $Gr/Ir_5$ ,  $Gr/Ir_6$ ,  $Gr/Pd_5$ ,  $Gr/Pd_6$ ,  $Gr/Pt_5$ ,  $Gr/Pt_6$  و  $Gr/Pt_6$  به ترتیب مقادیر ۲/۶۶، ۱/۹۴، ۱/۶۴، ۳/۰۳، ۱/۱۴، و ۱/۲۸ wt.% محاسبه گردید. نتایج نشان می‌دهد که برای خوشه‌های  $TM_n$  متناظر، تعداد مولکول‌های  $H_2$  جذب شده بر روی صفحه‌ی h-BN در اکثر موارد بیشتر از Gr می‌باشد.

جدول ۷-۱- تعداد مولکول‌های  $H_2$  جذب‌شده بر روی ساختارهای  $BN/TM_n$  و  $Gr/TM_n$  و مقادیر انرژی جذب میانگین به ازای هر مولکول برای آخرین مولکول  $H_2$  جذب‌شده بر روی هر ساختار ( $E_{ad}$ ).

| $E_{ad}$ (eV/ $H_2$ ) | تعداد مولکول‌های $H_2$ | Gr     | $E_{ad}$ (eV/ $H_2$ ) | تعداد مولکول‌های $H_2$ | h-BN   |
|-----------------------|------------------------|--------|-----------------------|------------------------|--------|
| ۱/۰۱۶                 | ۱۴                     | $Ir_5$ | ۰/۹۰۱                 | ۱۶                     | $Ir_5$ |
| ۱/۰۸۷                 | ۱۲                     | $Ir_6$ | ۱/۱۳۱                 | ۱۵                     | $Ir_6$ |
| ۰/۳۵۹                 | ۵                      | $Pd_5$ | ۰/۳۹۴                 | ۵                      | $Pd_5$ |
| ۰/۳۰۱                 | ۱۱                     | $Pd_6$ | ۰/۴۲۲                 | ۱۲                     | $Pd_6$ |
| ۰/۹۱۱                 | ۶                      | $Pt_5$ | ۰/۸۵۳                 | ۷                      | $Pt_5$ |
| ۰/۶۵۱                 | ۸                      | $Pt_6$ | ۰/۶۶۳                 | ۱۲                     | $Pt_6$ |

نتایج نشان می‌دهد که در هر دو دسته‌ی ساختارهای  $Gr/TM_n$  و  $BN/TM_n$ ، با بزرگ‌تر شدن خوشه- $Ir$ ، تعداد مولکول‌های هیدروژن جذب شده کاهش پیدا کرده است در صورتی که در خوشه‌های  $Pd$ ، و  $Pt$  با افزایش  $n$  از ۵ به ۶، تعداد  $H_2$  جذب شده نیز افزایش پیدا کرده است. دلیل این روند به تفاوت ماهیت خوشه‌های  $Ir$  با  $Pd$ ، و  $Pt$  مربوط می‌شود. بررسی خوشه‌های فلزات گرانبه‌های گروه ۸ تا ۱۰ جدول تناوبی (شامل  $Ru, Os, Rh, Ir, Pd$ ، و  $Pt$ ) موسوم به فلزات گروه پلاتین<sup>۱</sup> نشان داده است که تمایل به تشکیل خوشه‌های دارای ساختار ایکوزاهدرون<sup>۲</sup> که دارای وجوه مثلثی هستند از چپ به راست در هر دوره، و از پایین به بالا در هر گروه جدول تناوبی افزایش می‌یابد و برعکس، تمایل به تشکیل ساختار مکعبی ساده<sup>۳</sup> کاهش می‌یابد [۹۹]. در نتیجه خوشه‌های  $Pd$ ، و  $Pt$  (برای خوشه‌های کوچک‌تر از ۱۳ اتم) ایکوزاهدرون می‌باشند ولی در ایریدیوم تمایل به تشکیل ساختار مکعبی ساده بیشتر است. خوشه‌ی ۵-اتمی مورد مطالعه، دارای ساختار هرمی مربعی<sup>۴</sup>، دارای ۴ وجه مثلثی می‌باشد در حالی که خوشه‌ی ۶-اتمی مورد مطالعه، دارای ساختار دو هرمی مربعی<sup>۵</sup>، دارای ۸ وجه مثلثی می‌باشد. در نتیجه خوشه‌های  $Pd$  و  $Pt$  با بزرگ‌تر شدن خوشه و افزایش تعداد وجه مثلثی پایدارتر می‌شوند ولی  $Ir$  تمایل به تشکیل خوشه با تعداد وجه مثلثی بیشتر را ندارد. همچنین در این خوشه‌ها، پایداری اتم‌ها و توزیع بار اتم‌های یک خوشه نیز با هم تفاوت دارند به عنوان مثال در خوشه‌های  $Pd$  اتم‌های میانی و بالایی پایدارتر از اتم‌های پایینی هستند و هنگام جذب مولکول‌های  $H_2$  بر روی این خوشه‌ها، جذب بر روی اتم‌های بالایی و میانی را به اتم‌های پایینی بیشتر ترجیح می‌دهند پس جذب هیدروژن در خوشه‌ی  $Pd_6$  که دارای تعداد اتم‌های میانی و بالایی بیشتری نسبت به  $Pd_5$  می‌باشد، بیشتر خواهد بود که با نتیجه‌ی بدست آمده در توافق می‌باشد. مجموعه‌ی عوامل ذکر شده منجر به تفاوت در فعالیت کاتالیستی خوشه‌ها می‌گردد. یک فاکتور اساسی که در ذخیره‌سازی هیدروژن باید مورد توجه قرار گیرد این است که مطابق

<sup>1</sup> PGM

<sup>2</sup> Icosahedron

<sup>3</sup> Simple cubic

<sup>4</sup> Square pyramid

<sup>5</sup> Square bi-pyramid

هدف سازمان انرژی آمریکا<sup>۱</sup> تا سال ۲۰۲۰، مناسب‌ترین مقدار انرژی جذب برای جذب و دفع هیدروژن در شرایط محیط، در بازه‌ی  $0.12 \text{ eV}/\text{H}_2$  تا  $0.16 \text{ eV}/\text{H}_2$  می‌باشد. ساختارهای دارای خوشه‌های  $\text{Ir}_n$  و  $\text{Pt}_n$  مقادیر انرژی جذب بالاتر از  $0.16 \text{ eV}/\text{H}_2$  را دارا می‌باشند. در صورتی که نتایج بدست‌آمده برای هر دوی h-BN و Gr نشان داد که انرژی‌های جذب مولکول‌های  $\text{H}_2$  بر روی ساختارهای دارای خوشه‌های  $\text{Pd}_5$  و  $\text{Pd}_6$  در این بازه‌ی انرژی اعلام شده قرار دارند و در نتیجه برای کاربرد در زمینه‌ی ذخیره‌سازی هیدروژن بسیار مناسب هستند. در خوشه‌ی  $\text{Pd}_5$  به ازای هر اتم Pd، یک مولکول  $\text{H}_2$  و در خوشه‌ی  $\text{Pd}_6$  به ازای هر اتم Pd، دو مولکول  $\text{H}_2$  جذب شده است. در نتیجه، با توجه به میزان انرژی‌های جذب و ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن، سیستم‌های  $\text{BN}/\text{Pd}_6$  و  $\text{Gr}/\text{Pd}_6$  مناسب‌ترین ساختارها در میان ساختارهای مطالعه شده جهت ذخیره‌سازی هیدروژن می‌باشند.

نتایج بدست‌آمده تأیید می‌کند که خوشه‌های فلزات واسطه‌ی مطالعه شده، ذخیره‌سازی هیدروژن بر روی Gr و h-BN را بهبود می‌بخشند. این مطالعه نشان می‌دهد که صفحات Gr و h-BN پوشش داده شده با خوشه‌های فلزات واسطه می‌تواند برای کاربردهای بالقوه در زمینه‌ی ذخیره‌سازی هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲-۷ پیشنهادات

- در سیستم‌های مورد مطالعه می‌توان آلایش اتم‌هایی مانند Al، N، یا هر دو به جای اتم‌های کربن در صفحه‌ی گرافن، یا به جای اتم‌های B و N در صفحه‌ی h-BN را مطالعه، و تأثیر وجود اتم‌های ناخالصی بر ظرفیت جذب هیدروژن را در این سیستم‌ها بررسی نمود.
- مطالعه‌ی ظرفیت جذب هیدروژن در صفحه‌ی h-BN ناقص که دارای تهی‌جای B یا N باشد و اتم فلز واسطه بر روی صفحه جذب شده باشد، و همچنین تأثیر تهی‌جا بر بهبود برهمکنش بین اتم فلز و صفحه‌ی h-BN بررسی گردد.

---

<sup>1</sup> DOE

- بررسی سیستم‌های BN/TM<sub>n</sub> و Gr/TM<sub>n</sub> به عنوان حسگر گازی برای آشکارسازی گازهای مختلف مانند NH<sub>3</sub>، NO، F<sub>2</sub>، O<sub>2</sub> و CO می‌تواند سودمند باشد.
- به جای خوشه‌های فلزات واسطه، می‌توان جذب مولکول‌های قطبی کوچک شامل اتم‌های قلیایی مانند Na، و Li از جمله OLi، و ONa بر روی صفحات Gr و h-BN را بررسی نمود و برهمکنش آن‌ها با هیدروژن را مطالعه کرد.
- در این رساله جذب خوشه‌های فلزات واسطه و مولکول‌های هیدروژن در یک طرف صفحات Gr و h-BN انجام گردید. در مطالعات آتی می‌توان جذب در هر دو طرف صفحه را بررسی نمود زیرا گزارشات نشان داده که جذب در هر دو طرف صفحه باعث افزایش چشمگیر ظرفیت جذب می‌گردد.
- استفاده از الگوریتم‌های مبتنی بر هوش مصنوعی و یادگیری ماشین<sup>۱</sup> جهت پیش‌بینی و بهبود درصد جذب هیدروژن بر روی سیستم‌های مورد مطالعه.

---

<sup>1</sup>Machine Learning

- [1] Wang, J., Ma, F. and Sun, M., "Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications" *RSC advances*, 2017. **7**(27): p. 16801-16822.
- [2] Geim, A.K. and Kim, P., "Carbon wonderland" *Scientific American*, 2008. **298**(4): p. 90-97.
- [3] Geim, A.K. and Novoselov, K.S., "The rise of graphene, in Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals" *World Scientific*, 2010. p. 11-19.
- [4] Wallace, P.R., "The band theory of graphite" *Physical review*, 1947. **71**(9): p. 622.
- [5] Novoselov, K.S., et al., "Electric field effect in atomically thin carbon films" *science*, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
- [6] Dubois, S.-M., et al., "Electronic properties and quantum transport in Graphene-based nanostructures" *The European Physical Journal B*, 2009. **71**(1): p. 1-24.
- [7] Sahoo, S.K. and Mallik, A., "Fundamentals of fascinating graphene nanosheets: a comprehensive study" *Nano*, 2019. **14**(03): p. 1930003.
- [8] Chen, Z. and Appenzeller, J., "Mobility extraction and quantum capacitance impact in high performance graphene field-effect transistor devices" in *2008 IEEE international electron devices meeting, IEEE*, 2008.
- [9] Guo, G., et al., "Sandwiched nanoarchitecture of reduced graphene oxide/ZnO nanorods/reduced graphene oxide on flexible PET substrate for supercapacitor" *Applied Physics Letters*, 2011. **99**(8): p. 083111.
- [10] Nagashima, A., et al., "Electronic structure of monolayer hexagonal boron nitride physisorbed on metal surfaces" *Physical review letters*, 1995. **75**(21): p. 3918.
- [11] Novoselov, K.S., et al., "Two-dimensional atomic crystals" Proceedings of the National Academy of Sciences, 2005. **102**(30): p. 10451-10453.
- [12] Topsakal, M., Aktürk, E. and Ciraci, S., "First-principles study of two-and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride" *Physical Review B*, 2009. **79**(11): p. 115442.
- [13] Li, J., et al., "Magnetism of C adatoms on BN nanostructures: implications for functional nanodevices" *Journal of the American Chemical Society*, 2009. **131**(5): p. 1796-1801.
- [14] Si, M. and Xue, D., "Magnetic properties of vacancies in a graphitic boron nitride sheet by first-principles pseudopotential calculations" *Physical Review B*, 2007. **75**(19): p. 193409.
- [15] Kan, M., et al., "Tuning the band gap and magnetic properties of BN sheets impregnated with graphene flakes" *Physical Review B*, 2011. **84**(20): p. 205412.
- [16] Wang, Y., Ding, Y. and Ni, J., "Fluorination-induced half-metallicity in zigzag boron nitride nanoribbons: First-principles calculations" *Physical Review B*, 2010. **81**(19): p. 193407.
- [17] Zhou, J., et al., "Electronic and magnetic properties of a BN sheet decorated with hydrogen and fluorine" *Physical Review B*, 2010. **81**(8): p. 085442.
- [18] Tang, Q., Zhou, Z. and Chen, Z., "Molecular charge transfer: a simple and effective route to engineer the band structures of BN nanosheets and nanoribbons" *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(38): p. 18531-18537.
- [19] Watanabe, K., Taniguchi, T. and Kanda, H., "Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal" *Nature*

- materials*, 2004. **3**(6): p. 404-409.
- [20] Arnaud, B., et al., "Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride" *Physical review letters*, 2006. **96**(2): p. 026402.
- [21] Zhou, L., "Progress and problems in hydrogen storage methods" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2005. **9**(4): p. 395-408.
- [22] Züttel, A., "Hydrogen storage and distribution systems" *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2007. **12**(3): p. 343-365.
- [23] Panella, B., Hirscher, M. and Roth, S., "Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures" *Carbon*, 2005. **43**(10): p. 2209-2214.
- [24] Kula, P., et al., "High strength metallurgical graphene for hydrogen storage nanocomposites" *Vacuum*, 2016. **129**: p.79-85.
- [25] Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., "Adsorption of gases in multimolecular layers" *Journal of the American chemical society*, 1938. **60**(2): p. 309-319.
- [26] Beebe, R., et al., "Heats of adsorption on carbon black. I" *Journal of the American Chemical Society*, 1947. **69**(1): p. 95-101.
- [27] Zhou, Y. and Zhou, L., "Utility study of conventional adsorption equations for modeling isotherms in a wide range of temperature and pressure" *Separation Science and Technology*, 1998. **33**(12): p. 1787-1801.
- [28] Müller, K., et al., "Amine borane based hydrogen carriers .an evaluation" *Energy & fuels*, 2012. **26**(6): p. 3691-3696.
- [29] Li, H.-W., et al., "Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage" *Energies*, 2011. **4**(1): p. 185-214.
- [30] Kittel, C. and Kroemer, H., "Thermal dynamics" *WH Freeman and Company, New York*, 1980.
- [31] Sing, K.S., "Adsorption methods for the characterization of porous materials" *Advances in colloid and interface science*, 1998. **76**: p. 3-11.
- [32] Lee, H., et al., "Ab initio study of dihydrogen binding in metal-decorated polyacetylene for hydrogen storage" *Physical Review B*, 2007. **76**(19): p. 195110.
- [33] Lee, H., Choi, W.I. and Ihm, J., "Combinatorial search for optimal hydrogen-storage nanomaterials based on polymers" *Physical review letters*, 2006. **97**(5): p. 056104.
- [34] Chung, C., Ihm, J. and Lee, H., "Recent progress on Kubas-type hydrogen-storage nanomaterials: from theories to experiments" *Journal of the Korean Physical Society*, 2015. **66**(11): p. 1649-1655.
- [35] Kohn, W. and Sham, L.J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects" *Physical review*, 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [36] Kubas, G.J., "Metal–dihydrogen and  $\sigma$ -bond coordination: the consummate extension of the Dewar–Chatt–Duncanson model for metal–olefin  $\pi$  bonding" *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001. **635**(1-2): p. 37-68.
- [37] Heinekey, D. and Oldham, W.J., "Coordination chemistry of dihydrogen" *Chemical reviews*, 1993. **93**(3): p. 913-926.
- [38] Yildirim, T. and Ciraci, S., "Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium" *Physical review letters*, 2005. **94**(17): p. 175501.
- [39] Yildirim, T., Íñiguez, J. and Ciraci, S., "Molecular and dissociative adsorption of multiple hydrogen molecules on transition metal decorated  $C_{60}$ " *Physical Review B*, 2005. **72**(15): p. 153403.
- [40] Zhao, Y., et al., "Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs" *Physical review letters*, 2005. **94**(15): p. 155504.

- [41] Barker, B.A., et al., "Geometry and electronic structure of iridium adsorbed on graphene" *Physical Review B*, 2019. **99**(7): p. 075431.
- [42] Pašti, I.A., et al., "Atomic adsorption on pristine graphene along the Periodic Table of Elements—From PBE to non-local functionals" *Applied Surface Science*, 2018. **436**: p. 433-440.
- [43] Chan, K.T., Neaton, J. and Cohen, M.L., "First-principles study of metal adatom adsorption on graphene" *Physical Review B*, 2008. **77**(23): p. 235430.
- [44] Watson, R., et al., "Local-density approximation: Cohesion in the transition metals and s→ d promotion in the transition-metal atoms" *Physical Review B*, 1991. **43**(2): p. 1455.
- [45] Esrafil, M.D., Nematollahi, P. and Nurazar, R., "Pd-embedded graphene: An efficient and highly active catalyst for oxidation of CO" *Superlattices and Microstructures*, 2016. **92**: p. 60-67.
- [46] Frisch, M., et al., "gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian" *Inc., Wallingford C*, 2009. **201**.
- [47] Bluhm, M.E., et al., "Amineborane-based chemical hydrogen storage: enhanced ammonia borane dehydrogenation in ionic liquids" *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(24): p. 7748-7749.
- [48] López-Corral, I., et al., "DFT study of hydrogen adsorption on palladium decorated graphene" *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(10): p. 4315-4323.
- [49] Ordejón, P., Artacho, E. and Soler, J.M., "Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems" *Physical Review B*, 1996. **53**(16): p. R10441.
- [50] Soler, J.M., et al., "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation" *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002. **14**(11): p. 2745.
- [51] Efremenko, I., German, E.D. and Sheintuch, M., "Density Functional Study of the Interactions between Dihydrogen and Pd<sub>n</sub> (n= 1– 4) Clusters" *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000. **104**(34): p. 8089-8096.
- [52] Zhou, J., et al., "Electric field enhanced hydrogen storage on polarizable materials substrates" *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010. **107**(7): p. 2801-2806.
- [53] Shevlin, S. and Guo, Z., "Hydrogen sorption in defective hexagonal BN sheets and BN nanotubes" *Physical Review B*, 2007. **76**(2): p. 024104.
- [54] Lin, Y., et al., "Defect functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets" *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(41): p. 17434-17439.
- [55] Bhattacharya, S., Bhattacharya, A. and Das, G., "Anti-Kubas type interaction in hydrogen storage on a Li decorated BHNH sheet: a first-principles based study" *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(5): p. 3840-3844.
- [56] Khazaei, M., et al., "Chemical engineering of prehydrogenated C and BN-sheets by Li: Application in hydrogen storage" *Journal of Applied Physics*, 2009. **106**(9): p. 094303.
- [57] Wen, S.-H., Deng, W.-Q. and Han, K.-L., "Endohedral BN metallofullerene m@b<sub>36</sub>n<sub>36</sub> complex as promising hydrogen storage materials" *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(32): p. 12195-12200.
- [58] Rad, A.S. and Ayub, K., "Enhancement in hydrogen molecule adsorption on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nano-cluster by decoration of nickel" *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. **41**(47): p. 22182-22191.
- [59] Mananghaya, M., Yu, D. and Santos, G.N., "Hydrogen adsorption on boron

- nitride nanotubes functionalized with transition metals" *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. **41**(31): p. 13531-13539.
- [60] Venkataramanan, N.S., et al., "First-principles study of hydrogen storage over Ni and Rh doped BN sheets" *Chemical Physics*, 2009. **359**(1-3): p. 173-178.
- [61] Baierle, R.J., et al., "Hydrogen adsorption on carbon-doped boron nitride nanotube" *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(42): p. 21184-21188.
- [62] Shayeganfar, F. and Shahsavari, R., "Oxygen-and lithium-doped hybrid boron-nitride/carbon networks for hydrogen storage" *Langmuir*, 2016. **32**(50): p. 13313-13321.
- [63] Naqvi, S.R., et al., "Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Sheets Decorated with OLi, ONa, and Li<sub>2</sub>F Molecules for Enhanced Energy Storage" *ChemPhysChem*, 2017. **18**(5): p. 513-518.
- [64] Banerjee, P., et al., "First principles design of Li functionalized hydrogenated h-BN nanosheet for hydrogen storage" *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. **41**(32): p. 14437-14446.
- [65] Xu, D., et al., "Theoretical study of the deposition of Pt clusters on defective hexagonal boron nitride (h-BN) sheets: morphologies, electronic structures, and interactions with O" *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**(17): p. 8868-8876.
- [66] Delley, B., "An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules" *The Journal of chemical physics*, 1990. **92**(1): p. 508-517.
- [67] Wang, P., et al., "Hydrogen in mechanically prepared nanostructured h-BN: a critical comparison with that in nanostructured graphite" *Applied Physics Letters*, 2002. **80**(2): p. 318-320.
- [68] Zhou, Q., et al., "Hydrogen adsorption on palladium anchored defected graphene with B-doping: a theoretical study" *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. **40**(6): p. 2473-2483.
- [69] Hamaed, A., Trudeau, M. and Antonelli, D.M., "H<sub>2</sub> Storage materials (22KJ/mol) using organometallic Ti fragments as  $\sigma$ -H<sub>2</sub> binding sites" *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(22): p. 6992-6999.
- [70] Sun, Q., et al., "Clustering of Ti on a C<sub>60</sub> surface and its effect on hydrogen storage" *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(42): p. 14582-14583.
- [71] Yang, C.-K., Zhao, J. and Lu, J.P., "Binding energies and electronic structures of adsorbed titanium chains on carbon nanotubes" *Physical Review B*, 2002. **66**(4): p. 041403.
- [72] Venkataramanan, N.S., "Structures of small Ni<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub> (x+ y ≤ 5) clusters: A DFT study" *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2008. **856**(1-3): p. 9-15.
- [73] Bae, Y.-C., et al., "Nonicosahedral growth and magnetic behavior of rhodium clusters" *Physical Review B*, 2004. **70**(19): p. 195413.
- [74] Cottenier, S., "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction" *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 2002. **4**(0): p. 41.
- [75] Hartree, D.R., "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods" *PCPS*, 1928. **24**(1): p. 89.
- [76] Lykos, P. and Pratt, G., "Discussion on the Hartree-Fock approximation" *Reviews of Modern Physics*, 1963. **35**(3): p. 496.
- [77] Hohenberg, P. and Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas" *physical review*,

1964. **136**(3B): p. B864.
- [78] Von Barth, U. and Hedin, L., "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i" *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1972. **5**(13): p. 1629.
- [79] Perdew, J.P. and Zunger, A., "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems" *Physical Review B*, 1981. **23**(10): p. 5048.
- [80] Perdew, J.P., "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas" *Physical Review B*, 1986. **33**(12): p. 8822.
- [81] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M., "Generalized gradient approximation made simple" *Physical review letters*, 1996. **77**(18): p. 3865.
- [82] Gomes, J.R., et al., "Density functional treatment of interactions and chemical reactions at interfaces" in *Density Functional Theory: Principles, Applications and Analysis*, Nova Science Publisher, Inc. New York, 2013, pp. 1-56.
- [83] Herring, C., "A new method for calculating wave functions in crystals" *Physical Review*, 1940. **57**(12): p. 1169.
- [84] Phillips, J.C. and Kleinman, L., "New method for calculating wave functions in crystals and molecules" *Physical Review*, 1959. **116**(2): p. 287.
- [85] Tkatchenko, A., et al., "Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions" *Physical review letters*, 2012. **108**(23): p. 236402.
- [86] Rêgo, C.R., et al., "Graphene-supported small transition-metal clusters: a density functional theory investigation within van der Waals corrections" *Physical Review B*, 2017. **95**(23): p. 235422.
- [87] Ozaki, T., et al., "OpenMX: Open source package for Material eXplorer" URL: [www.openmx-square.org](http://www.openmx-square.org), 2014.
- [88] Mao, Y. and Zhong, J., "Structural, electronic and magnetic properties of manganese doping in the upper layer of bilayer graphene" *Nanotechnology*, 2008. **19**(20): p. 205708
- [89] Mao, Y., Yuan, J. and Zhong, J., "Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene" *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008. **20**(11): p. 115209.
- [90] Sahoo, S., et al., "First-principles studies on graphene-supported transition metal clusters" *The Journal of chemical physics*, 2014. **141**(7): p. 074707.
- [91] Ma, L., et al., "A first-principles study on gas sensing properties of graphene and Pd-doped graphene" *Applied Surface Science*, 2015. **343**: p. 121-127.
- [92] Zhao, Y.X. and Spain, I.L., "X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa" *Physical Review B*, 1989. **40**(2): p. 993.
- [93] Monkhorst, H. and Pack, J., "Special points for Brillouin-zone integrations" *Phys Rev B*, 1976. **13**(12): p. 5188.
- [94] Kavitha, M. and Jaiswal, M., "Graphene: a review of optical properties and photonic applications" *Asian journal of Physics*, 2016. **7**: p. 809-831.
- [95] Boukhvalov, D., Katsnelson, M. and Lichtenstein, A., "Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations" *Physical Review B*, 2008. **77**(3): p. 035427
- [96] Kunschuh, S., Gmitra, M., and Fabian, J., "Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene" *Physical Review B*, 2010. **82**(24): p. 245412.
- [97] Bostwick, A., et al., "Quasiparticle dynamics in graphene" *Nature physics*, 2007. **3**(1): p. 36-40.
- [98] Pawluk, T., Hirata, Y. and Wang, L., "Studies of iridium nanoparticles using density functional theory calculations" *The Journal of Physical Chemistry B*,

2005. **109**(44): p. 20817-20823.
- [99] Zhang, W., et al., "The simple cubic structure of Ir clusters and the element effect on cluster structures" *Chemical physics letters*, 2004. **383**(1-2): p. 67-71.
- [100] Grimme, S., et al., "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. **132**(15): p. 154104.
- [101] Grimme, S., *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2011. **1**: p. 211-228.
- [102] Okazaki-Maeda, K., et al., "Structures of Pt clusters on graphene by first-principles calculations" *Surface Science*, 2010. **604**(2): p. 144-154.
- [103] Geim, A.K., "Graphene: status and prospects" *science*, 2009. **324**(5934): p. 1530-1534.
- [104] Neto, A.C., et al., "The electronic properties of graphene" *Reviews of modern physics*, 2009. **81**(1): p. 109.
- [105] Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. and Saito, R., "Physical properties of carbon nanotubes" *World scientific, IMPERIAL COLLEGE PRESS*, 1998.
- [106] Perdew, J.P. and Wang, Y., "Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas" *Physical Review B*, 1992. **46**(20): p. 12947.
- [107] Han, W.-Q., et al., "Structure of chemically derived mono-and few-atomic-layer boron nitride sheets" *Applied Physics Letters*, 2008. **93**(22): p. 223103.
- [108] Meyer, J.C., et al., "Selective sputtering and atomic resolution imaging of atomically thin boron nitride membranes" *Nano letters*, 2009. **9**(7): p. 2683-2689.
- [109] Solozhenko, V., et al., "Bandgap energy of graphite-like hexagonal boron nitride" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2001. **62**(7): p. 1331-1334.
- [110] Zhang, B. and Yang, G., "A micromorphic model for monolayer hexagonal boron nitride with determined constitutive constants by phonon dispersions" *Physica B: Condensed Matter*, 2014. **451**: p. 48-52.
- [111] Akbari, F., Reisi-Vanani, A. and Darvishnejad, M.H., "DFT study of the electronic and structural properties of single Al and N atoms and Al-N co-doped graphyne toward hydrogen storage" *Applied Surface Science*, 2019. **488**: p. 600-610.
- [112] Lu, Q.L., et al., "Alkali and alkaline-earth atom-decorated B<sub>38</sub> fullerenes and their potential for hydrogen storage" *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. **40**(38): p. 13022-13028.
- [113] Wu, X., Yang, J. and Zeng, X.C., "Adsorption of hydrogen molecules on the platinum-doped boron nitride nanotubes" *The Journal of chemical physics*, 2006. **125**(4): p. 044704.
- [114] Kovalenko, M., et al., "A DFT study for adsorption of CO and H<sub>2</sub> on Pt-doped ZnO nanocluster" *SN Applied Sciences*, 2020. **2**(5): p. 1-9.
- [115] Chen, Y., et al., "Divacancy-assisted transition metal adsorption on the BN graphene and its interaction with hydrogen molecules: a theoretical study" *Applied surface science*, 2013. **273**: p. 293-301.
- [116] Moradian, R., et al., "Structural, magnetic, electronic and optical properties of iron cluster (Fe<sub>6</sub>) decorated boron nitride sheet" *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2012. **46**: p. 182-188.

## Abstract

In this study, the structural and electronic properties of graphene (Gr) and graphene-like hexagonal boron-nitride (h-BN) nanosheets decorated with transition metal clusters ( $Pt_n$ ,  $Pd_n$ , and  $Ir_n$ ;  $n = 5, 6$ ) for hydrogen storage were investigated. This study was conducted using density functional theory (DFT) with GGA approach implemented in OpenMX code. The adsorption of the  $TM_n$  clusters ( $n=5$  and  $6$ ) on the most stable adsorption sites of nanosheets of the Gr (bridge site), and the h-BN (N-top site) was studied. The electronic charge analysis showed that the charge transmitted from the TM atoms to the C atoms of the graphene sheet. The results of the partial density of states (PDOS) indicated appearance of a peak near the Dirac point due to the TM: d states. The results obtained from study of adsorption of the  $TM_n$  clusters on the h-BN sheet showed charge transfer from the TM atoms of clusters as well as from B atoms to N atoms of the h-BN sheet due to the difference in electro-negativities. Investigation of the band structure revealed that the adsorption of the  $TM_n$  clusters on the h-BN sheet create new states around the Fermi level and greatly reduce the band gap of the h-BN sheet. Finally, the possibility of adsorption and storage of the hydrogen on the optimized BN/ $TM_n$  and Gr/ $TM_n$  structures was studied. The results showed that the d orbital of the TM atom acts as an adsorption centers for the hydrogen molecules and polarizes the  $H_2$  molecules and leads to the adsorption of  $H_2$  molecules. The hydrogen storage capacity was calculated for the BN/ $TM_n$  and Gr/ $TM_n$  structures. The results obtained revealed that according to the adsorption energy values and hydrogen storage capacity, BN/ $Pd_6$ , and Gr/ $Pd_6$  systems are the most suitable structures among the studied structures for hydrogen storage.

**Keywords:** Graphene, Hexagonal boron-nitride, nanosheets, Density functional theory, Adsorption, Hydrogen storage





**Faculty of Physics and Nuclear engineering**

**PhD Thesis of Solid-state Physics**

**Theoretical study of structural and electronic  
properties of graphene and graphene-like materials  
decorated by transition metals for hydrogen storage**

Edited by

**Fahimeh Zargari Ostad**

Supervisors

**Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi**

**Dr. Masoud Javan**

Advisor

**Dr. Morteza Izadifard**

**February 2021**