

بررسی نظری جذب فرمالدهید بر روی نانوصفحه‌های آلومینیوم نیتريد بر مبنای روش

های DFT و مطالعه اثر دوپه کردن عناصر B و Ga

مریم جلالی، ابراهیم نعمتی کنده*

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۲۳

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۵/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۸

چکیده

بسیاری از داروهای صنعتی و طبیعی و دسته وسیعی از مواد آلی دارای گروه‌های آلهیدی هستند، بنابراین طراحی سنسورهای حساس به گروه عاملی آلهیدی می‌تواند کمک شایانی برای اندازه‌گیری کمی و کیفی این مواد ارائه دهد. به همین دلیل در این کار پژوهشی خاصیت سنسوری صفحه‌های نانومتری آلومینیوم نیتريد خالص و نانوصفحه‌های آلومینیوم نیتريد دوپه شده با عناصر B یا Ga برای جذب فرمالدهید مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور محاسبات مکانیک کوانتومی بر مبنای روش‌های چگالی تابعی برای بررسی نحوه جذب فرمالدهید روی نانوصفحه‌های آلومینیوم نیتريد به همراه محاسبات AIM و NBO برای درک عمیق تر برهم‌کنش‌های بین مولکولی انجام گرفت. نتایج حاصل نشان می‌دهد که برهم‌کنش اسید-باز لوپیس بین اتم O از مولکول CH_2O و Al از نانوصفحه آلومینیوم نیتريد خالص و دوپه شده با B یا اتم Ga در نانو صفحه دوپه شده با Ga باعث ایجاد پیوند شیمیایی نسبتاً قوی بین نانوصفحه‌ها و CH_2O می‌گردد. به عبارتی جذب شیمیایی CH_2O روی نانوصفحه‌های مورد مطالعه می‌تواند به عنوان یک عامل مؤثر در طراحی سنسورهای جدید و با دقت بالا در اندازه‌گیری کمی و کیفی مواد شیمیایی دارای گروه عاملی آلهیدی به کار گرفته شود.

کلمات کلیدی: آلومینیوم نیتريد، فرمالدهید، تابعی چگالی، AIM، NBO

۱- مقدمه

پس از کشف نانولوله‌های کربنی، تحقیقات بسیاری بر روی نانولوله‌های غیرکربنی انجام شده که خواص الکترونی درونی این ترکیبات را مشخص کرده است. در این میان نانولوله‌های آلومینیوم نیتريد (AlNNT) که یک ترکیب دوتایی ساخته شده از عناصر گروه ۳ و ۵ همسایه کربن در جدول تناوبی هستند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱،۲]. نانولوله‌های آلومینیوم نیتريد نخستین بار در سال ۲۰۰۲ به صورت نظری پیش‌بینی [۳] و سپس در سال ۲۰۰۳ سنتز شدند [۴]. آلومینیوم نیتريد یک نیمه‌هادی با شکاف انرژی پهن در حدود 6.2 eV می‌باشد [۵]. این نوع نانولوله‌ها خواص فیزیکی بهتری نسبت به نانولوله‌های کربنی دارند که این خواص ویژه موجب افزایش روزافزون مطالعه بر روی این مواد شده است. از جمله خواص فیزیکی آنها می‌توان به مقاومت در مقابل اکسایش، دمای ذوب بالا، سختی و مقاومت در مقابل خوردگی و مقاومت مکانیکی بالا اشاره کرد. همچنین پایداری گرمایی بالای آنها و خنثی بودن از لحاظ شیمیایی، دو خاصیت برجسته این نانولوله‌ها است که آنها را از نانولوله‌های کربنی متمایز کرده است [۶،۷].

فرمالدهید (CH_2O)، گازی بی‌رنگ با بوی تند بوده و ساده‌ترین عضو گروه آلدئیدها است. فرمالدهید اولین بار توسط دانشمند روسی به نام الکساندر باتلر در سال ۱۸۵۹ کشف شد. این گاز به آسانی از احتراق ناقص ترکیبات حاوی کربن ایجاد می‌شود [۸]. در دود حاصل از آتش‌سوزی جنگلها، حجم زیادی از فرمالدهید وارد جو می‌شود. همچنین، دود حاصل از آگزوز اتومبیلها و دود سیگار هم دارای مقادیری فرمالدهید هستند. همچنین بسیاری از ترکیبات شیمیایی و داروهای طبی همانند گلوکارآلدئید، سینامالدهید، استرپتومایسین و ... حاوی گروه عاملی آلدئیدی یا کتونی هستند. بنابراین امکان اندازه‌گیری یا جذب این مواد شیمیایی بر روی نانوجاذب‌هایی همانند نانوصفحات آلومینیوم نیتريد می‌تواند راهگشای مناسبی در اندازه‌گیری کمی و کیفی این مواد باشد. به همین دلیل در این کار پژوهشی محاسبات مکانیک کوانتومی بر مبنای روش‌های چگالی تابعی (DFT) برای بررسی نحوه جذب آلدئید روی نانوصفحه‌های آلومینیوم نیتريد انجام گرفت. همچنین محاسبات نظری اتم در مولکول (AIM) و نظریه اوربیتال‌های پیوند طبیعی (NBO) برای درک عمیق تر طبیعت برهم‌کنش‌های بین مولکولی به کار گرفته شد.

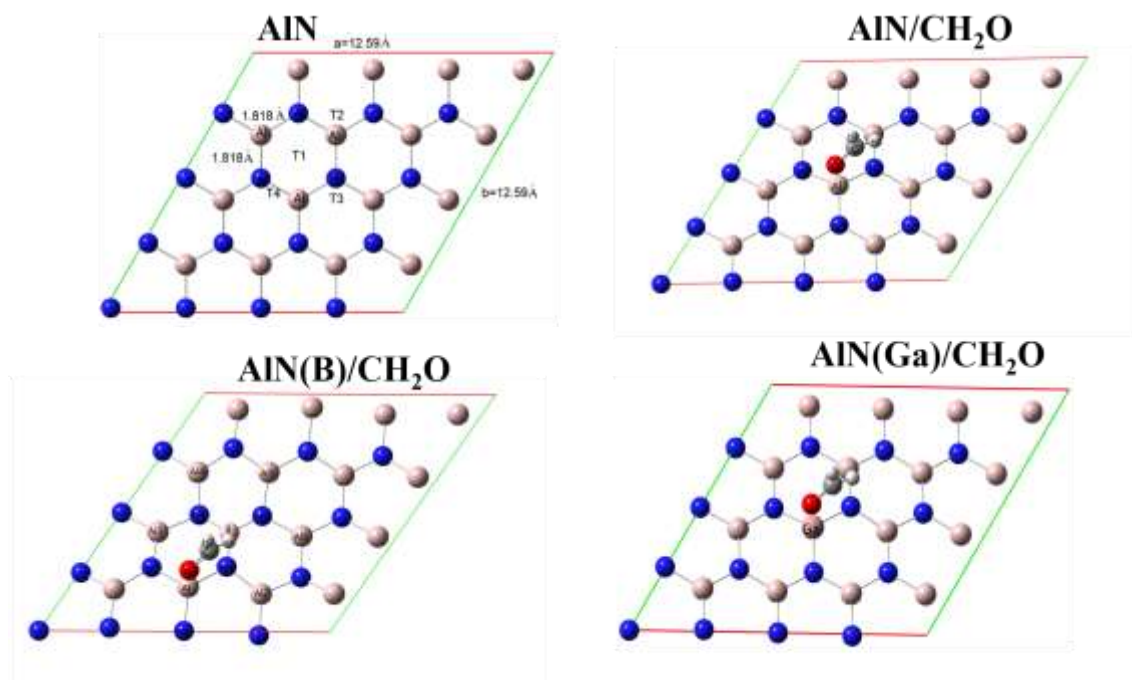
۲- روش‌های محاسباتی

نانوصفحه آلومینیوم نیتريد خالص (AIN)، آلومینیوم نیتريد دوپه‌شده با B (AIN(B))، آلومینیوم نیتريد دوپه‌شده با Ga (AIN(Ga)) و کمپلکس‌های این نانوصفحه‌ها با فرمالدهید (CH_2O) با به کارگیری شرایط مرزی دوره‌ای (PBC) و به روش DFT با استفاده از تابعی PBE-PBE با مجموعه پایه 6-31g (d) و با استفاده از نرم‌افزار Gaussian 16 [۹] بهینه‌سازی شده و سپس آنالیز NBO [۱۰] و AIM [۱۱] روی پایدارترین ساختارها از نظر انرژی انجام گرفته است. آنالیز NBO با استفاده از نرم‌افزار NBO6 [۱۲] و آنالیز AIM با استفاده از نرم‌افزار Multiwfn3.4 [۱۳] صورت گرفته است. برای انجام این دو آنالیز ساختارهای بهینه شده با اعمال PBC در دو جهت فضایی به اندازه ۳ واحد کسترش یافته و با برداشتن شرایط PBC اتم‌های انتهایی با هیدروژن پر شده و برای انجام آنالیز NBO و AIM محاسبات انرژی روی چنین ساختارهای گسترده‌ای انجام گرفت.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- بهینه‌سازی و بررسی پارامترهای انرژی

شکل (۱) نشان دهنده نانوصفحه‌های AIN و کمپلکس‌های nanosheet/ CH_2O بهینه شده در سطح نظری PBE-PBE/6-31g* و موقعیت‌های متفاوت جذب فرمالدهید بر روی نانوصفحه AIN است. در این شکل دیده می‌شود که پس از بهینه‌سازی طول پیوند Al-N به اندازه 1.818 \AA بدست آمد که کاملاً در توافق با مقدار تجربی 1.8 \AA [۱۴] گزارش شده در منابع است. همچنین طول و عرض نانوصفحه دوبعدی بعد از بهینه‌سازی برای $\text{Al}_{16}\text{N}_{16}$ برابر 12.59 \AA بدست آمده است.



شکل (۱): نانو صفحه‌ها و کمپلکس‌های بهینه شده در سطح نظری PBE-PBE/6-31g*.

چهار موقعیت جذب متفاوت برای جذب فرمالدهید روی AlN به صورت زیر هستند: T1: موقعیت جذب در مرکز شش ضلعی،

T2: موقعیت جذب روی اتم Al، T3: موقعیت جذب روی اتم N و T4: موقعیت جذب روی پیوند Al-N.

کمپلکس‌های نانوصفحه‌های AlN(B) و AlN(Ga) با CH₂O نیز از موقعیت‌های مختلف T1-T4 بهینه‌سازی شد. به این

منظور CH₂O در فاصله عمودی ~2.5 Å از سطح نانوصفحه در هریک از موقعیت‌های T1-T4 بهینه‌سازی شده و پایدارترین

حالت‌های ممکن بعد از بهینه‌سازی در شکل (۱) نشان داده شده است.

انرژی کل جذب (E_{ads}) گاز بر روی سطح بیرونی نانوصفحه‌ها می‌تواند به صورت زیر محاسبه شود:

$$E_{ads} = E_{sheet/gas} - (E_{sheet} + E_{gas}) \quad (1)$$

که در آن، $E_{sheet/gas}$ انرژی کل کمپلکس nanosheet/CH₂O، E_{sheet} و E_{gas} به ترتیب نشان‌دهنده انرژی کل نانوصفحه‌های

خالص و مولکول گاز خالص است. همچنین بعد از جذب گاز روی نانوصفحه تغییرات فیزیکی در ساختار نانوصفحه و مولکول

اتفاق می‌افتد. بنابراین تغییرات انرژی کل فرایند جذب (E_{ads}) را می‌توان به دو بخش انرژی برهم‌کنش (E_{int}) و انرژی تغییر

شکل (E_{def}) تقسیم‌بندی کرد. برای محاسبه این سهم‌ها معادلات زیر بکار می‌رود:

$$E_{ads} = E_{int} + E_{def} \quad (2)$$

$$E_{int} = E_{sheet/gas} - (E_{sheet \text{ in complex}} + E_{gas \text{ in complex}}) \quad (3)$$

$$E_{def} = E_{def}^{sheet} + E_{def}^{gas} = (E_{sheet \text{ in complex}} - E_{pristine \text{ sheet}}) + (E_{gas \text{ in complex}} - E_{isolated \text{ gas}}) \quad (4)$$

که در آن $E_{sheet \text{ in complex}}$ و $E_{gas \text{ in complex}}$ به ترتیب انرژی نانوصفحه‌ها و گاز در کمپلکس nanosheet/CH₂O است.

نتایج حاصل از جذب فرمالدهید بر روی نانوصفحه های مورد اشاره در جدول (۱) گزارش شده است.

جدول (۱): مقادیر سطح انرژی اوربیتال HOMO (ϵ_H)، انرژی اوربیتال LUMO (ϵ_L)، فاصله باندگپ (HLG)، انرژی جذب (E_{ads})، انرژی برهم کنش (E_{int})، انرژی تغییر شکل (E_d)، پتانسیل شیمیایی (μ)، سختی شیمیایی (η) و الکترون خواهی (ω) بر اساس eV.

system	cite	ϵ_H	ϵ_L	HLG	E_{ads}	E_d	E_{int}	μ	η	ω
AlN	Cell	-5.265	-2.216	3.049	-	-	-	-3.740	1.525	4.588
	T1	-5.148	-3.821	1.326	-0.623	0.142	-0.765	-4.484	0.663	15.163
	T2	-5.146	-3.863	1.283	-0.624	0.142	-0.765	-4.505	0.642	15.816
	T3	-5.148	-3.821	1.327	-0.623	0.142	-0.765	-4.484	0.663	15.159
	T4	-5.148	-3.821	1.326	-0.624	0.142	-0.766	-4.484	0.663	15.163
AlN(B)	Cell	-5.236	-2.189	3.047	-	-	-	-3.712	1.523	4.524
	complex	-5.143	-3.896	1.248	-0.731	0.103	-0.834	-4.520	0.624	16.373
AlN(Ga)	Cell	-5.277	-2.256	3.021	-	-	-	-3.766	1.510	4.696
	complex	-5.172	-3.481	1.692	-0.566	0.080	-0.646	-4.326	0.846	11.065

نتایج حاصل نشان می‌دهد که با جذب شدن مولکول CH_2O روی نانوصفحه AlN فاصله ترازهای HOMO و LUMO (HLG) کاهش یافته است. بیشترین میزان کاهش مربوط به جذب مولکول CH_2O از موقعیت T2 است. البته تفاوت بسیار کمی بین چهار موقعیت T1-T4 دیده می‌شود.

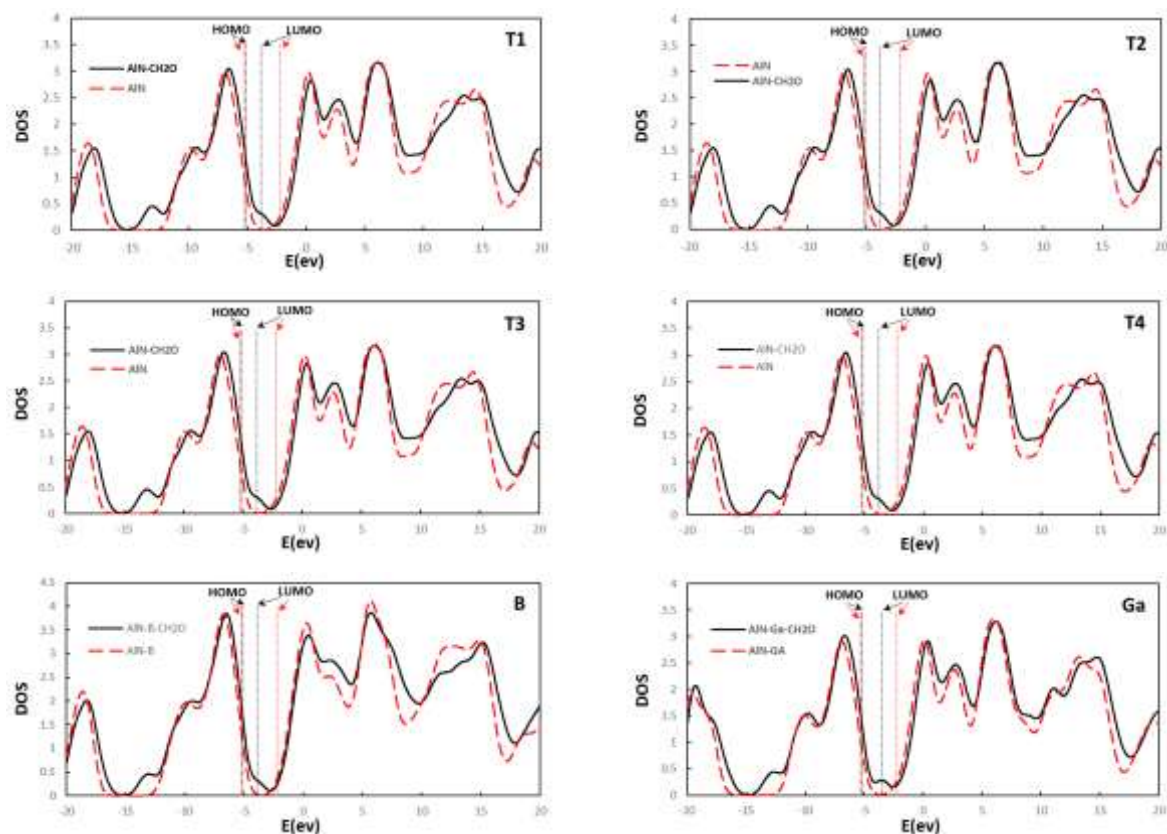
بررسی تفاوت مشاهده شده بین سطح انرژی ترازهای HOMO و LUMO در نانوصفحه خالی با حالت کمپلکس $nanosheet/CH_2O$ نشان می‌دهد که سطح تراز HOMO از مقدار $-5/265$ در نانوصفحه خالی به مقدار $-5/148$ در حالت کمپلکس AlN/CH_2O افزایش می‌یابد. در حالیکه تراز LUMO در نانوصفحه خالی از مقدار انرژی $-2/216$ به میزان $-3/821$ در سه حالت T1, T3, T4 و $-3/863$ در حالت T2 کاهش یافته است. به عبارتی دیده می‌شود که پایدار شدن تراز LUMO باعث کمتر شدن فاصله HLG و در نتیجه افزایش میزان خاصیت فلزی جاذب و مولکول در مقایسه با جاذب خالص است.

کاهش HLG متناسب با کاهش پتانسیل شیمیایی (μ) و کاهش سختی شیمیایی (η) است و در نتیجه موجب افزایش الکترون-خواهی (ω) می‌گردد. چنانچه دیده می‌شود تفاوت بسیار اندکی بین این مقادیر در مورد موقعیت‌های جذب T1-T4 دیده می‌شود. و بر همین مبنای می‌توان گفت که ارجحیت خاصی برای جذب CH_2O روی نانوصفحه AlN برای هیچ کدام از موقعیت‌های جذب T1-T4 برقرار نیست.

باتوجه به نتایج جدول (۱) و از مقایسه جذب CH_2O روی نانوصفحه AlN خالص و دوپه شده با B و Ga می‌توان نتیجه گرفت که میزان واکنش‌پذیری AlN(B) بیشتر از AlN خالص و آن هم بیشتر از AlN(Ga) می‌باشد. زیرا اولاً فاصله HLG در AlN(B) ($1/248$) از AlN خالص ($\sim 1/32$) و AlN(Ga) ($1/692$) کمتر بوده و در نتیجه میزان خاصیت فلزی جاذب و مولکول در AlN(B) بیشتر است. ثانیاً E_{ads} برای AlN(B) ($-0/731$) از AlN خالص ($-0/624$) و AlN(G) ($-0/566$) بیشتر است. بنابراین

جذب شیمیایی قوی تری بین CH_2O و نانو صفحه $\text{AlN}(\text{B})$ وجود دارد. قابل ذکر است که، مقادیر محاسبه شده برای E_{ads} که همگی منفی و بیشتر از 0.5 eV است نشان می‌دهد که برهمکنش ایجاد شده بین CH_2O و نانوصفحه‌ها عمدتاً دارای ماهیت جذب شیمیایی هستند.

طیف چگالی حالت‌های (DOS) محاسبه شده برای موقعیت‌های T1-T4 در نانو صفحه AlN خالص، $\text{AlN}(\text{B})$ ، $\text{AlN}(\text{Ga})$ در کمپلکس‌های $\text{nanosheet}/\text{gas}$ در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۲): طیف‌های چگالی حالت (DOS) برای چهار موقعیت T1-T4 و $\text{AlN}(\text{B})$ و $\text{AlN}(\text{Ga})$

ساختار یکسان DOS برای هر چهار موقعیت T1-T4 کاملاً در توافق با نتایج آنالیز انرژی می‌باشد. به عبارتی می‌توان گفت که هیچ ارجحیتی برای جذب شدن CH_2O روی نانوصفحه AlN برای هیچ کدام از موقعیت‌های T1-T4 وجود ندارد. همچنین در این شکل‌ها مشارکت اوربیتال LUMO مربوط به CH_2O در ناحیه باند گپ دیده می‌شود که دلیل کاهش باند گپ در حالت کمپلکس $\text{nanosheet}/\text{CH}_2\text{O}$ نسبت به حالت خالص است.

۳-۲- بررسی مرتبه و طول پیوند

طول پیوندهای مربوط به برهمکنش بین CH_2O و نانوصفحه‌های مختلف به همراه مرتبه پیوندهای محاسبه شده به روش وایبرگ (WBO) در جدول (۲) گزارش شده است. آنالیز مرتبه و طول پیوندها و نتایج نشان داده شده در شکل (۱) نشان می‌دهد که جذب شدن مولکول CH_2O بر روی نانوصفحه‌های AlN (و AlN دوپه‌شده با Ga) با ایجاد پیوند قوی بین $\text{Al}-\text{O}$ یا $\text{Ga}-$

O) و پیوند هیدروژنی بین نیتروژن (قرار گرفته در موقعیت اورتو نسبت به Al یا Ga متصل به O) و هیدروژن مولکول CH₂O صورت می‌گیرد. در حالی که در مورد AlN دوپه‌شده با B جذب مولکول از طریق ایجاد پیوند قوی بین O و Al (قرار گرفته در موقعیت متا نسبت به B) و پیوند هیدروژنی بین N (قرار گرفته در موقعیت متا نسبت به B) و هیدروژن مولکول CH₂O صورت می‌گیرد. در نتیجه دیده می‌شود که در اثر دوپه‌کردن عناصر گروه III در نانوصفحه AlN از بالا به پایین تمایل برای جذب مولکول CH₂O کاهش پیدا می‌کند.

جدول (۲): طول و مرتبه پیوند محاسبه شده برای کمپلکس‌های CH₂O/nanosheet. X نشان دهنده Al در AlN و AlN(B) و Ga در AlN(Ga) است.

موقعیت جذب	طول پیوند (Å)		مرتبه پیوند (WBO)	
	X-O	H-N	X-O	H-N
T1	2.094	2.545	0.195	0.009
T2	2.081	2.556	0.198	0.009
T3	2.095	2.545	0.195	0.009
T4	2.095	2.544	0.195	0.009
AlN(Ga)/CH ₂ O	2.257	2.581	0.174	0.009
AlN(B)/CH ₂ O	2.086	2.515	0.201	0.006

۳-۲- بررسی پیکربندی الکترونی برای دهنده - پذیرنده الکترونی

نتایج آنالیز پیکربندی الکترونی برای دهنده‌پذیرنده الکترونی حاصل از روش NBO همراه با انرژی این برهم‌کنش‌ها (E²) در جدول (۳) گزارش شده است. در این جدول تنها مهم‌ترین برهم‌کنش‌ها از لحاظ انرژی گزارش شده‌اند.

جدول (۳) نشان می‌دهد که قوی‌ترین برهم‌کنش‌ها برای کمپلکس‌های T1-T4 مربوط به جفت الکترون‌های غیرپیوندی (LP) اتم O از مولکول CH₂O به عنوان دهنده و NBO های از نوع LP* روی اتم Al به عنوان گیرنده می‌باشد. همچنین وجود برهم‌کنش از نوع پیوند هیدروژنی بین H (از مولکول CH₂O) و N (از نانوصفحه AlN) قابل استنباط است. در مورد ساختار نانوصفحه دوپه‌شده با B نیز وجود برهم‌کنش قوی از نوع اسیدباز لوئیس (بین اتم O به عنوان دهنده و Al به عنوان گیرنده) همانند ساختارهای T1-T4 قابل مشاهده است. همچنین دیده می‌شود که در این مورد اتم B به عنوان اسید لوئیس عمل نمی‌کند بلکه اتم Al مجاور را برای پذیرش نقش اسید لوئیس تقویت می‌کند. می‌توان دلیل این امر را به کوچک‌تر بودن شعاع اتمی B نسبت به Al و در نتیجه توانایی کمتر آن در پذیرش نقش اسید لوئیس نسبت داد. اما در مورد پیوند هیدروژنی، مشارکت اتم B با استفاده از اوربیتال‌های طبیعی پیوندی از نوع BD(B-N) به عنوان دهنده به BD*(C-H) به عنوان پذیرنده علاوه بر موارد ذکر شده در بالا قابل مشاهده است. ولی در مورد نانوصفحه دوپه‌شده با Ga مشاهده می‌شود که برعکس مورد B، خود اتم Ga نقش اسید لوئیس را ایفا می‌کند و مولکول CH₂O با ایجاد برهم‌کنش اسید-باز لوئیس از طرف اتم O خود به سمت اتم Ga روی سطح نانوصفحه دوپه‌شده جذب می‌شود. در این مورد نیز می‌توان گفت چون شعاع اتمی Ga از Al بیشتر است توانایی

بیشتری برای ایفای نقش اسید لوئیس نسبت به Al دارد. وجود پیوند هیدروژنی بین اتم H (از مولکول CH₂O) با اتم N (از) نانوصفحه) نیز در این مورد قابل استنباط است.

جدول (۳): پیکربندی الکترونی برای دهنده - پذیرنده الکترونی حاصل از روش NBO همراه با انرژی این برهم کنشها (E^2)

System	Donor NBO (i)	Acceptor NBO (j)	$E^2(\text{kcal/mol})$
T1	LP(O)	LP*(Al)	41.32
	LP(N)	BD*(C—H)	0.98
	BD(C—H)	BD*(Al—N)	0.42
T2	LP(O)	LP*(Al)	42.86
	BD(Al—N)	BD*(C—H)	1.66
	BD(C—H)	BD*(Al—N)	0.38
T3	LP(O)	LP*(Al)	41.39
	BD(Al—N)	BD*(C—H)	1.61
	BD(C—H)	BD*(Al—N)	0.41
T4	LP(O)	LP*(Al)	41.32
	BD(Al—N)	BD*(C—H)	1.71
	BD(C—H)	BD*(Al—N)	0.43
AlN(B)/CH ₂ O	LP(O)	LP*(Al)	42.58
	BD(B—N)	BD*(C—H)	0.59
	BD(Al—N)	BD*(C—H)	0.59
AlN(Ga)/CH ₂ O	LP(O)	LP*(Ga)	32.99
	LP(N)	BD*(C—H)	0.98
	BD(C—H)	BD*(Al—N)	0.27

۳-۳- نتایج آنالیز AIM

نظریه کوانتومی اتم در مولکول (AIM) با استفاده از آنالیز چگالی الکترونی ($\rho(r)$) ابزارهایی ارزشمند برای مطالعه ماهیت پیوندها و برهمکنشهای بین مولکولی ارائه می‌دهد [۱۱]. بر اساس این نظریه یک نقطه‌ی بحرانی دانسیته الکترونی می‌تواند در چهار طبقه نقطه‌ی بحرانی اتمی (ACP)، پیوندی (BCP)، حلقه (RCP) و قفس (CCP) قرار می‌گیرد. در آنالیز توپولوژی، چگالی الکترونی ($\rho(r)$) و لاپلاسیان چگالی الکترونی ($\nabla^2\rho(r)$) نقش مهمی در تقسیم‌بندی و شناسایی انواع مختلف برهم‌کنش‌های شیمیایی یا فیزیکی ایفا می‌کنند. یک BCP با مقادیر منفی $\nabla^2\rho(r)$ و مقادیر بزرگ $\rho(r)$ (دارای بزرگی 10^{-1} a.u.) به عنوان یک برهم‌کنش از نوع کوالانسی (اشتراکی) در نظر گرفته می‌شود.

همچنین در حالتی که $\nabla^2\rho(r)$ دارای مقادیر مثبت باشد می‌توان برهم‌کنشهای پیوندی را در دسته‌بندی‌های غیراشتراکی (که شامل برهم‌کنشهای یونی و واندروالسی است) نیز طبقه‌بندی کرد. در این حالت بر اساس نظریه ویریال کوانتومی تعادل بین دانسیته انرژی جنبشی الکترون $G(r)$ و دانسیته انرژی پتانسیل الکترونی $V(r)$ نشان‌دهنده ماهیت برهم‌کنش است و بنابراین نسبت $G(r)/|V(r)|$ می‌تواند به عنوان یک شاخص مناسب در طبقه‌بندی پیوندها مورد استفاده قرار گیرد. به صورتیکه اگر این نسبت از مقدار $0/5$ کمتر باشد، ماهیت برهم‌کنش به صورت خالص از نوع اشتراکی (کوالانسی) خواهد بود، و اگر این نسبت از مقدار ۱ بیشتر باشد می‌توان برهم‌کنش را به صورت کاملاً غیر کوالانسی در نظر گرفت.

جدول (۴) نشان دهنده نتایج آنالیز AIM در مورد کمپلکس‌های مورد مطالعه است.

جدول (۴): دانسیته الکترونی $\rho(r)$ ، لاپلاسیان دانسیته الکترونی $\nabla^2\rho(r)$ ، دانسیته انرژی جنبشی الکترون $G(r)$ ، دانسیته انرژی پتانسیل الکترونی $V(r)$ و نسبت $G(r)/|V(r)|$ برای کمپلکس‌های مورد مطالعه.

کمپلکس	برهمکنش	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$G(r)$	$V(r)$	$G(r)/ V(r) $
T1	Al—O	0.037	0.183	0.046	-0.046	0.995
	H—N	0.013	0.038	0.009	-0.008	1.124
T2	Al—O	0.038	0.193	0.048	-0.048	1.002
	H—N	0.012	0.038	0.009	-0.008	1.13
T3	Al—O	0.037	0.183	0.046	-0.046	0.995
	H—N	0.013	0.038	0.009	-0.008	1.124
T4	Al—O	0.037	0.183	0.046	-0.046	0.995
	H—N	0.013	0.038	0.009	-0.008	1.124
AlN(Ga)/CH ₂ O	Ga—O	0.043	0.144	0.042	-0.048	0.876
	H—N	0.012	0.034	0.008	-0.007	1.115
AlN(B)-CH ₂ O	Al—O	0.038	0.188	0.047	-0.048	0.994
	H—N	0.013	0.041	0.009	-0.008	1.143

با توجه به داده های گزارش شده در این جدول در مورد کمپلکس AlN/CH₂O در هر چهار موقعیت T1-T4 و برای پیوند Al-O مقدار کوچک $\rho(r)$ ، مقدار مثبت $\nabla^2\rho(r)$ همراه با مقدار نزدیک به ۱ برای $G(r)/|V(r)|$ نشان می‌دهد که این نوع برهم‌کنش از نوع برهم‌کنش یونی است. در حالیکه برای برهم‌کنش اتم H از مولکول CH₂O با اتم N از نانوصفحه AlN دیده می‌شود که مقدار $\rho(r)$ کوچک، $\nabla^2\rho(r)$ مثبت و کوچک و نسبت $G(r)/|V(r)|$ بزرگتر از ۱ است که مؤید وجود پیوند هیدروژنی بین H و N است.

با استدلال مشابهی می‌توان دید که در کمپلکس AlN(Ga)/CH₂O مولکول CH₂O از طرف اتم O با ایجاد پیوند عمدتاً یونی ($G(r)/|V(r)| = 0.876$) بین اتم‌های O و Ga و همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی بین H (از مولکول CH₂O) با N (از نانوصفحه) روی نانوصفحه جذب می‌شود. در حالیکه در فرایند جذب شدن مولکول CH₂O بر روی نانوصفحه AlN دوپه‌شده با B دیده می‌شود که جذب شدن مولکول CH₂O بر روی نانوصفحه با ایجاد پیوند عمدتاً یونی بین O (از مولکول CH₂O) و Al (از نانوصفحه) و پیوند هیدروژنی بین H (از مولکول CH₂O) و N (از نانوصفحه) صورت می‌گیرد.

۳-۴- بررسی حساسیت

در طراحی یک سنسور عواملی همچون گزینش‌پذیری، حساسیت و زمان‌پاسخ‌دهی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. به صورتی که یک سنسور مناسب باید دارای گزینش‌پذیری بالا، حساسیت مناسب و زمان پاسخ‌دهی معقول باشد. حساسیت یک سنسور رامی توان از معادله زیر ارزیابی کرد:

$$S = \left(\frac{R_a}{R_g}\right) = \exp\left(\frac{E_{g0} - E_{g1}}{K_B T}\right) \quad (5)$$

که در آن E_{g1} نشان دهنده باندگپ سنسور در حضور گاز و E_{g0} نشان دهنده باندگپ سنسور خالی می باشد. به عبارتی می توان دید که هر چه تفاوت باندگپها در این دو حالت بیشتر باشد، مقدار حساسیت به صورت نهایی در یک دمای مشخص افزایش خواهد یافت.

مقادیر حساسیت با استفاده از معادله ۵ برای سنسورهای مورد بحث در این کار محاسبه شد. مقادیر 2×10^{29} ، $2/6 \times 10^{30}$ و $2/9 \times 10^{22}$ به ترتیب برای AlN ، $AlN(B)$ و $AlN(Ga)$ در دمای اتاق بدست آمد که نشان می دهد حساسیت سنسور $AlN(B)$ تقریباً ۱۳ برابر سنسور AlN و 9×10^7 برابر سنسور $AlN(Ga)$ است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که $AlN(B)$ و AlN سنسورهای مناسبی از دیدگاه حساسیت نسبی به CH_2O هستند. دلیل حساسیت بالای بدست آمده به دلیل وجود پیوندهای قوی بین نانوصفحه های مورد مطالعه و CH_2O است، که موجب تغییرات زیادی در E_g و در نتیجه خواص الکترونیکی سطوح می گردد. از طرفی انرژی بالای جذب می تواند باعث گردد تا واجذب مولکول به سختی انجام پذیرد و در نتیجه زمان بازیافت به صورت نامناسبی افزایش یابد.

عامل دیگری که می تواند جهت بهبود فرآیند اندازه گیری CH_2O با استفاده از این سنسورها پیشنهاد شود عامل دماست. با افزایش دما طبیعتاً میزان حساسیت کاهش یافته و زمان بازیافت نیز کاهش خواهد یافت، ولی با توجه به حساسیت بالای سنسورها به نظر می رسد که درعمل، افزایش دما تأثیر چندانی روی عملکرد این سنسورها نداشته و در عین حال زمان بازیافت را به صورت معقولی کاهش دهد. بنابراین به صورت کلی می توان گفت که انتظار می رود هر سه مورد نانوصفحه های $AlN(B)$ ، AlN و $AlN(Ga)$ از شرایط خوبی برای ایفای نقش سنسوری نسبت به CH_2O برخوردار باشند و با کنترل شرایط دمایی می توان به حساسیت و زمان بازیافت مؤثر دست یافت.

۴- نتیجه گیری

در این کار پژوهشی برهمکنش بین نانوصفحه های AlN خالص و نانوصفحه های AlN دوپه شده با B و Ga با مولکول CH_2O به صورت نظری و با استفاده از روش های تابعی چگالی کوانتومی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ساختارهای مورد اشاره در سطح نظری $PBE-PBE/6-31g^*$ بهینه سازی شده و ماهیت برهمکنشها با استفاده از آنالیزهای AIM و NBO به صورت دقیق تری بررسی گردید.

انرژی های جذب بدست آمده نشان می دهد که در مورد هر سه نانوصفحه مورد بررسی جذب شیمیایی CH_2O روی نانوصفحه اتفاق می افتد. نتایج حاصل از مطالعات NBO و AIM نیز نشان دهنده وجود برهمکنش عمدتاً الکترواستاتیکی بین اتم O (از مولکول CH_2O) و Al (از نانوصفحه) در مورد نانو صفحه های AlN و $AlN(B)$ و اتم دوپه شده Ga از نانو صفحه $AlN(Ga)$ است. همچنین وجود برهمکنش ضعیف در حد پیوندهای هیدروژنی بین اتم H (از مولکول CH_2O) و N (از نانوصفحه) قابل

استنباط است. به صورت کلی می‌توان گفت هر سه نانو صفحه مورد مطالعه و بویژه نانو صفحه دوپه شده با B بدون داشتن آثار تخریبی روی CH_2O می‌توانند به عنوان مواد اولیه در طراحی سنسورهایی با حساسیت بالا در دمای محیط پیشنهاد گردند.

۵-مراجع

- [1] M. Mirzaei, A. Seif, N. L. Hadipour, *Chem. Phys. Lett.* **461** (2008) 246.
- [2] M. Bhai, *Monatsh. Chem.* **143** (2012) 545.
- [3] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, H. Pascard, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 4737.
- [4] D. Zhang, RQ. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **371** (2003) 426.
- [5] S. Bellucci, C. Balasubramanian, A. Ivanov, A. Popov, H. Schober, *J. Neutron Res.* **14** (2006) 287.
- [6] E. Streicher, T. Chartier, P. Boch, M.F. Denanot, J. Rabier, *J. Europ. Ceram. Soc.* **6** (1990) 23.
- [7] R. Mohammadi, A. Hosseinian, E.S. Khosroshahi, L. Edjlali, E. Vessally, *Physica E*, **98** (2018) 53.
- [8] K. Kawamura, K. Kerman, M. Fujihara, N. Nagatani, T. Hashiba, E. Tamiya, *Sens. Actuat. B*, **105** (2005) 495.
- [9] Gaussian 16 Rev. C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. 2016.
- [10] F. Weinhold, C. R. Landis, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2** (2001) 91.
- [11] P.S.V. Kumar, V. Raghavendra, V. Subramanian, *J. Chem. Sci.* **128** (2016) 1527.
- [12] *NBO 6.0*. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2013).
- [13] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **33** (2012) 580.
- [14] M. Noei, H. Soleymanabadi, A.A. Peyghan, *Chem. Pap.* **71** (2017) 881.