

بررسی نظری پتانسیل نانوجندسازه زیست سازگار فولرن-اکسید نیکل در فرایند اکسایش گاز CO و کاهش سمیت ناشی از آن ساناز حق گو^۱، مریم براتی^{۲*}

۱. گروه صنایع شیمیایی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران

۲. گروه مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران

چکیده

از آنجاکه سمیت برخی از آلاینده‌های زیست محیطی مانند CO طی فرایندهای اکسایش کاهش می‌یابد، آشکارسازهای دقیق با قدرت بالا که توانایی اکسید کردن گاز نامبرده را داشته باشند، در شناسایی و حذف این آلاینده‌ی سمی بسیار کارآمد خواهند بود. اکسیدهای فلزی برای اکسایش CO نیازمند دماهای عملیاتی بسیار بالا بوده که عملاً استفاده از آن‌ها را ناممکن و ناایمن می‌کند. بر اساس بررسی‌های انجام شده، پیش‌بینی می‌شود که هیبرید اکسیدهای فلزی و فولرن C_{60} پتانسیل لازم برای کاتالیست کردن فرایند اکسایش گاز CO و در نتیجه حذف و کاهش سمیت آن را خواهند داشت. ترکیبات مبتنی بر مواد کربنی علاوه بر اینکه نسبت به سایر کاتالیست‌های اکسایش گازی مقرون به صرفه بوده، نیاز به دمای عملیاتی پایینی داشته و زیست‌سازگار نیز می‌باشند. در این مطالعه، جذب اکسیدهای فلزی Cu_2O ، ZnO و NiO بر فولرن C_{60} ، و سپس، خواص آشکارسازی آلاینده‌ی گازی CO توسط این نانوجندسازه‌ها به صورت نظری مطالعه شده است. تمامی محاسبات DFT در این مطالعه با استفاده از نرم افزار G09، در سطح $B97D/6-311G(d,p)$ انجام شده است. تئوری NBO برای بررسی انتقالات بار و نرم‌افزار AIM2000 برای بررسی ماهیت شیمیایی پیوندها استفاده شده‌اند. نتایج بدست آمده از محاسبات نشان می‌دهند که کمپلکس‌های MOx/C_{60} و به‌ویژه NiO/C_{60} جاذب بسیار قوی‌تری برای CO نسبت به C_{60} بوده و همچنین، انتظار می‌رود که این کمپلکس‌ها از حساسیت نوری و الکتریکی بیشتری در گزینش‌پذیری گاز CO برخوردار باشند. افزون بر این، داده‌های حاصل از این پژوهش نشان می‌دهند که نانوجندسازه NiO/C_{60} پتانسیل لازم برای فرایند اکسایش CO به CO_2 را فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانوجندسازه، NiO ، اکسایش، آلاینده‌ی گازی

ایمیل نویسنده مسئول: M.maryambarati@gmail.com

۱-مقدمه

مونوکسیدکربن (CO) از آلاینده‌های بسیار سمی جوی است که به واسطه بی رنگ و بی بو بودنش به عنوان کشنده‌ی خاموش شناخته می‌شود [۱]. CO در اثر احتراق ناقص سوخت‌های حاوی کربن مانند بنزین، گازوئیل، گاز طبیعی، نفت و زیست توده تولید می‌شود [۲] و از نیروگاه‌ها، وسایل نقلیه، معادن و غیره ساطع شده و آسیب‌های جدی و جبران ناپذیری بر جانداران و محیط زیست وارد می‌سازد [۱، ۳، ۴]. قرار گرفتن در معرض CO در غلظت‌های پایین در حدود ۳۵ ppm ممکن است منجر به سردرد و سرگیجه شود، در حالیکه غلظت‌های بالاتر از ۱۵۰ می‌تواند منجر به مرگ شود [۵-۷]. ترکیب برگشت-پذیر CO و هموگلوبین در خون توانایی حمل O_2 توسط هموگلوبین را کاهش داده و می‌تواند قلب، مغز و سایر اندام‌های حیاتی بدن را از اکسیژن رسانی باز دارد و موجب

مسمومیت با CO و در نتیجه کمبود هوشیاری و خفگی شود [۴، ۳].

به تازگی، مبدل‌های CO به CO_2 در اتومبیل‌های پیشرفته بکار گرفته می‌شوند. متأسفانه، اگرچه که این مبدل‌ها در دمای بالای موتور غلظت CO را در اگزوز از حدود ۳۰۰۰۰ ppm به کمتر از ۱۰۰۰ ppm کاهش می‌دهند، در ابتدای روشن شدن اتومبیل و دمای پایین موتور کارایی محسوسی نداشته و به میزان قابل توجهی از این آلاینده‌ی سمی را در فضا منتشر می‌کنند [۲]. از آنجا که استارت اولیه اتومبیل‌ها معمولاً در فضاهای بسته مانند پارکینگ‌ها انجام شده نیاز به مبدلی مقرون به صرفه که قادر به انجام این فعالیت کاتالیستی در دماهای پایین‌تر باشد در مسیر اگزوز اتومبیل‌ها یا در فضای پارکینگ‌ها به شدت احساس می‌شود. در دنیای امروز دستیابی به مبدل‌های کاتالیستی یا کاتالیست‌های سازگار با محیط زیست برای اکسید کردن گازهای

برهم‌کنش‌های بین اکسیدهای فلزی و فولرن‌ها می‌تواند باعث تغییر شکاف پیوندی در اجزاء واکنش شده و به این ترتیب موجب افزایش در رسانایی و پایداری سیستم شود [۲۸، ۲۹]. افزون بر این، فولرن دارای مساحت سطح بالایی است که می‌تواند موقعیت‌های واکنش‌پذیر بیشتری را برای فرایندهای مؤثرتر ایجاد کند. آزمایشات انجام شده در زمینه زیست-سازگاری کمپلکس‌های فولرن-اکسیدفلزی نشان می‌دهند که این نانوپدسازها سازگاری مؤثری با شرایط زیستی داشته و اثرات نامطلوبی که هرکدام از اجزاء کمپلکس ممکن است بر روی سیستم‌های زنده داشته باشند را خنثی می‌کنند [۳۰]. بنابراین مطالعه و شناخت برهم‌کنش‌های بین اکسیدهای فلزی و فولرن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. جستجوهای ما در منابع علمی موجود حاکی بر این است که چنین برهم‌کنش-هایی تنها برای اکسیدهای فلزی TiO_2 و ZnO و آن‌هم به-صورت نانو ذرات کریستالی بررسی شده‌اند. با این‌حال، مطالعه برهم‌کنش‌های بین اکسیدهای فلزی و فولرن در سطوح مولکولی، درک بیشتر از رفتار اوربیتال‌ها، بدست آوردن انرژی و سایر پارامترهای مربوط به جذب در آن‌ها، تنها از طریق محاسبات نظری و کوانتوم مولکولی امکان‌پذیر است.

در این تحقیق برهم‌کنش مولکولی بین اکسیدهای فلزی ZnO (نیمه‌رسانای n-type)، NiO و Cu_2O (نیمه‌رساناهای p-type) با فولرن C_{60} (n-type)، از دید تئوری مطالعه شده و سپس عملکرد این نانوپدسازها-فولرن-اکسید فلزی در چگونگی برهم‌کنش با CO ، جذب این مولکول گازی، فرایند اکسیداسیون و در نتیجه کاهش سمیت آن مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- جزئیات محاسبات

در برهم‌کنش‌های ضعیف‌تر، مانند برهم‌کنش گازها بر روی سطح فولرن‌ها نیروهای پراکندگی یا همان نیروهای وان‌دروالسی نقش بزرگی ایفا می‌کنند [۳۱]. یکی از روش‌های بر پایه‌ی DFT که نیروهای پراکندگی را در محاسبات شامل می‌کند، روش B97D یا روش گریم شامل پراکندگی است. سطح نظری B97D یکی از سطوحی است که در آن از تقریب GGA برای محاسبه‌ی انرژی مبادله-هم‌بستگی استفاده می‌شود و می‌تواند هم‌بستگی‌های الکترونی برد بلند (که مسئول نیروهای وان‌دروالسی هستند)، را در محاسبات لحاظ کند [۳۲].

از این رو، در این مطالعه، هندسه تمام ساختارهای آزاد، از جمله فولرن C_{60} ، اکسیدهای فلزی و گاز CO ، و همچنین کمپلکس‌های تشکیل شده از برهم‌کنش آن‌ها، ابتدا در سطح نظری B3LYP/6-31G(d) [۳۳، ۳۴]، و سپس، در سطح B97D/6-311G(d,p) بهینه‌سازی کامل شده‌اند. محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ، نیز، برای تأیید مینیمم‌های فراگیر به‌دنبال محاسبات بهینه‌سازی ساختاری در هر دو روش و مجموعه پایه‌ای انجام شدند. انرژی‌های برهم‌کنش برای تمام سیستم‌های کمپلکس محاسبه شده و این انرژی‌ها برای خطای برهم‌کنش مجموعه پایه (BSSE) [۳۵، ۳۶] تصحیح شده‌اند. تمام

آلاینده که بطور قابل قبولی بتواند کاستی‌های کاتالیست‌های دسترس را جبران کنند اهمیت شایانی داشته و معرفی و طراحی آن می‌تواند الگوی مؤثری برای حذف آلاینده‌های زیست محیطی ارائه دهد.

اکسیدهای فلزی (MOx) به‌دلیل دسترسی راحت، قیمت پایین و غیرسمی بودن، با خواص فوتوکاتالیتیکی عالی، در بازسازی محیط زیست و تخریب کامل آلاینده‌های آلی قابل کاربرد هستند [۸-۱۰]. با جذب فوتون‌ها، طی فرایندهای فوتوکاتالیتیکی یک جفت الکترون-حفره در اکسیدهای فلزی ایجاد شده که این الکترون-حفره‌ها می‌توانند با مولکول‌های موجود در سطح ذرات، واکنش دهند و موجب تخریب یا تجزیه آن‌ها شوند. اکسیدهای فلزی، به‌ویژه ZnO ، به‌دلیل تحرک بالای الکترون‌های رسانایی، پایداری شیمیایی و حرارتی در زمینه آشکارسازی انواع گازها بسیار مورد توجه بوده‌اند. خصوصیات آشکارسازی انواع گازها از جمله گازهای سمی و آلوده (مانند CO ، NO_x و H_2S) توسط نانو ذرات اکسید فلزی طی مطالعات گسترده‌ای گزارش شده‌اند [۱۱-۱۳]. با این‌حال، عواملی مانند ترکیب سریع جفت الکترون-حفره [۱۴]، فرایندهای خوردگی نوری [۱۵، ۱۶] و مقادیر بالای شکاف HOMO-LUMO [۱۷، ۱۸] در اکسیدهای فلزی موجب کاهش فعالیت و پایداری آن‌ها شده و کاربرد آن‌ها در زمینه آشکارسازی گازها را محدود می‌سازد. افزون بر این، دمای عملیاتی این نوع آشکارسازها بالا است که منجر به مصرف انرژی بالا و مسائل امنیتی مربوط به حضور گازهای منفجره در محیط می‌شود [۱۹].

از سوی دیگر، تحقیقات انجام شده در زمینه جذب و ذخیره-سازی گازها توسط فولرن C_{60} نشان می‌دهند که گازهایی مانند Ar ، N_2 و CO_2 در فضاهای بین حفره‌ای این ساختارهای کروی قرار گرفته و جذب گازها بر روی سطح آن‌ها ضعیف است [۲۰]. جذب ضعیف گازهایی مانند CO ، NO ، CO_2 و N_2O بر روی سطح فولرن نشان می‌دهد که سطح اصلاح نشده C_{60} برای جذب یا ذخیره این گازها مناسب ناست [۲۱، ۲۲].

مزدوج شدن اکسیدهای فلزی با سیستم‌های π سه‌بعدی فرایند انتقال الکترون بین آن‌ها را به‌طور مؤثری افزایش می‌دهد [۲۳]. فولرن C_{60} با پیکربندی کروی لایه بسته متشکل از ۳۰ اوربیتال مولکولی پیوندی با ۶۰ الکترون π [۲۴] گزینه مناسبی برای مزدوج شدن با اکسیدهای فلزی و در نتیجه، بهبود انتقال الکترونی است که این فرایند منجر به کاهش C_{60} و حداقل شدن تغییرات ساختاری می‌شود [۲۵، ۲۶]. یکی از خواص قابل توجه فولرن با ظرفیت بالای پذیرش الکترون، در فرایندهای انتقال الکترونی، توانایی آن در جدایی سریع بارهای القا شده نوری است و بدین ترتیب روند ترکیب شدن جفت الکترون‌ها و حفره‌ها در اکسیدهای فلزی را نسبتاً آهسته می‌کند [۲۷]. بنابراین، ترکیبی از اکسیدهای فلزی و فولرن C_{60} ، دستیابی به یک سیستم ایده‌آل برای انتقال الکترون و جدایی بار مؤثرتر را فراهم می‌کند.

محاسبات بهینه‌سازی و به‌دست آوردن انرژی‌ها در این مطالعه با استفاده از نرم‌افزار گوسین W09 [۳۷] انجام شده است. پس از بهینه‌سازی ساختارهای مورد مطالعه، محاسبات تحلیل اوربیتال‌های پیوندی طبیعی با استفاده از نرم‌افزار NBO 5.0 [۳۸] برای آنالیز بار الکتریکی اتم‌ها، انتقال بار بین اوربیتال‌های پیوندی ذاتی دهنده-پذیرنده و انرژی برهم‌کنش بین آن‌ها صورت گرفته است. همچنین، به‌منظور به تصویر کشیدن و بررسی ساختارها و خواص محاسباتی، از نرم‌افزار GaussView 5.0 [۳۹] استفاده شده است.

به‌منظور تخمین قدرت نسبی پیوندهای جدید ایجاد شده در کمپلکس‌های مورد مطالعه و ماهیت شیمیایی آن‌ها با استفاده از پارامترهای چگالی الکترونی در نقطه‌ی بحرانی پیوند $(\rho(r_c))$ و لاپلاسیان آن $(\nabla^2 \rho(r_c))$ ، برنامه‌ی AIM2000 به‌کار برده شده است [۴۰]. بزرگی و علامت لاپلاسیان دانسته‌ی الکترونی با تعیین مناطق تراکم یا دفع بار، مبنایی برای طبقه‌بندی ماهیت برهم‌کنش‌ها است [۴۱]. مقادیر لاپلاسیان ρ در r_c برای برهم‌کنش بین اتم‌ها در مولکول در هندسه تعادلی آن‌ها، برای سیستم‌های با برهم‌کنش‌های کووالانسی، دارای علامت منفی؛ و برای برهم‌کنش‌های ضعیف لایه بسته، مانند برهم‌کنش‌های واندروالسی، دارای مقادیر به نسبت کوچک با علامت مثبت است.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

جذب گاز CO بر روی فولرن C₆₀

مولکول گاز CO را در موقعیت‌های متفاوت فولرن C₆₀ قرار داده و با مقایسه‌ی انرژی‌های پیوندی محاسبه شده، پایدارترین کمپلکس آن مشخص شده و در شکل ۱ نشان داده شده است. انرژی محاسبه شده برای پایدارترین کمپلکس CO/C₆₀، مقادیر طول و مرتبه‌ی پیوندی وایبرگ برای پیوند C—O در آن، به همراه مقادیر متناظرشان در مولکول گازی CO در جدول ۱ آورده شده‌اند.

جدول ۱: انرژی‌ها (بر حسب kcal/mol)، طول پیوند (بر حسب Å) و مرتبه‌ی پیوندی وایبرگ برای پیوند C—O، در پایدارترین کمپلکس CO/C₆₀ و گاز CO، محاسبه شده در سطح B97D/6-311G(d,p)

ساختار	انرژی	پیوند	طول پیوند	مرتبه پیوند
CO/C ₆₀	-۱۵۰۴۸۵۵/۲۴	C—O	۱/۱۳۷	۲/۲۹۳
CO	-۷۱۰۸۱/۱۵	C—O	۱/۱۳۶	۲/۲۹۸

همانطور که در شکل ۱ مشخص است، مولکول CO در پایدارترین کمپلکس CO/C₆₀ بر روی یک حلقه شش‌تایی C₆₀

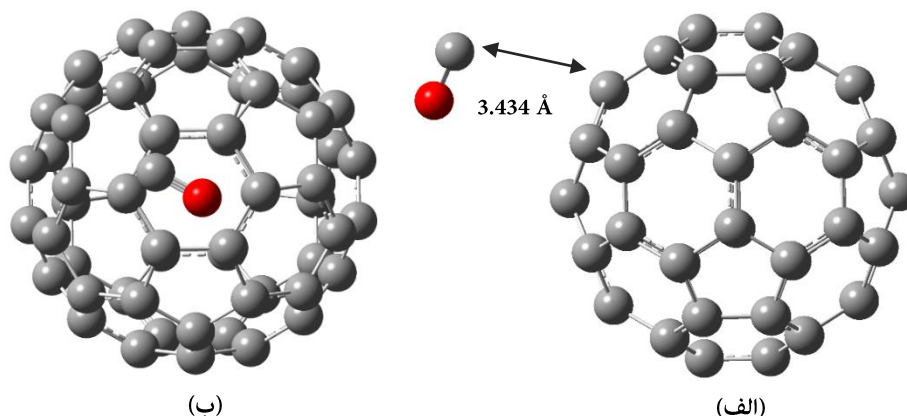
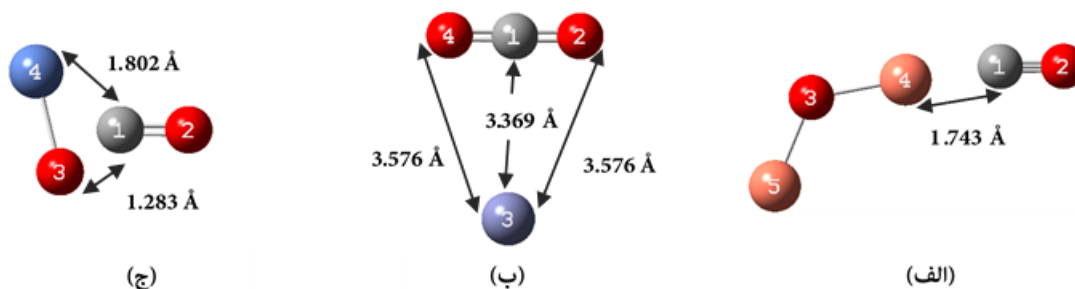
قرار می‌گیرد. همانطور که در شکل نشان داده شده است فاصله اتم کربن CO با نزدیکترین اتم کربن C₆₀، ۳/۴۳۴، آنگستروم با مرتبه پیوندی وایبرگ ۰/۱۰ است. در نقطه بحرانی میان این دو اتم مقدار لاپلاسیان دانسته الکترونی ۰/۰۸۰ بدست آمده است که نشان می‌دهد این برهم‌کنش بسیار ضعیف خواهد بود. با توجه به داده‌های جدول ۱ طول پیوند C—O در مولکول بهینه شده CO و در پایدارترین کمپلکس CO/C₆₀، در سطح محاسباتی B97D/6-311G(d,p)، در حدود ۱/۱۳۶ آنگستروم محاسبه شده است. به‌طور کلی، در طی جذب CO بر روی C₆₀، پارامترهای ساختاری هر دو مولکول تغییر خاصی نداشته‌اند.

مقادیر محاسبه شده انرژی‌های پیوندی (E_b) با تصحیحات BSSE، تغییرات آنتالپی برهم‌کنش‌ها، تغییر بار NBO در CO پس از برهم‌کنش با C₆₀، انرژی‌های سطوح HOMO و LUMO و شکاف مربوط به آن‌ها برای پایدارترین کمپلکس CO/C₆₀، فولرن C₆₀ و گاز CO محاسبه شده و نتایج در جدول ۲ آورده شده‌اند. انرژی‌های مطلق (E_{abs}) با تصحیحات نقطه‌ی صفر ارتعاشی (ZPE) ناشی از تقریب نوسانگر هماهنگ برای تمامی مولکول‌های مورد مطالعه و پایدارترین کمپلکس‌های آن به-همراه داده‌های متناظر برای C₆₀ در فایل اطلاعات تکمیلی در جدول ۱ آورده شده‌اند.

جدول ۲: E_b با تصحیح BSSE، ΔH برهم‌کنش، Δq در مولکول CO پس از برهم‌کنش با C₆₀، انرژی‌های سطوح HOMO و LUMO و شکاف آن‌ها برای پایدارترین کمپلکس CO/C₆₀ و اجزای آن، محاسبه شده در سطح B97D/6-311G(d,p)

ساختار	E_b	E_b +BSSE	ΔH	Δq	E_{LUMO}	E_{HOMO}	gap
			(kcal/mol)		(eV)	(eV)	(eV)
CO/C ₆₀	-۲/۱۵	-۱/۵۴	-۴/۷۳	۰/۰۰	-۵/۷۵	-۴/۰۹	۱/۶۶
C ₆₀	-	-	-	-	-۵/۷۴	-۴/۰۸	۱/۶۶
CO	-	-	-	-	-۸/۹۶	-۱/۷۶	۷/۲۰

انرژی‌های پیوندی محاسبه شده برای جذب CO بر روی C₆₀، مقادیر کوچک داشته که با تصحیحات BSSE، کوچک‌تر هم شده‌اند. افزون بر این، مقادیر کوچک تغییرات آنتالپی، تأیید دیگری بر ضعیف بودن این برهم‌کنش‌ها هستند. مطابق با محاسبات بارهای NBO، حین برهم‌کنش مولکول CO با فولرن C₆₀، انتقال باری بین آن‌ها صورت نگرفته است. این مقادیر انتقالات بار به معنای بسیار ضعیف بودن این برهم‌کنش‌ها است.


 شکل ۱. پایدارترین کمپلکس CO/C₆₀ از دو زاویه دید، در سطح B97D/6-311G(d,p)

 شکل ۲. پایدارترین کمپلکس‌های (الف) CO/Cu₂O، (ب) CO/ZnO و (ج) CO/NiO، در سطح B97D/6-311G(d,p)

وایبرگ، به همراه این مقادیر برای مولکول‌های اکسید فلزی مورد نظر در جدول ۳ آورده شده‌اند. افزون بر این‌ها، مقادیر لاپلاسیان دانسیته الکترونی در نقاط بحرانی ($\nabla^2\rho$) بین اتم‌های درگیر در برهمکنش‌های مولکول گاز با اکسیدهای فلزی، در صورت تشخیص و محاسبه با نرم‌افزار AIM، در این جدول نشان داده شده‌اند.

مطابق با شکل ۲ (الف)، در پایدارترین حالت کمپلکس CO، CO/Cu₂O از سمت اتم کربن به اتم فلز در اکسید فلزی Cu₂O نزدیک می‌شود. فاصله اتم کربن تا اتم Cu مجاور، معادل با ۱/۷۴۳ آنگستروم (با مرتبه پیوندی ۰/۸۳۴) است. مطابق با جدول ۳، مقدار $\nabla^2\rho$ در نقطه بحرانی بین اتم‌های Cu₄ و کربن که ۰/۶۳۴۰ به دست آمده است برهم‌کنش قابل ملاحظه‌ای نوع واندروالسی را بین این دو مولکول نشان می‌دهد. طول پیوند CO در کمپلکس با Cu₂O، معادل با ۱/۱۵۴ آنگستروم بوده که نسبت به آن در مولکول آزاد CO (که ۱/۱۳۶ آنگستروم است) کمی بلندتر است.

در مورد پایدارترین شکل کمپلکس CO/ZnO (شکل ۲ (ب))، جذب به صورت شیمیایی انجام می‌شود و مولکول CO اتم اکسیژن ZnO را جذب کرده و بدین ترتیب مولکول CO₂ را حاصل و Zn را رها می‌سازد. نانوذرات ZnO با ایجاد گونه‌های

مطابق با داده‌های جدول ۲، سطوح HOMO و LUMO و شکاف بین آن‌ها در فولرن C₆₀ پس از جذب CO تغییرات بسیار ناچیزی داشته‌اند. شکاف HOMO-LUMO در C₆₀ پس از برهمکنش با این مولکول گاز، ۱/۶۶ محاسبه شده است که نسبت به C₆₀ قبل از برهمکنش هیچ تغییری نداشته است.

بنابراین انرژی‌های پیوندی پایین، انتقالات بار ناچیز طی برهمکنش، تغییرات جزئی آنتالپی و تغییرات بسیار اندک و قابل اغماض در شکاف HOMO و LUMO پس از جذب CO، حاکی از این است که این برهمکنش‌ها ضعیف بوده و فولرن C₆₀ به تنهایی نمی‌تواند آشکارساز مناسبی برای این گازها باشد.

جذب گاز CO بر روی اکسیدهای فلزی

برای به دست آوردن پایدارترین ساختارهای کمپلکس CO/MOx، تمام ساختارهای محتمل برای قرار گرفتن مولکول CO نسبت به اکسیدهای فلزی مورد مطالعه بررسی و با مقایسه انرژی‌های پیوندی در آن‌ها، پایدارترین ساختارهای این کمپلکس‌ها مشخص شدند. این ساختارها در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.

انرژی‌های محاسبه شده برای پایدارترین کمپلکس‌های CO/MOx، مقادیر طول‌های پیوندی و مرتبه‌های پیوندی

و O_3-C به ترتیب ۰/۲۹۴۵ و ۰/۳۸۹۴ محاسبه شده‌اند. مقدار منفی $\nabla^2\rho$ برهم‌کنش قوی کووالانسی بین مولکول CO و اکسیژن NiO را نشان می‌دهد.

مقادیر محاسبه شده E_b با تصحیحات BSSE، تغییرات آنتالپی در تشکیل کمپلکس‌ها، تغییر بار NBO در مولکول گاز CO طی برهم‌کنش با اکسیدهای فلزی، انرژی‌های سطوح HOMO و LUMO و شکاف مربوط به آن‌ها برای اکسیدهای فلزی مورد مطالعه و پایدارترین کمپلکس CO/MOx در جدول ۴ لیست شده‌اند. مقادیر E_{abs} با تصحیحات ZPE برای تمامی مولکول‌ها و کمپلکس‌های داده شده در این جدول در فایل اطلاعات تکمیلی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۴: E_b با تصحیح BSSE، ΔH برهم‌کنش، Δq در مولکول CO پس از برهم‌کنش با MOx، انرژی‌های سطوح HOMO و LUMO و شکاف آن‌ها برای پایدارترین کمپلکس‌های CO/MOx و اجزای آن‌ها، محاسبه شده در سطح B97D/6-311G(d,p)

ساختر	E_b	E_b+BSSE	ΔH	Δq	E_{LUMO}	E_{HOMO}	gap
			(kcal/mol)		(eV)	(eV)	(eV)
CO/Cu ₂ O	-۵۵/۶۰	-۳۹/۰۲	-۵۴/۱۰	-۰/۲۵۶	-۳/۶۴	-۲/۲۰	۱/۴۳
CO/ZnO	-۱۳۰/۴۳	-۱۲۵/۰۳	-۱۲۷/۷۳	-۰/۴۶۸	-۵/۵۹	-۰/۲۱	۵/۳۹
CO/NiO	-۱۳۴/۴۴	-۱۲۸/۰۳	-۱۳۲/۶۰	-۰/۸۹	-۴/۱۹	-۳/۰۰	۱/۲۰
Cu ₂ O	-	-	-	-	-۳/۲۳	-۲/۲۸	۰/۹۵
ZnO	-	-	-	-	-۳/۶۹	-۳/۶۰	۰/۰۹
NiO	-	-	-	-	-۱/۲۵	-۰/۵۹	۰/۶۶
CO	-	-	-	-	-۸/۹۶	-۱/۷۶	۷/۲۰

به‌طور کلی انرژی‌های پیوندی محاسبه شده برای جذب CO بر روی اکسیدهای فلزی مورد مطالعه، در مقایسه با جذب آن‌ها بر روی C₆₀ (جدول ۲)، مقادیر بسیار بزرگتری را نشان می‌دهند. افزون بر این، مقادیر بالای تغییرات آنتالپی، برای جذب CO بر روی اکسیدهای فلزی، تأیید دیگری بر قوی‌تر بودن این برهم‌کنش‌ها نسبت به آنچه در C₆₀ اتفاق می‌افتد هستند. همچنین تغییرات آنتالپی با علامت منفی نشان می‌دهند که این فرایندهای جذبی به‌صورت گرماده انجام می‌شوند. داده‌های E_b در جدول ۴ نشان می‌دهند که در مقایسه با دو اکسید فلزی دیگر، NiO جاذب بسیار قوی‌تری برای CO است.

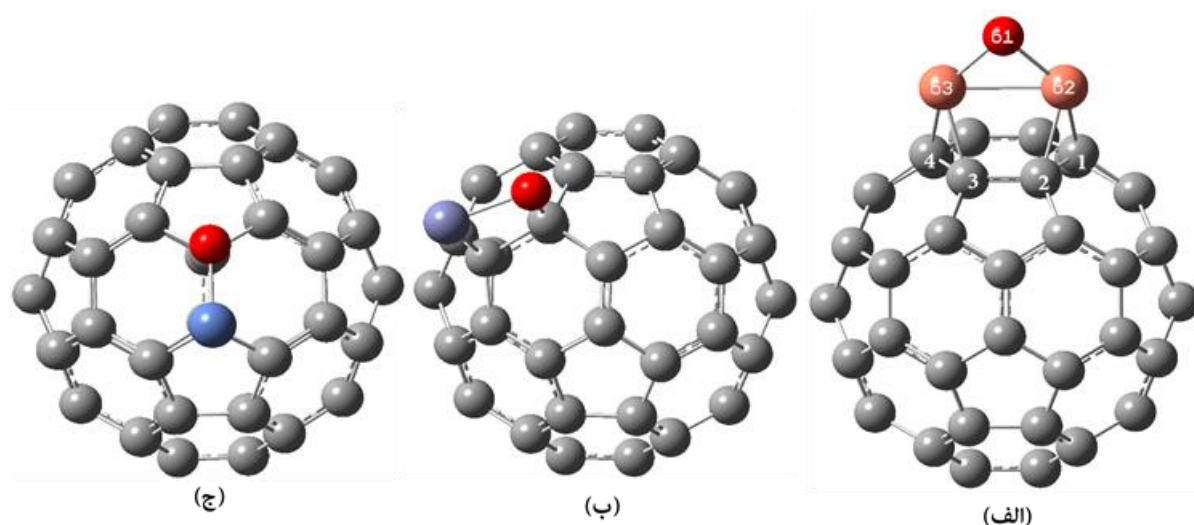
در کمپلکس CO/Cu₂O، اتم کربن با پیوندی که با Cu برقرار می‌کند، الکترون‌ها را به واحد CO انتقال داده و (مطابق با محاسبات بارهای NBO) بار کل مولکول CO پس از جذب بر روی Cu₂O منفی می‌شود. مولکول ZnO حین برهم‌کنش با

فعال اکسیژن، باعث اکسایش گونه‌های مجاور شده و به عنوان یک اکسید فلزی سمی همواره در موضوعات زیستی و سلامتی مورد مطالعه قرار گرفته است [۴۲، ۴۳]. برهم‌کنش قوی و سریع گاز مونوکسید کربن بر بستری از اکسیدهای فلزی ZnO و آزاد شدن گاز CO₂ طی آزمایشات متفاوتی به اثبات رسیده است [۴۴]. مطابق با محاسبات AIM در جدول ۳، مقدار $\nabla^2\rho$ در نقطه بحرانی بین پیوندهای C=O که حدوداً ۰/۰۱۷۵- به دست آمده است را می‌توان تأییدی بر برهم‌کنش نوع کووالانسی در اینجا به حساب آورد.

جدول ۳: انرژی‌ها (بر حسب kcal/mol)، طول‌های پیوندی (بر حسب Å) و مرتبه‌های پیوندی وایبرگ و لاپلاسی چگالی الکترون، $\nabla^2\rho$ در نقطه بحرانی (۳-۱) برای برخی پیوندها، در پایدارترین کمپلکس‌های CO/MOx و MOx، محاسبه شده در سطح B97D/6-311G(d,p)

ساختر	انرژی	پیوند	طول پیوند	مرتبه پیوند	$\nabla^2\rho$
CO/Cu ₂ O	-۲۱۷۷۹۸۱/۶۹	Cu4-O3	۱/۷۵۱	۰/۴۳۴	۰/۸۰۹۲
		Cu5-O3	۱/۷۵۸	۰/۷۴۵	-
		Cu4-C1	۱/۷۴۳	۰/۸۳۴	۰/۶۳۴۰
		C1-O2	۱/۱۵۴	۲/۱۱۸	۰/۵۷۵۸
CO/ZnO	-۱۲۳۵۳۴۹/۳۱	Zn3-O2,Zn3-O4	۲/۵۷۶	۰/۰۰۲	-
		Zn3-C1	۳/۳۶۹	۰/۰۱۵	-
		C1-O2,C1-O4	۱/۱۶۹	۱/۹۰۹	۰/۰۱۷۵
		Ni4-O3	۱/۸۲۰	۰/۵۲۷	۰/۷۴۳۱
CO/NiO	-۱۰۶۵۱۱۲/۸۶	Ni4-C1	۱/۸۰۲	۰/۷۰۷	۰/۲۹۴۵
		O3-C1	۱/۲۸۳	۱/۳۸۴	-۰/۳۸۹۴
		O2-C1	۱/۱۹۷	۱/۷۸۶	۰/۰۷۰۱
		Cu-O	۱/۷۶۶	۰/۷۹۵	-
ZnO	-۲۱۰۶۸۴۴/۹۳	Cu-Cu	۲/۹۵۷	۰/۱۵۸	-
		Zn-O	۱/۷۷۶	۰/۹۹۲	-
NiO	-۹۹۳۸۹۷/۲۷	Ni-O	۱/۶۷۳	۱/۰۳۰	-

شکل ۲ (ج)، پایدارترین ساختار کمپلکس CO/NiO را نشان می‌دهد که در آن، مولکول CO از سمت اتم کربن به NiO نزدیک می‌شود. مقادیر طول‌ها و مرتبه‌های پیوندی در این کمپلکس در شکل ۲ (ج) و جدول ۳ داده شده‌اند. در این ساختار، مولکول CO به اکسیژن NiO بسیار نزدیک شده و پیوندی قوی با آن تشکیل می‌دهد؛ اما (برخلاف کمپلکس با ZnO) تمایل O برای داشتن پیوند با Ni، مانع از آزاد شدن CO₂ است. مطابق با داده‌های حاصل از محاسبات AIM در جدول ۳، مقادیر $\nabla^2\rho$ در نقاط بحرانی میان پیوندهای Ni-C


 شکل ۳. پایدارترین نانوکامپوزیت‌های (الف) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}_{60}$ ، (ب) ZnO/C_{60} و (ج) NiO/C_{60} ، در سطح B97D/6-311G(d,p)

شش‌تایی)) قرار گرفته و با محاسبه انرژی‌های پیوندی و مقایسه آن‌ها با یکدیگر، پایدارترین ساختار برای هر چندسازه MOx/C_{60} مشخص شده و در شکل ۳ نشان داده شده‌اند.

جدول ۵: انرژی‌ها (kcal/mol)، طول‌های پیوندی (Å) و مرتبه‌های پیوندی وایبرگ و $\nabla^2\rho$ در نقطه بحرانی (۳-۱) برای برخی پیوندها، در پایدارترین نانوجندسازه‌های MOx/C_{60} و C_{60} ، در سطح B97D/6-311G(d,p)

ساختار	انرژی	پیوند	طول پیوند مرتبه پیوند	$\nabla^2\rho$
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}_{60}$	-۳۵۴۰۷۰۶/۱۳	Cu-O	۱/۸۱۷	۰/۴۹۳
		Cu-Cu	۲/۴۴۳	۰/۰۳۷
		Cu-C	۱/۹۷۰	۰/۲۳۱۲
		Cu-C	۲/۰۲۵	۰/۲۳۱۳
		C-C	۱/۴۸۹	۱/۰۸۲
		C=C	۱/۴۵۶	۱/۱۹۴
ZnO/C_{60}	-۲۵۹۷۹۷۶/۶۰	Zn-O	۱/۹۴۴	۰/۲۸۲
		Zn-C	۲/۱۲۲	۰/۴۲۴
		O-C	۱/۴۰۸	-۰/۶۵۳۷
		C-C	۱/۶۱۲	۰/۹۴۷
NiO/C_{60}	-۲۴۲۷۷۹۸/۶۲	Ni-O	۱/۷۶۲	۰/۶۷۸۷
		Ni-C	۱/۸۴۷	۰/۱۷۶۴
		O-C	۱/۴۳۵	-۰/۵۶۹۲
		C-C	۱/۵۶۳	۰/۹۳۹
C_{60}	-۱۴۳۳۷۷۱/۹۴	C-C	۱/۴۵۴	۱/۱۶۲
		C=C	۱/۴۰۱	۱/۳۶۸

محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ نیز که به دنبال تمامی محاسبات بهینه‌سازی انجام شده‌اند نشان می‌دهند تمام فرکانس‌ها مقادیر مثبت داشته‌اند. انرژی‌های محاسبه شده برای پایدارترین چندسازه‌های MOx/C_{60} ، مقادیر طول‌های پیوندی و مرتبه‌های پیوندی وایبرگ برای پیوندهای جدیدی که ایجاد شده است، به همراه مقادیر انرژی، طول‌ها و مرتبه‌های پیوندی C_{60}

اتم اکسیژن خود را در اختیار آن قرار می‌دهد و یک مولکول خنثی CO_2 را حاصل می‌کند. اما بار واحد اولیه CO در این مولکول CO_2 ، ۰/۴۶۸ محاسبه می‌شود که اکسید شدن CO در برابر ZnO را می‌رساند. در کمپلکس CO/NiO ، مولکول CO با ایجاد پیوندی قوی با اکسیژن NiO تا حدود زیادی به یک مولکول CO_2 نزدیک شده است اما تمایل اکسیژن برای حفظ پیوند با Ni، مانع از آزاد شدن CO_2 می‌شود. بنابراین فرایند اکسید شدن نسبت به آنچه در CO/ZnO صورت می‌گیرد ضعیف‌تر بوده و با انتقال بار کمتری همراه است. به طور کلی، میزان انتقال بار بین اکسیدهای فلزی و CO در مقایسه با میزان الکترونی که C_{60} حین برهمکنش با این مولکول گازی، به آن انتقال می‌دهد بسیار قابل ملاحظه است.

همانطور که داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهند، در مورد کمپلکس CO/C_{60} ، انرژی‌های سطوح HOMO و LUMO و شکاف مربوط به آن‌ها، در مقایسه با این مقادیر در فولرن C_{60} تغییرات بسیار اندک و قابل اغماضی نشان می‌دهند. در حالیکه مطابق با داده‌های جدول ۴، مقادیر انرژی‌های سطوح HOMO و LUMO و مقدار شکاف بین آن‌ها در کمپلکس CO/MOx ، نسبت به این مقادیر در اکسیدهای فلزی متناظرشان تغییرات محسوسی داشته‌اند. این تغییرات به همراه انرژی‌های پیوندی بالا، انتقالات بار محسوس طی برهمکنش‌ها و تغییرات قابل ملاحظه در مقادیر آنتالپی نشان دهنده برهمکنش‌های قوی مولکول CO با اکسیدهای فلزی مورد مطالعه هستند. محاسبات انجام شده نشان داده‌اند که CO بر روی NiO نسبت به دو اکسید فلزی دیگر جذب قوی‌تری دارند.

برهم‌کنش اکسیدهای فلزی با فولرن C_{60}

اکسیدهای فلزی Cu_2O ، ZnO و NiO در موقعیت‌های متفاوت فولرن C_{60} (حلقه‌های پنج و شش‌تایی، بر پیوندهای ساده (بین حلقه‌های پنج و شش‌تایی) یا دوگانه (بین دو حلقه

پیش از برهمکنش در جدول ۵ آورده شده‌اند. مقادیر $\nabla^2\rho$ در نقاط بحرانی بین اتم‌های درگیر در برهمکنش‌های میان اکسیدهای فلزی با C_{60} نیز در این جدول نشان داده شده‌اند. پایدارترین ساختار بدست آمده برای نانوچندسازه Cu_2O/C_{60} در شکل ۳ (الف) نشان داده شده است. در این چندسازه، مولکول Cu_2O بر روی یک حلقه شش‌تایی C_{60} قرار می‌گیرد و هر کدام از اتم‌های Cu با اتم‌های پیوندهای دوگانه آن حلقه (پیوندهای بین حلقه‌های شش‌تایی)، شبه حلقه‌های سه‌تایی تشکیل می‌دهند. طول پیوندهای Cu—O در این کمپلکس، $1/817$ آنگستروم به‌دست آمده‌اند که در مقایسه با آن در مولکول آزاد که $1/766$ آنگستروم بوده، بلندتر شده‌اند. در پایدارترین چندسازه ZnO/C_{60} (شکل ۳ (ب))، مولکول ZnO دقیقاً به موازات یک پیوند بین دو حلقه شش‌تایی فولرن C_{60} قرار می‌گیرد و با اتم‌های آن یک شبه حلقه چهارتایی می‌سازد. مطابق با داده‌های جدول ۵، طول پیوند Zn—O در این کمپلکس، $1/944$ آنگستروم محاسبه شده است که در مقایسه با آن در مولکول آزاد ($1/776$ آنگستروم) افزایش زیادی داشته است. طول پیوندهای تشکیل شده Zn—C و O—C، در این کمپلکس، به ترتیب، $2/122$ و $1/408$ آنگستروم به‌دست آمده‌اند.

شکل ۳ (ج)، پایدارترین ساختار به‌دست آمده برای چندسازه NiO/C_{60} را نشان می‌دهد که در آن، NiO مانند ZnO به موازات یک پیوند بین دو حلقه شش‌تایی C_{60} قرار گرفته و با توجه به داده‌های جداول ۳ و ۵، طول پیوند Ni—O در این کمپلکس نسبت به مقدار متناظرش در مولکول NiO افزایش داشته است. طول پیوندهای Ni—C و O—C در این کمپلکس، به ترتیب، $1/847$ و $1/435$ آنگستروم به‌دست آمده‌اند. مطابق با داده‌های حاصل از محاسبات AIM برای نانوچندسازه‌های MOx/C_{60} در جدول ۵، مقادیر مثبت $\nabla^2\rho$ در نقاط بحرانی میان پیوندهای فلز-کربن برهمکنش‌های نوع واندروالس؛ و مقادیر به نسبت بزرگ و منفی $\nabla^2\rho$ در نقاط بحرانی بین پیوندهای اکسیژن-کربن برهمکنش‌های قابل ملاحظه نوع کووالانسی را نشان می‌دهند.

انرژی‌های پیوندی (E_b) به همراه تصحیحات BSSE، تغییرات آنتالپی برهمکنش (ΔH)، تغییرات بارهای NBO در اکسیدهای فلزی پس از برهمکنش با فولرن C_{60} (Δq)، پتانسیل یونش (IP)، انرژی‌های سطوح HOMO و LUMO و شکاف مربوط به آن-ها برای پایدارترین نانوچندسازه‌های MOx/C_{60} و اکسیدهای فلزی در جدول ۶ آورده شده‌اند. همچنین، مقادیر محاسبه شده E_{abs} با تصحیحات ZPE نیز در فایل اطلاعات تکمیلی در جدول ۱ آورده شده است.

به‌طور کلی انرژی‌های پیوندی محاسبه شده برای جذب اکسیدهای فلزی بر روی C_{60} مقادیر بزرگی را نشان می‌دهند. همچنین، مقادیر بالای منفی تغییرات آنتالپی، برای این برهمکنش‌ها، تأیید دیگری بر قوی بودن این فرایندهای جذبی گرمازا است.

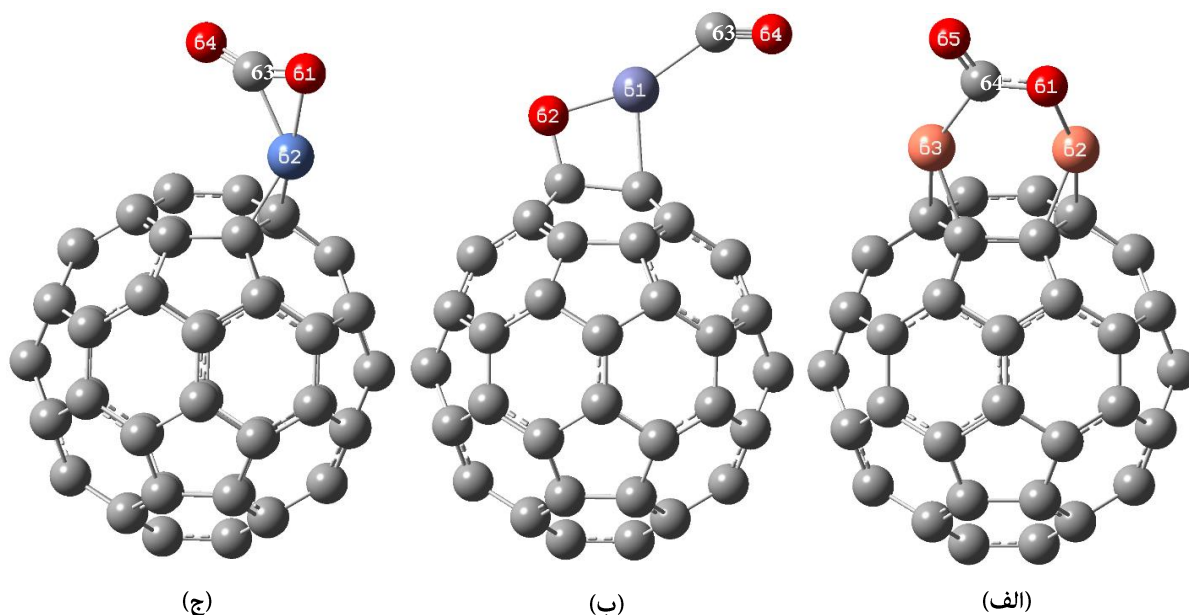
آنتالیز بارهای NBO نشان می‌دهند که اکسیدهای فلزی Cu_2O ، NiO و ZnO حین برهمکنش با فولرن C_{60} مقداری از بارشان را به C_{60} انتقال داده و بار کلی آن‌ها در مقایسه با حالت خنثی قبل از برهمکنش به‌طور محسوسی مثبت شده است. از آنجاکه NiO نسبت به اکسیدهای فلزی دیگر، برهمکنش قوی‌تری با C_{60} داشته، انتظار می‌رود که انتقال بار بیشتری حین فرایند جذب نشان دهد. اما مطابق با داده‌های جدول ۶ مقدار باری که NiO حین برهمکنش با C_{60} به سطح آن انتقال می‌دهد کمتر از دو اکسید فلزی دیگر است. فرایندهای انتقال الکترون در یک برهمکنش، تا حدود زیادی به بار و الکترون‌های لایه والانس اتم‌های درگیر در برهمکنش وابسته است. NiO و ZnO با یک اتم غیر فلزی اکسیژن و یک اتم فلزی با C_{60} برهمکنش داده، در صورتی‌که Cu_2O از طریق دو اتم فلزی در این برهمکنش شرکت می‌کند که میزان انتقال بار را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهند.

مقایسه بین پتانسیل یونیزاسیون اکسیدهای فلزی قبل از جذب بر روی C_{60} در جدول ۶ نشان می‌دهند که اولین انرژی یونش برای NiO در مقایسه با اکسیدهای فلزی دیگر کمتر بوده و به‌همین علت با سهولت بیشتری اولین الکترون را در اختیار C_{60} قرار داده و برهمکنش قوی‌تری با آن برقرار می‌سازد.

جدول ۶: E_b با تصحیح BSSE، ΔH برهمکنش، Δq در اکسیدهای فلزی پس از برهمکنش با C_{60} ، IP برای MOx قبل از برهمکنش، انرژی‌های سطوح HOMO و LUMO و شکاف آن‌ها برای پایدارترین نانوچندسازه‌های MOx/C_{60} و اجزای آن‌ها، در (B97D/6-311G(d,p))

ساختار	E_b	$E_b + BSSE$	ΔH	Δq	IP	E_{LUMO}	E_{HOMO}	gap
	(eV)	(kcal/mol)						
Cu_2O/C_{60}	-۸۹/۲۶	-۵۶/۰۷	-۸۹/۰۲	۰/۹۰۳	۶/۵۰	-۴/۸۴	-۴/۱۴	۰/۷۰
ZnO/C_{60}	-۶۶/۹۳	-۴۵/۳۱	-۶۶/۴۴	۰/۱۹۱	۶/۷۲	-۵/۲۷	-۴/۱۸	۱/۰۹
NiO/C_{60}	-۱۲۹/۴۲	-۶۵/۷۵	-۱۲۸/۶۱	۰/۱۲۹	۶/۳۶	-۴/۶۸	-۳/۹۹	۰/۶۹
Cu_2O	-	-	-	-	۶/۲۵	-۳/۲۳	-۲/۲۸	۰/۹۵
ZnO	-	-	-	-	۷/۸۴	-۳/۶۹	-۳/۶۰	۰/۱۰۹
NiO	-	-	-	-	۵/۴۳	-۱/۲۵	-۰/۵۹	۰/۶۶

همانطور که داده‌های این جدول‌ها نشان می‌دهند انرژی‌های سطوح HOMO و LUMO در کمپلکس‌های MOx/C_{60} در مقایسه با سطوح اوربیتالی اکسیدهای فلزی، مشابهت بیشتری با آن‌ها در C_{60} (جدول ۲) دارند. از آنجاکه فولرن C_{60} پس از برهمکنش با اکسیدهای فلزی از سطح آن‌ها الکترون می‌گیرد؛ بنابراین اوربیتال LUMO آن در برهمکنش با اکسیدهای فلزی درگیر شده، اما چون مولکول C_{60} چندین برابر بزرگتر از



شکل ۴. پایدارترین کمپلکس‌های (الف) $\text{CO/Cu}_2\text{O/C}_{60}$ ، (ب) CO/ZnO/C_{60} و (ج) CO/NiO/C_{60} در سطح B97D/6-311G(d,p)

انرژی‌های محاسبه شده برای پایدارترین کمپلکس‌های CO/MOx/C_{60} ، مقادیر طول‌های پیوندی و مرتبه‌های پیوندی وایبرگ، در جدول ۷ آورده شده‌اند. همچنین مقادیر $\nabla^2\rho$ در نقاط بحرانی بین اتم‌های درگیر در این برهمکنش‌ها، در صورت تشخیص و محاسبه با نرم‌افزار AIM، در این جدول نشان داده شده‌اند.

در پایدارترین ساختار کمپلکس $\text{CO/Cu}_2\text{O/C}_{60}$ (شکل ۴ (الف))، افزودن مولکول CO ، در ساختار اولیه $\text{Cu}_2\text{O/C}_{60}$ (شکل ۳ (الف)) تغییرات اساسی ایجاد کرده است. در این ساختار مولکول CO از سمت اتم کربن به Cu_2O نزدیک شده است. دو اتم Cu ، با اتم‌های پیوند بین حلقه‌های شش‌تایی C_{60} ، حلقه‌های سه‌تایی تشکیل می‌دهند. اتم کربن CO پیوند اولیه میان Cu-O را شکسته و با هر دو اتم‌ها برهمکنش می‌دهد (مشخصه‌های مربوط به این پیوندها در جدول ۷ داده شده‌اند). کربن CO با اتم اکسیژن اکسید فلزی (O61 در شکل ۴ (الف)) پیوند قابل ملاحظه‌ای با طول $1/321$ آنگستروم برقرار کرده و طی این فرایند مطلوب، CO تا حدود زیادی به فرم اکسید شده CO_2 نزدیک می‌شود. مقدار $\nabla^2\rho$ در نقطه بحرانی میان این پیوند $-0/4466$ محاسبه شده است که بزرگی و علامت آن نشان دهنده‌ی برهمکنش قوی کووالانسی است.

پایدارترین حالت کمپلکس CO/ZnO/C_{60} در شکل ۴ (ب) نشان داده شده است. این شکل به همراه داده‌های جداول ۵ و ۷ نشان می‌دهند که با نزدیک شدن مولکول CO ، ساختار اولیه ZnO/C_{60} حفظ شده و فاصله بین اتم‌های Zn و O تا اتم‌های کربن C_{60} در مقایسه با پایدارترین چندسازه ZnO/C_{60} (شکل ۳ (ب)) تغییرات ناچیزی داشته‌اند. در این ساختار، مولکول CO

مولکول‌های اکسید فلزی مورد مطالعه است، انرژی اوربیتال LUMO آن در برهم‌کنش با HOMO اکسیدهای فلزی تغییرات چندانی ندارد. با این حال، مقایسه بین انرژی‌های سطوح اوربیتالی HOMO کمپلکس‌های MOx/C_{60} نشان می‌دهند که مقدار انرژی سطح HOMO کمپلکس NiO/C_{60} ، به عنوان پایدارترین چندسازه MOx/C_{60} مورد مطالعه، نسبت به HOMO اکسید فلزی متناظرش تغییر بیشتری در مقایسه با دو مورد دیگر داشته است. از سوی دیگر، مطابق با داده‌های جدول ۶، مقایسه بین مقادیر محاسبه شده شکاف HOMO-LUMO فولرن C_{60} ($1/66 \text{ eV}$) و نانوچندسازه‌های MOx/C_{60} نشان می‌دهد؛ کمپلکس ZnO/C_{60} (که ناپایدارترین کمپلکس MOx/C_{60} بوده) اختلاف کمتری نسبت به دو مورد دیگر داشته است.

بنابراین، انرژی‌های پیوندی بالا، انتقالات بار محسوس، تغییرات قابل ملاحظه در مقادیر آنتالپی، و شکاف HOMO-LUMO برای فولرن C_{60} پس از جذب اکسیدهای فلزی مورد مطالعه، نشان دهنده قدرت قابل ملاحظه کمپلکس‌های MOx/C_{60} هستند. مطابق با محاسبات انجام شده، نانوچندسازه NiO/C_{60} نسبت به $\text{Cu}_2\text{O/C}_{60}$ و ZnO/C_{60} پایدارتر است.

جذب گاز CO بر پایدارترین نانوچندسازه‌های MOx/C_{60}

برای به‌دست آوردن پایدارترین ساختارهای کمپلکس CO/MOx/C_{60} ، تمام ساختارهای محتمل برای قرار گرفتن مولکول CO نسبت به پایدارترین نانوچندسازه‌های MOx/C_{60} در نظر گرفته شدند و پس از انجام محاسبات بهینه‌سازی، ساختارهای داده شده در شکل ۴ حاصل شدند.

از سمت اتم کربن خود با اتم Zn برهمکنش کرده و فاصله ی Zn تا کربن در CO در حدود ۲/۰۰۹ آنگستروم (با مرتبه پیوندی ۰/۳۴۷ و مقدار $\nabla^2\rho$ برابر با ۰/۲۱۷۵) به دست آمده است.

جدول ۷: انرژی ها (kcal/mol)، طول های پیوندی (Å) و مرتبه های پیوندی وایبرگ و $\nabla^2\rho$ در نقطه بحرانی (۳-۱) برای برخی پیوندها، در پایدارترین کمپلکس های CO/MOx/C₆₀ در سطح B97D/6-311G(d,p)

ساختار	انرژی	پیوند	طول پیوند	مرتبه پیوند	$\nabla^2\rho$
CO/Cu ₂ O/C ₆₀		Cu62-O61	۱/۸۶۴	۰/۲۸۷	-
		Cu63-Cu64	۱/۹۹۴	۰/۵۵۴	۰/۱۷۹۳
		C64-O61	۱/۳۲۱	۱/۲۲۴	-۰/۴۴۶۶
	-۳۶۱۱۸۲۷/۹۵	C64-O65	۱/۲۱۷	۱/۷۱۲	-۰/۰۴۵۰
		Cu62-C, Cu63-C	۱/۹۷۶	۰/۳۴۲	۰/۲۸۲۷
CO/ZnO/C ₆₀		Cu62-C, Cu63-C	۲/۲۰۰	۰/۱۴۰	۰/۲۴۵۶
		Zn61-O62	۱/۸۶۰	۰/۲۹۰	۰/۵۵۸۲
		Zn61-C63	۲/۰۰۹	۰/۳۴۷	۰/۲۱۷۵
	-۲۶۶۹۰۷۵/۹۰	C63-O64	۱/۱۴۶	۲/۲۴۶	۰/۶۴۴۷
		Zn61-C	۲/۰۸۷	۰/۲۳۸	۰/۱۴۴۳
CO/NiO/C ₆₀		O62-C	۱/۴۳۰	۰/۹۴۸	-۰/۶۰۱۶
		Ni62-O61	۱/۸۹۸	۰/۳۰۴	-
		Ni62-C63	۱/۸۹۱	۰/۵۲۱	۰/۲۴۲۹
	-۲۴۹۸۹۶۲/۰۴	O61-C63	۱/۲۵۳	۱/۴۹۶	-۰/۳۳۲۴
		C63-O64	۱/۱۸۷	۱/۸۴۶	۰/۱۱۱۰
		Ni62-C	۱/۹۲۹	۰/۳۹۳	۰/۲۷۹۲

ساختار شکل ۴ (چ) پایدارترین ساختار کمپلکس CO/NiO/C₆₀ است. در این ساختار حضور CO موجب تغییر ساختار اولیه NiO/C₆₀ (شکل ۳ ج) می شود که در آن اکسید فلزی NiO تنها از سمت اتم Ni با C₆₀ برهمکنش می کند و با اتم های کربن بین دو حلقه شش تایی، یک حلقه سه تایی تشکیل می دهد. مولکول CO از سمت اتم کربن به مولکول NiO نزدیک شده و با هر دو اتم اکسیژن و فلز برهمکنش قابل ملاحظه ای ایجاد می کند. در این کمپلکس، فاصله اتم کربن CO تا اتم اکسیژن در واحد NiO/C₆₀ ۱/۲۵۳ آنگستروم، با مرتبه های پیوندی ۱/۴۹۶ بوده که نشان دهنده برهمکنش قوی مولکول CO با چندسازه NiO/C₆₀ و اکسید شدن نسبی CO به CO₂ است. همچنین، مطابق با داده های حاصل از محاسبات AIM، مقادیر $\nabla^2\rho$ در نقاط بحرانی میان پیوندهای Ni-C63 و C63-O61 (در شکل ۷) به ترتیب ۰/۲۴۲۹ و -۰/۳۳۲۴ - محاسبه

شده اند که مقدار منفی $\nabla^2\rho$ نیز برهمکنش قوی کووالانسی بین مولکول CO و اکسیژن NiO را تأیید می کند. مقادیر محاسبه شده E_b با تصحیحات BSSE، تغییرات آنتالپی، تغییر بار NBO در مولکول CO پس از برهمکنش با پایدارترین کمپلکس های MOx/C₆₀، انرژی های سطوح LUMO/HOMO و شکاف بین آنها برای پایدارترین کمپلکس های CO/MOx/C₆₀، محاسبه شده و نتایج در جدول ۸ آورده شده اند. همچنین مقادیر E_{abs} با اصلاحات ZPE برای این کمپلکس ها در فایل اطلاعات تکمیلی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۸: E_b با تصحیح BSSE، ΔH برهمکنش، Δq در مولکول CO پس از برهمکنش با MOx/C₆₀، انرژی های سطوح LUMO/HOMO و شکاف آنها برای پایدارترین کمپلکس های CO/MOx/C₆₀، محاسبه شده در سطح B97D/6-311G(d,p)

ساختار	E _b	E _b +BSSE	ΔH	Δq	E _{HOMO}	E _{LUMO}	gap
	(kcal/mol)				(eV)		
CO/Cu ₂ O/C ₆₀	-۳۶/۳۲	-۲۸/۱۷	-۳۳/۸۳	-۰/۲۰۶	-۴/۸۱	-۴/۰۰	۰/۸۰
CO/ZnO/C ₆₀	-۱۸/۴۲	-۱۰/۰۷	-۱۷/۰۸	-۰/۱۷۰	-۵/۱۷	-۴/۲۰	۰/۹۷
CO/NiO/C ₆₀	-۸۲/۲۷	-۷۱/۱۲	-۸۰/۰۱	۰/۲۳۴	-۵/۵۷	-۴/۱۲	۱/۴۵

انرژی های پیوندی محاسبه شده برای جذب CO، بر روی نانوحندسازهای MOx/C₆₀ مورد مطالعه، در مقایسه با جذب این مولکول گاز بر روی C₆₀ (جدول ۲)، مقادیر بسیار بزرگتری را نشان می دهند. همچنین، مقادیر بالای تغییرات آنتالپی، برای این برهمکنش ها، تأیید دیگری بر قوی بودن این فرایندهای جذبی نسبت به آنچه در C₆₀ اتفاق می افتد هستند. با فزون، تغییرات آنتالپی با علامت منفی نشان می دهند که این فرایند-های جذبی به صورت گرماده انجام می شوند.

در کمپلکس های CO/Cu₂O/C₆₀ و CO/ZnO/C₆₀، اتم کربن گاز CO، از طریق پیوندهایی که با اتم های فلزی برقرار کرده است، الکترون ها را به این گاز انتقال می دهد و (مطابق با محاسبات بارهای NBO) بار کل مولکول CO پس از جذب بر روی چندسازه های Cu₂O/C₆₀ و ZnO/C₆₀ منفی می شود. در کمپلکس CO/NiO/C₆₀، مولکول CO با ایجاد پیوندی قوی با اکسیژن NiO تا حدود زیادی به یک مولکول CO₂ نزدیک شده است اما تمایلش برای حفظ پیوند با Ni مانع از آزاد شدن آن می شود.

با مقایسه داده های جداول ۲ و ۸، به وضوح مشخص است که میزان انتقال بار به مولکول CO، از نانوحندسازهای MOx/C₆₀، در مقایسه با C₆₀ بسیار قابل ملاحظه تر است. با توجه به جدول ۸، سطوح HOMO و LUMO برای کمپلکس CO/MOx/C₆₀ نسبت به کمپلکس های دیگر CO/MOx/C₆₀ پایدارترند. همچنین، تغییرات در مقدار شکاف HOMO-LUMO چندسازه NiO/C₆₀، قبل و بعد از جذب CO در

جدول ۹: مقادیر قطبش پذیری (α) و شکاف HOMO-LUMO برای جاذب‌های C_{60} ، MOx ها و نانوجندسازه‌های MOx/C_{60} محاسبه شده در سطح B97D/6-311G(d,p) در کنار یافته‌های تجربی

ساختر	$\alpha_{calc.}$ ($\text{\AA}^3$)	$\alpha_{exp.}$ ($\text{\AA}^3$)	Gap _{calc.} (eV)	Gap _{exp.} (eV)
C_{60}	۷۵/۷۹	۷۶/۵ ± ۰/۸ [۵۲]	۱/۶۶	۱/۶۰ [۴۵] - ۱/۸۰
Cu_2O	۶/۶۸	۶/۵۴ [۵۴]	۰/۹۵	۲/۲۸ [۴۶]
ZnO	۲/۳۱	۲/۶۱ [۵۳]	۰/۰۹	۳/۳۷ [۴۷]
NiO	۱/۳۵	۲/۲۰ [۵۳]	۰/۶۶	۴/۰۰ [۴۹]
Cu_2O/C_{60}	۸۷/۹۲	-	۰/۷۰	-
ZnO/C_{60}	۸۷/۳۵	-	۱/۰۹	-
NiO/C_{60}	۸۳/۵۹	-	۰/۶۹	-

* با استفاده از یافته‌های تجربی و رابطه لورنتس-لورنز

با توجه به داده‌های به‌دست آمده برای قطبش‌پذیری (در جدول ۹)، به وضوح می‌توان دید که جاذب‌های با حضور C_{60} بسیار نرم‌تر از جاذب‌های اکسید فلزی بوده و پیش‌بینی می‌شود که هدایت الکتریکی و واکنش‌پذیری بیشتری از خود نشان دهند. افزون بر این، مواد آلی (مانند فولرن) نسبت به مواد معدنی (ازجمله اکسیدهای فلزی) راحت‌تر اصلاح شده و انتظار می‌رود که کمپلکس‌های MOx/C_{60} در فرایندهای تشخیص، حذف یا فیلتر کردن گونه‌های گاز از جمله CO، نسبت به نانوذرات اکسید فلزی که انتخاب‌پذیری بسیار پایینی داشته [۵۵]، بهتر عمل کنند.

برهم‌کنش بین مواد آلی و غیرآلی حالت‌های الکترونی، شکاف پیوندی و ممان مغناطیسی مولکول‌های بستر را تغییر می‌دهد. به عنوان مثال، حضور فولرن در نانوجندسازه‌های $CdSe-C_{60}$ اجازه می‌دهد تا سطوح انرژی و شکاف پیوندی سیستم با تغییر اندازه بستر تنظیم شود [۵۷]. در واکنش بین سطوح C_{60} و تنگستن (W)، شکاف پیوندی را می‌توان با انتخاب دمای واکنش کنترل کرد [۵۸]. اینها نمونه‌هایی از مهندسی شکاف پیوندی هستند. بنابراین با مهندسی شکاف پیوندی در جاذب-های گاز ترکیب شده با فولرن‌های اصلاح شده می‌توان به یک بستر انتخابی برای جذب گازها یا بخارات دست یافت [۵۹-۶۳]. اصلاح کردن غشاهای پلی‌فنیلن اکسید (PPO) با فولرن مثالی دیگر در این مورد است که در مقایسه با PPO، نفوذپذیری گازی را کاهش و گزینش‌پذیری در جداسازی گاز را افزایش می‌دهد [۵۹]. ترکیب پلی‌استایرن با فولرن C_{60} ، به عنوان یک غشای هیبریدی در آشکارسازی گاز، منجر به تغییر در خواص کریستالی، چگالی و حجم آزاد در این غشا می‌شود. این موارد اغلب موجب بهبود خواص انتقالی شده که به نوبه خود می‌تواند منجر به بهبود گزینش‌پذیری در آشکارسازی گازها شوند [۶۰]. بنابراین، انتظار می‌رود که کمپلکس‌های اصلاح‌شده‌ی

مقایسه با چندسازه‌های دیگر MOx/C_{60} بیشتر بوده و جذب قوی‌تر CO بر روی نانوجندسازه NiO/C_{60} را تأیید می‌کند. بنابر بحث‌های ذکر شده، انرژی‌های پیوندی بالا، انتقالات بار محسوس طی برهم‌کنش‌ها، تغییرات قابل ملاحظه در مقادیر آنتالپی، انرژی سطوح HOMO و LUMO و شکاف بین آن‌ها برای چندسازه‌های MOx/C_{60} پس از جذب مولکول گازی شکل CO، نشان دهنده برهم‌کنش‌های قابل ملاحظه‌ای بین این مولکول گاز و نانوجندسازه‌های MOx/C_{60} در مقایسه با برهم‌کنش‌های ضعیف بین آن‌ها و فولرن C_{60} هستند.

بررسی برخی شاخص‌های واکنش‌پذیری در جاذب‌های مورد مطالعه

مقادیر تجربی شکاف HOMO-LUMO برای فولرن C_{60} [۴۵] و اکسیدهای فلزی Cu_2O [۴۶]، ZnO [۴۷] و NiO [۴۸، ۴۹] طی آزمایشات متفاوتی اندازه‌گیری شده و در کنار مقادیر محاسبه شده آن‌ها در جدول ۹ آورده شده‌اند. با توجه به داده‌های این جدول، مقدار محاسبه شده‌ی شکاف HOMO-LUMO برای C_{60} ، در سطح نظری B97D/6-311G(d,p)، در توافق کامل با مقدار تجربی گزارش شده است [۴۵]. در حالیکه در مورد اکسیدهای فلزی مورد مطالعه، مقادیر محاسبه شده‌ی شکاف HOMO-LUMO در مقایسه با مقادیر تجربی آن‌ها بسیار کمتر به‌دست آمده‌اند. برخلاف موفقیت‌های بسیار چشمگیر تئوری DFT در چهارچوب تقریب‌های LDA و GGA این روش‌ها، در پیش‌بینی برخی پارامترهای مربوط به سیستم‌های با همبستگی بالا، ناتوان هستند [۵۰، ۵۱]. دلیل این امر، رفتار نادرست برهم‌کنش‌های تبدلی در این تقریب‌ها است که خطای خود برهم‌کنشی الکترون‌ها را به‌طور کافی حذف نکرده و از این‌رو مقادیر انرژی‌های سطوح اشغال نشده (LUMO) را کمتر از مقادیر واقعی تخمین می‌زنند [۵۰]. از آنجاکه اکسیدهای فلزات واسطه برجسته‌ترین مثال‌ها برای سیستم‌های با همبستگی بالا بوده؛ مقادیر محاسبه شده شکاف HOMO-LUMO آن‌ها با استفاده از روش‌های DFT در مقایسه با مقادیر واقعی، بسیار کوچک‌تر به‌دست آمده و قابل اعتماد نیستند [۵۰، ۵۱].

از آنجا که مقادیر محاسبه شده‌ی شکاف HOMO-LUMO برای مولکول‌های اکسید فلزی صحت کافی ندارند؛ بررسی پارامترهایی نظیر سختی شیمیایی و یا پتانسیل شیمیایی که در ارتباط مستقیم با شکاف HOMO-LUMO بوده برای بررسی پایداری یا برهم‌کنش‌پذیری گونه‌های جاذب مورد نظر مناسب نیستند. درحالیکه پارامتر قطبش‌پذیری از جمله شاخص‌های مورد اعتماد در روش‌های محاسباتی بوده و مشخص کننده میزان سختی شیمیایی سیستم مورد بررسی نیز است. مقادیر واقعی‌تر قطبش‌پذیری با استفاده از یافته‌های تجربی و معادله لورنتز-لورنز برای C_{60} [۵۲] و هر سه مولکول اکسید فلزی در جدول ۹ آورده شده‌اند (برای NiO [۵۳] و ZnO [۵۳]، برای Cu_2O [۵۴]). این مقادیر با آنچه در اینجا، در سطح نظری مورد نظر، تخمین زده شده سازگاری قابل قبولی دارند.

۵. منابع

- [1] J.H. Kim, J.H. Lee, J.Y. Kim, A. Mirzaei, H.W. Kim, S.S. Kim, *Journal of Hazardous Materials*, 376, 68-82, (2019).
- [2] R. Jayaratne, P. Thai, B. Christensen, X. Liu, I. Zing, R. Lamont, M. Dunbabin, L. Dawkins, L. Bertrand, L. Morawska, *Atmospheric Environment*, 245, 118035-1-118035-9, (2021).
- [3] L. Hou, C. Zhang, L. Li, C. Du, X. Li, X.F. Kang, W. Chen, *Talanta*, 188, 41-49, (2018).
- [4] S. Arunkumar, T. Hou, Y.B. Kim, B. Choi, S.H. Park, S. Jung, D.W. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 990-1001, (2017).
- [5] H. Takeda, T. Ueda, K. Kamada, K. Matsuo, T. Hyodo, Y. Shimizu, *Electrochimica Acta*, 155, 8-15, (2015).
- [6] W. Zhao, D.W.H. Fam, Z. Yin, T. Sun, H.T. Tan, W. Liu, Q. Yan, *Nanotechnology*, 23, 425502-1-425502-6, (2012).
- [7] E. Salih, A.I. Ayesh, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 125, 114418-1-114418-11, (2021).
- [8] K.I. Hadjiivanov, D.K. Klissurski, *Chemical Society Reviews*, 25, 61-69, (1996).
- [9] W.T. Qiao, G.W. Zhou, X.T. Zhang, T.D. Li, *Materials Science and Engineering C*, 29, 1498-1502, (2009).
- [10] D.L. Jiang, S.Q. Zhang, H.J. Zhao, *Journal of Environmental Science and Technology*, 41, 303-308, (2007).
- [11] T.G. Nenov, S.P. Yordanov, *Ceramic Sensors-Technology and Applications*, Technomic Publishing, Lancaster, PA, (1996).
- [12] H. Meixner, U. Lampe, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 33, 198-202, (1996).
- [13] P.T. Moseley, *Measurement Science and Technology*, 8, 223-237, (1997).
- [14] H.S. Yun, K. Miyazawa, I. Honma, H.S. Zhou, M. Kuwabara, *Materials Science and Engineering C*, 23, 487-494, (2003).
- [15] B. Cao, W.J. Cai, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 680-685, (2008).
- [16] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, R.P.H. Chang, *Chemistry of Materials*, 17, 1001-1006, (2005).
- [17] S. Zhang, H.S. Chen, K. Matras-Postolek, P. Yang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 30300-30306, (2015).
- [18] M.H. Huang, S. Mao, *Science*, 292, 1897-1899, (2001).
- [19] S.G. Chatterjee, S. Chatterjee, A.K. Ray, A.K. Chakraborty, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 1170-1181, (2015).

MOx/C₆₀ نسبت به سایر جاذب‌های گازی پتانسیل بیشتری در گزینش‌پذیری از خود نشان دهند.

۴. نتیجه‌گیری

نانوچندسازه‌های هیبرید شده از فولرن و اکسیدهای فلزی، افزون بر مزایای تک تک اجزا، ویژگی‌های منحصر بفرد جدیدی را نشان می‌دهد که موجب افزایش کارایی آن‌ها در فرایندهای جذب گازها می‌شود. مولکول‌های اکسید فلزی مورد مطالعه، حین جذب بر روی سطح فولرن C₆₀ به صورت قابل ملاحظه‌ای بار را به سطح فولرن انتقال می‌دهند. انرژی‌های پیوندی بالا، تغییرات قابل ملاحظه در مقادیر آنتالپی، و شکاف HOMO-LUMO برای فولرن C₆₀، پس از جذب اکسیدهای فلزی، نشان‌دهنده برهمکنش‌های قابل ملاحظه در چندسازه‌های MOx/C₆₀ هستند. مطابق با محاسبات انجام شده، نانوچندسازه NiO/C₆₀ نسبت به نانوچندسازه‌های Cu₂O/C₆₀ و ZnO/C₆₀ پایدارتر است.

میزان انتقال بار از نانوچندسازه‌های MOx/C₆₀ به CO در مقایسه با میزان الکترونی که C₆₀ حین برهم‌کنش با این مولکول گاز، به آن انتقال می‌دهد بسیار قابل توجه‌تر است. انرژی‌های پیوندی و تغییرات آنتالپی محاسبه شده برای جذب CO بر روی نانوچندسازه‌های MOx/C₆₀، در مقایسه با جذب آن بر روی C₆₀، چندین برابر بزرگتر هستند. مطابق با این نتایج، نانوچندسازه‌های MOx/C₆₀ از نظر قدرت جذب CO، در مقایسه با C₆₀ جاذب بسیار قوی‌تری هستند. این برهم‌کنش‌ها بر روی NiO/C₆₀، نسبت به چندسازه‌های دیگر MOx/C₆₀ قوی‌ترند.

با توجه به داده‌های به دست آمده برای قطبش‌پذیری، به وضوح می‌توان دید که جاذب‌های با حضور C₆₀، بسیار نرم‌تر از جاذب‌های اکسید فلزی بوده و پیش‌بینی می‌شود که هدایت الکتریکی و واکنش‌پذیری بیشتری از خود نشان دهند. اگرچه نانوچندسازه‌های MOx/C₆₀ از نظر قدرت جذب گاز CO ضعیف‌تر از اکسیدهای فلزی عمل کرده، اما به دلیل اینکه مواد آلی (مانند فولرن) نسبت به مواد معدنی (از جمله اکسیدهای فلزی) راحت‌تر اصلاح می‌شوند، کمپلکس‌های مذکور پتانسیل بیشتری برای گزینش‌پذیری گازها از جمله CO داشته و کار کردن با آن‌ها نیز نسبت به اکسیدهای فلزی به دمای عملیاتی پایین‌تری نیاز دارد.

واضح است شناسایی ترکیبی مقرون به صرفه، سازگار با محیط زیست، با قدرت جذب نسبتاً بالا که در آشکارسازی آلاینده گازی CO گزینش‌پذیر نیز عمل می‌کند و افزون بر این‌ها قادر به کاتالیز کردن فرایند اکسیداسیون آن در دماهای محیطی و هم‌بطن‌طور دماهای بالاتر باشد، می‌تواند در زمینه‌ی حذف یا کاهش این آلاینده‌ی گازی بسیار مفید و سودمند باشد.



- Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, 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, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Wallingford CT, (2013).
- [38] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, NBO 5.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison WI, (2001).
- [39] R. Dennington, T. Keith and J. Millam, GaussView Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, (2009).
- [40] F.W. Biegler Konig, J. Schonbohm, D. Bayles, AIM2000, Journal of computational chemistry, 22, 545 (2001).
- [41] R.F. Bader, H. Essén, Journal of Chemical Physics, 80, 1943-1960, (1984).
- [42] X. Zhao, X. Ren, R. Zhu, Z. Luo, B. Ren, Aquatic Toxicology, 180, 56-70, (2016).
- [43] C.T. Ng, L.Q. Yong, M.P. Hande, C.N. Ong, L.E. Yu, B.H. Bay, G.H. Baeg, International journal of nanomedicine, 12, 1621-1637, (2017).
- [44] J.C. Lavalley, J. Saussey, T. Rais, Journal of Molecular Catalysis, 17, 289-298, (1982).
- [45] C.H. Andersson, Chemistry of Carbon Nanostructures: Functionalization of Carbon Nanotubes and Synthesis of Organometallic Fullerene Derivatives, Doctoral dissertation, Uppsala University, (2011).
- [46] I. Grozdanov, Materials Letters, 19, 281-285, (1994).
- [47] Z.L. Wang, Journal of Physics Condensed Matter, 16, R829-R858, (2004).
- [48] S. Hufner, J. Osterwalder, T. Riesterer, F. Hulliger, Solid State Communications, 52, 793-796, (1984).
- [49] G.A. Sawatzky, J.W. Allen, Physical Review Letters, 53, 2339-2349, (1984).
- [50] R. Gillen, J. Robertson, Journal of Physics Condensed Matter, 25, 165502-1-165502-8, (2013).
- [51] J.P. Perdew, A. Zunger, Physical Review B, 23, 5048-5079, (1981).
- [52] R. Antoine, P. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon, C. Guet, Journal of Chemical Physics, 110, 9771-9772, (1999).
- [53] V. Dimitrov, S. Sakka, Journal of Applied Physics, 79, 1736-1740, (1996).
- [20] A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, E.J. Bottani, Journal of Physical Chemistry B, 105, 135-139, (2001).
- [21] A.M. El Mahdy, Applied Surface Science, 383, 353-366, (2016).
- [22] B. Gao, J.X. Zhao, Q.H. Cai, X.G. Wang, X.Z. Wang, Journal of Physical Chemistry A, 115, 9969-9976, (2011).
- [23] S. Fukuzumi, In: K.M. Kadish, K. Smith, R. Guilard, The Porphyrin Handbook: Inorganic, organometallic and coordination chemistry, Academic Press, San Diego, (2000).
- [24] L. Echegoyen, L.E. Echegoyen, Accounts of chemical research, 31, 593-601, (1998).
- [25] S. Fukuzumi, D.M. Guldi, In: V. Balzani (Ed.), Electron Transfer in Chemistry: Electron-Transfer Chemistry of Fullerenes, Wiley-VCH, Weinheim, p. 270 (2001).
- [26] S. Fukuzumi, H. Imahori, In: V. Balzani (Ed.), Electron Transfer in Chemistry: Electron-Transfer Chemistry of Fullerenes, Wiley-VCH, Weinheim, p. 927 (2001).
- [27] M. Melle-Franco, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, V. Georgakilas, D. Guldi, Journal of the American Chemical Society, 126, 1646-1647, (2004).
- [28] H. Fu, T. Xu, S. Zhu, Y. Zhu, Journal of Environmental Science and Technology, 42, 8064-8069, (2008).
- [29] Z.D. Meng, L. Zhu, J.G. Choi, M.L. Chen, W.C. Oh, Journal of Materials Chemistry, 21, 7596-7603, (2011).
- [30] S.B. Lovern, R. Klaper, Environmental Toxicology and Chemistry, 25, 1132-1137, (2006).
- [31] S.L. Schroeder, M. Gottfried, Advanced Physical Chemistry Laboratory, 1, 1-22, (2002).
- [32] S. Grimme, Journal of computational chemistry, 27, 1787-1799, (2006).
- [33] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R. Schleyer, Journal of computational chemistry, 4, 294-301, (1983).
- [34] J.B. Foresman, Æ. Frisch, Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian, Gaussian Inc., Pittsburgh, (1993).
- [35] F.B. Van Duijneveldt, J.G. van Duijneveldt-Rijdt, J.H. van Lenthe, Journal of Chemical Reviews, 94, 1873-1885, (1994).
- [36] D.W. Schwenke, D.G. Truhlar, Journal of Chemical Physics, 82, 2418-2426, (1985).
- [37] 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, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y.

- [54] A.C. Lasaga, R.T. Cygan, *American Mineralogist*, 67, 328-334, (1982).
- [55] S. Zampolli, I. Elmi, J. Stürmann, S. Nicoletti, L. Dori, G.C. Cardinali, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105, 400-406, (2005).
- [56] B. Bahrami, A. Khodadadi, M. Kazemeini, Y. Mortazavi, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133, 352-356, (2008).
- [57] S. Sarkar, B. Rajbanshi, P. Sarkar, *Journal of Applied Physics*, 116, 114303-1-114303-7, (2014).
- [58] E. Monazami, J.B. McClimon, J. Rondinelli, P. Reinke, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 34854-34862, (2016).
- [59] G.A. Polotskaya, D.V. Andreeva, G.K. El'yashevich, *Technical Physics Letters*, 25, 555-557, (1999).
- [60] A.Y. Pulyalina, V.A. Rostovtseva, Z. Pientka, L.V. Vinogradova, G.A. Polotskaya, *Petroleum Chemistry*, 58, 296-303 (2018).
- [61] V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhhotnichenko, V.A. Pashynska, A.Y. Glamazda, O.M. Vovk, A.M. Rao, *Applications of Surface Science*, 253, 3062-3065, (2007).
- [62] H.B. Lin, J.S. Shih, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 92, 243-254, (2003).
- [63] S. Keshtkar, A. Rashidi, M. Kooti, M. Askarieh, S. Pourhashem, E. Ghasemy, N. Izadi, *Talanta*, 188, 531-539, (2018).

Theoretical Study of the Potential of Biocompatible Fullerene-Nickel Oxide Nanocomposite in the Oxidation Process of the CO Gas Molecule and Reducing its Toxicity

S. Haghgoo, M. Barati*

Technical and vocational university, Tehran, Iran

Abstract

Since the toxicity of some environmental pollutants such as CO decreases during oxidation processes, high-adsorption sensors with the ability of oxidizing this gas are very effectual in detecting and removing it. Metal oxides for oxidation of CO require very high operating temperatures, which makes their use practically impossible and unsafe. According to the investigations, it is predicted that the hybrid of metal oxides and fullerene C_{60} will have the desired potential to catalyze the oxidation process of CO gas and thus eliminate and reduce its toxicity. Carbon based compounds, in addition to being more cost-effective than other gas oxidation catalysts, require low operating temperatures and are biocompatible. In this study, the adsorption of metal oxides Cu_2O , ZnO and NiO on fullerene C_{60} , and also CO sensing properties of these nanocomposites have been theoretically studied. All DFT calculations in this study were performed using G09 software at the B97D/6-311G(d,p) level. NBO theory to analyze charge transfers and AIM2000 software to investigate the chemical nature and strength of bonds have been used. The obtained results from the calculations show that MO_x/C_{60} complexes and especially NiO/C_{60} are much stronger adsorbent for the CO than the C_{60} is. It is also expected that these complexes have more optical and electrical sensitivity in the selectivity of the CO gas. In addition, the results of this research show that the NiO/C_{60} nanocomposite has the necessary potential for the oxidation process of the CO to CO_2 .

Keywords: Nanocomposite; NiO ; Oxidation; Gas Pollutant