



مقایسه پارامترهای NBO جذب گاز NO روی کربن نانوتیوب و گالیم داپت شده آن با استفاده از روش DFT

خدیدجه توکلی هفشجانی*^۱، علی کاظمی باباحیدری^۱، مرتضی کشاورز^۲، زهرا رضائی^۲

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرکرد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شهرکرد، ایران

^۲ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، دانشکده تحصیلات تکمیلی، گروه شیمی، اصفهان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۹/۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۱۰/۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۰/۱۵

چکیده

در این تحقیق تغییر پارامترهای ساختاری انرژی بارهای اتمی و ساختار الکترونی برای جذب NO از دو جهت اکسیژن و نیتروژن بر روی سطح نانو لوله کربن (۸و۰) و نانو لوله داپت شده با گالیم بررسی شده است. مهمترین اختلاف ساختاری این است که یک اتم گالیم جایگزین یک اتم کربن در نانو لوله کربن شده است. این اختلاف با اختلاف در هیبریداسیون و دافعه فضائی در دو نانو لوله همراه است. نتایج اختلاف انرژی بالاترین اوربیتال اشغال شده HOMO و پایین ترین اوربیتال اشغال شده LUMO و آنالیز NBO نشان دهنده آن است که فلز گالیم پذیرنده جفت الکترون و دارای اوربیتال خالی و گاز NO دهنده جفت الکترون است. همه ساختارها توسط نرم افزار گوسین ۰۳ در سطح B3LYP/6-311G بهینه شده اند. تحلیل جمعیت توسط روش های اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) روی توابع موج بدست آمده در سطح محاسباتی B3LYP/6-311G انجام شده است. نتایج نشان می دهند که جذب NO از جهت اکسیژن بر روی سطح نانو لوله کربن-کربن بیشتر از نانو لوله داپت شده با اتم گالیم است.

واژه های کلیدی: نانو لوله کربن - داپت گالیم - آنالیز DFT - NBO.

۱. مقدمه

خود را تحمل کرده و سرعت واکنش ها را افزایش داده و به عنوان یک آوند واکنشی عمل نمایند [۲] و همچنین از سطح این نانو لوله ها می توان به عنوان جاذب گازهای سمی مانند مونوکسید نیتروژن استفاده کرد زیرا با جذب گازهای سمی پیوند بین آنها شکسته شده و تبدیل به گازهای مفید و یا غیر سمی می شوند. از داپت کردن

مطالعه جذب سطحی گازهای دو اتمی بر روی نانو لوله توسط روشهای تجربی و تئوری حائز اهمیت زیادی می باشد بعد از کشف نانو لوله کربن مشاهده شده است که این نانوتیوبها می توانند سرعت واکنش را در داخل قفسه های خود افزایش دهند [۱] در نتیجه این تیوبها می توانند فشارهای گروههای وارد شونده را در داخل نانو لوله

* عهده دار مکاتبات: خدیدجه توکلی هفشجانی

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرکرد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شهرکرد، ایران.

تلفن: ۰۹۱۹۴۷۰۴۲۹۹ | پست الکترونیکی: tavakoli.khadijeh@yahoo.com

شده و انرژی آن ساختارها محاسبه کردند. ساختار بهینه شده این نانو لوله های (۸۰) دارای طول پیوندهای مختلف می باشند. بنابراین این ساختارها دارای دو موقعیت برای جذب مولکول NO می باشند که به ترتیب در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده اند. این ساختارهای بهینه شده طولی برابر با ۱۰ درجه انگستروم و قطری تقریباً برابر ۴/۸ درجه انگستروم دارند. تغییرات انرژی در برابر جذب NO به صورت زیر محاسبه می گردند:

$$\Delta E = [\text{ENO-SWGaNT} - \text{ENO+ESWGaNT}]$$

که در این معادله ENO-SWGaNT انرژی جذب مونوکسید نیتروژن بر روی سطح نانو لوله کربن - گالیم و ENO انرژی مونوکسید نیتروژن و ESWGaNT انرژی نانو لوله داپت شده با اتم گالیم می باشد.

۳-۲. تحلیل اربیتال های پیوند طبیعی (NBO)

جدول ۱. انرژی جذب مونوکسید نیتروژن بر روی سطح نانو لوله کربن-کربن و کربن-گالیم (انرژی بر حسب eV).

نوع نانو لوله	جذب NO از جهت اکسیژن	جذب NO از جهت نیتروژن
SWCNT	-۱/۰۲۰	-۰/۵۸۲
SWGANT	۱/۵۲۴	۰/۳۵۴

روش NBO به طور نزدیک با تصویر پیوندهای مستقر و جفت الکترونیهای آزادی که همچون واحدهای اساسی برای ساختار مولکولی هستند مطابقت می کند. مطابق با تصویر ساختار لوییس در طی آنالیزهای NBO تابع موج غیر مستقر چند الکترونی به واحدهای جفت الکترون پیوندی بهینه سازی شده تبدیل می شوند. چون مولکول مونوکسید نیتروژن دارای یک گشتاور دو قطبی ذاتی می باشد انتظار می رود که در برهمکنش بین مولکول NO با نانو لوله کربنی تک دیواره نیروهای پراکنده ای غالب باشند. بنابراین در یک سیستم لوله-NO وقتی مولکول مونوکسید نیتروژن و نانو لوله برهمکنش می کنند به دلیل پدیده انتقال بار یک پتانسیل شیمیایی مشترک ایجاد می شود. مطابق با نظریه NBO برهمکنش لوله-NO می تواند به استقرار برهمکنشهای $LP(N) \rightarrow BD^*(C-C)$ و $BD(N-O) \rightarrow BD^*(C-C)$ نسبت داده شود که توسط عدم استقرار

اتمهای همسایه کربن (گالیم) برای افزایش سطح جذب نانو لوله استفاده می شود. این ویژگی نانو لوله ها باعث شده است که از آنها همچون کاتالیزورهای ساده و پر کاربرد در سنسورهای گازی و آبی استفاده شوند [۹-۳]. برای این منظور تغییرات ایجاد شده در ساختار هندسی - انرژی و ساختار الکترونی آنها در حین جذب NO مورد بررسی قرار گرفته است. مقایسه دو نانو لوله نشان می دهد که از جایگزین کردن یک اتم گالیم به جای یک اتم کربن پیوندهای دوگانه رزونانسی کربن-کربن به پیوند یگانه کربن-گالیم تبدیل شده است. از مهمترین اختلافات این دو نانو لوله نوع هیبریداسیون اتم های کربن و وجود زوایای ایجاد شده در داخل نانو لوله داپت شده با گالیم است. در این تحقیق تاثیر این اختلافات بر رفتار نانولوله در برابر جذب مولکول NO بررسی شده است.

۲. روش های محاسباتی

همه محاسبات توسط نرم افزار گوسین ۰۳ با روش B3LYP توسط سری پایه 6-311G انجام شده و از برنامه های نانو تیوب مدلر و گوس ویو برای ساختن و آماده کردن شکل نانو لوله و از برنامه گوسین ۰۳ برای محاسبات و جذب مولکول NO استفاده شده است. برای انجام عمل جذب ابتدا نانو لوله کربن-کربن و نانولوله کربن-گالیم (گالیم داپت شده با یک اتم کربن) در سطح B3LYP/6-311G بهینه شده اند. سپس مولکول NO را از دو جهت اکسیژن و نیتروژن در فاصله معینی (خود دستور بهینه بهترین فاصله را مشخص می کند) را به اتم کربن و همچنین اتم گالیم داپت شده نزدیک می کنیم. بعد از بهینه کردن جذب گاز دستور NBO را وارد کرده و تحلیل جمعیت با روش اوربیتال پیوند طبیعی (Natural Bond Orbital) روی توابع موج بدست آمده در این سطح انجام شده است. [۱۵-۸].

۳. نتایج و بحث

۳-۱. مقادیر انرژی

در این مطالعه نانو لوله کربن-کربن و نانولوله کربن داپت شده با یک اتم گالیم هیدروژنه شده (C63H16) دارای ۸۰ اتم بررسی شده است. نانو لوله های فوق با استفاده از سطح (DFT(B3LYP) و سری پایه 6-311G بهینه شده تا طول و زوایای آن به مقدار واقعی نزدیک

هستند و F_{ij} عنصر ماتریکس فاک است. محاسبات NBO برای همه ساختارهای تحت جذب بهینه شده در سطح B3LYP/6-311G روی توابع موج بدست آمده در همین سطح محاسباتی انجام شده است. اینها بیشتر برای لوله کربن-گالیم به علت جهت مناسب NO روی سطح خارجی نانو لوله بدست آمده اند. جدول ۲ آنالیز NBO محاسبه شده برهمکنشهای دهنده - پذیرنده در سیستم لوله-NO عناصر ماتریکس فاک F_{ij} مقادیر انرژی تعادلی E(2) اختلاف انرژیها $\sum_i \sum_j$ جفت آزاد نیتروژن LP(N) پیوند NO(BDNO) و ضد پیوندی C-C(BD*CC) و NBO ها در سطح B3LYP/6-311G محاسبه شده اند. با توجه به شکل های ۱ تا ۳ پیکربندی Z (الف-۱) مربوط به نانو لوله کربنی

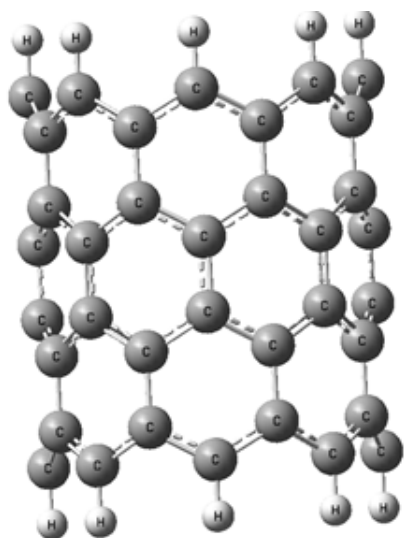
الکترونی از جفت آزاد (LP) مونوکسید نیتروژن (الکترون دهنده) به ضد پیوندی (BD*) خالی C-C نانو لوله کربنی (الکترون گیرنده) ایجاد می شود. انرژی تعادل E(2) برهمکنش جذب لوله-NO را منعکس می کند و می تواند برای توصیف قدرت پیوند لوله-NO مطرح شود. برای هر الکترون دهنده NBO(i) و برای الکترون پذیرنده NBO(j) و انرژی تعادل E(2) همراه با عدم استقرار $i \rightarrow j$ به صورت زیر تخمین زده می شود:

در اینجا C_i اوربیتال پر الکترون دهنده است \sum_i, \sum_j انرژیهای اوربیتال

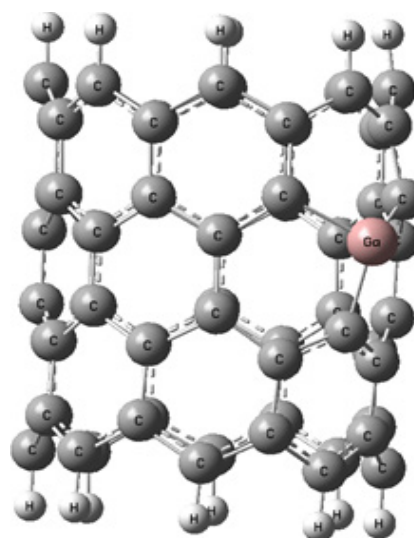
$$E(2) = \Delta E_{ij} = C_i \frac{F_{ij}^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

جدول ۲. بارالکتریکی محاسبه شده برای کلیه ساختارهای نانولوله کربنی در سری پایه B3LYP/6-311G.

اتم	پیکربندی Z	پیکربندی a	پیکربندی b	پیکربندی c	پیکربندی d	پیکربندی e	پیکربندی f	پیکربندی g
Ga(۸۰)	-----	-----	-----	-----	۰/۷۲	۱/۳۳	۱/۳۱	۱/۴۸
N((۸۰)	-----	۰/۱۸۰	۰/۱۷۰	۰/۱۸۰	-----	-۰/۱۹	-۰/۰۶۱	۰/۱۰۰
O(۸۱)	-----	-۰/۱۸	-۰/۱۹	-۰/۱۸	-----	-۰/۲۸	-۰/۲۲	-۰/۳۹
C(۱۰)	-۰/۰۰۴۷	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۳۵	-۰/۰۰۴۰	-۰/۰۰۲۵	-۰/۰۵۰۰	-۰/۰۳۵۰	-۰/۰۲۴۰
C(۱۷)	-۰/۰۰۴۷	-۰/۰۰۵۰	-۰/۰۰۴۵۰	-۰/۰۰۶۰	-۰/۰۱۰۰	-۰/۰۲۶۰	-۰/۰۱۸۰	-۰/۰۲۳۰
C(۲۱)	-۰/۰۰۵۲	-۰/۰۰۶۰	-۰/۰۰۷۰	-۰/۰۰۵۰	-۰/۰۲۴۰۰	-۰/۳۸۰۰	۰/۴۰۰۰	-۰/۴۹۰۰
C(۲۷)	-۰/۰۰۵۲	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۵۶	-۰/۰۰۴۰	-۰/۰۱۱۰	-۰/۰۵۰۰	-۰/۰۴۵۰	-۰/۰۴۷۰
C(۳۲)	-۰/۰۰۵۲	-۰/۰۰۵۰	-۰/۰۰۵۳	-۰/۰۰۶۰	-۰/۰۲۲۰۰	-۰/۳۶۰۰	-۰/۳۸۰۰	-۰/۴۰۰۰
C(۳۸)	-۰/۰۰۴۸۰	-۰/۰۰۵۰	-۰/۰۰۶۴	-۰/۰۰۵۰	-۰/۰۲۴۰۰	-۰/۳۵۰۰	-۰/۴۰۰۰	-۰/۴۹۰۰
C(۸۲)	-----	-----	-۰/۰۰۱۳	-۰/۰۰۱	-----	-----	-----	-----
Q(C)	۰/۰۰	-۰/۵۰	-۰/۵۰	-۰/۵۰	-۰/۵۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰



(ب)



(الف)

شکل ۱. الف) نانو لوله کربن-کربن (۸۰) (ب) نانولوله دایپت شده با اتم گالیم

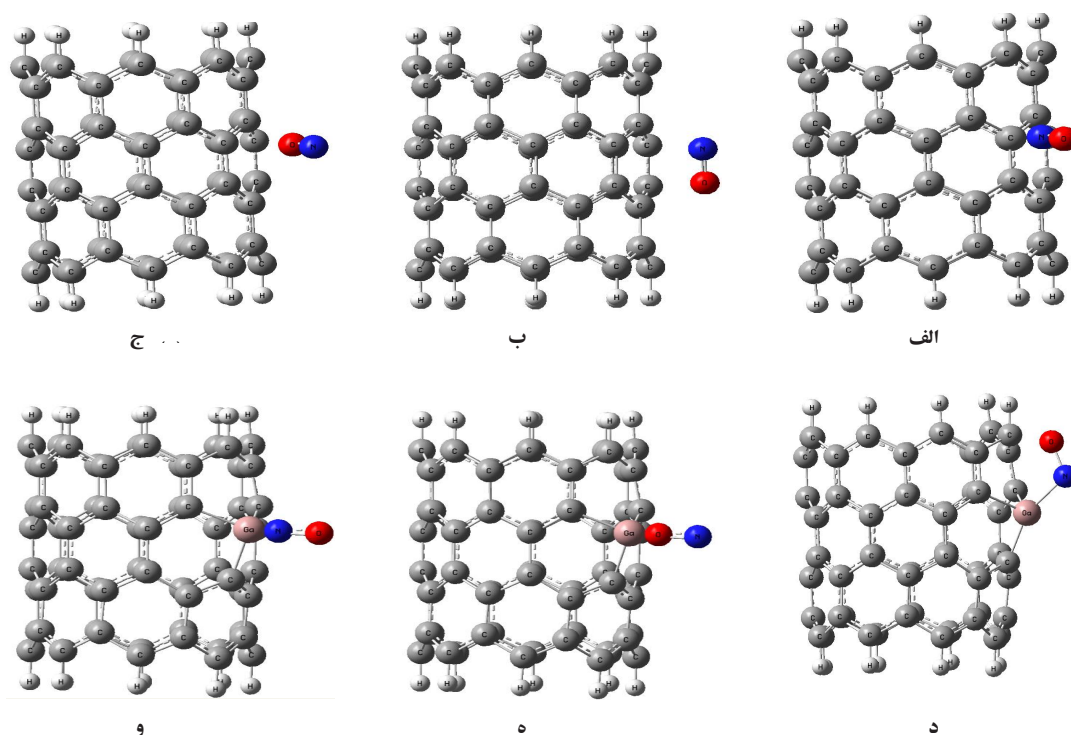
حضور فلز گالیم و گاز NO به صورت افقی و پیکربندی f (و-۲) مربوط به نانولوله کربنی در حضور فلز گالیم و گاز NO به صورت عمودی و از سر N، پیکربندی g (ه-۲) مربوط به نانولوله کربنی در حضور فلز گالیم و گاز NO به صورت عمودی و از سر O می باشد.

۴. نتیجه گیری

و پیکربندی a (الف-۲) مربوط به نانولوله کربنی و گاز NO به صورت افقی و پیکربندی b (ب-۲)، نانولوله کربنی و گاز NO به صورت عمودی و از سر N، پیکربندی c (ج-۲) مربوط به نانولوله کربنی و گاز NO به صورت عمودی و از سر O است. پیکربندی d (ب-۱) مربوط به نانولوله کربنی و فلز گالیم و پیکربندی e (د-۲)، نانولوله کربنی در

جدول ۳. آنالیز NBO کلیه ساختارهای نانولوله کربنی در حضور گاز NO در سری پایه B3LYP/6-311G.

گونه‌ها	دهنده	پذیرنده	E(۲)	$\epsilon_j - \epsilon_i$	F(i, j)
پیکربندی a	LP(N)	RY(O)	۰/۴۱۰	۱/۶۹۰	۰/۰۳۳
پیکربندی b	LP(N)	BD*(C-C)	۰/۰۳۰	۰/۶۹۰	۰/۰۰۷
	LP(N)	BD*(C-C)	۰/۰۳۰	۰/۶۹۰	۰/۰۰۶
	LP(N)	BD*(C-C)	۰/۱۰۰	۰/۶۹۰	۰/۰۱۲
	LP(N)	BD*(C-C)	۰/۰۳۰	۰/۶۹۰	۰/۰۰۷
	LP(O)	RY*(N)	۲/۴۹۰	۱/۵۴۰	۰/۰۰۸
	BD (N-O)	RY*(C)	۰/۰۳۰	۲/۳۷۰	۰/۰۱۱
پیکربندی d	BD (C-C)	LP*(Ga)	۲/۹۰۰	۱/۰۸۰	۰/۰۴۷
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۳/۶۷۰	۰/۶۶۰	۰/۰۵۱
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۴/۹۲۰	۰/۶۴۰	۰/۰۵۸
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۱/۷۳۰	۰/۲۱۰	۰/۰۱۸
پیکربندی e	BD (C-C)	LP*(Ga)	۱/۰۴۰	۰/۵۹۰	۰/۰۳۸
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۰/۰۸۰	۰/۱۴۰	۰/۰۰۴
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۱/۰۴۰	۰/۵۸۰	۰/۰۳۸
پیکربندی f	BD (N-O)	LP*(Ga)	۱/۶۳۰	۰/۵۵۰	۰/۰۳۰
	LP(N)	LP*(Ga)	۸/۶۱۰	۰/۵۱۰	۰/۰۷۰
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۲/۵۰۰	۰/۶۴۰	۰/۰۴۳
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۳/۹۰۰	۰/۶۲۰	۰/۰۵۳
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۲/۴۹۰	۰/۶۴۰	۰/۰۴۳
	LP(N)	BD*(C-C)	۰/۰۵۰	۱/۱۳۰	۰/۰۰۷
	LP(N)	BD*(C-C)	۰/۱۳۰	۰/۶۰۰	۰/۰۰۹
پیکربندی g	BD (O-N)	LP*(Ga)	۰/۰۶۰	۱/۰۰۰	۰/۰۰۸
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۳/۶۳۰	۰/۷۱۰	۰/۰۵۳
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۴/۶۹۰	۰/۷۱۰	۰/۰۶۰
	BD (C-C)	LP*(Ga)	۳/۶۷۰	۰/۷۱۰	۰/۰۵۳
	LP(O)	BD*(C-C)	۰/۱۲۰	۰/۷۱۰	۰/۰۰۹
	LP(O)	BD*(C-C)	۰/۰۷۰	۰/۸۱۰	۰/۰۰۷
	LP(O)	BD*(C-C)	۰/۱۲۰	۰/۸۱۰	۰/۰۰۹
	LP(O)	LP*(Ga)	۱۶/۸۰۰	۰/۰۸۰	۰/۱۲۰



شکل ۲. جذب NO بر روی سطح نانو لوله کربن-کربن و کربن-گالیم در حالت‌های مختلف.

بیشتر نانو لوله داپت شده با اتم گالیم است.

۵. مراجع

- [1] A. Fereidoon, M. Ghorbanzadeh Ahangari, M.D. Ganji, and M. Jahanshahi, *Comput. Materials Science.*, 53 (2012) 377.
- [2] A. Zolfaghari, P. Pourhossein and H.Z. Jooya, *J. hydrogen energy.*, 36 (2011) 13250.
- [3] S.V. Rotkin, *Rev. Phys. Chem.*, 61 (2010) 241.
- [4] E. Ertekin, D.C. Chrzan, *Phys. Rev. B.*, 79 (2009) 152437.
- [5] Z. Gao, T.J. Bandosz, Z. Zhao, M. Han and J. Qiu, *J. Mater.*, 167 (2009) 357.
- [6] P.K. Shukla and P.C. Mishra, *Chem. Phys.*, 369 (2010) 101.
- [7] M. Aydin and D.L. Akins, *Vibrational Spectroscopy.*, 53 (2010) 163.
- [8] N. Krainara, S. Nokbin, P. Khongpracha, A. Bopp and J. Limtrakul, *Carbon.*, 48 (2010) 176.
- [9] N. Saikia and R.C. Deka, *Comput. Theoretical Chem.*, 964 (2011) 257.
- [10] F. Ashrafi, A.S. Ghasemi, S.A. Babanejad and M. Rahimof, *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.*, 2 (2010) 547.

مقایسه داده‌ها و بررسی چگونگی تغییرات ساختار هندسی انرژی و ساختار الکترونی برای دو نانولوله شباهتها و تفاوت‌های رفتاری آنها را در برابر جذب گاز NO نشان می‌دهند. نتایج حاصل از انرژی پیوندی برای پیکربندیهای متفاوت حاکی از آن است که میزان انرژی پیوندی برای نانو لوله کربن در حضور فلز گالیم منفی‌تر و پایدارتر از نانو لوله کربنی ساده و همچنین پایدارترین حالت جذب سطحی گاز NO برای نانو لوله کربنی در حضور گالیم در حالت افقی و از جهت نیتروژن می‌باشد. مهمترین اختلاف ساختاری این است که به جای یک اتم کربن از یک اتم گالیم استفاده شده است. که این اختلاف با اختلاف در هیبریداسیون و ممانعت فضائی دو نانو لوله همراه است. در نانو لوله کربن-کربن هیبریداسیون اتم‌های کربن به sp^2 نزدیک بوده در حالی که در نانو لوله داپت شده با اتم گالیم هیبریداسیون اتم‌های کربن به sp نزدیک است. در نانو لوله داپت شده پیوندهای داخل حلقه به دلیل محدودیتهای ساختاری ضعیف‌تر از پیوندهای بین حلقه‌ای رزونانسی در خود نانو لوله کربن-کربن هستند اما تاثیر جذب NO بر پیوندهایی که حلقه‌ها را به یکدیگر وصل می‌کنند بیشتر است. و به طور کلی جذب مونوکسید نیتروژن (NO) از جهت اکسیژن بر روی سطح نانو لوله کربن-کربن

