مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی
۳:۷ (۱۳۹۲) ۳۹-۴۳
Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy (JQCS)

مطالعه جذب کلروفرم روی $B_{12}N_{12}$ فولورن به روش DFT

فرزانه حسینی*، پرویز ترابی
دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، ماهشهر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۲/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۳/۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۳/۱۵

چکیده

با استفاده از محاسبات Density functional theory (DFT) در سطح PBE/6-31G* پارامترهای انرژی، ساختاری و الکترونی جذب گاز کلروفرم روی فولورن $B_{12}N_{12}$ به منظور پیدا کردن سنسور مناسب برای کلروفرم بررسی شد. جذب کلروفرم روی فولورن به موقعیت و جهت گیری آن بستگی ندارد. نتایج نشان می دهد که انرژی جذب گاز کلروفرم روی فولورن بین ۳- تا ۱۳- kJ/mol می باشد. مقادیر گپ انرژی (Gap) فولورن با ورود کلروفرم تا حدی تغییر کرده از این رو فولورن می تواند به عنوان یک سنسور مناسب برای شناسایی کلروفرم عمل نماید.

واژه های کلیدی: کلروفرم، سنسور، DFT، $B_{12}N_{12}$.

۱. مقدمه

کلروفرم مایعی است بی رنگ و غیر قابل اشتعال با بوی مخصوص می‌باشد. یک ماده اساسی برای بیهوشی از راه تنفسی است. همچنین به عنوان حلال، تهیه عصاره، حشره کش، مواد نگهدارنده و شیرین کننده محصولات داروئی مورد استفاده قرار می گیرد. کلروفرم یکی از خطرناک‌ترین هیدروکرین‌های کلردار فرّار می‌باشد. تنفس، بلع و تماس آن با پوست زیان آور است ممکن است سبب بیهوشی، فلج دستگاه تنفسی، توقف ضربان قلب و مرگ دیر رس به علت ضایعات کبدی و کلیوی شود. کلروفرم چربی پوست را می‌شوید و باعث تحریک آن می‌شود. در تماس حاد با کلروفرم علائم مشاهده شده عبارتند از: سر درد، تهوع، احساس مستی، خستگی، گیجی، اضطراب، التهاب، بیهوشی، افت تنفسی، انجماد و مرگ در حالت بیهوشی. مرگ ممکن است در اثر فلج شدن دستگاه تنفسی یا از کار افتادن قلب باشد. در اثر تماس مزمن علائم مشاهده شده عبارتند از: علائم عصبی و گوارشی شبیه افراد معتاد با الکل و همچنین بزرگ شدن کبد، التهاب سمی کبد و تجمع چربی در کبد [۳-۱]. از این ماده هزاران تن در صنایع یخچال سازی و ساخت تفلون تولید ودر طبیعت رها میشود. بنابراین با توجه به موارد بالا، جذب، شناسایی و یا ردیابی این گاز در محیط بسیار حائز اهمیت می باشد.

* **عهده دار مکاتبات:** فرزانه حسینی
نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، ماهشهر، ایران.
تلفن: ۰۶۱-۵۲۳۳۸۵۶۹ **پست الکترونیکی:** Wahag_1359@yahoo.com

بعد از کشف نانوتیوبهای کربن [۴]، این ترکیبات و ترکیبات مشابه در ساخت سنسورها مورد توجه زیادی قرار گرفت [۷-۵]. همچنین در دهه های اخیر، تحقیقات زیادی بر روی فولورن و فولورنها به عنوان یک سنسور یا جاذب انجام شده است [۱۰-۸]. بنابراین در این تحقیق فولورن $B_{12}N_{12}$ انتخاب و مولکول کلروفرم با جهت گیریهای مختلف به سطح فولورن نزدیک و برهمکنش کلروفرم بر روی این فولورن مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. روش تحقیق

ابتدا هریک از ساختارهای کلروفرم و فولورن $B_{12}N_{12}$ را با استفاده از روش DFT(PBE) [۱۱] و با تابع پایه 6-31G* بهینه کرده تا طول و زوایای آن به مقدار واقعی نزدیک شده و انرژی هر یک ازاین ساختارها محاسبه گردید. سپس جذب کلروفرم بر روی فولورن $B_{12}N_{12}$ در موقعیتهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. برای هر یک از این ساختارها طیف(DOS) density of states anayses, Molecular electrostatic potential (MEP), natural bond orital (NBO)□ تابع کار یا (□) work function و انرژی تراز فرمی یا Fermi Level Energy (E_{FL}) مورد مطالعه قرار گرفت. برای بدست آوردن انرژی جذب نیز از روش زیر استفاده گردید:

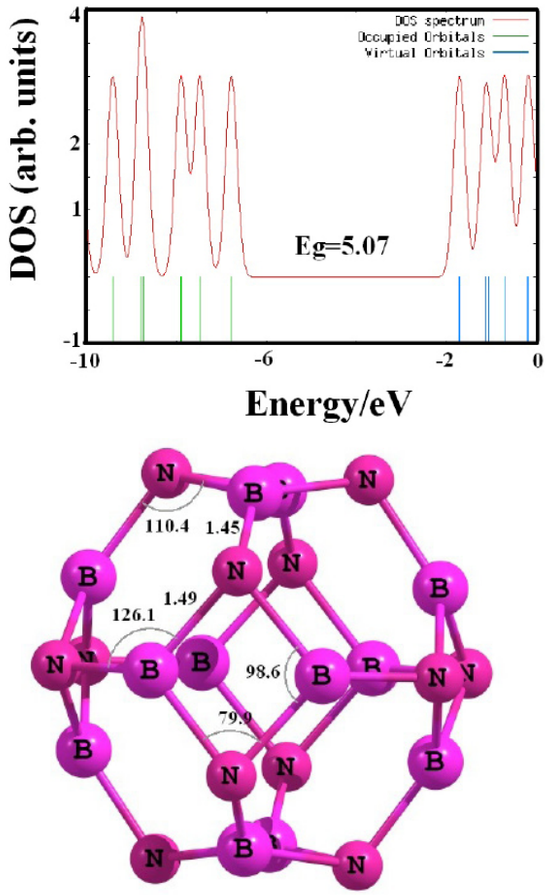
$$E\ (adsorbtion) = E\ (B_{12}N_{12}/CHCl_3) - [E\ (B_{12}N_{12}) + E\ (CHCl_3)] + \square_{BSSE} \quad (۱)$$

در این روش خطای توابع پایه نیز در نظر گرفته می شود. همه محاسبات با استفاده از نرم افزار GAMESS انجام شده است [۱۲].

۳. نتایج و بحث

۳-۱. ساختارهای بهینه شده $B_{12}N_{12}$

فولورن $B_{12}N_{12}$ از ۴ حلقه شش ضلعی و ۶ حلقه چهار ضلعی تشکیل شده است. ساختار بهینه شده، طیف DOS و Molecular electrostatic potential (MEP) این فولورن در شکل ۱ آورده شده است. این ترکیب شامل پیوندهای B-N بوده که طول این پیوندها در شکل ۱ نشان داده شده است. مقدار گاف انرژی (شکاف بین HOMO و LUMO) برای آن 5.07 eV بوده که نشان می دهد آن فولورن یک عایق می باشد. مقدار بار NBO روی اتمهای B و N آن



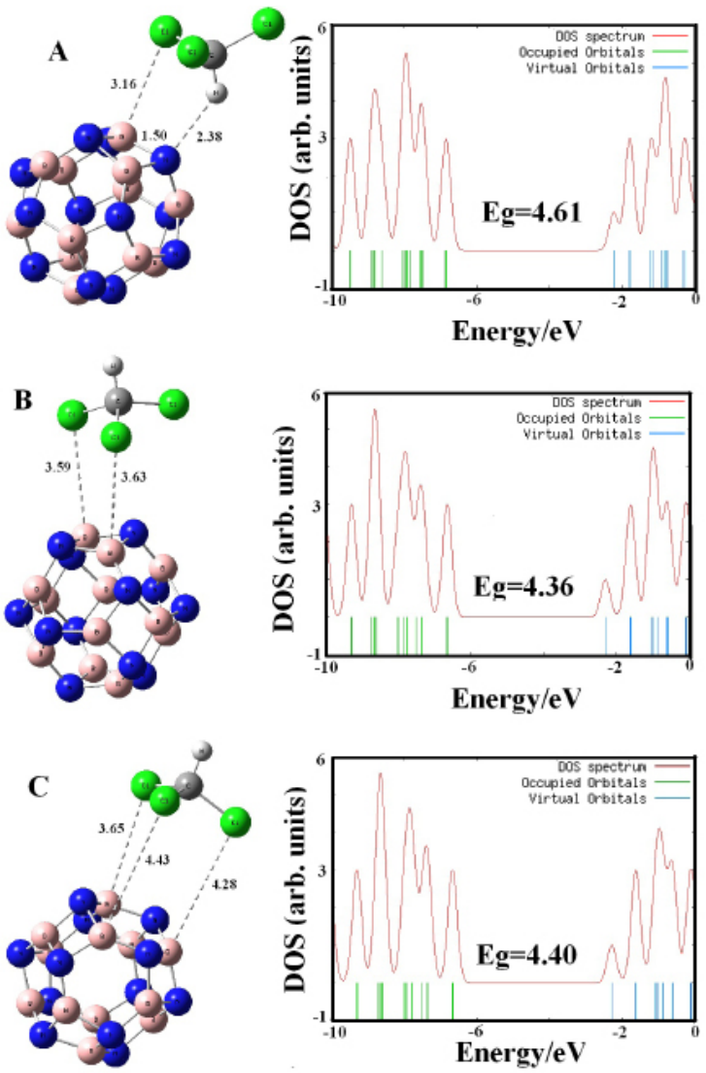
شکل ۱. تصویر فولورن $B_{12}N_{12}$ بیهنه شده، طیف DOS و MEP آن.

فولورن تقریبا برابر +□ ۱/۱۷ و □ ۱/۱۷ است. مقادیر NBO و MEP نشان می دهد که پیوندهای B-N آن کاملا یونی می باشند. نتایج بالا نشان می دهد که آن فولورن دارای موقعیتهای مختلف برای جذب کلروفرم می باشد.

۳-۲. جذب کلروفرم روی ساختارهای بهینه شده $B_{12}N_{12}$

در مرحله بعد، مولکول کلروفرم را روی سطح آن فولورن نزدیک کرده و انرژی جذبی آنها محاسبه می گردد. سطح فولورن دارای مکانهای مختلف برای جذب کلروفرم می باشد که عبارتند از: ۱- روی سایت اتم B ۲- روی سایت اتم N ۳- روی پیوند B-N زیرا اتمهای B و N بدلیل داشتن بار جزیی مثبت و منفی می توانند کلروفرم را جذب نمایند.

مولکول کلروفرم خود نیز از دو طرف به سطح فولورن نزدیک می شود: ۱- از سر کلرها ۲- از سر کربن. ساختار این فولورن دارای



شکل۲. کنفورماسیونهای جذب کلروفرم روی ساختار $B_{12}N_{12}$.

موقعیتهای مختلف برای نزدیک شدن کلروفرم می باشد با قراردادن مولکول کلروفرم در هر موقعیت و بهینه کردن آن ساختارها میزان جذب آن مورد بررسی قرار می گیرد. یعنی پایدارترین آرایش فضایی نسبی بین مولکول کلروفرم و سطح فولورن مورد نظر می باشد، همچنین امکان انتقال بار الکتریکی بین ماده جذب شونده و سطح جاذب برای بررسی خصلت سنسوری آن نیز بررسی شده است. پس از بهینه کردن کامل آن ساختارها، پارامترهای طول پیوند، انرژیهای جذب، LUMO، HOMO و Gap آن ساختارها محاسبه شده و سپس با مقایسه این نتایج در هر موقعیت تغییر خصوصیات آن مورد بررسی قرار گرفت. پس از بهینه کردن کامل ساختارها، نتایج بدست آمده نشان می دهد که تنها سه ساختار جذب کلروفرم روی آن فولورن پایداربوده و مابقی فرمها به این سه حالت نوآرایی شده است که ساختار آنها در شکل۲ و خصوصیات الکترونی آنها در جدول۱ آورده شده است.

جدول۱ نشان می دهد که مقادیر انرژی جذب هریک از ساختارهای A, B, C به ترتیب برابر ۱۳/۰۴-، ۶/۷۵- و ۳/۴۷- kJ/mol می باشد (علامت منفی نشان دهنده گرمازا بودن فرایند و افزایش پایداری ساختارها است). میزان انتقال بار بین مولکول کلروفرم با فولورن (QT) به کمک NBO آنالیز شده است. آنالیز NBO نشان می دهد که در جذب مولکول کلروفرم روی آن ساختارها، حدود ۰/۰۱ تا ۰/۰۴ الکترون از فولورن به مولکول کلروفرم منتقل شده است. همچنین خصوصیات ساختاری این فولورن در اثر جذب گاز کلروفرم به

جدول ۱. مقادیر جذب وخصوصیات الکترونی هریک از ساختارهای بالا.

Structure	E_{ad}(kJ/mol)	E_{HOMO}(eV)	E_{LUMO}(eV)	E_g(eV)	[a]ΔE_g(%)	[b]Q_T|e|	E_{FL}(eV)	Φ(eV)	[c]ΔΦ%
CHCl3	–	–۷/۴۲	–۲/۲۴	۵/۱۸	–	–	–	–	–
B12N12	–	–۶/۷۸	–۱/۷۱	۵/۰۷	–	–	–۴/۲۴	۲/۴۵	–
Complex A	–۱۳/۰۴	–۶/۸۳	–۲/۲۲	۴/۶۱	۹/۰۷	۰/۰۴	–۴/۵۲	۲/۳۱	۹/۰۶
Complex B	–۶/۷۵	–۶/۶۶	–۲/۳۰	۴/۳۶	۱۴/۰۰	۰/۰۲	–۴/۴۸	۲/۱۸	۱۴/۱۷
Complex C	–۳/۴۷	–۶/۶۷	–۲/۲۷	۴/۴۰	۱۳/۲۱	۰/۰۱	–۴/۴۷	۲/۲۰	۱۳/۳۸

مقدار جزیی تغییر کرده است (نشان دهنده برهمکنش ضعیف گاز کلروفرم با آن فولورن می باشد). همچنین جدول بالا نشان می دهد که مقادیر انرژی جذب در کمپلکس A نسبت به کمپلکسهای B و C بیشتر است. همچنین جذب گاز کلروفرم در شکلهای۲ و جدول۱ نشان می دهد که مقادیر انرژی جذب هریک از این ساختارها در حد جذب فیزیکی می باشد.

۳-۳. خصوصیات الکترونی هریک از ساختارها

تاثیر جذب مولکول کلروفرم روی خصوصیات الکترونی هریک از ساختارها نیز مورد مطالعه قرار گرفت. در شکلهای۲، طیفهای total densities of states (DOS) هر یک از ساختارها ترسیم شده است. برای بهتر فهمیدن برهمکنش جذب مولکول کلروفرم با فولورن در هریک از مدلها، HOMO و LUMO مدلها مورد مطالعه قرار گرفت. مقادیر انرژی گاف (gap) ($E_g=E_{LUMO}-E_{HOMO}$) برای هریک از ساختارها در جدول۱ آورده شده است. مقایسه طیف DOS فولورن خالص (شکل۱) با هریک از ساختارهای بالا نشان می دهد که انرژی gap آنها تغییر کرده است. میزان این تغییرات در جدول۱ آورده شده است. همانطوریکه در جدول بالا نشان داده شده است انرژی gap هر یک از ساختارها به میزان۳۱-۹٪ تغییر کرده است. تغییر در انرژی gap باعث تغییر در هدایت الکتریکی آن فولورن طبق رابطه زیر می گردد:

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \qquad (۲)$$

که □ هدایت الکتریکی، k ثابت بولتسمن و T دمای مورد نظر است. در هریک از ساختارها با تغییر در انرژی gap، مقدار هدایت الکتریکی آن فولورن تغییر می کند. بنابراین حضور مولکول کلروفرم با اندازه گیری مقدار هدایت الکتریکی آن فولورن قبل و بعد از فرایند جذب به راحتی قابل ردیابی می باشد. لذا نتایج بالا نشان میدهد که حساسیت الکترونی فولورن به مولکول کلروفرم نسبتا خوب بوده و فولورن می تواند به عنوان یک سنسور نسبتا مناسب برای شناسایی مولکول کلروفرم عمل نماید. اما یکی دیگر از فاکتورهای مهم در سنسور ها زمان ریکاوری آن سنسور طبق رابطه زیر می باشد:

□ = □0□1 exp (□Eads/kT) (۳)

طبق رابطه بالا با افزایش انرژی جذب، مقدار □ (زمان ریکاوری) افزایش یافته و آن فولورن کارایی خود را ازدست خواهد داد. اما نتایج جدول۱ نشان می دهد که انرژی جذب هریک از ساختارهای بالا کم بوده ودر حد جذب فیزیکی می باشد و لذا آن فولورن از زمان ریکاوری بالا برخوردار نیست. بنابراین این مورد نیز نشان می دهد که فولورن می تواند به عنوان یک سنسور مناسب برای شناسایی مولکول کلروفرم عمل نماید.

با این حال به منظور درک عمیق تر درباره حساسیت $B_{12}N_{12}$ به کلروفرم، تابع کار یا (□) work function و انرژی تراز فرمی یا Fermi Level Energy (E_{FL}) مورد مطالعه قرار گرفت. تراز فرمی تقریبا وسط انرژی gap بوده و تابع کار برای یک سیستم، اختلاف بین E_{LUMO} و E_{FL} می باشد [۱۴-۱۳]. تغییر در تابع کار ناشی از انتقال بار بین کلروفرم و آن فولورن می باشد. در کمپلکسها همانطور که در جدول۱ نشان داده شده است تابع کار به میزان ۱۳-۹٪ تغییر کرده است که نشان دهنده آن است که حساسیت الکترونی آن فولورن به مولکول کلروفرم نسبتا خوب می باشد و به عبارتی آن فولورن می تواند به عنوان یک سنسور نسبتا مناسب برای شناسایی مولکول کلروفرم عمل نماید.

٤. نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از مقادیر انرژی جذب نشان می دهد که انرژی جذب کلروفرم روی فولورن $B_{12}N_{12}$ کم بوده ودر حد جذب

فیزیکی می باشد. مقادیر انرژی جذب برای کمپلکس A کمی بیشتر از کمپلکسهای B و C می باشد. طیفهای DOS آن کمپلکسها نشان میدهد که انرژی gap کمپلکسها کاهش یافته است و متعاقبا مقدار هدایت الکتریکی آن فولورن تغییر کرده که نشان دهنده حساسیت الکترونی آن فولورن به کلروفرم می باشد. همچنین مقادیر انرژی جذب هریک از ساختارها در حد جذب فیزیکی بوده، بنابراین فولورن از زمان ریکاوری بالایی برخوردار نیست.

همه موارد بالا نشان می دهند که فولورن $B_{12}N_{12}$ می تواند به عنوان یک سنسور مناسب برای شناسایی کلروفرم عمل نمایید.

۵. مراجع

[1] IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 73, World Health Organization, **2001**.

[2] National Library of Medicine (**1998**). Toxic Chemical Release Inventory 1987 & 1996 (TRI87 & TRI96), Bethesda, MD

[3] World Health Organization, (**1994**). Chloroform (Environmental Health Criteria 163), Geneva, International Programme on Chemical Safety.

[4] S. Iijima, *Nature*, 354 (**1991**) 56.

[5] S.G. Wang, Q. Zhang, D.J. Yang, P.J. Sellin, G.F. Zhong, *Diamond Relat. Mater.* 13 (**2004**) 1327.

[6] V.M. de Menezes, S.B. Fagan, I. Zanella, R. Mota, *Microelectron.* J., 40 (**2009**) 877.

[7] L. Yin, H. Liu, Y. Ding, H. Lan, B. Lu, *Microelectron.* J,. 40 (**2009**) 604.

[8] C. W. Chuang, J. S. Shih, *Sensors and Actuators* B., 81 (**2001**) 1.

[9] J. Beheshtian, M. Kamfiroozib, Z. Bagheric and A. A. Peyghan, *CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 25 (**2012**) 6.

[10] M.T. Baei, *Superlattices and Microstructures,* 58 (**2013**) 31.

[11] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters,* 77 (**1996**) 3865.

[12] M. Schmidt et al., *Journal of Computational Chemistry.,* 14 (**1993**) 1347.

[13] C. Kim, B. Kim, S.M. Lee, C. Jo and Y.H. Lee, *Physical Review,* B 65 (**2002**) 165.