

بررسی برهمکنش داروی 5- فلوریوراسیل با نانوخوشه آلومینیوم نیتريد خالص و جایگزین شده با بور و فسفر به روش DFT

هنگامه زنگنه و مهدی رضایی صامتی*

گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر
(تاریخ دریافت: 1397/9/6 تاریخ پذیرش: 1398/11/22)

در این پژوهش، با استفاده از نظریه تابع چگالی، جذب داروی 5-فلوریوراسیل بر روی نانوخوشه آلومینیوم نیتريد خالص ($Al_{12}N_{12}$) و جایگزین شده با اتمهای بور و فسفر ($BAl_{11}N_{11}P$) در حالت‌های مختلف بررسی شده است. بر اساس ساختارهای بهینه شده، سنج‌های کوانتومی، ترمودینامیکی و پتانسیل الکترواستاتیکی مولکولی (MEP)، اربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO)، و نظریه کوانتومی اتم در مولکول (AIM)، برای تمام الگوهای جذبی محاسبه شده است. یافته‌های سنج‌های کوانتومی نشان می‌دهد که گاف انرژی کمپلکس 5-فلوریوراسیل با نانوخوشه آلومینیوم نیتريد نسبت به حالت اولیه کاهش قابل توجهی داشته و بنابراین هدایت، واکنش پذیری و خواص نوری سامانه، نسبت به حالت اولیه افزایش می‌یابد. این ویژگی نشان می‌دهد که نانوخوشه آلومینیوم نیتريد که با اتمهای بور و فسفر جایگزین شده است، انتخاب مناسبی برای ساخت حسگر 5-فلوریوراسیل است. مقایسه یافته حاصل از انرژی جذب و سنج‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهند که انرژی جذب 5-فلوریوراسیل در تمام الگوهای مورد مطالعه منفی و فرایند جذب گرماده و مساعد است. یافته‌های حاصل از AIM و NBO نشان می‌دهند که جذب 5-فلوریوراسیل بر روی سطح نانوخوشه آلومینیوم نیتريد از نوع الکترواستاتیکی است که این خاصیت می‌تواند در تهیه انتقال‌دهنده دارو در سامانه‌های زیستی مطلوب باشد. از طرف دیگر، یافته‌های حاصل از محاسبه‌ها نشان داد که نانو خوشه آلومینیوم نیتريد جایگزین شده با بور و فسفر می‌تواند انتخاب مناسبی برای ساخت انتقال‌دهنده و آشکار ساز 5-فلوریوراسیل در سامانه‌های زیستی باشد.

کلیدواژه: جذب، داروی 5-فلوریوراسیل، نانوخوشه آلومینیوم نیتريد، جایگزینی بور و فسفر، AIM، DFT

مقدمه

رفتار ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند. یکی از کاربردهای این نوع نانو خوشه‌ها، استفاده از آنها بعنوان حسگر در صنایع الکترونیک است که در این میان چهار نانوخوشه $B_{12}N_{12}$ ، $B_{12}P_{12}$ ، $Al_{12}N_{12}$ ، $Al_{12}P_{12}$ ، به دلیل خواص الکتریکی، نوری، استحکام ویژه ساختاری، گاف انرژی بزرگ و خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار مطلوب، بیشتر مورد توجه بوده‌اند [3 و 4]. جذب مولکول گوانین روی سطوح نانوخوشه $Al_{12}N_{12}$ ، نشان داد که این فرایند دارای بالاترین انرژی جذب می‌باشد در حالی که در نانوخوشه‌های $B_{12}N_{12}$ و $B_{12}P_{12}$ ، با جذب گوانین بیشتر، خاصیت الکترونیکی سامانه تغییر می‌کند [4-8]. در بررسی‌های نظری بعدی مشخص شد که جذب نیکل بر روی سطوح $Al_{12}N_{12}$ و $Al_{12}P_{12}$ رفتار الکتریکی نانوخوشه را تغییر داده و رسانایی آنرا افزایش می‌دهد که این عامل می‌تواند انتخاب مناسبی برای تهیه کاتالیزگر انواع واکنش‌ها باشد. بررسی‌های جدید نشان داد که نانوخوشه $Al_{12}N_{12}$ جاذب مناسبی برای ترکیب‌های استیلن، اتیلن و پیرول می‌باشد [8-12]. در پژوهش‌های قبلی نشان دادیم که نانولوله‌های بورن فسفید، بورن نیتريد، گالیوم نیتريد، بریلیوم اکسید و آلومینیوم نیتريد، جاذب‌ها و حسگرهای مناسبی برای HCN ، SO_2 و N_2H_4 و همچنین داروی ایزونیاژید می‌باشند و جایگزین کردن این نانولوله‌ها با عناصر مختلف، خواص الکتریکی و قدرت جذب نانولوله را بطور قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌دهد [13-17]. بر این اساس، در پژوهش حاضر، با استفاده از روش‌های محاسباتی، اثر جذب و برهمکنش مولکول 5-فلوریوراسیل بر روی نانوخوشه آلومینیوم نیتريد خالص و جایگزین شده با بور و فسفر بررسی و یافته‌ها تجزیه و تحلیل می‌شوند. برای سادگی کار، نانوخوشه آلومینیوم نیتريد در حالت خالص الگوی A، نانوخوشه آلومینیوم نیتريد جایگزین شده با اتمهای بور و فسفر با الگوی D معرفی می‌گردند. کلیه ساختارهای جذب 5-فلوریوراسیل بر روی نانو خوشه بهینه و با استفاده از ساختارهای بهینه شده، کلیه سنج‌های ترمودینامیکی، NBO، HOMO و LUMO و انرژی جذب با استفاده از نظریه تابع چگالی (DFT) و روش B3LYP/6-31G(d,p)

فولرن‌ها یکی دیگر از شکل‌های غیرطبیعی عنصر کربن هستند که توسط گرمایش گرافیت ساخته می‌شوند. با توجه به شباهت آنها به توپ، آنها را باکی‌بال می‌نامند. فولرن‌ها دارای انواع مختلفی هستند و به شکل‌های کروی، بیضوی و استوانه‌ای وجود دارند. در سال 1990، ولفگانگ کراتچمر و دونالد هافمن و همکارانش اولین روش عملی برای تهیه C_{60} را ارائه دادند. فولرن‌ها با فرمول‌های C_{60} ، C_{70} و C_{78} شناخته شده‌اند که هر کدام شامل شبکه‌ای از پنج‌گوشه‌ها و شش‌گوشه‌ها هستند [1]. یک فولرن باید دقیقاً دوازده وجه پنج‌گوشه داشته باشد تا بصورت یک شکل کروی بسته شود، اما تعداد وجه‌های شش‌گوشه می‌تواند بطور گسترده‌ای تغییر کند. C_{60} دارای 60 پیوند ساده (با هیبرید sp^3) و 30 پیوند دوگانه (با هیبرید sp^2) است. ساختار C_{60} دارای بیست وجه شش‌گوشه و C_{70} ، دارای بیست و پنج وجه شش‌گوشه است [2]. ارتباط بین مولکول‌های جدا شده و خوشه‌های فاز Al_xN_y آلومینیوم و نیتروژن، در طول سال‌های اخیر توجه بیشتری را به خود جلب کرده است. این عامل بیشتر به این علت است که جامد AlN با خواص فیزیکی و الکتریکی خاص و غیرمعمول خود، کاربرد گسترده‌ای در صنایع سرامیک، میکروالکترونیک، مواد و سطح دارا می‌باشد. پژوهش‌های تجربی جدید در مورد آلومینیوم نیتريد‌های گازی مانند طیف‌سنج جرمی و طیف‌سنج زیرقرمز نشان داد که وجود تعداد زیادی از گونه‌های AlN در سامانه‌ها، رفتار الکترونیکی خاصی ایجاد می‌کند. در سال‌های اخیر سامانه‌های خوشه‌ای کوچک از جمله $Al_{12}N_{12}$ بیشتر مورد توجه پژوهشگران حوزه نظری و تجربی در سطوح مختلف قرار گرفته است. هدف از این کار، کمک به بازنگری، تکمیل و گسترش مطالعه‌های نظری در خصوص نانوخوشه‌های آلومینیوم نیتريد با نسبت‌های استوکیومتری متفاوت است که

بحث و بررسی نتایج

تجزیه و تحلیل HOMO و LUMO

انرژی HOMO، میزان دهنده‌گی الکترون و انرژی LUMO، میزان پذیرندگی الکترون را نشان می‌دهد و با الکترون‌خواهی ارتباط مستقیمی دارد. این دو سطح انرژی از آن جهت که به‌طور مستقیم در انجام واکنش‌های شیمیایی نقش دارند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. هرچه این دو سطح انرژی به هم نزدیکتر باشند، انتقالات الکترونی راحت‌تر و بهتر صورت می‌پذیرد و در نتیجه رسانایی افزایش می‌یابد. ساختارهای محاسبه‌شده اربیتال‌های هومو و لومو (HOMO و LUMO) فرآیند جذب برای الگوهای A و D در شکل‌های 1 و S1 نشان داده شده‌است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در الگوی جذبی A، در حالت‌های A-a و A-d، اربیتال‌های HOMO و LUMO بر روی نانوخوشه پراکنده شده‌اند و نشان می‌دهد که این نواحی دارای بیشترین چگالی است و برای حمله الکترون‌دوستی مناسب است، اما در حالت A-c، اربیتال‌های HOMO بر روی نانوخوشه است، و اربیتال‌های LUMO بر روی مولکول جذبی 5-فلوروراسیل است که خاصیت الکترون‌دوستی دارد. در الگوی جذبی D، در تمامی حالت‌ها، اربیتال‌های HOMO روی نانوخوشه پراکنده‌اند، در حالی‌که اربیتال‌های LUMO تنها در حالت جذبی D-a بر روی نانوخوشه و در حالت‌های D-c و D-d بر روی مولکول جذبی 5-فلوروراسیل قرار دارند.

با استفاده از سطح انرژی هومو و لومو، مقدارهای گاف انرژی، سختی کروی، پتانسیل شیمیایی الکترونی و سنج انتقال الکترون برای تمام حالت‌های مورد مطالعه بر اساس رابطه‌های 4-1 محاسبه و یافته‌ها در جدول 1 گردآوری شده‌است. بررسی یافته‌ها نشان می‌دهد مقدار گاف انرژی بین 3/91-3/10 الکترون‌ولت است که از مقدار اولیه Al12N12 (3/93 الکترون‌ولت) کاهش جزئی یافته است که نشان دهنده افزایش جزئی رسانایی نانوخوشه است. منفی‌بودن پتانسیل شیمیایی الکترونی نشان‌دهنده پایداری الگوهای جذبی از دیدگاه ترمودینامیکی است و از طرف دیگر، مثبت‌بودن سنج انتقال الکترون، ΔN نشان می‌دهد که دارو نقش الکترون‌دهندگی داشته و چگالی بار بر روی سطح نانوخوشه افزایش می‌یابد که با نتایج هومو و لومو همخوانی خوبی دارد. در ضمن، نمودارهای چگالی حالت‌ها (DOS)، محاسبه و یافته‌ها در شکل S2 ارائه شده است.

انرژی جذب

در ساختارهای بهینه‌شده الگوهای جذبی A-a تا D-d (شکل 2)، مشاهده می‌شود که طول پیوند بین جذب‌شونده و نانوخوشه در حالت جذبی A-a، برابر با 2/041 آنگستروم است که در حالت جذبی D-d به 2/869 آنگستروم افزایش می‌یابد و تنها در الگوی جذبی D-c نسبت به الگوی جذبی A-c، طول پیوند بین جذب‌شونده و نانوخوشه کاهش یافته‌است. زاویه پیوند در مدل A-a برابر با 105/38 درجه است که در حالت جذبی D-d به 98/93 درجه کاهش می‌یابد که دلیل این کاهش، بزرگ بودن شعاع اتمی اتم بور (87 پیکومتر) می‌باشد.

باتوجه به نتایج جدول (2) مقدار انرژی جذب برای همه حالت‌ها عدد منفی می‌باشد و محدوده ی آن بین 6/3- تا 40/4- کیلوکالری برمول می‌باشد که نشان دهنده این است که فرآیند جذب گرماده است، و بیشترین

محاسبه شده‌است. یافته‌های حاصل از این پژوهش می‌تواند در توجیه کاربرد نانوخوشه آلومینیوم نیتريد در تهیه حسگر یا جاذب مناسب باشد.

روش محاسباتی

در این پژوهش تمام محاسبه‌ها با استفاده از نظریه تابع چگالی و روش B3LYP با استفاده از مجموعه پایه 6-31G(d, p) و با به‌کارگیری نرم افزار گوسین (09) انجام شده است. بالاترین اربیتال مولکولی اشغال‌شده (HOMO) و پایین‌ترین اربیتال مولکولی خالی (LUMO)، سنج‌های مهمی برای شیمی کوانتومی هستند. این اربیتال‌ها در واکنش‌پذیری شیمیایی دخالت دارند، زیرا از سایر اربیتال‌های مولکولی بیشتر در دسترس الکترون‌دوست‌ها و هسته‌دوست‌ها می‌باشند. انرژی HOMO قابلیت الکترون‌دهندگی و انرژی LUMO قابلیت الکترون-گیرندگی را توصیف می‌کند. با استفاده از مقدارهای انرژی HOMO و LUMO برای یک مولکول توصیف‌گر واکنش‌پذیری شیمیایی، شکاف انرژی (E_{gap})، سختی (η)، پتانسیل شیمیایی (μ) و سنج انتقال بار (ΔN)، بر اساس رابطه‌های 4-1 محاسبه می‌شود [16-20]:

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (2)$$

$$\mu = \frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (3)$$

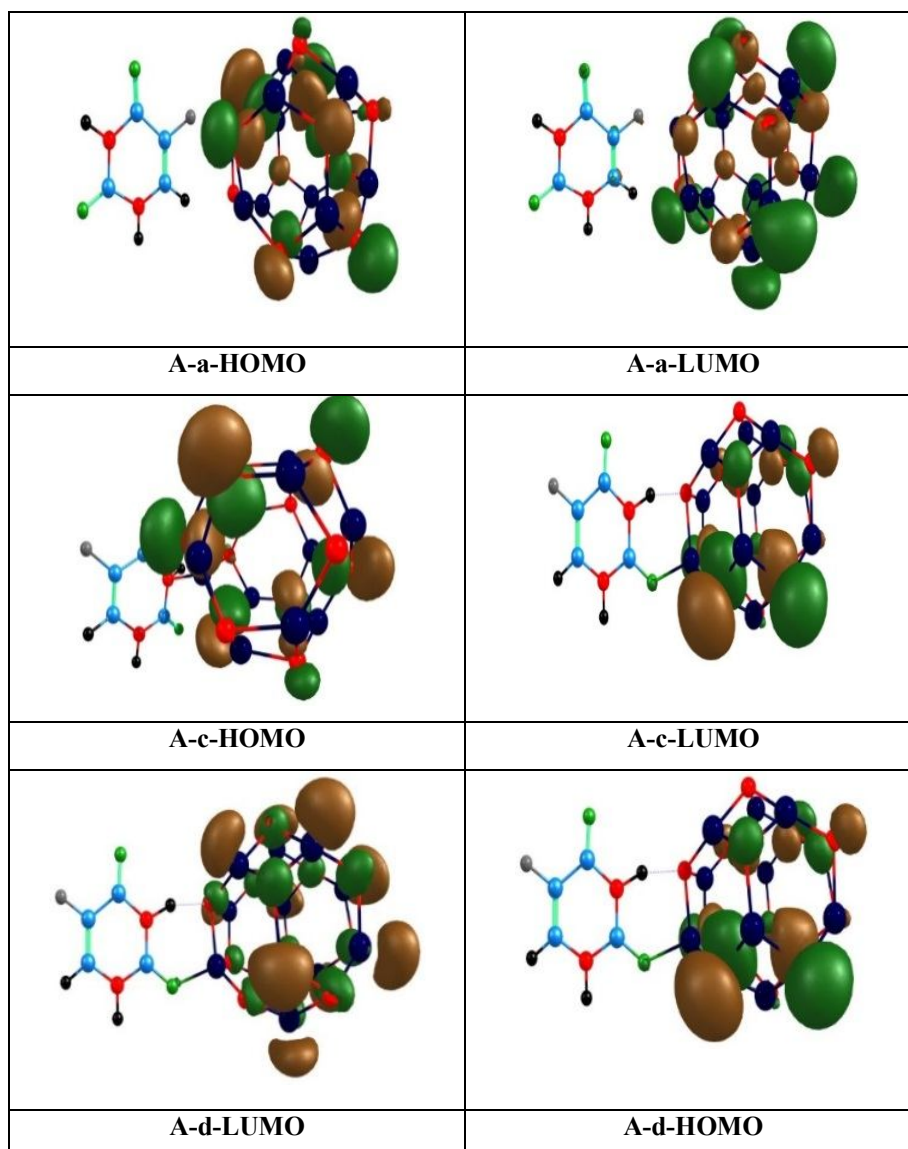
$$\Delta N = -\frac{\mu}{\eta} \quad (4)$$

با استفاده از رابطه 5، انرژی جذب و سنج‌های ترمودینامیکی از جمله تغییرات آنتالپی، انرژی آزادگیس، آنتروپی برای تمام حالت‌های جذبی محاسبه شده است. در این رابطه $M_{(Al12N12/5-FU)}$ ، انرژی نانوخوشه آلومینیوم نیتريد و مولکول 5-فلوروراسیل پس از فرآیند جذب می‌باشد و $M_{(Al12N12)}$ و M_{5-FU} میزان انرژی نانوخوشه آلومینیوم نیتريد و مولکول 5-فلوروراسیل بهینه‌شده می‌باشد. انرژی تغییر شکل که مربوط به تغییر شکل ساختار هندسی نانوخوشه و مولکول جذب‌شونده است، از رابطه‌های 6 و 7 محاسبه می‌شود. در این رابطه‌ها، $E_{Al12N12 \text{ in com}}$ و $E_{5-FU \text{ in com}}$ به ترتیب انرژی نانوخوشه پس از حذف جذب‌شونده و انرژی جذب‌شونده پس از حذف نانوخوشه می‌باشند.

$$\Delta M_{ads} = M_{Al12N12/5-FU} - M_{Al12N12} - M_{5-FU} \quad M : E_{ads}, H, G \quad (5)$$

$$E_{def-Al12N12} = E_{Al12N12 \text{ pure}} - E_{Al12N12 \text{ in com}} \quad (6)$$

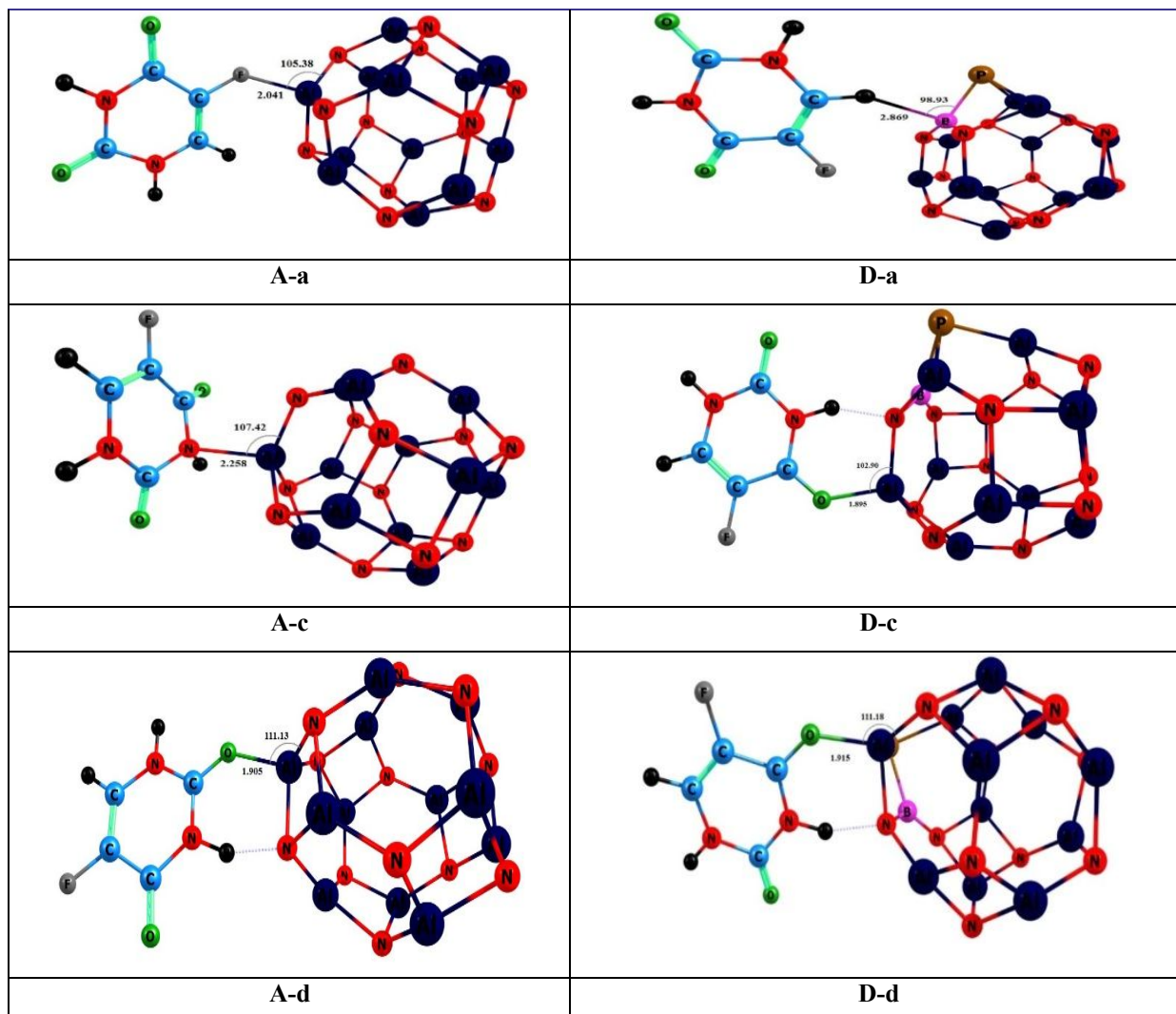
$$E_{def-5FU} = E_{5-FU \text{ pure}} - E_{5-FU \text{ in com}} \quad (7)$$



شکل 1. ساختار اوربیتال های هومو و لومو برای مدل جذبی 5-FU بر روی نانو خوشه خالص Al₁₂N₁₂ در الگوهای A.

جدول 1. نتایج اوربیتال های هومو و لومو و سنجه های کوانتومی الگوهای A و D

| Property | A-a | A-c | A-d | D-a | D-c | D-d |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E_{Homo} (eV) | -6.27 | -6.17 | -5.98 | -6.49 | -5.98 | -5.71 |
| E_{LUMO} (eV) | -2.37 | -2.42 | -2.14 | -2.59 | -2.74 | -2.61 |
| E_{gap} (eV) | 3.91 | 3.75 | 3.84 | 3.91 | 3.24 | 3.10 |
| η (eV) | 1.95 | 1.88 | 1.92 | 1.95 | 1.62 | 1.55 |
| μ (eV) | -4.32 | -4.30 | -4.06 | -4.54 | -4.36 | -4.16 |
| ΔN (eV) | 2.21 | 2.29 | 2.12 | 2.33 | 2.69 | 2.68 |



شکل 2. ساختارهای فضایی جذب 5-FU بروی سطح Al12N12 خالص و جایگزین شده با بور و فسفر در الگوهای A-a تا D-d.

جدول 2. نتایج حاصل از سنجش انرژی جذب و ترمودینامیکی، انرژی تغییر شکل و گشتاور دوقطبی الگوهای جذبی A و D

| Property | A-a | A-c | A-d | D-a | D-c | D-d |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| E_{ads} (kcal mol ⁻¹) | -14.64 | -7.88 | -39.10 | -6.30 | -40.43 | -35.12 |
| $E_{def(nano)}$ | -1.46 | -1.12 | -5.71 | 0.20 | -4.80 | -4.94 |
| $E_{def(5-FU)}$ | -1.61 | -4.74 | -6.37 | -0.12 | -4.70 | -4.30 |
| $E_{def(total)}$ | 3.07 | 5.83 | 12.08 | 0.27 | 9.47 | 9.24 |
| ΔG (Kcal mol ⁻¹) | -2.68 | 4.17 | -26.11 | 5.38 | -26.91 | -21.44 |
| ΔH (Kcal mol ⁻¹) | -13.57 | -6.80 | -38.70 | -5.59 | -39.54 | -34.19 |
| ΔS (cal mol ⁻¹) | -36.54 | -36.77 | -42.25 | -36.71 | -42.36 | -42.77 |
| $\Delta\Delta G_{(aq)water}$ | 1.74 | 1.68 | 0.89 | 2.56 | -0.39 | -0.02 |

بنابراین، فرایند جذب از نظر ترمودینامیکی نامساعد گردد.

پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی (MEP)

پتانسیل الکترواستاتیک به طور گسترده به عنوان یک راهنما برای رفتار و اکنشی استفاده می‌شود. پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی، (MEP)، بیشتر برای کشف خواص شیمیایی مواد مختلف استفاده شده است. اهمیت پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی در این واقعیت نهفته است که به طور همزمان اندازه مولکولی، شکل و همچنین مناطق پتانسیل الکترواستاتیک مثبت، منفی یا صفر را نشان می‌دهد. در پژوهش‌ها، از ساختار مولکولی بسیار مفید و در ارتباط با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، ساختارهای پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی محاسبه شده است. در این ساختارها، رنگ قرمز نشان‌دهنده منفی‌ترین مناطق الکترواستاتیک و رنگ آبی نشان‌دهنده مثبت‌ترین مناطق الکترواستاتیک می‌باشد [25] و [26]. ساختارهای پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی در شکل (3)، مربوط به نانوخوشه آلومینیوم نیتريد در تماس با 5-فلوروراسیل می‌باشد. بررسی دقیق نتایج نشان می‌دهد که در تمام الگوهای جذبی، ناحیه با رنگ آبی (مثبت) بیشتر بر روی سطح جذب‌شونده و ناحیه قرمز (منفی) بر روی نانوخوشه گسترده شده است که با نتایج هومولو مو و مقادیر ΔN هماهنگی بسیار خوبی دارد.

سنجه‌های اتم در مولکول

با محاسبه سنجه‌های اتم در مولکول بر اساس نظریه بادر [27]، می‌توان سنجه‌های پیوند بین جذب‌شونده و نانوخوشه را به‌دست آورد و با مقایسه این یافته‌ها، ماهیت پیوند را پیش‌گویی کرد. بر اساس نتایج نظریه AIM:

- (1) اگر مقدار $|V|/G < 1$ باشد، پیوند کووالانسی ضعیف می‌باشد و بیشتر ماهیت الکترواستاتیکی دارد.
- (2) اگر مقدار $2 < |V|/G < 1$ باشد، پیوند به طور متوسط هم کووالانسی و هم الکترواستاتیکی می‌باشد.
- (3) اگر مقدار $|V|/G > 2$ باشد، پیوند کووالانسی قوی می‌باشد.

با توجه به نتایج محاسبه‌شده در جدول (3)، تنها در حالت جذبی A-c، مقدار $|V|/G > 2$ است که نشان‌دهنده برهمکنش کووالانسی قوی در این مورد می‌باشد، اما در سایر حالت‌های جذبی دیگر، برهمکنش کووالانسی ضعیف یا الکترواستاتیکی متوسط است.

نکته جالب توجه آن است که مقدار چگالی احتمال الکترون و لاپلاسیان D-c نسبت به سایر الگوها از همه بیشتر است که نشان می‌دهد پیوند بین نانوخوشه با 5-فلوروراسیل از بقیه الگوهای جذبی محکم‌تر بوده و بیشترین انرژی جذبی (40/43- کیلو کالری بر مول) را دارد.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از محاسبه‌ها نشان داد که پس از فرآیند جذب، مقدارهای سنجه انتقال بار مثبت بود که نشان می‌دهد 5-فلوروراسیل نقش دهنده-الکترون را دارد، اما روند تغییرات گاف انرژی برای تمام الگوها ناچیز بود و رسانایی تغییرات کمی را نشان داد. همچنین، انرژی جذب محاسبه شده در تمامی الگوها منفی به‌دست آمد و گستره عددی بین 10- تا 100- را داشت که بیانگر گرماده بودن فرآیند جذب در همه حالت‌ها است و

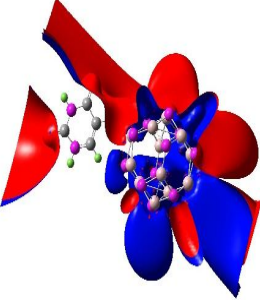
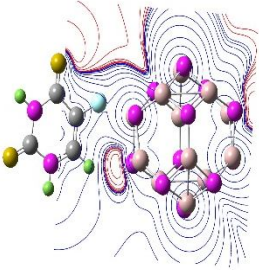
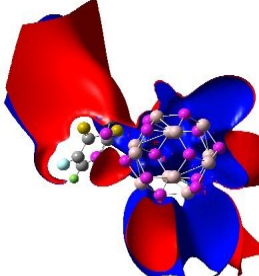
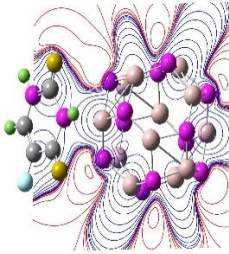
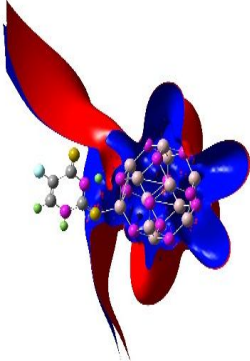
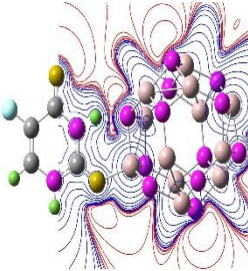
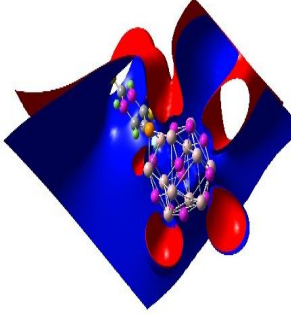
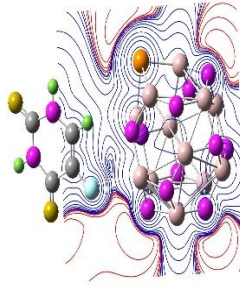
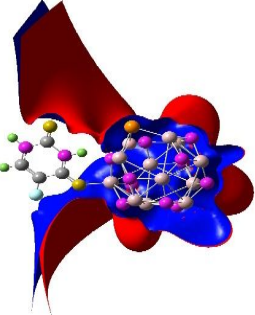
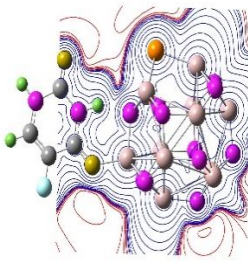
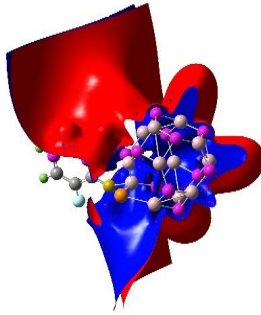
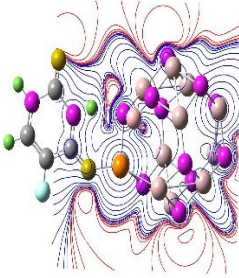
جذب در حالت جذبی D-c اتفاق می‌افتد که از نظر ترمودینامیکی از سایر مدلها مساعدتر است. با مقایسه نتیجه انرژی جذب تمامی حالت‌های جذبی بجز حالت‌های جذبی D-a، A-c که کمترین انرژی جذب را دارند، بقیه حالت‌های جذبی مساعدترین حالت برای جذب مولکول 5-فلوروراسیل هستند. انرژی تغییر شکل نانوخوشه در تمامی حالتها مقادیر منفی دارند که گرماده و خودبخودی بودن فرآیند را نشان می‌دهد و تنها حالت جذبی D-a انرژی تغییرشکل آن مثبت بوده و فرآیندی گرماگیر دارد. انرژی تغییر شکل کل برای همه حالتها مثبت بوده که فرآیندی گرماگیر بوده که در مدل جذبی A-d این تغییر ملموس تر است.

اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO)

سنجه اوربیتال طبیعی پیوند، نشان‌دهنده قوی‌ترین برهمکنش‌های دهنده و گیرنده بین اوربیتال‌های پیوند طبیعی پر در ساختار لوئیس و انواع اوربیتال‌های خالی در ساختار غیرلوئیس می‌باشد. با استفاده از نتایج سنجه‌های NBO، می‌توان اطلاعات مهمی در مورد استحکام و انرژی پایداری و نوع پیوند بین اتم‌های مولکول و بین مولکول‌های متفاوت بدست آورد [24-21]. یافته‌های مربوط به انرژی پایداری پیوند بین پیوندهای متفاوت در تماس با گونه جذب‌شونده، در جدول پیوست S₁ گردآوری شده است. با توجه به نتایج حاصل (جدول S₁ پیوست)، در الگوی جذبی A، بیشترین مقدار انرژی پایداری پیوند، $(E^{(2)})$ ، مربوط به انتقال الکترون از اوربیتال πN_3-Al_1 به اوربیتال ضدپیوندی $\pi^* N_4-Al_3$ در حالت جذبی A-c، برابر 18/42 کیلوکالری بر مول است که در A-a و A-d، انرژی این انتقال روند کاهشی داشته است. در الگوی جذبی D، انرژی پایداری پیوند، مربوط به انتقال الکترون از اوربیتال $\pi N_3-Al_1/B$ به اوربیتال ضدپیوندی $\pi^* N_3-Al_4$ در حالت جذبی D-d، بیشترین مقدار انرژی یعنی 11/46 کیلوکالری بر مول را داراست در حالی که در D-a و D-c، کاهش انرژی این اوربیتال را شاهدیم. این کاهش انرژی پایداری نشان می‌دهد استحکام پیوند کاهش یافته و در نتیجه، جذب 5-فلوروراسیل باعث کاهش استحکام پیوند در ساختار نانوخوشه می‌شود. بنابراین، ساختار نانوخوشه دچار تغییر شکل نیز می‌گردد که این نتیجه با توجه به منفی بودن انرژی تغییر شکل نانوخوشه قابل پیش‌بینی است

سنجه‌های ترمودینامیکی

بررسی خواص ترمودینامیکی و تغییرهای ایجادشده در این سنجه‌ها، در واکنش‌های جذبی، به ما کمک می‌کند تا از نحوه فرآیند جذب، گرمازا بودن یا نبودن آن و این‌که آیا از نظر ترمودینامیکی فرآیند مساعد است یا خیر، آگاه شویم. با استفاده از رابطه 5، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس تمام الگوهای مورد مطالعه، محاسبه و نتایج در جدول (2) آمده است. همان‌گونه که در جدول (2) مشاهده می‌شود، آنتالپی در همه الگوها و حالت‌های جذبی، منفی است. با توجه به جدول (2)، انرژی آزاد گیبس برای تمام حالت‌های جذبی، به‌جز حالت‌های D-a و A-c، مقدارهایی منفی می‌باشد که نشان‌دهنده خودبخود بودن فرآیند و نامساعد از لحاظ ترمودینامیکی است. نکته جالب‌توجه آن است که زمانی که فرآیند جذب در آب در نظر گرفته‌شود، انرژی آزاد گیبس به جز الگوهای D-c و D-d، در سایر الگوها مثبت می‌شود که نشان می‌دهد فرآیند جذب غیر خودبخودی است. حضور آب باعث می‌شود خواص آبریزی نانوخوشه و جذب‌شونده تشدید و مولکول‌های نانوخوشه و جذب‌شونده به هم نزدیک‌تر نشده و

| | | | |
|---|---|--|---|
|  |  |  |  |
| A-a (ESP) | A-a (contours space) | A-c (ESP) | A-c (contours space) |
|  |  |  |  |
| A-d (ESP) | A-d (contours space) | D-a (ESP) | D-a (contours space) |
|  |  |  |  |
| D-c (ESP) | D-c (contours space) | D-d (ESP) | D-d (contours space) |

شکل 3. ساختارهای پتانسیل الکترواستاتیکی برای الگوهای A و D.

جدول 3. نتایج محاسبه سنج‌های نظریه اتم در مولکول

| | ρ | $\nabla^2\rho$ | G | H | V | V/G |
|-----|--------|----------------|--------|---------|---------|--------|
| A-a | 0.0328 | 0.1977 | 0.0473 | 0.0022 | -0.0451 | 0.9535 |
| A-c | 0.0312 | 0.1191 | 0.0136 | -0.0018 | -0.0334 | 2.4559 |
| A-d | 0.0557 | 0.3933 | 0.0904 | 0.0078 | -0.0826 | 0.9137 |
| D-a | 0.0099 | 0.0293 | 0.0065 | 0.0008 | -0.0058 | 0.8923 |
| D-c | 0.0573 | 0.4082 | 0.0939 | 0.0081 | -0.0859 | 0.9148 |
| D-d | 0.0548 | 0.3772 | 0.0874 | 0.0069 | -0.0804 | 0.9199 |

- Phys. Lett. A 380 (2016) 2854 .
- 12) A. Shokuhi Rad, K. Ayub, Mater. Chem. Phys. 194 (2017) 337.
 - 13) M. Rezaei-Sameti, F. Saki, Phys. Chem. Res. 3 (2015) 265.
 - 14) M. Rezaei-Sameti, N. Javadi Jukar, J. Nanostruct. Chem. 7 (2017) 293.
 - 15) M. Rezaei-Sameti, F. Moradi, J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem. 88 (2017) 209.
 - 16) M. Rezaei-Sameti, M. Bagheri, J. Phys. Theor. Chem. 14 (2017) 63.
 - 17) M. Rezaei-Sameti, H. Behbahani, Phys. Chem. Res. 6 (2018) 31.
 - 18) G. Job, F. Herrmann, Eur. J. Phys. 27 (2006) 353.
 - 19) K.L. Carder, R.G. Steward, G.R. Harvey, P.B. Ortner, Limnol. Oceanogr. 34 (1989) 68.
 - 20) R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 7512.
 - 21) A.A. Peyghan, S. Yourdkhani, Struct. Chem. 25 (2014) 419.
 - 22) N. Ahmadaghaei, M. Noei, J. Iran. Chem. Soc. 11 (2014) 725.
 - 23) A. Soltani, A.A. Peyghan, Z. Bagheri, Physica E 48 (2013) 176.
 - 24) M.T. Baei, A.A. Peyghan, M. Moghimi, Monats. Chem. 143 (2012) 1463.
 - 25) P.G. Parr, L.V. Szentpaly, S. Liu, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 1922.
 - 26) J.S. Murray, K. Sen, Molecular electrostatic potentials: concepts and applications, Elsevier Science, Netherlands, 1996.
 - 27) R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, U. K., 1990.
- پیوندهای تشکیل شده از نوع کووالانسی قطبی بود. نتایج به دست آمده از پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی نیز نشان داد که بیشترین انتقال الکترون از سمت جذبشونده به روی نانو خوشه انجام شده است. بررسی سنجه های ترمودینامیکی گویای این مطلب است که آنتالپی در همه حالت ها مقدارهایی منفی دارد و فرآیند خودبه خودی است. بر اساس یافته های حاصل از نظریه اتم در مولکول، تنها در حالت جذبی A-c، پیوند از نوع کووالانسی قوی است و در دیگر حالت ها از نوع الکترواستاتیک می باشد. باتوجه به نتایج به دست آمده از محاسبات، می توان به این نتیجه رسید که حالت های جذبی A-a، A-c و D-a، حساسیت لازم برای تهیه حسگر نمونه را دارا هستند و در بقیه حالت های جذبی توانایی تهیه حسگر را ندارند و بهتر است بعنوان جاذب از آنها استفاده شود.
- مراجع**
- 1) E. Shakerzadeh, N. Barazesh, S.Z. Talebi, Superlat. Microstruct. 76 (2014) 264.
 - 2) A.S. Rad, K. Ayub, J. Alloys Comp. 672 (2016) 161.
 - 3) F.A. Ponce, D.P. Bour, Nature 386 (1997) 351.
 - 4) F.J. Moura, R.J. Munz, J. Am. Cer. Soc. 80 (1997) 2425.
 - 5) R. Siegel, J. Ma, Z. Zou, A. Jemal, J. Clin. 64 (2014) 9.
 - 6) E. Shakerzadeh, N. Barazesh, S. Zargar Talebi, Superlat Microstruct. 76 (2014) 264.
 - 7) P. Fallahi, H. Jouypazadeh, H. Farrokhpour, J. Mol. Liq. 260 (2018) 138.
 - 8) M.D. Esrafil, R. Nurazar, Superlat. Microstruct. 75 (2014) 17.
 - 9) H. Jouypazadeh, H. Farrokhpour, J. Mol. Struct. 1164 (2018) 227.
 - 10) F. Azimi, E. Tazikheh-Lemeski, Physica E. 103 (2018) 35.
 - 11) M. Solimannejad, S. Kamalinahad, E. Shakerzadeh,