



یژو هش **C** های

بررسی محاسباتی جذب سطحی ترینیترو آنیزول بر روی سطح نانولوله کربنی

محمدرضا جلالی سروستانی¹ و رویا احمدی*² ¹ باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، تهران، ایران ² گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران (تاریخ دریافت: 1398/5/1 تاریخ پذیرش: 1399/6/27)

كليد واژه: ترى نيتروآنيزول، مواد انفجارى، نظريه تابعي چگالى، نانولوله كربنى

مقدمه

در ساخت بمب و مهمات جنگی و همچنین در صنایعی مانند جادهسازی نیاز مبرمی به سنتز ترکیب های انفجاری جدید احساس می شود. زیرا، بسیاری از مواد منفجرهای که امروزه به طور متداول مورد استفاده قرار مىگيرند، حساسيت بالايى نسبت به گرما، شوك، ضربه و اصطكاك از خود نشان میدهند و این به آن معنا است که این مواد پر انرژی در بسیاری از مواقع، احتمال دارد که به دلیل عواملی ناخواسته و غیر قابل اجتناب مانند گرمای هوا، وارد واکنش احتراقی شده و در موقعیتی نامناسب، ایجاد انفجار نمایند و خسارات جانی و مالی زیادی را به بار آورند [3-1]. علاوه بر این، تعداد زیادی از مواد منفجرهای که حساسیت كمى نسبت به عامل هاى محيطى دارند، از قدرت انفجارى و تخريبي كافي برخوردار نیستند. به همین خاطر، ابداع روش هایی برای کاهش حساسیت مواد پر انرژی نسبت به گرما، شوک، ضربه و اصطکاک و تقویت قدرت انفجاری آنها از اهمیت زیادی برخوردار است [7-4]. اما انجام پژوهش بر روی این موضوع بسیار سخت و چالشیر انگیز است. زيرا از يکسو، کارکردن با اين مواد بسيار خطرناک بوده و ميتواند سلامت پژو هشگران را به خطر بیاندازد و از سوی دیگر، انجام یژوهشهای تجربی در این موضوع، نیازمند مواد اولیه، تجهیزات و دستگاههای بسیار گرانقیمت و پیچیده است که تامین بودجه لازم برای آن، به أساني ميسر نيست [10-8]. در بسياري از موارد، با اينكه هزينه، زمان، مواد شیمیایی سمی و آلاینده های زیست محیطی زیادی که برای انجام پژو هش های تجربی در این حوز ه صرف شده است، نتایج مطلوبی از این پژوهشها بهدست نیامده است. اما خوشبختانه، روش های محاسباتی این امکان ر ا بر ای پژو هشگر ان فر آهم نموده است تا بدون اینکه سلامت و جان خود را به خطر بیاندازند، با صرف هزینه بسیار کم در این زمینه به

انجام فعالیت های پژو هشی بپردازند [13-11]. علاوه بر این، با پیش بینی ویژگیهای مولکولها و همچنین انجامپذیر بودن و یا نبودن یک واکنش با استفاده از روش های آغازین که در اغلب موارد نتایج آنها همخوانی خوبی با دادههای تجربی دارد، میتوان به کاهش هزینههای پژوهشی و همچنین کاستن مصرف حلال های تجزیه ناپذیر در محیط زیست، کمک قابل توجهی نمود [14-19]. ترینیتروآنیزول (TNA) از دسته ترکیبهای نیترو آروماتیک میباشد که سمیت شدیدی داشته و بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده اثر های بر گشتناپذیری مانند بروز انواع مختلف سرطان، جهش های ژنی، آنمی مهلک، حالت تهوع، استفراغ، خونریزی بینی، ر اشهای پوستی و واکنشهای حساسیتی شدید میگذارند [20-22]. سمیت ترکیبهای نیتروآروماتیک را معمولا به رادیکالهای نیتروآنیونی که در بدن تولید مینمای ند و چرخه اکسایش-کاهش آنها نسبت میدهند. به همین دلیل حذف و اندازه گیری این گروه از مواد پر انرژی از اهمیت زیادی برخوردار است و با توجه به اینکه این ترکیب ها به دلیل گروه های الکترونکشنده نیترو که در ساختار شیمیایی خود دارند نسبت به فر آيندهاي اكسايش شيميايي و زيستي و هيدروليز مقاوم هستند، جذب سطحي ميتواند گزينه ايده آلي جهت حذف اين آلاينده ها از نمونه هاي زيست محيطي باشد [25-23].

از سوی دیگر، تاکنون روش های متعددی برای انداز مگیری تری نیترو آنیزول گزارش شده اند که از جمله آن ها میتوان به کروماتو گرافی گازی، کروماتو گرافی مایع با عمل کرد بالا، طیف سنجی جرمی و فلوریمتری اشاره نمود. اما استفاده از این روش ها آسان نیست، زیرا به دستگاه های گران و پیچیده ای نیاز دارند و زمان تحزیه آن ها به دلیل مراحل متعدد پیش تغلیظ و آماد سازی نمونه، بسیار طولانی می باشد [26]. خوشبختانه، حسگر های الکتروشیمیایی و حرارتی برتری های دارند مهمترین این برتری ها میتوان به گستره خطی وسیع، قابل حمل بودن، قابلیت استفاده در نمونه های کدر و رنگی، سادگی و ارز ان بودن، بسایر کار از ای بودن، استوان به گستره خطی و سیع، قابل حمل می این برتری ها میتوان به گستره خطی و ای از ان بودن، می این این این برتری ها میتوان به گستره خطی و ای از ان بودن، می مین این این ای بودنه های کر و رنگی، سادگی و ای ان بودن، اشاره

ايميل نويسنده مسئوول: roya_ahmadi_chem@yahoo.com

بررسي محاسباتي جذب سطحي ترينيتروأنيزول بر.../جلد سوم، شماره اول، سال 1399



نمود. با این وجود، نخستین گام در توسعه یک حسگر، یافتن ماده شناساگر است که با آنالیت بر همکنش قوی داشته باشد و این بر همکنش، به یک تغییر محسوس در یک خاصیت قابل انداز مگیری مثل دما، پتانسیل، جریان و غیرہ در سطح مبدل گردد [27-29]. از طرف دیگر، نانولول، کربنی تکلایه، یکی از آلوتروپهای کربن است. این نانوساختار در واقع شامل یک ورق گرافن میباشد که به صورت استوانهای در آمده و طول آن در حدود چند میکرون و قطر آن بین 0/4 تا 2 نانومتر است (شکل C1). نانولولهکربنی ویژگی های بی نظیری دارد که از جمله آنها میتوان به نسبت سطح به حجم بالا، رسانایی گرمایی زیاد، رسانایی الکتریکی متوسط و استحکام کششی بالا اشار ه نمود. و این ویژگی های منحصر به فرد سبب شده است که این نانوساختار در حوز ههای مختلفی مانند ساخت زيستحسكر، حذف ألايندها، دارورساني و توسعه روش هاي استخراج کاربردهای فراوانی پیدا کنند [32-30]. از اینرو، در این پژوهش برای نخستین بار، جذب سطحی ترینیتروآنیزول بر روی سطح نانولوله کربنی خالص و نانولوله كربني دوپهشده با قلع، با استفاده از نظریه تابع چگالي مورد بررسی قرار گرفت و عملکرد این نانوساختار در حذف این ماده پرانرژی و شناسایی آن و همچنین تاثیر آن بر ویژگیهای انرژنیک تری۔ نيتروآنيزول مورد مطالعه قرار گرفت.

شيوه هاى محاسباتى

پژوهش C های شیمی R

ابتدا، ساختارهای تری نیتروآنیزول، نانولوله کربنی خالص، نانولوله کربنی دوپهشده با قلع و مشتقهای حاصل از بر همکنش نانوساختار با ترینیتروآنیزول در دو حالت متفاوت با استفاده از نرم افزارهای "نانوتیوب مادلر" نسخه 1.3.0.3 و "گوس ویو" نسخه 3.1 رسم شدند. در گام بعد، محاسبههای بهینهسازی هندسی، زیرقرمز و اوربیتالهای مولکولی بر روی آنها با استفاده از روش تئوری تابع چگالی و مجموعه پایه (b)B12-6/21P6 صورت گرفت. این مجموعه پایه به این دلیل انتخاب گردید که در گزارشهای پیشین، نتایج حاصل از آن هماهنگی خوبی با دادههای تجربی داشت [12-2].

تمامی محاسبه ها در گستره دمایی 298 الی 398 کلوین در فاصله های دمایی °01-10 و با استفاده از نرمافزار اسپارتان انجام شد. فرآیندهای بررسی شده به طور کلی به شرح زیر بودند:

$$Tetryl + CNT \rightarrow Tetryl-CNT$$
(1)

Tetryl + Sn-doped CNT \rightarrow Tetryl-Sn-doped CNT (2)

$$TNA + CNT \rightarrow TNA-CNT$$
 (3)

 $TNA + Sn-doped CNT \rightarrow TNA-Sn doped CNT$ (4)

بحث و نتايج

بررسی ویژگی های ساختاری

همانطور که در شکل شماره (2) میتوان ملاحظه نمود، برای پیدا کردن پایدارترین پیکربندی، بر همکنش ترینیتروآنیزول از دو موقعیت

متفاوت نسبت به نانولوله کربنی مورد بررسی قرار گرفت. در همین راستا، برای فهم و درک راحتتر، هر یک از مشتق های این ماده انفجاری با نانولوله کربنی با یک عبارت اختصاری نامگذاری شدهاند که در ادامه به توضيح اين شيوه نامگذاري پرداخته ميشود: نامهاي A-Isomer و Sn-A-Isomer بهترتیب به مشتق هایی اختصاص داده شدند که از قرار دادن كربن شماره 2 موجود در حلقه بنزن در مجاورت نانولوله كربني خالص و نانولوله كربني دوپهشده با قلع بهوجودآمده بودند. علاوه بر اين، محصول هایی که از بر همکنش کربن شماره 7 قرار گرفته در گروه متیل ترىنيترو أنيزول با نانو لوله كربنى تمام كربنه و دوپهشده با قلع تشكيل شده بودند، با نامهای B-Isomer و Sn-B-Isomer نامگذاری شدند. به این دلیل از قلع به عنوان اتم دو په کننده استفاده گردید که این اتم در جدول تناوبی در گروه کرین قرار دارد و مانند کرین چهار ظرفیتی میباشد و مىتواند به راحتى جايگزين آن گردد. از سوى ديگر، جرم اتمى اين عنصر نسبتا زیاد است و میتواند چگالی نانولوله کربنی و مشتقات آن با ترىنيترو أنيزول را به شدت افزايش دهد. علاوه براين، با توجه به اينكه قلع رسانايي نسبتا خوبي دارد، ميتواند باعث افزايش هدايت و خاصيت الكتروكاتاليستي نانوساختار هاي كربني گردد [33]. پيوندهاي ميان اتمهاي نیتروژن و اکسیژن و همچنین پیوندهای بین گروههای نیترو و اتمهای کربن و نیتروژن موجود در ساختار مواد منفجره، میتوانند نقشی کلیدی در قدرت انفجاري و تخريبي، مواد پر انرژي ايفا نمايند. بـه عبارتي، هر چه این پیوندها سستتر باشند و راحتتر گسسته شوند، ماده انفجاری با راحتي بيشتري ميتواند وارد واكنش احتراق و فرآيند انفجار گردد.

به همین دلیل، پس از اینکه بهینهسازی هندسی بر روی تمامی ترکیب ها صورت گرفت، طول پیوندهای N-O و C-NO در ترىنيتروأنيزول خالص و همچنين مشتق هاى أن با نانولوله كربني اندازه-گیری و مقدار های به دست آمده در جدول شماره (1) آورده شده است. همانگونه که دادههای موجود در جدول (1) به وضوح نشان میدهند، پس از جذب ترى نيترو أنيزول بر روى سطح نانولوله كربني طول پيوندهاي N-O و C-NO₂ افزایش یافته است و این بدان معناست که این بیوندها سستتر گشته و این مشتقها راحتتر میتوانند وارد فرایند انفجار گردند [26]. اما نكته با اهميت ديگري كه وجود دارد اين است كه اين افزايش در فاصلههای پیوندهای مورد نظر، پس از دوپهنمودن نانولوله کربنی با قلع، به طور چشمگیری بیشتر شده است. به عبارت دیگر، جایگزین نمودن قلع با کربن در محل بر همکنش نانو ساختار به ماده انفجاری، سبب افزایش قدرت تخريبي ترىنيترو أنيزول به صورت قابل توجهي شدهاست. چگالي یکی دیگر از سنجه هایی است که بستگی مستقیم و ویژهای با قدرت انفجاری مواد بر انرژی دارد. بر اساس رابطه های (5) و (6)، هر چقدر که چگالی یک ترکیب پر انرژی بیشتر باشد، میز ان سر عت انفجار و فشار انفجار أن نيز بالاتر خواهد بود [27].

$$D^{1}_{4} = 1/01(NM^{1}_{2}Q^{1}_{2})1/2(1+1/30\rho)$$
(5)

$$P'_{4} = 1/558 \text{ NM} '_{2} Q'_{2} \rho^{2}$$
(6)

در رابطههای گفتهشده، D سرعت انفجار، P فشار انفجار، M نشاندهنده میانگین جرم مولکولی محصولهای گازی بهوجود آمده در فرآیند احتراق، N بیانگر تعداد مولهای مولکولهای گازی بهوجود آمده در فرایند انفجار



جلالی سروستانی و احمدی/جلد سوم، شماره اول، سال 1399





(الف)



شکل 1. ساختار شیمیایی: (الف) نانولوله کربنی تک دیواره و (ب) ترینیترو آنیزول (کربن: خاکستری، نیتروژن: آبی، اکسیژن: قرمز، هیدروژن: سفید).









Sn-A-Isomer

Sn-B-isomer

شکل 2. ساختار تری نیتروآنیزول و مشتقهای آن با نانولوله کربنی خالص و دوپهشده با قلع (کربن: خاکستری، قلع: صورتی، نیتروژن: آبی، اکسیژن: قرمز، هیدروژن: سفید). جلالي سروستاني و احمدي/جلد سوم، شماره اول، سال 1399



به ازای یک گرم از ماده انفجاری، Q گرمای احتراق و q چگالی ترکیب انفجاری است. همانگونه که در داده های موجود در جدول قابل مشاهده است، چگالی ترینیتروآنیزول پس از جذب بر روی نانولوله کربنی خالص کاهش یافته است. به عبارت دیگر، سرعت و فشار انفجار مشتق های این ماده پر انر ژی پس از بر همکنش با نانولوله کربنی کم شده-است. اما پس از جایگزینی کربن با قلع در نانولوله کربنی، چگالی مشتق ها به طور قابل توجهی زیادتر شده است. در واقع، دوپهنمودن نانولوله کربنی سبب افر زیش سرعت و فشار انفجار و در نتیجه قدرت تخریبی ترینیتروآنیزول شده است [28-28].

پژوهش C های شیمی R

گفتنی است که بر اساس محاسبه های زیر قرمز انجام گرفته، هیچ یک از ساختار های مورد بررسی، دارای فرکانس منفی نبودند و مقدار های کمترین بسامد مشاهد شده در جدول (1) نیز تایید کننده این موضوع هستند.

محاسبه و بررسی مقدارهای تغییرهای آنتالپی فرآیند جذب سطحی

برای بهدست آوردن مقدارهای تغییرهای آنتالپی برای فر آیند جذب سطحی تری نیتر و آنیز ول بر روی سطح نانولوله کربنی از رابطه (7) استفاده گردید. در این معادله، ۵<u>۲</u> تغییرهای انرژی کل در فر آیند مورد نظر میباشد که از کم نمودن مجموع انرژی کل مشتق یا تری نیتر و آنیز ول با نانولوله کربنی از مجموع انرژی کل نانولوله کربنی و یا تری نیتر و آنیز ول بهدست می آید. H_{th} نیز نشان نماد آنتالپی حرارتی برای هر یک اجزای تشکیل دهنده فر آیند جذب سطحی است.

$$\Delta H_{ad} = \Delta E^{o} + (H_{th} (Explosive) - CNT) - H_{th}$$
(Explosive) + H_{th} (CNT) (7)

همان طور که یافته های به دست آمده در جدول (2) به روشنی نشان میدهند، در مورد مشتقهای ترینیتروآنیزول، تشکیل B-Isomer نسبت به ترکیب A-Isomer گرمادهتر میداشد، زیرا B-Isomer دارای تغییر های آنتالیی منفی تری نسبت به A-Isomer است. اما نکته مهمی که در ر ابطه با مشتق های ترینیترو آنیزول میتوان مشاهده نمود این است که دوپهکردن نانوساختار با قلع باعث شده تا میزان ΔH_{ad} مشتق A-Isomer افزایش یافته و مثبتتر گردد. به عبارت دیگر، از گرماز ابودن فر آیند جذب سطحی در این بیکربندی تا حدودی کاسته شود [24]. اما این بدیده نمیتواند تاثیری بر انجامپذیری واکنش بگذارد، زیرا با این افز ایش، مقدار تغيير هاي أنتاليي همچنان منفي است. علاوه بر اين، ناخالصي قلع هيچ تاثیری بر فر آیند جذب سطحی ترینیترو آنیزول در حالت B-Isomer نگذاشته است، زیر ا هیچ تغییر محسوسی بر تغییر های آنتالیی تشکیل رخ نداده است. با توجه به گرماز ابودن شدید بر همکنش نانولوله کربنی با تری نيترو آنيزول، ميتوان از اين نانوساختار در ساخت حسگر هاي حرارتي جدید برای انداز مگیری ترینیترو آنیزول استفاده نمود. در این حسگرها، معمولا تغییر های دمای به وجود آمده از پیشرفت یک فر آیند به شدت گرمازا و یا گرماگیر به وسیله یک ترمیستور بسیار دقیق و حساس اندازه گرفته می شود و از آن به عنوان نشانک جهت اندازه گیری مقدار آنالیت استفاده میگردد [30]. برای بررسی تاثیر دما بر فرآیند جذب سطحی، تمامي سنجه اي ترموديناميكي در بازه دمايي 298 الي 398 كلوين در فاصله های °10-10 محاسبه گشته و مقدار های آن گزارش گردیدند. همانطور که در جدول (2) به روشنی مشخص است، با افزایش دما میزان

تغییر های آنتالیی تشکیل به تدریج افزایش مییابد. در نتیجه، با افزایش دما، فرآیند تشکیل ترکیبهای مورد نظر گرماگیرتر میگردد و فرآیند جنب در دمای 298 کلوین بالاترین بازده را دارد.

محاسبه و بررسی مقدارهای تغییرهای انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی

 (ΔG_{ad}) معادله شماره (8) برای محاسبه تغییر های انرژی آزاد گیبس بهکار رفت. در این رابطه G_{th}، انرژی آزاد گیبس حرارتی محاسبه شده ΔE° توسط نرمافزار برای هر یک از اجزای فرآیند جذب سطحی است. هم بیانگر تغییر های انرژی کل سامانه میباشد که میتوان از کم نمودن انرژی کل کمپلکس نانولوله کربنی با ماده انفجاری از مجموع انرژی کل نانولوله کربنی و ماده انفجاری بهدست آورد. یافته های به دست آمده که همگی در جدول (3) ارائه شدهاند، بیانگر این است که بر همکنش نانولوله کربنی با تری ΔG_{ad} مشتق کربنی با تری ΔG_{ad} A-Isomer در مقایسه با مشتق B-Isomer مثبت ر میباشد. پس، مىتوان نتيجه گرفت كه بر همكنش نانوساختار با ماده انفجارى از موقعيت کربن شماره 7 خودبهخودیتر و از نظر تجربی انجامپذیرتر است. پس از دوپه نمودن مشتقهای ترینیتروآنیزول با قلع، مقدار تغییرهای انرژی آزاد گیبس A-Isomer تا حدودی افزایش مییابد و مقدار ΔG_{ad} برای B-Isomer افزایش ملایمی پیدا میکند. در نتیجه، با عوض کردن اتم كربن با قلع، از خودب مخودي بودن فر آيند جذب سطحي در حالت A-Isomer کاستهشده و فر آیند تشکیل B-Isomer خودبهخودی تر مىگردد. اما در كل با توجه به اينكه، مقدار اين سنجه در تمامى حالتها به طور قابل ملاحظهای منفی میباشد، میتوان انتظار داشت که بر همکنش هر دو ماده انفجاری با نانولوله کربنی در تمامی پیکربندی ها از نظر تجربی امکان پذیر باشد [23]. تاثیر افزایش دما بر روی این سنجه نیز بررسی گردید، با توجه به این که با زیادشدن دما، مقدار تغییر های انرژی آزاد گیبس نیز زیاد شده است. در نتیجه، به نظر میرسد که بالاترین بازده جذب سطحی در دمای اتاق یا 298 کلوین مشاهده گردد.

$$\Delta G_{ad} = \Delta E^{o} + (G_{th} (Explosive) - CNT) - G_{th}$$
(Explosive) + G_{th} (CNT) (8)

ثابت تعادل ترمودینامیکی هم بر ای فر ایند جذب سطحی ترینیتر و آنیز و ل بر روی سطح نانولوله کربنی با استفاده از رابطه (9) محاسبه شد. در این رابطه مG_{ad} همان مقدار های تغییر های انرژی آز اد گیبس است که در مرحله قبلی به دست آمد، R ثابت گاز های ایده آل و T نشان دهنده دما بر حسب کلوین می اشد. همان طور که یافته ها در جدول (4) به روشنی نشان می دهند، مقدار این سنجه بر ای تمامی مشتق ها بسیار بزرگ است. این پدیده نشان می دهد که بر همکنش نانو ساختار با هر دو ماده پر انرژی مورد مطالعه، یک طرفه، غیر تعادلی یا برگشتناپذیر است و ورود اتم ورود ناخالصی باعثشده که بر همکنش تا حدود کمی به سمت حالت دو طرفه و تعادلی پیش برود [27-25]. در مورد ترکیب somer هما دوپهشدن نانو ساختار با قلع، تاثیر معنداری بر مقدار ثابت تعادل ترمودینامیکی نگذاشته است. یکی از برتری های ثابت تعادل ترمودینامیکی نگذاشته است. یکی از برتری های ثابت تعادل





	Trinitroanisole	A-Isomer	B-I somer	Sn-A-Isomer	Sn-B-Isomer
(a.u) انرژی کل	-942/410	-2295/671	-2295/682	-8221/492	-571/8221
(cm ⁻¹) کمترین فرکانس	34/332	18/589	8/521	10/377	9/308
C_1 - N_1 (Å)	1/511	1/517	1/515	1/535	1/571
C_3-N_2 (Å)	1/506	1/518	1/525	1/552	1/564
C5-N3 (Å)	1/510	1/529	1/518	1/568	1/586
N_1 - O_1 (Å)	1/280	1/378	1/385	1/392	1/408
$N_1-O_2(Å)$	1/276	1/373	1/386	1/381	1/395
N_2 - O_1 (Å)	1/277	1/401	1/355	1/427	1/367
$N_2-O_2(\text{\AA})$	1/278	1/399	1/359	1/407	1/372
$N_3-O_1(\text{\AA})$	1/278	1/378	1/378	1/387	1/404
$N_3-O_2(\text{\AA})$	1/276	1/365	1/364	1/375	1/396
C_2 - $C(Å)$	-	1/558	-	-	-
C ₂ -Sn (Å)	-	-	-	2/105	-
C ₇ -C (Å)	-	-	1/561	-	-
C7-Sn (Å)	-	-	-	-	2/127
emu) جرم	243/131	686/615	686/615	793/314	793/314
(Å ³) حجم	193/590	617/020	618/690	626/490	628/570
حجم/جرم = چگالي	1/256	1/113	1/110	1/266	1/262
(amu/Å ³)					

نقطه صفر ، سطح، جرم، حجم و چگالي بر اي	شاهده شده، فاصلههای پیوند، انرژی ن	جدول 1. مقدار های انرژی کل، کمترین بسامد م
	لوله کربنی خالص و دوپهشده با قلع	ترىنيتروآنيزول و مشتقهاي آن با نانو

جدول 2. مقدار های تغییر های آنتالپی جذب سطحی ترینیتر و آنیز ول بر روی سطح نانولوله کربنی خالص و دوپ مشده با قلع در گستره دمایی 298 تا 398 کلوین، (⁻⁻AH_{ad} (kJ mol)

دما	A-Isomer	B-Isomer	Sn-A-Isomer	Sn-B-Isomer
(کلوين)				
298	-442/635	-468/972	-579/261	-819/476
308	-442/179	-468/495	-147/261	-353/476
318	-441/771	-468/079	-713/260	-883/475
328	-441/382	-467/704	-298/260	-411/475
338	-441/080	-467/367	-918/259	-969/474
348	-440/811	-467/064	-556/259	-570/474
358	-440/553	-466/780	-230/259	-163/474
368	-440/224	-466/433	-898/258	-788/473
378	-439/860	-466/048	-544/258	-387/473
388	-439/508	-465/672	-213/258	-986/472
398	-439/165	-465/312	-903/257	-593/472





دما	A-Isomer	B-Isomer	Sn-A-Isomer	Sn-B-Isomer
(کلوین)				
298	-384/689	-408/916	-199/960	-413/613
308	-382/444	-406/769	-197/615	-411/246
318	-380/271	-404/732	-195/334	-408/917
328	-378/072	-402/649	-193/034	-406/538
338	-376/047	-400/656	-190/735	-404/260
348	-374/108	-398/729	-188/586	-402/032
358	-372/131	-396/760	-186/367	-399/770
368	-370/074	-394/765	-184/138	-397/575
378	-367/923	-392/621	-181/900	-395/346
388	-365/704	-390/377	-179/633	-393/109
398	-363/381	-388/067	-177/311	-390/868

جدول 3. مقدار های تغییر های انر ژی آزاد گییس فر آیند جذب سطحی ترینیترو آنیز ول بر روی سطح نانو لوله کربنی خالص و دوپه شده با قلع در گستره دمایی 298 تا 398 کلوین (¹⁻ΔG_{ad} (kJ mol

جدول 4. مقدار های ثابت تعادل تر مودینامیکی، (K_{th})، بر ای فر ایند جذب سطحی تر ی نیتر و آنیز ول بر روی سطح نانولوله کربنی خالص و دوپهشده در گستره دمایی 298 تا 398 کلوین

دما	A-Isomer	B-Isomer	Sn-A-Isomer	Sn-B-Isomer
(کلوين)				
298	$2/502 \times 10^{+67}$	$4/395 \times 10^{+71}$	$1/080 \times 10^{+35}$	$2/924 \times 10^{+72}$
308	$6/770 imes 10^{+64}$	$8/995 imes 10^{+68}$	$3/155 \times 10^{+33}$	$5/165 \times 10^{+69}$
318	$2/730 imes 10^{+62}$	$2/834 imes 10^{+66}$	$1/179 \times 10^{+32}$	$1/379 imes 10^{+67}$
328	$1/525 imes 10^{+60}$	$1/247\times10^{+64}$	$5/348 \times 10^{+30}$	$5/184 imes 10^{+64}$
338	$1/232 \times 10^{+58}$	$7/802 imes 10^{+61}$	$2/912 \times 10^{+29}$	$2/812 \times 10^{+62}$
348	$1/353 \times 10^{+56}$	$6/690 imes 10^{+59}$	$1/975 imes 10^{+28}$	$2/094\times 10^{+60}$
358	$1/887 imes 10^{+54}$	$7/376 imes 10^{+57}$	$1/520 imes 10^{+27}$	$2/027 imes 10^{+58}$
368	$3/232 \times 10^{+52}$	$1/030 \times 10^{+56}$	$1/340 imes 10^{+26}$	$2/580\times 10^{+56}$
378	$6/665 \times 10^{+50}$	$1/720 imes 10^{+54}$	$1/340 imes 10^{+25}$	$4\!/\!093 \times 10^{+54}$
388	$1/643 \times 10^{+49}$	$3/437 \times 10^{+52}$	$1/495 imes 10^{+24}$	$8/016 imes 10^{+52}$
398	$4/730 imes 10^{+47}$	$8/197 imes 10^{+50}$	$1/832 \times 10^{+23}$	$1/910 \times 10^{+51}$





شدت بیشتری نشان دهد. همانطور که در جدول مشاهده میگردد، با افزایش دما میزان این سنجه کاهش بسیار شدیدی داشتهاست. در نتیجه در دمای اتاق، فرایند جذب سطحی تری نیتروآنیزول یک طرفهتر و برگشتناپذیرتر خواهد بود.

پژوهش C های شیمی R

$$K_{th} = \exp(-\Delta G_{ad}/RT)$$
(9)

محاسبه و بررسی ظرفیت گرماییویژه، تـرینیتروآنیـزول و مشتقهای آن با نانولوله کربنی

حساس بودن به حرارت یکی از مشکل های بزرگی است که باعث محدودشدن کاربرد بسیاری از مواد انفجاری شده است. یکی از سنجههایی که ارتباط مستقیمی با این نوع حساسیت دارد، ظرفیت گرماییویژه میباشد. ظرفیت گرمایی ویژه مقداری از گرما و انرژی است که برای بالا بردن دمای مقدار معینی از یک ماده به اندازه یک درجه سانتیگراد، مورد نیاز میباشد. بنابر این، اگر ترکیبی دار ای C_V بالایی باشد، میز ان بیشتری از انرژی و حرارت برای بالا بردن دمای آن باید اعمال گردد. در نتیجه، مواد منفجر های که دار ای ظرفیت گر مایی ویژه بالاتری باشند، حساسیت كمترى نسبت به شوك و حرارت از خود نشان مىدهند. به همين دليل، اين سنجه نیز مورد محاسبه و ارزیابی قرار گرفت و یافته های به دست آمده در جدول (5) ارائه شده است. همانطور که دیده می شود، بعد از قرارگیری ترینیتروآنیزول بر روی سطح نانولوله کربنی، مقدار ظرفیت گرماییویژه در هر دو پیکربندی به مراتب بالاتر رفته است. این افز ایش با جایگزین نمودن قلع به جای کربن در محل اتصال نانوساختار به ماده انفجاری، شدت بسیار بیشتری پیدا کردهاست. به عبارت دیگر، نانولوله کربنی سبب کاستهشدن حساسیت ترینیترو آنیزول نسبت به گرما و شوک شده است [22-26]. از سویی، دوپهشدن نانوساختار با قلع میزان این کاهش حساسیت را دوچندان نمودهاست. بنابر این، به نظر میرسد نانولوله کربنی دوپهشده با قلع تاثیر بهتری بر کاهش حساسیت گرمایی نسبت به نانولوله كربني خالص داشته باشد. تاثير دما نيز بر اين سنجه بررسي شد که یافته ها نشان داد که با افز ایش درجه حر ارت ظرفیت گرمایی همه تركيبها به صورت خطى افزايش مىيابد.

تجزيه و تحليل يافتههاى محاسبههاى اوربيتالهاى مولكولى

احتلاف هومو (بالاترین اور بیتالمولکولی اشغال شده) و لومو (پایین ترین اور بیتال مولکول اشغال نشده) به عنوان گاف انرژی تعریف میگردد و معمولا آن را با علامت HLG نمایش میدهند و برای محاسبه آن از رابطه (10) استفاده می نمایند. در این معادله HE و E به تر تیب میزان رسانایی الکتریکی مولکول ها دارد. در حقیقت ترکیب هایی که گاف انرژی کوچکی دارند، راحت تر می توانند الکترون ها را از نوار ممنوعه عبور داده و به نوار رسانش منتقل نمایند. به همین دلیل موادی که گاف انرژی کمتری دارند، هدایت الکتریکی بیشتری نسبت به مولکولهایی مانوری بالاتر از خود نشان میدهند. یافته های جدول (6) به روشنی نشان میدهند که میز ان گاف انرژی پس از جذب ترینیترو آنیزول بر روی سطح نانولوله کربنی، به شدت افزایش یافته است. در واقع، میز ان هدایت و رسانایی ترینیترو آنیزول بعد از بر همکنش با نانولوله کربنی کاهش

مقدار گاف انرژی تا حدودی کاهش یابد اما باز هم مقدار آن از گاف انرژی ماده انفجاری خالص بیشتر میباشد. در نتیجه، انتظار میرود که رسانایی مشتق های دوپهشده با قلع نسبت به مشتق های نانولوله کربنی خالص بیشتر باشد. نکته با اهمیت دیگر این است که از کاهش رسانایی به وجودآمده در اثر جذب سطحي ماده انفجاري بر روى سطحنانولوله کربنی، میتوان برای شناسایی و انداز هگیری آنها استفاده نمود. به عبارت دیگر، از نانولوله کربنی میتوان در ساخت حسگر های الکتروشیمیایی جدید برای انداز مگیری ترینیترو آنیزول استفاده نمود. با توجه به اینکه تغییر های رسانایی در مورد نانوساختار دوپهشده با قلع کمتر بوده است، به نظر مىرسد كه نانولوله كربني خالص، ماده الكتروفعال مناسبتري جهت طراحى حسگر هاى جديد باشد [20-25]. سنجه بررسىشده بعدى، سختى شیمیایی (η) است که مقدار آن را میتوان با استفاده از معادله شماره (11) بدست آورد. سختی شیمیایی، معیار خوبی برای بر آورد میزان واکنش پذیری یک ترکیب جدید میباشد. زیر ا مولکول هایی که از نظر ساختاری نرمتر هستند و میزان سختی شیمیایی آنها ناچیز است، راحت تر میتوانند چگالی الکترونی خود را تغییر دهند. در نتیجه، انتقالهای الکترونی که برای انجام واکنش های شیمیایی ضروری میباشد، در ترکیب های نرم بهتر و آسان تر صورت می گیرد. داده های جدول بیانگر آن است که واکنش پذیری تری نیترو آنیزول پس از جذب شدن بر روی نانولوله کربنی کمتر شده است، زیر ا همه مشتق های بهدست آمده از بر همکنش با نانولوله كربنى، داراى سختى شيميايى بيشترى نسبت به مواد انفجارى خالص مىباشند.

مقدار پتانسیل شیمیایی (μ) هم که برای به دست آوردن بقیه سنجهها مورد استفاده قرار میگیرد، با استفاده از رابطه (12) محاسبه گردید. الكتروندوستي (ω) و بيشترين بار منتقلشده به سامانه (ΔN_{max}) هر دو چندی های مناسبی هستند که میز ان تمایل یک ترکیب ر ا به جذب الکترون نشان میدهند. این دو سنجه به ترتیب با استفاده از رابطههای (13) و (14) محاسبه شدند. هنگامی که دو مولکول با یک دیگر وارد واکنش میشوند، یکی از آنها به عنوان الکتروندوست عمل میکند در حالی که دیگری، نقش یک هسته وست را ایفا مینماید. ترکیبی که میزان الكتروندوستي و ظرفيت بار أن بيشتر باشد، تمايل خواهد داشت تا به عنوان یک الکترون گیرنده رفتار کند. از سوی دیگر، مولکولی که میزان الکتروندوستی و ظرفیت بار أن كم باشد، تمایل دارد كه از سامانه الکترون بپذیرد. همانطور که از یافته های داده شده در جدول مشخص است، ترى نيترو آنيزول تمايل دارد كه در بر همكنش با نانوساختار، نقش یک الکترونگیرنده را ایفا نماید، زیرا مقدار الکتروندوستی آن برابر با 0/527 الكترونولت است. در حالىكه، نانولوله كربنى خالص و نانولوله كربني دويهشده با قلع در مقابل، نقش يك الكتروندهنده را ايفا ميكنند، زيرا مقدار الكتروندوستي أنها بسيار كمتر و به ترتيب برابر با 0/017 و 0/012 الكترون ولت مىباشد. از اين رو، مىتوان نتيجه گرفت كه نانولوله كربنى مىتواند با ترىنيتر وأنيزول وارد واكنشهاى الكتر وشيميايي كردد [26-28]. علاوه بر این، داده های موجود در جدول نشان گر آن است که الكتروندوستي ترينيتروأنيزول پس از جذبشدن بر روى سطح نانولوله کربنی به شدت کم شده است. پس میتوان نتیجه گرفت که تمایل هر دو ماده انفجاري نسبت به جذب الكترون، پس از بر همكنش با نانوساختار كاهش یافته است. گشتاور دوقطبی ساختار های مورد بررسی نیز بررسی شد. این سنجه، معيار خوبي براي ارزيابي حلاليت مولكولها در حلالهاي قطبي





دما	Trinitroanisole	A-Isomer	B-Isomer	Sn-A-Isomer	Sn-B-Isomer
(کلوین)					
298	212/842	622/671	617/857	645/453	643/899
308	217/663	641/820	637/198	664/376	663/186
318	222/433	660/724	656/289	683/036	682/199
328	227/152	679/373	675/122	701/426	700/928
338	231/819	697/761	693/688	719/541	719/367
348	236/434	715/878	711/979	737/375	737/511
358	240/995	733/718	729/988	754/922	755/352
368	245/500	751/275	747/708	772/176	772/885
378	249/950	768/541	765/131	789/133	790/105
388	254/341	785/512	782/254	805/789	807/009
398	258/673	802/182	799/071	822/141	823/592

ص و دوپهشده با قلع در گستر ه دمایے	های آنها با نانولوله کربنی خال	ویژه، ترینیتروآنیزول و مشتق	ل 5. مقدار های ظرفیتگرمایی	جدوا
			298 تا 398 كلوين	

جدول 6. مقدار های انرژی های اور بیتال های هومو و لومو، گاف انرژی، سختی شیمیایی، پتانسیل شیمیایی، الکترون دوستی، بیشترین بار منتقل شده سامانه و گشتاور دوقطبی برای تری نیترو آنیزول و مشتق های آن ها با نانولوله کربنی خالص و دو پهشده با قلع

	$E_{\rm H}$	E_L	HLG	η	μ	ω	ΔN_{max}	ممان دوقطبي
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(D)
CNT	-4/12	4/91	9/030	4/515	0/395	0/017	-0/087	0
Sn-doped CNT	-3/790	3/220	7/010	3/505	-0/285	0/012	0/081	2/970
TNA	-8/060	3/190	11/250	5/625	-2/435	0/527	0/433	1/840
A-Isomer	-7/190	7/000	14/190	7/095	-0/095	0/001	0/013	1/130
B-Isomer	-7/130	6/970	14/100	7/050	-0/080	0/000	0/011	0/770
Sn-A-Isomer	-6/370	6/310	12/680	6/340	-0/030	0/000	0/005	2/750
Sn-B-Isomer	-6/960	6/700	13/660	6/830	-0/130	0/000	0/019	2/410

میباشد. مولکولهایی که گشتاور دوقطبی بالاتری دارند، حلالیت بهتری در آب خواهند داشت و ترکیب هایی که از گشتاور دوقطبی کمتری برخوردار هستند، حلالیتشان در حلال های قطبی ضعیف تر خواهد بود. همان طور که میتوان مشاهده نمود، گشتاور دوقطبی ترینیترو آنیزول پس از جذب شدن بر روی سطح نانولوله کربنی خالص کاهش مییابد. پس، مشتق های نانولوله کربنی با ترینیتروآنیزول در مقایسه با مواد انفجاری

خالص و بدون استخلاف، حلالیت کمتری در آب خواهند داشت. اما با دوپهکردن نانولوله کربنی با قلع، مقدار گشتاور دوقطبی افزایش قابل توجهی مییابد. در واقع، میزان گشتاور دوقطبی مشتقهای دوپ مشده با قلع حتی از ترینیتروآنیزول خالص هم بیشتر است. به همین خاطر، انتظار میرود مشتقهای دارای قلع، حلالیت بهتری در حلالهای قطبی در مقایسه با مشتقهای دوپه نشده، داشته باشند [22-29].



بررسی محاسباتی جذب سطحی ترینیتروآنیزول بر.../جلد سوم، شماره اول، سال 1399

Quantum. Chem. 23 (1983) 1493.

- 3) S.D. Harvey, R.J. Fellows, J.A. Campbell, D.A. Cataldo, J. Chromatogr. 605 (1992) 227.
- 4) I.E. Lindstorm, J. Appl. Phys. 41 (1970) 337.
- A. Mustafa, A.A. Zahran, J. Chem. Eng. Data. 8 (1963) 135.
- S.R. Myers, J.A. Spinnato, Toxicol. Pharmacol. 24 (2007) 206.
- D. Ngoc Khue, T.D. Lam, N.V. Chat, V.Q. Bach, D.B. Minh, V.D. Loi, N.V. Anh, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 1468.
- M.R. Jalali Sarvestani, R. Ahmadi, J. Water. Environ. Nanotechnol. 4 (2019) 48.
- T.V. Reddy, G.R. Olson, B. Wiechman, G. Reddy, J. Torsella, F.B. Daniel, G.J. Leach, Int. J. Toxicol. 18 (1999) 97.
- M.E. Fuller, J. Kruczek, R.L. Schuster, P.L. Sheehan, P.M. Arienti, J. Hazard. Mater. 100 (2003) 245.
- 11) J. Hilton, C.N. Swanston, B.M. J. 2 (1941) 509.
- 12) S.J. Toal, W.C. Trogler, J. Mater. Chem. 16 (2006) 2781.
- R.C. Stringer, S. Gangopadhyay, S.A. Grant, Anal. Chem. 82 (2010) 4015.
- 14) J.D. Rodgers, N.J. Bunce, Wat. Res. 35 (2001) 2101.
- 15) Y. Pan, W. Zhu, H. Xiao, Comput. Theor. Chem. 1114 (2017) 77.
- 16) G. Han, R.J. Gou, F. Ren, S. Zhang, C. Wu, S. Zhu, Comput. Theor. Chem. 1109 (2017) 27.
- P. Ma, Y. Pan, J.C. Jiang, S.G. Zhu, Procedia. Eng. 211 (2018) 546.
- 18) M.D. Esrafili, Phys. Lett. 381 (2017) 2085.
- A. Vinu, T. Mori, K. Ariga, Sci. Technol. Adv. Mater. 7 (2006) 753.
- M.T. Baei, M. Moghimi, A. Shojaei, Biosci., Biotech. Res. Sia. 12 (2015) 1363.
- A. Hosseinian, E. Vessaly, S. yahyaei, L. Edjlali,
 A. Bekhradnia, J. Clust. Sci. 28 (2017) 2681.
- L. Shemshaki, R. Ahmadi, Int. J. New. Chem. 2 (2015) 247.
- R. Ahmadi, N. Madahzadeh Darini, Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater. 5 (2016) 273.
- R. Ahmadi, L. Shemshaki, Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater. 5 (2016) 141.
- R. Ahmadi, M.R. Jalali Sarvestani, Phys. Chem. Res. 6 (2018) 639.

$$HLG = E_{L} - E_{H}$$
(10)

 $\eta = (E_{\rm L} - E_{\rm H})/2 \tag{11}$

$$\mu = (E_{\rm L} + E_{\rm H})/2 \tag{12}$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \tag{13}$$

$$\Delta N_{max} = -\mu/\eta \tag{14}$$

نتيجەگيري

ترىنيتروآنيزول يک ماده انفجارى نيترو آروماتيک است که به دليل سميت بالا، سلامت انسان و محيطزيست را تهديد مىکند. از اين رو، اندازهگيرى و حذف آنها از بسيار مهم است. به همين دليل، جذب سطحى اين ماده پر انرژى بر روى سطح نانولوله کربنى خالص و دوپهشده با قلع با استفاده از نظريه تابع چگالى بررسى شد. سنجه هاى تر موديناميكى مانند تغيير هاى آنتالپى جذب سطحى، تغيير هاى انرژى آز اد گيبس و ثابت تعادل ترموديناميكى نشان دادند که فر آيند جذب سطحى اين ماده انفجارى بر روى سطح نانولوله کربنى خالص و همچنين نانولوله کربنى دوپه شده با قلع، گرماز ا، خودبه خودى، يک طرفه و برگشتناپذير مىباشد و بالاترين بازده را در دماى اتاق دارد.

علاوه بر این، مقدار های ظرفبت گرمایی وبژه، نشانگر کاهش چشمگیر حساسیت ترینیتروآنیزول نسبت به حرارت بعد از بر همکنش با نانولوله کربنی است. طول بیوندهای N-O و C-NO و مجنین مقدارهای چگالی نشان دادند که جذب شدن تری نیتر و آنیزول بر روی نانولوله كربني دويهشده با قلع ميتواند باعث افزايش فشار و سرعت انفجار و همچنین قدرت تخریبی ترینیتروآنیزول گردد. تحلیل اوربیتال-های مولکولی نیز ثابت کرد که مشتق های نانولوله کربنی نسبت به تری-نيتروآنيزول خالص از الكترون دوستي، رسانايي و واكنش يذيري كمترى برخور دار هستند و از نانولوله کربنی میتوان جهت توسعه حسگر های الكتروشيميايي جديد جهت شناسايي و انداز مكيري ترى نيترو أنيزول استفاده نمود. علاوه بر این، یافته های نظری به دست آمده از این بر و هش همخوانی خوبی با گزارشهای تجربی پیشین دارد. چن و همکاران از نانولوله كربني تكلايه به عنوان يك حسگر شيميايي جهت شناسايي و تعیین ترینیتروتولوئن که شباهت ساختاری زیادی با ترینیتروآنیزول دار د، استفاده کر دند [34]. حر ابویک و همکار ان هم از نانولوله کر بنی تكديواره به عنوان بهبوددهنده الكترود شيشهاي كربن براي تعيين مواد انفجاري نيتروأروماتيك استفاده نمودند [35]. با توجه به يافتههاي محاسباتی، بیشنهاد میگردد که عملکرد نانولوله کربنی در حذف و انداز مگیری تری نیزرو آنیزول و همچنین تاثیر این نانوساختار بر ویژگیهای انرژتیک آنها بهطور تجربی نیز مورد بررسی قرار گیرد.

مراجع

- 1) H. H. Cady, Acta. Cryst. 23 (1967) 601.
- 2) P.C. Hariharan, W.S. Koski, J.J. Kaufman, Int. J.



179; b) V. Khakyzadeh, R. Luque, M.A. Zolfigol, H. Rezaei Vahidian, H. Salehzadeh, V. Moradi, A.R. Soleymani, A.R. Moosavi-Zare, K. Xu, RSC Adv. 5 (2015) 3917.

- F. Dhawi, J.M. AL-Khayri, E. Hassan, Res. J. Agricul. Biol. Sci. 5 (2009) 161.
- A. Aladjadjiyan, J. Central Eur. Agricul. 8 (2007) 369.
- 39) N.Y. Su, Y.-H. Wu, C.-Y. Mar, Cement Concrete Res. 30 (2000) 599. E. Kordyum, M. Sobol, A. Kalinina, N. Bogatin, A. Kondrachuk, Adv. Space Res. 39 (2007) 1210.
- Journal of Magnetism and Magnetic Materials 209
 (2000) 71-74 Magnetic Water Treatment J.M.D.
 Coey*, Stephen Cass Physics Department, Trinity
 College, Dublin 2, Ireland.
- K.-T. Chang, C.-I. Weng, J. Appl. Phys. 100 (2006) 043917.
- M. Bakherad, F. Moosavi, R. Doosti, A. Keivanloo, M. Gholizadeh, New J. Chem. 42 (2018) 4559.

- M.R. Jalali Sarvestani, R. Ahmadi, Int. J. New. Chem. 5 (2018) 409.
- 27) M.R. Jalali Sarvestani, R. Ahmadi, Int. J. New. Chem. 4 (2017) 400.
- R. Ahmadi, M.R. Jalali Sarvestani, Int. J. Bio-Inorg. Hybrid. Nanomater. 6 (2017) 239.
- 29) R. Ahmadi, Int. J. Nano. Dimens. 8, 250 (2017).
- M. Culebras, A.M. Lopez, C.M. Gomez, A. Cantarero, Sens. Actuators A Phys. 239 (2016) 161.
- M.R. Jalali Sarvestani, L. Hajiaghbabaei, J. Najafpour, S. Suzangarzadeh, Anal Bioanal Electrochem. 10 (2018) 675.
- 32) P. Ravi, M.G. Gore, S.P. Tewari, A.K. Sikder, Mol. Simul. 38 (2013) 218.
- 33) M. Najafi, Chinese. J. Struct. Chem. 38 (2019) 524.
- 34) S. Hrapovic, E. Majid, Y. Liu, K. Male, J.H.T. Luong, Anal. Chem. 78 (2006) 5504.
- 35) P.C. Chen, S. Sukcharoenchoke, K. Ryu, L.G. Arco, A. Badmaev, C. Wang, C. Zhou, Adv. Matter. 22 (2010) 1900.
- 36) a) G. Vasilevski, Blug. J. Plant Physiol. 29 (2003)