

## برهم کنش کربن منواکسید با نانو لوله بور نیتريد دی کربن $BNC_2$ خالص و جایگزین شده با AI: به روش نظریه تابع چگالی

مهدی رضایی صامتی\* و فرشته فریس آبادی

گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/4/21 تاریخ پذیرش: 1397/6/26)

هدف از این پروژه بررسی فرایند جذب و برهم کنش گاز کربن منواکسید (CO) با نانولوله  $BNC_2$  خالص و جایگزین شده با AI با استفاده از نظریه تابع چگالی در سطح Cam-B3LYP/6-31G(d) می باشد. برای همین منظور پیکر بندی های متفاوتی برای جذب گاز CO بر روی سطح نانو لوله خالص و جایگزین شده در نظر گرفته شد. پس از بهینه سازی اولیه تمام پیکر بندی مورد نظر، 12 مدل پایدار و مناسب را انتخاب نمودیم. در مرحله بعد ساختار تمام مدل های انتخاب شده مجدداً با دستور Cam-B3LYP/6-31G(d) بهینه سازی شدند. با استفاده از ساختار های بهینه شده پارامتر های ساختاری، انرژی جذب، پارامتر های کوانتومی، ترمودینامیکی، اربیتال های طبیعی پیوندی (NBO)، اتم در مولکول (AIM)، تشدید مغناطیس هسته (NMR)، نمودار های چگالی دانسیته الکترونی (DOS) و نمودار های پتانسیل اسپین الکترونی (ESP) محاسبه و کلیه نتایج حاصل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. بررسی نتایج ترمودینامیکی نشان داد که انرژی آزاد گیبس در تمام مدل های جذبی مثبت بوده و فرایند جذب گاز CO بر روی سطح نانولوله غیر خودبخودی و نا مساعد می باشد. نتایج محاسبات AIM و NBO نشان داد که پیوند گاز CO با سطح نانولوله از نوع واندروالسی ضعیف می باشد. بررسی پارامتر های کوانتومی، نمودار های DOS نشان داد که در اثر جذب CO بر روی سطح نانو لوله خالص و جایگزین شده با آلومینیوم رفتار الکترونیکی سیستم تغییر قابل توجهی داشته که این موضوع ثابت می کند نانولوله  $BNC_2$  خالص و جایگزین شده با آلومینیوم می تواند حسگر مناسبی برای تشخیص گاز CO باشد.

واژگان کلیدی: برهمکنش، کربن منواکسید، نانولوله  $BNC_2$

### مقدمه

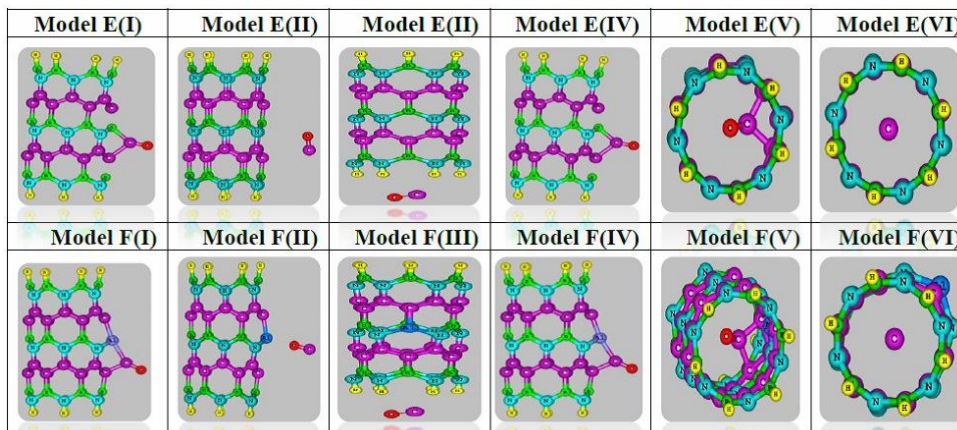
تعداد پیوندهای B-N بیشتر باشد، ساختار مربوطه پایدارتر است. زیرا انرژی پیوندهای B-N نسبت به C-C قوی تر می باشد. بنابر این وقتی پیوند C-C شکسته می شود و به طور همزمان پیوند جدید B-N تشکیل می شود، مقداری انرژی آزاد می شود [11-21].

در بررسی های گذشته ما برهم کنش گاز CO را بر روی نانولوله های BPNTs و AINNTs و برهم کنش HCN با BPNTs و AIPNTs مورد بررسی قرار داده ایم [22-25]، نتایج حاصل از تحقیقات فوق نشان دادند که نانو لوله های مورد نظر می توانند بعنوان حسگر یا جاذب گونه های آلاینده مورد استفاده قرار گیرند. با این هدف در این پروژه حاضر برآن شدیم که اثر گاز CO را بر روی نانولوله  $BNC_2$  خالص و جایگزین شده با AI را بررسی نموده و کارایی این نانولوله را در این زمینه مورد مطالعه قرار دهیم. در این زمینه تاکنون هیچ فعالیت تجربی و تئوری گزارش نشده است.

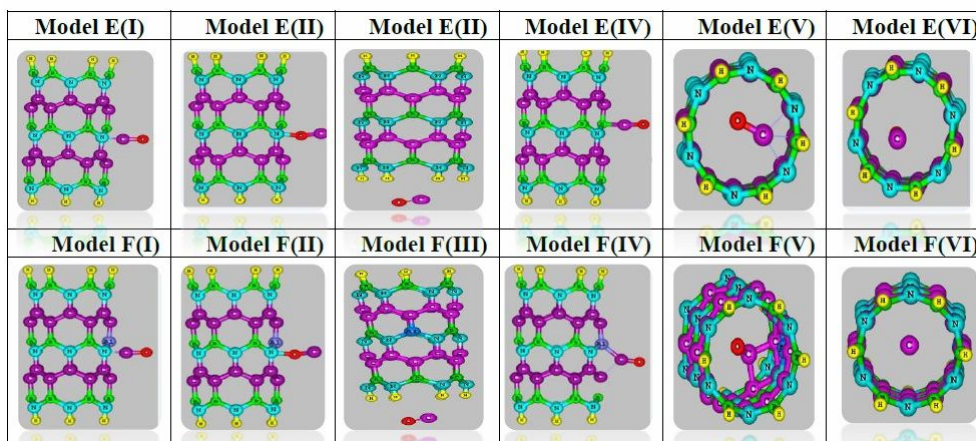
### روش محاسبات

در این پروژه تمامی ساختار های اولیه نانولوله های مورد مطالعه توسط نرم افزار Gaussview 5.0 رسم گردیده [26-27] و محاسبات مربوطه با استفاده از نرم افزار گوسین 09 Gusssum انجام شده است [28]. از بین تمام پیکر بندی های ممکن برای احتمال جذب گاز کربن منواکسید 12 مدل مناسب انتخاب شد و سپس مدل های مورد نظر با دستور Cam-B3LYP/6-31G(d) و مجموعه پایه ای 6-31G(d) مجدداً بهینه شده و کلیه محاسبات ساختاری، اربیتال های هومو/لومو، پارامتر های کوانتومی و ترمودینامیکی، انرژی های جذب، تغییر مقادیر بار NBO، اربیتال های پیوندی ذاتی (NBO)، تشدید مغناطیس هسته (NMR)، نظریه کوانتوم اتم در مولکول (AIM) و شدت پتانسیل الکترواستاتیک (ESP) بر اساس روش فوق انجام شد [28-31].

گاز CO گازی بی رنگ، بی بو و بی طعم است. که بر اثر سوختن ناقص کربن و سوخت های فسیلی بوجود می آید و بسیار سمی است به همین دلیل آن را قاتل نامرئی می نامند. کربن منواکسید اثرات خطرناک مهمی بر اعمال و فعالیت های فیزیولوژیکی بدن انسان دارد که عبارتند: از اثر بر قلب و عروق، اعصاب و اثر بر جنین می باشد. به همین خاطر در سال های اخیر مطالعات گوناگونی برای جذب و تهیه حسگر CO با استفاده از نانو ذرات انجام شده است که معروف ترین آنها عبارتند از: جذب CO توسط نانولوله کربن [1]، جذب CO توسط نانولوله BN، AIP، BP [2]، جذب CO توسط AIN [3-4] و جذب توسط نانولوله کربن جایگزین شده با AI [5]. پس از کشف نانو لوله های کربن و بورن نیتريد [6-7] توجه محققین به سمت نانو لوله های سه یا چند اتمی متمرکز شدند. که در این میان نانولوله های سه اتمی  $B_xN_yC_z$  به دلیل داشتن خصوصیات شیمیایی و الکتریکی بی نظیر خود در دهه های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [6]. این نانولوله ها از هیبریداسیون اتم های کربن و BN که دارای شباهت های ساختاری می باشند به دو صورت تک دیواره و چند دیواره قابل سنتز بوده [8-9] که به فرم های مختلف مکعبی، هگزاگونال و نانو لوله [10] قابل مشاهده اند. ویژگی های الکتریکی نانولوله های BCN با استفاده از طیف بینی پویش تونل در سال 1996 تعیین شد، که نشان دهنده رفتار نیمه هادی با اختلاف انرژی حدود 2 eV می باشد. هدف اصلی از سنتز ترکیبات  $B_xN_yC_z$  یا  $B_xC_yN_z$  ویژگی های الکتریکی تنظیم پذیر آنها می باشد، که در نانو الکترونیک بسیار مهم می باشد [11]. استحکام نانولوله های  $B_xN_yC_z$  هم به تعداد پیوندهای B-N و هم به نحوه و ترتیب قرارگیری اتم های کربن، بورن و نیتريد مرتبط می باشد، یعنی هر چه



شکل 1. حالت‌های مختلف جذب CO توسط (E) نانولوله خالص  $BNC_2$  و (F) جایگزین شده با Al قبل از بهینه شده.



شکل 2. ساختارهای بهینه شده حالت‌های جذب CO توسط (E) نانولوله خالص  $BNC_2$  و (F) جایگزین شده با Al بعد از بهینه شده.

سختی کروی ( $\eta$ )، پتانسیل شیمیایی الکترونیکی ( $\mu$ ) و عدد انتقال الکترونی ( $\Delta N$ ) با استفاده از انرژی های هومو ( $E_{HO}$ ) و لومو ( $E_{LU}$ ) و روابط زیر محاسبه شده است [17-2]:

$$E_g = E_{Lu} - E_{Ho} \quad (1)$$

$$\mu = (E_{Lu} + E_{Ho}) / 2 \quad (2)$$

$$\eta = (E_{Lu} - E_{Ho}) / 2 \quad (3)$$

$$\Delta N = (-\mu / \eta) \quad (4)$$

$$\% \Delta E_g = (E_{g(nanotube)} - E_{g(complex)}) / E_{g(nanotube)} \times 100 \quad (5)$$

نتایج حاصل از محاسبه کلیه پارامترهای کوانتومی در جدول 1 ارائه شده اند. بررسی نتایج محاسبه شده نشان می دهد در نانولوله خالص  $BNC_2$  در مدلهایی که بین نانولوله و مولکول CO جذبی صورت نگرفته است، تغییرات خاصی در پارامترهای کوانتومی آنها در مقایسه با حالت بدون جذب مشاهده نمی شود و یا تغییرات بسیار جزئی است. نکته قابل توجه آنست که با جایگزینی آلومینیوم به جای اتم B52 انرژی گاف از 0/79 الکترون ولت به 1/21 افزایش یافته است که نشان می دهد وارد کردن این

## نتایج تجزیه و تحلیل داده ها

نانولوله خالص  $BNC_2$  مورد نظر از 18 اتم B، 18 اتم N و 24 اتم C تشکیل شده است که با نماد E معرفی شده است و مدل جایگزین شده با Al به جای اتم B52 (یعنی دومین اتم از ردیف پنجم) با نماد F تعریف شده است. طول و قطر نانولوله مورد مطالعه به ترتیب 8/7 و 4/8 انگسترم است. طول پیوند متوسط بین C-N، C-B و B-N به ترتیب 1/40، 1/53 و 1/45 انگسترم است که با نتایج سایر محققین هم خوانی خوبی دارد [17-20]. برای بررسی نحوه جذب CO و اثرات آن بر نانولوله  $BNC_2$  از دو مدل E، F با شش پیکربندی متفاوت استفاده شده است. که این پیکربندیها با نمادهای (I، II، IV، V، IV، III) ارائه شده است، که دو حالت مربوط به قرارگیری CO در داخل نانولوله و چهار حالت مربوط به قرارگیری CO در سطح خارجی نانولوله می باشد. ساختار کلیه مدل‌های انتخاب شده قبل و بعد از بهینه سازی در شکل 1 و 2 به ترتیب ارائه شده اند.

## پارامترهای کوانتومی

پارامترهای کوانتومی مورد مطالعه از جمله انرژی گاف ( $E_g$ )،

افزایش یابد. نتایج حاصل از محاسبات پارامترهای ترمودینامیکی در جدول 2 گرد آوری شده است. نتایج حاصل از محاسبات کمیت های ترمودینامیکی نشان می دهد انرژی آزاد گیبس تمام مدل های جذبی مثبت بود و این فرایندها از نظر ترمودینامیکی خود به خودی نیستند. در بین مدل های جذبی مدل E(V) و E(VI) دارای آنتالپی منفی بوده و از نظر آنتالپی جذب نسبت به بقیه مدلها مناسب تر می باشند. این موضوع نیز تایید می کند قرار گرفتن گاز کربن مونو اکسید در داخل نانو لوله مناسب تر است و برای تهیه حسگر بهترین موقعیت است.

### اوربیتالهای هومو/لومو

اشکال مربوط به اوربیتالهای هومو/ لومو در تمام مدل های جذبی نانولوله خالص و جایگزین شده با آلومینیم BNC<sub>2</sub> در شکل 3 ارائه شده است. بررسی نتایج حاصل نشان می دهد در تمام مدل های مربوط به نانولوله خالص، گستره توزیع اوربیتالهای لومو از لایه یک تا پنج می باشد. تنها در مدل E(V) که مربوط به قرارگیری مولکول CO به حالت افقی در داخل نانولوله و ایجاد دو پیوند C-C است. اوربیتالهای لومو تا محل پیوند های جدید حاصل شده گسترش یافته اند. اما اوربیتالهای هومو بیشتر در لایه های هشتم و نهم گسترده شده است. در ساختارهای E(I)، E(IV) و E(V) که پیوند ایجاد شده است، ملاحظه می شود در اثر اتصال کربن مونو اکسید به نانو لوله، اوربیتالهای هومو نانولوله به سمت کربن مذکور کشیده شده است. همچنین یک هم پوشانی بین اوربیتالهای کربن و بور نیز مشاهده می شود، اما در توزیع اوربیتالی تغییری ایجاد نمی شود. در مدل E(V) بیشتر تمرکز اوربیتالی در ناحیه جذب واقع شده است. در نانولوله جایگزین شده با Al در مدل های F(I)، F(II) و F(IV) بیشترین توزیع اوربیتالهای لومو در لایه یک تا پنجم واقع شده است. در سایر مدلها F(III)، F(V) و F(VI) گستره توزیع تا لایه نهم امتداد یافته است. باید دقت نمود که در بررسی های صورت گرفته در F(VI) و F(III) هیچ گونه اثرات جذبی مشاهده نشده، همچنین پیوندهای بین جاذب و جذب شونده در F(V) از قدرت کمی برخوردار است. از نکات قابل توجه دیگر عبارتند از:

- 1- در مدل های F(I)، F(II) و F(IV) در موقعیت اتم Al، هیچ چگالی اوربیتالی قرار نگرفته است. در حالی که در سایر مدلها با توجه به شعاع بزرگتر Al لوپ مربوط به این هترواتم نمایان تر می باشد.
- 2- در مدل F(II) یک کشیدگی چگالی اوربیتالی از سمت اکسیژن کربن مونوکسید در جهت هترو اتم Al دیده می شود، در حالی که عملاً پیوندی ایجاد نشده و این موضوع نشان دهنده خاصیت الکترون دهنده اکسیژن بواسطه اثرات فضایی را دارد.
- 3- با بررسی اوربیتالهای لومو و هومو مشاهده می شود که در سه حالت F(I)، F(II) و F(IV) نحوه قرارگیری این اوربیتالها با حالت های F(III)، F(V) و F(VI) کاملاً معکوس یکدیگرند. مثلاً در سه حالت اولی اوربیتالهای لومو ما بین پیوند N-C<sub>II</sub> (با رنگ سبز) و اوربیتالهای هومو در محل پیوند B-C<sub>I</sub> واقع شده اند، و در سه ساختار دیگر عکس این حالت دیده می شود. شاید علت آن به اثرات جذبی قوی تر در سه حالت مربوط باشد.

### نمودار چگالی حالات الکترونی (DOS)

از آنجاییکه تعداد حالت های الکترونی در یک نوار الکترونی (نوار

اتم رسانایی نانو لوله را کاهش می دهد. از طرف دیگر سختی کروی نانو لوله افزایش و پتانسیل شیمیایی کاهش می یابد که این دو پارامتر نشان می دهند که جایگزینی آلومینیم فعالیت نانو لوله را کمتر و پایداری آنرا بیشتر می کند. نکته جالب توجه دیگر آنست که جایگزینی آلومینیم باعث می شود عدد انتقال الکترون بر روی سطح نانو از 8/47 به 5/69 الکترون ولت کاهش یابد این عامل نیز موید کاهش فعالیت در سطح نانو لوله است. با جذب گاز CO در حالت خالص و جایگزین شده با آلومینیم ملاحظه می شود انرژی گاف (Eg) و درصد تغییر گاف انرژی (ΔEg) در مدل های E(I)، E(IV)، E(V)، F(I)، F(II) و F(V) افزایش و تغییر قابل توجهی دارد که نشان می دهد در این پیکربندیها رسانایی نانو لوله نسبت به حالت اولیه کاهش محسوسی دارد که این ویژگی حاکی از آنست که نانو لوله خالص و جایگزین شده BNC<sub>2</sub> می تواند حسگر مناسبی برای حالت اولیه کاهش محسوسی دارد که این ویژگی حاکی از آنست که نانو لوله خالص و جایگزین شده BNC<sub>2</sub> می تواند حسگر مناسبی برای تشخیص حضور گاز کربن مونو اکسید باشد. بررسی نتایج مربوط به افزایش سختی کروی و کاهش پتانسیل شیمیایی سیستم نشان می دهد که جذب CO باعث کاهش فعالیت و افزایش پایداری کمپلکس نانو لوله و CO گردیده است، که این عامل نقش تعیین کننده ای در تهیه و ساخت نانو حسگرها را نشان می دهد. در بین مدل های جذبی مدل E(V) و F(V) که مربوط به جذب کربن مونو اکسید از قسمت داخلی نانو لوله می باشد از اهمیت بالاتری برخوردار است. نتیجه این بررسی نشان می دهد حسگری که ساخته می شود باید طوری طراحی گردد که کربن مونو اکسید با قسمت داخل نانو لوله در تماس باشد که در این حالت تغییرات رسانایی محسوس تر خواهد بود. از طرف دیگر بعلاوه اثر الکترون تشخیص حضور گاز کربن مونو اکسید باشد. بررسی نتایج مربوط به افزایش سختی کروی و کاهش پتانسیل شیمیایی سیستم نشان می دهد که جذب CO باعث کاهش فعالیت و افزایش پایداری کمپلکس نانو لوله و CO گردیده است، که این عامل نقش تعیین کننده ای در تهیه و ساخت نانو حسگرها را نشان می دهد. در بین مدل های جذبی مدل E(V) و F(V) که مربوط به جذب کربن مونو اکسید از قسمت داخلی نانو لوله می باشد از اهمیت بالاتری برخوردار است. نتیجه این بررسی نشان می دهد حسگری که ساخته می شود باید طوری طراحی گردد که کربن مونو اکسید با قسمت داخل نانو لوله در تماس باشد که در این حالت تغییرات رسانایی محسوس تر خواهد بود. از طرف دیگر بعلاوه اثر الکترون کشندگی کربن مونو اکسید عدد انتقال بار بر روی سطح نانو لوله از حالت قبل از جذب کمتر بوده که این عامل نیز نقش مهمی در پایداری سیستم دارد. به طور خلاصه جذب کربن مونو اکسید ساختار الکترونی سیستم را به شدت تحت تاثیر قرار می دهد و رسانایی آنرا را بطور محسوسی تغییر می دهد که این عامل در ساخت حسگرها نقش مهمی دارد.

### پارامترهای ترمودینامیکی

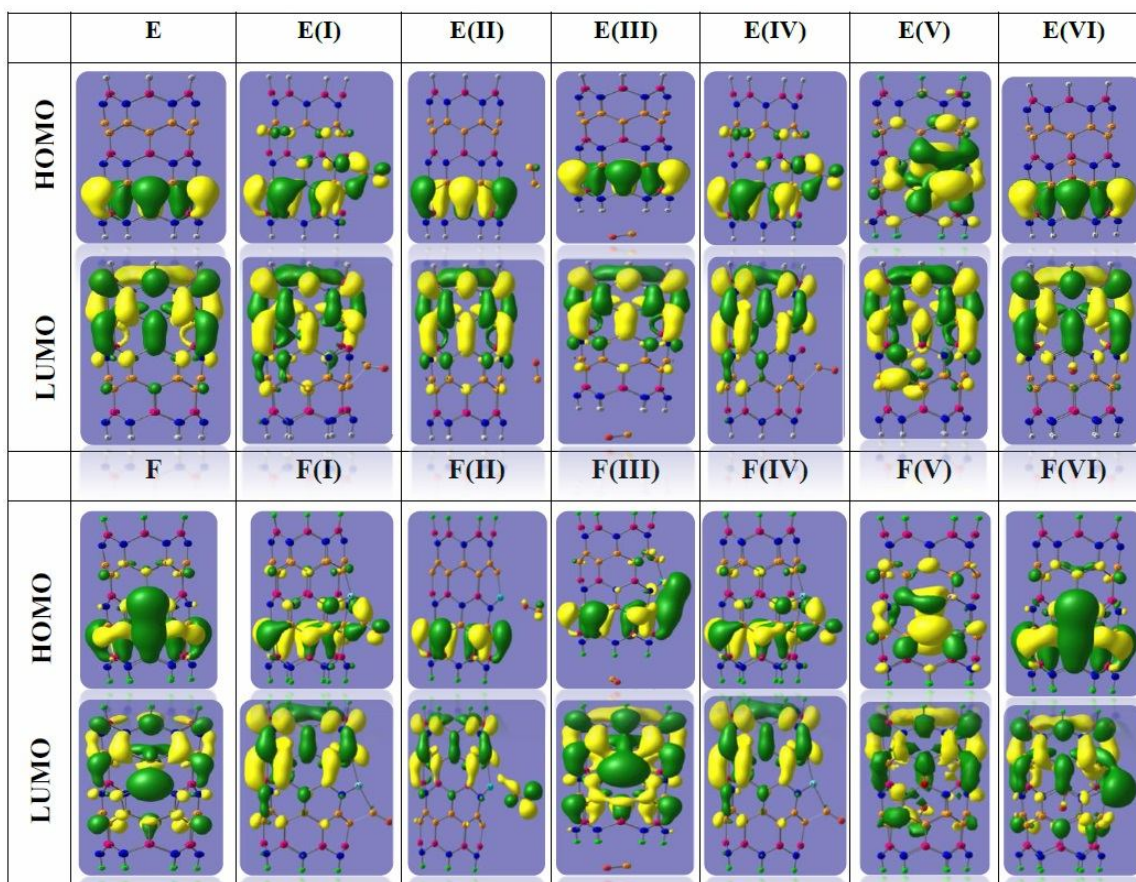
آنتالپی، انترپوی و انرژی آزاد گیبس هر سه کمیت هایی ترمودینامیکی اند که به ترتیب با علامت اختصاری G، S و H نشان داده می شوند و نقش تعیین کننده ای در پیش بینی انجام واکنش دارند. انرژی آزاد گیبس کمیتی است که میزان خودبخود انجام شدن یک واکنش را نشان می دهد. یک فرایند به لحاظ ترمودینامیکی هنگامی امکان پذیر است، که تغییرات انرژی آزاد گیبس آن منفی باشد. یا آنتالپی سیستم کاهش و انترپوی سیستم

**جدول 1.** پارامتر های کوانتومی حالت های جذب نانولوله  $BNC_2$  خالص و جایگزین شده با Al

	$E_{LU}/eV$	$E_{HO}/eV$	$E_g/eV$	$\eta$ (eV)	$\Delta N$	$\mu$ (eV)	$\Delta E_g$ (%)
Model E	-2.97	-3.77	0.79	0.39	8.47	-3.37	-
E(I)	-2.83	-4.31	1.48	0.74	4.81	-3.57	-87.38
E(II)	-2.98	-3.81	0.82	0.41	8.23	-3.41	-3.79
E(III)	-2.97	-3.76	0.79	0.39	8.50	-3.38	0.00
E(IV)	-2.83	-4.31	1.48	0.74	4.81	-3.57	-87.38
E(V)	-2.65	-4.25	1.60	0.79	4.33	-3.45	-100.20
E(VI)	-2.93	-3.80	0.86	0.41	7.76	-3.36	-8.86
Model F	-2.85	-4.07	1.21	0.60	5.69	-3.46	-
F(I)	-2.80	-4.36	1.59	0.79	4.52	-3.62	-31.40
F(II)	-2.74	-3.66	0.91	0.45	6.98	-3.23	24.79
F(III)	-2.84	-4.06	1.21	0.61	5.69	-3.47	0.00
F(IV)	-2.80	-4.39	1.59	0.79	4.52	-3.60	-31.40
F(V)	-2.68	-4.19	1.51	1.51	2.27	-3.44	-24.79
F(VI)	-2.81	-4.09	1.28	0.64	5.36	-3.44	-5.78

**جدول 2.** پارامتر های ترمودینامیکی حالت های جذب نانولوله  $BNC_2$  خالص و جایگزین شده با Al

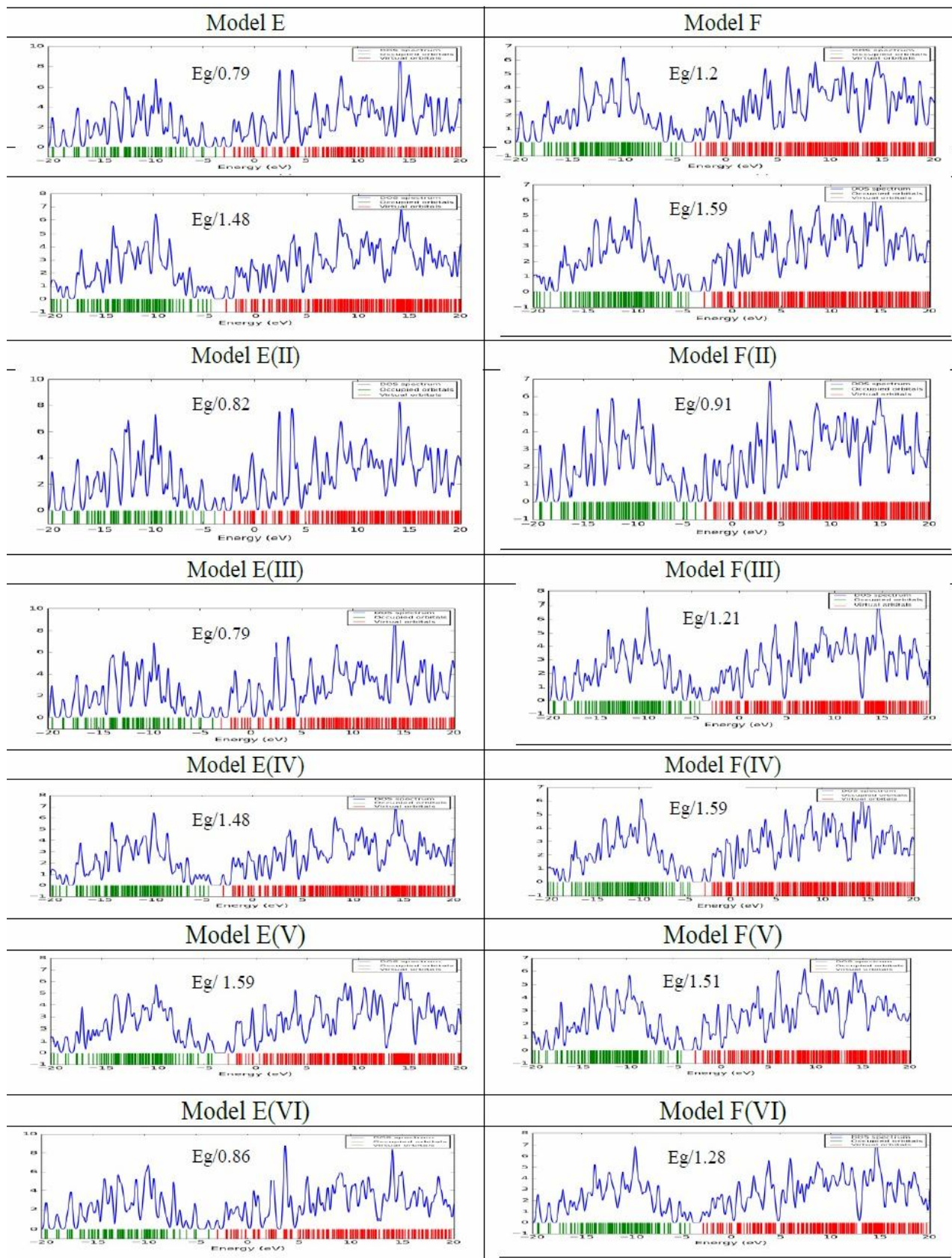
	$\Delta H$ (Kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (Kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal mol <sup>-1</sup> )
E(I)	1.62	12.56	-36.71
E(II)	0.91	8.08	-24.01
E(III)	1.08	12.08	-24.99
E(IV)	1.62	12.56	-36.71
E(V)	-0.26	13.42	-44.11
E(VI)	-0.17	12.60	-42.88
F(I)	2.16	14.62	-41.78
F(II)	0.91	11.02	-33.91
F(III)	1.01	8.54	-25.25
F(IV)	2.16	14.62	-41.78
F(V)	0.91	16.52	-52.35
F(VI)	0.08	13.01	-43.35


 شکل 3. اشکال اوربیتال هومو لومو حالت‌های جنب نانولوله BNC<sub>2</sub> خالص و جایگزین شده با Al.

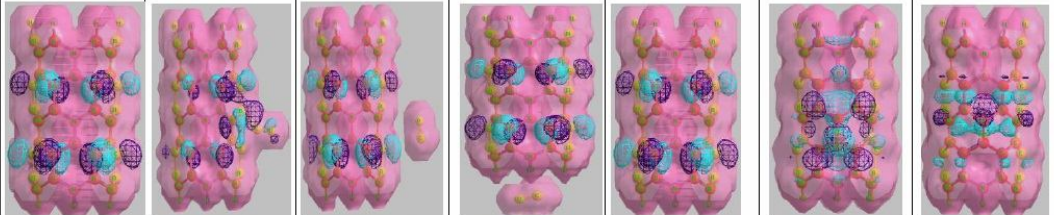

### اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO)

در شیمی کوانتوم، یک NBO به اوربیتال پیوندی محاسبه شده با بیشترین دانسیته الکترونی اطلاق می‌شود. که با ساختار لوئیس ذاتی سازگاری دارند. بر اساس نتایج NBO، می‌توان انتقال بار را در کمپلکس‌ها و جهت انتقال الکترون را تشخیص داد. همچنین می‌توان به نوع هیبریداسیون اتم‌ها و میزان قطبش پذیری آنها پی برد. با استفاده از نتایج NBO انرژی دومین مرتبه اختلال در پایداری E<sup>2</sup> برای همه کمپلکس‌ها محاسبه شده و نتایج حاصل در شکل 5 ارائه شده است. انرژی پایداری مرتبه دوم متناسب با شدت واکنش NBO است که نشان دهنده واکنش‌های درون مولکولی است. بررسی نتایج حاصل حاکی از آنست که در نانولوله خالص BNC<sub>2</sub> پیوند  $\sigma_{N62-B52}$  بعنوان الکترون دهنده و پیوند  $\sigma_{N62-B51}^*$  بعنوان الکترون گیرنده عمل می‌کند، که در آن شدت پایداری در ساختارهای E(I) و E(IV) نسبت به سایر حالتها بیشتر می‌باشد و مقدار E<sup>2</sup> آن برابر  $6/77 \text{ Kcal mol}^{-1}$  می‌باشد. در حالیکه در مدل F انتقالات الکترونی از اوربیتال‌های  $\sigma_{N62-C72} \rightarrow \sigma_{B51-N62}^*$  دارای بیشترین مقدار انرژی پایداری می‌باشد. با جذب CO میزان این پایداری افزایش قابل توجهی دارد و همچنین نتایج حاصل ثابت می‌کند قرارگیری جذب شونده در سطح خارجی نانو نسبت به داخل دارای اثرات قابل توجه بیشتری است و ساختار الکترونی نانو لوله را تغییر می‌دهد.

رسانش یا ظرفیت ( بسیار زیاد است، برای بیان تعداد این حالتها از مفهوم چگالی حالات استفاده می‌شود. در مکانیک کوانتوم سیستم یا ذره تنها می‌تواند میزان معینی انرژی دریافت کند، که این موضوع در مکانیک کلاسیک معکوس است. این میزان معین انرژی، تراز انرژی نام دارد. بالاترین تراز پر الکترونی را نوار ظرفیت و یا همان اوربیتال‌های هومو و پایین‌ترین تراز خالی را نوار رسانش گویند که حاوی اوربیتال‌های لومو می‌باشد. فاصله بین این دو نوار را ناحیه گاف انرژی گویند. هر چه گاف انرژی بیشتر باشد ماده نارساتر خواهد بود. در واقع هر چه انرژی گاف افزایش یابد نشان از کاهش قطبیت و افزایش استحکام سینتیکی ترکیب حاصل دارد. با توجه به نمودارهای شکل 4 مشاهده شد که اساساً جایگزینی اتم Al در نانو لوله گاف انرژی افزایش و درصد تغییر انرژی گاف تغییر قابل توجهی می‌یابد، علاوه بر این در هر دو نانو لوله خالص و جایگزین شده هر کجا که جذب صورت گرفته است با افزایش شدید اختلاف بین دو تراز هومو لومو (یعنی گاف انرژی) همراه بوده است. بر این اساس می‌توان بیان نمود که در حالت‌های E(I)، E(IV) و E(V) کمپلکس حاصل نارساتر از حالت خالص خود می‌باشند. کمپلکس E(V) بیشترین گاف انرژی و درصد تغییر انرژی گاف را نشان می‌دهد که حدود 1/59 eV و 100/20% است. به همین علت در این ساختار هم کمترین رسانش و هم کمترین حد فعالیت‌های شیمیایی رخ خواهد داده است. این ساختار از نظر تهیه حسگر نقش بسزایی دارد.



شکل 4. نمودار DOS حالت‌های جذب نانولوله BNC<sub>2</sub> خالص و جایگزین شده با AI.

$\sigma^*B51 - N62$	Model E	ModelE(I) $E^2=6.77$	Model (II) $E^2=6.11$	ModelE(III) $E^2=6.04$	Model(IV) $E^2=6.77$	Model (V) $E^2=6.35$	ModelE(VI) $E^2=6.34$
							
$\sigma^*B51 - N62$	ModelF	ModelF(I) $E^2=3.13$	ModelF(II) $E^2=2.57$	ModelF(III) $E^2=2.84$	ModelF(IV) $E^2=3.13$	ModelF(V) $E^2=2.79$	ModelF(VI) $E^2=1.17$
							

شکل 5. اوربیتالهای پیوندحالتی جذب نانولوله  $BNC_2$  خالص و جایگزین شده با Al.

منفی ترین انرژی جذب و بیشترین حالت تغییر مدل‌های (I) و (IV) می باشند و مثبت ترین  $E_{ads}$  و کمترین  $E_{def}$  در ساختار (V) مشاهده می‌شوند. از بین سه ساختار دیگر که فاقد جذب می‌باشند، یعنی حالت‌های (II)، (III) و (VI) ناپایدارترین حالت (VI) می‌باشد. به عبارتی قرار گیری CO در داخل نانو لوله سبب افزایش فشار داخلی می شود. نکته قابل ذکر دیگر اینکه انرژی جذب در (II) مقادیر منفی را نشان می‌دهند، علی رغم اینکه مقدار انرژی تغییر بسیار کم و پیوندی نیز حاصل نشده است می توان این عامل را به وجود اثرات فضایی گونه جذب شونده بر روی نانو مربوط دانست.

#### نظریه کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM)

پارامتر های نظریه اتم در مولکول با استفاده از نرم افزار AIM2000 در کمپلکس هایی که بین جذب شونده و نانو پیوند برقرار شده انجام شده است. در نقطه بحرانی پیوند پارامترهای محاسبه شده عبارتند از: چگالی الکترونی ( $\rho$ )، لاپلاسیان چگالی الکترونی  $\nabla^2\rho$ ، هامیتونیون الکترونی (H)، انرژی سینتیک الکترونی (G) و پتانسیل الکترونی (V). با استفاده از مقادیر مربوط به پارامتر های ذکر شده می‌توان ماهیت پیوندهای ایجاد شده را مورد تحقیق و بررسی قرار داد. با توجه به مقادیر ارائه شده در جدول 4، از بین شش حالت جذبی تنها در سه حالت، بین جذب شونده و نانو پیوند ایجاد شده است. مشاهده می شود که در ترکیبات مربوط به هر دو حالت خالص و جایگزین شده پیوندهای C-C و B-C با مقادیر لاپلاسیان و هامیتونیون مثبت دارای ماهیت کووالانسی ضعیف بوده و ماهیت پیوندهای C-B/Al با مقادیر  $\lambda_1/\lambda_2$  کوچکتر از یک از نوع واندروالسی می باشد. نتایج AIM ثابت می کند بین کربن مونواکسید و نانولوله  $BNC_2$  خالص و جایگزین شده پیوند مستحکمتری برقرار نمی شود. که این نتایج با مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی هم خوانی دارد.

#### انرژی های جذب و تغییر شکل

انرژی جذب و تغییر شکل نانو لوله و جذب شونده مربوط به جذب CO بر روی سطح نانولوله  $BNC_2$  خالص و جایگزین شده با Al با استفاده از فرمولهای زیر محاسبه شده است [22-23].

$$E_{ad} = E_{complex} - E_{BNC_2} - E_{CO} \quad (6)$$

$$E_{def-CO} = E_{CO in complex} - E_{CO} \quad (7)$$

$$E_{def-BNC_2} = E_{BNC_2 in complex} - E_{BNC_2} \quad (8)$$

$$E_{bin} = E_{complex} - E_{CO in complex} - E_{BNC_2 in complex} \quad (9)$$

$E_{complex}$  انرژی نانو لوله و جذب شونده،  $E_{BNC_2}$  انرژی نانو لوله در حالت خالص،  $E_{CO}$  انرژی جذب شونده در حالت آزاد،  $E_{BNC_2 in complex}$  و  $E_{CO in complex}$  انرژی نانو لوله و کربن مونواکسید در کمپلکس نانو/جذب شونده میباشد.

در ضمن  $E_{bin}$  انرژی پیوند واکنش و  $E_{def}$  انرژی تغییر شکل است که اشاره به خمیدگی ساختار هندسی در حالت‌های جذبی دارد. نتایج حاصل از محاسبات انرژی های جذب و تغییر شکل در جدول 3 برای تمام مدل‌های جذبی گرد آوری شده است.

نتایج حاصل نشان می دهد که انرژی جذب در تمام مدل‌ها به جز مدل‌های (V)، (VI)، (E(VI))، (F(VI)) منفی بوده که نشان دهنده تشکیل کمپلکس پایدار می‌باشد. نکته قابل توجه آنست که جذب کربن مونو اکسید بر روی نانو لوله جایگزین شده با آلومینیم منفی تر از حالت خالص است. لذا آلومینیم می تواند نقش موثری در جذب کربن مونو اکسید بازی کند. بررسی نتایج مربوط به انرژی تغییر شکل نشان می دهد که هر چه واکنش بین نانو لوله و جذب شونده قوی‌تر باشد، درجه تغییر شکل نانولوله و جذب شونده نیز بیشتر خواهد بود. مطابق با نتایج ارائه شده در جدول 3،

جدول 3. انرژی جذب حالت‌های مختلف نانولوله BNC<sub>2</sub> خالص و جایگزین شده با Al

	E <sub>ads</sub> (Kcal mol <sup>-1</sup> )	E <sub>def BNC2</sub> (Kcal mol <sup>-1</sup> )	E <sub>def CO</sub> (Kcal mol <sup>-1</sup> )	E <sub>bin</sub> (Kcal mol <sup>-1</sup> )
E(I)	-4.19	-44.73	-2.50	-51.44
E(II)	-2.15	0.037	-0.05	-2.24
E(III)	-2.59	0.12	0.00	-2.46
E(IV)	-4.19	-44.73	-2.50	-51.44
E(V)	83.66	-67.47	-12.65	-3.53
E(VI)	69.23	-8.66	-0.19	60.37
F(I)	-42.57	-6.52	-5.21	-54.51
F(II)	-11.56	0.70	-0.26	-11.12
F(III)	-2.39	-0.04	0.00	-2.43
F(IV)	-42.76	-65.25	-5.24	-54.53
F(V)	21.24	-20.31	-12.65	2.27
F(VI)	59.59	-8.27	-1.70	51.14

جدول 4. مقادیر AIM حالت‌های جذب نانولوله BNC<sub>2</sub> خالص و جایگزین شده با Al یکای تمام پارامترها au

Model E	E(I)		E(IV)		E(V)	
	C-C	C-B	C-C	C-B	C-C	C-C
ρ	0.12	0.13	0.12	0.13	0.22	0.23
∇ <sup>2</sup> ρ	0.02	0.02	0.02	0.02	0.09	0.09
G	0.04	0.09	0.03	0.09	0.08	0.08
H	0.06	0.12	0.06	0.12	0.18	0.18
V	0.09	0.22	0.09	0.22	0.26	0.28
1λ	-0.18	-0.19	-0.18	-0.19	-0.41	-0.41
2λ	-0.17	-0.18	-0.18	-0.18	-0.34	-0.34
3λ	0.27	0.29	0.27	0.29	0.36	0.36
Model F	F(I)		F(IV)		F(V)	
	C-C	C-B52/Al	C-C	C-B52/Al	C-C	C-C
ρ	0.18	0.07	0.19	0.06	0.22	0.22
∇ <sup>2</sup> ρ	0.07	-0.05	0.07	-0.05	0.09	0.09
G	0.05	0.07	0.05	0.07	0.08	0.08
H	0.13	0.02	0.13	0.02	0.18	0.17
V	0.18	0.09	0.17	0.09	0.26	0.26
1λ	-0.32	-0.08	-0.37	-0.08	-0.41	-0.41
2λ	-0.32	-0.08	-0.31	-0.08	-0.43	-0.33
3λ	0.34	0.36	0.34	0.36	0.35	0.35



**جدول 5.** تغییرات بار حالت‌های جذب نانولوله BNC<sub>2</sub> خالص و جایگزین شده با AI

	$\Delta\rho_{FI}$	$\Delta\rho_{FII}$	$\Delta\rho_{FIII}$	$\Delta\rho_{FIV}$	$\Delta\rho_{FV}$	$\Delta\rho_{FVI}$
C=O	-0.11	0.12	0.03	-0.13	-0.31	-0.11
	$\Delta\rho_{EI}$	$\Delta\rho_{EII}$	$\Delta\rho_{EIII}$	$\Delta\rho_{EIV}$	$\Delta\rho_{EV}$	$\Delta\rho_{EVI}$
C=O	-0.15	-0.05	-0.06	-0.12	-0.29	-0.25

شیمیایی و نتایج NBO نشان می‌دهند که جذب کربن مونو اکسید باعث تغییر چگالی الکترونی در اطراف ناحیه جذب می‌شود که همگی مویذ تغییر رسانایی نانو لوله بوده و برای تهیه حسگر CO مناسب تر می‌باشد.

#### شدت پتانسیل الکترواستاتیکی

شدت پتانسیل الکترواستاتیکی مولکول یکی دیگر از ویژگی مورد استفاده جهت مطالعه فعالیت الکتروفیلی و نوکلئوفیلی سیستم است. جایی که اثرات توزیع الکترونی برجسته تر باشد واکنش الکترواستاتیک نقش مهمی در بررسی حسگرهای نانولوله دارد. اشکال ESP مربوط به حالت‌های جذب CO با نانولوله BNC<sub>2</sub> خالص و جایگزین شده در شکل 7 ارائه شده است. در این اشکال ناحیه با رنگ آبی بیانگر تجمع بارهای مثبت و ناحیه قرمز بیانگر تجمع بارهای منفی است. همانطور که ملاحظه می‌گردد در تمام منلهای جذبی تراکم بار منفی بر روی جذب شونده بوده که نشان می‌دهد در این فرایندها نانو لوله نقش دهنده الکترون و جذب شونده نقش گیرنده الکترون را دارد. این نتایج با مقادیر پارامترهای هومو و لومو هم و بار NBO نیز خوانی خوبی دارد.

#### نتیجه گیری

در مقاله محاسبات مربوط به ساختارهای هندسی، ویژگی الکترونیکی، اوربیتالهای پیوندی طبیعی، شدت پتانسیل الکترواستاتیکی و پارامترهای کوانتومی و ترمودینامیکی بر هم کنش گاز کربن مونو اکسید با سطح بیرونی و درونی حالت خالص و جایگزین شده با آلومینیوم توسط روش نظریه تابع چگالی با استفاده توابع پایه‌ای Cam- B3LYP/631G(d) انجام شده است. نتایج حاصل شده به شرح زیر می‌باشد.

- 1- از بین شش حالت جذبی مورد بررسی در هر نانولوله تنها در سه حالت بین نانو و مولکول CO پیوند برقرار شده است. دو حالت آن مربوط به سطح خارجی و یک مورد مربوط به جذب در سطح داخلی است.
- 2- در اثر جذب CO بر روی نانو لوله BNC<sub>2</sub> خالص و جایگزین شده با AI گاف انرژی و سختی کروی سیستم افزایش می‌یابد که نشان دهنده کاهش رسانایی سیستم است.
- 3- در تمامی ترکیبات بر اثر برهمکنش CO تغییرات  $\Delta G$  و  $\Delta H$  نسبت به حالت خالص اولیه خود مثبت بوده که نشان می‌دهد برهمکنش مورد نظر از لحاظ ترمودینامیکی نامساعد، غیر خودبخودی است.
- 4- بررسی اوربیتالهای هومولومو، DOS، NBO و NMR حاکی از آن است با جذب کربن مونو اکسید چگالی الکترون در اطراف ناحیه جذب

#### تغییرات بار NBO

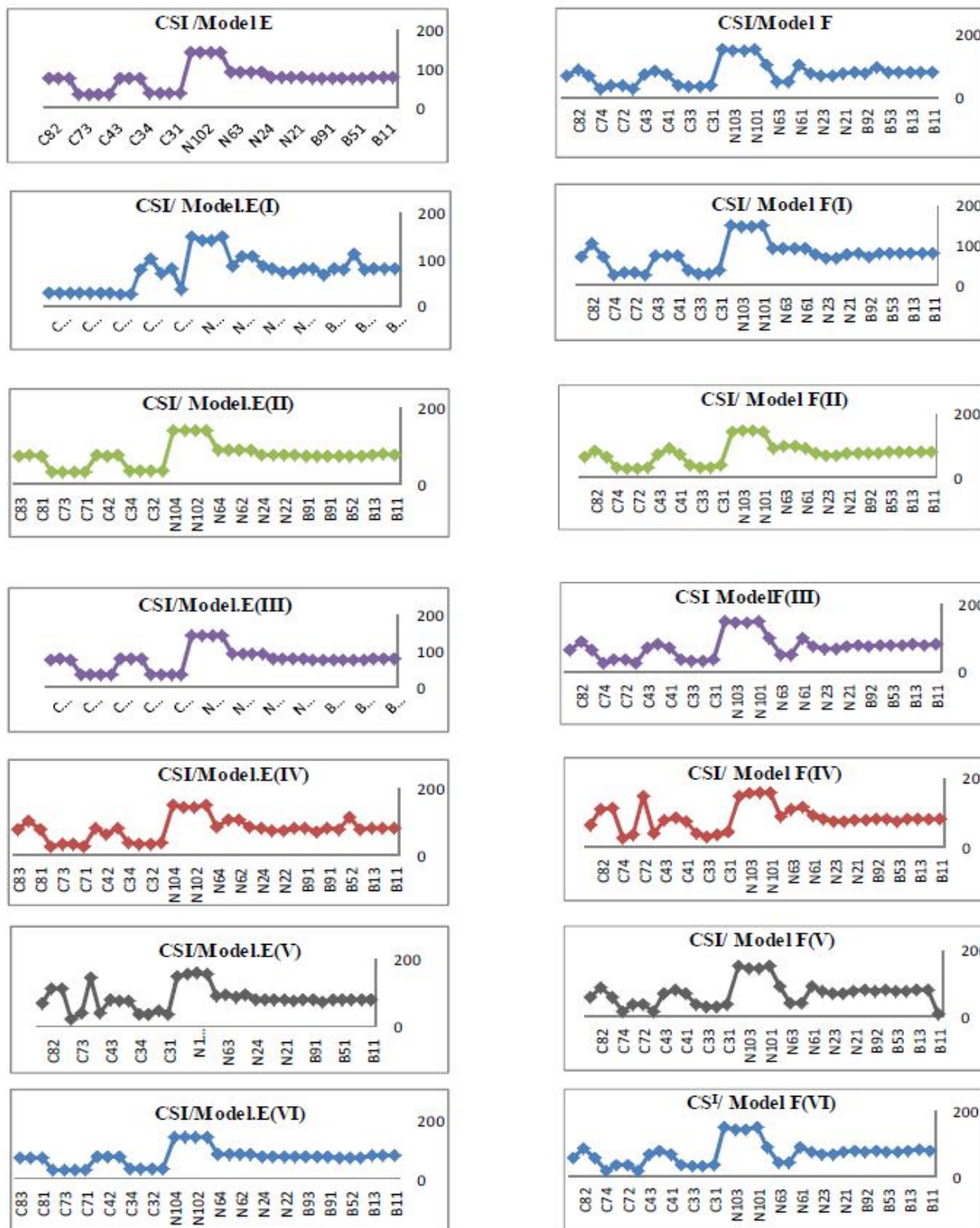
تغییرات بار NBO مولکول جذب شونده در ترکیبات حاصل از نانولوله های خالص و جایگزین شده که در جدول 5 ارائه شده است، مشاهده می‌شود در ساختارهای (I)، (IV) و (V) که بین CO و نانو لوله پیوند وجود دارد به دلیل مقادیر منفی بار NBO مشاهده شده انتقال بار از نانو لوله به سمت مولکول جذب شونده صورت گرفته است. این نتایج نشان می‌دهد جذب شونده در این فرایند نقش الکترون گیرنده را دارد که نتایج حاصل با نتایج ساختارهای هومو و لومو و پارامترهای کوانتومی از جمله پارامتر انتقال بار  $\Delta N$  هم خوانی دارد.

#### تشدید مغناطیس هسته

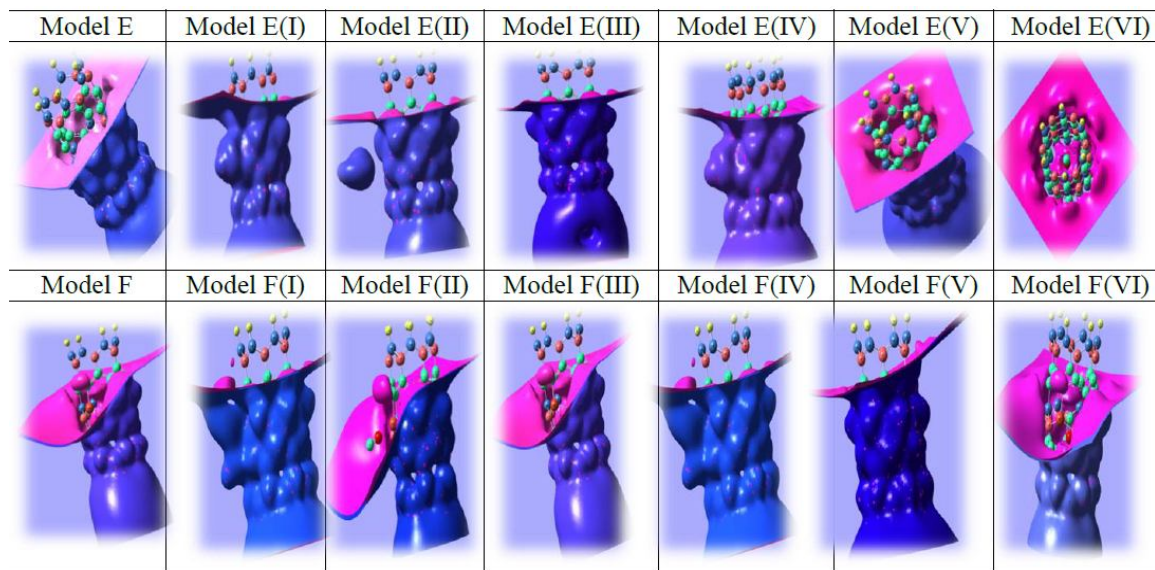
تشدید مغناطیس هسته (NMR)، هنگامی ایجاد می‌شود که یک هسته اسپین دار با جذب تابش الکترو مغناطیس به مقدار کافی، در حضور یک میدان آهنربایی از یک جهت گیری با انرژی پایین تر به یک جهت گیری با انرژی بالاتر برانگیخته شود. هسته های اسپین داری که در محیط های شیمیایی متفاوتی قرار دارند، به دلیل تفاوت در میزان چگالی الکترونی زمانی که تحت میدان مغناطیسی قرار گیرند در فرکانس های مختلف تغییر جهت می‌دهند. به جهت بررسی میزان پوشش الکترونی هر هسته که تابع عوامل مختلفی از جمله الکترون‌گاتیوی و ساختار مولکولی می‌باشد از تنسور شیمیایی CSI (اثر پوشش شیمیایی متقارن استفاده می‌شود. تنسور CSI در واقع عاملی است که میزان چگالی الکترونی هر هسته را به صورت میانگینی از سه محور مختصاتی X، Y، Z محاسبه می‌نماید.

$$CSI = 1/3(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) \quad (10)$$

با توجه به نمودارهای CSI ارائه شده در شکل 6، اتم های تشکیل دهنده نانولوله های خالص و جایگزین شده با آلومینیوم به دلیل تفاوت در مقادیر چگالی الکترونی و نوع محیط شیمیایی خود مقادیر CSI متفاوتی را نشان می‌دهند، بر این اساس بیشترین چگالی مربوط به اتم های نیتروژن می‌باشد و کمترین چگالی در اتم های کربن موجود در لایه های چهار و هفت که متصل به نیتروژن اند قابل مشاهده است. با جایگذاری اتم AI همچنان بیشترین و کمترین مقادیر مربوط به نیتروژن و کربن می‌باشد. اما تغییراتی نیز در حوالی اتم جایگزین شونده و اتصالات آن نیز قابل مشاهده است. در ساختارهای تشکیل شده از نانولوله های خالص و جایگزین شده که حاوی مولکول CO می‌باشد، علاوه بر موارد ذکر شده در نواحی جذب و اتصالات بین CO و جاذب نیز تغییراتی قابل مشاهده است. این تغییرات با نتایج بدست آمده از پارامترهای کوانتومی مثل سختی و پتانسیل



شکل 6. نمودار CSI حالت‌های جذب نانولوله  $BNC_2$  خالص و جایگزین شده با Al.



شکل 7. اشکال ESP حالت‌های جذب نانولوله  $BNC_2$  خالص و جایگزین شده با Al.

Phys. Rev. B. 39 (1989) 1760.

- [7] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature (London) 363 (1993) 603.
- [8] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Nature 363 (1993) 605.
- [9] S. Rahul, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, G. Raina, J.-P. Zhang, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, Chem. Phys. Lett. 287 (1998) 671.
- [10] W.L. Wang, X.D. Bai, K.H. Liu, Z. Xu, D. Golberg, Y. Bando, E.G. Wang, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 6530.
- [11] Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen, S.G. Louie, Phys. Rev. B 50 (1994) 4976.
- [12] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 39 (1989) 1760.
- [13] J. Rossato, R.J. Baierle, T.M. Schmidt, A. Fazzio, Phys. Rev. B 77 (2008) 035129.
- [14] R. Sen, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, R. Gargi, J.P. Zhang, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, Chem. Phys. Lett. 287 (1998) 671.
- [15] M.O. Watanabe, S. Jtoh, T. Sasaki, K. Mizushima, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 187.
- [16] K. Raidongia, D. Jagadeesan, M. Upadhyay-Kahaly, U.V. Waghmare, S.K. Pati, M. Eswaramoorthy, C.N.R. Rao, J. Mater. Chem. 18 (2008) 83.
- [17] M. Noei, A. Ahmadi Peyghan, J. Mol. Model. 19 (2013) 3843.

تغییر قابل توجهی دارد که این ویژگی در تهیه حسگر این گاز آلاینده قابل توجه است.

5- انرژی های جذب و تغییر شکل ناشی از جذب CO در سطح خارجی نانو، در تمام نانولوله ها در مقایسه با جذبهای داخلی به ترتیب حاوی مقادیر منفی با بیشترین تغییرات بوده است.

6- ماهیت پیوندها در تمام موارد با توجه به نقطه بحرانی حاصل از AIM نشان دهنده دو نوع پیوند خواهد بود. 1- کووالانسی ضعیف 2- واندروالسی ضعیف می باشد.

7- نتیجه کلی از این تحقیق حاصل می شود آنست که نانولوله خالص و جایگزین شده  $BNC_2$  نمی تواند جاذب خوبی برای گاز سمی CO باشد. اما تغییرات قابل توجه چگالی الکترونی می تواند ویژگی قابل توجهی در تهیه حسگر برای شناسایی و هشدار دهنده وجود گاز کربن مونواکسید باشد.

## منابع و مراجع

- [1] K. Azizi, S.M. Hashemianzadeh, Sh. Bahramifar, Current. App. Phys. 11 (2011) 782.
- [2] J.B. Beheshtian, A.T. Ahmadi Peyghan, Surf. Sci. 606 (2012) 981.
- [3] J.B. Beheshtion, M.Z. Kamfiroozi, A. Ahmadi, Struct. Chem. 23 (2012) 653.
- [4] A.T. Ahmadi Peyghan, M.T. Baei, S. Hashemian, P. Torabi, J. Mol. Model. 19 (2013) 859.
- [5] M. Hamadianian, B. Khoshnevisan, F. Kalantari Fotooh, Z. Tavangar, Comp. Mater. Sci. 58 (2012) 45.
- [6] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen,



- [25] M. Rezaei-Sameti, F. Saki, *Phys. Chem. Res.* 3 (2015) 265.
- [26] D.L. Medlin, T.A. Friedmam, P.B. Mirkarimi, M.J. Mills K.F. Mccarfy, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7884.
- [27] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView Version 5* (2009).
- [28] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, "Gaussian 09, Revision A. 09" Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2009.
- [29] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [30] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [31] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [18] A. Ahmadi Peyghan, M. Bigdeli Tabar, S. Yourdkhani, *J. Clust. Sci.* 24 (2013) 1011.
- [19] J. Rossato, R.J. Baierle, *J. Low. Temp. Phys.* 164 (2011) 41.
- [20] X.D. Bai, J.D. Guo, J. Yu, E.G. Wang, J. Yuan, W.Z. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2624.
- [21] W.L. Wang, X.D. Bai, K.H. Liu, D. Golberg, Z. Xu, Y. Bando, E.G. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 6530.
- [22] M. Rezaei-Sameti, N. Hemmati, *J. Nanostruct. Chem.* 6 (2016) 343.
- [23] M. Rezaei-Sameti, S. Yaghoobi, *Comp. Condens. Matter.* 3 (2015) 21.
- [24] M. Rezaei-Sameti, E. Samadi Jamil, *J. Nanostruct. Chem.* 6 (2016) 197.