

مطالعه جذب سطحی گاز NO_2 بر نانوقفس‌های $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ و $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ به روش محاسباتی

حسین دشتی خویدکی^{*}، حدیث کریمی، موسی سلیمانی

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

چکیده

هدف از این کار تحقیقاتی، بررسی جذب سطحی گاز NO_2 بر نانوقفس‌های نافلزی $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ و $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ به روش محاسباتی است. برای این منظور، آرایش‌های جذبی متفاوتی برای جذب گاز NO_2 بر روی سطح این نانوقفس‌ها در نظر گرفته شد و ساختارهای مورد نظر با استفاده از روش نظریه تابعیت چگالی (DFT) به روش M062X و با استفاده از مجموعه پایه 6-31G بهینه‌سازی شد. سپس، هر یک از پارامترهای ترمودینامیکی و نیز پارامترهای کوانتومی مربوطه محاسبه شد. نتایج پارامترهای ترمودینامیکی از جمله انرژی جذب نشان داد که از میان شیوه‌های جذب متفاوت، جذب دو اتم اکسیژن NO_2 بر دو اتم نیتروژن نانوقفس $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ، قویترین حالت جذب را دارد، درحالی‌که جذب یک اتم اکسیژن NO_2 بر اتم بور نانوقفس $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ ، قویتر از سایر شیوه‌های جذبی است. پارامترهای کوانتومی نیز نتایج فوق را تایید کردند. همچنین، بررسی ماهیت پیوند با استفاده از نرم‌افزار اتم در مولکول (AIM) نشان داد که مناسب‌ترین شیوه‌های جذب بالا به ترتیب از نوع واندروالسی (ضعیف) و یونی-الکتروستاتیک (قوی) هستند.

واژه‌های کلیدی: نانوقفس فلزی، جذب و نظریه تابعیت چگالی.

ایمیل نویسنده مسئول: dashti128@yahoo.com, dashti@abru.ac.ir

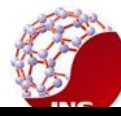
ایمیل نویسنده مسئول:

۱- مقدمه

یکی از جاذب‌های مهم که می‌توان از آن، برای جذب گاز NO_2 استفاده کرد، نانوقفس‌های نافلزی است. نانوقفس‌ها مجموعه مولکول‌های توخالی و متشکل از ساختارهای چهار و شش عضوی هستند و اندازه آنها در حد چند نانومتر است. آنها به دلیل مقاومت مکانیکی و حرارتی بسیار بالا، رسانایی الکتریکی پایین و پایداری ساختاری برای کاربردهای زیادی از جمله حسگرها، علوم پزشکی و زمینه‌های مرتبط به آن مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به ویژگی جالب و کاربردی نانوقفس‌ها، طی سال‌های اخیر، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند و تلاش زیادی برای تولید، ارزیابی و کاربرد آنها انجام گرفته است. آنها برای کاربردهای زیادی استفاده شده‌اند که از آن جمله می‌توان به ذخیره گاز هیدروژن، هدایت کاتالیزورهای جذب‌کننده و تحویل دارو به بافتهای مورد نظر در بدن انسان اشاره کرد [۶و۵]. نانوقفس $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ به عنوان کوچک‌ترین نانوقفس دارای حلقه‌های چهار و شش عضوی، شامل ۱۲ اتم بور و ۱۲ اتم نیتروژن به صورت یک در میان است و می‌تواند به عنوان نیم‌رسانای مقاوم در برابر حرارت بالا در دستگاه‌های الکترونیکی، روان کننده عایق و ماده ذخیره‌ساز گازها به‌کار رود. نانوقفس $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ یک ترکیب نیم-

نیتروژن‌دی‌اکسید گازی است مریی با رنگ قهوه‌ای مایل به زرد یا قهوه‌ای مایل به قرمز که طی فرایندهای پیچیده اتمسفری به ذرات معلق نیترات تبدیل می‌شود. NO_2 به صورت طبیعی و یا به صورت انسانی ایجاد می‌شود. این گاز از آلاینده‌های اصلی محدود است که در شهرها به علت فعالیت‌های انسانی از غلظت بالایی برخوردار است. احتراق سوخت‌ها در دمای بالا نیز سبب تولید این آلاینده می‌شود. همچنین، چنانچه غلظت NO_2 به حدود ۰/۲۵ ppm برسد، قابلیت دید را به مقدار قابل توجهی کاهش خواهد داد. اگر گیاهان به مدت ۱۰ الی ۱۲ روز در معرض هوای محتوی ۰/۵ تا ۵ ppm گاز NO_2 قرار بگیرند، رشد آنها به شدت کاهش می‌یابد. همچنین، در اثر آتش‌سوزی جنگل مقداری NO_2 ایجاد می‌شود. تجزیه باکتریایی مواد آلی نیز سبب آزاد شدن NO_2 در اتمسفر می‌شود [۱ و ۲].

در تلاشی عمده برای توسعه فناوری برای از بین بردن انتشار NO_x (NO_2) ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی، از روش جذب سطحی استفاده شده و جاذب‌های متداول برای حذف NO_x در دماهای پایین شامل زئولیت و کربن فعال بوده‌اند. نانولوله‌های کربنی هم می‌توانند به‌عنوان جاذب برای حذف NO_x به کار روند [۳ و ۴].



با استفاده از نظریه تابعیت چگالی الکترون، روش‌های B3LYP و M062X و مجموعه پایه 6-31G بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که مقدار جذب CO در نانوقفس $B_{12}P_{12}$ که با Al و N ذره نشانی شده است ($Al B_{11}P_{11}N$)، بالاتر از نانوقفس $B_{12}P_{12}$ است. در نتیجه، $B_{12}P_{12}$ نمی‌تواند یک حسگر گازی کارآمد برای تشخیص CO باشد [۱۲]. در این پژوهش، جذب گاز NO_2 بر نانوقفس‌های $B_{12}N_{12}$ و $B_{12}P_{12}$ بر اساس نظریه تابعیت چگالی، به روش M062X و با استفاده از مجموعه پایه 6-31G انجام و نتایج حاصل از پارامترهای ترمودینامیکی، پارامترهای کوانتومی و پارامترهای اتم در مولکول (AIM) آنها تجزیه و تحلیل و نتیجه‌گیری شده است.

۲- روش محاسباتی

تمام محاسبات با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شده‌اند [۱۳]، به خوبی مشخص شده که روش DFT می‌تواند تعادل خوبی بین هزینه و صحت نتایج محاسباتی برقرار کند و نتایج صحیحی با هزینه کم در اختیار قرار دهد. در نرم افزار گوسین، پس از اتمام اجرای دستورات بهینه‌سازی و فرکانس با استفاده از روش DFT، در فایل خروجی، مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی نظیر انرژی داخلی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس برای هر ساختار قابل مشاهده است. با استفاده از این مقادیر و روابط (۱) تا (۳) می‌توان کمیت‌های ترمودینامیکی انرژی داخلی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس مربوط به فرایند جذب را به‌دست آورد.

$$\Delta E_{ads} = E_{complex} - (E_{nanocage} + E_{NO_2}) + E_{bsse} \quad (1)$$

$$\Delta H_{ads} = H_{complex} - (H_{nanocage} + H_{NO_2}) \quad (2)$$

$$\Delta G_{ads} = G_{complex} - (G_{nanocage} + G_{NO_2}) \quad (3)$$

زیرنویس‌های nanocage و complex به ترتیب، به نانوقفس و مجموعه مربوط به جذب NO_2 بر نانوقفس اشاره دارند و E_{bsse} خطای برهم مجموعه پایه است. همچنین، آنتروپی فرایند جذب را می‌توان با رابطه گیبس (۴) محاسبه کرد.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (4)$$

رساناست که به دلیل ویژگی و توانایی‌های خاص خود، می‌تواند در دماهای بالا و شرایط سخت در دستگاه‌های نوری و میکروالکترونیک استفاده شود [۷]. رفتار جذب سطحی ترکیبات متفاوت بر نانوقفس‌های نافلزی به صورت تئوری مورد توجه تعدادی از پژوهشگران قرار گرفته است. ادیب و همکارانش در سال ۸۸، جذب سطحی گاز کربن مونوکسید را بر نانوقفس بورنیتريد با استفاده از نرم‌افزار گوسین، نظریه تابعیت چگالی الکترون و مجموعه پایه 6-31G بررسی و مشاهده کردند که در صورتی که گاز CO از سمت‌های اکسیژن و کربن به نانوقفس نیتريدبوران نزدیک شود، پایدارترین حالت‌های حاصل، آن‌هایی هستند که گاز بر حلقه شش‌تایی جذب شده که به‌ترتیب به وسیله پنج حلقه شش‌تایی و یک حلقه چهارتایی احاطه شده است [۸].

سلطانی و همکارانش در سال ۲۰۱۳، جذب گازهای NO_2 و SO_2 را بر روی نانوقفس $Al_{12}N_{12}$ با استفاده از نظریه تابعیت چگالی الکترون، روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31G بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که جذب NO_2 و SO_2 بر این نانوقفس به صورت جذب شیمیایی است و نیز حضور NO_2 و SO_2 منجر به تغییرات قابل توجهی در ویژگی ساختاری و الکتریکی $Al_{12}N_{12}$ می‌شود. آن‌ها با مقایسه نانوقفس $Al_{12}N_{12}$ که با Mg و Ga ذره نشانی شده، دریافتند که نانوقفس $Al_{12}N_{12}$ که با Mg ذره نشانی شده، می‌تواند برای کاربردهایی مانند حسگرهای گازی به کار رود [۹].

سلطانی و همکارانش در سال ۲۰۱۴، جذب SCN^- را بر نانوقفس‌های $B_{12}N_{12}$ و $B_{16}N_{16}$ با استفاده از نظریه تابعیت چگالی الکترون، روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31G بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که جذب SCN^- بر اتم بور در نانوقفس $B_{12}N_{12}$ قویتر از جذب آن در نانوقفس $B_{16}N_{16}$ است و با توجه به انرژی‌های جذب به‌دست آمده، جذب SCN^- از سر N راحتتر از S انجام می‌شود و هر چه تعداد SCN^- بیشتر باشد، انرژی جذب کمتر می‌شود. همچنین، دریافتند که انرژی جذب موقعی که اتم بور با اتم‌های Si و Al، Mg جایگزین شده، بیشتر است و نانوقفس $AlB_{11}N_{12}$ نسبت به $MgB_{11}N_{12}$ و $SiB_{11}N_{12}$ به‌عنوان ماده قابل اعتمادتری برای جذب SCN^- است [۱۱].

حجت کاشانی و همکارانش در سال ۲۰۱۵، جذب سطحی گاز کربن مونوکسید را بر نانوقفس $B_{12}P_{12}$

۳-۲- بررسی پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به جذب مولکول NO₂ بر شیوه‌های جذبی متفاوت نانوقفس‌های B₁₂N₁₂ و B₁₂P₁₂

به منظور بررسی ترمودینامیکی فرایند جذب، خواص ترمودینامیکی مربوط به جذب مولکول NO₂ بر نانوقفس‌های B₁₂N₁₂ و B₁₂P₁₂ شامل آنتالپی، انرژی آزاد گیبس و آنتروپی برای تمام شیوه‌های جذبی در دمای ۲۹۸/۱۵K با استفاده از روابط (۲) تا (۴) محاسبه شده و نتایج حاصل در جدول‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، تغییر آنتالپی (ΔH) برای جذب مولکول NO₂ بر هر دو نانوقفس B₁₂N₁₂ و B₁₂P₁₂، در تمام شیوه‌های جذبی، منفی بوده که نشان می‌دهد فرایند جذب گرماده بوده و مساعد است. همچنین، تمام مقادیر آنتروپی‌های مربوطه نیز منفی است که نشان می‌دهد بی‌نظمی نانوقفس‌ها و مولکول NO₂ در هنگام جذب، کاهش می‌یابد و این، به دلیل کاهش درجات آزادی این مولکول‌ها در اثر جذب می‌باشد. نتایج مربوط به انرژی آزاد گیبس جذب مولکول NO₂ بر نانوقفس B₁₂N₁₂ در جدول ۳ نشان می‌دهد که به خاطر منفی‌تر بودن مقادیر انرژی آزاد گیبس، جذب از شیوه‌های جذبی d و e مطلوب‌تر است که با نتایج مربوط به آنتالپی و انرژی داخلی آن، سازگاری دارد. افزون‌براین، نتایج مربوط به انرژی آزاد گیبس جذب مولکول NO₂ بر روی نانوقفس B₁₂P₁₂ در جدول ۴ نشان می‌دهد که به خاطر منفی‌تر بودن مقادیر انرژی آزاد گیبس، جذب از شیوه جذبی f مطلوب‌تر است که با نتایج مربوط به آنتالپی و انرژی داخلی آن، سازگاری دارد.

۳-۳- اوربیتال‌های مرزی (هومو و لومو) و گاف انرژی

بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (هومو^۲) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (لومو^۳) پارامترهای بسیار مهمی در شیمی کوانتوم هستند و نقش تعیین‌کننده‌ای در پایداری شیمیایی مولکول دارند [۱۴]. اوربیتال هومو توانایی دادن الکترون و اوربیتال لومو توانایی پذیرفتن الکترون را دارد [۱۵]. گاف انرژی، اختلاف میان دوسطح انرژی هومو و لومو است که طبق رابطه (۵) به دست می‌آید. سطوح انرژی هومو، لومو و گاف انرژی برای جذب مولکول NO₂ بر شیوه‌های جذبی

افزون‌براین، با استفاده از تئوری کوپمانز^۱، پارامترهای کوانتومی گاف انرژی (ΔE_{gap})، سختی (η)، پتانسیل شیمیایی (μ)، الکترون‌دوستی (ω) و گنجایش بار مولکول (ΔN_{max}) با استفاده از روابط (۵) تا (۹) محاسبه می‌شوند.

$$\Delta E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (6)$$

$$\mu = \frac{E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (7)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (8)$$

$$\Delta N_{\text{max}} = \frac{-\mu}{\eta} \quad (9)$$

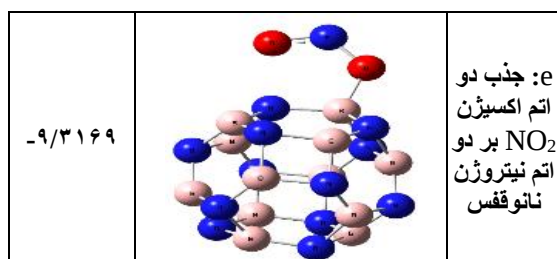
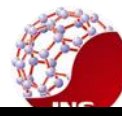
۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- تعیین شیوه‌های جذبی مناسب برای جذب بهینه‌سازی ساختارها و انرژی‌های جذبی

ابتدا مولکول‌های NO₂ و نانوقفس‌های B₁₂N₁₂ و B₁₂P₁₂ به تنهایی و سپس جذب مولکول NO₂ بر این نانوقفس‌ها با شیوه‌های جذبی مختلف به وسیله نرم افزار گوسین ۰۹ و به روش M062X با مجموعه پایه 6-31G بهینه‌سازی شدند که نتایج مربوط به انرژی‌های جذبی برای آنها به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است.

همانگونه که در جدول ۱ آمده، شیوه جذبی e که بیانگر جذب دو اتم اکسیژن NO₂ بر روی دو اتم نیتروژن نانوقفس B₁₂N₁₂ است، با انرژی جذب ۹/۳۱۶۹- کیلوکالری برمول بیشترین مقدار انرژی جذب و قویترین جذب را دارد اما شیوه جذبی a که حاکی از جذب اتم نیتروژن NO₂ بر اتم بور نانوقفس B₁₂N₁₂ می‌باشد، با انرژی جذب ۵/۱۰۰۹- کیلوکالری بر مول کمترین مقدار انرژی جذب و ضعیف‌ترین جذب را دارا است.

مقادیر انرژی‌های جذبی برای جذب مولکول NO₂ بر نانوقفس B₁₂P₁₂ به ازای شیوه‌های جذبی متفاوت (جدول ۲)، اختلاف کمی با هم دارند اما قویترین و ضعیف‌ترین جذب به ترتیب مربوط به جذب اتم اکسیژن NO₂ بر اتم بور نانوقفس (f) و جذب دو اتم اکسیژن NO₂ بر دو اتم فسفر نانوقفس (j) است.



جدول ۲- انرژی های جذب مولکول NO₂ بر نانوقفس B₁₂P₁₂ برای شیوه های جذبی متفاوت

شیوه جذبی	مجموعه ساختارهای جذبی	ΔE_{ads} (kcal/mol)
f: جذب یک اتم اکسیژن NO ₂ بر اتم بور نانوقفس		-۳/۸۸۰۴
g: جذب یک اتم اکسیژن NO ₂ بر اتم فسفر نانوقفس		-۳/۸۸۰۳
h: جذب دو اتم اکسیژن NO ₂ بر دو اتم بور نانوقفس		-۳/۸۷۸۵
i: جذب دو اتم اکسیژن NO ₂ بر دو اتم بور و فسفر نانوقفس		-۳/۸۷۸۱
j: جذب دو اتم اکسیژن NO ₂ بر دو اتم فسفر نانوقفس		-۳/۸۶۰۴

مختلف نانوقفس B₁₂N₁₂ و B₁₂P₁₂ به ترتیب در جدول های ۵ و ۶ نشان داده شده اند. نتایج جدول ۵ نشان می دهد که با جذب مولکول NO₂ بر نانوقفس B₁₂N₁₂، گاف انرژی نانوقفس کاهش می یابد و بیشترین کاهش مربوط به شیوه جذبی b است که بیانگر جذب یک اتم اکسیژن NO₂ بر روی اتم نیتروژن نانوقفس B₁₂N₁₂ است. همچنین، نتایج جدول ۶ حاکی از آن است که جذب مولکول NO₂ بر روی نانوقفس B₁₂P₁₂ گاف انرژی نانوقفس را کاهش می دهد و بیشترین کاهش مربوط به شیوه جذبی z است که نشان دهنده جذب دو اتم اکسیژن NO₂ بر دو اتم فسفر نانوقفس است.

جدول ۱- انرژی های جذب مولکول NO₂ بر نانوقفس B₁₂N₁₂ برای شیوه های جذبی متفاوت

شیوه جذبی	مجموعه ساختارهای جذبی	ΔE_{ads} (kcal/mol)
a: جذب یک اتم نیتروژن NO ₂ بر اتم بور نانوقفس		-۵/۱۰۰۹
b: جذب یک اتم اکسیژن NO ₂ بر اتم نیتروژن نانوقفس		-۵/۱۰۷۱
c: جذب یک اتم نیتروژن NO ₂ بر اتم نیتروژن نانوقفس		-۷/۰۴۸۵
d: جذب دو اتم اکسیژن NO ₂ بر دو اتم بور و نیتروژن نانوقفس		-۹/۳۱۶۶

۳-۴ پارامترهای کوانتومی

پس از بهینه‌سازی ساختارها، سختی شیمیایی، پتانسیل شیمیایی، الکترون‌دوستی و گنجایش بار مولکول با استفاده از روابط (۶) تا (۹) محاسبه گردید. مفهوم سختی در سال ۱۹۸۳ توسط پار و پیرسون مطرح و اندازه‌گیری شد [۱۶]. گاف انرژی هم‌مولو می‌تواند نشان‌دهنده مولکول سخت یا نرم است. مولکول‌های دارای گاف انرژی بزرگ به عنوان مولکول‌های سخت و مولکول‌های دارای گاف انرژی کوچک به عنوان مولکول‌های نرم شناخته می‌شوند. مولکول‌های نرم قطبش‌پذیرتر از مولکول‌های سخت هستند، زیرا به انرژی کمتری برای برانگیخته‌شدن نیاز دارند. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۷، نانوقفس $B_{12}N_{12}$ کمی سخت‌تر از مولکول NO_2 است. این عامل، باعث کاهش قطبش‌پذیری آن نسبت به مولکول NO_2 شده و در نتیجه، نانوقفس $B_{12}N_{12}$ می‌تواند به مولکول NO_2 الکترون بدهد. بنابراین، مولکول NO_2 نقش الکترون‌گیرنده و نانوقفس $B_{12}N_{12}$ نقش الکترون‌دهنده را دارد اما نانوقفس $B_{12}P_{12}$ بسیار نرم‌تر و در نتیجه، قطبش‌پذیرتر از مولکول NO_2 است. بنابراین، نانوقفس $B_{12}P_{12}$ می‌تواند از مولکول NO_2 الکترون بگیرد و مولکول NO_2 نقش الکترون‌دهنده و نانوقفس $B_{12}P_{12}$ نقش الکترون‌گیرنده را خواهد داشت.

شاخص الکترون‌دوستی، معیاری از توانایی گونه‌ها به پذیرش تعدادی الکترون است. هرچه ترکیبی شاخص الکترون‌دوستی بالاتری داشته باشد، توانایی الکترون‌پذیری آن بیشتر است [۱۷]. گنجایش بار مولکول (ΔN_{max})، بیشینه‌ی بار الکتریکی است که الکتروفیل می‌تواند بپذیرد و در نتیجه، هرچه مقدار این کمیت بیشتر باشد، توانایی پذیرش الکترون بیشتر خواهد بود. نتایج مربوط به شاخص‌های الکترون‌دوستی و گنجایش بار در جدول ۷ نیز همانند سختی شیمیایی تایید می‌کنند که نانوقفس‌های $B_{12}N_{12}$ و $B_{12}P_{12}$ در مقابل NO_2 به ترتیب نقش الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده را دارند. زیرا، الکترون‌دوستی و گنجایش بار نانوقفس $B_{12}N_{12}$ کمتر از NO_2 و در نانوقفس $B_{12}P_{12}$ بیشتر از NO_2 است. پتانسیل شیمیایی معیاری از تمایل الکترون‌ها به رها شدن از سیستم است. اختلاف پتانسیل شیمیایی زیاد بین دو سیستم، به انتقال الکترون کمک می‌کند [۱۸]. در اینجا، اختلاف

جدول ۳- مقادیر آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس مربوط به جذب مولکول NO_2 بر روی شیوه‌های جذبی مختلف نانوقفس $B_{12}N_{12}$

شیوه‌های جذبی	ΔE_{ads} (kcal/mol)	ΔH_{ads} (kcal/mol)	ΔS_{ads} (kcal/mol.K)	ΔG_{ads} (kcal/mol)
a	-۵/۱۰۰۹	-۲/۹۹۲۵	-۰/۰۳۰۱	۵/۹۸۱۸
b	-۵/۱۰۷۱	-۵/۴۵۲۸	-۰/۰۲۷۹۹	۲/۸۹۲۴
c	-۷/۰۴۸۵	-۱۲/۹۸۸۲	-۰/۰۴۱۰۳	-۰/۷۵۵۱
d	-۹/۳۱۶۶	-۱۴/۷۴۷	-۰/۰۴۲۸	-۱/۹۸۶۱
e	-۹/۳۱۶۹	-۱۴/۷۴۵۸	-۰/۰۴۲۸	-۱/۹۸۴۹

جدول ۴- مقادیر آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس مربوط به جذب مولکول NO_2 بر روی شیوه‌های جذبی متفاوت نانوقفس $B_{12}P_{12}$

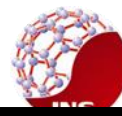
شیوه‌های جذبی	ΔE_{ads} (kcal/mol)	ΔH_{ads} (kcal/mol)	ΔS_{ads} (kcal/mol.K)	ΔG_{ads} (kcal/mol)
f	-۳/۸۸۰۴	-۳۶/۸۷۴۳	-۰/۰۳۴۶	-۲۶/۵۳۴۸
g	-۳/۸۸۰۳	-۳۶/۸۳۷۴	-۰/۰۳۷۵	-۲۳/۷۵۹۴
h	-۳/۸۷۸۵	-۱/۹۷۴۱	-۰/۰۳۰۳	-۷/۰۷۶
i	-۳/۸۷۸۱	-۲۶/۳۱۹۶	-۰/۰۴۸۴	-۱۱/۸۷۱۸
j	-۳/۸۶۰۴	-۳۴/۳۴۳۶	-۰/۰۵۱۵۴	-۱۸/۹۷۶۵

جدول ۵- نتایج گاف انرژی جذب مولکول NO_2 بر روی شیوه‌های جذبی نانوقفس $B_{12}N_{12}$

شیوه جذبی	E_{LUMO}	E_{HOMO}	ΔE_g (ev)
$B_{12}N_{12}$	-۰/۰۲۱۱	-۰/۳۳۷۳	۸/۶۰۲
a	-۰/۰۶۹۸	-۰/۳۳۶۹	۷/۲۶۸۰
b	-۰/۱۱۹۸	-۰/۳۲۷۲	۵/۶۴۳۷
c	-۰/۰۴۹۳	-۰/۳۳۴۰۲	۷/۷۴۷۲
d	-۰/۰۸۹۶	-۰/۳۳۹۹	۶/۵۳۷۶
e	-۰/۰۸۹۵	-۰/۳۲۹۸	۶/۵۳۹۰

جدول ۶- نتایج گاف انرژی جذب مولکول NO_2 بر روی شیوه‌های جذبی نانوقفس $B_{12}P_{12}$

شیوه جذبی	E_{LUMO}	E_{HOMO}	ΔE_g (ev)
$B_{12}P_{12}$	-۰/۰۹۲۴	-۰/۲۹۷۴۵	۵/۵۷۸۴
f	-۰/۰۹۲۰	-۰/۲۹۶۸	۵/۵۷۱۹
g	-۰/۰۹۲۰	-۰/۲۹۶۷	۵/۵۷۰۸
h	-۰/۰۹۸۰	-۰/۲۸۴۷	۵/۰۸۰۴
i	-۰/۰۹۱۱	-۰/۲۹۵۹	۵/۵۷۵۴
j	-۰/۱۴۷۰	-۰/۲۲۸۰	۲/۲۰۲۲



واندروالسی و مانند آن‌ها را مورد تجزیه و تحلیل قرار دهد [۱۹].

برای بررسی تعیین ماهیت پیوند و برهم‌کنش بین هر یک از نانوقفس‌های $B_{12}N_{12}$ و $B_{12}P_{12}$ و مولکول NO_2 ، مقادیر مولفه‌های توپولوژی در نقاط بحرانی پیوند (BCP) از جمله چگالی الکترونی (ρ_{BCP})، لاپلاسیان چگالی الکترونی ($\nabla^2 \rho_{BCP}$)، چگالی انرژی کل (H_{BCP})، چگالی انرژی جنبشی کل (G_{BCP}) و چگالی انرژی پتانسیل کل (V_{BCP}) با استفاده از نرم افزار AIM به دست آمده‌اند.

ρ_{BCP} چگالی الکترونی است که مقدار قدرت پیوند میان اتم‌ها را بیان می‌کند. $\nabla^2 \rho_{BCP}$ لاپلاسیان چگالی الکترونی است. مقدار G_{BCP} همان چگالی انرژی جنبشی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند است که بیشتر مواقع مثبت است. V_{BCP} چگالی انرژی پتانسیل در نقطه پیوند است که بیشتر مواقع منفی است و H_{BCP} چگالی انرژی کل در نقطه بحرانی است. در برهم‌کنش‌هایی که لاپلاسیان و هامیلتونی در نقطه بحرانی پیوند علامت مثبت دارد، ماهیت پیوند به چگالی الکترونی در نقطه بحرانی بستگی دارد. اگر چگالی بار کم باشد، این برهم‌کنش‌ها خصلت واندروالسی دارند و برهم‌کنش‌های ضعیف به‌شمار می‌روند. در صورتی که چگالی بار زیاد باشد، برهم‌کنش‌ها قوی و از نوع یونی-الکترواستاتیک است. پیوندهای شیمیایی که هامیلتونی و لاپلاسیان آن‌ها در نقطه بحرانی پیوند، عددی با علامت مثبت و منفی است (علامت‌های مخالف)، ماهیت جزیی کووالانسی - جزیی یونی دارند و مقدار کووالانسی و یونی بودن پیوند به مقدار هامیلتونی آنها بستگی دارد. نتایج مولفه‌های توپولوژی که در جدول ۸ داده شده، نشان می‌دهد که برای مناسب‌ترین شیوه‌های جذب مولکول NO_2 بر روی هر دو نانوقفس، لاپلاسیان و هامیلتونی در نقطه بحرانی پیوند علامت مثبت دارد. بنابراین، با توجه به مقادیر چگالی بار، جذب دو اتم اکسیژن NO_2 بر دو اتم نیتروژن نانوقفس $B_{12}N_{12}$ ، از نوع واندروالسی و ضعیف است. درحالی‌که جذب یک اتم اکسیژن NO_2 بر روی اتم بور نانوقفس $B_{12}P_{12}$ ، از نوع یونی-الکترواستاتیک و قوی است.

پتانسیل شیمیایی بین هر یک از مولکول‌های نانوقفس و NO_2 در مقابل سایر پارامترهای کوانتومی بحث شده، خیلی کمتر بوده و بنابراین، نتایج مربوط به آنهاست که نتیجه‌گیری کلی را نشان می‌دهد.

جدول ۷- پارامترهای کوانتومی (بر حسب eV) برای مولکول NO_2 و نانوقفس‌های $B_{12}N_{12}$ و $B_{12}P_{12}$

گنجایش بار مولکول (ΔN_{max})	الکترون-دوستی (ω)	پتانسیل شیمیایی (μ)	سختی شیمیایی (η)	ساختار
۱/۱۸۶۱	۲/۹۷۱۴	-۵/۰۱۰۱	۴/۲۲۳۷	NO_2
۱/۱۳۴۰	۲/۷۶۵۸	-۴/۸۷۷۶	۴/۳۰۰۹	$B_{12}N_{12}$
۱/۹۰۱۹	۵/۰۴۴۹	-۵/۳۰۴۹	۲/۷۸۹۲	$B_{12}P_{12}$

۳-۵. نظریه اتم در مولکول (AIM)

مشاهده برخی خواص مربوط به اتم‌ها و گروه‌های عاملی که از یک مولکول به دیگری قابل انتقال هستند، نقشی کلیدی در توسعه شیمی ایفا می‌کند. نظریه کوانتومی اتم در مولکول (QAIM) که نخستین بار توسط ریچارد بادر^۵ و همکارانش توسعه یافت، دقیقاً به چنین مشاهدات کوانتومی مانند مفهوم اتم در یک مولکول یا یک کریستال، تفسیر پیوندهای شیمیایی در مولکول‌ها، چگالی الکترونی و چگالی انرژی می‌پردازد. یکی از مفاهیم مهم در شیمی، مفهوم پیوند شیمیایی است که به نظر می‌رسد در شیمی کوانتومی محاسباتی کمتر مورد توجه بوده است. نظریه اتم در مولکول به‌عنوان پلی بین مکانیک کوانتومی محاسباتی مدرن و مفاهیم ساده شیمیایی، می‌تواند درک عمیق‌تری از طبیعت پیوند ارائه دهد. به عبارت دیگر، این نظریه مکانیک کوانتومی را قادر می‌سازد که پیوند در مولکول‌ها را به‌عنوان یک موضوع قابل محاسبه مورد توجه قرار دهد و افزون بر این که شاخص‌هایی برای بررسی و طبقه‌بندی پیوندها ارائه می‌دهد، می‌تواند هر نوع برهم‌کنش ضعیف مانند پیوند هیدروژنی،

علامت‌های لاپلاسی و هامیلتونی در نقطه‌ی بحرانی پیوند و نیز با در نظر گرفتن مقادیر چگالی بار، جذب دو اتم اکسیژن NO_2 بر دو اتم نیتروژن نانوقفس $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ، از نوع واندروالسی و ضعیف است درحالی‌که جذب یک اتم اکسیژن NO_2 بر روی اتم بور نانوقفس $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ ، از نوع یونی-الکتروستاتیک و قوی است. نتایج کلی محاسبات، نشان داد که از نانوقفس $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ می‌توان به عنوان حسگر و جاذب مناسب برای جذب گاز NO_2 استفاده کرد.

منابع

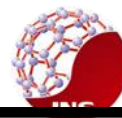
- [۱] م. غیاث‌الدین، آلودگی هوا، ترجمه از پرکینز، انتشارات دانشگاه تهران، ۸-۶، (۱۳۷۸).
- [۲] م. غیاث‌الدین، آلودگی‌های ترافیک و اثرات آن بر جامعه، مجموعه مقالات دومین کنفرانس ترافیک تهران، (۱۳۸۰).
- [۳] ح. وفایی، ع. قائدی، ح. شاملویی، مطالعه نظری نانو قفس بور نیتريد با استفاده از روش تابعیت چگالی الکترونی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گچساران گروه شیمی، ۷-۱، (۱۳۹۱).
- [4] L. Zhu, D. W. Hess, C.P. Wong, Journal of Physical Chemistry B, 110, 5445-5449 (2006).
- [5] F. Jensen, H. Toftlund, Journal of Chemical Physics, 201, 89-96, (1993).
- [6] H. Y. Zhu, T.G. Schmalz, D.J. Klein, Journal of Chemical Quantum, 63(2), 393-401, (1997).
- [7] D.L. Strout, Journal of Chemical Physics, 104, 15, 3364-3366, (2000).
- [8] P. Politzer, C.W. Kammeyer, J. Bauer, W.L. Hedges, Journal of Physical Chemistry, 85, 4057-4060, (1981).
- [9] ا.ب. ادیب، م. هاشمیان زاده، ا. قائم پناه، ن. نقشینه، بررسی نظری جذب گاز کربن مونوکسید در نانو قفس نیتريد بوران، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۵-۱، (۱۳۸۸).
- [10] A. Soltani, M.T. Baei, A.S. Ghasemi, E.T. Lemeski, K. Hoseini Amirabadi, Superlattices and Microstructures, 75, 564-575, (2014).
- [11] A. Soltani, M. T. Baei, E. T. Lemeski, A. A. Pahlevani, Superlattices and Microstructure, 75, 716-724, (2014).
- [12] L. Hojatkashani, Journal of Chemistry, 31(4), 2087-2097, (2015).
- [13] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani G, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara,

جدول ۸- پارامترهای AIM مربوط به قویترین جذب مولکول NO_2 بر نانوقفس‌های $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ و $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$

شیوه جذب مولکول NO_2 بر نانوقفس	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho$	G_{BCP}	V_{BCP}	H_{BCP}
جذب دو اتم اکسیژن NO_2 بر دو اتم نیتروژن نانوقفس $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$	۰/۰۱۲	۰/۰۳۸۶	۰/۰۰۹۲	-۰/۰۰۸۸	5×10^{-4}
جذب یک اتم اکسیژن NO_2 بر اتم بور نانوقفس $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$	۰/۱۰۲	۰/۰۳۲۸	۰/۰۰۶۹	-۰/۰۰۶۴	5×10^{-4}

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، جذب سطحی گاز NO_2 بر نانوقفس‌های نافلزی $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ و $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ به روش محاسباتی مورد بررسی قرار گرفته است. به همین منظور، شیوه‌های جذبی متفاوتی برای جذب گاز NO_2 بر سطح نانوقفس‌های $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ و $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ در نظر گرفته شد و ساختارهای مورد نظر با استفاده از نظریه تابعیت چگالی (DFT) به روش M062X و با استفاده از مجموعه‌پایه 6-31G بهینه‌سازی شده و پارامترهای ترمودینامیکی و نیز پارامترهای کوانتومی مربوطه محاسبه شدند. نتایج انرژی جذب نشان داد که از میان شیوه‌های جذب متفاوت، جذب دو اتم اکسیژن NO_2 بر دو اتم نیتروژن نانوقفس $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ، قویترین جذب را دارد درحالی‌که جذب یک اتم اکسیژن NO_2 بر اتم بور نانوقفس $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ ، قویتر از سایر شیوه‌های جذبی است. پارامترهای ترمودینامیکی از جمله انرژی گیبس جذب این نکته را تایید کردند که از میان شیوه‌های جذبی مختلف، شیوه‌های جذبی فوق، خودبخودی‌تر و بنابراین، مطلوب‌تر هستند. همچنین، پارامترهای کوانتومی از جمله سختی شیمیایی، الکترون‌دوستی و گنجایش بار مولکول نشان دادند که نانوقفس $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ می‌تواند به مولکول NO_2 الکترون بدهد. بنابراین، مولکول NO_2 نقش الکترون‌گیرنده و نانوقفس $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ نقش الکترون‌دهنده را دارد اما نانوقفس $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ می‌تواند از مولکول NO_2 الکترون بگیرد و نقش الکترون‌گیرنده را خواهد داشت. افزون‌براین، بررسی ماهیت پیوند با استفاده از نرم‌افزار اتم در مولکول (AIM) نشان داد که با توجه به مثبت بودن



- K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, (2009).
- [14] S. Gunasekaran, R. Arun Balaji, S. Kumaresan, G. Anand, S. Srinivasan, Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 53(4), 149-162, (2008).
- [15] S. Sudha, M. Karabacak, M. Kurt, M Cinar, N. Sundaraganesan, Spectrochimica Acta A, 84, 184-195, (2011).
- [16] R.G. Parr, R.G. Pearson, Journal of the American chemical society, 105, 7512-7516. (1983).
- [17] E. Chamorro, P.K. Chattaraj, P. Fuentealba, Journal of Physical Chemistry A, 107, 7068-7072, (2003).
- [18] E.E. Ebenso, M.M. Kabanda, T. Arslan, M. Saracoglu, F. Kandemirli, L.C. Murulana, A.K. Singh, S.K. Shukla, B. Hammouti, K.F. Khaled, M.A. Quraishi, I.B. Obot, N.O. Eddy, International Journal of Electrochemical Sciences, 7, 5643-5676, (2012).
- [19] C.F. Matta, R.J. Boyd, A. Becke, The Quantum Theory of Atoms in Molecules: from solid state to DNA and drug design, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2007).