

# بررسی برهم کنش گاز خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زيگزاگ (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰)

محدثه بلبلی امیری\*

کرج، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، گروه شیمی

ستار ارشادی

تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۶۹۷ - ۱۹۳۱۵

زهرا عزیزی

کرج، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، گروه شیمی

**چکیده:** برای یافتن حسگرهای حساس مناسب برای مولکول خردل (MU) که یکی از عوامل تاول‌زا می‌باشد، در این پژوهش رفتار جذب مولکول خردل بر روی سطح خارجی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زيگزاگ (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰) با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی دانسیته (DFT) مورد مطالعه قرار گرفت. بهینه‌سازی ساختاری در سطح نظری\*\*B3LYP/6-311 اجرا شد. فاصله‌های تعادلی، انرژی جذب، گشتاور دو قطبی، انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشباع نشده (LUMO) برای فرایند جذب مولکول خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زيگزاگ محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان داد که انرژی‌های جذب به قطر نانولوله و جهت گیری گاز خردل بر روی سطح خارجی نانولوله‌ها بستگی دارد. انرژی‌های جذب و فاصله‌ی تعادلی نشان می‌دهند که پیکرندی ۴۰S (اتم گوگرد) از مولکول خردل بالای اتم آلومینیوم نانولوله‌ی آلومینیوم - نیتريد زيگزاگ (۴،۰) واقع شده است مناسب‌تر است. مقدارهای کاملاً کوچک انتقال الکترون (AN) و تأثیر اندک جذب مولکول خردل در نزدیکی تراز فرمی در نمودار دانسیته‌ی حالت نانولوله‌ی آلومینیوم - نیتريد زيگزاگ (۴،۰) نشان‌دهنده مقدار انتقال الکترون ناچیز بین مولکول خردل و نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زيگزاگ می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** محاسبات تابعی دانسیته، نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زيگزاگ، گاز خردل، انرژی‌های جذب، گشتاور دو قطبی.

**KEY WORDS:** Density functional calculation, Aluminum-nitride nanotubes, Mustard gas, Adsorption energies, Dipolmoment

## مقدمه

عوامل شیمیایی جنگی<sup>(۱)</sup> به دلیل کاربردهای مخربشان، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. در واقع، سنتز ساده و

\*عده دار مکاتبات

+E-mail: mb.amiri@yahoo.com

(۱) Chemical warfare agent

و کاربرد آن‌ها در آشکارسازها صورت گرفته است و نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد<sup>(۱)</sup> به دلیل شباهت بسیار به نانولوله‌های کربنی می‌توانند بهترین انتخاب در این زمینه باشند [۲۴، ۲۵]. جایگزین شدن عناصرهایی مانند آلومینیوم و نیتروژن به جای کربن، منجر به ایجاد این نمونه می‌شود. نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد در مقایسه با نانولوله‌های کربنی، خواص الکتریکی متفاوتی دارند، نانولوله‌های کربنی بسته به کایرالیته<sup>(۱)</sup> و قطر نانولوله، فلزی یا نیمه‌رسانا هستند، در صورتی که نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد، شکاف نوار<sup>(۲)</sup> پهنی دارند که وابستگی بسیار ضعیفی به قطر و کایرالیته لوله دارد و بنا به نوع نانولوله، نارسانا یا نیمه‌رسانا می‌باشند. نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد نیز به صورت نظری در سال ۲۰۰۳ میلادی مورد بررسی قرار گرفتند [۲۶]. ویژگی الکتریکی یگانه و بی‌اثر بودن شیمیایی و پایداری حرارتی نانولوله‌های غیرکربنی سه کلید سودمند برای کاربرد آن‌ها در نانوالکترونیک هستند [۲۷]. این ویژگی‌ها باعث کاربرد نانولوله‌های غیرکربنی در آشکارسازها و فعال‌کننده‌ها در اندازه‌های نانومتر شده است.

به منظور درک اثر شاخص‌های ساختاری و هندسی از جمله قطر نانولوله و جهت‌گیری جاذب در خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد، در این مطالعه، به‌طور نظری به بررسی جذب گاز خردل بر روی سطح خارجی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زیگزاگ (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰) پرداخته شد تا بتوان پی برد که چنین سامانه‌هایی می‌توانند برای دفع و تخریب گاز خردل مورد استفاده قرار گیرند یا خیر.

## بخش نظری

### روش‌های محاسباتی

رفتار جذبی مولکول خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زیگزاگ (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰) که انتهای آن‌ها با اتم‌های هیدروژن اشباع شده است، با طول ۱۳ آنگستروم مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا برای هر یک از ساختارهای خردل و نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زیگزاگ (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰) محاسبات بهینه‌سازی به طور مجزا با استفاده از روش نظریه‌ی

سمیت بالا [۱-۳] از مهم‌ترین عامل‌هایی هستند که منجر به استفاده چشمگیر این مواد شیمیایی طی جنگ‌های گوناگون شده است [۴-۶]. متأسفانه عامل‌های شیمیایی جنگی به دلیل اینکه سریع اثر می‌کنند و گاهی حتی در سطوح پائین نیز کشنده هستند [۷] هنوز هم تولید و ذخیره می‌شوند [۸].

براساس هدف تاکتیکی، ساختار شیمیایی و یا حتی با توجه به اثرهای فیزیولوژیکی که بر بدن انسان دارند، این عامل‌های شیمیایی جنگی به گروه‌های گوناگونی طبقه‌بندی شده‌اند. به طوری که عامل‌های شیمیایی جنگی به عامل‌های تاول‌زا<sup>(۱)</sup>، گازهای اعصاب<sup>(۲)</sup>، عامل‌های خون<sup>(۳)</sup>، عامل‌های خفه‌کننده<sup>(۴)</sup>، عامل‌های استفراغ<sup>(۵)</sup> و گازهای اشک‌آور<sup>(۶)</sup> طبقه‌بندی شده‌اند [۵]. در این میان گاز خردل<sup>(۷)</sup> (MU) به طبقه‌ی مواد شیمیایی آلی تاول‌زا تعلق دارد که یک مایع روغنی خردلی رنگ است که پس از تبخیر، مانند بوی سیر از آن بلند می‌شود. خاصیت تبخیری کمی دارد و به همین جهت بیشتر از یک هفته در فضای بسته با هوای معتدل و جریان کم باد، پایدار باقی می‌ماند [۹].

از آنجایی که این ترکیبات در حملات تروریستی در برخی مناطق در دهه اخیر استفاده شده‌اند، به همین دلیل حفاظت و شناسایی عامل‌های جنگی از نگرانی‌های بزرگ در ارتش و در دفاع غیرنظامی می‌باشد [۲]. به ویژه خردل که در هر دو شکل مایع و بخار سمی می‌باشد. با این وجود در حال حاضر روش‌های گوناگونی از جمله استفاده از آشکارسازهای امواج صوتی سطح<sup>(۸)</sup> [۱۰]، آشکارسازهای الکتروشیمیایی [۱۱] و تغییر رنگ آشکارسازهای کاغذی [۵] و غیره برای شناسایی این گونه‌های عامل‌های جنگی کشف شده‌اند اما نیاز به اختصاصی بودن و حساسیت بالاتر منجر به استفاده از آشکارسازهای ویژه مانند نانولوله‌های کربنی<sup>(۹)</sup> برای شناسایی بخارهای آلی شده است. به این صورت که نانولوله‌ی کربنی در معرض بخارهای شیمیایی قرار گرفته و تغییر مقاومت شیمیایی آن اندازه‌گیری می‌شود [۱۲]. افزون بر این در سال‌های اخیر نانولوله‌های کربنی برای شناسایی عوامل شیمیایی جنگی مورد استفاده قرار گرفتند [۱۳-۲۳]. اما امروزه پژوهش‌های جدیدی بر روی نانولوله‌های غیرکربنی

(۱) Blistering agents

(۲) Nerve gases

(۳) Blood agents

(۴) Choking agents

(۵) Vomit agents

(۶) Tear gases

(۷) Mustard gas

(۸) Surface acoustic wave (SAW) sensors

(۹) Carbon nanotubes

(۱۰) Aluminum- nitride nanotubes

(۱۱) Chirality

(۱۲) Band gap

الکترونگاتیویته<sup>(۸)</sup> ( $\chi$ ) و اصل سختی بیشینه<sup>(۹)</sup> یا همان عدد انتقال الکترون ( $\Delta N$ ) می‌باشند.

به طور کلی در DFT دو شاخص مهم که از اهمیت ویژه‌ای برای شیمیدانان برخوردار است، شامل پتانسیل شیمیایی الکترونی ( $\mu$ ) یا الکترونگاتیویته ( $\chi$ ) و سختی شیمیایی ( $\eta$ ) می‌باشد. پتانسیل شیمیایی الکترونی تمایل انحراف ابر الکترونی را اندازه‌گیری می‌کند و با اندازه اتم‌ها و یون‌ها و سهولت انحراف یافتن ابرالکترونی در ارتباط است. در حالی که سختی شیمیایی، مقاومت جزء مورد مطالعه به از دست دادن الکترون را تعیین می‌کند. پتانسیل شیمیایی الکترونی و سختی شیمیایی هر دو ویژگی واقعی در حالت پایه هستند. همچنین افزایش سختی و کاهش نرمی، افزایش پایداری و کاهش واکنش‌پذیری یک سامانه را نشان می‌دهد [۲۸].

برای سامانه‌ای شامل  $N$  الکترون با پتانسیل خارجی  $v(r)$  و انرژی کل  $E$  الکترونگاتیویته ( $\chi$ ) و سختی ( $\eta$ ) به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۳) و (۴) توصیف می‌شوند:

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r),T} = -\mu \quad (3)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r),T} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(r),T} = \frac{1}{2S} \quad (4)$$

که در اینجا  $\mu$  همان پتانسیل شیمیایی الکترونی است که برابر با منفی الکترونگاتیویته و  $S$  نشان‌دهنده نرمی واقعی از حالت تعادلی سیستم الکترونی در دمای  $T$  می‌باشد.

پار و همکاران [۲۹] یک شاخص الکترون‌خواهی را معرفی کرده‌اند که با استفاده از معادله زیر به دست می‌آید:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5)$$

که به عنوان معیار سنجش قدرت الکترون‌خواهی مولکول پیشنهاد شده است. با استفاده از روش اختلاف محدود، تعریف عملیاتی و تقریبی  $\mu$  و  $\eta$  به صورت زیر می‌باشد:

$$\eta = \frac{1}{2}(IP - EA) \quad , \quad -\mu = \chi = \frac{1}{2}(IP + EA) \quad (6)$$

تابعی دانسیته<sup>(۱)</sup> و در سطح نظری  $B3LYP/6-311^{**}$  اجرا شد. سپس برای بررسی جذب مولکول خردل بر روی سطح خارجی نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد زيگزاگ ( $4,0$ )، ( $5,0$ ) و ( $6,0$ )، مولکول خردل در کنار هر یک از نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد مورد بررسی قرار گرفته و محاسبات بهینه‌سازی برای کمپلکس MU-AINNT نیز در همان سطح نظری انجام شد و انرژی جذب ( $E_{ads}$ ) با استفاده از رابطه‌ی زیر به دست آمد:

$$E_{ads} = E_{MU-AINNT} - [E_{MU} + E_{AINNT}] \quad (1)$$

به طوری که  $E_{ads}$  انرژی جذب،  $E_{MU-AINNT}$  انرژی کل برهم‌کنش نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد با مولکول خردل و  $E_{MU}$  و  $E_{AINNT}$  به ترتیب انرژی ساختاری هر یک از مولکول خردل و نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد می‌باشند.

سرانجام به منظور حذف خطای فرونشانی مجموعه‌پایه<sup>(۲)</sup> (BSSE) برای سایت‌های گوناگون جذب، انرژی جذب با اعمال تصحیح حالت متقابل<sup>(۳)</sup> (کانترپوز) با استفاده از اتم‌های روح<sup>(۴)</sup> با توجه به معادله (۲) به دست آمد:

$$E_{ads}^{BSSE} = E_{MU-AINNT} - [E_{MU-AINNT}^{ghost} + E_{AINNT-MU}^{ghost}] \quad (2)$$

که  $E_{ads}^{BSSE}$  انرژی جذب با اعمال تصحیح حالت متقابل برای حذف خطای فرونشانی مجموعه‌پایه می‌باشد. مولکول‌های روح با توجه به توابع موجی مجموعه‌پایه روی آن مولکول قرار داده می‌شوند اما هیچ پتانسیل اتمی برای آنها در نظر گرفته نمی‌شود.

### پیشنه‌ی نظری

درک واکنش‌پذیری شیمیایی و انتخاب بهترین محل جذب برای سامانه‌های مولکولی به طور مؤثر با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی دانسیته قابل توصیف هستند. بنابراین در این مطالعه، به ارزیابی برخی شاخص‌های واکنش که ممکن است برای تجزیه و تحلیل برهم‌کنش‌های مولکولی مفید باشند پرداخته شد. این شاخص‌ها شامل پتانسیل شیمیایی الکترونی<sup>(۴)</sup> ( $\mu$ )، سختی شیمیایی<sup>(۵)</sup> ( $\eta$ )، شاخص الکترون‌خواهی<sup>(۶)</sup> ( $\omega$ )، نرمی واقعی<sup>(۷)</sup> ( $S$ ).

(۱) Density functional theory

(۲) Basis set superposition error

(۳) Counterpoise correction

(۴) Ghost

(۵) Electronic chemical potential

(۶) Chemical hardness  $s$

(۷) Electrophilicity index

(۸) Global softness

(۹) Electronegativity

همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، رفتار جذبی مولکول خردل از طریق اتم گوگرد در نزدیکی اتم آلومینیوم از نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰) به ترتیب با عنوان پیکربندی‌های ۴۰S، ۵۰S و ۶۰S نشان داده شده‌اند. همچنین پیکربندی‌های همانندی برای مولکول خردل از طریق اتم‌های کلر بر روی سطح خارجی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰) در نظر گرفته شده است که به ترتیب ۴۰Cl، ۵۰Cl و ۶۰Cl نام گرفته‌اند.

انرژی‌های جذب خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد برای پیکربندی‌های جذب مختلف در سطح نظری \*B3LYP/6-311 در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. انرژی‌های جذب برای همه‌ی پیکربندی‌های مورد مطالعه قبل و بعد از تصحیح خطای فرونشانی مجموعه‌پایه به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) به دست آمدند. نتیجه‌های موجود در جدول ۱ ویژگی‌های جالبی را نشان می‌دهند. ابتدا اینکه همه‌ی انرژی‌های جذب به دست آمده منفی هستند و این نشان می‌دهد جذب مولکول خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد فرایندی مطلوب است.

برای هر یک از کمپلکس‌های MU-AINNT مورد مطالعه می‌توان در جدول ۱ دید که با به کار بردن تصحیح خطای فرونشانی مجموعه پایه انرژی‌های جذب برای پیکربندی‌های جذب تغییر می‌کنند. در هر صورت با استفاده از تصحیح خطای فرونشانی مجموعه پایه باز هم انرژی‌های جذب مقدارهای منفی هستند. مقدارهای منفی  $E_{ads}^{BSSE}$  و  $E_{ads}$  نشان دهنده‌ی فرایند جذب گرمازا است. به طور کلی اگر انرژی‌های جذب کمتر ۱۵- کیلوکالری بر مول باشد، نشان دهنده جذب فیزیکی بین جاذب و جذب‌شونده می‌باشد. بنابراین نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه نشان می‌دهد که جذب مولکول خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد به طور نسبی ضعیف (کم‌تر از ۱۵-کیلوکالری بر مول) و از نوع فیزیکی می‌باشد. از سویی فرایند جذب فیزیکی برای همه‌ی پیکربندی‌های جذب مورد مطالعه در فاصله ۲،۷۸-۲،۵۶ از سطح نانولوله (نزدیک‌ترین فاصله‌ی بین اتم‌های گوگرد یا کلر از مولکول خردل با اتم یا اتم‌های آلومینیوم از نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد) رخ می‌دهد. از مقایسه مقدارهای  $E_{ads}^{BSSE}$  می‌توان نتیجه گرفت برهم‌کنش مولکول خردل از طریق اتم گوگرد پایدارتر از اتم کلر می‌باشد. یعنی کمپلکس‌های نوع S پایدارتر از کمپلکس‌های نوع Cl می‌باشند.

که در اینجا IP پتانسیل یونیزاسیون و EA الکترون‌خواهی سامانه را نشان می‌دهد. با توجه به قضیه کمپن<sup>(۱)</sup> برای گونه‌های پوسته باز، مقدارهای IP و EA به ترتیب می‌توانند با انرژی اوربیتال‌های HOMO( $E_{HOMO}$ ) و انرژی اوربیتال‌های LUMO( $E_{LUMO}$ ) جایگزین شوند:

$$-E_{LUMO} = IP; -E_{HOMO} = EA \quad (7)$$

در نتیجه می‌توان نوشت:

$$\eta = \frac{1}{2}(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \quad (8)$$

$$\mu = -\chi = \frac{1}{2}(\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO})$$

یک تعمیم مفید دیگر، اصل سختی بیشینه ( $\Delta N$ ) است. این اصل بیان می‌کند که آرایش‌های مولکولی که سختی را بیشینه می‌کنند، برتر هستند. این را به صورت عددی با رابطه زیر می‌توان بیان کرد:

$$\Delta N = \frac{1}{2} \frac{(\mu_{MU} - \mu_{AINNT})}{(\eta_{MU} + \eta_{AINNT})} \quad (9)$$

که ( $\chi$ ) الکترون‌گاتیوی مطلق و ( $\eta$ ) سختی برای گونه‌های واکنش‌دهنده است. شایان ذکر است که تمامی محاسبه‌ها با استفاده از گوسین ۹۸<sup>(۲)</sup> [۳۰] انجام شده است.

## نتیجه‌ها و بحث

به منظور بررسی برهم‌کنش مولکول خردل بر روی سطح خارجی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰) محاسبه نظریه‌ی تابعی دانسیته با استفاده از روش B3LYP و مجموعه پایه‌ی \*6-311 اجرا شد. برای یافتن پایدارترین پیکربندی مولکول خردل بر روی سطح خارجی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰) دو پیکر بندی جذب در نظر گرفته شد، به طوری که مولکول خردل از طریق دو سایت فعال با هر یک از نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰) برهم‌کنش دارد:

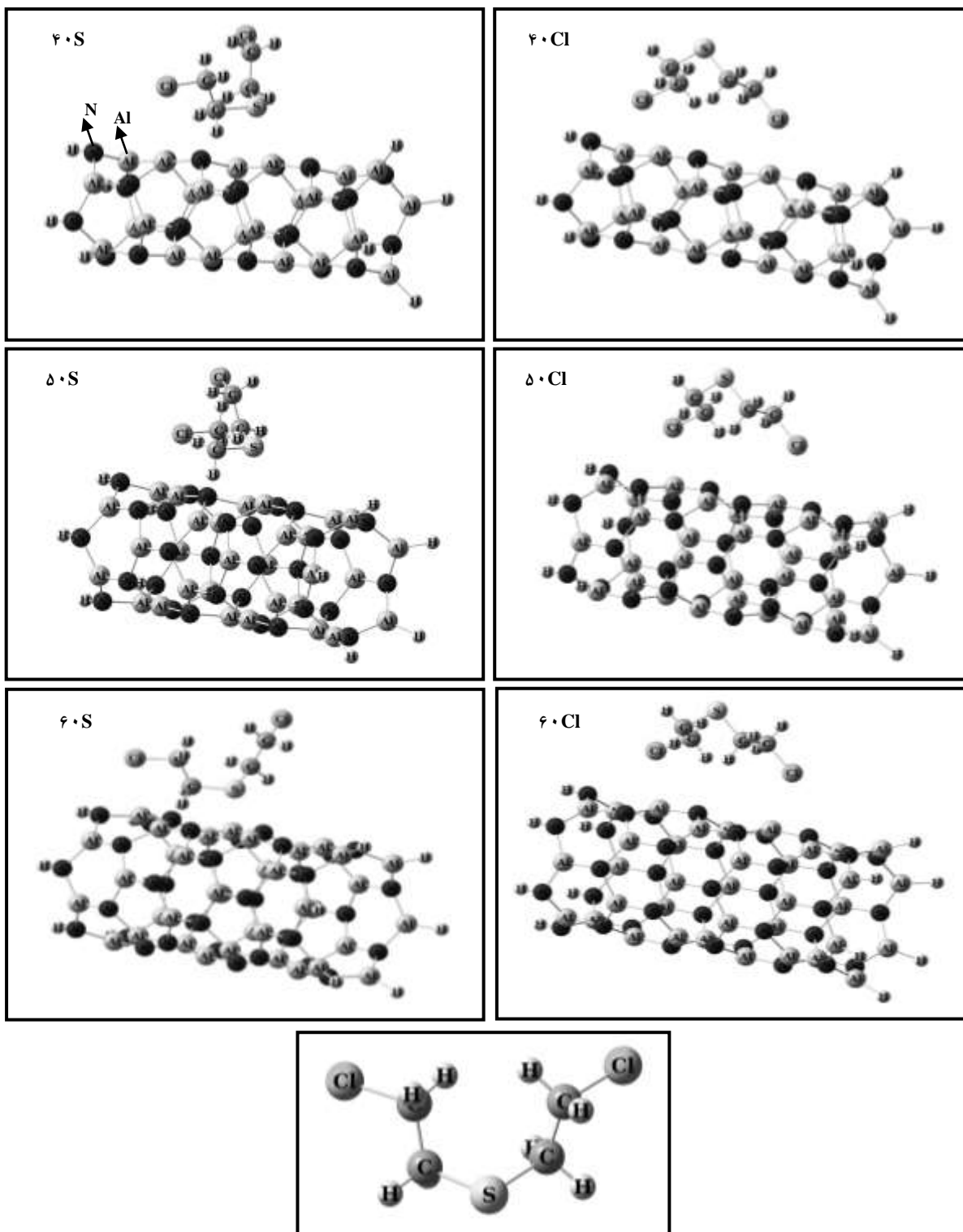
۱- اتم گوگرد (کمپلکس‌های نوع S)

۲- اتم کلر (کمپلکس‌های نوع Cl)

در همه‌ی پیکربندی‌ها، مولکول خردل از طریق اتم‌های گوگرد یا کلر به هر یک از نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰) نزدیک شده است.

(۱) Principle of maximum hardness

(۲) Gaussian 98



شکل ۱- ساختار بهینه شده‌ی بیکربندی‌های گوناگون جذب و مولکول خردل.

جدول ۱- فاصله تعادلی بین مولکول خردل و نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد (RGB-BNNT)، انرژی جذب ( $E_{ads}$ )، انرژی جذب پس از اعمال تصحيح خطای فرونشانی مجموعه پایه ( $E_{ads}^{BSSE}$ )، انرژی اوربیتال‌های HOMO ( $E_{HOMO}$ ) و LUMO ( $E_{LUMO}$ )، شکاف نوار ( $E_g$ ) و گشتاور دوقطبی (DM) برای مولکول خردل، نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد و کمپلکس MU-AINNTs.

| اجزاء    | جهت‌گیری | $R_{MU-AINNT}$ | $E_{ads}$ (kCal/mol) | $E_{ads}^{BSSE}$ (kCal/mol) | $E_{HOMO}$ (eV) | $E_{LUMO}$ (eV) | $E_g$ | DM (Debye) |
|----------|----------|----------------|----------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-------|------------|
| MU       |          | -              | -                    | -                           | -۷,۰۱۰          | -۰,۳۸۴          | ۶,۶۲۵ | ۱,۰۸۳      |
| (۴,۰)    |          | -              | -                    | -                           | -۶,۱۴۵          | -۲,۳۷۶          | ۳,۷۶۹ | ۱۲,۰۰۳     |
| (۴,۰)-MU | ۴۰S      | ۲,۵۵۸          | -۱۲,۹۲۸              | -۱۴,۴۰۴                     | -۶,۰۲۷          | -۲,۳۰۶          | ۳,۷۲۱ | ۱۲,۲۸۶     |
|          | ۴۰Cl     | ۲,۶۰۹          | -۹,۷۶۵               | -۱۰,۶۶۹                     | -۵,۹۹۱          | -۲,۱۶۱          | ۳,۸۳۰ | ۱۳,۷۸۴     |
| (۵,۰)    |          | -              |                      |                             | -۶,۳۶۱          | -۲,۲۱۵          | ۴,۱۴۶ | ۱۱,۸۶۲     |
| (۵,۰)-MU | ۵۰S      | ۲,۵۸۷          | -۱۲,۵۷۱              | -۱۲,۶۹۲                     | -۶,۲۶۴          | -۲,۱۸۸          | ۴,۰۷۶ | ۱۲,۰۰۰     |
|          | ۵۰Cl     | ۲,۶۹۷          | -۹,۲۸۲               | -۷,۶۲۶                      | -۶,۲۱۰          | -۲,۰۹۲          | ۴,۱۱۸ | ۱۲,۸۷۲     |
| (۶,۰)    |          | -              |                      |                             | -۶,۴۵۰          | -۲,۱۲۶          | ۴,۳۲۴ | ۱۲,۶۸۳     |
| (۶,۰)-MU | ۶۰S      | ۲,۶۱۱          | -۹,۱۱۶               | -۹,۹۱۵                      | -۶,۳۹۹          | -۲,۱۱۷          | ۴,۲۸۲ | ۱۲,۶۶۵     |
|          | ۶۰Cl     | ۲,۷۸۲          | -۵,۵۷۵               | -۴,۶۲۹                      | -۶,۳۱۷          | -۲,۰۳۶          | ۴,۲۸۱ | ۱۳,۲۸۴     |

الف) اوربیتال‌های مرزی یعنی اوربیتال‌های HOMO و LUMO مولکول‌های واکنش‌دهنده نقش مؤثری در واکنش دارند. هنگامی که دو مولکول واکنش‌دهنده در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، برهم‌کنشی بین HOMO یکی از مولکول‌ها با LUMO مولکول دیگر به وجود می‌آید که به واکنش بین این دو مولکول منجر می‌شود.

ب) اوربیتال‌های HOMO و LUMO که با یکدیگر برهم‌کنش دارند باید نزدیک‌ترین و کم‌ترین انرژی را نسبت به هم داشته باشند.

ج) در نتیجه انجام واکنش، انتقال بار از HOMO یک مولکول به LUMO مولکول دیگر صورت می‌گیرد. برای آنکه جذب دلخواهی رخ دهد باید همه موردهای گفته شده در بالا در نظر گرفته شود. شکل ۲ شمایی از اوربیتال‌های مرزی مولکول خردل و نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد (۴,۰)، (۵,۰) و (۶,۰) را نشان می‌دهد. برای پی بردن به این موضوع که انتقال الکترون از مولکول خردل به نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد رخ می‌دهد یا برعکس، اختلاف بین اوربیتال HOMO مولکول خردل و LUMO نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد و همچنین اختلاف بین اوربیتال HOMO نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد و LUMO مولکول خردل به دست آورده شد.

در مطالعه‌ی فرایند جذب گاز خردل، پی برده شد پیکربندی ۴۰S منفی‌ترین مقدار  $E_{ads}^{BSSE}$  را نسبت به پیکربندی‌های دیگر دارد در نتیجه مطلوب‌ترین پیکربندی جذبی می‌باشد، این نتیجه با این مشاهده که  $R_{MU-AINNT}$  مربوط به پیکربندی ۴۰S نسبت به پیکربندی‌های دیگر کوتاه‌تر است، سازگار است.

بردار گشتاور دوقطبی الکتریکی ترکیبات ویژگی مهمی است که تغییر بار را هنگامی که مولکول خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد جذب می‌شوند، نشان می‌دهد. مقدارهای گشتاور دوقطبی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد مورد مطالعه بعد از جذب مولکول خردل که با استفاده از محاسبات بهینه‌سازی به دست آمده است، در جدول ۱ فهرست شده‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهند، هنگامی که مولکول خردل به سطح نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد نزدیک می‌شود، اندازه و مسیر بردار گشتاور دوقطبی الکتریکی تغییر می‌کند. از طرفی طی فرایند جذب مولکول خردل گشتاور دوقطبی کل افزایش می‌یابد.

### بررسی اوربیتال‌های مرزی (۱)

در شیمی کوانتوم، برای مثال واکنش‌های دو مولکولی، با استفاده از نظریه‌ی اوربیتال‌های مرزی<sup>(۱)</sup> توصیف می‌شوند. نظریه‌ی اوربیتال‌های مرزی در سه نکته زیر خلاصه می‌شود:

(۱) Frontier orbital

(۲) Frontier orbital theory

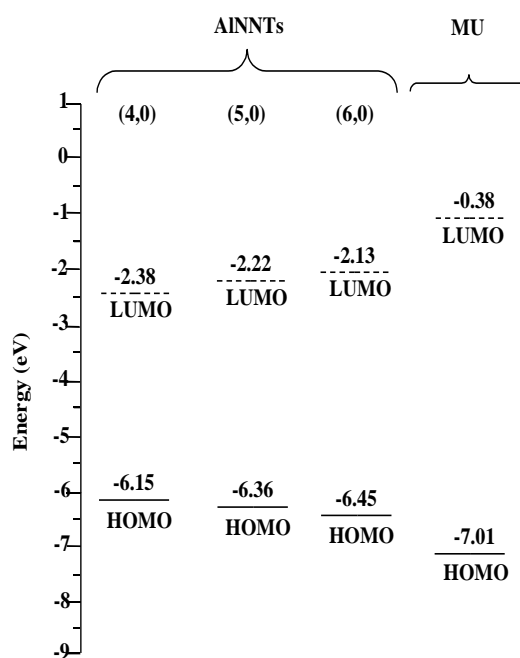
نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد مقدار شکاف نوار افزایش پیدا می‌کند و این تغییر در میزان شکاف نوار با بزرگ‌تر شدن قطر نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد کاهش پیدا می‌کند و این نشان دهنده‌ی این نکته است که با بزرگ‌تر شدن قطر نانولوله حساسیت نانولوله‌ی آلومینوم - نیتريد نسبت به جذب مولکول خردل کاهش پیدا می‌کند. همچنین لازم به ذکر است که بزرگی تغییرات شکاف نوار نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد در اثر جذب مولکول خردل برای پیکربندی  $40S$  که پایدارترین سایت جذبی می‌باشد بزرگ‌تر است.

### توصیف کوانتوم مولکولی

هنگامی که مولکول خردل در کنار هر یک از نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد  $(4,0)$ ،  $(5,0)$  و  $(6,0)$  قرار می‌گیرد مقدار پتانسیل الکتریکی شیمیایی آنها با یکدیگر برابر می‌شود و این به دلیل تمایل الکترون‌ها برای جریان پیدا کردن از ناحیه‌ی با الکترون‌گاتیویته پایین (پتانسیل شیمیایی بالا) به ناحیه‌ی با الکترون‌گاتیویته‌ی بالا (پتانسیل شیمیایی پایین) می‌باشد. اختلاف در الکترون‌گاتیویته نیز از انتقال الکترون  $\Delta N$  ناشی می‌شود در حالی که جمع شاخص‌های سختی آن را مهار می‌کنند. از سوی سختی نیز مقاومت پتانسیل شیمیایی به تغییر در تعداد الکترون‌ها می‌باشد. با توجه به داده‌های جدول ۲ اختلاف الکترون‌گاتیویته و نظریه‌ی اوربیتال‌های مرزی نشان می‌دهد که الکترون از اوربیتال پر مولکول خردل (دارای پتانسیل شیمیایی بیشتر) به اوربیتال خالی نانولوله‌های نانولوله آلومینوم - نیتريد (دارای پتانسیل شیمیایی کمتر) انتقال می‌یابد.

در نتیجه نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد می‌توانند الکترون را از مولکول خردل بپذیرند اما نتیجه‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که مولکول خردل سختی بسیار بالایی برخوردار است که باعث پایدار شدن این مولکول می‌شود. بنابراین مقدار  $\Delta N$  با توجه به جدول ۲ بسیار کوچک است که این نشان می‌دهد که طی فرایند جذب انتقال الکترون بسیار کمی رخ می‌دهد.

با توجه به داده‌های به دست آمده مقادیرهای پتانسیل الکتریکی شیمیایی ( $\mu$ )، سختی ( $\eta$ )، نرمی ( $S$ )، الکترون دوستی ( $\omega$ ) کمپلکس MU-AINNT مقادیرهای متفاوتی از نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد و مولکول خردل به طور مجزا است. مقدار سختی نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد در اثر جذب مولکول خردل تغییر می‌کنند. همچنین مقدار پتانسیل الکتریکی شیمیایی نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد در اثر جذب مولکول خردل افزایش می‌یابد.



شکل ۲- اوربیتال‌های مرزی مولکول خردل و نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد  $(4,0)$ ،  $(5,0)$  و  $(6,0)$ .

اختلاف انرژی محاسبه شده بین LUMO مولکول خردل و HOMO نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد  $(4,0)$ ،  $(5,0)$  و  $(6,0)$  به ترتیب برابر  $5.76$ ،  $5.98$  و  $6.07$  الکترون‌ولت می‌باشد، در حالی که اختلاف انرژی بین LUMO نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد  $(4,0)$ ،  $(5,0)$  و  $(6,0)$  و HOMO مولکول خردل به ترتیب برابر  $4.63$ ،  $4.79$  و  $4.88$  الکترون‌ولت می‌باشد. بنابراین همان‌گونه که مشخص است طبق نکته (ب) برای نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد  $(4,0)$ ،  $(5,0)$  و  $(6,0)$  انتقال الکترون از اوربیتال HOMO مولکول خردل به اوربیتال LUMO نانولوله رخ می‌دهد.

در ادامه برای بررسی هرچه بیشتر فرایند جذب مولکول خردل بر روی نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد  $(4,0)$ ،  $(5,0)$  و  $(6,0)$  اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های HOMO و LUMO یا همان شکاف نوار ( $E_g$ ) را برای مولکول خردل، نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد و کمپلکس‌های MU-AINNT به دست آورده شد. این نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. به این دلیل به بررسی شکاف نوار پرداخته شد زیرا تغییرات در مقدار شکاف نوار در طی فرایند جذب نشان دهنده حساسیت نانولوله‌های آلومینوم - نیتريد نسبت به جذب مولکول خردل می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه نشان می‌دهد که با جذب مولکول خردل بر روی سطح خارجی

جدول ۲- پتانسیل الکتریکی شیمیایی ( $\mu$ )، سختی ( $\eta$ )، نرمی (S)، الکترون دوستی ( $\omega$ ) برای مولکول خردل، نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد ( $4,0$ )، ( $5,0$ ) و ( $6,0$ ) کمپلکس MU-AINNT.

| اجزاء        | جهت‌گیری | $\mu$  | $\eta$ | S     | $\omega$ | $\Delta N$ |
|--------------|----------|--------|--------|-------|----------|------------|
| MU           |          | -۳,۶۹۷ | ۳,۳۱۳  | ۰,۳۰۲ | ۲,۰۶۳    | -          |
| ( $4,0$ )    |          | -۴,۲۶۰ | ۱,۸۸۵  | ۰,۵۳۱ | ۴,۸۱۵    | -          |
| ( $4,0$ )-MU | ۴۰S      | -۴,۱۶۶ | ۱,۸۶۰  | ۰,۵۳۸ | ۴,۶۶۵    | ۰,۰۵۵      |
|              | ۴۰CI     | -۴,۰۴۶ | ۱,۹۱۵  | ۰,۵۵۲ | ۴,۳۳۹    | ۰,۰۴۸      |
| ( $5,0$ )    |          | -۴,۲۸۸ | ۲,۰۷۳  | ۰,۴۸۲ | ۴,۴۳۵    | -          |
| ( $5,0$ )-MU | ۵۰S      | -۴,۲۶۶ | ۲,۰۳۸  | ۰,۴۹۱ | ۴,۳۸۲    | ۰,۰۵۷      |
|              | ۵۰CI     | -۴,۱۵۱ | ۲,۰۵۶  | ۰,۴۸۶ | ۴,۱۸۴    | ۰,۰۴۸      |
| ( $6,0$ )    |          | -۴,۲۸۸ | ۲,۱۶۲  | ۰,۴۶۳ | ۴,۲۵۲    | -          |
| ( $6,0$ )-MU | ۶۰S      | -۴,۲۵۸ | ۲,۱۴۱  | ۰,۴۶۷ | ۴,۲۳۴    | ۰,۰۵۷      |
|              | ۶۰CI     | -۴,۱۷۶ | ۲,۱۴۰  | ۰,۴۶۷ | ۴,۰۷۵    | ۰,۰۴۹      |

بررسی برهم‌کنش بین مولکول خردل و سطح خارجی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد ( $4,0$ )، ( $5,0$ ) و ( $6,0$ ) اجرا شد. بهینه‌سازی ساختار در سطح تئوری \*\*311-6/B3LYP انجام شد. فاصله‌ی تعادلی انرژی‌های جذب قبل و بعد از تصحیح خطای فرونشانی مجموعه‌پایه و خواص الکترونی مولکول خردل و نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد ( $4,0$ )، ( $5,0$ ) و ( $6,0$ ) طی فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت.

دو پیکربندی جذب مختلف به عنوان موقعیت‌های اولیه برای مولکول خردل هنگام قرار گرفتن بر روی سطح خارجی هر یک از نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد ( $4,0$ )، ( $5,0$ ) و ( $6,0$ ) از طریق اتم‌های گوگرد و کلر در نظر گرفته شد. براساس نتیجه‌های به دست آمده مشخص شد که پیکربندی ۴۰S پس و پیش از محاسبه‌ی تصحیح خطای فرونشانی مجموعه پایه دارای منفی‌ترین انرژی جذب در میان پیکربندی‌های جذب می‌باشد. این مشاهده با کوچک‌تر بودن فاصله‌ی تعادلی بین مولکول خردل و نانولوله‌ی آلومینیوم - نیتريد ( $4,0$ ) هم‌خوانی دارد. از سویی انرژی‌های جذب و فاصله‌ی تعادلی نشان می‌دهد که جذب مولکول خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زیگزاگ از نوع فیزیکی است. به طور کلی مقدارهای کوچک انتقال الکترون و  $\Delta N$  و تأثیر اندک جذب مولکول خردل در نزدیکی تراز فرمی در نمودار دانسیته‌ی حالت نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد نشان‌دهنده مقدار ناچیز انتقال الکترون بین مولکول خردل و نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد می‌باشد. پس چنین به نظر می‌رسد،

### بررسی دانسیته‌ی حالت<sup>(۱)</sup> (DOS)

سرانجام برای بررسی و اثبات اینکه نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد می‌توانند به عنوان نانوحسگر برای مولکول خردل مورد استفاده قرار گیرند یا خیر، دانسیته‌ی حالت (DOS) را برای پیکربندی‌های ۴۰S و ۴۰CI محاسبه شد و نتیجه‌های به دست آمده با نانولوله‌ی آلومینیوم - نیتريد ( $4,0$ ) مقایسه شد (شکل ۳). همان‌گونه که در شکل پیداست، می‌توان پی برد که در اثر جذب مولکول خردل بر روی نانولوله‌ی آلومینیوم - نیتريد ( $4,0$ ) نمودار دانسیته‌ی حالت در نزدیکی تراز فرمی تغییر چشمگیری پیدا نکرده است. به عبارت دیگر بعد از جذب مولکول خردل شکاف نوار نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد تغییرات چندانی پیدا نکرده‌اند (جدول ۱ را ببینید).

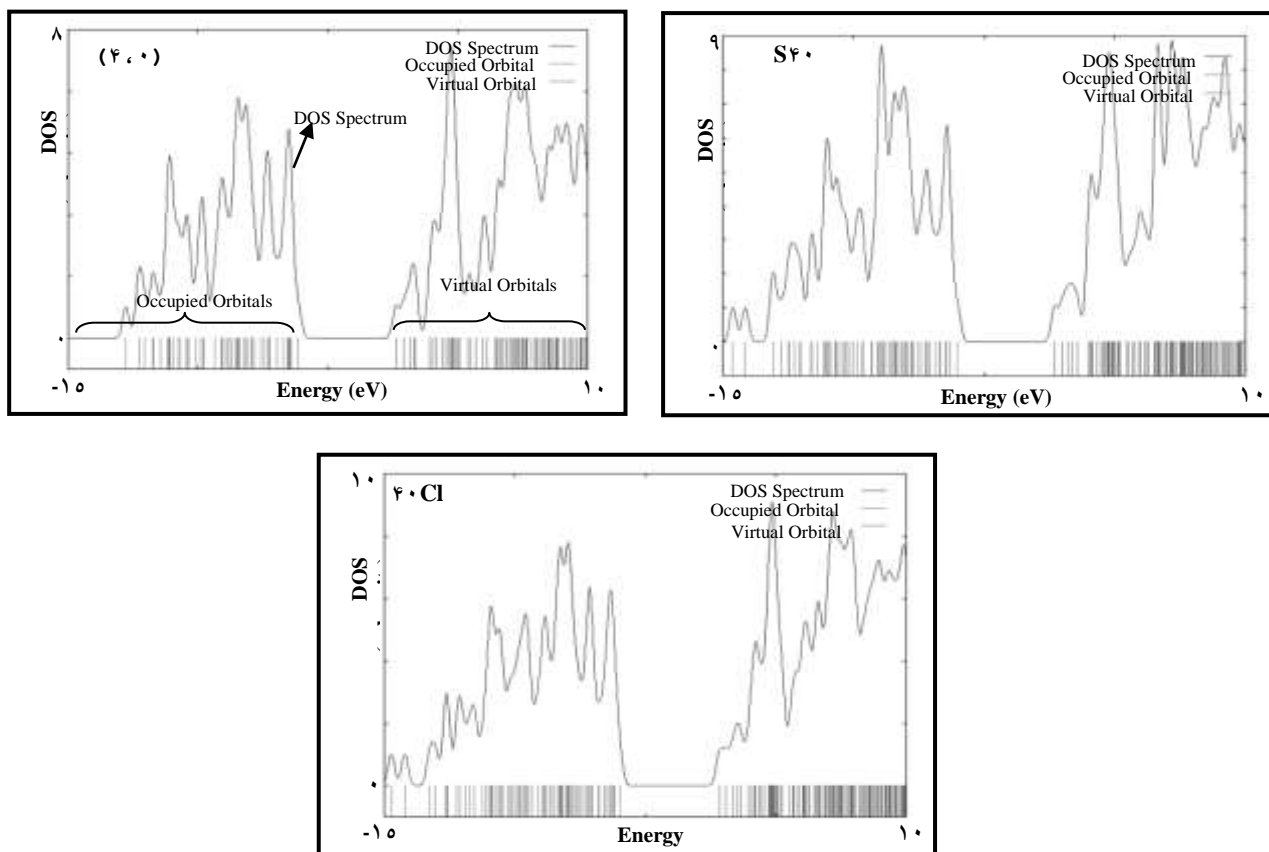
همچنین نتیجه‌ها آشکار می‌کند که نمودار دانسیته‌ی حالت برای پیکربندی‌های جذب در مقایسه با نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زیگزاگ مقدار اندکی به سمت بالا جابه‌جا می‌شوند، که می‌تواند به وسیله‌ی کاهش پتانسیل کولمبی غیر مؤثر در نتیجه‌ی کوچک بودن انتقال بار توصیف شود. افزون بر این تغییرات اندک در تراز فرمی نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد در اثر جذب مولکول خردل نشان دهنده‌ی انتقال بار کوچک بین مولکول خردل و نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد در فرایند جذب می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، محاسبات نظریه‌ی تابعی دانسیته به منظور

(۱) Density of state





شکل ۳- نمودار دانسیته حالت برای نانولوله آلومینیوم - نیتريد (۴،۰) و سایت‌های ۴۰S و ۴۰Cl.

برای تخریب ساختار خردل در حضور واکنشگر سومی مانند ۲-کلرو اتانول عمل کنند.

نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد زيگزاگ برای شناسایی مولکول خردل مناسب نیستند. در عوض با توجه به جذب فیزیکی مناسبی که بین مولکول خردل و نانولوله‌های آلومینیوم - نیتريد دیده شد، می‌توان دریافت چنین سامانه‌هایی می‌تواند به عنوان کاتالیزگر

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۴/۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۱

## مراجع

- [1] Sidell F.R., Borak J., *Chemical Warfare Agents: II. Nerve Agents*, *Ann. Emerg. Med.*, **21**(7): 865-871 (1992).
- [2] Newmark J., *Nerve Agents*, *Neurologist*, **13**(1):20-32 (2007).
- [3] Russell A.J., Berberich J.A., Drevon G.F., Koepsel R.R., *Biomaterials for Mediation of Chemical and Biological Warfare Agents*, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **5**: 1-27 (2003).
- [4] Somani S.M., "Chemical Warfare Agents", Academic Press, London, (1992).
- [5] Seto Y., Kanamori-Kataoka M., Tsuge K., Ohsawa I., Matsushita K., Sekiguchi H., Itoi T., Iura K., Sano Y., Yamashiro S., *Sensing Technology for Chemical Warfare Agents and Its Evaluation Using Authentic Agents*, *Sens. Actuators B.*, **108**(1-2): 193-197 (2005).

- [6] Black R.M., Clarke R.J., Read R.W., Reid M.T.J., [Application of Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry to the Analysis of Chemical Warfare Samples, Found to Contain Residues of the Nerve Agent Sarin, Sulphur Mustard and Their Degradation Products](#), *J. Chromatogr. A.*, **662**(2): 301-321 (1994).
- [7] Stewart C.E., Sullivan Jr. J.B., in: Sullivan Jr. J.B., Krieger G.R. (Eds.), ["Hazardous Materials Toxicology e Clinical Principles of Environmental Health"](#), Williamsand Wilkins, Baltimore, (1992).
- [8] Bismuth C., Borron S.W., Baud F.J., Barriot P., [Chemical Weapons: Documented Use and Compounds on the Horizon](#), *Toxicol. Lett.*, **149**(1-3):11-18(2004).
- [9] Fischer. Schattkowsky K., Martina. ed (in German). Steinkopf, Georg Wilhelm, in: "Sächsische Biografie" (Online ed.). [Institut für Sächsische Geschichte und Volkskunde](#)(2004).
- [10] McGill R.A., Nguyen V.K., Chung R., Shaffer R.E., DiLella D., Stepnowski J.L., Mlsna T.E., Venezky D.L., Dominguez D., [The 'NRL-SAWRHINO': a Nose for Toxic Gases](#), *Sens. Actuators B.*, **65**: 10-13 (2000).
- [11] Marengo A.J., ["Electrochemical Detection of Chemical Warfare Agent Simulants"](#), University of Saskatchewan, Thesis, (2009).
- [12] Collins P.G., Bradley K., Ishigami M., Zettl A., [Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes](#), *Science*, **287**:1801-1804 (2000).
- [13] Kim Y., Lee S., Choi H.H., Noh J.S., Lee W., [Detection of a Nerve Agent Simulant Using Single-Walled Carbon Nanotube Networks: Dimethyl-Methyl- Phosphonate](#), *Nanotechnology*, **21**: 495501(5pp) (2010).
- [14] Wang Y.Y., Yang Z., Hou Z.Y., Xu D., Wei L.M., Kong ES W., Zhang Y.F., [Flexible Gas Sensors with Assembled Carbon Nanotube Thin Films for DMMP Vapor Detection](#), *Sensors and Actuators B.*, **150**(2): 708–714 (2010).
- [15] Wei C., Dai L., Roy A., Tolle T.B., [Multifunctional Chemical Vapor Sensors of Aligned Carbon Nanotube and Polymer Composites](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(5):1412-1413 (2006).
- [12] Horrillo M.C., Martí J., Matatagui D., Santos J.P., Sayago I., Gutiérrez J., Ivanov P., Gràcia I., Cané C., Martin-Fernandez I., [Single-Walled Carbon Nanotube Microsensors for Nerve Agent Simulant Detection](#), *Sensors and Actuators B: Chemical*, **157**(1):253-259 (2011).
- [17] Liu G., Lin Y., [Biosensor Based on Self-Assembling Acetylcholinesterase on Carbon Nanotubes for Flow Injection/Amperometric Detection of Organophosphate Pesticides and Nerve Agents](#), *Anal. Chem.*, **78**(3): 835-843 (2006).
- [18] Cattana K., Kulkarni R.D., Kozlov M., Manohar S.K., [Flexible Carbon Nanotube Sensors for Nerve Agent Stimulants](#), *Nanotechnology*, **17**(16): 4123-4128 (2006).
- [19] Wang F., Gu H., Swager T.M., [Carbon Nanotube/Polythiophene Chemiresistive Sensors for Shemical Warfare Agents](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(16):5392-5393 (2008).

- [20] Lee C.Y., Baik S., Zhang J.Q., Masel R.I., Strano M.S., [Charge Transfer from Metallic Single-Walled Carbon Nanotube Sensor Arrays](#), *J. Phys. Chem. B.*, **110**(23):11055-11061 (2006).
- [21] Joshi K.A., Tang J., Haddon R., Wang J., Chen W., Mulchandani A., [A Disposable Biosensor for Organophosphorus Nerve Agents Based on Carbon Nanotubes Modified Thick Film Strip Electrode](#), *Electroanalysis*, **17**(1): 54-58 (2005).
- [22] Ganji M.D., Tajbakhsh M., Laffafchy M., [Nerve Agents Interacting with Single Wall Carbon Nanotubes: Density Functional Calculations](#), *Solid State Sci.*, **12**(9): (2010) 1547-1553.
- [23] Ahmadian N., Ganji M.D., Laffafchy M., [Theoretical Investigation of Nerve Agent DMMP Adsorption Onto Stonee Wales Defected Single-Walled Carbon Nanotube](#), *Materials Chemistry and Physics*, **135**(2-3): (2012) 569-574.
- [24] Schrotten E., Goossens A., Schoonman J., [Photo- and Electroreflectance of Cubic Boron Phosphide](#), *J. Appl. Phys.*, **83**(3):1660-1663(1998).
- [25] Ferreira V.A., Leite Alves H.W., [Boron Phosphide as the Buffer-Layer for the Epitaxial III-Nitride Growth: A Theoretical Study](#), *J. Cryst. Growth.*, **310**(17):3973-3978 (2008).
- [26] Wu Q., Hu, X Z., Wang, Lu Y., Chen X., Xu H., Chen Y., [Synthesis and Characterization of Faceted Hexagonal Aluminum Nitride Nanotubes](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(34):10176-10177(2003).
- [27] Tang C., Bando Y., Yue C., Gu C., Xu F.F.G., [Fluoridation and Electrical Conductivity of BN Nanotubes](#), *Am.Chem.Soc.*, **127**(18): 6552-6553 (2005).
- [28] Hazarika K.K., Baruah N.C., Deka R.C., [Molecular Sstructure and Rreactivity of Antituberculosis Drug Molecules Isoniazid, Pyrazinamide, and 2-Methylheptylisonicotinate: A Density Functional Approach](#), *Struct. Chem.*, **20**(6):1079-1085 (2009).
- [29] Parr R.G., Szentpaly L., Liu S., [Electrophilicity Index](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(9):1922-1924 (1999).
- [30] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al., "Gaussian 98", Gaussian, Pittsburgh, Pa, USA, (1998).