مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی
۴:۹ (۱۳۹۳) ۷-۱۸
Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy (JQCS)

مطالعه پیوندهای بین اتمی در ساختارهای مزدوج نیتروژن و بور نانوگرافنی

مهدی خیرمند*، پریسا فریدون پور
یاسوج، دانشگاه یاسوج، گروه شیمی، یاسوج، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۱۰/۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۱۲/۱۴ ، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۲/۱

چکیده

خواص فیزیکی و شیمیایی نانوساختارهای گرافن به حضور ناخالصی در سیستم بسیار حساس هستند. جایگزینی یک جفت از اتم‌های کربن-کربن در بنزن توسط نیتروژن-بور منجر به یک سری مولکول‌های هتروسیکلی می‌شود که سه ایزومر ساختاری آن شامل ۱،۲-آزابورین، ۱،۳-آزابورین و ۱،۴-آزابورین می‌باشد. جایی که اتم بور و نیتروژن مجاور هم هستند، پایدارترین حالت می‌باشد و جایی که دو B-N جایگزین دو C-C می‌شود، زمانی که بور و نیتروژن به طور متوالی پشت سر هم جایگزین شوند، پایدارترین حالت می‌باشد. مشاهده شده است که نیتروژن و بور به طور قابل توجهی خواص الکترونیکی، نوری و الکتروشیمیایی نانولوله‌های کربنی را تغییر می‌دهند. تعداد کربن‌هایی که با بور و نیتروژن در گرافن می‌توانند جایگزین شوند، متنوع هستند. طبق نتایج این تحقیق در جایی که نیتروژن‌ها در بیرونی‌ترین جای حلقه قرار بگیرند، که با دو اتم بور و یک اکسیژن یا با یک اتم بور و یک کربن و یک هیدروژن پیوند دهند، پایدارترین ساختار را داریم. در جایی که نیتروژن‌ها درون حلقه باشند که یکی از آن‌ها با دو اتم بور و یک کربن و دیگری با دو اتم کربن و یک بور تشکیل پیوند دهند، ناپایدارترین ساختار را داریم، حتی ناپایدارتر از زمانی که نیتروژن‌ها و بورها در حلقه‌های وسط صفحات گرافن قرار گرفته باشند.

واژه های کلیدی: پیوندهای بین اتمی، نیتروژن و بور، نانوگرافن.

۱. مقدمه

نانوالکترونیک شاخه‌ای از فناوری نانو است که از تاثیر فناوری نانو بر دانش و صنعت الکترونیک ایجاد شده است. نانوالکترویک از نظر ساخت وسایل الکتریکی کوچک‌تر، سریع‌تر و کم‌مصرف‌تر نقشی در تکنولوژی جهانی دارد. افزایش میزان ذخیره اطلاعات، محاسبه‌گرهای رایانه‌ای کوچک‌تر، طراحی مدارهای منطقی، نانوسیم‌ها و... از زمینه‌های کاربرد نانو الکترونیک هستند[۱]. کربن می‌تواند هیبریدهای متنوع را در ترکیبات آلی که در دو گروه آلیفاتیک و آروماتیک قرار می‌گیرند، دارا باشد، که این ترکیبات می‌توانند زنجیره‌ای، حلقوی و یا دربرگیرنده

***عهده دار مکاتبات:** مهدی خیرمند
نشانی: یاسوج- دانشگاه یاسوج –گروه شیمی
تلفن: ۰۹۱۷۱۸۷۴۷۰۳ **پست الکترونیک:** E-mail: kheirmand@yu.ac.ir

ساختارهای سه بعدی باشند. خصوصیات متنوع نانو ساختارهای کربنی مستقیماً با هیبرید اتم‌های کربن مرتبط است. در نانوفناوری نیز، ترکیبات کربنی دسته مهم و مشخصی را به خود اختصاص می‌دهند که با عنوان نانوساختارهای کربنی خوانده می شوند [۳-۲]. نانوساختارهای کربنی خصوصیات فیزیکی- شیمیایی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند و نقش گسترده‌ای در زمینه فناوری‌های نوین و پیشرفته دارند. به‌جز کربن و هیدروژن، اتم‌هایی همچون اکسیژن، نیتروژن، بور، هالوژن‌ها و ... نیز در ساختار ترکیبات آلی مشارکت می‌کنند. گروه‌های عاملی بخش‌هایی از مولکول آلی با آرایش اتمی مشخص‌اند که ویژگی‌ها و واکنش‌پذیری ترکیب را رقم می‌زنند.

تشکیل ترکیبات آلی بر پایه پیوندهای کوالانسی است. مدل اوربیتال‌های هیبریدی ، یک الگوی توصیفی از تشکیل پیوندهای کوالانسی بین اتم‌هاست. در این مدل اوربیتال‌های هر اتم که دربرگیرنده الکترون‌های پیوندی است، با یکدیگر ترکیب شده و اوربیتال‌های هیبریدی را تولید می‌کند. اوربیتال‌های هیبریدی ایجاد شده، دارای ساختار و انرژی مشابه بوده و در تشکیل پیوند با اتم‌های دیگر مشارکت می‌کنند. این پیوند با نام پیوند سیگما (σ) شناخته می‌شود. در اصل هیبریدهای اتم کربن هستند، که تفاوت‌های ساختاری و خصوصیات ترکیبات کربنی مختلف را باعث می‌شود. الماس یک ساختار بلوری کربنی با هیبرید sp^3 می‌باشد. در مورد گرافن (صفحات گرافیتی) هیبرید کربن، sp^2 می‌باشد. اوربیتال p باقی‌مانده (که در هیبرید sp^2 شرکت نمی‌کند) عمود بر صفحه گرافیتی باقی می‌ماند و پیوندهای π را بین صفحات تشکیل می‌دهد. استحکام پیوند میان اتم‌های کربن (پیوندهای سیگما σ) در صفحه گرافیتی در مقایسه با پیوندهای ضعیف‌تر π در میان صفحات، باعث خصوصیت ورقه‌ای بودن گرافیت می‌شود. وجود الکترون‌های π در ساختار گرافیت رسانش الکتریکی بالا را سبب می‌شود که در ساختار الماس با کربن هیبریدی sp^3 دیده نمی‌شود. از جهتی الماس به دلیل ساختار بسیار پایدار خود دارای رسانش گرمایی بسیار بالا و از جهتی بالاترین میزان سختی در میان مواد توده‌ای است. درمقابل به دلیل فقدان الکترون های π، رسانش الکتریکی در الماس دیده نمی‌شود[۴].

گرافیت نوعی ذغال است که بصورت بلوری (فلس مانند یا پولک مانند کاملاً سیاه) بی‌شکل (گونه خالص) درطبیعت یافت می‌شود. این کانی دارای رنگ سیاه و لمس چرب و با جلای فلزی می‌باشد. در عمل، گرافیت به دو صورت طبیعی و مصنوعی یافت می‌شود. گرافیت طبیعی از معادن استخراج می‌شود و معمولاً همراه با مواد معدنی دیگر است، بنابراین استخراج این نوع گرافیت، نیازمند حجم بالایی از فرایندهای استخراج، مانند فرایند شناورسازی کف به منظور تغلیظ گرافیت است. ماده اصلی سازنده گرافیت کک است و از قیر هم به عنوان پیوند دهنده استفاده می شود. هیبریداسیون اتم‌ها در ساختمان گرافیت sp^2 می‌باشد. که به واسطه این هیبریداسیون هر اتم کربن با ۳ اتم خود پیوند تشکیل می‌دهد به طوری که تمام اتم‌های دارای پیوند در یک صفحه قرار می‌گیرند و زاویه پیوندی در این اتم‌ها ۱۲۰ درجه می‌باشد. این ترتیب منجر به تشکیل صفحات لایه‌ای یا ورقه‌های گرافن با فاصله‌ی ۳/۳۵۴ آنگستروم شده است، که با جمع شعاع واندروالسی برابر است و نشان‌دهنده کوچکی نیروی بین لایه‌هاست. به همین دلیل گرافیت بسیار نرم بوده و لایه‌ها به راحتی بر روی یکدیگر می‌لغزند. از کاربردهای مهم گرافیت می‌توان به استفاده از آن در صنایع هسته‌ای، تهیه آلومینیوم، خودروسازی، صنایع فضایی نظیر افشانه موشک و پره‌های هدایت، تهیه مبدل‌های حرارتی دما بالا، صنایع مخابرات، پزشکی اشاره کرد. گرافیت قدرت هدایتی حرارتی و الکتریکی دارد، که آن هم مربوط به آزاد بودن الکترون‌ها در اتصال اتم‌های آن است. نقطه ذوب این کانی خیلی بالاست (۳۰۰۰ درجه سانتیگراد) [۶-۵].

گرافن یک شبکه‌ی کاملاً منظم کربن فقط با دو بُعد طول و عرض است، بنابراین الکترون‌ها می‌توانند تقریباً بدون وجود مقاومت در ساختار مشبک آن حرکت کنند. مانند سایر شکل‌های کربن که می‌شناسیم، از میلیاردها اتم کربن تشکیل شده است که در طرحی شش‌ضلعی به هم پیوسته‌اند. در یک صفحه از گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با 120° است. طول پیوند کربن-کربن در گرافن در حدود ۰/۱۴۲ نانومتر است. پیوند بین اتم‌های کربن در صفحه کوالانسی بوده و بسیار محکم است، بنابراین گرافن استحکام بسیار زیادی دارد، نور را از خود عبور می‌دهد و از شفافیت بالایی برخوردار است. گرافن در یک شبکه تخت به ضخامت فقط یک اتم به هم پیوسته‌اند، که به عنوان ماده‌ای کاملاً جدید، نه تنها نازک‌ترین بلکه محکم‌ترین است. در واقع یک میلی‌متر گرافن از سه میلیون لایه‌ی روی هم انباشته تشکیل شده است. پیوند این لایه‌ها با هم ضعیف است و در نتیجه جدا کردن آن‌ها از هم به راحتی صورت می‌گیرد.گرافن

نزدیک به شفاف کامل است، با وجود این، چنان چگال است که حتی هلیم، کوچکترین اتم گاز، نمی‌تواند از آن عبور کند. گرافن بدلیل داشتن ویژگی‌های عالی مکانیکی، الکتریکی، دمایی، اُپتیکی، مساحت سطحی بسیار بالا و امکان کنترل تمام این ویژگی‌ها از طریق عامل‌دار کردن شیمیایی، مورد توجه دانشمندان قرار دارد. گرافن پایه بسیاری ترکیب‌های دیگر نظیر گرافیت، به عنوان یک ماده سه بعدی(D-۳) و نانولوله کربنی، به عنوان نانوماده‌ی یک بعدی (D-۱) و فولرین، به عنوان نانومادهی صفربعدی(D-۰) است. گرافن تک‌لایه ساختار زیر بنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند، توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند که بسیار نرم است که برهم‌کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله‌ی بین صفحه‌ای ۰/۳۳۵ نانومتر می‌باشد. اگر تک‌لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانولوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود، فولرین شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد. در این ساختارها اتم کربن یکی از ظرفیت‌های خود را مصرف نمی‌کند. این ظرفیت خالی که در واقع یک الکترون اضافی است، می‌تواند به صورت خارج از صفحه‌ای با دیگر اتم‌ها تشکیل پیوند دهد. این ظرفیت آزاد یا معلق می‌تواند در شرایطی با گروه‌های عاملی یا دیگر اتم‌های رادیکالی موجود در محیط و همچنین اتم‌های هیدروژن پیوند دهد. این ماده حتی رساناتر از مس است و تحمل این ماده در برابر فشاری که موجب ازهم‌گسیختگی شود، ۲۰۰ تا ۳۰۰ برابر فولاد است و حتی سخت‌تر از الماس است. گرافن بسیار سبک و انعطاف‌پذیر است. لایه‌های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را به نام گرافن کم‌لایه و بین ۱۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن چندلایه ، گرافن ضخیم و یا نانوبلورهای نازک گرافیتی می‌نامند. برای گرافن، یک چالش مهم، سنتز و تولید گرافن خالص با کیفیت و در مقیاس بالا می‌باشد.

تکنیک‌های مختلفی می‌تواند برای تعیین خصوصیات گرافن و مشتقات آن به کار گرفته شوند. از جمله تکنیک‌های متداول مورد استفاده میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش الکترونی (ED)، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM)، میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی (STM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه X و (XRD)، طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) و طیف‌سنجی رامان و تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) می‌باشند. به طور کلی، از این تکنیک ها می‌توان برای تعیین خصوصیاتی مانند مورفولوژی، تعداد لایه ها، کیفیت ساختارها، ساختار بلوری و خواص ذاتی مواد مبتنی بر گرافن استفاده کرد [۸-۷].

خصوصیات استثنایی گرافن شامل چگالی بالای جریان، حمل و نقل بالستیک، بی‌اثر بودن شیمیایی، هدایت حرارتی بالا، عبور نوری و آبگریزی فوق‌العاده در مقیاس نانومتر می‌باشد. گرافن طبیعی یک شبه فلز یا یک نیمه‌رسانا با گاف نواری صفر است و همچنین دارای تحرک‌پذیری الکترونی بسیار بالا در دمای اتاق می‌باشد. خواص نوری منحصر به فرد گرافن، موجب بروز یک شفافیت بالای غیرمنتظره برای یک تک‌لایه‌ی اتمی شده است. یک تک‌لایه‌ی گرافن ۲/۳٪ $\pi\alpha \approx$ از نور سفید فرودی بر روی خود را جذب می کند که در آن α ثابت ساختار ریز شبکه می‌باشد. گرافن تک‌لایه همچنین به عنوان یکی از قوی‌ترین مواد در نظر گرفته می‌شود. گرافن دولایه به عنوان نیمه‌رسانای بدون گاف در نظر گرفته شده است. گرافن تک‌لایه و دولایه شفافیت بسیار بالا برای امواج نور در محدوده‌ی ماوراءبنفش تا مادون قرمز از خود نشان می‌دهند و می‌توانند در ساخت الکترودهای شفاف در سلول‌های خورشیدی کاربرد داشته باشند. تجزیه و تحلیل ساختار باند (گاف انرژی) گرافن کم‌لایه، گافی را نشان نمی‌دهد. این ساختار به طور فزآینده‌ای با افزایش تعداد لایه‌ها فلزی می‌شود. چندلایه گرافن، مساحت سطح بسیار بالا، تقریبا قابل مقایسه با تک لایه گرافن را نشان می‌دهد. چندلایه گرافن همچنین قابلیت خوبی برای عامل‌دار شدن با مواد مختلف به صورت کووالانسی و غیرکووالانسی از خود نشان می‌دهد که منجر به حل شدن آن در حلال‌های مختلف می‌شود [۱۱-۹].

انواع مختلف گرافن شامل تک‌لایه، دولایه و چندلایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه‌های مختلف می‌باشند. همچنین آسانی تهیه و رسانا بودن این ماده که حتی رساناتر از مس است و قابلیت آن در عبور دادن گرما و جریان الکتریسیته آن را به گزینه‌ای جدید برای استفاده در صفحه‌های نوری و کامپیوترها تبدیل کرده است. این ماده جایگزین سیلیکون در محصولات الکترونیکی محسوب می‌شود . گرافن دارای چندین ویژگی است که آن را برای کاربردهای الکترونیک مطلوب می‌سازد. یکی از این خواص، قابلیت حرکت بسیار بالای حامل‌های بار در آن است [۱۴-۱۲]. الکترون‌ها در گرافن نسبتا آزادانه حرکت می‌کنند. همچنین گرافن می‌تواند به یک تک مولکول گاز واکنش نشان بدهد و در نتیجه برای

ساخت ماده ردیاب در حسگرها از جذابیت زیادی برخوردار است. بنابراین گرافن می‌توانند کاربردهای مختلفی داشته باشد. برخی از کاربردهای گرافن می‌تواند این موارد باشد :استفاده شدن به جای فیبرهای کربن در کامپوزیت‌ها که نتیجتاً باعث ایجاد هواپیماها و ماهواره‌های سبک‌تر می گرد. استفاده شدن به‌جای سیلیکون‌های نیمه‌رسانا در ترانزیستورها بدلیل خواص رسانشی فوق‌العاده‌ی گرافن. در این ماده الکترون‌ها می‌توانند ۱۰۰ برابر سریع‌تر از الکترون‌های حاضر در سیلیکون حرکت کنند به همین علت به طور بالقوه گرافن می‌تواند کاربردهای زیادی در صنایع الکترونیک داشته باشد. این ماده در حال حاضر اصلی‌ترین رقیب سیلیکون به شمار می‌رود جاسازی کردن گرافن در پلاستیک که می‌تواند پلاستیک مذکور را رسانا کند[۱۷-۱۵].

۲. روش محاسباتی

در این پژوهش ما بر روی این موضوع که کدام کربن‌ها می‌توانند با یک جفت یا دو جفت بور (B) و نیتروژن (N) جایگزین شوند که باعث شوند در نقاط خاصی از گرافن ترکیب پایدارتری را داشته باشیم بررسی کرده و هدف ما پیدا کردن پایدارترین آن‌ها و ساختار الکترونی که علت این پایداری بوده است، می‌باشد. اساس کار به این صورت است که در ابتدا به وسیله برنامه Hyperchem یا GaussView یک صفحه گرافن ایجاد کرده و ایزومرهای مختلف و حالت‌های مختلفی که نیتروژن وبور می‌توانند روی صفحه قرار گیرند را مورد بررسی قرار می‌دهیم. پس از آن به منظور دستیابی به ساختاری پایدار، نانوصفحه ناخالص شده تک لایه مذکور، با استفاده از نظریه تابعی چگالی با روش B3LYP و سطح محاسبه 6-31G** آن‌ها را بهینه می‌کنیم. ساختار بهینه یک ترکیب ساختاری است که به ساختار واقعی آن بسیار نزدیک است. اما با توجه به اینکه این نانوصفحه از لحاظ محاسباتی، یک مولکول سنگین به شمار می‌آید (به دلیل داشتن تعداد اتم‌های بالا)، فرآیند بهینه کردن مستقیم مولکول با این روش و سطح محاسبه به راحتی امکان پذیر نبود، لذا جهت بهینه کردن مولکول از روش پلکانی استفاده می‌کنیم و از یک حلقه‌ای شروع کرده و به صورت مزدوج تعداد آن‌ها را افزایش داده تا به نتیجه مورد نظر برسیم. در اینجا از حلقه‌های آروماتیک استفاده کردیم که آروماتیک بودن سیستم گواه بر مسطح بودن آن دارد. مولکول‌های واقعی در طبیعت تمایل دارند در پایدارترین حالت (کم انرژی‌ترین حالت) خود قرار بگیرند به صورت مشابه ساختار بهینه از نظر ریاضی ساختاری است که در یک مینیمم سطح انرژی پتانسیل (Potential Energy Surface) قرار می‌گیرد. بعد از اتمام محاسبات با رسم جدول پایدارترین انرژی حالت‌ها مشاهده می‌شود. این روند را تا جایی که تأیید شود پایدارترین ساختار چگونه است، ادامه می‌دهیم. بعد از بهینه شدن نانو صفحه محاسبات بعدی آن‌ها مثل نحوه انتقال بار در برهم‌کنش‌های اتم نیتروژن و بور برای آنالیز بار طبیعی آن‌ها و در ضمن برای تفسیر محاسبات شاخص پیوند وایبرگ از Gaussian 09 استفاده شده است. از نرم‌افزار AIM2000نیز چگالی الکترونی و لاپلاسین از طریق نقاط بحرانی برای پیوندهایی که نیتروژن‌ها و بورها در آن‌ها سهیم هستند نقاط بحرانی موجود بین اتم‌ها حائز اهمیت هستند. نقطه‌ی بحرانی نشان‌دهنده‌ی یک بیشینه در چگالی الکترونی است و چگالی الکترونی نیز یک خاصیت قابل اندازه‌گیری است و شکل و ظاهر ماده را تعیین می‌کند. لاپلاسین‌های موجود در نقاط بحرانی را بایستی در (۴-) ضرب نمود و پس از ضرب کردن، در صورتی که مثبت‌تر از بقیه پیوندها گردید به این معنا خواهد بود که خصلت کووالانسی پیوند کمتر شده است. از همین نرم‌افزار نیز برای محاسبه بار نیتروژن و بور هم استفاده می‌کنیم. قابل ذکر است که در این روش‌ها، فایل خروجی هر مرحله به عنوان یک فایل ورودی برای مرحله بعد در نظر گرفته می‌شود.

مشاهده شده است که در بنزن زمانی که اتم بور و نیتروژن مجاور هم هستند، پایدارترین حالت می‌باشد و در حالتی که دو B-N جایگزین دو C-C می‌شود، زمانی که بور و نیتروژن به طور متوالی پشت سر هم جایگزین شوند، پایدارترین حالت می‌باشد. در گرافن نیز مشاهده شده است که زمانی که نیتروژن و بور به تنهایی به جای کربن جایگزین شده‌اند در لبه نانوشیت پایداری بیش‌تری داشته‌اند.

۳. بحث و نتیجه گیری

جایگزینی یک نیتروژن و یک بور در یک حلقه از گرافن (بنزن) منجر به یک سری مولکول‌های هتروسیکلی می‌شود که سه ایزومر ساختاری آن شامل ۱،۲ـآزابورین، ۱،۳ـآزابورین و ۱،۴ـآزابورین می‌باشد.

۳-۱. محاسبات بار و انرژی کل

با Gaussian 09 طبق دستورهای گفته شده، مولکول را بهینه کرده و انرژی کل را بدست آورده‌ایم. نتایج بارها را با دستور NBO و با نرم افزار AIM بدست آورده و در جدول شماره (۳-۱) وارد کرده‌ایم. توجه شود که حلقه ها را به ترتیب پایداری در جدول آورده شده است که پایدارترین حلقه در سطر اول جدول و با خط تیره مشخص شده است.

جدول ۳-۱. انرژی کل ساختار، بار (NBO) اتم N، بار (NBO) اتم B، بار (AIM) اتم N و بار (AIM) اتم B برای ۱،۲ـآزابورین، ۱،۴ـآزابورین و ۱،۳ـآزابورین.

ساختار	انرژی کل	بار (NBO) اتم N	بار (NBO) اتم B	بار (AIM) اتم N	بار (AIM) اتم B
azaborine1,2	-235.7460	-0.7397	0.5577	-1.4287	1.8737
azaborine1,4	-235.7111	-0.5483	0.3979	-1.0695	1.8449
azaborine1,3	-235.6989	-0.4787	0.2186	-1.0478	1.8010

در محاسبات بار اتم نیتروژن منفی و بار اتم بور مثبت بوده است و همراه با پایدارتر شدن مولکول بار نیتروژن در محاسبات AIM و NBO کم‌تر و بار اتم بور بیش‌تر شده است.

۳-۲. محاسبات لاپلاسین و چگالی الکترونی

با استفاده از برنامه AIM2000 نتایج چگالی الکترونی و لاپلاسین از طریق نقاط بحرانی برای نیتروژن و بور و اتم‌های مجاور محاسبه و در جدول (۳-۲) ارائه شده است.

جدول ۳-۲. چگالی الکترونی و لاپلاسین از طریق نقاط بحرانی برای پیوندهایی که نیتروژن و بورها در آن‌ها سهیم هستند.

مولکول	پیوند	چگالی الکترونی	لاپلاسین
azaborine1,2	B-N	0.1444	0.2934
	N-C	0.3373	-0.784
	B-C	0.1793	-0.2396
azaborine1,3	N-C_1	0.3261	-0.6045
	N-C_5	0.2197	-0.4429
	B-C_5	0.1647	-0.0035
	B-C_3	0.1699	-0.0823
azaborine1,4	B-C_5	0.1711	-0.1105
	B-C_3	0.1710	-0.1482
	N-C_6	0.2253	-0.4836
	N-C_2	0.3262	-0.6392

جاهایی که پیوند N-B داشتیم مقدار لاپلاسین مثبت و در پیوندهای دیگر لاپلاسین منفی می‌باشد. میزان چگالی الکترونی در پیوند N-B کم می‌باشد.

۳-۳. محاسبات شاخص پیوند وایبرگ

نتایج محاسبات شاخص پیوند وایبرگ برای هر سه حلقه در جدول‌های (۳-۳)، (۳-۴)، (۳-۵)آورده شده است.

جدول ۳-۳. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای آزابورین۱،۲.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. C	0.0000	1.5978	0.0127	0.0962	0.0258	1.2556
2. C	1.5978	0.0000	1.2332	0.0179	0.0808	0.0689
3. C	0.0127	1.2332	0.0000	1.6781	0.0493	0.0471
4. C	0.0962	0.0179	1.6781	0.0000	1.1104	0.0182
5. B	0.0258	0.0808	0.0493	1.1104	0.0000	0.9566
6. N	1.2556	0.0689	0.0471	0.0182	0.9566	0.0000

جدول ۳-٤. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای آزابورین۱،٤.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. N	0.0000	1.1729	0.0568	0.0746	0.0566	1.1720
2. C	1.1729	0.0000	1.6456	0.0485	0.0375	0.0608
3. C	0.0568	1.6456	0.0000	1.1088	0.0577	0.0375
4. B	0.0746	0.0485	1.1088	0.0000	1.1079	0.0484
5. C	0.0566	0.0375	0.0577	1.1079	0.0000	1.6467
6. C	1.1720	0.0608	0.0375	0.0484	1.6467	0.0000

جدول ۳-۵. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای آزابورین۱،۳.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. C	0.0000	1.4297	0.0156	0.0971	0.1612	1.2529
2. C	1.4297	0.0000	1.4906	0.0290	0.0470	0.0263
3. C	0.0156	1.4906	0.0000	1.1989	0.1332	0.0780
4. B	0.0971	0.0290	1.1989	0.0000	1.2120	0.0084
5. C	0.1612	0.0470	0.1332	1.2120	0.0000	1.2788
6. N	1.2529	0.0263	0.0780	0.0084	1.2788	0.0000

طبق جدول هر چه فاصله این دو اتم به یکدیگر نزدیک‌تر شده است، شاخص پیوندی در آن‌ها بیش‌تر شده است.

۳-٤. تک حلقه با دو جفت نیتروژن و بور

از آنجا که تعداد کربن‌هایی که با بور و نیتروژن در گرافن می‌توانند جایگزین شوند، متنوع هستند، بنابراین در ادامه کار از جایگزینی دو جفت اتم نیتروژن و بور در حلقه استفاده کرده‌ایم (۱۱ ایزومر).

۳-٤-۱. محاسبات بار و انرژی کل

با Gaussian 09 مولکول های تک حلقه‌ای با دو جفت نیتروژن وبور را بهینه کرده و انرژی کل را بدست آورده‌ایم. نتایج بارها را با دستور NBO و با نرم افزار AIM بدست آورده و به ترتیب پایداری در جدول شماره (۳-۶) وارد کرده‌ایم.

جدول ۳-٦. انرژی کل ساختار، بار (NBO) اتم N، بار (NBO) اتم B، بار (AIM) اتم N و بار (AIM) اتم B برای تک حلقه‌ای ها با ناخالصی دو نیتروژن و بور.

ساختار	انرژی کل	بار (NBO) اتم N	بار (NBO) اتم B	بار (AIM) اتم N	بار (AIM) اتم B
1	**-239.2280**	-1.0775	0.6268	-1.6906	1.8673
		-0.8420	0.7965	-1.2824	1.9523
میانگین		-0.9598	0.7116	-1.4865	1.9098
2	-239.1733	-0.7640	0.5107	-1.2290	1.7701
		-0.7640	0.5107	-1.2312	1.7701
میانگین		-0.7640	0.5107	-1.2301	1.7701
3	-239.1704	-1.0177	0.5486	-1.6552	1.8467
		-0.4583	0.5486	-0.9127	1.8467
میانگین		-0.7380	0.5486	-1.2840	1.8467
4	-239.1674	-0.7856	0.7264	-1.2791	1.8974
		-0.7856	0.1440	-1.2759	1.6777
میانگین		-0.7856	0.4352	-1.2775	1.7876
5	-239.1633	-0.7189	0.4448	-1.1711	1.7606
		-0.7189	0.4448	-1.1699	1.7606
میانگین		-0.7189	0.4448	-1.1705	1.7606
6	-239.1592	-0.7908	0.3240	-1.2548	1.2111
		-0.7908	0.3240	-1.2569	1.2111
میانگین		-0.7908	0.3240	-1.2558	1.2111
7	-239.1474	-0.5995	0.5455	-0.9524	1.8163
		-0.5995	0.5455	-0.9513	1.8162
میانگین		-0.5995	0.5455	-0.9518	1.8162
8	-239.1059	-0.5215	0.3292	-0.1197	1.0857
		-0.7832	0.0256	-0.1197	1.2019
میانگین		-0.6524	0.1774	-0.1197	1.1438
9	-239.0923	-0.5836	0.5104	-0.8992	1.7739
		-0.3286	0.2549	0.6065	1.7220
میانگین		-0.4561	0.3826	-0.1464	1.7480
10	-239.0822	-0.3959	0.1553	-0.6188	1.2483
		-0.5986	0.3112	-0.9260	1.1053
میانگین		-0.4972	0.2333	-0.7724	1.1768
11	-239.0229	-0.3419	0.0643	-0.6066	1.1058
		-0.3419	0.0643	-0.6095	1.1085
میانگین		-0.3419	0.0643	-0.6080	1.1072

طبق جدول (۳-۶) جایی که دو پیوند B-N جایگزین دو پیوند C-C می‌شود، زمانی که بور و نیتروژن به طور متوالی پشت سرهم جایگزین شوند، پایدارترین حالت را تشکیل می‌دهند. مقدار بار AIM اتم B زیاد و بار N منفی و کم می‌باشد. در جایی که پایداری بیش‌تری دیده شده است بیش‌ترین مقدار بار NBO اتم بور و کم‌ترین (منفی‌ترین) مقدار بار اتم نیتروژن دیده می‌شود.

۳-٤-۲. محاسبات لاپلاسین و چگالی الکترونی

با استفاده از برنامه AIM2000 نتایج چگالی الکترونی و لاپلاسین از طریق نقاط بحرانی برای نیتروژن و بور و اتم‌های مجاور محاسبه و در جدول(۳-۷) ارائه شده است.

جدول۳-۷- چگالی الکترونی و لاپلاسین تک حلقه‌ای با ناخالصی دو نیتروژن و دو بور از طریق نقاط بحرانی برای پیوندهایی که نیتروژن و بور در آن‌ها سهیم هستند.

مولکول	پیوند	چگالی الکترونی	لاپلاسین
1	N_5-B_3	0.1428	0.1703
	B_3-N_4	0.1510	0.1072
	N_4-B_2	0.1469	0.1945
	B_2-C_1	0.1598	-0.2469
	C_1-C_6	0.2283	-0.4170
	C_6-N_5	0.2514	-0.6068
2	C_6-B_5	0.1648	-0.2941
	B_5-N_3	0.1334	0.3215
	N_3-C_1	0.2532	-0.5603
	C_1-N_2	0.2532	-0.5603
	N_2-B_4	0.1334	0.3215
	B_4-C_6	0.1648	-0.2941
3	C_1-B_2	0.1529	-0.1640
	B_2-N_3	0.1473	۶0.194
	N_3-B_4	0.1473	۶0.194
	B_4-C_5	0.1529	-0.1640
	C_5-N_6	0.2388	-0.5102
	N_6-C_1	0.2388	-0.5102
4	N_1-B_2	0.1431	0.1788
	B_2-N_3	0.1431	0.1788
	N_3-C_4	0.2502	-0.6023
	C_4-B_5	0.1487	-0.0552
	B_5-C_6	0.1487	-0.0552
	C_6-N_1	0.2502	-0.6023
5	C_1-N_5	0.2505	-0.5932
	N_3-B_6	0.1387	0.2777
	B_6-C_2	0.1534	-0.1566
	C_2-N_4	0.2505	-0.5932
	N_4-B_5	0.1387	0.2777
	B_5-C_1	0.1534	-0.1566
6	B_5-B_6	0.1520	-0.3425
	B_5-N_4	0.1405	0.2899
	B_6-N_3	0.1405	0.2899
	N_4-C_1	0.2506	-0.5989
	N_3-C_2	0.2506	-0.5989
	C_1-C_2	0.2226	-0.3891

7	N_5-N_6	0.3138	-0.5081
	N_5-B_1	0.1360	0.2699
	B_1-C_2	0.1614	-0.2573
	C_2-C_3	0.2358	-0.4516
	C_3-B_4	0.1614	-0.2573
	B_4-N_6	0.1360	0.2699
8	C_3-N_5	0.2514	-0.5625
	N_5-B_2	0.1360	0.3358
	B_2-B_6	0.1504	-0.3360
	B_6-C_4	0.1489	-0.0441
	C_4-N_1	0.2332	-0.4739
	N_1-C_3	0.2424	-0.5298
9	N_6-N_1	0.3073	-0.4715
	N_1-B_2	0.1306	0.3205
	B_2-C_3	0.1655	-0.3008
	C_3-B_4	0.1607	-0.1990
	B_4-C_5	0.1445	-0.0126
	C_5-N_6	0.2347	-0.4992
10	N_5-N_6	0.3061	-0.4779
	N_6-B_4	0.1328	0.3443
	B_4-B_3	0.1516	-0.3445
	B_3-C_1	0.1561	-0.1293
	C_1-C_2	0.2265	-0.4198
	C_2-N_5	0.2358	-0.5324
11	B_3-B_4	0.1507	-0.3317
	B_4-C_2	0.1457	-0.0042
	C_2-N_6	0.2287	-0.4519
	N_6-N_5	0.3014	-0.4449
	N_5-C_{10}	0.2287	-0.4519
	C_1-B_3	0.1457	-0.0042

طبق جدول (۳-۷) پیوند N-B در پایدارترین حالت میزان لاپلاسین آن کم‌تر وچگالی الکترونی آن بیش‌تر از بقیه ایزومرها می‌باشد. زمانی که دو نیتروژن و بور پشت سرهم به صورت متوالی قرار گرفته‌اند، پیوند نیتروژن- بور وسط میزان لاپلاسین کم‌تری نسبت به بقیه پیوندهای نیتروژن- بور دارد.

۳-٤-۳. محاسبات شاخص پیوند وایبرگ

نتایج آنالیز ماتریس شاخص پیوند وایبرگ در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای صفحات گرافن در جدول‌های (۳-۸) تا (۳-۱۸) آورده شده است.

جدول ۳-۸. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ۱.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. C	0.0000	1.0701	0.0552	0.0072	0.0686	1.7017
2. B	1.0701	0.0000	0.0163	1.0273	0.0508	0.0522
3. B	0.0552	0.0163	0.0000	1.0480	1.0088	0.0150
4. N	0.0072	1.0273	1.0480	0.0000	0.0065	0.0407
5. N	0.0686	0.0508	1.0088	0.0065	0.0000	1.1618
6. C	1.7017	0.0522	0.0150	0.0407	1.1618	0.0000

جدول ۳-۹. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ۲.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. C	0.0000	1.3786	1.3786	0.0249	0.0249	0.1284
2. N	1.3786	0.0000	0.1089	0.8461	0.0156	0.0156
3. N	1.3786	0.1089	0.0000	0.0156	0.8461	0.0156
4. B	0.0249	0.8461	0.0156	0.0000	0.1098	1.3241
5. B	0.0249	0.0156	0.8461	0.1098	0.0000	1.3241
6. C	0.1284	0.0156	0.0156	1.3241	1.3241	0.0000

جدول ۳-۱۰. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ۳.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. C	0.0000	1.0356	0.0036	0.0860	0.0123	1.2619
2. B	1.0356	0.0000	1.0356	0.0358	0.0849	0.0358
3. N	0.0036	1.0356	0.0000	1.2619	0.0123	0.0860
4. B	0.0860	0.0358	1.2619	0.0000	1.2749	0.1925
5. C	0.0123	0.0849	0.0123	1.2749	0.0000	1.2749
6. N	1.2619	0.0358	0.0860	0.1925	1.2749	0.0000

جدول ۳-۱۱. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ٤.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. N	0.0000	1.0356	0.0036	0.0860	0.0123	1.2619
2. B	1.0356	0.0000	1.0356	0.0358	0.0849	0.0358
3. N	0.0036	1.0356	0.0000	1.2619	0.0123	0.0860
4. C	0.0860	0.0358	1.2619	0.0000	1.2749	0.1925
5. B	0.0123	0.0849	0.0123	1.2749	0.0000	1.2749
6. C	1.2619	0.0358	0.0860	0.1925	1.2749	0.0000

جدول ۳-۱۲. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ٥.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. C	0.0000	0.2024	1.3195	0.0445	1.2340	0.0651
2. C	0.2024	0.0000	0.0445	1.3195	0.0651	1.2340
3. N	1.3195	0.0445	0.0000	0.0601	0.0073	1.0282
4. N	0.0445	1.3195	0.0601	0.0000	1.0282	0.0073
5. B	1.2340	0.0651	0.0073	1.0282	0.0000	0.0993
6. B	0.0651	1.2340	1.0282	0.0073	0.0993	0.0000

جدول ۳-۱۳. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ٦.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. C	0.0000	1.6599	0.0506	1.1464	0.0260	0.0766
2. C	1.6599	0.0000	1.1464	0.0506	0.0766	0.0260
3. N	0.0506	1.1464	0.0000	0.0065	0.0524	1.0434
4. N	1.1464	0.0506	0.0065	0.0000	1.0434	0.0524
5. B	0.0260	0.0766	0.0524	1.0434	0.0000	1.0541
6. B	0.0766	0.0260	1.0434	0.0524	1.0541	0.0000

جدول ۳-۱٤. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ۷.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. B	0.0000	1.0644	0.0439	0.0146	1.0660	0.0677
2. C	1.0644	0.0000	1.7315	0.0439	0.0157	0.0611
3. C	0.0439	1.7315	0.0000	1.0644	0.0611	0.0157
4. B	0.0146	0.0439	1.0644	0.0000	0.0677	1.0660
5. N	1.0660	0.0157	0.0611	0.0677	0.0000	1.0894
6. N	0.0677	0.0611	0.0157	1.0660	1.0894	0.0000

جدول ۳-۱۵. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ۸.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. N	0.0000	0.0285	1.3607	1.1378	0.0805	0.0104
2. B	0.0285	0.0000	0.0325	0.1628	0.9551	1.0957
3. C	1.3607	0.0325	0.0000	0.1659	1.2627	0.1153
4. C	1.1378	0.1628	0.1659	0.0000	0.0023	1.3443
5. N	0.0805	0.9551	1.2627	0.0023	0.0000	0.0445
6. B	0.0104	1.0957	0.1153	1.3443	0.0445	0.0000

جدول ۳-۱٦. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ۹.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. N	0.0000	0.9866	0.0173	0.0240	0.1744	1.1101
2. B	0.9866	0.0000	1.2106	0.0912	0.0019	0.0511
3. C	0.0173	1.2106	0.0000	1.3508	0.1493	0.1027
4. B	0.0240	0.0912	1.3508	0.0000	1.0746	0.0112
5. C	0.1744	0.0019	0.1493	1.0746	0.0000	1.4161
6. N	1.1101	0.0511	0.1027	0.0112	1.4161	0.0000

جدول ۳-۱۷. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ۱۰.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. C	0.0000	1.5610	1.1679	0.0811	0.0853	0.0035
2. C	1.5610	0.0000	0.0705	0.0041	1.2552	0.0815
3. B	1.1679	0.0705	0.0000	1.0372	0.0852	0.0495
4. B	0.0811	0.0041	1.0372	0.0000	0.0688	1.1249
5. N	0.0853	1.2552	0.0852	0.0688	0.0000	1.0586
6. N	0.0035	0.0815	0.0495	1.1249	1.0586	0.0000

جدول ۳-۱۸. آنالیز ماتریس شاخص پیوند در پایه اوربیتال طبیعی اتمی برای حلقه شماره ۱۱.

اتم	1	2	3	4	5	6
1. C	0.0000	0.0413	1.1905	0.1669	1.2602	0.1686
2. C	0.0413	0.0000	0.1669	1.1905	0.1686	1.2602
3. B	1.1905	0.1669	0.0000	1.1315	0.0127	0.0504
4. B	0.1669	1.1905	1.1315	0.0000	0.0504	0.0127
5. N	1.2602	0.1686	0.0127	0.0504	0.0000	1.1408
6. N	0.1686	1.2602	0.0504	0.0127	1.1408	0.0000

طبق جدول‌ها (۳-۸) تا (۳-۱۸) به علت داشتن تعداد متنوعی پیوند N-B، برای محاسبه نتیجه میانگین گرفته شده است که بیش‌ترین شاخص پیوندی مربوط به مولکول ۳ و کم‌ترین شاخص پیوندی مربوط به مولکول شماره ۲ بوده است.

٤. نتیجه‌گیری

با تحلیل نتایج مربوط به انرژی کل مشاهده شد که ناخالصی صفحات توسط دو جفت نیتروژن و بور، هر چه تعداد حلقه‌ها و اتم‌های کربن بیش‌تر باشد و در جایی که نیتروژن‌ها در بیرونی‌ترین جای حلقه قرار بگیرند، که با دو اتم بور و یک اکسیژن یا با یک اتم بور و یک کربن و یک هیدروژن پیوند دهند، پایدارترین ساختار را داریم. در جایی که نیتروژن‌ها درون حلقه باشند که یکی از آن‌ها با دو اتم بور و یک کربن و دیگری با دو اتم کربن و یک بور تشکیل پیوند دهند، ناپایدارترین ساختار را داریم، حتی ناپایدارتر از زمانی که نیتروژن‌ها و بورها در حلقه‌های وسط صفحات گرافن قرار گرفته باشند و این نشان‌دهنده این است که موقعیت قرارگیری نیتروژن‌ها می‌تواند بسیار تاثیرگذار باشد.

با بررسی بار اتم‌ها بر اساس مقادیر جدول که برای حالت‌های مختلف محاسبه شده، بارهای اتم نیتروژن منفی و بارهای اتم بور مثبت می‌باشد که همراه با پایدارشدن مولکول بار اتم نیتروژن در هر دو محاسبات AIM و NBO تقریباً منفی‌تر وکم‌تر و بار اتم بور مثبت‌تر و بیش‌تر شده است.

با بررسی‌های انجام شده جاهایی که پیوند N-B داریم مقدار لاپلاسین مثبت می‌باشد، در صورتی که در پیوندهای دیگر لاپلاسین منفی است. میزان لاپلاسین در پایدارترین‌ها تقریباً کم‌تر بوده است، در نقاطی که لاپلاسین بیش‌تر بوده، بیانگر آن است که سهم انرژی جنبشی بیش‌تر و اشتراک گذاشتن الکترون در پیوند ضعیف‌تر و خصلت کووالانسی پیوند کم‌تر است. نقاط بحرانی که بین نیتروژن و بور قرار دارند، نسبت به چگالی الکترونی نقاط بحرانی بقیه پیوندها دارای چگالی الکترونی کم‌تری هستند. برای چگالی الکترونی روند خاصی مشاهده نشده است اما در جاهایی که چگالی الکترونی بیش‌تری بوده است، یعنی پیوند کووالانسی قوی دارد و به سختی تفکیک‌پذیر خواهد بود. اگر هم‌پوشانی طوری بین دو اوربیتال صورت پذیرد که ابر الکترونی بین دو هسته ، همدیگر را تقویت کنند، چگالی الکترونی در ناحیه بین دو هسته زیاد خواهد بود.

در پایدارترین حالت‌ها بیش‌ترین شاخص پیوندی بین پیوند N-B دیده شده است، که هرچه اتم‌ها از دورتر می‌شوند شاخص پیوندی در آن‌ها کم‌تر می‌شود.

٥. مراجع

[1] L.E. Foster, *Nanotechnology: Science, Innovation and Opportunity*. United States: Prentice Hall, Inc. (**2006**).

[2] A.G. Cuenca, H. Jiang, S.N. Hochwald, M. Delano, W.G. Cance, S.R. Grobmyer, *Cancer*., 107 (**2006**) 459.

[3] J.R. Brock, *Nanostructured Materials: Science and technology*. Boston: Kluwer Academi., (**1998**).

[4] S.D. Vidyala, W. Asghar, S.M. iqbal, *Journal of Nanobiotechnology*., 9 (**2011**) 18.

[5] A. Bhattacharyya, G. Janarthanan, *Journal of Coatings.*, 2606 (**2013**) 6.

[6] C. Buzea, I.I. Pacheco, K. Robbie, *Biointerphases*., 2 (**2007**) 17.

[7] T.A. Kuhlbusch, C. Asbach, H. Fissan, D. Gohler, M. Stintz, *Particle and fiber toxicology*., 8 (**2011**) 22.

[8] S. Vadiraju, L. tomazos, D.j. Burgess, *Biosensors and Bioelectronics.*, 25 (**2010**) 1553.

[9] C. Bustamante, Y.R. Chemla, N.R. Forde, D. Izhaky, *Annu. Rev. Biochem.*, 73 (**2004**) 705.

[10] J. Goicoechea, C.R .Zamarreñoa, I.R. Matiasa, F.J. Arregui, *Sensors and Actuators B: Chemical.*, 126 (**2007**)41.

[11] L.E. Foster, *Nanotechnology: Science, Innovation, and Opportunity*. United States: Prentice Hall, Inc (**2006**).

[12] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organic chemistry, Structure and function*. USA: W. H. Freeman and Company (**2005**).

[13] T.W.G. Solomons, C.B. Efryhle, 10th ed. *Organic chemistry*. USA: John Wiley & Sons (**2009**).

[14] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Organic Chemistry.* United States: Prentice Hall, Inc. (**1992**).

[15] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Material*., 6 (**2007**) 183.

[16] M. Pumera, A. Ambrosi, A. Bonanni, E.L.K. Chng, H.L. Poh, *Trends in Analytical Chemistry*., 29 (**2010**) 954.

[17] C. Zoski, First Edition. *Handbook of Electrochemistry*. Amsterdam: Elsevier (**2007**).