

کاربرد شبیه‌سازی مکانیک کوانتومی نظریه تابع چگالی (DFT) در تعیین خواص فوتوکاتالیست‌های فرآیند اکسیداسیون پیشرفته

مینا صدیقی^{۱*}، زکیه اسمعیلی^۲، علیرضا سلیمانی نظر^۳، مهرداد فرهادیان^۴

۱ و * - پسادکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، mina.sedighi1986@eng.ui.ac.ir

۲ - پسادکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، zakie.esmaeily@yahoo.com

۳ - دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، asolaimany@eng.ui.ac.ir

۴ - استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، m.farhadian@eng.ui.ac.ir

واژگان کلیدی: فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP)، نظریه تابع چگالی (DFT)، فوتوکاتالیست، خواص الکترونیکی، خواص نوری

۱- مقدمه

با صنعتی شدن جوامع و ازدیاد آلودگی‌های صنعتی تامین آب پاک و سالم برای مصارف انسانی به یک موضوع چالش برانگیز تبدیل شده است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) با استفاده از نانو ساختارهای نیمه هادی به دلیل اکسیداسیون فوتوکاتالیستی که تحت نور مرئی یا اشعه ماوراء بنفش فعال می‌شود، پتانسیل زیادی برای تخریب آلاینده‌های آلی دارند (Wu et al., 2023). در این فوتوکاتالیست‌ها جفت‌های الکترون-حفره تولید شده با نور با اکسیژن، آب و گروه‌های هیدروکسیل واکنش می‌دهند تا گونه‌های فعال از جمله رادیکال‌های هیدروکسیل و آنیون‌های رادیکال سوپراکسید تولید کنند و منجر به تخریب کامل یا جزئی آلاینده‌های پایدار شوند (Alves et al., 2022). با وجود پیشرفت‌های سریعی که در معرفی، سنتز و مشخصه‌یابی مواد فوتوکاتالیستی نیمه هادی صورت گرفته است، یکی از چالش‌های موجود در این زمینه رسیدن به درکی عمیق از خواص ذاتی نیمه هادی‌ها، مکان‌های فعال سطحی، و سازوکارهای واکنش فوتوکاتالیستی است. اخیراً با پیشرفت برنامه‌های کامپیوتری، روش‌های شبیه‌سازی مواد از جمله محاسبات کوانتومی نظریه تابعی چگالی (DFT)، بر اساس معادله شرودینگر، به ابزار مهمی برای محققان تبدیل شده‌اند. هدف این مطالعه، معرفی و بررسی برخی کاربردهای محاسبات DFT در تعیین خواص فوتوکاتالیست‌ها در تحلیل عملکرد فوتوکاتالیستی می‌باشد.

۲- تحلیل نظری خواص فوتوکاتالیست‌ها

با استفاده از انجام محاسبات DFT در فوتوکاتالیست‌ها می‌توان پدیده‌های زیر را پیش‌بینی کرد: ۱- ساختار الکترونیکی مواد فوتوکاتالیستی، مانند ساختارهای نواری، شکاف‌های نواری، و سطوح انرژی، ۲- واکنش‌های سطحی مواد فوتوکاتالیستی با پیش‌بینی انرژی‌های جذب، مسیرهای واکنش، و موانع فعال‌سازی واکنش‌های سطحی، ۳- فرآیندهای انتقال بار در سطح اتمی از جمله حرکت الکترون‌ها و حفره‌ها، جزئیات مکانیکی واکنش‌های فوتوکاتالیستی، از جمله گونه‌های میانی، حالت‌های گذار، و مسیرهای واکنش (Du & Zhang, 2024).

شکاف نواری الکترونیکی یک نیمه هادی که در محدوده ۰/۵ تا ۳/۰ eV قرار می‌گیرد، کارایی آن را در بهره‌برداری از نور طبیعی در کاربردهای فوتوکاتالیستی تعیین می‌کند. توانایی اکسیداسیون و احیاء یک ماده نیمه هادی را می‌توان از طریق محاسبه موقعیت‌های نواری ظرفیت (VB) و نواری رسانایی (CB) مشخص کرد. علاوه بر پیش‌بینی شکاف‌های نواری، محاسبات DFT همچنین نقش مهمی در تعیین موقعیت لبه‌های نواری در یک ماده برای درک ساختار الکترونیکی، خواص انتقال بار، رفتار نوری و واکنش‌پذیری شیمیایی ایفا می‌کنند. به عنوان مثال، موقعیت لبه‌های نواری بر خواص انتقال حامل‌های بار یک ماده تأثیر می‌گذارد (Lin et al., 2024)، در مبحث واکنش‌پذیری شیمیایی، موقعیت بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) می‌تواند بر توانایی ماده برای اهدای الکترون در واکنش‌های شیمیایی تأثیر بگذارد، در حالی که موقعیت پایین‌ترین اوربیتال

مولکولی اشغال نشده (LUMO) می‌تواند ویژگی‌های پذیرش الکترون آن را تعیین کند (Du & Zhang, 2024). چگالی حالت (DOS) که به عنوان تعداد حالت‌های الکترونیکی در واحد حجم، در واحد انرژی در هر سطح انرژی که برای اشغال در دسترس هستند، تعریف می‌شود اساساً با ساختار نواری مطابقت دارد. اگرچه، با محاسبه نمودارهای DOS جزئی می‌توان سهم هر اتم رابه طور جداگانه در تعیین حالت‌های الکترونیکی مواد نیمه هادی نشان داد.

فوتوکاتالیست‌های با راندمان بالا به ضریب جذب نور بالا ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) برای تولید جفت‌های الکترون-حفره تحریک‌شده نیاز دارند (Meng et al., 2019). عملکرد جذب نور فوتوکاتالیست‌های نیمه هادی مربوط به ساختار الکترونیکی آن‌ها است. با توجه به ساختار نوار الکترونیکی شبیه‌سازی شده، ویژگی‌های نوری یک فوتوکاتالیست نیمه‌هادی را می‌توان با محاسبه تابع دی الکتریک زیر تحلیل کرد (Aktary et al., 2022):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 i \quad (1)$$

با محاسبه بخش حقیقی (ε_1) و بخش موهومی (ε_2) تابع دی الکتریک می‌توان خواص نوری فوتوکاتالیست‌ها از جمله ضریب جذب، هدایت نوری، بازتاب و ضریب شکست را محاسبه کرد (Aktary et al., 2022).

محاسبات DFT همچنین می‌تواند سازوکارهای واکنش را در فرآیندهای فوتوکاتالیستی و مکان‌های فعال واکنشی را پیش‌بینی کند (Du & Zhang, 2024). برای واکنش‌های فوتوکاتالیستی که شامل انتقال الکترون هستند، هر مرحله از انتقال الکترون یک واکنش عنصری در نظر گرفته می‌شود که تغییر انرژی آن را می‌توان توسط انرژی آزاد گیبس محاسبه کرد (Du & Zhang, 2024). در طول فرآیند واکنش، در نظر گرفتن حالت گذار نیز مهم است، زیرا نقش مهمی در درک سازوکارها و سینتیک‌های واکنش دارند. تمرکز محاسبات DFT اغلب بر روی تعیین انرژی نسبی واسطه‌ها و محصولات برای ارزیابی امکان‌سنجی و ترمودینامیک واکنش است (Du & Zhang, 2024). از دیگر خواص فوتوکاتالیست‌ها که می‌توان با استفاده از محاسبات DFT پیش‌بینی کرد تابع کار، تابع فوکوئی، خواص انتقال بار، انرژی سطحی و خواص جذبی فوتوکاتالیست با استفاده از محاسبه انرژی‌های پیوند و همپوشانی اوربیتال کریستالی (COOP) می‌باشد.

۳- نتیجه‌گیری

همانطور که ذکر شد، محاسبات کوانتومی DFT می‌تواند به طور گسترده برای پیش‌بینی خواص ساختاری، الکترونی و نوری فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی‌ها استفاده شود. همچنین با استفاده از این روش می‌توان مسیر واکنش تخریب آلاینده‌های آلی را پیش‌بینی کرد. از این رو، روش DFT به ابزاری ضروری در پیشبرد درک ما از خواص و سازوکارهای فوتوکاتالیستی تبدیل شده است. این روش همچنین می‌تواند برای غربالگری و طراحی فوتوکاتالیست‌های جدید استفاده شود.

منابع و مراجع

- [1] Wu, H., Li, L., Wang, S., Zhu, N., Li, Z., Zhao, L., & Wang, Y. (2023). Recent advances of semiconductor photocatalysis for water pollutant treatment: mechanisms, materials and applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(38), 25899-25924.
- [2] Alves, D. C. d. S., de Farias, B. S., Breslin, C., Pinto, L. A. d. A., & Cadaval, T. R. S. A. (2022). Chapter 18 - Carbon nanotube-based materials for environmental remediation processes. In D. Giannakoudakis, L. Meili, & I. Anastopoulos (Eds.), *Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation*, 475-513.
- [3] Du, S., & Zhang, F. (2024). General applications of density functional theory in photocatalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, 61, 1-36.
- [4] Meng, X., Yun, N., & Zhang, Z. (2019). Recent advances in computational photocatalysis: A review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(7), 1982-1998.
- [5] Aktary, M., Kamruzzaman, M., & Afrose, R. (2022). A comparative study of the mechanical stability, electronic, optical and photocatalytic properties of CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) by DFT calculations for optoelectronic applications. *RSC Advances*, 12(36), 23704-23717.
- [6] Lin, C.-H., Rohilla, J., Kuo, H.-H., Chen, C.-Y., Mark Chang, T.-F., Sone, M., Ingole, P. P., Lo, Y.-C., & Hsu, Y.-J. (2024). Density-Functional Theory Studies on Photocatalysis and Photoelectrocatalysis: Challenges and Opportunities. *Solar RRL*, 8(10), 2300948.