



مطالعه تئوری اثر جایگزینی اتم های آهن و تیتانیوم با اتم کربن در نانوصفحه های گرافنی و چگونگی تغییر فعالیت جذبی آنها

سارا احمدی^{۱*}، سعید زارعی^۲، حسین رعنائی^۲

^۱گروه شیمی، واحد فیروزآباد، دانشگاه آزاد اسلامی، فیروزآباد، ایران

^۲گروه فیزیک، دانشکده علوم و فناوری نانو و زیستی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۶/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۹/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۱۰/۰۵

چکیده

در این تحقیق، ساختار و توزیع الکترونیکی نانوصفحات گرافن پس از جایگزینی اتم های آهن و تیتانیوم با اتم های کربن در صفحه گرافن با استفاده از تئوری تابعیت چگالی مورد بررسی قرار گرفته است. پس از بهینه سازی در سطح تئوری B3LYP / lanl2dz، مشخص شد که جایگزینی اتم های آهن و تیتانیوم باعث کاهش شکاف نواری در نانوصفحات گرافن می شود. این کاهش برای اتم های آهن بیشتر از تیتانیوم است. از سوی دیگر، خواص ترمودینامیکی محاسبه شده برای این سیستم ها (مقادیر آنتالپی منفی) نشان می دهد که واکنش گرمازا است. همچنین نانوصفحه گرافنی با اتم داپ شده آهن با میزان سختی ۰/۰۰۵۵ دارای کمترین سختی و در نتیجه بیشترین واکنش پذیری در مقایسه با نانوصفحه داپ شده با اتم تیتانیوم با مقدار سختی شیمیایی ۰/۰۶۲۰ می باشد.

واژه های کلیدی: نانوصفحه گرافنی، آهن، تیتانیوم، روش تابعیت دانسیته.

۱. مقدمه

گرافن را می توان گرافیتی با ضخامت یک اتم کربن در نظر گرفت که نازک ترین و مستحکم ترین ماده ای است که تاکنون شناخته شده است. گرافن دارای خواص قابل توجهی مانند خواص مکانیکی، رسانایی، دمایی، نوری و الکتریکی است. گرافن دارای

*عهده دار مکاتبات: سارا احمدی

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، فیروزآباد، ایران

پست الکترونیک: E-mail: saraahmadi1380@yahoo.com

تلفن: ۰۹۳۹۷۰۸۵۳۹۳

سطح مقطع بالا $2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ می باشد. از طرف دیگر گرافن پس از واکنش در محیط محلول، و بعد از خشک شدن براحتی قابل باز یافت است [۳-۱]. گرافن یک ماده تقویت کننده ایده آل برای کامپوزیت های زمینه فلزی به دلیل خواص مکانیکی استثنایی است. خواص عالی گرافن، محققان را به این باور رسانده است که با استفاده از آن می توان جهان فناوری و صنعت را متحول کرد. در سال های اخیر مواد زیادی بوسیله گرافن به روش همرسوبی [۴]، سل-ژل [۵]، هیدرو ترمال [۶]، و مکانیکی (آسباب گلوله ای) [۷] تهیه شده است. آلیاژها گرافنی که بروش مکانیکی آسیاب گلوله ای ساخته می شود، از بهترین روش های تهیه می باشد [۷، ۸]. با این حال، گرافن به عنوان یک ماده لایه ای دوبعدی، رفتار بسیار ناهمسانگردی از خود نشان می دهد که به شدت بر خواص مکانیکی کامپوزیت های مبتنی بر گرافن تأثیر می گذارد.

شیمی محاسباتی محققان را قادر ساخته که بتوانند به پیشگویی انواع خواص مولکول ها و واکنش ها مانند رسم ساختار بهینه مولکول ها، مکانیسم واکنش، انرژی های پیوندی، خواص ترموشیمیایی و بسیاری خواص دیگر بپردازند. نتایج تئوری بدست آمده می تواند با نتایج تجربی مقایسه شود و یا به تنهایی وضعیت مولکول و واکنش را به ما نشان دهد [۹-۱۱]. در سالهای اخیر مطالعات تئوری زیادی بر روی ترکیبات آلیاژی انجام شده است و جنبه های مختلفی از این ساختارها را مورد ارزیابی قرار داده اند [۱۲، ۱۳]. به عنوان مثال می توان به مطالعات تئوری با اکسین و همکارانش بر روی واکنش اکسیژن بر روی سطح Fe-N4 graphene اشاره کرد. آنها نشان دادند که Fe-N4 graphene توانایی احیای اکسیژن را دارد [۱۴]. از طرفی دیگر یوزو و همکارانش نشان دادند که ترکیب Fe, Mo-Co-doped می تواند N_2 را به NH_3 تبدیل کند [۱۵]. ساختار الکترونیکی و خواص مغناطیسی سیستم گرافن/آهن و گرافن/نیکل با استفاده از محاسبات تئوری تابعیت چگالی توسط وسر و همکارانش بررسی شده است. آنها نشان دادند که قرار گرفتن آهن و نیکل در فضای گرافن، واکنش مغناطیسی لایه گرافن را به شدت تغییر دهد [۱۶]. ژانگ و همکارانش اثرات اتم آهن دوپ شده بر روی برهمکنش گاز H_2S با گرافن را با محاسبات تئوری تابعیت چگالی مورد بررسی قرار دادند. تجزیه و تحلیل انرژی جذب، تفاوت چگالی الکترون و چگالی حالت ها نشان داد که اتم آهن دوپ شده می تواند به طور قابل توجهی برهمکنش مولکول های گاز H_2S با گرافن را بهبود بخشد [۱۷] جذب CO بر روی نانوصفحه گرافن، و نانوصفحه گرافن دوپ شده با هر یک از یونهای Fe^- ، Ru^- ، Os^- ، Co^- ، Rh^- ، Ir^- ، Ni^- و Pd^- با استفاده از محاسبه تئوری تابعیت چگالی در سطح نظری B3LYP/LanL2DZ مورد بررسی قرار گرفت [۱۸]. نتایج محاسبات نشان داد که گرافن دوپ شده با هر یک از یونهای واسطه نسبت به گرافن تنها نسبت به جذب CO حساس تر هستند. همچنین گرافن های دوپ شده با Os^- و Fe^- به ترتیب قوی ترین برهمکنش را با اتم های C و O مولکول CO نشان دادند. در این پژوهش با استفاده از نرم افزار گوسین به محاسبه خواص الکترونی نانو صفحه گرافنی و همچنین نانو صفحه گرافنی دوپ شده با فلزات آهن و تیتانیوم به طور همزمان و جداگانه پرداخته و اثرات این جایگزینی را بر روی خواص الکترونی نانو صفحه گرافنی بررسی می کنیم. همچنین تغییرات گاف نواری در اثر جایگزینی این اتمها

در نانوصفحه گرافن بررسی خواهد شد. نتایج مقایسه ای این محاسبات می تواند در هنگام استفاده از نانو صفحه گرافن به عنوان جاذب برای گونه های مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

۲. روش های محاسباتی

جهت انجام این پژوهش ابتدا با استفاده از نرم افزار Gauss view 5 [۱۹] ساختار اولیه نانو صفحه گرافنی، نانوصفحه گرافنی با جایگزینی یک اتم کربن به وسیله یک اتم Fe و Ti و همچنین نانوصفحه گرافنی با دو اتم جایگزین Fe و Ti رسم کرده و سپس با استفاده از نرم افزار گوسین 09 [۲۰]، و با روش و مجموعه پایه B3LYP /lanl2dz، ساختارهای مد نظر را بهینه نموده ایم. B3LYP یک روش مناسب و کارآمد برای مطالعات انرژی و پارامترهای ساختاری است و مقادیر انرژی را با دقت بالایی پیش بینی می کند [۲۱-۲۳].

لازم به ذکر است که جهت بهینه کردن ساختار اولیه نانوصفحه گرافنی و بدست آوردن یک ساختار اولیه مناسب در زمان کوتاهتر از مجموعه پایه 6-31G استفاده شده است و سپس محاسبات با روش و مجموعه پایه B3LYP /lanl2dz به طور کامل انجام گرفته است. محاسبات فرکانس جهت تعیین پایداری ساختارهای بهینه شده انجام گردیده و عدم وجود فرکانس منفی نشان دهنده آن است که ساختار بهینه شده بر روی سطوح با حداقل انرژی پتانسیل قرار دارد. با استفاده از نتایج حاصل از محاسبات، خواص ساختاری و الکترونیکی و همچنین پارامترهای ترمودینامیکی در فاز گازی محاسبه گردیده است.

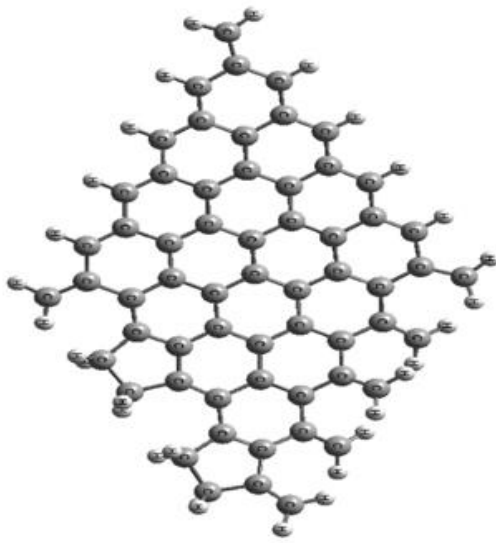
۳. نتایج و بحث

۳-۱. مطالعه خواص و ساختار الکترونی

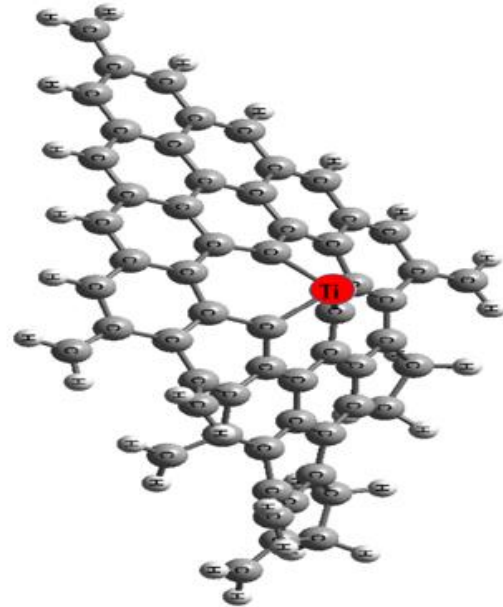
جدول ۱ مقادیر مربوط به انرژی های همو، لمو، گاف نواری و همچنین پارامترهای الکترونی نظیر پتانسیل شیمیایی، سختی شیمیایی، الکترون گاتیویته، پتانسیل یونیزاسیون و الکترونخواهی این ساختارها را ارائه می کند. همچنانکه مشاهده می گردد نانو صفحه گرافنی خالص دارای گاف نواری ۰/۱۱۲۱- الکترون ولت می باشد. از طرفی مقادیر گاف نواری برای ساختارهایی با یک اتم تیتانیوم، یک اتم آهن و ساختار حاوی هر دو اتم آهن و تیتانیوم به ترتیب برابر است با ۰/۱۲۴۰-، ۰/۱۱۰- و ۰/۱۱۸۰- الکترون ولت می باشد. از مقایسه نتایج بدست آمده می توان نتیجه گیری کرد که اتم تیتانیوم باعث افزایش در گاف نواری شده در حالیکه اتم آهن سبب کاهش گاف نواری در نانو صفحه گرافنی می گردد. از طرفی دیگر جایگزین کردن همزمان دو اتم آهن و تیتانیوم در نانو ساختار مورد مطالعه سبب تغییر گاف نواری در نانوصفحه گرافنی شده به گونه ای که مقدار آن (۰/۱۱۸۰- الکترون ولت) در حد فاصل مقادیر مربوط به اتمهای آهن و تیتانیوم به صورت جداگانه می باشد. شکل ۱ ساختارهای بهینه شده و شکل ۲ نمودارهای همو و لمو را برای ترکیبات مورد مطالعه را نشان می دهد.

جدول ۱. مقادیر انرژی HOMO (ϵ_{HOMO})، انرژی LUMO (ϵ_{LUMO})، گاف نواری (ϵ_g)، پتانسیل شیمیایی (μ)، سختی شیمیایی (η)، الکترون‌گاتیویته (χ)، پتانسیل یونیزاسیون (I) و الکترونخواهی (A) (بر حسب الکترون ولت) محاسبه شده با روش B3LYP /lanl2dz

ساختار	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	(ϵ_g)	(μ)	(η)	(χ)	(I)	(A)
۱	-۰/۱۵۶۸	-۰/۰۴۴۷	-۰/۱۱۲۱	-۰/۱۰۰۸	۰/۰۵۶۰	۰/۱۰۰۸	۰/۱۵۶۸	۰/۰۴۴۷
۲	-۰/۱۵۶۴	-۰/۰۳۲۴	-۰/۱۲۴۰	-۰/۰۹۴۴	۰/۰۶۲۰	۰/۰۹۴۴	۰/۱۵۶۴	۰/۰۳۲۴
۳	-۰/۱۳۸۲	-۰/۱۲۷۲	-۰/۰۱۱۰	-۰/۱۳۲۷	۰/۰۰۵۵	۰/۱۳۲۷	۰/۱۳۸۲	۰/۱۲۷۲
۴	-۰/۱۵۰۲	-۰/۰۳۲۲	-۰/۱۱۸۰	-۰/۰۹۱۲	۰/۰۵۹۰	۰/۰۹۱۲	۰/۱۵۰۲	۰/۰۳۲۲



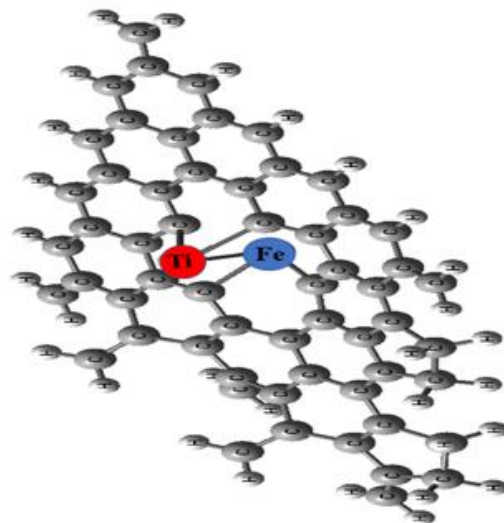
(۱) نانوصفحه گرافنی



(۲) نانوصفحه گرافنی داپ شده با یک اتم تیتانیوم



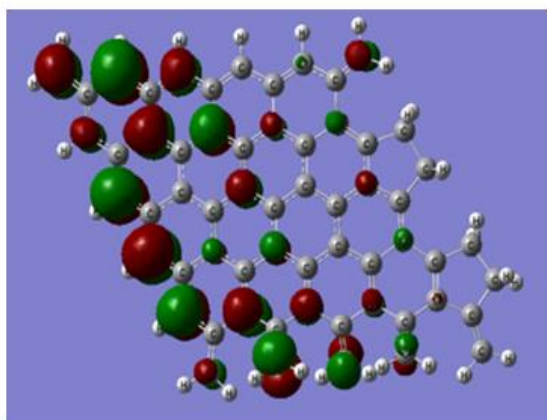
(۳) نانوصفحه گرافنی داپ شده با یک اتم آهن



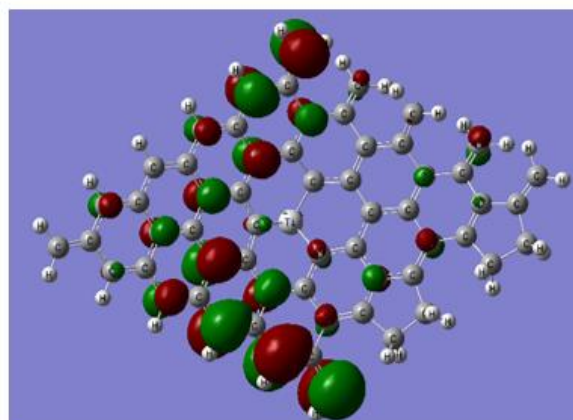
(۴) نانوصفحه گرافنی داپ شده با یک اتم تیتانیوم و یک اتم آهن

شکل ۱. ساختارهای بهینه شده با روش B3LYP /lanl2dz

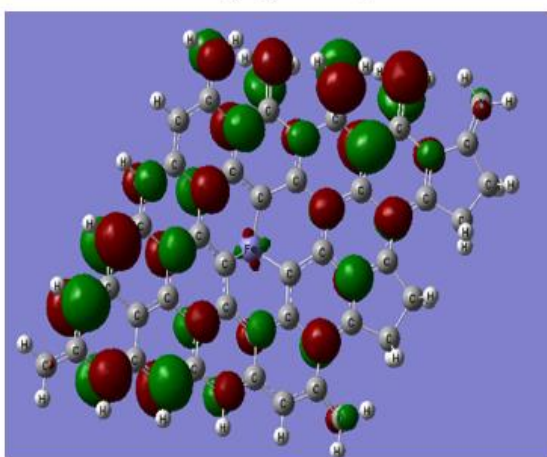
مقاومت یک گونه شیمیایی برای تغییر پیکربندی الکترونیکی آن سختی شیمیایی نامیده می شود، در حالی که پتانسیل شیمیایی تمایل به فرار از ابر الکترونی را نشان می دهد [۲۴, ۲۵]. طبق تعریف مولیکن برای پتانسیل شیمیایی، مقادیر μ منفی نشاندهنده پایدارتری بودن و یا به عبارت دیگر واکنش پذیری کمتر همراه است [۲۶] جدول ۱، مقادیر سختی شیمیایی و پتانسیل شیمیایی الکترونیکی را برای ساختارهای مورد مطالعه نشان می دهد. همچنانکه ملاحظه می گردد نانوصفحه گرافنی با اتم داپ شده آهن با میزان سختی ۰/۰۰۵۵ دارای کمترین سختی و در نتیجه بیشترین واکنش پذیری در مقایسه با نانوصفحه داپ شده با اتم تیتانیوم با مقدار سختی شیمیایی ۰/۰۶۲۰ می باشد. به عنوان یک نتیجه گیری می توان گفت افزایش یک اتم آهن باعث افزایش واکنش پذیری نانو صفحه گرافنی شده در حالیکه افزایش اتم تیتانیوم باعث کاهش واکنش پذیری نانوصفحه گرافنی می گردد. مقادیر پتانسیل شیمیایی ساختارهای مورد مطالعه نیز نشاندهنده واکنش پذیری کمتری برای نانوصفحه گرافنی با اتم داپ شده تیتانیوم می باشد.



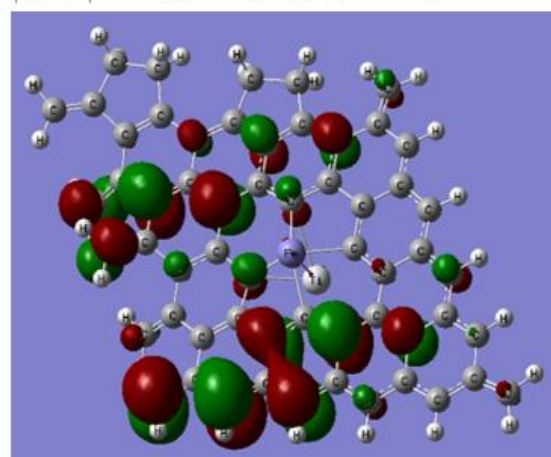
(۱) نانوصفحه گرافنی



(۲) نانوصفحه گرافنی داپ شده با یک اتم تیتانیوم



(۳) نانوصفحه گرافنی داپ شده با یک اتم آهن

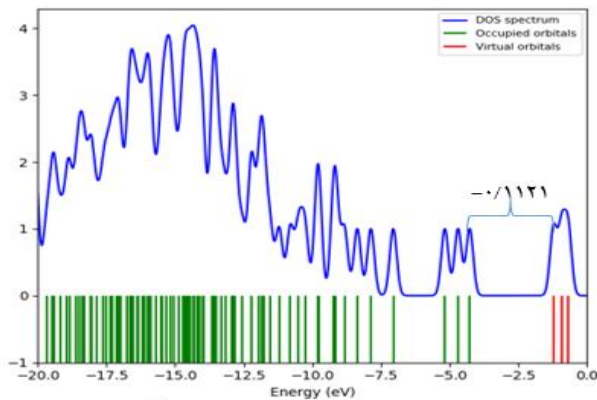


(۴) نانوصفحه گرافنی داپ شده با یک اتم تیتانیوم و یک اتم آهن

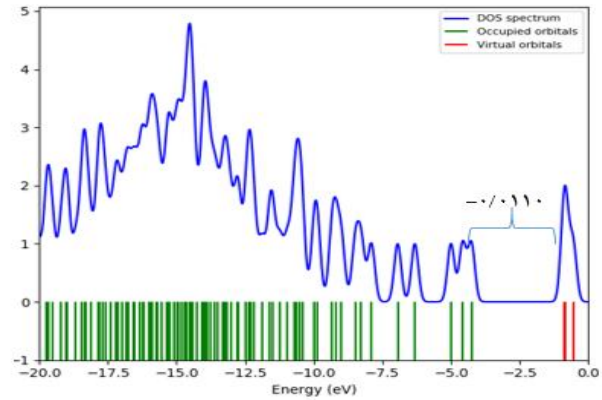
آهن

شکل ۲. دیاگرام های HOMO و LUMO محاسبه شده با روش B3LYP /lan12dz مربوط به ساختارهای مورد مطالعه

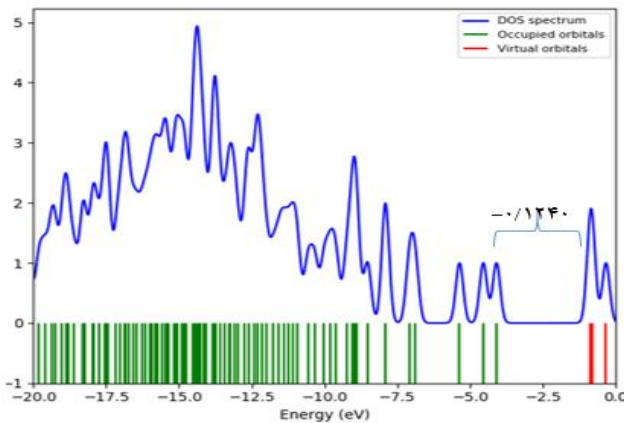
چگالی حالات (DOS) Density of states، یک سیستم تعداد حالت‌های موجود در هر سطح انرژی را توضیح می‌دهد که می‌تواند توسط الکترون‌ها اشغال شود. مقدار بالای DOS در یک سطح انرژی خاص، نشان‌دهنده حالت‌های انرژی موجود برای اشغال است. به منظور بررسی اثرات جایگزینی اتم کربن با هر یک از اتم‌های آهن و تیتانیوم به صورت جداگانه و با هم منحنی دانسیته حالات را برای هر یک از سیستمها مورد مطالعه قرار داده ایم. شکل ۳ نمودار چگالی حالات را برای ساختارهای مورد مطالعه نشان می‌دهد. بررسی نمودارهای DOS مربوط به نانو صفحه گرافن با هر یک از سه حالت جایگزین شده توسط آهن، تیتانیوم و آهن و تیتانیوم به صورت همزمان نشان می‌دهد که سطوح هدایت در ساختار حاوی اتم تیتانیوم به سمت انرژی‌های بالاتر تغییر می‌کند در حالی که در ساختار حاوی اتم آهن به سمت انرژی‌های منفی تر سوق داده می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اتم آهن باعث افزایش میزان رسانایی در نانو صفحه گرافنی شده در حالی که اتم تیتانیوم باعث کاهش رسانایی می‌گردد. جایگزینی همزمان دو اتم کربن با یک اتم آهن و یک اتم تیتانیوم باعث می‌گردد که سیستم از نظر رسانایی در حدواسط بین اتم‌های آهن و کربن به تنهایی قرار گیرد.



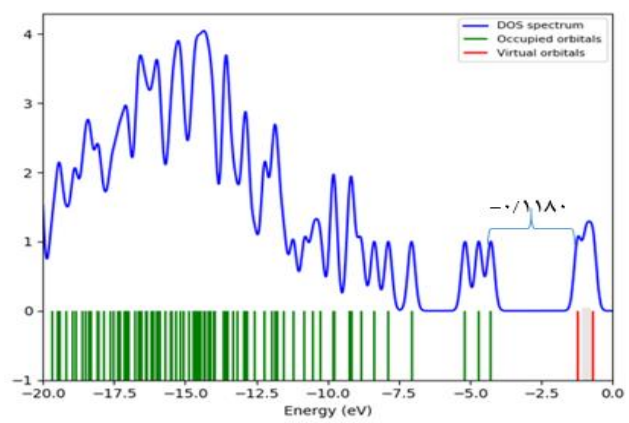
۱) منحنی DOS مربوط به نانو صفحه گرافنی



۲) منحنی DOS نانو صفحه گرافنی داپ شده با یک اتم آهن



۳) منحنی DOS نانو صفحه گرافنی داپ شده با یک اتم تیتانیوم



۴) منحنی DOS مربوط به نانو صفحه گرافنی داپ شده با یک اتم تیتانیوم و یک اتم آهن

شکل ۳. نمودار DOS مربوط به هر یک از ساختارهای مورد مطالعه

۳-۲. پارامترهای ترمودینامیکی

جهت بررسی اثر داپ شدن اتمهای آهن و تیتانیوم بر روی نانوصفحه گرافنی، پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH°) و تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG°) در دمای ۲۹۸ کلوین (K) و فشار ۱ اتمسفر (atm) را مطابق رابطه (۱) محاسبه و نتایج حاصله در جدول ۲ ارائه شده است. در این رابطه X نشاندهنده انرژی گیبس و یا گرمای واکنش می باشد و اندیسهای P و R به ترتیب نشاندهنده محصولات و مواد اولیه هستند.

$$\Delta X^\circ = \sum \Delta X_{P}^\circ - \sum \Delta X_{R}^\circ \quad X = G, H \quad (1)$$

مقادیر منفی ΔH° نشاندهنده گرمازا بودن فرایند جانشینی اتم کربن توسط اتمهای آهن و تیتانیوم می باشد. از طرفی دیگر از مقایسه مقادیر مربوط به ΔG° می توان دریافت که نانوصفحه گرافنی با یک اتم داپ شده آهن و با انرژی گیبس (۱۷/۰۱۷-) کیلو کالری بر مول پایدارتر از نانو صفحه گرافنی با اتم تیتانیوم داپ شده و با انرژی گیبس (۸/۱۱۲-) کیلو کالری بر مول می باشد. ضمن اینکه جانشینی هر دو اتم آهن و تیتانیوم با یکدیگر پایداری حد واسطی با انرژی گیبس (۱۱/۷۰۱-) کیلو کالری بر مول را ایجاد می کند.

جدول ۲. خواص ترمودینامیکی محاسبه شده، آنتالپی استاندارد (ΔH°) و انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) بر حسب کیلوکالری بر مول برای ساختارهای

مورد مطالعه با روش B3LYP /lanl2dz

ساختار	ΔH°	ΔG°
۲	-۱/۴۷۶	-۸/۱۱۲
۳	-۴/۸۲۰	-۱۷/۰۱۷
۴	-۲/۰۷۱۱	-۱۱/۷۰۱

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش جهت بررسی تاثیر جایگزینی اتمهای آهن و تیتانیوم به صورت جداگانه و همزمان با اتم کربن موجود در نانوصفحه گرافن و چگونگی تاثیر در واکنش پذیری نانو صفحه گرافن از محاسبات تابعیت دانسیته و با روش و مجموعه پایه B3LYP /lanl2dz سود برده ایم. نتایج محاسبات نشان می دهد که جایگزینی اتم آهن و تیتانیوم باعث کاهش گاف نواری در نانوصفحه گرافنی شده است. میزان این کاهش برای اتمهای آهن بیشتر از تیتانیوم می باشد. ضمن اینکه جایگزینی هر دو اتم با یکدیگر تاثیر حد وسطی را ایجاد می کند. از طرفی دیگر مقادیر منفی آنتالپی برای واکنش جایگزینی نشاندهنده گرمازا بودن واکنش می باشد. مقایسه مقادیر انرژی آزاد گیبس نیز یک فرآیند جایگزینی خودبخودی را نشان می دهد که از مقایسه مقادیر مربوط به اتم های مختلف می توان نتیجه گرفت که جایگزینی اتم آهن موثر تر از اتم تیتانیوم می باشد.

سپاسگزاری: نویسندگان از حمایت های مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور با کد طرح ۹۹۰۱۲۹۴۰ و معاونت پژوهشی دانشگاه خلیج فارس قدردانی می کنند.

۵. مراجع

- [1] Olabi, A., Abdelkareem, Wilberforce, M. A., & Sayed, T. E. (2021). Application of graphene in energy storage device – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135(C), 110026-110040.
- [2] Tiwari, SK., Sahoo, S., Wang, N., & Huczko, A. (2020). Graphene research and their outputs: Status and prospect, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(1), 10-29.
- [3] Palmieri, V., & Papi, M. (2020) Can graphene take part in the fight against COVID-19? *Nano Today* 33, 100883-100892.
- [4] Dang, C.L.T., Van Le, C., Le, M.T., Nguyen, T., Tran, D.C., Pham, K.T., Nguyen, H.T. Pham, C.T.L., Hoang, N.M., & Mai, P.T. (2021) Synthesis of titanium dioxide/reduced graphene oxide nanocomposite material via the incorporated hydrothermal co-precipitation method for fabricating photoanode in dye-sensitized solar cell, *Synthetic Metals*, 281, 116919-116929.
- [5] Jang, J.-H., Oh, B., & Lee, E.-J., (2021). Crystalline hydroxyapatite/graphene oxide complex by low-temperature sol-gel synthesis and its characterization, *Ceramics International*, 47 (19), 27677-27684.
- [6] Acharya, N., & Mabood, F., (2021). On the hydrothermal features of radiative Fe₃O₄–graphene hybrid nanofluid flow over a slippery bended surface with heat source/sink *Journal of Thermal, Analysis and Calorimetry*, 143, 1273-1289.
- [7] Raanaei, H., & Fakhraee, M., (2017). Synthesis and characterization of nanocrystalline Co-Fe-Nb-Ta-B alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 438 (15), 144-151.
- [8] Raanaei, H., Eskandari, H., & Mohammad-Hosseini, V., (2016). Structural and magnetic properties of nanocrystalline Fe–Co–Ni alloy processed by mechanical alloying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 398(15), 190-195.
- [9] Erickson, C.B., Ankenman, B.E. & Sanchez, S.M., (2018). Comparison of Gaussian process modeling software, *European Journal of Operational Research*, 266 (1), 179-192.
- [10] Khalafi, H., Ahmadi, S., & Kotena, Z.M., (2022). First-principles study of the adsorption behavior of Octyl-β-D-xyloside surfactant on pristine Al₁₂N₁₂ and B₁₂N₁₂ nanocages, *Journal of Molecular Structure*, 1247, 131360 -131371.
- [11] Dahab, R., Hankerson, D., Hu, F., Long, M., López, J., & Menezes, A., (2006). Software multiplication using Gaussian normal base, *IEEE Transactions on Computers*, 55 (8), 974-984.
- [12] Gao, Z., Liu, X., Li, A., Li, X., Ding, X., & Yang, W., (2019). Bimetallic sites supported on N-doped graphene ((Fe, Co)/N-GN) as a new catalyst for NO oxidation: A theoretical investigation, *Molecular Catalysis*, 470, 56-66.
- [13] Dehghan, M.R., Ahmadi, S., & Kotena, Z.M., (2021). Adsorption behaviors of carbon monoxide (CO) over aromatic magnesium nanoclusters: a DFT study, *Structural Chemistry*, 32, 1949–1960.
- [14] Ge, B., Chen, B., & Li, L., (2020). A DFT study on the relationship between local microstructure and oxygen reduction reaction activity over Fe-N₄ graphene, *Materials Today Communications*, 25 101524-101537.
- [15] Zou, Y., Wen, L., Bian, X., Zhang, Y., Lin, W., Huang, S., & Ding, K., (2021). Fe, Mo-co-doped graphene for electrocatalytic N₂-to-NH₃ conversion: A DFT investigation, *Applied Surface Science*, 569, 150921-150929.
- [16] Weser, M., Voloshina, E., Horn, K., & Dedkov, Y.S., (2011). Electronic structure and magnetic properties of the graphene/Fe/Ni (111) intercalation-like system, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(16), 7534-7539.
- [17] Vinogradov, N.A., Zakharov, A., Kocevski, V., Ruzs, J., Simonov, K., Eriksson, O., Mikkelsen, A., Lundgren, E., Vinogradov, A., & Mårtensson, N., (2012). Formation and structure of graphene waves on Fe (110), *Physical review letters* 109, 026101-026117.

- [18] Wanno, B., & Tabtimsai, C., (2014). A DFT investigation of CO adsorption on VIIIIB transition metal-doped graphene sheets. *Superlattices and Microstructures*, 67, 110-117.
- [19] Dennington, R., Keith, T., & Millam, J., (2008). GaussView 5.0, Gaussian. Inc., Wallingford.
- [20] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., & Petersson, G., gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian. Inc., Wallingford CT
- [21] Parr, R. G., & Pearson, R. G., (1983) Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *Journal of the American chemical society*, 105 (26), 7512-7516.
- [22] Parr, R. G., & Chattaraj, (1991). P. K., Principle of maximum hardness. *Journal of the American Chemical Society*, 113 (5), 1854-1855.
- [23] Pearson, R. G., (1985) Absolute electronegativity and absolute hardness of Lewis acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 107 (24), 6801-6806.

Theoretical study of the doping effects of iron and titanium atoms on the adsorption behavior of carbon nanosheet

Sara Ahmadi^{*1}, Saeed Zarei², Hossein Raanaei²

Department of Chemistry, Faculty of Science, Firoozabad Branch, Islamic Azad University, Fars, Iran

Department of Physics, Faculty of Nanoscience and Biotechnology, Persian Gulf University, Bushehr, Iran

Submitted: 08 September 2021, Revised: 12 December 2021, Accepted: 26 December 2021

Abstract

In this research, the electronic structure and distribution of graphene nanosheets after replacing iron and titanium atoms with a carbon atom in graphene nanosheet has been investigated using density functional theory. After optimization at the level of B3LYP/lanl2dz theory, it was found that the replacement of iron and titanium atoms reduces the bandgap in graphene nanosheets. This reduction is greater for iron atoms than titanium. On the other hand, the calculated thermodynamic properties for these systems (negative enthalpy values) indicate that the reaction is exothermic. In addition, graphene nanosheets with a doped iron atom with a hardness of 0.0055 has the lowest hardness and therefore the highest reactivity compared to nanosheet with doped titanium atom with a chemical hardness of 0.0620.

Keywords: *Graphene nanosheet, iron, titanium, density functional method.*

*Corresponding author: Sara Ahmadi

Address: Department of Chemistry, Firoozabab Branch, Islamic Azad University, Fars, Iran

Tel: 09397085393

E-mail: saraahmadi1380@yahoo.com