

بررسی تابعی چگالی جذب گاز فسفین به نانولوله‌های کربنی و سیلیکون کاربید

فروغ کلانتری فتوح* و طیبه عسکری باغمیانی

گروه شیمی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/11/2 تاریخ پذیرش: 1398/12/20)

فسفین، PH_3 ، گازی سمی و خطرناک است و از واکنش آلومینیوم فسفید یا قرص برنج در حضور آب، بخار آب یا اسید معده آزاد می‌شود. مسمومیت ناشی از فسفین بیشتر به قصد خودکشی است به طوری که دو سوم از مسمومین ناشی از آن، جان خود را از دست می‌دهند. در این پژوهش، با استفاده از روش تابع چگالی، خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های کربنی و سیلیکون کاربید (10,0) به عنوان حسگر زیستی گاز فسفین مورد بررسی قرار گرفته‌است. بدین منظور، ابتدا گاز فسفین در فاصله مجموع شعاع اتمی C/Si و P/H، از دو جهت هیدروژن و فسفر به سطح نانولوله و درون نانولوله افزوده و سپس ساختارها به طور کامل بهینه شدند. در پایان، بررسی‌های الکترونی بر روی ساختارهای بهینه انجام گرفت. نتایج حاصل از انرژی‌های جذب، ساختار الکترونی و گاف انرژی نشان داد که گرچه نانولوله کربنی توانایی کمی در جذب و شناسایی فسفین دارد، نانولوله سیلیکون کاربید با انرژی جذب بالا می‌تواند فسفین را جذب و با تغییر در ساختار الکترونی و گاف انرژی، امکان شناسایی این ترکیب سمی و خطرناک را می‌دهد. در پایان، به منظور بررسی بیشتر بر هم کنش‌های بین اتم‌ها و اربیتال‌های دخیل در این بر هم کنش‌ها، مطالعه‌های چگالی حالت‌های جزئی نیز انجام شد.

کلید واژه: آلومینیوم فسفید یا قرص برنج، نظریه تابعی چگالی، فسفین، نانولوله کربنی، نانولوله سیلیکون کاربید

مقدمه

نانولوله است [22].

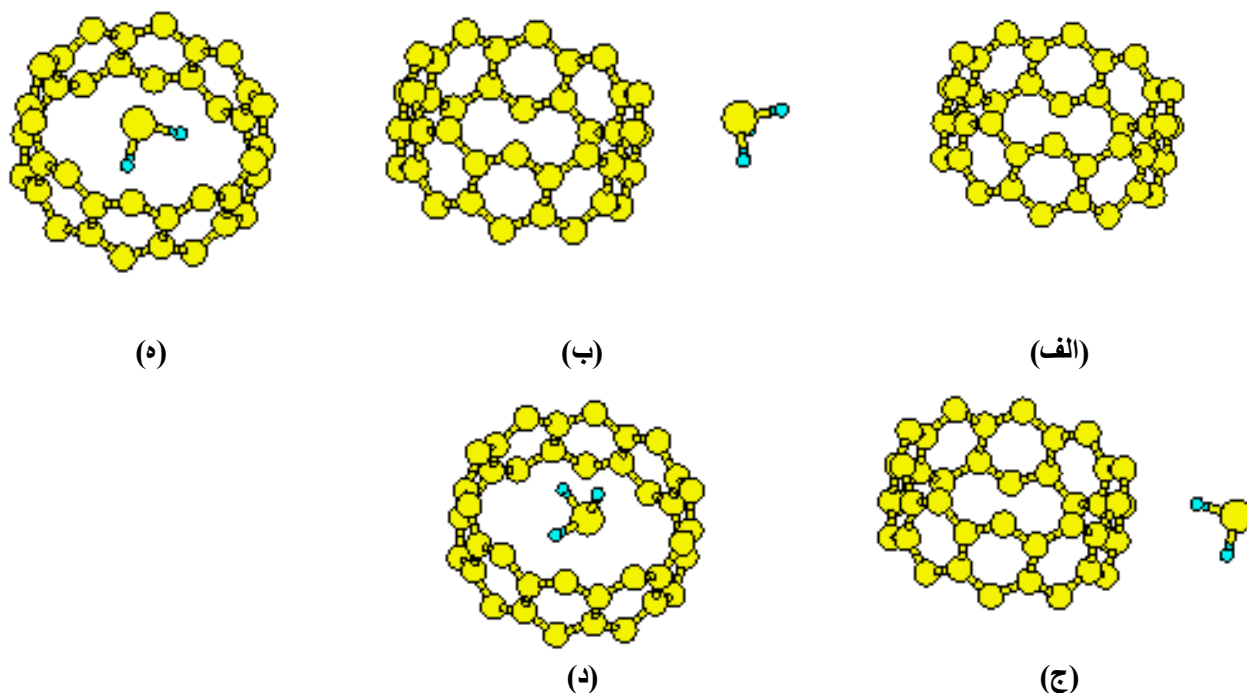
گاز فسفین ترکیبی بدون رنگ، احتراق پذیر و خطرناک است [23]. این ماده هنگام ترکیب شدن حشره کش آلومینیوم فسفید (با نام فارسی قرص برنج) با آب تولید می‌شود که به سرعت توسط معده جذب و منجر به مرگ سلول‌ها و مرگ شخص بعد از 24 ساعت می‌گردد [24]. همچنین، این گاز، بر روی سامانه عصبی و ریه‌ها اثر کرده و منجر به تنگی نفس، سردرد و تهوع می‌شود [25]. مصرف اشتباه قرص برنج یا استفاده از آن به قصد خودکشی، سالانه منجر به مرگ انسان‌های زیادی در کشورهای آسیایی مانند ایران، هند و بنگلادش می‌شود. تاکنون، تلاش‌های زیادی برای شناسایی و جذب این گاز انجام شده است. بررسی‌های تابعی چگالی نشان داد که نانولوله آلومینیوم نیتريد آلیپیده با گوگرد و سیلیسیم قادر به جذب فسفین است [26]. همچنین، PH_3 تغییر چندانی در ساختار الکترونی نانولوله روی سولفید به وجود نمی‌آورد و جذب این گاز بر روی نانولوله ناچیز است [27]. از آن سو، نانو صفحه‌های بورون نیتريد در هنگام ناخالص‌سازی با آلومینیوم، قادر به جذب فسفین هستند [28]. همچنین، افزودن فلزات واسطه توانایی جذب گازهایی نظیر فسفین به نانولوله کربنی را افزایش می‌دهد [29]. همچنین، بررسی‌های اخیر نشان دادند که نانوذرات نامزدهای خوبی برای جذب فسفین هستند. اما هر نانوذره‌ای را نمی‌توان در سامانه‌های زیستی و برای حذف فسفین استفاده نمود.

در این پژوهش، برای یافتن نانولوله‌ای که بتواند در سامانه‌های زیستی کاربرد داشته‌باشد، بررسی‌های نظریه تابعی چگالی بر روی نانولوله‌های کربنی و سیلیکون کاربید (10,0) که از نظر زیستی بی‌اثر هستند، برای جذب و تشخیص گاز سمی و خطرناک فسفین استفاده و یافته‌ها با یکدیگر مقایسه شدند.

روش انجام محاسبات

در این پژوهش، برای طراحی نانولوله‌های مورد نظر و انجام محاسبات مکانیک کوانتومی، از نرم افزار کوانتوم اسپرسو استفاده شد. این نرم افزار، از یک رشته رمزهای رایانه‌ای برای محاسبات ساختار

نانولوله‌ها از زمان کشف، به دلیل کاربردشان در زمینه‌های مختلف مانند حسگر شیمیایی، شناساگر گازها و استفاده در وسایل الکترونیکی بسیار مورد توجه بوده‌اند [7-1]. خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی به نوع، قطر و کایرالیته آنها بستگی دارد. به همین دلیل نانولوله‌های نیمه رسانای نوع III تا V در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده‌اند. از بین این نانولوله‌ها، نانولوله سیلیکون کاربید (SiC)، یک نانولوله نیمه‌رسانا با شکاف انرژی وسیع است و در وسایلی که در دماهای بالا، بسامدهای زیاد و شرایط نامساعد کار می‌کنند، کاربرد دارد [8]. این نانولوله از نظر زیست‌بی‌اثر است و منجر به هیچ برهم‌کنشی در سامانه‌های زنده نمی‌شود. با توجه به خواص گفته‌شده، این نانولوله‌ها می‌توانند به عنوان حسگر زیست‌کاربرد داشته‌باشند [9]. مطالعه‌های اخیر نشان داده که نانولوله‌های SiC ترکیب‌های پایداری هستند [10-12] که از برهم کنش بین سیلیکون (تولید شده از واکنش تسهیم نامتناسب SiO) با نانولوله چنددیواره سنتز شده است [13]. به هر حال جانشینی کربن‌ها با سیلیکون در نانولوله سیلیکون کاربید، باعث کاهش آروماتیسیته و در نتیجه کاهش پایداری سامانه می‌شود. بنابراین، سطح این نانولوله‌ها واکنش پذیری بیشتری نسبت به نانولوله‌های کربنی دارد و می‌توانند به عنوان حسگر کاربرد فراوانی داشته باشند [14]. بر اساس بررسی‌های نظری ترکیب-هایی مانند O_2 [15]، H_2 [4 و 16]، CO [17]، HCN [18]، NO [2]، N_2O [19] و CH_4 [20] می‌توانند با انرژی پیوند بالایی روی سطح خارجی نانولوله سیلیکون کاربید جذب شوند. همچنین، جذب H_2O_2 روی نانولوله سیلیکون کاربید دارای انرژی جذب بالاتری از نانولوله بورن نیتريد است [5]. به علاوه بررسی‌های تابعی چگالی نشان داد که جذب NH_3 روی نانولوله سیلیکون کاربید بهتر از نانولوله کربنی است [21]. بررسی جذب بزن درون و بیرون نانولوله سیلیکون کاربید نشان-دهنده جذب مطلوب‌تر روی سطح خارجی نانولوله نسبت به جذب درون



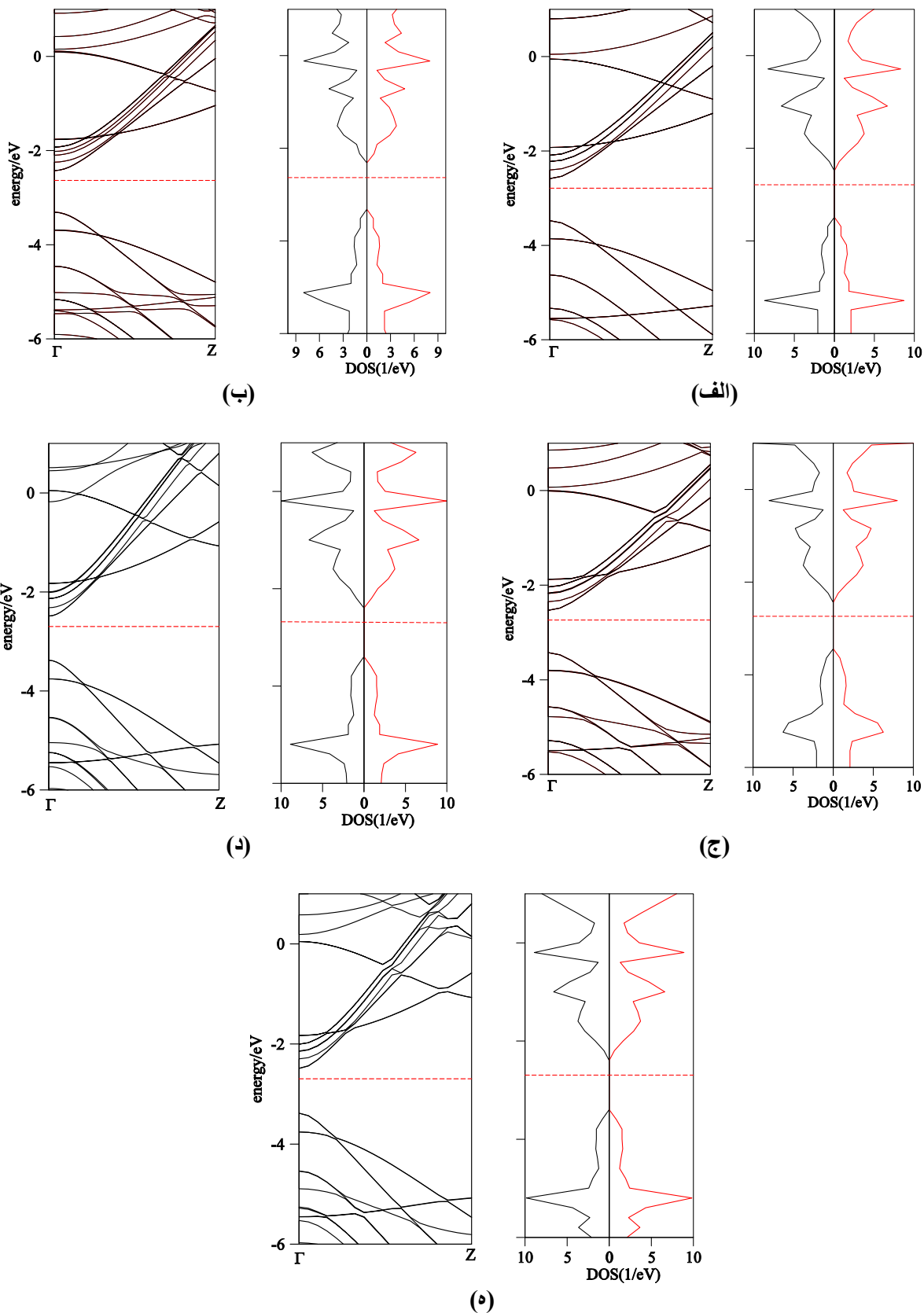
شکل 1. ساختار بهینه شده نانولوله‌ی کربنی (10,0) (الف) قبل از جذب فسفین، (ب) بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی، (ج) بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح خارجی، (د) بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح داخلی و (ه) بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح داخلی نانولوله.

جدول 1. نزدیکترین فاصله بین فسفین و نانولوله بعد از بهینه سازی، طول پیوند کربن-کربن، انرژی جذب، E(ads)، و گاف انرژی، E(g)، قبل و بعد از جذب فسفین از دو جهت P و H به سطح خارجی و درون، (in)، نانولوله کربنی، (CNT)

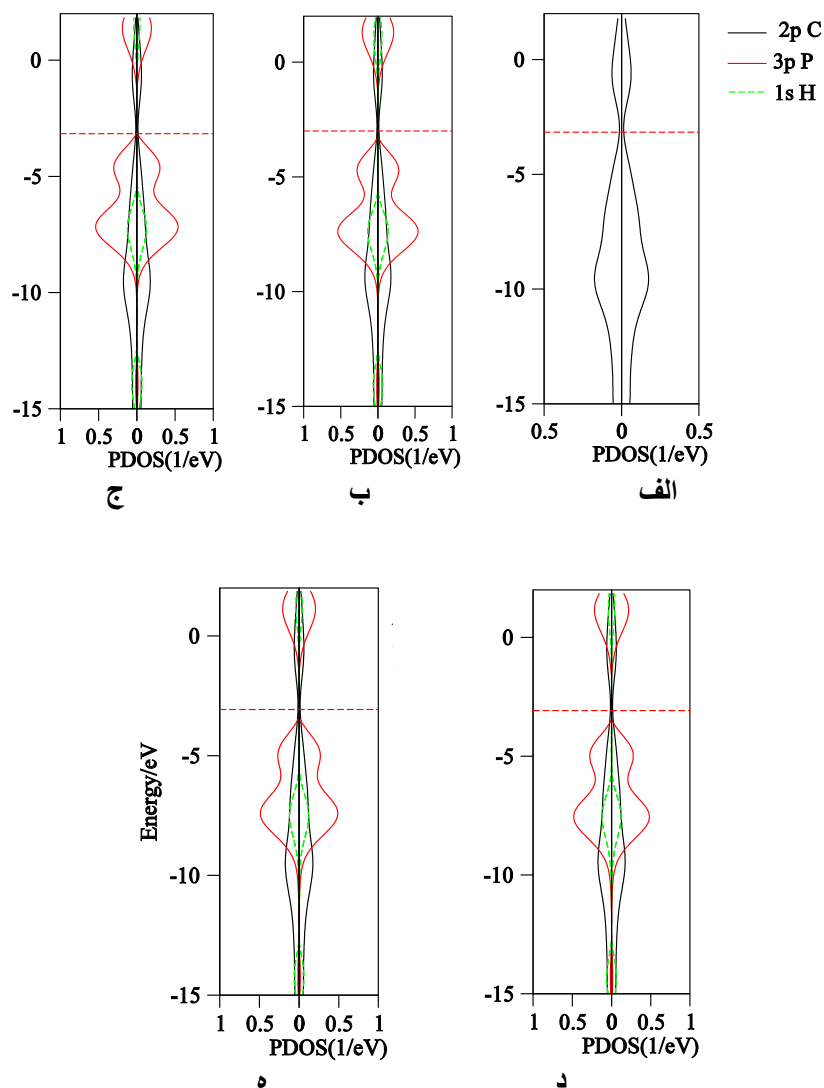
ساختار	نزدیکترین اتم	D (Å)	C-C (Å)	E(ads) (eV)	E(g) (eV)
CNT			1.41		0.89
CNT-P	P-CNT	3.39	1.41	-0.265	0.89
CNT-H	H-CNT	2.54	1.41	-0.242	0.88
CNT-P-in	H-CNT	2.84	1.41	-0.620	0.89
CNT-H-in	H-CNT	2.73	1.41	-0.601	0.89

انجام آزمون‌های همگرایی، انرژی قطع موج 50 ریدبرگ و مش یکنواخت $10 \times 1 \times 1$ برای انجام محاسبات در نظر گرفته شد. ابرسلول مورد استفاده شامل 40 اتم با ثابت‌های سلول a و c برابر 26/46 آنگستروم است. از آنجا که هدف، بررسی جذب مولکول فسفین هم به سطح خارجی و هم به سطح داخلی نانولوله است، به منظور کاهش ممانعت فضایی هنگام جذب به درون نانولوله، از نانولوله‌ای با قطر بالا

الکترونی و الگوسازی مواد در اندازه نانو به روش ابتدا به ساکن، استفاده می‌کند. همچنین، از رمز PWSCF این نرم‌افزار در چهارچوب نظریه تابعی چگالی در پایه موج تخت استفاده گردید [30]. به دلیل حجم بالای محاسبات تابعی چگالی در استفاده از امواج تخت، انتخاب شبه‌پتانسیل از اهمیت بالایی برخوردار است. در این پژوهش، از شبه پتانسیل بار پایسته [31] و تقریب چگالی موضعی (LDA) استفاده شد [32]. پس از



شکل 2. ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله‌ی کربنی (10,0) (الف) قبل از جذب فسفین، (ب) بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی، (ج) بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح خارجی، (د) بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح داخلی و (ه) بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح داخلی نانولوله. خطوط مشکی در نمودارها نشان‌دهنده اسپین بالا و خطوط قرمز نشان‌دهنده اسپین پایین هستند.



شکل 3. چگالی حالت‌های جزئی نانولوله کربنی (10,0) (الف) قبل از جذب فسفین، (ب) بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی، (ج) بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح خارجی، (د) بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح داخلی و (ه) بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح داخلی نانولوله. سمت راست هر نمودار نشان دهنده چگالی جزئی اسپین پایین و سمت چپ نشان دهنده چگالی حالت‌های اسپین بالا هستند.

جدول 2. نزدیکترین فاصله بین فسفین و نانولوله بعد از بهینه سازی، طول پیوند Si-C، انرژی جذب، $E(ads)$ ، و گاف انرژی، $E(g)$ ، قبل و بعد از جذب فسفین از دو جهت P و H به سطح خارجی و درون، (in)، نانولوله سیلیکون کاربید، (SiCNT)

ساختمان	نزدیکترین اتم	D (Å)	Si-C (Å)	$E(ads)$ (eV)	$E(g)$ (eV)
SiCNT			1.70		1.08
SiCNT-P	P-Si	2.48	1.76	-4.079	1.55
SiCNT-H	P-Si	2.25	1.76	-4.613	1.67
SiCNT-P-in	H-C	2.98	1.74	-3.891	1.66
SiCNT-H-in	H-C	2.90	1.73	-3.667	1.48

از جذب فسفین بررسی شد. خطوط مشکی در نمودارها نشان‌دهنده اسپین بالا و خطوط قرمز نشان‌دهنده اسپین پایین هستند. یافته‌ها نشان می‌دهد که نانولوله کربنی یک نیمه‌رسانا با گاف انرژی حدود 0/89 الکترون‌ولت و بدون قطبش‌پذیری است که نزدیک به یافته‌های حاصل از بررسی‌های گذشته است [35-37].

همان‌طور که در شکل 1 مشاهده می‌شود، افزودن فسفین تغییر چندانی در ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله ایجاد نکرده و گاف انرژی بدون تغییر است. بنابراین، نانولوله کربنی قادر به شناسایی فسفین به دلیل عدم تغییر خاصیت الکترونی نانولوله با جذب فسفین، نیست. همچنین، چگالی حالت‌های اسپین‌بالا و اسپین‌پایین بر یکدیگر منطبق هستند و بعد از جذب فسفین هم، تغییری در آن‌ها به‌وجود نمی‌آید. بنابراین، قطبش‌پذیری قبل و بعد از جذب فسفین، بدون تغییر و برابر با صفر است.

در ادامه، برای بررسی جزئی برهم‌کنش‌ها، چگالی حالت‌های جزئی بررسی شد. سمت راست هر نمودار در شکل 3، نشان‌دهنده چگالی جزئی اسپین‌پایین و سمت چپ، نشان‌دهنده چگالی حالت‌های اسپین‌بالا هستند. یافته‌ها نشان می‌دهد که بعد از جذب فسفین به نانولوله کربنی، اربیتال‌های p و s فسفین در ناحیه‌ای دور از سطح فرمی با یکدیگر برهم‌کنش دارند که منجر به ایجاد پیوند شیمیایی بین آن‌ها نمی‌گردد. بنابراین، نانولوله کربنی کارایی چندانی برای جذب گاز فسفین ندارد. به همین دلیل در ادامه، نانولوله سیلیکون کاربید به عنوان حسگر و جاذب فسفین بررسی شد.

جذب فسفین به نانولوله سیلیکون کاربید، SiCNT (10,0)

شکل 4 ساختار بهینه‌شده نانولوله سیلیکون کاربید را قبل و بعد از جذب فسفین نشان می‌دهد. بعد از بهینه‌سازی، قطر این نانولوله حدود 10/17 آنگستروم به‌دست آمد. سپس، مولکول فسفین در فاصله تعادلی یعنی مجموع شعاع‌های اتمی Si و P/H و روبروی اتم Si نانولوله از جهت‌های مختلف قرار گرفت و ساختارها به طور کامل بهینه‌شدند یافته‌ها نشان‌داد که بعد از جذب فسفین، ساختار نانولوله تغییر می‌کند که چنین پدیده‌ای هنگام جذب ترکیب‌های دیگر به نانولوله سیلیکون کاربید نیز مشاهده شده‌است [5، 9 و 17].

یافته‌های ساختاری شامل نزدیک‌ترین فاصله فسفین و نانولوله، طول پیوند C-Si موازی با محور نانولوله و انرژی‌های جذب جدول 2 نشان داده‌شده‌اند. این یافته‌ها نشان‌دهنده تغییر در ساختار نانولوله سیلیکون کاربید است به‌طوری که طول پیوند Si-C از 1/70 به 1/76 آنگستروم افزایش می‌یابد. فاصله‌های تعادلی نیز نزدیک به مجموع شعاع‌های اتمی سیلیکون و فسفر است. این یافته‌های ساختاری همراه با انرژی‌های جذب بسیار منفی‌تر، نشان‌دهنده جذب بیشتر فسفین به نانولوله سیلیکون کاربید نسبت به نانولوله کربنی است. انرژی‌های جذب به‌دست آمده، منفی‌تر از انرژی‌های به‌دست آمده از ناخالص‌سازی نانولوله آلومینیوم نیتريد با سیلیکون (در حدود 2-الکترون‌ولت) است [26]. علاوه بر این، نانولوله سیلیکون کاربید از نظر زیستی بی‌اثر است و می‌تواند در سامانه‌های زنده کاربرد داشته باشد. همچنین، انرژی‌های جذب به‌دست آمده برای نانولوله مورد بررسی، منفی‌تر از انرژی‌های جذب به‌دست آمده در نانولوله روی سولفید است [27].

یعنی نانولوله (10,0) استفاده شد. در این پژوهش، ابتدا نانولوله‌های کربنی و نانولوله ناخالص شده با سیلیکون (سیلیکون کاربید) به‌طور کامل بهینه‌شدند. سپس، مولکول فسفین از دو جهت فسفر و هیدروژن به سطح خارجی و درونی نانولوله در فاصله تعادلی (مجموع شعاع‌های اتمی) و روبروی یکی از اتم‌های نانولوله در هر ابرسلول قرار گرفتند و ساختارها دوباره بهینه‌شدند. در پایان، محاسبه‌های الکترونی نظیر ساختار نواری، چگالی حالت‌ها، (DOS)، و چگالی حالت‌های جزئی، (PDOS)، بر روی ساختارهای بهینه، انجام و یافته‌های ساختاری و الکترونی برای نانولوله‌های کربنی و سیلیکونی با یکدیگر مقایسه گردید. انرژی‌های جذب E(ads) از رابطه زیر به دست آمدند. در این رابطه، عبارت E(NT-PH₃) انرژی مربوط به نانولوله بعد از جذب فسفین، عبارت E(NT) انرژی نانولوله و عبارت E(PH₃) انرژی مولکول فسفین است.

$$E(\text{ads}) = E(\text{NT-PH}_3) - E(\text{NT}) - E(\text{PH}_3) \quad (1)$$

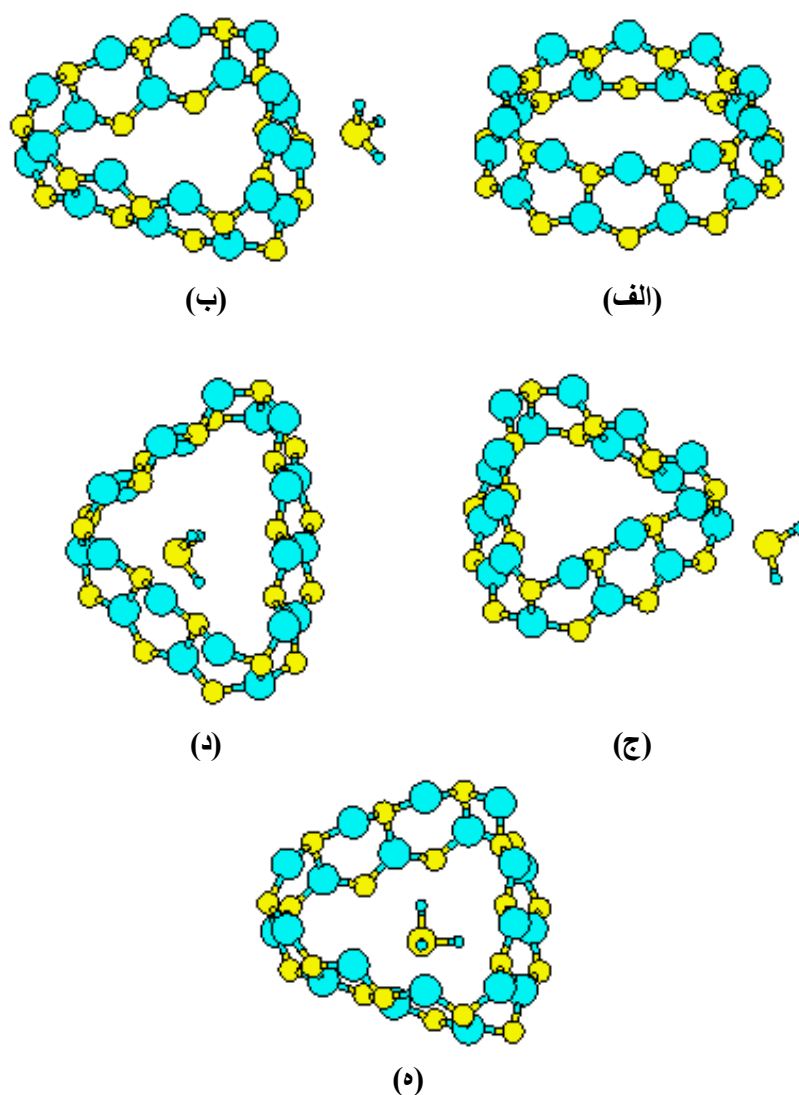
نتایج و بحث

جذب فسفین به نانولوله کربنی، SWCNT(10,0)

شکل 1، ساختار بهینه‌شده نانولوله کربنی را قبل و بعد از جذب فسفین از دو جهت اتم فسفر (CNT-P) و اتم هیدروژن (CNT-H) نشان می‌دهد. یافته‌های ساختاری نشان داد که قطر نانولوله 7/8 آنگستروم و طول پیوند کربن-کربن در نانولوله قبل و بعد از جذب گاز فسفین 1/41 آنگستروم است. بنابراین، جذب فسفین تغییری در طول این پیوندها به وجود نمی‌آورد. نزدیک‌ترین فاصله بین فسفین و نانولوله در جدول 1 آورده شده‌است. این یافته‌ها نشان می‌دهند که هنگام جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی نانولوله، کمترین فاصله 3/39 آنگستروم است در حالی هنگام جذب از سمت H، فاصله کمتری (2/54 آنگستروم) دارد. هنگامی که فسفین از سمت P به درون نانولوله اضافه می‌شود، (CNT-P-in)، فسفر از نانولوله فاصله می‌گیرد (3/57 آنگستروم) و هیدروژن به دیواره روبروی نانولوله نزدیک می‌شود و کمترین فاصله مربوط به هیدروژن و کربن نانولوله برابر با 2/84 آنگستروم است. فاصله‌های زیاد نانولوله با فسفین نشان از جذب فیزیکی فسفین به نانولوله دارد. یافته‌های مربوط به انرژی‌های جذب نیز در جدول 1 آمده‌اند.

انرژی‌های جذب منفی نشان دهنده برهم‌کنش گرمازای فسفین و نانولوله است [33]. یافته‌ها نشان می‌دهد که جذب فسفین درون نانولوله بسیار مطلوب‌تر از جذب روی سطح نانولوله است که دلیل آن انحنای درون نانولوله و برهم‌کنش تعداد بیشتری از اتم‌های کربن نانولوله با فسفین است. در هر دو مورد، انرژی جذب از سمت اتم فسفر به میزان جزئی منفی‌تر از جذب از سمت هیدروژن است. در هر صورت، مقادیر کم به‌دست آمده برای انرژی‌های جذب و فاصله زیاد نانولوله و فسفین، نشان‌دهنده برهم‌کنش غیرکوالانسی بین این ترکیب‌ها و جذب پایین فسفین روی نانولوله کربنی است [34].

شکل 2 ساختار الکترونی و چگالی حالت‌های نانولوله (10,0) را قبل و بعد از جذب PH₃ به نانولوله کربنی نشان می‌دهد. خط چین قرمز، نشان‌دهنده سطح فرمی است. در این پژوهش، قطبش‌پذیری نیز قبل و بعد

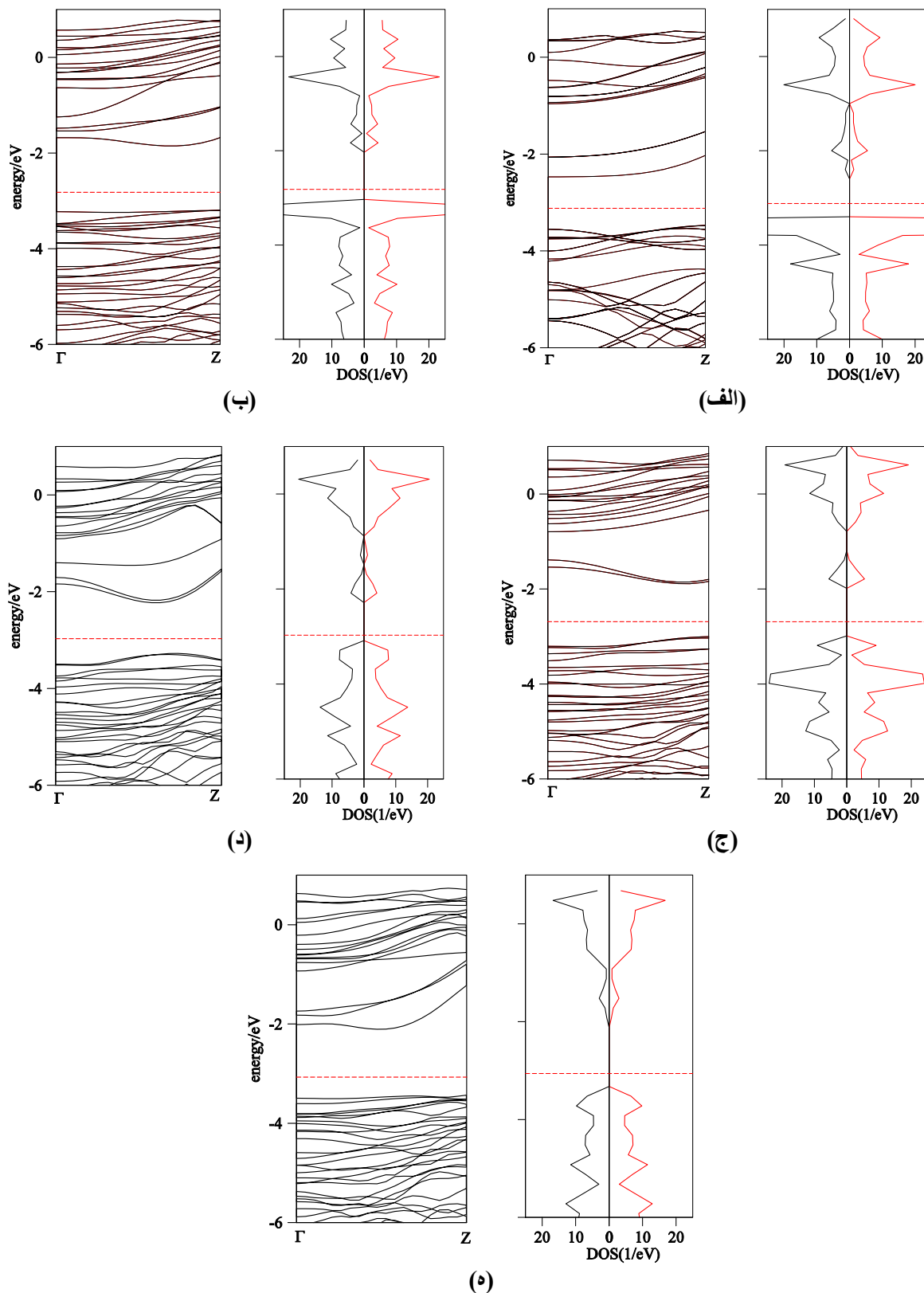


شکل 4. ساختار بهینه شده نانولوله سیلیکون کاربرد (10,0) (الف) قبل از جذب فسفین، (ب) بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی، (ج) بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح خارجی، (د) بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح داخلی، (ه) بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح داخلی نانولوله. دایره‌های آبی در نانولوله نشان‌دهنده اتم‌های سیلیسیم و دایره‌های زرد نشان‌دهنده اتم‌های کربن هستند.

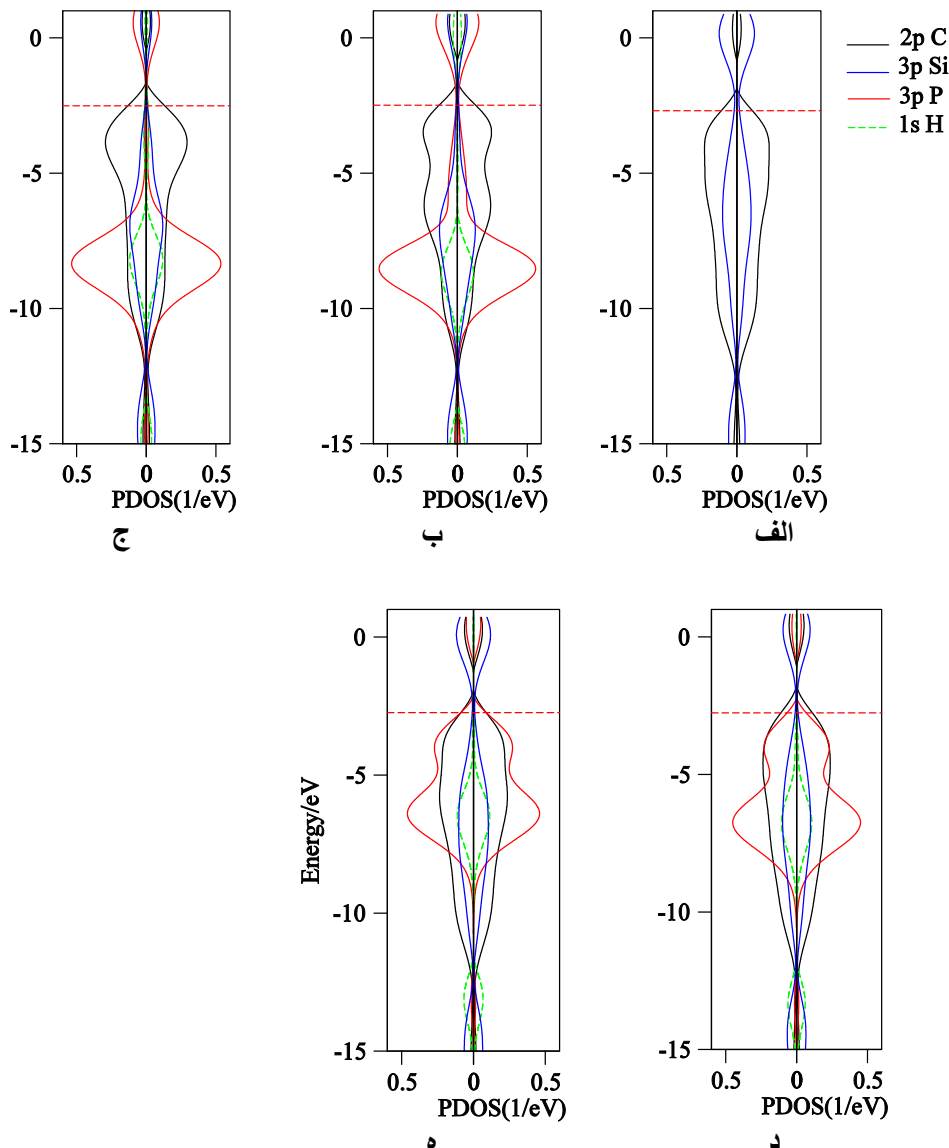
با 3/17 آنگستروم است. همین عوامل باعث کاهش جذب و افزایش انرژی جذب در درون نانولوله سیلیکون کاربرد نسبت به سطح بیرونی نانولوله است.

ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله‌ی سیلیکون کاربرد قبل و بعد از جذب نانوله، در شکل 5 نشان داده شده‌است. یافته‌ها نشان می‌دهد که نانولوله سیلیکون کاربرد یک نیمه رسانا با گاف انرژی 1/08 الکترون‌ولت است که بیشتر از گاف انرژی مربوط به نانولوله‌کربنی است. گاف انرژی بعدست‌آمده، با یافته‌های قبلی، همخوانی خوبی دارد [38]. در نمودار مربوط به چگالی حالت‌ها، پیکی با شدت زیاد (حدود 188 بر الکترون‌ولت) مشاهده می‌شود که شاید مربوط به هیبریدشدن اتم P، نوارهای هدایت به سمت بالا منتقل شده و گاف انرژی تا 1/55

همان‌طور که در شکل 4 ج مشاهده می‌شود، بعد از بهینه‌سازی جذب از سمت H، مولکول فسفین به گونه‌ای چرخیده که اتم P نزدیکترین فاصله (2/25 آنگستروم) را با نانولوله دارد، در حالی که فاصله‌هیروژن تا نانولوله برابر با 3/19 آنگستروم است. به‌هرحال، انرژی جذب در این ساختار منفی‌تر (4/613- الکترون‌ولت) از حالتی است که فسفین از طرف P جذب شده‌است. وقتی فسفین درون نانولوله جذب می‌شود، به‌این دلیل که اتم‌های کربن به داخل نانولوله سیلیکون کاربرد جهت‌گیری کرده‌اند، اتم‌های هیروژن فسفین، کمترین فاصله را با اتم‌های کربن نانولوله‌سیلیکون کاربرد دارند (حدود 2/9 آنگستروم). کمترین فاصله بین سیلیسیم و فسفین هنگام جذب از سمت P برابر با 3/52 آنگستروم است، در حالی که فاصله‌بین کربن نانولوله و فسفین کمتر از این مقدار و برابر



شکل 5. ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله سیلیکون کاربرد (10:0) (الف) قبل از جذب فسفین، (ب) بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح خارجی، (ج) بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح خارجی، (د) بعد از جذب فسفین از سمت P به سطح داخلی و (ه) بعد از جذب فسفین از سمت H به سطح داخلی نانولوله. خطوط مشکی در نمودارها نشان‌دهنده اسپین بالا و خطوط قرمز نشان‌دهنده اسپین پایین هستند.



نشان می‌دهد. منحنی‌های سمت راست مربوط به حالت‌های الکترونی اسپین پایین و سمت چپ مربوط به حالت‌های الکترونی اسپین بالا هستند که چون بر هم منطبق شده‌اند، قطبش‌پذیری در این نانوله صفر است و بعد از جذب هم بدون تغییر باقی می‌ماند. همان‌طور که در شکل 6 الف مشاهده می‌شود، سطوح مشاهده‌شده در نوار هدایت نزدیک سطح فرمی، مربوط به اربیتال‌های p اتم سیلیسیم هستند. همچنین، پیک مشاهده‌شده با چگالی بالا در نوار ظرفیت نانوله سیلیکون کاربید، مربوط به برهمکنش اتم‌های سیلیسیم نانوله است که بعد از جذب فسفین، به سمت پایین منتقل شده و چگالی آن کاهش می‌یابد. نوارهای هدایت اضافه‌شده بعد از جذب فسفین، مربوط به اربیتال‌های p اتم فسفر و s اتم‌های هیدروژن هستند که با اربیتال‌های p اتم‌های سیلیسیم و هیدروژن هیبرید شده‌اند و آن را به سمت بالا هدایت کرده و منجر به افزایش گاف انرژی گشته‌اند. هنگام جذب فسفین به درون نانوله (شکل‌های 6 د و ه)، که اربیتال‌های p فسفر با اربیتال‌های p کربن در نزدیکی سطح فرمی همپوشانی کرده‌اند.

الکترون ولت افزایش می‌یابد. همچنین، هنگام جذب از سمت هیدروژن در ساختار SiCNT-H، کاهش هدایت الکتریکی با افزایش بیشتر گاف انرژی همراه است. چنین جذبی که بعد از بهینه‌سازی از دو سمت فسفر و هیدروژن صورت گرفته، چگالی حالت‌های نوارهای ظرفیت را تا حد زیادی در نزدیکی سطح فرمی کاهش می‌دهد. با افزودن فسفین به درون نانوله، چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت نزدیک سطح فرمی، کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد. به علاوه، هم‌ترازی نوارهای سیلیسیم در نوار ظرفیت تا حدی از بین رفته است که نشان‌دهنده برهمکنش بین فسفین و نانوله است. افزایش گاف انرژی در این حالت نشان می‌دهد که نانوله سیلیکون کاربید توانایی خوبی به عنوان جاذب و حسگر گاز فسفین دارد. در ادامه برای بررسی جزئی‌تر اتم‌ها و اربیتال‌هایی که در تغییر هدایت الکتریکی نقش دارند، چگالی حالت‌های جزئی این نانوله قبل و بعد از جذب فسفین مورد بررسی قرار گرفت. شکل 6 چگالی حالت‌های جزئی را قبل و بعد از جذب فسفین به نانوله سیلیکون کاربید

- Lett. 66 (1995) 3182.
- 9) M. Andersson, R. Pearce, A. Lloyd Spetz, *Sens. Actuat. B* 179 (2013) 95.
 - 10) M.A. Kazi, K.R. Asok, *Nanotechnol.* 18 (2007) 495706.
 - 11) M. Menon, E. Richter, A. Mavrandonakis, *et al.*, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 115322.
 - 12) M. Zhao, Y. Xia, F. Li, *et al.*, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 085312.
 - 13) X.-H. Sun, C.-P. Li, W.-K. Wong, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14464.
 - 14) M. Rostam, B. Somayeh, C. Raad, *J. Phys.: Condens. Matter.* 20 (2008).
 - 15) *Chem. C* 114 (2010) 970.
 - 16) G. Mpourmpakis, G.E. Froudakis, G.P. Lithoxoos, *et al.*, *Nano Lett.* 6 (2006) 1581.
 - 17) J.-M. Jia, S.-P. Ju, D.-N. Shi, *et al.*, *J. Nanopart. Res.* 15 (2013) 1977.
 - 18) R.Q. Wu, M. Yang, Y.H. Lu, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15985.
 - 19) G. Gao, H.S. Kang, *J. Chem. Theor. Comput.* 4 (2008) 1690.
 - 20) Z. Mahdaviifar, M. Haghbayan, *Appl. Surf. Sci.* 263 (2012) 553.
 - 21) M.D. Ganji, N. Seyed-aghaei, M.M. Taghavi, *et al.*, *Fuller. Nanotub. Car. N.* 19 (2011) 289.
 - 22) J.B.D. Oliveira, R.J. Baierle, R.H. Miwa, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 023702.
 - 23) W. Odling, *A Course of Practical Chemistry Arranged for the Use of Medical Students* Longmans, Green and Co., London, 1865.
 - 24) S. Singh, J.B. Dilawari, R. Vashist, *et al.*, *Br. Med. J. (Clin Res Ed).* 290 (1985) 1110.
 - 25) J.E. Amoore, E. Hautala, *J. Appl. Toxicol.* 3 (1983) 272.
 - 26) P. Gholamkhasi, N. Molaei, M. Noei, *et al.*, *Indian J. Fund. Appl. Life Sci.* 4 (2014) 203.
 - 27) M.S. Khan, A. Srivastava, R. Chaurasiya, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 636 (2015) 103.
 - 28) S. Mohajeri, M. Noei, A.A. Salari, *et al.*, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 37 (2018) 39.
 - 29) P. Buasaeng, W. Rakrai, B. Wannoo, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 400 (2017) 506.
 - 30) G. Paolo, B. Stefano, B. Nicola, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter.* 21 (2009) 395502.
 - 31) D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev.*

همچنین، اربیتال‌های s اتم‌های هیدروژن با اربیتال‌های p سیلیسیم و کربن همپوشانی دارند که نشان‌دهنده جذب شیمیایی فسفین درون نانولوله سیلیکون کاربید است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های کربنی و سیلیکون کاربید (0,10) به عنوان حسگر زیستی گاز سمی و خطرناک فسفین با استفاده از روش تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌های ساختاری و الکترونی نشانگر جذب پایین فسفین به نانولوله کربنی است. همچنین، جذب فسفین به درون نانولوله کربنی مطلوب تر از بیرون آن است. از طرف دیگر، عدم تغییر در ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله کربنی و در نهایت گاف انرژی بعد از جذب فسفین به سطح و درون نانولوله نشان می‌دهد که نانولوله کربنی قادر به شناسایی گاز فسفین با تغییر در خاصیت الکترونی و حتی مغناطیسی آن نیست. در ادامه اثر ناخالص‌سازی نانولوله کربنی با سیلیکون در نانولوله سیلیکون کاربید برای جذب و شناسایی گاز فسفین مورد بررسی قرار گرفت. انرژی‌های جذب به‌دست‌آمده بسیار بیشتر از انرژی جذب فسفین به نانولوله کربنی است. ساختار هندسی نانولوله بعد از جذب دچار تغییراتی می‌شود و گاف انرژی آن از 1/08 به حدود 1/6 الکترون‌ولت افزایش می‌یابد. البته قطبش‌پذیری قبل و بعد از جذب فسفین بدون تغییر برابر با صفر باقی می‌ماند. یافته‌های مربوط به چگالی حالت‌های جزئی نشانگر برهم‌کنش بین اربیتال‌های p فسفر و اربیتال‌های p کربن و سیلیسیم در درون نانولوله و برهم‌کنش شیمیایی بین این ترکیب‌هاست. بنابراین، یافته‌ها نشان داد که گرچه نانولوله‌های کربنی توانایی کمی در جذب مولکول فسفین دارند ولی با جایگزین شدن کربن‌ها با سیلیکون در نانولوله سیلیکون کاربید، توانایی آن‌ها برای جذب فسفین افزایش می‌یابد. علاوه بر این، از آنجا که این نانولوله از نظر زیستی بی‌اثر است، می‌تواند نامزد خوبی برای جذب این گاز سمی و کشنده در سامانه‌های زنده باشد.

مراجع

- 1) T.A. Baghemiyani, F. Kalantari Fotooh, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 27 (2017) 1274.
- 2) M. Bezi Javan, *Surf. Sci.* 635 (2015) 128.
- 3) M. Hamadani, B. Khoshnevisan, F.K. Fotooh, *et al.*, *Comput. Mater. Sci.* 58 (2012) 45.
- 4) E. Masumian, S.M. Hashemianzadeh, A. Nowroozi, *Phys. Lett. A* 378 (2014) 2549.
- 5) A. Soltani, A.A. Peyghan, Z. Bagheri, *Physica E* 48 (2013) 176.
- 6) A.A. Toropov, A.P. Toropova, *Chemosphere* 139 (2015) 18.
- 7) A.P. Toropova, A.A. Toropov, *Chemosphere* 93 (2013) 2650.
- 8) A. Fissel, B. Schröter, W. Richter, *Appl. Phys.*



- 391 (1998) 62.
- 36) O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, Phys. Rev. B 65 (2002) 153405.
- 37) F. Kalantari Fotooh, T. Askari Baghemiyani, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. (2018).
- 38) J.-X. Zhao, Y.-H. Ding, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 2558.
- Lett. 43 (1979) 1494.
- 32) J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B: Condens. Matter. 45 (1992) 13244.
- 33) Y. Xie, Y.-P. Huo, J.-M. Zhang, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 6391.
- 34) S. Gowtham, H.S. Ralph, P. Ravindra, *et al.*, Nanotechnol. 19 (2008) 125701.
- 35) T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, *et al.*, Nature