

مطالعه DFT اثر میدان الکتریکی بر جذب برخی ترکیب‌های نیتروآروماتیک در سطح نانولوله روی اکسید

داود فرمانزاده*⁺، لیلا طبری

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده: در این پژوهش، نظریه تابعیت چگالی (DFT) برای مطالعه فرایند جذب مولکول‌های ۲ و ۴ و ۶ تری‌نیتروتولون، ۲ و ۴ دی‌نیتروتولون، تتریل و نیتروبنزن در سطح نانولوله روی اکسید (۰، ۸) و بررسی اثر میدان الکتریکی خارجی بر فرایند جذب آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. داده‌های به دست آمده از محاسبه‌ها نشان می‌دهد که این مولکول‌ها به ترتیب با انرژی جذب ۶۱/۷-، ۵۴-، ۱۱۰/۷- و ۶۱/۷- کیلوژول بر مول در سطح نانولوله جذب شده و سبب کاهش بیش از ۵/۰٪ الکترون‌ولت در شکاف انرژی نانولوله می‌شوند. با توجه به این نتیجه‌ها افزایش رسانایی سامانه که در نتیجه کاهش شکاف انرژی نانولوله طی فرایند جذب ایجاد می‌شود، می‌تواند به عنوان عاملی برای شناسایی مولکول‌های نیتروآروماتیک مورد مطالعه استفاده شود. با اعمال میدان الکتریکی بر ساختارهای جذبی مشخص می‌شود که با تنظیم شدت میدان الکتریکی در جهت مناسب می‌توان به مقدارهای مناسبی از انرژی جذب و شکاف انرژی در فرایند جذب این مولکول‌ها در سطح نانولوله روی اکسید دست یافت.

واژه‌های کلیدی: نانولوله روی اکسید؛ اثر میدان الکتریکی؛ نظریه تابعیت چگالی.

KEYWORDS: ZnO nanotube; Electric field effect; Density Functional Theory (DFT).

مقدمه

با توجه به گستردگی و تنوع کاربرد نانوساختارهای روی اکسید به دلیل ویژگی‌های چشمگیر آن‌ها برای کاربردهای الکتریکی و فوتوالکتریکی، در این پژوهش‌ها جذب برخی مولکول‌های نیتروآروماتیک در سطح نانولوله روی اکسید و نقش میدان الکتریکی بر ویژگی‌های جذب مورد پژوهش قرار گرفته است. در سال‌های اخیر تلاش بسیاری برای استفاده از مواد نانومقیاس برای شناسایی ترکیب‌های نیتروآروماتیک انجام شده است. پژوهش‌های انجام شده در زمینه استفاده از پلیمرهای نانومقیاس نشان می‌دهد که در محیط آبی ترکیب‌های نیتروآروماتیک

روی اکسید ماده معدنی پرمصرف و بسیار مهم در صنایع گوناگون مانند ساخت سرامیک، رنگ، مواد دارویی، کاتالیست‌ها، لاستیک و ابزار الکترونیک است. روی اکسید و نانوساختارهای آن به دلیل پایداری الکتروشیمیایی بالا، غیر سمی بودن، مناسب بودن برای دوپه‌شدن و قیمت مناسب در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱، ۲]. از میان این نانوساختارها، ساختارهای لوله‌ای^(۱) با داشتن پتانسیل‌های بالقوه کاربرد در سلول‌های خورشیدی با راندمان بالا و استفاده در حسگرهای گازی و زیست مولکولی مورد توجه ویژه هستند [۳، ۴].

*عقد دار مکاتبات

+E-mail: d.farmanzad@umz.ac.ir

(۱) Tubular structures

به آسانی توسط پوست جذب می‌شود. تماس مداوم با آن می‌تواند منجر به صدمه دیدن سیستم عصبی مرکزی، آسیب کبدی و کلیوی، کم‌خونی و التهاب ریه شود [۸، ۹]. با توجه به سمیت بالای این مواد شناسایی آن‌ها در محیط از اهمیت به‌سزایی برخوردار است.

در این پژوهش پس از مطالعه فرایند جذب مولکول‌های معرفی شده در سطح نانولوله روی اکسید، نقش اعمال میدان الکتریکی خارجی بر فرایند جذب بررسی شده و نتیجه‌های به دست آمده گزارش شده است. پژوهش‌های بسیاری در زمینه تأثیر میدان‌های الکتریکی خارجی بر نانو ذره‌ها، نانولوله‌ها و واکنش‌های شیمیایی انجام شده است [۱۲ - ۱۰]. مطالعه نظری جذب فلزهای قلیایی در سطح گرافن با اعمال میدان الکتریکی خارجی عمود بر صفحه گرافن، نشان داده است که این میدان الکتریکی خارجی سبب افزایش انتقال بار بین کاتیون فلز قلیایی و سطح گرافن می‌شود [۱۳]. با بررسی تأثیر میدان الکتریکی خارجی بر جذب مولکول فرمالدهید در سطح نانولوله روی اکسید مشخص شده است که اعمال میدان الکتریکی خارجی سبب کاهش شکاف انرژی نانولوله و افزایش انرژی جذب مولکول فرمالدهید در سطح نانولوله می‌شود. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که میدان الکتریکی موازی محور طولی نانولوله در مقایسه با میدان الکتریکی عمود بر محور طولی، تأثیر بیش‌تری بر تغییر شکاف انرژی و انرژی جذب دارد و افزایش میدان الکتریکی در جهت عمود بر محور طولی نانولوله سبب می‌شود که مولکول فرمالدهید از نانولوله فاصله بیشتری بگیرد و انتقال بار بین فرمالدهید و نانولوله روی اکسید کاهش پیدا کند [۱۴].

روش محاسبه

مطالعه نظری نانولوله‌های روی اکسید نشان داده است که نانولوله روی اکسید زیگزاگ (۸,۰) دارای سطحی با ساختار مناسب برای جذب مولکول‌های گوناگون است [۱۵]. از این رو در این پژوهش نیز نانولوله (۸,۰) به عنوان جاذب انتخاب شده و جذب مولکول‌های نیتروآروماتیک بر سطح آن مورد بررسی قرار گرفته است.

نانولوله روی اکسید مورد مطالعه، دارای ۵۶ اتم اکسیژن و ۵۶ اتم روی به طول و قطر تقریبی ۱۲/۵ و ۹/۵ انگستروم می‌باشد.

با حد تشخیص ۱/۳-۰/۲ ppm با ایجاد نشانه‌های فلورسانت توسط این پلیمرها قابل تشخیص هستند [۵].

بررسی نانوساختارهای سنتز شده از الایژیک اسید^(۱) نشان می‌دهد که ویژگی‌های رسانایی الکتریکی و فلورسانت آن‌ها در اثر ترکیب‌های نیتروآروماتیک تغییر می‌کند و به این ترتیب می‌توانند به عنوان شناساگر انتخابی نیتروآروماتیک‌ها مورد استفاده واقع شوند [۶].

بررسی جذب مولکول پیکریک اسید (۲و۴و۶ تری‌نیتروفنول) در سطح نانولوله‌های روی اکسید نشان می‌دهد که مولکول پیکریک اسید با انرژی جذب مناسب و دریافت بار الکترونی چشمگیری در سطح نانولوله جذب می‌شود و با جذب آن شکاف انرژی نانولوله، کاهش چشمگیری پیدا می‌کند. این کاهش چشمگیر شکاف انرژی نانولوله در اثر جذب پیکریک اسید سبب می‌شود این نانولوله قابلیت به‌کارگیری به عنوان حسگری مناسب برای تشخیص مولکول پیکریک اسید را دارا باشد [۷].

با توجه به کاربرد گسترده ترکیب‌های نیتروآروماتیک در صنعت و در ساخت مواد منفجره، در این پژوهش چهار ترکیب ۲و۴و۶ تری‌نیتروتولون^(۲) (TNT)، ۲و۴ دی‌نیتروتولون^(۳) (DNT)، تتریل^(۴) (TET) (۲و۴و۶ تری نیترو فنیل متیل نیتروآمین) و نیتروبنزن^(۵) (NB) برای بررسی انتخاب شده و جذب آن‌ها در سطح نانولوله روی اکسید مورد مطالعه قرار گرفته است.

TNT که در بسیاری از ترکیب‌های انفجاری به‌کار می‌رود، می‌تواند از راه پوست جذب شود، موجب سوزش و آزدگی پوست شود و ناراحتی‌های شدید دیگری بوجود آورد که قدرت دفاعی بدن را به شدت پایین می‌آورد. DNT نیز درجه سمیت بالایی دارد و حضور آن در محیط بالاتر از حد آستانه برای موجود زنده مضر است و قابلیت تبدیل هموگلوبین خون به میت‌هموگلوبین^(۶) را دارد که سبب ایجاد بیماری خواهد شد. TET در دسته مواد نیتروآمین قرار دارد که به‌عنوان یک ماده منفجره در صنایع نظامی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تتریل از طریق تنفس و تماس با پوست و چشم بر بدن تأثیر می‌گذارد و سبب تحریک و التهاب این بافت‌ها می‌شود. NB نیز که به عنوان ماده‌ای برای کاهش بوهایی ناخوشایند در جلا دادن کفپوش و کفش، مصنوعات چرمی، حلال رنگ‌ها و مواد دیگر استفاده می‌شود، به شدت سمی است و

(۱) Ellagic acid

(۲) 2,4,6-Trinitrotoluene

(۳) 2,4- Dinitrotoluene

(۴) Tetryl

(۵) Nitrobenzene

(۶) Methemoglobin

تتریل و نیتروبنزن بدون هیچ محدودیتی در سطح نانولوله روی اکسید (۸,۰) قرار گرفته‌اند تا مناسب‌ترین ساختارهای جذبی برای ادامه محاسبه‌ها پیدا شوند.

شکل ۱ ساختار بهینه‌شده نانولوله روی اکسید (۸,۰) را نشان می‌دهد. بررسی نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که پس از بهینه‌سازی ساختار نانولوله روی اکسید (۸,۰)، طول پیوندهای Zn-O حدود ۱/۹ انگستروم و شکاف انرژی^(۸) نانولوله خالص ۱/۶۶ الکترون‌ولت می‌باشد که با مطالعه‌های نظری پیشین مطابقت خوبی دارد [۲۰، ۱۹].

برای بررسی جذب مولکول‌های TNT، DNT، TET و NB، پس از یافتن ساختار جذبی مناسب این ترکیب‌ها در سطح نانولوله، انرژی‌های جذب و ویژگی‌های الکترونی آن‌ها مورد محاسبه قرار گرفت. جدول ۱ انرژی جذب این مولکول‌ها در سطح نانولوله روی اکسید، شکاف انرژی ساختارهای جذبی ZnONT/TNT، ZnONT/DNT، ZnONT/TET و ZnONT/NB و اختلاف شکاف انرژی ساختارهای جذبی را با نانولوله خالص نشان می‌دهد. انرژی جذب مولکول‌ها در سطح نانولوله مطابق معادله‌ی زیر محاسبه شده است:

$$E_{ad} = E_{tot}(ZnONT + Nitroaromatics) - E_{tot}(ZnONT) - E_{tot}(Nitroaromatics) \quad (1)$$

که $E_{tot}(ZnONT)$ و $E_{tot}(Nitroaromatics)$ به ترتیب انرژی الکترونی کل نانولوله و مولکول‌های نیتروآروماتیک مورد مطالعه هستند و $E_{tot}(ZnONT + Nitroaromatics)$ انرژی کل مجموعه مولکول جذب شده در سطح نانولوله است. مثبت و یا منفی بودن انرژی جذب به ترتیب نشان دهنده گرماگیر و یا گرمازا بودن فرایند جذب است.

انرژی جذب ۲و۴ و ۶تری نیتروتولون، ۲و۴ دی نیتروتولون، تتریل و نیتروبنزن در سطح نانولوله روی اکسید به ترتیب $-۰/۶۴eV$ ($-۶۱/۷۵kJ/mol$)، $-۰/۵۶eV$ ($-۵۴/۰۳kJ/mol$)، $-۰/۶۴eV$ ($-۶۱/۷۵kJ/mol$) و $-۱/۱۵ eV$ ($-۱۱۰/۷۴kJ/mol$) به دست آمده است. همان‌گونه که از این نتیجه‌ها مشاهده می‌شود انرژی جذب مربوط به فرایند جذب مولکول تتریل در سطح نانولوله

برای رسیدن به پایدارترین ساختار، نانولوله اولیه تحت محاسبه‌های بهینه‌سازی ساختار قرار گرفته و ساختار بهینه آن با انجام محاسبه‌های فرکانس‌های ارتعاشی مورد تأیید واقع شده است. ساختار مولکول‌های نیتروآروماتیک نیز به طور جداگانه بهینه شده و سپس از جهت‌های گوناگون فضایی در سطح نانولوله قرار داده می‌شود تا مناسب‌ترین ساختار برای جذب مولکول‌ها در سطح نانولوله مشخص شود.

در این پژوهش برای انجام محاسبه‌ها از نرم افزار DMol3 استفاده شده است. DMol3 از برنامه‌های مکانیک کوانتومی است که امکان مطالعه ساختار الکترونی و انرژی مولکول‌های آلی و معدنی، بلورهای مولکولی، جامدهای کوالانسی و فلزها را داشته و با دارا بودن شرایط مرزی تناوبی امکان بررسی سطوح نامحدود را نیز فراهم می‌سازد. این نرم افزار قابلیت انجام محاسبه‌های بهینه‌سازی ساختار هندسی و حالت گذار، دنبال کردن مسیر واکنش، محاسبه‌های ترمودینامیکی و محاسبه در فاز حلال را دارد [۱۶]. کلیه محاسبه‌ها با استفاده از نظریه تابعیت چگالی^(۱) (DFT) و به کار بردن مجموعه پایه عددی^(۲) DNP^(۳) و تابعیت‌های تبدیلی - همبستگی^(۴) GGA/PBE^(۵) و در نظر گرفتن شرایط اسپین نامحدود^(۶) برای الکترون‌ها و شعاع قطع اثرگذاری^(۷) ۴/۴ آنگستروم انجام شده است [۱۷، ۱۸].

در بخش بعد اثر میدان الکتریکی اعمال شده در جهت موازی محور نانولوله با شدت‌های ۰/۰۰۲a.u.، ۰/۰۰۴a.u. و ۰/۰۰۸a.u. ($V/m = 5/1422 \times 10^{11} a.u.$) بر ویژگی‌های جذب این مولکول‌های نیتروآروماتیک در سطح نانولوله روی اکسید بررسی شده است.

بررسی جذب مولکول‌ها در سطح نانولوله روی اکسید

همان‌گونه که اشاره شد، شناسایی برخی ترکیب‌های نیتروآروماتیک به دلیل ایجاد آلودگی‌های محیطی و زیان‌هایی که برای سلامتی بشر دارند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش ابتدا ساختارهای اولیه بهینه‌سازی شده و پایداری ساختار آن‌ها با بررسی نتیجه‌های محاسبه‌های فرکانس مورد تأیید قرار گرفته است. سپس مولکول‌های ۲و۴ و ۶تری نیتروتولون، ۲و۴ دی نیتروتولون،

(۱) Density Functional Theory

(۲) Numerical basis set

(۳) Double numerical basis with polarized orbital

(۴) Exchange-correlation functional

(۵) Generalized gradient approximation/ Perdew-Burke-Ernzerhof

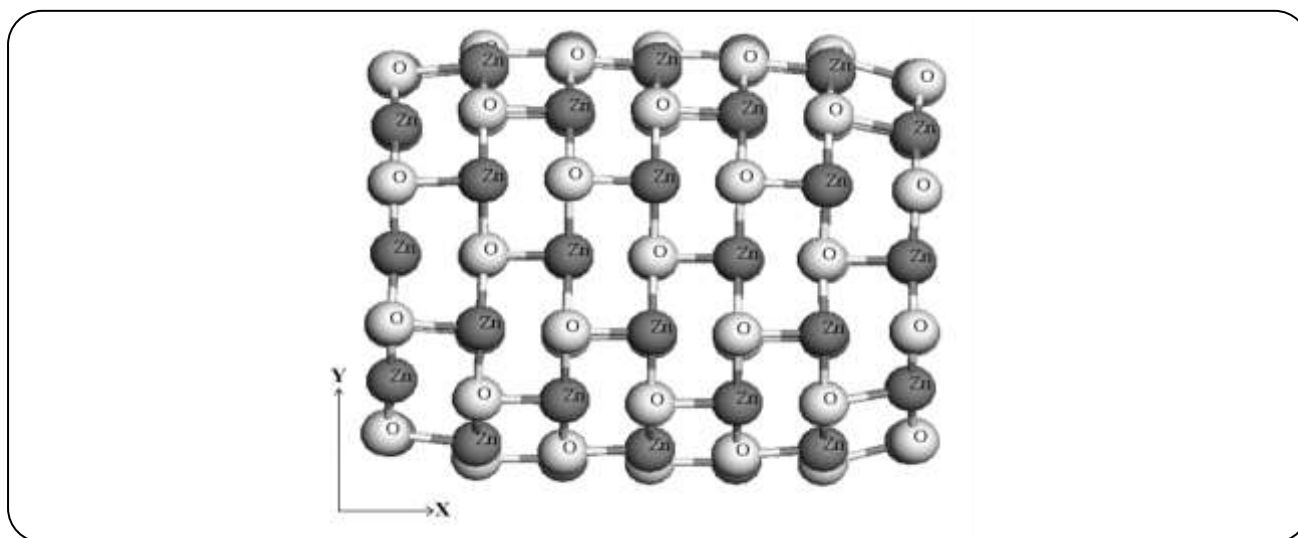
(۶) Unrestricted spin

(۷) Cutoff radius

(۸) Energy gap

جدول ۱- انرژی جذب ۴۰۲eV تری نیتروتولون، ۴۰۲eV دی نیتروتولون، تتریل و نیتروبنزن در سطح نانولوله روی اکسید (E_{ad})، شکاف انرژی ساختارهای جذب (E_g) و اختلاف شکاف انرژی ساختارهای جذبی با نانولوله خالص (ΔE_g). (انرژی‌ها با واحد الکترون‌ولت گزارش شده‌اند.)

	E_{ad}	E_g	ΔE_g
ZnONT/TNT	-۰٫۶۴	۱٫۱۱	۰٫۵۵
ZnONT/DNT	-۰٫۵۶	۱٫۰۴	۰٫۶۲
ZnONT/TET	-۱٫۱۵	۰٫۹۵	۰٫۷۲
ZnONT/NB	-۰٫۶۴	۱٫۱۱	۰٫۵۵



شکل ۱- ساختار بهینه‌شده نانولوله روی اکسید (۸،۰).

که σ نشانه رسانایی الکتریکی و k ثابت بولتزمن است. هر چقدر شکاف انرژی در ساختاری کم‌تر باشد رسانایی آن بیش‌تر خواهد بود. با توجه به داده‌های به دست آمده، جذب این مولکول‌ها در سطح نانولوله سبب تغییر قابل تشخیصی در رسانایی نانولوله می‌شود و بیش‌ترین افزایش در رسانایی با جذب مولکول تتریل در سطح نانولوله ایجاد می‌شود. به این ترتیب افزایش رسانایی نانولوله با جذب این مولکول‌ها می‌تواند به عنوان عاملی در شناسایی آن‌ها توسط نانولوله روی اکسید مورد استفاده قرار گیرد. از آنجایی که مولکول‌های نیتروآروماتیک اوربیتال کم انرژی π^* اشغال نشده‌ای دارند که از مولکول‌های الکترون دهنده، الکترون می‌پذیرد، بنابراین سطح انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)^(۱) که اوربیتال پذیرنده الکترون می‌باشد در این مولکول‌ها می‌تواند عامل مهمی در برهمکنش

به تقریب دو برابر انرژی جذب مولکول‌های دیگر به دست آمده است که نشان می‌دهد مولکول تتریل با انرژی بالایی به طور شیمیایی در سطح نانولوله جذب می‌شود.

بررسی شکاف انرژی ساختارهای جذبی نیز نشان می‌دهد که با جذب مولکول‌های نیتروآروماتیک در سطح نانولوله، شکاف انرژی از $۱٫۶۶\text{eV}$ در نانولوله خالص به حدود ۱eV در ساختارهای جذبی کاهش پیدا کرده است. بیش‌ترین کاهش شکاف انرژی با جذب مولکول تتریل در نانولوله ایجاد می‌شود و شکاف انرژی $۰٫۷۲\text{eV}$ کاهش می‌یابد.

مطابق معادله‌ی زیر شکاف انرژی (E_g) رابطه مستقیم با رسانایی الکتریکی سیستم دارد [۲۱]:

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (2)$$

(۱) Lowest unoccupied molecular orbital

جدول ۲- انرژی HOMO، LUMO و شکاف انرژی (E_g) مولکول‌های ۲و۴و۶ تری‌نیتروتولون، ۲و۴دی‌نیتروتولون، تتریل و نیتروبنزن. (همه انرژی‌ها با واحد الکترون‌ولت گزارش شده‌اند.)

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
TNT	-۷,۴۴	-۴,۴۶	۲,۹۸
DNT	-۷,۰۹	-۳,۹۶	۳,۱۳
TET	-۷,۳۷	-۴,۸۲	۲,۵۵
NB	-۶,۷۵	-۳,۴۸	۳,۲۶

بنابراین برای بررسی اثر میدان الکتریکی خارجی بر ویژگی‌های الکترونی ساختارهای جذبی ZnONT/DNT، ZnONT/TNT، ZnONT/TET، و ZnONT/NB میدان الکتریکی یکنواخت با شدت‌های ۰,۰۰۲a.u.، ۰,۰۰۴a.u. و ۰,۰۰۸a.u. در جهت موازی محور طولی نانولوله (هم‌جهت با محور X نشان داده شده در شکل ۱) بر ساختارهای جذبی بهینه، اعمال شده و انرژی‌های جذب و سطح انرژی‌های HOMO، LUMO و شکاف‌های انرژی مورد محاسبه قرار گرفته‌اند. نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه‌ها، در جدول ۳ خلاصه شده است.

مطابق اطلاعات درج شده در جدول، دیده می‌شود که با اعمال میدان الکتریکی و افزایش شدت آن، انرژی‌های جذب منفی‌تر می‌شوند و انرژی‌های جذب مولکول‌های ۲و۴و۶ تری‌نیتروتولون، ۲و۴دی‌نیتروتولون، تتریل و نیتروبنزن در میدان ۰,۰۰۸a.u. به (-۳۳۳,۸kJ/mol) (-۳,۴۶eV)، (-۳۳۵,۸kJ/mol) (-۳,۴۶eV) و (-۳۶۲,۱kJ/mol) (-۴,۱۵eV) می‌رسد. به این ترتیب با اعمال میدان الکتریکی پایداری ساختارهای جذب بیشتر می‌شود و انرژی جذب این مولکول‌ها در سطح نانولوله افزایش می‌یابد.

بررسی تغییرهای شکاف انرژی در اثر اعمال میدان نشان می‌دهد که با افزایش میدان، شکاف انرژی در کمپلکس‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه اختلاف شکاف انرژی ساختارهای جذبی با شکاف انرژی نانولوله خالص (که نشان دهنده میزان حساسیت نانولوله به حضور مولکول جذب شونده است) افزایش پیدا می‌کند.

نتیجه‌های به دست آمده از اعمال میدان الکتریکی در جهت موازی محور نانولوله، نشان می‌دهد که تنظیم جهت و شدت میدان الکتریکی خارجی می‌تواند به عنوان عاملی برای افزایش حساسیت نانولوله روی اکسید در تشخیص مولکول‌های نیتروآروماتیک

LUMO این ترکیب‌ها و بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO)^(۱) نانولوله باشد.

هر چقدر سطح انرژی اوربیتال پذیرنده الکترون (LUMO مولکول نیتروآروماتیک) پایین‌تر و به سطح انرژی HOMO نانولوله (-۵,۰۸eV) نزدیک‌تر باشد برهمکنش قوی‌تری بین جاذب و جذب‌شونده برقرار خواهد شد و انرژی جذب افزایش خواهد یافت.

برای بررسی بیشتر این موضوع، سطح انرژی HOMO و LUMO و شکاف انرژی در مولکول‌های TNT، DNT، TNT و NB مورد محاسبه قرار گرفته و نتیجه‌ها در جدول ۲ درج شده است.

داده‌های به دست آمده از جدول ۲ نشان می‌دهد که سطح انرژی LUMO در مولکول تتریل، پایین‌تر از سایر نیتروآروماتیک‌های مورد مطالعه و نزدیک‌تر به سطح HOMO نانولوله روی اکسید (۸,۰) است. بنابراین انتقال الکترون بین تتریل و نانولوله راحت‌تر صورت می‌پذیرد و این مولکول با انرژی جذب بیش‌تری نسبت به سه مولکول دیگر در سطح نانولوله جذب می‌شود. درحقیقت در ترکیب‌های نیتروآروماتیک، جانشینی گروه نیتروی الکترون‌کشنده، انرژی اوربیتال‌های خالی π^* را کاهش می‌دهد، در نتیجه این ترکیب‌ها الکترون پذیرنده‌های خوبی می‌باشند. در این میان تتریل به دلیل داشتن گروه نیتروآمین بر روی حلقه مانند یک اسید لوئیس قوی رفتار کرده و برهمکنش قوی‌تری با گونه‌های الکترون‌دهنده ایجاد می‌کند.

تأثیر میدان الکتریکی بر فرایند جذب

پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که اعمال میدان الکتریکی خارجی در جهت موازی محور طولی نانولوله روی اکسید (نسبت به جهت عمود بر محور نانولوله) تأثیر بیش‌تری در کاهش شکاف انرژی و افزایش انرژی جذب مولکول در سطح نانولوله دارد [۱۴]؛

(۱) Highest occupied molecular orbital

جدول ۳- انرژی جذب مولکول‌های ۲و۴تری‌نیتروتولون، ۲و۴دی‌نیتروتولون، تتریل و نیتروبنزن در سطح نانولوله روی اکسید (E_{ad})، شکاف انرژی (E_g) و اختلاف شکاف انرژی با نانولوله خالص در غیاب میدان و تحت تأثیر میدان الکتریکی 0.002 a.u.، 0.004 a.u. و 0.008 a.u. در جهت موازی محور نانولوله (ΔE_g). (همه انرژی‌ها با واحد الکترون‌ولت گزارش شده‌اند.)

	شدت میدان الکتریکی (a.u.)	E_{ad}	E_g	ΔE_g
ZnONT/TNT	۰	-۰٫۶۴	۱٫۱۱	۰٫۵۶
	۰٫۰۰۲	-۰٫۸۷	۱٫۰۷	۰٫۵۹
	۰٫۰۰۴	-۱٫۳۹	۱٫۰۴	۰٫۶۲
	۰٫۰۰۸	-۳٫۴۶	۰٫۹۱	۰٫۷۵
ZnONT/DNT	۰	-۰٫۵۶	۱٫۰۴	۰٫۶۳
	۰٫۰۰۲	-۰٫۸۰	۱٫۱۵	۰٫۵۱
	۰٫۰۰۴	-۱٫۲۴	۱٫۱۰	۰٫۵۶
	۰٫۰۰۸	-۳٫۴۸	۰٫۷۸	۰٫۸۹
ZnONT/TET	۰	-۱٫۱۵	۰٫۹۵	۰٫۷۲
	۰٫۰۰۲	-۰٫۸۷	۱٫۰۷	۰٫۵۹
	۰٫۰۰۴	-۱٫۴۲	۱٫۰۰	۰٫۶۵
	۰٫۰۰۸	-۴٫۱۵	۰٫۷۱	۰٫۹۵
ZnONT/NB	۰	-۰٫۶۴	۱٫۱۱	۰٫۵۵
	۰٫۰۰۲	-۰٫۸۰	۱٫۱۶	۰٫۵۰
	۰٫۰۰۴	-۱٫۲۶	۱٫۱۷	۰٫۴۹
	۰٫۰۰۸	-۳٫۷۵	۰٫۸۱	۰٫۸۴

بیش‌تری نسبت به گونه‌های دیگر در سطح نانولوله روی اکسید (0.008) جذب شده و سبب کاهش بیش‌تری در شکاف انرژی نانولوله می‌شود. اعمال میدان الکتریکی خارجی در جهت موازی محور طولی نانولوله سبب افزایش چشمگیری در انرژی جذب مولکول‌های مورد مطالعه در سطح نانولوله گشته و شکاف انرژی نانولوله را کاهش می‌دهد. نتیجه‌های این پژوهش‌ها نشان می‌دهد که با تنظیم جهت و شدت میدان الکتریکی می‌توان به میزان مناسبی از جذب این مولکول‌ها در سطح نانولوله روی اکسید دست یافت و اطلاعات مفیدی برای ساخت نانوحسگرهای جدید برای ترکیب‌های نیتروآروماتیک در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد.

مورد مطالعه به کار گرفته شود. این پژوهش گزارشی نظری از اعمال میدان الکتریکی خارجی بر نانولوله روی اکسید می‌باشد و برای درک این پدیده در عمل می‌توان از میکروسکوپ تونل زنی روبشی^(۱) (STM) و ابرخازن‌های گوناگون از جمله ابرخازن‌های پایه‌گرافنی برای اعمال میدان الکتریکی بهره‌برد [۲۴ - ۲۲].

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، در این پژوهش فرایند جذب مولکول‌های نیتروآروماتیک ۲و۴تری‌نیتروتولون، ۲و۴دی‌نیتروتولون، تتریل و نیتروبنزن در سطح نانولوله روی اکسید با استفاده از نظریه تابعیت چگالی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتیجه‌های بررسی نشان می‌دهد که جذب این مولکول‌ها سبب تغییر چشمگیری در سطح رسانایی نانولوله می‌شود و مولکول تتریل با انرژی جذب

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۷/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۱۶

(۱) Scanning tunneling microscope

مراجع

- [1] Wu Y.L., Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Zeng X.T., Zhang X.H., [Surface Modification of ZnO Nanocrystals](#), *Applied Surface Science*, **253**: 5473-5479 (2007).
- [2] Prades J.D., Cirera, A., Morante J.R., [Abinitio Calculations of NO₂ and SO₂ Chemisorption onto Non-Polar ZnO Surfaces](#), *Sensors and Actuators B: Chemical*, **142**: 179-184 (2009).
- [3] Vayssieres L., Keis K., Hagfeldt A., Lindquist S.E., [Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes](#), *Chemistry of Materials*, **13**: 4395-4398 (2001).
- [4] Katwal G., Maggie P., Irene A.R., James E.M., Oomman K.V., [Rapid Growth of Zinc Oxide Nanotube-Nanowire Hybrid Architectures and Their Use in Breast Cancer-Related Volatile Organics Detection](#), *Nano Letter*, **16**: 3014-3021 (2016).
- [5] Li Y., Liu K., Li W.J., Guo A., Zhao F.Y., Liu H., Ruan W.J., [Coordination Polymer Nanoarchitecture for Nitroaromatic Sensing by Satic Quenching Mechanism](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**: 28544-28550 (2015).
- [6] Wang H., Xu X., Lee C., Johnson C., Sohlberg K., Ji H.F., [Highly Selective Sensing of Nitroaromatics Using Nanomaterials of Ellagic Acid](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**: 4442-4448 (2012).
- [7] Farmanzadeh D., Tabari L., [DFT Study of Adsorption of Picric Acid Molecule on the Surface of Single-Walled ZnO Nanotube; as Potential New Chemical Sensor](#), *Applied Surface Science*, **324**: 864 (2015).
- [8] Akhavan J., "The Chemistry of Explosives", 2nd ed., Cambridge. Royal Society of Chemistry, (2004).
- [9] Beauchamp R.O.Jr., Irons R.D., Rickert D. E., Couch, D. B., Hamm, T. E., [A Critical Review of the Literature on Nitrobenzene Toxicity](#), *Critical Reviews in Toxicology*, **11**: 33-84 (1982).
- [10] Foroutan-Nejad C., Andrushchenko V., Straka M., [Dipolar Molecules Inside C70: An Electric Field-Driven Room-Temperature Single-Molecule Switch](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**: 32673-32677 (2016).
- [11] Farmanzadeh D., Ghazanfary S., [BNNTs under the Influence of External Electric Field as Potential New Drug Delivery Vehicle of Glu, Lys, Gly and Ser Amino Acids: A First-Principles Study](#), *Applied Surface Science*, **320**: 391-399 (2014).
- [12] Meir R., Chen H., Lai W., Shaik S., [Oriented Electric Fields Accelerate Diels-Alder Reactions and Control the endo/exo Selectivity](#), *Chem Phys Chem*, **11**: 301-310 (2010).
- [13] Novák M., Foroutan-Nejad C., Marek R., [Comment on Some Unexpected Behavior of the Adsorption of Alkali Metal Ions onto the Graphene Surface under the Effect of External Electric Field](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**: 5752-5754 (2015).
- [14] Farmanzadeh D., Tabari L., [Electric Field Effects on the Adsorption of Formaldehyde Molecule on the ZnO Nanotube Surface: A Theoretical Investigation](#), *Computational and Theoretical Chemistry*, **1016**: 1-7 (2013).

- [15] Li Y.F., Liu L., Chen Y.S., Zhang S.B., Chen Z.F., [Size- and Surface Dependent Stability, Electronic Properties, and Potential as Chemical Sensors: Computational Studies on One-Dimensional ZnO Nanostructures](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**: 13926-13931 (2008).
- [16] Delley B., [From Molecules to Solids with the DMol\(3\) Approach](#), *The Journal of Chemical Physics*, **113**: 7756-7764 (2000).
- [17] Parr R.G., Yang W., ["Density-Functional Theory of Atoms and Molecules"](#), Oxford University Press: New York (1994).
- [18] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., [Generalized Gradient Approximation Made Simple](#), *Physical Review Letters*, **77**: 3865-3868 (1996).
- [19] Song D.M., Li J.C., [First Principles Study of Band Gap of Cu Doped ZnO Single-Wall Nanotube Modulated by Impurity Concentration and Concentration Gradient](#), *Computational Materials Science*, **65**: 175-181 (2012).
- [20] Xu H., Zhang R.Q., Zhang X., Rosa A.L., Frauenheim Th., [Structural and Electronic Properties of ZnO Nanotubes from Density Functional Calculations](#), *Nanotechnology*, **18**: 485713 (2007).
- [21] Li S., ["Semiconductor Physical Electronics"](#), 2nd ed., USA, Springer. (2006).
- [22] Novák M., Foroutan-Nejad C., Marek R., [Solvent Effects on Ion-Receptor Interactions in the Presence of an External Electric Field](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**: 30754-30760 (2016).
- [۲۳] دیده بان، خدیجه؛ اکبری، مینا؛ عادل خانی، هادی؛ مطالعه رفتار کامپوزیت پلی آکریل آمید-روی اکسید به عنوان الکتروود در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۳۴ : ۴۱ تا ۴۶ (۱۳۹۴).
- [۲۴] تارقلی، احسان؛ موسوی خوشدل، سید مرتضی؛ رحمانی‌فر، محمدصفی؛ تأثیر نقص‌های ساختاری در گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH در کارایی ابرخازن پایه گرافنی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۵ : ۳۳ تا ۴۲ (۱۳۹۵).