

بررسی نظری تاثیر نقص دوگانه بر روی بهبود حساسیت پذیری نانولوله های

بورنیتزیدی نسبت به جذب HCN با استفاده از روشهای DFT

آیدین بهرامی*

ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۶/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۵/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۲۰

چکیده

محاسبات تئوری تابعیت چگالی در سطح *M06/6-31G بر روی نانولوله های خالص و تغییر ساختاریافته بورنیتزیدی (BNNTs) نسبت به جذب گاز HCN به منظور بررسی خصوصیات الکترونیکی و سطح حساسیت پذیری مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور به دست آوردن دید عمیق تر نسبت به زوایای جذب گاز بر روی نانولوله، از جنبه های مختلف ساختاری و الکترونی به این موضوع پرداخته شده است. مطابق نتایج به دست آمده، برهمکنش HCN با سطح خارجی نانولوله خالص منجر به تغییر چشمگیری در ساختار و رسانایی آن نمی شود. عدم تغییر محسوس در میزان گاف انرژی نانولوله خالص پس از فرایند جذب، معرفی آن به عنوان سنسور جاذب گاز HCN را امکان پذیر نمی کند. در حالی که اعمال نقص همزمان تغییر دو جایگاه اتمهای B و N در موقعیت روبروی هم بر روی حلقه شش ضلعی که از آن به اعمال نقص دوگانه جایگاه مخالف یاد خواهد شد نه تنها میزان واکنش پذیری HCN نسبت به سطح را دستخوش تغییر ملموس می کند بلکه حساسیت پذیری جذب گاز توسط نانولوله نیز به طرز چشمگیری افزایش می یابد.

کلمات کلیدی: نانولوله بور نیتزید، HCN، نقص دوگانه جایگاه مخالف، تئوری تابعیت چگالی.

۱- مقدمه

اخیرا نانولوله های نیتزید بور (BNNTs) به عنوان دسته جدیدی از نانو ساختارها به دلیل روش های سنتز منحصر به فرد و خواص شگفت آور، توجهات را به سمت خود جلب کرده اند [۱-۲]. با توجه به اینکه BNNT ها از لحاظ شیمیایی و گرمایی پایدارتر از نانولوله های کربنی تک دیواره (CNTs) هستند، این نانولوله های معدنی، کاربردهای ارزشمندی در ساخت برخی از نانودستگاهها که در محیط های خطرناک و با درجه حرارت بالا به کار می روند [۳، ۴] پیدا کرده است.

نظارت و کنترل گاز به عنوان یکی از مهمترین زمینه های تحقیقاتی، منجر به توسعه مواد حساس به گاز و دستگاه های حذف مواد شیمیایی خطرناک می شود [۵-۷]. به علت داشتن سطح بیرونی واکنش بالا، نانولوله ها موضوع تحقیقات گسترده ای در زمینه مطالعات حسگرهای گازی، تولید دستگاه ذخیره سازی هیدروژن و یا حذف گازهای سمی در دهه گذشته بوده اند. مطالعه برهمکنش مابین BNNTs و گازهای خطرناک، برای روشن کردن خواص آنها می تواند بسیار جذاب باشد. تاکنون جذب

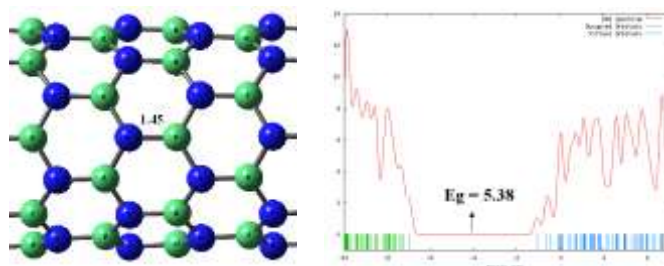
مولکول های چندگانه مانند H_2 , N_2 , O_2 و H_2O با BNNT مورد بررسی قرار گرفته است [۸]. هیدروژن سیانید (HCN) به عنوان یک گاز سمی برای انسان و حیوانات بسیار مرگبار است. بنابراین نظارت و کنترل آن در محیط های مختلف از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۹]. در پژوهش حاضر، ما به صورت محاسباتی علاقه مند به این هستیم که به دو سوال زیر پاسخ دهیم: (۱) آیا BNNT را می توان به عنوان یک سنسور بالقوه جاذب گاز HCN پیشنهاد داد؟ (۲) در غیر اینصورت، آیا می توانیم روش جدیدی را برای بهبود حساسیت BNNT ها نسبت به جذب گاز HCN معرفی کنیم؟

۲- روش های محاسباتی

نانولوله بور نیتریدی خالص (BNNT) و تحت نقص ساختاری قرار گرفته و کمپلکس های آنها در حضور HCN، با استفاده از روش DFT و استفاده از تابعیت M06 و مجموعه پایه 6-31g (d) و با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 بهینه سازی شده است. پس از انجام محاسبات فرکانس، در سطح محاسباتی یکسان با بهینه سازی، آنالیز DOS بر روی پایدارترین ساختار انجام گرفته است. نرم افزارهای Gauss View 6.0 و GaussSum به منظور به دست آوردن نتایج آنالیزها و تحلیل آنها مورد استفاده قرار گرفته اند.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) نشان دهنده نانولوله بورنیتریدی خالص بهینه شده با استفاده از متد محاسباتی اشاره شده و نمودار DOS مربوط به آن است. مطابق این شکل، نانولوله از نوع زیگزاگ ($8,0$) با طول $17,13 \text{ \AA}$ و قطر $6,22 \text{ \AA}$ می باشد. دو سایت فعال مربوط به اتمهای B و N که با پیوندی به طول $1,45 \text{ \AA}$ ساختار نهایی نانولوله را تشکیل می دهند در شکل مشخص است. باندگپ به دست آمده برای این ساختار مطابق نمودار DOS برابر $5,38 \text{ eV}$ به دست آمده است.



شکل ۱- ساختار بهینه شده نانولوله خالص BNNT و نمودار DOS مربوط به آن.

به منظور بررسی جذب گاز HCN بر روی BNNT، این مولکول از هر دو سمت H و N بر روی موقعیتهای N و B قرار گرفته بر سطح نانولوله از فاصله عمودی $2,3 \text{ \AA}$ نسبت به سطح، تحت انجام محاسبات بهینه سازی و فرکانس قرار گرفت. انرژی جذب (E_{ad}) گاز بر روی سطح خارجی نانولوله با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$E_{ad} = E_{tot}(\text{HCN/BNNT}) - E_{tot}(\text{BNNT}) - E_{tot}(\text{HCN}) \quad (1)$$

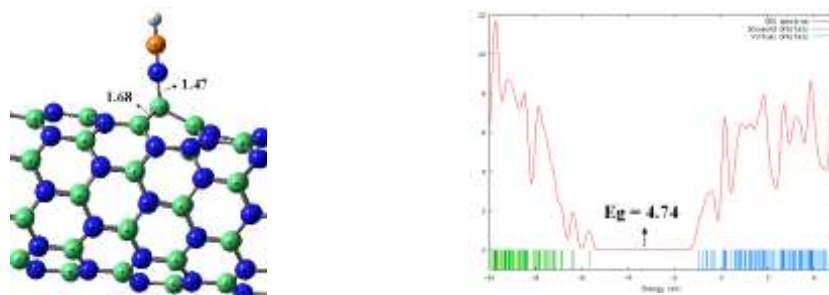
نتایج به دست آمده از جذب HCN بر روی نانولوله BNNT در جدول (۱) گزارش شده است.

مطابق نتایج به دست آمده، جذب گاز HCN از هر دو موقعیت هیدروژن و نیتروژن، سبب افزایش در فاصله ترازهای HOMO و LUMO به اندازه ۱۰٪ شده است. بررسی اختلاف انرژی ترازهای HOMO و LUMO در حالت خالص و پس از جذب نشان می دهد که در هر دو موقعیت جذبی، سطح تراز HOMO کاهش و سطح تراز LUMO افزایش یافته است. به عبارتی دیگر، ناپایداری تراز LUMO در اثر افزایش میزان انرژی پس از جذب، سبب افزایش گپ انرژی و در نتیجه کاهش میزان خصلت فلزی نانولوله جاذب HCN در مقایسه با نمونه بدون برهمکنش آن است. علاوه بر این مقادیر انرژی پیوند در هر دو موقعیت جذبی

جدول (۱) مقادیر انرژی کل، انرژی پیوند (E_b)، انرژی HOMO-LUMO و انرژی باندگپ جذب HCN بر روی BNNT

Structure	Total energy (a.u)	E_b (kCal/mol)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E_g (eV)	$\Delta E_g\%$
Pure BNNT(8,0)	-5108.7501	-	-6.98	-1.6	5.38	-
HCN(H)+BNNT	-5202.1132	-3.33	-7.08	-1.15	5.93	10
HCN(N)+BNNT	-5202.1130	-3.20	-6.89	-0.96	5.93	10

که از مرتبه ۳ kCal/mol به دست آمده نشان دهنده برهمکنش بسیار ضعیف و از نوع واندروالس جذب HCN بر روی BNNT است. طول پیوند H(HCN)...N(BNNT) برابر با ۲٫۳۱ و طول پیوند N(HCN)...B(BNNT) برابر ۲٫۸۰ آنگستروم به دست آمده که در تطابق با انرژی های پیوندی است. به منظور غلبه بر این ضعف، نقص همزمان تغییر دو جایگاه اتمهای B و N در موقعیت روبروی هم بر روی حلقه شش ضلعی در ساختار اعمال شده و پس از بهینه سازی و انجام محاسبه فرکانس به منظور تایید اینکه ساختار نهایی مربوط به حالت پایه انرژی است، تحت انجام فرایند جذب HCN از هر دو موقعیت هیدروژن و نیتروژن قرار گرفت. مطابق نتایج به دست آمده پایدارترین وضعیت از بین حالات مختلف جذب، مربوط به زمانی است که مولکول HCN از سمت اتم نیتروژن خود با اتم B تغییر موضع یافته وارد برهم کنش می شود. شکل ۲، این برهمکنش و نمودار DOS مربوط به آن را نشان می دهد.



شکل ۲- ساختار بهینه شده جذب گاز HCN در پایدارترین موقعیت بر روی نانولوله BNNT تحت نقص و نمودار DOS مربوط به آن.

مطابق شکل، طول پیوند $N(HCN)...B^*(BNNT)$ برابر $1,47$ آنگستروم به دست آمده که نشانگر ایجاد یک برهمکنش بسیار قوی از نوع پیوند شیمیایی است. انرژی پیوند در حدود $43-36$ kcal/mol مویند صحت طول پیوند به دست آمده است. نمودار DOS اختلاف انرژی بین اربیتالهای هومو و لومو ساختار جاذب HCN را برابر $4,74$ eV نشان میدهد که در مقایسه با باند گپ به دست آمده برای ساختار BNNT قرار گرفته تحت نقص همزمان تغییر دو جایگاه که برابر $3,17$ eV است تغییری در حدود 50% نشان میدهد. این تغییر، در اثر ناپایداری تراز LUMO پس از جذب HCN به دلیل افزایش میزان انرژی، حاصل شده که سبب افزایش میزان گپ انرژی و در نتیجه کاهش میزان خصلت فلزی نانولوله جاذب HCN در مقایسه با نمونه بدون برهمکنش آن شده است. علاوه بر این، ایجاد پیوند قوی و از نوع شیمیایی بین نانولوله تحت نقص قرار گرفته و HCN عامل دیگر افزایش حساسیت است که موجب تغییر ملموس در خواص الکترونیکی نانولوله شده است. با این حال به دلیل انرژی بالای جذب، عمل واجذب مولکول به سختی انجام گرفته و زمان لازم برای واجذب افزایش می یابد. با این حال این میزان تغییر در E_g به اندازه ای است که میتوان ساختار دستکاری شده BNNT را به عنوان یک سنسور بالقوه جاذب گاز HCN معرفی نمود.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، جذب HCN بر روی BNNT خالص و تحت نقص دوگانه جایگاه مخالف (Anti-antisite) با استفاده از محاسبات تئوری تابعیت چگالی مورد آزمایش قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که نه تنها جذب مولکول HCN بر روی BNNT بسیار ضعیف و از نوع واندروالس است بلکه نمی تواند به طور قابل توجهی خواص الکترونیک نانولوله را نیز تغییر دهد. با این حال، نتایج به دست آمده اثبات می کنند که اعمال نقص دوگانه همزمان B-B بر روی سطح خارجی BNNT می تواند به طور قابل توجهی واکنش پذیری و حساسیت BNNT به جذب HCN را افزایش دهد. به طوری که میتوان ساختار جدید را به عنوان سنسور بالقوه جاذب گاز HCN معرفی نمود. نتایج به دست آمده می تواند بینش ما را نسبت به طبیعت BNNT و مشتق تحت نقص همزمان قرار گرفته آن، به عنوان جاذب های مناسب گاز HCN افزایش دهد.

۵- مراجع

- [1] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima and H. Yusa, *Appl Phys Lett*, **69** (1996) 2045.
- [2] X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, and M.L. Cohen, *Europhys. Lett.* **28** (1994) 335.
- [3] E. Hernandez, C.P. Goze, A. Bernier, A. Rubio, *Phys Rev Lett.* **80** (1998) 4502.
- [4] A. P. Suryavanshi, M. Yu, J. Wen, C.C. Tang, Y. Bando, *Appl Phys Lett.* **84** (2004) 2527.
- [5] J. Beheshtian, M. Kamfiroozi, Z. Bagheri, A. Ahmadi, *Phys. E.* **44** (2011) 546.
- [6] J. Beheshtian, Z. Bagheri, M. Kamfiroozi, A. Ahmadi, *Microelectron. J.* **42** (2011) 1400.
- [7] A. Ahmadi, N.L. Hadipour, M. Kamfiroozi, Z. Bagheri, *Sens. Actuators B: Chem.* **161** (2012) 1025.

[8] J. Zhao, Y. Ding, *J Phys Chem C*. **112** (2008) 20206.

[9] T.L. Blank, M.V. Roloff, R.D. Short, S.M. Schuengel, W.E. Ribelin, *Toxicology Letters*, **18** (Suppl.1) (2002) 136.