

بررسی نظری جذب گاز کربن مونوکسید

در نانو قفس نیتريد بوران

Theoretical Study of CO Adsorption on B-N Nanocage

بهروز ادیب^{۱*}، سید مجید هاشمیان زاده^۲، الهام قائم پناه^۱ و نگین نقشینه^۲

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

در این کار جذب گاز CO روی پایدارترین نانو قفس نیتريد بوران $B_{36}N_{36}$ با تقارن T_d ، با روش های محاسبه‌ای نظریه تابع چگال بررسی شد. برای بهینه کردن هر یک از ساختارهای اولیه نانو قفس نیتريد بوران و CO به‌طور مجزا، و نیز جهت بررسی جذب گاز CO، روش و مجموعه پایه $B3LYP/6-31G^{**}$ به کار برده شد. پنج مکان جذبی برای بررسی برهم کنش گاز با ساختار نانو در نظر گرفته شد و مولکول CO یک بار از سمت اکسیژن و یک بار از سمت کربن در جهتی که به مکان های جذبی فوق منتهی می شود، به نانو قفس نیتريد بوران نزدیک شد. با مقایسه انرژی های اتصال که با در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار محاسبه شده اند، مشاهده شد که پایدارترین حالت فراورده در صورتی که گاز CO از سمت های اکسیژن و کربن، به نانو قفس نیتريد بوران نزدیک شود، به ترتیب عبارتند از: حالت‌هایی که در آن ها گاز روی حلقه شش تایی - که به وسیله پنج حلقه شش تایی و یک حلقه چهار تایی احاطه شده است، و حلقه چهار تایی قرار می گیرد. در حالت دوم بیشترین مقدار انرژی جذب از نوع فیزیکی آزاد می شود (۱/۴۵ kcal/mol).

جذب؛ گاز CO؛ نانو قفس نیتريد بوران؛ نظریه تابع چگالی.

مقدمه

نظری تابع چگال (DFT) در نظر گرفته شد زیرا این روش در مقایسه با روش های دیگر با درستی و دقت مشابه، دارای سرعت محاسبه ای بالاتری است. برای بهینه سازی ساختارها و محاسبه انرژی برهم کنش برای هر دو حالت جذب چه از سمت اکسیژن و چه از سمت کربن روی نانوقفس نیتريد بوران از روش و مجموعه پایه **B3LYP/6-31G استفاده شد.

مراحل انجام کار:

در این کار جذب تنها یک مولکول CO بررسی شد. به این منظور یک مولکول CO یک بار از سمت اکسیژن و یک بار از سمت کربن به نانوقفس نیتريد بوران نزدیک شد و در هر مورد پنج مکان جذبی که در شکل های ۲ و ۳ نمایش داده شده اند برای بررسی جذب گاز با ساختار نانو در نظر گرفته شد که عبارتند از:

۱- حلقه شش تایی که با پنج حلقه شش تایی و یک حلقه چهارتایی احاطه شده است.

۲- حلقه شش تایی که با شش حلقه شش تایی احاطه شده است.

۳- محل اتصال حلقه شش و چهارتایی با در نظر گرفتن طول پیوند کربن یا اکسیژن با بور.

۴- محل اتصال حلقه شش و چهارتایی با در نظر گرفتن طول پیوند کربن یا اکسیژن با نیتروژن.

۵- حلقه چهارتایی.

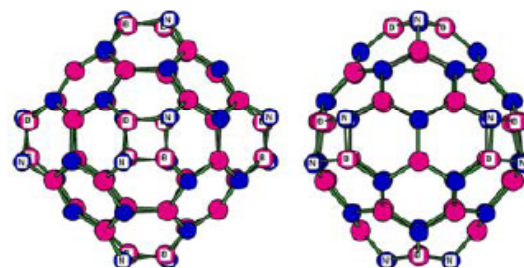
مقادیر طول پیوند که در جدول ۱ آمده اند، جهت انتخاب مناسب دورترین فاصله مولکول CO چه از سمت کربن و چه از سمت اکسیژن تا ساختار نانو قفس، مبنای شروع محاسبه ها در نظر گرفته شدند [۱۷]

جدول ۱- طول پیوند ها

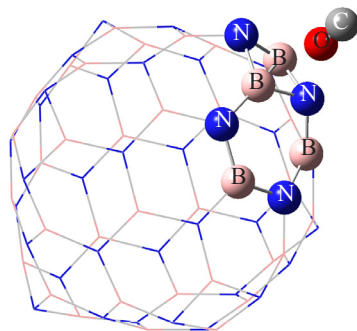
	*۲ طول پیوند (آنگستروم)	طول پیوند (آنگستروم)
O-N	۲/۳۰	۱/۱۵
O-B	۲/۴۱	۱/۲۰
C-N	۲/۳۴	۱/۱۷
C-B	۳/۱۶	۱/۵۸
C-C	۳/۴۰	۱/۵۲
O-C	۲/۲۶	۱/۱۳

به این صورت که هنگامی که گاز CO از سمت اکسیژن اضافه شد، برای حالت های ۱، ۲، ۳ و ۵ فاصله اکسیژن تا ساختار نانو دو برابر فاصله O-B در نظر گرفته شد، که از دو برابر فاصله O-N بیشتر است، یعنی فاصله ای که در آن اطمینان داریم که هیچ برهم کنشی

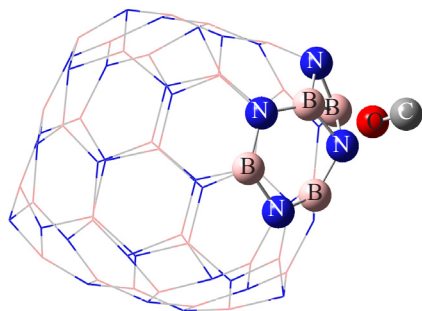
در سال های اخیر پژوهش های وسیعی در زمینه فناوری نانو و کاربردهای آن انجام شده است، به ویژه در جهت ذخیره سازی گازها توجه زیادی به نانو ساختارها شده است. در ابتدا نانو ساختارهایی چون نانو لوله های کربنی، فلورن های کربنی و ... مورد توجه قرار گرفتند [۱-۸]. ما بعد به دلیل مشابهت ایزوالکترونی نانوساختار نیتريد بوران با نانوساختار کربنی و به دلیل قابلیت بالاتر جذب گاز در ترکیب های نیتريد بوران، این ترکیب ها بیشتر مورد بررسی قرار گرفتند [۹-۱۳]. مشاهده شده است که قابلیت جذب گاز در نانو قفس نیتريد بوران از نانو لوله آن نیز بیشتر است [۱۴]. از این رو در این کار با توجه به خواص ویژه فلورن های نیتريد بوران از قبیل مقاومت حرارتی بالا، نارسانا بودن و پایداری ساختاری، ترکیب های نانو قفس نیتريد بوران مورد مطالعه قرار گرفت. از آن جا که CO یک گاز آلاینده، سمی و خطرناک است و مراجعه به متون علمی نشان داده که هنوز بررسی جذب گاز کربن مونوکسید در نانو قفس نیتريد بوران گزارش نشده است، در این کار جذب گاز CO را روی پایدارترین نانوقفس نیتريد بوران مورد بررسی قرار گرفت. در بین ایزومرهای B_xN_x ایزومرهایی که دارای حلقه های چهار و شش تایی شامل بور و نیتروژن به صورت یک در میان اند، پایدارتر از ایزومرهای هشت، ده و دوازده تایی آن ها شناخته شده و $B_{36}N_{36}$ پایدارترین ایزومر با حلقه های چهار و شش تایی به شمار می رود [۱۵] و نیز از میان ۲۲ ایزومر $B_{36}N_{36}$ که شامل حلقه های چهار، شش، هشت و دوازده تایی می باشند، ایزومری که از ۶ حلقه چهارتایی و ۳۲ حلقه شش تایی تشکیل شده و دارای تقارن T_d است از سایر ایزومرها پایدارتر است [۱۶]. در شکل ۱ حلقه های چهار و شش تایی در این ایزومر نشان داده شده اند.



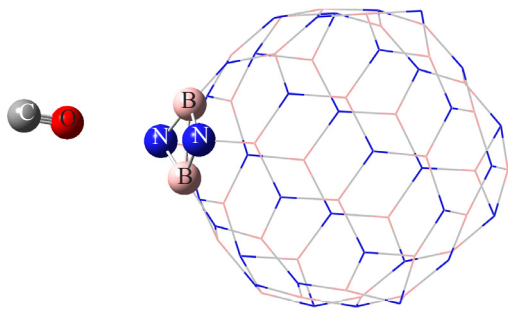
شکل ۱- $B_{36}N_{36}$ از دو زاویه دید متفاوت جهت نمایش حلقه های چهار و شش تایی



ج

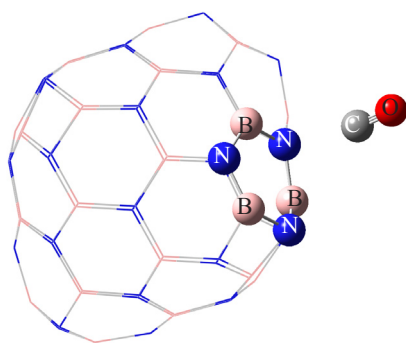


د

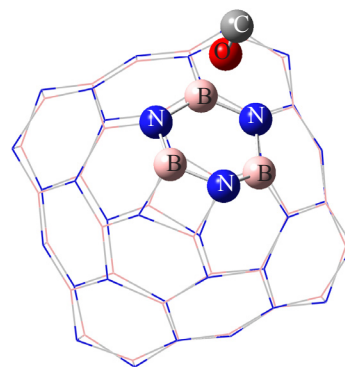


ه

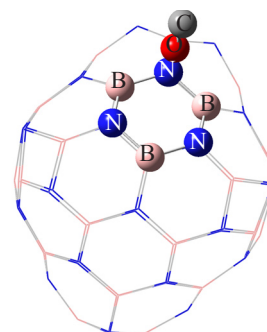
شکل ۲- الف، ب، ج، د، ر به ترتیب مربوط به جذب از سمت اکسیژن در مکان‌های جذبی ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵



الف



الف



ب

بین مولکول‌ها وجود ندارد و در حالت ۴، اکسیژن نسبت به ساختار، در دو برابر فاصله O-N قرار داده شد. در مورد نزدیک کردن گاز CO به نانو قفس از سمت کربن برای حالت‌های ۱، ۲، ۳ و ۵ کربن در فاصله دو برابر C-B و در حالت ۴ در دو برابر فاصله C-N نسبت به ساختار قرار داده شد.

در تمام مراحل برای محاسبه انرژی اتصال، طبق رابطه‌ی ۱ انرژی مواد اولیه را از انرژی فرآورده کم شد:

رابطه‌ی ۱:

$$E_{\text{اتصال}} = E(B_{36}N_{36} - CO) - E(B_{36}N_{36}) - E(CO)$$

اما برای در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار، که یک روش اساسی و متداول در این موردهاست، پس از نزدیک کردن کربن مونوکسید و $B_{36}N_{36}$ بهینه‌سازی فرآورده، مولکول CO را حذف کرده و سپس انرژی $B_{36}N_{36}$ محاسبه شد، به عبارت دیگر انرژی اتصال با در نظر گرفتن انحراف ساختار نانوقفس در اثر قرار گرفتن CO در مجاورت آن محاسبه شد و در نهایت مشاهده شد که نتیجه‌های به دست آمده با این روش از دقت بالاتری برخوردارند. بدیهی است مقدارهای انرژی به دست آمده برای نانو قفس با این روش در مکان‌های جذبی ۱ تا ۵ با یکدیگر متفاوت خواهند بود.

بحث و نتیجه گیری

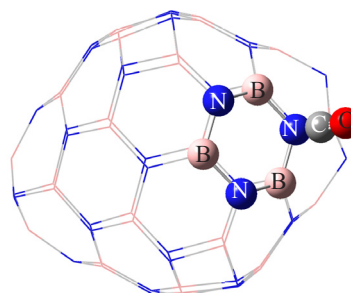
مقدارهای انرژی کل و انرژی اتصال مربوط به جذب کربن مونوکسید از سمت اکسیژن و کربن در جدول های ۲، ۳، ۴ و ۵ در پنج مکان جذبی که در ابتدای این بخش ذکر شده است، بدون در نظر گرفتن و با در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار، جهت مقایسه با یکدیگر آورده شده اند:

جدول ۲- مقدارهای انرژی بر حسب هارتری و الکترون ولت و مقدار انرژی اتصال بدون در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار برای جذب از سمت اکسیژن

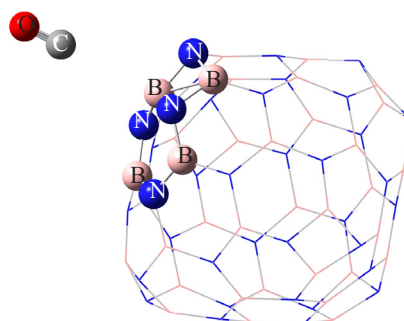
ماده اولیه یا فراورده	انرژی (هارتری)	انرژی (الکترون ولت)	انرژی اتصال (الکترون ولت)
$B_{36}N_{36}$	-۲۸۶۹/۳۳۹۸۴۷	۷۰۶۷/-۷۸۰۷۸	
CO	-۱۱۳/۳۱۰۱۳۰۱	-۳۰۸۳/۳۲۵۴	
مکان جذبی ۱	-۲۹۸۲/۵۹۰۱۷۱	-۸۱۱۶۰/۴۰۴۷	۱/۶۲۷۴۲۵۷۶۵
مکان جذبی ۲	-۲۹۸۲/۵۸۸۸۳۱	-۸۱۱۶۰/۳۶۸۲	۱/۶۶۳۸۸۰۸۵۶
مکان جذبی ۳	-۲۹۸۲/۵۹۳۹۶۱	-۸۱۱۶۰/۵۰۷۸	۱/۵۲۴۲۸۱۰۱۷
مکان جذبی ۴	-۲۹۸۲/۵۹۳۳۰۳	-۸۱۱۶۰/۴۸۹۹	۱/۵۴۲۱۸۰۶۶۵
مکان جذبی ۵	-۲۹۸۲/۵۸۸۹۱۷	-۸۱۱۶۰/۳۷۰۶	۱/۶۶۱۵۵۴۰۶۷۷

جدول ۳- مقدارهای انرژی بر حسب هارتری و الکترون ولت و مقدار انرژی اتصال با در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار برای جذب از سمت اکسیژن

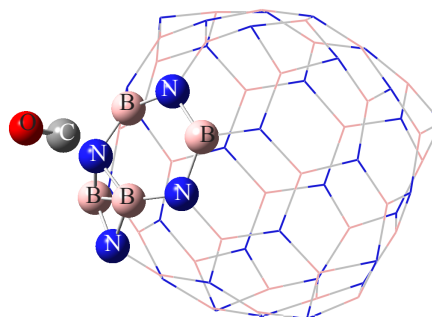
ماده اولیه یا فراورده	انرژی (هارتری)	انرژی (الکترون ولت)	انرژی اتصال (الکترون ولت)
$B_{36}N_{36}$ مکان جذبی ۱	-۲۸۶۹/۲۷۸۵۸۸	-۷۸۰۷۷/۰۳۹۸	
$B_{36}N_{36}$ مکان جذبی ۲	-۲۸۶۹/۲۷۷۴۴۵	-۷۸۰۷۷/۰۰۸۷	
$B_{36}N_{36}$ مکان جذبی ۳	-۲۸۶۹/۲۸۱۸۸۷	-۷۸۰۷۷/۱۲۹۵	
$B_{36}N_{36}$ مکان جذبی ۴	-۲۸۶۹/۲۸۱۸۸۱	-۷۸۰۷۷/۱۲۹۴	
$B_{36}N_{36}$ مکان جذبی ۵	-۲۸۶۹/۲۷۸۰۸۹	-۷۸۰۷۷/۰۲۶۲	
CO	-۱۱۳/۳۱۰۱۳۰۱	-۳۰۸۳/۳۲۵۴	
مکان جذبی ۱	-۲۹۸۲/۵۹۰۱۷۱	-۸۱۱۶۰/۴۰۴۷	-۰/۰۵۳۱۱۵
مکان جذبی ۲	-۲۹۸۲/۵۸۸۸۳۱	-۸۱۱۶۰/۳۶۸۲	-۰/۰۳۴۱۷۱۵۵۷
مکان جذبی ۳	-۲۹۸۲/۵۹۳۹۶۱	-۸۱۱۶۰/۵۰۷۸	-۰/۰۵۲۸۹۵
مکان جذبی ۴	-۲۹۸۲/۵۹۳۳۰۳	-۸۱۱۶۰/۴۸۹۹	-۰/۰۳۵۱۷۵۰۳۷
مکان جذبی ۵	-۲۹۸۲/۵۸۸۹۱۷	-۸۱۱۶۰/۳۷۰۶	-۰/۰۱۹۰۰۳۳۲۴



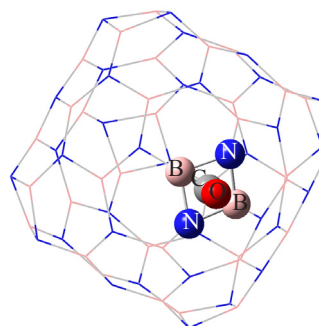
ب



ج



د



ه

شکل ۳- الف، ب، ج، د و ر ترتیب مربوط به جذب از سمت کربن در

مکان های جذب ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵

شدن حلقه چهارتایی در اثر تمایل حلقه به سمت ایجاد یک شکل هرمی پنج وجهی البته از طریق یک جذب فیزیکی نسبت داد. مضافاً این که انرژی جذبی آزاد شده موقعی که جذب از سمت کربن (مکان جذبی ۱) صورت می گیرد، به اندازه 0.23308 کیلو کالری بر مول از حالتی که جذب از سمت اکسیژن (مکان جذبی ۵) صورت می گیرد بیشتر است که این نتیجه با نتیجه‌هایی که در پیش در مورد واکنش پذیری بهتر از سمت کربن شناخته شده است، مطابقت دارد.

مراجع:

- [1] Kong, J.; Franklin, N.; Zhou, C.; Chapline, M.; Peng, S.; Cho, K.; Da, H.; Science; 287, 622; 2000.
- [2] Collins, P. G.; Bradley, K.; Ishigami, M.; Zettl, A.; Science; 287, 1801; 2000.
- [3] Chopra, S.; Pham, A.; Gaillard, J.; Parker, A.; Rao, A. M.; Appl. Phys. Lett.; 80, 4632; 2002.
- [4] Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethume, D. S.; Heben, M. J.; Nature; 386, 377; 1997.
- [5] Liu, C.; Fan, Y. Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M.; Dresselhaus, M. S.; Science; 286, 1127; 1999.
- [6] C. Zandonella, Nature 410 (2001) 734.
- [7] Ma, R.; Bando, Y.; Zhu, H.; Sato, T.; Xu, C.; Wu, D.; J. Am. Chem. Soc.; 124, 7672; 2002.
- [8] Lan, A.; Mukasyan, A.; J. Phys. Chem.; B 109, 16011; 2005.
- [9] Oku, T.; Kuno, M.; Narita, I.; J. Phys. Chem. Solids; 65, 549; 2004.
- [10] Tang, C.; Bando, Y.; Ding, X.; Qi, S.; Golberg, D.; J. Am. Chem. Soc.; 124, 14550; 2002.
- [11] Baierle, R. J.; Piquini, P.; Schmidt, T. M.; Fazzio, A.; J. Phys. Chem.; B 110, 21184; 2006.
- [12] Oku, T.; Kuno, M.; Narita, I.; Journal of Physics and Chemistry of Solids; 65, 549-552; 2004.
- [13] Baierle, R. J.; Schmidt, T. M.; Fazzio, A.; Solid State Communications; 142, 49-53; 2007.
- [14] Sun, Q.; Wang, Q.; Jena, P.; Nano Letters; Vol. 5, No. 7, 1273-1277; 2005.
- [15] Wu, H. S.; Jiao, E. H.; J. Mol. Model; 12, 537-542; 2006. J. Mol. Model; 12, 537-542; 2006.
- [16] Wu, H. S.; Xiao-Hong, E.; Douglas, X. E.; Strout, L.; Jiao, H.; J. Mol. Model; 12, 1-8; 2005. DOI 10.1007/s00894-005-0275-4
- [17] Hand book CRC, Bond length.

جدول ۴- مقدارهای انرژی بر حسب هارتری و الکترون ولت و مقدار انرژی اتصال بدون در نظر گرفتن انحراف ساختار برای جذب از سمت کربن

ماده اولیه یا فراورده	انرژی (هارتری)	انرژی (الکترون ولت)	انرژی اتصال (الکترون ولت)
$B_{36}N_{36}$	-۲۸۶۹/۳۳۹۸۴۷	-۷۸۰۷۸/۷۰۶۷	---
CO	-۱۱۳/۳۱۰۱۳۰۱	-۳۰۸۳/۳۲۵۴	---
مکان جذبی ۱	-۲۹۸۲/۵۹۰۱۵۳	-۸۱۱۶۰/۴۰۴۲	۱/۶۲۷۹۰۱۹۶۵
مکان جذبی ۲	-۲۹۸۲/۵۸۷۳۷۲	-۸۱۱۶۰/۳۲۵۸	۱/۷۰۶۳۰۶۱۲۴
مکان جذبی ۳	-۲۹۸۲/۵۹۴۲۲۷	-۸۱۱۶۰/۵۱۵۱	۱/۵۱۷۰۳۶۴۲۵
مکان جذبی ۴	-۲۹۸۲/۵۹۳۱۷۹	-۸۱۱۶۰/۴۸۶۶	۱/۵۴۵۵۶۵۷۶۱
مکان جذبی ۵	-۲۹۸۲/۵۹۰۳۳۲	-۸۱۱۶۰/۴۰۹۱	۱/۶۲۳۰۳۳۸۴۸

جدول ۵- مقدارهای انرژی بر حسب هارتری و الکترون ولت و مقدار انرژی اتصال با در نظر گرفتن انحراف ساختار برای جذب از سمت کربن

ماده اولیه یا فراورده	انرژی (هارتری)	انرژی (الکترون ولت)	انرژی اتصال (الکترون ولت)
$B_{36}N_{36}$ مکان جذبی ۱	-۲۸۶۹/۲۷۸۵۴۳	-۷۸۰۷۷/۰۳۸۶	---
$B_{36}N_{36}$ مکان جذبی ۲	-۲۸۶۹/۲۷۷۱۸۶	-۷۸۰۷۷/۰۰۱۶	---
$B_{36}N_{36}$ مکان جذبی ۳	-۲۸۶۹/۲۸۱۸۴۳	-۷۸۰۷۷/۱۲۸۳	---
$B_{36}N_{36}$ مکان جذبی ۴	-۲۸۶۹/۲۸۱۵۳۹	-۷۸۰۷۷/۱۲۰۱	---
$B_{36}N_{36}$ مکان جذبی ۵	-۲۸۶۹/۲۷۷۸۷۹	-۷۸۰۷۷/۰۲۰۵	---
CO	-۱۱۳/۳۱۰۱۳۰۱	-۳۰۸۳/۳۲۵۴	---
مکان جذبی ۱	-۲۹۸۲/۵۹۰۱۵۳	-۸۱۱۶۰/۴۰۴۲	-۰/۰۴۰۲۶۴۱۹
مکان جذبی ۲	-۲۹۸۲/۵۸۷۳۷۲	-۸۱۱۶۰/۳۲۵۸	۰/۰۱۲۰۳۲۴۲
مکان جذبی ۳	-۲۹۸۲/۵۹۴۲۲۷	-۸۱۱۶۰/۵۱۵۱	-۰/۰۱۳۵۰۲۹
مکان جذبی ۴	-۲۹۸۲/۵۹۳۱۷۹	-۸۱۱۶۰/۴۸۶۶	-۰/۰۴۱۰۸۵۹۷
مکان جذبی ۵	-۲۹۸۲/۵۹۰۳۳۲	-۸۱۱۶۰/۴۰۹۱	-۰/۰۶۳۲۲۲۴۳

با مقایسه مقدارهای انرژی اتصال در مکان های جذبی متفاوت، مشاهده می شود که مقدارهای بالا بدون در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار مثبت، و با در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار منفی به دست آمده اند که مقدار منفی حاکی از وقوع جذب در دامنه ی جذب فیزیکی است. این امر نشان می دهد که انجام محاسبه ها بدون در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار خطای به نسبت زیادی ایجاد می کند زیرا مقدار مثبت برای انرژی اتصال نشان دهنده ی عدم جذب است. همچنین مشاهده می شود که گاز از سمت اکسیژن به ساختار نانوقفس نزدیک می شود، در مکان جذبی ۱ بیشترین انرژی جذب آزاد می شود، در حالی که این وضعیت موقعی که گاز از سمت کربن به ساختار نزدیک می شود، در مکان جذبی ۵ مشاهده می شود که این نتیجه را می توان به پایدارتر