

بررسی نظری احیای گاز NO بر روی نانوقفس‌های B₁₁N₁₂C و B₁₂N₁₂

مهدی اسرافیلی*⁺، نصیبه سعیدی، رقیه نورآذر

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

چکیده: امروزه آلودگی هوا یکی از مهم‌ترین مشکل‌های زیست محیطی است که بیش‌تر کشورهای در حال توسعه با آن روبرو هستند. در این مطالعه، با استفاده از محاسبه‌های نظریه‌ی تابعیت چگالی، مکانیسم احیای گاز NO بر روی بسترهای B₁₁N₁₂C و B₁₂N₁₂ بررسی می‌شود. مسیر پیشنهادی برای این مکانیسم به صورت $2NO \rightarrow N_2O + O_{ads}$ و $O_{ads} + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$ می‌باشد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد دوپه کردن نانوقفس B₁₂N₁₂ با اتم کربن باعث افزایش واکنش پذیری سطح آن می‌شود. مقادارهای انرژی فعال‌سازی و پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده نشان می‌دهد که نانوقفس B₁₁N₁₂C فعالیت کاتالیتیکی بهتری نسبت به B₁₂N₁₂ دارد که به دلیل حضور اتم کربن دوپه شده در این نانو ساختار باشد.

واژه‌های کلیدی: احیای NO؛ انرژی فعال‌سازی؛ دوپه کردن؛ نانوقفس بور - نیتتریدی؛ نظریه‌ی تابعیت چگالی.

KEYWORDS: NO reduction; Activation energy; Doping; Boron-nitride nanocage; Density functional theory.

مقدمه

برجسته‌ای می‌باشند [۷ - ۵]. دیده شده است که واکنش پذیری سطحی نانو قفس‌های بور - نیتتریدی نسبت به همانندهای کربنی شان بیش‌تر است [۸]. در میان نانو قفس‌های BN، نانو قفس B₁₂N₁₂ کوچک‌ترین نانوقفس پایدار است که توسط Oku و همکاران به‌طور تجربی سنتز شده است [۹]. این نانو قفس از ۶ حلقه‌ی ۴ عضوی و ۸ حلقه‌ی ۶ عضوی با شکاف انرژی در حدود ۵٫۱ الکترون ولت تشکیل شده است. مطالعه‌های نظری هم نشان داده است که برای B₁₂N₁₂ ساختار فولرنی شکل نسبت به ساختارهای مسطح و حلقوی پایدارتر می‌باشد [۱۰]. اختلاف الکترونگاتیوی به نسبت بالا بین اتم‌های بور و نیتروژن در این نانو ساختار باعث شده است که این ساختار به عنوان بستری مناسب برای جذب گازهای سمی به کار گرفته شود. نمونه مثال، به تازگی جذب گازهایی مانند متانول [۱۱]، متیل آمین [۱۲]،

پس از کشف C₆₀ توسط Kroto و همکاران در سال ۱۹۸۵ میلادی [۱]، مطالعه‌های بسیاری بر روی این ساختار و سایر فولرن‌های کربنی به دلیل داشتن ویژگی‌های الکترونی یگانه و کاربرد بالقوه‌ای در زمینه‌هایی گوناگون مانند ساخت نانو ابزارها انجام شده است [۳، ۲]. این نانو ساختارها، توانایی چشمگیری در ذخیره‌سازی هیدروژن، همچنین قابلیت بالایی نسبت به جذب مولکول‌های گازی دارند که آن‌ها را به حسگرهای شیمیایی خوبی تبدیل کرده است [۴]. نانو قفس‌های بور - نیتتریدی (BN) دسته مهمی از نانو ساختارهای بور - نیتتریدی می‌باشند که از مانند ساختار الکترونی مشابه با فولرن‌های کربنی می‌باشند. این مواد دارای طیف گسترده‌ای از ویژگی‌های جالب نظیر مقاومت گرمایی بالا، نیمه رسانا بودن، هدایت گرمایی زیاد، پایداری ساختاری و همچنین ویژگی‌های مغناطیسی، نوری، الکتریکی و شیمیایی

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: esrafilii@maragheh.ac.ir

با توجه به اثرهای مخرب زیست محیطی این گاز، نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش می‌تواند برای ساخت کاتالیست‌های بر پایه نانوساختارهای بور - نیتريدی به کار گرفته شود.

بخش نظری

جزئیات محاسبه‌ها

کلیه محاسبه‌ها با نرم افزار Gaussian 09 [۲۱] تحت سیستم عامل لینوکس بر مبنای نظریه‌ی تابعیت چگالی (DFT) انجام شده است. بهینه‌سازی ساختارها و محاسبه‌های فرکانس‌های ارتعاشی در سطح محاسباتی M062X/6-31++G** انجام شده‌اند. علت انتخاب تابعیت M062X آن است که این روش محاسباتی توصیف بهتری برای نیروهای ضعیف لاندن در کمپلکس‌های مولکولی نسبت به سایر تابعیت‌های چگالی دارد [۲۲]. برای محاسبه انرژی‌های جذبی (جذب E) از رابطه زیر استفاده شد:

$$E_{\text{جذب شونده}} - E_{\text{بستر}} - E_{\text{جذب شونده-بستر}} = E_{\text{جذب}} \quad (۱)$$

که در آن جذب شونده-بستر، $E_{\text{بستر}}$ ، E و جذب شونده E به ترتیب نشان دهنده انرژی کل کمپلکس جذبی، انرژی بستر و انرژی مولکول جذب شونده است. ماهیت ساختارهای حالت گذار به کمک محاسبه‌های IRC تایید شد. بارهای اتمی به کمک آنالیز اوربیتال‌های طبیعی [۲۳] در سطح محاسباتی M062X/6-31++G** محاسبه شدند.

نتیجه‌ها و بحث

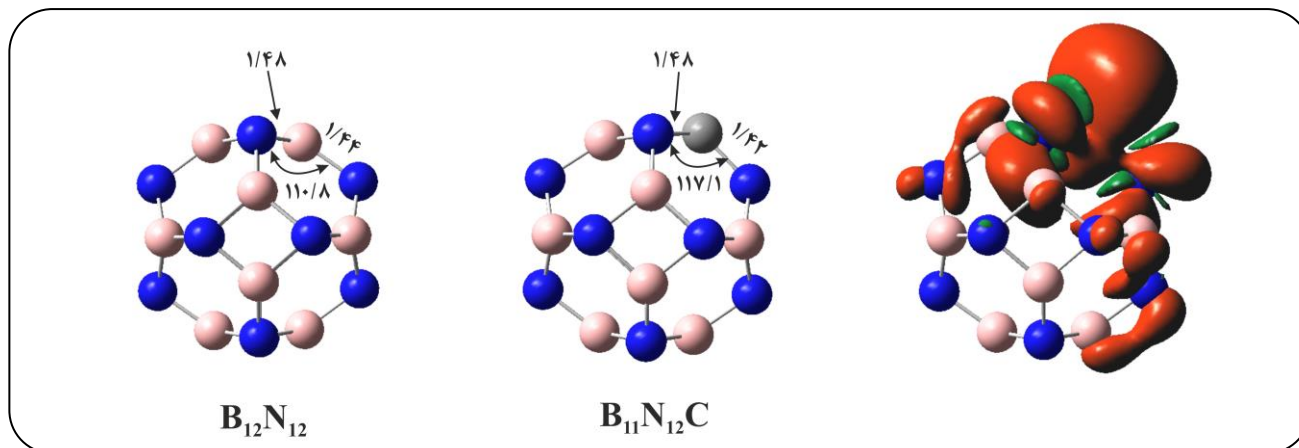
ساختار هندسی نانو قفس‌های $B_{11}N_{12}C$ و $B_{12}N_{12}$

شکل ۱ ساختار بهینه‌سازی شده و طول‌های پیوندی نانو قفس‌های $B_{12}N_{12}$ و $B_{11}N_{12}C$ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که پیش‌تر اشاره شد، $B_{12}N_{12}$ کوچکترین نانو قفس پایدار بور - نیتريدی است که از ۶ حلقه‌ی ۴ عضوی و ۸ حلقه‌ی ۶ عضوی تشکیل شده است. محاسبه‌های ما نشان می‌دهد که در ساختار بهینه شده $B_{12}N_{12}$ دو نوع پیوند B-N وجود دارد: اولی بین دو حلقه شش تایی (۱/۴۴ آنگستروم) و دیگری بین حلقه‌های شش تایی و چهار تایی (۱/۴۸ آنگستروم). شایان ذکر است که طول‌های پیوندی به دست آمده در این کار در توافق به نسبت خوبی با مطالعه‌های پیشین می‌باشد [۲۴، ۲۵]. به علت وجود تقارن T_d همه سایت‌های اتمی بور یا نیتروژن در $B_{12}N_{12}$ دارای بار همانندی بوده و به ترتیب برابر با $+۰/۳۴$ و $-۰/۳۴$ الکترون می‌باشند. در نتیجه سایت‌های بور کمبود الکترون و سایت‌های نیتروژن غنی از الکترون می‌باشند

پیرو [۱۳] و دی اکسید گوگرد [۱۴] بر روی نانو قفس $B_{12}N_{12}$ گزارش شده است. در بیش‌تر موردها، جذب این گازها باعث تغییر در شکاف انرژی نانو قفس شده و در نتیجه این بستر می‌تواند به عنوان حسگر شیمیایی برای شناسایی این گازها در اتمسفر نیز استفاده شود. افزون بر این، پژوهش‌ها نشان داده است که دوپه کردن $B_{12}N_{12}$ با اتم‌های مناسب، روش خوبی برای بهبود ویژگی‌های سطحی آن می‌باشد [۱۵]. به عنوان نمونه، در اثر دوپه کردن $B_{12}N_{12}$ با اتم کربن، سطح این نانو قفس فعالیت شیمیایی بهتری نسبت به نانو قفس بدون دوپه نشان داده است [۱۶]. برای نمونه، Wu و همکاران [۱۷]، نشان دادند که واکنش هیدروژن دار کردن $B_{11}N_{12}C$ نسبت به $B_{12}N_{12}$ هم از لحاظ ترمودینامیکی و هم سینتیکی مساعدتر می‌باشد که در آن اتم کربن به عنوان یک مرکز فعال برای تفکیک مولکول H_2 عمل می‌کند. از سوی دیگر به علت کم بودن الکترون ظرفیتی اتم کربن نسبت به اتم نیتروژن، سایت کربن پذیرنده الکترون می‌باشد. در کار پژوهشی دیگر، جذب و هیدروژن‌زدایی متانول بر روی $B_{11}N_{12}C$ بررسی شده است [۱۸]. مشخص شده است که این نانو قفس به‌طور مؤثری می‌تواند مولکول متانول را جدا کرده و اتم کربن سایت فعال برای این مکانیسم در نظر گرفته شده است. هم چنین، در مطالعه‌ی نظری اخیر [۱۹]، Zhao و همکاران نشان دادند که $B_{11}N_{12}C$ می‌تواند به عنوان کاتالیستی مناسب و ارزان قیمت به منظور هیدروکلرآسیون مولکول استیلن استفاده شود.

انتشار گازهای آلاینده از منبع‌های گوناگون از جمله احتراق سوخت‌های فسیلی، وسایل نقلیه، فرایندهای صنعتی و غیره باعث به وجود آمدن مشکل‌های زیست محیطی فراوانی شده است. نیتروژن مونوکسید یکی از این گازهای آلاینده می‌باشد که به طور عمده از آگروز وسایل نقلیه و احتراق سوخت‌های فسیلی منتشر می‌شود. این گاز اثرهای بدی بر روی اتمسفر (تخریب لایه‌ی اوزون)، زیست بوم (منبع باران‌های اسیدی) و سلامتی انسان (مشکل‌های ریوی و تنفسی) می‌گذارد [۲۰]. بنابراین طراحی کاتالیست‌های ارزان قیمت و مناسب برای حذف و یا کاهش مولکول‌های NO بسیار ضروری به نظر می‌رسد.

در این پژوهش، نخست جذب مولکول‌های NO و تشکیل دایمر $(NO)_2$ و سپس احیاء آن بر روی دو بستر $B_{12}N_{12}$ و $B_{11}N_{12}C$ ، با هدف حذف آن از محیط زیست، بررسی می‌شود. مراجعه به منابع علمی نشان می‌دهد که تا به حال هیچ مطالعه‌ای در زمینه کاهش مولکول‌های NO بر روی این نانو قفس‌ها گزارش نشده است.



شکل ۱- ساختار بهینه شده نانوقفس‌های $B_{11}N_{12}C$ و $B_{12}N_{12}$ در سمت راست، توزیع چگالی اسپین (۰/۰۰۱ واحد اتمی) در نانوقفس $B_{11}N_{12}C$ نیز نمایش داده شده است.

این نتیجه می‌رساند که جانشینی یک اتم بور با یک اتم کربن در $B_{12}N_{12}$ باعث تغییر چشمگیری در ساختار الکترونی و فعالیت سطحی این نانوقفس می‌کند.

جذب مونومر و دایمر NO بر روی نانوخوشه‌های $B_{12}N_{12}$ و $B_{11}N_{12}C$

بدون شک واکنش‌هایی که بر روی سطوح کاتالیستی انجام می‌گیرد، تا حدود زیادی به شیوه جذب اولیه مولکول‌ها و چگونگی جهت‌گیری آن‌ها بستگی دارند. در نتیجه در این کار، به منظور بررسی جزئیات مکانیسم احیای گاز NO بر روی سطح‌های $B_{12}N_{12}$ و $B_{11}N_{12}C$ ، پیکربندی‌های جذبی گوناگون این مولکول به دقت مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور مولکول NO یک‌بار از سمت اتم نیتروژن و بار دیگر از سمت اتم اکسیژن جذب این بسترها شد. انرژی‌های جذبی، مقادیر انتقال بار، تغییرهای آنتالپی و انرژی آزاد گیس برای تشکیل کمپلکس‌ها محاسبه و در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است. همچنین شکل ۲ ساختار بهینه شده این کمپلکس‌ها را نشان می‌دهد.

نتیجه‌های جدول ۱ نشان می‌دهد که جذب مولکول NO بر روی بستر $B_{12}N_{12}$ یک جذب فیزیکی ضعیفی بوده و از نظر ترمودینامیکی یک فرایند غیر خودبه‌خود (به دلیل تغییرهای انرژی آزاد گیس مثبت) در دمای اطاق و فشار یک اتمسفر می‌باشد. همچنین جذب این مولکول از سوی اتم اکسیژن (کمپلکس A) اندکی بیش‌تر از اتم نیتروژن (کمپلکس B) می‌باشد. شایان ذکر است که انرژی جذب به‌دست آمده برای گاز NO بر روی

و در نتیجه هر پیوند B-N می‌تواند به عنوان جفت اسید - باز لوئیس عمل نماید. شکاف انرژی بین بالاترین اوربیتال پرشده و پایین‌ترین اوربیتال پرنشده در $B_{12}N_{12}$ برابر با ۹/۱ الکترون‌ولت محاسبه شده است که نشان می‌دهد این ماده یک ماده نیمه رسانا است.

با جایگزینی یک اتم کربن به جای یکی از اتم‌های بور در $B_{12}N_{12}$ ، نانوقفس $B_{11}N_{12}C$ به دست آمد. همان‌گونه که شکل ۱ نشان می‌دهد، ساختار این نانوقفس شباهت زیادی به ساختار $B_{12}N_{12}$ دارد. این بدان دلیل است که شعاع اتمی اتم کربن خیلی نزدیک به بور بوده و در نتیجه جایگزینی آن تأثیر کمی در شکل ظاهری نانوقفس می‌گذارد. طول‌های پیوندی کربن - نیتروژن در $B_{11}N_{12}C$ نسبت به پیوند بور - نیتروژن اندکی کم‌تر بوده و میزان بار انتقال یافته از اتم‌های نیتروژن مجاور به اتم کربن ۰/۸۴ الکترون می‌باشد. این نتیجه‌ها در توافق عالی با داده‌های به‌دست آمده در مطالعه‌های پیشین است [۱۷، ۱۹]. این نشان می‌دهد که در این نانوقفس اتم کربن به‌عنوان یک سایت فعال برای حمله الکتروفیلی می‌باشد. انرژی اتصال اتم کربن در $B_{11}N_{12}C$ حدود ۳۳۰- کیلوکالری بر مول به‌دست آمده است که نشان از اتصال قوی اتم کربن به اتم‌های نیتروژن مجاور در این ترکیب می‌باشد. همچنین، این نتیجه بیانگر آن است که خوشه $B_{11}N_{12}C$ پایداری زیادی نسبت به تفکیک اتم کربن در دماهای بالا دارد. شکاف انرژی به‌دست آمده برای این ساختار برابر با ۶/۸ الکترون‌ولت بوده که ۲/۳ الکترون‌ولت کمتر از عدد به‌دست آمده برای $B_{12}N_{12}$ می‌باشد. همچنین آنالیز چگالی اسپین در شکل ۱ به روشنی نشان می‌دهد که الکترون جفت شده در $B_{11}N_{12}C$ به طور عمده بر روی کربن توزیع شده است.

جدول ۱- مقادارهای انرژی جذب، انتقال بار، تغییرهای آنتالپی و تغییرات انرژی آزاد گیبس مربوط به جذب مونومر NO بر روی بستر $B_{12}N_{12}$ الف.

| کمپلکس | انرژی جذب | انتقال بار | تغییر آنتالپی | تغییر انرژی آزاد گیبس |
|--------|-----------|------------|---------------|-----------------------|
| A | -۲,۱۶ | ۰,۰۶ | -۲,۷۳ | ۴,۱۵ |
| B | -۳,۴۴ | ۰,۰۴ | -۲,۲۸ | ۵,۸۲ |
| E | -۱۷,۴۵ | -۰,۴۶ | -۱۴,۲۱ | ۱۰,۴۷ |

الف) کلیه مقادارهای انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول و مقادارهای انتقال بار بر حسب الکترون می‌باشد.

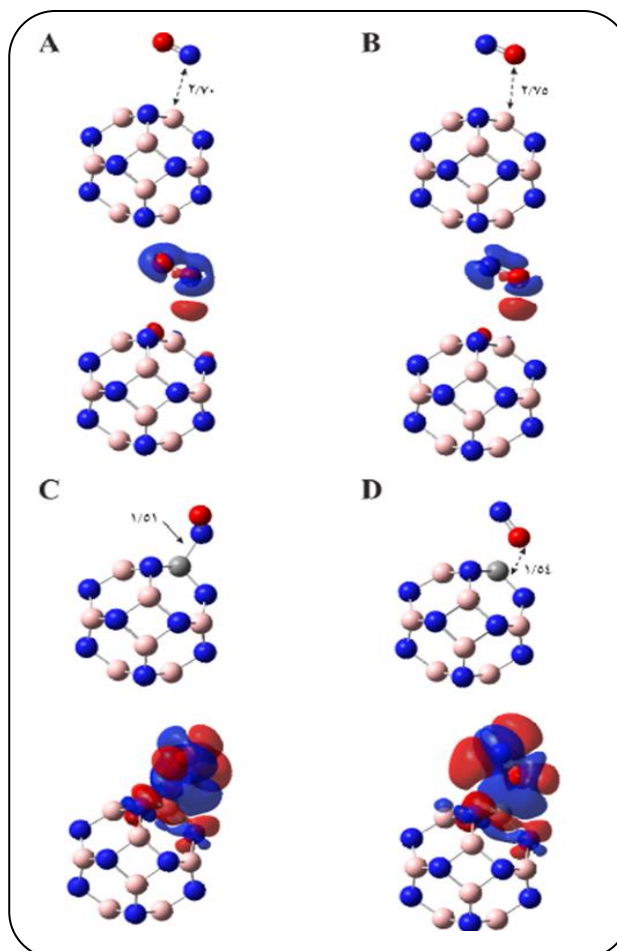
جدول ۲- مقادارهای انرژی جذب، انتقال بار، تغییرهای آنتالپی و تغییرهای انرژی آزاد گیبس مربوط به جذب مونومر NO بر روی بستر $B_{11}N_{12}C$ الف.

| کمپلکس | انرژی جذب | انتقال بار | تغییر آنتالپی | تغییر انرژی آزاد گیبس |
|--------|-----------|------------|---------------|-----------------------|
| C | -۴۴,۰۳ | -۰,۱۰ | -۴۲,۲۱ | -۳۰,۴۳ |
| D | -۱,۸۴ | -۰,۳۰ | -۰,۶۷ | ۱۱,۵۱ |
| F | -۴۰,۹۲ | -۰,۷۴ | -۳۸,۷۹ | -۱۳,۷۱ |

الف) کلیه مقادارهای انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول و مقادارهای انتقال بار بر حسب الکترون می‌باشد.

بستر $B_{12}N_{12}$ اندکی بیش‌تر از مقدار به‌دست آمده بر روی نانوخوشه $B_{24}N_{36}$ می‌باشد [۲۶]. نقشه‌های تفاوت چگالی الکترون نیز به روشنی نشان می‌دهد که در زمان تشکیل کمپلکس‌ها، ساختار الکترونی مولکول‌های برهمکنش دهنده تنها به اندازه جزئی تغییر می‌کند که این خود تأییدی بر ماهیت ضعیف جذب مولکول NO بر روی بستر $B_{12}N_{12}$ می‌باشد. همچنین نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که تشکیل کمپلکس‌های A و B با انتقال بار کوچکی همراه بوده و این انتقال بار از طرف مولکول NO به بستر می‌باشد.

همانند بستر $B_{12}N_{12}$ ، کمپلکس‌های جذبی C و D برای جذب مولکول NO بر روی $B_{11}N_{12}C$ به ترتیب از سوی نیتروژن و اکسیژن به‌دست آمدند که در شکل ۲ ساختار بهینه سازی شده آن‌ها نشان داده شده است. انرژی جذبی به‌دست آمده برای کمپلکس C برابر با $-۴۴,۰۳$ کیلوکالری بر مول به‌دست آمده است که حدود ۴۰ کیلوکالری بر مول بیش‌تر (منفی‌تر) از عدد به‌دست آمده برای برای کمپلکس A می‌باشد. چنین جذبی همچنین از نظر ترمودینامیکی بسیار مساعد می‌باشد (کیلوکالری بر مول $-۳۰,۴۳ =$ تغییر انرژی گیبس). طول پیوند کربن - نیتروژن بین بستر و مولکول NO برابر با ۱,۵۱ آنگستروم شد که نسبت به کمپلکس جذبی D، $۰,۰۳$ آنگستروم کوتاه‌تر است. همچنین به علت جذب قویتر، مقادارهای انتقال بار محاسبه شده برای کمپلکس‌های جذبی C و D بزرگ‌تر از کمپلکس‌های A و B اشد. شایان ذکر است که بر خلاف کمپلکس‌های A و B، انتقال بار در کمپلکس‌های کمپلکس‌های C و D از بستر



شکل ۲- ساختارهای بهینه شده مونومر NO جذب شده بر روی بسترهای $B_{11}N_{12}C$ و $B_{12}N_{12}$ به همراه آنالیز تفاوت چگالی الکترونی ($۰/۰۰۱$ واحد اتمی). در سطوح تفاوت چگالی الکترونی ناحیه‌های قرمز و آبی به ترتیب ناحیه‌های کمبود الکترون و غنی از الکترون را نشان می‌دهد.

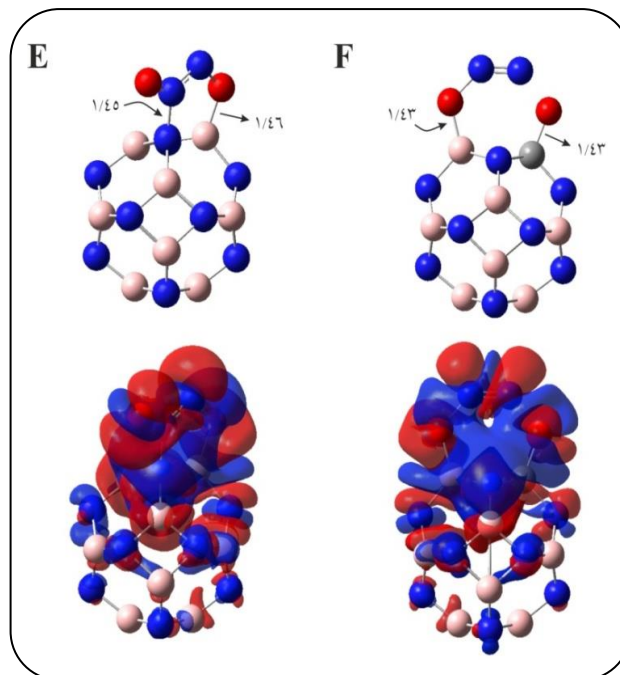
این بدان دلیل است که در کمپلکس E یک پیوند قوی بین اتم‌های نیتروژن مولکول‌های NO تشکیل می‌شود. تشکیل این پیوند منجر به تجمع الکترون‌ها در اتم اکسیژن انتهایی شده و در نتیجه برهمکنش بین مولکول NO و سطح را افزایش می‌دهد که توسط مقدار انتقال بار به‌دست آمده تأیید می‌شود. در شکل ۳ نقشه اختلاف دانسیته الکترونی نیز نشان می‌دهد که یک برهمکنش قوی بین مولکول‌های NO و سطح وجود دارد. اما باوجود این انرژی جذبی زیاد، محاسبه‌های ترموشیمی نشان می‌دهد که تشکیل این کمپلکس در دمای اطاق مساعد نیست که به دلیل اثرهای کاهش آنتروپی سامانه می‌باشد.

انرژی جذبی دایمر $(NO)_2$ در کمپلکس F برابر با -40.92 کیلوکالری بر مول به‌دست آمده است که حدود 23 کیلوکالری بر مول منفی‌تر از عدد به‌دست آمده برای کمپلکس E است (جدول ۲). در این کمپلکس، دو برهمکنش قوی بین اتم‌های اکسیژن مولکول‌های NO و سطح نانوقفس وجود دارد. همانند با کمپلکس E، تفاوت چگالی الکترونی به‌دست آمده برای این کمپلکس هم خیلی قابل دیدن بوده که تأیید شده جذب قوی مولکول‌های NO بر روی سطح است. همچنین تغییر انرژی گیبس برای کمپلکس F نشان می‌دهد که تشکیل این کمپلکس در دمای اطاق امکان‌پذیر می‌باشد. افزون بر این، همان‌گونه که در شکل ۳ نمایش داده شده است در فرایند جذب یکی از پیوندهای اکسیژن - نیتروژن در کمپلکس F شکسته می‌شود. شکسته شدن این پیوند که بیانگر فعال شدن مولکول NO بر روی سطح نانوقفس می‌باشد؛ می‌تواند به انتقال بار نسبتاً زیاد از نانو قفس به اوربیتال ضد پیوندی π^* مولکول NO مربوط شود.

به طور خلاصه، مقایسه پیکربندی‌های جذبی مولکول‌های NO بر روی بسترهای $B_{12}N_{12}$ و $B_{11}N_{12}C$ نشان می‌دهد که نانوقفس $B_{11}N_{12}C$ واکنش‌پذیری سطحی زیادتری نسبت به نانوقفس دوپه نشده دارد. بدون شک، چنین واکنش‌پذیری بالایی به دلیل حضور اتم کربن در سیستم مذکور می‌باشد که باعث تغییر زیاد در ساختار الکترونی آن شده است.

مکانیسم احیای NO بر روی بستر $B_{12}N_{12}$

واکنش احیای NO بر روی بستر $B_{12}N_{12}$ ، از ساختار جذبی E آغاز می‌شود که در ادامه به عنوان ساختار اولیه ISI در نظر گرفته می‌شود. مکانیسم این واکنش طبق معادله‌های زیر انجام می‌گیرد:



شکل ۳- ساختارهای پهنه شده دایمر $(NO)_2$ جذب شده بر روی بسترهای $B_{11}N_{12}C$ و $B_{12}N_{12}$ به همراه سطح‌های تفاوت چگالی الکترونی ($+/-0.01$ واحد اتمی). در سطح‌ها تفاوت چگالی الکترونی ناحیه‌های قرمز و آبی به ترتیب ناحیه‌های کمبود الکترون و غنی از الکترون را نشان می‌دهد.

به مولکول NO صورت می‌گیرد. نقشه‌های اختلاف چگالی الکترونی نیز قوی تر بودن جذب مولکول NO بر روی $B_{11}N_{12}C$ نسبت به بستر $B_{12}N_{12}$ را تأیید می‌کنند. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است تشکیل هر دو کمپلکس‌های C و D باعث تغییرهای زیادی در چگالی الکترونی مولکول‌های برهمکنش دهنده دارد. همچنین وجود ناحیه غنی از الکترون بین مولکول جذب شونده و بستر در سطوح تفاوت چگالی الکترونی تشکیل پیوند شیمیایی بین آن‌ها را نشان می‌دهد.

در ادامه، جذب دایمر $(NO)_2$ بر روی بسترهای $B_{12}N_{12}$ و $B_{11}N_{12}C$ نیز بررسی شد. به منظور یافتن پایدارترین کمپلکس از نقطه نظر انرژی، چندین ساختار جذبی با الگوهای گوناگون آزموده شد که سرانجام کمپلکس‌های E و F به عنوان پایدارترین ساختار شناسایی شدند (شکل ۳).

همان‌گونه که شکل ۳ نشان می‌دهد، جذب هم‌زمان دو مولکول NO بر روی نانو قفس $B_{12}N_{12}$ منجر به تشکیل کمپلکس E با انرژی جذبی برابر با -17.45 کیلوکالری بر مول می‌شود (جدول ۱). این نکته جالب توجه است که این انرژی جذبی خیلی بیش‌تر از دو برابر انرژی جذبی مونومر NO می‌باشد.

جدول ۳- طول‌های پیوندی (بر حسب آنگستروم) مربوط به ساختارهای اولیه (IS)، حالت گذار (TS) و فرآورده‌های (P) بر روی بستر $B_{12}N_{12}$.

| کمیپلکس | O1-N1 | N1-N2 | N2-O2 | O1-O2 |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| IS1 | ۱٫۳۵ | ۱٫۲۶ | ۱٫۲۴ | - |
| TS1 | ۱٫۶۳ | ۱٫۱۴ | ۱٫۱۷ | - |
| P1 | ۴٫۰۴ | ۱٫۱۲ | ۱٫۱۹ | - |
| IS2 | - | ۱٫۱۲ | ۱٫۲۰ | ۲٫۶۵ |
| TS2 | - | ۱٫۱۱ | ۱٫۲۴ | ۱٫۶۰ |
| P2 | - | ۱٫۱۰ | ۳٫۱۰ | ۱٫۱۹ |

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی (بر حسب کیلو کالری بر مول) مربوط به احیا دیمر $(NO)_2$ بر روی بستریهای $B_{12}N_{12}$ و $B_{11}N_{12}C$.

| بستر | انرژی فعالسازي مرحله اول | انرژی فعالسازي مرحله دوم | انرژی واکنش مرحله اول | انرژی واکنش مرحله دوم | تغییر انرژی آزاد گیبس مرحله اول | تغییر انرژی آزاد گیبس مرحله دوم | تغییر آنتالپی مرحله اول | تغییر آنتالپی مرحله دوم |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $B_{12}N_{12}$ | ۴۱٫۱۴ | ۶۸٫۵۷ | -۲۵٫۳۹ | ۲۶٫۷۲ | -۲۹٫۰۶ | ۲۴٫۳۴ | -۲۴٫۰۸ | ۲۷٫۷۸ |
| $B_{11}N_{12}C$ | ۲٫۰۲ | ۴۴٫۸۱ | -۲۸٫۴۶ | -۲۰٫۲۶ | -۳۱٫۴۱ | -۲۰٫۵۱ | -۲۷٫۲۵ | -۱۹٫۹۱ |

این فاصله و غلبه بر سد انرژی نسبتاً زیاد (۶۸٫۵۷ کیلوکالری بر مول) در حالت گذار دوم (TS2)، مولکول‌های O_2 و N_2 در حال تشکیل می‌باشند. سرانجام، با کاهش طول‌های پیوندی O1-O2 و N1-O1 و افزایش طول پیوندی N2-O2 مولکول N_2 با انرژی جذبی $2/10$ کیلوکالری بر مول، طی فرایندی گرماگیر از بستر واجذب می‌شود. مسیر انجام واکنش به همراه نمودار مربوطه در شکل ۴ آورده شده است.

مکانیسم احیای NO بر روی بستر $B_{11}N_{12}C$

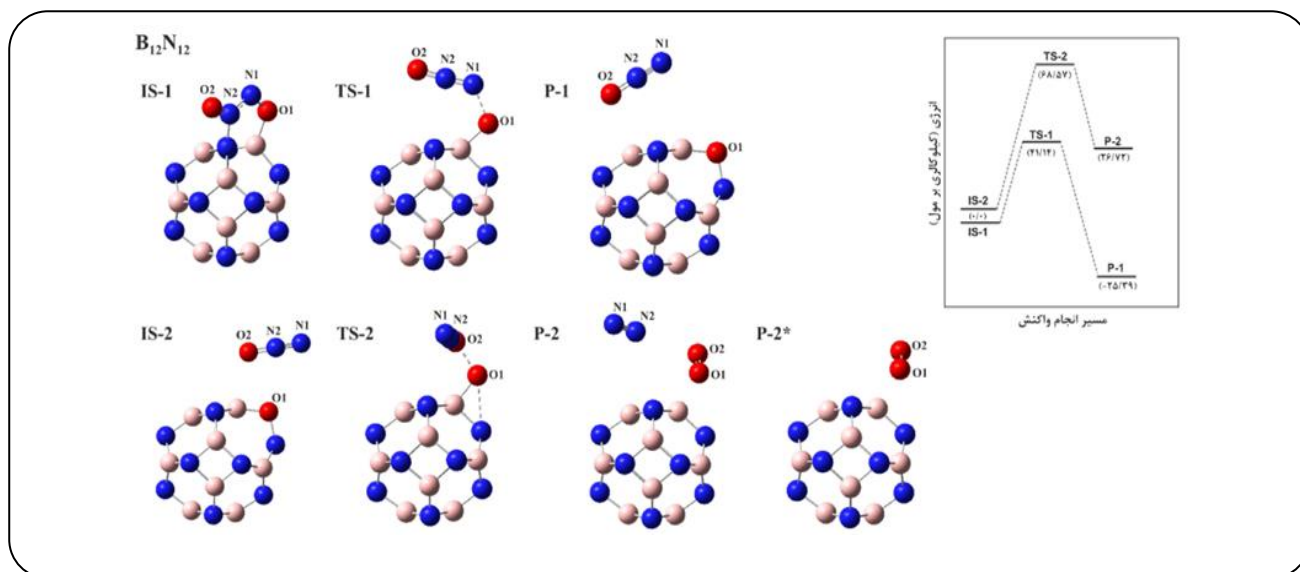
همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، مکانیسم احیای NO بر روی بستر $B_{12}N_{12}$ با ساختار F آغاز می‌شود. میزان انرژی جذبی این ساختار برابر با $40/92$ کیلوکالری بر مول بوده و میزان بار انتقال پیدا کرده از بستر به دیمر NO حدود $0/75$ الکترون می‌باشد. انرژی فعالسازي لازم برای رسیدن به حالت گذار اول (TS3) برابر با $2/02$ کیلوکالری بر مول محاسبه شده است که خیلی کوچک‌تر از مقدار به‌دست آمده برای بستر بدون دوپه است. با مراجعه به جدول ۵ دیده می‌شود، با عبور از حالت اولیه (IS3) به حالت گذار اول (TS3)، طول پیوندی N1-O1 افزایش ولی طول‌های پیوندی N1-N2 و O2-N2 کاهش می‌یابد. با آزاد شدن مقدار انرژی $28/46$ کیلوکالری بر مول،



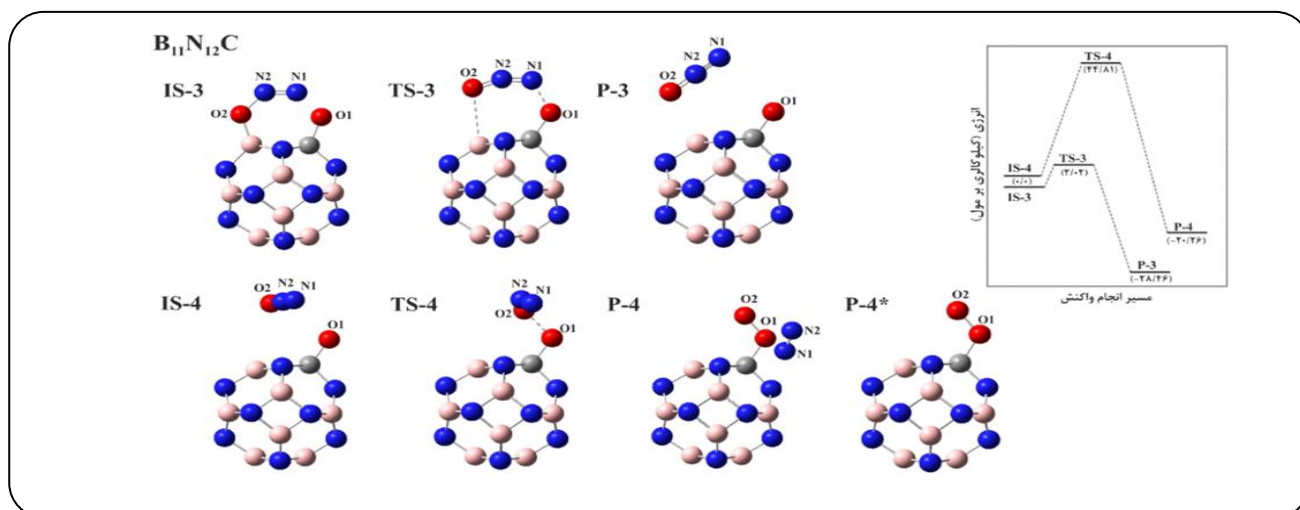
مطابق جدول ۳، ساختار IS1 با افزایش طول پیوندی N1-O1 و کاهش طول‌های پیوندی N1-N2 و N2-O2 و با غلبه بر انرژی فعالسازي $41/14$ کیلوکالری بر مول به حالت گذار اول (TS1) تبدیل شده که در آن مولکول N_2O در حال تشکیل می‌باشد. با عبور از این حالت گذار، مولکول N_2O طی یک فرایند گرماده با مقدار انرژی واکنش $25/39$ کیلوکالری بر مول از بستر تشکیل می‌شود. شایان ذکر است که انرژی جذبی مولکول N_2O در این حالت $9/81$ کیلوکالری بر مول به دست آمده که حاکی از جذب ضعیف و فیزیکی آن بر روی سطح نانو قفس می‌باشد. همچنین مقادیر منفی پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۴ مساعد بودن این فرایند در شرایط محیطی و دمای اتاق را نشان می‌دهد. پس از آزاد شدن مولکول N_2O ، اتم اکسیژن با تشکیل پیوند با اتم‌های نیتروژن و بور مجاور با طول‌های پیوندی $1/42$ و $1/38$ آنگستروم بر روی بستر باقی می‌ماند. در مرحله بعد، مولکول N_2O به منظور حذف اتم اکسیژن، وارد واکنش می‌شود. در ساختار IS2، این مولکول از طرف سایت اکسیژن به فاصله $2/66$ آنگستروم از اتم اکسیژن باقی مانده بر روی بستر، قرار می‌گیرد. با کم شدن

جدول ۵ - طول‌های پیوندی (بر حسب آنگستروم) مربوط به ساختارهای اولیه (IS)، حالت گذار (TS) و فراورده‌های (P) بر روی بستر $B_{11}N_{12}C$.

| O1-O2 | N2-O2 | N1-N2 | O1-N1 | کمپلکس |
|-------|-------|-------|-------|--------|
| - | ۱٫۳۶ | ۱٫۲۳ | ۱٫۴۷ | IS1 |
| - | ۱٫۲۰ | ۱٫۱۸ | ۱٫۶۰ | TS1 |
| - | ۱٫۲۰ | ۱٫۱۲ | ۳٫۱۰ | P1 |
| ۲٫۷۷ | ۱٫۱۹ | ۱٫۱۲ | - | IS2 |
| ۱٫۶۳ | ۱٫۲۹ | ۱٫۱۵ | - | TS2 |
| ۱٫۳۰ | ۳٫۵۷ | ۱٫۱۰ | - | P2 |



شکل ۴- ساختارهای بهینه شده و نمودار انرژی مسیر انجام واکنش بر روی بستر $B_{12}N_{12}$.



شکل ۵ - ساختارهای بهینه شده و نمودار انرژی مسیر انجام واکنش بر روی بستر $B_{11}N_{12}C$.

نتیجه‌گیری

مکانیسم احیای مولکول NO بر روی بسترهای $B_{12}N_{12}$ و $B_{11}N_{12}C$ با استفاده از محاسبه‌های نظریه‌ی تابعیت چگالی در سطح $M062X/6-31++G^{**}$ مورد بررسی قرار گرفت. دوپه کردن اتم کربن به‌عنوان یک روش مؤثر و مفید برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو قفس $B_{12}N_{12}$ در نظر گرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که جذب مونومر NO بر روی سطوح $B_{12}N_{12}$ و $B_{11}N_{12}C$ به ترتیب از نوع جذب فیزیکی و شیمیایی است. همچنین انرژی جذبی مربوط به دایمر $(NO)_2$ بر روی بستر $B_{11}N_{12}C$ بیش‌تر از $B_{12}N_{12}$ بوده و مقدارهای انرژی فعال‌سازی واکنش‌ها در اثر دوپه کردن اتم کربن کاهش پیدا می‌کند. نتیجه‌های به دست آمده از این مطالعه می‌تواند برای طراحی و توسعه‌ی کاتالیست‌های بر پایه نانو ساختارهای بور - نیتريدی عاری از فلز و ارزان قیمت مفید باشد.

مولکول N_2O با انرژی جذبی اندک $5/28$ - کیلوکالری بر مول از بستر واجذب می‌شود. همان‌گونه که پیش‌تر ذکر شد، مرحله دوم مکانیسم، حذف اکسیژن باقی مانده بر روی بستر می‌باشد. در نتیجه برای این منظور مولکول N_2O در ساختار (IS4) به فاصله $2/8$ آنگستروم از اتم اکسیژن قرار گرفته و با مقدار انرژی فعال‌سازی $44/81$ کیلوکالری بر مول به حالت گذار دوم (TS4) می‌رسد. سرانجام مولکول‌های N_2 و O_2 طی فرایندی گرماده با آزاد کردن $20/26$ کیلوکالری بر مول تشکیل شده و مولکول N_2 با انرژی جذبی $2/90$ - کیلوکالری بر مول از بستر واجذب می‌شود. مقایسه‌ی انرژی‌های جذبی و همچنین انرژی‌های فعال‌سازی واکنش‌ها به روشنی نشان می‌دهد که بستر $B_{11}N_{12}C$ فعالیت کاتالیستی بهتری نسبت به بستر $B_{12}N_{12}$ در واکنش احیای NO دارد. این می‌تواند بدین گونه توجیه شود که دوپه کردن اتم کربن به جای اتم بور نانو قفس $B_{12}N_{12}$ را تبدیل به یک بستر با خاصیت الکترون دهنده می‌کند که این منجر به فعال شدن مولکول‌های NO بر روی سطح و در نتیجه کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش‌های مربوطه می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

مراجع

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., **C60: Buckminsterfullerene**, *Nature*, **318**: 162-163 (1985).
- [2] Shukla M.K., Dubey M., Zakar E., Namburu R., Leszczynski J., **Interaction of Nucleic Acid Bases and Watson-Crick Base Pairs with Fullerene: Computational Study**, *Chem. Phys. Lett.*, **493**: 130-134 (2010).
- [3] Czochara R., Ziaja P., Piotrowski P., Pokrop R., Litwinienko G., **Fullerene C₆₀ as an Inhibitor of High Temperature Lipid Oxidation**, *Carbon*, **50**: 3943-3946 (2012).
- [4] Tóth É., Bolskar R.D., Borel A., González G., Helm L., Merbach A.E., Sitharaman B., Wilson L.J., **Water-Soluble Gadofullerenes: Toward High-Relaxivity, pH-Responsive MRI Contrast Agents**, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 799-805 (2005).
- [5] Koi N., Oku T., **Hydrogen Storage in Boron Nitride and Carbon Clusters Studied by Molecular Orbital Calculations**, *Solid State Commun.*, **131**: 121-124 (2004).
- [6] Xin-Xin T., Fu-Qiang Z., Rui-Juan F., Hai-Shun W., **Stability of B₂₈N₂₈ Alternant Cages and Their Dependence on Bonds between Squares**, *Acta Phys. Chim. Sin.*, **22**: 937-941 (2006).
- [7] Yong Y., Liu K., Song B., He P., Wang P., Li H., **Coalescence of B_nN_n Fullerenes: A New Pathway to Produce Boron Nitride Nanotubes with Small Diameter**, *Phys. Lett. A*, **376**: 1465-1467 (2012)

- [8] Sun Q., Wang Q., Jena P., [Storage of Molecular Hydrogen in B–N Cage: Energetics and Thermal Stability](#), *Nano Lett.*, **5**: 1273-1277 (2005).
- [9] Oku T., Nishiwaki A., Narita I., [Formation and Atomic Structure of \$B_{12}N_{12}\$ Nanocage Clusters Studied by Mass Spectrometry and Cluster Calculation](#), *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **5**: 635-638 (2004).
- [10] Strout D.L., [Structure and Stability of Boron Nitrides: Isomers of \$B_{12}N_{12}\$](#) , *J. Phys. Chem. A*, **104**: 3364-3366 (2000).
- [11] Esrafil M.D., Nurazar R., [A Density Functional Theory Study on the Adsorption and Decomposition of Methanol on \$B_{12}N_{12}\$ Fullerene-Like Nanocage](#), *Superlattice. Microst.*, **67**: 54-60 (2014).
- [12] Esrafil M.D., Nurazar R., [Methylamine Adsorption and Decomposition on \$B_{12}N_{12}\$ Nanocage: A Density Functional Theory Study](#), *Surf. Sci.*, **626**: 44-48 (2014).
- [13] Shokuhi Rad A., Ayubb K., [Adsorption of Pyrrole on \$Al_{12}N_{12}\$, \$Al_{12}P_{12}\$, \$B_{12}N_{12}\$, and \$B_{12}P_{12}\$ Fullerene-Like Nano-Cages; a First Principles Study](#), *Vacuum*, **131**: 135-141 (2016).
- [14] Shokuhi Rad A., [DFT Study of Hydrogen Fluoride and Sulfur Trioxide Interactions on the Surface of Pt-Decorated Graphene](#), *J. Theor. Appl. Phys.*, **10**: 307-313 (2016).
- [15] Gonçalves R.D., Azevedo S., Moraes F., Machado M., [Energetic Stability of Boron Nitride Nanostructures Doped with one Carbon Atom](#), *Int. J. Quantum Chem.*, **110**: 1778-1783 (2010).
- [16] Wu H.Y., Fan X.F., Kuo J.-L., Deng W.-Q., [Carbon Doped Boron Nitride Cages as Competitive Candidates for Hydrogen Storage Materials](#), *Chem. Commun.*, **46**: 883-885 (2010).
- [17] Wu H., Fan X., Kuo J.-L., [Metal Free Hydrogenation Reaction on Carbon Doped Boron Nitride Fullerene: A DFT Study on the Kinetic Issue](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**: 14336-14342 (2012).
- [18] Esrafil M.D., Nurazar R., [Potential of C-Doped Boron Nitride Fullerene as a Catalyst for Methanol Dehydrogenation](#), *Comput. Mater. Sci.*, **92**: 172-177 (2014).
- [19] Zhao F., Wang Y., Zhu M., Kang L., [C-Doped Boron Nitride Fullerene as a Novel Catalyst for Acetylene Hydrochlorination: a DFT Study](#), *RSC Adv.*, **5**: 56348-56355 (2015).
- [20] Cheremisinoff P. N., "Air Pollution Control and Design for Industry", CRC Press, New York (1993).
- [21] Frisch M.J., Trucks G., Schlegel H., "Gaussian 09", Revision A. 1, Gaussian Inc., Wallingford, CT (2009).
- [22] Zhao, Y., Truhlar, D.G., [Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry](#), *Acc. Chem. Res.*, **41**: 157-167 (2008)
- [23] Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F., [Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint](#), *Chem. Rev.*, **88**: 899-926 (1988)

[۲۴] اسماعیل وصالی؛ زهرا امیرزاده؛ خدیجه دیده بان؛ مطالعه برهمکنش منوترین‌های خطی با نانو ذره بورنیتريد ($B_{12}N_{12}$)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۵**(۴): ۱۱ تا ۱۹ (۱۳۹۵).

- [25] Yourdkhani S., Korona T., Hadipour N.L., [Structure and Energetics of Complexes of B₁₂N₁₂ with Hydrogen Halides: SAPT \(DFT\) and MP2 Study](#), *J. Phys. Chem. A*, **119**: 6446-6467 (2015).
- [26] Chigo-Anota E., Escobedo-Morales A., Hernández-Cocoletzi H., López J. L. [Nitric Oxide Adsorption on Non-Stoichiometric Boron Nitride Fullerene: Structural Stability, Pphysicochemistry and Drug Delivery Perspectives](#), *Physica E*, **74**: 538-543 (2015).