

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای  
پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

شبیه سازی حسگرهای گازی بر پایه نانولوله های تک جداره اکسید روی

نگارنده: اسماء صداقت پرور

استاد راهنما:

دکتر طیبه مولاروی

استاد مشاور:

دکتر سعید حسامی پيله رود

خرداد ۹۸



## فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

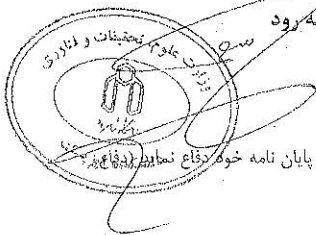
با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای اسما صداقت پرور با شماره دانشجویی ۹۵۰۹۲۸۴ رشته فیزیک گرایش نانوفیزیک تحت عنوان: شبیه سازی حسگرهای گازی بر پایه نانولوله های تک جداره اکسید روی که در تاریخ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: <input type="checkbox"/> ممتاز / <input checked="" type="checkbox"/> بسیار خوب / <input type="checkbox"/> خوب / <input type="checkbox"/> متوسط / <input type="checkbox"/> ضعیف)	<input type="checkbox"/> مردود
نوع تحقیق: <input checked="" type="checkbox"/> نظری <input type="checkbox"/> عملی	

اعضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر طیبه مولاری	۱- استناد راهنمای اول
			۲- استناد راهنمای دوم
	استادیار	دکتر سعید حسامی پیله رود	۳- استناد مشاور
	استادیار	دکتر محمد باقر رحمانی	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر مرتضی ایزدی فرد	۵- استاد ممتحن اول
	دانشیار	دکتر محمد ابراهیم قاضی	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر سعید حسامی پیله رود

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

پاس و ستایش مرخداى را جل و جلاله كه آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حكمت او در دل شب

تار، در قشان. آفریدگاری كه خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در

طریق علم و معرفت یازماید.

تقدیم به:

پدرم به استواری کوه

مادرم به زلالی چشمه

همسرم به صمیمیت باران

## پاسنگزاری

بر خود واجب می دانم از استاد فرزانه سرکار خانم دکتر طیبه مولاروی که به عنوان استاد راهنما که در مراحل مختلف این پایان نامه همواره با

سه صدر و کاشاده رویی در کنار من بودند و مطمئناً بدون حمایت ها، راهنمایی ها و روحیه بخشی ایشان، انجام بخش مهمی از این رساله میسر نمی شد،

بدین وسیله از بزرگواری، حسن سلوک و حمایت بی دریغ ایشان تشکر کرده و برای ایشان طول عمر توام با سر بلندی را آرزو مندم.

جناب آقای دکتر سعید حسامی پیلد رود به عنوان استاد مشاور مسئولیت سسکینی را قبول زحمت فرموده کمال تشکر را دارم.

همچنین از اساتید گرانمایه، جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی که زحمت داوری این پایان نامه

را بر عهده داشتند نهایت تشکر را دارم.

از سایر اساتید بزرگ دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه شاهرود که شاگردی محضرشان از بزرگترین افتخارات زندگی

علمی ام می باشد، کمال تشکر را دارم

## تعهد نامه

اینجانب اسما صداقت پرور دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه شبیه سازی حسگرهای گازی بر پایه نانولوله های تک جداره اکسید روی تحت راهنمایی دکتر طیبه مولاروی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

### تاریخ

امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

## چکیده:

اکسید روی یکی از مهم‌ترین نیم رسانه های گروه II-VI می باشد. با توجه به ویژگی های خاص مانند گاف نواری مستقیم و پهن در حدود  $3/37$  الکترون ولت قابلیت کاربرد در قطعات الکترونیکی فرکانس بالا، لیزر های توان بالا، ترانزیستورهای اثر میدانی پرسرعت دارد. این ماده به دلیل داشتن خاصیت زیست سازگاری زیاد می تواند کاربردهای جدیدی نیز در صنعت الکترونیک نوری، حسگرها، و پزشکی داشته باشد. حسگر های گازی نیم‌رسانا بر پایه اکسیدهای فلزی کاربرد وسیعی در حفاظت محیط زیست، تشخیص بیماری و غیره دارند. در این پروژه با استفاده از کد محاسباتی SIESTA بر پایه نظریه تابع چگالی (DFT) و با استفاده از تقریب واندروالس (VDW) به بررسی و جذب گازهای  $C_2N_2$ ,  $HCN$ ,  $SO_2$ ,  $CNCl$ ,  $HF$  روی نانو لوله های تک جداره اکسید روی زیگزاک  $(7,0)$  و دسته صندلی  $(4,4)$  خالص پرداخته شده است. ابتدا خواص الکترونی و ساختار نواری نانولوله ها بررسی و سپس مولکول های گازی در دو حالت افقی و عمودی روی نانولوله ها جذب و پایدارترین حالت جذب محاسبه شده است. گاف نواری قبل از جذب برای نانولوله خالص زیگزاگ  $2/16$  و برای دسته صندلی  $2/22$  الکترون ولت به دست آمد. پایدارترین موقعیت جذب برای مولکول ها روی مرکز  $6$  ضلعی و در فاصله  $3$  آنگستروم به دست آمده است. همچنین فاصله تعادلی بعد از جذب مولکول، میزان تغییرات گاف نواری و بار انتقالی محاسبه و بعد از آن ساختار نواری و چگالی حالت های کلی و جزئی برای حالت های بهینه هر گاز (منفی ترین انرژی های جذب) محاسبه شده است. مشاهده شد که جذب مولکول های گازی با سطح نانو لوله در حالت های افقی از نوع جذب شیمیایی و در حالت های عمودی جذب فیزیکی می باشد. همچنین در حالت هایی که مولکول به صورت شیمیایی جذب نانو لوله می شود فاصله تعادلی بعد از جذب کاهش یافته و میزان بار انتقالی بین مولکول گاز و نانو لوله افزایش می یابد. در جذب های شیمیایی انرژی جذب منفی و بزرگتر از  $1$  الکترون ولت بدست آمد. نتایج بیانگر این

است که نانولوله های اکسید روی می تواند جاذب خوبی برای آشکارسازی گازهای HCN و CNCl باشد.

**کلمات کلیدی:** نانولوله ZnO، نظریه تابع چگالی، کد SIESTA، جذب شیمیایی، حسگرهای گازی



# فهرست مطالب

صفحه

عنوان

## فصل اول: حسگرها

۲	۱-۱ مقدمه:
۲	۲-۱ حسگر
۳	۳-۱ روش کار و ساختار حسگر
۳	۴-۱ مفاهیم پایه:
۶	۵-۱ خصوصیات حسگرها
۷	۶-۱ انواع حسگر
۷	۷-۱ نانوحسگرها
۸	۸-۱ انواع نانوحسگرها
۸	۱-۸-۱ استفاده از نقاط کوانتومی در تولید نانو حسگرها:
۹	۲-۸-۱ استفاده از نانولوله‌ها در تولید نانو حسگرها
۱۰	۳-۸-۱ استفاده از نانو ابزارها در تولید نانوحسگرها:
۱۰	۹-۱ جذابیت‌های نانوحسگرها

- ۱۰-۱ انواع گازهای سمی..... ۱۱
- ۱-۱۰-۱ سیانوزن(C2N2)..... ۱۱
- ۲-۱۰-۱ هیدروژن فلورید:..... ۱۱
- ۳-۱۰-۱ سیانوزن کلریدCNCl..... ۱۲
- ۴-۱۰-۱ دی اکسید گوگرد..... ۱۳
- ۵-۱۰-۱ هیدروژن سیانید..... ۱۴
- ۱۱-۱ انواع جذب:..... ۱۵

#### فصل دوم: اکسیدروی

- ۱-۲-۱-مقدمه..... ۱۸
- ۲-۲ اکسید روی..... ۱۸
- ۳-۲ کاربرد های اکسید روی:..... ۱۹
- ۴-۲ انواع ساختار های اکسید روی:..... ۲۰
- ۵-۲ مروری بر کارهای انجام شده..... ۲۱
- ۶-۲ جمع بندی:..... ۲۳

#### فصل سوم: نظریه تابع چگالی (DFT)

- ۱-۳ مقدمه..... ۲۶
- ۲-۳ نظریه تابعی چگالی..... ۲۶

۲۷.....	۱-۲-۳ مسئله بس ذره ای.....
۲۸.....	۲-۲-۳ نظریه هوهنبرگ- کوهن.....
۳۰.....	۳-۲-۳ معادلات کوهن- شم.....
۳۲.....	۴-۲-۳ تقریب‌های تابعی تبادل‌ی همبستگی.....
۳۲.....	۱-۴-۲-۳ روش نیمه تجربی.....
۳۲.....	۲-۴-۲-۳ روش‌های نظری.....
۳۴.....	۳-۳ همبستگی غیر موضعی.....
۳۴.....	۱-۳-۳ راه کارهای ارائه شده برای بررسی نیروهای واندروالس.....
۳۵.....	۲-۳-۳ تابعی چگالی واندروالس.....
۳۹.....	۳-۳-۳ حل معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم.....
۴۰.....	۴-۳ کد SIESTA.....
۴۱.....	۱-۴-۳ شبه پتانسیل.....
۴۳.....	۲-۴-۳ مجموعه پایه.....
۴۴.....	۳-۴-۳ تعداد پایه‌ها.....
۴۴.....	۴-۴-۳ نقاط ویژه K.....
	<b>فصل چهارم: نتایج</b>
۴۸.....	۱-۴ مقدمه.....

۴۸	۲-۴ نانو لوله های اکسید روی انتخاب شده
۴۹	۳-۴ بهینه سازی پارامترها:
۴۹	۱-۳-۴ انرژی قطع
۵۰	۲-۳-۴ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون
۵۱	۳-۳-۴ تعیین پارامترهای ثابت شبکه وانرژی قطع نانو لوله ZnO
۵۱	۱-۳-۳-۴ انرژی قطع
۵۳	۲-۳-۳-۴ بردار شبکه و تعداد نقاط K در فضای وارون
۵۴	۳-۳-۳-۴ مجموعه پایه ها
۵۵	۴-۴ خواص فیزیکی نانولوله های خالص ZnO (زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴))
۵۵	۱-۴-۴ بهینه سازی ساختار ها
۵۶	۲-۴-۴ خواص ساختاری نانو صفحه های خالص ZnO
۵۶	۱-۲-۴-۴ ثابت شبکه
۵۷	۲-۲-۴-۴ طول پیوند
۵۷	۳-۴-۴ خواص الکترونی
۵۷	۱-۳-۴-۴ ساختار نواری
۵۹	۲-۳-۴-۴ چگالی حالت های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)
۶۱	۵-۴ جمع بندی

۶-۴ جذب سطحی مولکولهای گازی روی نانو لوله های ZnO.....	۶۱
۱-۶-۴ شبیه سازی جذب مولکول ها.....	۶۱
۲-۴-۶ جذب مولکول گازی HCN.....	۶۶
۳-۶-۴ جذب گاز HF.....	۷۰
۴-۶-۴ جذب گاز C2N2.....	۷۴
۵-۶-۴ جذب گاز CNCl.....	۷۷
۶-۶-۴ جذب گاز دی اکسید گوگرد.....	۸۱
۷-۴ ساختار نواری:.....	۸۴
۴-۸ چگالی حالت های کلی و جزئی:.....	۸۶
۹-۴ جمع بندی و نتیجه گیری:.....	۹۲
مراجع:.....	۹۴

## فهرست جدول ها

- جدول ۳-۱: شعاع واندروالس و ضریب پراکندگی اتم ها [۶۳] ..... ۳۹
- جدول ۴-۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع نانو لوله خالص زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴) ..... ۵۲
- جدول ۴-۲: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K نانو لوله خالص زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴) ..... ۵۳
- جدول ۴-۳: پارامتر های ورودی محاسبات برای نانو لوله خالص زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴) ..... ۵۶
- جدول ۴-۴: پارامتر ثابت شبکه در راستای محور C نانو لوله های خالص ..... ۵۷
- جدول ۴-۵: موقعیت تراز فرمی و گاف نواری نانولوله های خالص ZnO ..... ۵۹
- جدول ۴-۶: انرژی جذب گاز HCN در موقعیت های مختلف بر روی نانو لوله زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴) ..... ۶۳
- جدول ۴-۷: انرژی جذب گاز HF در موقعیت های مختلف بر روی نانو لوله زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴) ..... ۶۴
- جدول ۴-۸: انرژی کل ملکول گازی روی سطح نانو لوله اکسید روی (۷,۰) ..... ۶۵
- جدول ۴-۹: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، بار انتقالی و تغییر گاف نواری پس از جذب و بهینه سازی گاز HCN روی نانولوله ZnO (۷,۰) ..... ۶۸
- جدول ۴-۱۰: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، بار انتقالی و تغییر گاف نواری پس از جذب و بهینه سازی گاز HCN روی نانولوله ZnO (۴,۴) ..... ۶۹
- جدول ۴-۱۱: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، بار انتقالی و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز HF روی نانولوله (۷,۰) ..... ۷۲

- جدول ۴-۱۲: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز HF روی نانو لوله (۴,۴)..... ۷۳
- جدول ۴-۱۳: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز  $C_2N_2$  روی نانولوله (۷,۰)..... ۷۶
- جدول ۴-۱۴: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، بارانتقالی و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز  $C_2N_2$  روی نانولوله (۴,۴)..... ۷۶
- جدول ۴-۱۵: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب سطحی گاز CNCl روی نانولوله (۷,۰)..... ۸۰
- جدول ۴-۱۶: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب سطحی گاز CNCl روی نانولوله (۴,۴)..... ۸۰
- جدول ۴-۱۷: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز  $SO_2$  روی نانولوله (۷,۰)..... ۸۳
- جدول ۴-۱۸: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز  $SO_2$  روی نانولوله (۴,۴)..... ۸۳

## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: وابستگی پاسخ مانا به تراکم گاز هدف..... ۴.....
- شکل ۲-۱: دیاگرام نوعی یک سیکل کامل پاسخ گذرا، مانا و بازیافت یک حسگر گازی ..... ۵.....
- شکل ۳-۱: مولکول گازی SO<sub>2</sub>..... ۱۳.....
- شکل ۱-۳: روش حلقه خودسازگار برای حل معادله کوهن-شم..... ۳۱.....
- شکل ۲-۳: نمایش تابع هسته در مختصات جدید..... ۳۷.....
- شکل ۲-۳: الف) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی (ب) شبه پتانسیل و پتانسیل حقیقی برای  $I=3$ ..... ۴۲.....
- شکل ۱-۴: نمایی از نانو لوله ZnO الف) زیگزاگ (۷,۰) و ب) دسته صندلی (۴,۴)..... ۴۹.....
- شکل ۲-۴: فضای حقیقی شبکه بندی شده..... ۴۹.....
- شکل ۳-۴: نمودار انرژی کل بر حسب انرژی قطع نانو لوله خالص الف) زیگزاگ (۷,۰) و ب) دسته صندلی (۴,۴)..... ۵۲.....
- شکل ۴-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K نانو لوله خالص الف) زیگزاگ (۷,۰) و ب) دسته صندلی (۴,۴)..... ۵۴.....
- شکل ۵-۴: ساختار نواری نانولوله خالص اکسید روی الف) زیگزاگ (۷,۰) ب) دسته صندلی (۴,۴)..... ۵۸.....
- شکل ۶-۴: چگالی حالت های کلی نانو لوله خالص الف) زیگزاگ (۷,۰) ب) دسته صندلی (۴,۴)..... ۶۰.....
- شکل ۷-۴: چگالی حالت های جزئی نانو لوله خالص الف) زیگزاگ (۷,۰) ب) دسته صندلی (۴,۴)..... ۶۰.....
- شکل ۸-۴: جایگاه های فعال: (۱) روی اتم Zn (۲) روی اتم O (۳) روی عمود منصف پیوند دو اتم..... ۶۲.....
- شکل ۹-۴: انرژی کل بر حسب فاصله جذب ملکول HCN از سطح نانو لوله اکسید روی (۷,۰)..... ۶۵.....
- شکل ۱۰-۴: شمایی از مولکول HCN..... ۶۶.....
- شکل ۴-۱۱: جذب ملکول HCN قبل (a و c) و بعد از بهینه سازی (b و d) روی مرکز ۶ ضلعی نانو لوله..... ۶۷.....
- شکل ۱۲-۴: ساختار نواری بعد از جذب گاز HCN الف) نانولوله زیگزاگ (۷,۰) ب) دسته صندلی (۴,۴)..... ۷۰.....



- شکل ۴-۱۳: مولکول HF ..... ۷۱
- شکل ۴-۱۴: مولکول HF جذب سطحی روی نانو لوله ZnO در فاصله ۳ آنگستروم قبل از بهینه سازی ..... ۷۱
- شکل ۴-۱۵: مولکول HF جذب سطحی روی نانولوله ZnO در فاصله ۳ آنگستروم بعد از بهینه سازی ..... ۷۲
- شکل ۴-۱۷: مولکول C2N2 ..... ۷۴
- شکل ۴-۱۸: مولکول گازی C2N2 جذب سطحی نانو لوله ZnO قبل از بهینه سازی ساختار ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۹: مولکول گازی C2N2 جذب سطحی نانو لوله ZnO بعد از بهینه سازی ساختار ..... ۷۵
- شکل ۴-۲۰: ساختار نواری نانو لوله های ZnO بعد از جذب گاز C2N2 ..... ۷۷
- شکل ۴-۲۱: مولکول CNCl ..... ۷۸
- شکل ۴-۲۲: مولکول های گازی CNCl و نانو لوله ZnO قبل (a و c) و بعد از بهینه سازی (b و d) ..... ۷۹
- شکل ۴-۲۳: ساختار نواری نانولوله های ZnO جذب گاز CNCl ..... ۸۱
- (۵) موازی بر مرکز ۶ ضلعی ..... ۸۱
- شکل ۴-۲۴: مولکول SO2 ..... ۸۲
- شکل ۴-۲۵: مولکول گازی SO2 جذب شده روی نانو لوله ZnO قبل از بهینه سازی ..... ۸۲
- شکل ۴-۲۶: مولکول گازی SO2 جذب شده روی نانو لوله ZnO بعد از بهینه سازی ..... ۸۳
- شکل ۴-۲۷: ساختار نواری نانولوله های ZnO بعد از جذب گاز SO2 ..... ۸۴
- شکل ۴-۲۸: ساختار نواری (۱) نانو لوله خالص زیگزاگ (۰, ۷) (۲) نانو لوله خالص دسته صندلی (۴, ۴) (۳) گاز HCN ..... ۸۵
- (۴) گاز HF (۵) گاز C2N2 (۶) گاز CNCl (۷) گاز SO2 ..... ۸۵
- شکل ۴-۲۹: ساختار نواری نانو لوله های ZnO الف) زیگزاگ (۷, ۰) ب) دسته صندلی (۴, ۴) بعد از جذب مولکولهای گازی بر روی آنها در پایدارترین حالت ها ..... ۸۶
- شکل ۴-۳۰: چگالی حالت های کلی (۱) نانو لوله خالص زیگزاگ (۷, ۰) (۲) نانو لوله خالص دسته صندلی (۴, ۴) (۳) گاز

HCN گاز (۴ HF گاز (۵ C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> گاز (۶ CNCl گاز (۷ SO<sub>2</sub> گاز (۸۷.....

شکل ۴-۳۱: چگالی حالت های کلی نانولوله زیگزاگ (۷,۰) بعد از جذب مولکولهای گازی در پایدارترین حالت..... ۸۸

شکل ۴-۳۲: چگالی حالت های کلی نانولوله دسته صندلی (۴,۴) بعد از جذب مولکولهای گازی در پایدارترین حالت..... ۸۸

شکل ۴-۳۳: چگالی حالت های جزیی نانولوله زیگزاگ (۷,۰) بعد از جذب مولکولهای گازی در حالت پایدار ..... ۹۰

شکل ۴-۳۴: چگالی حالت های جزیی نانولوله زیگزاگ (۴,۴) بعد از جذب مولکولهای گازی در حالت پایدار SO<sub>2</sub>..... ۹۱

فصل اول

حکمرہ

## ۱-۱ مقدمه

در دنیایی زندگی می کنیم که اطرافمان آکنده از گاز های سمی بسیار زیادی من جمله گاز های گلخانه ای، انواع گازهای سمی ناشی از آلاینده های صنعتی و ماشین آلات صنعتی و خودروهای سواری است. حضور گازهای سمی در معدن ها و محیط هایی که روزانه برخی افراد با آنها سرو کار دارند این افراد را مشمول خطر می کند. با وارد شدن این گازها به محیط باعث تولید باران های اسیدی، تخریب لایه اوزون، مسمومیت و در بعضی مواقع موجب مرگ افراد و مرگ گونه ای از موجودات زنده می شود.

بنابراین خواسته های دنیای کنونی بود که بشر کم کم به فکر ساخت دستگاهی افتاد که بتواند وجود این گاز ها را هشدار بدهد تا بتوان به موقع حضور این مواد سمی را شناسایی و هشدار لازم داده شود تا بتوان کمترین تخریب را داشته باشیم.

حسگرها<sup>۱</sup> و نانو حسگرها دستگاه ها یا به زبان ساده تر وسیله هایی هستند که برای شناسایی این گازهای آسیب رسان معرفی شدند.

ما در اینجا در ابتدا به توصیف حسگرها و انواع و ویژگی های آنها می پردازیم. و در ادامه بحث به نانو حسگرها و کاربرد ساختارهای نانو از جمله نانو لوله ها و نانو صفحه ها در ساختن حسگرهای گازی خواهیم پرداخت.

## ۲-۱ حسگر

حسگر وسیله ای الکتریکی است که در شرایط مختلف تغییرات فیزیکی نظیر فشار، نیرو و تغییر مقاومت الکتریکی و... یا تغییرات شیمیایی را اندازه گیری می کند و آنها را به سیگنال های الکتریکی تبدیل نموده و اطلاعاتی را به صورت کیفی و کمی، به وسیله یک نمایشگر در اختیار ما قرار می دهد [۱،۲]. شاید دماسنج را بتوان جزء اولین حسگرهایی ساخت بشر به حساب آورد. تغییرات بوجود آمده یا فیزیکی و یا شیمیایی هستند. حسگرها ویژگی ها و اطلاعاتی از سیگنال های فیزیکی و شیمیایی

---

<sup>1</sup> sensors

دارند که ما به طور مستقیم نمی توانیم آنها را حس کنیم. حسگرها وسایلی هستند که در شرایط خاص از خود واکنش های مورد انتظار را نشان می دهند. امروزه اهمیت تشخیص و شناسایی گازهای موجود در اطراف بسیار روشن شده است. یکی از گزینه های مناسب برای تشخیص گازها استفاده از حسگرهای گازی نیمه رسانا است که در هنگام تماس با گازهای مختلف با توجه به نوع گاز، با جذب سطحی و واجدبی سطحی مولکولهای گاز تغییراتی در مقاومت الکتریکی آنها ایجاد می کند که با استفاده از این مکانیزم حضور گاز شناسایی می شود. حسگرهای گازی به خاطر کاربرد وسیعی که در شاخه های مختلف دارند توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. کوشش های بسیاری برای بهتر شدن کارایی حسگرها انجام شده است که می توان به تحقیق های انجام شده بر روی مواد حسی به ویژه ساختارهای نانویی نظیر نانو لوله ها نانو صفحه ها و نانو سیم ها اشاره کرد که هر کدام از این ساختارها به صورت مجزا می تواند از کربن، سرامیک، اکسید های فلزی یا دیگر مواد باشد.

### ۳-۱ روش کار و ساختار حسگر

در طراحی یک حسگر دانشمندان علوم مختلف مانند بیوشیمی، بیولوژی، الکترونیک، شاخه های مختلف شیمی و فیزیک حضور دارند. قسمت اصلی یک حسگر شیمیایی یا زیستی عنصر حسگر آن می باشد. عنصر حسگر در تماس با یک آشکارساز است، این عنصر مسئول شناسایی و تشکیل پیوند با گونه مورد نظر در یک نمونه پیچیده است. سپس آشکارساز سیگنال های شیمیایی را که در نتیجه تشکیل پیوند عنصر حسگر با گونه مورد نظر تولید شده است را به یک سیگنال خروجی قابل اندازه گیری تبدیل می کند [۳]. عمده کار دانشمندان و محققان بر روی بالا بردن کیفیت برهمکنش بین حسگر و مواد با توجه به مواد و ساختار های جدید تحت عنوان ماده یا عنصر حسگری است. حسگرهای زیستی بر اجزای بیولوژیکی نظیر آنتی بادی ها تکیه دارند. آنزیمها، گیرنده ها یا کل سلول ها می توانند به عنوان عنصر حسگر مورد استفاده قرار گیرند.

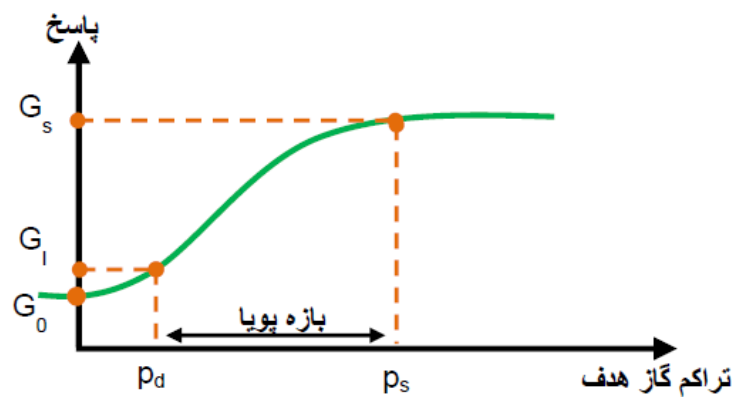
### ۴-۱ مفاهیم پایه

در یک حسگر گاز، تعامل مولکول های گاز هدف با ساختار حسگر، یک یا چند مشخصه فیزیکی

حسگر را تغییر می دهد. با تبدیل این تغییرات به سیگنال الکتریکی، پاسخ حسگر به گاز مورد نظر حاصل می شود. وقتی حسگر گازی وارد محیط حاوی گاز هدف می گردد، پاسخ آن، مثلاً به صورت هدایت الکتریکی حساس یا پتانسیل نقطه ای از مدار، افزایش یافته، پس از زمانی به پایداری می رسد (شکل ۱-۲). با خروج حسگر از آن محیط و برگشت آن به محیط مرجع، پاسخ حسگر به تدریج به سطح مبنا باز می گردد [۴]. براساس این رفتار حسگر، پارمترهای زیر تعریف می گردد:

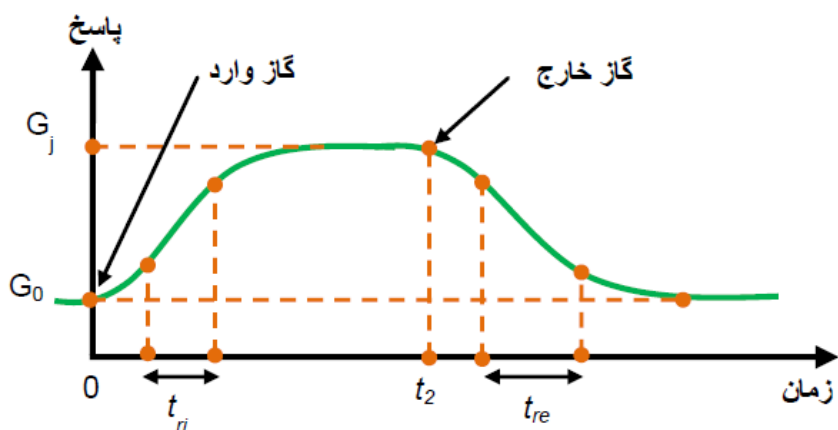
**سطح مبنا:** پاسخ حسگر گاز، پس از ایست طولانی در محیط مرجع (مثلاً هوای تمیز)، سطح مبنای آن را تعیین می کند. سطح مبنا می تواند براساس هدایت، مقاومت، اختلاف پتانسیل یا جریان تعریف گردد.

**پاسخ مانا:** پاسخ حسگر، پس از ایستادن طولانی در محیطی حاوی مقدار معینی از گاز هدف، پاسخ مانای آن را به شرایط مذکور تعیین می کند. بدیهی است که پاسخ مانا به تراکم گاز هدف وابسته است. این وابستگی عموماً غیر خطی است.



شکل ۱-۱ : وابستگی پاسخ مانا به تراکم گاز هدف [۴]

**پاسخ گذرا:** نحوه تغییر پاسخ حسگر از سطح مبنا تا پاسخ مانا را پاسخ گذرای حسگر می گوئیم، مشروط براینکه تغییر محیط حسگر، از محیط مرجع به محیط حاوی گاز هدف، ناگهانی صورت گرفته باشد.



شکل ۱-۲: دیاگرام نوعی یک سیکل کامل پاسخ گذرا، مانا و بازیافت یک حسگر گازی [۴]

اشباع حسگر: پاسخ حسگر حداکثر تا سطح معینی با افزایش گاز هدف بالا می رود. این سطح پاسخ و تراکم گاز هدف را پاسخ و تراکم گاز اشباع می گوئیم (شکل ۱-۱).

حد تشخیص: کمترین سطح از تراکم گاز هدف است که توسط حسگر قابل تشخیص است. این حد به نوع گاز هدف و بسیاری از عوامل دیگر وابسته است.

بازه پویا: بازه ای از تراکم گاز هدف است که تغییر تراکم گاز در این بازه منجر به تغییر قابل ملاحظه در پاسخ شود. بازه پویای هر حسگر گاز محدوده تراکمی بین حد تشخیص و تراکم اشباع آن است. (شکل ۱-۱)

حساسیت: به شیب منحنی تغییرات پاسخ حسگر بر حسب تراکم گاز حساسیت گفته می شود (شکل ۱-۱). به دلیل غیر خطی بودن این منحنی، مقدار حساسیت وابسته به سطح تراکم گاز است. حساسیت در تراکم اشباع تقریباً به صفر می رسد.

زمان پاسخ: زمانی است که طی آن پاسخ حسگر از سطح مبنا به ۹۰ درصد پاسخ مانا صعود می کند، به شرط این که ورود گاز به طور ناگهانی صورت گرفته باشد. زمان پاسخ یک حسگر به نوع گاز هدف نیز وابسته است. (شکل ۱-۲)

زمان بازیافت: زمانی است که طی آن پاسخ حسگر، پس از رفع ناگهانی گاز، از سطح پاسخ مانا تا ۱۰

درصد بالای سطح مینا کاهش می یابد. زمان بازیافت به نوع گاز هدف و تراکم آن نیز بستگی دارد. در اکثر حسگرهای گاز زمان پاسخ با زمان بازیافت برابر نیست. (شکل ۱-۲)

**انتخاب گری:** توانایی حسگر برای آشکارسازی انتخابی یک یا چند گاز معین است. هیچ حسگر گازی به تنهایی انتخابگر کامل نیست. مثلاً حسگرهای اکسید فلزی عملاً به اکثر قریب به اتفاق گازهای احیایی پاسخ می دهند.

**رانش:** به تغییر تدریجی پاسخ حسگر به سطح معینی از گاز هدف رانش گفته می شود. معمولاً، رانش در جهت کاهش پاسخ صورت می گیرد و غیر قابل بازگشت است. به دلیل رانش، نه تنها پاسخ بلکه تمام پارامترهای مهم حسگر به صورت برگشت ناپذیری به تدریج تغییر می کنند. رانش به علت تغییرات تدریجی در ساختار لایه حساس حسگر در اثر عوامل فیزیکی و شیمیایی صورت می گیرد و غیر قابل بازگشت است.

**عمر مفید:** به بازه زمانی گفته می شود که طی آن به دلیل رانش، پاسخ حسگر به تراکم معینی از گاز هدف به سطح غیر قابل قبولی کاهش می یابد. واضح است که عمر مفید یک حسگر برای وظایف و شرایط کاری مختلف، متفاوت خواهد بود. عمر مفید اکثر حسگرهای گاز کمتر از یک سال کار مداوم است.

## ۱-۵ خصوصیات حسگرها

یک حسگر ایده آل باید خصوصیات زیر را داشته باشد:

۱. سیگنال خروجی باید متناسب با نوع و میزان گونه ی هدف باشد.
۲. بسیار اختصاصی نسبت به گونه مورد نظر عمل کند.
۳. قدرت تفکیک و گزینش پذیری بالایی در جذب مولکول های گازی داشته باشد.
۴. تکرارپذیری و صحت بالایی داشته باشد.
۵. سرعت پاسخ دهی بالایی داشته باشد. (در حد میلی ثانیه )



۶. عدم پاسخ دهی به عوامل مزاحم محیطی مانند دما، قدرت یونی محیط و... [۵].

## ۶-۱ انواع حسگر

حسگرها را بسته به نوع کمیتی که اندازه گیری می کنند تقسیم بندی می کنند

✓ حسگرهای صوتی<sup>۱</sup>

✓ حسگرهای مکانیکی<sup>۲</sup>

✓ حسگرهای مغناطیسی<sup>۳</sup>

✓ حسگرهای گرمایی<sup>۴</sup>

✓ بیوحسگرها<sup>۵</sup>

✓ حسگرهای گازی<sup>۶</sup>

هر کدام از دسته حسگرهای بالا بنابر اسم و گروهی که در آن قرار دارند مربوط به فرآیندی خاص می شوند [۶].

## ۷-۱ نانوحسگرها<sup>۷</sup>

با پیشرفت علم در دنیا و پیدایش تجهیزات الکترونیکی و تحولات عظیمی که در چند دهه اخیر و در خلال قرن بیستم به وقوع پیوست نیاز به ساخت حسگرهای دقیق تر، کوچکتر و دارای قابلیت های بیشتر احساس شد. امروزه از حسگرهایی با حساسیت بالا استفاده می شود به طوری که در برابر مقادیر ناچیزی از گاز، گرما یا تشعشع حساس اند. بالا بردن درجه حساسیت، بهره و دقت این حسگرها به کشف مواد و ابزارهای جدید نیاز دارد. نانوحسگرها، حسگرهایی در ابعاد نانومتری هستند که به

---

<sup>1</sup> Acoustic sensors

<sup>2</sup> Mechanical sensors

<sup>3</sup> Magnetic sensors

<sup>4</sup> Thermal sensors

<sup>5</sup> Biosensors

<sup>6</sup> Gas sensors

<sup>7</sup> Nanosensors

خاطر کوچکی و نانومتری بودن ابعادشان از دقت و واکنش پذیری بسیار بالایی برخوردارند به طوری که حتی نسبت به حضور چند اتم از یک گاز هم عکس العمل نشان می دهند. حسگر یک وسیله الکتریکی است که تغییرات فیزیکی یا شیمیایی را اندازه گیری می کند و آن ها را به سیگنالهای الکتریکی تبدیل می نماید. حسگرها در واقع ابزار ارتباط ربات با دنیای خارج و کسب اطلاعات محیطی و نیز داخلی می باشند. یا به طور کلی ابزارهایی هستند که تحت شرایط خاص از خود واکنشهای پیش بینی شده و مورد انتظار نشان می دهند. با توجه به وجود آمدن وسایل الکترونیکی و تحولات عظیمی که در چند دهه اخیر و در خلال قرن بیستم به وقوع پیوسته است، امروزه نیاز به ساخت حسگرهای دقیق تر، کوچک تر و با قابلیت های بیشتر احساس می شود [۶].

## ۱-۸ انواع نانوحسگرها

نانوحسگرها براساس نوع ساختارشان به سه دسته زیر تقسیم بندی می شوند:

- نقاط کوانتومی،
- نانولوله های کربنی
- نانو ابزارها
- نانو صفحه ها

### ۱-۸-۱ استفاده از نقاط کوانتومی در تولید نانو حسگرها :

هر گاه هر سه بعد ماده در مقیاس نانومتری قرار گیرد، ساختار حاصل را نقطه ی کوانتومی می نامیم. با کنترل ابعاد نقاط کوانتومی، میدان الکترومغناطیسی نور را در رنگ ها و طول موجهای مختلف، منتشر می کند. به عنوان مثال، نقاط کوانتومی از جنس آرسنید کادمیوم با ابعاد ۳ نانومتر نور سبز منتشر می کند؛ در حالی که ذراتی به بزرگی ۵/۵ نانومتر از همان ماده نور قرمز منتشر می کند. به دلیل قابلیت تولید نور در طول موجهای خاص نقاط کوانتومی، این بلورهای ریز در ادوات نوری به کار

می روند. در این عرصه می توان از نقاط کوانتومی در ساخت آشکارسازهای مادون قرمز، دیویدهای انتشار دهنده نور استفاده نمود. آشکارسازهای مادون قرمز از اهمیت فوق العاده ای برخوردارند. مشکل اصلی این آشکارسازها مسئله خنک سازی آنهاست. برای خنک سازی این آشکارسازها از اکسیژن مایع و خنک سازی الکترونیکی استفاده می شود. این آشکارسازها برای عملکرد صحیح باید در دماهای بسیار پائین، نزدیک به ۸۰ درجه کلوین کار کنند، بنابراین قابل استفاده در دمای اتاق نیستند، در صورتی که از آشکارسازهای ساخته شده با استفاده از نقاط کوانتومی می توان به راحتی در دمای اتاق استفاده کرد.

### ۱-۸-۲ استفاده از نانولوله ها در تولید نانو حسگرها

نانو لوله های یک ماده همان صفحات هستند که به شکل لوله ظاهر شده اند. بسته به نوع اتم های سازنده لوله می توان تشخیص داد که نانو لوله از چه جنسی است مثلا اگر اتم ها کربن باشند نانو لوله کربنی داریم. نحوه ی اتصال دو سر صفحه ها باهم برای شکل دادن نانو لوله باعث می شود تا ما نانو لوله های مختلفی داشته باشیم. در میان نانو ساختارهای لوله ای به علت خواص منحصر به فرد، هندسه تعریف شده و دامنه قابل توجهی از کاربردهای بالقوه اش مورد توجه بوده است که می توان به قابلیت نانولوله ها در بررسی خواص حسگری، نام برد. قابلیت نانو لوله ها برای استفاده در حسگرهای گازی ناشی از لوله ای بودن، و توخالی بودنشان، سطح تماس زیاد آنهاست. نانو لوله های کربنی تک جداره<sup>۱</sup> و چند جداره<sup>۲</sup> به علت داشتن خواص مکانیکی و الکترونیکی منحصر به فردشان کاربردهای متنوعی پیدا کردند که از جمله می توان به استفاده از آنها به عنوان حسگرهایی با دقت بسیار بالا برای تشخیص مواد در غلظت های بسیار پائین و با سرعت بالا اشاره کرد.

به طور کلی کاربرد نانو لوله ها در حسگرها را می توان به دو دسته تقسیم کرد:

الف) نانولوله های کربنی به عنوان حسگرهای شیمیایی

---

<sup>1</sup> Single walled nanotubes

<sup>2</sup> Multi walled nanotubes

این حسگرها می‌توانند دردمای اتاق غلظت‌های بسیار کوچکی از مولکول‌های گازی با حساسیت بسیار بالا را آشکارسازی کنند. حسگرهای تهیه شده از نانولوله‌های تک دیواره دارای حساسیت بالایی بوده و دردمای اتاق هم زمان واکنش سریعی دارند. این خصوصیات نتایج مهمی در کاربردهای تشخیصی دارند.

(ب) نانولوله‌های کربنی به عنوان حسگرهای مکانیکی

نانولول‌ها بر پایه اصول فیزیکی سیگنال‌های مکانیکی را به الکتریکی تبدیل می‌کنند. این روش‌ها به دو دسته ایستا و تشدیدی تقسیم می‌شوند. این اندازه‌گیری به وضوح امکان استفاده از نانولوله‌ها را به عنوان حسگرهای مکانیکی نشان می‌دهد.

### ۱-۸-۳ استفاده از نانو ابزارها در تولید نانوحسگرها

با استفاده از این حسگرها شناسایی مقادیر بسیار کم آلودگی شیمیایی یا ویروس و باکتری در سامانه کشاورزی و غذایی ممکن است. تحقیقات در زمینه نانو ابزارها جزء پژوهش‌های علمی به روز دنیاست.

### ۱-۹ جذابیت‌های نانوحسگرها

مزایای نانوحسگرها از جمله کنترل آلودگی هوا و مبارزه با انتشار گازهای سمی و... باعث شده است که به عنوان فرصتی و سوسه‌انگیز برای بازار تلقی شوند. نانوحسگرها به‌طور ذاتی کوچک‌تر و حساس‌تر از سایر حسگرها می‌باشند. همچنین این ظرفیت را دارند که قیمت تمام شده آن‌ها کمتر از قیمت تمام‌شده حسگرهای موجود در بازار باشد.

اکنون به بررسی تعدادی از گازهای سمی و اشتعال‌زا که در ادامه در فصل نتایج، جذب نانولوله‌های ZnO شده اند می‌پردازیم.

## ۱-۱۰ انواع گازهای سمی

انتشار و پخش گازهای مهلک و سمی یکی از خطرات روزمره زندگی صنعتی است. متأسفانه هشدار دهنده‌های موجود در صنعت اغلب بسیار دیر موفق به شناسایی این گونه گازهای ناشی می‌شوند. مسمومیت‌هایی که توسط این گازها ایجاد می‌شود، در صورت عدم درمان به موقع، منجر به مرگ فرد مسموم خواهند شد. این گازها تحت یک فرمول معین تجسس نمی‌شوند و برای تجسس هر یک از آنها روش بخصوصی باید بکار برد. گازهای سمی چون از راه تنفس وارد بدن می‌شوند، به سهولت وارد جریان خون می‌شوند و به فاصله چند ثانیه به مراکز عصبی می‌رسند و از اینجا، اثر آنی و شدید بعضی از سموم گازی معلوم می‌گردد.

### ۱-۱۰-۱ سیانوژن ( $C_2N_2$ )

سیانوژن گازی است خطی که از دو عنصر کربن و نیتروژن تشکیل شده است.  $N \equiv C$  با طول پیوند برابر  $1/163$  و  $C-C$  طول پیوندی برابر  $1/393$  آنگستروم است [۸]. این گازی است بی رنگ و خیلی سمی و محرک با بوی تند که کمی با بوی اسید سیانیدریک تفاوت دارد. سمیت آن ۴ مرتبه از اسیدسیانیدریک کمتر است. اگر مقدار این گاز زیاد باشد، مرگ آنی به فاصله ۲-۳ دقیقه در اثر فلج شدن مراکز تنفسی و عضلات قلب و سنکوپ پیش می‌آید. اگر مقدار گاز کم باشد، حالت استفراغ، سرگیجه و ضعف عمومی ایجاد می‌شود و به فاصله یک ساعت، مسموم می‌میرد.

### ۱-۱۰-۲ هیدروژن فلورید<sup>۱</sup>:

این گاز با فرمول (HF) یک ترکیب شیمیایی گازی سبک‌تر از هواست. طول پیوند این مولکول برابر  $0/88$  آنگستروم می‌باشد [۹]. این گاز عمدتاً از فرآیندهای صنعتی ایجاد می‌شود این گاز می‌تواند خطرات زیادی را برای انسانها و جانوران ایجاد کند. تنفس و یا در معرض مستقیم قرار گرفتن با این گاز می‌تواند آسیب پُرسان باشد. تنفس در هوایی که این گاز را داشته باشد، باعث سوزش چشم، بینی و گلو

<sup>1</sup> Hydrogen fluoride

می‌شود. مقادیر زیاد این گاز می‌تواند مشکلات عضلانی ریوی و در بعضی موارد مرگ را ایجاد کند. وقتی این گاز با پوست تماس پیدا کند اثرات سوختگی و آسیب بافت داخلی از جمله مشکلاتی است که ایجاد می‌کند. این ترکیب در دمای کمی کمتر از دمای معمولی اتاق (همانند بسیاری از هیدروژن هالیدها) در ۱۹/۵ درجه سانتیگراد می‌جوشد و در دمای پایینتر از ۸۴- درجه سانتیگراد به صورت جامد در می‌آید. این ترکیب از منابع اصلی فلوئور است، به شدت قدرت انحلال در آب دارد. با حل شدن در آب هیدروفلوریک اسید را به وجود می‌آورد که اثرات خوردگی بسیاری دارد پس با بارش باران می‌تواند آسیب‌های زیادی به فلزات و ساختمان‌ها بزند. انحلال این گاز در آب می‌تواند باعث اختلال در چرخه محیط زیست، رشد گیاهان و آبریان شود.

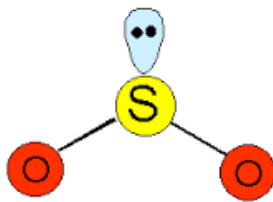
پیامدهای این گاز این موضوع را روشن می‌سازد که این گاز را باید از چرخه جهانی حذف کرد [۱۰]. تاکنون تلاش‌های زیادی برای حذف این گاز در جهان شده است [۱۱، ۱۰].

### ۱-۱۰-۳ سیانوژن کلرید CNCl

سیانوژن کلرید گازی بی‌رنگ و فوق‌العاده سمی است این گاز از سه اتم C,N,Cl تشکیل شده که دو اتم (C≡N) پیوند سه‌گانه باطول پیوند ۱/۱۶۳ آنگستروم و دو اتم (C—Cl) پیوند یک‌گانه باطول پیوند ۱/۷۶ آنگستروم ایجاد می‌کند [۱۲]. از کاربردهای این گاز می‌توان در جنگ شیمیایی نام برد. وجود این گاز در بدن انسان و حیوانات می‌تواند باعث مشکلات تنفسی و پایان دادن به عملکردهای سلول‌های بدن و در حالت کلی عامل بسیار سمی برای خون می‌باشد. به محض تماس با اندام‌ها باعث بروز آسیب‌آنی می‌شود و با سرعت زیاد در بدن تجزیه می‌شود [۱۳]. این گاز حتی از فیلتر ماسک‌ها رد می‌شود. از علامت‌های این گاز می‌توان به خواب‌آلودگی، آبریزش بینی، گلودرد، سرفه، سرگیجه، تهوع، تشنج، فلج و مرگ اشاره کرد. برای جذب این گاز از نانولوله‌های آلومینیوم نیتريد در محاسبات نظری استفاده شده است [۱۴].

## ۱-۱۰-۴ دی‌اکسید گوگرد

یک ترکیب شیمیایی به شکل گاز در دمای اتاق با فرمول شیمیایی  $\text{SO}_2$  می‌باشد. طول پیوند بین S—O برابر  $1/431$  آنگستروم می‌باشد [۱۵]. این ماده توسط آتشفشان‌ها و بسیاری از فعالیت‌های صنعتی تولید می‌شود. سوختن نفت و زغال سنگ به علت وجود ترکیبات گوگردی در آن‌ها با تولید این گاز همراه است. این گاز با بخار آب موجود در هوا ترکیب و تبدیل به اسید سولفوریک می‌شود. این گاز بی‌رنگ سمی دارای جرم مولی  $64/07$  گرم بر مول، چگالی  $2/551$  گرم بر لیتر، نقطه ذوب  $75/5$ - درجه سانتی‌گراد و نقطه جوش  $10/0$ - درجه سانتی‌گراد است و اشتعال‌زا نیست. گاز گوگرد دی‌اکسید یا گاز سولفور دی‌اکسید بدلیل سمی بودن موجب تخریب ارگان‌های حیاتی انسان علی‌الخصوص چشم، پوست و شش‌ها می‌شود.



شکل ۱-۳: مولکول گازی  $\text{SO}_2$  [۱۵]

$\text{SO}_2$  حتی در غلظت‌های بسیار کم موجب ایجاد واکنش‌هایی در مغز، تحریک غشای مخاطی دستگاه تنفس، افزایش مقاومت ریه به جریان هوا، درد در ناحیه سینه، ریزش خون از بینی، اثر بر سیستم گوارش، تحریک چشم، تنگی نفس، افزایش ضربان قلب، افزایش سرعت حرکات تنفسی، توسعه بیماری‌های مزمن ریوی به خصوص برونشیت، سرفه و کاهش ظرفیت تنفسی می‌شود.

دستگاه تنفسی انسان اولین عضوی است که در معرض خطر  $\text{SO}_2$  قرار می‌گیرد. پژوهش‌های انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که اگر انسان به مدت  $10$  دقیقه در معرض هوای محتوی  $6 \text{ ppm}$  دی‌اکسید گوگرد قرار گیرد، حدود  $40$  درصد به مقاومت مجاری تنفسی در مقابل عبور هوا اضافه می‌شود. مجاری تنفسی انسان در مقابل ورود گاز  $\text{SO}_2$  عکس‌العمل نشان داده و تنگ می‌شود به طوری که تنفس

از حالت عادی خارج می‌شود. اگر غلظت گاز SO<sub>2</sub> بین ۱۰ تا ۱۵ ppm و زمان تنفس ۳۰ دقیقه یا بیشتر باشد، سرعت حرکت لایه مخاطی بافت اپیتلیوم دستگاه تنفسی ۱۰ تا ۱۵ درصد کاهش می‌یابد. لذا خروج باکتری‌ها از دستگاه تنفسی کند شده و موجب عفونت می‌شود و در غلظت‌های بالاتر از ۱۵ ppm تولید خلط زیاد و عفونت تشدید می‌شود.

همچنین خون افرادی که در معرض این گاز قرار گرفته‌اند نشان می‌دهد که این گاز سنتز DNA عامل انتقال وراثت را مختل و از رشد برخی از گلبول‌های سفید خون (لنفوسیت‌ها) جلوگیری می‌کند که در نتیجه سیستم دفاعی بدن ضعیف می‌شود.

#### ۱-۱۰-۵ هیدروژن سیانید

HCN دارای سمیت زیاد و قدرت کشندگی بالادر دو فرم گازی و مایع شفاف و بی‌رنگ یافت می‌شود. گاز یا بخار سیانید هیدروژن قابلیت ترکیب با هوا و اشتعال و انفجار دارد. مزه بادام تلخ داشته و در آب و الکل حل می‌گردد. نقطه جوش معادل ۲۶ درجه سلسیوس و وزن مخصوص مایع آن ۰/۶۸ گرم بر سانتی متر مکعب است. به عنوان ماده ضدعفونی کننده و در خدمات ساختمان‌ها و صنایع غذایی و همچنین در صنایع شیمیایی، گاز و آبکاری کاربرد دارد. علائم حیاتی شخصی که در معرض این ماده بوده است: خواب آلودگی، تشنج و اغما، لرزش عضلانی، قفل شدن فک، اسپاسم عضلانی تتانیو کوری موقت. علائم تنفسی: در ابتدا کوتاه شدن تنفس، تند تند نفس کشیدن، تنگی نفس و احساس تشنگی شدید می‌باشد. ماده ای است قابل اشتعال که بخار آن در هوا یک مخلوط قابل انفجار را با دامنه تخریب وسیع به وجود می‌آورد. حدود اشتعال آن ۶ و ۴۱ درصد و نقطه شعله زنی آن ۱۷/۷- است. به علت ناپایداری و در صورت نگهداری طولانی به علت بسپارش<sup>۱</sup> به حجم جامد قهوه ای رنگی تبدیل می‌شود که این ماده قابل انفجار است. خطرات بهداشتی: فوق العاده سمی بوده و تنفس آن ولو به مدتی کوتاه

---

<sup>1</sup>Polymerase



سبب بیهوشی و مرگ می‌شود. حد آستانه مجاز آن ۱۰pmm بوده و در غلظت بالای ۱۰۰pmm از طریق پوست نیز جذب می‌گردد. علاوه بر استفاده از پوشش ایمنی کامل و ماسک ضدگاز، در صورت تماس باید محل تماس را با آب و صابون شست و شو داد. طریقه نگهداری و حمل و نقل: در سیلندرهایی فلزی و یا به همراه مواد خنثی در داخل ظروف جا سازی شده در جعبه های مخصوص نگهداری و حمل گردند. ظروف باید در برابر آسیب‌های فیزیکی محافظت شده و در داخل ساختمان‌های مخصوص نگهداری مواد قابل اشتعال و انفجار انبار گردند. این انبار باید از منابع جرقه دور بوده و مخازن آن نباید بیش از ۹۰ روز یا بیشتر از مدتی که تولید کننده توصیه نموده در انبار نگهداری شود.

#### ۱-۱۱ انواع جذب:

به طور کلی در طبیعت دو نوع جذب داریم

- جذب فیزیکی
- جذب شیمیایی

در جذب فیزیکی قدرت پیوند کم و پیوندها از نوع واندر والس ضعیفی هستند پس فرایند برگشت پذیر است. در جذب فیزیکی انرژی جذب کمتر از یک الکترون ولت است که بخاطر همین ماده زیاد دچار تغییر در ساختار نمی‌شود [۱۶،۱۷].

اما در جذب شیمیایی یک واکنش شیمیایی اتفاق می‌افتد که در نتیجه این واکنش ماده جدیدی تولید می‌شود. در این نوع جذب قدرت پیوند بالاست و پیوندها از نوع یونی و کولانسی هستند. انرژی پیوند در این گونه موارد بین ۱۰-۱ الکترون ولت است و ماده بعد از جذب شدن نمی‌تواند به حالت اولیه خود برگردد [۱۸].



فصل دوم

اکسیدروی

لک لایر<sup>۱</sup> برای اولین بار در سال ۱۸۳۵ میلادی با استفاده از روش اکسیداسیون بخار فلز توانست اکسید روی (ZnO) را تولید کند [۱۹]. اکسید روی یک ترکیب معدنی با فرمول ZnO و به شکل پودری سفید، معروف به زینک سفید یا زینکسید و غیر محلول در آب است. این ماده بیشتر به عنوان افزودنی به کار می رود و در حوزه های صنعتی، دارویی و آرایشی کاربرد دارد. اکسید روی، یک نیم رسانای نوع n ترکیبی II-IV است.

## ۲-۲ اکسید روی

اکسید روی یکی از پرکاربردترین نیم رساناها با گاف نواری ۳/۳۷ الکترون ولت و انرژی اکسیتونی آن ۶۰ میلی الکترون ولت در دمای اتاق است. اکسید روی به خاطر گاف نواری که دارد در بین نیمه هادی های یونی و کوالانسی قرار دارد. این ماده آسیب زیادی به محیط زیست وارد نمی کند به همین خاطر این ماده در دسته مواد مورد علاقه سازمان های حامی محیط زیست قرار گرفته است [۲۰]. چنانچه این ماده را با گالیوم یا الومینیوم آلیش دهیم می توان یک اکسید رسانای شفاف تولید کرد. زمانی که با عناصر واسطه آلییده شود خواص مغناطیسی خوبی پیدا می کند و نیم رسانای مغناطیسی مناسبی حاصل می شود که در صنعت اسپینترونیک مورد استفاده قرار می گیرد [۲۱].

برای تولید مقدار زیاد اکسید روی می توان کانی روی را گداخت یا با سوزاندن اکسید روی در هوا و یا با گرما دادن به هیدروکسید روی یا نمک های دیگر اکسید روی به این ماده دست یافت [۲۲]. اکسید روی قدمت چند صد ساله دارد و تا کنون نیز هنوز از رده خارج نشده و توجه حایز اهمیت پژوهشگران در صنعت را به خود اختصاص داده است.

اکسید روی بخاطر داشتن ساختار بلوری ساده تر نسبت به بقیه هم گروهی های خود برتری دارد [۲۳].

<sup>1</sup> Laclair

این نکته حایز اهمیت است که اکسید روی نه تنها به علت داشتن گاف نواری پهن بلکه به خاطر شفافیت در برابر نورو پایداری در برابر تابش های، پراثری در کاربردهای فضایی استفاده می شود. بخاطر شفافیت به عنوان پوشش شفاف و ضد بازتاب در ساخت سلولهای خورشیدی کاربرد [۲۳] دارد. اکسید روی ساختار بلوری چون نمک طعام، هگزاگونال و مکعبی زینک بلند دارد. ساختار هگزاگونال آن در دمای اتاق و ساختار نمک طعام آن می تواند در فشارهای بالا رشد کند. ساختارهای نازک این ماده به نوع هگزاگونال متعلق است [۲۳]. ساختار اکسید روی ساختاری متقارن است و پیوند بین اتم اکسیژن و اتم روی خاصیت یونی نیز دارد پس اکسید روی ماده ای مرزی بین ترکیبات یونی و کوالانسی است [۲۴].

## ۲-۳ کاربرد های اکسید روی:

همان طور که گفته شد این ماده در سازگاری خوبی با محیط زیست قرار دارد به همین علت در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد از جمله موارد استفاده آن می توان به لوازم آرایشی و بهداشتی چون کرم های ضد آفتاب، صابون، پودر بچه، شامپو ضد شوره و... اشاره کرد. از طرفی با وجود اینکه نانو ساختارهای مختلف اکسید روی مانند نانولولهها [۲۵-۲۷]، نانو کمربندها [۲۸، ۲۹]، نانوسیمها [۳۰، ۳۱]، نانو رادها و نانوذرات [۳۲]، اکسید روی با موفقیت سنتز شدند، اخیراً بررسی نانو ساختارهای اکسید روی برای استفاده در قطعات الکترونیک نیم رساناها گیرنده های نوری فرابنفش، مبدل های پیزو الکتریک، حسگرهای گازی، پنجره های هوشمند، سلول های خورشیدی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳۳]. مصارف زیاد اکسید روی مربوط به عایق بودن آن در مقابل جریان الکتریسیته، ظرفیت حرارتی زیاد، خاصیت چسبندگی خوب، قدرت پوشش عالی، داشتن ثابت دی الکتریک متوسط و ضریب شکست بالای آن است. با روش تصعید حرارتی فاز جامد بخار تحت شرایط ویژه می توان نانو شانه ها، نانو حلقه ها، نانو فنرها، نانو تسمه ها، نانوسیم ها و نانو قفسه هایی

از اکسید روی ساخت. نانو ساختارهای اکسید روی به خاطر داشتن خاصیت زیست سازگاری می توانند کاربردها جدیدی در الکترونیک نوری، حسگرها، ترانسفورماتورها و پزشکی داشته باشند.

اکسید روی یکی از مهمترین نیم رساناهای ترکیبی گروه خود می باشد که با توجه به ویژگی های خاص خود مانند گاف نواری مستقیم و پهن در حدود  $3/37$  الکترون ولت، انرژی بستگی اکستون حدود  $60$  میلی الکترون ولت و شعاع اکسیتون حدود  $18$  آنگستروم و قابلیت کاربرد در قطعات الکترونیکی فرکانس بالا، لیزر های توان بالا، ترانزیستورهای اثر میدانی پرسرعت [34-38]، توجه ویژه ای را به خود جلب کرده است [39-44].

اکسید روی یکی از مهم ترین نیم رسانه های گروه II-VI می باشد که به خاطر قطبی بودن آن می توان از آن در ساخت وسایل پیزوالکتریک نیز استفاده کرد.

اخیرا اکسید روی به خاطر خصوصیات قابل توجه آن برای کاربردهای الکتریکی و فتوالکتریکی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از اکسید روی به عنوان عایق در مقابل جریان الکتروسیته، ظرفیت حرارتی زیاد، خاصیت چسبندگی خوب، قدرت پوشش عالی، داشتن ثابت دی الکتریک متوسط، ضریب شکست بالا این ماده را نسبت به بقیه مواد برتر دانسته اند. این مواد به دلیل داشتن خاصیت زیست سازگاری زیاد می تواند کاربرد های جدیدی نیز در صنعت الکترونیک نوری، حسگرها، و پزشکی داشته باشد که ما در این پژوهش از اکسید روی به عنوان حسگر گازی استفاده کرده ایم.

## ۴-۲ انواع ساختار های اکسید روی:

ساختار های اکسید روی را میتوان در حالت کلی به ۴ دسته تقسیم کرد:

- ✓ ساختار های ۳ بعدی: این ساختار ها در سه راستای  $x, y, z$  قابل گسترش هستند (3D).
- ✓ ساختار های ۲ بعدی: این ساختارها می توانند در ۲ راستا گسترش یابند (2D). مانند نانو صفحات
- ✓ ساختار های یک بعدی: این ساختار ها در دو راستا دچار محدودیت بوده اند و فقط از یک راستا قابل گسترش هستند مانند نانو لوله ها و نانو سیم ها.

✓ ساختارهای بعدی: این ساختارها در سه راستا محدودیت دارند که به آنها نقاط کوانتومی گفته می‌شود [۴۵].

## ۲-۵ مروری بر کارهای انجام شده

شناسایی مولکول‌های گاز مربوط به فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی از اهمیت حیاتی در صنعت نظارت بر محیط‌زیست و نظارت بر پزشکی برخوردار است. در عمل، سنسورهای گاز حالت جامد معمولاً برای کنترل کار مورد استفاده قرار می‌گیرند. اکسیدهای فلزی به دلیل مزایایی مانند هزینه پایین و سازگاری عالی با پردازش میکروالکترومکانیکی، به عنوان بهترین مواد برای ساخت حسگرهای گازی در نظر گرفته شده‌اند. این انتقال بار یا غلظت یا تحرک حامل‌های اصلی در اکسیدهای فلزی را بسته به نوع نیمه‌هادی افزایش یا کاهش می‌دهد در نتیجه رسانایی الکتریکی سنسور تحت شرایط عملیاتی را افزایش یا کاهش می‌دهد [۴۶].

در بین تمام ساختارهای نانویی اکسید روی ساختارهای یک بعدی به دلیل داشتن مورفولوژی و همچنین نسبت سطح به حجم بیشتر، پایداری شیمیایی و گرمایی بالا، وزن کم و صرف انرژی کمتر، بیشتر مورد توجه قرار دارد.

گازها دودسته‌اند: دسته اول گیرنده الکترون هستند مانند  $\text{NO}_2$  و  $\text{O}_2$ . دسته دوم دهنده الکترون‌اند مانند  $\text{CO}$  و  $\text{H}_2$ . حساسیت نانو ساختارها به ناحیه سطحی آنها مربوط می‌باشد.

تاکنون گازهای مختلفی چون  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  بر روی نانولوله اکسید روی جذب شده است [۴۶]. در مولکول‌های  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  جذب فیزیکی با مقادیر انرژی جذب (به ترتیب)  $-0.031$  و  $-0.048$  الکترون ولت همراه با بار انتقالی برابر  $0$  و  $-0.11$  الکترون بوده است.

برای مولکول‌های گازی  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  و  $\text{CO}$  جذب شیمیایی صورت می‌گیرد انرژی جذب برای آنها به ترتیب مقادیر  $-0.30$  و  $-0.82$  و  $-0.22$  الکترون ولت و بار انتقالی برابر  $-0.22$ ،  $-0.26$  و  $0.18$  الکترون

بوده است . با زیاد شدن غلظت گاز نمونه حساسیت سنسور افزایش پیدا می کند. نانولوله اکسید روی نسبت به ساختارهای کپه ای به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالاتر در دمای اتاق حساسیت بهتری از خود نشان می دهند.

در حالت کلی حساسیت زیاد سنسورهای گازی لایه نازک تنها می تواند در دماهای بالا بهتر تشخیص داده شود. در این میان مولکول های دهنده الکترون تمایل دارند غلظت حامل های اصلی (الکترون ها) را افزایش دهند در صورتی که برای مولکول های گازی گیرنده الکترون تمایل به کاهش غلظت دارند [۴۶]. نانوساختارهای اکسیدروی نسبت به گاز  $H_2$  حساسیت ضعیف دارند. سنسورهای نانومیله ای در دمای اتاق می توانند مولکول  $H_2$  را آشکار سازی کنند. اما در دماهای بالا حساسیت بالایی نسبت به این گاز از خودشان نشان می دهند [۴۷،۴۸]. حسگر اکسید روی برای گاز  $NO_2$  پاسخ خوبی از خود نشان می دهد.

وانگ<sup>۱</sup> و همکارانش [۴۹] در مطالعات تجربی خود از نانولوله های اکسید روی برای تشخیص مولکول  $H_2$  استفاده کردند. آنها واکنش نسبی ۲/۶ درصد در دمای ۲۵ درجه سلسیوس برای غلظت ۱۰ ppm را بدست آوردند. زمان بازیابی این حسگر کمتر از ۱۰ ثانیه بدست آمد. اکسید روی در برابر این گاز در دماهای نسبتا بالا حساسیت خوبی را نشان دادند. زمانی که نانولوله را آغشته به  $Pt^2$  کردند حساسیت نانولوله در دماهای نسبتا پایین (۶۱۵۰ درجه سلسیوس) افزایش یافت.

جیاگیان<sup>۳</sup> و همکارانش [۵۰] از نانولوله های اکسید روی تهیه شده به وسیله هیدروترمال برای سنجش اتانول استفاده کردند. حساسیت ۱۹ را برای ۲۰۰ ppm اتانول در دمای ۳۳۰ درجه سلسیوس پاسخ و زمان های بازیابی ۱۰ و ۳۰ ثانیه به دست آوردند.

ژانگ<sup>۴</sup> و همکارانش [۵۱] از نانوسیم های اکسید روی به عنوان حسگر رطوبت استفاده کردند. آنها شاهد این بودند که مقاومت نانوسیم ها با افزایش رطوبت نسبی کاهش می یابد. حساسیت نسبتا کمی

<sup>1</sup>Wang

<sup>2</sup>Platinum

<sup>3</sup>Jiaqiang

<sup>4</sup>Zhang



را در دمای اتاق گزارش کردند.

با توجه به نتایج به دست آمده در مطالعات تجربی مشاهده می‌شود که دستیابی به حساسیت بالا و نیز تشخیص خوب در زمان بازیابی مناسب در دماهای نسبتاً بالا می‌باشد.

داوود فرمندزاده با همکاری [۵۲] با استفاده از تئوری تابع چگالی جذب مولکول پیکریک اسید<sup>۱</sup> روی نانولوله های تک جداره اکسید روی (۸،۰) را بررسی کردند. تجزیه و تحلیل رفتار ماده در برابر جذب نشان می‌دهد که مولکول پیکریک اسید می‌تواند در سطح نانولوله در فاز مایع با انرژی  $75/26 \text{ KJ/mol}$  جذب شیمیایی شود. این موضوع نشان می‌دهد که این فرآیند می‌تواند بر خواص الکترونی نانولوله اثر بگذارد که منجر به تغییر رسانایی آن بر جذب این اسید است. تجزیه و تحلیل رفتار جذب این اسید روی نانولوله در فاز گازی نشان می‌دهد که اسید پیکریک به شدت روی سطح نانولوله با انرژی قابل توجه  $135/1 \text{ KJ/mol}$  جذب شود.

انرژی پیوندی محاسبه شده از جذب گازهای NO و NO<sub>2</sub> روی نانو صفحه اکسید روی نشان می‌دهد که جذب ضعیفی در سطح مشاهده شده است. جذب NO بهتر از NO<sub>2</sub> است. این اتفاق زمان می‌افتد که اتم های کربن یا اکسیژن با سطح برهمکنش می‌دهند. پایدارترین حالت زمانی اتفاق می‌افتد که اتم اکسیژن در بالای اتم روی قرار می‌گیرد. ساختارها با پایداری بیشتر، جابه جایی فرکانس ارتعاشی بزرگ تر در فواصل جذب کوتاه تر اتفاق می‌افتد. تغییر نکردن سطح بعد از جذب شدن مولکول ها نشان می‌دهد که برهمکنش بین مولکول و نانوصفحه به صورت موضعی است. انرژی جذب مقادیر بسیار کمی را نشان می‌دهد و انتقال بار از سطح به مولکول می‌باشد [۵۳].

با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی جذب مولکول گازی Cl<sub>2</sub> را روی نانو خوشه های اکسید روی مورد مطالعه قرار داده اند. این فرآیند با توجه به پیکربندی جذب میتواند گرماگیر یا گرماده باشد. حداکثر انرژی جذب  $1/23 \text{ eV}$  - زمانی اتفاق می‌افتد که یک پیوند شیمیایی بین مولکول و اتم Zn رخ دهد. این فرآیند همچنین به طور قابل توجهی خواص الکترونیکی خوشه را با کاهش فاصله و افزایش تابع کار

<sup>1</sup>Picric acid

تغییر می‌دهد.  $Zn_{12}O_{12}$  در اثر جذب  $Cl_2$  به یک نیمه هادی نوع p تبدیل می‌شود [۵۴].

## ۶-۲ جمع بندی

اکسید روی یکی از مهم‌ترین نیم‌رسانا های گروه II-VI می باشد که با وجود داشتن ویژگی های مختص به خودش مورد توجه بسیاری از افراد قرار گرفته است. از جمله این خواص می توان به گاف نواری پهن در محدوده ۳/۳۷ الکترون ولت، و انرژی اکسیتونی ۶۰ میلی الکترون ولت در دمای اتاق، قابلیت استفاده در وسایل اپتوالکترونیکی و نیز به خاطر قطبی بودن ساختارهای بلوری اکسید روی، از این نانوساختارها می توان در ساخت وسایل پیزوالکتریکی نیز استفاده کرد.

بررسی نانوساختارهای اکسید روی برای استفاده در قطعات الکترونیک نیم رساناها گیرنده های نوری فرابنفش، مبدل های پیزوالکتریک، حسگرهای گازی، پنجره های هوشمند، سلول های خورشیدی بسیار مورد توجه است. این ماده بنا بر حساسیت زیادی که دارد و همچنین بخاطر ارزان قیمت بودن و دسترسی آسان کاربرد به سزایی در حسگری دارد.

ساختار های یک بعدی به دلیل داشتن مورفولوژی و همچنین نسبت سطح به حجم بالا پایداری شیمیایی و گرمایی بالا، وزن کم و مصرف انرژی پایین بیشتر از بقیه حالت ها مورد توجه قرار دارند. نانو لوله اکسید روی از نظر مقاومت ساختاری و خواص مکانیکی بیشترین شباهت را به نانولوله های کربنی با ساختاری مقاوم و رسانندگی گرمایی و ظرفیت گرمایی بالا دارا می باشد. اکسید روی به خاطر در دسترس بودن، ارزان قیمت بودن، تهیه نسبتا آسان، غیر سمی بودن و پایداری بالا در موارد بسیاری استفاده می شود. از اکسید روی در ساخت صفحه نمایش ها و دیودهای نوری استفاده می شود. تا کنون از نانو لوله های اکسید روی در ساخت حسگر گاز هایی چون:  $O_2, H_2, CO, NH_3, NO_2$  و اتانول و پیکریک اسید استفاده شده است. در این پژوهش ما بر آنیم تا جذب چند گاز دیگر را روی نانو لوله اکسید روی بررسی نماییم.

فصل سوم

نظریه تبدیلی چگالی (DFT)

برای توصیف اکثر سیستم های فیزیکی از نظریه مکانیک کلاسیک و کوانتومی استفاده می شود. در این دو نظریه محدودیتی در رابطه با این که فقط مسئله تک ذره ای و یا دو ذره ای قابل حل است، وجود دارد و برای مسئله های چند ذره ای یا بس ذره ای قابل تعمیم نیست و باید از نظریه ها و تقریب های تعمیم یافته و روش های محاسباتی مناسب استفاده کرد. راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم های بس ذره ای<sup>۱</sup> توسعه پیدا کرده است که هر یک بسته به اهداف، مسائل و خواص مورد مطالعه از تقریب ها و مدل های نظری مختلفی استفاده می کنند. یکی از نظریه های مهم و پایه برای بسیاری از محاسبات سیستم های بس ذره ای نظیر مولکول ها و بلورها، نظریه ی تابعی چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن شام<sup>۲</sup> منجر به یک توصیف تک ذره ای از سیستم های بس ذره ای می شود که تأثیر بسزایی در ساده سازی محاسبات آن ها دارد و به همین دلیل امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها که جزء مسائل اساسی فیزیک ماده چگال هستند به شمار می رود. در این فصل ابتدا مروری کوتاه بر مفاهیم اولیه نظریه تابعی چگالی داریم و سپس با معرفی رهیافت کوهن-شمهامیلتونی تک ذره ای مربوطه را استخراج می کنیم.

### ۲-۳ نظریه تابعی چگالی

نظریه تابعی چگالی<sup>۳</sup> (DFT) نظریه ای در چار چوب مکانیک کوانتومی برای بررسی ساختار الکترونی مواد در سیستم های بس ذره ای است. این نظریه از موفق ترین نظریه های جدید برای محاسبه خواص مواد است که رهیافت فوق العاده ای را در توصیف خواص حالت پایه جامدات اعم از فلزات، نیم رسانا و مواد عایق بیان می کند.

این نظریه ریشه در مدل توماس - فرمی دارد و بر پایه دو قضیه کوهنبرگ - کوهن استوار است.

<sup>1</sup> Many body

<sup>2</sup> Kohn-sham

<sup>3</sup> density functional theory

با وجود پیشرفت‌های اخیر، هنوز مشکلاتی در استفاده از تئوری کاربردی تراکم برای توصیف برهمکنش‌های بین مولکولی اهمیت حیاتی برای درک واکنش‌های شیمیایی، واکنش‌های انتقال بار، تعاملات متقابل و برخی سیستم‌های همبستگی قوی؛ و در محاسبات شکاف نواری و فرو رفتگی در نیمه‌هادی‌ها وجود دارد [۵۵].

مزیت این روش با روش هارتری - فوک در این است که به جای استفاده از تابع موج با  $3N$  متغیر مستقل، از چگالی الکترونی با تنها سه متغیر مکان  $(x,y,z)$  استفاده شده است.

### ۳-۲-۱ مسئله بس ذره ای

مسئله بس ذره ای بررسی مجموعه ای از اتم‌ها، مولکول‌ها، جامدات، گازها، مایعات و غیره را شکل می‌دهد که تشکیل شده از الکترون‌ها و هسته‌ها می‌باشند. با استفاده از مکانیک کوانتومی می‌توان یک سیستم برهم‌کنشی از الکترون‌ها و هسته‌ها را توسط معادله شرودینگر توصیف کرد:

$$H \Psi (x_1, x_2, \dots, x_n) = E \Psi (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (۱-۳)$$

که  $\Psi$  تابع موج الکترونی در حالت پایه و  $E$  ویژه مقادیر انرژی می‌باشد و عملگر هامیلتونی سیستم عبارت است از:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_{nuc}} \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\right) \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (۲-۳)$$

در معادله (۲-۳) الکترون‌ها با جرم  $m$  و بار  $e$  در مکان  $r_i$  و هسته‌ها با جرم  $M$  و بار  $Z_I$  در مکان  $R_I$  قرار دارند و  $\hbar$  ثابت پلانک می‌باشد. بخش اول و دوم به ترتیب انرژی‌های جنبشی الکترون‌ها و انرژی جنبشی هسته‌ها، و سه بخش آخر به ترتیب برهم‌کنش‌های بین الکترون-الکترون، الکترون-هسته و هسته-هسته می‌باشند.

حل معادله شرودینگر بس ذره ای بسیار پیچیده است. برای ساده سازی مسئله از تقریب بورن

اوپنهایمر<sup>۱</sup> استفاده شده است، که بیان می‌کند هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند و بسیار کندتر از الکترون‌ها حرکت می‌کنند. در نتیجه می‌توان حرکت هسته‌ها و الکترون‌ها را جدا کرد. فرض بر این است که موقعیت اتم‌ها ثابت شده اند در حالی که الکترون‌ها در زمینه میدان باری هسته‌ها حرکت می‌کنند. تابع موج کلی می‌تواند به دو قسمت تابع موج الکترونی و یونی جداسازی شود. در نتیجه معادله شرودینگر برای قسمت الکترونی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$H_e(r, R)\Psi_e = E_e \Psi_e(r, R) \quad (۳-۳)$$

که عملگر هامیلتونی الکترونی، توسط معادله زیر بیان می‌شود:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \hat{V}_{ext} \quad (۴-۳)$$

$\hat{V}_{ext}$  پتانسیلی است که توسط هسته‌ها روی الکترون‌ها عمل می‌کند. توجه شود که برهم کنش بین هسته‌ها به عنوان یک پارامتر وارد می‌شود. اگرچه تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب بورن-اوپنهایمر می‌تواند کاهش یابد اما حل مسئله برهم کنشی الکترون-الکترون همچنان مشکل است. بعلاوه تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون‌ها است. تعداد الکترون‌ها در مقایسه با تعداد هسته‌ها بسیار بیشتر می‌باشند. همانطور که در ادامه نشان داده خواهد شد، استفاده از توصیف نظریه تابعی چگالی بجای تابع موج‌های بس ذره ای بسیار کاربردی‌تر می‌باشد. نظریه تابعی چگالی به محاسبات کمتری نیازمند بوده و توصیف خوبی برای خواص الکترونی حالت پایه سیستم ارائه می‌دهد.

### ۳-۲-۲ نظریه هوهنبرگ-کوهن<sup>۲</sup>

هدف اصلی نظریه تابعی چگالی، توصیف یک سیستم برهم کنشی براساس چگالی الکترونی بجای توابع موج بس ذره ای می‌باشد. نظریه تابعی چگالی براساس دو نظریه بنیادی، توسط هوهنبرگ و کوهن پایه ریزی شد [۵۶]. نظریه اول بیان می‌کند که انرژی حالت پایه یک سیستم برهمکنشی از

<sup>1</sup> Born-Oppenheimer

<sup>2</sup> Hohenberg-Kohn

الکترون ها، تابعی یکتا<sup>۱</sup> از چگالی بار الکترونی است. به عبارت دیگر یک ارتباط یک به یک بین تابع موج حالت پایه و چگالی الکترونی حالت پایه وجود دارد. نظریه ی اول هوهنبرگ- کوهن فقط اثباتی است بر وجود تابعی از چگالی الکترونی، اگرچه شکل درست تابعی ناشناخته است. از نظریه دوم هوهنبرگ- کوهن این مطلب اثبات می شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه آن، از یک اصل وردشی<sup>۲</sup> تبعیت می کند. به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی یک تابعی انرژی جهان شمول<sup>۳</sup> بر حسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه مطلق آن، به انرژی حالت پایه سیستم مربوط است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می کند چگالی حالت پایه سیستم است. بر طبق این نظریه مقدار چشم داشتی هامیلتونی در معادله ۳-۴ می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n(\mathbf{r})] \quad (۵-۳)$$

که در آن  $E[n(\mathbf{r})]$  تابعی انرژی کل سیستم است و  $n(\mathbf{r})$  چگالی الکترونی است. اگر تعداد الکترون ها را بدانیم و شکل تابعی انرژی مشخص باشد، می توان توسط اصل وردشی چگالی الکترونی را تا جایی تغییر داد که تابعی انرژی کمینه شود:

$$\left. \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \right|_{n=n_0} = 0 \quad (۶-۳)$$

از معادله (۶-۳) چگالی حالت پایه  $n_0(\mathbf{r})$  و انرژی  $E_0(\mathbf{r})$  شناخته خواهد شد که رابطه بین آن ها را می توان نوشت:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0(\mathbf{r})] \quad (۷-۳)$$

<sup>1</sup> Unique functional

<sup>2</sup> Variational principle

<sup>3</sup> Universal functional energy

### ۳-۲-۳ معادلات کوهن-شم

نظریه های هوهنبرگ و کوهن، تابع موجی را در اختیار ما نمی گذارند و از طرفی این مشکل وجود داشت که هر چگالی الکترونی دلخواهی، با کمینه ساختن تابعی انرژی، نمی تواند چگالی الکترونی فیزیکی حالت پایه را به صورت واقعی ارائه دهد لذا، در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم به منظور کاربردی کردن نظریه تابعی چگالی، یک سیستم کمکی برای حل مساله بس الکترونی مطرح کردند [۵۷] که بر اساس آن با استفاده از تابعی انرژی جنبشی گاز الکترونی غیر برهم کنشی  $T_0$  و انرژی کولنی کلاسیکی بین الکترون  $E_c$ ، یک تابعی جهانی برای انرژی کل که از یک سیستم بس ذره ای مستقل به سیستم بس ذره ای مستقل دیگر ناورداست را به صورت زیر ارائه کردند:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (۸-۳)$$

در معادله (۸-۳)،  $T_0[n(\mathbf{r})]$  انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیر برهم کنشی، جمله دوم انرژی الکتروستاتیکی یا انرژی هارتری<sup>۱</sup> و جمله سوم انرژی خارجی ناشی از هسته ها می باشند و جمله  $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$  انرژی تبادلی-همبستگی<sup>۲</sup> نامیده می شود. با کمینه کردن معادله (۸-۳) نسبت به چگالی، معادلات تک ذره ای کوهن-شم به دست می آید:

$$\left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (۹-۳)$$

که در آن  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  پتانسیل مؤثر<sup>۳</sup> است. توجه شود که توابع موج کوهن-شم  $\Psi_i(\mathbf{r})$ ، هیچ معنی فیزیکی مستقیمی را نمی دهند. آن ها فقط توابع کمکی<sup>۴</sup> برای محاسبه چگالی الکترونی هستند. چگالی الکترونی می تواند توسط توابع موج کوهن-شم بدست آید.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (۱۰-۳)$$

<sup>۱</sup> Hartree energy

<sup>۲</sup> Exchange and correlation energy

<sup>۳</sup> Effect pot

<sup>۴</sup> Auxiliary functions



به منظور یافتن چگالی الکترونی حالت پایه، باید معادلات کوهن- شم به صورت خود سازگار<sup>۱</sup> توسط روش تکرار<sup>۲</sup> بر طبق الگوریتم شکل ۱-۳ حل شوند.

الف) یک حدس اولیه چگالی الکترونی،  $n(\mathbf{r})$ ، تعریف می‌شود.

ب) پتانسیل مؤثر  $V_{eff}(\mathbf{r})$ ، به کمک مورد چگالی الکترونی حدس زده، محاسبه می‌شود.

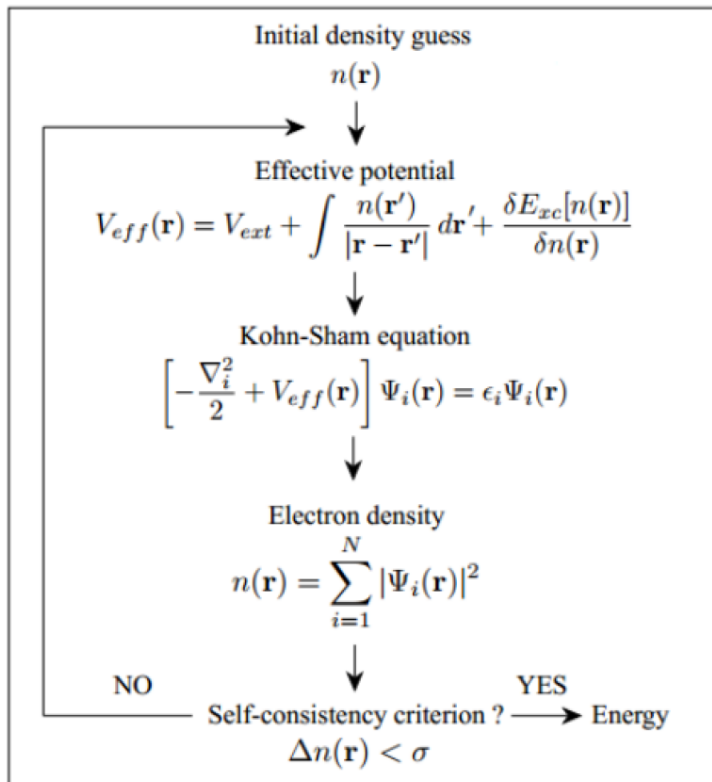
ج) تابع موج کوهن- شم  $\Psi_i(\mathbf{r})$ ، با حل معادلات کوهن- شم به دست می‌آید

د) چگالی الکترونی  $[n(\mathbf{r})]$ ، از تابع موج کوهن- شم محاسبه می‌شود.

ه) چگالی الکترونی محاسبه شده، به عنوان چگالی اولیه برای مرحله بعد مورد استفاده قرار می‌گیرد

این مراحل تکرار می‌شود تا جایی که چگالی الکترونی همگرا شود، سپس چگالی الکترونی حالت پایه

را بدست آورده و برای محاسبه انرژی، نیروها، تنش‌ها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۱-۳: روش حلقه خودسازگار برای حل معادله کوهن- شم

<sup>1</sup> Self-consistence

<sup>2</sup> Iterative method

### ۴-۲-۳ تقریب‌های تابعی تبادلی همبستگی

یک مساله باقیمانده قبل از آنکه بتوانیم انرژی حالت پایه سیستم چند ذره ای در حال بر هم کنش را که توسط معادلات کوهن- شم به سیستم الکترونی تک ذره ای تبدیل شده، محاسبه کنیم ناشناخته بودن انرژی همبستگی- تبادلی  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  می باشد که حتی با مشخص شدن  $n(\mathbf{r})$  نیز روش دقیقی برای یافتن آن هنوز ارائه نشده است. اما روش های متفاوتی برای تقریب زدن آن به کار می رود که عبارتند از:

### ۱-۴-۲-۳ روش نیمه تجربی

در این روش ابتدا یک حدس منطقی به صورت پارامتری زده می شود و سپس با داده های تجربی برازش داده می شود. تابعی های حدسی ارائه شده برای اتم ها و مولکول ها عبارتند از ( توابع دوگانه تبادلی سه پارامتری بک<sup>۱</sup> و همبستگی لی- یانگ- پار<sup>۲</sup>) BLYP و B3LYP که توصیف دقیق این تقریب در مراجع [۵۸،۵۹] ارائه شده است، بررسی های انجام شده روی نیمه هادی ها<sup>۳</sup> نشان داده است که توابع دوگانه به ویژه B3LYP یکی از مؤثرترین توابع با هزینه پایین در محاسبه ویژگی های الکترونیکی و ساختاری نیمه رساناها است.

### ۲-۴-۲-۳ روش های نظری

در این روش با استفاده از به کار بردن قید های دقیق و مشخص، اجزاء بیشتری را به چگالی الکترونی می افزائیم تا با بهبود روش های تقریبی به هدف خود یعنی محاسبه خواص مواد برسیم. تقریب های عمده این روش عبارتند از:

الف) تقریب چگالی موضعی<sup>۴</sup> (LDA)

وجود بر هم کنش های غیر موضعی در انرژی تبادلی- همبستگی، علت عدم موفقیت در یافتن

<sup>1</sup> Beckes three- parameter exchange

<sup>2</sup> Lee- Yang- Parr correlation

<sup>3</sup> Semiconductors

<sup>4</sup> Local density approximation

شکل این تابعی به شمار می‌رود. تقریب ساده LDA که معیار آن تغییر آرام چگالی به صورت موضعی است از همبستگی بین الکترون‌ها می‌کاهد [۶۰] و در این حالت می‌توان کل سیستم بر هم کنشی و غیر همگن را مشابه گاز الکترونی همگن اما بر هم کنشی با چگالی  $n(\mathbf{r})$  تقریب زد، لذا تنها کافی است، انرژی همبستگی - تبادلی گاز الکترونی همگن، دقیق محاسبه شود سپس تابع تبادلی - همبستگی LDA به صورت معادله (۱۱-۳) نوشته می‌شود

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] \approx \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (11-3)$$

که  $\varepsilon_{xc}^{homo}$ ، انرژی همبستگی - تبادلی چگالی گاز الکترونی همگن با چگالی الکترونی  $n(\mathbf{r})$  می‌باشد که وابستگی نسبتاً دقیق  $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  به چگالی، برای گاز الکترونی همگن با استفاده از روش مونت کارلو کوانتومی<sup>۱</sup> به دست می‌آید [۶۱]. این تقریب در سال ۱۹۶۵ توسط کوهن - شم ارائه شد. اگر چه تقریب LDA برای جامدات کپه ای خوب نتیجه می‌دهد اما به ازای چگالی‌های متغیر و پر سرعت انتظار خطا داریم.

ب) تقریب شیب تعمیم یافته  $(GGA)^2$

نسخه تعمیم یافته و بهبود یافته LDA، تقریب GGA می‌باشد زیرا در این تقریب، انرژی تبادلی - همبستگی، علاوه بر چگالی الکترونی، در هر نقطه به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است. به این ترتیب رابطه (۱۱-۳) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo} F_{xc}(n, |\nabla n|) d\mathbf{r} \quad (12-3)$$

که در رابطه (۱۲-۳) عبارت  $F_{xc}$  یک تابع بدون بعد است. و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (13-3)$$

<sup>1</sup> Quantum monte carlo

<sup>2</sup> Generalized gradient approximation

که  $F_x$  سهم انرژی همبستگی و  $F_c$  سهم انرژی تبدیلی است که برای محاسبه آن‌ها تابعی‌های متفاوتی ارائه شده است که دو تا از پرستفاده ترین آن‌ها در این تقریب، تابعی پردو- ونگ<sup>۱</sup> (pw1) [۶۲] و پردو-بورگ-ارنز رهوف<sup>۲</sup> (PBE) [۶۳] می‌باشد.

### ۳-۳ همبستگی غیر موضعی

نیروهای واندروالس که یک نوع نیروی همبستگی است، نتیجه ای از نیروهای بنیادین صریحی نیست، اگرچه بسیاری از اثرات همبستگی برخاسته از سیستم بس ذره ای، همتای کلاسیکی دارد. برای پیش بینی جاذبه واندروالس نیاز به مکانیک کوانتومی داریم به این علت که جزئیات قطبیدگی الکترون‌ها وابسته به اثرات کوانتومی واقعی است. از نظر تاریخی رفتار این گونه نیروها توسط شیمیدان‌ها مورد بررسی قرار می‌گرفت اما اخیراً همبستگی‌های غیر موضعی ضعیف مورد توجه فیزیکدان‌ها قرار گرفته است به ویژه با هدف وارد کردن اثرات آن در نظریه تابعی چگالی و پیش بینی موفق جاذبه واندروالس و نیروهای پراکندگی توسط این نظریه است.

### ۳-۳-۱ راه کارهای ارائه شده برای بررسی نیروهای واندروالس

هنگامی که یک الکترون درون یک سیستم چند الکترونی حرکت می‌کند، به واسطه برهمکنش پائولی و کولنی، از طرف الکترون‌های مجاورش دفع می‌شود. نظریه تابعی چگالی ابزاری کارآمد برای محاسبه ساختار الکترونی مواد در فاز جامد است. با وجود این، در صورتی که در فصل مشترک دو یا چند ماده توابع موج الکترونی همپوشانی ضعیفی داشته باشند، دافعه کولنی به علاوه اصل طرد پائولی سبب بازتوزیع تابع چگالی خواهند شد. در این وضعیت، تقریب

<sup>1</sup> Perdew- Wang

<sup>2</sup> Perdew- Burke- Ernzerhof

های معمول برای تابعی تبدالی- همبستگی همانند LDA و GGA توصیف مناسبی از پراکندگی های دوربرد ارائه نمی دهند.

به عبارت دیگر وابستگی انرژی وان در والس برای دو سیستمی که از ابتدا جدا از یکدیگر بوده و اکنون در مجاورت هم قرار گرفته اند، به درستی بیان نمی شود. از همین رو تلاش های زیادی صورت گرفته است تا اینگونه برهمکنش ها به نحوی شایسته در محاسبات در نظر گرفت.

رهیافت های گسترش یافته برای این منظور را میتوان به دو بخش عمده تقسیم بندی کرد:

(۱) روش نیمه تجربی

(۲) تابعی چگالی واندرالس

### ۲-۳-۳ تابعی چگالی واندرالس

دیدگاه عملی نظریه تابعی چگالی بر پایه حل معادلات کوهن شم است که چگالی الکترونی حالت پایه سیستم و انرژی کل کمینه شده را می دهد. این چگالی توسط جایگزینی سیستم واقعی با سیستم غیر برهمکنشی که در پتانسیل موثر خارجی حرکت می کند بدست می آید. پتانسیل موثر شامل جمله ی الکتروستاتیک و پتانسیل تبدالی- همبستگی است و این جمله توسط تابع های موضعی از چگالی یا مشتقات آن تقریب زده می شود. تقریب زدن این تابع ها در نظریه تابعی چگالی پیچیده و در حال حاضر بیان سراسری از آنها وجود ندارد. در عوض با استفاده از نظریه ارتباط بی دررو نوسانات پراکندگی تابعی تبدالی- همبستگی می تواند به شکل یک تابعی از اوربیتال های تک الکترونی نوشته می شود:

$$E_{xc} = -\int d^3r d^3r' \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} (\chi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{r}', iu) V_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - n(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \quad ۱۴-۳$$

که در آن  $n(\mathbf{r})$  چگالی الکترونی،  $V_\lambda$  برابر پتانسیل دافعه الکترونی و وابستگی اوربیتالی معادله ۱۴-۳ در

$$V_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\lambda}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{r}', iu) \text{ تابع پاسخ چگالی } \chi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{r}', iu) \text{ نهفته است.}$$

انرژی همبستگی به طور جداگانه از معادله قبل قابل استخراج است اگر  $\chi_\lambda$  توسط تابع پاسخ غیراندرکنشی  $\chi_\lambda=0$  جایگزین شود، در این حالت این معادله معادل انرژی تبادل (E<sub>X</sub>) می شود. انرژی همبستگی از تفاوت انرژی تبدلی- همبستگی و انرژی تبدلی بدست می آید:

$$E_C = E_{XC} - E_X = - \oint d^3 r d^3 r' \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} (x_\lambda V_\lambda - x_0 V_\lambda) \quad 15-3$$

هر سیستم کوانتومی، دارای نوسانات بار توسط جاذبه و اندروالس بیان می شود، همچنین جفت شدگی نوسانات می تواند توسط مفهوم پاسخ خطی با استفاده از نظریه اغتشاش بس ذره ای توصیف شود. انرژی و اندروالس مرتبه دوم برهمکنش الکترون- الکترون به صورت زیر بیان می شود:

$$E^{(2)} = - \int d^3 r_1 d^3 r'_1 d^3 r_2 d^3 r'_2 \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \frac{x^{(1)}(r_1, r'_1, iu) x^{(2)}(r_2, r'_2, iu)}{|r_1 - r_2| - |r'_1 - r'_2|} \quad 16-3$$

که  $\chi^1$  و  $\chi^2$  توابع پاسخ خطی سیستم کاملا برهمکنش گر هستند که به طور جداگانه در نظر گرفته شده اند.

از آن جایی که بر همکنش تبدلی در ACFDT<sup>1</sup> توسط جمله ی  $X_0$  بیان می شود و معادله بالا شامل این جمله نیست، لذا برهم کنش تبدلی سهمی در جاذبه و اندروالس ندارد و جاذبه و اندروالس فقط ناشی از اثرات همبستگی غیر موضعی است.

لانگرت<sup>2</sup>، لاندویست<sup>3</sup> و همکارانش [۶۴] سعی در استخراج تابعی همبستگی غیر موضعی که توصیف کننده تابعی چگالی و اندروالس است، کردند. آنها از ACFDT به عنوان نقطه شروع استفاده کردند و انرژی همبستگی را به دو قسمت بلند برد و دیگری کوتاه برد تقسیم کردند. قسمت کوتاه برد به خوبی توسط تابعی موضعی یا نیمه موضعی قابل توصیف است و معمولاً از تابعی LDA برای این هدف

<sup>1</sup> adiabatic connection fluctuation dissipation theorem

<sup>2</sup> Langreth

<sup>3</sup> Lundqvist

استفاده می شود. برای قسمت بلند برد با استفاده از تقریب پتانسیل کامل ( $\chi_\lambda \approx \chi_{\lambda=1}$ ) می توان

انرژی همبستگی غیر موضعی را به صورت زیر نوشت:

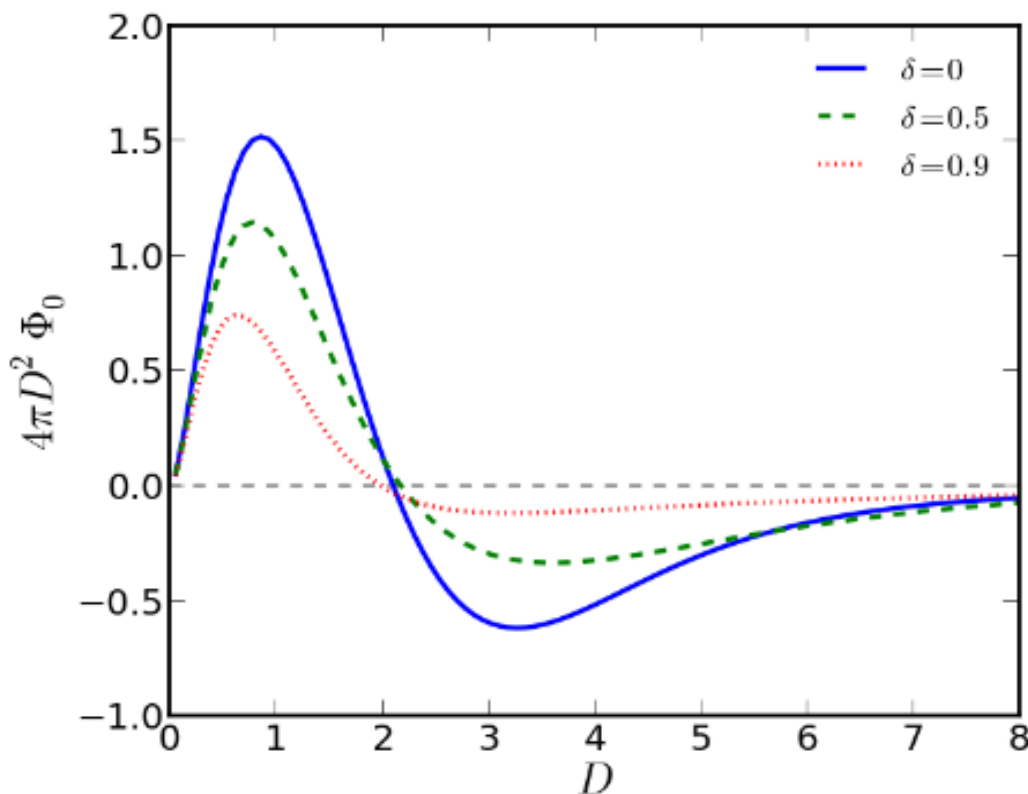
$$E_c^{n'}[n] = \frac{1}{2} \iint n(r) \varphi(r, r') n(r') d^3 r d^3 r' \quad 17-3$$

آن  $\varphi(r, r')$  تابعی است که از روی پاسخ دی الکتریک سیستم در فواصل دور به دست می آید و در فواصل نزدیک میرا می شود و به تابع هسته معروف است.

به منظور محاسبات عملی مناسب است که تابع هسته به شکل متغیر های

دیگر بیان شود است، ( $\varphi = \varphi(D, \delta)$ ) که  $D = \frac{q_0 - q'_0}{2} |r - r'|$  و  $\delta = \frac{q_0 - q'_0}{q_0 + q'_0}$  است. شکل ۲-۳ تابع هسته

در مختصات جدید را نمایش می دهد.



شکل ۲-۳: نمایش تابع هسته در مختصات جدید [۶۵]

تابع هسته در  $D$  بزرگ همیشه به صورت  $1/D^6$  کاهش می یابد.  $q_0$ ،  $q_0'$  پارامتر مقیاس موضعی هستند و به عنوان یک تخمین از قسمت کوتاه برد چگالی انرژی تبدلی-همبستگی تعریف می شوند. پارامتر مقیاس موضعی با استفاده از تقریب بسط گرادیان بدست می آید:

$$\varepsilon_{xc}^0 = \varepsilon_x^{GGA} + \varepsilon_c^{LDA} \quad 18-3$$

در حالی که برای محاسبه انرژی کل، قسمت کوتاه برد به شکل زیر نوشته می شود:

$$q_0(r) = -\frac{4\pi}{3} \left( \varepsilon_{xc}^{LDA}(r) - \varepsilon_x^{KDA}(r) \left[ \frac{Z_{ab}}{9} \left( \frac{\nabla n}{2k_f n} \right)^2 \right] \right) \quad 19-3$$

$$K_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \text{ و } Z_{ab} = -0.18491 \text{ که}$$

در انتها تابعی تبدلی-همبستگی به صورت زیر در نظریه تابعی چگالی به کار می رود:

$$E_{xc}[n] = E_x^{GGA}[n] + E_c^{LDA}[n] + E_c^{nl}[n] \quad 20-3$$

که در آن  $E_c^{nl}[n]$  از رابطه انرژی همبستگی غیر موضعی به دست می آید.

در جدول ۱-۳ شعاع و اندروالس و ضریب پراکندگی برای اتم های هیدروژن تا زنون را نشان می دهد:

برای اتم های هیدروژن تا زنون شعاع و اندروالس برحسب آنگسترم و ضریب پراکندگی بر حسب  $\text{Jnm}^6$ <sup>6</sup>  $\text{mol}^{-1}$  می باشد



جدول ۳-۱: شعاع واندروالس و ضریب پراکندگی اتم ها [۶۶]

Element	$C_6$	$R_0$	Element	$C_6$	$R_0$
H	0.14	1.001	K	10.80 <sup>c</sup>	1.485
He	0.08	1.012	Ca	10.80 <sup>c</sup>	1.474
Li	1.61	0.825	Sc-Zn	10.80 <sup>c</sup>	1.562 <sup>d</sup>
Be	1.61	1.408	Ga	16.99	1.650
B	3.13	1.485	Ge	17.10	1.727
C	1.75	1.452	As	16.37	1.760
N	1.23	1.397	Se	12.64	1.771
O	0.70	1.342	Br	12.47	1.749
F	0.75	1.287	Kr	12.01	1.727
Ne	0.63	1.243	Rb	24.67 <sup>c</sup>	1.628
Na	5.71 <sup>c</sup>	1.144	Sr	24.67 <sup>c</sup>	1.606
Mg	5.71 <sup>c</sup>	1.364	Y-Cd	24.67 <sup>c</sup>	1.639 <sup>d</sup>
Al	10.79	1.639	In	37.32	1.672
Si	9.23	1.716	Sn	38.71	1.804
P	7.84	1.705	Sb	38.44	1.881
S	5.57	1.683	Te	31.74	1.892
Cl	5.07	1.639	I	31.50	1.892
Ar	4.61	1.595	Xe	29.99	1.881

### ۳-۳-۳ حل معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم

برای حل روابط کوهن- شم باید تابع موج  $\Psi_i(\mathbf{r})$  را در مجموعه های پایه‌ی  $\Psi_j(\mathbf{r})$  بسط داد تا

رابطه زیر به دست آید:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J C_j^i \Psi_j(\mathbf{r}) \quad (۲۱-۳)$$

که در رابطه فوق  $C_j^i$  مجموعه ضرایب بسط است. مجموعه اندیس های اوربیتال های اتمی (lmm) در

اندیس j خلاصه شده اند. از آنجا که تابع موج کوهن- شم یک فضا با بعد نامحدود است بنابراین  $\Psi_i(\mathbf{r})$

نمی توان دقیقاً توصیف کرد. با جایگذاری رابطه (۱۶-۳) در رابطه (۱۳-۳) داریم:

$$\sum_{j=1}^J C_j^i \left[ -\frac{\nabla_j^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J C_j^i \varepsilon_i \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (۲۲-۳)$$

و با ضریب معادله (۱۷-۳) در مزدوج تابع پایه  $\varphi_k^*(\mathbf{r})$  و انتگرال گیری روی کل فضای حقیقی داریم:

$$\sum_{j=1}^J C_j^i \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_j(\mathbf{r}) dr = \sum_{j=1}^J C_j^i \varepsilon_i \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) dr \quad (23-3)$$

که در آن عبارات، انتگرال سمت چپ همان هامیلتونی کوهن-شم و  $H_{k,j}$  سمت راست همان ماتریس همپوشانی  $S_{k,j}$  می‌باشند. برای یافتن ماتریس چگالی بار<sup>۱</sup>  $n(\mathbf{r})$ ، تابع موج تک ذره ای کوهن-شم  $\Psi_i(\mathbf{r})$  را بر حسب اوربیتال های اتمی پایه بسط داده و با قرار دادن در رابطه (۳-۱۲) ماتریس چگالی  $n_{k,j}$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$n_{k,j} = \sum_i n_i \Psi_{k,i}^* \Psi_{j,i} \quad (24-3)$$

برای به دست آوردن نتایج دقیق و کاهش زمان محاسبات، انتخاب یک پایه مناسب برای بسط توابع موج ضروری است، مجموعه پایه هایی که برای سیستم های دوره ای به کار گرفته می‌شود متفاوت اند که هر کدام مزایا و معایب خاص خود را دارد.

از آنجا که کد محاسباتی استفاده شده در این پایان نامه SIESTA می‌باشد و توابع مورد استفاده در این کد بر حسب امواج تخت<sup>۲</sup> بر مبنای ترکیب خطی اوربیتال های اتمی<sup>۳</sup> جایگزیده به عنوان مجموعه‌ی پایه جهت بسط، استفاده می‌شود، لذا توصیف مختصری از SIESIA ارائه می‌شود.

### ۳-۴ کد SIESTA

SIESTA یک روش محاسباتی و یک کد کامپیوتری است که مسائل مربوط به نظریه تابعی چگالی را حل می‌کند، مسائلی که معمولاً به ویژگی‌های حالت پایه‌ی هر سیستم مرتبط است. این کد همانند سایر کدهای DFT مانند ABINIT، VASP، FPLO، CRYSTAL، WIEN2K، TBLMTO و PWSCF به تابع موج الکترون دسترسی ندارد و با چگالی الکترون سروکار دارد. بعضی از کدها برای انواع خاصی از مسائل و مواد بهتر از سایرین عمل می‌کنند. تمایز مهم آن‌ها در روش‌های تمام الکترونی<sup>۴</sup> و شبه پتانسیل و نیز در انتخاب نوع توابع پایه جهت بسط امواج کوهن-شم می‌باشد.

<sup>1</sup> Charge density matrix

<sup>2</sup> Plane wave (PW)

<sup>3</sup> Atomic orbitals

<sup>4</sup> Full electron

FPLO و CRYSTAL، WIEN2K، TBLMTO روش های تمام الکترونی هستند و توابع موجی تمام الکترونی در هر اتم از ۱s رو به بالاست. در حالی که SIESTA به همراه دیگر کد ها جزء روش های شبه پتانسیل می باشند [۶۷-۷۲].

### ۳-۴-۱ شبه پتانسیل

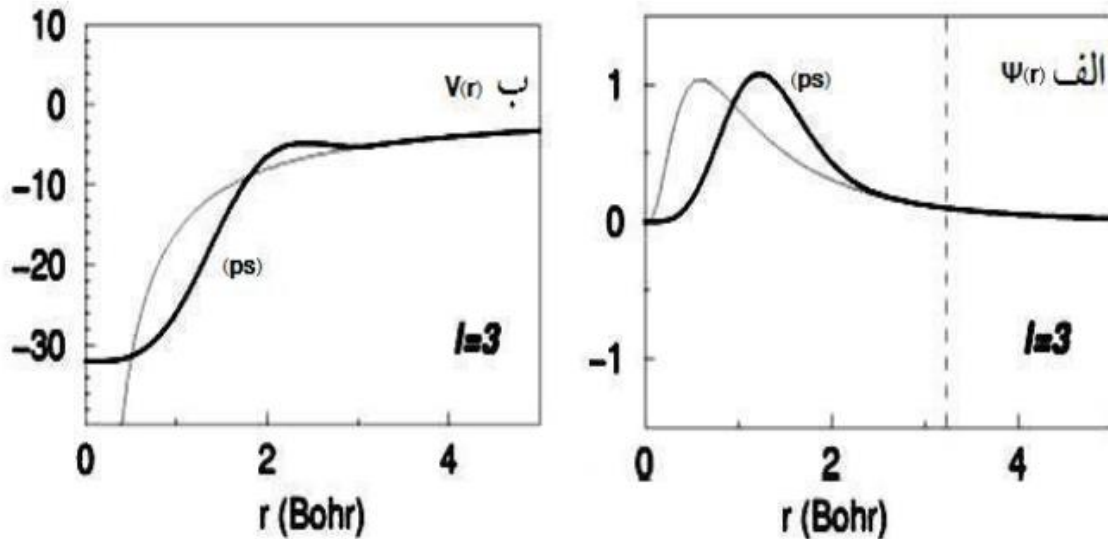
اگر بتوانیم میزان محاسبات ناشی از الکترون های به شدت مقید در اتم ها را کاهش دهیم حل معادله ی کوهن-شم آسان تر خواهد شد. الکترون های مغزی<sup>۱</sup> نقش مهمی در تعریف پیوندهای شیمیایی و یا سایر ویژگی های فیزیکی متغیر بازی نمی کنند چرا که این ویژگی ها به وسیله ی الکترون های ظرفیت توصیف می شوند. پتانسیل کولنی قدرتمند و پیوند قوی الکترون های مغزی در اتم ها که دارای توابع موج با تعداد زیادی گره هستند به سرعت تغییر می کنند بنابراین برای توصیف آن ها باید از تعداد زیادی تابع پایه استفاده کرد. یکی از رویکردهای کاهش تعداد توابع پایه، شبه پتانسیل است. که برای ایجاد آن الکترون های مغزی را از محاسبات حذف نموده و پتانسیل ناشی از هسته و الکترون های مغزی را با شبه پتانسیل  $V_{pp}$  جایگزین می کنیم و از چگالی بار نزدیک هسته به دلیل عدم اثر آن در توصیف خواص الکترونی ساختارها صرف نظر می کنیم. در شبه اتم هایی که هسته و الکترون های مغزی آن توسط شبه پتانسیل جایگزین شود، توابع شبه موج با توابع موج اتمی در نزدیک هسته متفاوت اند اما در خواص دور از اتم ( ناحیه پیوندی) یکسان هستند.

برای محاسبه شبه پتانسیل ها، دستورالعمل های مختلفی ارائه شده است [۷۲]. در محاسبات SIESTA معمولاً از شبه پتانسیل های ترولیر-مارتین<sup>۲</sup> [۷۳، ۷۴] استفاده می شود. شبه پتانسیل های مربوط به هسته و الکترون های مغزی، موضعی می باشند یعنی به غیر از  $r$  به عدد کوانتومی  $l$  نیز وابستگی دارند بنابراین تصویر شبه پتانسیل ها روی مؤلفه ی  $L$  تابع موج به صورت غیر موضعی است و توسط

<sup>1</sup> Core electrons

<sup>2</sup> Troullier- Martins

کلینمن-بای لندر<sup>۱</sup> ارائه شده است [۷۵]. شکل (۳-۲) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی و نیز شبه پتانسیل و پتانسیل کامل برای  $l=3$  در فاصله  $r_c = 3/2$  Bohr از مرکز یون نمایش داده است.



شکل ۳-۲: الف) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی ب) شبه پتانسیل و پتانسیل حقیقی برای  $l=3$

شبه پتانسیل های دقیق و هموار ویژگی های زیر را برآورده می سازند:

- ۱- ویژه مقادیر انرژی توابع موج تمام الکترونی در تطابق با توابع موج شبه اتمی باشند
- ۲- تابع موج و شبه تابع موج و نیز پتانسیل و شبه پتانسیل در  $r \geq r_c$  (شعاع مغزی و خارج از آن) بر هم منطبق باشند
- ۳- شرط پایستگی بار در ناحیه مغزی  $r < r_c$ ، به ازای توابع موج تمام الکترونی و شبه توابع موج برقرار باشد

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ae}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (3-25)$$

- ۴- مشتق لگاریتمی توابع موج تمام الکترونی و شبه تابع موج در  $r \geq r_c$  یکی باشند تا تغییر فاز ناشی از پتانسیل حقیقی و شبه پتانسیل یکسان باشد، یعنی شبه پتانسیل خواص مربوط به پراکندگی را درست پیش بینی نماید

<sup>1</sup> Kleinman- Bylander

$$\frac{d}{dr} \ln \psi_l^{ps}(\mathbf{r})|_{r=r_c} = \frac{d}{dr} \ln \psi_l^{ae}(\mathbf{r})|_{r=r_c} \quad (26-3)$$

### ۲-۴-۳ مجموعه پایه

انتخاب یک پایه‌ی مناسب برای به دست آوردن نتایج دقیق الزامی است. رایج‌ترین آن‌ها در سیستم‌های دوره‌ای و متناوب، امواج تخت است که هم یک انتخاب طبیعی است و هم مزایای متعددی نیز دارد. از جمله، عدم وجود خطای برهم‌نهی مجموعه‌ی پایه<sup>۱</sup>، دقت بالا با افزایش تعداد امواج، سازگاری با شرایط سیستم تناوبی و به کارگیری ساده آن‌ها، از طرفی امواج تخت در مرکز هسته واقع نشده‌اند بلکه در سرتاسر فضا پخش شده‌اند و در کل سلول بدون حضور هیچ باری تکثیر می‌شوند بنابراین استفاده از مجموعه پایه‌ی امواج تخت برای محاسبات شبکه‌ای ساختار الکترونی در یک سیستم دوره‌ای بزرگ، حجم محاسبات را شدیداً افزایش می‌دهد بنابراین مدل بستگی قوی<sup>۲</sup> که اوربیتال‌های اتمی، به عنوان توابع پایه جایگزیده (LCAO) در نظر می‌گیرد انتخاب مناسبی است. اساس کار در SIESTA این است که توابع پایه می‌توانند به هر شکلی باشند، اما باید یک بسط شعاعی محدود و متناهی داشته باشند. پس اوربیتال‌های اتمی به صورت ترکیبی از توابع شعاعی و یک هماهنگ‌گروی نوشته می‌شود:

$$\phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (27-3)$$

که  $R_{n,l}$  یک تابع شعاعی برای اوربیتال  $n$  و  $Y_{l,m}$  یک هماهنگ‌گروی حقیقی برای تکانه زاویه‌ای اوربیتالی  $l$  و عدد کوانتومی مغناطیسی  $m$  می‌باشد. چون تابع شعاعی در فراتر از شعاع خاص  $r_c$  صفر می‌شود پس شرط محدود بودن بسط توابع لحاظ می‌شود.

<sup>1</sup> Basis set superposition Error

<sup>2</sup> Strongly correlated model

### ۳-۴-۳ تعداد پایه‌ها

دقت نتایج در یک سیستم علاوه بر شکل، به تعداد پایه‌ها نیز وابسته است. تعداد پایه‌ها را می‌توان با استفاده از مجموعه‌ی پایه چندگانه زتا ( $\zeta$ ) بسط داد. هر اوربیتال  $\zeta$  به هماهنگ‌گروی مشابهی مربوط می‌شود با این تفاوت که توابع شعاعی مختلفی دارند، یعنی به ازای توابع شعاعی ۱ و ۲ و ۳ به ترتیب زتای یگانه یا SZ و زتای دوگانه یا DZ و زتای سه‌گانه یا TZ هستند [۶۳].

اوربیتال‌های زتای یگانه<sup>۱</sup>، آرایش الکترون‌های لایه ظرفیت را پوشش می‌دهند که شامل پوسته‌های باز<sup>۲</sup> و گاه پوسته‌های بسته مانند لایه d در عناصر واسطه می‌شوند. و اوربیتال‌های  $\zeta$  دوگانه<sup>۳</sup>، به دلیل شکافت مجموعه‌ی پایه‌ی Gaussian ساخته می‌شوند. علاوه بر این می‌تون برای تغییر شکل ناشی از تشکیل پیوند در مولکول‌ها یا بلورها، توابع پولاریزاسیون<sup>۴</sup> را نیز در نظر گرفت. تابع پولاریزاسیون یک تکانه زاویه‌ای<sup>۵</sup> دارد که یک واحد بالاتر از حداکثر فضای اشغال شده در اتم می‌باشد یعنی از اوربیتال‌های p می‌توان برای قطبی کردن اوربیتال‌های s و از اوربیتال‌های d می‌توان برای قطبی کردن اوربیتال‌های p استفاده نمود. اضافه کردن توابع پولاریزاسیون در پایه را با P نمایش می‌دهند. مثلاً DZP یعنی توابع پولاریزاسیون  $\zeta$  دوگانه که معمولاً در محاسبات ساختاری سیستم‌ها نتایج با کیفیت تری را می‌دهد

### ۴-۴-۳ نقاط ویژه K

گفتیم که برای استخراج بسیاری از خواص بلور نظیر چگالی و انرژی نیاز به محاسبه انتگرال توابع تناوبی نظیر  $f(k) = f(k + G)$  در سر تا سر ناحیه اول بریلوئن (و یا در عمل در IBZ) داریم که به صورت زیر است:

---

<sup>1</sup> Single zeta  
<sup>2</sup> Open shells  
<sup>3</sup> Double shells  
<sup>4</sup> Polarization function  
<sup>5</sup> Angular mo

$$\bar{f} = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int f(k) dk = \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int f(k) dk = \frac{1}{N_k} \sum_k f(k) \quad (28-3)$$

که  $\Omega_{BZ}$ : حجم یاخته بسیط در فضای  $k$  و  $N_k$ : تعداد نقاط و  $\Omega_{cell}$ : حجم یاخته بسیط (حجم و سطحی که توسط بردارهای انتقال بسیط در سه یا دو بعد ایجاد می‌شود یاخته بسیط می‌نامند) در فضای  $r$  و  $d$ : تعداد ابعاد بلور و  $\bar{f}$ : میانگین  $f$  به ازاء هر  $K$  و یا معادل آن میانگین  $f$  به ازاء هر یاخته بسیط در فضای معمولی است.

واقعیت آن است که می‌توان انتگرال اخیر را به جای آن که در کل  $BZ$  محاسبه نماییم تنها به ازاء چند  $k$  خاص محاسبه و با تقریب خوبی همان  $\bar{f}$  را به دست آوریم. ذیلاً با مثالی موضوع را توضیح می‌دهیم. فرض کنید هدف محاسبه انتگرال زیر باشد:

$$I_1 = \int_0^{2\pi} dk \sin(k) = \cos k = \cos(2\pi) - \cos(0) = 1 - 1 = 0 \quad (29-3)$$

بنابراین با محاسبه دقیق جواب این انتگرال  $I_1 = 0$  حاصل می‌شود. حال می‌توان همین جواب  $I_1 = 0$  را به طریق دیگری نیز به دست آورد و آن این است که مقدار انتگرالده را به ازاء یک  $K$  میانگین  $k = \pi$  محاسبه نماییم:

$$f_1(k) = \sin(k) \rightarrow \sin(k = \pi) = 0 \quad (30-3)$$

این قاعده در حالت کلی نیز درست است و ما می‌توانیم انتگرال عبارت‌های تناوبی را به جای محاسبه دقیق در فضای  $K$ ، تنها با انتخاب چند  $K$  خاص، با تقریب خوبی محاسبه نماییم. در کد SIESTA برای انتخاب نقاط از روش منخارست- پک<sup>1</sup> برای نمونه‌گیری در فضای بریلوئن استفاده می‌شود و انتگرال روی تعداد کمی نقاط  $k$  با شاخص وزنی  $W$  تقریب زده می‌شود. شبکه بندی در این روش در حالت کلی به صورت  $N \times M \times K$  می‌باشد که پارامترها عدد صحیح و  $N, M, K \neq 0$  می‌باشند و به منظور شبکه بندی فضای وارون در راستاهای مختلف به کار می‌روند. برای ساختارهای یک بعدی مثل نانولوله‌ها با درجه آزادی در راستای  $\vec{c}$  و محدودیت در دو راستای دیگر به صورت  $1 \times 1 \times N$  و برای ساختارهایی با سه درجه محدودیت در سه راستای  $\vec{a}$  و  $\vec{b}$  و  $\vec{c}$  مثل مولکول‌ها به صورت  $1 \times 1 \times 1$  انجام می‌شود که

<sup>1</sup> Monkhorst- Pack

همان نقطه  $\Gamma$  در منطقه بریلوئن می‌باشد. بنابراین هر چه سلول و ساختار مورد بررسی، ابعاد بزرگتری در فضای حقیقی داشته باشد، فضای وارون آن ( منطقه بریلوئن) ابعاد کوچکتری دارد و بالعکس.



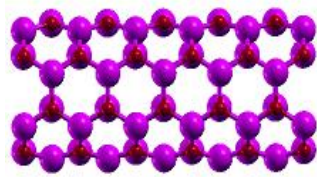
فصل چہارم

نتیجہ

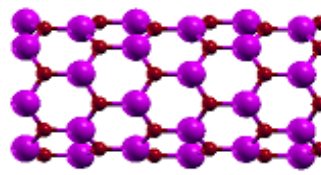
در فصل جاری به بررسی خواص فیزیکی نانولوله اکسید روی و جذب گازهای HF, CNCl, SO<sub>2</sub>, HCN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> روی سطح این نانولوله ها می پردازیم. هدف ما در این پژوهش اثرات جذب سطحی گازهای مختلف بر خواص ساختاری و الکترونی نانولوله ها و کسب پایدارترین موقعیت جذب گاز های مورد بررسی روی نانولوله های اکسید روی است. کلیه محاسبات با توجه به نظریه تابعی چگالی با کد محاسباتی SIESTA انجام گرفته است. در ابتدا داده های ورودی را بهینه سازی کرده و به بررسی داده های خروجی برای نانولوله های خالص اکسید روی می پردازیم. پس از بررسی خواص نانولوله های خالص، کار مدل سازی جذب ملکول های گازی روی نانولوله ها را انجام می دهیم. در ادامه با محاسبه انرژی جذب حالت های مختلف که ملکول های گازی می توانند روی نانولوله ها قرار گیرند، بهینه ترین و پایدارترین حالت را انتخاب می کنیم. سپس اثرات جذب روی ساختار الکترونی و خواص ساختاری نانولوله مورد نظر را بررسی کرده و گاف نواری، بار انتقالی و انرژی جذب را محاسبه می کنیم.

#### ۲-۴ نانولوله های اکسید روی انتخاب شده

در این پروژه از بین ساختار های نانویی اکسید روی، ما با نانولوله های این ساختار کار کردیم و از بین نانولوله ها با ابر سلول (۱×۱×۳) نانولوله زیگزاگ اکسید روی (۷,۰) که مجموعاً شامل ۸۴ اتم که ۴۲ اتم Zn و ۴۲ اتم O به صورت مساوی می باشد. و ابرسلول (۱×۱×۵) دسته صندلی (۴,۴) که مجموعاً شامل ۸۰ اتم Zn و O می باشد. ابرسلول این دو نانولوله از نظر طول و اندازه قطر قابل مقایسه با یکدیگر می باشند. شکل ۱-۴ شمایی از این دو نانولوله را نشان می دهد.



(ب)



(الف)

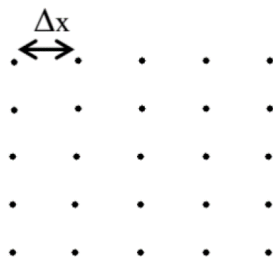
شکل ۴-۱: نمایی از نانولوله ZnO (الف) زیگزاگ (۷,۰) و (ب) دسته صندلی (۴,۴)

### ۳-۴ بهینه سازی پارامترها:

ابتدا قبل از آنکه وارد محاسبات شویم باید یک سری از پارامترهای مورد استفاده در محاسبات که باعث افزایش دقت و کاهش محاسبات می شود را بهینه نماییم. این پارامترها شامل انرژی قطع و بردار شبکه بندی است که در ادامه توضیحاتی در این مورد خواهیم آورد.

### ۱-۳-۴ انرژی قطع

انرژی قطع چگالی نقاط شبکه حقیقی<sup>۱</sup> را معرفی می کند، که مقدار این انرژی به وسیله شخصی که در مورد موضوع پژوهش می کند به صورت دستی وارد می شود. در فایل اولیه این مقدار به صورت پیش فرض  $100 \text{ Ry}$  تعریف شده است. این پارامتر به طور ضمنی مولفه  $\Delta x$  (فاصله بین نقاط در فضای شبکه بندی حقیقی) معادله موج تخت قطع<sup>۲</sup> معادله (۴-۱) معرفی می کند.



شکل ۴-۲: فضای حقیقی شبکه بندی شده

<sup>1</sup> Real-space grids

<sup>2</sup> Plane wave cut-off

$$K_c = \pi / \Delta x, \quad E_{cut} = \frac{h^2}{2m_e} k_c^2, \quad \text{if } m, h = 1, \quad \Delta x = \frac{\pi}{\sqrt{2E_{cut}}} \quad (1-4)$$

که در آن  $k_c$  بردار موج تخت قطع و  $E_{cut}$  انرژی قطع و  $m_e$  جرم الکترون می باشد. هرچه مقدار انرژی قطع بیشتر باشد فاصله بین نقاط بالا کمتر می شود در نتیجه تعداد نقاط افزایش پیدا می کند و چون تعداد نقاط زیاد می شوند پس تعداد نقاط در انتگرال گیری نیز بیشتر می شود و این باعث می شود که دقت انتگرال گیری بیشتر شود و باعث می شود که دقت محاسبات افزایش پیدا کرده سرعت همگرایی افزایش پیدا کند و محاسبات سریع تر انجام شود.

#### ۴-۳-۲ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط $K$ در فضای وارون

در یک جامد تناوبی نامحدود تعداد اتم ها زیاد است و هرچه تعداد اتم ها زیاد باشد در نهایت تعداد الکترون ها بسیار زیاد می شود. چون توابع موج تک ذره ای بر همه جامد پخش شده هستند، باید برای محاسبه پارامترهایی از قبیل چگالی بار  $n(r)$  در نقطه  $r$  تعداد فراوانی تابع موج که به صورت محدود در فضا پخش شده اند حساب شود. با بهره گیری از قضیه بلوخ (۲-۴) می توانیم مساله محاسبه  $N_e \sim 10^{23}$  تابع موج ذره  $\Psi_i(\frac{1}{r})$  را به مسئله  $\Psi(\frac{1}{r})_{nk}$  در منطقه اول بریلوئن و به ازای تعداد محدودی نوار کاهش دهیم

$$\Psi_n(k, r+R) = \Psi_n(k, r) e^{i(k \cdot R)} \quad (2-4)$$

از آنجا که توابع موج مربوط به نقاط  $k$  که نزدیک هم هستند بسیار مشابه اند، می توان انتگرال گیری روی همه نقاط  $k$  را با جمع روی مجموعه ناپیوسته ای از نقاط  $k$  تقریب زد. اگرچه اصولاً باید توابع موج به ازای تمام نقاط کار در منطقه اول بریلوئن را بدانیم، اما در عمل کافی است توابع موجود در تعداد محدودی از این نقاط را داشته باشیم. برای انتگرال گیری روی این نقاط، باید فضای وارون را شبکه بندی کنیم. روش های متعددی برای ایجاد شبکه نقاط  $k$  در مراجع ارائه شده است. روشی که در کد

SIESTA از آن بهره می‌بریم روش منخارست پک<sup>۱</sup> می‌باشد. شبکه بندی در راستاهای آزادی و دوره‌ای ساختار انجام می‌پذیرد که در حالت کلی به صورت  $(N \times M \times K)$  می‌باشد. این‌ها اعداد صحیح اند که مخالف صفر هستند و به منظور شبکه بندی فضای وارون در راستاهای مختلف می‌باشند. برای سیستم‌هایی با سه درجه آزادی مثل سیستم‌های کپه‌ای که بردارهای شبکه یکسان  $(a=b=c)$  دارند، به صورت  $(N \times N \times N)$ ، برای شبکه‌های دو بعدی مثل گرافن‌ها با دو درجه آزادی در راستای  $a, b$  و درجه محدودیت در راستای  $c$  به صورت  $(N \times N \times 1)$  و برای ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همانند نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها، نانو ریبون‌ها با درجه آزادی در راستای  $c$  به صورت  $(1 \times 1 \times N)$  و برای ساختارهای با سه درجه محدودیت در راستای  $a, b, c$  همانند مولکولی به صورت  $(1 \times 1 \times 1)$  انجام می‌پذیرد. هرچه سلول ساختار مورد بررسی ما ابعاد بزرگتری در فضای حقیقی داشته باشد فضای وارون آن منطقه بریلوئن ابعاد کوچکتری خواهد داشت و بلعکس.

#### ۳-۳-۴ تعیین پارامترهای ثابت شبکه و انرژی قطع نانو لوله ZnO

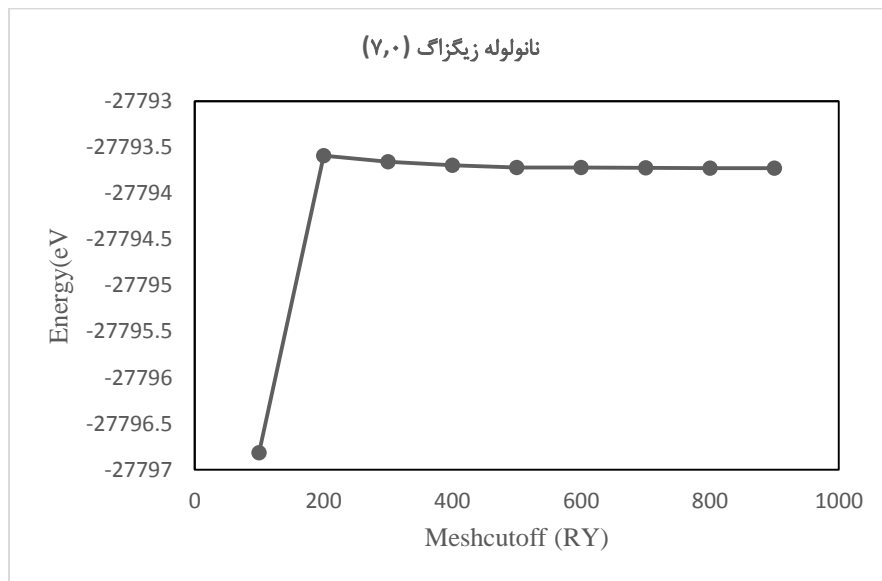
##### ۳-۳-۴-۱ انرژی قطع

درمیان نانولوله‌های زیگزاگ  $(n,0)$  و دسته‌صندلی  $(n,n)$  خالص اکسید روی محاسبات روی نانولوله زیگزاگ  $(7,0)$  و دسته‌صندلی  $(4,4)$  انجام گرفت. ابر سلول این دو نانولوله به گونه‌ای انتخاب شده است که طول، قطر و تعداد اتم‌های دو نانو لوله تقریباً با هم برابر باشند. به این منظور نانو لوله زیگزاگ  $(7,0)$  را در راستای محور  $Z$  سه برابر و نانولوله دسته‌صندلی  $(4,4)$  را نیز در راستای محور  $Z$  پنج برابر کردیم. برای یافتن انرژی قطع بهینه شده، به ازای تعداد نقاط  $K$  معین و همچنین دیگر پارامترها به جز انرژی قطع در فایل ورودی، پارامترهای ورودی دیگر را نیز دقیق و بالا در نظر گرفتیم تا خطایی در محاسبات صورت نگیرد، و با تغییر دادن انرژی قطع در هر مرحله، به بررسی انرژی کل سیستم پرداختیم. نتایج حاصل برای دو نانولوله خالص در جدول (۴-۱) و شکل (۴-۳) گزارش شده است.

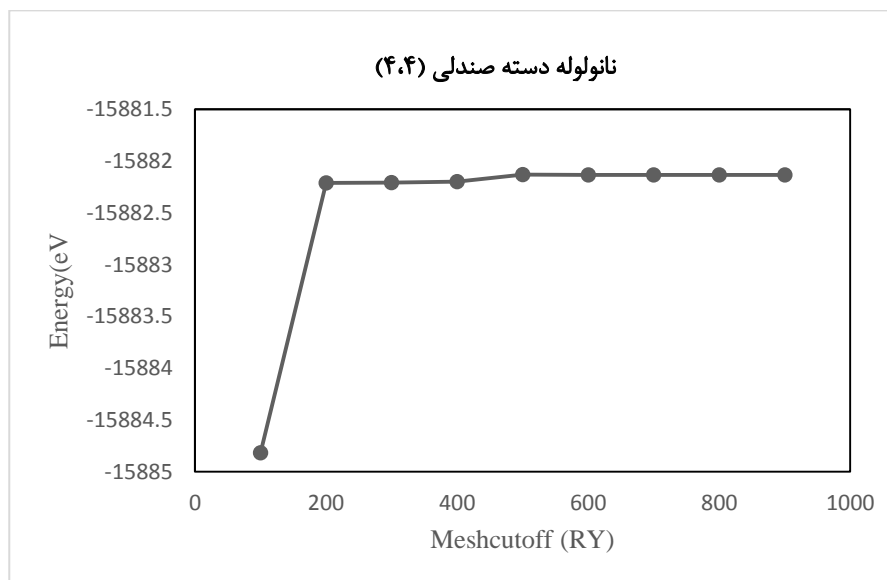
<sup>1</sup> Monkhorst-Pack

جدول ۴-۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع نانو لوله خالص زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴)

انرژی قطع (RY)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
انرژی (eV) (۷,۰)	-۲۷۷۹۶/۷۳	-۲۷۷۹۳/۵۸	-۲۷۷۹۳/۶۰	-۲۷۷۹۲/۶۹	-۲۷۷۹۲/۷۲	-۲۷۷۹۲/۷۲	-۲۷۷۹۲/۷۲
انرژی (eV) (۴,۴)	-۱۵۸۸۴/۸۱	-۱۵۸۸۲/۲۱	-۱۵۸۸۲/۲۰	-۱۵۸۸۲/۱۸	-۱۵۸۸۲/۱۳	-۱۵۸۸۲/۱۳	-۱۵۸۸۲/۱۳



(الف)



(ب)

شکل ۴-۳: نمودار انرژی کل بر حسب انرژی قطع نانو لوله خالص (الف) زیگزاگ (۷,۰) و (ب) دسته صندلی (۴,۴)

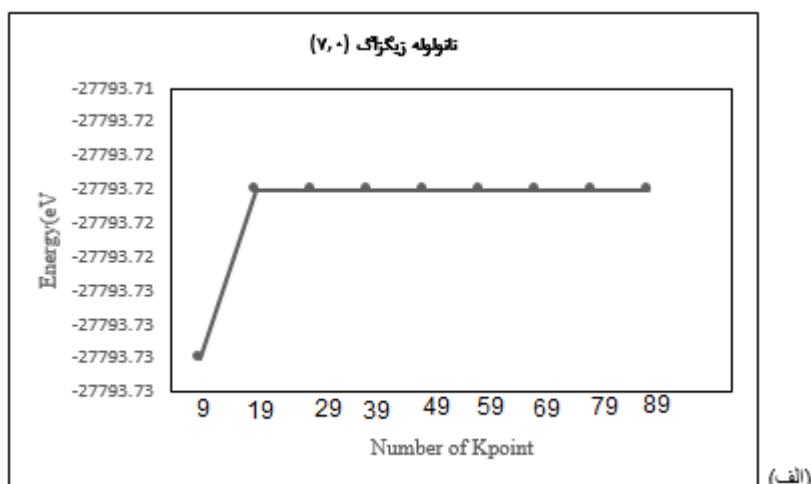
با توجه به محاسبات برای نانولوله زیگزاگ  $(7,0)$  مقدار انرژی قطع  $500 \text{ Ry}$  و برای نانولوله دسته صندلی  $(4,4)$  انرژی قطع مورد نظر برابر با  $500 \text{ Ry}$  به دست آمد. به همین علت در تمام مراحل این مقدار به عنوان مقدار بهینه انرژی قطع مورد استفاده قرار داده ایم.

#### ۲-۳-۳-۴ بردار شبکه و تعداد نقاط K در فضای وارون

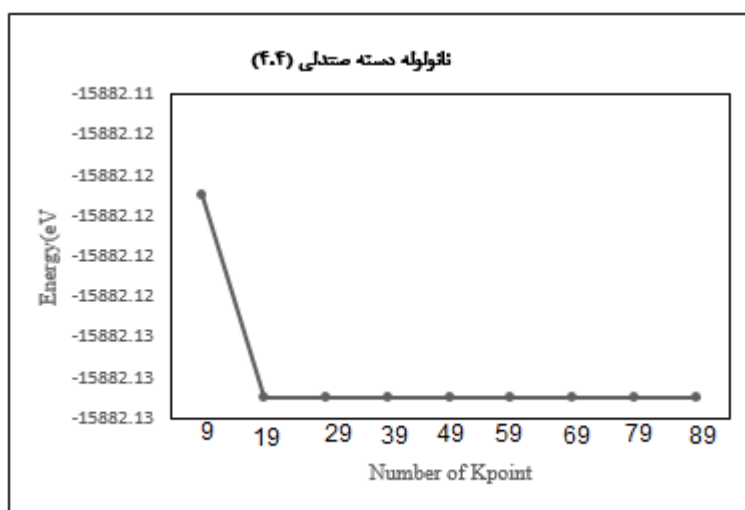
پارامتر دیگری که بعد از انرژی قطع باید به جهت همگرایی و دقت نتایج، بهینه شود، تعداد نقاط و بردار مش بندی در فضای وارون K می باشد. چون ساختار مورد نظر نانولوله ست و نانولوله یک بعدی است، شرایط مرزی اعمال شده به گونه ای است که در دو راستای a,b به اندازه ۱۵ آنگستروم خلا اعمال شده است تا از برهم کنش در راستاها جلوگیری شود. در این مرحله نیز همانند بهینه کردن انرژی قطع ابتدا تمامی پارامترها و همچنین انرژی قطع که در قسمت قبل مقدار بهینه شده ای ان را پیدا کردیم، در فایل ورودی وارد کرده و با در نظر گرفتن راستای c و تغییر دادن در هر مرحله از جای گذاری مقدار N در  $(1 \times 1 \times N)$  صورت گرفت. نتایج به دست آمده برای دو نانولوله خالص، در جدول  $(2-4)$  و شکل  $(4-4)$  گزارش شده است.

جدول ۲-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K نانو لوله خالص زیگزاگ  $(7,0)$  و دسته صندلی  $(4,4)$

تعداد نقاط K	۹	۱۹	۲۹	۳۹	۴۹	۵۹	۶۹
انرژی (eV) $(7,0)$	-۲۷۷۹۳/۷۳	-۲۷۷۹۳/۷۲	-۲۷۷۹۳/۷۲	-۲۷۷۹۳/۷۲	-۲۷۷۹۳/۷۲	-۲۷۷۹۳/۷۲	-۲۷۷۹۳/۷۲
انرژی (eV) $(4,4)$	-۱۵۸۸۲/۱۱	-۱۵۸۸۲/۱۲	-۱۵۸۸۲/۱۲	-۱۵۸۸۲/۱۲	-۱۵۸۸۲/۱۲	-۱۵۸۸۲/۱۲	-۱۵۸۸۲/۱۲



(الف)



(ب)

شکل ۴-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K نانو لوله خالص الف) زیگزآگ (۷,۰) و ب) دسته صندلی (۴,۴)

با توجه به جدول (۴-۲) و شکل (۴-۴) مشاهده می‌شود که بردار نقاط K بهینه برای هر دو نانولوله زیگزآگ و دسته صندلی مورد نظر ما برابر با  $(1 \times 1 \times 19)$  می‌شود.

#### ۴-۳-۳-۳ مجموعه پایه ها

پارامتر دیگری که دقت محاسبات را افزایش می‌دهد پیدا کردن پایه مناسب در ازای اوربیتال-های به وجود آورنده ساختار مورد نظرمان می‌باشد. کد محاسباتی SIESTA تابع موج تک ذره ای کوهن-شم را بر حسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال های اتمی بدست می‌دهد. دقت محاسبات



بستگی به اندازه و شکل پایه ها دارد. قسمت شعاعی با پارامتر  $r_c$  محدود می شود (مقدار خارج از این را صفر می کند). پایه های اتمی را می توان به وسیله ی تعدادی از پایه های چندگانه زتا ( $\zeta$ ) بسط داد. هر اوربیتال زتا مربوط می شود به هماهنگ های کروی (وابسته به دو عدد اتمی کوانتومی  $(m \& l)$  مشترک با تابع شعاعی متفاوت) بدین صورت که زتای یگانه، دوگانه، سه گانه برای یک، دو و سه تابع شعاعی. اگر اوربیتال های پایه قطبیده را به اوربیتال ها اضافه کنیم بهتر است. وقتی اوربیتال های پایه قطبیده را هم در نظر می گیریم به این دلیل است که، تغییر شکلی که بخاطر پیوند رخ می دهد را نیز در نظر گرفته ایم. در بین زتا های مختلف زتای دوگانه قطبیده <sup>1</sup>(DZP) معمولا جوابی با کیفیت بالا با هزینه محاسباتی کم (زمان) به ما می دهد. به همین علت در کلیه محاسبات این پروژه، از این پایه بهره گرفته شده است [۷۶].

#### ۴-۴ خواص فیزیکی نانولوله های خالص ZnO (زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴))

##### ۱-۴-۴ بهینه سازی ساختار ها

بعد از آنکه پارامترهای انرژی قطع و تعداد نقاط K را بهینه کردیم آنها را درون فایل ورودی جایگذاری می کنیم. حال باید ساختار کلی را بهینه کنیم تا بتوانیم جایگاه نهایی اتم ها را به دست آوریم در این مورد از رهیافت دینامیک مولکولی (MD) استفاده میکنیم. روش های دینامیک مولکولی متفاوتی در این امر وجود دارد که ما در این پژوهش از روش شیب همیوغ (CG) استفاده کرده ایم. در این روش جایگاه اتم ها مداوم دچار تغییر می شود. زمانی که انرژی نهایی ساختار کمترین مقدار را به خود بگیرد این روند پایان می یابد. در جدول (۳-۴) پارامترهای مهم فایل ورودی که برای نانولوله های خالص مورد نظر ما استفاده کرده ایم آورده شده است.

---

<sup>1</sup> Duple Zeta

جدول ۳-۴ پارامتر های ورودی محاسبات برای نانو لوله خالص زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴)

$4s^23d^{10}$	آرایش لایه ظرفیت اتم روی (Zn)	شبه پتانسیل	تقریب کد
$2s^22p^4$	آرایش لایه ظرفیت اتم اکسیژن (O)	VDW(BH)	تابع همبستگی تعادلی
شیب همیوگ	روش دینامی ملکولی (MD)	$1 \times 1 \times 1$ (هردونانوله)	بردار شبکه بندی K
$0.1 \text{ eV/\AA}$	همگرایی نیرو	$500 \text{ Ry}$ (هردونانوله)	انرژی قطع
دوگانه قطبیده (DZP)	مجموعه پایه ها	$10^{-11}$	همگرایی چگالی بار

#### ۲-۴-۴ خواص ساختاری نانو صفحه های خالص ZnO

##### ۱-۲-۴-۴ ثابت شبکه

در کد محاسباتی SIESTA یک سیستم تناوبی توسط تخصیص یک سلول واحد با سه بردار شبکه و تعیین مکان اتم ها در داخل این سلول تعیین می شود. چنانچه ساختار در نظر گرفته شده محدودیت ابعادی داشته باشد با وارد کردن خلا به اندازه، در راستای محدودیت، می شود شرایط مرزی مناسبی را ایجاد کرد و به این خاطر که ماده مورد نظر ما نانولوله است و نانولوله دارای ساختار یک بعدی است، به همین علت برای هر دو نوع نانولوله زیگزاگ و دسته صندلی راستای ها  $a, b$  راستای های غیر دوره ای و راستای  $c$  که راستای محور نانولوله است را راستای دوره ای در نظر گرفته ایم. در آخر برای واهلش نانولوله از شیب همیوگ (CG) استفاده کرده و در طی مراحل اجرای برنامه گزینه تغییر پارامترها فعال است. در پی اجرا پارامترهای شبکه و ویژگی ها و موقعیت اتم ها داخل شبکه مدام در حال کم و زیاد شدن است تا بهترین مقدار را به دست آورد و بهینه شود. از آنجا که راستای  $c$  راستای محوری انتخاب شد تنها پارامتری که قابل بررسی می باشد، همان پارامتر  $c$  است نانولوله زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴) که در این پروژه مورد تحقیق قرار گرفته اند دارای مقدار قطر و ثابت شبکه تقریباً یکسانی با هم هستند. پارامتر ثابت شبکه  $c$  برای نانولوله ها در جدول (۴-۴) آمده است.

جدول ۴-۴: پارامتر ثابت شبکه در راستای محور C نانو لوله های خالص

پارامتر C ( $\text{\AA}$ )	تعداد اتم‌های ابر سلول	نانو لوله
۵/۶۸۷۹	۸۴	زیگزاگ (۷,۰)
۳/۳۰۳۰	۸۰	دسته صندلی (۴,۴)

#### ۴-۲-۲-طول پیوند

مقدار میانگین طول پیوند Zn و O در مقالات مقدار  $1/93$  آنگستروم اعلام شده است [۷۷,۷۸].

برای شبیه سازی اولیه ما از این طول پیوند استفاده کردیم و نانولوله های اولیه را در نرم افزارهای مربوط شبیه سازی کردیم.

داده های شبیه سازی شده را در حالت اجرا گذاشتیم تا بهینه شود و بهترین حالت خود را پیدا کند. پس از بهینه سازی که موقعیت اتم ها به بهترین حالت خود رسیده بود مجددا طول پیوند را اندازه گیری کرده و مشاهده شد که طول پیوند برای نانولوله زیگزاگ (۷,۰) مقدار  $1/889$  آنگستروم و برای نانولوله دسته صندلی (۴,۴) برابر با  $1/797$  آنگستروم مشاهده شد که در تقریب خوبی با مقادیر تعریف شده در مقالات تجربی و تئوری هستند [۷۷,۷۸].

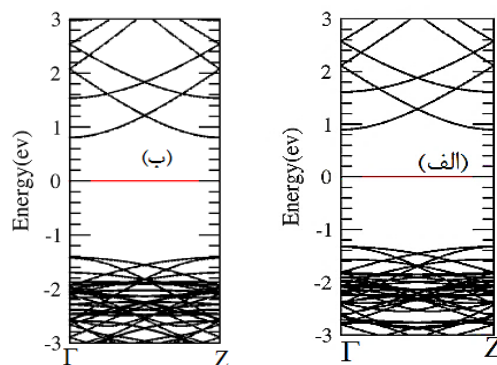
#### ۴-۴-۳-خواص الکترونی

بعد از اینکه مرحله واهلش و بهینه سازی ساختار ها تمام شد ( البته باید توجه داشته باشیم که پارامترهای ساختاری بهینه شده را در فایل ورودی قرار داده باشیم) حال باید خواص الکترونی نانولوله‌ها را بررسی کنیم پس باید ساختارهای نواری، چگالی حالت های کلی و جزئی نانولوله‌ها را رسم کنیم و به بررسی آنها پردازیم.

#### ۴-۳-۱-ساختار نواری

برای محاسبه ساختار نواری اولین نکته‌ای که حائز اهمیت است این است که مسیر مناسب انتگرال گیری در فضای وارون در ناحیه کاهش پذیر بریلوئن برای محاسبه نوارهای انرژی را طوری انتخاب کنیم که دارای بیشترین تقارن باشد. از طرفی می‌دانیم که موضوع مورد بحث ما در مورد نانو

لوله های ZnO است و چون مبحث نانو لوله است پس ساختار یک بعدی است و راستای محوری آن را از قبل ما c در نظر گرفته ایم. پس مسیر انتگرال گیری در فضای وارون برای محاسبه ی ساختار نواری از  $\Gamma (0,0,0)$  به  $Z (0,0,1/2)$  صورت گرفته است. در تمام نمودارها سطح انرژی صفر همان موقعیت تراز فرمی می باشد که با یک خط صاف افقی در نمودارها نشان داده ایم. در جدول (۴-۴) اختلاف سطح انرژی کمینه نوار رسانش نسبت به تراز فرمی ( $E_c-E_f$ ) و بیشینه اختلاف سطح انرژی نوار ظرفیت به تراز فرمی ( $E_f-E_v$ ) و اندازه گاف نواری و نوع آن را در مورد هر نانولوله نشان می دهد. ساختار نواری بدست آمده برای نانولوله خالص زیگزاگ  $(7,0)$  و دسته صندلی  $(4,4)$  در شکل (۴-۵) رسم شده است. همان گونه که از نمودارها مشخص است نانولوله زیگزاگ  $(7,0)$  دارای گاف نواری مستقیم برابر  $2/16$  الکترون ولت و نانولوله دسته صندلی  $(4,4)$  دارای گاف نواری مستقیم در حدود  $2/22$  الکترون ولت می باشد. گاف نواری نانولوله در حالت زیگزاگ کمتر از حالت دسته صندلی است. مقادیر گاف نواری در جدول (۴-۵) آورده شده است.



شکل ۴-۵: ساختار نواری نانولوله خالص اکسید روی الف) زیگزاگ  $(7,0)$  ب) دسته صندلی  $(4,4)$

جدول ۴-۵ موقعیت تراز فرمی و گاف نواری نانولوله های خالص ZnO

گاف نواری (eV)	$E_f - E_v$ (eV)	$E_c - E_f$ (eV)	موقعیت تراز فرمی	نانو لوله
۲/۱۶	۱/۳	۰/۸۶	-۲/۹۷۶۲	زیگزاگ (۷،۰)
۲/۲۲	۱/۴۳	۰/۷۹	-۲/۸۸۱۹	دسته‌صندلی (۴،۴)

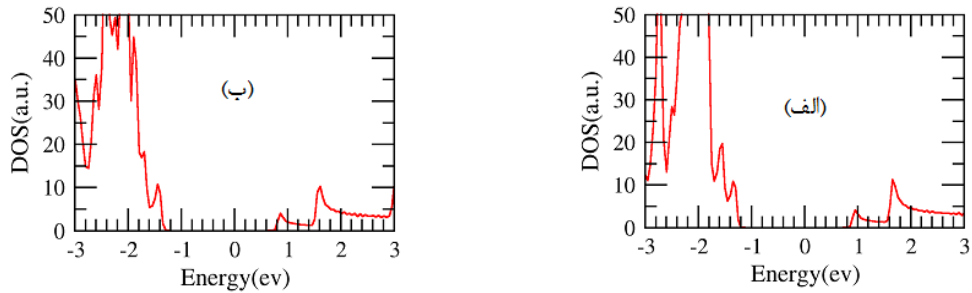
#### ۴-۳-۲ چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)

دیگر کمیتی که باید درباره خواص الکترونی آن را بررسی کنیم، چگالی حالت های جزئی و کلی می باشد. چگالی حالت‌ها تعداد حالت های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی حول انرژی  $E$  می باشد. چگالی حالت ها را  $N(E)$  می‌نامیم حالت هایی که در واحد حجم در واحد انرژی حول انرژی  $E$  قرار می‌گیرند  $N(E)dE$  خواهد بود.

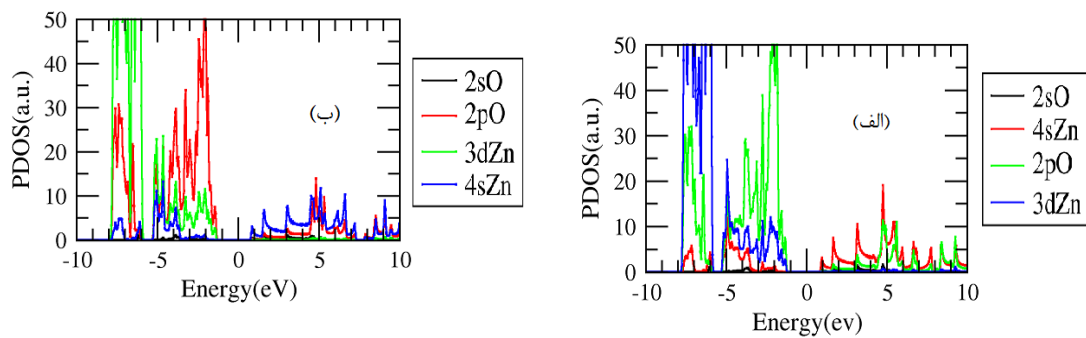
گاهی با یک چگالی حالت صفر روبه‌رو می‌شویم این وضعیت یعنی در نوار انرژی که مورد نظر است هیچ حالتی برای اشتغال نیست. چگالی حالت های زیر تراز فرمی مربوط به نوار ظرفیت و چگالی حالت های بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش است. با توجه به چگالی حالت های کلی یک ساختار می توان پی برد که سهم انرژی هر یک از اجزا چقدر بوده است، ولی با توجه به چگالی حالت های جزئی اتم ها، حتی می‌توان سهم انرژی هر اوربیتال را نیز به وضوح مشاهده کرد. چگالی حالت ها در اطراف تراز فرمی برای ما حائز اهمیت خاصی است.

تراز فرمی در همه منحنی های (DOS) سطح انرژی صفر است. منحنی ها DOS در بازه انرژی ۳- الکترون ولت تا ۳ الکترون ولت رسم شده اند. نمودار چگالی حالت های کلی نانو لوله خالص زیگزاگ

ودسته صندلی مورد نظر در شکل (۴-۶) رسم شده است. برای مشخص شدن سهم اوربیتالی تک تک اتم ها در شکل گیری چگالی حالتی ایجاد شده در نوارها نیاز به رسم چگالی حالتی جزئی داریم. شکل (۴-۷) چگالی حالتی جزئی را برای دو نانولوله نشان می دهد.



شکل ۴-۶: چگالی حالت های کلی نانولوله خالص (الف) زیگزاگ (۷,۰) (ب) دسته صندلی (۴,۴)



شکل ۴-۷: چگالی حالتی جزئی نانولوله خالص (الف) زیگزاگ (۷,۰) (ب) دسته صندلی (۴,۴)

همان گونه که در شکل (۴-۷) مشاهده می شود، در نوار ظرفیت بیشترین سهم متعلق به اوربیتال های ۳d اتم Zn و بعد از آن ۲p اتم اکسیژن است و مقدار کمی ۲s اتم اکسیژن و ۴s اتم Zn است در نوار رسانش نیز اوضاع همین گونه است چگالی اوربیتال های ۲s اتم O و ۴s اتم Zn در هر دو نوار انرژی کم است که می توان گفت اینها الکترون های مغزی هستند.

#### ۴-۵ جمع بندی

در چند بخش قبل برای اینکه محاسبات با دقت بالایی انجام گیرد بعضی از پارامترهای مربوط به نانو لوله ZnO زیگزاگ و دسته صندلی را بهینه سازی کردیم. در ادامه به خواص الکترونی نانولوله پرداختیم. نتیجه آن شد که هر دو نانولوله انتخابی از نوع نیم رسانا هستند. نانولوله زیگزاگ دارای گاف نواری  $2/16 \text{ eV}$  و نانولوله دسته صندلی دارای گاف نواری برابر با  $2/22 \text{ eV}$  می باشد که این مقادیر با نتایج قبلی در تطابق خوبی است [۴۶].

در ادامه پروژه قصد داریم از این دو نوع نانولوله نام برده به عنوان یک حسگر گازی استفاده کنیم به این ترتیب که چند گاز سمی را به نانو لوله ها نزدیک می کنیم و اثر جذب این مولکول ها را روی نانولوله ها بررسی و آنالیز می کنیم

#### ۴-۶ جذب سطحی مولکول های گازی روی نانو لوله های ZnO

حال که نانولوله های ZnO مورد نظر را معرفی کردیم و خواص الکترونی آنها را بررسی نمودیم، وقت آن است که مولکول های گازی مختلف را بر روی نانولوله ها جذب نموده و سپس به بررسی خواص ساختاری و الکترونی آنها بعد از جذب بپردازیم.

در این پروژه ما ۵ گاز را مورد بررسی قرار داده ایم که به ترتیب زیر می باشد:

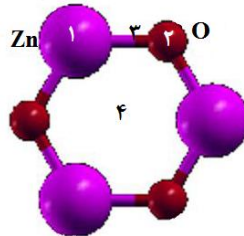
HCN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HF, CNCl, SO<sub>2</sub>

#### ۴-۶-۱ شبیه سازی جذب مولکول ها

برای شبیه سازی گاز و نانولوله از نرم افزار شبیه سازی ATK<sup>۱</sup> استفاده کردیم به این طریق که ابتدا نانولوله مورد نظر را ساخته سپس با توجه به شکل نانو لوله و ساختار ۶ ضلعی که دارد ما یکی از ۶ ضلعی ها که تقریباً در وسط طول نانو لوله است را انتخاب نمودیم. سپس مولکول مورد نظر را در

<sup>۱</sup>QuantumATK / Atomistix Toolkit

فواصل مختلف به نانولوله نزدیک می‌کنیم. برای نزدیک کردن مولکول به نانولوله موقعیت‌های متفاوتی را می‌توان در نظر گرفت اما ۴ ناحیه به عنوان موقعیت‌های فعال بهترین حالت‌ها را دارند. در شکل (۸-۴) ۴ منطقه فعال نشان داده شده است.



شکل ۸-۴: جایگاه‌های فعال: (۱) روی اتم Zn (۲) روی اتم O (۳) روی عمود منصف پیوند دو اتم

(۴) مرکز عضعی

به این ترتیب چهار موقعیت داریم که در هر موقعیت باید مولکول‌های گازی را به دو صورت افقی و عمودی در حال نزدیک شدن به نانولوله‌ها شبیه‌سازی کنیم تا جذب انجام شود. برای اینکه تفاوت بین اتم‌ها به وضوح مشاهده شود سعی کردیم برای هر اتم از رنگ متفاوتی استفاده کنیم. برای اینکه باز هم از بین این ۴ موقعیت بهترین موقعیت جذب و پایدارترین حالت را پیدا کنیم باید این مولکول‌ها را در تمامی این مناطق جذب نموده و با محاسبه انرژی جذب، منفی‌ترین انرژی که همان بهینه‌ترین مقدار است را پیدا کنیم. منفی‌ترین حالت را انتخاب کردیم چون می‌دانیم که طبیعت همیشه به سوی کمترین انرژی تمایل دارد. انرژی جذب را نیز می‌توان با استفاده از فرمول زیر محاسبه کرد [۷۹-۸۱].

$$E_{ads} = E_{nanotube+molecule} - E_{nanotube} - E_{molecule} \quad (۳-۴)$$

نشان دادن تمام حالات‌ها برای ۴ موقعیت فعال کاری بسیار طولانی (زمان بر) و دشوار بود. بنابراین در این پروژه ما فاصله و بهترین موقعیت جذب را برای دو گاز محاسبه کردیم، سپس دیگر مولکول‌های گازی را در این موقعیت شبیه‌سازی کردیم. گازهای HCN و HF در هر چهار موقعیت جذب قرار داده شدند و انرژی جذب آنها بر طبق فرمول (۳-۴) محاسبه گردید. با توجه به انرژی جذب به این نتیجه



رسیدیم پایدارترین موقعیت جذب همان موقعیت ۴ یعنی مرکز ۶ ضلعی می‌باشد. نتایج انرژی جذب در جداول (۶-۴) و (۷-۴) آورده شده اند.

نکته حایز اهمیت این است که در کلیه جداول زیر اندیس های ستون اول بیانگر حالت‌های جذب مولکول می‌باشد. اولین اندیس نماد اتمی است که ملکول گازی از سمت آن به نانولوله نزدیک می‌شود، دومین اندیس: A بیانگر جذب عمودی و M بیانگر جذب موازی (افقی) و اندیس سوم بیانگر یکی از منطقه های فعال ۱ تا ۴ می‌باشد ( شکل ۴-۸) که مولکول گازروی آن جذب می‌شود. اندیس V بیانگر منطقه ۳ یعنی روی عمودمنصف پیوند Zn-O و اندیس Center (C) بیانگر جذب در منطقه ۴ یا همان مرکز ۶ ضلعی است.

جدول ۴-۶: انرژی جذب گاز HCN در موقعیت های مختلف بر روی نانو لوله زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴)

موقعیت جذب	انرژی جذب نانولوله (۴,۴) (eV)	انرژی جذب نانولوله (۷,۰) (eV)
C-M-Zn	-۱/۰۸۲۵	-۰/۷۵۲۴
H-A-Zn	-۰/۴۹۲۴	-۱/۴۰۶۳
H-M-Zn	-۱/۱۴۷۶	-۱/۰۹۲۷
N-A-Zn	-۰/۵۷۹۶	-۰/۵۲۸۰
N-M-Zn	-۱/۸۴۰۵	-۱/۴۱۵۸
C-M-O	-۱/۱۰۲۵	-۰/۹۰۵۲
H-A-O	-۰/۳۹۵۱	-۱/۱۵۱۴
H-M-O	-۰/۳۵۴۲	-۱/۲۰۵۲
N-A-O	-۰/۶۶۲۷	-۰/۵۳۵۱
N-M-O	-۱/۵۵۲۶	-۱/۲۷۵۴
C-M-V	-۱/۱۰۳۷	-۰/۹۸۷۵
H-A-V	-۰/۴۳۷۵	-۱/۰۰۲۵
H-M-V	-۱/۲۷۶۲	-۰/۸۹۰۴
N-A-V	-۰/۵۹۹۱	-۰/۶۳۶۲
N-M-V	-۱/۷۳۱۲	-۱/۰۵۴۳
<b>C-M-C</b>	<b>-۱/۱۵۹۷</b>	<b>-۱/۱۰۹۲</b>
<b>H-A-C</b>	<b>-۰/۵۳۳۲</b>	<b>-۱/۴۹۹۶</b>
<b>H-M-C</b>	<b>-۱/۳۲۸۱</b>	<b>-۱/۱۱۸۳</b>
<b>N-A-C</b>	<b>-۰/۷۵۱۲</b>	<b>-۰/۸۸۶۵</b>
<b>N-M-C</b>	<b>-۱/۹۶۰۴</b>	<b>-۱/۵۰۲۶</b>

در جذب گاز HCN روی دو نانولوله زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴) اکسید روی پایدار ترین منطقه زمانی است که، ملکول به مرکز ۶ ضلعی نزدیک می‌شود. در موقعیت مرکز ۶ ضلعی، وقتی مولکول از طرف اتم نیتروژن به صورت افقی به نانولوله نزدیک می‌شود کمترین مقدار انرژی را دارد، که بهترین حالت جذب را نشان می‌دهد. مقدار انرژی در این حالت برای نانولوله زیگزاگ برابر  $1/50.26$  - الکترون ولت و برای نانولوله دسته صندلی برابر  $1/96.04$  - الکترون ولت می‌باشد.

جدول ۴-۷: انرژی جذب گاز HF در موقعیت های مختلف بر روی نانو لوله زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴)

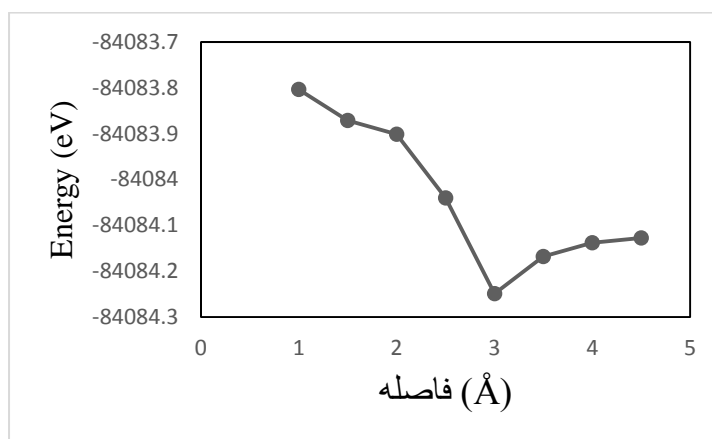
موقعیت جذب	انرژی جذب (eV) نانولوله (۴,۴)	انرژی جذب (eV) نانولوله (۷,۰)
F-M-Zn	-۱/۳۹۱۵	-۰/۵۴۶۱
F-A-Zn	-۱/۱۵۳۷	-۰/۶۱۵۸
H-M-Zn	-۱/۴۵۳۵	-۱/۳۵۱۶
H-A-Zn	-۱/۰۸۱۲	-۱/۴۵۸۳
F-M-O	-۱/۰۵۶۹	-۰/۵۶۸۲
F-A-O	-۱/۲۹۸۱	-۰/۵۶۷۱
H-M-O	-۱/۲۰۵۷	-۱/۱۲۵۹
H-A-O	-۱/۳۰۷۹	-۱/۳۸۴۵
F-M-V	-۱/۲۴۹۱	۰-/۴۹۵۸
F-A-V	-۱/۳۷۱۲	-۰/۵۵۹۳
H-M-V	-۱/۴۰۵۹	-۱/۴۹۵۷
H-A-V	-۱/۲۹۳۴	-۱/۵۳۷۶
<b>F-M-C</b>	<b>-۱/۴۴۳۹</b>	<b>-۰/۶۲۴۶</b>
<b>F-A-C</b>	<b>-۱/۴۵۰۲</b>	<b>-۰/۶۳۷۸</b>
<b>H-M-C</b>	<b>-۱/۴۷۷۶</b>	<b>-۱/۶۱۱۸</b>
<b>H-A-C</b>	<b>-۱/۴۵۶۲</b>	<b>-۱/۶۰۸۱</b>

جدول (۷-۴) حالت های مختلف قرار گرفتن اتم های مولکول گاز HF روی دو نانولوله را نشان می‌دهد. با توجه به داده های جدول مشاهده می‌کنیم وقتی مولکول به مرکز ۶ ضلعی نزدیک می‌شود از بقیه حالت ها مقدار انرژی جذب منفی تری دارد. با دانستن این موضوع که طبیعت همواره به سمت پایدار ترین حالت (منفی ترین حالت) سوق پیدا می‌کند، نتیجه می‌شود که بهترین موقعیت جذب ناحیه ۴ یا

همان مرکز ۶ ضلعی می‌باشد. در این حالت کمینه ترین انرژی زمانی است که مولکول از طرف اتم H به صورت موازی به نانو لوله نزدیک می‌شود. مقدار انرژی در نانولوله زیگزاگ برابر  $1/6181$  و در نانولوله دسته صندلی مقدار  $1/4776$  الکترون ولت می‌باشد. پس از آنکه موقعیت بهینه را یافتیم حال باید فاصله جذب بهینه را در موقعیت مورد نظر بیابیم. بدین منظور انرژی کل بر حسب فاصله جذب مولکول HCN از سطح نانولوله اکسید روی  $(7,0)$  در فواصل مختلف محاسبه و نتایج در جدول (۴-۸) و شکل (۴-۹) آورده شده است. مشاهده می‌شود کمینه انرژی در فاصله ۳ آنگستروم اتفاق می‌افتد. بنابراین فاصله جذب بهینه مولکول روی نانولوله در حدود ۳ آنگستروم می‌باشد.

جدول ۴-۸: انرژی کل مولکول گازی HCN روی سطح نانو لوله اکسید روی  $(7,0)$

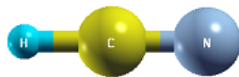
فاصله مولکول (Å)	انرژی کل (eV)
۱	-۸۴۰۸۳/۸۰۳۷۶
۱/۵	-۸۴۰۸۳/۸۷۱۵۷
۲	-۸۴۰۸۳/۹۰۱۲۳
۲/۵	-۸۴۰۸۴/۰۴۰۰۷
۳	-۸۴۰۸۴/۲۴۹۱۳
۳/۵	-۸۴۰۸۴/۱۶۸۲۲
۴	-۸۴۰۸۴/۱۳۷۸۸
۴/۵	-۸۴۰۸۴/۱۲۷۷۱



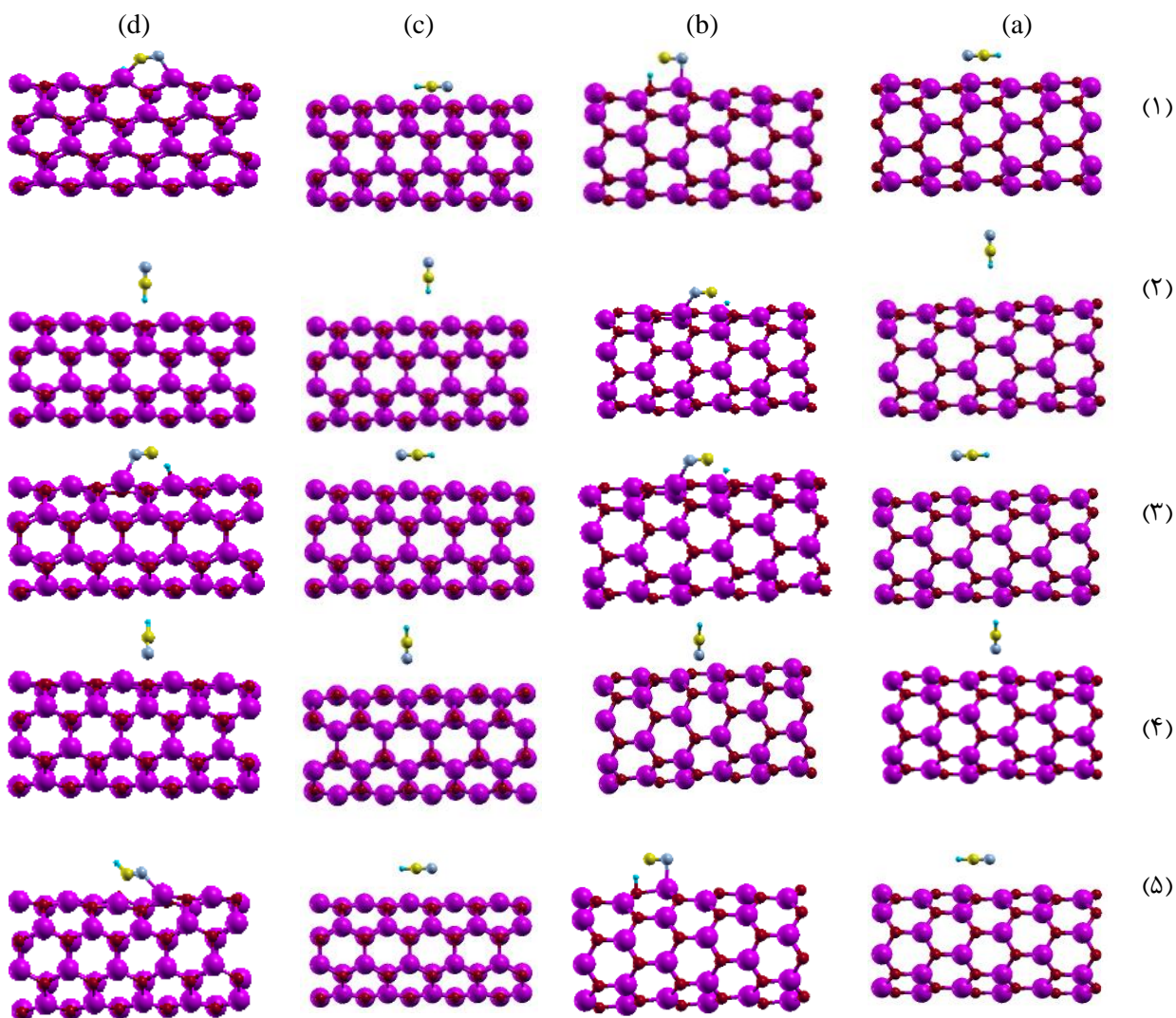
شکل ۴-۹: انرژی کل بر حسب فاصله جذب مولکول HCN از سطح نانو لوله اکسید روی  $(7,0)$

#### ۲-۶-۴ جذب مولکول گازی HCN

همانطور که در ابتدای توضیحات گفته شد برای پیدا کردن بهترین موقعیت فعال و بهترین فاصله جذب ما همه حالت‌های جذب گاز HCN روی نانولوله ZnO را با استفاده از تقریب واندروالس (VDW) بررسی کردیم. در پی این بررسی‌ها به این نتیجه رسیدیم که مرکز شش ضلعی بهترین موقعیت فعال جهت جذب مولکول و فاصله ۳ آنگستروم بهترین فاصله از نانولوله است. گاز HCN یک مولکول خطی است پس باید هم از طرف اتم هیدروژن (H) و هم اتم نیتروژن (N) به صورت عمودی و افقی جذب نانولوله شود. اتم کربن چون در وسط دو اتم H,N قرار می‌گیرد (H—C≡N) فقط به حالت افقی می‌تواند جذب شود. این مولکول در حالت جذب در مرکز شبیه سازی شده است. بعد از اینکه مولکول شبیه سازی و بهینه سازی انجام شد با موارد خاصی روبرو شدیم. در این حال وقتی مولکول را به نانولوله نزدیک کردیم، مشاهده شد که بعضی از پیوند ها شکسته شده و به نانولوله نزدیک شده تا این که پیوند ZnO را نیز شکسته و با نانولوله پیوند جدیدی دادند. در اکثر موارد این گاز با نانولوله پیوند داده و در هر مورد که پیوند برقرار شده است تغییر شکل نیز داشته‌ایم، به زبان ساده تر برای این گاز جذب شیمیایی اتفاق می‌افتد. نتایج بدست آمده برای هردو نانولوله در جداول (۹-۴) و (۴-۱۰) آورده شده است. در شکل (۴-۱۰) مولکول HCN نشان داده شده است. در شکل (۴-۱۱) حالت های مختلف جذب مولکول HCN روی سطح نانولوله‌های اکسید روی قبل و بعد از بهینه سازی ساختار آورده شده است.



شکل ۴-۱۰: شمایی از مولکول HCN



(ب)

(الف)

شکل ۴-۱۱: مولکول HCN جذب سطحی نانولوله های اکسید روی در مرکز ۶ ضلعی قبل (a و c) و بعد از بهینه سازی (b و d) الف) زیگزاگ (۷,۰) و ب) دسته صندلی (۴,۱) جذب از سر کربن (۲) جذب از سر هیدروژن به صورت عمودی (۳) جذب از سر هیدروژن به صورت افقی (۴) جذب از سر نیتروژن به حالت عمودی (۵) جذب از سر نیتروژن به حالت افقی

همان گونه که در شکل (۴-۱۱) نیز مشخص است در نانو لوله زیگزاگ تنها حالتی که جذب فیزیکی اتفاق می افتد، حالتی است که نیتروژن به حالت عمودی نزدیک می شود. در بقیه موارد جذب شیمیایی اتفاق می افتد.

در نانو لوله دسته صندلی در حالت های عمودی، جذب فیزیکی و در حالت های موازی جذب شیمیایی

اتفاق می افتد. وقتی که ملکول گازی را به نانو لوله نزدیک می کنیم تا جذب اتفاق افتد، برای پیدا کردن پایدارترین فاصله جذب، مولکول با روش مولکولار دینامیک، بهینه و جابه جا می شود به طوری که در یک فاصله مشخص ثابت می شود.

در بعضی از موارد فاصله به مقداری است که پیوند جدید بر قرار می شود و جذب شیمیایی اتفاق می افتد. در بعضی موارد پیوند نمی دهد و جذب فیزیکی می شود. در پی نزدیک شدن ملکول گازی به نانو لوله و جذب سطحی مولکول، تغییراتی در گاف نواری نانو لوله و بار نانو لوله و گاز اتفاق می افتد. همچنین انرژی جذب هر کدام از حالت ها نیز باهم تفاوت دارد. انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، میزان بار انتقالی و تغییرات گاف نواری پس از جذب گاز HCN روی نانو لوله های ZnO در جداول (۹-۴) و (۱۰-۴) خلاصه شده است. با مقایسه فاصله قبل و بعد از بهینه سازی مولکول گازی با نانو لوله، مشاهده می شود که بین انرژی جذب و فاصله ارتباطی وجود دارد. با کم شدن فاصله انری جذب منفی تر شده است که نشان دهنده جذب کامل مولکول به وسیله نانولوله است.

نکته قابل توجه در کلیه جداول این است که اگر بار از نانولوله به مولکول منتقل شود بار انتقالی مثبت و اگر برعکس باشد بار انتقالی منفی است. همچنین اگر گاف نواری بعد از بهینه سازی افزایش پیدا کرده باشد تغییر گاف نواری مثبت و اگر کاهش یافته باشد تغییر گاف منفی است.

جدول ۴-۹: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، بار انتقالی و تغییر گاف نواری پس از جذب و بهینه سازی گاز HCN

روی نانولوله ZnO (۷,۰)

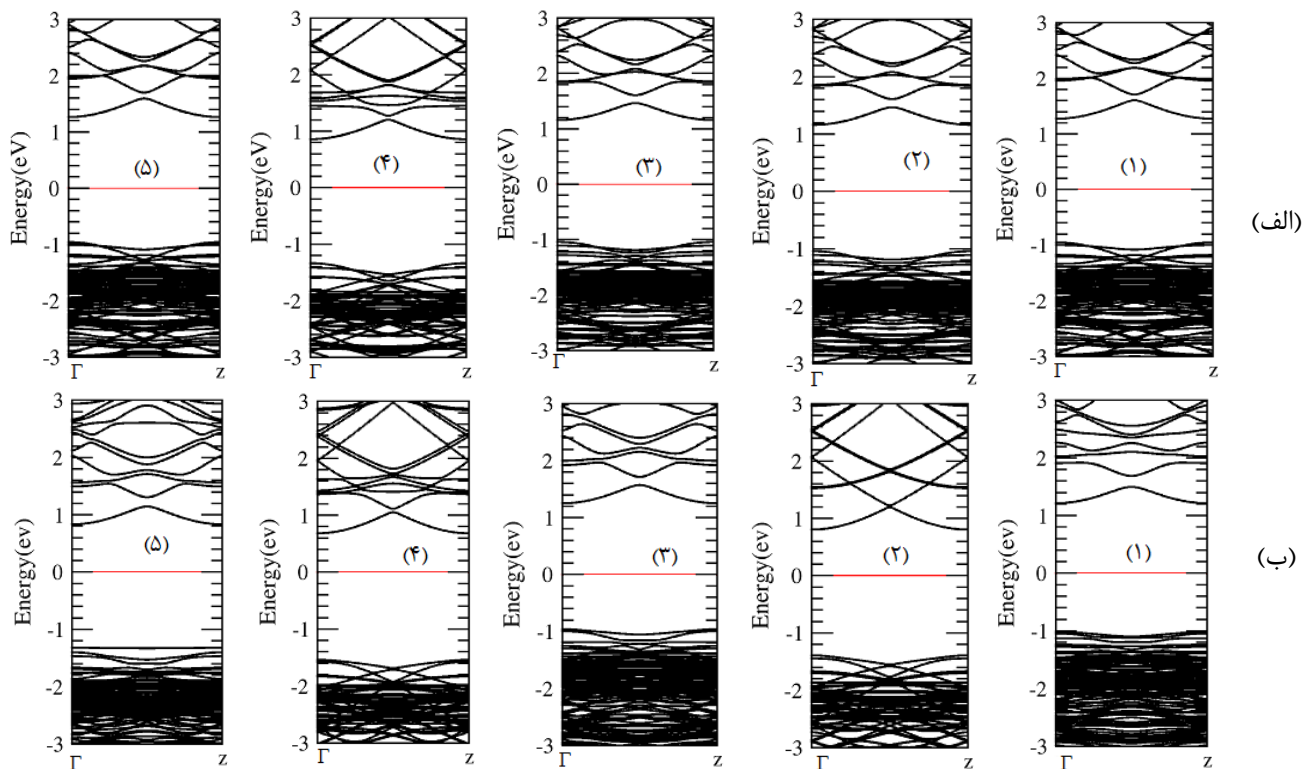
موقعیت جذب	گاف نواری بعد از جذب (eV)	تغییرات گاف (eV)	انرژی جذب (eV)	نوع جذب	فاصله جذب (Å)	بار انتقالی (e)
C-M-C	۲/۲۲۶	۰/۰۶۶	-۱/۱۰۹۲	شیمیایی	۰/۹۰۹۴	۰/۴۳۳
H-A-C	۲/۲۰۳۷	۰/۰۴۳۷	-۱/۴۹۹۶	شیمیایی	۰/۹۵۵۳	۰/۳۵۹
H-M-C	۲/۲۰۰۱	۰/۰۴	-۱/۱۸۸۳	شیمیایی	۱/۰۲۶۶	۰/۳۵۷
N-A-C	۲/۱۶۶۲	۰/۰۰۶۲	-۰/۸۸۶۵	فیزیکی	۱/۷۲۳۷	-۰/۱۲۶
N-M-C	۲/۲۲۵۳	۰/۰۶۵۳	-۱/۵۰۲۶	شیمیایی	۰/۸۹۹۶	۰/۴۳۵

جدول ۴-۱۰: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، بار انتقالی و تغییر گاف نواری پس از جذب و بهینه سازی گاز

HCN روی نانولوله ZnO (۴,۴)

موقعیت جذب	گاف نواری بعد از جذب (eV)	تغییرات گاف (eV)	انرژی جذب (eV)	نوع جذب	فاصله جذب (Å)	بار انتقالی (e)
C-M-C	۲/۲۳۰۱	۰/۰۱۰۱	-۱/۱۵۹۷	شیمیایی	۱/۰۰۸۴	۰/۲۷۵
H-A-C	۲/۲۲۳۵	۰/۰۰۳۵	-۰/۵۳۳۲	فیزیکی	۱/۷۱۱۲	-۰/۱۸۴
H-M-C	۲/۱۶۳۲	-۰/۰۵۶۸	-۱/۳۲۸۱	شیمیایی	۱/۱۸۹۴	۰/۳۸۳
N-A-C	۲/۲۲۲۲	۰/۰۰۲۲	-۰/۷۵۱۲	فیزیکی	۲/۰۱۰۱	-۰/۱۰۹
N-M-C	۲/۱۵۵۴	-۰/۰۶۴۶	-۱/۹۶۰۴	شیمیایی	۱/۳۷۶۵	۰/۴۰۱

همان گونه که از داده های جدول فوق مشخص است پایدارترین حالت جذب مولکول HCN روی دو نانولوله زیگزاگ (۷,۰) و دسته صندلی (۴,۴) اکسید روی هنگامی است که مولکول از سمت اتم نیتروژن به صورت افقی به نانولوله نزدیک شده است. همچنین مقدار انرژی جذب در نانولوله دسته صندلی منفی تر از نانولوله زیگزاگ است که نشان از پایداری بیشتر نانولوله دسته صندلی نسبت به زیگزاگ پس از جذب مولکول HCN دارد. پس جذب این مولکول روی نانولوله دسته صندلی قوی تر از جذب روی نانولوله زیگزاگ می باشد. مقادیر انرژی جذب در هر دو نانولوله منفی و بزرگتر از ۱ است که بیانگر جذب شیمیایی است. در شکل (۴-۱۲) ساختار نواری برای حالت های مختلف گاز HCN روی نانولوله زیگزاگ و دسته صندلی اکسید روی نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۲: ساختار نواری بعد از جذب گاز HCN (الف) نانولوله زیگزاگ (۷,۰) (ب) دسته صندلی (۴,۴) (۱) C موازی بر مرکز عضلی H(۲) عمود بر مرکز عضلی H(۳) موازی بر مرکز عضلی N(۴) عمود بر مرکز عضلی N(۵) موازی با مرکز عضلی

با توجه به شکل (۴-۱۲) مشاهده می‌شود وقتی گاز HCN جذب نانولوله می‌شود گاف نواری دستخوش تغییرات اندکی می‌شود. قابل توجه است که با جذب مولکول، تعداد نوارها در ساختار نواری افزایش پیدا کرده است، که این گویای هیبریداسیون اوربیتال‌های بین نانولوله و مولکول می‌باشد.

#### ۴-۶-۳ جذب گاز HF

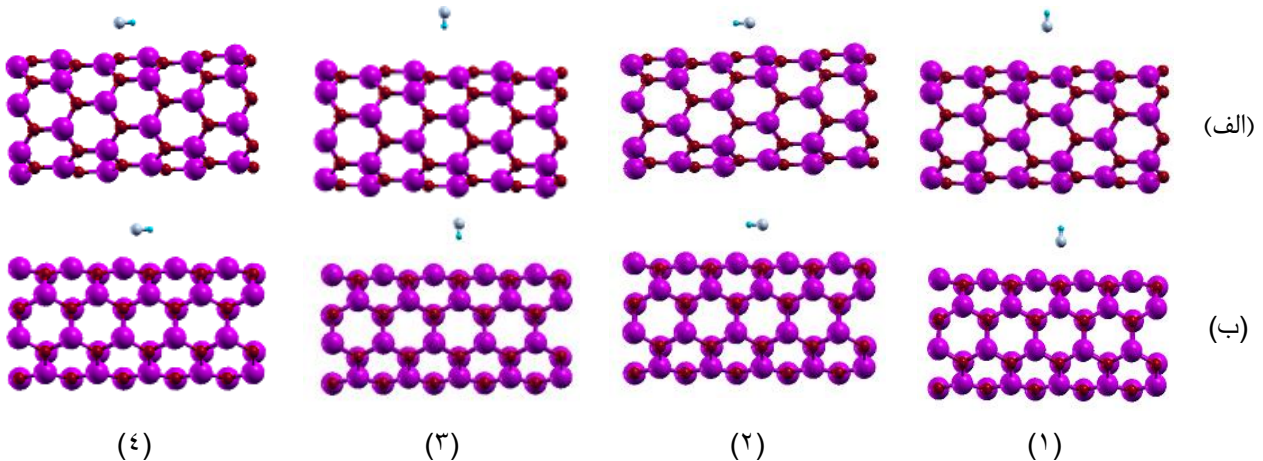
گاز HF مانند گاز HCN ملکولی خطی است (H—F) باید هم از سمت H و هم از سمت F عمودی و افقی به نانولوله نزدیک شود. در جذب این گاز نیز به برخی موارد برخورد می‌کنیم که وقتی مولکول به نام لوله نزدیک شده است پیوند را شکسته و با نانولوله پیوند برقرار می‌کند. شاید این اتفاق



به این علت باشد که چون اتم H الکترونگاتیوی بالایی دارد باعث این موضوع می‌شود. در کلیه حالت های جذب روی نانو لوله دسته‌صندلی (۴,۴) اصلا جذب فیزیکی اتفاق نیافتاده است و در هر ۶ حالت مربوط به نانو لوله دسته‌صندلی جذب شیمیایی بوده است. شکل (۴-۱۳) شمایی از مولکول دو اتمی HF را نشان می‌دهد. در شکل های (۴-۱۴) و (۴-۱۵) حالت های مختلف جذب مولکول HF در مرکز ۶ ضلعی نانولوله ZnO قبل وبعد از بهینه‌سازی نشان داده شده است. نتایج حاصل از بهینه‌سازی برای هر دو نانو لوله در جداول (۴-۱۱) و (۴-۱۲) آورده شده است.



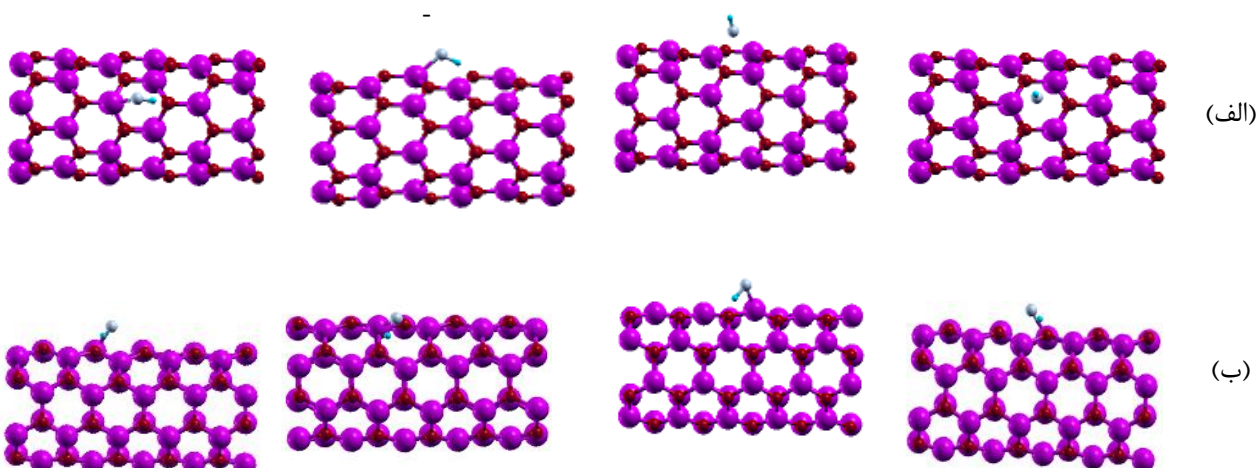
شکل ۴-۱۳: مولکول HF



شکل ۴-۱۴: مولکول HF جذب سطحی روی نانو لوله ZnO در فاصله ۳ آنگستروم قبل از بهینه‌سازی الف) زیگزاگ

(۷,۰) ب) دسته‌صندلی (۴,۴) ۱) جذب از سر F به صورت عمودی ۲) جذب از سر F به صورت افقی ۳) جذب از

سر H به حالت عمودی ۴) جذب از سر H به حالت افقی



شکل ۴-۱۵: مولکول HF جذب سطحی روی نانولوله ZnO در فاصله ۳ آنگستروم بعد از بهینه سازی الف) زیگزاگ (۷,۰) ب) دسته صندلی (۴,۴) (۱) جذب از سر F به صورت عمودی (۲) جذب از سر F به صورت افقی (۳) جذب از سر H به حالت عمودی (۴) جذب از سر H به حالت افقی

با توجه به مقادیر انرژی جذب در حالت های مختلف روی نانوله، مشاهده می شود که پایدارترین حالت هنگامی اتفاق می افتد که مولکول از طرف اتم هیدروژن به صورت افقی به نانو لوله نزدیک شود. انرژی جذب برای نانولوله زیگزاگ (۷,۰) کمتر (منفی تر) از نانولوله دسته صندلی (۴,۴) می باشد. بنابراین جذب گاز HF روی نانولوله زیگزاگ قوی تر است.

جدول ۴-۱۱: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، بار انتقالی و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز HF روی نانولوله

(۷,۰)

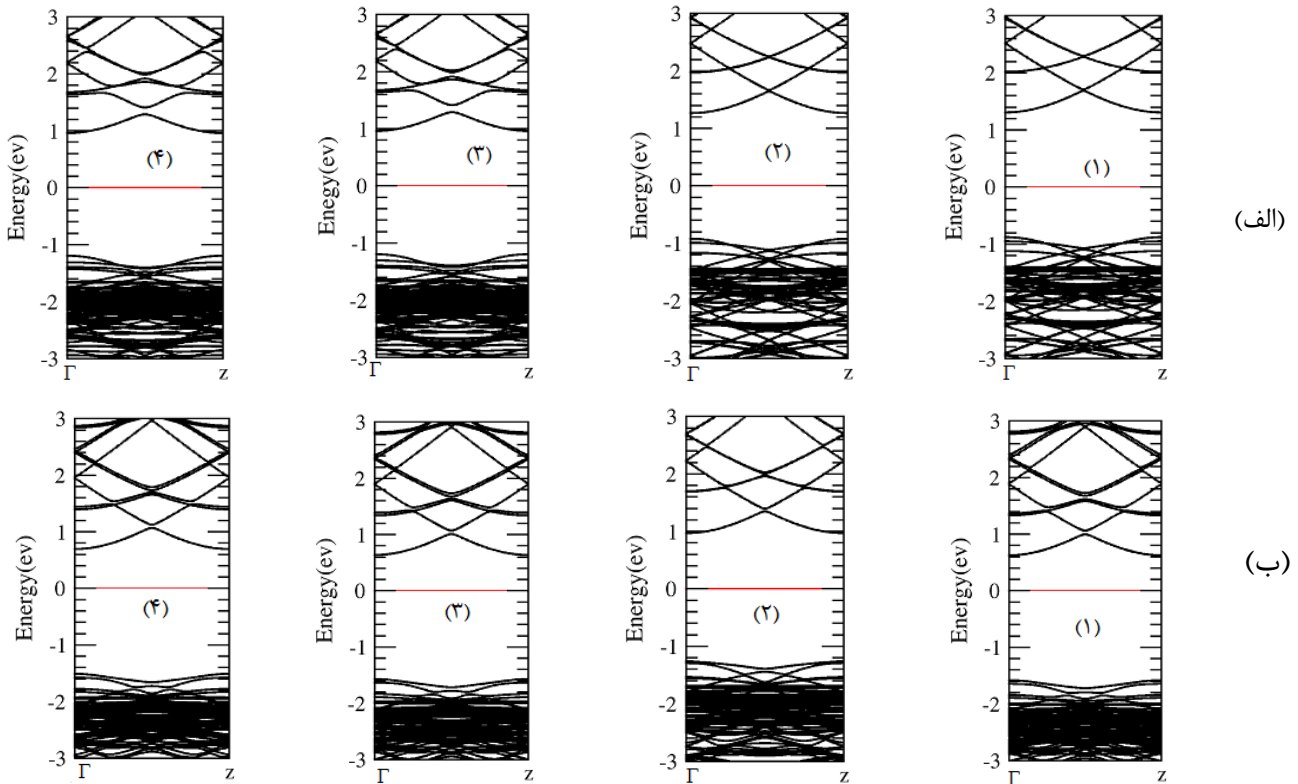
موقعیت جذب	گاف نواری بعد از جذب (eV)	تغییر گاف (eV)	انرژی جذب (eV)	نوع جذب	فاصله جذب (Å)	بار انتقالی (e)
F-A-C	۲/۱۶۱۰	۰/۰۰۱	-۰/۶۳۷۸	فیزیکی	۱/۸۰۳۰	-۰/۱۰۹
F-M-C	۲/۱۵۶۵	-۰/۰۰۳۵	-۰/۶۲۴۶	فیزیکی	۱/۸۴۸۲	-۰/۱۰۶
H-A-C	۲/۱۸۴۳	۰/۰۲۴۳	-۱/۶۰۸۱	شیمیایی	۰/۹۲۷۵	-۰/۲۴۷
H-M-C	۲/۱۸۷۹	۰/۰۲۷۹	-۱/۶۱۱۸	شیمیایی	۰/۹۲۷۰	-۰/۲۴۸

جدول ۴-۱۲: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز HF روی نانو لوله

(۴,۴)

موقعیت جذب	گاف نواری بعد از جذب (eV)	تغییر گاف (eV)	انرژی جذب (eV)	نوع جذب	فاصله جذب (Å)	بار انتقالی (e)
F-A-C	۲/۲۰۱۹	-۰/۰۱۰۹	-۱/۴۵۰۲	شیمیایی	۱/۸۰۳۰	-۰/۱۰۹
F-M-C	۲/۲۳۳۰	۰/۰۱۳۰	-۱/۴۴۳۹	شیمیایی	۱/۸۴۸۲	-۰/۱۰۶
H-A-C	۲/۲۰۸۳	-۰/۰۱۱۷	-۱/۴۵۶۲	شیمیایی	۰/۹۲۷۵	-۰/۲۴۷
H-M-C	۲/۲۰۶۴	-۰/۰۱۳۶	-۱/۴۷۷۶	شیمیایی	۰/۹۲۷۰	-۰/۲۴۸

شکل (۴-۱۶) ساختار نواری نانولوله بعد از جذب سطحی گاز HF را نشان می‌دهد.

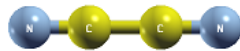


شکل ۴-۱۶: ساختار نواری نانولوله بعد از جذب سطحی گاز HF (الف) نانولوله زیگزاگ (۷,۰) (ب) دسته‌سندی (۴,۴)

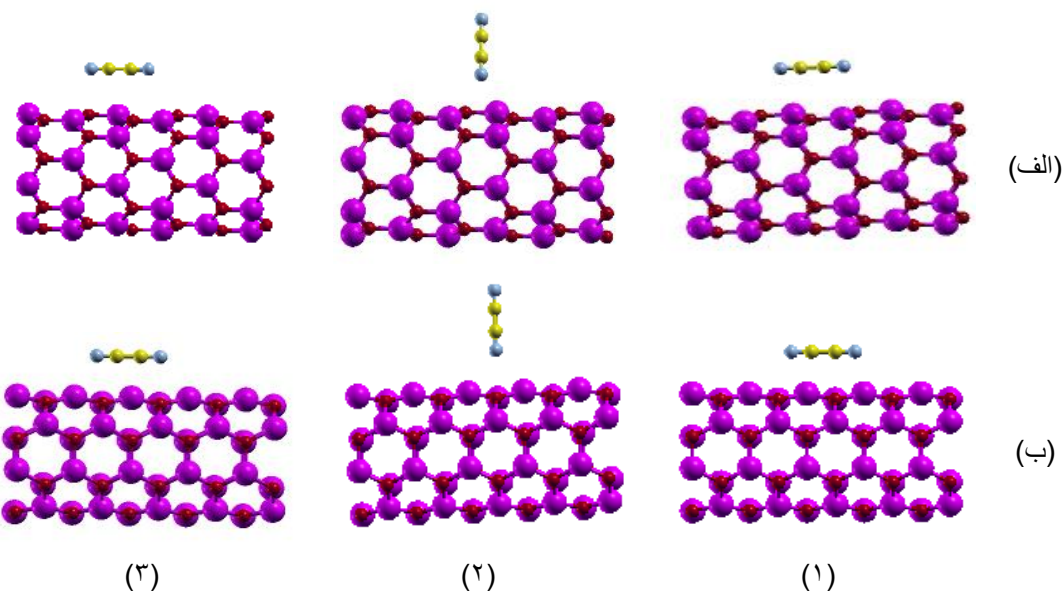
(۱) عمود بر مرکز ۶ضلعی F (۲) موازی بر مرکز ۶ضلعی H (۳) عمود بر مرکز ۶ضلعی H (۴) موازی بر مرکز ۶ضلعی

#### ۴-۶-۴ جذب گاز $C_2N_2$

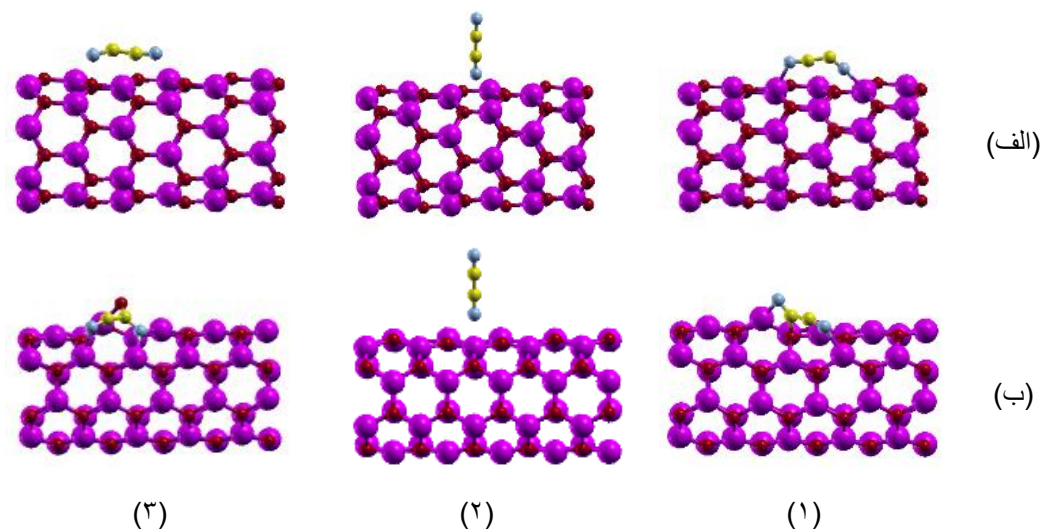
گاز  $C_2N_2$  از دو اتم کربن و دو اتم نیتروژن تشکیل شده است. از آن جهت که شکل پیوند مولکول  $C_2N_2$  به صورت خطی ( $N \equiv C - C \equiv N$ ) است، از طرف اتم کربن فقط به صورت افقی جذب نانولوله می‌شود. اما از طرف نیتروژن هم به صورت افقی و هم به صورت عمودی جذب می‌شود. در این گاز وقتی که نیتروژن به صورت عمودی و موازی به نانولوله زیگزاگ نزدیک می‌شود، ملکول در فاصله خاصی قرار می‌گیرد و هیچ پیوندی با نانولوله برقرار نمی‌کند به عبارتی جذب فیزیکی اتفاق می‌افتد. اما در حالتی که کربن موازی نانولوله قرار می‌گیرد پیوند برقرار شده اما تغییر شکل حاصل نشده است. در حالت دسته‌سندلی نتایج به این گونه است که فقط نیتروژن وقتی به حالت عمودی قرار می‌گیرد جذب فیزیکی اتفاق می‌افتد و در دو حالت دیگر یعنی وقتی کربن و نیتروژن موازی با نانولوله قرار می‌گیرند جذب شیمیایی است و تغییر شکل نخواهیم داشت. در شکل (۴-۱۷) شمایی از مولکول  $C_2N_2$  نشان داده شده است. در شکل‌های (۴-۱۸) و (۴-۱۹) حالت‌های مختلف جذب مولکول  $C_2N_2$  در مرکز ۶ ضلعی نانولوله زیگزاگ و دسته‌سندلی ZnO در موقعیت‌های قبل و بعد از بهینه‌سازی ساختار نشان داده شده است. نتایج حاصل از بهینه‌سازی برای هر دو نانولوله در جداول (۴-۱۳) و (۴-۱۴) آورده شده است.



شکل ۴-۱۷: مولکول  $C_2N_2$



شکل ۴-۱۸: مولکول گازی  $C_2N_2$  جذب سطحی نانو لوله ZnO قبل از بهینه سازی ساختار (الف) زیگزاگ (۷,۰) (ب) دسته صندلی (۴,۴) (۱) جذب از سر C به صورت افقی (۲) جذب از سر N به صورت عمودی (۳) جذب از سر N به حالت افقی



شکل ۴-۱۹: مولکول گازی  $C_2N_2$  جذب سطحی نانو لوله ZnO بعد از بهینه سازی ساختار (الف) زیگزاگ (۷,۰) (ب) دسته صندلی (۴,۴) (۱) جذب از سر C به صورت افقی (۲) جذب از سر N به صورت عمودی (۳) جذب از سر N به حالت افقی

مقدار انرژی جذب با استفاده از تقریب VDW محاسبه شده است. این محاسبات با استفاده از رابطه ۳-۴ بدست آمده است.

جدول ۴-۱۳: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز  $C_2N_2$  روی

نانولوله (۷, ۰)

موقعیت جذب	گاف نواری بعد از جذب (eV)	تغییر گاف (eV)	انرژی جذب (eV)	نوع جذب	فاصله جذب (Å)	بار انتقالی (e)
C-M-C	۱/۰۶۳۴	-۱/۰۹۶۶	-۱/۸۲۴۹	شیمیایی	۱/۴۲۹۰	-۰/۴۶۱
N-A-C	۱/۶۸۳۲	-۰/۴۷۶۸	-۰/۸۰۲۰	فیزیکی	۱/۷۲۳۵	-۰/۰۱۸
N-M-C	۱/۷۰۹۶	-۰/۴۵۰۴	-۰/۵۸۲۹	فیزیکی	۱/۸۸۶۶	-۰/۱۱۷

جدول ۴-۱۴: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، بارانتقالی و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز  $C_2N_2$  روی

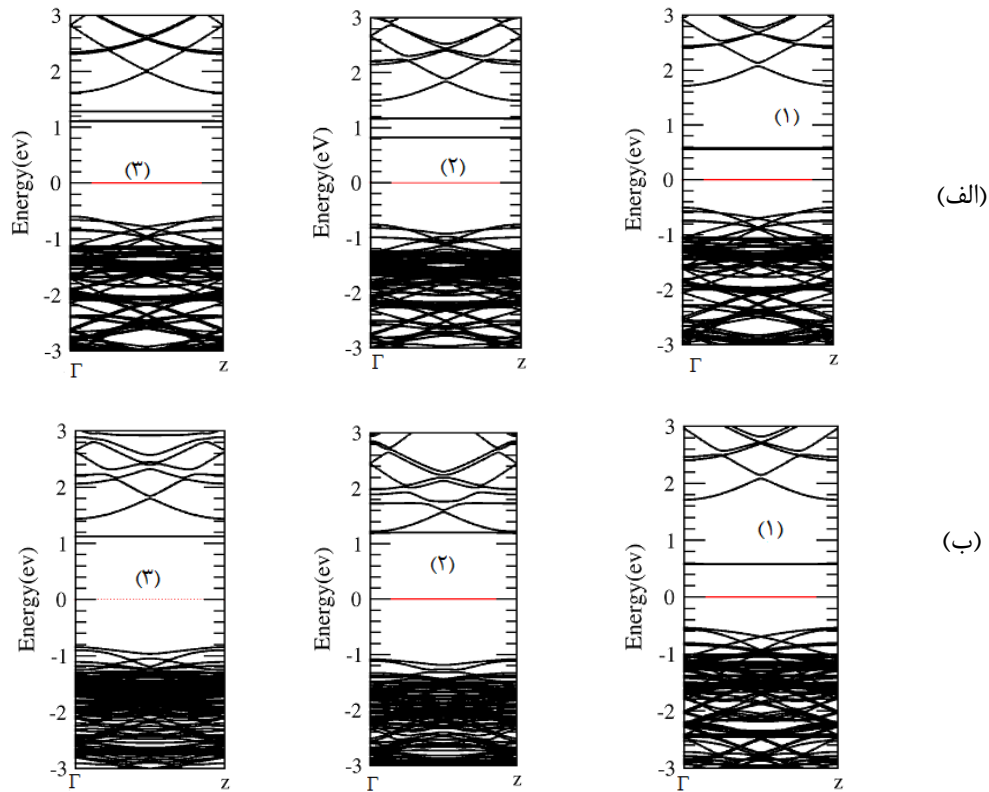
نانولوله (۴, ۴)

موقعیت جذب	گاف نواری بعد از جذب (eV)	تغییر گاف (eV)	انرژی جذب (eV)	نوع جذب	فاصله جذب (Å)	بار انتقالی (e)
C-M-C	۱/۱۱۹۸	-۱/۱۰۰۲	-۲/۱۲۹۸	شیمیایی	۱/۴۹۲۰	-۰/۸۶
N-A-C	۲/۱۵۹۸	-۰/۰۶۰۲	-۰/۷۱۰۵	فیزیکی	۱/۷۴۹۰	-۰/۰۱
N-M-C	۱/۹۶۵	-۰/۲۵۵	-۱/۹۶۰۸	شیمیایی	۱/۲۳۱۵	۰/۳۱۵

همان گونه که از داده های جدول مشخص است پایدارترین حالت جذب زمانی اتفاق می افتد که مولکول  $C_2N_2$  از سمت اتم کربن به صورت موازی به نانولوله نزدیک شود. در این حالت انرژی جذب برای نانولوله زیگزاگ برابر  $۱/۸۲۴۹$  - و برای نانولوله دسته صندلی برابر  $۲/۱۲۹۸$  - الکترون ولت است. بنابراین جذب گاز  $C_2N_2$  روی نانولوله دسته صندلی قوی تر است. بعد از بهینه سازی در حالت هایی که مولکول به صورت عمودی به نانولوله نزدیک شده است مقادیر انرژی کوچک است که بیانگر جذب فیزیکی می باشد. در حالت های افقی که جذب شیمیایی اتفاق افتاده است فاصله بین مولکول و نانولوله کاهش یافته است که این نشان دهنده جذب قوی بین نانولوله و مولکول می باشد. همچنین در این حالت ها مقدار بار انتقالی نیز بیشتر است.

در شکل (۴-۲۰) ساختار نواری برای حالت های مختلف جذب گاز  $C_2N_2$  روی نانولوله زیگزاگ و دسته

صندلی اکسید روی نشان داده شده است. با مشاهده ساختار نواری نتیجه می شود که در نانو لوله ها بعد از جذب مولکول تعدادی خطوط در بالای تراز فرمی ظاهر شده که ناشی از سهم نوارهای مولکول  $C_2N_2$  می باشد و باعث کاهش گاف نواری نانولوله بعد از جذب مولکول شده است.



شکل ۴-۲۰: ساختار نواری نانو لوله های ZnO بعد از جذب گاز  $C_2N_2$  (الف) نانولوله زیگزاگ (۷,۰) (ب) دسته

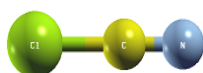
صندلی (۴,۴) (۱) C موازی بر مرکز عضلی N (۲) عمود بر مرکز عضلی N (۳) موازی بر مرکز عضلی

#### ۵-۶-۴ جذب گاز CNCl

برای جذب ملکول CNCl روی دو نانولوله در فاصله سه آنگستروم همانند قبل عمل می کنیم. چون ساختار خطی است،  $(N \equiv C - Cl)$  اتم های N و Cl را به صورت افقی و عمودی و اتم C به صورت افقی نزدیک کنیم. در طی فرآیند بهینه سازی این مولکول و نانولوله برای هر دو نانولوله تقریباً ده حالت

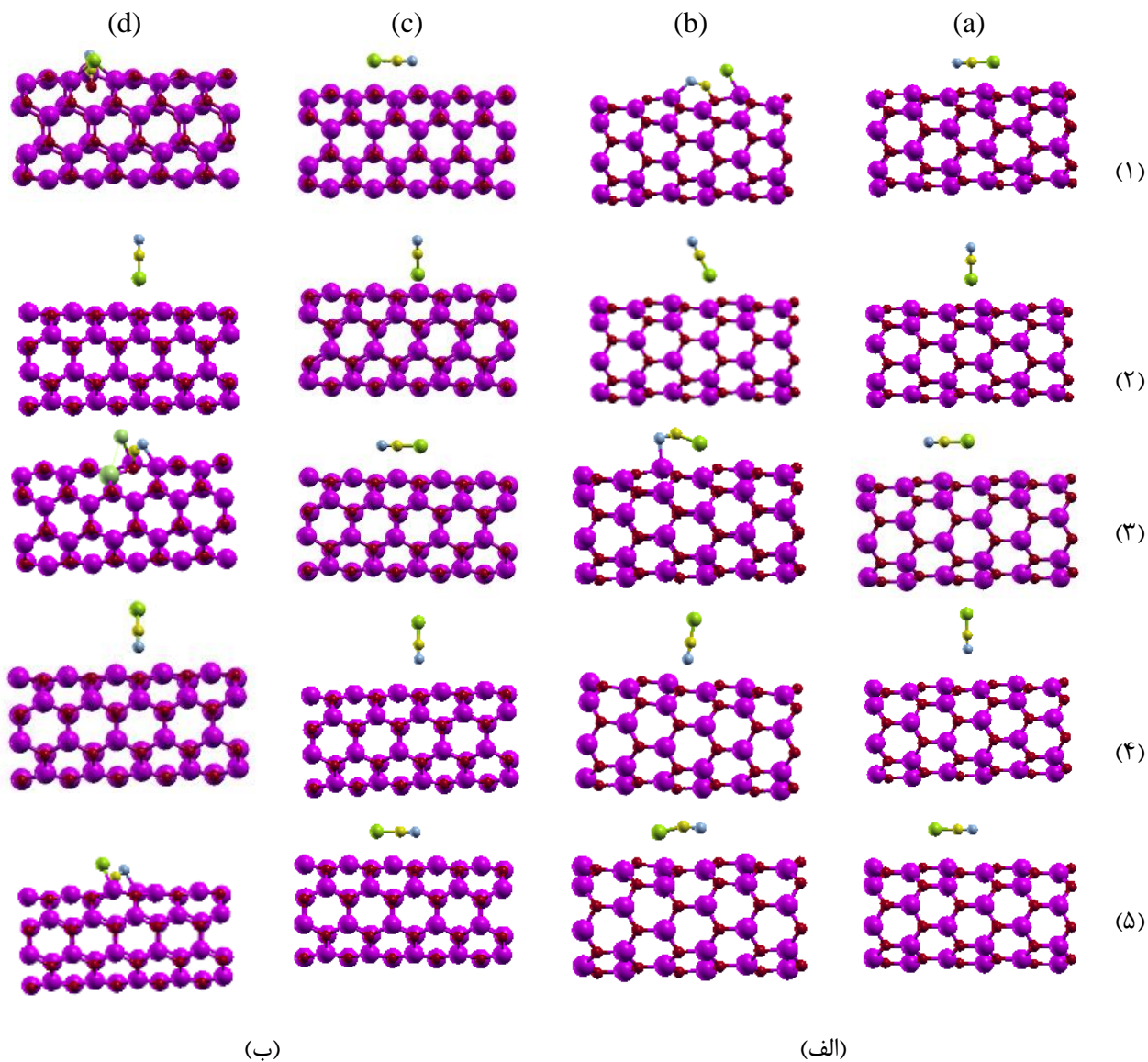
ایجاد می‌شود که در بعضی از این حالت‌ها پیوند شیمیایی برقرار شده است و در بعضی موارد هیچ پیوندی برقرار نشده و جذب فیزیکی اتفاق افتاده است. در شکل (۴-۲۱) نمایی از مولکول گازی CNCl نشان داده شده است. حالت‌های متفاوت موقعیت جذب قبل و بعد از بهینه سازی ساختار در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است. پس از بهینه سازی، انرژی جذب را با استفاده از رابطه (۴-۳) محاسبه کردیم. نتایج در جدول (۴-۱۵) و (۴-۱۶) خلاصه شده اند. پایدارترین حالت جذب مولکول CNCl روی نانولوله زیگزاگ (۰,۷) و دسته صندلی (۴,۴) در حالتی است که اتم C به صورت موازی به نانو لوله نزدیک شده است در این حالت انرژی جذب برای نانو لوله زیگزاگ برابر  $2/3516$  الکترون ولت و در نانولوله دسته صندلی برابر  $2/3172$  الکترون ولت می‌باشد. بنابراین جذب گاز CNCl روی نانولوله زیگزاگ قوی‌تر از نانولوله دسته صندلی می‌باشد. مقادیر انرژی جذب برای هر دو حالت جذب، کمتر از ۱- بوده که نشان دهنده جذب شیمیایی است [۱۸].

البته با توجه به شکل‌ها نیز مشخص است که در بعضی از حالت‌ها که پیوند شیمیایی برقرار شده است مقدار کمی شکل نیز به هم ریخته شده است که این به علت هیبریداسیونی است که اتفاق افتاده است.



شکل ۴-۲۱: مولکول CNCl





شکل ۴-۲۲: مولکول گازی CNCl جذب سطحی نانو لوله ZnO قبل (a و c) و بعد از بهینه سازی (b و d)

الف) زیگزاگ (۷,۰) ب) دسته صندلی (۴,۴): (۱) جذب از سر C (۲) جذب از سر Cl به صورت عمودی (۳) جذب از سر Cl به صورت افقی (۴) جذب از سر N به حالت عمودی (۵) جذب از سر N به حالت افقی

مقدار انرژی جذب با استفاده از تقریب VDW محاسبه شده است.

جدول ۴-۱۵ انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب سطحی گاز CNCl روی

نانولوله (۷,۰)

موقعیت جذب	گاف نواری بعد از جذب (eV)	تغییرات گاف (eV)	انرژی جذب (eV)	نوع جذب	فاصله جذب (Å)	بار انتقالی (e)
C-M-C	۱/۵۹۸۵	-۰/۵۶۱۵	-۲/۳۵۱۶	شیمیایی	۰/۹۸۷۸	۰/۳۵۵
Cl-A-C	۲/۱۶۸۶	۰/۰۰۸۶	-۰/۶۸۹۸	فیزیکی	۱/۷۴۵۰	-۰/۱۰۳
Cl-M-C	۲/۱۵۲۶	-۰/۰۷۷۴	-۱/۸۲۰۷	شیمیایی	۱/۱۱۱۴	۰/۲۴۶
N-A-C	۲/۱۶۱۹	۰/۰۰۱۹	-۰/۹۵۲۵	فیزیکی	۱/۸۱۶۱	-۰/۱۴۴
N-M-C	۲/۱۵۶۱	-۰/۰۰۳۹	-۰/۶۹۷۹	فیزیکی	۲/۵۹۷۱	-۰/۰۳۴

جدول ۴-۱۶ انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب سطحی گاز CNCl روی

نانولوله (۴,۴)

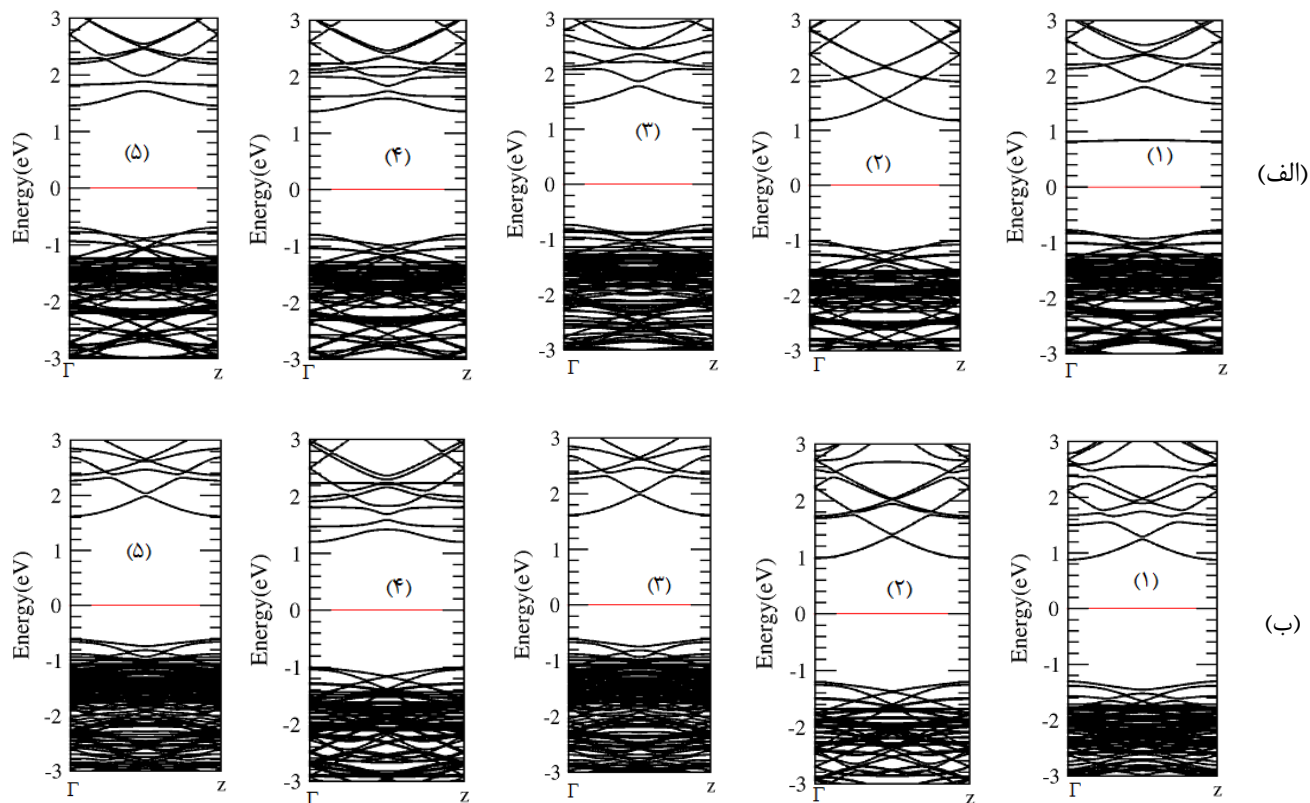
موقعیت جذب	گاف نواری بعد از جذب (eV)	تغییرات گاف (eV)	انرژی جذب (eV)	نوع جذب	فاصله جذب (Å)	بار انتقالی (e)
C-M-C	۲/۱۸۷۱	-۰/۰۳۲۹	-۲/۳۱۲۲	شیمیایی	۰/۹۸۷۹	۰/۵۴۶
Cl-A-C	۲/۱۹۲۳	-۰/۰۲۷۷	-۰/۵۲۱۰	فیزیکی	۲/۹۲۱۹	۰/۰۲۷
Cl-M-C	۲/۲۳۳۵	۰/۰۱۳۵	-۲/۲۱۷۲	شیمیایی	۱/۴۰۷۱	۰/۴۰۳
N-A-C	۲/۲۰۱۹	-۰/۰۱۸۱	-۰/۸۲۵۶	فیزیکی	۲/۱۹۰۰	-۰/۱۲۵
N-M-C	۲/۲۳۵۲	۰/۰۱۵۲	-۲/۲۱۲۷	شیمیایی	۱/۵۷۰۲	۰/۳۹۸

با توجه به داده های جداول (۴-۱۵) و (۴-۱۶) مشاهده می شود در مواردی که انرژی جذب منفی تر

است، فاصله بین مولکول و نانولوله کاهش یافته و مقدار بار انتقالی، بیشتر از بقیه حالتها است.

در شکل (۴-۲۳) ساختار نواری برای تمام حالت های ممکن جذب سطحی مولکول CNCl روی نانولوله

زیگزاگ و دسته صندلی ZnO آورده شده است.



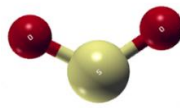
شکل ۴-۲۳: ساختار نواری نانولوله‌های ZnO بعد از جذب گاز CNCl (الف) نانولوله زیگزگ (۷,۰) (ب) دسته‌سندلی (۴,۴) موازی بر مرکز ۶ضلعی (۲) عمود بر مرکز ۶ضلعی (۳) موازی بر مرکز ۶ضلعی (۴) موازی بر مرکز ۶ضلعی (۵) موازی بر مرکز ۶ضلعی

#### ۴-۶-۶ جذب گاز دی‌اکسید گوگرد

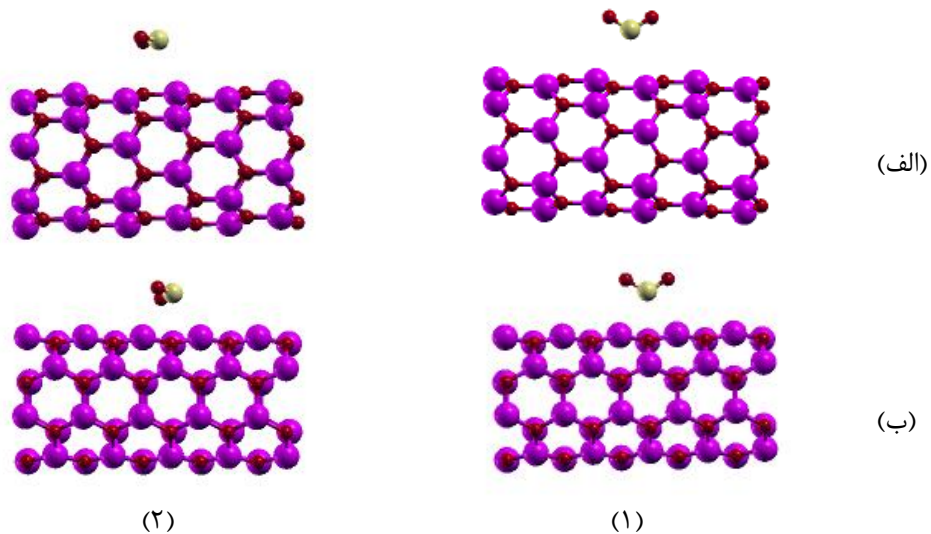
گاز دی‌اکسید گوگرد با فرمول شیمیایی  $SO_2$  را در فاصله ۳ آنگستروم از مرکز نانولوله قرار داده ایم. این گاز به دلیل اینکه مولکولی زاویه دار است و اتم اکسیژن در خود دارد بنابراین ما از سر اتم S به دو حالت افقی و عمودی به هر دو نانولوله نزدیک کرده ایم. وقتی اکسید روی در مرکز قرار می‌گیرد با تعداد مولکولهای بیشتری از نانولوله می‌تواند هم‌پوشانی داشته باشد. با توجه به اینکه برنامه به اجرا گذاشته شد در نهایت داده‌ها بهینه‌سازی شده و در مشاهده شکل نهایی شاهد آن بودیم که مولکول‌ها جابه‌جا شده و در فاصله نهایی با نانولوله پیوند برقرار کرده است.

ما این مولکول را هم به نانولوله زیگزگ و هم نانولوله دسته‌سندلی از طرف اتم S در حالتی که مولکول با مرکز ۶ ضلعی عمود و هم موازی باشد بررسی کردیم. اما در حالت ۳ شاهد آن بودیم که

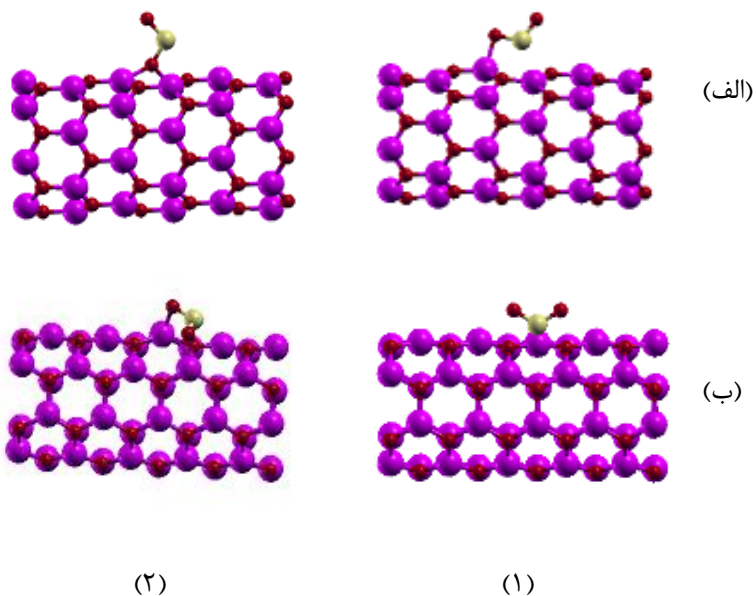
نانولوله و مولکول پیوند برقرار کردند. این پیوند حاکی از آن است که جذب شیمیایی اتفاق افتاده است. در اینجا این نکته را گویا باشیم که اگر چه پیوند برقرار شد و جذب شیمیایی بود اما ساختمان نانولوله و مولکول به هیچ عنوان از هم پاشیده نشد و یا تغییر شکلی حاصل نشده است. شکل (۴-۲۴) شمایی از مولکول  $SO_2$  را نشان می‌دهد. شکل (۴-۲۵) و (۴-۲۶) حالت‌های مختلف جذب مولکول  $SO_2$  روی نانولوله زیگزاگ (۰,۷) و دسته‌صندلی (۴,۴) اکسید روی را قبل و بعد از بهینه‌سازی ساختار نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۴: مولکول  $SO_2$



شکل ۴-۲۵: مولکول گازی  $SO_2$  جذب شده روی نانولوله ZnO قبل از بهینه‌سازی الف) زیگزاگ (۰,۷) ب) دسته‌صندلی (۴,۴) ۱) جذب از سر S به صورت عمودی ۲) جذب از سر S به حالت افقی



شکل ۴-۲۶: مولکول گازی  $SO_2$  جذب شده روی نانو لوله ZnO بعد از بهینه سازی (الف) زیگزاگ (۷,۰) (ب) دسته صندلی (۴,۴) (۱) جذب از سر S به صورت عمودی (۲) جذب از سر S به حالت افقی

مقادیر انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، بار انتقالی و تغییر گاف بعد از جذب مولکول  $SO_2$  روی نانولوله های اکسید روی زیگزاگ و دسته صندلی در جداول (۴-۱۷) و (۴-۱۸) آورده شده است.

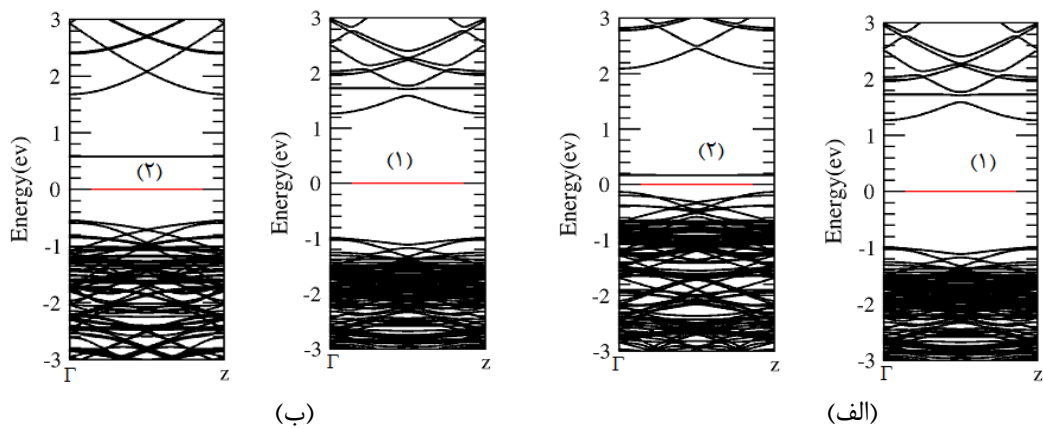
جدول ۴-۱۷: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز  $SO_2$  روی نانولوله (۷,۰)

موقعیت جذب	گاف نواری بعد از جذب (eV)	تغییرات گاف (eV)	انرژی جذب (eV)	نوع جذب	فاصله جذب (Å)	بار انتقالی (e)
S-A-C	۲/۲۵۷۷	۰/۰۹۷۷	-۱/۰۲۰۰	شیمیایی	۱/۸۷۲۷	۰/۱۷۹
S-M-C	۰/۳۰۷۵	-۱/۸۵۲۵	-۱/۱۸۱۰	شیمیایی	۱/۹۳۲۵	۰/۲۳۷

جدول ۴-۱۸: انرژی جذب، فاصله جذب، نوع جذب، انتقال بار و تغییر گاف نواری پس از جذب گاز  $SO_2$  روی نانولوله (۴,۴)

موقعیت جذب	گاف نواری بعد از جذب (eV)	تغییرات گاف (eV)	انرژی جذب (eV)	نوع جذب	فاصله جذب (Å)	بار انتقالی (e)
S-A-C	۲/۳۰۶۱	۰/۰۸۶۱	-۰/۷۵۸۷	فیزیکی	۲/۷۴۲۶	۰/۰۱۲
S-M-C	۱/۱۲۶۴	-۱/۰۹۳۶	-۲/۱۴۸۸	شیمیایی	۲/۰۰۳۶	۰/۳۴۲

مطابق جداول ۴-۱۷ و ۴-۱۸ انرژی جذب در حالتی که مولکول از طرف اتم S به صورت افق نزدیک می‌شود کمینه مقدار (منفی‌ترین) را به خود گرفته است. در نانولوله زیگزاگ مقدار انرژی جذب برابر  $1/1810$  - و در نانولوله دسته‌صندلی برابر  $2/1488$  - الکترون ولت است. بنابراین جذب گاز  $SO_2$  روی نانولوله دسته‌صندلی قوی‌تر است. حالت‌هایی با انرژی منفی‌تر است، انتقال بار نیز در آنها بیشتر بوده است. شکل (۴-۲۷) ساختار نواری حالت‌های مختلف جذب گاز  $SO_2$  روی نانولوله زیگزاگ و دسته‌صندلی را نمایش می‌دهد. تغییرات گاف نواری در جذب این مولکول مقادیر چشم‌گیر است که در مراحل بعد جای مطالعه و بحث زیاد دارد



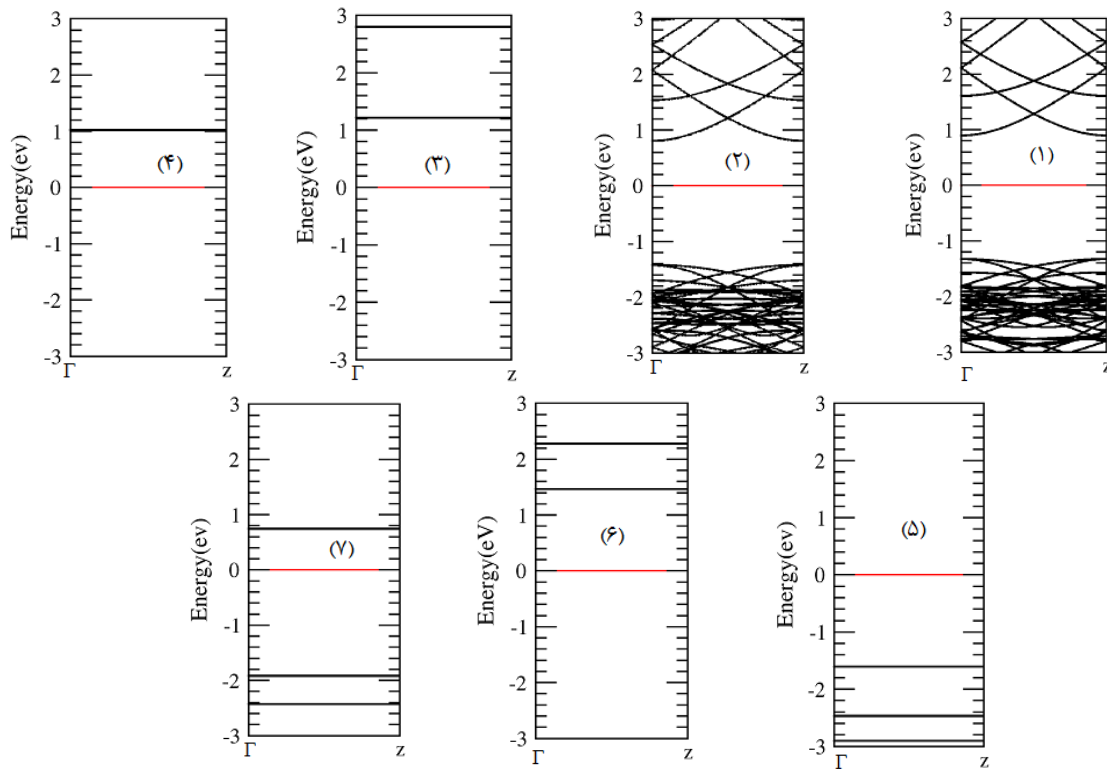
شکل ۴-۲۷: ساختار نواری نانولوله‌های ZnO بعد از جذب گاز  $SO_2$  (الف) نانولوله زیگزاگ  $(\gamma, 0)$  (ب) دسته‌صندلی  $(4, 4)$  (۱) عمود بر مرکز ۶ضلعی S  $(2)$  موازی بر مرکز ۶ضلعی

بعد آنکه ساختارها بهینه شدند همان گونه که گفته شد برخی ویژگی‌های ماده دست‌خوش تغییرات می‌شود. حال به بررسی این ویژگی‌های فیزیکی ماده از جمله چگالی حالت‌های کلی و جزیی ماده می‌پردازیم.

#### ۴-۷ ساختار نواری:

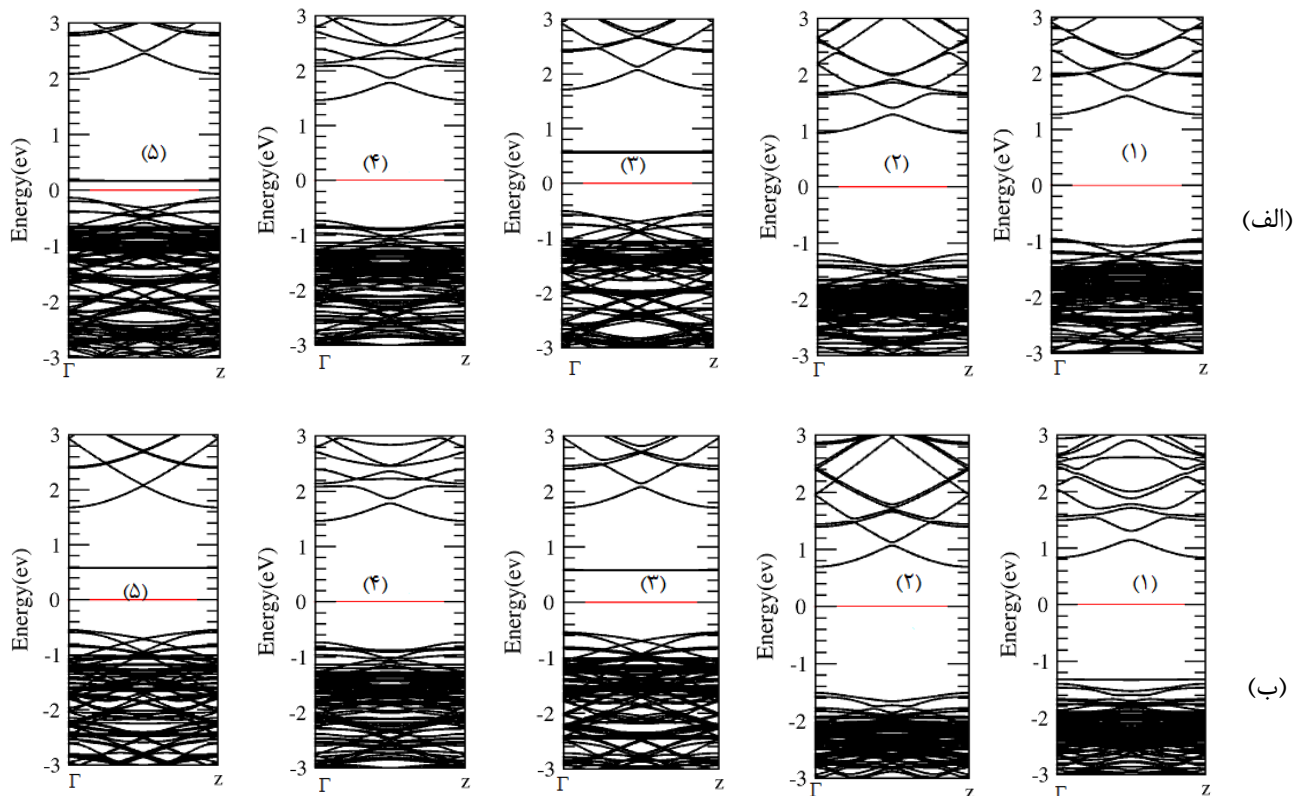
در بخش قبل، مطابق با تصاویر، نانولوله خالص زیگزاگ  $(\gamma, 0)$  اکسید روی نیم‌رسانا، دارای گاف نواری مستقیم به اندازه  $2/16$  الکترون ولت و نانولوله خالص دسته‌صندلی  $(4, 4)$  نیم‌رسانا، دارای گاف

نواری مستقیم ۲/۲۲ الکترون ولت بودند. اکنون به بررسی ساختار نواری این نانولوله‌ها بعد از جذب مولکول‌های گازی می‌پردازیم. در شکل (۴-۲۹) ساختار نواری همه پیکربندی‌های پایدار جذب رسم شده است که برای مقایسه راحت‌تر، ساختار نواری نانولوله‌های خالص و مولکول‌ها در غیاب نانو لوله‌ها در شکل (۴-۲۸) آورده شده‌اند.



شکل ۴-۲۸: ساختار نواری (۱) نانو لوله خالص زیگزاگ (۰,۷) (۲) نانو لوله خالص دسته‌سندی (۴,۴) (۳) گاز HCN

(۴) گاز HF (۵) گاز  $C_2N_2$  (۶) گاز CNCl (۷) گاز  $SO_2$



شکل ۴-۲۹: ساختار نواری نانو لوله های ZnO (الف) زیگزاگ (۷,۰) (ب) دسته صندلی (۴,۴) بعد از جذب مولکول - های گازی بر روی آنها در پایدارترین حالت ها (۱) از سر N موازی در جذب مولکول HCN (۲) از سر H موازی در جذب مولکول HF (۳) از سر C موازی در جذب مولکول C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (۴) از سر C موازی در جذب مولکول CNCl (۵) از سر S موازی در جذب مولکول SO<sub>2</sub>

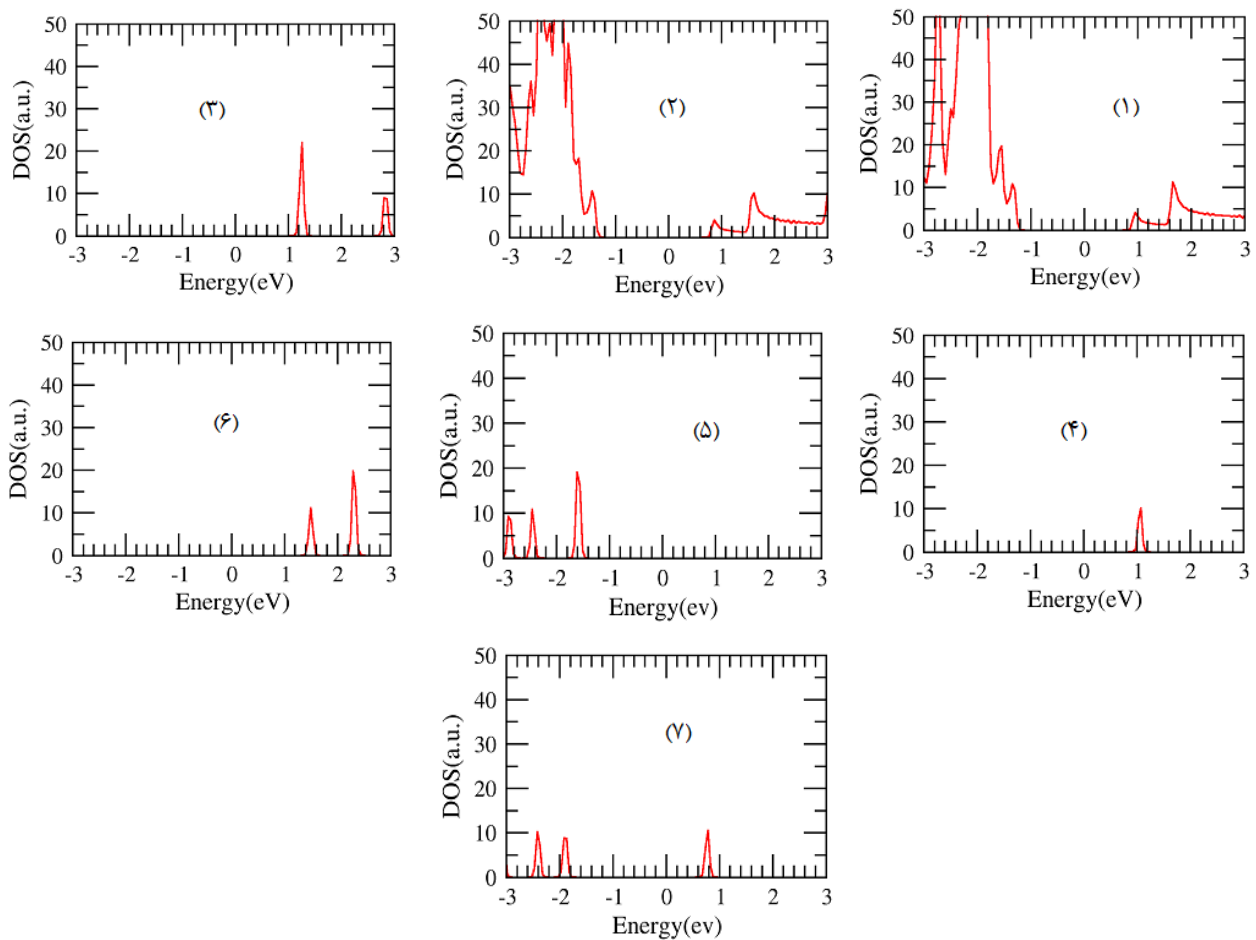
با توجه به ساختار نواری نانولوله های خالص ZnO و بعد از جذب مشاهده می شود که گاف نواری نسبت به حالت خالص تغییر کرده است. تغییرات گاف نواری در ساختارهای مربوط به جذب روی نانولوله های دسته صندلی بیشتر از زیگزاگ بوده است. تعداد نوار در بالا و پایین تراز فرمی افزایش پیدا کرده است که این می تواند بیانگر هیبریداسیون اوربیتال های مولکول ها و نانولوله بعد از جذب باشد.

#### ۴-۸ چگالی حالت های کلی و جزئی:

پس از بررسی ساختار نواری سیستم های مورد نظر، به بررسی چگالی حالت های سیستم های پایدار بعد از جذب می پردازیم. در شکل های (۴-۳۱) و (۴-۳۲) چگالی حالت همه پیکربندی های

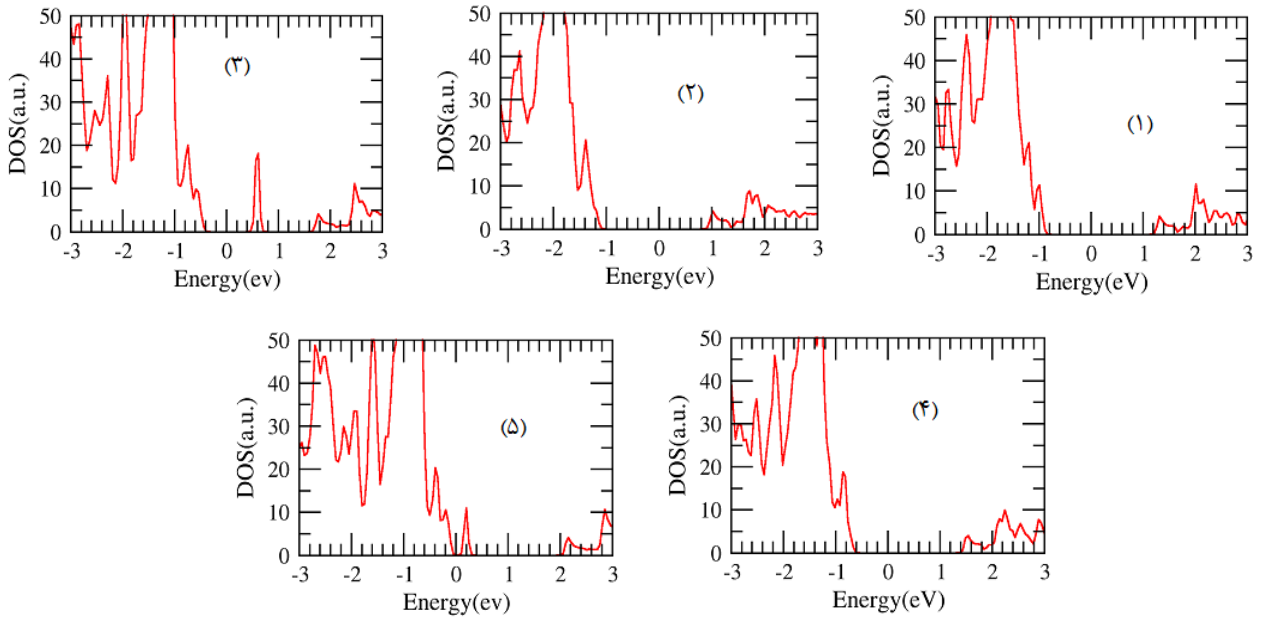


پایدار جذب رسم شده است. برای قیاس آسان‌تر، چگالی حالت های نانولوله‌های خالص و مولکول‌ها در شکل (۴-۳۰) رسم شده است. در همه نمودارها سطح انرژی صفر موقعیت تراز فرمی را نشان می‌دهد. بازه انرژی برای رسم نمودارها از ۳- الکترون ولت تا ۳ الکترون ولت در نظر گرفته شده است.

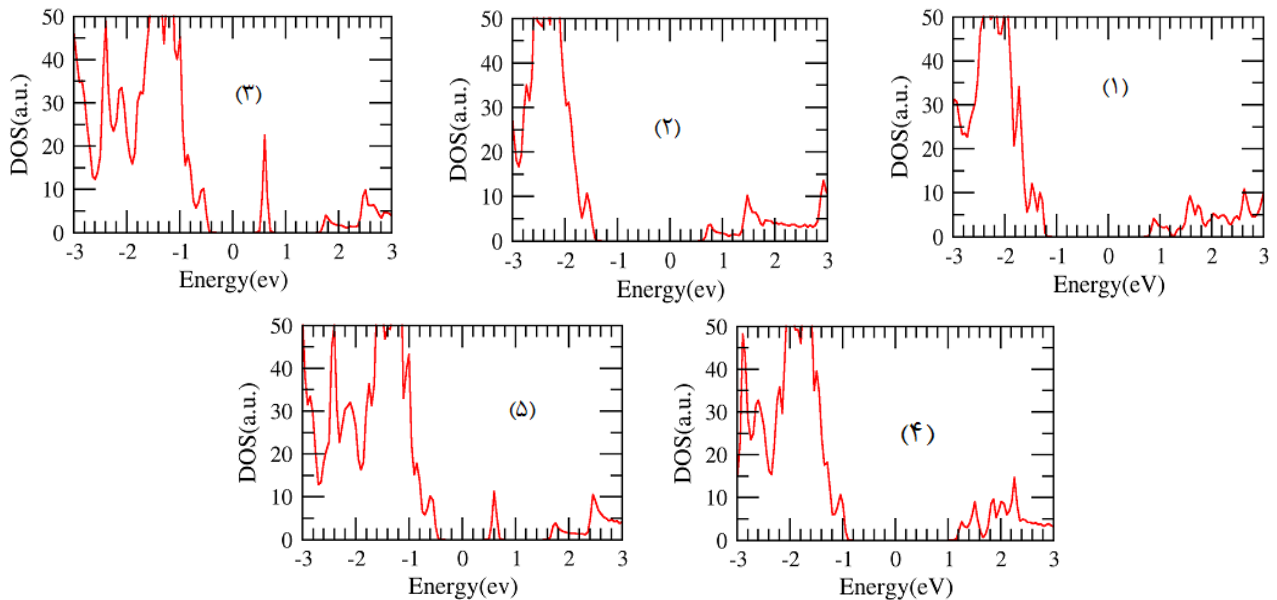


شکل ۴-۳۰: چگالی حالت های کلی (۱) نانو لوله خالص زیگزاگ (۲) (۷,۰) نانو لوله خالص دسته‌سندلی (۳,۴) (۴,۴) گاز (۳) گاز

HCN (۴) گاز HF (۵) گاز C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (۶) گاز CNCl (۷) گاز SO<sub>2</sub>



شکل ۴-۳۱: چگالی حالت های کلی نانولوله زیگزاگ  $(7,0)$  بعد از جذب مولکولهای گازی در پایدارترین حالت (۱) N موازی عضلوی در مولکول HCN (۲) H موازی مرکز عضلوی در مولکول HF (۳) C موازی مرکز عضلوی در مولکول  $C_2N_2$  (۴) C موازی مرکز عضلوی در مولکول CNCl (۵) S موازی مرکز عضلوی در مولکول  $SO_2$

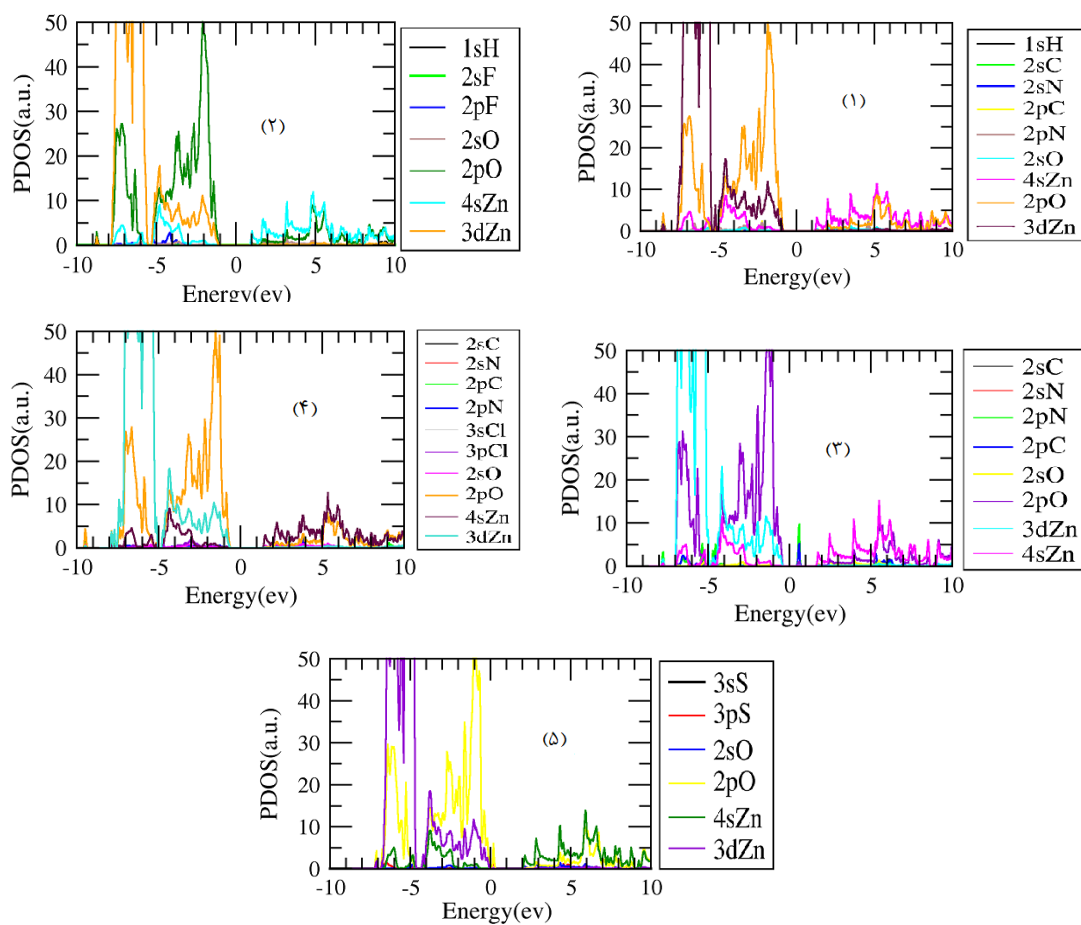


شکل ۴-۳۲: چگالی حالت های کلی نانولوله دسته صندلی  $(4,4)$  بعد از جذب مولکولهای گازی در پایدارترین حالت (۱) N موازی عضلوی در مولکول HCN (۲) H موازی مرکز عضلوی در مولکول HF (۳) C موازی مرکز عضلوی در مولکول  $C_2N_2$  (۴) C موازی مرکز عضلوی در مولکول CNCl (۵) S موازی مرکز عضلوی در مولکول  $SO_2$

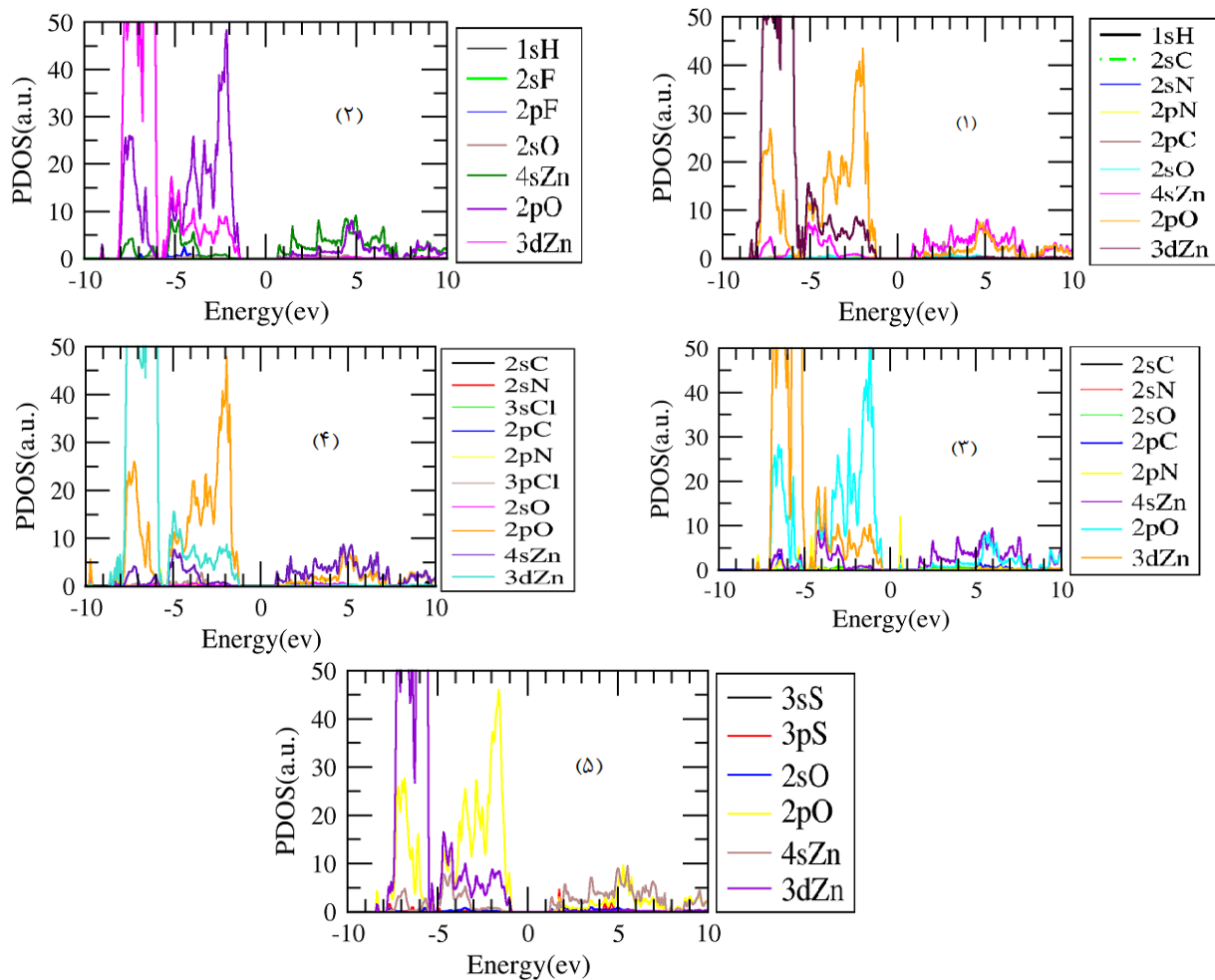
با توجه به نمودار چگالی حالت‌های کلی بعد از جذب مولکول‌های گازی در مقایسه با نمودارهای چگالی حالت‌های نانولوله‌ها و مولکول‌های گازی خالص می‌بینیم که پیک‌های این نمودارها با یکدیگر تفاوت دارند و در بعضی نقاط در اطراف تراز فرمی، تعدادی پیک زیاد شده است و تفاوت‌ها زیاد است. از طرفی می‌دانیم که وقتی پیوند شیمیایی بین مولکول‌ها و نانولوله برقرار شود و جذب شیمیایی اتفاق افتد اختلاف بین پیک‌های قبل از جذب و بعد از جذب زیاد می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که در این موارد جذب شیمیایی اتفاق افتاده است. در حالتی که اتم کربن از مولکول  $C_2N_2$  به نانولوله زیگزاگ  $(7,0)$  نزدیک شده است جذب فیزیکی بوده است.

نمودار چگالی حالت‌های جزئی هر یک از حالت‌های پایدار برای نانولوله زیگزاگ  $(7,0)$  و دسته‌سندلی  $(4,4)$  در شکل‌های  $(4-33)$  و  $(4-34)$  رسم شده است تا سهم اوربیتالی یک به یک اجزای تشکیل دهنده مولکول‌ها و نانولوله‌ها مشخص شود.

نمودار چگالی حالت‌های پس از جذب گویای این موضوع است که در نوار ظرفیت عمده سهم در چگالی حالت‌ها از اوربیتال‌های  $3d$  اتم Zn و  $2p$  اتم O است و در نوار رسانش سهم عمده، مربوط به اوربیتال‌های  $4s$  اتم Zn و  $3p$  اتم O است. مابقی اتم‌ها نیز در چگالی حالت‌ها ریز نقش بوده‌اند. این نکته را در نظر داریم که پیک اوربیتال‌های  $3d$  اتم Zn تا مرز  $350$  (a.u.) ادامه دارد که ما در این پروژه به خاطر نشان دادن نقش اوربیتالی دیگر اتم‌ها نمودار را کوچک کرده ایم به همین علت قله بعضی از پیک‌ها قابل مشاهده نیست. منفی‌ترین انرژی جذب و بیشترین بار انتقالی همچنین بیشترین تغییرات گاف نواری مربوط به پایدارترین حالت‌ها دلیلی بر شیمیایی بودن جذب بین نانولوله و مولکول‌های مورد پژوهش هستند.



شکل ۴-۳۳: چگالی حالت های جزئی نانولوله زیگزاگ (۷,۰) بعد از جذب مولکول های گازی در حالت پایدار (۱) N موازی عضلی در مولکول HCN (۲) H موازی مرکز عضلی در مولکول HF (۳) N موازی مرکز عضلی در مولکول موازی عضلی در مولکول C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (۴) C موازی مرکز عضلی در مولکول CNCl (۵) S موازی مرکز عضلی در مولکول SO<sub>2</sub>



شکل ۴-۳۴: چگالی حالت های جزیی نانولوله زیگزاگ (۴,۴) بعد از جذب مولکول های گازی در حالت پایدار N (۱)

موازی عضلے در مولکول HCN (۲) موازی مرکز عضلے در مولکول HF (۳) موازی مرکز عضلے در مولکول C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

(۴) موازی مرکز عضلے در مولکول CNCl S(۵) موازی مرکز عضلے در مولکول SO<sub>2</sub>

#### ۹-۴ جمع بندی و نتیجه گیری:

در این پروژه به بررسی خواص فیزیکی جذب سطحی مولکول های گازی روی نانولوله های تک جداره اکسید روی (ZnO) با استفاده از کد محاسباتی SIESTA و تقریب VDW پرداخته شده است. در ابتدا خواص الکترونی نانولوله های خالص ZnO و مولکول های گازی بررسی شده است. با استفاده از مقالات معتبر برای شبیه سازی ساختار ها طول پیوند بین اتم Zn و O را در ابتدا ۱/۹۳ آنگستروم انتخاب نمودیم. بعد از بهینه سازی طول پیوند برای نانولوله های زیگزاگ (۷,۰) ۱/۸۸۹ آنگستروم و برای نانولوله دسته صندلی (۴,۴) ۱/۷۹۷ آنگستروم به دست آمد. گاف نواری نانولوله زیگزاگ (۷,۰) برابر ۲/۱۶ الکترون ولت و نانولوله دسته صندلی (۴,۴) ۲/۲۲ الکترون ولت محاسبه شد. هر دو نانولوله خالص نیم رسانا بودند. با مشاهده نمودار چگالی حالت های جزئی بیشترین سهم در نوار ظرفیت مربوط به ۳d اتم Zn و در نوار رسانش مربوط به ۲p اتم اکسیژن بود. در ادامه مولکول های گازی SO<sub>2</sub>, HCN, HF, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, CNCl جذب سطحی نانولوله های ZnO شدند. بهترین فاصله برای جذب مولکول در فاصله ۳ آنگستروم از سطح نانولوله و بهینه ترین منطقه برای جذب مرکز شش ضلعی به دست آمد. انرژی جذب را برای همه حالت ها حساب کردیم و در آخر منفی ترین انرژی در هر حالت به عنوان پایدارترین حالت انتخاب شد. در تمام حالات پایدار انرژی بزرگتر از یک و منفی به دست آمد که نشان می دهد جذب شیمیایی است. نانولوله زیگزاگ (۷,۰) جاذب بهتری برای گازهای HF و CNCl همچنین نوع دسته صندلی (۴,۴) جاذب بهتری برای گازهای SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCN می باشد. بار انتقالی نیز برای تمام حالت ها محاسبه شد. اگر بار از نانولوله به مولکول منتقل شده بود بار انتقالی مثبت و اگر برعکس باشد بار انتقالی منفی می باشد. در تمام حالت های پایدار مولکول به صورت افقی به نانولوله نزدیک شده بودند. منفی ترین انرژی در نانولوله های اکسید روی مربوط به زمانی است که مولکول CNCl از سر اتم کربن، C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> و HCN از سر N و SO<sub>2</sub> از سر اتم S به صورت افقی جذب نانولوله می شوند.

نانولوله ها پس از جذب نیم رسانا هستند. گاف نواری و طول پیوند همه ساختارها بعد از جذب دست-خوش تغییرات قرار می گیرد.

با توجه به نتایج اخذ شده نانولوله ZnO می تواند حسگر خوبی برای آشکارسازی مولکول های گازی به خصوص مولکول HCN و CNCl باشد.

- [1] Zhou, M., Lu, Y. H., Cai, Y. Q., Zhang, C., & Feng, Y. P. (2011) "Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene: a search for high-performance graphene-based catalysts and gas sensors". *Nanotechnology*, 22(38), 385502.
- [2] Ho, C. K., Kelly, M., & Itamura, M. T. (2006). "Measurement of Vapor Concentrations". In *Gas Transport in Porous Media* (pp. 303-318). Springer Netherlands.
- [3] بدایعی، م: ۱۳۸۶، "کاربرد نیمه هادی ها در نانو بیو حسگرها " فصلنامه سرامیک ایران ; کریمی، م
- [4] F. Hossein-Babaei and S. Rahbarpour, "Separate assessment of chemoresistivity and schottky-type gas sensitivity in M-metal oxide-M/ structures", *Sensors and Actuators B*, vol. 160, pp. 174-180, 2011.
- [5] Yamazoe , N., & Shimizu, Y. (1986). "Humidity sensors: principles and applications". *Sensors and Actuators*, 10(3-4), 379-398.
- [6] Treutler, C. P. O. (2001). "Magnetic sensors for automotive applications". *Sensors and Actuators A: Physical*, 91(1), 2-6.
- [7] Peng, S., O'Keeffe, J., Wei, C., Cho, K., Kong, J., Chen, R., ... & Dai, H. (2001, September). "Carbon nanotube chemical and mechanical sensors". In *Proceedings of the 3rd International Workshop on Structural Health Monitoring* (pp. 1-8)
- [8] F. Matthias Bickelhaupt. and Friedrich Bickelhaupt , (1999)," 1,4-Diphosphabutadiyne: A Realistic Target for Synthesis? A Theoretical Investigation of C<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, [Cr(CO)<sub>5</sub>PCCP], and [(CO)<sub>5</sub>Cr(PCCP)Cr(CO)<sub>5</sub>]", 162-174
- [9] MARSHALL T. CARROLL and RICHARD F. W. BADER (Received 7 March 1988; accepted 9 May 1988) , "An analysis of the hydrogen bond in BASE-HF complexes using the theory of atoms in molecules" *MOLECULAR PHYSICS*, 1988, VOL. 65, NO. 3, 695-722
- [10] Kaur, J., Singhal, S., & Goel, N. (2014). "Effect of substitutional carbon-doping in BNNTs on HF adsorption: DFT study". *Superlattices and Microstructures*, 75, 445-454.
- [11] Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., & Dai, H. (2000). "Nanotube molecular wires as chemical sensors". *Science*, 287(5453), 622-625.



- [12] Antonio.Largo, Alvaro.clmas, Pilar.Redondo, Carmen. Barrientos, February 2001, “Theoretical Study of  $C_nCl$ ,  $C_nCl^+$ ,  $C_nCl^-(n = 1-7)$  Clusters”, Quantum Chemistry, Vol. 84, 127–135 (2001)
- [13] Chopra, S., McGuire, K., Gothard, N., Rao, A. M., & Pham, A. (2003). “Selective gas detection using a carbon nanotube sensor”. Applied Physics Letters, 83(11), 2280-2282.
- [14] Soltani, A., Sousaraei, A., Mirarab, M., & Balakheyli, H. (2015). “Interaction of CNCl molecule and single-walled AlN nanotubes using DFT and TD-DFT calculations”. Journal of Saudi Chemical Society
- [15] GILLESPIE R. J, ROBINSON E. A, "THE SULPHUR-OXYGEN BOND IN SULPHURYL AND THIONYL COMPOUNDS : CORRELATION OF STRETCHING FREQUENCIES AND FORCE CONSTANTS WITH BOND LENGTHS, BOND ANGLES, AND BOND ORDERS" Canadian Journal of Chemistry. Volume 41 (1963 ) 2074-2085
- [16] Autumn, K., Liang, Y. A., Hsieh, S. T., Zesch, W., Chan, W. P., Kenny, T. W., ... & Full, R. J. (2000). “Adhesive force of a single gecko foot-hair”. Nature, 405(6787), 681-685.
- [17] Desjonqueres, M. C., & Spanjaard, D. (2012). “Concepts in surface physics”. Springer Science & Business Media.
- [18] Sze, S. M. (Ed.). (1994). Semiconductor sensors (Vol. 55). New York: Wiley.
- [19] Schulz, D., Ganschow, S., Klimm, D. and Struve, K., 2008. Inductively heated Bridgman method for the growth of zinc oxide single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9), pp.1832-1835.
- [20] Jagadish / C. and Pearton/ S.J. eds./ 2011. *Zinc oxide bulk/ thin films and nanostructures: processing/ properties/ and applications*. Elsevier.
- [21] Özgür, Ü. Alivov, Y.I. Liu, C. Teke, A. Reshchikov, M.A., Doğan, S. Avrutin, V.C.S.J., Cho, S.J. and Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*/ 98(4)/ p.11.
- [22] Heiland/ G./ Mollwo/ E. and Stöckmann/ F./ 1959. Electronic processes in zinc oxide. In *Solid state physics* (Vol. 8/ pp. 191-323). Academic Press.
- [23] Lin/ Y.H./ 2010. *Structure and properties of transparent conductive ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD)* (Doctoral dissertation/ University of Birmingham).

- [24] Jagadish/ C. and Pearton/ S.J. eds./ 2011. *Zinc oxide bulk/ thin films and nanostructures: processing/ properties/ and applications*. Elsevier.
- [25] Zhang B P , Binh N T, Wakatsuki K ,et al. Formation of highly aligned ZnO tubes on sapphire (0001) substrates. *Appl phys Lett*,2004,84:4098-4100
- [26] Xing Y J , Xi Z H, Xue Z Q, et al. Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth. *Appl phys Lett*,2003,83:1689-1691
- [27] Wu J J, Liu S C, Wu C T, et al. Heterostructures of ZnO-Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes . *Appl phys Lett*, 2002, 81: 1312-1314
- [28] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, 2001, 295: 1947-1949
- [29] Yang J, Li S, Zhao Y, et al. Size dependence and spatial variation of electronic structure in nanopolar ZnO nanobelts. *J Phys Chem C* ,2009,113:4804-4808
- [30] Wang Z L, Song J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 2006,312:242-246
- [31] Li J Y, Zhang Q, Peng H Y , et al. Diameter-controlled vapor-solid epitaxial growth and properties of aligned ZnO nanowire arrays. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 3950-3954
- [32] Zhou H L, Li Z A. Synthesis of nanowires, nanorods and nanoparticles of ZnO through modulating the ratio of water to methanol by using a mild and simple solution method. *Mater Chem Phys*, 2005, 89: 326-331
- [33] Kołodziejczak-Radzimska/ A. and Jesionowski/ T./ 2014. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials/ 7(4)/ pp.2833-2881*.
- [34] Hachigo A, Nakahata H, Higaki K, et al. Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 2556-2558
- [35] Morkoc H, Strite S, Cao G B, et al. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *J Appl Phys*, 1994, 76: 1363-1398
- [36] Cao H, Xu J Y, Zhang D Z. Spatial confinement of laser light in active random media. *Phys Rev Lett*, 2000,84:5584-5587
- [37] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu M Y, et al. Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE. *J Growth*, 1998, 184:605-609
- [38] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998,72:3270-3272

- [39] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. 2000, 287:1019-1022
- [40] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Appl Phys Lett*, 2001,79: 988-990
- [41] Cho YM, Choo WK, Kim H, Kim D, et al. Effects of rapid thermal annealing on the ferromagnetic properties of sputtered  $\text{Zn}_{1-x}(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x\text{O}$  thin films. *Appl Phys Lett*, 2002, 80:3358-3360
- [42] Jung SW, An SJ, Yi GC, et al. Ferromagnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  epitaxial thin films. *Appl Phys Lett*, 2002, 80:4561-4563
- [43] Neal JR, Behan AJ, Ibrahim RM, et al. Room-Temperature Magneto-Optics of Ferromagnetic Transition-Metal-Doped ZnO Thin Films. *Phys Rev Lett*, 2006, 96:197208
- [44] Peng-Fei Y, Ze-Jun D, Xin J. Chinese Physics Letters Theoretical Study on Structural and Elastic Properties of ZnO Nanotubes. *Chin Phys Lett*, 2008,25:1030-1033
- [45] L. K. E. Ericsson/ "Growth and Characterization of ZnO Nanocrystals/" 2013 .ed: Karlstads universitet
- [46] Wei An, Xiaojun Wu, and X. C. Zeng. Adsorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, and NO<sub>2</sub> on ZnO Nanotube: A Density Functional Theory Study. *Phys. Chem. C* 2008, 112, 5747-5755
- [47] Arafat/ M.M./ Dinan/ B./ Akbar/ S.A. and Haseeb/ A.S.M.A./ 2012. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. *Sensors/ 12(6)/ pp.7207-7258.*
- [48] Prajapati/ C.S. and Sahay/ P.P./ 2011. Studies on metal-oxide semiconductor ZnO as a hydrogen gas sensor.
- [49] H.T. Wang, B.S. Kang, F. Ren, L.C. Tien, P.W. Sadik, D.P. Norton, S.J. Pearton, J. Lin. Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 243503.
- [50] X. Jiaqiang, C. Yuping, C. Daoyong, S. Jianian, Sensor. Hydrogen and ethanol sensors based on ZnO nanorods, nanowires and nanotubes *Actuator. B*, in Press.
- [51] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor. *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 212.

- [52] Farmanzadeh, D., Tabari, L., DFT study of adsorption of picric acid molecule on the surface of single-walled ZnO nanotube; as potential new chemical sensor. *Applied Surface Science*. Volume 324, 1 January 2015, Pages 864-870
- [53] M. Breedon a,b, M.J.S. Spencer a, I. Yarovsky, Adsorption of NO and NO<sub>2</sub> on the ZnO(2\_1\_10) surface: A DFT study. *Appl. Surface Science* 603 (2009) 3389–3399
- [54] Javad Beheshtiana, Ali Ahmadi Peyghanb,\*, Zargham Bagheric, Adsorption and dissociation of Cl<sub>2</sub> molecule on ZnO nanocluster. *Applied Surface Science* 258 (2012) 8171– 8176
- [55] W. Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe, and T. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 223103 (2008).
- [56] Hohenberg. P and Kohn .W, (1964) “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev. B*, 136, pp 864..
- [57] Kohn. W, & Sham, L. J. (1965). ‘Self-consistent equations including exchange and correlation effects’. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [58] Lee. C, Yang. W, Parr .R.G., (1988) . “Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density”. *Phys. Rev. B*. 37, pp 785.
- [59] Prof F.D, Geerlings. P, (1997). “Calculation of Ionization Energies, Electron Affinities, Electronegativities and Hardnesses using Density Functional Methods”. *J. Chem. Phys.* 106, pp 3270.
- [60] Kohn. W and Sham L.J. , (1965). “ Self - Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. *Phys. Rev.* 140,A. 1133.
- [61] Ceperley. D. M, B. J. Alder, (1980). “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”. *Phys. Rev. Lett.* 45.
- [62] Perdew.J. P and Wang.Y, (1992) “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B*, 45, pp13244.
- [63] Perdew.J. P, Burke.K, and Ernzerhof. M, (1997) “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett*, 77, pp 3865.
- [64] D. C. Langreth, M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, P. Hyldgaard, and B. I. Lundqvist, van der Waals density functional theory with applications, *Int. J. Quan.Chem.* 101, 599 (2005).
- [65] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, Erratum: van der Waals density functional for general geometries [*Phys. Rev. Lett.* 92, 246401 (2004)], *Phys. Rev. Lett.* 95, 109902 (2005).

- [66] Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA- type density functional constructed with a long- range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15), 1787-1799
- [67] Soler J. M, Artacho.E, Gale J. D, Garcia A, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, (2002) "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation", *J. Phys : Condens. Matter*, 14, pp 2745.
- [68] Gonze X, Beuken I. M, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese G. M, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F, et al, (2002) "First-principles computation of material properties: the ABINIT software project", *Comput. Mat. Science*, 25, pp 478.
- [69] Blaha P, Schwarz K, Madsen G, Kvasnicka D, and Luitz J. Wienzk, URL <http://www.wien2k.at>.
- [70] Gaussian, URL <http://www.gaussian.com>.
- [71] Vienna ab-initio simulation package, URL <http://cms.mpi.llnivia.ac.at/lvasp>.
- [72] Fiolhais C, Nogueira F, and Marques M, (2003)" A Primer in Density Functional Theory", (New York), ISSN 0075-8450. ISBN 3-540-03082-2.
- [73] Troullier N and Martins J, (1991) "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Phys. Rev. B*, 43, pp 1993.
- [74] Troullier N and Martins J, (1991) "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations: Operators for fast iterative diagonalization", *Phys. Rev. B*, 43, pp 8861.
- [75] Kleinman L and Bylander D, (1982) " Efficacious Form for Model Pseudopotentials ", *Phys. Rev. Lett*, 48, pp 1425.
- [76] Dela Vega, J. G., & Miguel, B. Basis sets for computational chemistry. Introduction to Advanced Topics of Computational Chemistry, edited by LA Montero, LA Diaz, and R. Bader, 41-80.
- [77] Park, C.H., 2002. CH Park, SB Zhang, and S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* 66, 073202 (2002). *Phys. Rev. B*, 66, p.073202.
- [78] Bin Xiang, Pengwei Wang, Xingzheng Zhang, Shadi. A. Dayeh, David P. R. Aplin, Cesare Soci, Dapeng Yu, and Deli Wang. Received October 13, 2006; Revised Manuscript Received December 8, 2006. Rational Synthesis of p-Type Zinc Oxide Nanowire Arrays Using Simple Chemical Vapor Deposition. *NANO LETTERS* 2007 vol.7, NO. 2 323-328
- [79] Wang, R., Zhu, R. and Zhang, D., 2008. Adsorption of formaldehyde molecule on the pristine and silicon-doped boron nitride nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 467(1-3), pp.131-135.

[80] Kaur, J., Singhal, S. and Goel, N., 2014. Effect of substitutional carbon-doping in BNNTs on HF adsorption: DFT study. *Superlattices and Microstructures*, 75, pp.445-454.

[81] Sun, Y., Chen, L., Zhang, F., Li, D., Pan, H. and Ye, J., 2010. First-principles studies of HF molecule adsorption on intrinsic graphene and Al-doped graphene. *Solid State Communications*, 150(39-40), pp.1906-1910.



## Abstract

Zinc oxide is one of the most important II-VI group semiconductors, which has specific properties such as broad band gap of 3.37 eV, make it applicable in high frequency electronic components, high power lasers, high-speed field effect transistors and etc. Due to its high biocompatibility, this material can have new applications in the optoelectronics, sensors, and medicine. Metal oxides based semiconductor gas sensors turn to be significant and broadly used in the environmental protection, disease diagnosis ant etc. In this study, the physical properties of the adsorption of the toxic gases of HF, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCN, SO<sub>2</sub>, CNCl on pure ZnO single wall nanotubes were studied by using the VDW-DFT by the SIESTA computational code. The calculation have been made on (7,0) zigzag and (4,4) armchair single walled ZnO nanotubes. First, the electronic properties and band structure of the nanotubes were investigated and then the gas molecules were adsorbed on the nanotubes surfaces in both horizontal and vertical states, and the stable adsorption site was calculated. The pure zigzag and armchair nanotubes before adsorption, having a band gap of 2.16 and 2.22 eV respectively. The most stable adsorption position for molecules is obtained on the center of hexagonal and in the distance of 3 angstroms. Also the adsorption distance, the value of band gap and the charge transfer between the molecule and nanotube are calculated, and then the band structure and the total and partial density of states for the optimized structures is calculated. It was observed that the absorption of gas molecules with the surface of the nanotubes in horizontal modes is chemisorption while in vertical modes is physisorption. Moreover in chemisorption states the adsorption distance decreases and the amount of charge transfer between the gas molecule and the nanotube increases. In the chemisorption, the adsorption energy is obtained lower than -1 eV. The results indicate that zinc oxide nanotubes can be a good adsorbent for detecting of HCN and CNCl gases.

**Keywords:** ZnO nanotube, Density Functional Theory, SIESTA code, Chemical adsorption, Gas sensors.







Faculty of Physics and Nuclear Engineering  
Master's Thesis Master's Degree in Nano Physics

**Simulation of Gas Sensors Based on Single Walled Zinc  
Oxide Nanotubes**

By:

**Asma Sedaghatparvar**

Supervisors:

**Dr. Tayebeh Movlarooy**

Advisor:

**Dr. Saeid Hessami Pilehrood**

**June 2019**