

# بررسی جذب و شناسایی گاز سمی هیدروژن سولفید بر نانولوله های کربنی آلاییده با اتم آهن و دارای نقص استون-ولز با روش تئوری تابعیت چگالی

محمد ناصح\*، جواد آرسته، حسن مقنیان، ساناز قره زاده شیرازی، سمانه حیدریان

مرکز تحقیقات مواد و انرژی، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران

## اطلاعات مقاله

## چکیده



### واژه‌های کلیدی:

تئوری تابعیت چگالی،  
نانولوله کربنی آلاییده با اتم آهن،  
هیدروژن سولفید، نقص استون-ولز

### Keywords:

Density functional theory,  
Iron-doped carbon nanotube,  
Hydrogen sulfide,  
Stone-Wales defect

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۷

پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۰۱

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

برای بررسی قابلیت تشخیص و جذب گاز سمی هیدروژن سولفید ( $H_2S$ )، برهمکنش این گاز با نانولوله‌ی کربنی تک جداره (۵,۵) با استفاده از تئوری تابعیت چگالی (DFT) مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت بررسی اثر تغییرات ساختار نانولوله بر واکنش پذیری آن بر جذب  $H_2S$  از نانولوله‌ی خالص، نانولوله‌ی آلاییده با اتم آهن، نانولوله‌ی دارای نقص استون-ولز و نانولوله‌ی آلاییده‌ی دارای نقص استفاده شد. بهینه سازی ساختاری با استفاده از سطح نظری B3LYP/LanL2DZ انجام شد. تجزیه و تحلیل انرژی جذب، اختلاف چگالی الکترون، تغییرات هندسی و الکترونی ساختار، مقدار بار جابجا شده بین  $H_2S$  و نانولوله، تغییرات شکاف هومو-لومو و چگالی حالت‌ها نشان داد که نانولوله آلاییده با اتم آهن می‌تواند برهمکنش مولکول هیدروژن سولفید با نانولوله کربنی را بهبود بخشد. نتایج نشان داد که بیشترین انرژی جذب مربوط به نانولوله‌ی کربنی آلاییده با اتم آهن و نانولوله‌ی کربنی دارای نقص استون - ولز ۵۷۷۵ آلاییده با آهن به ترتیب با انرژی جذب  $-۵۴/۰۴$  kcal/mol و  $-۴۷/۸۵$  می‌باشد. تاثیر نقص استون-ولز بر برهمکنش نانولوله کربنی با هیدروژن سولفید نشان داد که وجود این نقص در ساختار نانولوله کربنی منجر به بهبود جزئی تمایل نانولوله برای برهمکنش با هیدروژن سولفید خواهد شد.

## مقدمه

غلظت‌های پایین هیدروژن سولفید (حدود ۳۰۰ ppm) می‌تواند منجر به بیهوشی یک فرد بالغ شود. با این وجود، گاز هیدروژن سولفید

هیدروژن سولفید یک گاز سمی با بوی نامطبوع است که استنشاق آن برای سلامتی انسان مضر است. قرار گرفتن در معرض

+E-mail: mohamadnaseh@yahoo.com

\*عهدہ دار مکاتبات

رجاع: محمد ناصح، جواد آرسته، حسن مقنیان، ساناز قره زاده شیرازی، سمانه حیدریان، بررسی جذب و شناسایی گاز سمی هیدروژن سولفید بر نانولوله های کربنی آلاییده با اتم آهن و دارای نقص استون-ولز با روش تئوری تابعیت چگالی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۴۴: ۷۷ تا ۸۵ (۱۴۰۴).

(۱) parts-per million

یوسفیان از اتم‌های N، S، B، P و Si جهت آلاینده نانو فولرن استفاده کردند و مشخص کردند که فولرن آلاینده با اتم بور بهترین نتیجه را برای جذب H<sub>2</sub>S دارد [۲۵].

در این پژوهش به بررسی اثر آلاینده نانو فولره‌های کربنی با فلز واسطه آهن و نقص استون-ولز بر جذب و شناسایی گاز H<sub>2</sub>S با استفاده از تئوری تابعیت چگالی پرداخته می‌شود. تا به حال پژوهش‌های اندکی در خصوص تاثیر همزمان دوپه شدن فلز واسطه و نقص استون-ولز انجام شده است. هدف تحقیق حاضر بررسی مقایسه‌ای دوپه شدن فلز و نقص استون-ولز و همچنین ارزیابی تاثیر همزمان این دو عامل بر جذب گاز سمی هیدروژن سولفید می‌باشد.

### روش‌های محاسباتی

برای بررسی جامع ویژگی‌های جذب مولکول‌های گاز H<sub>2</sub>S بر روی نانو فولره‌های کربنی تک لایه (SWCNTs) خالص، آلاینده با آهن و دارای نقص استون-ولز (Stone-Wales) و ترکیب آن‌ها، یک مدل نانو فولره کربنی آرم چیر (۵،۵) انتخاب شد که به‌عنوان پایه برای محاسبات مورد استفاده قرار گرفت. برای انتخاب نانو فولره باید دو پارامتر در نظر گرفته شود. نخست اندازه نانو فولره بایستی به اندازه‌ای بزرگ باشد که اثر اتم‌های هیدروژن دو طرف نانو فولره بر روی کل ساختار ناچیز باشد. دوم اینکه اندازه نانو فولره آنقدر بزرگ نباشد که استفاده از مجموعه پایه مناسب را منع کند. این مدل شامل ۷۰ اتم کربن و ۲۰ اتم هیدروژن با طولی برابر با ۷/۳۴ Å، قطری برابر با ۶/۹۹ Å و طول میانگین پیوند C-C برابر با ۱/۴۲ Å است. اتم فلز واسطه آهن در نانو فولره کربنی تک لایه (۵،۵) با جای‌گذاری یک اتم کربن با یک اتم آهن آلاینده شد. تحلیل‌های ساختاری، الکترونی، مقدار بار جابجا شده بین H<sub>2</sub>S و نانو فولره و انرژی جذب برای جذب H<sub>2</sub>S بر روی نانو فولره‌های کربنی خالص، آلاینده با آهن و دارای نقص انجام شد. ویژگی‌های الکترونی مولکول‌های H<sub>2</sub>S جذب شده بر روی نانو فولره‌های کربنی با استفاده از نرم‌افزار GaussSum 2.2.5 و نمودارهای چگالی حالت الکترون (DOS) برای همه ساختارها مقایسه شد [۲۶]. بهینه‌سازی ساختار نانو فولره و H<sub>2</sub>S با استفاده از نرم‌افزار Gaussian 09 [۲۷] با بکارگیری محاسبات تئوری تابعیت چگالی (DFT) و روش B3LYP [۲۸، ۲۹] و مجموعه پایه اسپلیت-والانس [۳۰-۳۲] Los Alamos LanL2DZ انجام شد. انتخاب روش B3LYP به دلیل آلودگی کمتر اسپین و برآورد برهمکنش‌ها با دقت مطلوب انجام شده است و انتخاب مجموعه پایه ذکر شده به علت ارایه نتایج مطلوب برای سیستم‌های دارای فلز واسطه می‌باشد [۲۳، ۳۳]. محاسبات فرکانس جهت اطمینان از قرار داشتن ساختارهای بهینه شده بر کمینه منحنی انرژی پتانسیل، انجام شد. در شکل ۱ ساختار نانو فولره‌ی خالص و نانو فولره‌های کربنی دارای نقص استون-ولز مشاهده می‌شود.

در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی به‌صورت محصول جانبی تولید می‌شود [۱-۳]. لذا مطالعه جذب و تشخیص این گاز سمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با توجه به این اثرات مضر و سمی گاز H<sub>2</sub>S، پایش و کنترل میزان این گاز در محیط با طراحی حسگرهایی که غلظت‌های پایین آن را تشخیص دهند، ضروری به‌نظر می‌رسد. پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانو فناوری نشان می‌دهد که امکان ساخت حسگرهای گازی مبتنی بر نانومواد نیمه هادی، عملکرد موفق‌تری داشته است [۴].

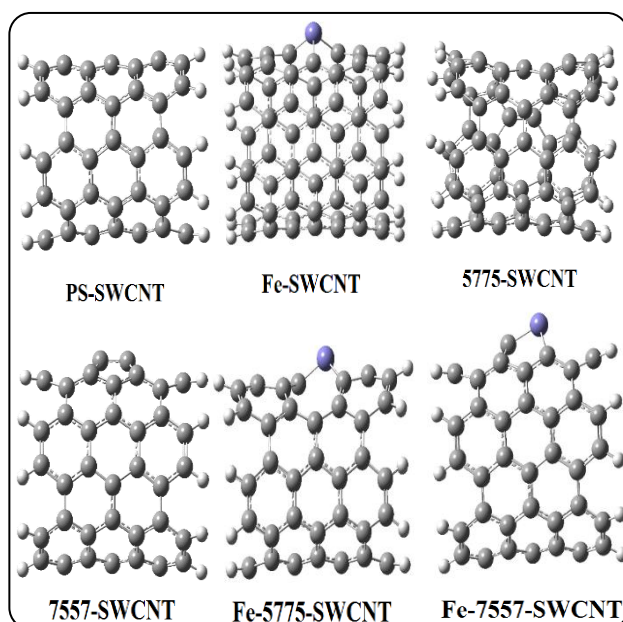
نانو فولره‌های کربنی (CNTs) به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد و کاربرد گسترده‌ای که دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نانو فولره‌ها دارای توانایی قوی جذب مولکول‌های گازی سمی هستند [۵]. این ویژگی آنها را به گزینه‌ای مطلوب برای شناسایی گاز با تغییر هدایت الکتریکی آنها پس از تماس با این گازها تبدیل می‌کند. با این حال، حساسیت نانو فولره‌های کربنی خالص به مولکول‌های گازی گسترده‌ی بسیار محدودی را شامل می‌شود. آلاینده نانو فولره‌های کربنی با اتم‌های فلزات به عنوان یک روش موثر برای افزایش خواص حسگری آنها شناخته شده است [۶-۹]. اتم‌های آلاینده تعامل اضافی با گاز را در سطح نانو فولره‌های کربنی ایجاد می‌کند و در نتیجه، پتانسیل آنها به عنوان حسگرهای شیمیایی برای مولکول‌های مختلف، از جمله گازهای سمی، گسترده‌تر می‌شود [۱۰-۱۵].

یک راه دیگر که منجر به افزایش حساسیت نانو فولره‌های کربنی نسبت به مولکول‌های گازی می‌شود، وجود نقص در ساختار نانو فولره‌ها است. از جمله این نقص‌ها می‌توان به نقص جای خالی و انواع نقص استون-ولز اشاره نمود [۱۶-۱۹]. این نقص‌ها باعث ایجاد شرایط جدید هندسی و الکترونی در نانو فولره می‌شوند و نهایتاً باعث تغییر واکنش‌پذیری نانو فولره در محل نقص می‌شوند. مقالات متعددی در خصوص خواص حسگری نانو فولره‌های دارای نقص برای شناسایی و جذب مولکول‌های کوچک نظیر NO<sub>2</sub>، NH<sub>3</sub>، H<sub>2</sub>O و CO<sub>2</sub> منتشر شده است [۲۰، ۲۱].

ژئانژینگ و همکاران به بررسی اثر جذب گاز H<sub>2</sub>S بر نانو فولره‌های کربنی پرداختند. بررسی‌ها نشان داد که حساسیت نانو فولره برای این جذب کافی نیست. لذا با استفاده از آلاینده نانو فولره با اتم طلا، میزان واکنش‌پذیری نانو فولره افزایش یافت [۲۲]. گروه تحقیقاتی جسیم از نانو فولره‌های کربنی آلاینده با گالیوم، بور و ژرمانیم برای جذب و شناسایی H<sub>2</sub>S استفاده کردند و نانو فولره‌ی آلاینده با ژرمانیوم را به‌عنوان بهترین ترکیب برای جذب این گاز معرفی نمودند [۲۳]. در یک تحقیق دیگر درویش گنجی و همکاران از نانو فولره‌های کربنی عامل‌دار شده با سیکلودکسترین برای حذف آلودگی‌های مربوط به H<sub>2</sub>S استفاده نمودند [۲۴]. از نانو فولرن C60 نیز برای شناسایی این گاز استفاده شده است. گروه تحقیقاتی

جدول ۱ - طول پیوندهای مختلف در تمام ساختارها به همراه زاویه اطراف

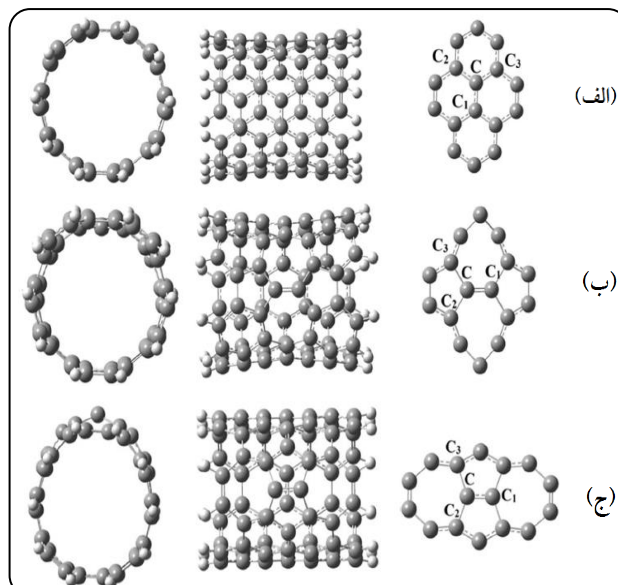
| زاویه (درجه)<br>C-Fe/C-C | اتم برهمکنش            |                         |               |
|--------------------------|------------------------|-------------------------|---------------|
|                          | طول پیوند آهن-کربن (Å) | طول پیوند کربن-کربن (Å) |               |
| ۱۱۹/۸                    | -                      | ۱/۴۱۷                   | PS-SWCNT      |
| ۱۲۳/۹                    | -                      | ۱/۳۵۲                   | 5775-SWCNT    |
| ۱۰۸/۵                    | -                      | ۱/۴۰۵                   | 7557-SWCNT    |
| ۹۹/۱                     | ۱/۸۸۰                  | ۱/۴۱۸                   | Fe-SWCNT      |
| ۹۷/۳                     | ۱/۷۹۴                  | ۱/۴۳۱                   | Fe-5775-SWCNT |
| ۸۴/۸                     | ۱/۷۸۱                  | ۱/۴۳۵                   | Fe-7557-SWCNT |



شکل ۲ - ساختارهای مختلف نانولوله کربنی، نانولوله کربنی آلاییده با اتم آهن، دو حالت نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز و دو حالت نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز آلاییده با اتم آهن

ابتدا مدل‌های مختلف نانولوله‌های کربنی شامل نانولوله کربنی خالص PS-SWCNT، دو حالت نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز 5775-SWCNT و 7557-SWCNT، نانولوله کربنی آلاییده با اتم آهن Fe-SWCNT، و دو حالت نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز آلاییده با اتم آهن Fe-5775-SWCNT و Fe-7557-SWCNT طراحی شدند و سپس ساختار آنها بهینه شد. جدول ۱ طول پیوندهای مختلف در تمام ساختارها به همراه زاویه اطراف اتم برهمکنش را نشان می‌دهد. این ساختارها در شکل ۲ نشان داده شده است.

طول پیوند کربن-کربن در کلیه مدل‌ها حدود ۱/۴۰۵ Å الی ۱/۴۳۵ Å است و طول پیوند کربن-آهن در حدود ۱/۷۸۱ Å الی ۱/۸۸۰ Å است. نتایج بدست آمده مطابق با مطالعات گذشته است که نشان می‌دهد که نتایج بهینه کردن ساختارها در این پژوهش قابل اعتماد است.



شکل ۱ - ساختارهای بهینه شده با روش B3LYP/LanL2DZ (الف) PS-SWCNT (ب) 5775-SWCNT (ج) 7557-SWCNT

برای ارزیابی برهمکنش بین گاز هیدروژن سولفید و نانولوله کربنی بدون نقص (PS-SWCNT)، نانولوله کربنی آلاییده با آهن (Fe-SWCNT)، نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز ۵۷۷۵ (5775-SWCNT) و نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز ۷۵۵۷ (7557-SWCNT)، نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز ۵۷۷۵ و آلاییده با آهن به طور همزمان (Fe-5775-SWCNT) و نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز ۷۵۵۷ و آلاییده با آهن به طور همزمان (Fe-7557-SWCNT) انرژی جذب ( $E_{ads}$ ) توسط معادله ۱ محاسبه شد.

$$E_{ads} = E(H_2S/CNT) - E(CNT) - E(H_2S) + E(BSSE) \quad (1)$$

در این معادله  $E(H_2S/CNT)$  انرژی برهمکنش میان گاز  $H_2S$  با نانولوله کربنی در حالت‌های مختلف است.  $E(CNT)$  انرژی نانولوله کربنی به تنهایی را در حالت‌های مختلف نشان می‌دهد،  $E(H_2S)$  انرژی مربوط به گاز سمی  $H_2S$  و محاسبه  $E(BSSE)$  برای حذف خطای فرونشانی مجموعه پایه انجام شده است. در مقادیر انرژی جذب گزارش شده  $E(BSSE)$  لحاظ شده است.

## نتایج و بررسی ساختار هندسی

در فرآیند تولید نانولوله‌های کربنی، بی‌نظمی‌های هندسی از قبیل نقص جای خالی و نقص‌های استون-ولز در ساختار نانولوله‌ها ایجاد می‌شود. نقص استون-ولز به این شکل بوجود می‌آید که یک پیوند اتمی می‌چرخد و بجای چهار حلقه شش‌ضلعی، دو حلقه پنج‌ضلعی و دو حلقه هفت‌ضلعی مجاور هم در ساختار نانولوله شکل می‌گیرد (شکل ۱).

جدول ۲ - انرژی جذب، فاصله نهایی جذب و بار جابجا شده بین  $H_2S$  و مدل‌های مختلف نانولوله کربنی

| انرژی جذب (کیلوکالری/مول) | فاصله جذب (Å) | مقدار بار جابجا شده بین $H_2S$ و نانولوله (e)* | انرژی آزاد گیبس (Kcal/mol) |
|---------------------------|---------------|--|----------------------------|
| -۰/۱۸                     | ۳/۰۹          | ۰/۰۰۳  | -۰/۵۶                      |
| -۰/۴۷                     | ۲/۹۱          | -۰/۰۰۷   | -۰/۵۹                      |
| -۱/۴۲                     | ۲/۳۹          | -۰/۰۳۱   | -۰/۹۱                      |
| -۵۴/۰۴                    | ۲/۴۶          | ۰/۲۹۱  | -۲۷/۳۲                     |
| -۴۷/۸۵                    | ۲/۵۱          | ۰/۲۰۰  | -۲۶/۸۴                     |
| -۱۳/۴۰                    | ۲/۵۱          | ۰/۱۷۵  | -۸/۹۴                      |

\* مقدار بار جابجا شده از  $H_2S$  به نانولوله با علامت مثبت و بالعکس با علامت منفی مشخص شده است.

به ترتیب عبارتند از kcal/mol  $-۱/۴۲$  و  $-۰/۰۳۱$  الکترون که نشان می‌دهد در این مورد نیز یک جذب ضعیف اتفاق افتاده است. با توجه به اینکه نانولوله‌ی خالص و نانولوله‌ی دارای نقص استون-ولز حساسیت کافی برای جذب و شناسایی گاز سمی هیدروژن سولفید را ندارند، از فرآیند آلاییدن یک اتم آهن بجای یک اتم کربن استفاده شد و تغییرات جذب اندازه گیری شد. با توجه به اطلاعات جدول شماره ۲ مشخص می‌شود که فاصله‌ی برهمکنش بین گاز هیدروژن سولفید و نانولوله‌ی آلاییده با اتم آهن، تغییر چندانی نکرده است. اما مقدار انرژی جذب این ساختار  $-۵۴/۰۴$  kcal/mol می‌باشد که به طرز معناداری بزرگ‌تر از انرژی جذب ساختارهای پیشین است. مقدار بار جابجا شده بین  $H_2S$  و نانولوله در این ساختار  $۰/۲۹۱$  الکترون می‌باشد که نشان می‌دهد مقدار بار قابل توجهی بین نانولوله‌ی آلاییده با اتم آهن و گاز هیدروژن سولفید در جریان است.

انرژی جذب بزرگ‌تر، مقدار بار جابجا شده بیشتر و فاصله جذب کمتر نشان می‌دهد که یک جذب شیمیایی قوی بین نانولوله کربنی آلاییده با آهن و گاز هیدروژن سولفید شکل گرفته است.

تاکنون ساختارهای شامل نانولوله‌ی خالص، نانولوله‌ی دارای نقص استون-ولز  $۵۷۷۵$  و نانولوله‌ی دارای نقص استون-ولز  $۷۵۵۷$  و نانولوله‌ی آلاییده با آهن بررسی شد و مشخص شد که بهترین انرژی جذب و برهمکنش مربوط به ساختار آلاییده با اتم آهن است. برای بررسی کامل نقص‌ها و آلاییدن نانولوله، دو ساختار دیگر نیز بررسی شد که همزمان دارای نقص و اتم آلاییده آهن هستند.

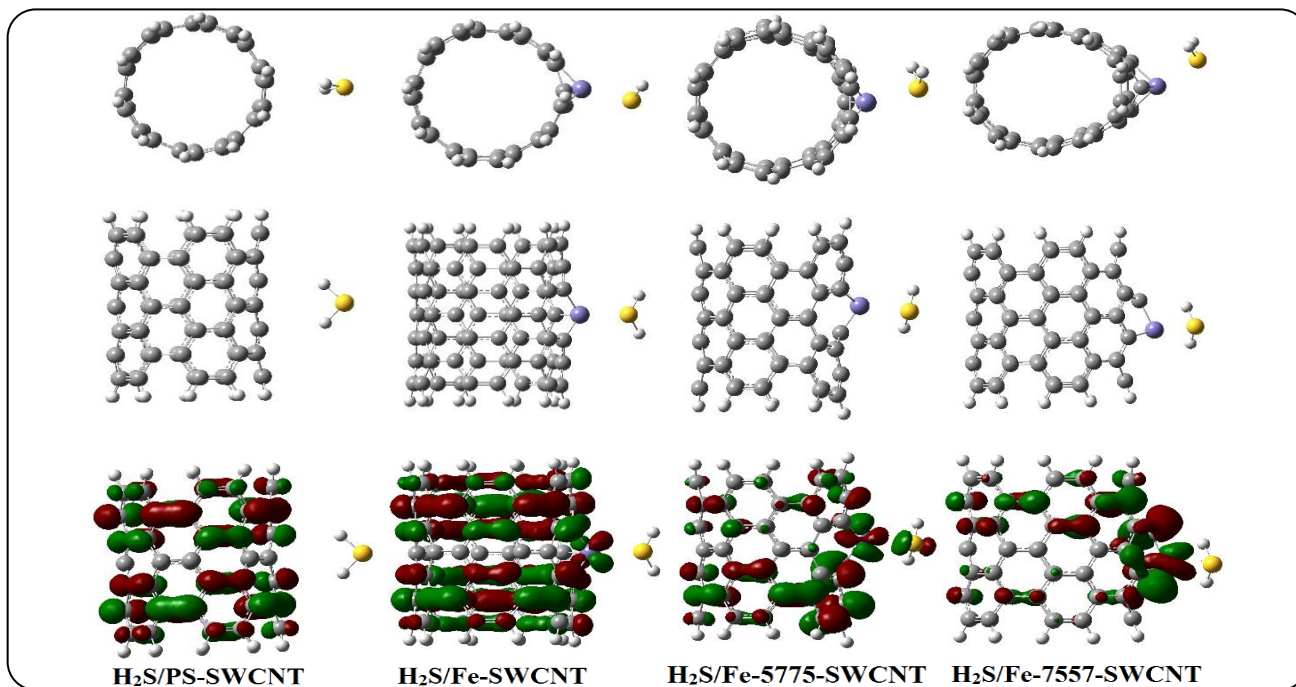
با مقایسه انرژی جذب بین نانولوله‌های کربنی دارای نقص استون-ولز  $۵۷۷۵$  و  $۷۵۵۷$  و گاز هیدروژن سولفید پس از آلاییدن اتم آهن، مشخص می‌شود که انرژی جذب نانولوله‌های کربنی دارای نقص پس از آلاییدن آهن در مدل  $۵۷۷۵$  بالاتر از  $۷۵۵۷$  می‌باشد. دلیل احتمالی این است که بعد از تشکیل پیوندهای جدید در نقص استون-ولز  $۷۵۵۷$  بین اتم‌های کربن یک پیوند  $\pi$  قوی‌تر ایجاد خواهد شد (جدول ۱ را مشاهده کنید). به همین دلیل الکترون بیشتری در نقص  $۷۵۵۷$  در اختیار اتم آهن بوده و نانولوله کربنی دارای نقص  $۷۵۵۷$  تمایل کمتری برای جذب هیدروژن سولفید دارد [۳۵].

### انرژی جذب، بار جابجا شده بین $H_2S$ و نانولوله، فاصله جذب و انرژی آزاد گیبس

برای مطالعه تاثیر آلاییدن اتم آهن و وجود نقص استون-ولز بر روی انرژی جذب بین هیدروژن سولفید و نانولوله کربنی، ابتدا مدل‌های جذب نانولوله کربنی و هیدروژن سولفید طراحی شدند. پس از فرآیند پهنه شدن، برای بررسی برهمکنش بین نانولوله کربنی و هیدروژن سولفید، انرژی جذب و مقدار بار جابجا شده بین  $H_2S$  و نانولوله محاسبه شد [۱۲]. انرژی جذب، فاصله نهایی جذب، بار جابجا شده بین  $H_2S$  و نانولوله و بالعکس و انرژی آزاد گیبس مدل‌های مختلف نانولوله کربنی و هیدروژن سولفید در جدول ۲ ارائه شده است. منفی بودن انرژی آزاد گیبس برای تمام برهمکنش‌ها در جدول ۲ به معنای خودبخودی بودن برهمکنش گاز با نانولوله و عدم نیاز به انرژی برای انجام واکنش است. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، فاصله بین هیدروژن سولفید و نانولوله کربنی خالص تغییر چندانی نکرده و بین آنها فقط برهمکنش واندرالسلی<sup>۱</sup> اتفاق افتاده است. مقدار بار جابجا شده بین  $H_2S$  و نانولوله  $۰/۰۰۳$  الکترون است که نشان می‌دهد تنها یک جذب فیزیکی بین نانولوله کربنی خالص و هیدروژن سولفید تشکیل شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانولوله کربنی خالص نسبت به هیدروژن سولفید دارای حساسیت چندانی نیست [۳۴].

از مقایسه نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز  $۵۷۷۵$  با نانولوله کربنی خالص، می‌توان دریافت که، اگر چه فاصله جذب کمی تغییر کرده است، اما عملکرد جذب با افزایش انرژی جذب و افزایش مقدار بار جابجا شده بین  $H_2S$  و نانولوله بهبود یافته است. مقدار بار جابجا شده بین نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز  $۵۷۷۵$  و هیدروژن سولفید در حدود  $-۰/۰۰۷$  الکترون است که نشان می‌دهد تنها یک جذب فیزیکی ضعیف بین آنها تشکیل شده است. در ساختار بعدی، اطلاعات مربوط به جذب گاز هیدروژن سولفید بر سطح نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز  $۷۵۵۷$  دارای فاصله جذب  $۲/۳۹$  Å بوده که به مراتب از فاصله جذب نانولوله کربنی بدون نقص کمتر است. علاوه بر این انرژی جذب و مقدار بار جابجا شده بین هیدروژن سولفید و نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز  $۷۵۵۷$

(۱) Van-der-Waals



شکل ۳ - ساختارهای بهینه و چگالی بار بین نانولوله کربنی آلاییده با آهن و نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز (۵۷۷۵ و ۷۵۵۷) آلاییده با آهن و هیدروژن سولفید

شکاف هومو-لومو قبل و بعد از جذب گاز  $H_2S$  بدون تغییر  $2/21$  الکترون ولت می‌باشد که با بررسی‌های گذشته مطابقت دارد. هدایت الکتریکی پس از جذب هیدروژن سولفید بدون تغییر می‌ماند، این بدان معناست که نانولوله کربنی خالص حساسیتی نسبت به گاز هیدروژن سولفید ندارد. با توجه به شکل ۳، در ساختار نانولوله کربنی آلاییده با اتم آهن، نمودار چگالی حالت پس از جذب هیدروژن سولفید دچار تغییرات زیادی می‌شود و میزان شکاف هومو-لومو به شدت تغییر می‌کند.

شکاف هومو-لومو نانولوله کربنی آلاییده با اتم آهن قبل و بعد از جذب هیدروژن سولفید با یک تغییر فاحش از  $0/11$  به  $1/99$  الکترون ولت افزایش می‌یابد. به همین ترتیب در شکل ۴ برای نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز ۵۷۷۵ آلاییده با اتم آهن، تغییر آشکاری در نمودار چگالی الکترون بوجود می‌آید، اما در مقایسه با نانولوله کربنی آلاییده با اتم آهن تغییر کمتری را نشان می‌دهد. در این ساختار مقدار شکاف هومو-لومو از  $0/25$  به  $1/91$  الکترون ولت تغییر می‌نماید و نشان می‌دهد که هدایت الکتریکی نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز آلاییده با اتم آهن پس از جذب گاز  $H_2S$  به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. با مقایسه طیف چگالی حالت برای نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز ۷۵۵۷ آلاییده با اتم آهن قبل و بعد از جذب هیدروژن سولفید می‌توان دریافت که تغییر اندکی در طیف چگالی حالت روی داده است و میزان شکاف هومو-لومو از  $2/01$  به  $2/07$  الکترون ولت پس از جذب افزایش یافته که نشان می‌دهد یک تغییر کوچک در هدایت الکتریکی نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز ۷۵۵۷ آلاییده با اتم آهن روی داده است.

### چگالی بار، چگالی حالت‌ها و شکاف هومو-لومو

برای مطالعه بیشتر خواص الکترونی نانولوله کربنی آلاییده با اتم آهن پس از جذب هیدروژن سولفید، چگالی بار بین نانولوله کربنی آلاییده با آهن و نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز (۵۷۷۵ و ۷۵۵۷) آلاییده با آهن و هیدروژن سولفید محاسبه شده و به همراه ساختارهای بهینه‌ی آنها در شکل ۳ نشان داده شد.

از شکل ۳ می‌توان دریافت که هیچ همپوشانی موثر چگالی باری بین نانولوله کربنی خالص و هیدروژن سولفید وجود ندارد. در حالی که همپوشانی موثر چگالی بار بین نانولوله کربنی آلاییده با آهن و نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز آلاییده با آهن و گاز هیدروژن سولفید وجود دارد، که نشان می‌دهد برهمکنش قدرتمندی بین آنها وجود دارد و جذب شیمیایی اتفاق افتاده است [۳۴]. نتایج بدست آمده با بررسی‌های قبلی مطابقت دارد و نشان می‌دهد که نانولوله کربنی آلاییده با اتم آهن و نانولوله کربنی دارای نقص استون-ولز آلاییده با اتم آهن حساسیت زیادی به گاز هیدروژن سولفید دارند.

در تمام حالت‌های آلاییده با آهن اعم از بدون نقص و دارای نقص، میزان بار جابجا شده بین گاز هیدروژن سولفید و نانولوله بیش از  $0/1$  الکترون است که این امر باعث تغییر در ساختار شکاف هومو-لومو و نمودارهای چگالی حالت می‌شود و هدایت الکتریکی سیستم را تغییر می‌دهد [۳۶]. نمودارهای چگالی حالت مربوط به ساختارهای مختلف در شکل ۳ نمایش داده شده است. با بررسی نمودار چگالی حالت برهمکنش گاز  $H_2S$  با نانولوله کربنی خالص مشخص شد که هیچ تغییر آشکاری در این نمودار در نزدیکی سطح فرمی پس از جذب هیدروژن سولفید بوجود نمی‌آید و همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است،

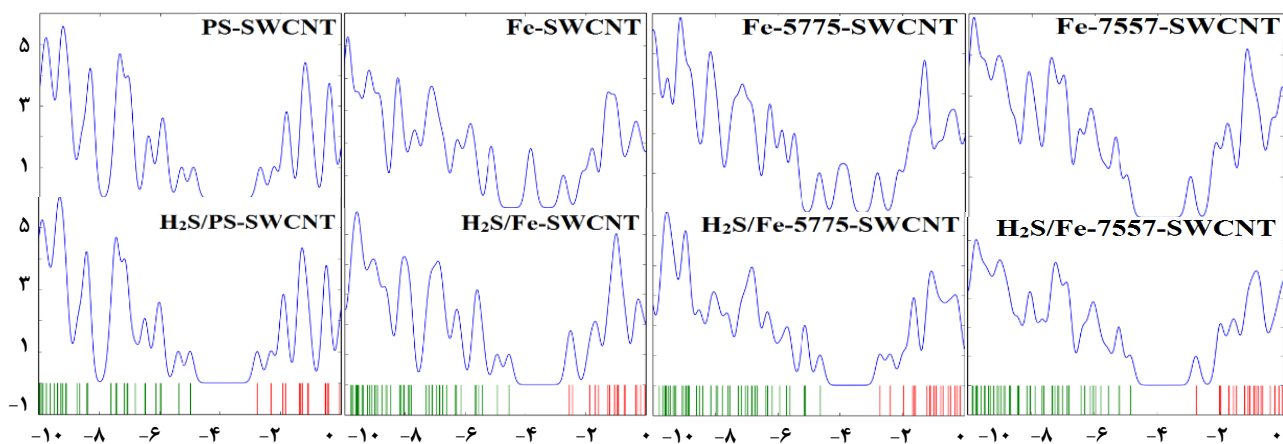
جدول ۳ - تغییرات شکاف هومو-لومو نانولوله خالص، نانولوله آلاییده با اتم آهن و نانولوله دارای نقص استون-ولز (۵۷۷۵ و ۷۵۵۷) آلاییده با اتم آهن قبل و بعد از جذب هیدروژن سولفید

| قبل از جذب H <sub>2</sub> S (الکترون ولت) | بعد از جذب H <sub>2</sub> S (الکترون ولت) |               |
|---|---|---------------|
| ۲/۲۱                                      | ۲/۲۱                                      | PS-SWCNT      |
| ۰/۱۱                                      | ۱/۹۹                                      | Fe-SWCNT      |
| ۰/۲۵                                      | ۱/۹۱                                      | Fe-5775-SWCNT |
| ۲/۰۱                                      | ۲/۰۷                                      | Fe-7557-SWCNT |

جدول ۴ - مقایسه نتایج کار حاضر با دیگر سیستم های جذب و شناسایی H<sub>2</sub>S

| ردیف | بستر  | اتم آلاییده | d (Å)* | HLG-0 (eV)* | HLG-1 (eV)* | E <sub>ad</sub> (KCal/mol) | مرجع     |
|------|---|-------------|--------|-------------|-------------|----------------------------|----------|
| ۱    | نانولوله (۴،۰)                                  | Ge          | ۲/۷۲   | ۱/۱۹        | ۱/۳۰        | -۱۱/۵                      | [۲۳]     |
| ۲    | نانولوله (۴،۰)                                  | Ga          | ۲/۸۶   | ۱/۳۹        | ۱/۴۶        | -۲۵/۸                      | [۲۳]     |
| ۳    | نانولوله (۴،۰)                                  | B           | ۲/۴۸   | ۱/۲۹        | ۱/۴۳        | -۱۶/۱                      | [۲۳]     |
| ۴    | C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> Cr              | Cr          | ۲/۳۶   | ۱/۹۳        | ۲/۵۰        | -۸۲/۱                      | [۳۷]     |
| ۵    | C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> Ni              | Ni          | ۲/۸۴   | ۲/۵۴        | ۲/۴۰        | -۲/۳                       | [۳۷]     |
| ۶    | B <sub>12</sub> N <sub>24</sub> C <sub>12</sub> | -           | ۲/۴۳   | ۰/۹۳        | ۰/۸۸        | -۳/۹                       | [۳۸]     |
| ۷    | Au-MoS <sub>2</sub>                             | Au          | ۲/۴۴   | ۰/۲۹        | ۰/۱۳        | -۲۱/۹                      | [۳۹]     |
| ۸    | Fe-SWCNT  | Fe          | ۲/۴۶   | ۰/۱۱        | ۱/۹۹        | -۵۴/۰                      | کار حاضر |
| ۹    | Fe-5775-SWCNT                                   | Fe          | ۲/۵۱   | ۰/۲۵        | ۱/۹۱        | -۴۷/۹                      | کار حاضر |

\* (Å) d فاصله ی برهمکنش بین گاز و بستر -- \* (eV) HLG-0 میزان شکاف هومو-لومو قبل از برهمکنش -- \* (eV) HLG-1 میزان شکاف هومو-لومو بعد از برهمکنش



شکل ۴ - تغییرات چگالی حالت و ساختار شکاف هومو-لومو بین نانولوله خالص، نانولوله آلاییده با اتم آهن و نانولوله دارای نقص استون-ولز (۵۷۷۵ و ۷۵۵۷) آلاییده با اتم آهن قبل و بعد از جذب هیدروژن سولفید (در تمام نمودارها محور افقی انرژی (eV) و محور عمودی دارای واحد اختیاری است)

بین بستر و گاز ایجاد شود و بستر مذکور را برای حذف آلایندگی ناشی از H<sub>2</sub>S مناسب سازد. در مقام مقایسه، بسترهای مربوط به کار حاضر دارای جذب متوسطی هستند و برای خاصیت حسگری مناسب می باشند. میزان فاصله ی بین بستر و گاز در تمام سیستم ها در محدوده نزدیک به هم قرار دارد. اما با مقایسه ی میزان تغییرات شکاف هومو-لومو قبل و بعد از جذب گاز H<sub>2</sub>S مشخص می شود که بسترهای معرفی شده توسط پژوهش حاضر تغییرات شکاف هومو-لوموی به مراتب بزرگتری پس از جذب گاز نشان می دهند. این امر باعث می شود که تبدیل این بسترها به حسگر آسان تر از سیستم هایی باشد که تغییرات الکترونیکی کمتری پس از جذب گاز از خود نشان می دهند.

با توجه به نتایج گزارش شده در جدول ۳ می توان نتیجه گرفت که تغییرات شکاف هومو-لومو فقط برای دو ساختار نانولوله ی کربنی آلاییده با اتم آهن و نانولوله ی کربنی دارای نقص استون - ولز ۵۷۷۵ آلاییده با آهن قابل توجه است و می توان از آنها به عنوان حسگر استفاده نمود و در سایر حالت ها تغییرات شکاف هومو-لومو قابل توجه نبوده و منجر به جذب و شناسایی گاز H<sub>2</sub>S نمی شوند. مقایسه نتایج کار تحقیقاتی حاضر با سایر پژوهش های منتشر شده در زمینه جذب و شناسایی گاز H<sub>2</sub>S در جدول شماره ۴ آمده است. با توجه به اطلاعات جدول مشخص می شود که نانوساختار گرافن آلاییده با Cr (C<sub>23</sub>H<sub>12</sub>Cr) دارای بیشترین انرژی جذب در بین سایر سیستم ها می باشد. انرژی جذب بالا باعث می شود که پیوند محکمی

## نتیجه‌گیری

چگالی حالت نیز این دو ساختار بیشترین تغییرات را نشان دادند. میزان شکاف هومو-لومو در نانولوله کربنی آلاییده با آهن با ۱۷۰۰ درصد تغییر از ۰/۱۱ eV به ۱/۹۹ eV افزایش یافته و میزان شکاف هومو-لومو نانولوله‌ی کربنی دارای نقص استون - ولز ۵۷۷۵ آلاییده با آهن با ۶۶۴ درصد تغییر از ۰/۲۵ eV به ۱/۹۱ eV افزایش یافته است. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که با استفاده از این دو ساختار و تبدیل تغییر هدایت الکتریکی به سیگنال الکتریکی توسط یک مدار الکترونیکی، می‌توان از نانولوله‌های کربنی آلاییده با آهن و دارای نقص ۵۷۷۵ به عنوان سنسور در شناسایی گاز H<sub>2</sub>S استفاده نمود. در ادامه‌ی مسیر این تحقیق می‌توان به بررسی نانولوله‌های معدنی نظیر نانولوله‌های بور-نیتتریدی و آلومینیوم-نیتتریدی برای شناسایی گازهای سمی از محیط پرداخت.

در این پژوهش اثر آلاییدن فلز واسطه آهن و نقص استون-ولز در نانولوله‌های کربنی و تاثیر آن بر قدرت جذب گاز هیدروژن سولفید با استفاده از تئوری تابعیت چگالی بررسی شد. نتایج نشان داد که نانولوله‌ی کربنی آلاییده با اتم آهن و نانولوله‌ی کربنی دارای نقص استون - ولز ۵۷۷۵ آلاییده با آهن به ترتیب دارای انرژی جذب kcal/mol ۵۴/۰۴- و ۴۷/۸۵- بوده و از سایر حالت‌ها انرژی جذب بزرگتری دارند. یک واکنش گرمازا دارای انرژی جذب منفی و یک فرآیند گرماگیر دارای انرژی جذب مثبت می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده یک فرآیند گرمازا با انرژی جذب منفی نشان دهنده برهمکنش قوی نانولوله کربنی با گاز هیدروژن سولفید است. همچنین این حالت‌ها مقدار بار جابجا شده بین H<sub>2</sub>S و نانولوله بیشتر و فاصله‌ی جذب کمتری را نشان می‌دهند. در بررسی نمودارهای

## مراجع

- [1] Jia X., Qiao P., Wang X., Yan M., Chen Y., An B.-L., Hu P., Lu B., Xu J., Xue Z., [Building Feedback-Regulation System Through Atomic Design for Highly Active SO<sub>2</sub> Sensing](#), *Nano-Micro Letters*, **16(1)**: 136 (2024).
- [2] Li H., Fang Y., Yan J., Ren X., Zheng C., Wu B., Wang S., Li Z., Hua H., Wang P., [Small-Molecule Fluorescent Probes for H<sub>2</sub>S Detection: Advances and Perspectives](#), *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **134**: 116117 (2021).
- [3] Navale S., Shahbaz M., Majhi S.M., Mirzaei A., Kim H.W., Kim S.S., [Cu<sub>x</sub>O Nanostructure-Based Gas Sensors for H<sub>2</sub>S Detection: An Overview](#), *Chemosensors*, **9(6)**: 127 (2021).
- [4] Chen J., Jia L., Cui X., Zeng W., Zhou Q., [Adsorption and Gas-Sensing Properties of SF<sub>6</sub> Decomposition Components \(SO<sub>2</sub>, SOF<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>\) on Co or Cr Modified GeSe Monolayer: A DFT Study](#), *Mater. Today Chem.*, **28**: 101382 (2023).
- [5] Patrignani M., Juan J., Nagel O., Reimers W., Luna R., Jasen P.V., [The Adsorption of CO and NO on \(8, 0\) SWCNT Decorated with Transition Metals: A DFT Study as a Possible gas sensor](#), *Powder Technol.*, **438**: 119691 (2024).

[۶] برمکی، زهرا، آقایی، حسین، سیف، احمد، منجمی، مجید، مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی جذب یون کروم (III) از فاز آبی توسط نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۱(۲): ۳۷-۵۵ (۲۰۲۲)**.

[۷] رحیمی، کیوان، ریاحی، سیاوش، عباسی، مژگان، فخرنویان، زهرا، عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی چنددیواره با دی آمین به منظور افزایش جذب کربن دی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۰(۲): ۷۳-۸۱ (۲۰۲۱)**.

- [8] Shayanmehr S., Ghiasi R., Mirza B., Mohtat B., [Hydrogen Adsorption and Storage on Palladium-Functionalized C<sub>20</sub> Bowl and C<sub>20</sub>H<sub>10</sub> Bowl Molecule Including Hydrogen saturation](#), *J. Struct. Chem.*, **63(9)**: 1399-1408 (2022).
- [9] Ghiasi R., Valizadeh A., [Hydrogen Adsorption and Storage on Palladium-Functionalized Graphyne and its Boron Nitride Analogue](#), *J. Struct. Chem.*, **62(6)**: 835-844 (2021).
- [10] Tohidi S., Sattarian H., Tohidi T., [CO Gas Sensing Properties of Pd-and Al-doped Zinc Oxide Nanotubes: A DFT Study](#), *Mol. Phys.*: e2308680 (2024).
- [11] Kurban M., [Electronic Structure, Optical and Structural Properties of Si, Ni, B and N-Doped a Carbon Nanotube: DFT Study](#), *Optik*, **172**: 295-301 (2018).
- [12] Arasteh J., Naseh M., [DFT Study of Arsine \(AsH<sub>3</sub>\) Gas Adsorption on Pristine, Stone-Wales-Defected, and Fe-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes](#), *Struct. Chem.*, **30(1)**: 97-105 (2019).
- [13] Yoosefian M., Zahedi M., Mola A., Naserian S., [A DFT Comparative Study of Single and Double SO<sub>2</sub> Adsorption on Pt-Doped and Au-Doped Single-Walled Carbon Nanotube](#), *Appl. Surf. Sci.*, **349**: 864-869 (2015).
- [14] Baei M.T., [The Al-Doped Carbon Nanotubes: A DFT Study](#), *Fuller Nanotub Car N*, **20(8)**: 681-687 (2012).
- [15] Alfiyah V., Ruangpornvisuti V., [Adsorption of Small Gas Molecules onto Boron Nitride Nanotubes and Their Al-, Ga-, Cr-and Fe-Doping Derivatives for Gas Sensing, Storage, and Catalytic Properties: Periodic DFT Study](#), *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* **693**: 134075 (2024).
- [16] Nairat M., Talla J.A., [Electronic Properties of Aluminum Doped Carbon Nanotubes with Stone Wales Defects: Density Functional Theory](#), *Phys. Solid State*, **61**: 1896-1903 (2019).
- [17] Srirangarajan A., Kahaly M.U., [Ab Initio Study of Topological Defects in Single Walled Carbon Nanotubes and their Effect on Gas Sensing Mechanism](#). in *AIP Conference Proceedings*. 2011. American Institute of Physics.
- [18] Peyghan A.A., Soleymanabadi H., [Adsorption of H<sub>2</sub>S at Stone–Wales Defects of Graphene-like BC<sub>3</sub>: A Computational Study](#), *Mol. Phys.*, **112(20)**: 2737-2745 (2014).
- [19] Kadhim M.M., Abdullaha S.A., Taban T.Z., Alomar T., Ahmed Al-Masoud N., Hachim S.K., [The Effect of Stone–Wales Defect on the Sensitivity of a ZnO Monolayer in Detection of PH<sub>3</sub> and AsH<sub>3</sub> Gases: A DFT Study](#), *Appl. Phys. A*, **129(2)**: 159 (2023).
- [20] Taha R., Shalabi A., Assem M., Soliman K., [DFT Study of Adsorbing SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub> Gases Based on Pristine and Carbon-Doped Al<sub>24</sub>N<sub>24</sub> Nanocages](#), *J. Mol. Mod.*, **29(5)**: 140 (2023).
- [21] Turabekova M., Dinadayalane T.C., Leszczynska D., Leszczynski J., [Comprehensive Study on the Dissociative Chemisorption of NH<sub>3</sub> on the Sidewalls of Stone–Wales Defective Armchair \(5, 5\) Single-Walled Carbon Nanotubes](#), *The J. Phys. Chem. C*, **116(10)**: 6012-6021 (2012).
- [22] Zhang X., Dai Z., Chen Q., Tang J., [A DFT Study of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Gas Adsorption on Au-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes](#), *Physica Scripta*, **89(6)**: 065803 (2014).

- [23] Gecim G., Ozekmekci M., [A Density Functional Theory Study of Molecular H<sub>2</sub>S Adsorption on \(4, 0\) SWCNT Doped with Ge, Ga and B](#), *Surf. Sci.*, **711**: 121876 (2021).
- [24] Darvish Ganji M., Kiyani H., [Molecular Simulation of Efficient Removal of H<sub>2</sub>S Pollutant by Cyclodextrine Functionalized CNTs](#), *Sci. rep.*, **9(1)**: 10605 (2019).
- [25] Yousefian Z., Ghasemy E., Askarieh M., Rashidi A., [Theoretical Studies on B, N, P, S, and Si Doped Fullerenes Toward H<sub>2</sub>S Sensing and Adsorption](#), *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **114**: 113626 (2019).
- [26] O'boyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M., [Cclib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms](#), *J. Comp. Chem.*, **29(5)**: 839-845 (2008).
- [27] Frisch M., Trucks G., Schlegel H., Scuseria G., Robb M., Cheeseman J., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G., [Gaussian 09, rev. D. 01](#), *Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA*: (2009).
- [28] Becke A.D., [Becke's Three Parameter Hybrid Method Using the LYP Correlation Functional](#), *J. Chem. Phys.*, **98(492)**: 5648-5652 (1993).
- [29] Lee C., Yang W., Parr R.G., [Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density](#), *Phys. Rev. B*, **37(2)**: 785 (1988).
- [30] Hay P.J., Wadt W.R., [Ab initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals](#), *J. Chem. Phys.*, **82(1)**: 299-310 (1985).
- [31] Wadt W.R., Hay P.J., [Ab initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi](#), *J. Chem. Phys.*, **82(1)**: 284-298 (1985).
- [32] Hay P.J., Wadt W.R., [Ab initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg](#), *J. Chem. Phys.*, **82(1)**: 270-283 (1985).
- [33] Cundari T.R., Leza H.A.R., Grimes T., Steyl G., Waters A., Wilson A.K., [Calculation of the Enthalpies of Formation for Transition Metal Complexes](#), *Chemical physics letters*, **401(1-3)**: 58-61 (2005).
- [34] Swatek P.W., [First-Principles Study of Electronic Structure and Fermi Surface in Semimetallic YAs](#), *Comput. Mater. Sci.*, **148**: 320-323 (2018).
- [35] Balbuena P., Seminario J.M., [Nanomaterials: Design and Simulation](#). Elsevier, **18**: (2006).
- [36] Jhi S.-H., Louie S.G., Cohen M.L., [Electronic Properties of Oxidized Carbon Nanotubes](#), *Phys. Rev. Lett.*, **85(8)**: 1710 (2000).
- [37] Kanzariya A., Vadalkar S., Jana S.K., Saini L., Jha P.K., [An ab-initio Investigation of Transition Metal-Doped Graphene Quantum Dots for the Adsorption of Hazardous CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, and CNCl Molecules](#), *J. Phys. Chem. of Solids*, **186**: 111799 (2024).
- [38] Ahmed M.T., Islam S., Ahmed F., [Density Functional Theory Study of Mobius Boron-Carbon-Nitride as Potential CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, COCl<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH Gas Sensor](#), *R. Soc. Open Sci.*, **9(11)**: 220778 (2022).
- [39] Gui Y., Chen J., Wang W., Zhu Y., Tang C., Xu L., [Adsorption Mechanism of Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide on Au-MoS<sub>2</sub> Monolayer](#), *Superlattices and microstruct.*, **135**: 106280 (2019).