



بررسی تئوری جذب گاز استیلن روی نانوقفس بورنیتريد $B_{12}N_{12}$ و فولرن های C_{24}

موسی سلیمانی^{*}، راضیه محسنی مقدم

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله العظمی بروجردی (ره)، بروجرد

چکیده

نانوساختارهای بورنیتريد به علت نسبت سطح به حجم بالا قابلیت زیادی در جذب سطحی گازها دارند. در این مقاله، جذب گاز استیلن روی نانوقفس بورنیتريد $B_{12}N_{12}$ و همچنین فولرن های C_{24} با استفاده از محاسبات کوانتومی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر دوپ کردن روی فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج بدست آمده، جذب گاز روی گاف انرژی این نانوساختارها تاثیر می گذارد. دوپ کردن نانوساختار با اتم های فسفر و آلومینیوم انرژی جذب را به ویژه برای حالت آلومینیوم افزایش می دهد. همچنین در اثر جذب، انتقال الکترون از استیلن به نانوساختار اتفاق می افتد که محاسبه انتقال کلی چگالی الکترون GEDT و نیز نقشه پتانسیل الکتروستاتیکی مولکول این انتقال را اثبات کرد. همچنین انتقال الکترون بیشتر باعث جذب قوی تر می شود که این مورد به ویژه برای حالت دوپ شده با آلومینیوم قابل ملاحظه است. در مجموع نتایج نشان داد که جذب استیلن روی نانوساختارهای بورنیتريدی قوی تر از نانوساختارهای کربنی (فولرن) است.

واژه های کلیدی: استیلن، بورنیتريد $B_{12}N_{12}$ ، جذب سطحی گاز، فولرن C_{24} ، نانوقفس، GEDT

ایمیل نویسنده مسئول: m.soleymani@abru.ac.ir

۱- مقدمه

بورنیتريد ترکیبی با فرمول شیمیایی BN است که از تعداد مساوی اتم های نیتروژن و بور تشکیل شده است. بورنیتريد شش گوشه ای که متناظر (هم شکل) با گرافیت است، پایدارترین و نرم ترین نوع بورنیتريد است و به همین دلیل به عنوان روان کننده یا مواد افزودنی به لوازم آرایشی استفاده می شود. گرافیت و بورنیتريد شش گوشه ای از تک لایه های شبکه ای گرافن و بورنیتريد تشکیل شده اند [۱]. به علت کاربردهای زیاد این آلوتروپ های دوبعدی در سنسورهای شیمیایی و سیستم های الکترونیکی، بسیاری از پژوهشگران، تحقیقات خود را روی این مواد متمرکز کرده اند [۲ و ۳]. فولرن ها دسته ای از آلوتروپ های نانوساختار کربن هستند که در شکل های کروی، بیضی یا لوله ای متشکل از پیوندهای π وجود دارند. این مولکول ها مانند نانولوله های کربنی پتانسیل کاربردهای زیادی در پزشکی و نانوفناوری دارند [۴ و ۵]. نانوذرات بورنیتريد در حالت نانوصفحه، نانولوله و نانوقفس به علت پتانسیل بالا در جذب سطحی گازها، یون های فلزی و ترکیبات آلی از اهمیت خاصی برخوردار هستند [۶-۸].

در این تحقیق، در ادامه مطالعات تئوری قبلی [۹-۱۱]، جذب گاز استیلن بر روی نانوقفس بورنیتريد $B_{12}N_{12}$ با استفاده از دو روش محاسباتی مورد بررسی قرار می گیرد. همچنین از آنجایی که در بسیاری از نانوساختارها، دوپ کردن خواص آنها را بهبود می بخشد، تاثیر دوپ کردن بورنیتريد روی فرآیند جذب بررسی می شود. در ادامه، جذب گاز استیلن روی

ساختارهای کربنی مشابه بورنیتريد $B_{12}N_{12}$ یعنی فولرن های C_{24} مطالعه و با نتایج مربوط به بورنیتريد مقایسه می شود.

۲- مدل سازی

کلیه محاسبات با استفاده از نرم افزار گوسین G09 انجام شد [۱۲] و مبنای محاسبات نیز نظریه تابع چگالی (DFT) در نظر گرفته شد. برای بهینه کردن ساختار اولیه نانوقفس و گاز استیلن و نیز جهت محاسبات جذب گاز استیلن، روش و مجموعه پایه B97D/6-311G** و M062X/6-311G** به کار برده شد [۱۳ و ۱۴]. به منظور محاسبه بارهای الکتریکی اتم ها از روش NBO استفاده شد [۱۵].

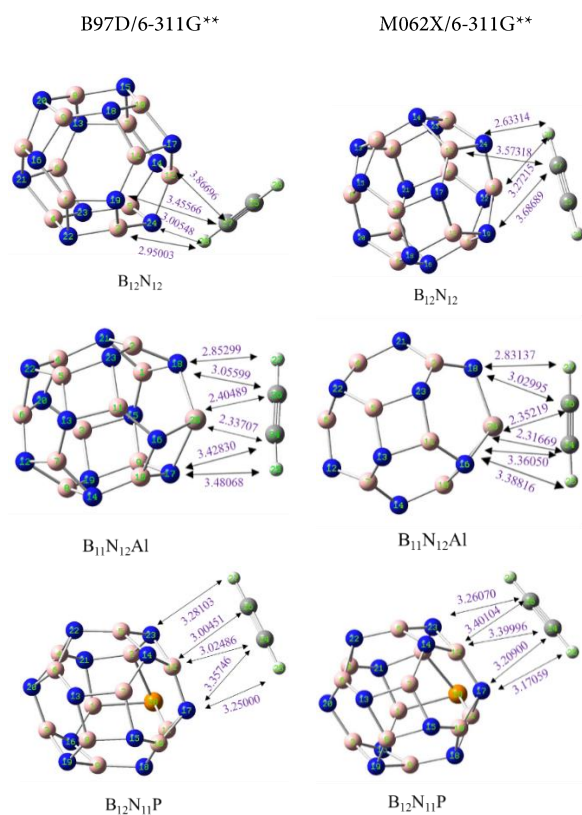
شاخص الکترون دوستی (ω) با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد [۱۶]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (1)$$

که در آن μ و η به ترتیب پتانسیل شیمیایی و سختی شیمیایی هستند.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- بررسی جذب گاز استیلن روی نانوساختار بورنیتريد $B_{12}N_{12}$ در ابتدا ساختار استیلن و بورنیتريد به تنهایی بهینه شد. در مرحله بعد، آرایش های مختلف از گاز استیلن نسبت به نانوقفس بورنیتريد که در فاصله مجموع شعاع های واندروالسی اتم ها



شکل ۱- پایدارترین آرایش‌های مربوط به جذب استیلن روی نانوقفس بورنیتريد در حالت‌های عادی و دوپ شده.

در مرحله بعد، به منظور بررسی تاثیر جذب روی تغییر گاف انرژی نانوقفس و به عبارتی بررسی حساسیت نانوقفس به گاز استیلن، انرژی مربوط به اوربیتال‌های مرزی (HOMO و LUMO) و همچنین تغییر انرژی گاف محاسبه گردید. نتایج مربوطه در جدول ۲ آورده شده است.

آنالیز نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که در اثر جذب گاف انرژی کاهش یافته است. به عنوان مثال در اثر جذب استیلن روی $B_{12}N_{12}$ ، $B_{12}N_{11}P$ و $B_{11}N_{12}Al$ انرژی گاف به ترتیب به اندازه ۰/۰۶۲، ۰/۰۰۳ و ۰/۰۰۸ الکترون‌ولت کاهش یافته است. به عبارت دیگر بورنیتريد‌های مذکور نسبت به گاز استیلن حساسیت نشان داده‌اند. شکل ۲ نمودارهای دانسیته حالت (DOS) را برای هر یک از سامانه‌های نانوقفس-استیلن نشان می‌دهد. در این شکل همچنین میزان کاهش گاف انرژی ΔE_g در اثر جذب آورده شده است.

نسبت به هم قرار گرفته بودند، مورد بررسی و محاسبه قرار گرفت. شکل ۱ پایدارترین آرایش سامانه استیلن-بورنیتريد را که با استفاده از دو روش محاسباتی $B97D/6-311G^{**}$ و $M062X/6-311G^{**}$ به دست آمده است، نشان می‌دهد. همچنین به منظور بررسی تاثیر دوپ شدن روی فرآیند جذب، محاسبات مشابهی روی استیلن و بورنیتريد دوپ شده با اتم‌های آلومینیوم ($B_{11}N_{12}Al$) و فسفر ($B_{12}N_{11}P$) انجام شد. برای این ساختارها نیز آرایش‌های مختلف از استیلن و نانوقفس در نظر گرفته شد. در ساختارهای دوپ شده، از اتم‌های هم‌گروه بور (یعنی آلومینیوم) و نیتروژن (یعنی فسفر) استفاده شد. شکل ۱ پایدارترین آرایش مربوط به جذب استیلن در حالت‌های دوپ شده را نیز نشان می‌دهد. تحلیل شکل ۱ نشان می‌دهد که در تمام موارد، جذب حدوداً در ناحیه مجموع شعاع‌های واندروالسی اتم‌ها اتفاق افتاده است. همچنین محاسبات فرکانس نشان داد که هیچ یک از ساختارها فرکانس موهومی ندارد. بنابراین همه ساختارها پایدار بوده و در مینیمم انرژی قرار دارند. به منظور بررسی دقیق‌تر فرآیند جذب، انرژی‌های جذب هر سامانه استیلن-نانوقفس به کمک رابطه (۲) محاسبه شد:

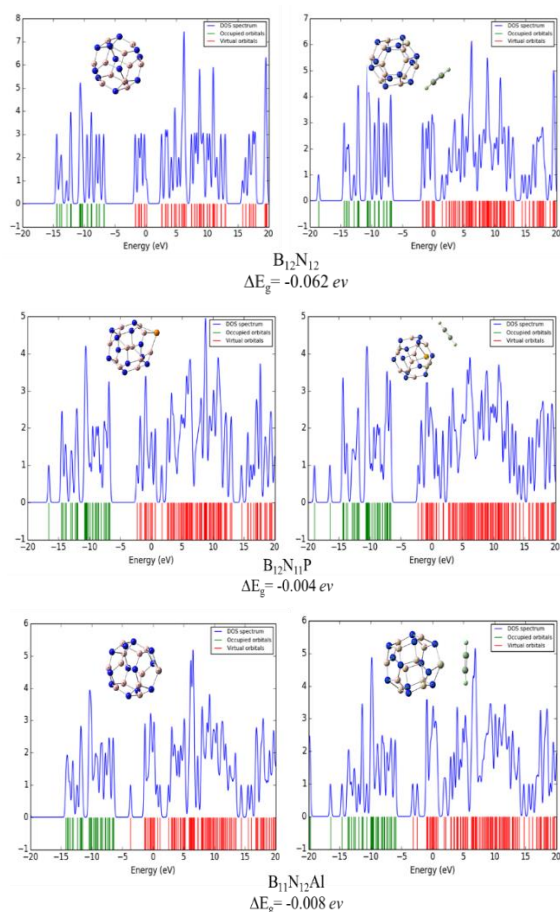
$$E_{ad} = E_{BN} + E_{C_2H_2} - E_{complex} + E_{BSSE} \quad (2)$$

که در آن E_{ad} انرژی جذب، E_{BN} انرژی نانوقفس در حالت عادی یا دوپ شده، $E_{C_2H_2}$ انرژی استیلن، $E_{complex}$ انرژی سامانه استیلن-بورنیتريد و E_{BSSE} انرژی خطای انطباق مجموعه پایه می‌باشد. نتایج مربوط به محاسبه انرژی‌های جذب (بر حسب $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) با استفاده از دو روش محاسباتی در جدول ۱ آورده شده است.

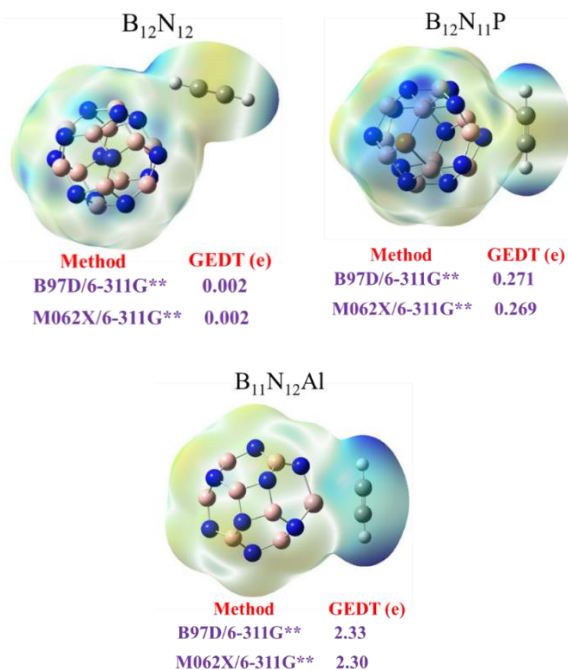
جدول ۱- انرژی‌های جذب استیلن بر روی بورنیتريد در حالت عادی و دوپ شده ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) با استفاده از دو روش محاسباتی.

نانوقفس	B97D/6-311G**	M062X/6-311G**
$B_{12}N_{12}$	۱۲/۷۵	۲۰/۸۵
$B_{12}N_{11}P$	۲۲/۰۳	۳۲/۱۹
$B_{11}N_{12}Al$	۹۷/۸۸	۱۱۲/۰۸

بررسی نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که جذب استیلن روی نانوقفس با کاهش سطح انرژی سامانه همراه است. بنابراین جذب استیلن روی نانوقفس می‌تواند صورت گیرد. نکته بعد مربوط به تاثیر دوپ کردن روی جذب است. در هر دو مورد، دوپ کردن نانوقفس با فسفر و آلومینیوم باعث افزایش انرژی جذب و در نتیجه جذب قوی‌تر شده است. این تاثیر برای آلومینیوم بیشتر است. به عبارت دیگر جذب استیلن روی نانوقفس دوپ شده با آلومینیوم نسبت به فسفر قوی‌تر است. علت این جذب قوی‌تر را می‌توان احتمالاً به برهمکنش اوربیتال‌های خالی آلومینیوم با ابر پای استیلن ارتباط داد. به عبارت دیگر انتقال الکترون از استیلن به آلومینیوم باعث ایجاد یک برهمکنش قوی بین مولکول جذب‌شونده و جاذب می‌شود.



شکل ۲- نمودارهای دانسته حالت (DOS) برای نانوقفس قبل و بعد از جذب به همراه میزان کاهش انرژی گاف ΔE_g



شکل ۳- مقادیر انتقال کلی چگالی الکترون GEDT (بر حسب e) به همراه نقشه پتانسیل الکتروستاتیکی مولکول برای جذب استیلن روی نانوقفس بورنیتید در حالت‌های عادی و دوپ شده با فسفر و آلومینیوم.

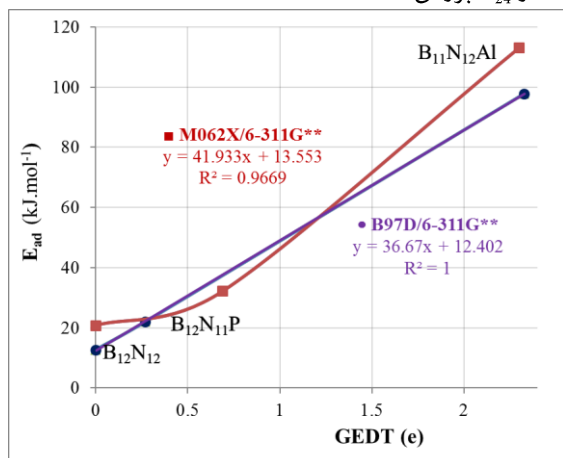
جدول ۲- انرژی اوربیتال‌های مرزی (HOMO و LUMO) بر حسب الکترون‌ولت و همچنین انرژی گاف E_g

سامانه	B97D/6-311G**			M062X/6-311G**		
	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g
$B_{12}N_{12}$	-۶/۸۲۷	-۱/۶۹۲	۵/۱۳۵	-۹/۶۲۳	-۰/۰۲۶	۹/۵۹۶
$B_{12}N_{12}^-$	-۶/۷۹۳	-۱/۷۲۰	۵/۰۷۳	-۹/۳۹۱	-۰/۰۲۶	۹/۳۶۴
C_2H_2						
$B_{12}N_{11}P$	-۶/۶۱۴	-۲/۱۷۳	۴/۴۴۱	-۹/۰۱۱	-۰/۷۳۱	۸/۲۸۰
$B_{12}N_{11}P^-$	-۶/۷۲۳	-۲/۲۸۶	۴/۴۳۸	-۸/۹۱۰	-۰/۶۸۱	۸/۲۲۹
C_2H_2						
$B_{11}N_{12}Al$	-۶/۴۲۹	-۳/۶۵۲	۲/۷۷۷	-۸/۵۴۴	-۱/۲۱۷	۷/۳۲۶
$B_{12}N_{11}Al^-$	-۵/۹۶۴	-۳/۱۹۶	۲/۷۶۹	-۹/۰۲۶	-۲/۴۰۳	۶/۶۲۳
C_2H_2						

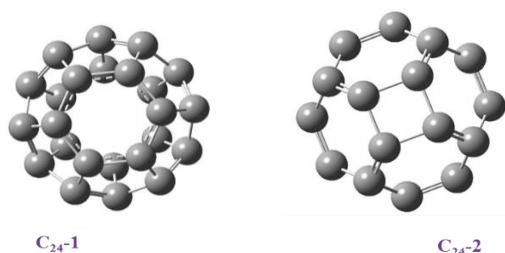
برای آنکه جذب رخ دهد باید موارد زیر در نظر گرفته شود:
(الف) اوربیتال‌های مرزی یعنی اوربیتال‌های HOMO و LUMO مولکول‌های واکنش‌دهنده نقش مؤثری در جذب دارند. هنگامی که دو مولکول در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، برهمکنشی بین HOMO یکی از مولکول‌ها با LUMO مولکول دیگر به وجود می‌آید که به برهمکنش بین این دو مولکول منجر می‌شود.
(ب) اوربیتال‌های HOMO و LUMO که با یکدیگر برهمکنش دارند باید نزدیک‌ترین و کم‌ترین انرژی را نسبت به هم داشته باشند.

(ج) در نتیجه‌ی انجام برهمکنش، انتقال بار از HOMO یک مولکول به LUMO دیگر صورت می‌گیرد.
برای پی بردن به این موضوع که انتقال الکترون از مولکول استیلن به نانوقفس بورنیتید رخ می‌دهد یا برعکس، اختلاف بین اوربیتال HOMO مولکول استیلن و LUMO نانوقفس بورنیتید و همچنین اختلاف بین اوربیتال HOMO نانوقفس بورنیتید و LUMO مولکول استیلن به دست آورده شد. اختلاف انرژی محاسبه شده بین HOMO مولکول استیلن و LUMO مولکول نانوقفس بورنیتید در حالت عادی، دوپ‌شده با فسفر و دوپ‌شده با آلومینیوم به ترتیب ۵/۲۶، ۴/۷۸ و ۳/۷۶ الکترون‌ولت به دست آمد، در حالی که اختلاف انرژی بین LUMO مولکول استیلن و HOMO مولکول نانوقفس بورنیتید در حالت عادی، دوپ‌شده با فسفر و دوپ‌شده با آلومینیوم به ترتیب برابر ۶/۷۲، ۶/۵۱ و ۵/۸۶ الکترون‌ولت می‌باشد. بنابراین همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد انتقال الکترون از اوربیتال HOMO مولکول استیلن به اوربیتال LUMO مولکول نانوقفس بورنیتید صورت می‌گیرد.

روی نانوقفس بورنیتريد و فولرن C_{24} ، جذب بر روی هر دو ساختار C_{24} بررسی شد.



شکل ۴- نمودار انرژی جذب را نسبت به انتقال کلی چگالی الکترون GEDT برای هر نانوقفس برای دو روش محاسباتی M062X/6-311G** و B97D/6-311G**.



شکل ۵- آرایش‌های مولکول فولرن C_{24}

برای این منظور آرایش‌های مختلف از گاز استیلن نسبت به فولرن C_{24} که در فاصله‌ی مجموع شعاع‌های واندروالسی اتم‌ها نسبت به هم قرار گرفته بودند، مورد بررسی و محاسبه قرار گرفت. شکل ۶ پایدارترین آرایش‌های سامانه‌ی استیلن- C_{24} را که با استفاده از دو روش محاسباتی M062X/6-311G** و B97D/6-311G** به دست آمده است، نشان می‌دهد. همچنین به منظور بررسی تأثیر دپ شدن روی فرآیند جذب، محاسبات مشابهی با استیلن و C_{24} دپ شده با اتم‌های آلومینیوم و فسفر انجام شد.

نتایج مربوط به محاسبه‌ی انرژی‌های جذب (بر حسب kJ.mol^{-1}) با استفاده از دو روش محاسباتی در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به نتایج جدول ۳ در حالت عادی بین ساختارهای C_{24} -1، مولکول C_{24} -1-2 دارای بیشترین انرژی جذب و در نتیجه پایدارترین حالت است. از ساختارهای مربوط به C_{24} -2، مولکول C_{24} -2-1 دارای بیشترین انرژی جذب و پایدارترین حالت است. در هر دو مورد، دپ کردن با فسفر و آلومینیوم باعث افزایش انرژی جذب و پایدارتر شدن سامانه شده است. این تأثیر در حالت دپ شده با آلومینیوم بیشتر است و انتقال الکترون از استیلن به آلومینیوم باعث ایجاد یک برهمکنش قوی بین مولکول جاذب و جذب‌شونده می‌شود.

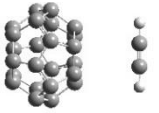
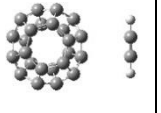
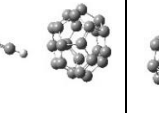
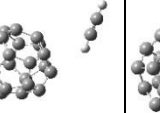
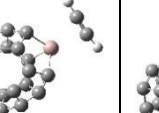
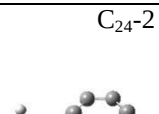
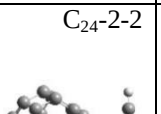
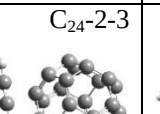
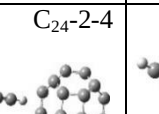
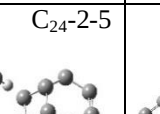
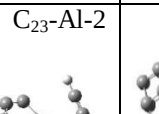
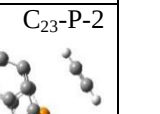
محاسبه مقادیر شاخص الکترون‌دوستی σ برای استیلن (۳/۵۶)، $B_{11}N_{12}Al$ (۶/۵۵) و $B_{12}N_{11}P$ (۵/۳۶) و $B_{12}N_{12}$ (۴/۹۳) که نانوقفس نسبت به استیلن خصلت الکترون‌دوستی بیشتری دارد و در نتیجه در اثر برهمکنش بین دو مولکول، الکترون از استیلن به نانوقفس منتقل می‌شود. به منظور بررسی انتقال الکترون در فرآیند جذب، انتقال کلی دانسیته الکترونی GEDT از طریق بارهای الکتریکی NBO محاسبه شد. این پارامتر میزان انتقال الکترون از مولکول دهنده الکترون به گیرنده را نشان می‌دهد [۱۷]. شکل ۳ مقادیر GEDT مربوط به جذب استیلن روی نانوقفس‌ها را به همراه نقشه پتانسل الکتروستاتیکی مولکول MEP را نشان می‌دهد. مقادیر GEDT برای استیلن مقداری مثبت و برای نانوقفس مقداری منفی به دست آمد یعنی الکترون از استیلن به نانوقفس منتقل می‌شود. در نقشه پتانسیل الکتریکی رسم‌شده قسمت زردرنگ نشان‌دهنده نواحی با چگالی الکترونی بالاتر و قسمت‌های آبی‌رنگ نواحی با چگالی الکترون پایین‌تر را نشان می‌دهد.

با مرور مقادیر GEDT ارائه شده در شکل ۳ و همچنین مقادیر انرژی‌های جذب (جدول ۲) می‌توان به این نتیجه رسید که هر چه انتقال الکترون بیشتر باشد (مقدار GEDT بیشتر) جذب موفقیت‌آمیزتر و در نتیجه انرژی جذب بیشتر است. بیشترین انرژی جذب مربوط به $B_{11}N_{12}Al$ است که بیشترین مقدار GEDT را نیز دارد. همان‌طور که در قسمت‌های قبلی توضیح داده شد این جذب قوی‌تر به احتمال زیاد به برهمکنش قوی‌تر ابر پای استیلن و اوربیتال‌های اتم آلومینیوم به عنوان پذیرنده الکترون است. این انتقال بیشتر الکترون باعث ایجاد برهمکنش‌های قوی‌تر بین دو مولکول شده و جذب قوی‌تری ایجاد می‌کند. نقشه پتانسیل الکتروستاتیکی نیز نواحی آبی‌رنگ با شدت بیشتر روی مولکول استیلن برای $B_{11}N_{12}Al$ را نسبت به $B_{12}N_{11}P$ و به ویژه $B_{12}N_{12}$ نشان می‌دهد که نشان‌دهنده انتقال بیشتر الکترون از استیلن به نانوقفس $B_{11}N_{12}Al$ می‌باشد.

شکل ۴ نمودار انرژی جذب را نسبت به انتقال کلی چگالی الکترون GEDT برای هر نانوقفس در هر دو روش محاسباتی نشان می‌دهد. مطابق نمودار شکل ۴، اولاً همبستگی خوبی بین انرژی‌های جذب و انتقال کلی چگالی الکترون به ویژه برای روش محاسباتی B97D/6-311G** ($R^2 = 1$) مشاهده شده است و ثانیاً، دپ کردن نانوقفس بورنیتريد با اتم‌های فسفر و آلومینیوم هم باعث افزایش GEDT و هم افزایش انرژی جذب شده است.

۲-۲- بررسی جذب گاز استیلن روی فولرن‌های C_{24} و مقایسه نتایج آن با نتایج مربوط به بورنیتريد

فولرن C_{24} دارای دو آرایش مختلف است (شکل ۵). در یک آرایش، اتم‌های کربن به صورت حلقه‌های پنج‌ضلعی و شش‌ضلعی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند که در این مطالعه با عنوان C_{24} -1 نامیده شده است و در ساختار دیگر اتم‌ها مانند ساختار بورنیتريد $B_{12}N_{12}$ به صورت حلقه‌های چهارضلعی و شش‌ضلعی قرار گرفته‌اند که C_{24} -2 نامگذاری شده است. به منظور مقایسه‌ی جذب استیلن

							
B97D							
M062X							
							
B97D							
M062X							

شکل ۶- پایدارترین آرایش‌های مربوط به جذب استیلن روی دو ساختار فولرن در حالت‌های عادی و دوپ‌شده.

است که نشان‌دهنده حساسیت فولرن C_{24} در حالت‌های عادی و دوپ شده نسبت به گاز استیلن است.

در ادامه، مقایسه مقادیر شاخص الکترون‌دوستی ω نشان داد که مولکول C_{24} نسبت به استیلن خصلت الکترون‌دوستی بیشتری دارد و در نتیجه در اثر برهمکنش بین دو مولکول، الکترون از استیلن به C_{24} منتقل می‌شود. همچنین انتقال کلی دانسیته الکترونی (GEDT) که میزان انتقال الکترون از مولکول دهنده الکترون به گیرنده را نشان می‌دهد از طریق بارهای الکتریکی NBO محاسبه شد. شکل ۷ مقادیر GEDT مربوط به جذب استیلن روی حالت‌های مختلف دو ساختار C_{24} را به همراه نقشه‌ی پتانسیل الکتروستاتیکی مولکول (MEP) نشان می‌دهد. مقادیر GEDT برای استیلن مقداری مثبت و برای C_{24} مقداری منفی به دست آمد یعنی الکترون از استیلن به C_{24} منتقل می‌شود.

در پایان، شاخص‌های واکنش‌پذیری DFT که شامل سختی، پتانسیل شیمیایی و شاخص الکترون‌دوستی می‌باشد برای هر یک از نانوقفس‌های $B_{12}N_{12}$ ، $B_{12}N_{11}P$ ، $B_{12}N_{12}Al$ ، $C_{23}-P-1$ ، $C_{24}-1$ ، $C_{23}-P-2$ ، $C_{24}-2$ ، $C_{23}-Al-1$ و $C_{23}-Al-2$ محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۵ آورده شده است. به طور کلی در فرآیند جذب یا در هنگام انجام یک واکنش شیمیایی بین دو گونه شیمیایی، این شاخص‌ها اهمیت بالایی دارند. هرچه مقدار پتانسیل شیمیایی یک مولکول کمتر باشد نشان می‌دهد که آن ترکیب

جدول ۳- انرژی‌های جذب استیلن بر روی هر دو ساختار C_{24} (kJ.mol⁻¹) با استفاده از دو روش محاسباتی.

نانوقفس	B97D	M062X	نانوقفس	B97D	M062X
$C_{24}-1-1$	۱۶/۳۷	۱۶/۲۶	$C_{24}-2-1$	۱۳/۷۰	۱۶/۶۵
$C_{24}-1-2$	۱۹/۱۷	۱۱/۰۳	$C_{24}-2-2$	۱۱/۱۶	۱۳/۱۶
$C_{24}-1-3$	۱۵/۱۰	۱۴/۸۵	$C_{24}-2-3$	۱۳/۷۰	۱۶/۶۵
$C_{24}-1-4$	۱۰/۷۶	۱۶/۲۰	$C_{24}-2-4$	۱۱/۱۶	۶/۸۰
$C_{24}-1-5$	۱۴/۰۱	۱۵/۲۱	$C_{24}-2-5$	۸/۰۷	۴/۸۸
$C_{23}-P-1$	۱۸/۰۲	۱۷/۵۱	$C_{23}-P-2$	۱۹/۰۹	۲۳/۴۱
$C_{23}-Al-1$	۹۲/۱۵	۹۶/۰۱			

به منظور بررسی حساسیت فولرن C_{24} به گاز استیلن، انرژی مربوط به اوربیتال‌های مرزی (HOMO و LUMO) و همچنین تغییر انرژی گاف محاسبه گردید. نتایج مربوط در جدول ۴ آورده شده است. آنالیز نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد که در اثر جذب گاف انرژی برای همه ساختارهای C_{24} تغییر کرده



جدول ۴- انرژی اوربیتال‌های مرزی (HOMO و LUMO) بر حسب الکترون‌ولت و همچنین انرژی گاف Eg به روش M062X/6-311G**.

سامانه	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g	سامانه	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g
$C_{24}-1$	-۷/۲۷۰۰	-۳/۳۵۵۴	۳/۹۱۴۶	$C_{24}-2$	-۷/۴۸۸۰	-۲/۹۹۳۲	۴/۴۹۴۸
$C_{24}-1-1$	-۷/۲۰۰۶	-۳/۳۰۸۱	۳/۸۹۲۵	$C_{24}-2-1$	-۷/۴۱۱۲	-۲/۹۴۶۱	۴/۴۶۵۱
$C_{24}-1-2$	-۷/۱۷۲۹	-۳/۲۷۴۶	۳/۹۰۵۳	$C_{24}-2-2$	-۷/۴۱۶۱	-۲/۹۳۲۵	۴/۴۸۳۶
$C_{24}-1-3$	-۷/۲۰۶۶	-۳/۲۸۷۱	۳/۹۱۹۵	$C_{24}-2-3$	-۷/۴۱۱۰	-۲/۹۴۴۲	۴/۴۶۶۸
$C_{24}-1-4$	-۷/۲۰۰۱	-۳/۳۰۸۰	۳/۸۹۲۱	$C_{24}-2-4$	-۷/۵۷۲۶	-۳/۰۷۸۶	۴/۴۹۴۰
$C_{24}-1-5$	-۷/۰۷۴۹	-۳/۲۸۷۲	۳/۷۸۷۷	$C_{24}-2-5$	-۷/۵۳۵۳	-۳/۱۶۹۰	۴/۳۶۶۳
$C_{23}-P-1$	-۷/۰۲۰۲	-۳/۵۱۳۲	۳/۵۰۷۰	$C_{23}-P-2$	-۷/۳۳۲۶	-۳/۴۰۹۸	۳/۹۲۲۸
$C_{23}-P-1-C_2H_2$	-۶/۹۷۷۵	-۳/۴۵۱۲	۳/۵۲۶۳	$C_{23}-P-2-C_2H_2$	-۷/۱۵۲۰	-۳/۳۰۲۳	۳/۸۴۹۷
$C_{23}-Al-1$	-۶/۷۴۲۱	-۳/۲۷۷۰	۳/۴۶۵۱	$C_{23}-Al-2$	-۷/۰۳۶۵	-۳/۲۴۸۴	۳/۷۸۸۱
$C_{23}-Al-1-C_2H_2$	-۵/۹۸۶۵	-۲/۷۵۵۴	۳/۲۳۱۱	$C_{23}-Al-2-C_2H_2$	-۶/۵۳۵۹	-۲/۷۹۰۲	۳/۷۴۵۷

تمایل بیشتری به جذب الکترون دارد. بنابراین چون تقریباً همه نانوقفس‌ها پتانسیل شیمیایی کمتری نسبت به استیلن در هر دو روش محاسباتی دارند می‌توان انتظار داشت که ضمن فرآیند جذب یا واکنش شیمیایی بین آن‌ها، الکترون از استیلن به نانوقفس منتقل می‌شود. همچنین هرچه شاخص الکترون‌دوستی ω بیشتر باشد، تمایل به پذیرش الکترون بیشتر می‌شود. با تجزیه و تحلیل مقادیر شاخص‌های الکترون‌دوستی مشاهده می‌شود که نانوقفس تمایل بیشتری به الکترون دارد.

جدول ۵- پتانسیل شیمیایی (μ)، سختی شیمیایی (η) و شاخص الکترون دوستی (ω).

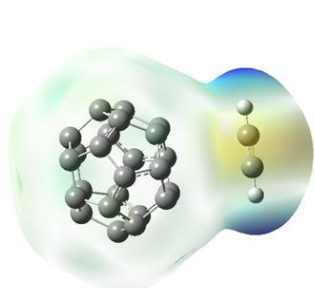
سامانه	B97D/6-311G**			M062X/6-311G**		
	μ	η	ω	μ	η	ω
C_2H_2	-۶/۸۹۸۳	۷/۰۰۶۶	۳/۳۹۵۸	-۸/۵۳۲۶	۱۰/۷۷۶۹	۳/۳۷۷۸
$B_{12}N_{12}$	-۷/۶۷۴۱	۵/۹۸۱۶	۴/۹۲۲۷	-۹/۶۳۶۷	۹/۶۰۹۸	۴/۸۳۱۸
$B_{12}N_{11}P$	-۷/۷۰۱۶	۵/۵۲۸	۵/۳۶۴۹	-۹/۳۷۷۳	۸/۶۴۶۲	۵/۰۸۵۱
$B_{11}N_{12}Al$	-۸/۲۵۵۳	۴/۶۰۳۰	۷/۴۰۲۷	-۹/۱۵۲۹	۷/۹۳۵۲	۵/۲۷۸۷
$C_{24}-1$	-۷/۵۵۹۲	۲/۷۸۰۹	۱۰/۲۷۳۸	-۸/۹۴۷۷	۵/۵۹۲۳	۷/۱۵۸۱
$C_{23}-P-1$	-۷/۶۰۷۴	۲/۸۵۷۴	۱۰/۱۲۶۷	-۸/۷۷۶۸	۵/۲۶۳۶	۷/۳۱۷۴
$C_{23}-Al-1$	-۷/۱۷۴۵	۲/۶۶۸۹	۹/۶۴۳۱	-۸/۳۸۰۶	۵/۱۰۳۶	۶/۸۸۰۸
$C_{24}-2$	-۷/۶۸۸۷	۳/۳۹۱۰	۸/۷۱۶۶	-۸/۹۸۴۶	۵/۹۹۱۴	۶/۷۳۶۵
$C_{23}-P-2$	-۷/۶۰۷۴	۲/۸۵۷۴	۱۰/۱۲۶۷	-۹/۰۳۷۵	۵/۶۲۷۷	۷/۲۵۶۶
$C_{23}-Al-2$	-۷/۳۲۱۲	۲/۹۶۷۴	۹/۰۳۱۴	-۸/۶۶۰۸	۵/۴۱۲۳	۶/۹۲۹۳

۴. نتیجه گیری

نقشه پتانسیل الکتروستاتیکی مولکول این انتقال را اثبات کرد. از سوی دیگر انتقال الکترون بیشتر باعث جذب قوی‌تر می‌شود که این مورد به ویژه برای حالت دوپ شده با آلومینیوم مشهود است. اندازه‌گیری شاخص الکترون دوستی نشان داد که نانوقفس‌ها تمایل بیشتری به الکترون نسبت به استیلن دارند. با توجه به نتایج محاسبات، نانوساختار بورنیتید قابلیت بهتری برای جذب گاز استیلن نسبت به فولرن C_{24} دارد.

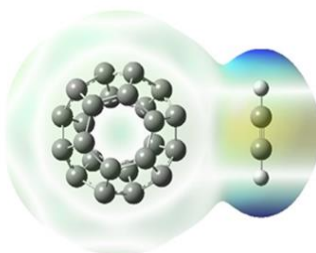
در این تحقیق به کمک روش‌های محاسباتی، برهمکنش گاز استیلن با نانوساختارهای بورنیتیدی و فولرنی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد جذب گاز روی گاف انرژی این نانوساختارها تاثیر می‌گذارد. دوپ کردن آن‌ها با اتم‌های فسفر و آلومینیوم انرژی جذب را به ویژه برای آلومینیوم افزایش داد. همچنین در اثر جذب، انتقال الکترون از استیلن به نانوقفس اتفاق می‌افتد که محاسبه انتقال کلی چگالی الکترون GEDT و نیز

C_{24} -1-1



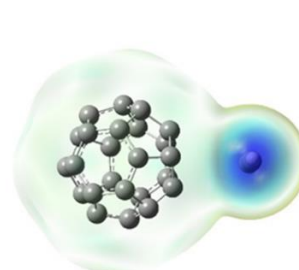
Method	GEDT(e)
B97D/6311G**	0.002
M062X/6311G**	0.001

C_{24} -1-2



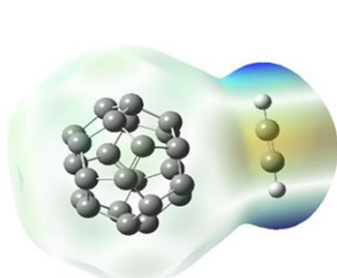
Method	GEDT(e)
B97D/6311G**	0.037
M062X/6311G**	0.002

C_{24} -1-3



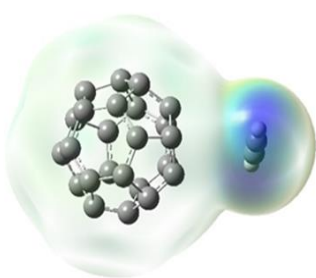
Method	GEDT(e)
B97D/6311G**	0.007
M062X/6311G**	0.0002

C_{24} -1-4



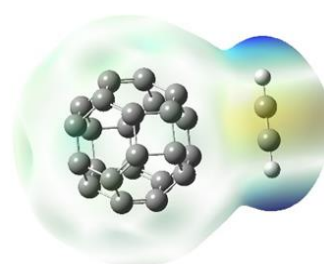
Method	GEDT(e)
B97D/6311G**	0.005
M062X/6311G**	0.0009

C_{24} -1-5



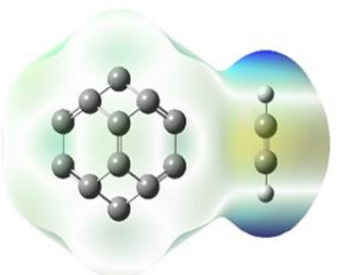
Method	GEDT(e)
B97D/6311G**	0.003
M062X/6311G**	0.0003

C_{24} -2-1



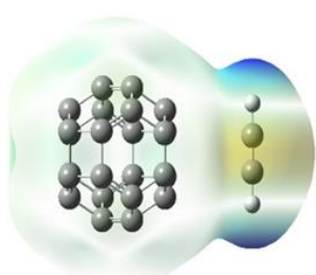
Method	GEDT(e)
B97D/6311G**	0.0005
M062X/6311G**	0.0008

C_{24} -2-2



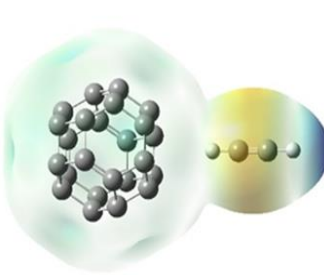
Method	GEDT(e)
B97D/6311G**	0.001
M062X/6311G**	0.0008

C_{24} -2-3



Method	GEDT(e)
B97D/6311G**	0.0005
M062X/6311G**	0.0008

C_{24} -2-4



Method	GEDT(e)
B97D/6311G**	0.004
M062X/6311G**	0.002

شکل ۷- مقادیر انتقال کلی چگالی الکترون GEDT (بر حسب e) به همراه نقشه پتانسیل الکتروستاتیکی مولکول برای جذب استیلن روی فولرن C_{24} .

۵. منابع

- [8] Zh. Zheng, M. Cox, B. Li, J. Mater. Sci., 53, 66-99, (2018).
- [9] M. Soleymani, Monatsh. Chem. Chem. Mon., 149, 2183-2193, (2018).
- [10] M. Soleymani, Struct. Chem., doi: 10.1007/s11224-018-1259-1, Accepted.
- [۱۱] م. سلیمانی، "تعیین نظری مواضع فعال نفتالن، نیتروفتالن، متوکسی نفتالن، کینولین و ایزو کینولین در واکنش حلقه افزایی با فولرن C20" نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۱۳۹۷؛ پذیرفته شده.
- [12] M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [13] S. Grimme, J. Comp. Chem., 27, 1787-99, (2006).
- [14] Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem., 110, 5121-5129, (2006).
- [15] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev., 88, 899-926, (1988).
- [16] R. G. Parr, L.V. Szentpaly, S. Liu, J. Am. Chem. Soc., 121, 1922-1924, (1999).
- [17] L. R. Domingo, RSC Adv., 4, 32415-32428, (2014).
- [1] C. Oshima, A. Nagashima, J. Phys. Condens. Matter, 9, 1-20, (1997).
- [2] Q. Weng, D. G. Kvashnin, X. Wang, O. Cretu, Y. Yang, M. Zhou, Ch. Zhang, D.-M. Tang, P. B. Sorokin, Y. Bando, D. Golberg, Adv. Mater., 29, 1700695 (1-8), (2017).
- [3] S. Mateti, C. S. Wong, Zh. Liu, W. Yang, Y. Li, L. H. Li, Y. Chen, Nano Res., 11, 334-342, (2018).
- [4] S. Prylutska, R. Panchuk, G. Gołuński, L. Skivka, Y. Prylutsky, V. Hurmach, N. Skorohyd, A. Borowik, A. Woziwodzka, J. Piosik, O. Kyzyma, V. Garamus, L. Bulavin, M. Evstigneev, A. Buchelnikov, R. Stoika, W. Berger, U. Ritter, P. Scharff, Nano Res., 10, 652-671, (2017).
- [5] Fu-Yu Hsieh, A. V. Zhilenkov, I. I. Voronov, E. A. Khakina, D. V. Mischenko, P. A. Troshin, Sh. Hsu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 11482-11492, (2017).
- [6] Ch. Yang, J. Wang, Y. Chen, D. Liu, Sh. Huang, W. Lei, Nanoscale, 10, 10979-10985, (2018).
- [7] Sh. Yu, X. Wang, H. Pang, R. Zhang, W. Song, D. Fu, T. Hayat, X. Wang, Chem. Eng. J., 333, 343-360, (2018).