

بررسی تأثیر داپ کردن عناصر Cu, Cr, N, B و Ni روی خواص الکترونی ساختار C₂₀ به عنوان سنسور گازی برای شناسایی گازهای H₂S و O₃

مجله علمی پژوهشی و مهندسی شیمی (سال ششم)
شماره ۲۱ / بهار ۱۳۹۹ / ص ۹-۱

تاریخ دریافت مقاله: بهمن ۱۳۹۸
تاریخ پذیرش مقاله: اسفند ۱۳۹۸

مریم نیکزاد^۱، عارف امینی تبار^۲

^۱ استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

^۲ دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

نام نویسنده مسئول:

مریم نیکزاد

چکیده

با توجه به اثرات زیان بار محیطی و زیستی گازهای سولفید هیدروژن و اورون، بررسی خواص گاز-سنسوری ساختار C₂₀ و همچنین تأثیر داپ عناصر B, Ni, Cr, N, Cu روی این خواص نسبت به گازهای H₂S و O₃، هدف این پژوهه قرار گرفت. برای رسیدن به این هدف از تئوری تابعیت چگالی و تابع پتانسیل هبیریدی جدید استفاده شد. به منظور بررسی و تحلیل دقیق داده روش‌های آنالیز اوربیتال‌های پیوندی طبیعی و همچنین پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که ساختار خالص C₂₀ دارای توزیع بار تقریباً یکنواخت است و با توجه به مقدار شکاف انرژی، به عنوان نیمه‌هادی رفتار می‌کند. با داپ کردن عناصر هم تناوب اتم کربن (B,N) تغییرات ساختاری محسوسی دیده نشد و شکاف انرژی کمی بیشتر از حالت خالص ساختار C₂₀ گردید. ولی تمرکز بار مثبت و منفی به ترتیب روی اتم‌های B و N در ساختار داپ شده، مشاهده شد. بعد از داپ عناصر واسطه (Cu, Ni, Cr) به دلیل اختلاف توابی با اتم کربن، تغییرات ساختار و الکترونی قابل محسوسی دیده شد. شکاف انرژی افزایش پیدا کرد و تمرکز بار مثبت روی اتم‌های فلزات واسطه بود. با بررسی انرژی برهمنکنش بین گازهای H₂S و O₃ و ساختار خالص مشخص شد که مولکول C₂₀ جاذب بسیار ضعیفی نسبت به گاز H₂S است. این در حالیست که بین مولکول C₂₀ و O₃ پیوند کووالانسی تشکیل گردید. باید اضافه کرد که در تمامی موارد داپ شده انرژی برهمنکنش نسبت به گاز H₂S افزایش و نسبت به گاز O₃ کاهش.

واژگان کلیدی: سنسور گازی، خانواده فولرن، فلزات واسطه، تئوری تابعیت چگالی، اوربیتال‌های پیوندی طبیعی، انرژی برهمنکنش.

مقدمه

گاز سولفید هیدروژن به طور طبیعی در گازهای آتشفسانی، گاز طبیعی و تولیدات نفت خام وجود دارد [۱]. علاوه بر فضولات حیوانی و انسانی، تجربه مواد آلی در غیاب اکسیژن توسط میکرواورگانیسم‌ها باعث تولید این گاز می‌شود [۲]. با وجود اینکه این گاز بی‌رنگ بسیار استعمال پذیر، خورنده و سمی است، فعالیت‌های انسانی مهم‌ترین نقش را در انتشار این گاز در اتمسفر دارد. به طور دقیق‌تر، گاز سولفید هیدروژن یک محصول جانبی قابل انتظار در فرایندهای صنعتی مختلفی نظیر پالایش نفت، تولید کاغذ و بسته‌بندی غذایی است [۳]. با وجود آگاهی از تأثیرات محیطی گاز سولفید هیدروژن در دهه‌های گذشته، هنوز نگرانی‌های زیادی در مورد اثرات ناشناخته این گاز خطرناک روی زندگی بشر و یا به طور کلی روی اکوسیستم‌ها وجود دارد. در کنار گاز سولفید هیدروژن، گاز اوزون به عنوان یکی از آلوتروب‌های اکسیژن که مقدار زیادی از پرتوهای مخرب خوشید را در لایه‌های بالای اتمسفر زمین حذب می‌کند، سبب آسیب به بافت‌های حیوانی و گیاهی در غلظت‌های بالا (در حدود ۰/۱ ppm) می‌شود [۴]. بر این اساس، تحقیقات زیادی در زمینه شناسایی این گازها در سال‌های گذشته انجام شده است.

تحقیقات محاسباتی و آزمایشگاهی دلالت بر این دارد که گرافن و نانولوله‌های کربنی پتانسیل بالای در شناسایی گازها از خود نشان می‌دهند. در واقع وجود الکترون‌های π در این ساختارها، نقش کلیدی ایفا می‌کند [۵]. در همین راستا، تحقیقات گسترده‌های روی برهمنکش بین این ساختارها و گونه‌های گازی مختلف برای کابردهای شناسایی گاز متumer کر شده‌اند. محاسبات کامپیوتروی مانند استفاده از نانولوله کربنی تک لایه به عنوان سنسور گازی برای شناسایی اوزون [۶]، تأثیر نقص ساختاری روی خواص گاز-سنسوری نانولوله کربنی برای اوزون [۷]، بررسی تئوری و آزمایشگاهی روی گرافن به عنوان سنسوری گازی برای اوزون [۸]، بررسی جذب H_2S و SO_2 روی نانولوله کربنی داپ شده با فلز [۹]، حساسیت بالای گرافن و گرافن اکساید نسبت به گازهای سمی نظیر CO ، NO_2 ، NH_3 و C_60 [۱۰] و غیره. علاوه بر این ساختارها، فولرن هم گزینه مناسبی برای استفاده در سنسورهای گازی است. اگرچه بررسی‌های تئوری نشان داده است که کاندید مناسبی برای سنسور گازی به دلیل انتقالات باری کوچک نیست، هتروفولرن (فولرن داپ شده با N, B, Si) توجه زیادی را اخیراً به خود جلب کرده است [۱۱]. افزایش جذب اکسیژن روی فولرن داپ شده با B [۱۲]، فولرن داپ شده با S برای شناسایی ید [۱۳]، نمایش غلظت محیطی گازهای NO و NO_2 با استفاده از فولرن داپ شده با N و B [۱۴] نمونه‌هایی در این زمینه هستند. با این وجود، هنوز در مورد خواص گاز-سنسوری دیگر اعضای خانواده فولرن نسبت در مورد گازهای سمی جای پرستش باقی است. تعداد مطالعات اندکی در این زمینه وجود دارند [۱۵ و ۱۶]. بر همین اساس، در گزارش پیش رو، C_{20} به عنوان کوچکترین عضو از خانواده فولرن، به عنوان کاندیدی در زمینه شناسایی گازهای H_2S و O_3 مورد مطالعه قرار گرفت. همچنان، اثر داپ عناصری مانند Cu, B, N, Cr, Ni در خواص الکترونی ساختار C_{20} با توجه به این نکته که فلزات واسطه به دلیل داشتن اوربیتالهای d احتمال جذب را افزایش میدهد [۱۷]، مورد مطالعه قرار گرفت.

جزئیات محاسبات

تمام محاسبات و آنالیزهای مربوطه در این گزارش با استفاده از نرم افزار تجاری گوسین ۰.۹ [۱۷] انجام گرفته است. فرایند بهینه سازی و بدست آوردن خواص الکترونی ساختارهای استفاده شده، با استفاده از تئوری تابعیت چگالی (DFT) صورت گرفته است. حد آستانه همگرایی انرژی برای بهینه سازی ساختارها، 10^{-8} انتخاب شد.

پتانسیل هیبریدی CAM-B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) به عنوان تابع تبادلی-همبستگی که ترکیبی از تصحیح بلند برد و B3LYP به کار برده شد [۱۸]. به منظور دقت بالا، مجموعه پایه ای که برای محاسبات در نظر گرفته شد، (g, d, p)(++)₆₋₃₁₁ بود که قطبش دوگانه شکاف-والانس را شامل می‌شود. چگالی حالتها برای ساختار خالص C_{20} و داپ شده با عناصر ذکر شده در بالا، با استفاده از نرم افزار GassSum 3.0 انجام شد. علاوه بر این، از آنالیز اوربیتالهای پیوندی طبیعی (NBO) برای تفسیر و تحلیل دقیق داده‌های بدست آمده استفاده شد. باید اضافه کرد که خواص مهمی از C_{20} نظیر انرژی برهمکنش، پتانسیل شیمیایی، سختی، نرمی و الکترونخواهی بررسی شده است. مفهوم پتانسیل شیمیایی برای اولین بار توسط پارل و همکاران [۱۹] در سال ۱۹۹۰ مطرح شد و با استفاده از رابطه زیر بدست می‌اید: [۲۰]

$$\mu = \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (1)$$

که در این رابطه E_{LUMO} و E_{HOMO} به ترتیب پتانسیل شیمیایی، انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی پر(HOMO) و پایین ترین اوربیتال مولکولی خالی(LUMO) است. همچنین سختی تئوری کوپمن [۲۰]، نرمی و الکترون دوستی طبق روابط زیر محاسبه شد [۲۰].

$$\eta = \frac{(-E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (2)$$

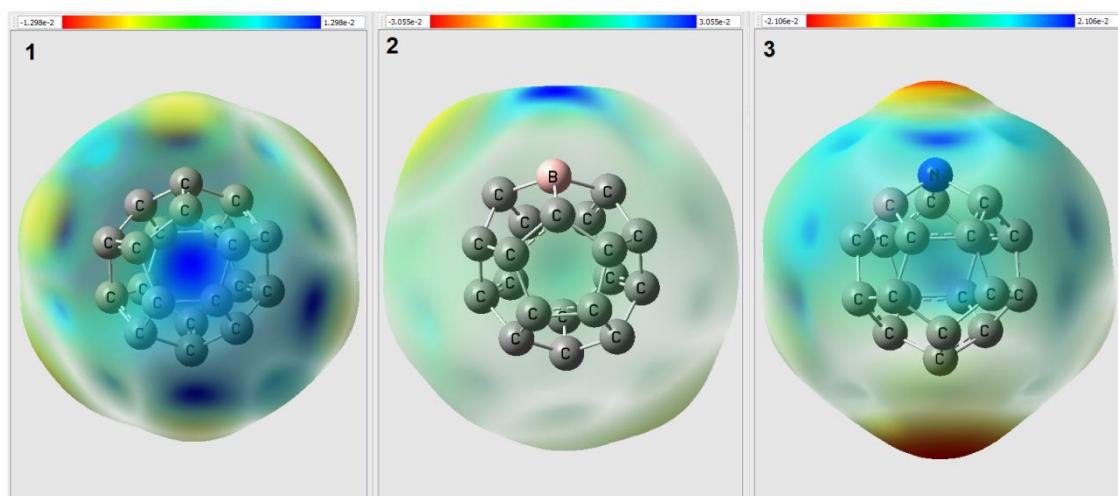
$$S = \frac{\eta}{2} \quad (3)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4)$$

که در این روابط به ترتیب η ، S و ω معرف سختی، نرمی و الکترونodosی است.

نتایج و بحث

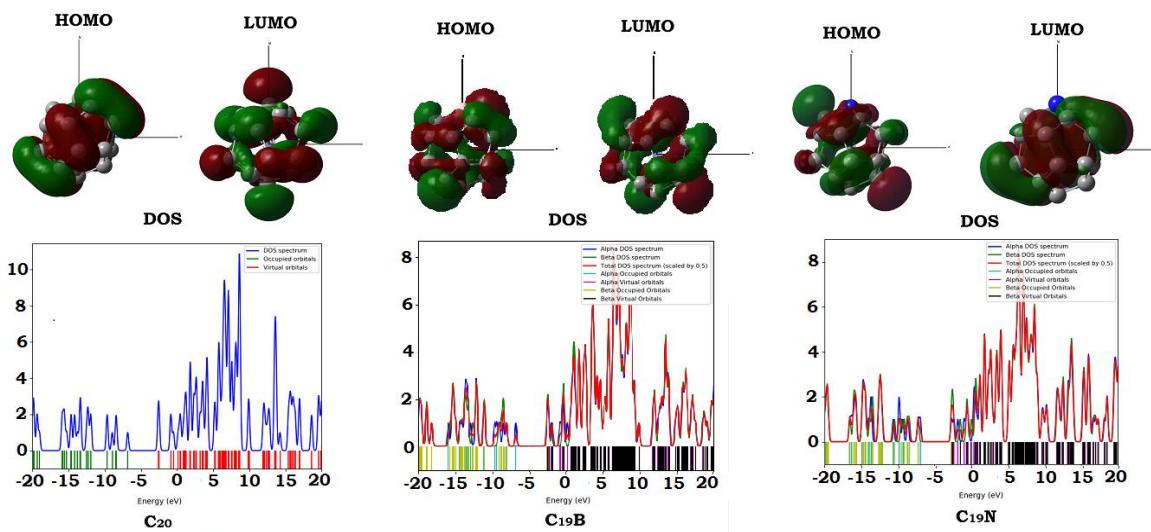
بعد از بهینه سازی ساختار C_{20} ، پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی (MEP) نشان میدهد که توزیع بار الکتریکی تقریباً به طور یکنواخت در سرتاسر ساختار توزیع شده و این نشان از تقارن ساختار دارد(شکل ۱). همچنین با استفاده از آنالیز بار NBO مشخص میشود که دامنه بار الکتریکی بین -0.035 و 0.063 بار الکترون است که دلالت بر توزیع تقریبی یکنواخت بار دارد. بر اساس تحلیل اوربیتال مولکولی مرکز متراز(CMO)، اوربیتالهای اتمی π و π^* اتمهای کربن، در تشکیل تابع موج LUMO و HOMO بیشترین سهم را به خود اختصاص داده اند. فاصله انرژی بین LUMO و HOMO (شکاف انرژی) برابر 4.24 eV است که نشان از خاصیت نیمه هادی مولکول C_{20} است.



شکل ۱- پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی C_{20} در سه حالت (۱) خالص (۲) داپ شده با بور (۳) داپ شده با نیتروژن

در ادامه با جایگزین کردن یک اتم کربن با عناصر Cu, Ni, Cr, N, B و سپس بهینه سازی ساختار، خواص الکترونی C_{20} با توجه به اینکه اتم داپ شده متعلق به کدام گروه و ردیف است، تغییر میکند. با اضافه کردن اتم B که هم ردیف اتم کربن و متعلق به گروه سوم است و به دلیل اختلاف کم شعاع اتمی بین بور و کربن، ساختار C_{20} از لحاظ طول پیوند و زوایا تغییرات چندانی بعد از بهینه سازی نشان نمیدهد. ولی تحلیل MEP نشان میدهد که بار مثبت روی اتم بور مرکز است که البته این امر به دلیل الکترونگاتیویته کمتر اتم بور نسبت به کربن قابل انتظار بود. با این وجود، تحلیل CMO مشخص میکند که اوربیتالهای اتمی اتم بور نقشی در تشکیل تابع موج HOMO و LUMO ندارند و در نتیجه نباید شکاف انرژی تغییر چندانی داشته باشد که مقدار 4.26 eV برای شکاف انرژی، مovid این مطلب است. بهینه سازی ساختار بعد از داپ اتم نیتروژن حکایت از تغییرات کوچکی در ساختار C_{20} دارد که مانند اتم بور، اتم نیتروژن نیز هم ردیف اتم کربن است و اختلاف شعاع اتمی بین این دو اتم کوچک است. با این حال، برخلاف اتم بور و بر اساس تحلیل MEP این بار تراکم بار منفی رو اتم نیتروژن است و این امر سبب میشود که اوربیتال اتمی اتم نیتروژن به همراه اتم کربن در تشکیل تابع موج HOMO سهم داشته باشد. بنابراین به دلیل جاذبه بیشتر اتم نیتروژن، HOMO از لحاظ انرژی به سمت مقدار منفی جابجا میشود، ولی این جابجایی در LUMO نیز دیده میشود که موج میشود شکاف انرژی برای مورد داپ اتم نیتروژن مانند مورد داپ اتم بور یعنی

۴.۲۶eV باشد(جدول ۱). نمایش سه بعدی HOMO و LUMO و همچنین نمودارهای چگالی حالتها (DOS) که در شکل ۲ گزارش شده اند، نیز به خوبی تغییرات ساختار الکترونی را به بیان میکند.

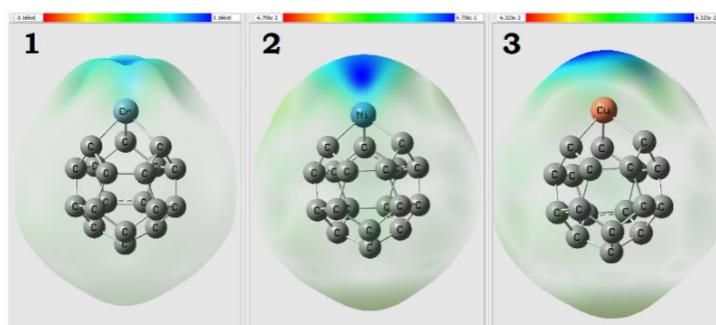
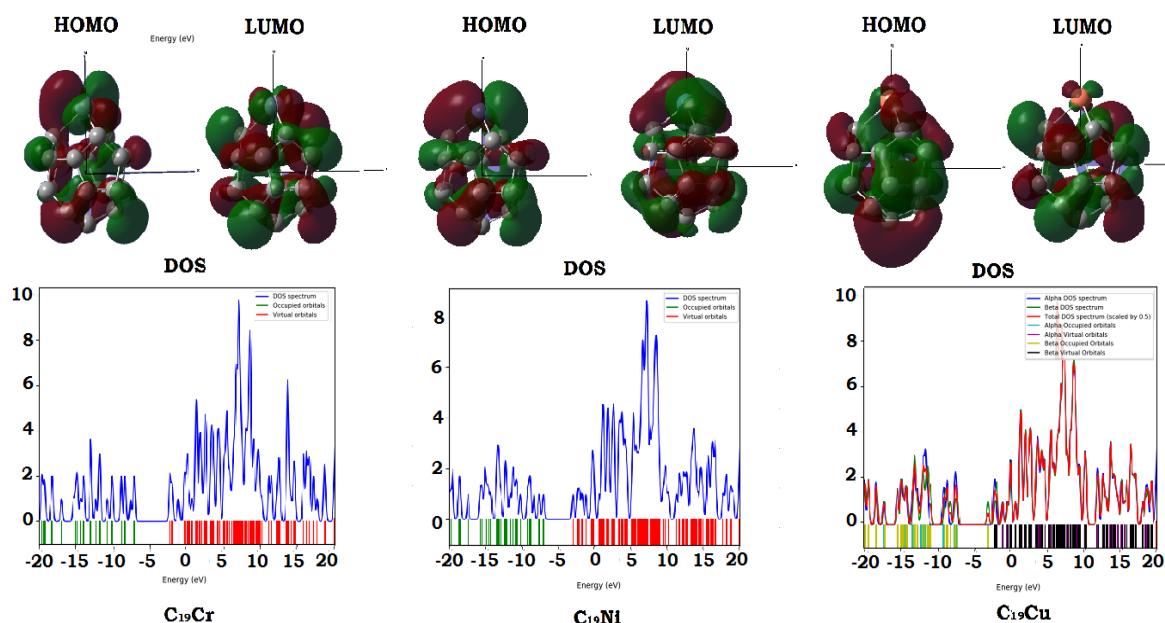


شکل ۲- نمای شماتیک فضایی اوربیتالهای مولکولی و نمودار DOS ساختار C_{20} در سه حالت

جدول ۱- سطح انرژی LUMO, HOMO و اختلاف بین آنها

structure	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E_g (eV)
C_{20}	-6.82	-2.59	4.23
$C_{19}B$	-6.83	-2.57	4.26
$C_{19}N$	-6.93	-2.67	4.26
$C_{19}Cr$	-7.06	-2.24	4.82
$C_{19}Ni$	-6.97	-2.94	4.03
$C_{19}Cu$	-7.54	-2.41	5.13
H_2S	-8.906	0.196	9.102
O_3	-11.49	-3.98	7.51

تأثیر داپ کردن فلزات واسطه در ساختار الکترونی C_{20} متفاوت از تاثیر داپ عناصر N, B است. از یک طرف عناصر واسطه هم ردیف با کربن نیستند و از طرفی دیگر اوربیتالهای اتمی d آنها درگیر است، در حالیکه برای اتمهای تناوب دوم، این اوربیتالهای اتمی p است که نقش تعیین کننده ای ایفا میکنند. تغییر فاحش طول پیوند، بعد از بهینه کردن ساختارهای $C_{19}Cr$, $C_{19}Ni$ و $C_{19}Cu$ اولین موردی است که مشاهده میشود. در حالیکه دامنه طول پیوندهای C-C در ساختار C_{20} بین ۱.۳۹ تا ۱.۵۳ Å آنگستروم است، با اضافه شدن فلزات واسطه مذکور، این دامنه تا ۱.۹۹ آنگستروم هم میرسد و این تغییر طول پیوند، تغییرات زاویه پیوندی و در نهایت تغییر زیاد ساختار الکترونی را در پی خواهد داشت. آنالیز MEP (شکل ۳) نشان میدهد که در تمام موارد از داپ فلزات واسطه، تمرکز بار مثبت روی فلزات واسطه (Cr, Ni, Cu) است که با توجه به اختلاف الکترونگاتیویته بین این فلزات واسطه و کربن، قابل انتظار است. با توجه به عدد اتمی فلزات واسطه و به بیان دیگر جاذبه هسته این عناصر انتظار جایجا شدن ترازهای الکترونی به سمت انرژیهای منفی میشود اما با این وجود مشارکت اوربیتالهای اتمی d فلزات واسطه درتابع موج HOMO و LUMO با استفاده از تحلیل CMO دیده میشود. بنابراین، انتظار میرود که اوربیتالهای HOMO و LUMO نسبت به ساختارهای بررسی شده بالا به سمت انرژیهای منفی جایجا میشوند. جدول ۱ این جایجایی ها را در مقایسه با دیگر ساختارها، به خوبی نشان میدهد. از طرفی دیگر انرژی شکاف ساختار داپ شده با فلزات واسطه به نسبت ساختار خالص و داپ شده C_{20} با بور و نیتروزن، بیشتر شده است. شکل سه بعدی HOMO و LUMO و همچنین نمودار DOS ساختار داپ شده C_{20} با فلزات واسطه در شکل ۴ نمایش داده شده است.

شکل ۳- پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی C_{20} در سه حالت (۱) داپ شده با کروم (۲) داپ شده با نیکل (۳) داپ شده با مسشکل ۴- نمای شماتیک فضایی اوربیتالهای مولکولی و نمودار DOS ساختار C_{20} در سه حالت داپ شده با فلزات واسطه

- شاخصهای جهانی

همانطورکه در مقدمه عنوان شد، تاثیر داپ کردن عناصر C_{20} مانند، پتانسیل شیمیابی (μ)، سختی (η)، نرمی (S) و الکترون دوستی (Ω) مورد بررسی قرار گرفت که تمامی این پارامترها به همراه انرژی HOMO و شکاف انرژی (E_g) در جدول ۲ گزارش شده اند.

جدول ۲- سطح انرژی LUMO, HOMO و اختلاف بین آنها و شاخصهای جهانی- اعداد بر حسب

الکترون ولت گزارش شده اند. البته پارامتر Ω بدون بعد است

structure	μ	η	S	ω
C_{20}	-4.71	2.12	1.057	5.23
$C_{19}B$	-4.70	2.13	1.065	5.19
$C_{19}N$	-4.80	2.13	1.065	5.41
$C_{19}Cr$	-4.65	2.41	1.205	4.49
$C_{19}Ni$	-4.96	2.02	1.008	6.09
$C_{19}Cu$	-4.98	2.57	1.283	4.83
H_2S	-4.355	4.551	2.2755	2.08
O_3	-7.735	3.755	1.8775	7.98

به طور کلی انرژی HOMO را میتوان معادل با پتانسیل یونیزاسیون در نظر گرفت و همچنین انرژی LUMO متناظر به الکترون خواهی است. با این استدلال و جابجایی تراز انرژی HOMO به سمت انرژیهای منفی با اضافه کردن ناخالصیهای مورد نظر، پتانسیل یونیزاسیون افزایش پیدا میکند. با مراجعت به ستون پتانسیل شیمیایی و منفی تر شدن این پارامتر با اضافه کردن ناخالصی از بالا به پایین، خاصیت پذیرفتن الکترون افزایش میباید و به تبع از پایین به بالای ستون، خاصیت دهنده گی الکترون افزایش می یابد. سختی پارامتری، برای معرفی مقاومت یک ساختار برای تبادل ابر الکترونی با محیط اطراف است. با این تعریف میتوان نتیجه کرد که از بالا به پایین جدول، مقاومت برای تبادل ابر الکترونی با محیط افزایش میباید. پارامتر الکترون دوستی معرف مقدار انرژی پایداری مولکول وقتی مقدار بار زیادی بدست می آورد که با این مفهوم، مولکولهای بالا جدول، پایداری بیشتری از خود نشان میدهند. البته لازم به یادآوری است که روندهای بالا بدون در نظر گرفتن گازهای H_2S و O_3 بوده است. به طور خلاصه و در یک نگاه کلی، از لحاظ پتانسیل شیمیایی مولکول H_2S قویترین دهنده الکترون و مولکول اوزون قویترین گیرنده الکترون میباشد که با توجه به نمودارهای سختی، نرمی و الکترون دوستی، این روند تایید میشود.

- خاصیت گازی سنسوری جاذب‌ها نسبت به H_2S و O_3

به منظور دقت در محاسبات، مولکولهای گاز H_2S و O_3 به علت عدم تقارن، از جهت‌های مختلف نسبت به مولکولهای جاذب قرار گرفته و سپس بهینه شدند. در نهایت بهترین موقعیت و منفی ترین انرژی برهمکنش گزارش شده است. به عنوان نمونه H_2S میتواند از سمت هیدروژنهای یا گوگرد به جاذب نزدیک شود. لازم به یادآوری است که مقدار انرژی برهمکنش طبق رابطه ۵ محاسبه شده که این رابطه برای محاسبه انرژی برهمکنش در حالت گازی مناسب است. مقدار انرژی برهمکنش کمپلکس‌های محاسبه شده در جدول ۳ گزارش شده است. در ادامه به بررسی و تحلیل این داده‌ها پرداخته شده است.

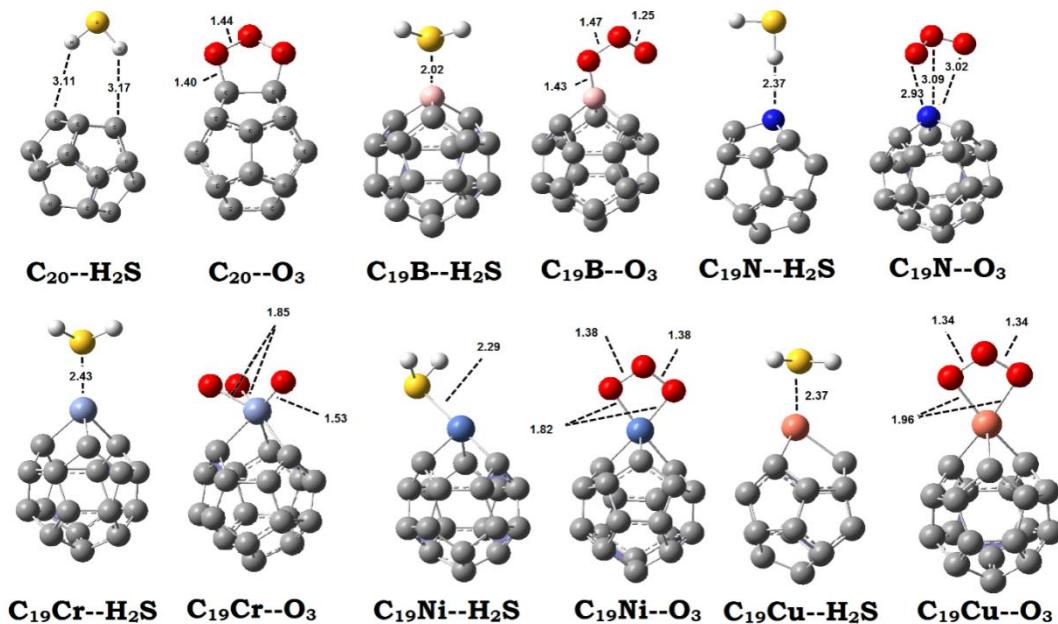
$$E_{binding} = E_{adsorbent-gas} - (E_{adsorbent} + E_{gas}) \quad (5)$$

جدول ۳- مقادیر انرژی برهمکنش بر حسب kcal/mol

structure	H_2S	O_3
C_{20}	-1.054	-112.223
$C_{19}B$	-14.513	-83.223
$C_{19}N$	-2.059	-2.696
$C_{19}Cr$	-22.402	-147.341
$C_{19}Ni$	-21.633	-69.849
$C_{19}Cu$	-17.785	-43.664

نتایج نشان میدهد که در حالت خالص، ساختار C_{20} جاذب مناسبی برای جذب H_2S به دلیل انرژی برهمکنش خیلی کوچک نیست. ولی با داپ کردن عناصر B, N, Cr, Ni و Cu مقدار انرژی برهمکنش منفی تر شده و به محدوده جذب فیزیکی میرسد. البته منفی ترین مقدار مربوط به عنصر نیکل است. وقتی انتقالات الکترونی بین دو واحد یعنی ساختار خالص و داپ شده C_{20} به عنوان جاذب H_2S به عنوان جذب شونده را با استفاده از تئوری اختلال مرتبه دوم آنالیز NBO مورد بررسی قرار میگیرد، روشن میشود که انتقالات الکترونی از سمت گاز H_2S به سمت جاذب بوده که این انتقالات باعث پایداری کلی کمپلکس جاذب و جذب شونده میشود و همین امر باعث منفی تر شدن انرژی جاذب و جذب شونده در کنار هم نسبت به حالت جدا از هم میشود. این امر در نهایت به منفی تر شدن انرژی برهمکنش میگردد. وقتی به جدول ۱ ستون مقادیر پتانسیل شیمیایی رجوع شود، این روند قابل توجیح است. با در نظر گرفتن مفهوم پتانسیل شیمیایی که معیاری از تمایل پذیرفتن الکترون است، گاز H_2S کمترین پتانسیل را به خود اختصاص داده و در میان دیگر ساختارها، طبیعی است که نقش دهنده الکترون را ایفا میکند. با افزایش عناصری مذکور به عنوان داپ شونده، اختلاف پتانسیل بین H_2S و ساختارهای داپ شده بیشتر شده و انتقالات بار بین جاذب و جذب شونده بیشتر شده و در نهایت منجر به منفی تر شدن انرژی برهمکنش با داپ شدن ساختار C_{20} میشود. این در حالیست که ساختار C_{20} در حالت خالص خود، با O_3 پیوند کوالانسی تشکیل میدهد. به بیان دیگر انرژی آزاد شده از تشکیل این کمپلکس در مرتبه تشکیل پیوند کوالانسی یا جذب شیمیایی است. انرژی جذب بالا، ناخواسته چالش فرایند واجذب را مطرح میکند و میتوان ساختار خالص C_{20} را تبدیل به جاذبی نامناسب برای جذب اوزون تبدیل کند. هر چند با داپ ناخالصی‌های مورد نظر به ساختار C_{20} ، میزان این انرژی را مثبت تر میکند ولی باز هم مرتبه آن از جذب فیزیکی بالاتر است و این امر همچنان چالش فرایند بازیابی جاذب را برای استفاده‌های بعدی باقی نگاه میدارد. وقتی به جدول ۱ باز میگردیم و مقادیر پتانسیل شیمیایی اوزون را با دیگر ساختارهای C_{20} مقابله میکنیم اختلاف زیاد بین پتانسیل شیمیایی این ساختارها نمایان شده و این امر تشکیل

پیوند کووالانسی را توجیه میکند. در ادامه نحوه قرار گیری مولکولهای H_2S و O_3 نسبت به حالت‌های مختلف ساختار C_{20} و فاصله بین آنها بر حسب آنگستروم نشان داده شده است(شکل ۵).



شکل ۵- نحوه قرار گیری مولکولهای H_2S و O_3 بعد نسبت به ساختارهای خالص و داپ شده C_{20} بعد از بهینه سازی

با وجود منفی تر شدن انرژی برهمنکنش بعد از داپ عناصر مورد نظر، ساختار داپ شده با N انرژی باندینگ منفی بسیار ناچیزی در مقایسه با سایر ترکیبات ناخالص C_{20} نشان میدهد هر چند این انرژی نسبت با ساختار خالص C_{20} بیشتر است. وقتی فاصله مولکولهای گاز H_2S و O_3 از ساختار دیگر C_{19}N با دو ساختار دیگر C_{19}B و C_{20} مقایسه میشود، این فاصله برای ساختار C_{19}N بیشترین مقدار را دارد. از طرفی دیگر با مراجعه به آتالیز MEP (شکل ۲ و ۳) مشاهده میشود که تنها در ساختار C_{19}N است که تمرکز بار منفی رو اتم داپ شده است. حتی این تمرکز بار منفی در سمت دیگر مولکول و مقابل اتم نیتروژن دیده میشود. این در حالیست که در سایر ساختارهای ناخالص C_{20} بار مثبت روی عناصر B, Ni, Cr, Cu و C_{19} متمرکز است. بنابراین تمرکز بار منفی رو اتم نیتروژن دلیل پایین بودن مقدار انرژی برهمنکنش است.

نتیجه‌گیری

بررسی خواص گاز-سنسوری ساختار C_{20} نسبت به دو گاز H_2S و O_3 در این پروژه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با داپ عناصر Cu و Ni , Cr , N , B تلاش شد تا این خاصیت بهبود پیدا کند. برای سوق به این هدف روش تثویر تابعیت چگالی از طریق نرم افزار گوسین استفاده شد. تمام ساختارها ابتدا بهینه شده و بعد، از آنالیز NBO برای تحلیل داده استفاده شد. نتایج داپ کردن نشان میدهد که با اضافه کردن عناصر B و N تغییرات ساختاری محسوسی به دلیل هم تناوب بودن این عناصر با کربن در ساختار C_{20} حاصل نشد و تنها باعث افزایش ناچیزی در میزان شکاف انرژی میشود. با داپ فلزات واسطه Cu , Ni , Cr و N به دلیل اختلاف در تناوب این عناصر با اتم کربن و به تبع اختلاف در شعاع اتمی، تغییرات زیادی در طول پیوندها میشود. همچنین به دلیل مشارکت اوربیتالهای اتمی d عناصر واسطه درتابع موج HOMO و LUMO موجب از یک سو و عدد اتمی بالا عناصر واسطه در نهایت باعث میشود شکاف انرژی افزایش پیدا کند. آنالیز MEP نشان میدهد که تراکم بار مثبت در تمام موارد روی اتمهای داپ شونده میباشد، البته در مورد اتم نیتروژن این امر اتفاق نمیافتد و بار منفی روی اتم نیتروژن است. بعد از قرار دادن گازهای مورد مطالعه به عنوان جذب شونده روی ساختارهای مورد نظر و H_2S بهینه سازی ساختار مشخص شد که در حالت خالص ساختار C_{20} نسبت به گاز H_2S و O_3 جاذب خوبی نیست، زیرا میزان جذب روی O_3 بسیار ضعیف است. ولی جذب O_3 روی C_{20} بسیار قویست. به بیانی دیگر، پیوند کوالانسی تشکیل میشود و این امر چالش بازیابی جاذب را مطرح میکند. ولی داپ عناصر مذکور تغییرات شگرفی در میزان انرژی برهمکنش ایجاد میکند. یعنی میزان انرژی جذب مولکول H_2S افزایش داده و میزان جذب مولکول O_3 را کاهش داده و تا حدودی میزان چالش بازیابی جاذب را کاهش میدهد. در این میان یک استثنای وجود داشت و آن هم مورد داپ شده با N بوده که به دلیل تمرکز بار منفی روی اتم نیتروژن میباشد.

منابع و مراجع

- [1] DELHOMENIE M.C., HEITZ, M. (2005) Biofiltration of air: a review, Critical Reviews in Biotechnology. 25, 53–72.
- [2] HIRAI M., KAMAMOTO M., YANI M., SHODA M. (2001). Comparison of the biological H_2S removal characteristics among four inorganic packing materials, Journal of Bioscience and Bioengineering. Vol. 91, No. 4, 396–402.
- [3] U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). 1996. Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants. Research Triangle Park, NC: National Center for Environmental Assessment-RTP Office; report nos. EPA/600/P-93/004aF-cF, 3v. NTIS, Springfield, VA; PB-185582, PB96-185590 and PB96-185608.
- [4] Dunston, N.C., Spivak, S.M. (1997). A Preliminary Investigation of the Effects of Ozone on Post-Fire Volatile Organic Compounds. Journal of Applied Fire Science. 6(3): 231-242.
- [5] Lee, G.; Lee, B.; Kim, J.; Cho, K. (2009). Ozone Adsorption on Graphene: Ab Initio Study and Experimental Validation. J. Phys. Chem. C, 113 (32), 14225–14229.
- [6] Park, Y.; Dong, K. Y.; Lee, J.; Choi, J.; Bae, G. N.; Ju, B. K. (2009). Development of an Ozone Gas Sensor Using Single-Walled Carbon Nanotubes. Sensors Actuators, B Chem. 140 (2), 407–411.
- [7] Picozzi, S.; Santucci, S.; Lozzi, L.; Valentini, L.; Delley, B. (2004). Ozone Adsorption on Carbon Nanotubes: The Role of Stone-Wales Defects. J. Chem. Phys. 120 (15), 7147–7152.
- [8] Lee, G.; Lee, B.; Kim, J.; Cho, K. (2009). Ozone Adsorption on Graphene: Ab Initio Study and Experimental Validation. J. Phys. Chem. C. 113 (32), 14225–14229.
- [9] Zhang, X.; Dai, Z.; Chen, Q.; Tang, J. (2014). A DFT Study of SO_2 and H_2S Gas Adsorption on Au-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. Phys. Scr. 89 (6).

- [10] Fowler, J. D.; Allen, M. J.; Tung, V. C.; Yang, Y.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H. (2009). Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene. *ACS Nano.* 3 (2), 301–306.
- [11] Esrafilii, M. D.; Janebi, H. (2019). B-, N-Doped and BN Codoped C₆₀ Heterofullerenes for Environmental Monitoring of NO and NO₂: A DFT Study. *Mol. Phys.* 0 (0), 1–9.
- [12] Li, Q. Z.; Zheng, J. J.; Dang, J. S.; Zhao, X. (2015). Boosting Activation of Oxygen Molecules on C₆₀ Fullerene by Boron Doping. *ChemPhysChem.* 16 (2), 390–395.
- [13] Hassani, F.; Tavakol, H. (2014). A DFT, AIM and NBO Study of Adsorption and Chemical Sensing of Iodine by S-Doped Fullerenes. *Sensors Actuators, B Chem.* 196, 624–630.
- [14] Esrafilii, M. D.; Janebi, H. (2019). B-, N-Doped and BN Codoped C₆₀ Heterofullerenes for Environmental Monitoring of NO and NO₂: A DFT Study. *Mol. Phys.* 0 (0), 1–9.
- [15] Tian, C.; Wang, Z.; Jin, M.; Zhao, W.; Meng, Y.; Wang, F.; Feng, W.; Liu, H.; Ding, D.; Wu, D. (2011). Transformation Mechanism of a H₂ Molecule from Physisorption to Chemisorption in Pristine and B-Doped C₂₀ Fullerenes. *Chem. Phys. Lett.* 511 (4–6), 393–398.
- [16] Peyravi, M.; Arjmandi, M.; Khakpour, R.; Jahanshahi, M. (2019). A Chemisorption Study of Selenium Dioxide on C₁₉X (X = Ni, Cr and Cu) Nanocage by DFT-Based Calculation. *Surfaces and Interfaces.* 16, 174–180.
- [17] M.J. Frisch, et al., Gaussian 09, Revision A. 1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [18] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. (2004). A New Hybrid Exchange-Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* 393 (1–3), 51–57.
- [19] Parr, R. G.; Szentpály, L. V.; Liu, S. (1999). Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (9), 1922–1924.
- [20] T. Koopmans. (1934) . *Physica*, 1,104-113.