

نانومخروط بور نیتریدی BNNC جایگزین شده با جایگاه فعال شبه کلروفیل: حسگری گزینش پذیر برای گاز اکسیژن

ستار ارشادی*⁺، خدیجه دیده بان، معصومه رستمی پایین افراکتی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۱۹۳۹۵۴۶۹۷، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش پایداری و ویژگی‌های الکترونی نانومخروط بور نیترید تک دیواره ۱۲۰ درجه (BNNC) با محاسبه‌های نظریه تابعی چگالی (DFT)، مورد بررسی قرار گرفته است. در مدل پیشنهادی یک حلقه چهارتایی و ۵۶ حلقه شش تایی وجود دارد و به منظور اشباع شدن دهانه نانومخروط از اتم‌های هیدروژن استفاده شده است. در مرحله دوم با ایجاد نقص در نانومخروط بور نیترید و ایجاد یک برش عرضی در راس آن، ساختاری همانند با پورفیرین در نانومخروط بور نیترید اولیه جایگزین شده و ترکیب P-BNNC به دست آمده است. مرحله سوم یون Mg^{2+} در مرکز حفره‌ی P-BNNC قرار داده شده و مدل شبه کلروفیل (Mg-P-BNNC) به دست آمده است. در آخرین مرحله برهم کنش بین گازهای CO ، CO_2 و H_2 با مرکز فلزی ترکیب Mg-P-BNNC مطالعه شده است. مولکول‌های گازی CO_2 و H_2 فقط از سایت بیرونی بر روی اتم فلزی منیزیم جذب می‌شوند اما گاز CO از هر دو سایت درونی و بیرونی جذب می‌شود. گاز O_2 فقط از سایت درونی جذب بسیار زیادی دارد. با جذب فیزیکی گازهای CO_2 ، CO و H_2 روی Mg-P-BNNC، مقدار شکاف نوار به تقریب ثابت بوده و در نتیجه رسانایی مولکول Mg-P-BNNC در اثر جذب این گازها تغییر چشمگیری پیدا نکرده است و حسگر مناسبی برای این گازها نیست. نکته قابل توجه، تغییر چشمگیر در مقدار شکاف نوار و نیز در رسانایی ترکیب Mg-P-BNNC با جذب گاز اکسیژن بر روی سایت درونی می‌باشد. در نتیجه Mg-P-BNNC حسگری مناسب و گزینش پذیر برای گاز اکسیژن در حضور گازهای CO_2 ، CO و H_2 است. محاسبه‌های DOS و NBO نیز این نتیجه‌ها را تأیید می‌کند.

واژه‌های کلیدی: پورفیرین؛ نانومخروط؛ حسگر؛ شبه کلروفیل؛ بور نیترید.

KEYWORDS: Porphyrin; Nanocone; Sensor; Chlorophyll-like; Boron nitride.

مقدمه

کمک به اکسیژن رسانی، تصفیه خون، تأثیر سم زدایی، تسریع روند بازسازی سلول‌ها، تنظیم قند خون، تنظیم کلسیم، تغذیه بافت‌های قلب با منیزیم [۱] و خنثی کردن رادیکال‌های آزاد، همگی از عملکردهای کلروفیل است [۲]. این پژوهش

کلروفیل یا سبزینه، نوعی ترکیب شیمیایی گیاهی است که باعث ایجاد رنگ سبز در گیاهان می‌شود و در فعالیتهای حیاتی گیاهان نقش مهمی دارد. این ترکیب برای انسان نیز ویژگی‌های بسیاری همانند قلبیایی کردن بدن و پیشگیری از سرطان دارد.

*E-mail: chemistry_arshadi@pnu.ac.ir

*عده دار مکاتبات

چگونگی قرارگیری آن‌ها در ساختار مخروطی و مستقل از زاویه‌ی شیب این ساختارهاست. چنان‌چه اتم‌های کربن در نانو ساختارهای مخروطی بور نیتتریدی، جایگزین اتم‌های بور یا نیتروژن شوند، میزان اختلاف سطح انرژی بین اوربیتال‌های HOMO و LUMO (E_g) افزایش یافته و در نتیجه رسانایی کاهش پیدا خواهد کرد [۱۴]. نانومخروط‌های بور نیتتریدی در هوا پایدار و در آب به کندی هیدرولیز می‌شوند [۹].

در برخی پژوهش‌های انجام شده در زمینه‌ی محاسبه‌های کوانتومی، نانومخروط‌های کربنی به عنوان حسگرهای گازی برای شناسایی و اندازه‌گیری هیدروکلریک اسید در محیط معرفی شده‌اند [۱۵]. همچنین با انجام محاسبه‌های کوانتومی نانومخروط‌های آلومینیم نیتتریدی، پی بردند که این دسته از ترکیبات نیز برهم‌کنش مناسبی با مولکول NO_2 در محیط گازی انجام می‌دهند [۱۶]. بیش‌ترین مطالعه بر روی نانومخروط‌های بور نیتتریدی در زمینه‌ی ویژگی‌های الکترونی آن‌ها بوده است. به عنوان نمونه در دسته‌ای از پژوهش‌ها، از این نوع نانومخروط‌ها با هدف کاربرد این ساختارها، به عنوان انتقال دهنده‌های الکترونی بهره گرفته‌اند [۱۷].

در این پژوهش، مطالعه نظری جذب گازهای کربن دی اکسید، کربن مونوکسید، اکسیژن و هیدروژن بر روی نانومخروط بور نیتتریدی BNNC جایگزین شده با جایگاه فعال شبه کلروفیل مورد بررسی قرار گرفته است تا بتوان پی برد که آیا از چنین سامانه‌هایی می‌توان برای شناسایی [۱۸]، ذخیره سازی و یا جذب گازهای یاد شده استفاده کرد [۲۱-۱۹]؟

بخش نظری

ترکیبات مورد مطالعه در این پژوهش شامل مولکول نانومخروط بور نیتتریدی (BNNC)، مولکول پورفیرین جایگزین شده در ساختار نانومخروط بور نیتتریدی (P-BNNC)، یون منیزیم (II) جایگزین شده در ساختار P-BNNC (با نام اختصاری Mg-P-BNNC)، گازهای کربن دی‌اکسید (CO_2)، کربن مونواکسید (CO)، اکسیژن (O_2) و هیدروژن (H_2) می‌باشند.

محاسبه در سطح نظری *B3LYP/6-31G با استفاده از نتیجه‌های سطوح نظری *B3LYP/3-21G و با نرم‌افزار گوسین ۰۹ بر روی سامانه عامل لینوکس، بر روی ترکیب‌های مورد مطالعه انجام شد [۲۲]. انتخاب روش B3LYP به دلیل برتری‌های آن مانند آلودگی اسپین کم‌تر و برآورد دقیق برهم‌کنش‌ها در زمان قابل پذیرش برای مولکول‌های بزرگ است. کمینه‌سازی انرژی نسبت به همه

به دنبال معرفی ترکیبی شبه کلروفیل است تا به پاره‌ای از این عملکردها دست یابیم.

آلودگی هوا، به عنوان یک مشکل جهانی، زندگی و سلامت انسان‌ها را به روش‌های گوناگون تهدید می‌کند. کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید از آلاینده‌های مهم هوا هستند. از یک سو، سوخت‌های فسیلی مبتنی بر کربن باعث افزایش کربن دی‌اکسید در جو زمین می‌شوند که آن نیز باعث افزایش اثر گلخانه‌ای می‌شود، در نتیجه نیاز مبرم به کاهش انتشار این گاز است. از سوی دیگر، کربن دی‌اکسید در دسترس‌ترین منبع تجدیدپذیر، غیرسمی، غیرقابل اشتعال و پرکاربرد برای کربن است [۳]. بنابراین جذب و فعالسازی کربن دی‌اکسید در مقیاس گسترده، مهم‌ترین مسئله در تولید مواد شیمیایی مفید است [۴]. حیاتی‌ترین گاز پیرامون ما گاز اکسیژن می‌باشد. تشخیص گاز اکسیژن در فضاهای محدود که انسان‌ها کار یا سفر می‌کنند، مانند معادن و هواپیماها، بسیار مهم است. همچنین آشکارسازی اکسیژن به منظور شناسایی آن در برخی فرایندهای تولید مواد شیمیایی دارای اهمیت است. تاکنون تعدادی حسگر اکسیژن بر پایه نانومواد طراحی و ساخته شده‌اند [۴-۳].

در طول دهه‌ی گذشته، سطح نانومخروط موضوع پژوهش‌ها و فعالیت‌های گسترده برای استفاده در حسگرهای گاز، دستگاه‌های ذخیره‌سازی هیدروژن یا حذف گازهای سمی بوده است. ویژگی‌های ممتاز نانومخروط‌های بور نیتتریدی، موجب کاربردهای گسترده این ترکیب‌های در زمینه‌های گوناگون شده است [۷-۵]. نانومخروط‌های کربنی دارای ویژگی‌هایی همچون چگالی پایین، سختی و استحکام مکانیکی زیاد، قابلیت رسانایی بالا و بی‌اثر بودن شیمیایی هستند. اکسید نشدن نانومخروط‌های بور نیتتریدی به علت مقاومت بالای آن، موجب کاهش سمیت این ترکیب‌ها در مقایسه با همتای کربنی‌شان شده است [۱۰-۸]. ساختارهای نانومخروط بور نیتتریدی به علت بی‌اثری شیمیایی، در دمای بالا نیز اکسیده نمی‌شوند و از این رو نانومخروط‌های بور نیتتریدی و نانومخروط‌های کربنی پوشیده شده با لایه‌های بور نیتتریدی بعنوان عایق‌های گرمایی استفاده می‌شوند [۱۱]. مقاومت نانومخروط کربنی در برابر اکسایش با پوشش محافظ بور نیتتریدی، بهتر می‌شود [۱۳-۱۲]. نانومخروط‌های بور نیتتریدی، رسانای جریان الکتریکی بسیار بهتری نسبت به نانولوله‌های بور نیتتریدی به شمار می‌روند. اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های HOMO و LUMO به شدت وابسته به تعداد اتم‌های بور و نیتروژن و

$$\Phi = E_{inf} - F_{FL} \quad (2)$$

z (چگالی جریان نثری) از معادله‌ی (۳) که در آن A ثابت ریچاردسون (A/m^2) نامیده می‌شود، T دما (K) و Φ (eV) تابع کار یک ماده است:

$$j = AT^2 \exp\left(\frac{-\Phi}{kT}\right) \quad (3)$$

در ادامه برای بررسی پایداری ساختارهای مورد مطالعه، مقدار انرژی اتصال (E_b) با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شد:

$$E_b = \frac{E_{(n_{atm})} \times \text{تعداد اتم } n + E_{(n_{atm}-1)} \times \text{تعداد اتم } (n-1) - E_{\text{ترکیب}}}{\text{تعداد کل اتم‌ها}} \quad (4)$$

که در این عبارت $E_{\text{ترکیب}}$ انرژی تصحیح شده کل برای ترکیب و $E_{n_{atm}}$ انرژی تصحیح شده اتم مجزا موجود در ترکیب می‌باشد. مرحله‌های مطالعاتی در چهار مرحله متفاوت زیر انجام داده شد: مرحله اول: در نخستین گام به بهینه‌سازی و بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی نانومخروط بور نیترید ۱۲۰ درجه با طول ۱۰ آنگسترم (BNNC) پرداخته شد (شکل ۱ a). در مرحله دوم با ایجاد یک برش عرضی در رأس مولکول BNNC، ساختاری همانند با پورفیرین که شامل ۴ اتم نیتروژن و ۲۰ اتم کربن است، در رأس این مولکول جایگزین شد. ساختار هندسی و ویژگی‌های الکترونیکی ترکیب به دست آمده (P-BNNC) که در شکل (b) نشان داده شده و دارای دو بار منفی است، محاسبه شد. در مرحله سوم یون Mg^{2+} را در مرکز حفره‌ی پورفیرین موجود در P-BNNC قرار داده شد و ترکیب Mg-P-BNNC (شکل ۲) به دست آمد. مرحله چهارم: در آخرین مرحله گازهای CO (از دو سمت کربن و اکسیژن)، H_2 ، O_2 و دو سایت بیرونی و داخلی برای بررسی برهم‌کنش بین این گازها با یون Mg^{2+} در ترکیب Mg-P-BNNC به مرکز فلز دار شده نزدیک شده‌اند (شکل ۳ و ۴). در ادامه انرژی جذب بین مولکول‌های گازی و مولکول Mg-P-BNNC با استفاده از محاسبه‌های حذف خطای فرونشانی مجموعه‌ی پایه بر روی این سامانه‌ها با استفاده از سطح نظری $B3LYP/6-31G^*$ به دست آمد. به طور تجربی ثابت شده است که فضای خالی یا همان حفره‌ای که در نتیجه‌ی حذف اتم‌های بور و نیتروژن به وجود می‌آید، را می‌توان با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی TEM با قدرت تفکیک بالا و روش تابش پروتون ایجاد نمود.

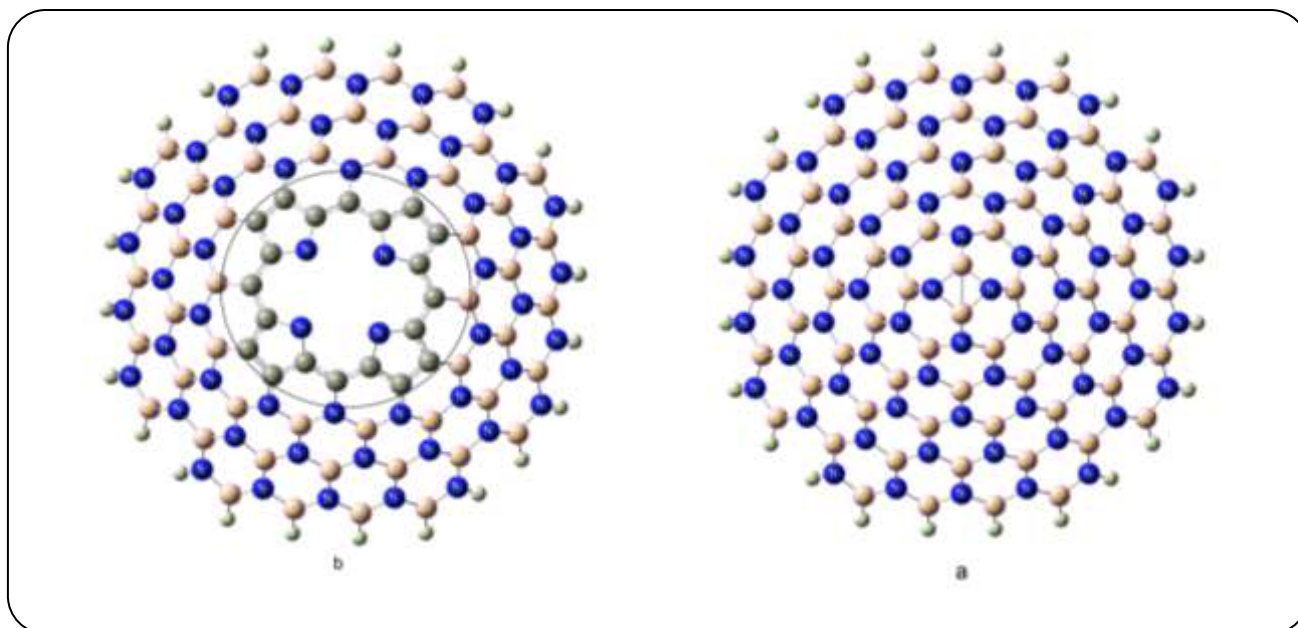
مختصات و بدون اعمال هیچ‌گونه محدودیت تقارنی صورت گرفته و به این ترتیب ساختارهایی با انرژی کمینه به دست آمدند. در تمامی روش‌ها، محاسبه‌های فرکانسی (FREQ=NORAMAN) برای آگاهی و تأیید کمینه‌سازی واقعی انجام گرفته و تمام فرکانس‌های مربوط به نقاط با انرژی کمینه، واقعی و با علامت مثبت بودند. تصحیح‌های مربوط به انرژی ارتعاشی نقطه صفر در تمامی محاسبه‌های انرژی اعمال شده است. همچنین محاسبه‌های دانسیته حالت‌های (DOS) اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) بر روی همه‌ی ساختارهای بهینه‌شده به منظور بررسی ساختار الکترونیکی و به دست آوردن انرژی انتقال بار انجام شده است [۲۳، ۲۴]. پس از اجرای محاسبه‌ها، اطلاعات مربوط به انرژی، شامل انرژی‌های ساختاری، انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و اختلاف انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و همچنین داده‌های ساختاری و الکترونی شامل طول پیوندها، گشتاور دوقطبی و مقدار بار از طریق دو روش مولیکن و NBO به دست آمدند.

مطالعه‌ی محاسباتی جذب گازهای CO ، CO_2 و O_2 و H_2 بر روی نانومخروط‌های بور نیتریدی جایگزین شده با جایگاه فعال شبه کلروفیل با استفاده از سطح نظری $B3LYP/6-31G^*$ مورد بررسی قرار گرفته است. جذب همه گازها بر روی نانومخروط بور نیتریدی جایگزین شده از دو سایت بیرونی و درونی نانومخروط مورد بررسی قرار گرفته و محاسبه‌های بهینه‌سازی و فرکانسی برای کمپلکس‌های گازی (Gas-Mg-P-BNNC) نیز در همان سطح نظری انجام شد و انرژی جذب (E_{ads}^{BSSE}) با استفاده از رابطه‌ی زیر به دست آمد که در این محاسبه‌های حذف خطای فرونشانی مجموعه پایه لحاظ شده است.

$$E_{ads}^{BSSE} = E_{Mg-P-BNNC-Gas} - \quad (1)$$

$$\left[E_{Mg-P-BNNC/Gas \text{ ghost}} + E_{Gas/Mg-P-BNNC \text{ ghost}} \right]$$

تابع کار برای یک مولکول نیمه‌رسانا، کم‌ترین میزان انرژی مورد نیاز برای برداشتن یک الکترون از سطح فرمی (E_{FL}) به نقطه‌ای به اندازه‌ی کافی دور که تحت تأثیر مواد قرار نمی‌گیرد (E_{inf}) می‌باشد. که E_{inf} پتانسیل الکترواستاتیک در بی‌نهایت و E_{FL} انرژی تراز فرمی می‌باشند. در اینجا پتانسیل الکترواستاتیک در بی‌نهایت برابر صفر فرض می‌شود. مقدار عددی Φ با استفاده از معادله‌ی (۲) محاسبه می‌شود:

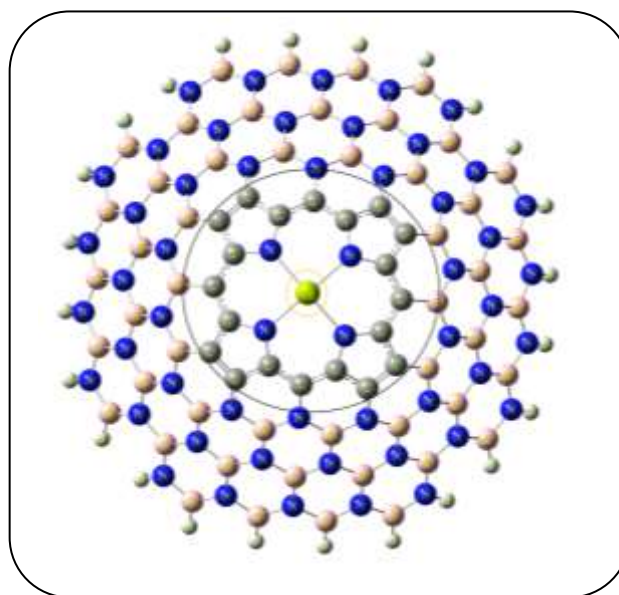


شکل ۱- ساختار بهینه شده (a) نانومخروط بور نیتریدی (b) پورفیرین جایگزین شده در نانومخروط بور نیتریدی.

پورفیرین در آن جایگزین شده و نانومخروط پورفیرین دار (P-BNNC) به دست آمد. نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه‌های بهینه‌سازی و فرکانسی مقدار اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های HOMO و LUMO محاسبه شده برای نانومخروط BNNC را برابر $6/34 \text{ eV}$ برآورد می‌کند، که نشان می‌دهد این ماده نارسانا است. مقدار انرژی اتصال (E_b) محاسبه شده از معادله (۴) برای نانومخروط BNNC در حدود $-7/35$ الکترون‌ولت می‌باشد (جدول ۱)، که نشان‌دهنده پایدار بودن آن است.

با توجه به انرژی اتصال به دست آمده $-7/07$ الکترون‌ولت از محاسبه‌های بهینه‌سازی برای نانومخروط پورفیرین دار P-BNNC در جدول ۱ می‌توان نتیجه گرفت که این مولکول نیز یک ماده‌ی پایدار است. مقدار اختلاف انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO یعنی همان شکاف نوار به $1/87$ الکترون‌ولت کاهش یافته است. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که در اثر ایجاد نقص و جایگزینی پورفیرین در ساختار BNNC، خاصیت فلزی و رسانایی افزایش چشمگیری پیدا می‌کند.

مقدار گشتاور دوقطبی برای نانومخروط BNNC برابر $7/35$ دبابی بوده، در حالی که با ایجاد نقص و وارد کردن پورفیرین (نیتروژن‌های با الکترون‌گاتیویته بالا) مقدار جدایی بار در P-BNNC به طور چشمگیری افزایش پیدا می‌کند و در پی آن مقدار گشتاور دوقطبی بیش‌تر می‌شود.



شکل ۲- نمای بالایی از ساختار بهینه شده مولکول Mg-P-BNNC.

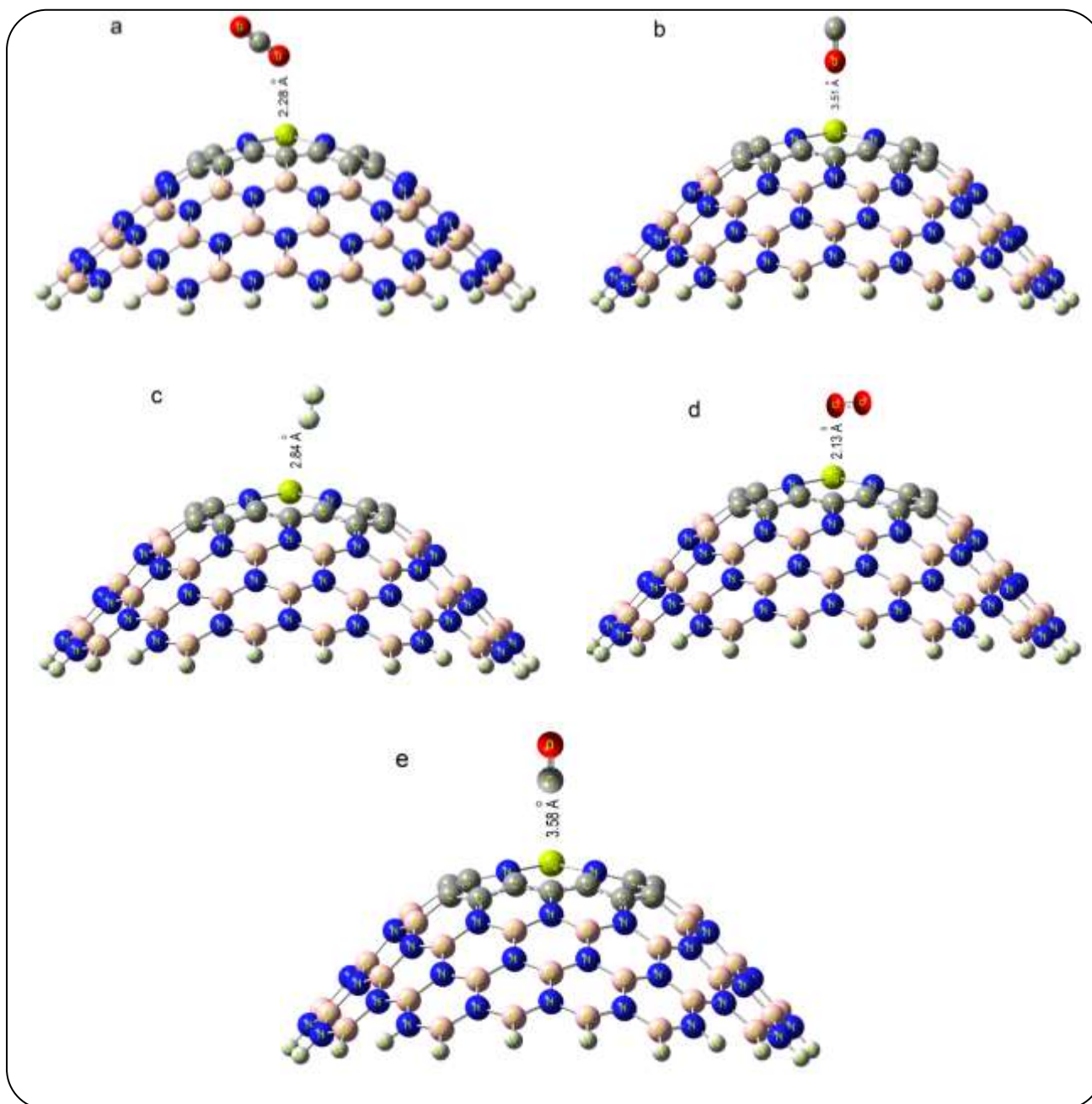
نتیجه‌ها و بحث

نانومخروط کامل (BNNC) و نانومخروط پورفیرین دار (P-BNNC)

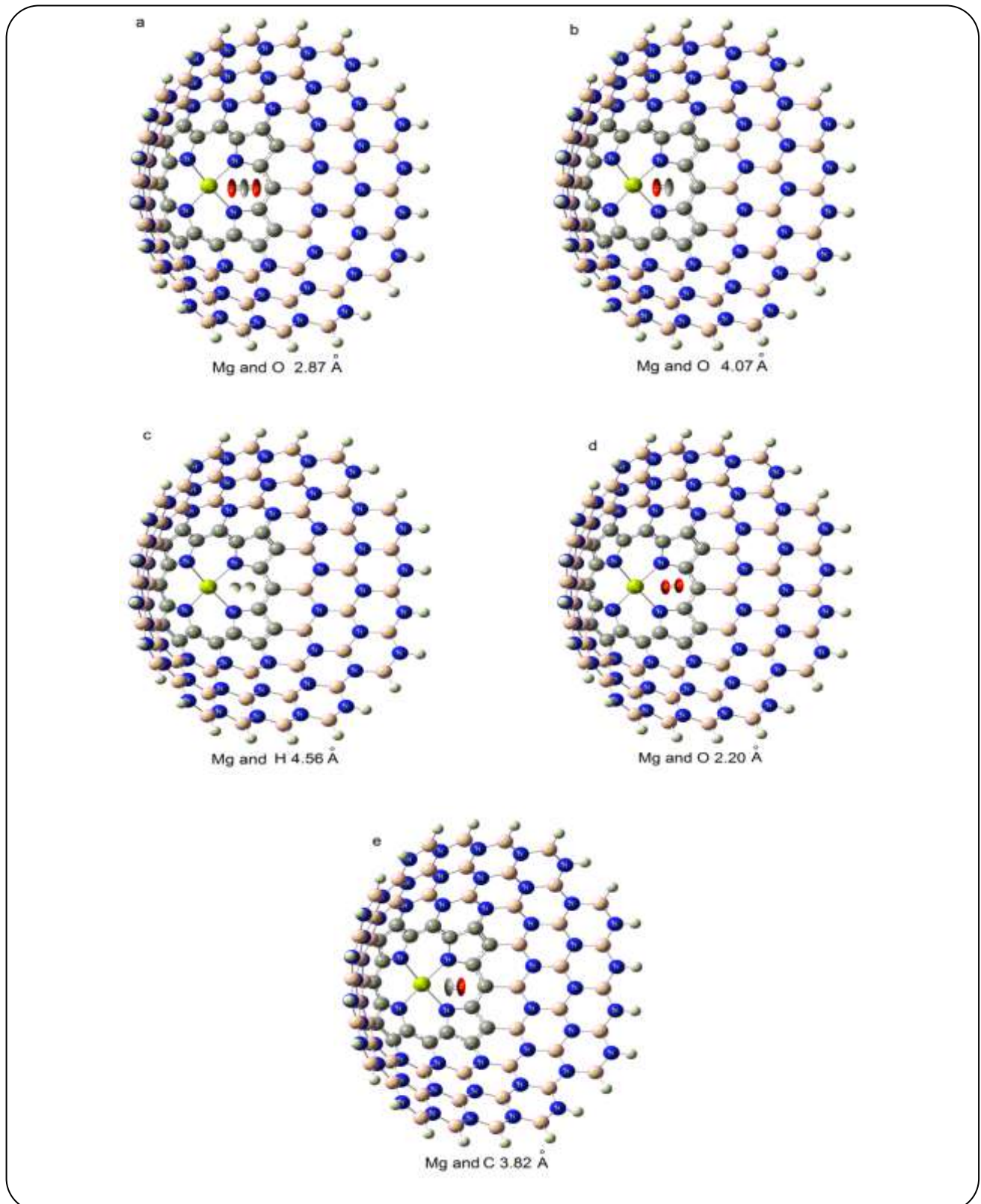
ابتدا نانومخروط بور نیتریدی با زاویه راس 120° درجه در سطح نظری $B3LYP/6-31G^*$ بهینه‌سازی شده و در ادامه برای وارد کردن ساختاری همانند با پورفیرین در این نانومخروط و ایجاد نقص در آن، با ایجاد یک برش عرضی در راس نانومخروط، حلقه

جدول ۱- انرژی اتصال (E_b)، انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO، انرژی تراز فرمی (E_{FL})، اختلاف انرژی اوربیتال‌های HOMO, LUMO (شکاف نوار) (E_g)، گشتاور دوقطبی (DM) و تابع کار (Φ) برای نانومخروط بور نیتریدی و پورفیرین جایگزین شده در نانومخروط بور نیتریدی در سطح نظری *B3LYP/6-31G.

System	E_b (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{FL} (eV)	E_g (eV)	DM (Debye)	Φ (eV)
BNNC	-۷,۳۵	-۶,۵۲	-۰,۱۸	-۳,۳۵	۶,۳۴	۷,۳۵	۳,۳۵
P-BNNC	-۷,۰۷	-۲,۵۵	-۰,۶۸	-۱,۶۲	۱,۸۷	۱۸,۱	۱,۶۲



شکل ۳- ساختارهای بهینه شده جذب گازهای (a) CO_2 از سر اکسیژن (b) گاز CO از سر اکسیژن (c) گاز H_2 (d) گاز O_2 (e) گاز CO از سر کربن بر روی سایت بیرونی مولکول Mg-P-BNNC.



شکل ۴- ساختارهای بهینه شده جذب گازهای (a) CO_2 از سر اکسیژن (b) گاز CO از سر اکسیژن (c) گاز H_2 (d) گاز O_2 (e) گاز CO از سر کربن بر روی سایت درونی مولکول Mg-P-BNNC .

جدول ۲- انرژی‌های جذب تصحیح شده (E_{ads}^{BSSE})، انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و اختلاف انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO (شکاف نوار) (E_g)، انرژی تراز فرمی (E_{FL})، گشتاور دو قطبی (DM) و تابع کار (Φ) برای Mg-P-BNNC در سطح نظری *B3LYP/6-31G

System	E_{ads}^{BSSE} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{FL} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	DM (Debye)	Φ (eV)
Mg-P-BNNC	-۸٫۴۴	-۴٫۷۸	-۳٫۷۱	-۲٫۶۴	۲٫۱۵	۹٫۲۳	۳٫۷۱

نمودار DOS مولکول P-BNNC پیش و پس از جذب یون Mg^{2+} مطالعه شد. مقایسه‌ی این دو نمودار DOS، نشان داد که مولکول P-BNNC به حضور یون منیزیم حساس است زیرا در مقدار شکاف نوار E_g تغییر محسوسی ایجاد شده است. برای مطالعه‌ی بیش‌تر ویژگی‌های ساختاری P-BNNC در هنگام جذب یون‌های فلزی، تغییرهای تابع کار که به انتقال بار بین جاذب و جذب شونده مربوط می‌شود مطالعه شد. نتیجه‌های جدول ۱ آشکار می‌کند که مقدار Φ محاسبه شده برای مولکول P-BNNC برابر ۱٫۶۲ الکترون‌ولت است، که با جذب یون Mg^{2+} فلزی مقدار Φ برابر ۳٫۷۱ الکترون‌ولت می‌شود. بنابراین می‌توان چنین بیان کرد که ویژگی‌های الکترونیکی و شیمیایی P-BNNC در حضور یون Mg^{2+} تغییر می‌کند.

تجزیه و تحلیل NBO در ساختار Mg-P-BNNC

بار NBO و بار مولیکن در ساختار Mg-P-BNNC

به منظور بررسی قدرت پیوند بین یون‌های منیزیم با اتم‌های نیتروژن پورفیرین در ساختار P-BNNC، بارهای مولیکن و تجزیه و تحلیل شده‌اند. یون‌های فلزی منیزیم در ساختار Mg-P-BNNC با ۴ اتم نیتروژن کوئوردینه شده‌اند که موجب کاهش خاصیت اسید لوئیس بودن یون‌های فلزی می‌شود. بار اتم‌های نیتروژن محاسبه شده با هر دو روش مقدارهایی منفی هستند، در حالی که بار یون منیزیم مثبت است. افزون بر این بارهای NBO و بارهای مولیکن در جدول ۳ نشان می‌دهند که پیوند Mg-N بسیار قطبیده و در واقع یونی هستند. تحلیل دقیق بارهای NBO و بارهای مولیکن، نشان‌دهنده انتقال بار از ۴ اتم نیتروژن پورفیرینی به یون منیزیم واقع در مرکز می‌باشد.

تجزیه و تحلیل NBO برای انرژی پایداری ناشی از نامستقر شدن در ساختار Mg-P-BNNC

در تجزیه و تحلیل NBO، بر انرژی پایداری ناشی از نامستقر شدن ($E^{(2)}$) محاسبه شده از بررسی نظریه اغتشاش^(۱) از ماتریکس فوک

یافته‌های به دست آمده از محاسبه‌های برای یون Mg^{2+} جای گرفته در فضای خالی P-BNNC (Mg-P-BNNC)

برای تشکیل ساختاری همانند با پورفیرین‌های منیزیم در نانومخروط (Mg-P-BNNC)، اتم منیزیم در مرکز حفره‌ی ایجاد شده در P-BNNC که شامل ۴ اتم نیتروژن است، قرار داده شد (شکل ۲). نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه‌های بهینه‌سازی با تصحیح فرکانسی و خطای فرونشانی مجموعه‌پایه (BSSE) در جدول ۲ آورده شده است. با قرار گرفتن منیزیم در حفره پورفیرین ایجاد شده در نانومخروط، مدلی شبیه به مولکول زیستی کلروفیل ایجاد شده است. کلسیم و سایر یون‌های هم‌گروه فاقد این ویژگی بودند.

ساختار هندسی و انرژی جذب تصحیح شده در Mg-P-BNNC

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از انرژی‌های جذب تصحیح شده با نقطه ارتعاشی صفر و فرونشانی مجموعه پایه مقدار انرژی جذب یون Mg^{2+} در ساختار P-BNNC برابر -۸٫۴۴ الکترون‌ولت می‌باشد. مقدار منفی (E_{ads}^{BSSE}) نشان می‌دهد جذب یون‌های منیزیم در ساختار P-BNNC به طور نسبی بسیار قوی بوده و از نظر انرژی، فرایندی مطلوب می‌باشد و در نتیجه یون‌های منیزیم در مرکز حفره پورفیرین مربوط به P-BNNC جایگیری کرده و سامانه شبه کلروفیل Mg-P-BNNC تولید می‌شود.

فاصله‌ی محاسبه شده بین یون Mg^{2+} و نزدیک‌ترین اتم نیتروژن از مولکول P-BNNC برابر ۲٫۱۰ آنگستروم می‌باشد و یون منیزیمی که در حفره‌ی خالی مولکول P-BNNC جذب می‌شود، مقداری بالاتر از سطح مولکول P-BNNC قرار می‌گیرد. جذب یون Mg^{2+} در حفره P-BNNC با توجه به مقدار زیاد انرژی آزاد شده و فاصله پیوندی Mg-N، به یقین از نوع شیمیایی است.

تجزیه و تحلیل ویژگی‌های الکترونیکی جذب یون Mg^{2+} در ساختار P-BNNC

به منظور بررسی حساسیت مولکول P-BNNC به حضور یون‌های فلزی در حفره‌ی پورفیرینی آن که شامل ۴ اتم نیتروژن است،

(۱) Perturbation Theory

جدول ۳- بارهای مولیکن و NBO برای اتم‌های انتخاب شده از Mg-P-BNNC.

Atoms	Charges	
	NBO	Mulliken
Mg	۱٫۴۳	۰٫۸۴
N1	-۰٫۶۷	-۰٫۷۲
N2	-۰٫۶۷	-۰٫۷۲
N3	-۰٫۶۷	-۰٫۷۲
N4	-۰٫۶۷	-۰٫۷۲

جدول ۴- بخشی از اغتشاش مرتبه‌ی دوم انرژی تثبیت کننده‌ی محاسبه شده برای اوربیتال‌های طبیعی دهنده- پذیرنده برای Mg-P-BNNC.

Mg-P-BNNC	Donor NBO (i)	Acceptor NBO (j)	E ⁽²⁾ kcal/mol
	LP(1)N(1)	LP*(6)Mg(5)	۲۹٫۴۰
	LP(1)N(2)	LP*(6)Mg(5)	۲۹٫۳۷
	LP(1)N(3)	LP*(6)Mg(5)	۲۹٫۴۰
	LP(1)N(4)	LP*(6)Mg(5)	۲۹٫۳۶

مولکول CO₂ از طریق اتم اکسیژن، مولکول O₂ از طریق اتم اکسیژن، مولکول H₂ از طریق اتم هیدروژن، مولکول CO از طریق هر دو سر اکسیژن و کربن خود، در بالا و پایین یون Mg²⁺ در مولکول Mg-P-BNNC (از دو سایت بیرونی و درونی) قرار داده شدند، محاسبه‌های بهینه‌سازی و فرکانسی برای همه‌ی این ساختارهای Gas- Mg-P-BNNC، اجرا شده و انرژی‌های جذب با تصحیح نقطه صفر به دست آمد. این ساختارها در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند. در ادامه برای به دست آوردن انرژی جذب با تصحیح خطای فرونشانی مجموعه پایه، بین هر یک از گازه‌های مورد مطالعه و مولکول Mg-P-BNNC محاسبه‌های حذف این نوع خطا روی این سامانه‌ها اعمال و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۵ آورده شده است.

نتیجه‌های موجود در جدول ۵ ویژگی‌های جالبی را نشان می‌دهند. ابتدا این که همه‌ی انرژی‌های جذب به دست آمده از سایت بیرونی منفی بوده و بیانگر مطلوب بودن فرایند جذب مولکول‌های گازی بر روی Mg-P-BNNC از سایت بیرونی به لحاظ ترمودینامیکی است. همچنین مقدارهای منفی E_{ads}^{BSSSE} نشان دهنده‌ی فرایند جذب گرمازا است.

نتیجه‌های موجود در جدول ۵ نشان می‌دهند که برخی انرژی‌های جذب به دست آمده از سایت درونی مثبت بوده

تمرکز شده است. در جدول ۴ اوربیتال‌های دهنده‌ی الکترون (i)، اوربیتال‌های پذیرنده‌ی الکترون (j) و انرژی پایداری بین آن‌ها آورده شده است. همان‌گونه که به خوبی در این جدول مشخص است، بزرگ بودن مقدار E⁽²⁾ نشان می‌دهد که برهم‌کنش بین یون منیزیم و حفره درونی مولکول P-BNNC بسیار قوی بوده و الکترون‌ها از i (اتم نیتروژن) به j (منیزیم) انتقال پیدا می‌کنند. همان‌گونه که در جدول ۴ می‌توان دید، مقدارهای تخمین زده شده‌ی E⁽²⁾ برای NBO های از نوع لویسس (دهنده) و NBO های غیرلویسس دارای اوربیتال خالی (پذیرنده) در Mg-P-BNNC بسیار بزرگ بوده و بیانگر این است که دانسیته‌ی الکترونی به طور چشمگیری از اتم‌های نیتروژن به یون منیزیم نامستقر شده است. بررسی شکل اوربیتال‌های HOMO و LUMO پیش و پس از جذب منیزیم نیز این نتیجه را تأیید می‌کند.

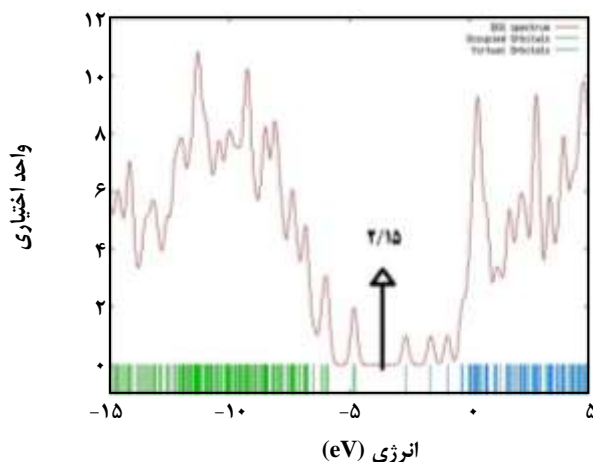
یافته‌های به دست آمده از محاسبه‌ها برای جذب گازهای CO₂، CO، O₂ و H₂ بر Mg-P-BNNC
انرژی جذب تصحیح شده با نقطه ارتعاشی صفر و فرونشانی مجموعه پایه

در این قسمت برهم‌کنش گازهای CO₂، CO، O₂ و H₂ با یون Mg²⁺ جایگزین شده در P-BNNC بررسی شده است. پس از آن که

جدول ۵ - انرژی جذب (kJ/mol)، انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO بر حسب الکترون ولت، اختلاف انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO (شکاف نوار) (E_g, eV)، انرژی تراز فرمی (E_{FL}, eV)، گشتاور دوقطبی (DM, Debye) و تابع کار (Φ) برای Mg-P-BNNC پس از جذب مولکول‌های گازهای CO ، CO_2 ، H_2 و O_2 در سایت‌های بیرونی و داخلی.

Systems	Site	E_{ads}^{BSSE} (kJ/mol)	E_{HOMO}	E_{FL}	E_{LUMO}	E_g	DM	Φ (eV)
Mg-P-BNNC	-	-	-۴٫۷۸	-۳٫۷۱	-۲٫۶۴	۲٫۱۵	۹٫۲۳	۳٫۷۱
Mg-P-BNNC- CO_2	IN	+۰٫۷۸	-۴٫۷۹	-۳٫۷۲	-۲٫۶۴	۲٫۱۵	۹٫۴۱	۳٫۷۲
Mg-P-BNNC- CO_2	OUT	-۲۸٫۸۰	-۴٫۷۱	-۳٫۶۵	-۲٫۵۹	۲٫۱۲	۷٫۵۴	۳٫۶۵
Mg-P-BNNC- CO	IN	-۴٫۷۳	-۴٫۷۶	-۳٫۷۰	-۲٫۶۴	۲٫۱۲	۹٫۹۸	۳٫۷۰
Mg-P-BNNC- CO	OUT	-۲۴٫۲۷	-۴٫۷۱	-۳٫۶۵	-۲٫۵۹	۲٫۱۲	۱۰٫۵۸	۳٫۶۵
Mg-P-BNNC- OC	IN	+۲٫۱۹	-۴٫۷۶	-۳٫۷۲	-۲٫۶۴	۲٫۱۵	۹٫۲۷	۳٫۷۲
Mg-P-BNNC- OC	OUT	-۹٫۶۴	-۴٫۷۱	-۳٫۶۵	-۲٫۵۹	۲٫۱۲	۷٫۶۶	۳٫۶۵
Mg-P-BNNC- H_2	IN	+۰٫۵۲	-۴٫۷۹	-۳٫۷۲	-۲٫۶۴	۲٫۱۵	۹٫۲۷	۳٫۷۲
Mg-P-BNNC- H_2	OUT	-۰٫۳۳	-۴٫۷۶	-۳٫۷۰	-۲٫۶۴	۲٫۱۲	۸٫۸۲	۳٫۷۰
Mg-P-BNNC- O_2	IN	-۱۰٫۷۲۳	-۴٫۸۴	-۴٫۱۰	-۳٫۳۵	۱٫۵۰	۹٫۴۴	۴٫۱۰
*Mg-P-BNNC- O_2	OUT	-	-۴٫۷۶	-۳٫۶۵	-۴٫۱۱	۰٫۶۵	۱۲٫۲۵	۳٫۶۵

*تصحیح خطای فرونشانی فقط برای جذب گاز اکسیژن از سایت بیرونی جواب نداد، پس انرژی آن گزارش نشد



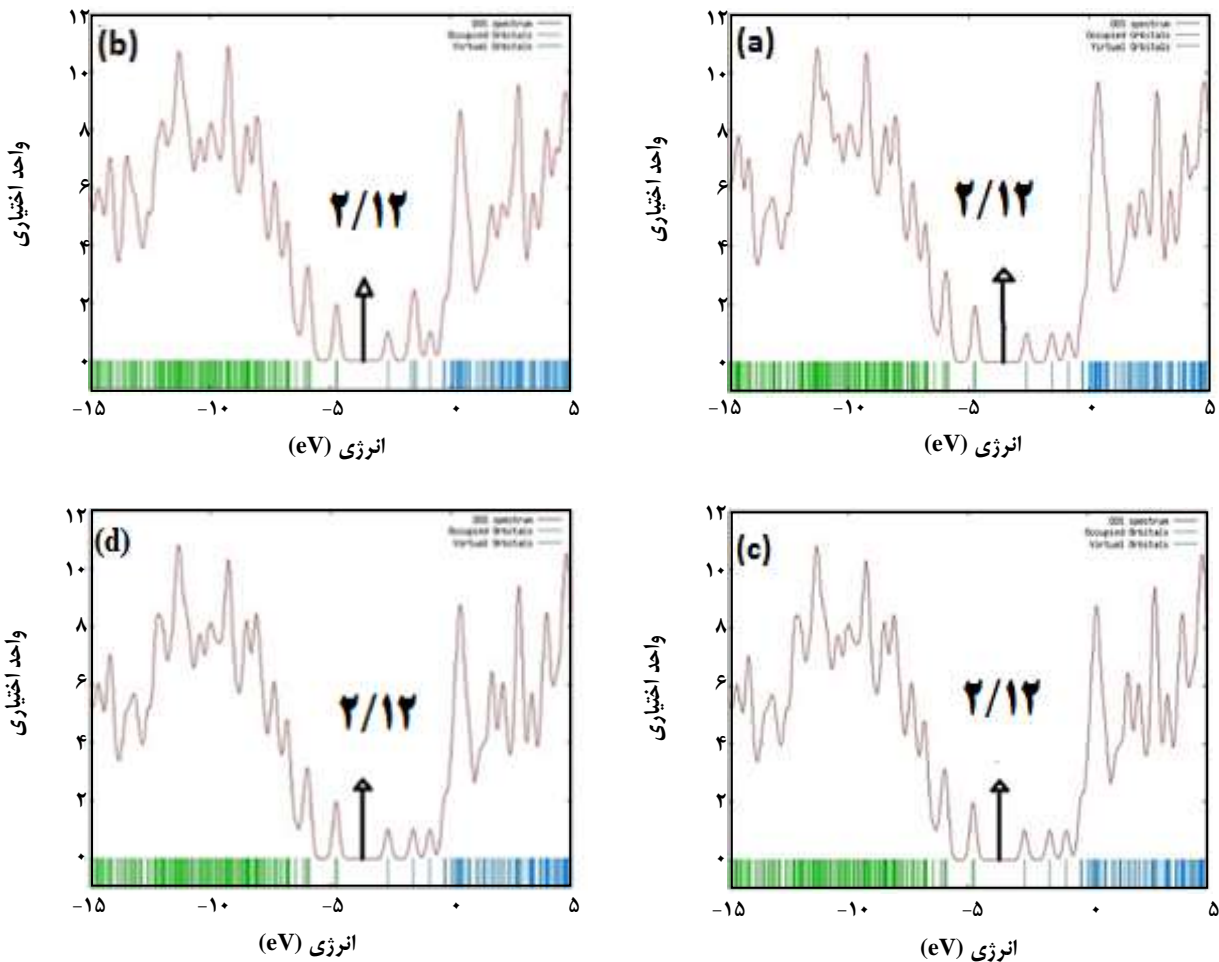
شکل ۵ - نمودار دانسیته حالت برای مولکول P-BNNC پس از جذب یون منیزیم.

همچنین مقدار شکاف نوار E_g را نیز از طریق نمودارهای DOS محاسبه شد. با توجه به جدول ۵ و شکل‌های ۵، ۶ و ۷ مقدار شکاف نوار E_g برای Mg-P-BNNC برابر ۲٫۱۵ الکترون‌ولت می‌باشد. در اثر جذب مولکول O_2 بر روی سایت داخلی Mg-P-BNNC در نمودار DOS تغییر چشمگیری ایجاد می‌شود

و نشان دهنده‌ی این نکته است که جذب برخی از مولکول‌های گازی بر روی Mg-P-BNNC از سایت درونی به لحاظ ترمودینامیکی فرایندی ناخواسته است. در مطالعه‌ی جذب گازها، بالاترین جذب مربوط به گاز اکسیژن می‌باشد، که از سایت داخلی به شبه کلروفیل (Mg-P-BNNC) نزدیک شده است. با مقایسه انرژی‌های جذب مشخص شد مولکول گازی O_2 از سایت داخلی جذب قوی‌تری نسبت به سایر گازها دارد و از سایت بیرونی گاز CO_2 بالاترین انرژی جذب را دارد که در مقایسه با انرژی جذب اکسیژن از سایت داخلی، کم‌تر است. نکته جالب توجه این‌که در هر مورد که جذب گازی بر روی Mg-P-BNNC قوی‌تر باشد (شکل‌های ۳ و ۴)، طول پیوند یون منیزیم با نزدیک‌ترین اتم گاز کوتاه‌تر است.

تغییرها در نمودارهای دانسیته حالت پیش و بعد از جذب گازها

به منظور بررسی جذب مولکول‌های گازی بر روی ویژگی‌های الکتریکی مولکول Mg-P-BNNC، دانسیته‌ی حالت (DOS) را برای پایدارترین ساختار جذبی یعنی جذب مولکول O_2 بر روی مولکول Mg-P-BNNC رسم کرده و نمودار آن با نمودار DOS مولکول مجزای Mg-P-BNNC مقایسه شده است (شکل ۵).



شکل ۶ - نمودارهای دانسیته حالت برای برهم‌کنش سایت بیرونی مولکول Mg-P-BNNC با (a) CO₂ از سر اکسیژن (b) گاز CO از سر کربن (c) گاز H₂ (d) گاز CO از سر اکسیژن

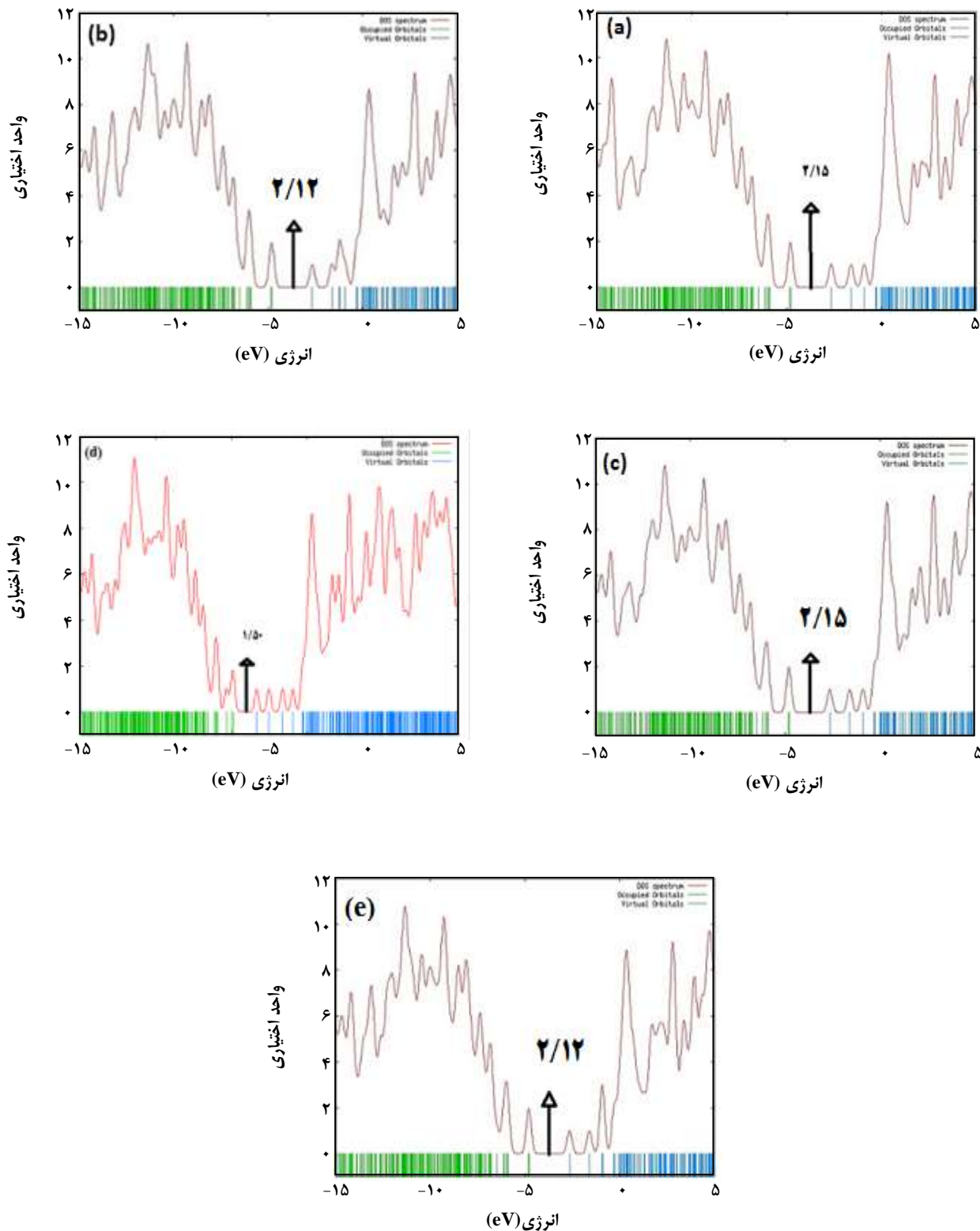
را نسبت به جذب گاز O₂ نشان می‌دهد. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که مولکول Mg-P-BNNC می‌تواند حضور گاز O₂ را به طور مستقیم به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کند و در نتیجه ممکن است بتوان از این مولکول به طور بالقوه در حضور مخلوطی از گازهای هیدروژن، کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید در تشخیص گاز O₂ استفاده کرد.

با بررسی نمودارهای DOS مربوط به فرایند جذب گازهای CO₂، CO و H₂ بر روی مولکول Mg-P-BNNC و مقایسه آن با نمودار DOS پیش از جذب گازها، در مقدار شکاف نوار تغییر چشمگیری دیده نشده است و می‌توان چنین نتیجه گرفت رسانایی مولکول Mg-P-BNNC در اثر جذب گازهای CO₂، CO و H₂ تغییر چشمگیری پیدا نکرده است. ولی بررسی نمودار DOS برای جذب گاز اکسیژن از سایت داخلی بر روی مولکول

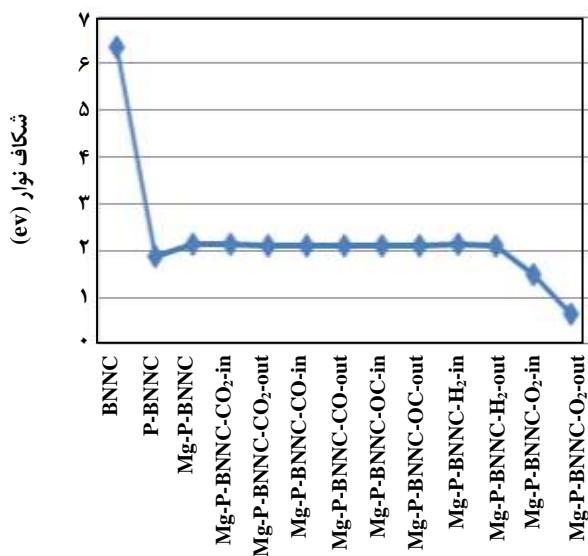
به طوری که در بالای تراز فرمی پیک‌های جدیدی دیده می‌شود (شکل ۵). این پیک‌ها نشان می‌دهند که در اثر جذب مولکول O₂، E_g مولکول Mg-P-BNNC به طور چشمگیری کاهش پیدا می‌کند و در پی آن انتظار می‌رود هدایت الکتریکی با توجه به معادله‌ی زیر افزایش یابد:

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (5)$$

که در این معادله σ هدایت الکتریکی و k ثابت بولتزمن است. طبق معادله کوچک‌تر بودن E_g در دمای مشخص منجر به بالا رفتن هدایت الکتریکی می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۵ مشخص است مقدار E_g به شدت کاهش پیدا کرده است و این تغییر چشمگیر در مقدار E_g حساسیت بالای ویژگی‌های الکترونیکی Mg-P-BNNC



شکل ۷- نمودارهای دانسیته حالت برای برهمکنش سایت درونی مولکول Mg-P-BNNC با CO_2 (a) از سر اکسیژن CO (b) از سر کربن (c) گاز H_2 (d) گاز O_2 (e) گاز CO از سر اکسیژن.



شکل ۸ - نمودار مقایسه رسانایی ترکیبات مورد مطالعه.

شکل ۸ نشان می‌دهد که نارساناترین ترکیب در سامانه‌های مورد مطالعه BNNC می‌باشد که دارای بیش‌ترین شکاف انرژی است. همان‌گونه که در این شکل مشخص است با جایگزین کردن درشت حلقه پورفیرین در نانومخروط بور نیتريد (P-BNNC) میزان شکاف انرژی تغییر چشمگیری می‌یابد و رسانایی ترکیب افزایش می‌یابد. با قراردادن یون منیزیم در مرکز حلقه پورفیرین در نانومخروط بور نیتريد مقدار شکاف انرژی افزایش ناچیزی می‌یابد و در پی آن رسانایی ترکیب Mg-P-BNNC تحت تاثیر قرار گرفته و ترکیب به دست آمده نارساناتر می‌شود. با نزدیک شدن گازهای CO_۲، CO و H_۲ به فلز منیزیم در شبه‌کلروفیل Mg-P-BNNC میزان شکاف انرژی تغییر چندانی نمی‌یابد و در نتیجه رسانایی ترکیب تغییر نمی‌کند. قابل بیان است که با نزدیک شدن گاز اکسیژن از دو سایت متفاوت به ترکیب Mg-P-BNNC میزان شکاف انرژی کاهش زیادی یافته و در نتیجه رسانایی ترکیب به بالاترین مقدار رسیده است.

نتیجه گیری

مدل اولیه (BNNC)

مولکول نانومخروط بور نیتريد (BNNC) با ۱۲۰ اتم، زاویه راس ۱۲۰ درجه و با طول ۱۲ آنگستروم که به عنوان مدل اولیه انتخاب شده است و با مقدار شکاف نوار (Eg) ۶.۳۴ eV یک نارسانا و با انرژی اتصال ۷.۳۵- الکترون‌ولت یک ماده‌ی پایدار است.

Mg-P-BNNC نشان می‌دهد با جذب گاز اکسیژن مقدار رسانایی افزایش چشمگیری می‌یابد.

فیزیکی بودن فرایند جذب گاز، امکان واجذب آن و استفاده دوباره و چندین باره از جاذب را تضمین می‌کند. لازم به یاد آوری است، که فیزیکی بودن فرایند جذب گاز و تغییر محسوس در شکاف نوار (رسانایی)، دو شرط لازم برای یک حسگر خوب می‌باشد. مولکول Mg-P-BNNC در فرایند جذب فیزیکی گاز اکسیژن از سایت درونی با انرژی جذب تصحیح شده ۱۰۷/۲۳ kJ/mol- و تغییر شکاف نوار به میزان ۰.۶۵ eV (۶۹/۸٪ تغییر رسانایی) هر دو شرط حسگر خوب را دارا بوده و برای گاز اکسیژن حسگر مناسبی است.

تابع کار مولکول Mg-P-BNNC پیش و پس از جذب گازها

مقدارهای تابع کار Φ با استفاده از معادله‌ی (۲) برای مولکول Mg-P-BNNC پیش و پس از جذب گازهای CO_۲، CO، O_۲ و H_۲ به دست آمده است. نتیجه‌ها آشکار می‌کند که مقدارهای Φ محاسبه شده برای مولکول Mg-P-BNNC برابر ۳/۷۲ الکترون‌ولت می‌باشد. با جذب گاز O_۲ بر روی Mg-P-BNNC، مقدار Φ از ۳/۷۲ eV به ۴/۱۰ eV افزایش پیدا می‌کند. در حالی که برای دیگر گازهای مورد مطالعه، مقدار تابع کار به تقریب تغییری نکرده است. با بررسی معادله‌ی (۳) می‌توان پی برد چگالی جریان انتشار الکترون به طور نمایی به مقدار منفی Φ مربوط می‌شود. بنابراین چگالی جریان تنها هنگامی که گاز O_۲ بر روی Mg-P-BNNC جذب می‌شود، کاهش پیدا خواهد کرد. در صنعت الکترونیک کنترل تابع کار مواد به عنوان یکی از مهم‌ترین وظیفه‌های برای بهبود عملکرد دستگاه در نظر گرفته می‌شود و کاهش یا تعدیل تابع کار نانومخروط بور نیتريد یکی از موارد بسیار مهم برای کنترل ویژگی‌های سطحی بین نانومخروط بور نیتريدی و مواد دیگر می‌شود.

گزینه‌ی پذیری حسگر و تغییرهای شکاف نوار

به طور عموم گزینه‌ی پذیری برای حسگر خاص، از موضوع‌های مورد توجه در شیمی محاسباتی است. محاسبه‌های انجام شده نشان دهنده آن است که شبه کلروفیل (Mg-P-BNNC) در حضور گازهای کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید و هیدروژن توانایی شناسایی گاز اکسیژن را دارد. گزینه‌ی پذیری یک حسگر که در این مورد برای گاز اکسیژن دیده شده از ویژگی‌ها و برتری‌های آن محسوب می‌شود.

گشتاور دوقطبی $7/35$ دبی نشانگر قطبی بودن این مولکول است.

جذب گازها روی جاذب شبه کلروفیل (Mg-P-BNNC)

با توجه به مقدارهای انرژی جذب تصحیح شده با انرژی ارتعاشی نقطه صفر و حذف خطای فرونشانی مجموعه پایه، برای گازهای مورد مطالعه بر روی Mg-P-BNNC معلوم شد که مولکولهای گازی CO_2 و H_2 تنها از سایت بیرونی بر روی اتم فلزی منیزیم جذب دارند اما گاز CO از هر دو سایت درونی و بیرونی جذب دارد. نکته جالب توجه اینکه در هر مورد که جذب گاز بر روی Mg-P-BNNC قوی تر باشد (شکل های ۳ و ۴)، طول پیوند یون منیزیم با نزدیکترین اتم گاز کوتاه تر است.

با جذب گازهای کربن دی اکسید، مونوکسید کربن و هیدروژن روی Mg-P-BNNC، مقدار شکاف نوار به تقریب ثابت مانده و در نتیجه رسانایی مولکول Mg-P-BNNC در اثر جذب این گازها تغییر چشمگیری پیدا نکرده و حسگر مناسبی برای این گازها نیست. در همه موردهایی که انرژی جذب تصحیح شده منفی بوده، با توجه به مقدار انرژی جذب و فاصله تعادلی گاز با منیزیم، جذب به صورت فیزیکی بوده است. فیزیکی بودن فرایند جذب گاز، امکان واجذب آن و استفاده دوباره و چندین باره از جاذب را تضمین می کند. شایان گفتن است، که فیزیکی بودن فرایند جذب گاز و تغییر محسوس در شکاف نوار (رسانایی)، دو شرط لازم برای یک حسگر خوب می باشد.

نکته مهم تغییر چشمگیر (حدود ۷۰٪) در مقدار شکاف نوار Mg-P-BNNC با جذب فیزیکی گاز اکسیژن بر روی سایت درونی آن می باشد. در نتیجه Mg-P-BNNC حسگری مناسب و گزینش پذیر برای گاز اکسیژن در حضور گازهای CO_2 ، CO و H_2 است. محاسبه های DOS نتیجه های فوق را تأیید می کند.

نانومخروط بور نیترید پورفیرین دار (P-BNNC)

با جایگزین شدن پورفیرین در ساختار نانومخروط بور نیترید (P-BNNC) انرژی اتصال به $-7/07$ الکترون ولت به دست آمد که نشانگر یک ماده پایدار است. گشتاور دوقطبی به شدت افزایش یافته و به مقدار $18/09$ دبی در این حالت می رسد. مقدار شکاف نوار کاهش چشمگیری ($1/78$ eV) می یابد و رسانایی کل سامانه افزایش می یابد.

نانومخروط بور نیترید پورفیرین دار با هسته منیزیم (Mg-P-BNNC)

با بهینه سازی یون منیزیم حفره حلقه پورفیرین، این یون به طور دقیق در مرکز حفره پورفیرین و در فاصله $2/10$ آنگستروم از اتم های نیتروژن و اندکی بالاتر از سطح آن ها قرار گرفته و کمپلکس مسطح مربعی تشکیل می دهد که پایداری این شبه کلروفیل (Mg-P-BNNC) با محاسبه های فرکانسی تأیید شده است. میزان شکاف نوار مدل شبه کلروفیل (Mg-P-BNNC) در مقایسه با مدل کامل (BNNC) تغییر زیادی کرده، اما نسبت به مدل پورفیرین دار (P-BNNC) افزایش ناچیزی یافته و این مولکول رسانا است. با جذب Mg^{2+} در مرکز حفره پورفیرین به دلیل به هم ریختگی در میزان پخش بار در سطح نانومخروط و خنثی شدن بارهای منفی حفره، مقدار گشتاور دوقطبی کاهش می یابد. یون Mg^{2+} جذب چشمگیری ($94/50$ - کیلو ژول بر مول) بر روی سامانه مورد مطالعه دارد. محاسبه های NBO نشان دهنده خصلت یونی پیوند Mg-N، غیر مستقر شدن الکترون و انتقال بار به منیزیم از مدل پورفیرین دار (P-BNNC) می باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱

مراجع

- [1] Azizullah A., Murad W. Chlorophyll Derivatives for Pest and Disease Control: Are They Safe?. *Environmental Impact Assessment Review*, **50**:156-7 (2015).
- [2] Gameiro C., Utkin A.B., Cartaxana P., da Silva J.M., Matos A.R., The use of Laser Induced Chlorophyll Fluorescence (LIF) as a Fast and Non-Destructive Method to Investigate Water Deficit in Arabidopsis, *Agricultural Water Management*, **164**:127-36 (2016).

- [3] Davarnejad R., Mohammad Niza N., Arpanahzadeh S., Zakeri M. [Supercritical Fluid Extraction of \$\beta\$ -Carotene from Crude Palm Oil Using CO₂ in a Bubbler Extractor: Mass Transfer Study](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **33**(4): 79-87(2014)
- [4] Darroudi A., Eshghi H., Rezaeian S., Chamsaz M., Bakavoli M., Haghbeen K., Hosseiny A. [A Novel Carbon Paste Electrode for Potentiometric Determination of Vanadyl Ion](#). *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **34**(4): 89-96 (2015).
- [5] Mirzaei M., Yousefi M., Meskinfam M. [Chemical Shielding Properties for BN, BP, AlN, and AlP Nanocones: DFT Studies, Superlattices and Microstructures](#), **51**(6):809-13 (2012).
- [6] Cumings J., Zettl A., [Field Emission and Current-Voltage Properties of Boron Nitride Nanotubes](#). *Solid State Communications*, **129**(10):661-4 (2004).
- [Y] بلبل امیری، محدثه؛ ارشدی، ستار؛ عزیزی، زهرا، بررسی برهم کنش گاز خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم-نیتريد زيگزاگ (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۳**(۴): ۳۱ تا ۴۱ (۱۳۹۳).
- [8] Yan J.W., Liew K.M. [Predicting Elastic Properties of Single-Walled Boron Nitride Nanotubes and Nanocones Using an Atomistic-Continuum Approach](#), *Composite Structures*, **125**:489-498 (2015).
- [9] Karimi P., [Effects of Structure and Partially Localization of the \$\pi\$ Electron Clouds of Single-Walled Carbon Nanotubes on the Cation- \$\pi\$ Interactions](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **35**(3): 35-43 (2016).
- [10] Machado M., Piquini P., Mota R., [Electronic Properties of Selected BN Nanocones](#), *Materials Characterization*, **50**(2):179-82 (2003).
- [11] Machado M., Piquini P., Mota R., [Charge Distributions in BN Nanocones: Electric Field and Tip Termination Effects](#), *Chemical Physics Letters*, **392**(4):428-32 (2004).
- [12] Azevedo S. [Stability and Electronic Structure of BN Negative Disclination](#), *Journal of Solid State Chemistry*, **178**(10):3090-4 (2005).
- [13] Xue-Song L., Dian-Qiang C., Bo Z., Jian-Lin Y., [Purification of Yard-Glass Shaped Boron Nitride Nanotubes](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **33**(1): 29-36 (2014).
- [14] Zhao J.X., Ding Y.H. [Theoretical Studies of Chemical Functionalization of the \(8, 0\) Boron Nitride Nanotube with Various Metalloporphyrin MP \(M= Fe, Co, Ni, Cu, and Zn\) Complexes](#), *Materials Chemistry and Physics*, **116**(1):21-7 (2009).
- [15] Vessally E., Behmagham F., Massoumi B., Hosseinian A., Edjlali L. [Carbon Nanocone as an Electronic Sensor for HCl Gas](#), *Quantum Chemical Analysis*, **134**:40-47 (2016)
- [16] Bagheri Z., Ahmadi Peyghan A. [DFT Study of NO₂ Adsorption on the AlN Nanocones](#), *Computational and Theoretical Chemistry*, **1008**:20-26 (2013).
- [17] Guerra T., Azevedo S., Machado M. [Line Defects in Boron Nitride Nanostructures: A First-Principles Study](#), *Solid State Communications*, 234–235:45-50 (2016).

[۱۸] قلیزاده، اعظم؛ شاهرخیان، سعید؛ ایرجی زاد، اعظم؛ مهاجرزاده، شمس الدین؛ وثوقی، منوچهر؛ اندازه‌گیری گلوتامات با استفاده از حسگر زیستی بر پایه نانولوله‌های کربنی عمودی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۳(۴):۳۳ تا ۳۶ (۱۳۹۲).

[19] Yazdian F., Shojaosadati S.A., Nosrati M., Pesaran Hajiabbas M., Malek Khosravi K. **On-Line Measurement of Dissolved Methane Concentration During Methane Fermentation in a Loop Bioreactor**, *Iranian Journal Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **28**(4):84-93 (2009).

[20] Rasoolzadeh M., Fatemi S., Gholamhosseini M., Moosaviyan M.A. **Study of Methane Storage and Adsorption Equilibria in Multi-Walled Carbon Nanotubes**, *Iranian Journal Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **27**(3):127-134 (2008).

[۲۱] صفرزاده، محمد امین؛ مطهری، مهدیا؛ بهینه سازی همزمان ذخیره سازی زیرزمینی گاز و ازدیاد برداشت نفت در فرایند تزریق گاز کربن دی‌اکسید با استفاده از روش الگوریتم ژنتیک چند هدفه، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۳(۳):۸۵ تا ۹۷ (۱۳۹۳).

[22] Gaussian 09, Revision E.01, Frisch, M. J.; **Gaussian, Inc.**, Wallingford CT, (2009).