

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

رشته فیزیک گرایش حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی خواص فیزیکی جذب سطحی مولکول‌های گازی روی
نانولوله‌های تک جداره نیتريد بور (BN)

نگارنده: محبوبه امیری فدردی

استاد راهنما:

دکتر طیبه مولاروی

شهریور ۱۳۹۵

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم محبوبه امیری فدردی به شماره دانشجویی: ۹۲۰۲۶۵۴
تحت عنوان: بررسی خواص فیزیکی جذب سطحی مولکول‌های گازی روی نانولوله‌های تک
دیواره نیتريد بور (BN)

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با
درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		

امضاء	تحصیلات	نماینده تکمیلی	امضاء	اساتید داور
		نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
				نام و نام خانوادگی :
				نام و نام خانوادگی :

شکر شایان نثار ایزد منان که توفیق را رفیق راهم ساخت...

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی‌شان آرام بخش آلام زمینی‌ام

است

به استوارترین نکیه‌گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگی‌ام، چشمان پاک مادرم

به برادران و خواهرانم، هم‌ایمان، هم‌سنگی و پشتوانه‌های زندگی‌ام

که هرچه آموختم در کتب عشق شما آموختم و هرچه بگوختم قطره‌ای از دریای بی‌کران

مهربانی‌تان را سپاس تو انم گفتم

امروز هستی‌ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

باشد که حاصل تلاشم نسیم کونه غبار حسنی‌تان را بزداید

بوسه بردستان پر مهرتان

سپاس و قدردانی:

حمد بی پایان خدای علیم را که دوباره توفیق کسب ذره‌ای دیگر از خزانه علم بی پایانش را عطا فرمود. هرچند که شکر این نعمت را نمی‌توان به جای آورد اما به امید رضای تو ای صاحب علم، شکر و سپاس.

حال که به یاری پروردگار مهربان این‌کار به پایان رسیده است، بر خود لازم می‌دانم از استاد راهنمای گرانقدر، سرکارخانم دکتر طیبه مولاروی به پاس حمایت‌ها و هدایت‌هایشان در طول انجام این پایان‌نامه، تشکر و سپاس ویژه دارم که به تحقیق این در عمل، استاد اخلاق و علم بودند.

همچنین از اساتید ارجمند، آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و آقای دکتر سعید حسامی پيله رود که زحمت مطالعه و داوری این کار را متقبل شدند و نیز نماینده محترم تحصیلات تکمیلی، آقای دکتر سید ایمان حسینی کمال امتنان و سپاس را دارم. و نیز بر خود لازم می‌دانم، از تمامی اساتید بزرگوار گروه فیزیک و تمام عزیزانی که در طی این دوره‌ی تحصیلی مرا تشویق و یاری نمودند تشکر و قدردانی نمایم.

محبوبه امیری فدردی-شهریور ۱۳۹۵

تعهد نامه

اینجانب **محبوبه امیری فدردی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: **بررسی خواص فیزیکی جذب سطحی مولکول‌های گازی روی نانولوله‌های تک جداره نیتريد بور (BN)** تحت راهنمائی خانم دکتر **طیبه مولاروی** متعهد می‌شوم

- 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 شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » 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 ۱۳۹۵/۶/۱۶

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 شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

حسگرهای گازی به دلیل کاربرد وسیعشان در صنعت، محیط زیست و غیره توجه فراوانی را در دنیای علم به خود جلب نموده‌اند. نانولوله‌های نیتريدبور (BN) نیمرسانایی با پهنای گاف بزرگ است. خواص الکترونی آن مستقل از قطر، کایرالیته، تعداد دیواره لوله و دمای بالای محیط است. به دلیل این خواص بسیار عالی، به‌طور بالقوه برای برنامه‌های کاربردی در وسایل و قطعات نانو الکترونیک مانند حسگر نوپده دهنده است. در این پژوهش با استفاده از کد محاسباتی SIESTA بر پایه نظریه تابع چگالی و با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته GGA به بررسی جذب گازهای کربن مونوکسید، هیدروژن فلئورید، سیانوزن کلرید، فسژن و هیدروژن سولفید روی نانولوله تک جداره نیتريد بور زیگزاک (۶,۰) و آرمچیر (۳,۳) خالص و آلیش یافته با Al و Ga پرداخته شده است. برای این منظور ابتدا خواص الکترونی و ساختاری نانولوله‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. سپس مولکول‌های مورد نظر روی نانولوله‌ها جذب شده و در نهایت پایدارترین حالت جذب بدست آمده است. پایدارترین موقعیت جذب برای همه‌ی مولکول‌ها در حالت خالص روی مرکز شش ضلعی بدست آمد. برای بررسی حساسیت نانولوله‌ها و اثر جذب روی آن، خواص الکترونی نانولوله‌ها بعد از جذب مولکول‌های گازی و همچنین میزان بار انتقالی مورد بررسی قرار گرفته است. ساختارهای الکترونی نشان می‌دهد، نانولوله‌های زیگزاک و آرمچیر خالص قبل از جذب به ترتیب دارای گاف نواری، ۲/۶۷۷ و ۴/۲۲۴ الکترون ولت می‌باشد و بعد از جذب تغییرات گاف هر دو نوع نانولوله بسیار اندک است. نتایج بدست آمده تأثیر بسیار کم جذب مولکول‌های گازی بر خواص الکترونی نانولوله‌های خالص را نشان می‌دهد که می‌تواند بیانگر جذب فیزیکی باشد. با توجه به نتایج، نانولوله (۶,۰) BN حساسیت بهتری نسبت به جذب مولکول‌ها دارد. جهت دستیابی به نتایج بهتر نانولوله زیگزاک (۶,۰) توسط اتم‌های Al و Ga آلیش شده و به بررسی جذب مولکول‌ها روی نانولوله آلیش شده پرداخته شده است و با محاسبه انرژی جذب، پایدارترین موقعیت‌ها و فاصله تعادلی بدست آمده و به محاسبه مقدار بار انتقال یافته و خواص الکترونی پرداخته شده است. پایدارترین موقعیت جذب همه‌ی مولکول‌ها روی اتم ناخالصی بدست آمد. مقدار انرژی جذب برای پایدارترین موقعیت‌ها کاهش یافته است و در محدوده‌ی جذب شیمیایی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که با آلیش نانولوله خواص الکترونی بهبود یافته است و میزان رسانش و در نتیجه هدایت نانولوله افزایش یافته است. همچنین نتایج بیانگر این است که نانولوله نیتريد بور آلیش یافته با Al حسگر خوبی برای مولکول CNCl است.

کلمات کلیدی: نانولوله BN، حسگر گازی، کد محاسباتی SIESTA، گاف نواری، جذب.

مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱ - امیری فدردی، محبوبه؛ مولاروی، طیبه؛ (۱۳۹۴)، "مطالعه جذب سطحی مولکول CNCl روس سطح نانولوله تک جداره BN با استفاده از روش DFT"، اولین کنفرانس ملی فیزیک نانو و مواد از شبیه سازی تا صنعت، ۲۲ مهر ماه ۱۳۹۴، دانشگاه فسا، فسا.
- ۲ - امیری فدردی، محبوبه؛ مولاروی، طیبه؛ (۱۳۹۴)، "بررسی جذب مولکول H₂S روی سطح نانولوله تک جداره نیتريد بور"، کنفرانس سیستم های بس ذره ای (کپه ای و نانو مقیاس)، ۲۱ آبان ماه ۱۳۹۴، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.
- ۳ - امیری فدردی، محبوبه؛ مولاروی، طیبه؛ (۱۳۹۴)، "بررسی جذب مولکول HF روی سطح نانولوله تک جداره نیتريد بور" کنفرانس فیزیک محاسباتی ایران، ۳۰ دی و ۱ بهمن ۱۳۹۴، دانشگاه شهید رجایی، تهران.

فهرست مطالب

عنوان.....صفحه

فصل اول: حسگرها و نانوحسگرها.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ حسگر.....	۲
۳-۱ ساختار کلی یک حسگر.....	۳
۴-۱ خصوصیات حسگرها.....	۳
۵-۱ دسته بندی حسگرها بر مبنای کمیت‌های قابل اندازه گیری و نوع خاصیت اندازه گیری شده توسط حسگر.....	۴
۱-۵-۱ حسگرهای صوتی.....	۴
۲-۵-۱ حسگرهای مکانیکی.....	۴
۳-۵-۱ حسگرهای مغناطیسی.....	۴
۴-۵-۱ حسگرهای گرمایی.....	۴
۵-۵-۱ بیوحسگرها.....	۵
۶-۵-۱ حسگرهای گازی.....	۵
۶-۱ نانو حسگرها.....	۶
۱-۶-۱ استفاده از نانولوله‌ها در تولید نانو حسگرها.....	۷
۱-۶-۱-۱ نانولوله‌ها به عنوان حسگر گازی.....	۷
۲-۶-۱-۱ نانولوله‌ها به عنوان حسگرهای مکانیکی.....	۸
۷-۱ شماری از مولکول‌های گازی و تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی جذب و آشکارسازی آن‌ها توسط نانولوله‌ها.....	۹
۱-۷-۱ مولکول گازی مونوکسید کربن (CO).....	۹
۲-۷-۱ مولکول گازی هیدروژن فلئورید (HF).....	۱۰
۳-۷-۱ مولکول گازی سیانوزن کلرید (CNCL).....	۱۱
۴-۷-۱ مولکول گازی فسژن (COCL ₂).....	۱۱
۵-۷-۱ مولکول گازی هیدروژن سولفید (H ₂ S).....	۱۲

۱۳	۸-۱ جذب سطحی
۱۳	۱-۸-۱ انواع جذب سطحی
۱۴	۱-۱-۸-۱ جذب فیزیکی
۱۴	۲-۱-۸-۱ جذب شیمیایی
۱۵	فصل دوم: مروری بر نیتريد بور (BN).....
۱۶	۱-۲ مقدمه
۱۶	۲-۲ ساختارهای نیتريد بور
۱۹	۳-۲ نانوساختارهای نیتريد بور
۱۹	۴-۲ مروری بر کارهای انجام شده در زمینه حسگر گازی بر پایه نانولوله‌ها
۳۳	فصل سوم: نظريه تابع چگالی
۳۴	۱-۳ مقدمه
۳۴	۲-۳ نظريه تابعی چگالی
۳۴	۱-۲-۳ مسئله بس ذره ای
۳۶	۲-۲-۳ نظريه هوهنبرگ- کوهن
۳۷	۳-۲-۳ معادلات کوهن- شم
۳۹	۴-۲-۳ تقریب‌های تابعی تبادل همبستگی
۳۹	۱-۴-۲-۳ روش نیمه تجربی
۴۰	۲-۴-۲-۳ روش‌های نظری
۴۱	۵-۲-۳ SIESTA
۴۲	۱-۵-۲-۳ شبه پتانسیل
۴۳	۲-۵-۲-۳ مجموعه پایه
۴۴	۳-۵-۲-۳ تعداد پایه‌ها
۴۵	فصل چهارم: نتایج

۴۶	۱-۴ مقدمه
۴۶	۲-۴ نانولوله‌های نیتريد بور انتخاب شده
۴۷	۳-۴ بهينه سازى پارامترها
۴۷	۱-۳-۴ انرژی قطع
۴۸	۲-۳-۴ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون
۴۹	۳-۳-۴ تعیین پارامترهای ورودی نانولوله BN زیگزاگ و دسته صندلی
۴۹	۱-۳-۳-۴ انرژی قطع
۵۰	۲-۳-۳-۴ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون
۵۱	۳-۳-۳-۴ مجموعه پایه ها
۵۲	۴-۴ بررسی خواص فیزیکی نانولوله‌های خالص BN (زیگزاگ و دسته صندلی)
۵۲	۱-۴-۴ بهينه سازى ساختار
۵۳	۲-۴-۴ خواص ساختاری نانولوله‌های خالص BN
۵۳	۱-۲-۴-۴ ثابت شبکه
۵۴	۲-۲-۴-۴ طول و زوایای پیوند
۵۵	۳-۴-۴ خواص الکترونی نانولوله‌های (زیگزاگ، دسته صندلی) خالص BN
۵۵	۱-۳-۴-۴ بررسی ساختار نواری
۵۷	۲-۳-۴-۴ محاسبه چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)
۶۰	۵-۴ جذب مولکول‌های گازی
۶۱	۱-۵-۴ مدل‌سازی جذب فیزیکی
۶۲	۲-۵-۴ جذب مولکول‌های گازی هیدروژن سولفید (H_2S) روی سطح نانولوله BN
۶۶	۳-۵-۴ جذب مولکول‌های گازی فسژن ($COCl_2$) روی سطح نانولوله BN
۶۹	۴-۵-۴ جذب مولکول CO
۷۳	۵-۵-۴ جذب مولکول CNCL
۷۹	۱-۵-۵-۴ جذب مولکول HF
۸۵	۶-۵-۴ بررسی تاثیر جذب مولکول‌های گازی روی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌ها
۸۵	۱-۶-۵-۴ خواص ساختاری
۸۷	۷-۵-۴ بررسی خواص الکترونی
۸۷	۱-۷-۵-۴ ساختار نواری

۹۰ محاسبه‌ی چگالی حالت‌های کلی و جزئی پس از جذب
۹۳ آرایش نانولوله زیگزاگ با عناصر آلومینیوم و گالیوم
۹۴ محاسبات نانولوله آرایش یافته BN (۶,۰) و جذب مولکول‌های گازی روی آن
۹۴ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی آرایش یافته (۶,۰)
۹۶ بررسی خواص الکترونی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) BN آرایش یافته با AL و GA
۹۶ ساختار نواری نانولوله زیگزاگ (۶,۰) BN آرایش یافته
۹۷ بررسی چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آرایش یافته BN (۶,۰)
۹۸ شبیه سازی جذب مولکول‌ها
۱۰۵ بررسی تاثیر جذب مولکول‌های گازی روی خواص نانولوله‌های آرایش یافته
۱۰۵ خواص ساختاری
۱۰۶ بررسی خواص الکترونی
۱۰۶ ساختار نواری
۱۰۸ محاسبه‌ی چگالی حالت‌های کلی و جزئی پس از جذب
۱۱۱ جمع‌بندی و نتیجه گیری
۱۱۴ پیشنهادات برای آینده
۱۱۵ منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: جذب چند مولکول گاز بر روی یک حسگر گازی نانولوله ۸
- شکل ۱-۲: نحوه قرار گرفتن لایه‌ها : الف) نیتريد بور شش گوشي ب) گرافيت ۱۷
- شکل ۲-۲: مقایسه ساختار نوری یک لایه از: الف) نیتريد بور شش ضلعي ب) گرافن ۱۹
- شکل ۳-۲: مدل ساختاری نانولوله (a) BN (۸,۰) نمودار چگالی حالت نانولوله BN (۸,۰) ۲۰
- شکل ۴-۲: ساختارهای بهینه سازی شده سیستم HCOH-BNNT ۲۱
- شکل ۵-۲: ساختارهای بهینه سازی شده سیستم Si- HCOH-BNNT ۲۲
- شکل ۶-۲: نمودار چگالی حالت‌ها برای (a) : نانولوله BNNT آلايش شده با Si جایگزین اتم B ، b) : نانولوله BNNT آلايش شده با Si جایگزین اتم N ، c) نانولوله BNNT که مولکول HCOH از سمت اتم O روی اتم B جذب شده است، d) نانولوله BNNT که مولکول HCOH از سمت اتم O روی اتم N جذب شده است e) نانولوله BNNT آلايش شده با Si جایگزین اتم B که مولکول HCOH از سمت اتم O روی اتم Si جذب شده است، f) نانولوله BNNT آلايش شده با Si جایگزین اتم N که مولکول HCOH از سمت اتم O روی اتم Si جذب شده است ۲۳
- شکل ۷-۲: ساختار نانولوله BN : a) قبل از جذب مولکول SO₂ ، b) بعد از جذب مولکول SO₂ روی سایت B ، c) بعد از جذب مولکول SO₂ روی سایت N ۲۵
- شکل ۸-۲: ساختار نانولوله BN : a) آلايش شده با اتم Mn به جای اتم B ، b) آلايش شده با اتم Mn به جای اتم N ، c) بعد از جذب مولکول SO₂ روی سایت Mn_B نانولوله BN ، d) بعد از جذب مولکول SO₂ روی سایت Mn_N ۲۶
- شکل ۹-۲: نانولوله خالص دسته صندلي (۳,۳) انتخابی و موقعیت‌های مختلف جذب HF روی نانولوله BN ۲۷
- شکل ۱۰-۲: موقعیت‌های مختلف جذب استون روی نانولوله BN مورد بررسی: a) بالای اتم بور b) بالای اتم نیتروژن c) و d) روی پیوند BN e) وسط شش ضلعي BN ۳۰
- شکل ۱۱-۲: نمودار انرژی جذب مولکول استون روی نانولوله BN(۵,۰) بر حسب فاصله از سطح نانولوله در موقعیت‌های مختلف ۳۰

شکل ۲-۱۲: نمودار DOS پایدارترین حالت جذب سیستم: (a) استون/CNT (b) سیستم استون/BNNT ۳۲

شکل ۳-۱: روش حلقه خودسازگار برای حل معادله کوهن-شم ۳۹

شکل ۳-۲: الف) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی ب) شبه پتانسیل و پتانسیل حقیقی برای $l=3$ ۴۳

شکل ۴-۱: شمایی از ابرسلول نانولوله نیتريد بور الف) زیگزاگ (۶,۰) ب) دسته صندلی (۳,۳) ۴۶

شکل ۴-۲: فضای حقیقی شبکه بندی شده ۴۷

شکل ۴-۳: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل الف) نانولوله (۶,۰) ب) نانولوله (۳,۳) ۵۰

شکل ۴-۴: نمودار نقاط K در فضای وارون بر حسب انرژی کل الف) نانولوله زیگزاگ (۶,۰) ب) دسته صندلی (۳,۳) ۵۱

شکل ۴-۵: شماره اتم های شش ضلعی انتخابی نانولوله نیتريد بور الف) زیگزاگ (۶,۰) ب) دسته صندلی (۳,۳) ۵۴

شکل ۴-۶: ساختار نواری نانولوله های خالص تک جداره نیتريد بور: الف) زیگزاگ (۶,۰) ب) دسته صندلی (۳,۳) ۵۷

شکل ۴-۷: نمودار چگالی حالت های کل نانولوله های خالص BN : الف) زیگزاگ، ب) دسته صندلی ۵۹

شکل ۴-۸: نمودار چگالی حالت های جزئی نانولوله های خالص: BN الف) زیگزاگ (۶,۰) ب) دسته صندلی (۳,۳) ۵۹

شکل ۴-۹: نمایش چهار حالت (جایگاه فعال) جذب مولکول روی سطح نانولوله نیتريد بور: (۱) بالای اتم B (۲) بالای اتم N (۳) روی عمود منصف پیوند B-N (۴) بالای مرکز شش ضلعی BN ۶۱

شکل ۴-۱۰: چند نمونه از مدل سازی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) نیتريد بور در حضور مولکول H_2S : (۱) روی عمود منصف پیوند BN (۲) روی اتم N (۳) روی اتم B (۴) بالای مرکز شش ضلعی BN ۶۳

شکل ۴-۱۱: نمودار انرژی جذب مولکول H_2S روی نانولوله BN (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن ۶۴

شکل ۴-۱۲: نمودار انرژی جذب مولکول H_2S روی نانولوله BN (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن ۶۶

شکل ۴-۱۳: نمونه هایی از مدل سازی جذب مولکول $COCl_2$ روی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) نیتريد بور

۱) $COCl_2$ بالای اتم B از سمت اتم Cl (۲) بالای اتم B از سمت اتم O (۳) بالای اتم N از سمت اتم Cl

۴) بالای اتم N از سمت اتم O (۵) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم Cl (۶) بالای مرکز شش ضلعی BN از سمت اتم O (۷) روی عمود منصف پیوند B-N از سمت اتم O (۸) روی عمود منصف پیوند B-

N از سمت اتم CL ۶۷

شکل ۴-۱۴: نمودار انرژی جذب مولکول COCl_2 روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن ۶۸

شکل ۴-۱۵: نمودار انرژی جذب مولکول COCl_2 روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن ... ۶۸

شکل ۴-۱۶: نمونه هایی از جذب مولکول CO روی نانولوله BN: الف) محور مولکول عمود با محور نانولوله
 ب) محور مولکول موازی محور نانولوله. جذب مولکول در هر دو قسمت بصورت: ۱) روی عمود منصف
 پیوند B-N از سمت اتم C (۲) روی عمود منصف پیوند B-N از سمت اتم O (۳) بالای اتم N از سمت اتم
 C (۴) بالای اتم B از سمت اتم C (۵) بالای اتم B از سمت اتم O (۶) بالای اتم N از سمت اتم O (۷) بالای
 مرکز شش ضلعی از سمت اتم O (۸) بالای مرکز شش ضلعی از سمت اتم C ۶۹

شکل ۴-۱۷: نمودار انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت
 افقی ۷۰

شکل ۴-۱۸: نمودار انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت
 عمودی ۷۲

شکل ۴-۱۹: نمودار انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت
 افقی ۷۲

شکل ۴-۲۰: نمودار انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت
 عمودی ۷۳

شکل ۴-۲۱: چند نمونه از مدل سازی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) نیتريد بور در حضور مولکول CNCL الف)
 محور مولکول عمود با محور نانولوله ب) محور مولکول موازی محور نانولوله. جذب مولکول در هر دو
 قسمت بصورت: ۱) روی اتم B از سمت اتم Cl (۲) روی اتم B از سمت اتم N (۳) روی اتم N از سمت اتم
 N (۴) روی اتم N از سمت اتم N (۵) روی عمود منصف پیوند B-N از سمت اتم N (۶) روی عمود منصف
 پیوند B-N از سمت اتم Cl (۷) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم Cl (۸) بالای مرکز شش
 ضلعی BN از سمت اتم N ۷۵

شکل ۴-۲۲: نمودار انرژی جذب مولکول CNCL روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت
 عمودی ۷۶

شکل ۴-۲۳: نمودار انرژی جذب مولکول CNCL روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت
 افقی ۷۶

شکل ۴-۲۴: نمودار انرژی جذب مولکول CNCL روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت عمودی ۷۸

شکل ۴-۲۵: نمودار انرژی جذب مولکول CNCL روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت افقی ۷۸

شکل ۴-۲۶: چند نمونه از مدل سازی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) نیتريد بور در حضور مولکول HF (الف) محور مولکول عمود با محور نانولوله (ب) محور مولکول موازی محور نانولوله. جذب مولکول در هر دو قسمت بصورت: (۱) بالای اتم B از سمت اتم F (۲) بالای اتم N از سمت اتم F (۳) روی عمود منصف پیوند B-N از سمت اتم F (۴) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم F ۷۹

شکل ۴-۲۷: نمودار انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت عمودی ۸۰

شکل ۴-۲۸: نمودار انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت افقی ۸۲

شکل ۴-۲۹: نمودار انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت عمود ۸۲

شکل ۴-۳۰: نمودار انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت افقی ۸۳

شکل ۴-۳۱: شش ضلعی مقابل مولکول ها و شماره اتم ها ۸۵

شکل ۴-۳۲: ساختار نواری: نانولوله های BN خالص (۱) زیگزاگ ((۶,۰) ۲) دسته صندلی (۳,۳) و مولکول های گازی (۳ HF (۴ H2S (۵ COCL2 (۶ CNCL (۷ CO ۸۸

شکل ۴-۳۳: ساختار نواری نانولوله های BN (الف) زیگزاگ ((۶,۰) ب) دسته صندلی (۳,۳) پس از جذب مولکول های گازی (۱ HF (۲ H2S (۳ COCL2 (۴ CNCL (۵ CO ۸۸

شکل ۴-۳۴: چگالی حالت های کلی: نانولوله های خالص BN (۱) زیگزاگ ((۶,۰) ۲) دسته صندلی (۳,۳) و مولکول های گازی (۳ HF (۴ H2S (۵ COCL2 (۶ CNCL (۷ CO ۹۰

شکل ۴-۳۵: چگالی حالت های کلی نانولوله های BN (الف) زیگزاگ ((۶,۰) ب) دسته صندلی (۳,۳) پس از جذب مولکول های گازی (۱ HF (۲ H2S (۳ COCL2 (۴ CNCL (۵ CO ۹۱

شکل ۴-۳۶: چگالی حالت های جزئی نانولوله های BN (الف) زیگزاگ ((۶,۰) ب) دسته صندلی (۳,۳) پس از

جذب مولکول‌های گازی (۱) HF (۲) H₂S (۳) COCL₂ (۴) CNCL (۵) CO ۹۲
 شکل ۴-۳۷: ساختار نانولوله BN الف) خالص ب) آرایش یافته با Al یا Ga ۹۴
 شکل ۴-۳۸: موقعیت و شماره اتم‌های شش ضلعی نانولوله BN آرایش شده با Al و Ga ۹۵
 شکل ۴-۳۹: ساختار نواری نانولوله BN (۶,۰) : الف) خالص ب) آرایش یافته با Al ج) آرایش یافته با Ga ۹۷
 شکل ۴-۴۰: نمودار چگالی حالت‌های کل نانولوله (۶,۰) الف) خالص ب) آرایش شده با Al ب) آرایش شده با Ga ۹۷
 شکل ۴-۴۱: نمودار چگالی حالت‌های جزئی نانولوله (۶,۰) الف) خالص ب) آرایش شده با Al ب) آرایش شده با Ga ۹۷
 شکل ۴-۴۲: نمونه‌هایی از شبیه‌سازی جذب سطحی مولکول‌های: الف) H₂S ب) CO ج) CNCL د) HF روی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) نیتريد بور پس از آرایش ۹۹
 شکل ۴-۴۳: ساختار نواری نانولوله‌های BN آرایش یافته با: الف) Al ب) Ga : ساختار نواری نانولوله آرایش یافته (۱) قبل از جذب ، ساختار نواری نانولوله آرایش یافته پس از جذب مولکول‌های (۲) ۱۰۷
 شکل ۴-۴۴: چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های BN الف) قبل از جذب : (۱) آرایش یافته با Al (۲) آرایش یافته با Ga ب) آرایش یافته با Al بعد از جذب مولکول‌های : (۱) CNCL (۲) CO (۳) H₂S (۴) HF ج) آرایش یافته با Ga بعد از جذب مولکول‌های : (۱) CNCL (۲) CO (۳) H₂S (۴) HF ۱۰۹
 شکل ۴-۴۵: چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌های BN الف) خالص : (۱) آرایش یافته با Al (۲) آرایش یافته با Ga ب) آرایش یافته با Al پس از جذب مولکول‌های (۱) CNCL (۲) CO (۳) H₂S (۴) HF . ج) آرایش یافته با Ga پس از جذب مولکول‌های (۱) CNCL (۲) CO (۳) H₂S (۴) HF ۱۱۰

فهرست جداول

- جدول ۱-۲: مقادیر محاسبه شده برای سیستم‌های BNNT-HCOH ۲۳
- جدول ۲-۲: انرژی جذب، گاف نواری، طول پیوند اتم H و F و فاصله‌ی تعادلی موقعیت‌های مختلف جذب مولکول HF روی نانولوله BN..... ۲۷
- جدول ۳-۲: انرژی HOMO، LUMO، گاف نواری، انرژی جذب، دوقطبی مغناطیسی و طول پیوند اتم H-F برای موقعیت‌های مختلف جذب اتم HF روی نانولوله BN داپت شده با اتم C ۲۸
- جدول ۱-۴: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله خالص تک جداره زیگزاگ ((۶,۰) و دسته‌ی صندلی (۳,۳) ۴۹
- جدول ۲-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای نانو لوله خالص BN زیگزاگ ((۶,۰) و دسته‌ی صندلی (۳,۳) ۵۱
- جدول ۳-۴: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانولوله‌های (دسته‌ی صندلی و زیگزاگ) BN خالص ۵۳
- جدول ۴-۴: پارامتر ثابت شبکه در راستای محوری c (طول نانولوله) و قطر نانولوله‌های خالص BN..... ۵۴
- جدول ۵-۴: طول پیوندهای بین اتم‌های B و N شش ضلعی مقابل مولکول جذب شده (مقادیر بر حسب آنگستروم)..... ۵۴
- جدول ۶-۴: زوایای بین اتم‌های بور و نیتروژن شش ضلعی مقابل مولکول جذب شده (مقادیر بر حسب درجه) ۵۵
- جدول ۷-۴: گاف نواری نانولوله‌های خالص BN و موقعیت تراز فرمی آن‌ها نسبت به نوارهای انرژی ... ۵۷
- جدول ۸-۴: مقدار و نوع گاف نواری بدست آمده و مقایسه با کار دیگران ۵۷
- جدول ۹-۴: معرفی اتم‌های تشکیل دهنده‌ی ساختارها در این پژوهش ۶۰
- جدول ۱۰-۴: انرژی جذب مولکول H₂S روی سطح نانولوله‌ی نیتريد بور ((۶,۰) در موقعیت‌های مختلف ۶۵
- جدول ۱۱-۴: انرژی جذب مولکول H₂S روی سطح نانولوله‌ی نیتريد بور ((۳,۳) در موقعیت‌های مختلف ۶۵
- جدول ۱۲-۴: انرژی جذب مولکول COCl₂ روی سطح نانولوله‌ی نیتريد بور ((۶,۰) در موقعیت‌ها و فواصل مختلف ۶۷
- جدول ۱۳-۴: انرژی جذب مولکول COCl₂ روی سطح نانولوله‌ی نیتريد بور ((۳,۳) در موقعیت‌ها و

فواصل مختلف	۶۸
جدول ۴-۱۴: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله BN (۶,۰) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت افقی	۷۱
جدول ۴-۱۵: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله BN (۶,۰) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت عمودی	۷۱
جدول ۴-۱۶: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله BN (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت افقی	۷۲
جدول ۴-۱۷: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله BN (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت عمودی	۷۳
جدول ۴-۱۸: انرژی جذب مولکول CNCL روی نانولوله BN (۶,۰) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت عمودی	۷۶
جدول ۴-۱۹: انرژی جذب مولکول CNCL روی نانولوله BN (۶,۰) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت افقی	۷۷
جدول ۴-۲۰: انرژی جذب مولکول CNCL روی نانولوله BN (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت عمودی	۷۷
جدول ۴-۲۱: انرژی جذب مولکول CNCL روی نانولوله BN (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت افقی	۷۸
جدول ۴-۲۲: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله BN (۶,۰) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت عمودی	۸۱
جدول ۴-۲۳: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله BN (۶,۰) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت افقی	۸۱
جدول ۴-۲۴: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله BN (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت عمودی	۸۲
جدول ۴-۲۵: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله BN (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت افقی	۸۳
جدول ۴-۲۶: مقدار انرژی، موقعیت جذب و فاصله ی جذب پایدارترین ساختارهای بررسی شده	۸۴

جدول ۴-۲۷: طول پیوندهای B-N نانولوله (۶,۰) پس از جذب مولکول‌ها (کلیه مقادیر بر حسب آنگستروم می‌باشد).....	۸۶
جدول ۴-۲۸: طول پیوندهای B-N نانولوله (۳,۳) پس از جذب مولکول‌ها (کلیه مقادیر بر حسب آنگستروم می‌باشد).....	۸۶
جدول ۴-۲۹: زوایای شش ضلعی B-N نانولوله (۶,۰) پس از جذب مولکول‌ها (مقادیر بر حسب درجه می‌باشد).....	۸۶
جدول ۴-۳۰: زوایای شش ضلعی B-N نانولوله (۳,۳) پس از جذب مولکول‌ها (مقادیر بر حسب درجه می‌باشد).....	۸۷
جدول ۴-۳۱: گاف نواری ساختارهای BN (۶,۰) پس از جذب و موقعیت تراز فرمی آن‌ها نسبت به نوارهای انرژی.....	۸۹
جدول ۴-۳۲: گاف نواری ساختارهای BN (۳,۳) پس از جذب و موقعیت تراز فرمی آن‌ها نسبت به نوارهای انرژی.....	۸۹
جدول ۴-۳۳: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانولوله‌های (دسته صندلی-زیگزاگ) BN خالص....	۹۳
جدول ۴-۳۴: طول پیوندهای بین اتم‌های بور و نیتروژن شش ضلعی BN در نانولوله آرایش یافته.....	۹۵
جدول ۴-۳۵: زوایای بین اتم‌های بور و نیتروژن شش ضلعی BN در نانولوله آرایش یافته (مقادیر بر حسب درجه).....	۹۵
جدول ۴-۳۶: گاف نواری نانولوله آرایش یافته و موقعیت تراز فرمی.....	۹۶
جدول ۴-۳۷: انرژی جذب مولکول H ₂ S روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) آلییده شده با Al در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N از نانولوله BN (۲) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN (۳) روی اتم Al از نانولوله (۴) بالای مرکز شش ضلعی B-N.....	۹۹
جدول ۴-۳۸: انرژی جذب مولکول H ₂ S روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) آلییده شده با Ga در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N از نانولوله BN (۲) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN (۳) روی اتم Al از نانولوله (۴) بالای مرکز شش ضلعی B-N.....	۱۰۰
جدول ۴-۳۹: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) آلییده شده با Al در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N نانولوله از سمت اتم O (۲) روی اتم N نانولوله از سمت اتم C (۳) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم O (۴) روی عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم C (۵) روی اتم Al	

نانولوله از سمت اتم O (۶) روی اتم Al نانولوله از سمت اتم C (۷) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم O (۸) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم C ۱۰۰

جدول ۴-۴۰: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) آلاینده شده با Ga در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N نانولوله از سمت اتم O (۲) روی اتم N نانولوله از سمت اتم C (۳) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم O (۴) روی عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم C (۵) روی اتم Ga نانولوله از سمت اتم O (۶) روی اتم Ga نانولوله از سمت اتم C (۷) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم O (۸) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم C ۱۰۱

جدول ۴-۴۱: انرژی جذب مولکول CNCL روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) آلاینده شده با Al در موقعیت‌های مختلف: روی اتم N نانولوله از سمت اتم CL (۲) روی اتم N نانولوله از سمت اتم N (۳) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم CL (۴) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم N (۵) روی اتم Al نانولوله از سمت اتم CL (۶) روی اتم Al نانولوله از سمت اتم N (۷) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم CL (۸) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم N ۱۰۱

جدول ۴-۴۲: انرژی جذب مولکول CNCL روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) آلاینده شده با Ga در موقعیت‌های مختلف: روی اتم N نانولوله از سمت اتم CL (۲) روی اتم N نانولوله از سمت اتم N (۳) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم CL (۴) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم N (۵) روی اتم Ga نانولوله از سمت اتم CL (۶) روی اتم Ga نانولوله از سمت اتم N (۷) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم CL (۸) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم N ۱۰۲

جدول ۴-۴۳: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) آلاینده شده با Al در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N از نانولوله BN (۲) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN (۳) روی اتم Al از نانولوله (۴) بالای مرکز شش ضلعی B-N ۱۰۲

جدول ۴-۴۴: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) آلاینده شده با Ga در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N از نانولوله BN (۲) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN (۳) روی اتم Ga از نانولوله (۴) بالای مرکز شش ضلعی B-N ۱۰۳

جدول ۴-۴۵: مقدار انرژی جذب، موقعیت جذب و فاصله ی جذب پایدارترین ساختارهای بررسی شده روی نانولوله آرایش یافته با Al و Ga ۱۰۴

جدول ۴-۴۶: طول پیوندهای نانولوله آرایش شده با Al پس از جذب مولکول‌ها (مقادیر بر حسب

- ۱۰۵..... (آنگستروم می باشد)
- جدول ۴-۴۷: طول پیوندهای نانولوله آلایش شده با Ga پس از جذب مولکولها (مقادیر بر حسب
- ۱۰۵..... (آنگستروم می باشد)
- جدول ۴-۴۸: زوایای شش ضلعی نانولوله آلایش شده با Al پس از جذب مولکولها (مقادیر بر حسب
- ۱۰۵..... (درجه می باشد)
- جدول ۴-۴۹: زوایای شش ضلعی نانولوله آلایش شده با Ga پس از جذب مولکولها (مقادیر بر حسب
- ۱۰۶..... (درجه می باشد)
- جدول ۴-۵۰: گاف نواری ساختارهای BN آلایش شده با Al پس از جذب و موقعیت تراز فرمی آن ها
- ۱۰۸.....
- جدول ۴-۵۱: گاف نواری ساختارها ی BN آلایش شده با Ga پس از جذب و موقعیت تراز فرمی آن ها
- ۱۰۸.....

فصل اول

حسگرها و نانوحسگرها

۱-۱ مقدمه

در محیط پیرامون ما گازهای آلاینده زیادی وجود دارند که منبع تولید هرکدام از این گازها و آلاینده‌ها صنایع، اتومبیل و منازل هستند. همچنین گازهای آلاینده زیادی در معادن و حتی جنگ‌ها تولید می‌شود. نتیجه این آلاینده‌ها، تولید باران‌های اسیدی، اثرات گلخانه‌ای، تخریب لایه اوزون، مسمومیت، بیماری و حتی مرگ انسان‌ها و موجودات زنده ناشی از آنها است. برای تشخیص این گازهای مہلک به ابزاری به نام حسگر^۱ نیاز داریم. در این فصل ابتدا به معرفی حسگر، خصوصیات حسگرها، انواع حسگرها، نانوحسگرها و انواع آن می‌پردازیم، در ادامه توضیحی درباره‌ی کاربرد نانولوله‌ها در تولید نانو حسگرها و مروری بر تعدادی از مولکول‌های گازی و تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی جذب و آشکارسازی آنها توسط نانولوله‌ها داریم. در انتها درباره‌ی جذب سطحی و انواع آن توضیحاتی خواهیم داشت.

۲-۱ حسگر

حسگر یک وسیله‌ی الکتریکی است که می‌تواند پارامترهای فیزیکی از قبیل حرارت، فشار، نیرو و تغییر مقاومت الکتریکی را اندازه‌گیری نموده و آنها را به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل کند و توسط یک نمایشگر نشان دهد. با توجه به این که کلیه تغییرات بوجود آمده در مواد قابل طبقه‌بندی در دو دسته‌ی فیزیکی و شیمیایی هستند، لذا به کمک حسگرها می‌توان تقریباً تمام وقایع و حوادث انجام شده در محیط مادی را آشکار و ثبت نمود. حسگر، اطلاعاتی را در مورد سیگنال‌های فیزیکی و شیمیایی در بر دارد که به طور مستقیم توسط حواس ما نمی‌تواند درک شود. حسگرها در واقع ابزارهایی هستند که تحت شرایط خاص از خود واکنش‌های پیش‌بینی شده و مورد انتظار نشان می‌دهند. شاید بتوان دماسنج را جزء اولین حسگرهایی دانست که بشر ساخت [۲،۱].

¹ sensor

۳-۱ ساختار کلی یک حسگر

در طراحی یک حسگر دانشمندان علوم مختلف نظیر بیوشیمی، بیولوژی، الکترونیک، شاخه‌های مختلف شیمی و فیزیک نقش دارند. قسمت اصلی یک حسگر، عنصر حسگر است که با یک آشکارساز در تماس است. حاصل برهم‌کنش عنصر حسگر با گونه‌ی مورد نظر، در یک نمونه‌ی پیچیده، ایجاد تغییر در ساختار الکترونیکی گیرنده‌های موجود در عنصر حسگر می‌باشد که این تغییرات بصورت سیگنال‌هایی به آشکارساز ارسال و از این طریق به سیگنال‌های خروجی قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌شوند. بر این اساس عامل اصلی و تعیین کننده در عملکرد یک حسگر کیفیت برهم‌کنش بین عنصر حسگر و محیط است. بخش قابل ملاحظه‌ای از تحقیقات و تلاش‌های دانشمندان بر روی ارتقای کیفیت برهم‌کنش حسگرها با مواد، از طریق پیشنهاد مواد و ساختارهای جدید به عنوان عنصر حسگر تمرکز یافته است.

۴-۱ خصوصیات حسگرها

عوامل مختلفی در کارایی یک حسگر مؤثر هستند که از آن جمله می‌توان به حساسیت، انتخاب پذیری و پایداری اشاره نمود. به طور کلی یک حسگر ایده آل باید خصوصیات زیر را داشته باشد:

- سیگنال خروجی باید متناسب با نوع و میزان گونه هدف باشد.
- بسیار اختصاصی نسبت به گونه مورد نظر عمل کند.
- قدرت تفکیک و گزینش پذیری بالایی داشته باشد.
- تکرار پذیری و صحت بالایی داشته باشد.
- سرعت پاسخ دهی بالایی داشته باشد.
- به عوامل مزاحم محیطی مانند دما، قدرت یونی محیط و غیره پاسخ ندهد [۳].

۵-۱ دسته بندی حسگرها بر مبنای کمیت‌های قابل اندازه‌گیری و نوع خاصیت اندازه‌گیری

شده توسط حسگر

یکی از دسته بندی انواع حسگرها، تفاوت در کمیت قابل اندازه‌گیری در حسگرها می‌باشد. بر این

مبنا حسگرها به صورت زیر دسته بندی می‌شوند [۴].

۱-۵-۱ حسگرهای صوتی^۱

حسگرهای صوتی، امواج کشسان را در محدوده فرکانسی مگاهرتز تا محدوده پایین گیگاهرتز برای اندازه‌گیری مقادیر کمیت‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به کار می‌گیرند. امروزه این نوع حسگرها در سیستم‌های حمل و نقل هوایی، نظامی، کنترل احتراق اتومبیل‌ها و به طور نوعی در علوم پزشکی به عنوان حسگرهای زیستی کاربرد پیدا کرده اند.

۲-۵-۱ حسگرهای مکانیکی^۲

همه‌ی حسگرهای مکانیکی بر پایه برخی اصول فیزیکی، سیگنال مکانیکی را به الکتریکی تبدیل می‌کنند.

۳-۵-۱ حسگرهای مغناطیسی^۳

یک حسگر مغناطیسی قطعه‌ای است که توانایی حسگری میدان مغناطیسی و استخراج اطلاعات از آن را دارد. این حسگر میدان مغناطیسی را به یک سیگنال الکتریکی مناسب تبدیل می‌کند. برای ساخت یک حسگر مغناطیسی، از نانو ذرات مغناطیسی استفاده می‌شود.

۴-۵-۱ حسگرهای گرمایی^۴

حسگرهای ترمومکانیکی، حسگرهای ترمومقاومتی و ترموکوپل‌ها در این دسته قرار می‌گیرند.

1 Acoustic sensors
2 Mechanical sensors
3 Magnetic sensors
4 Thermal sensors

۱-۵-۵ بیوحسگرها^۱

بیوحسگر نام گروهی از حسگرها است که به گونه‌ای طراحی شده‌اند تا بتوانند تنها با یک ماده خاص واکنش نشان دهند. این حسگرها مختلف اند، اما جدای از نوعشان، همگی دارای ساز و کاری مشترک‌اند.

۱-۵-۶ حسگرهای گازی^۲

گازها کمیت مورد اندازه گیری کلیدی در بسیاری از زمینه های صنعتی و مصارف خانگی هستند. در دهه گذشته تقاضای ویژه ای برای آشکارسازی و کنترل گازها به خاطر آگاهی از لزوم حفاظت از محیط زیست ایجاد شد. حسگرهای گازی در زمینه‌های مختلفی از جمله آشکارسازی گازهایی مانند (SO_x) (H_2 , CH_4 , CO , O_3 , NH_3 , NO_x) به صورت منفرد و تشخیص بویها [۵] کاربرد پیدا کرده اند. حسگرهای گازی را بر اساس میزان استفاده و نوع فناوری ساخت به سه گروه تقسیم می کنند: حسگرهای گازی حالت جامد، سیستمهای طیف نگاری، حسگرهای گازی اپتیکی [۶،۷].

- سیستم‌های طیف نگاری بر پایه تحلیل مستقیم جرم ملکولی یا طیف ارتعاشی گاز هدف قرار دارند. این حسگرها به طور کلی ترکیبی از گازهای متفاوت را با دقتی خوب اندازه گیری می کنند. کروماتوگرافی جرمی و طیف سنجی جرمی مهم ترین سیستم‌های حسگر گاز طیف نگاری هستند.
- حسگرهای اپتیکی، طیف جذبی گازی که با نور تحریک شده است را اندازه گیری می کنند. این نوع از حسگرها نیازمند یک سیستم پیچیده، شامل یک منبع تولید نور تک رنگ و یک حسگر اپتیکی برای تحلیل طیف جذبی می باشند.
- حسگرهای حالت جامد بهترین گزینه برای گسترش حسگرهای گازی تجاری به حساب می آیند. برتری این حسگرها نظیر اندازه کوچک، حساسیت بالا در آشکارسازی غلظت‌های کم در محدوده وسیعی از ترکیبات شیمیایی گازی آن‌ها را مورد توجه قرار داده است. قیمت این حسگرها پایین

1 Biosensors
2 gas sensors

است در حالی که سیستم‌های آنالیز سنتی نظیر طیف سنجی جرم و کروماتوگرافی برای مصارف خانگی بسیار گران و حجیم می‌باشند.

۱-۶ نانو حسگرها^۱

حسگرهای گازی به دلیل کاربرد وسیع شان در کارخانه، صنعت، نظارت محیط زیست، دارورسانی و غیره توجه فراوانی را در دنیای علم به خود جلب نموده‌اند. به‌طور کلی وظیفه و روش کار حسگرها، جذب، تشخیص و دفع مولکول‌های گازی روی یک ماده حساس می‌باشد و کاملاً مشخص است که هرچه سطح ویژه ماده حساس بیشتر باشد، سطح تماس بین مولکول‌های گازی و حسگر افزایش می‌یابد که به افزایش قابل ملاحظه حساسیت آن می‌انجامد. پیشرفت دانش و تکنولوژی در دو دهه‌ی اخیر امکان طراحی و ساخت حسگرهای حالت جامد با ابعاد فیزیکی کوچک و قابلیت‌های بیشتر را فراهم ساخته است. حسگرهای امروزی دارای حساسیت نسبتاً بالایی بوده و قادر به آشکارسازی مقادیر ناچیزی از گاز، گرما و یا تشعشع هستند. با این وجود هنوز در برخی زمینه‌ها نیاز به ساخت حسگرهای جدید با قابلیت آشکارسازی بهتر مواد و تشعشعات احساس می‌شود و ارتقای کیفیت حسگرها نیازمند کشف مواد و ابزارهای جدید است. تلاش‌های زیادی برای بهبود کارایی حسگرها انجام گرفته است که در این زمینه می‌توان به تحقیق انجام شده بر روی مواد حسی جدید و به ویژه ساختارهای نانو شامل نانولوله‌ها^۲، نانومیله‌ها^۳، نانو تسمه‌ها^۴ و نانو سیم‌ها^۵ اشاره نمود. با توجه به اینکه هر کدام از این نانوساختارها نیز خود می‌توانند از کربن، فلز، پلیمر، اکسید فلزی، و غیره ساخته شوند، بنابراین طیف گسترده‌ای از مواد برای کاربرد در حسگرها مطرح شده و این امر به نوبه‌ی خود دامنه‌ی تحقیقات عملی و نظری انجام شده بر خواص حسگری ساختارهای نانو را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. نانو حسگرها ابزار بسیار ریزی

1 Nanosensors
2 Nanotubes
3 Nanorods
4 Nano belts
5 Nanowires

هستند که به 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 و قادر به شناسایی و پاسخ به محرک های فیزیکی در مقیاس نانو می باشند. بررسی های محققین نشان داده که بکارگیری ساختارهای نانو می تواند کارایی حسگرها را بهبود بخشیده و قابلیت کاربرد آنها را به عنوان حسگر بیولوژیکی، حسگر الکتروشیمیایی، حسگر گازی، حسگر نوری، حسگر جهت یابی و غیره مطرح سازد. همچنین نانو حسگرها برای تشخیص سم ها، داروها، مین های دفن شده در زمین، مواد منفجره و نانوذرات موجود در هوا به کار برده می شوند [۸].

۱-۶-۱ استفاده از نانولوله ها در تولید نانو حسگرها

یک نانولوله ممکن است شامل فقط یک لایه از گرافیت باشد (نانولوله تک جداره^۱) و یا از تعدادی نانولوله های متحدالمرکز تشکیل شده باشد که نانولوله چند جداره^۲ نامیده می شود. در حسگرها برای به حداکثر رساندن واکنش های سطح نیاز به موادی است که نسبت حجم به سطح بالایی داشته باشند. از جمله ویژگی های مهم نانولوله ها نسبت سطح به حجم بالای آنهاست که مورد توجه محققین قرار گرفته است. جذب فیزیکی و شیمیایی گازها در نانولوله ها باعث تغییر رسانش آنها می شود که می توان آن را به عنوان پارامتر حسگری در نظر گرفت. ساختار الکترونیکی گاز هدف در مجاورت نانولوله موجب تغییر قابل اندازه گیری در هدایت الکتریکی نانولوله می شود [۸].

به طور کلی کاربرد نانولوله ها در حسگرها را می توان به دو دسته ی حسگرهای گازی و حسگرهای مکانیکی تقسیم نمود.

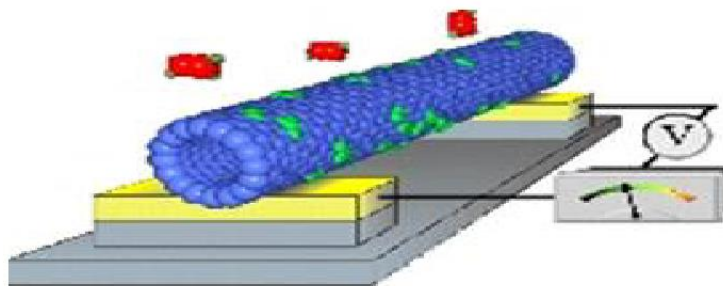
۱-۱-۶-۱ نانولوله ها به عنوان حسگر گازی

این حسگرها می توانند در دمای اتاق غلظت های بسیار اندکی از مولکول های گازی را با حساسیت

1 Single walled nanotubes

2 Multi walled nanotubes

بسیار بالا آشکار کنند. حسگرهای تهیه شده از نانولوله‌های تک جداره دارای حساسیت بالایی بوده و در دمای اتاق نیز زمان واکنش سریعی دارند. این خصوصیات نتایج مهمی در کاربردهای تشخیصی دارند. به عنوان مثال در صنعت همواره خطر نشت گازهای سمی وجود دارد و شناسایی این گازها در غلظت‌های پایین با حسگرهای گازی رایج به کندی و با تاخیر انجام می‌گیرد و این واقعیت لزوم استفاده از حسگرهای سریع‌تر و دقیق‌تر را ایجاب می‌کند. اولین نانوحسگر گازی در سال ۲۰۰۰ برای شناسایی دیوکسین ساخته شد. این حسگر شامل یک نانولوله چند جداره بوده و قادر است تا ۱۰۳۴ برابر جاذب‌هایی نظیر کربن فعال دیوکسین را به خود جذب و حضور آن را آشکار نماید. در شکل (۱-۱) ساختار یک حسگر گازی بر مبنای نانولوله‌های تک لایه به‌طور شماتیکی نشان داده شده است.



شکل ۱-۰: جذب چند مولکول گاز بر روی یک حسگر گازی نانولوله (در این حالت جریان ایجاد شده در نانولوله تغییر می‌یابد و شناساگر این تغییر را نشان می‌دهد)

۱-۶-۱-۲ نانولوله‌ها به عنوان حسگرهای مکانیکی

بررسی‌های محققین نشان داده است هنگامی که بخشی از یک نانولوله به سمت بالا یا پایین حرکت داده شود، یک تغییر هدایت الکتریکی، متناسب با تغییر شکل مکانیکی نانولوله، ایجاد خواهد شد. این بررسی به وضوح امکان استفاده از نانولوله‌ها را به عنوان حسگر مکانیکی نشان می‌دهد [۹].

۷-۱ شماری از مولکول‌های گازی و تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی جذب و آشکارسازی آن‌ها

توسط نانولوله‌ها

همانگونه که در قسمت قبل بیان شد یکی از انواع حسگرهای گازی، نانولوله‌ها هستند. یک نانولوله مانند صفحه‌ی گرافینی است که به شکل لوله در آمده است. اگر اتم‌های سازنده‌ی این صفحه کربن باشد، نانولوله کربنی و اگر از اتم‌های مختلف مانند Si و C یا B و N به صورت یکی در میان با یک پیوند کنار هم قرار گرفته باشند به آن‌ها نانولوله‌های سیلیکون کارباید (SiC) و نیتريد بور (BN) اطلاق می‌شود. بسته به این‌که چگونه دو سر صفحه‌ی گرافینی به هم متصل شده باشند، انواع مختلفی از نانولوله‌ها را خواهیم داشت. نانولوله‌ها به دلیل خواص منحصر بفردی همچون سختی، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا کاربردهای فراوانی دارند که از آن میان می‌توان به سنسورهای گازی اشاره داشت. قابلیت نانولوله‌ها برای استفاده در حسگرهای گازی ناشی از توخالی بودن و سطح تماس زیاد آن‌ها است. این سطح تماس متشکل از دیواره خارجی نانولوله و قسمت‌های توخالی مرکزی آن است. در این قسمت به بررسی تعدادی از مولکول‌های گازی و تحقیقات انجام شده روی آن‌ها را که به منظور آشکارسازی آن‌ها از نانولوله‌ها استفاده شده است، می‌پردازیم.

۷-۱-۱ مولکول گازی مونوکسید کربن (CO)

مونوکسید کربن گازی است که در اثر سوختن ناقص سوخت‌های فسیلی مانند نفت، گاز، بنزین، گازوئیل و زغال چوب حاصل می‌شود. این گاز بی رنگ، بی بو و بی مزه است، بنابراین مسمومیت با آن به سادگی رخ می‌دهد. مسمومیت با گاز مونوکسید کربن دارای علائم متعددی از جمله: سردرد، تهوع، کوفتگی بدن، خواب آلودگی، تپش قلب، بیهوشی، تشنج، مشکلات قلبی و تنفسی و حتی مرگ می‌باشد. مونوکسید کربن از نظر هندسی مولکولی خطی است، شامل یک اتم کربن و یک اتم اکسیژن است که دو اتم توسط پیوند سه گانه به هم متصل شده اند.

جذب CO روی نانولوله‌های کربنی به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفت، نتیجه این شد که جذب CO روی نانولوله‌های کربنی ضعیف است. اگرچه تلاش‌های قابل توجهی برای بهبود انرژی پیوند CO روی نانولوله‌های کربنی اختصاص داده شده است، حسگرهای نانولوله‌های کربنی گزارش شده قابل اجرا نیست [۱۰]. همچنین گروهی از محققین به بررسی رفتار جذب مولکول CO روی نانولوله‌های AIN، BP و AIP به عنوان حسگر پرداختند [۱۱]. به تازگی تحقیقات نظری بر جذب مولکول CO روی سطح نانولوله MgO انجام شده است [۱۲، ۱۱]. هانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ با استفاده از محاسبات نظری به مطالعه‌ی آشکارسازی گاز مونوکسید کربن توسط نانولوله‌ی سیلیکون کارباید پرداختند [۱۲]. دی و همکارانش به مطالعه‌ی جذب گروهی از گازها از جمله گاز CO روی نانولوله‌ی ZnO به عنوان حسگر پرداختند [۱۳].

۱-۷-۲ مولکول گازی هیدروژن فلئورید (HF)

هیدروژن فلئورید یک گاز سمی شناخته شده سبک‌تر از هوا است. این گاز به‌طور عمده در فرآیندهای صنعتی و محصولات احتراق محفظه حاوی فلئور منتشر می‌شود. اثرات نامطلوب آن سلامتی انسان و سایر جانداران را به خطر می‌اندازد. قرار گرفتن در معرض گاز HF می‌تواند موجب آسیب از طریق تنفس یا تماس مستقیم حاصل شود. استنشاق هوای حاوی گاز HF باعث سوزش چشم، بینی و گلو می‌شود. قرار گرفتن در معرض مقادیر بالای این گاز می‌تواند باعث آسیب‌های عضلانی، ریوی و حتی مرگ شود. تماس این گاز با پوست، می‌تواند باعث سوختگی پوست و آسیب بافت داخلی شود. این گاز بسیار محلول در آب است بنابراین به‌سرعت بوسیله باران شسته می‌شود و باعث آسیب جدی به ساختارهای فلزی و ساختمان‌ها و بناها می‌شود. مقدار زیاد این گاز در آب ممکن است باعث اختلالات رشد گیاهان و موجودات آبی شود. چنین عوارض جانبی HF در سطح جهانی ضرورت حذف آن را می‌طلبد [۱۴]. فناوری‌های مختلفی بوسیله‌ی بسیاری از محققین برای از بین بردن گاز HF توسعه یافته

است. در میان تمام روش‌های موجود، جذب و آشکارسازی این گاز توسط جاذب‌های جامد مناسب به‌نظر می‌رسد. مطالعات نظری زیادی در ارتباط با جذب HF روی نانولوله‌های کربنی انجام شده است [۱۵]. جاسلین و همکارانش اثر جذب این گاز را روی نانولوله‌های نیتريدبور مورد بررسی قرار دادند [۱۴].

۳-۷-۱ مولکول گازی سیانوزن کلرید (CNCl)

سیانوزن کلرید معروف به CK گازی بی‌رنگ و بسیار سمی است. مولکول این گاز دارای سه اتم N, C و Cl است که به صورت خطی و با پیوندهای کووالانسی سه گانه (C, N) و یگانه (Cl, C) بهم متصل شده‌اند. این گاز در برنامه‌های کاربردی جنگ شیمیایی استفاده می‌شود. این گاز عامل بسیار سمی برای خون است. همچنین در بدن انسان و حیوانات منجر به نارسایی تنفسی و انسداد سوخت و ساز سلول‌ها می‌شود. این گاز پس از تماس با چشم یا اندام تنفسی باعث آسیب فوری می‌شود و به سرعت در بدن انسان تجزیه می‌شود [۱۶]. علائم آن شامل: خواب آلودگی، آبریزش بینی، گلو درد، سرفه، گیجی، تهوع، تشنج، فلج و مرگ می‌باشد. تحقیقات تصدیق کرده‌اند که این گاز به شدت از فیلتر ماسک‌ها نفوذ پیدا می‌کند. برای آشکارسازی آن تحقیقاتی انجام گرفته است. گروهی از محققین جذب این گاز را روی دسته‌ای از نانولوله‌های آلومینیوم نیتريد با استفاده از محاسبات نظری مورد مطالعه قرار دادند [۱۷].

۴-۷-۱ مولکول گازی فسژن^۱ (COCl₂)

گاز فسژن یا کربونیل دی کلرید، یک ترکیب شیمیایی سمی با فرمول COCl₂ می‌باشد که از اتم‌های کربن، کلر و اکسیژن توسط پیوند کووالانسی تشکیل شده است. این گاز بی‌رنگ در غلظت‌های بالا به عنوان جنگ افزار شیمیایی استفاده می‌شود. همچنین در صنایع شیمیایی به دلیل استفاده هیدروکربن‌های کلردار تولید می‌شود. فسژن گازی خفه کننده است که بیشترین مرگ و میر ناشی از گازهای شیمیایی را در جنگ جهانی اول سبب شده است. بخار این گاز سه برابر سنگین تر از هوا است و دارای

¹ Phosgene

ساختاری مسطح است. کنترل غلظت حد مجاز این گاز نیاز به یک روش حساس و قابل اعتماد دارد. استفاده از نانولوله‌ها به دلیل سطوح متخلخل و سطح بالا نسبت به حجم، ایده آل هستند.

۱-۷-۵ مولکول گازی هیدروژن سولفید (H_2S)

از جمله گازهایی که نیاز به تشخیص مقادیر بسیار کم آن در محیط از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است گاز سمی و بسیار خورنده سولفید هیدروژن می‌باشد. این گاز در فشار و دمای استاندارد یک گاز بی‌رنگ و قابل اشتعال است و حتی غلظت‌های بسیار کم آن می‌تواند خطرات جانی، زیست محیطی، و خوردگی فلزات و تجهیزات سنگین صنعتی را موجب گردد. منشأ تشکیل و وجود H_2S در محیط، طبیعت، انسان و صنعت است. H_2S بعد از اکسید نیتریک (NO) و مونوکسیدکربن (CO) خطرناک‌ترین گاز جهان به شمار می‌رود. در کشور ما ایران با مخازن عظیم هیدروکربنی که در اغلب موارد نفت و گاز با غلظت‌های بالای H_2S همراه است و نیز نقش بسیار مخربی که مقادیر کم این گاز در خوردگی صنایع، خطوط لوله انتقال، مبدل‌های حرارتی پالایشگاه‌ها، آلودگی محیط کار، مسمومیت‌های محیط زیست و غیره دارد، توجه به وجود، تشخیص و زدایش آن از محیط و تجهیزات از اهمیت بسزایی برخوردار است. مشکلاتی از این قبیل، صنایع مختلف مرتبط با گاز H_2S را در سراسر دنیا تحت تاثیر خود قرار داده است. این اهمیت ویژه، محققان زیادی را به تحقیق و تلاش در ساخت حسگرهای گاز H_2S واداشته است [۱۸].

هیدروژن سولفید که از دو اتم هیدروژن و گوگرد تشکیل شده است، گازی بی‌رنگ و بسیار سمی است که به آسانی در آب حل شده و دارای قابلیت اشتعال و انفجار است. این گاز خطرناک و کشنده است قرار گرفتن در معرض این گاز باعث ایجاد علائمی از جمله سردرد و تهوع می‌شود حتی غلظت‌های بالای آن منجر به مرگ می‌شود. این گاز در بسیاری از فرآیندهای صنعتی و کارخانه‌ها از جمله صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و زغال سنگ تولید می‌شود. بنابراین آشکار سازی آن بسیار مهم است. بسیاری از روش‌ها از

جمله جذب توسط جاذب‌های مختلف برای آشکار سازی آن‌ها بررسی شده است. تعامل این گاز با سطح نانولوله‌ها در دهه گذشته به دلیل اهمیت بنیادی در حال بررسی است. گروهی از محققین به بررسی تعامل این گاز با سطح نانولوله‌های MgO از طریق محاسبات نظری پرداختند. همچنین اثر این گاز روی نانولوله‌های AlN نیز بررسی شده است [۱۹].

۸-۱ جذب سطحی^۱

کلمه‌ی جذب در سال ۱۸۸۱ توسط فیزیک دان آلمانی هاینریش کایزر (۱۸۵۳-۱۹۴۰) ابداع شد. جذب سطحی فرآیند جذب اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در یک گاز یا مایع در تماس با یک سطح جامد است. در عمل جذب سطحی نیروهای مختلفی اعم از شیمیایی و فیزیکی مؤثرند. مقدار جذب سطحی به طبیعت ماده‌ی جذب شونده و جسم جاذب بستگی دارد. جذب سطحی به دو صورت انجام می‌گیرد. در عملیات جذب سطحی انتقال یک جزء از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می‌گیرد که در جریان آن مولکول‌ها به سطح جامد می‌چسبند. از کاربردهای این فرآیند می‌توان به تصفیه روغن‌های صنعتی یا خوراکی و حذف مواد آلاینده از هوا یا مخلوط گازهای دیگر اشاره کرد [۲۰، ۲۱]. جذب سطحی با نیروهای واندروالسی آغاز و با نیروهای کووالانسی پایان می‌یابد.

جذب سطحی در حال حاضر در بسیاری از سیستم‌های طبیعی، فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی وجود دارد و به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای صنعتی استفاده می‌شود. فرآیند جذب شامل دو جزء جاذب و جذب شونده است. جاذب سطحی است که مولکول‌های جذب شونده روی آن قرار می‌گیرند.

جذب → جذب شونده + جاذب

۸-۱-۱ انواع جذب سطحی

دو روش اصلی جذب فیزیکی و جذب شیمیایی در جذب سطحی قابل مشاهده است.

1 Adsorption

۱-۱-۸-۱ جذب فیزیکی^۱

جذب فیزیکی یک پدیده برگشت پذیر است که مولکول‌ها با نیروهای واندروالس به سطح ماده جاذب می‌چسبند. جذب فیزیکی در نتیجه‌ی اثر متقابل ضعیف بین گاز و سطح جامد بوجود می‌آید. نیروهای واندروالسی تقریباً ضعیفی در بوجود آوردن آن دخیل هستند و مقدار انرژی جذب، بیشتر از ۱ الکترون ولت نمی‌باشد. این نوع جذب، پیوندهای ضعیفی دارد که به آسانی برگشت پذیرند. جذب فیزیکی فرآیندی است که در آن ساختار الکترونی سیستم زیاد دچار تغییر نمی‌شود [۲۳، ۲۲].

۲-۱-۸-۱ جذب شیمیایی^۲

جذب شیمیایی نوعی از جذب است که شامل یک واکنش شیمیایی بین جاذب و جذب شونده است. پیوندهای شیمیایی جدید در سطح جاذب تولید می‌شوند. قدرت پیوند شیمیایی حاصل به طور قابل توجهی در حالات مختلف تغییر می‌کند ولی نیروهای چسبندگی معمولاً بیشتر از آن چیزی است که در جذب فیزیکی وجود دارد. انرژی جذب به ۱۰-۱ الکترون ولت می‌رسد حرارت آزاد شده در جذب شیمیایی معمولاً زیاد و در حدود حرارت یک واکنش شیمیایی است. در جذب شیمیایی قوی فرآیند عموماً برگشت ناپذیر است و با دفع و جداسازی اولیه ماده جذب شده، تغییر شیمیایی در آن مشاهده نمی‌شود [۲۴].

1 physisorption
2 Chemisorption

فصل دوم

مروری بر تئوری بور (BN)،

نانوساختارها، خواص و کاربرد آنها

۲-۱ مقدمه

نیتريدبور ترکیبی شیمیایی با فرمول BN می‌باشد که از تعداد مساوی اتم نیتروژن و بور بوجود آمده است و دارای ساختارهای شش گوشه^۱، مکعبی^۲ و لوزی رخ^۳ می‌باشد که به سبب آرایش متفاوت اتم‌های نیتروژن و بور ایجاد می‌شود [۲۵].

۲-۲ ساختارهای نیتريد بور

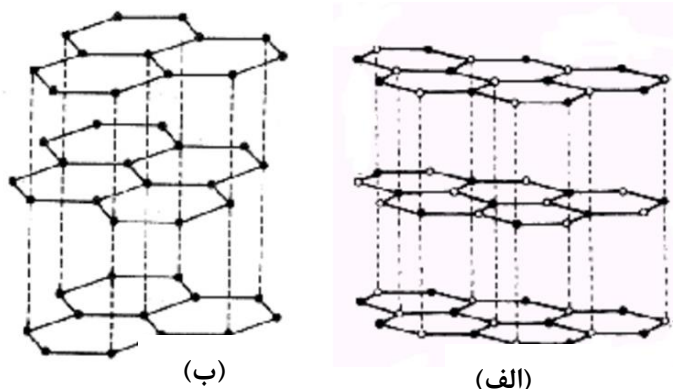
نیتريد بور در طبیعت یافت نمی‌شود و در نتیجه در آزمایشگاه از اسید بوریک یا بور تری اکسید تولید می‌شود. نیتريد بور به صورت نامنظم و شکل‌های مختلف بلورین تولید می‌شوند. پایدارترین شکل بلوری آن شکل شش گوشه ای آن است. این شکل ساختاری لایه ای شبیه گرافیت دارد، به همین دلیل این ماده گرافیت سفید^۴ نامیده می‌شود و تا 1000°C درجه سانتیگراد در هوا، 1400°C در خلا و 2200°C تحت فشار اتمسفر پایدار است. پارامترهای ساختاری نیتريدبور شش گوشه و گرافیت تقریباً یکسان می‌باشند [۲۵]. در هر لایه اتم‌های بور و نیتروژن با پیوندهای قوی کووالانسی به هم متصل شده‌اند، در حالیکه در گرافیت لایه‌ها با پیوندهای ضعیف واندروالس به هم متصل شده اند. نیتريد بور شش گوشه یکی از ترکیبات شبه فلز، شبیه گرافیت، با کاربردهای بالقوه مانند روان کننده‌های خشک، مواد غیر واکنش پذیر برای نازل‌ها، بوته‌های ذوب فلز، تقویت فلزات، پودرهای متالورژی و صنایع شیشه می‌باشد [۲۶].

نیتريدبور مکعبی از آبکاری نیتريد بور شش گوشه در دما و فشار بالا تولید می‌شود. این ماده خیلی سخت است و در ابزار برش استفاده می‌شود. نیتريدبور مکعبی شبیه الماس است و به عنوان دومین

1 Hexagonal
2 Cubic
3 Rhombohedral
4 White graphit

ماده سخت بعد از الماس شناخته می‌شود. سختی آن کمتر از الماس است در حالیکه پایداری شیمیایی و گرمایی آن بیشتر است [۲۵].

ساختار گرافیت و نیتريد بور شش گوشي، که مواد اوليه برای توليد نانو لوله های کربن^۱ و نیتريد بور می‌باشند، کاملاً شبیه هم است. شکل ۱-۲ ساختار این دو را نشان می‌دهد. هر دو ماده از شبکه های شش گوشي تشکیل شده است [۲۷].



شکل ۱-۲: نحوه قرار گرفتن لایه‌ها: الف) نیتريد بور شش گوشي ب) گرافیت [۲۷]

یک تفاوت اصلی بین این مواد در شکل لایه هاست. در نیتريد بور شش ضلعي لایه‌ها طوری تنظیم شده اند که (با توجه به شکل ۱-۲) اتم‌های بور دقیقاً بالای اتم‌های نیتروژن قرار دارند و برعکس، و شش ضلعي ها روی یکدیگر قرار دارند. در حالیکه در گرافیت طرز قرار گرفتن ردیف‌ها متفاوت است، شش ضلعي‌ها مرتب نیستند و روی هم قرار نگرفته‌اند. فاصله بین لایه‌ها به ترتیب در گرافیت و نیتريد بور ۳/۳۵ و ۳/۳۳ آنگستروم می‌باشد. از آنجایی که ساختار میکروسکوپی نانولوله نیتريد بور شبیه نانولوله کربنی است و نانولوله کربنی شبیه گرافین (یک تک صفحه گرافیت) است، آشنایی با ساختار گرافین ما را برای شناسایی نانولوله نیتريد بور بسیار کمک می‌کند.

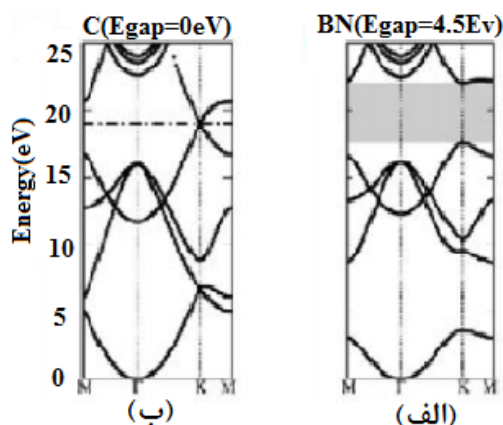
ثابت شبکه برای گرافیت $2/46 \text{ \AA}$ است، و برای نیتريد بور شش گوشي برابر $2/50 \text{ \AA}$ می‌باشد [۲۸]. لایه‌های BN در مقایسه با لایه‌های گرافیت، با پیوندهای ضعیف‌تر و اندروالس از یکدیگر جدا می‌شوند،

اما لایه‌های گرافیت با یک روش لایه نشانی که به اُفت^۱ معروف است بر روی هم قرار می‌گیرند، به طوری که هر اتم C در روی بالا یا پایین مرکز حلقه شش گوشه مجاور قرار دارد. در نیتريدبور شش گوشه (h-BN)، هر حلقه در هر لایه مستقیماً بر روی لایه دیگر قرار می‌گیرد. این تفاوت در لایه نشانی سبب بروز تفاوت اساسی در توزیع بار پیوند B-N و C-C می‌شود. حتی برای یک لایه توزیع بار در پیوندهای C-C متقارن، اما در پیوند B-N نامتقارن است، زیرا مقداری بار از B به N منتقل می‌گردد، بنابراین پیوند کاملاً کووالانسی (شبه گرافیت) نبوده و مقداری خاصیت یونی دارد. انتقال بار باعث افزایش گاف بین نوار رسانش و ظرفیت می‌شود و BN شبیه یک نیمرسانا با گاف انرژی پهن رفتار می‌کند در حالی که گرافیت رفتار فلزی از خود نشان می‌دهد [۲۹]. این روش لایه‌گذاری نیتريد بور باعث می‌شود تا پیوندهای بین دو لایه B-N در مقایسه با پیوند C-C قوی‌تر و در مقابل شکست خیلی سخت‌تر باشند و از این رو است که سنتز h-BN خیلی سخت‌تر می‌باشد [۳۰]. فاصله بین لایه‌ها برای گرافیت ۳/۳۵ Å و برای h-BN مقدار ۳/۳۳ Å کاملاً نزدیک به هم می‌باشد در حالی که خواص الکترونی گرافیت و h-BN کاملاً با یکدیگر متفاوت است. شکل ۲-۲ محاسبات نظری ساختار نواری یک لایه از گرافیت و h-BN را نشان می‌دهد [۲۷].

برای یک لایه از گرافن، دو نوار ظرفیت و رسانش یکدیگر را در انرژی فرمی قطع می‌کنند، از این رو گرافن یک شبه فلز است. بر خلاف گرافن، برای یک لایه از h-BN، نوارهای متناظر یکدیگر را قطع نمی‌کنند و یک گاف انرژی حدود ۴/۵ الکترون ولتی شکل می‌گیرد. به طور تجربی، برای نیتريد بور حجمی^۲ یک گاف انرژی در حدود ۵/۸ الکترون ولت اندازه گرفته شده است [۲۷].

1 Offset

2 Bulk boron nitride



شکل ۲-۲: مقایسه ساختار نوری یک لایه از: الف) نیتريد بور شش ضلعي ب) گرافن [۲۷]

۲-۳ نانوساختارهای نیتريد بور

در دهه‌های اخیر صنایع تولیدی و پژوهش‌های علمی با ورود به عرصه فناوری نانو به سمت نانوساختارهای مواد و به دنبال آن، کوچک سازی قطعات الکترونیکی سوق پیدا کرده است، که در این میان BN نیز از این قاعده مستثنی نبوده است چرا که خواص نانومواد، به‌طور شگفت‌انگیزی با افزایش سطح به حجم، متفاوت از حالت کپه ای می‌شود [۳۱]. نانوساختارهای BN شامل نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها، نانو میله‌ها، نانولوله‌ها، نانوکره‌های توخالی، نانوفنرها و نانو ذره‌ها می‌باشند که به دلیل گاف نواری پهن و مقاومت بالا و انرژی پیوند بزرگ، به عنوان عناصر جدید در علم نانو، پتانسیل کاربرد در علوم زیستی، سنسورها، الکترونیک جدید، اپتیک و الکترومکانیک^۱ را دارند.

۲-۴ مروری بر کارهای انجام شده در زمینه حسگر گازی بر پایه نانولوله‌ها

در این بخش به مطالعه چند مورد از کارهای گزارش شده در زمینه جذب مولکول‌های گازی روی نانولوله‌ها به منظور حسگری می‌پردازیم.

گروه روکسی وانگ^۲، جذب مولکول فرمالدهید^۱ (HCOH) را روی نانولوله نیتريد بور تک جداره (۸,۰) در

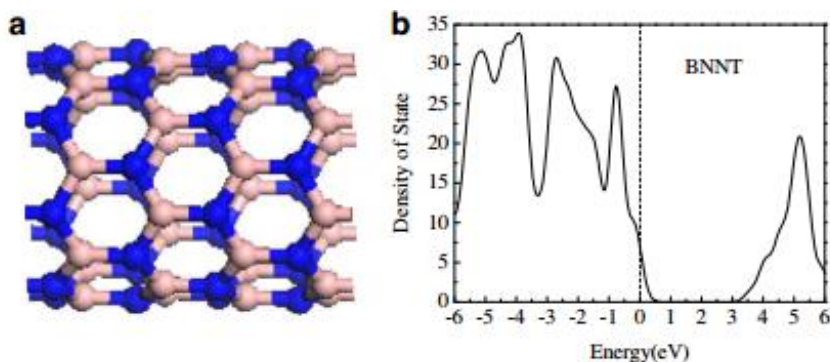
^۱ Electromechanic

^۲ Ruoxi Wang

حالت خاص و در حالتی که با اتم سیلیسیوم (Si) آرایش یافته است، با استفاده از نظریه ی تابع چگالی مورد مطالعه قرار دادند [۳۲]. آنها در محاسبات خود از تقریب شیب تعمیم یافته GGA و تابعی PBE استفاده کردند. انتگرال گیری منطقه بریلوئن با استفاده از طرح منخارست پک با تعداد نقاط $K, 3 \times 1 \times 1$ نمونه گیری شد. محاسبات آنها نشان داد که نانولوله خالص (۸و۰) BN یک نیمرسانا با گاف نواری پهن $3/605 \text{ eV}$ است. مدل ساختاری مورد استفاده به همراه نمودار چگالی حالت مربوط به آن در این کار در شکل ۲-۳ رسم شده است. آنها برای محاسبه ی انرژی جذب پس از جذب مولکول مورد نظر روی نانولوله از رابطه ۲-۱ استفاده کردند.

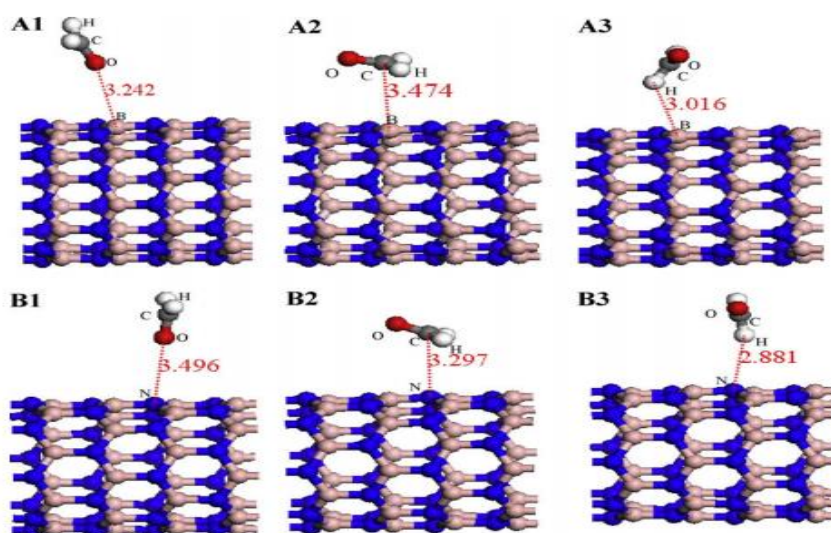
$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{HCOH-BNNT})} - E_{(\text{BNNT})} - E_{(\text{HCOH})} \quad (1-2)$$

در این رابطه جمله ی اول در طرف دوم بیانگر انرژی کل نانولوله به همراه مولکول پس از جذب است، جمله ی دوم انرژی کل نانولوله و جمله ی سوم انرژی کل مولکول به تنهایی می باشد. به منظور بررسی میزان بار الکترونی انتقال یافته بین مولکول و نانولوله از آنالیز بار مولکیان استفاده کردند. آنها جذب روی نانولوله خالص را در سایت های B و N از نانولوله BN انجام دادند. تعدادی از حالت های مختلف جذب شبیه سازی شده پس از بهینه سازی در شکل ۲-۴ نشان داده شده است.



شکل ۲-۳: (a) مدل ساختاری نانولوله (۸,۰) BN (b) نمودار چگالی حالت نانولوله (۸,۰) BN [۳۲].

¹ Formaldehyde

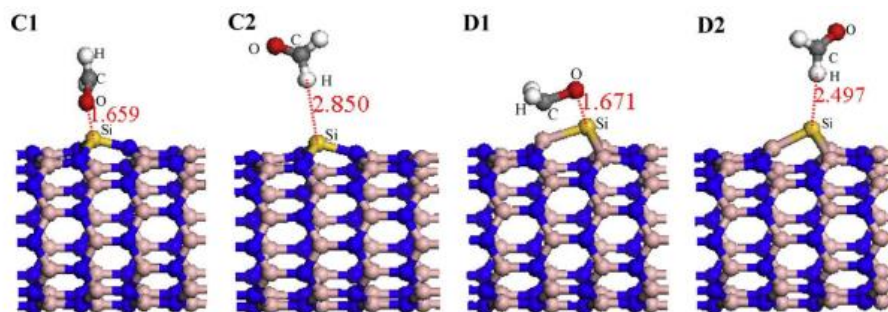


شکل ۲-۴: ساختارهای بهینه سازی شده سیستم HCOH-BNNT با برچسب های A1-A3 و B1-B3 که مولکول HCOH به نانولوله خالص BN در سایت های B و N نزدیک می شوند [۳۲].

برای پایدارترین حالت های جذب در سایت B، مقدار انرژی های جذب ۰/۰۴۶-، ۰/۰۵۲- و ۰/۰۳۵- الکترون ولت و فاصله های تعادلی بین مولکول HCOH و نانولوله را ۳/۲۴۲، ۳/۴۷۴ و ۳/۰۱۶ آنگستروم محاسبه کردند. آن ها با توجه به مقادیر اندک انرژی جذب و فاصله تعادلی بزرگ بدست آمده نتیجه گرفتند که بر هم کنش مولکول مورد نظر با نانولوله خالص BN از نوع فیزیکی است. آنها مقادیر بار انتقالی را نیز محاسبه کردند و مقدار جزئی این پارامتر بر هم کنش ضعیف مولکول و نانولوله را تایید کرد و به این نتیجه رسیدند که BNNT حسگر خوبی برای HCOH نیست. جدول ۱-۲ نتایج محاسبه شده ی آن ها را نشان می دهد.

آن ها سپس به بررسی جذب مولکول مورد نظر روی نانولوله BNNT جایگزین شده با اتم Si پرداختند. برای این منظور اتم Si را به عنوان ناخالصی جایگزین اتم B (Si_B) و جایگزین اتم N (Si_N) کرده و مشاهده کردند که خواص ساختاری BNNT تغییر کرده است. طول پیوند محاسبه شده برای پیوندهای Si-N در نانولوله BN(8,0)، داپت شده با Si بجای اتم N، ۱/۷۱۷ و ۱/۷۶۰، و برای پیوندهای Si-B داپت

شده با Si به جای اتم B، $1/998$ و $1/914$ آنگستروم محاسبه شد. پس از داپت اتم Si روی نانولوله BN،



شکل ۲-۵: ساختارهای بهینه سازی شده سیستم Si-HCOH-BNNT با برچسب های C1-C2 و D1-D2 که مولکول HCOH به نانولوله خالص BN در سایت Si نزدیک می شوند [۳۲].

مولکول موردنظر را روی نانولوله جذب کردند و پیکربندی های مختلف جذب را مورد بررسی قرار دادند، چهار مورد از پایدارترین پیکربندی ها در شکل ۲-۵ نشان داده شده است. آن ها متوجه شدند با جایگزینی اتم ناخالصی روی نانولوله و جذب مولکول روی آن، خواص نانولوله به شدت تغییر کرده است.

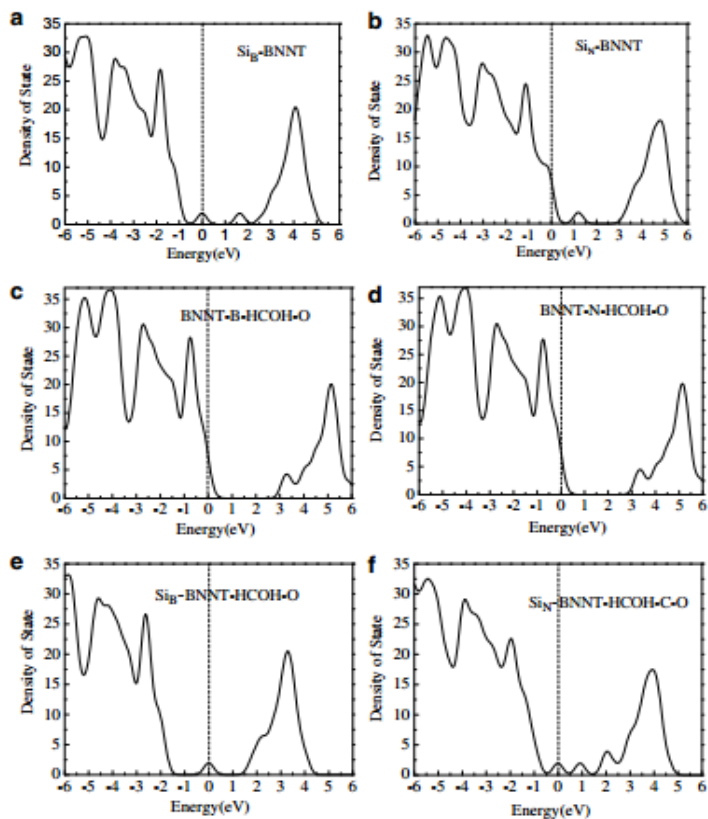
برای موقعیت جذب Si_B مقدار انرژی جذب را در حالت جذب مولکول HCOH از سمت اتم اکسیژن که پایدارترین حالت بررسی شده بود، $1/824$ - الکترون ولت محاسبه کردند که نسبت به BNNT خالص $1/778$ الکترون ولت افزایش داشت و حاکی از آن بود که برهم کنش HCOH با Si_B -BNNT قوی تر از حالت خالص است. فاصله ی برهم کنش بین اتم O و اتم Si در این حالت به مقدار $1/659$ آنگستروم کاهش یافته است. مقدار بار انتقالی را در این حالت $0.435 e$ محاسبه کردند که ثابت شد داپت اتم Si خواص الکترونی BNNT را بهبود می بخشد.

برای موقعیت جذب Si_N مقدار انرژی جذب را در پایدارترین حالت $1/176$ - الکترون ولت محاسبه کردند که بیشتر از مقدار محاسبه شده روی نانولوله خالص است ولی از مقدار آن در مقایسه با Si_B -BNNT کمتر است. فاصله تعادلی بین اتم O و اتم Si $1/671$ آنگستروم و مقدار بار انتقالی را $0.478 e$ محاسبه کردند و نتیجه گرفتند که برهم کنش قوی بین HCOH و Si_N -BNNT قوی است. آن ها سپس به

محاسبه‌ی چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) در حالتی که مولکول HCOH روی سایت B و N از نانولوله محاسبه‌ی BN جذب شده، و همچنین برای حالت Si_B و Si_N داپت شده روی BNNT در نزدیکی مولکول HCOH با جایگاه برتر O، پرداختند که نمودارهای آن در شکل ۲-۶ نشان داده شده است.

جدول ۱-۲: مقادیر محاسبه شده برای سیستم‌های BNNT-HCOH و سیستم آرایش شده با Si [۳۲].

System	Configuration	E_b (eV)	D (Å)	Q_T
BNNT-B-HCOH	A1	-0.046	3.242	0.003
	A2	-0.052	3.474	-0.007
	A3	-0.035	3.016	-0.006
BNNT-N-HCOH	B1	-0.023	3.496	0.000
	B2	-0.064	3.271	-0.013
	B3	-0.035	2.881	-0.012
Si_B -BNNT-HCOH	C1	-1.824	1.659	-0.435
	C2	-0.073	2.850	-0.013
Si_N -BNNT-HCOH	D1	-1.176	1.671	-0.478
	D2	-0.084	2.497	0.039



شکل ۲-۶: نمودار چگالی حالتی حالت‌ها برای (a): نانولوله BNNT آرایش شده با Si جایگزین اتم B، (b): نانولوله BNNT آرایش شده با Si جایگزین اتم N، (c): نانولوله BNNT که مولکول HCOH از سمت اتم O روی اتم B جذب شده است، (d): نانولوله BNNT که مولکول HCOH از سمت اتم O روی اتم N جذب شده است، (e): نانولوله BNNT آرایش شده با Si_B جایگزین اتم B که مولکول HCOH از سمت اتم O روی اتم Si_B جذب شده است، (f): نانولوله BNNT آرایش شده با Si_N جایگزین اتم N که مولکول HCOH از سمت اتم O روی اتم Si_N جذب شده است [۳۲].

آن‌ها با توجه به این نمودار نتیجه گرفتند که $\text{Si}_B\text{-BNNT}$ یک نیمه هادی از نوع n، و $\text{Si}_N\text{-BNNT}$ نیمه هادی از نوع p است. همچنین نمودار DOS مربوط به HCOH-BNNT در سایت B و N هیچ تغییر قابل ملاحظه‌ای با نانولوله خالص BN ندارد در حالیکه برای $\text{Si}_B\text{-BNNT}$ و $\text{Si}_N\text{-BNNT}$ دیده شد که گاف نواری باریک‌تر شده و سطوح انرژی جدیدی در نزدیکی سطح فرمی رخ می‌دهد، و نتیجه گرفتند که BNNT داپت شده با اتم Si آشکارسازی خوبی نسبت به گاز HCOH دارد.

در مقاله‌ی دیگری که توسط زون^۱ و همکارانش کار شده است، به منظور بهره برداری از پتانسیل کاربردی نانولوله نیتريد بور، جذب مولکول SO_2 را روی نانولوله خالص و آلیش شده با اتم Mn، بصورت تئوری و با استفاده از نظریه‌ی تابع چگالی مورد بررسی قرار دادند [۳۳]. محاسبات با استفاده کد محاسباتی و سپ^۲ انجام شد. آنها در این محاسبات از تقریب GGA همراه با پتانسیل همبستگی PBE، استفاده کرده‌اند. انتگرال‌گیری منطقه بریلوئن با استفاده از طرح منخارست پک با تعداد نقاط k، $1 \times 1 \times 9$ انجام شد. آن‌ها نانولوله $(8,0)$ BNNT را به عنوان مدل شبیه سازی انتخاب کردند و ابر شبکه^۳ شامل دو سلول واحد^۴ با ۶۴ اتم $(\text{B}_{32}\text{N}_{32})$ بود. به منظور آلیش نانولوله از اتم ناخالص Mn به جای اتم B یا N در وسط نانولوله استفاده شد و برای محاسبه‌ی انرژی جذب سیستم از رابطه زیر استفاده شد.

$$E_{\text{ads}} = E(\text{SO}_2\text{-BNNT}) - E(\text{BNNT}) - E(\text{SO}_2) \quad (2-2)$$

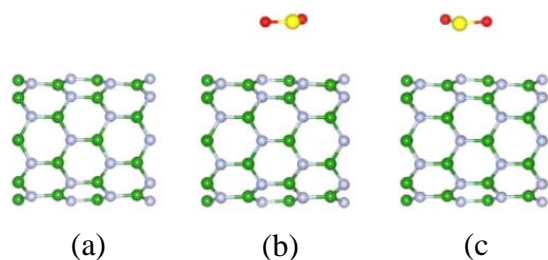
پس از بهینه کردن نانولوله BNNT طول پیوند B-N، ۱/۴۵، آنگستروم و قطر آن حدود ۶/۴۰ آنگستروم محاسبه شد. پس از بهینه سازی ساختار، مولکول SO_2 را روی نانولوله در حالت‌های مختلف نزدیک اتم B (سایت B) و نزدیک اتم N (سایت N) جذب کردند تا پایدارترین پیکربندی جذب را محاسبه کنند.

¹ Zun

² VASP

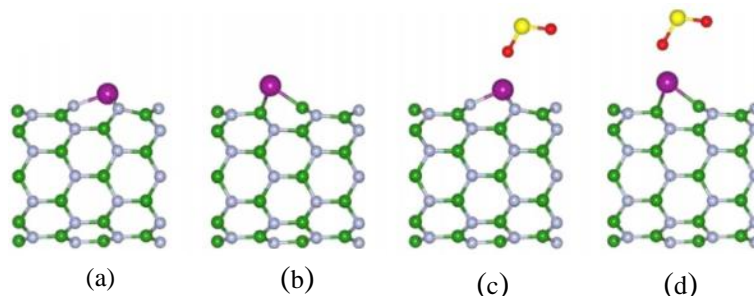
³ Supercell

⁴ Unitcell



شکل ۷-۲: ساختار نانولوله BN: (a) قبل از جذب مولکول SO₂، (b) بعد از جذب مولکول SO₂ روی سایت B، (c) بعد از جذب مولکول SO₂ روی سایت N [۳۳].

شکل ۷-۲ دو نمونه از حالت‌های مختلف جذب را نشان می‌دهد. برای سایت جذب B و N مقدار انرژی جذب به ترتیب -0.056 و -0.057 الکترون ولت و فاصله تعادلی متناظر $2/971$ و $3/302$ آنگستروم محاسبه شد. این مقادیر کوچک انرژی جذب و مقادیر بزرگ فاصله تعادلی نشان می‌دهد که برای هر دو سایت B و N، مولکول SO₂ جذب فیزیکی ضعیفی با نانولوله BN دارد. همچنین مقدار بار انتقالی در این دو حالت بسیار جزئی است. آن‌ها با توجه به محاسبات انرژی تشکیل، بار انتقالی و فاصله تعادلی نتیجه گرفتند که نانولوله BN نمی‌تواند حساسیت خوبی نسبت به مولکول SO₂ داشته باشد. بنابراین به منظور غلبه بر این مشکل نانولوله BN را توسط اتم Mn در هر دو سایت B و N (Mn_N-BNN و Mn_B-BNNT) آرایش کردند. پس از بهینه سازی نانولوله آرایش شده با Mn در سایت‌های B و N قطر لوله به ترتیب به $6/48$ و $6/45$ آنگستروم می‌رسد که بزرگتر از $6/4$ آنگستروم برای نانولوله خالص است. سپس مولکول SO₂ را روی این دو سایت جذب کردند و با بررسی حالت‌های مختلف جذب، پایدارترین پیکربندی جذب را بدست آوردند. پایدارترین پیکربندی جذب حالتی بود که مولکول SO₂ از سمت اتم O روی اتم Mn آرایش شده روی BNNT در سایت Mn_B یا Mn_N جذب شد. تصویری از نانولوله آرایش شده قبل از جذب و پایدارترین حالت‌های جذب در شکل ۸-۲ نشان داده شده است.

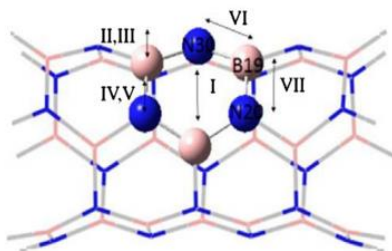


شکل ۲-۸: ساختار نانولوله BN: (a) آرایش شده با اتم Mn به جای اتم N، (b) آرایش شده با اتم Mn به جای اتم B، (c) بعد از جذب مولکول SO₂ روی سایت Mn_B نانولوله BN، (d) بعد از جذب مولکول SO₂ روی سایت Mn_N [۳۳].

مقادیر انرژی جذب، فاصله تعادلی بین مولکول و نانولوله برای سایت MnB و MnN به ترتیب، -0.993 و -1.569 الکترون ولت، فاصله تعادلی بین مولکول و نانولوله به ترتیب 1.931 و 1.902 آنگستروم و مقدار بار انتقال یافته بین مولکول و نانولوله -0.455 و -0.623 الکترون محاسبه شد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که MnB-BNNT و MnN-BNN به دلیل E_f بزرگتر، فاصله تعادلی مولکول و لوله کوچکتر و مقدار بار انتقالی بیشتر، سنسور خوبی برای گاز SO₂ می باشد. آن‌ها سپس به بررسی خواص الکترونی نانولوله‌ها پس از جایگزینی اتم MN و جذب مولکول SO₂ پرداختند و به این نتیجه رسیدند که BNNT $(8,0)$ یک نیمه هادی با گاف نواری $3/324$ الکترون ولت است. با بررسی نمودار DOS جزئی مربوط به سیستم SO₂-Mn-BNNT روی حالت‌های 3d اتم Mn، 2p اتم S و 2p اتم O، دریافتند که در مکان‌های ۱- تا ۲ الکترون ولت PDOS حالت‌های 3d اتم Mn زیاد است. همچنین حالت‌های 3d اتم Mn در مشارکت با حالت‌های کوچکتر 2p اکسیژن و گوگرد است. جاسلین^۱ و همکارانش با استفاده از نظریه ی تابع چگالی رفتار جذب گاز HF را روی نانولوله ی خالص BN و آلیایده شده با کربن مورد بررسی قرار دادند [۳۴]. آن‌ها نانولوله خالص دسته صندلی $(3,3)$ را به عنوان مدل شبیه سازی انتخاب کردند که ابرسلول آن شامل ۲۱ اتم B و ۲۱ اتم N بود (شکل ۲-۹). برای محاسبه ی انرژی جذب از رابطه ی زیر استفاده کردند.

¹ Jasleen

$$E_{ad} = E_{(HF)} + E_{(BNNT)} - E_{(HF-BNNT)} \quad (3-2)$$



شکل ۲-۹: نانولوله خالص دسته صندلی (۳,۳) انتخابی و موقعیت‌های مختلف جذب HF روی نانولوله BN [۳۴].

جدول ۲-۲: انرژی جذب، گاف نواری، طول پیوند اتم H و F و فاصله‌ی تعادلی موقعیت‌های مختلف جذب مولکول HF روی نانولوله BN [۳۴].

Models	E_{ads} (eV)	E_g (eV)	H-F distance (Å)	Interaction distance (Å)
I	0.435	6.34	0.948	1.85 (N-H)
II	0.479	6.37	0.951	1.84 (N-H)
III	0.400	6.34	0.948	1.79 (N-H)
IV	0.427	6.40	0.947	1.85 (N-H)
V	0.024	6.14	0.935	2.96 (N-F)
VI	1.26	5.34	2.39	1.39 (B19-F) 1.02 (N30-H)
VII	2.12	6.29	2.1	1.01 (N20-H) 1.35 (B19-F)

آن‌ها برای بهینه‌سازی ساختار از برنامه $B3LYP/6-31^*$ استفاده کردند و تجزیه و تحلیل چگالی حالت‌ها در برنامه‌ی گوسین^۱ انجام شد. پس از بهینه‌سازی نانولوله BN و جذب مولکول HF روی آن در سایت‌های مختلف، مقدار انرژی جذب، مقدار گاف نواری و فاصله تعادلی مربوط به موقعیت‌های مختلف در جدول ۲-۲ گزارش شده است.

در این کار برای ارتباط بین E_g و قابلیت هدایت نانولوله از رابطه‌ی زیر استفاده کردند.

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2KT}\right) \quad (3-3)$$

که σ هدایت الکتریکی و K ثابت بولتزمن است. بر طبق این معادله، E_g کوچک متناظر با هدایت الکتریکی بالا است. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که حسگری گاز HF بوسیله BNNT خالص با توجه به

¹ Gaussian

تغییر کوچک در خواص الکترونیکی آن عملی نیست. برای عملی ساختن، جذب نانولوله BNNT را توسط اتم C آرایش کردند. برای این منظور اتم C را به جای اتم‌های B و N جایگزین کردند و پس از آن مولکول مورد نظر را در نزدیکی اتم C، در حالت‌های مختلف به نانولوله نزدیک کردند. نتایج بدست آمده در جدول ۲-۳ گزارش شده است.

جدول ۲-۳: انرژی HOMO، LUMO، گاف نواری، انرژی جذب، دوقطبی مغناطیسی و طول پیوند اتم H-F برای موقعیت‌های مختلف جذب اتم HF روی نانولوله BN داپت شده با اتم C [۳۴].

Models		$E(\text{HOMO})$ (eV)	$E(\text{LUMO})$ (eV)	$E_g = E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})$ (eV)	E_{ads} (eV)	Dipole moment (Debye)	H-F distance (Å)
PM		-6.39	0.01	6.38	-	.0098	-
BC1		-4.17	-0.83	3.34	-	.2895	-
BC1-HF	1A	-4.57	-1.21	3.36	0.26		0.95
	1B	-4.71	-1.74	2.97	0.45		0.96
BC2		-3.07	-1.72	1.35	-	4.247	-
BC2-HF	2A	-3.13	-1.66	1.47	3.18		2.59
	2B	-5.74	-1.96	3.78	3.29		2.65
	2C	-5.90	-1.84	4.06	5.14		2.54
	2D	-5.82	-1.91	3.91	5.08		2.56
BC3		-4.06	-1.06	3.00	-	.0214	-
BC3-HF	3A	-4.21	-1.20	3.01	0.42		0.95
	3B	-4.17	-1.87	2.30	0.45		0.95

آن‌ها با داپت اتم C در جایگاه اتم B شاهد تغییر چشمگیری در خواص الکترونیکی و ساختاری نانولوله BNNT شدند، ولی جایگزین کردن اتم C در جایگاه اتم N تغییر قابل توجهی روی خواص نانولوله نداشت. بنابراین جذب HF را فقط روی حالت‌هایی بررسی کردند که اتم C جایگزین اتم B شده است. جانشینی اتم C در جایگاه اتم B در سه حالت تک اتم، دو اتم، و سه اتم بررسی کردند. با توجه به خواص الکترونی و ساختاری نانولوله پس از بهینه سازی، نتیجه گرفتند که بهترین حالت، حالت دوم یعنی جایگزینی دو اتم کربن به جای دو اتم B، می‌باشد، چون در این حالت ساختار BNNT نامتقارن می‌شود که این عدم تقارن، جذب شیمیایی مولکول HF روی نانولوله را با افزایش مقدار انرژی پیوندی و کاهش گاف نواری تسهیل می‌کند.

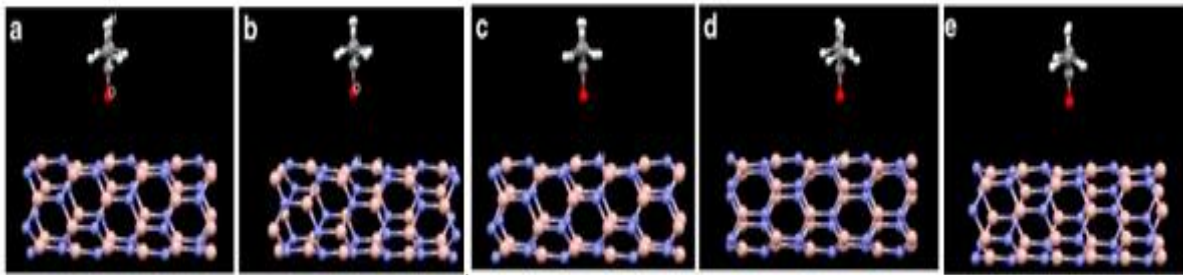
در کار دیگری، درویش نژاد و همکارانش به بررسی خواص جذب استون روی نانولوله تک جداره BN

(BNNT) با استفاده از نظریه‌ی تابع چگالی و استفاده از کد سیستم^۱ پرداختند [۳۵]. آنها در محاسبات خود از تقریب GGA همراه با پتانسیل تبدالی PBE، استفاده کرده اند. محاسبات انرژی کل بر اساس مجموعه پایه DZP انجام شده است. برای محاسبه‌ی انرژی جذب از رابطه‌ی زیر استفاده کردند:

$$E_{ads} = E(\text{BNNT} - \text{Acet}) - E(\text{BNNT} - \text{Acet}_{ghost}) - E(\text{BNNT}_{ghost} - \text{Acet}) \quad (۴-۳)$$

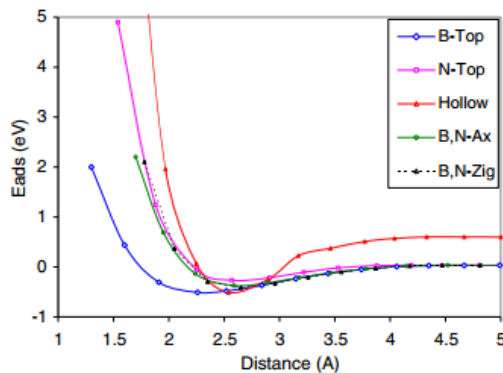
جمله‌ی اول بیانگر انرژی کل نانولوله و یک مولکول جذب شده استون روی آن است، جمله‌ی دوم و جمله‌ی سوم انرژی‌های کل نانولوله و استون به تنهایی هستند. نانولوله مورد استفاده از نوع زیگزاگ (۵,۰) بوده است که سلول واحد آن شامل ۱۰ اتم نیتروژن و ۱۰ اتم بور، با قطر حدود ۳/۶۱۸ آنگستروم می باشد. سلول واحد آن در راستای محور لوله سه بار تکرار شده بود و فاصله‌ی حدود ۱۶ آنگستروم جهت جلوگیری از واکنش بین واحدهای مکرر در نظر گرفته شده بود. انرژی قطع در یک شبکه منظم فضای واقعی ۱۴۰ Ry در نظر گرفته شده است و انتگرال گیری منطقه بریلوئن با استفاده از طرح منخارست پک با تعداد نقاط $K, 1 \times 1 \times 7$ نمونه گیری شده است. در این کار جذب استون روی سطح بیرونی (۵,۰) SWBNNT بررسی شده است. موقعیت‌های مختلفی به عنوان مکان‌های جذب استون روی سطح نانولوله انتخاب شده بود که عبارتند از: مرکز یک شش ضلعی تو خالی، بالای پیوند B-N، بالای اتم بور (B-Top) و بالای اتم نیتروژن (N-Top) که در شکل ۲-۱۰ نشان داده شده است. سیستم شامل ۳۰ اتم بور، ۳۰ اتم نیتروژن و یک مولکول استون بود. ساختار نانولوله و مولکول ثابت در نظر گرفته شد در حالیکه فاصله‌ی بین مولکول و سطح نانولوله متغیر بود. شکل ۲-۱۱ نمودار انرژی جذب محاسبه شده سیستم را به عنوان تابعی از فاصله‌ی بین مولکول و سطح جداره نشان می‌دهد.

¹ Siesta



شکل ۱۰-۲: موقعیت‌های مختلف جذب استون روی نانولوله BN مورد بررسی: (a) بالای اتم بور (b) بالای اتم نیتروژن (c) و

(d) روی پیوند BN (e) وسط شش ضلعی BN [۳۵].



شکل ۱۱-۲: نمودار انرژی جذب مولکول استون روی نانولوله BN(۵,۰) بر حسب فاصله از سطح نانولوله در موقعیت‌های مختلف [۳۵].

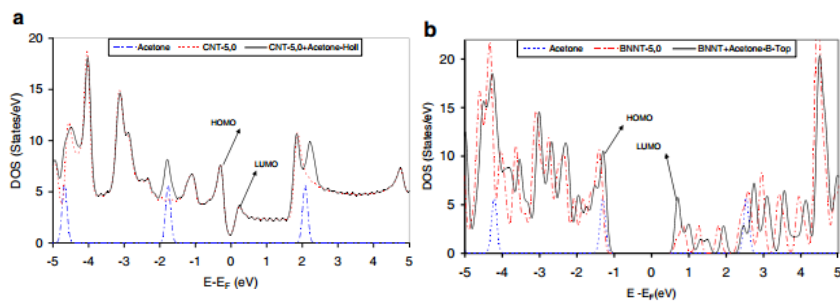
مقدار انرژی جذب شده محاسبه شده، نشان داد که مولکول استون ترجیحاً بالای اتم بور جذب شده است (B-Top). مقدار انرژی جذب و فاصله‌ی تعادلی بین BNNT و مولکول به ترتیب -0.93 eV و $1/654$ آنگستروم محاسبه شده بود. برای مقایسه، جذب مولکول استون روی نانولوله کربنی (CNT(5,0)) با رویکردی مشابه مطالعه شد. پایدارترین موقعیت جذب مولکول روی CNT، مرکز شش وجهی CNT بوده است، که مقدار انرژی جذب محاسبه شده در این حالت 0.14 الکترون ولت و فاصله‌ی تعادلی بین مولکول و نانولوله $2/589$ آنگستروم محاسبه شد. مقدار انرژی جذب کم و فاصله‌ی تعادلی زیاد مولکول-نانولوله، نشان می‌دهد که بین CNT و استون، یک نیروی خیلی ضعیف وجود دارد.

مقایسه انرژی جذب و فاصله تعادلی مولکول- نانولوله ، بین BNNT و CNT نشان داد که مقدار انرژی جذب استون روی BNNT بسیار بیشتر از مقدار آن روی CNT بود، در حالیکه، فاصله‌ی اتصال استون روی BNNT کمتر از فاصله‌ی اتصال استون روی CNT است. فاصله اتصال کوتاه و انرژی اتصال بزرگ، نشان می‌دهد که BNNT توانایی بیشتری برای جذب استون نسبت به CNT دارد.

برای بدست آوردن درک عمیق از تعامل بین استون و BNNT بررسی و تجزیه و تحلیل چگالی حالت‌ها (DOS) برای یک ترکیب استون/BNNT و مقایسه‌ی آن با DOS مربوط به BNNT منفرد و استون منفرد پرداختند. همین روند برای ترکیب استون/ CNT نیز انجام شد. شکل ۲-۱۲ نمودار DOS مربوط به پایدارترین حالت جذب سیستم استون/ CNT (a) و سیستم استون/ BNNT (b) را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارها به نظر می‌رسد که DOS مربوط به استون/ CNT به طور کامل منطبق بر DOS مربوط به CNT و استون است. این نشان می‌دهد که استون بر CNT اثر متقابل ضعیفی دارد و هیچ هیبریده شدن مهمی بین اوربیتال‌ها وجود ندارد. این برهم کنش اندک به‌طور کمی بر حسب انرژی بدست آمده بود. با این حال برای سیستم استون/ BNNT نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که DOS زیر سطح فرمی، تحت تاثیر جذب استون روی سطح BNNT است. نتایج همچنین نشان می‌دهد که DOS مربوط به BNNT حدود 0.2eV در مقایسه با BNNT منفرد، تغییر مکان می‌دهد. این نسبت انتقال قابل توجه می‌تواند توسط کاهش پتانسل مؤثر ناشی از بار انتقال یافته توضیح داده شود. از سوی دیگر، تفاوت در سطح فرمی BNNT ($E_f=4.12\text{ eV}$) و استون/BNNT ($E_f=3.74\text{ eV}$) به وضوح نشان می‌دهد که انتقال بار بین نانولوله و استون، در روند جذب اتفاق می‌افتد. بنابراین به بررسی بار مولکین^۱ برای ارزیابی میزان بار انتقال یافته بین BNNT و استون پرداختند. تجزیه و تحلیل بار نشان می‌دهد که $0.51e$ بار از مولکول به BNNT در طول جذب منتقل می‌شود، در حالیکه حدود $0.08e$ بار از مولکول به CNT منتقل می‌شود.

¹ Mulliken charge

مطالعه ساختار الکترونی و تجزیه و تحلیل بار مولکین تاکید می‌کند که بر هم کنش BNNT و استون به شدت قویتر از CNT و استون است.



شکل ۲-۱۲: نمودار DOS پایدارترین حالت جذب سیستم: (a) استون/CNT (b) سیستم استون/BNNT [۳۵].

فصل سوم

نظریه تابع چگالی (DFT)

نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم‌های فیزیکی هستند اما محدودیت اصلی‌شان این است که تنها مسائل تک ذره ای و دو ذره ای در این چارچوب‌ها دارای حل تحلیلی دقیق هستند و برای بررسی سیستم‌هایی با بیش از دو ذره در حالت کلی باید دست به دامان نظریه‌ها و تقریب‌های تعمیم یافته و روش‌های محاسباتی شد. راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم‌های بس ذره‌ای^۱ توسعه پیدا کرده است که هر یک بسته به اهداف، مسائل و خواص مورد مطالعه از تقریب‌ها و مدل‌های نظری مختلفی استفاده می‌کنند. یکی از نظریه‌های مهم و پایه برای بسیاری از محاسبات سیستم‌های بس ذره ای نظیر مولکول‌ها و بلورها، نظریه‌ی تابع چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن شم^۲ منجر به یک توصیف تک ذره ای از سیستم‌های بس ذره ای می‌شود که تأثیر بسزایی در ساده سازی محاسبات آن‌ها دارد و به همین دلیل امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها که جزء مسائل اساسی فیزیک ماده چگال هستند به شمار می‌رود. در این فصل ابتدا مروری کوتاه بر مفاهیم اولیه نظریه تابعی چگالی داریم و سپس با معرفی رهیافت کوهن-شم هامیلتونی تک ذره ای مربوطه را استخراج می‌کنیم.

۳-۲ نظریه تابعی چگالی

۳-۲-۱ مسئله بس ذره ای

مسئله بس ذره ای بررسی مجموعه ای از اتم‌ها، مولکول‌ها، جامدات، گازها، مایعات و غیره را شکل می‌دهند 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:

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

¹ Many body

² Kohn-sham

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

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_{nuc}} \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\right) \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2-3)$$

در معادله (۲-۳) الکترون‌ها با جرم m و بار e در مکان \mathbf{r}_i و هسته‌ها با جرم M و بار Z_I در مکان \mathbf{R}_I قرار دارند و \hbar ثابت پلانک^۱ می‌باشد. بخش اول و دوم به ترتیب انرژی‌های جنبشی الکترون‌ها و انرژی جنبشی هسته‌ها، و سه بخش آخر به ترتیب برهم کنش‌های بین الکترون-الکترون، الکترون-هسته و هسته-هسته می‌باشند.

حل معادله شرودینگر بس ذره‌ای بسیار پیچیده است. برای ساده‌سازی مسئله از تقریب بورن اوپنهایمر^۲ 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 شده‌اند 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:

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e = E_e \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3-3)$$

که عملگر هامیلتونی الکترونی، توسط معادله زیر بیان می‌شود:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \hat{V}_{ext} \quad (4-3)$$

\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

¹ Planck constant

² Born-Oppenheimer

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^۱

هدف اصلی نظریه تابعی چگالی، توصیف یک سیستم برهم‌کنشی براساس چگالی الکترونی بجای توابع موج بس ذره ای می‌باشد. نظریه تابعی چگالی براساس دو نظریه بنیادی، توسط هوهنبرگ و کوهن پایه ریزی شد [۳۶]. نظریه اول بیان می‌کند که انرژی حالت پایه یک سیستم برهم‌کنشی از الکترون‌ها، تابعی یکتا^۲ 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 می‌شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه آن، از یک اصل وردشی^۳ تبعیت می‌کند. به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی یک تابعی انرژی جهان شمول^۴ 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 می‌کند چگالی حالت پایه سیستم است. بر طبق این نظریه مقدار چشم داشتی هامیلتونی در معادله ۳-۴ می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

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

¹ Hohenberg-Kohn

² Unique functional

³ Variational principle

⁴ Universal functional energy

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:

$$\left. \frac{E[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \right|_{n=n_0} = 0 \quad (6-3)$$

از معادله (6-3) 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:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0(\mathbf{r})] \quad (7-3)$$

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 [۳۷] که بر اساس آن با استفاده از تابعی انرژی جنبشی گاز الکترونی غیر بر هم 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:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (8-3)$$

در معادله (8-3)، $T_0[n(\mathbf{r})]$ انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیر بر هم کنشی، جمله دوم انرژی الکتروستاتیکی یا انرژی هارتری^۱ و جمله سوم انرژی خارجی ناشی از هسته ها می باشند و جمله

¹ Hartree energy

$E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ انرژی تبادل-همبستگی^۱ نامیده می‌شود. با کمینه کردن معادله (۳-۸) نسبت به چگالی،

معادلات تک ذره ای کوهن-شم به دست می‌آید:

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

که در آن $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ پتانسیل مؤثر^۲ است. توجه شود که توابع موج کوهن-شم $\Psi_i(\mathbf{r})$ ، هیچ معنی فیزیکی مستقیمی را نمی‌دهند. آن‌ها فقط توابع کمکی^۳ برای محاسبه چگالی الکترونی هستند. چگالی الکترونی می‌تواند توسط توابع موج کوهن-شم بدست آید.

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

به منظور یافتن چگالی الکترونی حالت پایه، باید معادلات کوهن-شم به صورت خود سازگار^۴ توسط روش تکرار^۵ بر طبق الگوریتم شکل ۳-۱ حل شوند.

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

ب) پتانسیل مؤثر $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ، 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.

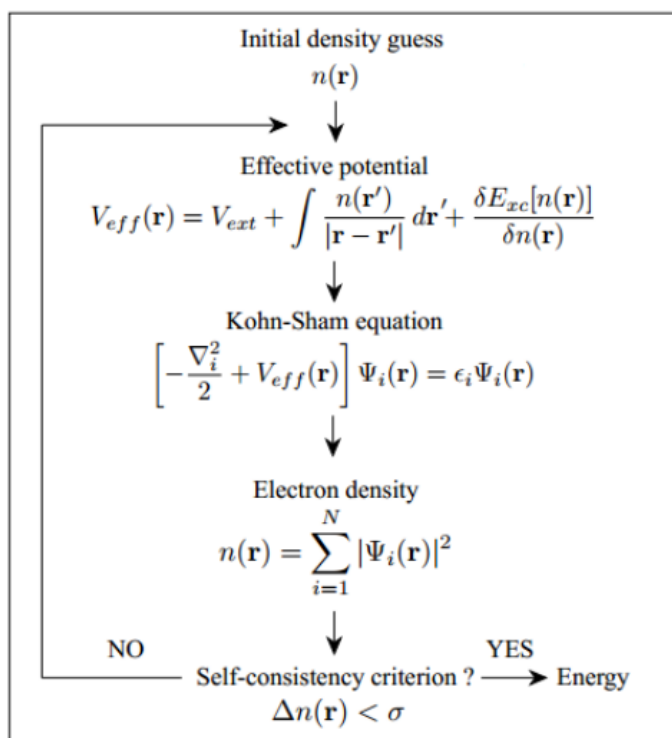
¹ Exchange and correlation energy

² Effect pot

³ Auxiliary functions

⁴ Self-consistence

⁵ Iterative method



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

۳-۲-۴ تقریب‌های تابعی تبدالی همبستگی

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

۳-۲-۴-۱ روش نیمه تجربی

در این روش ابتدا یک حدس منطقی به صورت پارامتری زده می‌شود و سپس با داده‌های تجربی برازش داده می‌شود. تابعی‌های حدسی ارائه شده برای اتم‌ها و مولکول‌ها عبارتند از (توابع دوگانه

تبادلی سه پارامتری بک^۱ و همبستگی لی-یانگ-پار^۲ (BLYP و B3LYP که توصیف دقیق این تقاریر در مراجع [۳۸] و [۳۹] ارائه شده است، بررسی های انجام شده روی نیمه هادی ها نشان داده است که توابع دوگانه به ویژه B3LYP یکی از مؤثرترین توابع با هزینه پایین در محاسبه ویژگی های الکترونی و ساختاری نیمه رساناها است.

۳-۲-۴-۲ 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^۳ (LDA)

وجود بر هم کنش های غیر موضعی در انرژی تبادلی-همبستگی، علت عدم موفقیت در یافتن شکل این تابعی به شمار می رود. تقریب ساده LDA که معیار آن تغییر آرام چگالی به صورت موضعی است از همبستگی بین الکترون ها می کاهد [۴۰] و در این حالت می توان 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 (۳-۱۳) نوشته می شود

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] \approx \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (۳-۱۱)$$

که ε_{xc}^{homo} ، انرژی همبستگی-تبادلی چگالی گاز الکترونی همگن با چگالی الکترونی $n(\mathbf{r})$ می باشد که وابستگی نسبتاً دقیق $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ به چگالی، برای گاز الکترونی همگن با استفاده از روش مونته کارلو کوانتومی^۱ به دست می آید [۴۱].

^۱ Becke three- parameter exchange

^۲ Lee- Yang- Parr correlation

^۳ Local density approximation

ب) تقریب شیب تعمیم یافته $(GGA)^2$

نسخه تعمیم یافته و بهبود یافته LDA، تقریب GGA می‌باشد زیرا در این تقریب، انرژی تبادل-همبستگی، علاوه بر چگالی الکترونی، در هر نقطه به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است. به این ترتیب رابطه (۳-۱۳) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} F_{xc}(n, |\nabla n|) d\mathbf{r} \quad (۳-۱۲)$$

که در رابطه (۳-۱۴) عبارت F_{xc} یک تابع بدون بعد است و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (۳-۱۳)$$

که سهم انرژی همبستگی و F_c سهم انرژی تبادل است که برای محاسبه آن‌ها تابعی‌های متفاوتی ارائه شده است که دو تا از پرستفاده‌ترین آن‌ها در این تقریب، تابعی پردو- ونگ $(pw1)^3$ [۴۲] و پردو-بورگ-ارنز رهوف $(PBE)^4$ [۴۳] می‌باشد.

در این پایان نامه از دومین تابعی این تقریب در محاسبات بهره گرفته شده است.

۳-۲-۵ 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 می‌کند. تمایز مهم آن‌ها در روش‌های تمام الکترونی^۵ و شبه پتانسیل و نیز در انتخاب نوع توابع پایه جهت بسط امواج کوهن-شم می‌باشد. TBLMTO،

¹ Quantum monte carlo

² Generalized gradient approximation

³ Perdew- Wang

⁴ Perdew- Burke- Ernzerhof

⁵ Full electron

CRYSTAL.WIEN2K و FPLO 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 کدها جزء روش های شبه پتانسیل می باشند. [۴۴-۴۸].

۳-۲-۵-۱ شبه پتانسیل

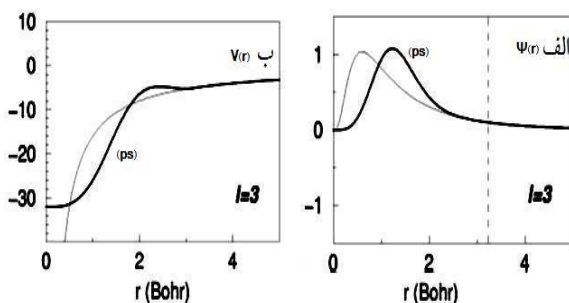
اگر بتوانیم میزان محاسبات ناشی از الکترون های به شدت مقید در اتم ها را کاهش دهیم حل معادله ی کوهن- شم آسان تر خواهد شد. الکترون های مغزی^۱ نقش مهمی در تعریف پیوندهای شیمیایی و یا سایر ویژگی های فیزیکی متغیر بازی نمی کنند چرا که این ویژگی ها به وسیله ی الکترون های ظرفیت توصیف می شوند. پتانسیل کولنی قدرتمند 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 آنها 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 [۴۹]. در محاسبات SIESTA معمولاً از شبه پتانسیل های ترولیر- مارتین^۲ [۵۰، ۵۱] 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

¹ Core electrons

² Troullier- Martins

تصویر شبه پتانسیل ها روی مؤلفه ی L تابع موج به صورت غیر موضعی است و توسط کلینمن- بای لندر^۱ ارائه شده است [۵۲]. شکل (۳-۲) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی و نیز شبه پتانسیل و پتانسیل کامل برای $l=3$ در فاصله $r_c = 3.2Bohr$ 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 $l=3$

۳-۲-۵-۲ مجموعه پایه

انتخاب یک پایه‌ی مناسب برای به دست آوردن نتایج دقیق الزامی است. رایج ترین آن‌ها در سیستم‌های دوره ای و متناوب ، امواج تخت است که هم یک انتخاب طبیعی است و هم مزایای متعددی نیز دارد. از جمله، عدم وجود خطای بر هم نهی مجموعه‌ی پایه^۲، دقت بالا با افزایش تعداد امواج، سازگاری با شرایط سیستم تناوبی و به کار گیری ساده آن‌ها، از طرفی امواج تخت در مرکز هسته واقع نشده اند بلکه در سرتاسر فضا پخش شده اند و در کل سلول بدون حضور هیچ باری تکثیر می‌شوند بنابراین استفاده از مجموعه پایه‌ی امواج تخت برای محاسبات شبکه ای ساختار الکترونی در یک سیستم دوره ای بزرگ، حجم محاسبات را شدیداً افزایش می‌دهد بنابراین مدل بستگی قوی^۳ 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

¹ Kleinman- Bylander

² Basis set superposition Error

³ Strongly correlated model

داشته باشند. پس اوربیتال‌های اتمی به صورت ترکیبی از توابع شعاعی و یک هماهنگ کروی نوشته می‌شود:

$$\phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (۲۰-۳)$$

که $R_{n,l}$ یک تابع شعاعی برای اوربیتال n و $Y_{l,m}$ یک هماهنگ کروی حقیقی برای تکانه زاویه ای 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.

۳-۲-۵-۳ 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 (ζ) بسط داد. هر اوربیتال ζ به هماهنگ کروی 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 سه گانه یا TZ هستند [۴۴].

اوربیتال‌های زتای یگانه^۱، آرایش الکترون‌های لایه ظرفیت را پوشش می‌دهند که شامل پوسته‌های باز^۲ و گاه پوسته‌های بسته مانند لایه d در عناصر واسطه می‌شوند. و اوربیتال‌های ζ دوگانه^۳، 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^۴ را نیز در نظر گرفت. تابع پولاریزاسیون یک تکانه زاویه ای^۵ دارد که یک واحد بالاتر از حداکثر فضای اشغال شده در اتم می‌باشد. اضافه کردن توابع پولاریزاسیون در پایه را با P نمایش می‌دهند. مثلاً DZP یعنی توابع پولاریزاسیون ζ دوگانه که معمولاً در محاسبات ساختاری سیستم‌ها نتایج با کیفیت‌تری را می‌دهد.

¹ Single zeta

² Open shells

³ Double shells

⁴ Polarization function

⁵ Angular mo

فصل چہارم

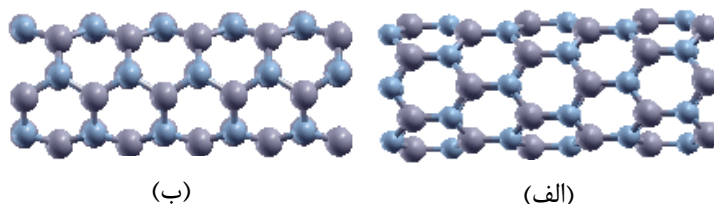
نتیجہ

۴-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی خواص فیزیکی نانولوله‌های تک جداره نیتريدبور و جذب گازهای آلاینده CO، CNCl، COCl₂، H₂S و HF روی سطح این نانولوله‌ها می‌پردازیم. هدف این پروژه بررسی تأثیر جذب سطحی گازهای مختلف بر خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌ها و دست یافتن به پایدارترین موقعیت جذب گازهای مورد بررسی روی نانولوله‌های تک جداره نیتريدبور است. محاسبات ما در چارچوب نظریه تابع چگالی با کد محاسباتی SIESTA انجام گرفته است. در این فصل ابتدا بهینه سازی داده‌های ورودی را برای محاسبات بعدی انجام می‌دهیم، سپس به بررسی داده‌های خروجی برای نانولوله‌های خالص BN موردنظر می‌پردازیم. پس از بررسی خواص نانولوله‌های خالص، کار مدل‌سازی جذب را انجام می‌دهیم و با محاسبه انرژی جذب حالت‌های مختلفی که مولکول‌ها می‌توانند بر روی سطح نانولوله‌ها جذب شوند، بهینه‌ترین و پایدارترین حالت انتخاب می‌شود. پس از آن تأثیر جذب بر خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد و به محاسبه‌ی میزان گاف نواری و میزان بارانتقالی پس از جذب می‌پردازیم. در انتها با اضافه کردن ناخالصی آلومینیوم (Al) و گالیوم (Ga) جایگزین شده با اتم بور (B) به بررسی انرژی جذب سیستم‌های پایدار، تغییر در چگالی حالت‌ها، میزان بار انتقالی، گاف نواری می‌پردازیم.

۴-۲ نانولوله‌های نیتريد بور انتخاب شده

ساختارهایی که برای این تحقیق انتخاب شده اند، ابرسلول ۳×۱×۱ نانولوله زیگزاگ نیتريد بور (۶,۰) که شامل تعداد ۳۶ اتم بور و ۳۶ اتم نیتروژن می باشد، و همچنین ابر سلول ۵×۱×۱ دسته صندلی (۳,۳)،



شکل ۴-۱: شمایی از ابرسلول نانولوله نیتريد بور الف) زیگزاگ (۶,۰) ب) دسته صندلی (۳,۳)

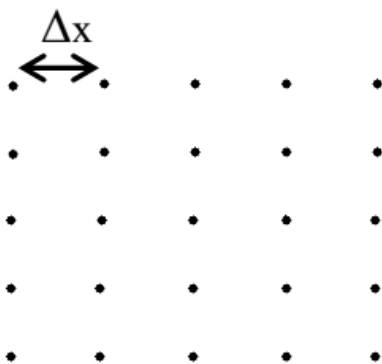
که شامل تعداد 30 اتم بور و 30 اتم نیتروژن می‌باشد. نانولوله نیتريد بور $(6,0)$ به این دلیل انتخاب شده است که جزء کوچکترین نانولوله های پایدار می‌باشد، و جهت مقایسه‌ی نتایج نوع زیگزاگ با نوع دسته‌صندلی، از نانولوله $(3,3)$ استفاده کردیم، چرا که از نظر اندازه طول و قطر نانولوله قابل مقایسه با نوع $(6,0)$ می‌باشد [۵۳]. شکل ۴-۱ شمایی از ابرسلول این دو نوع نانولوله را نشان می‌دهد.

۳-۴ بهینه سازی پارامترها

ابتدا قبل از ورود به بحث در مورد محاسبات انجام شده و نتایج، به معرفی تعدادی از پارامترها که به منظور افزایش دقت، کاهش در امر محاسبات و افزایش سرعت همگرایی، می‌بایست آن پارامترها را بهینه کرد، می‌پردازیم. این پارامترها شامل انرژی قطع و بردار شبکه بندی (که تعداد نقاط در فضای وارون را مشخص می‌کند) می‌باشند که در اینجا مختصر توضیحی می‌دهیم.

۴-۳-۱ انرژی قطع

این پارامتر، چگالی نقاط شبکه حقیقی^۱ را تعریف می‌کند و مقدار آن توسط کاربر، بصورت یک انرژی وارد می‌شود، این مقدار به صورت پیش فرض $100Ry$ است. انرژی قطع به‌طور ضمنی مولفه Δx (فاصله‌ی بین نقاط در فضای شبکه‌بندی حقیقی) معادله موج تخت قطع^۲ (معادله ۴-۱) را تعریف می‌کند.



شکل ۴-۲: فضای حقیقی شبکه بندی شده

¹ Real-space grids

² Plane wave cut-off

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

که در آن k_c بردار موج تخت قطع و E_{cut} انرژی قطع و m_e جرم الکترون می‌باشد، بنابراین مش قطع مربوط به دقت فضای شبکه حقیقی است. هرچه مقدار انرژی قطع بیشتر شود، در شبکه‌ی حقیقی فاصله‌ی نقاط کمتر، و تعداد آن‌ها بیشتر می‌شود، در نتیجه تعداد بیشتری از آن‌ها در انتگرال‌گیری روی این فضا مشارکت می‌کنند و این باعث افزایش دقت انتگرال‌گیری در شبکه‌ی حقیقی می‌شود.

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

در یک جامد تناوبی نامحدود، تعداد اتم‌ها و در نتیجه تعداد الکترون‌ها بسیار زیاد است. از آن‌جا که توابع موج تک ذره ای روی همه‌ی جامد گسترده‌اند، باید برای محاسبه‌ی کمیت‌هایی مثل چگالی بار $n(\vec{r})$ در نقطه‌ی \vec{r} ، تعداد زیادی توابع موج که به صورت محدود در فضا گسترده‌اند، محاسبه شوند. با استفاده از قضیه‌ی بلوخ (معادله (۴-۲))، می‌توانیم مساله‌ی محاسبه $N_e \sim 10^{23}$ تعداد تابع موج تک ذره ای $\psi_i(\vec{r})$ را به مساله‌ی $\psi_{nk}(\vec{r})$ در منطقه اول بریلوئن و به ازای تعداد محدودی نوار کاهش دهیم.

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

از آن‌جا که توابع موج مربوط به نقاط k که نزدیک هم هستند بسیار مشابه‌اند، می‌توان انتگرال‌گیری (که در بخش انرژی قطع توضیح داده شد) روی همه‌ی نقاط k را با جمع روی مجموعه‌ی ناپیوسته‌ای از نقاط k تقریب زد. اگرچه اصولاً باید توابع موج به ازای تمام نقاط k در منطقه‌ی اول بریلوئن را بدانیم، اما در عمل کافی است توابع موج در تعداد محدودی از این نقاط را داشته باشیم. برای انتگرال‌گیری روی این نقاط، باید فضای وارون را شبکه بندی کنیم. روش‌های متعددی برای ایجاد شبکه نقاط k در مراجع ارائه شده است. روشی که در کد SIESTA از آن بهره می‌بریم روش منخارست پک می‌باشد. شبکه بندی در راستاهای آزادی و دوره‌ای ساختار انجام می‌پذیرد که در حالت کلی به صورت $N \times M \times K$ می‌باشد. این پارامترها اعداد صحیح $(N, M, K \neq 0)$ به منظور شبکه بندی فضای وارون در راستاهای مختلف می‌باشند.

برای سیستم‌هایی با سه درجه آزادی مثل سیستم‌های کپه ای که بردارهای شبکه‌ی یکسان ($a=b=c$) دارند به صورت ($N \times N \times N$)، برای شبکه‌های دوبعدی مثل گرافن‌ها با دو درجه آزادی در راستای a, b و درجه محدودیت در راستای c به صورت ($N \times N \times 1$)، برای ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همانند نانولوله‌ها، نانو سیم‌ها و نانو ریبون‌ها با درجه آزادی در راستای c به صورت ($1 \times 1 \times N$) و برای ساختارهایی با سه درجه محدودیت در سه راستای a, b, c همانند ملکول‌ها به صورت $1 \times 1 \times 1$ انجام می‌پذیرد. هرچه سلول و ساختار مورد بررسی ما ابعاد بزرگتری در فضای حقیقی داشته باشد، فضای وارون آن (منطقه بریلوئن) متناسباً ابعاد کوچکتری خواهد داشت و بالعکس.

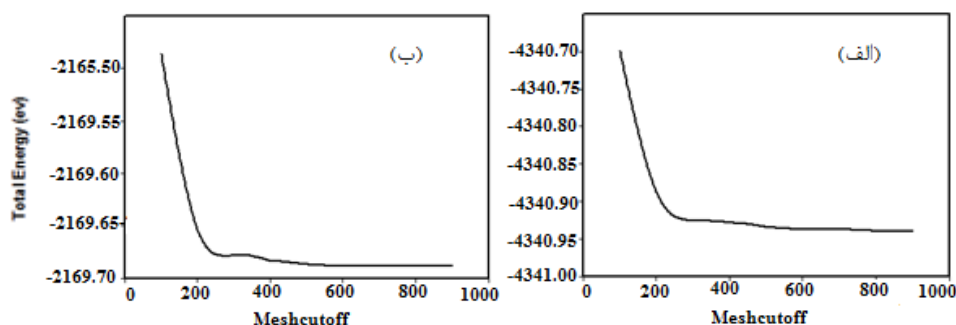
۳-۳-۴ تعیین پارامترهای ورودی نانولوله BN زیگزاگ و دسته‌بندی

۳-۳-۴-۱ انرژی قطع

یکی از پارامترهای ورودی که انتخاب درست آن باعث افزایش سرعت همگرایی و کاهش خطا در محاسبات می‌شود، تعیین میزان انرژی قطع مناسب می‌باشد. با توجه به بررسی دو نوع نانولوله، پارامتر انرژی قطع مناسب به ازای نانولوله خالص BN ($6,0$) و نانولوله خالص BN ($3,3$) تعیین شد و برای تمام محاسبات دیگر از آن بهره برده شد. برای بدست آوردن مقدار بهینه و مناسب این پارامتر، تمام پارامترها به غیر از انرژی قطع، در فایل ورودی دقیق و بالا انتخاب شد تا اطمینان حاصل شود که آن پارامترها خود باعث بروز خطا نگردند، سپس انرژی قطع را در هر مرحله تغییر داده، و انرژی کل به ازای انرژی قطع‌های متفاوت بررسی شد. نتیجه در جدول ۳-۴-۱ و شکل ۳-۴-۳ گزارش شده است.

جدول ۳-۴-۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله خالص تک جداره زیگزاگ ($6,0$) و دسته‌بندی ($3,3$)

انرژی قطع (RY)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
انرژی کل ($6,0$) (eV)	-۴۳۴۰/۶۹۹	-۴۳۴۰/۸۸۷	-۴۳۴۰/۹۲۶	-۴۳۴۰/۹۲۸	-۴۳۴۰/۹۳۷	-۴۳۴۰/۹۳۷	-۴۳۴۰/۹۳۷
انرژی کل ($3,3$) (eV)	-۲۱۶۹/۴۸۶	-۲۱۶۹/۶۵۳	-۲۱۶۹/۶۷۸	-۲۱۶۹/۶۸۳	۲۱۶۹/۶۸۸	-۲۱۶۹/۶۸۸	-۲۱۶۹/۶۸۸



شکل ۳-۴: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل الف: نانولوله (۶,۰) ب: نانولوله (۳,۳)

با توجه به جدول ۱-۴ و شکل ۳-۴، تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع به ازای هر دو نوع نانولوله BN، از ۵۰۰ الکترون ولت به بعد روند یکنواختی داشته و تغییرات زیاد انرژی اتفاق نمی‌افتد، لذا این مقادیر برای انرژی قطع در تمام روند محاسبات به عنوان پارامتر بهینه انتخاب گردید.

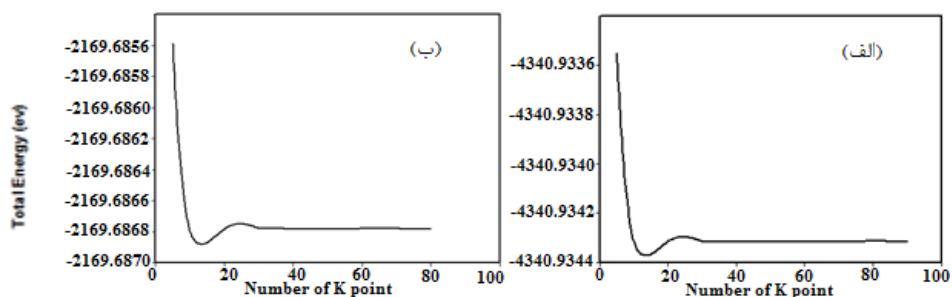
۴-۳-۲ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

پارامتر دیگری که بعد از انرژی قطع باید به جهت سرعت همگرایی و دقت نتایج، بهینه شود، تعداد نقاط و بردار مش بندی در فضای وارون K می‌باشد. همان‌طور که در بخش ۴-۲-۲ توضیح داده شد این مش بندی در کد محاسباتی SIESTA توسط روش منخارست پک و در راستای آزادی و دوره‌ای ساختار انجام می‌گیرد و با بزرگتر شدن ساختار در فضای حقیقی، به دلیل کوچک‌تر شدن فضای وارون به تعداد مش بندی و نقاط کمتری در این فضا نیاز است. از آن‌جا که ساختار مورد نظر نانولوله می‌باشد و یک بعدی است، شرایط مرزی به این صورت اعمال شده است که در دو راستای a و b به اندازه کافی خلا اعمال شده است تا از برهم‌کنش در این راستاها جلوگیری شود. در این مرحله نیز مشابه بهینه کردن در انرژی قطع ابتدا تمامی پارامترها و هم چنین انرژی قطع که مقدار بهینه شده آن را در مرحله‌ی قبل پیدا کردیم، در فایل ورودی وارد کرده و با در نظر گرفتن راستای c و تغییر دادن در هر مرحله از جای‌گذاری مقدار N در $(1 \times 1 \times N)$ صورت گرفت. نتایج حاصل شده برای دو نوع نانولوله‌ی خالص، در جدول (۵-۲) و

شکل (۴-۴) گزارش شده است.

جدول ۴-۲: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای نانولوله خالص BN زیگزاگ (۶,۰) و دسته صندلی (۳,۳)

تعداد نقاط K	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰
انرژی (۶,۰)eV	-۴۳۴۰/۹۳۳	-۴۳۴۰/۹۳۴	-۴۳۴۰/۹۳۳	-۴۳۴۰/۹۳۴	-۴۳۴۰/۹۳۴	-۴۳۴۰/۹۳۴	-۴۳۴۰/۹۳۴
انرژی (۳,۳)eV	-۲۱۶۹/۶۸۵	-۲۱۶۹/۶۸۴	-۲۱۶۹/۶۸۴	-۲۱۶۹/۶۸۶	-۲۱۶۹/۶۸۶	-۲۱۶۹/۶۸۶	-۲۱۶۹/۶۸۶



شکل ۴-۴: نمودار نقاط K در فضای وارون بر حسب انرژی کل الف: نانولوله زیگزاگ (۶,۰) ب: دسته صندلی (۳,۳)

با توجه به جدول (۴-۲) و نمودار شکل (۴-۴)، تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای نانولوله زیگزاگ از مقدار ۲۰ به بعد و برای نانولوله دسته صندلی از مقدار ۴۰ به بعد مقدار ثابتی را برای انرژی کل مشاهده می‌کنیم. به منظور دقت بیشتر مقدار ۴۰ الکترون ولت برای هر دو نانولوله در تمام روند محاسبات به عنوان پارامتر بهینه انتخاب گردید.

۴-۳-۳-۳ مجموعه پایه ها

یکی دیگر از کمیت‌هایی که به افزایش دقت محاسبات کمک می‌کند انتخاب یک پایه‌ی مناسب به‌ازای اوربیتال‌های تشکیل دهنده‌ی ساختار مورد بررسی می‌باشد. همان‌طور که در فصل سوم با جزئیات بیشتر بیان شد، کد محاسباتی SIESTA توابع موج تک ذره ای کوهن-شم را برحسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد. دقت محاسبات وابسته به شکل و اندازه این پایه‌هاست. قسمت

شعاعی توسط پارامتری به اسم r_c محدود می‌شود، یعنی مقدار آن خارج از این شعاع صفر می‌شود. پایه‌های اتمی می‌توانند توسط تعدادی از پایه‌های چندگانه زتا ζ بسط داده شوند. هر اوربیتال زتا مربوط می‌شود به هماهنگ‌های کروی (وابسته به دو عدد کوانتومی (m, l)) مشترک با تابع شعاعی متفاوت، بدین صورت که زتای یگانه، دوگانه، سه‌گانه برای یک، دو و سه تابع شعاعی. این اوربیتال‌ها را می‌توان با شامل کردن اوربیتال‌های پایه‌ی قطبیده غنی‌تر کرد. در نظر گرفتن اوربیتال‌های قطبیده به منظور در نظر گرفتن تغییر شکلی است که به علت ایجاد پیوند رخ می‌دهد. حالت زتای دو گانه قطبیده ¹(DZP) عموماً جوابی با کیفیت بالا با هزینه محاسباتی کم (زمان) فراهم می‌کند. لذا در تمامی محاسبات از این پایه به ازای اوربیتال‌های اتمی، بهره برده شده است [۵۴].

۴-۴ بررسی خواص فیزیکی نانولوله‌های خالص BN (زیگزاگ و دسته‌صندلی)

۱-۴-۴ بهینه‌سازی ساختار

بعد از بهینه‌سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، اولین عملی که باید قبل از بررسی خواص الکترونی انجام بگیرد، بهینه‌سازی ساختار و موقعیت اتم‌ها می‌باشد. در این قسمت توسط رهیافت دینامیک مولکولی (MD) به مطالعه دینامیک یونی و نیروهای بین اتمی پرداخته می‌شود. روش‌های دینامیک مولکولی متفاوتی برای این امر وجود دارد، ولی در محاسبات از روش شیب همیوگ (CG) استفاده شد که توسط آن موقعیت و جایگاه‌های اتمی دائماً تغییر می‌کنند تا زمانی که انرژی کل ساختار و سیستم به ازای موقعیت اتم‌ها و یون‌ها، کمینه شود ادامه می‌یابد. دقت نیروی بین اتمی و بیشینه تغییرات آن، به عنوان پارامتر ورودی تعریف می‌شود. با بهینه‌کردن ساختار می‌توان به جایگاه‌های اتمی، ثابت‌های شبکه‌ی تعادلی و همچنین طول پیوندهای اتمی، به منظور بررسی خواص الکترونی دست یافت. در جدول ۳-۴ مهمترین پارامترهای ورودی در نظر گرفته شده برای محاسبات نانولوله‌های خالص (دسته

¹ Double Zeta

صندلی و زیگزاگ) آورده شده اند.

جدول ۳-۴: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانولوله‌های (دسته صندلی و زیگزاگ) BN خالص

$2s^2 2p^1$	آرایش لایه ظرفیت اتم بور (B)	شبه پتانسیل	تقریب کد
$2s^2 2p^2$	آرایش لایه ظرفیت اتم نیتروژن (N)	GGA(PBE)	تابع همبستگی-تعادلی
شیب همیوگ	روش دینامیک ملکولی (MD)	$1 \times 1 \times 40$ (هر دو نانولوله)	بردار شبکه بندی فضای k
$eV/\text{\AA} \geq 0.005$	همگرایی نیرو	500 Ry (هر دو نانولوله)	انرژی قطع
دوگانه قطبیده (DZP)	مجموعه پایه ها	10^{-5}	همگرایی چگالی بار

۲-۴-۴ خواص ساختاری نانولوله‌های خالص BN

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 اتم‌ها در داخل این سلول تعیین می‌شود. اگر سیستم مورد نظر دارای محدودیت ابعادی باشد، با اعمال خلاء مناسب در راستاهای محدودیت، می‌توان شرایط مرزی مناسب را اعمال کرد، و از برهم‌کنش اتم‌ها در آن راستاها صرف نظر کرد. از آنجا که سیستم مورد بررسی ما نانولوله‌های زیگزاگ و دسته صندلی BN دارای ساختاری یک بعدی می‌باشند، لذا برای هر دو نوع نانولوله بررسی شده، در دو راستای غیر دوره‌ای b, a حدود 10 آنگستروم خلاء داده شده و راستای محور نانولوله (c) راستای دوره ای در نظر گرفته شده است. در نهایت برای واهلش ساختارها از روش شیب همیوگ (CG) بهره برده شد. در فرآیند واهلش ساختارها گزینه تغییر پارامترهای شبکه فعال شد، بدین منظور که طی این فرآیند هم پارامترهای شبکه و هم موقعیت اتم‌های داخل شبکه تواما بهینه شوند. از آنجا که در دو راستا خلاء در نظر گرفته شد، تنها پارامتر شبکه که قابل بررسی می‌باشد، پارامتر محوری شبکه c می‌باشد. در این تحقیق برای مقایسه‌ی بهتر نتایج از نانولوله زیگزاگ $(6,0)$ و دسته صندلی $(3,3)$ استفاده کردیم زیرا گرچه

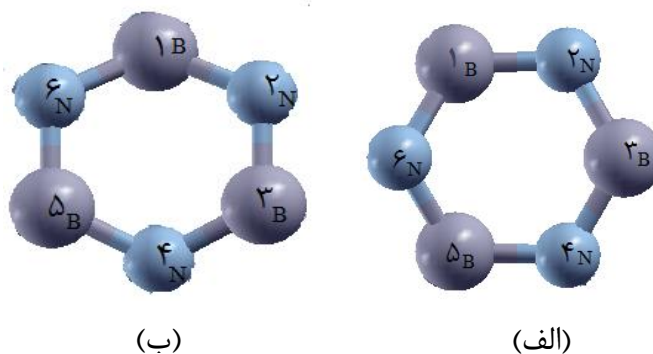
از نظر کایرالیته متفاوت هستند اما از نظر مقدار قطر و ثابت شبکه تقریباً با هم مساوی هستند. پارامتر شبکه‌ی C نانولوله‌ها در جدول ۴-۴ گزارش شده است.

جدول ۴-۴: پارامتر ثابت شبکه در راستای محوری C (طول نانولوله) و قطر نانولوله های خالص BN

پارامتر C (Å)	قطر تقریبی (Å)	نانولوله	تعداد اتم (ابر سلول)
۱۲/۹۴۰	۴/۸۱۳	زیگزاگ (۶,۰)	۷۲
۱۲/۵۲۲	۴/۲۱۵	دسته صندلی (۳,۳)	۶۰

۴-۲-۲ طول و زوایای پیوند

در ادامه قصد داریم طول پیوند تعادلی و زوایای بین B و N (B-N) را برای یکی از شش ضلعی‌های وسط نانولوله (زیگزاگ، دسته صندلی) BN (شکل ۴-۵) قبل از جذب مولکول‌های مورد نظر گزارش کنیم. نتایج این گزارش در جدول ۴-۵ و ۴-۶ گردآوری شده است.



شکل ۴-۵: شماره اتم‌های شش ضلعی انتخابی نانولوله نیتريد بور (الف) زیگزاگ (۶,۰) (ب) دسته صندلی (۳,۳)

جدول ۴-۵: طول پیوندهای بین اتم‌های B و N شش ضلعی مقابل مولکول جذب شده (مقادیر بر حسب آنگستروم)

ساختر	d_{1-2}	d_{2-3}	d_{3-4}	d_{4-5}	d_{5-6}	d_{6-1}
BNNT (۶,۰)	۱/۴۴۱	۱/۴۶۴	۱/۴۶۴	۱/۴۴۱	۱/۴۶۳	۱/۴۶۴
BNNT (۳,۳)	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۵۵	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۵۳

جدول ۴-۶: زوایای بین اتم‌های بور و نیتروژن شش ضلعی مقابل مولکول جذب شده (مقادیر بر حسب درجه)

ساختر	۱-۲-۳	۲-۳-۴	۳-۴-۵	۴-۵-۶	۵-۶-۱	۶-۱-۲
	B-N-B	N-B-N	B-N-B	N-B-N	B-N-B	N-B-N
BNNT (۶,۰)	۱۱۰/۵۳۶	۱۲۰/۰۷۰	۱۱۸/۰۱۲	۱۱۷/۷۸۶	۱۱۸/۰۱۱	۱۲۰/۰۶۰
BNNT (۳,۳)	۱۱۹/۱۸۷	۱۱۹/۰۰۷	۱۱۹/۱۸۷	۱۱۱/۴۴۴	۱۱۸/۹۹۲	۱۱۱/۴۴۵

مقدار میانگین طول پیوند B-N در نانولوله‌های BN بهینه شده در این تحقیق برای نانولوله زیگزاگ ۱/۴۵۱ آنگستروم و برای نانولوله دسته‌صندلی ۱/۴۵۸ آنگستروم بدست آمد که در توافق خوبی با نتایج دیگران است [۵۶،۵۵]. آنها مقادیر ۱/۴۴ و ۱/۴۶ آنگستروم را برای طول پیوند BN محاسبه کردند. مقدار تجربی طول پیوند B-N در نانولوله‌های نیتريدبور در مقالات برابر با مقدار ۱/۴۴۵۷ آنگستروم می‌باشد [۵۷]. همچنین مقدار میانگین زوایای شش ضلعی BN برای نانولوله زیگزاگ ۱۱۷/۴۱۲ و برای نانولوله دسته‌صندلی ۱۱۶/۵۴۴ درجه محاسبه شد. مشاهده می‌شود طول پیوند میانگین و مقدار میانگین زوایا برای نانولوله دسته‌صندلی بیشتر از نانولوله زیگزاگ است.

۴-۴-۳ خواص الکترونی نانولوله‌های (زیگزاگ، دسته‌صندلی) خالص BN

بعد از مرحله‌ی واهلش و بهینه‌سازی ساختارها، با قراردادن پارامترهای ساختاری بهینه شده، از جمله موقعیت‌های اتمی و پارامترهای مربوط به ثابت‌های شبکه‌ی بهینه شده، به مطالعه‌ی خواص الکترونی نانولوله‌های BN خالص می‌پردازیم. در این بخش به مطالعه‌ی ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانولوله‌های BN زیگزاگ و دسته‌صندلی خالص پرداخته می‌شود.

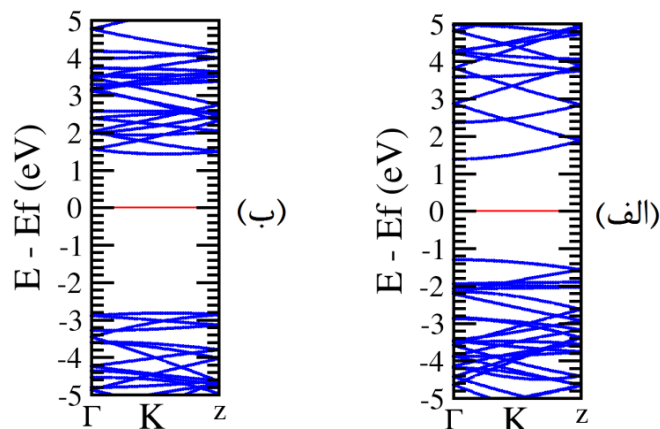
۴-۴-۳-۱ بررسی ساختار نواری

حال برای محاسبه‌ی ساختار نواری ابتدا محاسبات خود سازگار انجام می‌شود تا انرژی فرمی بدست آید. نکته مهم بعد از انجام محاسبات خودسازگار، انتخاب مسیر مناسب انتگرال‌گیری در فضای وارون در ناحیه

کاهش ناپذیر بریلوئن به منظور محاسبه ی نوارهای انرژی می‌باشد. این مسیرها دارای بیشترین تقارن می‌باشد: نام های Γ, X, L, K, Z و غیره به طور گسترده برای نقاط با تقارن بالا در مرز منطقه به کار می‌رود. از آنجا که سیستم، ساختاری یک بعدی در راستای محوری (C) می‌باشد، مسیر انتگرال گیری در فضای وارون برای محاسبه ساختارهای نواری از $\Gamma(0,0,0)$ به $\Gamma(0,0,\frac{1}{2})$ صورت گرفته است که مختصات نقاط بر حسب بردارهای شبکه وارون معین می شوند. در تمام نمودارهای ساختار نواری، سطح انرژی صفر بیانگر موقعیت تراز فرمی می‌باشد که با خط افقی مستقیم نشان داده شده است. در جدول ۴-۷ اختلاف سطح انرژی کمینه ی نوار رسانش نسبت به تراز فرمی ($E_C - E_F$) و بیشینه ی نوار ظرفیت نسبت به تراز فرمی ($E_F - E_V$)، موقعیت تراز فرمی و همچنین اندازه ی گاف نواری و نوع آن برای نانولوله های مورد بررسی گزارش شده است.

ساختار نواری بدست آمده برای نانولوله خالص زیگزاگ $(6,0)$ و دسته صندلی $(3,3)$ در شکل ۴-۶ رسم شده اند. همانطور که از نمودارها مشخص می‌شود، نانولوله زیگزاگ $(6,0)$ ، دارای گاف نواری مستقیم در حدود $2/677$ الکترون ولت و نانولوله دسته صندلی $(3,3)$ ، دارای گاف نواری غیر مستقیم در حدود $4/224$ الکترون ولت می‌باشد. مشاهده می‌شود که گاف نواری نانولوله زیگزاگ کمتر از گاف نواری محاسبه شده برای نانولوله دسته صندلی می باشد.

نتایج به دست آمده با داده های گزارش شده در تطابق خوبی می باشد [۵۹،۵۸]. در جدول ۴-۸ مقدار گاف بدست آمده در این کار با کار دیگران مقایسه شده است.



شکل ۴-۶: ساختار نواری نانولوله‌های خالص تک جداره نیتريد بور: الف) زیگزاگ (۶,۰) ب) دسته‌صندلی (۳,۳)

جدول ۴-۷: گاف نواری نانولوله‌های خالص BN و موقعیت تراز فرمی آن‌ها نسبت به نوارهای انرژی

گاف نواری (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	موقعیت تراز فرمی	نانولوله
۲/۶۷۷ (م)	۱/۳۰۲	۱/۳۷۵	-۴/۳۱۶	زیگزاگ (۶,۰)
۴/۲۲۴ (مغ)	۲/۸۱۲	۱/۴۱۲	-۲/۷۶۳	دسته‌صندلی (۳,۳)

جدول ۴-۸: مقدار و نوع گاف نواری بدست آمده و مقایسه با کار دیگران

مقدار و نوع گاف نواری	نرم افزار	تقریب	نانولوله BN
۴/۲۲۴ eV (م)	Siesta	GGA	(۳,۳) این پژوهش
۲/۶۷۷ eV (مغ)	Siesta	GGA	(۶,۰) این پژوهش
۴ eV (مغ)	Vasp	LDA	[۵۸] (۳,۳)
۲/۵ eV (م)	Vasp	LDA	[۵۸] (۶,۰)
۳/۲ eV (م)	Vasp	LDA	[۵۹] (۵,۰)
۱/۲ eV (م)	Vasp	LDA	[۵۹] (۱۵,۰)

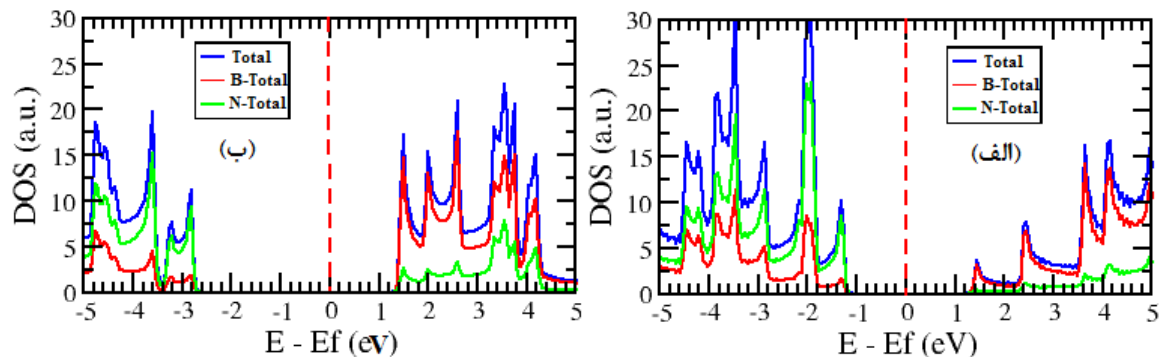
۴-۳-۲ محاسبه چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)

یکی دیگر از مهم‌ترین کمیت‌هایی که در قسمت خواص الکترونی به آن می‌پردازیم محاسبه‌ی چگالی حالت‌ها می‌باشد. منظور از چگالی حالت‌های یک سیستم، تعداد حالت‌های الکترونی قابل دسترس در واحد حجم در واحد انرژی حول انرژی E می‌باشد. اگر چگالی حالت‌ها با $N(E)$ نامگذاری شود، تعداد

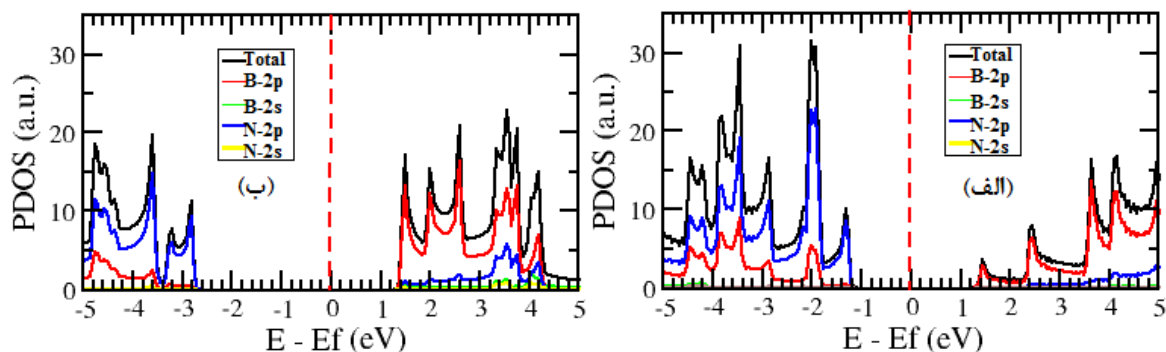
حالت‌ها در واحد حجم که در انرژی dE حول انرژی E قرار دارد $N(E)dE$ خواهد بود [۶۰]. یک چگالی حالت بالا در یک نوار انرژی به معنی زیاد بودن تعداد حالت‌ها برای اشغال شدن است. هرگاه با یک چگالی حالت صفر مواجه می‌شویم بدین معناست که هیچ حالتی در نوار انرژی مورد نظر برای اشغال وجود ندارد. چگالی حالت‌های غیر صفر زیر تراز فرمی مربوط به نوار ظرفیت می‌باشند که در دمای صفر مطلق $T=0$ کاملاً پر و اشغال شده‌اند و چگالی حالت‌های غیر صفر بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش‌اند که در دمای صفر مطلق $T=0$ کاملاً خالی و اشغال نشده می‌باشند. چگالی حالت‌های کلی یک ترکیب، مجموعی از چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های تشکیل دهنده‌ی آن، و چگالی حالت‌های کلی یک اتم، مجموع چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال‌های آن اتم می‌باشد. از روی آنالیز چگالی حالت‌های کلی اتم‌ها و مقایسه آن با چگالی حالت کلی ترکیب می‌توان پی برد که کدام اتم‌ها نقش بیشتری در شکل‌گیری نوارهای انرژی (نوار ظرفیت و رسانش) داشته‌اند و از روی چگالی حالت‌های جزئی اتم‌ها حتی می‌توان سهم اوربیتالی آن‌ها در شکل‌گیری نوارهای انرژی را مشخص نمود. برای ما چگالی حالت‌های اطراف تراز فرمی از اهمیت خاصی برخوردار است، چون بسیاری از خواص از جمله رسانش الکتریکی به آن‌ها وابسته است. نمودار چگالی حالت‌های کلی نانولوله خالص دسته‌بندی و زیگزاگ مورد نظر در شکل ۴-۷ رسم شده است.

در همه‌ی نمودارها سطح انرژی صفر، موقعیت تراز فرمی را نشان می‌دهد که با خط چین عمودی نشان داده شده است. بازه‌ی انرژی، برای رسم چگالی حالت‌ها بین -5 eV تا $+5 \text{ eV}$ در نظر گرفته شده است. با توجه به نمودارهای چگالی حالت‌های کلی برای دو نانولوله موردنظر مشاهده می‌شود که در هر دو نوع نانولوله، در نوار ظرفیت سهم اتم‌های N (خط سبز) و در نوار رسانش سهم اتم‌های B (خط قرمز) در چگالی حالت‌های ایجاد شده بیشتر است، گرچه هر دو نوع اتم در دو نوار، سهمی در ایجاد چگالی حالت‌ها دارند. نتایج مربوط به پیک‌ها و مقدار گاف نواری در نمودار چگالی حالت‌ها با نتایج تجمع ترازها و مقدار گاف نواری در نمودار ساختار نواری که قبلاً رسم شد، یکسان است. چگالی حالت‌های ایجاد شده در دو

نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین اتم‌های B و N است. برای مشخص‌تر شدن سهم اوربیتالی تک تک اتم‌ها در شکل گیری چگالی حالت‌های ایجاد شده در نوارها، نیاز به رسم چگالی حالت‌های جزئی آن‌ها داریم. لذا نمودار چگالی حالت‌های جزئی برای دو اتم B و N، برای هر دو نوع نانولوله در شکل ۴-۸ رسم شده‌اند.



شکل ۴-۷: نمودار چگالی حالت‌های کل نانولوله‌های خالص BN: (الف) زیگزاگ، (ب) دسته‌صندلی



شکل ۴-۸: نمودار چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌های خالص BN: (الف) زیگزاگ (۰, ۶) (ب) دسته‌صندلی (۳, ۳)

همانطور که در نمودار ۴-۸ مشاهده می‌شود، در نوار ظرفیت بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها، مربوط به اوربیتال‌های ۲p اتم N، بعد از آن ۲p اتم B و مقدار جزئی ۲s اتم N و ۲s اتم B و در نوار رسانش بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها، مربوط به اوربیتال‌های ۲p اتم B بعد از آن ۲p اتم N می‌باشد. به‌طور کلی حالت‌های اطراف تراز فرمی در هر دو نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین B-۲p و N-۲p می‌باشند. با توجه به نمودارها، نقش چگالی حالت‌های اوربیتال‌های ۲s اتم B و همچنین ۲s اتم N در دو

نوار، در بازه‌ی انرژی رسم شده بسیار اندک می‌باشد و می‌توان نتیجه گرفت که این حالت‌ها در ناحیه‌ی مغزی توزیع شده اند که این موضوع به جایگزیدگی الکترون‌های این اوربیتال‌ها اشاره دارد.









جمع‌بندی:

در این قسمت ابتدا به منظور افزایش دقت محاسبات و کاهش خطا تعدادی از پارامترهای مربوط به نانولوله BN انتخابی زیگزاگ (۶,۰) و دسته‌ی صندلی (۳,۳) را بهینه سازی کردیم. سپس به بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های مورد نظر پرداختیم و به این نتیجه رسیدیم که هر دو نوع نانولوله زیگزاگ و دسته‌ی صندلی BN نیم‌رسانا هستند، نانولوله زیگزاگ BN(۶,۰) دارای گاف نواری مستقیم ۲/۶۷۷ الکترون ولت و نانولوله دسته‌ی صندلی (۳,۳) دارای گاف نواری غیر مستقیم ۴/۲۲۴ الکترون ولت می‌باشد. حال در ادامه‌ی کار به منظور بررسی نانولوله BN به عنوان آشکارساز، مدل‌سازی جذب چند مولکول گازی روی سطح نانولوله‌ها را انجام می‌دهیم و در ادامه اثر جذب مولکول‌های مورد نظر را روی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌ها بررسی می‌نماییم.

۴-۵ جذب مولکول‌های گازی

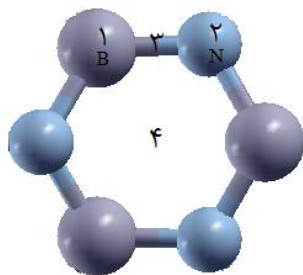
پس از انتخاب ابر سلول نانولوله‌های BN زیگزاگ (۶,۰) و دسته‌ی صندلی (۳,۳) و بررسی خواص ساختاری و الکترونی آن‌ها، به مدل‌سازی و بررسی جذب مولکول‌های گازی روی این دو نانولوله می‌پردازیم. در این پژوهش نانولوله‌ها و مولکول‌ها از اتم‌های مختلفی تشکیل شده است که این اتم‌ها در جدول ۴-۹ معرفی شده است.

جدول ۴-۹: معرفی اتم‌های تشکیل دهنده‌ی ساختارها در این پژوهش

نام اتم	B	C	F	S	N	H	Cl	O
شکل و رنگ								

۴-۵-۱ مدل سازی جذب فیزیکی

برای مدل سازی جذب مولکول های گازی روی نانولوله های مورد نظر، از نرم افزار گوس ویو^۱ استفاده کردیم [۶۱، ۶۲]. بدین صورت که نانولوله ی مورد نظر را همراه با مولکول مورد نظر داخل محیط نرم افزار قرار داده، نانولوله را از نظر موقعیت اتم ها ثابت در نظر گرفته و مولکول را به سطح نانولوله نزدیک می کنیم. با توجه به موقعیت و سطوح مختلف دو ماده ی جاذب (نانولوله) و جذب شونده (مولکول گازی)، تعداد حالات بسیار زیادی برای جذب وجود دارد. در اینجا به توضیح حالات پر اهمیت می پردازیم. که این حالت ها و موقعیت های پراهمیت را به عنوان موقعیت های فعال می شناسیم. موقعیت های فعال معمول برای جذب مولکول روی سطح نانولوله، در شکل (۴-۹) نشان داده شده است. در این پژوهش از مولکولها و ساختارهایی استفاده شده است که هر یک شامل دو یا چند اتم می باشد. به منظور تمییز دادن اتم ها در طی تحقیق آن ها را با رنگ های مجزا در جدول ۴-۹ معرفی کرده ایم.



شکل ۴-۹: نمایش چهار حالت (جایگاه فعال) جذب مولکول روی سطح نانولوله نیتريد بور: (۱ بالای اتم B ۲) بالای اتم N ۳) روی عمود منصف پیوند B-N ۴) بالای مرکز شش ضلعی BN

حال برای یافتن بهترین موقعیت و بهترین فاصله ی تعادلی جذب، لازم است تک تک این موقعیت ها را در نظر بگیریم. برای این کار پس از این که مولکول را در موقعیت مورد نظر قرار دادیم، فاصله ی آن را از سطح نانولوله تنظیم می کنیم. بدین منظور، فاصله ی اولیه مولکول از سطح نانولوله را از ۰/۵ آنگستروم در نظر گرفته و سپس در هر مرحله ۰/۵ آنگستروم مولکول را دورتر می بریم و این کار را تا ۴ آنگستروم ادامه

¹ Gauss view

می‌دهیم. پس از این که تمامی حالت‌ها و فاصله‌ها را شبیه‌سازی کردیم، برای یافتن انرژی جذب و پیدا کردن پایدارترین پیکربندی، همه‌ی حالت‌های ساخته شده را بهینه می‌کنیم. پس از بهینه‌سازی همه‌ی حالت‌ها، برای بدست آوردن پایدارترین موقعیت قرارگیری مولکول‌های گازی مورد مطالعه در هر کدام از این جایگاه‌ها، باید انرژی جذب گاز موردنظر را نسبت به سطحی که روی آن قرار گرفته بیابیم و سپس با مقایسه‌ی انرژی‌های جذب بدست آمده، کمترین مقدار انرژی جذب نشان دهنده‌ی پایدارترین موقعیت جذب می‌باشد، چرا که می‌دانیم طبیعت همواره به سمت پایدارترین حالت یعنی کمترین مقدار انرژی میل می‌کند. برای بدست آوردن انرژی جذب باید انرژی مولکول و سطح مورد نظر را قبل از جذب بصورت مجزا محاسبه کرده و از مقدار انرژی کل مجموعه‌ی گاز و سطح کم کنیم تا مقدار انرژی جذب بدست آید. رابطه‌ی انرژی جذب در رابطه ۳-۴ بیان شده است [۶۳، ۶۴، ۶۵].

$$E_{ads} = E_{nanotube+molecule} - E_{nanotube} - E_{molecule} \quad (3-4)$$

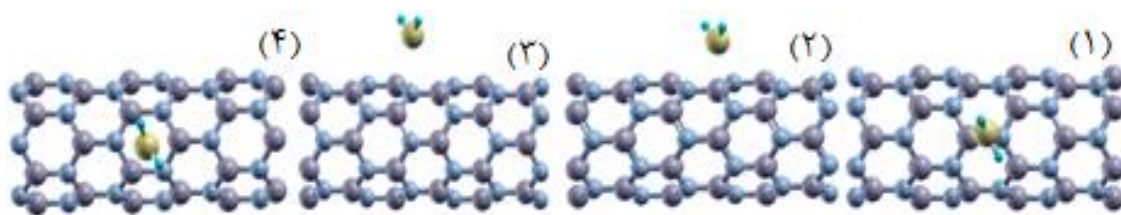
در رابطه‌ی بالا، E_{ads} انرژی جذب، $E_{nanotube+molecule}$ انرژی کل نانولوله و مولکول گاز جذب شده بر روی آن، $E_{nanotube}$ انرژی کل نانولوله به تنهایی و در غیاب گاز و $E_{molecule}$ انرژی کل مولکول گاز در غیاب نانولوله می‌باشند.

۴-۵-۲ جذب مولکول گازی هیدروژن سولفید (H_2S) روی سطح نانولوله BN

مولکول H_2S را از سمت اتم S در موقعیت‌های مختلفی که قبلا به آن‌ها اشاره شد، در فواصل مختلف ۰/۵ تا ۴ آنگستروم به سطح نانولوله BN زیگزاگ و دسته‌سندلی انتخاب شده نزدیک می‌کنیم. شکل ۴-۱۰ نمونه‌هایی از شبیه‌سازی جذب مولکول H_2S در موقعیت‌های مختلف روی سطح هر دو نانولوله را نشان می‌دهد. به خاطر ازدیاد حالت‌ها (۶۴ حالت) در فواصل و موقعیت‌های مختلف، تنها به عنوان نمونه تصاویری از موقعیت‌های مختلف را در فاصله‌ی ۲/۵ آنگستروم آورده‌ایم. در همه‌ی این حالت‌ها فاصله‌ی مولکول H_2S از سطح نانولوله از ۰/۵ تا ۴ آنگستروم تغییر کرده است. مقدار انرژی بستگی را برای فواصل

مختلف مولکول گاز H_2S از فاصله ۰/۵ تا ۴ آنگستروم نسبت به سطح نانولوله در موقعیت‌های مختلف، با تقریب GGA بدست آوردیم. برای این محاسبات از رابطه‌ی ۳-۴ استفاده کردیم. نتایج حاصل برای هر دو نانولوله در جدول ۱۰-۴ و ۱۱-۴ و شکل ۱۱-۴ و ۱۲-۴ گردآوری شده است.

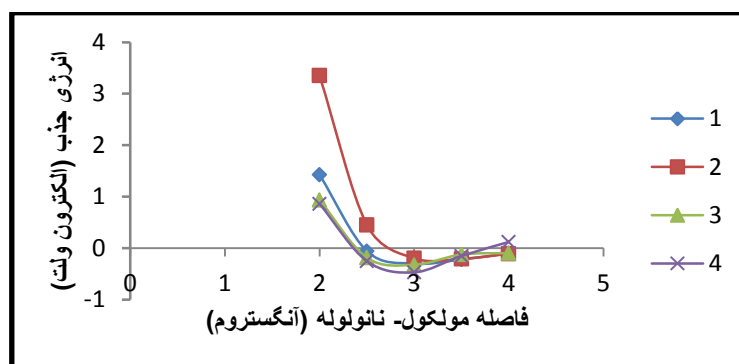
از مقایسه‌ی مقادیر انرژی جذب در هر موقعیت دیده می‌شود که حالت پایدار در نانولوله BN (۶,۰) برای موقعیت ۱، ۲، ۳ و ۴ به ترتیب در فاصله‌ی ۳، ۳/۵، ۳ و ۳ آنگستروم از جایگاه‌های مورد نظر است که مقدار انرژی جذب برای این موقعیت‌ها به ترتیب برابر با: -۰/۳۰۱، -۰/۲۱۰، -۰/۳۲۴ و -۰/۳۷۱ الکترون ولت است و برای نانولوله BN (۳,۳) برای موقعیت ۱، ۲، ۳ و ۴ در فاصله‌ی ۳، ۳/۵، ۳ و ۳ آنگستروم از جایگاه‌های مورد نظر است که مقدار انرژی جذب برای این موقعیت‌ها به ترتیب برابر با: -۰/۳۳۲، -۰/۳۱۷، -۰/۲۲۶ و -۰/۳۵۰ الکترون ولت می‌باشد که با مقایسه این مقادیر و با توجه به کمینه منحنی جذب می‌توان فهمید که بهترین مکان برای قرارگرفتن مولکول گاز H_2S بر روی سطح هر دو نانولوله، موقعیت ۴



شکل ۴-۱: چند نمونه از مدل سازی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) نیتريد بور در حضور مولکول H_2S : (۱) روی عمود منصف پیوند BN (۲) روی اتم N (۳) روی اتم B (۴) بالای مرکز شش ضلعی BN

است که مولکول H_2S در فاصله‌ی ۳ آنگستروم نسبت به مرکز حلقه شش ضلعی نانولوله قرار گرفته است، می‌توان این‌گونه استنتاج کرد که وقتی مولکول در مرکز شش ضلعی قرار می‌گیرد، می‌تواند با تعداد بیشتری از اتم‌های B و N همپوشانی داشته باشد. از بین دو نانولوله مورد نظر با توجه به مقدار انرژی جذب بدست آمده، جذب بر روی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) پایدارتر است. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که همه‌ی موقعیت‌ها در فاصله ۳ تا ۳/۵ آنگستروم پایدار هستند. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار انرژی

جذب برای هر دو نوع نانولوله بسیار کوچک می‌باشد، از طرفی پس از جذب و بهینه سازی ساختارها، شاهد هیچ پیوندی بین مولکول و سطح نانولوله نبودیم، بنابراین مقادیر جزئی انرژی جذب و همچنین عدم پیوند بین مولکول و سطح نانولوله نشان می‌دهد که جذب مولکول H_2S بر روی سطح نانولوله یک جذب فیزیکی بوده و هیچ‌گونه پیوند قوی که بیانگر جذب شیمیایی مولکول H_2S بر روی سطح نانولوله باشد شکل نگرفته است. نتایج بدست آمده قابل مقایسه با نتایجی است که در مقاله [۶۷،۶۶] گزارش شده است. از جداول و نمودارهای زیر به خوبی نتیجه می‌شود، هنگامی که مولکول H_2S در فاصله‌ی زیادی نسبت به سطح نانولوله قرار دارد، جایگاه قرارگیری مولکول نسبت به سطح نانولوله، تاثیری بر انرژی سیستم ندارد. این توضیحات نشان می‌دهد که در طبیعت وقتی مولکول H_2S به سطح نانولوله BN نزدیک می‌شود، به تدریج برای رسیدن به پایدارترین حالت، از هر حالتی که هست تغییر وضعیت داده و به موقعیت پایدار (۴) یعنی مرکز حلقه‌ی شش ضلعی میل می‌کند.



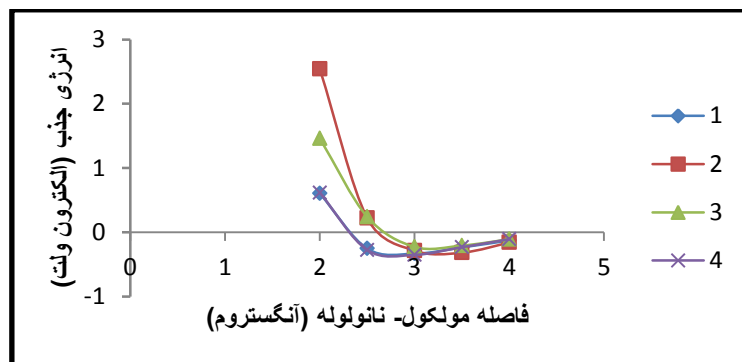
شکل ۴-۱: نمودار انرژی جذب مولکول H_2S روی نانولوله BN (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن

جدول ۴-۱۰: انرژی جذب مولکول H₂S روی سطح نانولوله‌ی نیتريد بور (۶,۰) در موقعیت های مختلف

		انرژی جذب (eV)			
موقعیت جذب		۱	۲	۳	۴
فاصله (Å)					
۰/۵		۱۱۹/۲۹۰	۳۳۶/۲۰۰	۲۴۰/۲۸۳	۱۵۱/۱۴۷
۱		۲۷/۲۵۱	۴۱/۱۹۳	۴۰/۱۲۰	۷/۳۰۲
۱/۵		۶/۸۱۲	۹/۹۱۰	۶/۴۰۹	۴/۹۲۹
۲		۱/۴۲۶	۳/۳۵۰	۰/۹۳۷	۰/۸۶۰
۲/۵		-۰/۰۵۷	۰/۴۵۲	-۰/۱۸۵	-۰/۲۵۱
۳		-۰/۳۰۱	-۰/۱۹۷	-۰/۳۲۴	-۰/۳۷۱
۳/۵		-۰/۲۲۲	-۰/۲۱۰	-۰/۲۲۴	-۰/۲۵۰
۴		-۰/۱۰۰	-۰/۱۰۹	-۰/۰۹۹	-۰/۱۱۹

جدول ۴-۱۱: انرژی جذب مولکول H₂S روی سطح نانولوله‌ی نیتريد بور (۳,۳) در موقعیت های مختلف

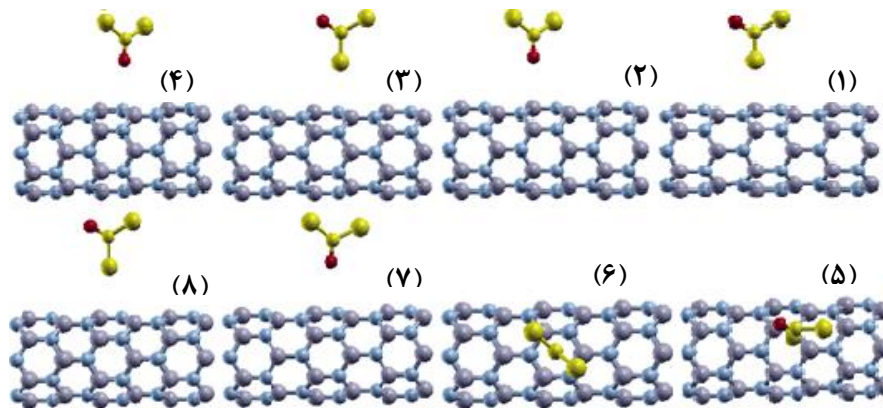
		انرژی جذب (eV)			
موقعیت جذب		۱	۲	۳	۴
فاصله (Å)					
۰/۵		۲۴۳/۶۷۰	۳۲۲/۱۵۶۰	۱۴۴/۴۰	۱۵۵/۷۵۱
۱		۴۱/۵۱۹	۳۹/۴۳۷	۱۵/۴۷۱	۱۰/۳۴۵
۱/۵		۵/۴۰۹	۸/۰۹۰	۸/۱۳۵	۲/۷۷۳
۲		۰/۶۰۵	۲/۵۴۰	۱/۴۶۰	۰/۶۱۸
۲/۵		-۰/۲۵۲	۰/۲۲۳	۰/۲۴۳	-۰/۲۷۴
۳		-۰/۳۳۲	-۰/۲۸۴	-۰/۲۲۶	-۰/۳۵۰
۳/۵		-۰/۲۳۴	-۰/۳۱۷	-۰/۲۰۶	-۰/۲۳۱
۴		-۰/۱۲۶	-۰/۱۵۷	-۰/۱۰۷	-۰/۱۰۶



شکل ۴-۱۲: نمودار انرژی جذب مولکول H_2S روی نانولوله BN (۳،۳) بر حسب فاصله از سطح آن

۴-۵-۳ جذب مولکول گازی فسژن ($COCl_2$) روی سطح نانولوله BN

پس از یافتن بهترین موقعیت جذب مولکول H_2S ، همان روند را برای یافتن موقعیت پایدار مولکول $COCl_2$ انجام می‌دهیم. بدین ترتیب که مولکول $COCl_2$ را از سمت اتم‌های O و Cl به‌طور جداگانه در چهار موقعیتی که قبلاً به آن‌ها اشاره شد و در فواصل مختلف ۰/۵ تا ۴ آنگستروم به سطح هردو نوع نانولوله نزدیک می‌کنیم. به دلیل تعداد حالت زیاد (۱۲۸ حالت) در اینجا تنها چند نمونه از مدل‌سازی جذب مولکول $COCl_2$ در فاصله‌ی ۲/۵ آنگستروم در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است. مقدار انرژی بستگی را برای فواصل مختلف مولکول گاز $COCl_2$ از فاصله ۰/۵ تا ۴ آنگستروم نسبت به سطح نانولوله در موقعیت‌های مختلف، با تقریب GGA بدست آوردیم. برای این محاسبات از رابطه‌ی ۴-۳ استفاده کردیم. نتایج حاصل برای هر دو نوع نانولوله در جداول ۴-۱۲ و ۴-۱۳ و شکل‌های ۴-۱۴ و ۴-۱۵ گزارش شده است. همانطور که از جداول و نمودارها مشخص است پایدارترین حالت جذب برای همه‌ی موقعیت‌ها در محدوده‌ی فاصله‌ی ۲/۵ تا ۳/۵ آنگستروم می‌باشد که از بین همه‌ی موقعیت‌ها پایدارترین موقعیت جذب برای هر دو نانولوله موقعیت ۶، یعنی روی مرکز شش ضلعی و در فاصله‌ی ۲/۵ آنگستروم

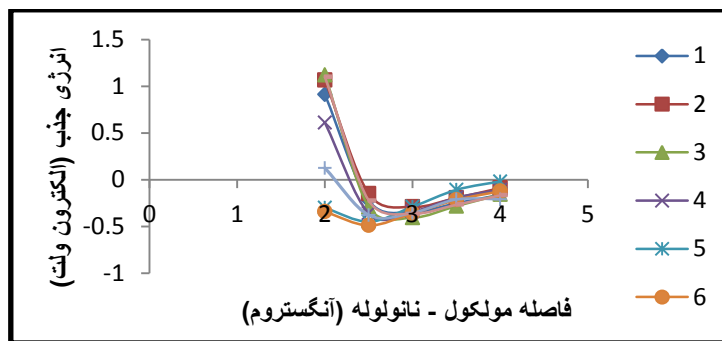


شکل ۴-۱۳: نمونه‌هایی از مدل سازی جذب مولکول COCl_2 روی نانولوله زیگزاگ $(6,0)$ نیتريد بور COCl_2 (۱) بالای اتم B از سمت اتم Cl (۲) بالای اتم B از سمت اتم O (۳) بالای اتم N از سمت اتم Cl (۴) بالای اتم N از سمت اتم O (۵) بالای مرکز شش ضلعي B-N از سمت اتم Cl (۶) بالای مرکز شش ضلعي BN از سمت اتم O (۷) روی عمود منصف پیوند B-N از سمت اتم N (۸) روی عمود منصف پیوند B-N از سمت اتم Cl

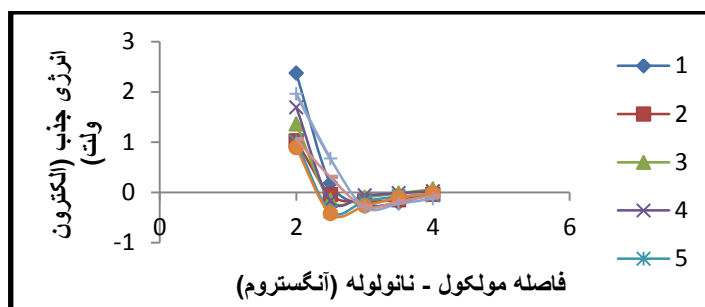
از سطح آن می‌باشد که مقدار انرژی جذب در این حالت برای نانولوله $(6,0)$ و $(3,3)$ به ترتیب -0.489 و -0.423 الکترون‌ولت می‌باشد که بیانگر جذب فیزیکی است. با توجه به مقادیر انرژی جذب، در این جا نیز جذب روی نانولوله زیگزاگ $(6,0)$ پایدارتر از جذب روی نانولوله $(3,3)$ می‌باشد.

جدول ۴-۱۲: انرژی جذب مولکول COCl_2 روی سطح نانولوله‌ی نیتريد بور $(6,0)$ در موقعیت‌ها و فواصل مختلف

		انرژی جذب (eV)							
موقعیت		۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
فاصله (Å)	۰/۵	۲۶۹/۵۸۲	۳۴/۲۵۷	۳۶۵/۶۹۳	۲۰۲/۷۸۸	۱۸/۸۵۱	۱۵۸/۷۰۶	۴۷/۴۸۸	۱۱۸/۰۸۰
	۱	۴۲/۰۰۵	۱۶/۷۷۹	۱۰۱/۶۰۲	۱۷/۶۶۵	۶/۵۷۹	۱۱/۶۳۴	۱۱/۳۱۶	۲۸/۶۶۷
	۱/۵	۶/۶۸۱	۵/۶۷۰	۷/۴۲۷	۵/۶۸۶	۱/۱۸۶	۰/۹۳۴	۴/۲۸۲	۶/۸۲۲
	۲	۰/۹۱۰	۱/۰۶۵	۱/۱۲۱	-۰/۶۰۸	-۰/۳۰۱	-۰/۳۴۳	-۰/۱۲۴	۱/۰۹۸
	۲/۵	-۰/۲۲۳	-۰/۱۵۱	-۰/۲۹۳	-۰/۳۵۹	-۰/۴۴۸	-۰/۴۸۹	-۰/۳۷۹	-۰/۲۲۳
	۳	-۰/۳۴۵	-۰/۲۹۱	-۰/۴۰۵	-۰/۳۳۹	-۰/۲۸۹	-۰/۳۵۹	-۰/۳۵۴	-۰/۳۶۳
	۳/۵	-۰/۲۵۱	-۰/۱۹۵	-۰/۲۸۱	-۰/۱۹۱	-۰/۱۰۸	-۰/۲۱۵	-۰/۲۱۰	-۰/۲۶۷
	۴	-۰/۱۶۱	-۰/۰۸۹	-۰/۱۵۷	-۰/۱۰۹	-۰/۰۱۸	-۰/۱۲۴	-۰/۲۰۲	-۰/۱۶۷



شکل ۴-۱۴: نمودار انرژی جذب مولکول COCl_2 روی نانولوله (۶،۰) بر حسب فاصله از سطح آن

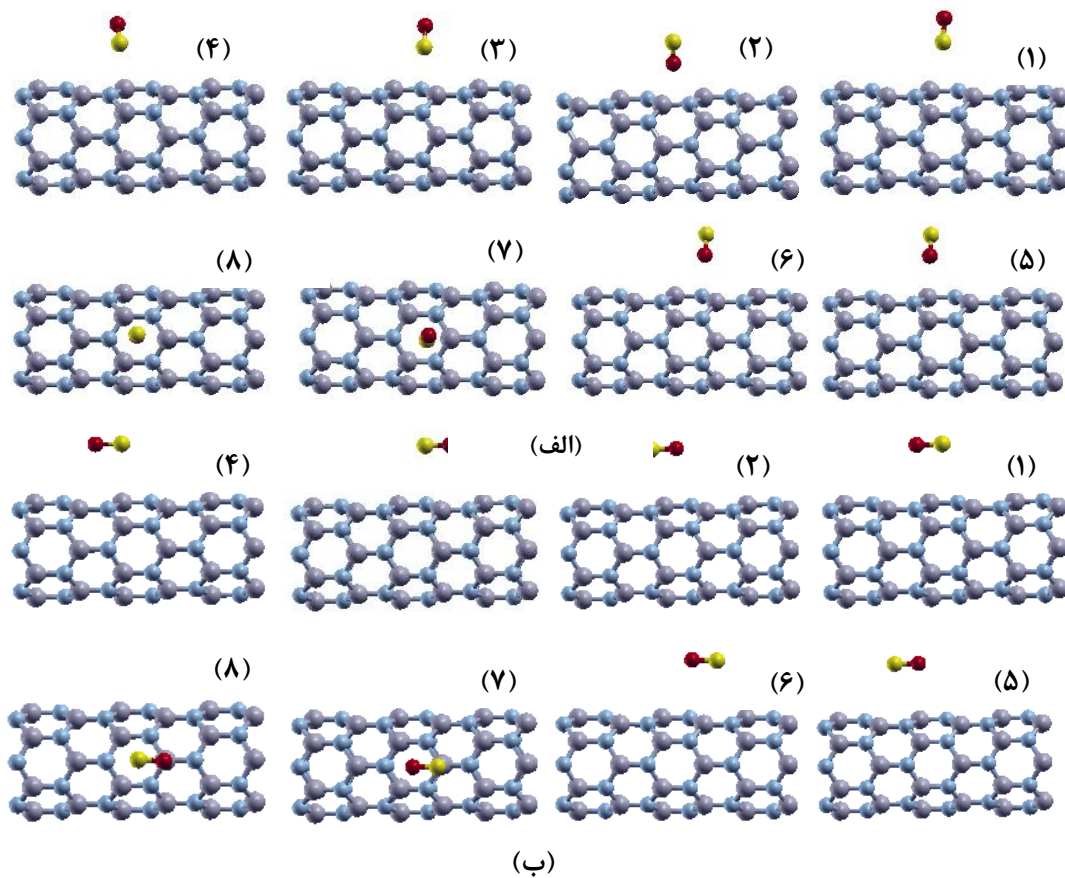


شکل ۴-۱۵: نمودار انرژی جذب مولکول COCl_2 روی نانولوله (۳،۳) بر حسب فاصله از سطح آن
جدول ۴-۱۳: انرژی جذب مولکول COCl_2 روی سطح نانولوله‌ی نیتريد بور (۳،۳) در موقعیت‌ها و فواصل مختلف

		انرژی جذب (eV)							
موقعیت	فاصله (Å)	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
	۰/۵	۳۹۷/۷۸۱	۱۵۸/۵۰۲	۳۶۵/۳۰۶	۲۰۱/۷۵۹	۴۷/۴۹۱	۱۶/۳۷۷	۴۱۲/۱۴۵	۳۹۷/۹۲۲
	۱	۴۶/۱۵۸	۱۱/۶۱۸	۴۰/۹۱۹	۱۷/۰۵۹	۲۲/۳۳۶	۵/۰۶۳	۱۸۶/۷۵۴	۱۰۴/۶۳۹
	۱/۵	۱۰/۱۳۷	۰/۸۷۰	۷/۶۴۶	۵/۴۹۱	۹/۱۴۱	۰/۶۹۶	۴۹/۹۸۳	۲۳/۸۹۶
	۲	۲/۳۷۱	۱/۰۲۴	۱/۳۵۵	۱/۶۹۱	۱/۰۰۵	۰/۸۸۷	۱/۹۵۶	۱/۰۵۴
	۲/۵	۰/۱۷۹	۰/۰۴۵	۰/۱۵۳	۰/۱۶۵	۰/۳۷۹	۰/۴۲۳	۰/۶۷۱	۰/۳۰۱
	۳	۰/۲۴۶	۰/۱۷۴	۰/۰۹۷	۰/۰۶۳	۰/۱۷۸	۰/۲۷۱	۰/۲۹۵	۰/۲۸۴
	۳/۵	۰/۲۰۵	۰/۱۴۶	۰/۰۱۶۴	۰/۰۱۴	۰/۰۸۱	۰/۱۰۱	۰/۲۲۵	۰/۱۷۵
	۴	۰/۰۰۹	۰/۰۴۰	۰/۰۶۵	۰/۰۲۲	۰/۰۵۷	۰/۰۱۵	۰/۱۲۰	۰/۰۶۵

۴-۵-۴ جذب مولکول CO

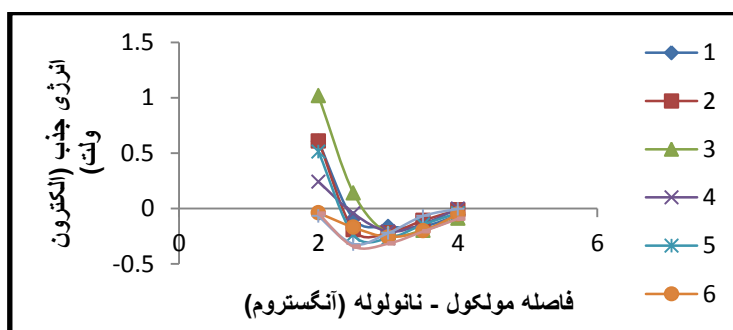
برای جذب مولکول CO روی هر دو نوع نانولوله همانند قسمت‌های قبل مولکول را از سمت اتم‌های C و O به سطح نانولوله در موقعیت‌های مختلف نزدیک می‌کنیم. چون مولکول CO از نظر هندسی خطی است، جذب آن را روی سطح نانولوله‌ها در دو حالت افقی و عمودی بررسی می‌کنیم.



شکل ۴-۵-۴: نمونه‌هایی از جذب مولکول CO روی نانولوله BN: الف) محور مولکول عمود با محور نانولوله ب) محور مولکول موازی محور نانولوله. جذب مولکول در هر دو قسمت بصورت: (۱) روی عمود منصف پیوند B-N از سمت اتم O (۳) بالای اتم N از سمت اتم C (۴) بالای اتم B از سمت اتم C (۵) بالای اتم B از سمت اتم O (۶) بالای اتم N از سمت اتم O (۷) بالای مرکز شش ضلعی از سمت اتم O (۸) بالای مرکز شش ضلعی از سمت اتم C

تعداد حالت‌هایی که برای هر دو نانولوله ساختیم زیاد است (۲۵۸ حالت) که تنها شماری از موقعیت‌های

متفاوت جذب در هر دو حالت افقی و عمودی در شکل ۴-۱۶ رسم شده است. مقدار انرژی جذب را بدست آوردیم. نتایج حاصل برای هر دو نوع نانولوله در جداول ۴-۱۴ تا ۴-۱۷ و نمودارهای ۴-۱۷ تا ۴-۲۰ گزارش شده است. همانطور که از جداول و نمودارها مشخص است پایدارترین حالت جذب مولکول CO روی هر دو نانولوله زیگزاگ (۶,۰) و نانولوله دسته صندلی (۳,۳) در هر دو حالت افقی و عمودی موقعیت ۸ (یعنی روی مرکز شش ضلعی هنگامی که مولکول از سمت اتم C به مرکز شش ضلعی نزدیک می‌شود) و در فاصله ۲/۵ آنگستروم از مرکز آن می‌باشد، که مقدار انرژی جذب به ترتیب در حالت‌های افقی و عمودی برای نانولوله زیگزاگ ۰/۳۴۳- و ۰/۵۱۸- الکترون ولت محاسبه شد که با نتایجی که وین و همکارانش [۶۸] و هانگ و همکارانش [۶۹] بدست آوردند قابل مقایسه است، همچنین مقدار انرژی جذب برای نانولوله (۳,۳) به ترتیب برای حالت‌های موازی و عمودی ۰/۳۰۶- و ۰/۳۴۵- الکترون ولت محاسبه شد. با توجه به مقادیر انرژی جذب محاسبه شده در حالت پایدار، مشاهده می‌شود که مقادیر انرژی در حالت جذب روی هر دو نوع نانولوله در حالت عمودی کمتر از حالت موازی می‌باشد (منفی‌تر) که نشان می‌دهد سیستم در این حالت‌ها پایدارتر است. همچنین مقدار انرژی جذب برای نانولوله زیگزاگ کمتر از دسته صندلی است (منفی‌تر) که نشان از پایداری بیشتر نانولوله زیگزاگ پس از جذب مولکول CO نسبت به دسته صندلی می‌باشد. بنابراین جذب مولکول CO روی نانولوله زیگزاگ قوی‌تر از جذب روی نانولوله دسته صندلی می‌باشد.



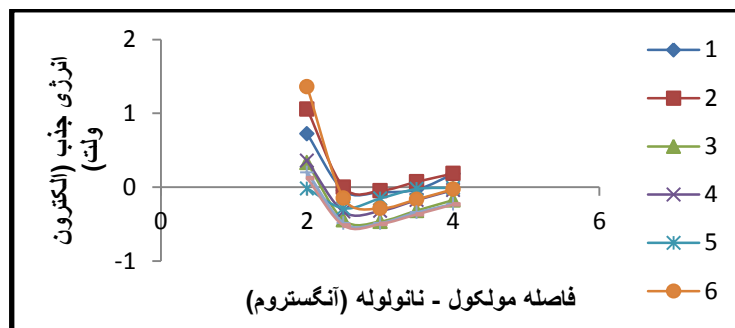
شکل ۴-۱۷: نمودار انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت افقی

جدول ۴-۱۴: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) در موقعیت‌ها و فواصل مختلف در حالت افقی

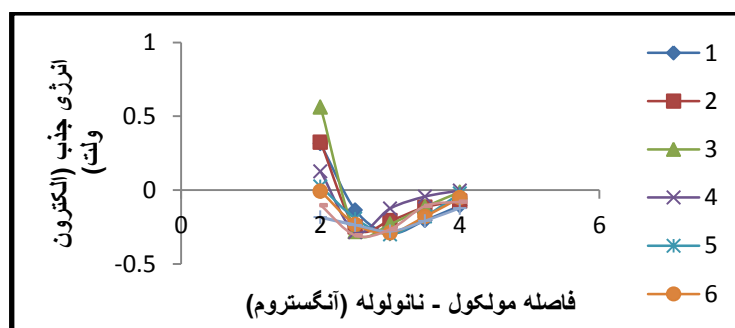
		انرژی جذب (eV)							
موقعیت	فاصله (Å)	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
۰/۵		۴۰/۲۸۰	۵۲/۶۱۵	۱۶۶/۳۰۰	۱۳۰/۹۳۴	۱۸۰/۵۴۷	۲۰۰/۴۶۴	۳۱۸/۰۳۳	۲۵۳/۱۴۷
۱		۵/۸۶۴	۱۲/۹۵۹	۱۱/۹۱۳	۹/۷۰۲	۸/۴۵۷	۱۷/۸۸۱	۶/۳۴۹	۵/۴۳۷
۱/۵		۱/۵۸۹	۳/۸۶۰	۳/۸۵۸	۲/۵۸۷	۰/۰۸۵	۷/۵۳۵	۱/۲۶۰	۳/۱۷۹
۲		۰/۶۰۴	۰/۶۰۸	۲/۰۱۷	۰/۲۴۲	۰/۵۱۲	-۰/۰۳۹	-۰/۱۹۷	-۰/۰۴۶۶
۲/۵		-۰/۰۹۲	-۰/۱۹۱	۰/۱۴۱	-۰/۰۴۳	-۰/۲۳۶	-۰/۱۶۹	-۰/۳۲۱	-۰/۳۴۳
۳		-۰/۱۶۱	-۰/۲۲۰	-۰/۲۲۳	-۰/۲۰۵	-۰/۲۶۹	-۰/۱۵۶	-۰/۲۲۱	-۰/۳۱۶
۳/۵		-۰/۱۶۲	-۰/۱۰۷	-۰/۱۹۶	-۰/۱۳۹	-۰/۱۴۴	-۰/۲۷۰	-۰/۰۶۷	-۰/۲۰۶
۴		-۰/۰۵۷	-۰/۰۱۱	-۰/۰۸۶	۰/۴۸۵	-۰/۰۴۰	-۰/۰۵۰۸	-۰/۰۰۳	-۰/۰۹۲

جدول ۴-۱۵: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) در موقعیت‌ها و فواصل مختلف در حالت عمودی

		انرژی جذب (eV)							
موقعیت	فاصله (Å)	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
۰/۵		۹۶/۹۵۳	۹۲/۹۷۲	۱۸۲/۵۹۴	۱۴۵/۹۱۰	۱۶۹/۸۹۶	۲۱۰/۰۳۹	۱۵۹/۳۰۱	۲۳۱/۲۴۵
۱		۱۸/۷۴۵	۲۰/۱۰۲	۱۷/۳۲۲	۲۴/۰۸۹	۱۸/۳۰۲	۲۳/۰۴۹	۲۵/۷۴۹	۲۰/۶۸۶
۱/۵		۴/۱۱۷	۵/۰۲۱	۳/۳۱۷	۴/۲۲۵	۳/۳۶۰	۷/۷۰۱	۴/۰۹۶	۳/۴۰۹
۲		۰/۷۲۲	۱/۰۵۵	۰/۳۳۴	۰/۳۵۷	-۰/۳۱۵	۱/۳۶۰	۰/۲۰۰	۰/۱۲۲
۲/۵		-۰/۰۴۳	-۰/۰۰۱	-۰/۴۴۳	-۰/۳۳۱	-۰/۲۸۴	-۰/۱۴۹	-۰/۴۸۷	-۰/۵۱۸
۳		-۰/۰۶۶	-۰/۰۷۷	-۰/۴۶۳	-۰/۳۲۱	-۰/۱۵۱	-۰/۲۸۶	-۰/۴۸۵	-۰/۴۹۸
۳/۵		-۰/۰۶۳	-۰/۰۴۳	-۰/۳۱۵	-۰/۱۷۴	-۰/۰۲۲	-۰/۱۶۳	-۰/۳۴۰	-۰/۳۶۷
۴		۰/۱۸۰	۰/۱۸۵	-۰/۱۷۳	-۰/۰۳۸	-۰/۰۵۷	۰/۰۲۵	-۰/۲۲۵	-۰/۲۳۳



شکل ۴-۱۸: نمودار انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت عمودی

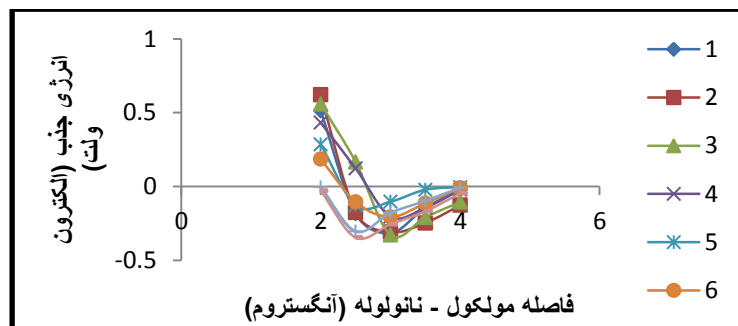


شکل ۴-۱۹: نمودار انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت افقی
جدول ۴-۱۶: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله BN (۳,۳) در موقعیت‌ها و فواصل مختلف در حالت افقی

		انرژی جذب (eV)							
موقعیت		۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
فاصله (Å)	۰/۵	۴۰/۲۸۰	۵۲/۶۱۵	۱۶۶/۳۰۰	۱۳۰/۹۳۴	۱۸۰/۵۴۷	۲۰۰/۴۶۴	۳۱۸/۰۳۳	۲۵۳/۱۴۷
	۱	۵/۸۶۴	۱۲/۹۵۹	۱۱/۹۱۳	۹/۷۰۲	۸/۴۵۷	۱۷/۸۸۱	۶/۳۴۹	۵/۴۳۷
	۱/۵	۱/۵۸۹	۳/۸۶۰	۳/۸۵۸	۲/۵۸۷	-۰/۰۸۵	۷/۵۳۵	۱/۲۶۰	۳/۱۷۹
	۲	-۰/۳۱۵	-۰/۳۲۴	۰/۵۶۲	-۰/۱۲۷	-۰/۰۲۶	-۰/۰۰۶	-۰/۱۸۳	-۰/۱۰۱
	۲/۵	-۰/۱۲۵	-۰/۲۴۹	-۰/۲۷۹	-۰/۲۸۳	-۰/۱۹۲	-۰/۲۳۱	-۰/۲۳۶	-۰/۳۰۶
	۳	-۰/۲۹۱	-۰/۲۰۵	-۰/۲۲۸	-۰/۱۲۳	-۰/۲۹۸	-۰/۲۸۸	-۰/۲۷۸	-۰/۲۶۴
	۳/۵	-۰/۲۰۴	-۰/۱۱۴	-۰/۱۱۲	-۰/۰۴۳	-۰/۱۷۸	-۰/۱۷۸	-۰/۲۰۷	-۰/۱۰۷
	۴	-۰/۱۰۴	-۰/۰۷۴	-۰/۰۱۳	۰/۰۰۲	-۰/۰۲۱	-۰/۰۵۱	-۰/۱۲۱	-۰/۰۷۹

جدول ۴-۱۷: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله BN (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت عمودی

		انرژی جذب (eV)							
موقعیت	فاصله (Å)	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
۰/۵		۲۷۳/۷۰۲	۱۱۲/۴۹۶	۱۸۰/۷۹۱	۲۷۳/۷۰۲	۳۰۹/۲۰۶	۲۵۷/۲۲۶	۲۸۹/۰۲۴	۶۲/۷۴۵
۱		۲۷/۵۴۱	۲۳/۳۸۶	۱۷/۹۷۱	۲۷/۵۴۱	۲۰/۵۷۱	۲۰/۷۷۰	۱۵/۶۸۹	۱۲/۶۹۰
۱/۵		۵/۰۳۸	۵/۴۱۰	۳/۹۵۸	۵/۰۳۸	۱/۳۷۰	۴/۷۲۳	۲/۵۴۲	۱/۶۷۷
۲		۰/۵۱۲	۰/۶۲۱	۰/۵۵۹	۰/۴۳۲	-۰/۲۸۶	۰/۱۸۶	-۰/۰۰۵	-۰/۰۲۸
۲/۵		-۰/۱۸۳	-۰/۱۷۶	۰/۱۶۷	۰/۱۲۴	-۰/۱۲۶	-۰/۱۰۴	-۰/۳۰۴	-۰/۳۴۵
۳		-۰/۳۱۵	-۰/۳۰۸	-۰/۳۲۸	-۰/۲۰۳	-۰/۱۰۲	-۰/۲۰۵	-۰/۱۷۸	-۰/۲۵۵
۳/۵		-۰/۱۴۳	-۰/۲۴۶	-۰/۲۰۷	-۰/۱۴۳	-۰/۰۲۱	-۰/۱۱۳	-۰/۰۹۶	-۰/۱۶۷
۴		-۰/۰۲۲	-۰/۱۲۶	-۰/۱۰۵	-۰/۰۲۲	-۰/۰۰۴	-۰/۰۰۸	-۰/۰۰۷	-۰/۰۴۶

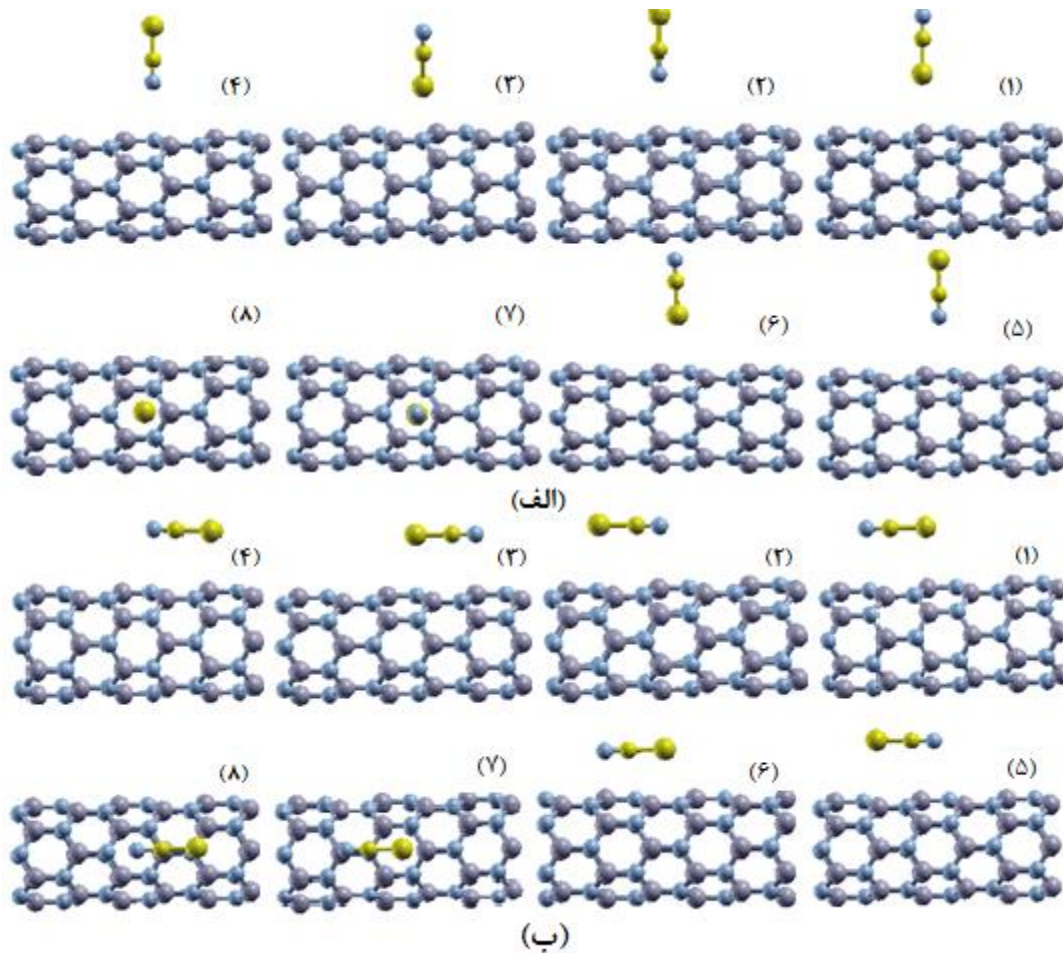


شکل ۴-۲۰: نمودار انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله BN (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت عمودی

۴-۵-۵ جذب مولکول CNCl

برای جذب مولکول CNCl روی هر دو نوع نانولوله همانند قسمت‌های قبل مولکول را در موقعیت‌های مختلف در فواصل ۰/۵ تا ۴ آنگستروم از سمت اتم‌های N و Cl در دو حالت افقی (محور مولکول نسبت به راستای نانولوله) و عمودی به سطح نانولوله نزدیک می‌کنیم.

تعدادی از موقعیت‌های متفاوت جذب در هر دو حالت افقی و عمودی در شکل ۴-۲۲ ترسیم شده است. پس از شبیه سازی ساختارهای موردنظر برای محاسبه‌ی انرژی جذب، باید نانولوله، مولکول، و مجموعه‌ی مولکول- نانولوله پس از جذب را به‌طور جداگانه بهینه سازی کنیم و مقدار انرژی کل هر حالت را محاسبه کنیم و با استفاده از رابطه ی ۴-۳ به محاسبه‌ی انرژی جذب پردازیم. مقدار انرژی جذب را برای فواصل مختلف مولکول گاز CNCl از فاصله ۰/۵ تا ۴ آنگستروم در هر دو حالت موازی و عمود نسبت به نانولوله در موقعیت‌های مختلف، با تقریب GGA بدست آوردیم. نتایج حاصل برای هر دو نوع نانولوله در جداول ۴-۱۸ تا ۴-۲۱ و شکل‌های ۴-۲۲ تا ۴-۲۵ گزارش شده است. همانطور که از جداول و نمودارها مشخص است پایدارترین حالت جذب مولکول CNCl روی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) در حالت عمود و موازی، به ترتیب موقعیت ۸ و ۷ (یعنی روی مرکز شش ضلعی هنگامی که مولکول از سر اتم N و اتم Cl به مرکز شش ضلعی نزدیک می‌شود) و در فاصله ی ۲/۵ و ۳ آنگستروم از مرکز آن می باشد. مقدار انرژی جذب به ترتیب برای حالت‌های عمودی و موازی ۰/۵۲۳- و ۰/۴۳۸- الکترون ولت محاسبه شد. پایدار ترین حالت جذب برای نانولوله دسته صندلی (۳,۳) در حالت عمود و موازی، به ترتیب موقعیت ۸ و ۷ (یعنی روی مرکز شش ضلعی هنگامی که مولکول از سر اتم N و اتم Cl به مرکز شش ضلعی نزدیک می‌شود) و در فاصله ی ۲/۵ و ۳ آنگستروم از مرکز آن می‌باشد. مقدار انرژی جذب به ترتیب برای حالت‌های عمودی و موازی ۰/۴۷۵- و ۰/۴۰۷- الکترون ولت بدست آمد. با توجه به مقادیر انرژی جذب محاسبه شده در حالت های پایدار، مشاهده می‌شود که مقادیر انرژی در حالت جذب روی هر دو نوع نانولوله در حالت عمودی و موازی تفاوت زیادی ندارند ولی در حالت عمود به طور جزئی کمتر از حالت موازی می‌باشد که نشان می‌دهد سیستم در این حالت پایدارتر است. همچنین مقدار انرژی جذب برای نانولوله زیگزاگ کم‌تر از دسته صندلی است که نشان از پایداری بیشتر نانولوله زیگزاگ پس از جذب مولکول CNCl نسبت به آرمچیر می‌باشد.

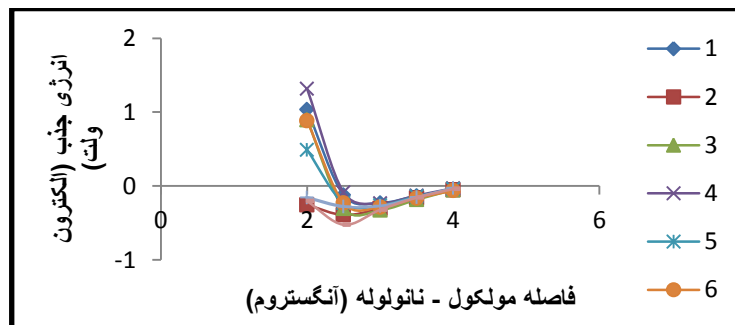


شکل ۴-۲۱: چند نمونه از مدل سازی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) نیتريد بور در حضور مولکول CNCl (الف) محور مولکول عمود با محور نانولوله (ب) محور مولکول موازی محور نانولوله. جذب مولکول در هر دو قسمت بصورت : (۱) روی اتم B از سمت اتم Cl (۲) روی اتم B از سمت اتم N (۳) روی اتم N از سمت اتم N (۴) روی اتم N از سمت اتم N (۵) روی عمود منصف پیوند B-N از سمت اتم N (۶) روی عمود منصف پیوند B-N از سمت اتم Cl (۷) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم Cl (۸) بالای مرکز شش ضلعی BN از سمت اتم N

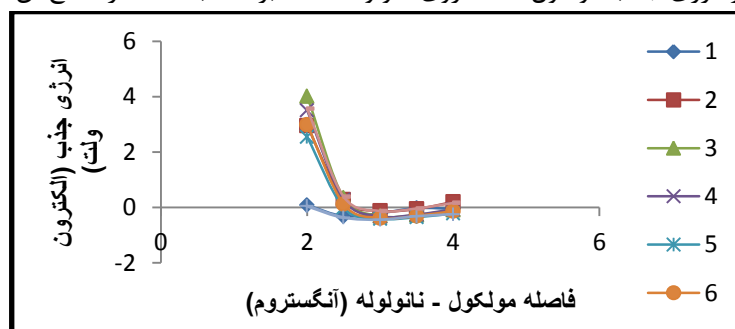
بنابراین جذب مولکول CNCl روی نانولوله زیگزاگ قوی تر از جذب روی نانولوله دسته صندلی می باشد. مشاهده می شود که مقادیر انرژی در حالت جذب روی هر دو نانولوله در هر دو حالت عمود و موازی مقادیر منفی و کوچکتر از ۱ هستند که می تواند بیانگر جذب فیزیکی مولکول روی سطح نانولوله باشد.

جدول ۴-۱۸: انرژی جذب مولکول CNCl روی نانولوله (۶,۰) در موقعیت‌ها و فواصل مختلف در حالت عمودی

		انرژی جذب (eV)							
موقعیت	فاصله (Å)	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
۰/۵		۲۶۸/۸۶۸	۱۵۱/۸۷۰	۳۶۵/۲۹۷	۱۸۶/۹۴۸	۴۰/۶۴۶	۱۲۰/۴۴۶	۳۱/۴۸۴	۶۷/۳۴۱
۱		۴۳/۰۱۸	۱۲/۳۰۰	۴۰/۵۲۱	۱۵/۱۷۷	۸/۲۲۵	۲۷/۹۵۵	۱۳/۸۸۲	۶/۵۲۷
۱/۵		۷/۰۷۳	۲/۷۳۱	۶/۸۸۹	۵/۸۸۴	۲/۸۴۲	۶/۱۰۰	۳/۹۵۳	۱/۳۵۶
۲		۱/۰۳۴	-۰/۲۵۴	۰/۸۹۷	۱/۳۱۶	۰/۴۹۰	۰/۸۸۴	۰/۴۵۶	-۰/۲۰۴
۲/۵		-۰/۱۲۰	-۰/۳۹۱	-۰/۳۰۱	-۰/۰۸۶	-۰/۲۳۰	-۰/۲۲۹	-۰/۲۷۷	-۰/۵۲۳
۳		-۰/۲۲۷	-۰/۳۰۴	-۰/۳۲۶	-۰/۲۳۹	-۰/۲۶۱	-۰/۲۸۵	-۰/۲۶۹	-۰/۳۲۰
۳/۵		-۰/۱۳۴	-۰/۱۶۰	-۰/۱۸۳	-۰/۱۲۸	-۰/۱۴۰	-۰/۱۶۴	-۰/۱۵۲	-۰/۱۵۶
۴		-۰/۰۵۲	-۰/۰۵۱	-۰/۰۵۱	-۰/۰۳۰	-۰/۰۴۱	-۰/۰۶۱	-۰/۰۳۴۲	-۰/۰۳۹



شکل ۴-۲۲: نمودار انرژی جذب مولکول CNCl روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت عمودی



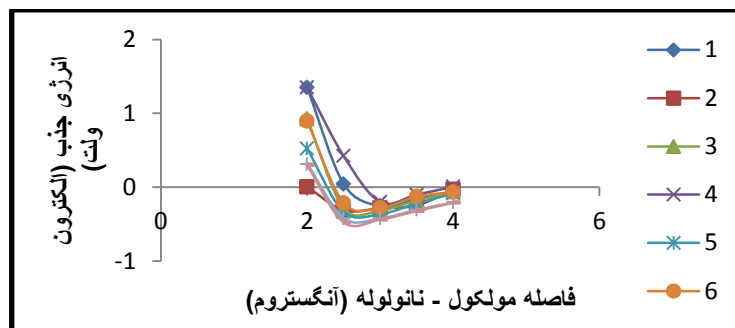
شکل ۴-۲۳: نمودار انرژی جذب مولکول CNCl روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت افقی

جدول ۴-۱۹: انرژی جذب مولکول CNCl روی نانولولهی (۶,۰) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت افقی

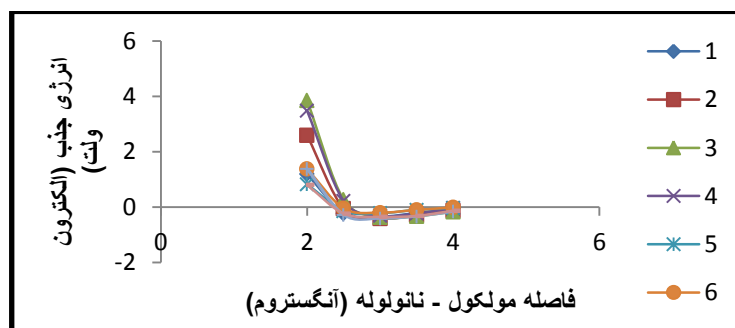
		انرژی جذب (eV)							
موقعیت		۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
فاصله (Å)									
۰/۵		۴۲۳/۵۵۰	۴۵۲/۰۹۸	۳۷۲/۴۸۲	۴۶۲/۳۵۳	۲۶۷/۹۴۶	۲۶۰/۲۳۷	۳۵۲/۸۱۸	۳۱۲/۹۳۲
۱		۱۵۹/۸۲۵	۱۴۳/۸۶۵	۱۳۰/۹۲۴	۱۹۲/۳۶۸	۸۴/۷۵۳	۹۰/۵۲۱	۱۰۲/۲۶۷	۱۲۵/۲۶۷
۱/۵		۲/۶۶۴	۱۲/۸۰۷	۱۲/۵۴۰	۱۶/۹۳۴	۱۱/۲۵۴	۱۲/۳۱۴	-۰/۲۲۱	۱۱/۸۳۰
۲		-۰/۰۸۵	۲/۹۵۱	۴/۰۱۵	۳/۵۱۱	۲/۵۵۳	۲/۹۹۱	-۰/۰۵۲	۳/۵۵۹
۲/۵		-۰/۳۱۲	-۰/۲۸۹	-۰/۳۴۹	-۰/۲۸۰	-۰/۰۰۱	۰/۱۲۵	-۰/۳۶۷	-۰/۳۹۰
۳		-۰/۲۰۴۰	-۰/۱۱۸	-۰/۳۰۷	-۰/۳۲۲	-۰/۴۰۴	-۰/۳۸۳	-۰/۴۳۸	-۰/۱۲۷
۳/۵		-۰/۰۲۱	-۰/۰۵۴	-۰/۲۷۰	-۰/۲۵۴	-۰/۳۵۱	-۰/۳۰۳	-۰/۳۱۲	-۰/۰۳۴
۴		-۰/۰۵۲	-۰/۲۰۴	-۰/۰۸۵	-۰/۰۶۸	-۰/۲۱۴	-۰/۱۲۵	-۰/۲۴۴	-۰/۱۶۳

جدول ۴-۲۰: انرژی جذب مولکول CNCl روی نانولولهی (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت عمودی

		انرژی جذب (eV)							
موقعیت		۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
فاصله (Å)									
۰/۵		۲۶۸/۸۲۴	۱۵۲/۲۱۳	۳۶۴/۰۸۸	۱۸۹/۵۴۵	۴۸/۸۲۵	۱۲۳/۸۵۹	۲۸/۲۳۱	۱۴۳/۸۰۱
۱		۴۵/۶۱۱	۱۳/۱۷۳	۴۰/۶۲۱	۱۴/۶۴۴	۹/۵۶۰	۲۷/۸۰۳	۱۲/۳۷۳	۵/۷۵۰
۱/۵		۸/۸۷۱	۱/۳۳۵	۶/۹۶۴	۵/۴۲۵	۳/۶۱۵	۳/۱۴۸	۳/۵۸۴	۱/۰۶۵
۲		۱/۳۵۱	-۰/۰۰۵	-۰/۹۲۶	۱/۳۵۱	-۰/۵۲۴	-۰/۸۹۶	-۰/۳۱۰	-۰/۳۰۱
۲/۵		-۰/۰۴۵	-۰/۳۱۱	-۰/۲۸۳	-۰/۴۲۲	-۰/۳۳۰	-۰/۲۱۰	-۰/۴۱۸	-۰/۴۷۵
۳		-۰/۲۵۱	-۰/۲۸۲	-۰/۳۱۳	-۰/۱۹۸	-۰/۳۲۶	-۰/۲۷۹	-۰/۴۲۱	-۰/۴۳۷
۳/۵		-۰/۱۶۲	-۰/۲۴۵	-۰/۱۷۶	-۰/۰۹۹	-۰/۲۱۹	-۰/۱۲۴	-۰/۳۰۵	-۰/۳۲۲
۴		-۰/۰۵۲	-۰/۰۳۰	-۰/۰۶۰	-۰/۰۰۸	-۰/۰۸۴	-۰/۰۶۴	-۰/۲۰۵	-۰/۲۰۹



شکل ۴-۲۴: نمودار انرژی جذب مولکول CNCl روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت عمودی



شکل ۴-۲۵: نمودار انرژی جذب مولکول CNCl روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت افقی

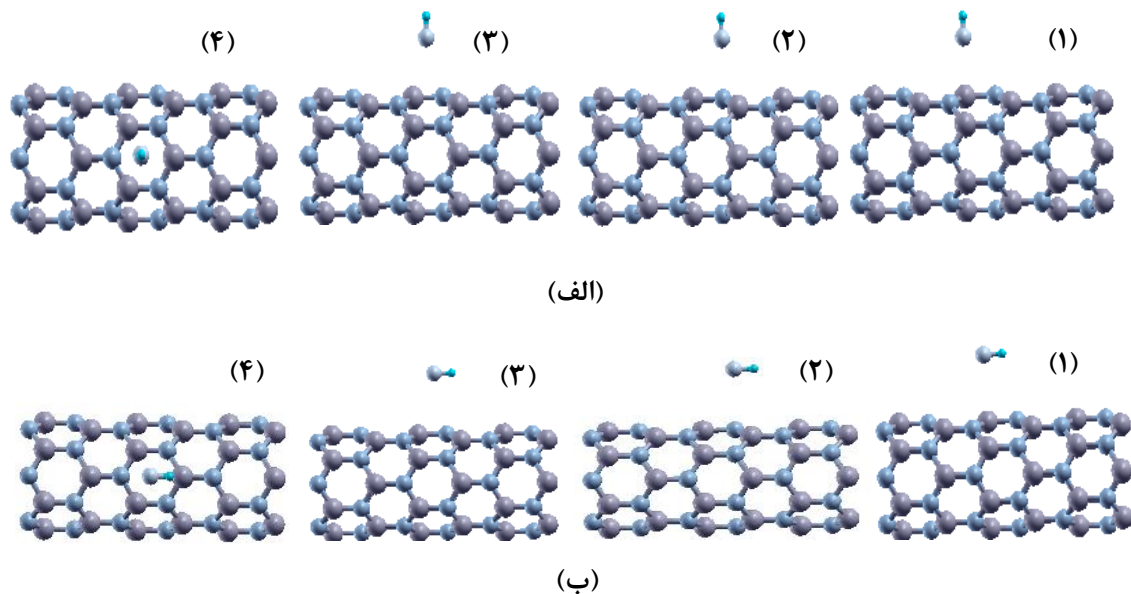
جدول ۴-۲۱: انرژی جذب مولکول CNCl روی نانولوله (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت افقی

		انرژی جذب (eV)							
موقعیت	فاصله (Å)	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
۰/۵		۲۹۴/۲۶۴	۳۱۹/۲۳۸	۴۸۳/۲۷۹	۲۹۴/۳۰۱	۴۸/۶۸۵	۱۳۰/۳۹۴	۱۸۹/۷۲۹	۱۰۲/۴۰۴
۱		۴۸/۰۴۱	۴۲/۰۰۹	۶۰/۱۹۹	۳۷/۱۰۸	۹/۳۷۴	۲۸/۷۰۸	۷/۱۲۹	۲۰/۸۳۱
۱/۵		۷/۹۶۶	۱۰/۷۷۱	۱۲/۵۳۷	۱۳/۸۵۶	۳/۸۹۲	۷/۱۸۸	۵/۵۱۸	۷/۲۵۸
۲		۱/۱۹۲	۲/۵۸۹	۳/۸۵۱	۳/۴۸۰	۰/۸۳۰	۱/۰۸۰	۱/۳۸۲	۰/۸۰۳
۲/۵		-۰/۲۱۹	-۰/۰۴۹	۰/۲۷۰	۰/۲۲۷	-۰/۱۴۱	-۰/۰۴۱	-۰/۲۷۶	-۰/۲۳۰
۳		-۰/۳۴۱	-۰/۴۱۰	-۰/۳۶۰	-۰/۳۰۸	-۰/۲۱۷	-۰/۱۹۶	-۰/۴۰۷	-۰/۳۵۰
۳/۵		-۰/۲۰۹	-۰/۲۹۵	-۰/۳۲۴	-۰/۲۲۵	-۰/۰۹۴	-۰/۰۹۷	-۰/۳۳۴	-۰/۳۱۴
۴		-۰/۰۶۱	-۰/۱۱۷	-۰/۱۶۵	-۰/۰۳۲	-۰/۰۲۲	-۰/۰۰۶	-۰/۱۵۷	-۰/۱۲۶

۴-۵-۵-۱ جذب مولکول HF

برای جذب مولکول HF روی هر دو نوع نانولوله همانند قسمت‌های قبل مولکول را در موقعیت‌های مختلف در فواصل ۰/۵ تا ۴ آنگستروم در دو حالت افقی (محور مولکول نسبت به راستای نانولوله) و عمودی به سطح نانولوله نزدیک می‌کنیم. شماری از موقعیت‌های متفاوت جذب در هر دو حالت افقی و عمودی در شکل ۴-۲۷ ترسیم شده است.

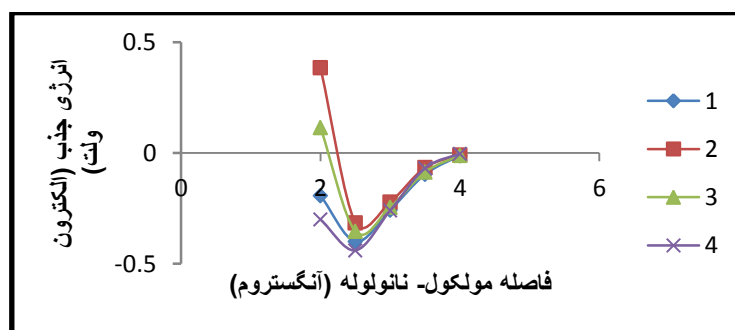
پس از شبیه‌سازی و بهینه‌سازی ساختارها مقدار انرژی جذب را از رابطه ی ۴-۳ برای فواصل مختلف مولکول گاز HF از فاصله ۰/۵ تا ۴ آنگستروم در هر دو حالت موازی و عمود نسبت به نانولوله در موقعیت‌های مختلف، با تقریب GGA بدست آوردیم. نتایج حاصل برای هر دو نوع نانولوله در جداول ۴-۲۲ تا ۴-۲۵ و شکل‌های ۴-۲۷ تا ۴-۳۰ گزارش شده است.



شکل ۴-۲۶: چند نمونه از مدل‌سازی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) نیتريد بور در حضور مولکول HF (الف) محور مولکول عمود با محور نانولوله (ب) محور مولکول موازی محور نانولوله. جذب مولکول در هر دو قسمت بصورت: (۱) بالای اتم B از سمت اتم N (۲) بالای اتم N از سمت اتم F (۳) روی عمود منصف پیوند B-N از سمت اتم F (۴) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم F.

از مقایسه مقادیر انرژی جذب در هر موقعیت دیده می‌شود که حالت پایدار در نانولوله BN برای همه‌ی موقعیت‌ها در فاصله ۲/۵ تا ۳ آنگستروم از سطح نانولوله می‌باشد و از میان همه‌ی موقعیت‌ها پایدارترین

حالت جذب مولکول HF روی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) در هر دو حالت عمود و موازی، موقعیت ۴ (یعنی روی مرکز شش ضلعی) و در فاصله ۲/۵ آنگستروم از مرکز آن می‌باشد. مقدار انرژی جذب به ترتیب برای حالت‌های عمودی و موازی ۰/۴۳۹- و ۰/۴۱۱- الکترون ولت محاسبه شد. پایدارترین حالت جذب برای نانولوله دسته صندلی (۳,۳) در حالت عمود و موازی نیز، موقعیت ۴ و در فاصله ۲/۵ آنگستروم از مرکز آن می‌باشد. مقدار انرژی جذب به ترتیب برای حالت‌های عمودی و موازی ۰/۴۰۵- و ۰/۳۶۸- الکترون ولت بدست آمد. با توجه به مقادیر انرژی جذب محاسبه شده در حالت‌های پایدار، مشاهده می‌شود که مقادیر انرژی در حالت جذب روی هر دو نوع نانولوله در حالت عمودی کم‌تر (منفی‌تر) از حالت موازی می‌باشد که نشان می‌دهد سیستم در این حالت پایدارتر است. همچنین مقدار انرژی جذب برای سیستم نانولوله زیگزاگ کم‌تر (منفی‌تر) از نانولوله دسته صندلی است که نشان از پایداری بیشتر سیستم نانولوله زیگزاگ پس از جذب مولکول HF نسبت به دسته صندلی می‌باشد. بنابراین جذب مولکول HF روی نانولوله زیگزاگ قوی‌تر از جذب روی نانولوله دسته صندلی می‌باشد. مقادیر انرژی در حالت جذب روی نانولوله زیگزاگ در هر دو حالت عمود و موازی مقادیر منفی و کوچکتر از ۱ هستند که بیانگر جذب فیزیکی مولکول روی سطح نانولوله است. نتایج بدست آمده با نتایج مشابهی که محققین بدست آوردند قابل مقایسه است [۷۱,۷۰].



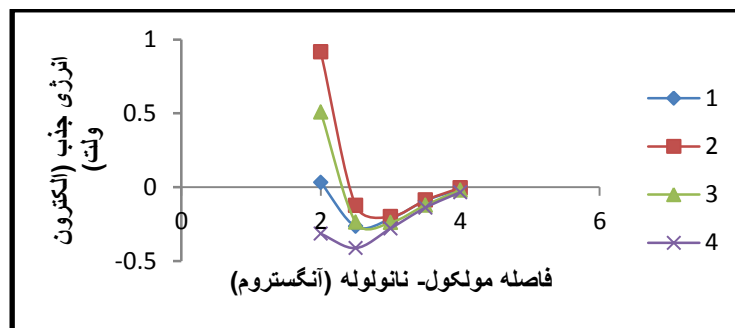
شکل ۴-۲۷: نمودار انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت عمودی

جدول ۴-۲۲: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله‌ی (۶,۰) در موقعیت‌ها و فواصل مختلف در حالت عمودی

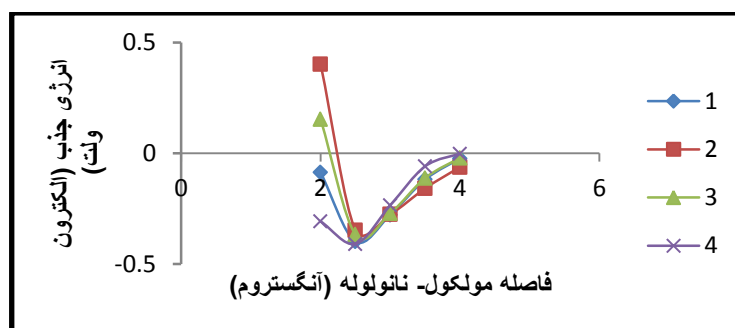
		انرژی جذب (eV)			
موقعیت	فاصله (Å)	۱	۲	۳	۴
۰/۵		۱۶۸/۶۸۳	۲۲۰/۲۰۵	۵۰/۲۲۶	۱۲۰/۲۶۱
۱		۲۳/۲۶۷	۲۲/۲۶۳	۱۵/۴۲۳	۷/۰۳۲
۱/۵		۰/۸۰۰	۵/۲۰۵	۳/۳۳۵	۱/۲۴۰
۲		-۰/۱۹۲	۰/۳۸۴	۰/۱۱۴	-۰/۳۰۰
۲/۵		-۰/۳۹۹	-۰/۳۱۴	-۰/۳۵۳	-۰/۴۳۹
۳		-۰/۲۵۷	-۰/۲۲۱	-۰/۲۴۴	-۰/۲۵۹
۳/۵		-۰/۰۹۶	-۰/۰۶۵	-۰/۰۸۶	-۰/۰۶۸
۴		-۰/۰۱۲	-۰/۱۹۹	-۰/۰۱۱	-۰/۰۰۳

جدول ۴-۲۳: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله‌ی (۶,۰) در موقعیت‌ها و فواصل مختلف در حالت افقی

		انرژی جذب (eV)			
موقعیت	فاصله (Å)	۱	۲	۳	۴
۰/۵		۱۵۷/۶۸۶	۲۲۱/۸۲۴	۷۳/۳۲۱	۱۷۲/۶۸۸
۱		۲۹/۰۴۸	۲۲/۲۶۶	۱۹/۶۶۸	۷/۰۵۰
۱/۵		۱/۹۶۱	۱/۱۳۱	۴/۷۷۲	۱/۱۳۱
۲		۰/۰۳۲	۰/۹۱۵	۰/۵۰۸	-۰/۳۱۴
۲/۵		-۰/۲۶۵	-۰/۱۲۳	-۰/۲۳۵	-۰/۴۱۱
۳		-۰/۲۱۳	-۰/۱۹۹	-۰/۲۳۹	-۰/۲۷۸
۳/۵		-۰/۰۹۰	-۰/۰۸۷	-۰/۱۲۰	-۰/۱۳۸
۴		-۰/۰۱۴	-۰/۰۰۳	-۰/۰۲۰	-۰/۰۳۳



شکل ۴-۲۸: نمودار انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله (۶,۰) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت افقی



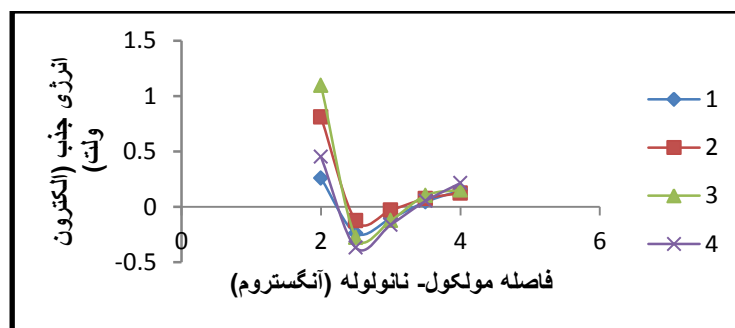
شکل ۴-۲۹: نمودار انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت عمود

جدول ۴-۲۴: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت عمودی

		انرژی جذب (eV)			
موقعیت		۱	۲	۳	۴
فاصله (Å)					
۰/۵		۴۳/۸۷۴	۲۲۱/۴۴۸	۱۵۵/۳۱۴	۱۱۷/۲۸۴
۱		۱۴/۲۳۵	۲۲/۸۲۷	۱۶/۶۷۲	۵/۸۲۰
۱/۵		۲/۰۲۷	۵/۴۳۵	۳/۷۴۸	۰/۹۹۸
۲		-۰/۰۸۵	۰/۴۰۲	۰/۱۵۳	-۰/۳۰۶
۲/۵		-۰/۳۹۸	-۰/۳۴۷	-۰/۳۶۵	-۰/۴۰۵
۳		-۰/۲۷۷	-۰/۲۷۵	-۰/۲۷۰	-۰/۲۳۴
۳/۵		-۰/۱۱۸	-۰/۱۵۸	-۰/۱۱۱	-۰/۰۵۸
۴		-۰/۰۲۳	-۰/۰۶۲	-۰/۰۲۱	-۰/۰۰۲

جدول ۴-۲۵: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله (۳,۳) در موقعیت ها و فواصل مختلف در حالت افقی

		انرژی جذب (eV)			
		۱	۲	۳	۴
موقعیت	فاصله (Å)				
۰/۵		۷۴/۷۵۸	۲۳۸/۱۱۱	۱۹۸/۷۵۸	۲۱/۶۹۹
۱		۱۴/۷۴۰	۲۵/۵۷۷	۲۰/۱۷۶	۶/۷۹۶
۱/۵		۱/۹۸۹	۷/۷۵۷	۴/۹۵۸	۱/۴۱۲
۲		-۰/۲۵۷	-۰/۸۰۹	۱/۰۹۷	-۰/۴۵۱
۲/۵		-۰/۲۳۷	-۰/۱۲۴	-۰/۲۷۴	-۰/۳۶۸
۳		-۰/۱۰۵	۰/۰۳۱	۰/۱۲۳	۰/۱۶۱
۳/۵		۰/۰۴۵	۰/۰۷۴	۰/۱۰۴	۰/۰۵۲
۴		۰/۱۴۷	۰/۱۲۳	۰/۱۵۲	۰/۲۱۴



شکل ۴-۳۰: نمودار انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله (۳,۳) بر حسب فاصله از سطح آن در حالت افقی

در طی روند جذب مقداری بار از سمت مولکول به نانولوله انتقال یافته است که این مقدار بار را برای همه‌ی سیستم‌های پایدار محاسبه کردیم. در جدول ۴-۲۶ مقدار انرژی جذب، مقدار بار انتقالی، فاصله تعادلی بین مولکول و سطح نانولوله و موقعیت جذب پایدارترین سیستم، گردآوری شده است.

جدول ۴-۲۶: مقدار انرژی، موقعیت جذب و فاصله ی جذب پایدارترین ساختارهای بررسی شده

ساختار	فاصله (Å)	انرژی جذب (eV)	موقعیت جذب	$Q_T(e)$
BN(۶,۰) + H ₂ S	۳	-۰/۳۷۱	مرکز حلقه شش ضلعی	۰/۱۷۸
BN(۳,۳) + H ₂ S	۳	-۰/۳۵۰	مرکز حلقه شش ضلعی	۰/۱۷۲
BN(۶,۰) + COCl ₂	۲/۵	-۰/۴۸۹	مرکز حلقه شش ضلعی	۰/۱۵۳
BN(۳,۳) + COCl ₂	۲/۵	-۰/۴۲۳	مرکز حلقه شش ضلعی	۰/۱۲۴
BN(۶,۰) + عمودی CO	۲/۵	-۰/۵۱۸	مرکز حلقه شش ضلعی	۰/۱۹۹
BN(۳,۳) + عمودی CO	۲/۵	-۰/۳۴۵	مرکز حلقه شش ضلعی	۰/۱۷۴
BN(۶,۰) + عمودی CNCl	۲/۵	-۰/۵۲۳	مرکز حلقه شش ضلعی	۰/۸۳۴
BN(۳,۳) + عمودی CNCl	۲/۵	-۰/۴۷۵	مرکز حلقه شش ضلعی	۰/۶۵۲
BN(۶,۰) + عمودی HF	۲/۵	-۰/۴۳۹	مرکز حلقه شش ضلعی	۰/۱۵۱
BN(۳,۳) + عمودی HF	۲/۵	-۰/۴۰۵	مرکز حلقه شش ضلعی	۰/۱۴۵

نتیجه گیری و جمع بندی:

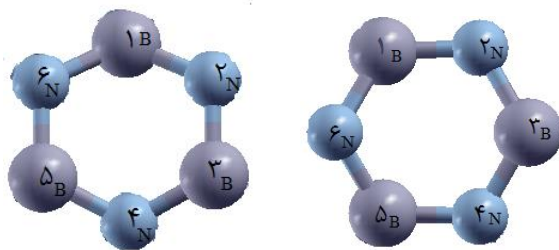
بهترین موقعیت جذب برای همه ی ساختارها، مرکز حلقه ی شش ضلعی است چرا که وقتی مولکول در مرکز حلقه ی شش ضلعی قرار می گیرد، می تواند با تعداد بیشتری از اتم های B و N همپوشانی داشته باشد. بازه ی انرژی جذب برای همه ی سیستم ها بین ۰/۳- تا ۰/۶- الکترون ولت می باشد که نشان می دهد جذب ها از نوع فیزیکی هستند و هیچ پیوند قوی که بیانگر جذب شیمیایی بین سطح نانولوله و مولکول باشد تشکیل نشده است. همچنین بهترین فاصله ی جذب ۲/۵ تا ۳ آنگستروم برای همه ی ساختارها بدست آمد. جذب در حالتی که مولکول عمود بر محور نانولوله قرار بگیرد پایدارتر از حالتی است که بصورت افقی با محور نانولوله باشد. جذب از سمت اتم O مربوط به مولکول COCl₂ قویتر از اتم Cl، در جذب مولکول CO جذب از سمت اتم C قویتر از اتم O و در جذب مولکول CNCl جذب از سمت اتم N

قویتر از اتم Cl است. جذب روی نانولوله زیگزاگ پایدارتر از آرمچیر است، کمترین مقدار انرژی جذب (منفی ترین) مربوط به جذب مولکول CNCl روی سطح نانولوله زیگزاگ (۶,۰) است که نشان می‌دهد این سیستم پایداری بیشتری نسبت به سایر سیستم‌های پایدار مورد بررسی دارد. بیشترین مقدار بار انتقالی در هر دو نانولوله زیگزاگ و آرمچیر مربوط به جذب مولکول CNCl روی نانولوله است که یکی از دلایل می‌تواند این باشد که شعاع مولکولی، میزان الکترونگاتیوی اتم‌ها و ساختار به گونه ای است که ابر الکترونی تحت میدان خارجی بیشتر دچار اعوجاج می‌شود و انرژی پیوندی زیاد می‌شود که افزایش انرژی پیوندی منجر به انتقال بار بیشتر می‌شود.

۴-۵-۶ بررسی تاثیر جذب مولکول‌های گازی روی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌ها

۴-۵-۶-۱ خواص ساختاری

طول پیوندها و زوایای بهینه سازی شده شش ضلعی مقابل مولکول‌ها (شکل ۴-۳۲) و مقادیر بهینه شده‌ی ثابت شبکه‌ی محوری C قبل و بعد از جذب مولکول روی سطح نانولوله‌ها در جداول ۴-۲۴، ۴-۲۵، ۴-۲۶ و ۴-۲۷ ارائه شده است.



شکل ۴-۳۱: شش ضلعی مقابل مولکول‌ها و شماره اتم‌ها

ثابت شبکه محوری C نانولوله و طول پیوندهای میانگین نانولوله‌ها بعد از جذب در مقایسه با قبل از جذب در هر دو نوع نانولوله، افزایش یافته است. بیشترین مقدار تغییرات مربوط به جذب مولکول CNCl است. میانگین زوایا بعد از جذب برای همه‌ی ساختارها به میزان جزئی کاهش یافته است.

جدول ۴-۲۷: طول پیوندهای B-N نانولوله (۶,۰) پس از جذب مولکول‌ها (کلیه مقادیر بر حسب آنگستروم می‌باشد)

ساختار	پارامتر شبکه	d ₁₋₂	d ₂₋₃	d ₃₋₄	d ₄₋₅	d ₅₋₆	d ₆₋₁	میانگین
BNNT (۶,۰)	۱۲/۹۴۰	۱/۴۶۱	۱/۴۶۴	۱/۴۶۴	۱/۴۴۱	۱/۴۶۳	۱/۴۶۴	۱/۴۵۱
BNNT+CO	۱۲/۹۴۷	۱/۴۶۸	۱/۴۳۹	۱/۴۶۷	۱/۴۶۷	۱/۴۳۹	۱/۴۶۸	۱/۴۵۸
BNNT+CNCl	۱۲/۹۴۹	۱/۴۷۵	۱/۴۲۸	۱/۵۲۹	۱/۵۲۹	۱/۴۲۸	۱/۴۷۵	۱/۴۷۷
BNNT+HF	۱۳/۰۹۳	۱/۴۹۲	۱/۴۴۷	۱/۴۴۹	۱/۴۸۳	۱/۴۵۹	۱/۴۷۵	۱/۴۶۷
BNNT+COCl ₂	۱۲/۹۴۶	۱/۴۶۴	۱/۴۳۸	۱/۴۶۷	۱/۴۶۸	۱/۴۳۸	۱/۴۶۲	۱/۴۵۶
BNNT+H ₂ S	۱۲/۹۴۲	۱/۴۷۰	۱/۴۳۴	۱/۴۷۸	۱/۴۷۹	۱/۴۳۶	۱/۴۶۹	۱/۴۵۹

جدول ۴-۲۸: طول پیوندهای B-N نانولوله (۳,۳) پس از جذب مولکول‌ها (کلیه مقادیر بر حسب آنگستروم می‌باشد)

ساختار	پارامتر شبکه	d ₁₋₂	d ₂₋₃	d ₃₋₄	d ₄₋₅	d ₅₋₆	d ₆₋₁	میانگین
BNNT (۳,۳)	۱۲/۵۲۲	۱/۴۶۱	۱/۴۶۰	۱/۴۵۵	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۵۳	۱/۴۵۸
BNNT+CO	۱۲/۵۸۰	۱/۴۵۹	۱/۴۵۹	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰
BNNT+CNCl	۱۲/۵۷۷	۱/۴۷۶	۱/۴۵۸	۱/۵۳۱	۱/۵۳۱	۱/۴۵۸	۱/۴۷۶	۱/۴۸۷
BNNT+HF	۱۲/۵۷۹	۱/۴۶۰	۱/۴۵۹	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۵۹	۱/۴۵۹	۱/۴۵۹
BNNT+COCl ₂	۱۲/۵۸۰	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۵۹	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰
BNNT+H ₂ S	۱۲/۵۸۴	۱/۴۵۹	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰	۱/۴۶۰

جدول ۴-۲۹: زوایای شش ضلعی B-N نانولوله (۶,۰) پس از جذب مولکول‌ها (مقادیر بر حسب درجه می‌باشد)

ساختار	۱-۲-۳	۲-۳-۴	۳-۴-۵	۴-۵-۶	۵-۶-۱	۶-۱-۲	میانگین زوایا
	B-N-B	N-B-N	B-N-B	N-B-N	B-N-B	N-B-N	
BNNT (۶,۰)	۱۱۰/۵۳۶	۱۲۰/۰۷۰	۱۱۸/۰۱۲	۱۱۷/۷۸۶	۱۱۸/۰۱۱	۱۲۰/۰۶۰	۱۱۷/۴۱۲
BNNT+CO	۱۲۰/۱۲۲	۱۱۷/۶۱۳	۱۱۶/۴۸۲	۱۱۷/۶۱۴	۱۲۰/۱۵۹	۱۰۹/۸۵۰	۱۱۶/۹۷۳
BNNT+CNCl	۱۲۰/۲۸۵	۱۱۶/۲۱۲	۱۱۰/۶۶۲	۱۱۶/۱۷۲	۱۲۰/۳۱۲	۱۰۸/۶۳۶	۱۱۵/۳۸۰
BNNT+HF	۱۲۰/۳۱۵	۱۱۶/۵۵۵	۱۱۶/۶۱۰	۱۱۷/۴۸۳	۱۱۹/۵۷۵	۱۰۹/۳۷۹	۱۱۶/۶۵۲
BNNT+COCl ₂	۱۲۰/۳۹۴	۱۱۷/۹۶۸	۱۱۶/۹۸۴	۱۱۷/۸۷۵	۱۲۰/۳۴۷	۱۱۰/۷۲۴	۱۱۷/۳۸۲
BNNT+H ₂ S	۱۲۰/۱۲۴	۱۱۷/۵۴۷	۱۱۳/۸۱۳	۱۱۷/۶۲۱	۱۱۸/۰۹۷	۱۰۹/۷۰۴	۱۱۶/۱۵۱

جدول ۴-۳۰: زوایای شش ضلعی B-N نانولوله (۳,۳) پس از جذب مولکول‌ها (مقادیر بر حسب درجه می باشد)

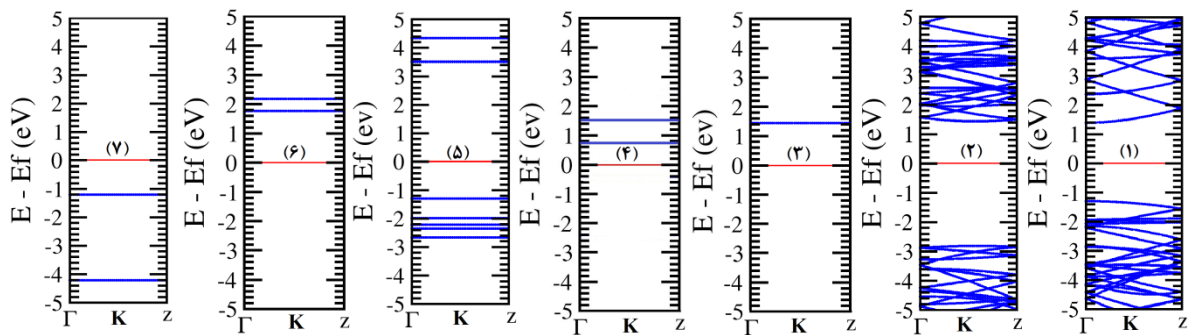
میانگین زوایا	۶-۱-۲	۵-۶-۱	۴-۵-۶	۳-۴-۵	۲-۳-۴	۱-۲-۳	ساختار
	N-B-N	B-N-B	N-B-N	B-N-B	N-B-N	B-N-B	
۱۱۶/۵۴۴	۱۱۱/۴۴۵	۱۱۸/۹۹۲	۱۱۱/۴۴۴	۱۱۹/۱۸۷	۱۱۹/۰۰۷	۱۱۹/۱۸۷	BNNT (۳,۳)
۱۱۶/۴۱۰	۱۱۱/۳۲۶	۱۱۸/۹۸۷	۱۱۱/۳۵۰	۱۱۹/۱۶۶	۱۱۸/۶۴۰	۱۱۹/۰۹۳	BNNT+CO
۱۱۶/۳۵۵	۱۱۹/۱۷۷	۱۱۱/۵۱۶	۱۱۸/۸۳۳	۱۱۱/۵۲۲	۱۱۸/۹۵۱	۱۱۸/۱۳۴	BNNT+CNCI
۱۱۶/۳۰۷	۱۱۸/۹۰۱	۱۱۱/۵۴۰	۱۱۸/۷۸۶	۱۱۱/۴۵۵	۱۱۸/۷۱۳	۱۱۸/۴۴۶	BNNT+HF
۱۱۶/۴۷۲	۱۱۱/۵۵۷	۱۱۹/۲۳۰	۱۱۱/۵۱۴	۱۱۹/۰۲۳	۱۱۸/۵۱۶	۱۱۸/۹۹۰	BNNT+COCl ₂
۱۱۶/۵۰۲	۱۱۱/۵۲۱	۱۱۹/۰۴۰	۱۱۱/۴۹۵	۱۱۹/۱۰۷	۱۱۸/۶۸۵	۱۱۹/۱۶۷	BNNT+H ₂ S

۴-۵-۷ بررسی خواص الکترونی

بعد از مرحله‌ی واهلش و بهینه‌سازی پایدارترین ساختارها، با قراردادن پارامترهای ساختاری بهینه شده، از جمله موقعیت‌های اتمی و پارامترهای مربوط به ثابت‌های شبکه‌ی بهینه شده، به مطالعه‌ی خواص فیزیکی همچون خاصیت الکترونی ساختارها می‌پردازیم. در این بخش به مطالعه‌ی ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی و جزئی ساختارهای پایدار بدست آمده می‌پردازیم.

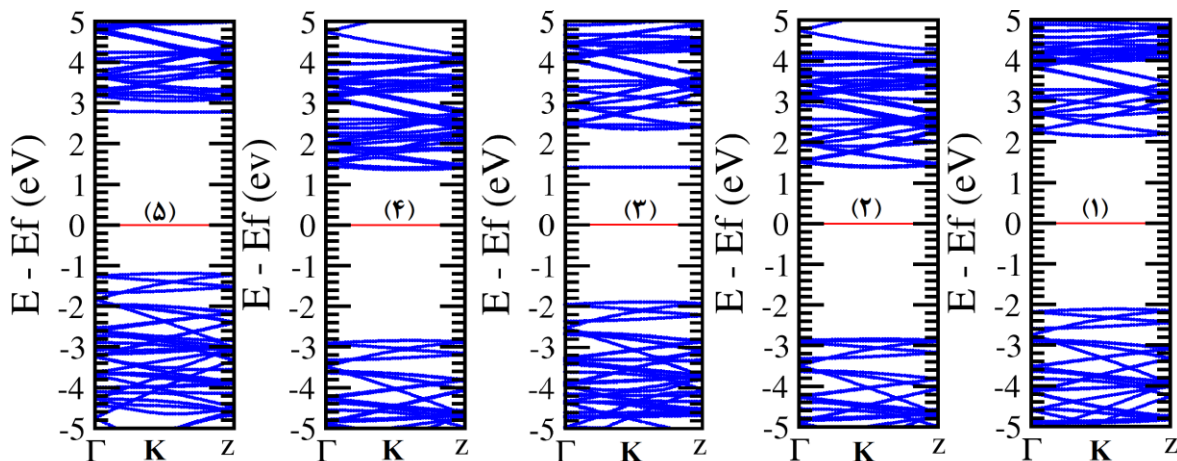
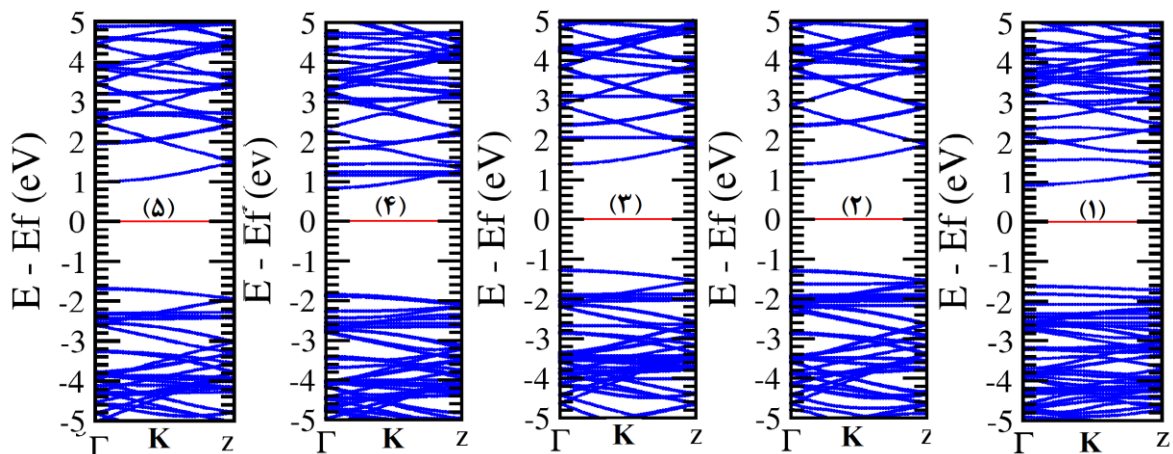
۴-۵-۷-۱ ساختار نواری

در قسمت قبل، همانطور که از نمودارها مشخص شد، نانولوله زیگزاگ (۶,۰) نیمرسانای نوع p، دارای گاف نواری مستقیم در حدود ۲/۶۷۷ الکترون ولت و نانولوله دسته‌صندلی (۳,۳) نیمرسانای نوع n، دارای گاف نواری غیر مستقیم در حدود ۴/۲۲۴ الکترون ولت می‌باشد. حال به بررسی ساختار نواری این نانولوله‌ها بعد از جذب مولکول‌ها می‌پردازیم. در شکل ۴-۳۳ ساختار نواری همه‌ی پیکربندی‌های پایدار جذب، رسم شده است که برای مقایسه راحت‌تر، ساختار نواری نانولوله‌های خالص و مولکول‌ها در غیاب نانولوله را در شکل ۴-۳۲ رسم کرده‌ایم. با توجه به نمودارهای ساختار نواری BN پس از جذب و مقایسه با ساختار نواری BN قبل از جذب مشاهده می‌کنیم گاف نواری نسبت به حالت خالص تغییر کرده است.



شکل ۳۲-۴: ساختار نواری : نانولوله‌های BN خالص (۱) زیگزاگ ((۶,۰)۲) دسته صندلی (۳,۳) و مولکول‌های گازی (۳ HF (۴)

CO (۷) CNCl (۶) COCl₂ (۵) H₂S



شکل ۳۳-۴: ساختار نواری نانولوله‌های BN الف) زیگزاگ ((۶,۰)۲) دسته صندلی (۳,۳) پس از جذب مولکول‌های گازی

CO (۵) CNCl (۴) COCl₂ (۳) H₂S (۲) HF (۱)

تغییرات گاف نواری در ساختارهای مربوط به جذب روی نانولوله دسته‌صندلی بیشتر از زیگزاگ است. تعدادی نوار در بالا و پایین تراز فرمی اضافه شده است که می‌تواند بیانگر هیبریداسیون اوربیتال‌های مولکول‌های مورد نظر و نانولوله پس از جذب باشد. در جداول ۴-۳۱ و ۴-۳۲ اختلاف سطح انرژی کمینه‌ی نوار رسانش نسبت به تراز فرمی ($E_C - E_F$) و بیشینه‌ی نوار ظرفیت نسبت به تراز فرمی ($E_F - E_V$)، موقعیت تراز فرمی، اندازه‌ی گاف نواری و نوع آن برای همه‌ی ساختارهای پایدار مورد بررسی روی نانولوله‌ها گزارش شده است. واحدهای انرژی بر حسب الکترون ولت می‌باشد. با توجه به جداول ۴-۳۱ و ۴-۳۲ شاهد تغییرات سطح انرژی تراز فرمی در هر دو نانولوله پس از جذب مولکول‌ها هستیم.

جدول ۴-۳۱: گاف نواری ساختارهای BN (۶,۰) پس از جذب و موقعیت تراز فرمی آن‌ها نسبت به نوارهای انرژی

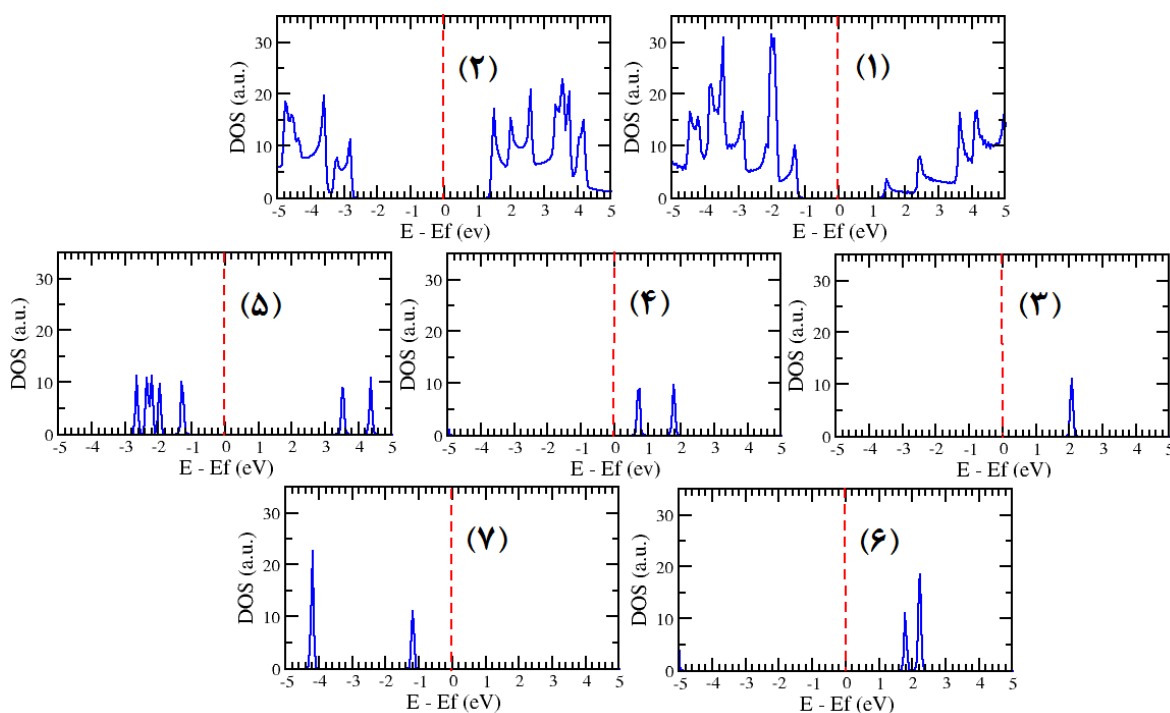
ساختار	موقعیت تراز فرمی	$E_C - E_F$ (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	گاف نواری (eV)	نوع
BN (۶,۰)	-۴/۳۱۶	۱/۳۷۵	۱/۳۰۲	(م) ۲/۶۷۷	p-type
BN+COCl ₂	-۴/۱۲۱	۱/۳۸۱	۱/۲۸۸	(م) ۲/۶۶۹	p-type
BN+HF	-۴/۴۹۶	-۰/۹۰۹	۱/۷۲۷	(م) ۲/۶۳۶	n-type
BN+CNCI	-۳/۲۳۹	-۰/۸۲۲	۱/۸۰۶	(م) ۲/۶۲۸	n-type
BN+CO	-۳/۸۷۷	-۰/۹۹۸	۱/۶۸۱	(م) ۲/۶۷۹	n-type
BN+H ₂ S	-۴/۱۵۳	۱/۳۱۳	۱/۳۰۳	(م) ۲/۶۸۶	p-type

جدول ۴-۳۲: گاف نواری ساختارهای BN (۳,۳) پس از جذب و موقعیت تراز فرمی آن‌ها نسبت به نوارهای انرژی

ساختار	موقعیت تراز فرمی	$E_C - E_F$ (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	گاف نواری (eV)	نوع
BN (۳,۳)	-۲/۷۶۲۸	۱/۴۱۲	۲/۸۱۲	(م) ۴/۲۲۴	n-type
BN+COCl ₂	-۳/۳۲۸	۱/۴۰۲	۱/۸۸۵	(م) ۳/۲۸۷	n-type
BN+HF	-۳/۳۱۸	۲/۱۰۹	۲/۱۰۶	(م) ۴/۲۱۵	p-type
BN+CNCI	-۲/۴۷۲	۱/۳۵۸	۲/۸۲۲	(م) ۴/۱۸۰	n-type
BN+CO	-۴/۳۲۸	۲/۷۵۶	۱/۱۸۳	(م) ۳/۹۳۹	p-type
BN+H ₂ S	-۲/۶۵۸	۱/۳۷۶	۲/۸۲۸	(م) ۴/۲۰۴	n-type

۴-۵-۷-۲ محاسبه‌ی چگالی حالت‌های کلی و جزئی پس از جذب

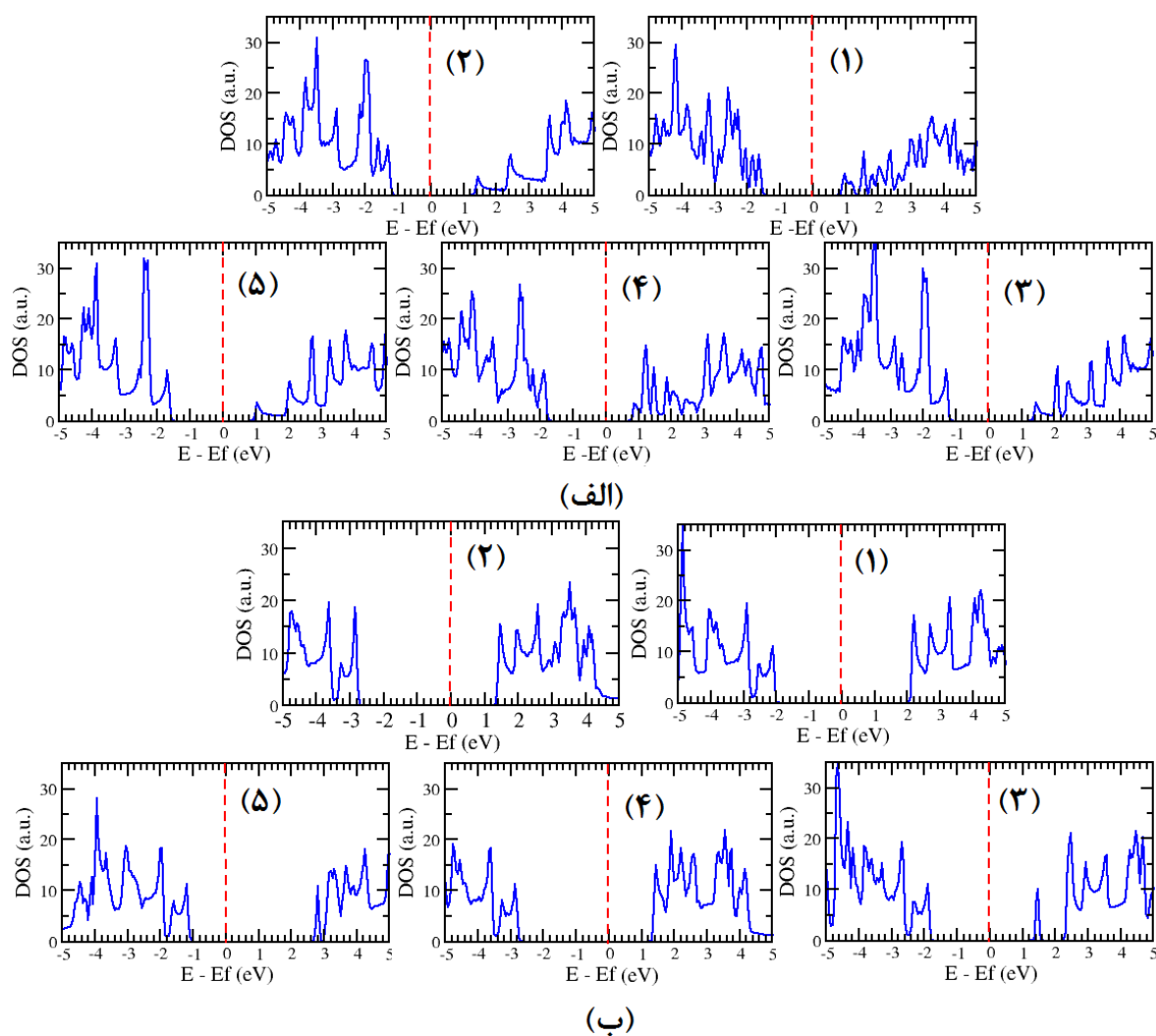
پس از بررسی ساختار نواری سیستم‌های مورد بحث، به بررسی چگالی حالت‌های سیستم‌های پایدار پس از جذب می‌پردازیم در شکل ۴-۳۶ نمودار چگالی حالت همه‌ی پیکربندی‌های پایدار جذب، رسم شده است که برای مقایسه‌ی راحت‌تر، چگالی حالت‌های نانولوله‌های خالص و مولکول‌ها در غیاب نانولوله را در شکل ۴-۳۵ رسم کرده‌ایم. در همه‌ی نمودارها سطح انرژی صفر، موقعیت تراز فرمی را نشان می‌دهد که با خط چین عمودی نشان داده شده است. بازه‌ی انرژی، برای رسم چگالی حالت‌ها بین -5 eV تا $5 \text{ eV} +$ در نظر گرفته شده است.



شکل ۴-۳۶: چگالی حالت‌های کلی: نانولوله‌های خالص (BN: ۱) زیگزاگ ((۶,۰) ۲) دسته‌سندلی ((۳,۳) و مولکول‌های گازی (۳ HF (۴ H₂S (۵ COCl₂ (۶ CNCl (۷ CO

با توجه به نمودارهای چگالی حالت‌های کلی ساختارهای پایدار بعد از جذب و مقایسه‌ی آن‌ها با

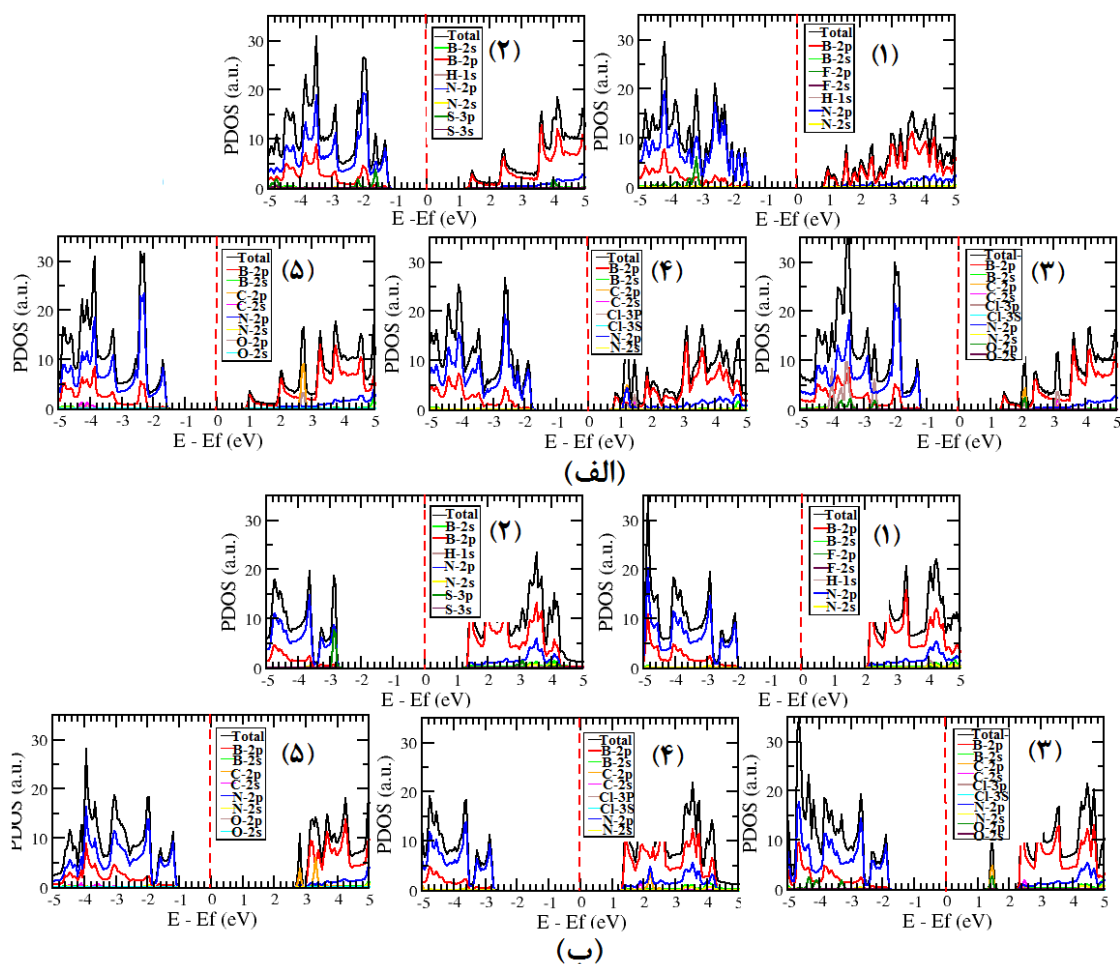
چگالی نانولوله‌ها قبل از جذب مشاهده می‌شود اختلاف پیک‌ها قبل و بعد از جذب ناچیز است که می‌تواند دلیلی بر جذب فیزیکی باشد، چون در جذب شیمیایی قوی اختلاف پیک‌ها قبل و بعد از جذب نسبت به هم زیاد است. از همه مهم‌تر این که در اطراف سطح فرمی پیک جدیدی بوجود نیامده که نشان می‌دهد جذب‌ها شیمیایی نبوده است. برای مشخص‌تر شدن سهم اوربیتال‌های تک تک اتم‌ها در شکل‌گیری چگالی حالت‌های ایجاد شده پس از جذب، نیاز به رسم چگالی حالت‌های جزئی آن‌ها داریم. لذا نمودار چگالی حالت‌های جزئی برای سیستم‌های پایدار پس از جذب در نمودار ۴-۳۷ رسم شده‌اند.



شکل ۴-۳۵: چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های BN (الف) زیگزاگ (۶۰۰) (ب) دسته‌صندلی (۳۰۳) پس از جذب مولکول‌های

گازی (۱) HF (۲) H₂S (۳) COCl₂ (۴) CO (۵) CNCl

با توجه به نمودارهای چگالی حالت‌های جزئی ساختارها پس از جذب، و مقایسه‌ی آن‌ها با نمودارهای قبل از جذب مشاهده می‌شود در نوار ظرفیت بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها، مربوط به اوربیتال‌های ۲p اتم N، بعد از آن ۲p اتم B و در نوار رسانش مربوط به اوربیتال‌های ۲p اتم B بعد از آن ۲p اتم N می‌باشد. اوربیتال‌های سایر اتم‌ها به میزان اندکی در چگالی حالت‌ها نقش داشته‌اند. صورت کلی حالت‌های اطراف تراز فرمی در هر دو نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتال‌های ۲p اتم B و ۲p اتم N می‌باشد. با توجه به نمودارها، نقش چگالی حالت‌های اوربیتال‌های s اتم‌ها در دو نوار، در بازه‌ی انرژی رسم شده بسیار اندک می‌باشد.



شکل ۴-۳۶: چگالی حالت‌های جزئی نانولوله های BN (الف) زیگزاگ ((۶,۰)ب) دسته صندلی ((۳,۳) پس از جذب

مولکول‌های گازی (۱) HF (۲) H₂S (۳) COCl₂ (۴) CNCl (۵) CO

با توجه به مقدار انرژی جذب پایین بدست آمده برای ساختارهای پایدار، میزان انتقال بار محدود و تغییرات گاف نواری ناچیز همگی نشان از جذب فیزیکی بین نانولوله و مولکول‌ها است. حال در ادامه به منظور دست یافتن به نتایج بهتر نانولوله زیگزاگ (۶,۰) BN را با عناصر Al و Ga آرایش کردیم تا بررسی کنیم نتایج حاصل چه تفاوتی با حالت خالص و بدون آرایش دارد.

۴-۶ آرایش نانولوله زیگزاگ با عناصر آلومینیوم و گالیوم

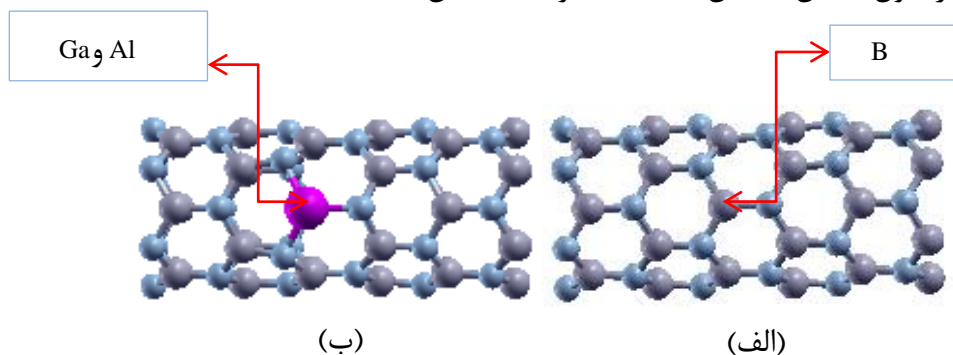
پس از شبیه سازی جذب مولکول‌های گازی روی سطح نانولوله‌های خالص مورد بررسی و یافتن پایدارترین حالت جذب، به بررسی خواص ساختاری و الکترونی ساختارها پس از جذب پرداختیم. در ادامه به آرایش نانولوله‌ی زیگزاگ (۶,۰) توسط عناصر آلومینیوم (Al) و گالیوم (Ga) و جذب مولکول‌ها روی آن می‌پردازیم. برای این منظور ابتدا نانولوله موردنظر را آرایش می‌کنیم و خواص آن را بررسی می‌کنیم، جهت آرایش به جای یکی از اتم‌های B در حلقه شش ضلعی نانولوله یک‌بار اتم آلومینیوم و بار دیگر اتم گالیوم جایگزین می‌کنیم. سپس مولکول‌های گازی را به سطح نانولوله آرایش یافته نزدیک می‌کنیم و با یافتن پایدارترین حالت جذب به بررسی خواص الکترونی آن‌ها می‌پردازیم. ابتدا قبل از بررسی حالت پایدار و خواص موردنظر، ضروریست پارامترهای ورودی به منظور انجام محاسبات با دقت کافی تعیین گردد. این پارامترها در جدول ۴-۳۳ گردآوری شده است.

جدول ۴-۳۳: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانولوله‌های (دسته صندلی-زیگزاگ) BN خالص

تقریب کد	شبه پتانسیل	مجموعه پایه ها	DZP
تابع همبستگی-تبادلی	GGA(PBE)	روش دینامیک ملکولی	شیب همیوگ CG
بردار شبکه بندی فضای K	$1 \times 1 \times 40$	آرایش لایه ظرفیت اتم B	$2S^2 2P^1$
انرژی قطع	۵۰۰ Ry	آرایش لایه ظرفیت اتم N	$2S^2 2P^2$
همگرایی چگالی بار	10^{-5}	آرایش لایه ظرفیت اتم Al	$3S^2 3P^1$
همگرایی نیرو	$\geq 0.005 eV/\text{\AA}$	آرایش لایه ظرفیت اتم Ga	$3d^{10} 4S^2 4P^1$

۴-۶-۱ محاسبات نانولوله آلایش یافته BN (۰,۶) و جذب مولکول‌های گازی روی آن

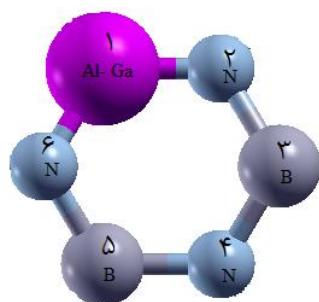
جهت بررسی جذب سطحی مولکول‌های گازی روی نانولوله BN آلایش یافته با آلومینیوم و گالیوم، همان نانولوله خالص مرحله‌ی قبل که از یک ابرسلول $3 \times 1 \times 1$ شامل ۳۶ اتم B و ۳۶ اتم N ساخته شده بود، استفاده شده است. با توجه به اختلاف زیاد شعاع یونی و میزان الکترون خواهی عناصر مورد نظر با اتم های N، جانشین سازی عناصر گالیوم و آلومینیوم به جای اتم های B صورت گرفته است. در شکل ۴-۳۷ به ترتیب ساختار ابرسلول خالص، آلایش یافته با Al و Ga نمایش داده شده است.



شکل ۴-۳۷: ساختار نانولوله BN (الف) خالص (ب) آلایش یافته با Al یا Ga

۴-۶-۱-۱ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی آلایش یافته (۰,۶)

پس از تعیین پارامترهای ورودی مناسب جهت انجام محاسبات، ابتدا باید ساختار مورد نظر را بهینه کرد و مقدار بهینه شده‌ی پارامترهای ساختاری از جمله ثابت‌های شبکه و طول پیوندها را بدست آورد. مقادیر بهینه شده‌ی ثابت شبکه‌ی محوری C، طول پیوندها و زوایای پیوند بین اتم‌ها در هر دو ساختار آلایش یافته با Al و Ga در جدول ۴-۳۴ و جدول ۴-۳۵ گزارش شده است.



شکل ۴-۳۸: موقعیت و شماره اتم‌های شش ضلعی نانولوله BN آلایش شده با Al و Ga

جدول ۴-۳۴: طول پیوندهای بین اتم‌های بور و نیتروژن شش ضلعی BN در نانولوله آلایش یافته

ساختار	پارامتر شبکه	d_{1-2}	d_{2-3}	d_{3-4}	d_{4-5}	d_{5-6}	d_{6-1}
BNNT(Al)	۱۳/۰۱۰	۱/۴۶۸	۱/۸۰۱	۱/۷۶۴	۱/۴۶۳	۱/۴۸۶	۱/۴۶۷
BNNT(Ga)	۱۳/۰۲۳	۱/۴۶۷	۱/۸۸۸	۱/۸۳۴	۱/۴۶۲	۱/۴۸۷	۱/۴۷۱

جدول ۴-۳۵: زوایای بین اتم‌های بور و نیتروژن شش ضلعی BN در نانولوله آلایش یافته (مقادیر بر حسب درجه)

ساختار	۱-۲-۳	۲-۳-۴	۳-۴-۵	۴-۵-۶	۵-۶-۱	۶-۱-۲
	Al,Ga-N-B	N-B-N	B-N-B	N-B-N	B-N- Al,Ga	N- Al,Ga -N
BNNT(Al)	۱۰۹/۱۵۰	۱۱۳/۴۹۱	۱۱۴/۱۲۲	۱۲۲/۶۷۷	۱۲۳/۸۸۰	۱۲۱/۹۹۵
BNNT(Ga)	۱۰۸/۳۴۹	۱۱۲/۹۰۶	۱۱۲/۵۰۳	۱۲۴/۳۱۰	۱۲۵/۳۰۰	۱۲۲/۹۵۷

با محاسبه‌ی پارامترهای ساختاری نانولوله BN پس از آلایش و مقایسه‌ی آن‌ها با مقادیر بدست آمده برای نانولوله‌ی خالص BN که در قسمت‌های قبل محاسبه شد، ملاحظه می‌شود، پارامتر شبکه پس از آلایش نانولوله مورد نظر با اتم‌های Al و Ga افزایش می‌یابد. میانگین طول پیوند B-N در آلایش با Al و Ga به ترتیب ۱/۵۷۵ و ۱/۶۰۱ آنگستروم میانگین زوایا نیز به ترتیب ۱۱۷/۵۵۲ و ۱۱۷/۷۲۰ درجه محاسبه شد که نسبت به حالت خالص افزایش یافته است و این افزایش در نانولوله آلایش یافته با Ga نسبت به آلایش با Al بیش‌تر است.

۲-۶-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله زیگزاگ (۶,۰) BN آلایش یافته با Al و Ga

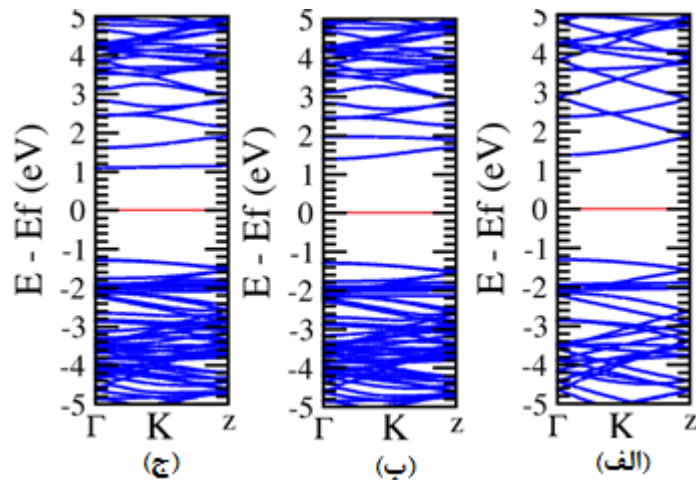
پس از بهینه سازی ساختار آلایش یافته با اتم‌های Al و Ga و قراردادن موقعیت‌های اتمی با پارامترهای ساختاری بهینه، به بررسی خواص الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله‌ی (۶,۰) آلایش یافته پرداخته شده است.

۱-۲-۶-۴ ساختار نواری نانولوله زیگزاگ (۶,۰) BN آلایش یافته

نمودار ساختار نواری برای نانولوله BN آلایش یافته با آلومینیوم و گالیوم در شکل ۴-۳۹ نمایش داده شده است. با بررسی ساختار نواری نمونه‌های آلایش یافته‌ی ابرسلول نانولوله‌ی (۶,۰) و مقایسه‌ی آن با ساختار نواری نمونه‌ی خالص مشاهده می‌شود که نوارهایی در اطراف تراز فرمی ایجاد شده و باعث تغییر کل ساختار نواری و اندازه‌ی گاف آن گردیده است. اندازه‌ی گاف نواری و موقعیت تراز فرمی در نانولوله‌ی آلایش یافته BN در مقایسه با نانولوله خالص، کاهش یافته است. کاهش گاف نواری در نانولوله آلایش یافته با Ga در مقایسه با نانولوله آلایش یافته با Al بیشتر است. در جدول ۴-۳۶ اختلاف سطح انرژی کمینه نوار رسانش نسبت به تراز فرمی ($E_C - E_F$)، بیشینه‌ی نوار ظرفیت نسبت به تراز فرمی ($E_F - E_V$)، مقدار و نوع گاف و موقعیت تراز فرمی در نمونه‌های آلایش یافته گزارش شده اند.

جدول ۴-۳۶: گاف نواری نانولوله آلایش یافته و موقعیت تراز فرمی (م = گاف نواری مستقیم، غ = گاف نواری غیر مستقیم)

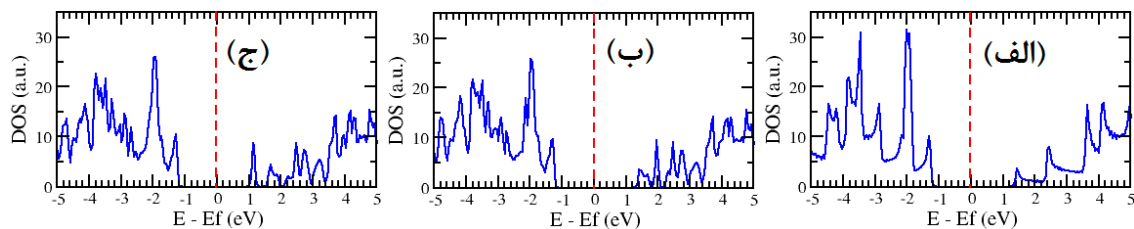
نوع نیمرسانا	گاف نواری (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	موقعیت تراز فرمی	نانولوله
p-type	۲/۶۷۷ (م)	۱/۳۰۲	۱/۳۷۵	-۴/۳۱۶	BNNT خالص
p-type	۲/۵۹۹ (م)	۱/۲۶۵	۱/۳۳۴	-۴/۲۴۴۲	BNNT(Al)
n-type	۲/۳۷۷ (م)	۱/۲۸۸	۱/۰۸۹	-۴/۲۴۴۵	BNNT(Ga)



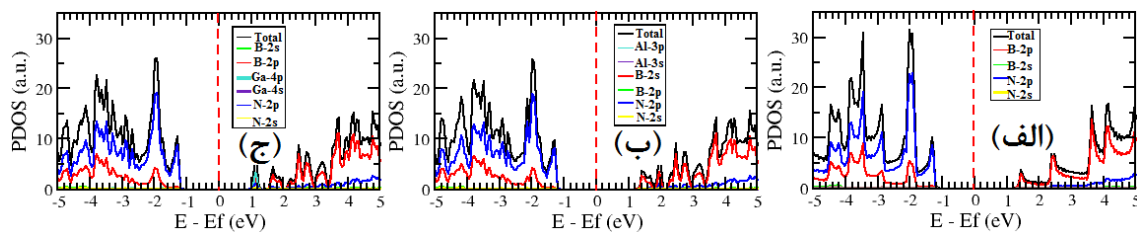
شکل ۴-۳۹: ساختار نواری نانولوله BN (۶,۰) : (الف) خالص (ب) آرایش یافته با Al (ج) آرایش یافته با Ga

۴-۶-۲ بررسی چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آرایش یافته BN (۶,۰)

حالت‌های ایجاد شده به واسطه‌ی آرایش عناصر مورد نظر در گاف ساختار نواری ابرسلول نانولوله BN (۶,۰) در بخش قبل مشاهده شد. جهت بررسی دقیق‌تر حالت‌های ایجاد شده اطراف تراز فرمی، چگالی حالت‌های کلی و جزئی نمونه‌های آراییده شده در شکل ۴-۴۰ و ۴-۴۱ رسم شده است.



شکل ۴-۴۰: نمودار چگالی حالت‌های کل نانولوله (۶,۰) (الف) خالص (ب) آرایش شده با Al (ج) آرایش شده با Ga



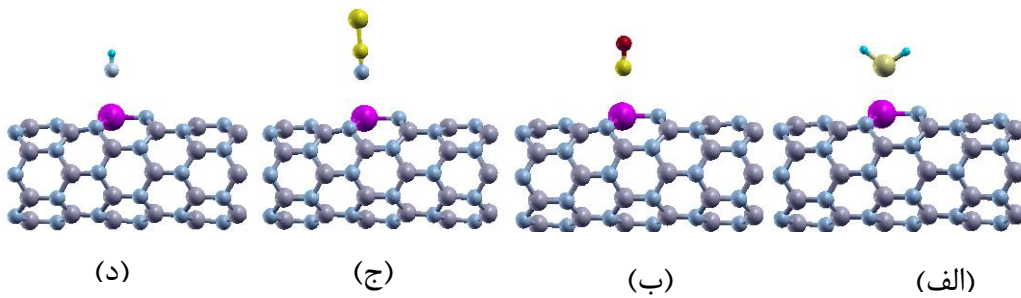
شکل ۴-۴۱: نمودار چگالی حالت‌های جزئی نانولوله (۶,۰) (الف) خالص (ب) آرایش شده با Al (ج) آرایش شده با Ga

با مقایسه‌ی نمودارهای چگالی حالت نانولوله آلایش یافته BN با نانولوله خالص BN، مشاهده می‌شود تعداد پیک‌ها در هر دو نوار رسانش و ظرفیت افزایش یافته است و گاف نواری کاهش یافته است که این تغییرات ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی اتم ناخالصی با اتم‌های اطرافش می‌باشد.

با توجه به نمودارهای چگالی حالت‌های جزئی نانولوله آلایش یافته BN در شکل ۴-۴۱ و مقایسه آن‌ها با نمودار چگالی حالت‌های جزئی نانولوله خالص BN مشاهده می‌شود در نوار ظرفیت بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها همانند حالت خالص، مربوط به اوربیتال‌های $2p$ اتم N، بعد از آن $2p$ اتم B و در نوار رسانش بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها، مربوط به اوربیتال‌های $2p$ اتم B بعد از آن $2p$ اتم N می‌باشد.

۳-۶-۴ شبیه سازی جذب مولکول‌ها

همانند قسمت قبل تک تک مولکول‌ها را در جایگاه‌های فعال نانولوله قراردادیم و فاصله را از 0.5 تا 4 آنگستروم تغییر دادیم تا پایدارترین حالت جذب بدست آید. از آنجایی که روند کار همانند قسمت قبل می‌باشد، به دلیل محدود بودن تعداد صفحات از آوردن اشکال و مطالب مشابه خودداری کرده‌ایم و در اینجا تنها تصویر پایدارترین موقعیت جذب را آورده ایم. پس از مرحله‌ی شبیه سازی ساختارها پایدارترین پیکربندی جذب را برای تک تک سیستم‌ها پس از آلایش محاسبه می‌کنیم. برای این منظور از رابطه ۴-۳ استفاده می‌کنیم. انرژی‌های جذب بدست آمده برای همه‌ی سیستم‌ها، شامل سیستم‌های جذب مولکول‌ها روی نانولوله BN آلایش یافته با Al و همچنین سیستم‌های جذب روی نانولوله BN آلایش یافته با Ga بر حسب فاصله در جداول ۴-۳۷ تا ۴-۴۴ گزارش شده است. روند تغییرات انرژی بر حسب فاصله در این سیستم‌ها مشابه روند تغییرات نمودار انرژی بر حسب فاصله در سیستم‌های جذب روی نانولوله خالص می‌باشد که به دلیل محدودیت صفحات در اینجا گزارش نشده است.



شکل ۴-۴: نمونه‌هایی از شبیه‌سازی جذب سطحی مولکول‌های: الف) H_2S ب) CO ج) $CNCl$ د) HF روی نانولوله زیگزاگ $(6,0)$ نیتريد بور پس از آلايش

جدول ۴-۳۷: انرژی جذب مولکول H_2S روی نانولوله‌ی $BN(6,0)$ آلايیده شده با Al در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N از نانولوله BN (۲) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN (۳) روی اتم Al از نانولوله (۴) بالای مرکز شش ضلعی $B-N$

		انرژی جذب (eV)			
		۱	۲	۳	۴
موقعیت	فاصله (Å)				
		۰/۵	۱۲۸/۱۷۶۱	۱۴۲/۱۵۳۳	۱۰۲/۷۸۱۷
۱	۱۲/۱۵۴۵	۱۵/۱۷۱۹	۱۱/۳۴۴۶	۱۹/۴۳۱۹	
۱/۵	۳/۷۳۱۹	۲/۰۱۳۶	۱/۸۷۵۴	۵/۰۱۳۶	
۲	-۰/۱۶۹۷	-۰/۷۸۶۳	-۰/۰۸۰۱	۱/۴۰۲۱	
۲/۵	-۰/۲۷۲۲	-۰/۰۲۷۷	-۱/۱۲۷۱	-۰/۲۲۳۴	
۳	-۰/۳۵۰۹	-۰/۳۷۷۴	-۰/۸۶۶۸	-۰/۲۲۱۹	
۳/۵	-۰/۰۲۵۷	-۰/۳۳۲۱	-۰/۵۴۱۲	-۰/۵۱۱۲	
۴	-۰/۱۰۷۸	-۰/۲۰۱۷	-۰/۳۰۳۷	-۰/۱۵۴۶	

جدول ۴-۳۸: انرژی جذب مولکول H_2S روی نانولوله BN (۶,۰) آلاینده شده با Ga در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N از نانولوله BN (۲) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN (۳) روی اتم Al از نانولوله (۴) بالای مرکز شش ضلعی B-N

		انرژی جذب (eV)			
موقعیت	فاصله (Å)	۱	۲	۳	۴
۰/۵		۱۴۱/۷۱۲۶	۲۴۰/۲۸۳۱	۱۸۸/۱۲۴۳	۱۳۱/۱۴۱۷
۱		۵۰/۴۰۶۲	۴۰/۱۲۰۶	۳۰/۷۲۱۶	۴۰/۳۰۲۱
۱/۵		۴/۷۲۰۴	۶/۴۰۹۳	۰/۴۵۸۳	۳/۱۶۷۸
۲		۰/۶۷۱۲	۰/۹۳۷۴	۰/۷۰۳۶	۰/۷۳۴۳
۲/۵		-۰/۲۵۱۷	-۰/۱۸۵۰	-۱/۰۰۸۳	-۰/۴۴۱۳
۳		-۰/۳۷۳۴	-۰/۳۲۴۶	-۰/۷۵۵۶	-۰/۴۴۴
۳/۵		-۰/۲۱۷۱	-۰/۲۲۴۱	-۰/۲۲۶۲	-۰/۲۱۴۱
۴		-۰/۰۱۹۲	-۰/۰۹۹۲	-۰/۰۷۱۴	-۰/۰۱۴۲

جدول ۴-۳۹: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله BN (۶,۰) آلاینده شده با Al در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N نانولوله از سمت اتم O (۲) روی اتم N نانولوله از سمت اتم C (۳) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم O (۴) روی عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم C (۵) روی اتم Al نانولوله از سمت اتم O (۶) روی اتم Al نانولوله از سمت اتم C (۷) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم O (۸) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم C

		انرژی جذب (eV)							
موقعیت	فاصله (Å)	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
۰/۵		۱۵۲/۱۸۴۵	۱۹۸/۱۷۵۲	۱۵۹/۸۴۹۱	۲۲۲/۱۲۵۲	۱۸۲/۱۴۶۵	۱۶۷/۰۶۲۲	۱۷۳/۴۵۲۲	۱۶۸/۲۴۵۱
۱		۲۱/۸۱۲۴	۲۵/۱۴۵۸	۳۵/۴۸۰۵	۴۵/۱۲۵۸	۴۱/۱۸۷۵	۱۲/۶۷۴۳	۲۳/۵۷۸۱	۲۰/۱۵۴۹
۱/۵		۱/۸۷۴۲	۳/۲۱۴۷	۱/۱۲۷۳	۳/۶۱۴۷	۲/۷۴۵۷	۲/۲۳۱۸	۱/۵۷۸۴	۳/۱۲۴۶
۲		-۰/۱۹۲۱	-۰/۲۰۴۵	۰/۹۱۴۴	-۰/۲۷۶۱	-۰/۹۸۸۶	-۱/۲۵۷۱	۰/۰۴۱	۰/۱۹۴۳
۲/۵		-۰/۳۴۵۸	-۰/۸۴۱۹	-۰/۸۰۸۹	-۰/۷۱۹۹	-۰/۸۴۴	-۱/۰۹۵۱	-۰/۳۰۱۸	-۰/۳۵۲
۳		-۰/۱۴۸۷	-۰/۰۲۵۴	-۰/۲۹۷۲	-۰/۰۱۶۱	-۰/۵۲۸۹	-۰/۶۹۶۹	-۰/۳۰۰۴	-۰/۳۳۳۸
۳/۵		-۰/۰۶۴۲	۰/۲۳۵۷	-۰/۰۲۶۳	۰/۳۸۷۲	-۰/۲۹۷۳	-۰/۴۲۳۴	-۰/۱۹۳۳	-۰/۱۹۰۷
۴		-۰/۱۲۲۴	۰/۵۸۱۴	۰/۲۴۸۸	-۰/۱۹۷۳	۰/۱۳۳۵	-۰/۲۴۰۶	-۰/۱۰۰۵	-۰/۰۸۱۴

جدول ۴-۴: انرژی جذب مولکول CO روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) آلاییده شده با Ga در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N نانولوله از سمت اتم O (۲) روی اتم N نانولوله از سمت اتم C (۳) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم O (۴) روی عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم C (۵) روی اتم Ga نانولوله از سمت اتم O (۶) روی اتم Ga نانولوله از سمت اتم C (۷) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم O (۸) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم C

انرژی جذب (eV)								
موقعیت	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
فاصله (Å)								
۰/۵	۳۲۷/۲۹۶۲	۲۲۳/۵۵۸۳	۲۲۵/۳۵۹۳	۳۱۳/۴۰۸۳	۴۱۷/۴۹۲	۳۱۲/۳۲۹۳	۳۵۲/۹۱۶۹	۱۶۷/۹۱۹۷
۱	۵۶/۴۴۴۲	۵۳/۵۰۹	۶۲/۱۹۸۶	۵۳/۸۲۰۹	۶۲/۷۴۴۲	۲۲/۳۹۸۶	۵۹/۲۶۸۸	۳۴/۷۹۴۹
۱/۵	۱۲/۵۴۹۱	۱۴/۷۲۶۸	۱۵/۲۵۶۴	۱۴/۸۰۶۸	۳/۹۶۸۱	۱/۳۱۷۲	-۰/۹۷۵۵	۱/۰۲۲۷
۲	۴/۵۹۲۷	۳/۸۴۲۷	۲/۵۱۶۳	۲/۹۵۲۷	-۰/۵۲۲۶	-۰/۶۴۵۳	-۰/۰۷۷۶	-۰/۱۸۴۲
۲/۵	۰/۳۴۷۱	-۰/۱۲۱۵	۰/۲۸۸۷	۰/۷۱۲۵	-۰/۷۲۵۹	-۱/۰۸۵	-۰/۳۱۱۶	-۰/۳۵۸۹
۳	-۰/۷۳۰۸	-۰/۱۱۴۴	-۰/۴۲۰۲	-۰/۴۱۴۴	-۰/۰۱۲۱	-۰/۵۹۷۲	-۰/۲۶۴۹	-۰/۲۵۱۶
۳/۵	-۰/۲۴۵۱	-۰/۲۴۵۸	-۰/۷۲۶۶	-۰/۰۵۱۱	-۰/۲۷۰۱	-۰/۲۵۴۷	-۰/۰۳۵۶	-۰/۱۰۶۲
۴	-۰/۰۴۱۶	۰/۱۲۴۸	-۰/۰۷۱۲	۰/۳۱۰۸	-۰/۰۸۱۶	-۰/۰۶۸۹	۰/۱۶۷۷	۰/۳۱۷۵

جدول ۴-۵: انرژی جذب مولکول CNCl روی نانولوله‌ی BN (۶,۰) آلاییده شده با Al در موقعیت‌های مختلف: روی اتم N نانولوله از سمت اتم Cl (۲) روی اتم N نانولوله از سمت اتم Cl (۳) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم Cl (۴) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم N (۵) روی اتم Al نانولوله از سمت اتم Cl (۶) روی اتم Al نانولوله از سمت اتم N (۷) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم Cl (۸) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم N

انرژی جذب (eV)								
موقعیت	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
فاصله (Å)								
۰/۵	۱۵۰/۵۴۸۷	۱۸۲/۱۲۴۵	۲۹۱/۳۵۱۲	۲۳۸/۱۷۵۲	۱۹۶/۸۴۹۱	۱۲۰/۵۴۷۸	۲۲۰/۱۵۴۲	۱۸۰/۲۴۵۱
۱	۲۵/۵۹۲۱	۵۱/۸۱۲۴	۴۷/۹۲۱۴	۳۵/۱۴۵۸	۳۰/۷۲۰۵	۱۵/۹۴۲۶	۲۸/۷۵۲۱	۲۳/۶۷۱۹
۱/۵	۲/۴۸۷۱	۰/۸۷۴۲	۴/۱۲۷۳	۲/۸۱۴۷	۱/۰۲۷۷	۰/۱۹۸۲	۳/۷۵۱۴	۲/۱۹۷۶
۲	۰/۹۱۲۴	-۰/۰۹۲۱	۰/۱۵۴۷	۰/۱۰۴۵	۰/۹۱۴۴	-۱/۷۵۴۵	۱/۵۹۸۲	-۰/۳۹۹
۲/۵	-۰/۵۷۸۱	-۰/۲۴۵۸	-۰/۵۴۲۱	-۰/۶۴۱۹	-۰/۳۰۸۹	-۱/۳۶۷۵	-۰/۱۱۴	-۰/۵۱۲۲
۳	-۰/۲۴۸۷	-۰/۰۴۸۷	-۰/۰۱۴۷	-۰/۰۷۵۴	-۰/۲۹۷۲	-۰/۸۶۲۴	-۰/۳۷۳۸	-۰/۴۶۹۶
۳/۵	-۰/۰۲۵۴	-۰/۱۲۴۲	۰/۱۲۹۷	۰/۲۶۵۷	-۰/۰۶۳	-۰/۵۱۵۷	-۰/۲۷۷۱	-۰/۳۱۰۷
۴	-۰/۱۵۴۸	-۰/۱۹۲۴	۰/۴۲۱۵	۰/۶۸۱۴	۰/۱۴۸۸	-۰/۲۸۸	-۰/۱۴۵۲	-۰/۱۶۰۹

جدول ۴-۴۲: انرژی جذب مولکول CNCl روی نانولوله BN (۶,۰) آلییده شده با Ga در موقعیت‌های مختلف: روی اتم N نانولوله از سمت اتم N (۲ Cl) روی اتم N نانولوله از سمت اتم N (۳ N) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم Cl (۴) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN از سمت اتم N (۵) روی اتم Ga نانولوله از سمت اتم Cl (۶) روی اتم Ga نانولوله از سمت اتم N (۷) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم Cl (۸) بالای مرکز شش ضلعی B-N از سمت اتم N

		انرژی جذب (eV)							
موقعیت		۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
فاصله (Å)									
۰/۵		۱۲۳/۸۱۳۹	۱۴۸/۸۲۵۷	۲۶۸/۸۲۴۱	۱۵۲/۲۱۳۱	۳۴۵/۴۵۹۴	۲۳۰/۵۴۰۳	۲۱۳/۸۱۲۴	۱۸۶/۷۲۱۵
۱		۳۷/۰۳۲۱	۱۹/۵۶۰۳	۴۵/۶۱۱۵	۱۳/۱۷۳۹	۷۱/۷۱۰۲	۱۴/۴۵۰۳	۳۵/۵۳۲۸	۲۰/۱۴۵۲
۱/۵		۵/۱۴۷۹	۳/۶۱۵۲	۸/۸۷۱۶	۱/۳۳۵۷	۱۲/۸۱۵۹	۳/۰۱۶۶	۵/۸۱۲۴	۲/۴۵۲۱
۲		-۰/۸۹۹۸	-۰/۵۲۴۵	۱/۳۵۱۵	-۰/۰۰۵۷	۱/۶۱۷۸	-۱/۰۹۶۱	-۰/۴۲۱۵	-۰/۳۴۷۱
۲/۵		-۰/۲۱۹۹	-۰/۳۳۰۳	۰/۰۴۵۱	-۰/۳۱۱۷	-۰/۱۶۳۱	-۱/۱۱۳۲	-۰/۱۴۲۵	-۰/۰۴۲۷
۳		-۰/۲۷۳۴	-۰/۳۶۲۹	-۰/۲۵۱۹	-۰/۲۸۲۲	-۰/۲۷۷۲	-۰/۷۵۰۳	-۰/۰۴۷۳	۰/۱۲۴۶
۳/۵		-۰/۱۲۷۳	-۰/۲۱۹۳	-۰/۱۶۲۰	-۰/۲۴۵۷	-۰/۱۷۰۹	-۰/۴۵۵۷	۱/۱۰۲۴	۱/۴۷۳۲
۴		-۰/۰۶۹۳	-۰/۰۸۴۶	-۰/۰۵۲۵	-۰/۰۳۰۷	-۰/۰۷۵۷	-۰/۲۵۱	۲/۱۴۵۷	۳/۴۵۹۱

جدول ۴-۴۳: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله BN (۶,۰) آلییده شده با Al در موقعیت‌های مختلف: (۱) روی اتم N از نانولوله BN (۲) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN (۳) روی اتم Al از نانولوله (۴) بالای مرکز شش ضلعی B-N

		انرژی جذب (eV)			
موقعیت		۱	۲	۳	۴
فاصله (Å)					
۰/۵		۱۴۵/۲۴۸۲	۱۲۴/۱۲۳۶	۲۳۸/۵۹۵۸	۲۲۱/۱۲۳۶
۱		۱۸/۵۸۹۹	۱۹/۲۴۷۷	۱۷/۲۵۲۳	۵۰/۴۵۷۸
۱/۵		۲/۷۶۴۴	۵/۴۳۲۹	۱/۱۸۸۷	۵/۴۳۵۶
۲		-۰/۱۵۴۲	۰/۰۲۵۸	-۱/۰۷۲۳	-۰/۱۴۷۹
۲/۵		-۰/۵۷۸۳	-۰/۳۴۷۷	-۰/۹۰۷۸	-۰/۵۴۳۱
۳		-۰/۲۵۸۱	-۰/۲۷۵۴	-۰/۶۴۲۱	-۰/۴۴۴
۳/۵		-۰/۱۱۴۴	-۰/۰۲۵۶	-۰/۵۹۹۸	-۰/۲۶۰۶
۴		-۰/۰۲۰۲	۰/۲۲۶۱	-۰/۳۳۵	۰/۱۱۵۲

جدول ۴-۴: انرژی جذب مولکول HF روی نانولوله ی BN (۰,۰) آلاپیده شده با Ga در موقعیت های مختلف: (۱) روی اتم N از نانولوله BN (۲) روی مرکز عمودمنصف پیوند BN (۳) روی اتم Ga از نانولوله (۴) بالای مرکز شش ضلعی B-N

		انرژی جذب (eV)			
		۱	۲	۳	۴
موقعیت	فاصله (Å)				
۰/۵		۱۳۸/۱۷۸۲	۱۲۲/۱۲۲۳	۱۵۰/۷۲۱۴	۱۴۰/۵۲۶۳
۱		۱۵/۳۴۷۹	۱۸/۰۳۹۳	۷/۱۷۲۶	۱۲/۰۷۲۶
۱/۵		۳/۳۷۹۹	۲/۲۴۴۶	۳/۸۴۲۶	۵/۷۳۴۵
۲		-۰/۳۱۴۹	-۰/۵۰۲۵	-۰/۶۷۹	-۰/۶۷۲
۲/۵		-۰/۶۳۹۶	-۰/۹۴۵۷	-۱/۰۱۶۸	-۰/۹۱۲۸
۳		-۰/۲۴۸۹	-۰/۶۷۴۵	-۰/۸۴۶۶	-۰/۷۳۰۶
۳/۵		-۰/۰۶۹۸	-۰/۲۴۹۹	-۰/۴۸۱۱	-۰/۴۴۵۲
۴		-۰/۰۱۱۲	-۰/۰۰۳۸	-۰/۱۷۲۳	-۰/۰۲۱

با توجه به مقادیر انرژی جذب بدست آمده و مقایسه این مقادیر با یکدیگر، کمترین مقدار انرژی جذب در هر کدام از این جایگاهها نشان دهنده ی پایدارترین موقعیت جذب می باشد. این موقعیت پایدار برای جذب مولکول H₂S روی نانولوله BN آلاپیش شده با Al و Ga، حالتی است که اتم S مولکول به اتم Al و Ga نانولوله در فاصله ۲/۵ آنگستروم نزدیک می شود، برای مولکول HF حالتی است که اتم F از مولکول به اتم Al در فاصله ی ۲ آنگستروم و به اتم Ga در فاصله ی ۲/۵ آنگستروم نزدیک می شود، برای جذب مولکول CNCl حالتی است که اتم N از مولکول به اتم Al در فاصله ی ۲ آنگستروم و به اتم Ga در فاصله ی ۲/۵ آنگستروم نزدیک می شود و برای مولکول CO حالتی است که اتم C مولکول به اتم Al در فاصله ی ۲ آنگستروم و به اتم Ga در فاصله ی ۲/۵ آنگستروم نزدیک می شود. مقدار بار انتقالی بین مولکول و سطح نانولوله را برای همه ی سیستم های پایدار محاسبه کردیم. در جدول ۴-۴ مقدار انرژی جذب، مقدار بار انتقالی، فاصله ی تعادلی بین مولکول و سطح نانولوله و موقعیت جذب پایدارترین سیستم های بررسی شده گردآوری شده است. همانطور که از جدول ۴-۴ مشخص است، بهترین موقعیت جذب برای همه ی

ساختارها، حالتی است که مولکول روی اتم ناخالصی قرار گرفته است. با افزودن ناخالصی تقارن چگالی بار بهم می خورد، گشتاور ایجاد می شود و مولکول به سمت اتم ناخالصی جذب می شود. مقدار انرژی جذب برای همه ی سیستم های پایدار بیشتر از مقدار ۱- الکترون ولت است، که نشان می دهد جذب در آستانه شیمیایی شدن قرار گرفته است. یعنی پیوندها قوی تر شده اند. همچنین بهترین فاصله جذب برای همه ی ساختارها ۲ تا ۲/۵ آنگستروم بدست آمد. با توجه به مقادیر انرژی جذب، کمترین مقدار انرژی جذب مربوط به مولکول CNCl است که مقدار آن روی سطح نانولوله آلایش یافته با Al حدود ۰/۶۴۱ الکترون ولت پایین تر (منفی تر) از مقدار آن روی سطح نانولوله آلایش یافته با Ga است که نشان می دهد جذب در این حالت قوی تر است و سیستم پایدارتر است. بیشترین مقدار بار انتقال یافته مربوط به جذب مولکول CNCl است که مقدار بار انتقالی بین مولکول و نانولوله آلایش یافته با Al، ۰/۰۸۶ الکترون بیشتر از مقدار بار انتقالی بین مولکول و نانولوله آلایش یافته با Ga است.

جدول ۴-۴: مقدار انرژی جذب، موقعیت جذب و فاصله ی جذب پایدارترین ساختارهای بررسی شده روی نانولوله

آلایش یافته با Al و Ga

ساختار	فاصله (Å)	انرژی جذب (eV)	موقعیت جذب	$Q_T(e)$
BN(Al) + H ₂ S	۲/۵	-۱/۱۲۷	روی اتم Al	۰/۴۶۲
BN(Ga) + H ₂ S	۲/۵	-۱/۰۰۸	روی اتم Ga	۰/۴۸۰
BN(Al) + CO	۲	-۱/۲۵۷	روی اتم Al	۰/۶۲۶
BN(Ga) + CO	۲/۵	-۱/۰۸۵	روی اتم Ga	۰/۵۴۰
BN(Al) + CNCl	۲	-۱/۷۵۴	روی اتم Al	۱/۵۰۴
BN(Ga) + CNCl	۲/۵	-۱/۱۱۲	روی اتم Ga	۱/۴۱۸
BN(Al) + HF	۲	-۱/۰۷۲	روی اتم Al	۰/۳۷۸
BN(Ga) + HF	۲/۵	-۱/۰۱۶	روی اتم Ga	۰/۲۶۲

۴-۶-۴ بررسی تاثیر جذب مولکول‌های گازی روی خواص نانولوله‌های آلایش یافته

۴-۶-۴-۱ خواص ساختاری

طول پیوندها و زوایای بهینه سازی شده شش ضلعی مقابل مولکول‌ها (شکل ۴-۳۸) و مقادیر بهینه

شده‌ی ثابت شبکه‌ی محوری c در جداول ۴-۴۶ تا ۴-۴۹ ارائه شده است.

جدول ۴-۴۶: طول پیوندهای نانولوله آلایش شده با Al پس از جذب مولکول‌ها (مقادیر بر حسب آنگستروم می باشد)

ساختر	پارامتر شبکه	d ₁₋₂	d ₂₋₃	d ₃₋₄	d ₄₋₅	d ₅₋₆	d ₆₋₁	d میانگین
BNNT(Al)	۱۳/۰۱۰	۱/۴۶۸	۱/۸۰۱	۱/۷۶۴	۱/۴۶۳	۱/۴۸۶	۱/۴۶۷	۱/۵۷۵
BNNT(Al)+CO	۱۲/۹۴۷	۱/۴۶۱	۱/۸۲۰	۱/۷۸۳	۱/۴۵۹	۱/۴۸۲	۱/۴۶۷	۱/۵۷۸
BNNT(Al)+CNCl	۱۲/۴	۱/۴۵۶	۱/۸۳۳	۱/۸۹۱	۱/۴۵۳	۱/۴۵۲	۱/۴۶۷	۱/۵۷۹
BNNT(Al)+HF	۱۳/۰۹۳	۱/۴۵۰	۱/۸۹۰	۱/۸۰۴	۱/۴۴۹	۱/۴۸۵	۱/۴۶۱	۱/۵۸۹
BNNT(Al)+H ₂ S	۱۲/۹۴۲	۱/۴۵۶	۱/۸۹۷	۱/۸۰۹	۱/۴۴۸	۱/۴۸۵	۱/۴۶۱	۱/۵۹۲

جدول ۴-۴۷: طول پیوندهای نانولوله آلایش شده با Ga پس از جذب مولکول‌ها (مقادیر بر حسب آنگستروم می باشد)

ساختر	پارامتر شبکه	d ₁₋₂	d ₂₋₃	d ₃₋₄	d ₄₋₅	d ₅₋₆	d ₆₋₁	d میانگین
BNNT(Ga)	۱۳/۰۲۳	۱/۴۶۷	۱/۸۸۸	۱/۸۳۴	۱/۴۶۲	۱/۴۸۷	۱/۴۷۱	۱/۶۰۱
BNNT(Ga)+CO	۱۲/۹۴۷	۱/۴۵۷	۱/۹۱۲	۱/۸۵۸	۱/۴۵۵	۱/۴۸۴	۱/۴۷۰	۱/۶۰۶
BNNT(Ga)+CNCl	۱۲/۴	۱/۴۵۷	۱/۹۱۹	۱/۸۶۱	۱/۴۵۳	۱/۴۸۲	۱/۴۷۱	۱/۶۰۷
BNNT(Ga)+HF	۱۳/۰۹۳	۱/۴۵۸	۱/۹۰۲	۱/۸۴۹	۱/۴۶۲	۱/۴۸۵	۱/۴۷۱	۱/۶۰۴
BNNT(Ga)+H ₂ S	۱۲/۹۴۲	۱/۴۵۴	۱/۹۲۳	۱/۸۶۰	۱/۴۵۵	۱/۴۸۲	۱/۴۷۰	۱/۶۰۷

جدول ۴-۴۸: زوایای شش ضلعی نانولوله آلایش شده با Al پس از جذب مولکول‌ها (مقادیر بر حسب درجه می باشد)

ساختر	۱-۲-۳	۲-۳-۴	۳-۴-۵	۴-۵-۶	۵-۶-۱	۶-۱-۲	میانگین زوایا
BNNT(Al)	Al-N-B	N-B-N	B-N-B	N-B-N	B-N- Al	N- Al -N	۱۱۷/۵۵۲
BNNT(Al)+CO	۱۰۹/۱۵۰	۱۱۳/۴۹۱	۱۱۴/۱۲۲	۱۲۲/۶۷۷	۱۲۳/۸۸۰	۱۲۱/۹۹۵	۱۱۷/۷۵۸
BNNT(Al)+CNCl	۱۱۲/۴۸۸	۱۰۹/۹۲۳	۱۱۶/۵۷۷	۱۲۲/۱۹۸	۱۲۳/۱۸۸	۱۲۲/۱۷۸	۱۱۷/۸۵۷
BNNT(Al)+HF	۱۱۳/۹۸۶	۱۰۸/۱۸۵	۱۱۷/۶۰۳	۱۲۲/۴۷۴	۱۲۲/۴۸۱	۱۲۲/۴۱۴	۱۱۷/۸۵۷
BNNT(Al)+H ₂ S	۱۱۸/۹۳۴	۱۰۳/۱۲۲	۱۱۹/۶۹۲	۱۲۳/۰۶۶	۱۲۱/۷۶۰	۱۲۱/۹۱۵	۱۱۸/۰۸۱
BNNT(Al)+H ₂ S	۱۱۸/۳۷۱	۱۰۳/۰۴۰	۱۲۰/۰۰۲	۱۲۲/۷۱۹	۱۲۱/۸۲۴	۱۲۲/۲۱۰	۱۱۸/۰۲۷

جدول ۴-۴۹: زوایای شش ضلعی نانولوله آرایش شده با Ga پس از جذب مولکول‌ها (مقادیر بر حسب درجه می‌باشد)

میانگین زوایا	۶-۱-۲ N-Ga -N	۵-۶-۱ B-N-Ga	۴-۵-۶ N-B-N	۳-۴-۵ B-N-B	۲-۳-۴ N-B-N	۱-۲-۳ Ga-N-B	ساختار
۱۱۷/۷۲۰	۱۲۲/۹۵۷	۱۲۵/۳۰۰	۱۲۴/۳۱۰	۱۱۲/۵۰۳	۱۱۲/۹۰۶	۱۰۸/۳۴۹	BNNT(Ga)
۱۱۸/۱۴۴	۱۲۳/۰۲۷	۱۲۴/۷۹۹	۱۲۴/۱۵۱	۱۱۴/۸۲۱	۱۰۹/۲۴۷	۱۱۲/۸۲۳	BNNT(Ga)+CO
۱۱۷/۹۱۴	۱۲۳/۴۱۱	۱۲۴/۱۵۸	۱۲۴/۲۱۸	۱۱۵/۲۲۷	۱۰۸/۵۷۹	۱۱۱/۹۰۴	BNNT(Ga)+CNCl
۱۱۷/۸۸۱	۱۲۲/۸۶۵	۱۲۵/۰۷۴	۱۲۴/۴۵۴	۱۱۳/۵۲۴	۱۱۰/۸۳۹	۱۱۰/۵۳۱	BNNT(Ga)+HF
۱۱۸/۰۱۵	۱۲۳/۰۲۴	۱۲۴/۴۶۷	۱۲۴/۵۳۰	۱۱۵/۰۶۷	۱۰۸/۵۰۰	۱۱۲/۴۸۶	BNNT(Ga)+H ₂ S

با مقایسه‌ی ثابت شبکه محوری c نانولوله آرایش‌یافته، اندازه‌ی زوایا و طول پیوندهای نانولوله‌ها بعد از جذب در مقایسه با قبل از جذب در هر دو نوع نانولوله، مشاهده می‌کنیم ثابت شبکه برای همه‌ی ساختارها به جز ساختار جذب مولکول HF روی سطح هر دو نانولوله کاهش یافته است. میانگین طول پیوندها افزایش یافته است. تغییرات طول پیوندها در جذب روی نانولوله آرایش یافته با Al بیشتر است. میانگین زوایا نیز در جذب روی هر دو نانولوله آرایش یافته افزایش یافته است.

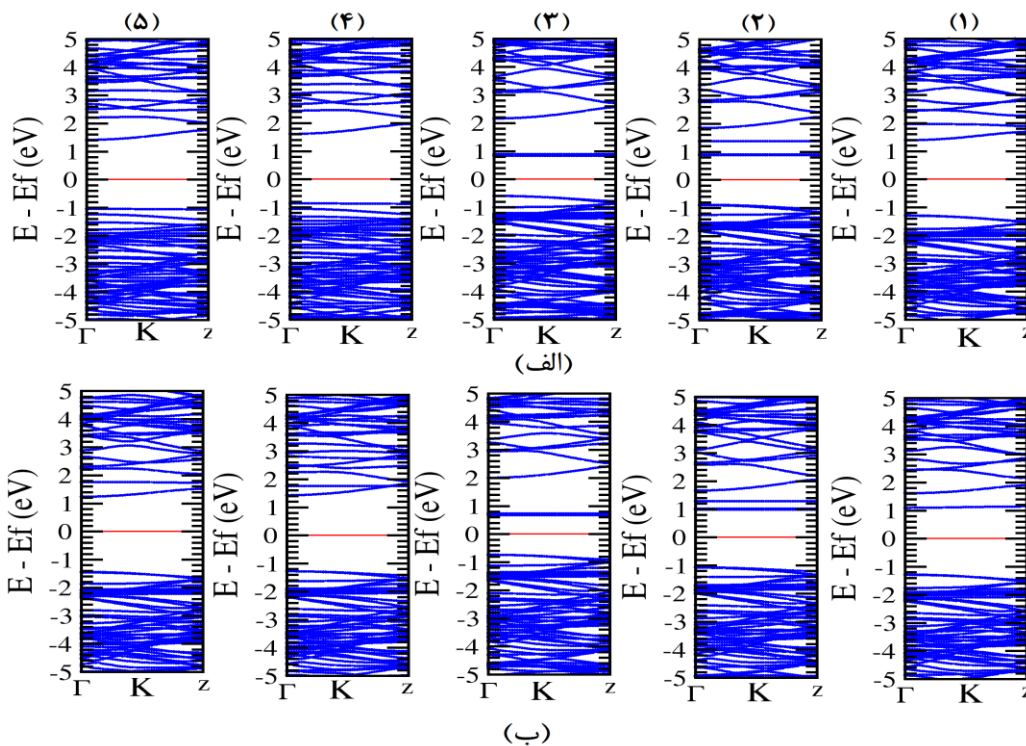
۴-۶-۵ بررسی خواص الکترونی

بعد از مرحله‌ی واهلش و بهینه‌سازی پایدارترین ساختارهای جذب روی نانولوله‌ی آرایش یافته، با قرار دادن پارامترهای ساختاری بهینه شده از جمله موقعیت‌های اتمی و پارامترهای مربوط به ثابت‌های شبکه‌ی بهینه شده، به مطالعه‌ی خواص فیزیکی همچون ساختارها می‌پردازیم. در این بخش به مطالعه‌ی ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی و جزئی ساختارهای پایدار بدست آمده می‌پردازیم.

۴-۶-۵-۱ ساختار نواری

در شکل ۴-۴۴ ساختار نواری برای سیستم‌های پایدار جذب روی نانولوله آرایش یافته با Al و Ga رسم شده است. با توجه به نمودارهای ساختار نواری سیستم‌های پایدار در حالت آرایش یافته و مقایسه‌ی

آن‌ها با ساختار نواری سیستم‌های پایدار جذب روی نانولوله خالص که در بخش قبل مورد بررسی قرار گرفت، مشاهده می‌شود در اطراف تراز فرمی نوارهایی تشکیل شده است و گاف نواری در اکثر ساختارهای جذب کاهش یافته است. کاهش گاف نواری در جذب روی ساختارهای آلایش یافته با Al بیشتر از ساختارهای آلایش یافته با Ga است. تغییرات تراز فرمی پس از جذب در مقایسه با قبل از جذب روند ثابتی ندارد و در بعضی از ساختارها کاهش و در بعضی ساختارها افزایش یافته است. کمترین مقدار گاف نواری مربوط به جذب مولکول CO روی نانولوله است که برای نانولوله آلایش یافته با Al و Ga به ترتیب برابر با ۱/۴۲۱ و ۱/۴۰۶ الکترون ولت بدست آمد



شکل ۴-۴۳: ساختار نواری نانولوله‌های BN آلایش یافته با: (الف) Al (ب) Ga: ساختار نواری نانولوله آلایش یافته (۱)

قبل از جذب، ساختار نواری نانولوله آلایش یافته پس از جذب مولکول‌های (۲) HF (۵) H₂S (۴) CO (۳) CNCl

جدول ۴-۵۰: گاف نواری ساختارهای BN آلاینش شده با Al پس از جذب و موقعیت تراز فرمی آن ها

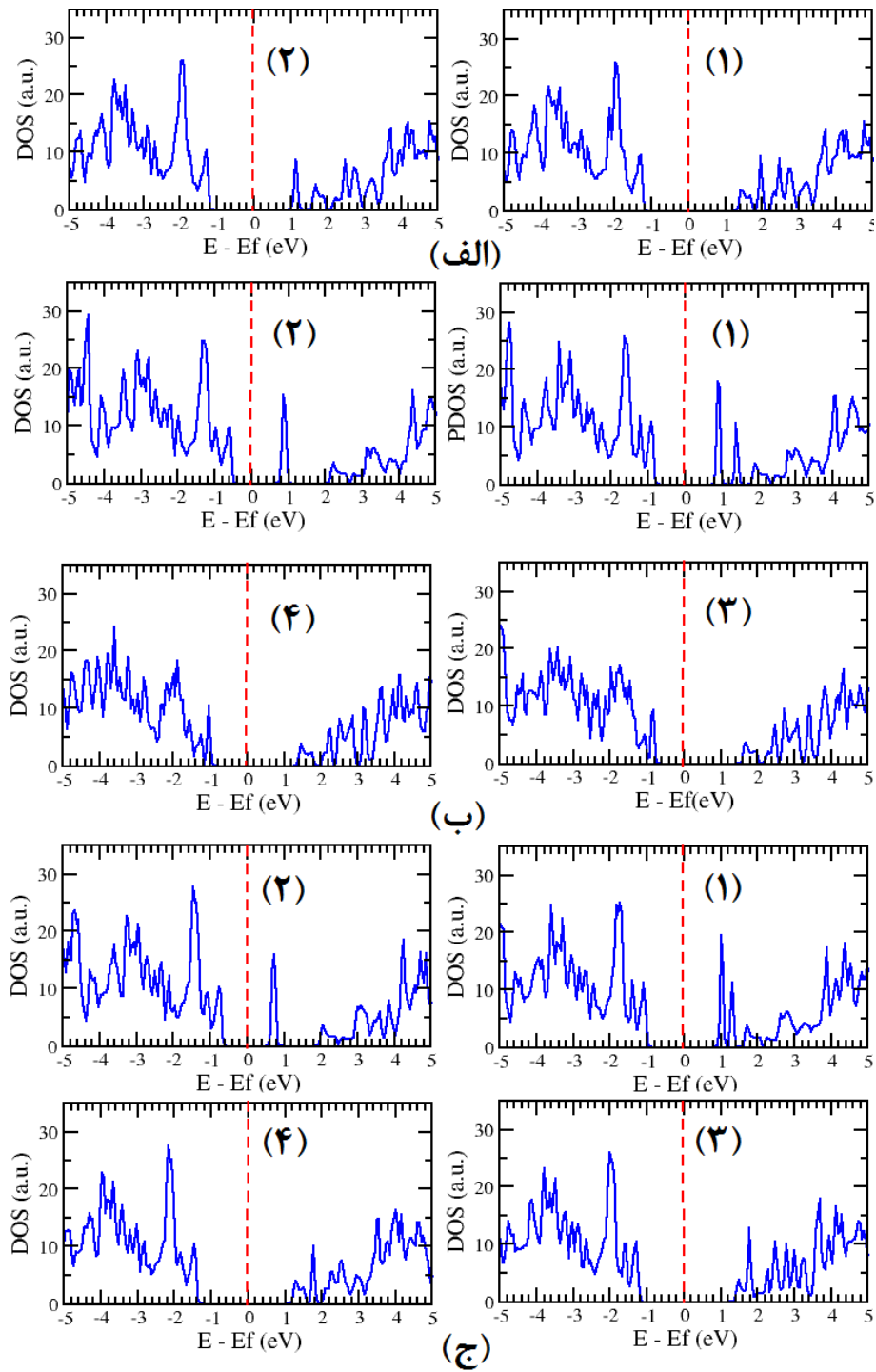
ساختار	موقعیت تراز فرمی	$E_C - E_F$ (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	گاف نواری (eV)	نوع
BN (Al)	-۴/۲۴۴۲	۱/۳۳۴	۱/۲۶۵	۲/۵۹۹ (م)	p-type
BN+CNCI	-۳/۹۶۵۴	۰/۸۶۹	۰/۸۹۳	۱/۷۶۲	n-type
BN+CO	-۴/۶۹۷۷	۰/۸۲۳	۰/۵۹۸	۱/۴۲۱	p-type
BN+H ₂ S	-۴/۴۵۱۹	۱/۶۰۳	۰/۸۶۵	۲/۴۶۸	n-type
BN+HF	-۴/۵۳۳۴	۱/۴۱۱	۱/۰۴۱	۲/۴۵۲	p-type

جدول ۴-۵۱: گاف نواری ساختارهای BN آلاینش شده با Ga پس از جذب و موقعیت تراز فرمی آن ها

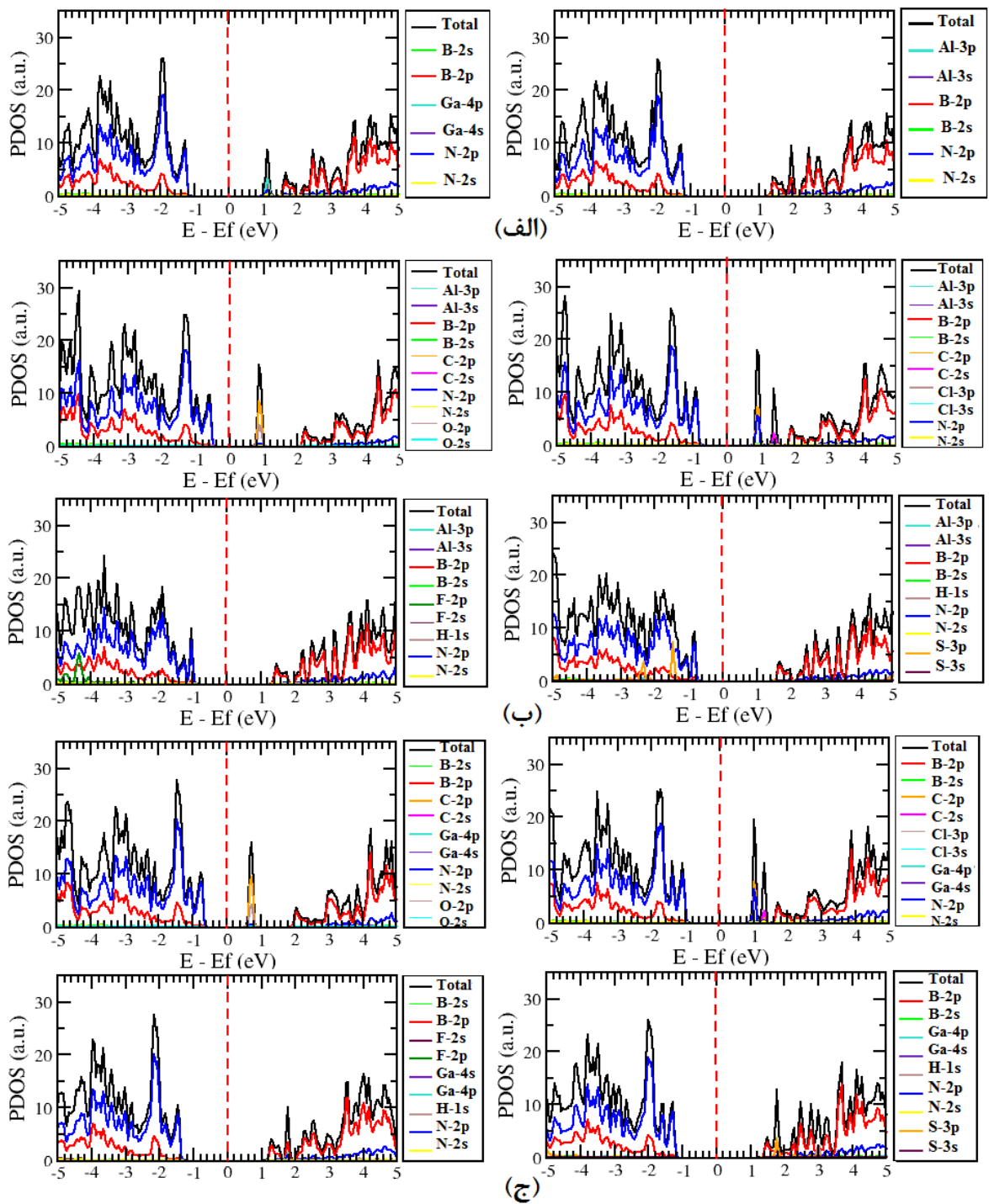
ساختار	موقعیت تراز فرمی	$E_C - E_F$ (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	گاف نواری (eV)	نوع
BN (Ga)	-۴/۲۴۴۴	۱/۰۸۹	۱/۲۸۸	۲/۳۷۷ (م)	n-type
BN+CNCI	-۳/۷۸۸۴	۰/۹۷۸	۱/۰۷۵	۲/۰۵۳	n-type
BN+CO	-۴/۵۱۳۴	۰/۶۶۹	۰/۷۴۰	۱/۴۰۹	p-type
BN+H ₂ S	-۳/۸۵۹۳	۱/۴۲۵	۱/۲۸۵	۲/۷۱۰	p-type
BN+HF	-۳/۸۱۰۹	۱/۲۲۴	۱/۴۵۸	۲/۶۸۲	n-type

۴-۶-۵-۲ محاسبه‌ی چگالی حالت‌های کلی و جزئی پس از جذب

نمودار چگالی حالت‌های کلی ساختارها پس از جذب در شکل ۴-۴۴ گزارش شده است. مشاهده می‌شود در نوار ظرفیت همانند قبل از جذب بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها، مربوط به اوربیتال‌های ۲p اتم N، بعد از آن ۲p اتم B و در نوار رسانش مربوط به اوربیتال‌های ۲p اتم B و بعد از آن ۲p اتم N می‌باشد. اوربیتال‌های سایر اتم‌ها به میزان اندکی در چگالی حالت‌ها نقش داشته اند. در ساختار جذب مولکول CNCI و مولکول CO روی نانولوله، پیک جدیدی در اطراف تراز فرمی دیده می‌شود که نشان می‌دهد جذب قوی‌تر است. با توجه به نمودارها، نقش چگالی حالت‌های اوربیتال‌های s اتم‌ها در دو نوار، در بازه‌ی انرژی رسم شده بسیار اندک می‌باشد.



شکل ۴-۴۴: چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های BN (الف) قبل از جذب (۱) آلایش یافته با Al (۲) آلایش یافته با Ga (ب) آلایش یافته با Al بعد از جذب مولکول‌های (۱) CNCl (۲) CO (۳) H₂S (۴) HF (ج) آلایش یافته با Ga بعد از جذب مولکول‌های (۱) CNCl (۲) CO (۳) H₂S (۴) HF



شکل ۴-۴۵: چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌های BN (الف) خالص: (۱) آرایش یافته با Al (۲) آرایش یافته با Ga. (ب)

آرایش یافته با Al پس از جذب مولکول‌های (۱) CNCl (۲) CO (۳) H₂S (۴) HF. (ج) آرایش یافته با Ga پس از جذب

مولکول‌های (۱) CNCl (۲) CO (۳) H₂S (۴) HF

جمع‌بندی و نتیجه گیری:

در این پژوهش به بررسی خواص فیزیکی جذب سطحی مولکول‌های گازی روی نانولوله‌های تک‌جداره نیتريدبور (۳,۳) و (۶,۰) به کمک نظریه تابع چگالی و با استفاده از کد محاسباتی SIESTA پرداختیم. در ابتدا به بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های مورد نظر پرداختیم. ابرسلول $1 \times 1 \times 3$ نانولوله زیگزاگ (۶,۰) شامل ۷۲ اتم و ابرسلول $1 \times 1 \times 5$ نانولوله آرمچیر (۳,۳) شامل ۶۰ اتم می‌باشد. پس از بهینه‌سازی ساختارها، پارامتر شبکه برای نانولوله زیگزاگ و آرمچیر به ترتیب برابر با $12/940$ و $12/522$ آنگستروم، قطر تقریبی به ترتیب $4/813$ و $4/215$ آنگستروم، مقدار میانگین طول پیوند B-N به ترتیب $1/451$ و $1/458$ آنگستروم، و همچنین مقدار میانگین زوایای شش ضلعی BN، $117/412$ و $116/544$ درجه محاسبه شد. مقدار گاف نواری برای نانولوله زیگزاگ $2/677$ الکترون ولت و برای نانولوله آرمچیر $4/224$ الکترون ولت بدست آمد و نتیجه شد هر دو نانولوله نیمرسانای نوع n می‌باشند. با بررسی نمودار چگالی حالت‌های کلی برای ساختارهای مورد نظر مشاهده شد که در نوار ظرفیت سهم اتم‌های N و در نوار رسانش سهم اتم‌های B در چگالی حالت‌های ایجاد شده بیشتر است. با توجه به چگالی حالت‌های جزئی مشاهده شد که بیشترین سهم در نوار ظرفیت مربوط به اوربیتال $2p$ اتم N و در نوار رسانش مربوط به اوربیتال $2p$ اتم B می‌باشد. در قسمت بعد محاسبات خود را معطوف به جذب سطحی مولکول‌های H_2S , HF, CO, $COCl_2$ و CNCl کردیم. انرژی جذب همه‌ی موقعیت‌های مختلف جذب ایجاد شده را محاسبه کرده و با مقایسه همه‌ی حالت‌ها، پایدارترین موقعیت‌ها بدست آمدند. موقعیت‌های پایدار برای همه‌ی ساختارها، روی مرکز شش ضلعی نانولوله‌ها و در فاصله‌ی $2/5$ تا 3 آنگستروم محاسبه شد. انرژی جذب برای همه‌ی موقعیت‌های پایدار مقادیر منفی و کوچک‌تر از 1 بدست آمد که نشان می‌دهد جذب از نوع فیزیکی (واندروالس) می‌باشد. برای مولکول‌های خطی جذب در حالت عمودی پایدارتر از جذب در حالت افقی بدست آمد. با توجه به مقادیر انرژی جذب مشاهده شد جذب

روی نانولوله زیگزاگ پایدارتر (انرژی جذب منفی تر) از جذب روی نانولوله آرمچیر است. میزان بار انتقالی و مقدار انرژی جذب روی نانولوله خالص جزئی بود که نشان می‌دهد جذب ضعیف و از نوع واندروالس است. کمترین مقدار انرژی جذب و بیشترین مقدار انتقال بار مربوط به سیستم جذب مولکول CNCl روی سطح نانولوله زیگزاگ (۶,۰) بدست آمد.

نتایج حاصل از محاسبات الکترونی نشان داد که نانولوله‌ها پس از جذب نیمرسانا هستند. گاف نواری بعد از جذب، تغییرات بسیار اندک و جزئی داشت. پارامتر شبکه، طول پیوند و زوایای میانگین، برای همه‌ی ساختارهای پایدار بعد از آرایش نسبت به قبل از آرایش افزایش یافت. با توجه به نتایج بدست آمده نانولوله BN می‌تواند به عنوان حسگر برای این گازها و بالاخص CNCl عمل کند، اما به دلیل مقدار انرژی جذب و انتقال بار جزئی، حسگر قوی نیست. بنابراین برای بهبود خواص حسگری نانولوله موردنظر را آرایش کردیم.

در قسمت آخر نانولوله BN زیگزاگ را با عناصر Al و Ga آرایش کردیم. برای این کار یکبار به جای اتم B اتم Al و بار دیگر اتم Ga قرار دادیم و نانولوله را بهینه سازی کردیم. بعد از بهینه سازی نانولوله آرایش یافته با Al و Ga پارامتر ثابت شبکه به ترتیب برابر با $13/010$ و $13/023$ آنگستروم محاسبه شد که نسبت به حالت خالص افزایش یافته است. مقدار میانگین طول پیوند B-N برای نانولوله آرایش یافته با Al و Ga به ترتیب برابر با $1/575$ و $1/601$ آنگستروم بدست آمد که نسبت به حالت خالص افزایش پیدا کرده است. همچنین مقدار میانگین زوایای شش ضلعی به ترتیب $117/552$ و $117/720$ درجه محاسبه شد که نسبت به حالت خالص افزایش یافته است. مقدار گاف نواری برای نانولوله آرایش یافته با Al و Ga به ترتیب برابر با $2/599$ و $2/377$ الکترون ولت محاسبه شد که نسبت به حالت خالص کاهش داشته است. حال پس از بررسی نانولوله آرایش یافته، مولکول‌های موردنظر را روی نانولوله آرایش یافته جذب کردیم و با بررسی تک تک موقعیت‌های جذب، پایدارترین موقعیت جذب بدست آمد. پایدارترین موقعیت برای

تمامی سیستم‌ها، روی اتم آلایش یافته، و بهترین فاصله، ۲ تا ۲/۵ آنگستروم محاسبه شد. مقدار انرژی جذب سیستم‌های پایدار در حالت آلایش یافته نسبت به حالت خالص افزایش (منفی‌تر) یافت که و در محدوده جذب شیمیایی قرار گرفت که نشان می‌دهد جذب قوی‌تر و پایدارتر شده است. کمترین مقدار انرژی جذب (منفی‌ترین) مربوط به سیستم جذب مولکول CNCl بدست آمد. با توجه به اینکه مقدار انرژی جذب در حالت آلایش نانولوله با آلومینیوم کمتر (منفی‌تر) از مقدار انرژی جذب در حالت آلایش نانولوله با گالیوم است، بنابراین سیستم در این حالت پایدارتر و جذب قوی‌تر است. مقدار بار انتقال یافته بین مولکول و نانولوله بعد از آلایش در همه‌ی سیستم‌ها افزایش یافت که بیشترین مقدار انتقال بار مربوط به جذب مولکول CNCl بود. بعد از بهینه‌سازی سیستم‌های پایدار آلایش یافته و جذب مولکول‌ها، مشاهده شد قبل از آلایش هیچ پیوندی بین مولکول و سطح نانولوله وجود ندارد ولی بعد از آلایش، بین مولکول و سطح نانولوله پیوند ایجاد شده است که نشان می‌دهد جذب قوی‌تر است و انرژی جذب منفی‌تر شده است. با محاسبه خواص الکترونی ساختارهای پایدار نتیجه شد که مقدار گاف نواری کاهش چشمگیری داشته که این تغییرات گاف برای جذب مولکول CO روی نانولوله موردنظر بیشتر از سایر سیستم‌ها است.

پیشنهادات برای آینده:

- ۱- بررسی جذب دیگر مولکول‌های گازی آلوده کننده هوا نظیر SO_2 ، NO_2 و NO .
- ۲- بررسی جذب مولکول‌های گازی بر روی سطوح دیگر BN مانند نانوصفحه و نانونوار به عنوان جاذب و مقایسه با این کار.
- ۳- بررسی جذب مولکول‌های گازی بر روی نانولوله های BN با کایرالیته مختلف و مقایسه نتایج.
- ۴- بررسی امکان استفاده از نانولوله‌های نیتريد بور به عنوان ذخیره‌ساز انرژی برای گازهایی مانند هیدروژن و متان.
- ۵- بررسی خواص تراپردی جذب سطحی مولکول‌های گازی روی نانولوله های نیتريد بور.

- [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] Yamazoe, N., & Shimizu, Y. (1986). "Humidity sensors: principles and applications". *Sensors and Actuators*, 10(3-4), 379-398.
- [4] Treutler, C. P. O. (2001). "Magnetic sensors for automotive applications". *Sensors and Actuators A: Physical*, 91(1), 2-6.
- [5] Sun, Y. F., Liu, S. B., Meng, F. L., Liu, J. Y., Jin, Z., Kong, L. T., & Liu, J. H. (2012). "Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review". *Sensors*, 12(3), 2610-2631.
- [6] Capone, S., Forleo, A., Francioso, L., Rella, R., Siciliano, P., Spadavecchia, J., ... & Taurino, A. M. (2003). "Solid state gas sensors: state of the art and future activities". *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(5), 1335-1348.
- [7] Arbiol i Cobos, J. (2001). *Metal additive distribution in TiO₂ and SnO₂ semiconductor gas sensor nanostructured materials*. Universitat de Barcelona.
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] Azizi, K., Hashemianzadeh, S. M., & Bahramifar, S. (2011). "Density functional theory study of carbon monoxide adsorption on the inside and outside of the armchair single-walled carbon nanotubes". *Current Applied Physics*, 11(3), 776-782.
- [11] Beheshtian, J., Baei, M. T., & Peyghan, A. A. (2012). "Theoretical study of CO adsorption on the surface of BN, AlN, BP and AlP nanotubes". *Surface Science*, 606(11), 981-985.
- [12] Wu, R. Q., Yang, M., Lu, Y. H., Feng, Y. P., Huang, Z. G., & Wu, Q. Y. (2008). "Silicon carbide nanotubes as potential gas sensors for CO and HCN detection". *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(41), 15985-15988.
- [13] An, W., Wu, X., & Zeng, X. C. (2008). "Adsorption of O₂, H₂, CO, NH₃, and NO₂ on ZnO nanotube: a density functional theory study". *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(15), 5747-5755.
- [14] 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.

- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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*.
- [18] Haimour, N. M., El-Bishtawi, R., & Ail-Wahbi, A. (2005). "Equilibrium adsorption of hydrogen sulfide onto CuO and ZnO". *Desalination*, 181(1), 145-152.
- [19] Beheshtian, J., Peyghan, A. A., & Bagheri, Z. (2012). "A first-principles study of H₂S adsorption and dissociation on the AlN nanotube". *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(9), 1963-1968.
- [20] Shavitt, I. (1993). "The history and evolution of Gaussian basis sets". *Israel Journal of Chemistry*, 33(4), 357-367.
- [21] Zhou, Z., Zhao, J., Chen, Y., von Ragué Schleyer, P., & Chen, Z. (2007). "Energetics and electronic structures of AlN nanotubes/wires and their potential application as ammonia sensors". *Nanotechnology*, 18(42), 424023.
- [22] 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.
- [23] Desjonqueres, M. C., & Spanjaard, D. (2012). "Concepts in surface physics". Springer Science & Business Media.
- [24] Sze, S. M. (Ed.). (1994). *Semiconductor sensors* (Vol. 55). New York: Wiley.
- [25] Chopra, N. G., Luyken, R. J., Cherrey, K., Crespi, V. H., Cohen, M. L., Louie, S. G., & Zettl, A. (1995). "Boron nitride nanotubes". *Science*, 269(5226), 966-967.
- [26] Saha, S., Muthu, D. V. S., Golberg, D., Tang, C., Zhi, C., Bando, Y., & Sood, A. K. (2006). "Comparative high pressure Raman study of boron nitride nanotubes and hexagonal boron nitride". *Chemical physics letters*, 421(1), 86-90.
- [27] Ishigami, M., Aloni, S., & Zettl, A. (2003, December). Properties of boron nitride nanotubes. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 696, pp. 94-99).
- [28] Xu, Z., Golberg, D., & Bando, Y. (2009). "In situ TEM-STM recorded kinetics of boron nitride nanotube failure under current flow". *Nano letters*, 9(6), 2251-2254.
- [29] Cohen, M. L., & Zettl, A. (2010). "The physics of boron nitride nanotubes". *Phys. Today*, 63(11), 34-38.
- [30] Bruno, T. J., & Svoronos, P. D. (2003). "CRC handbook of basic tables for chemical analysis". CRC press.
- [31] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, (2004) "The Chemistry of Nano - materials, Synthesis, Properties and Application", Vol.1, Wiley -Vch, Germany.

- [32] Wang, R., Zhu, R., & Zhang, D. (2008). "Adsorption of formaldehyde molecule on the pristine and silicon-doped boron nitride nanotubes". *Chemical Physics Letters*, 467(1), 131-135.
- [33] Deng, Z. Y., Zhang, J. M., & Xu, K. W. (2016). "Adsorption of SO₂ molecule on doped (8, 0) boron nitride nanotube: A first-principles study". *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 76, 47-51.
- [34] 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.
- [35] Ganji, M. D., & Rezvani, M. (2013). "Boron nitride nanotube based nanosensor for acetone adsorption: a DFT simulation". *Journal of molecular modeling*, 19(3), 1259-1265.
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn, (1964) "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev. B*, 136, pp 864..
- [37] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [38] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, (1988) . "Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B*. 37,pp 785.
- [39] F.D. Proft, P. Geerlings, (1997). "Calculation of Ionization Energies, Electron Affinities, Electronegativities and Hardnesses using Density Functional Methods". *J. Chem. Phys.* 106, pp 3270.
- [40] W. Kohn and L.J. Sham,(1965). " Self - Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Phys. Rev.* 140,A. 1133.
- [41] D. M. Ceperley, B. J. Alder, (1980). "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". *Phys. Rev.Lett.* 45.
- [42] J. P. Perdew and Y. Wang, (1992) "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B*, 45, pp13244.
- [43] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, (1997) "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett*, 77, pp 3865.
- [44] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, 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.
- [45] X. Gonze, I. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, et al, (2002) "First-principles computation of material properties: the ABINIT software project", *Comput. Mat. Science*, 25, pp 478.
- [46] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz.Wienzk, URL <http://www.wien2k.at>.
- [47] Gaussian, URL <http://www.gaussian.com>.
- [48] Vienna ab-initio simulation package, URL <http://cms.mpi.llnivia.ac.at/lvasp>.

- [49] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, (2003) "A Primer in Density Functional Theory", (New York), ISSN 0075-8450. ISBN 3-540-03082-2.
- [50] N. Troullier and J. Martins, (1991) "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Phys. Rev. B*, 43, pp 1993.
- [51] N. Troullier and J. Martins, (1991) "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations: Operators for fast iterative diagonalization", *Phys. Rev. B*, 43, pp 8861.
- [52] L. Kleinman and D. Bylander, (1982) "Efficacious Form for Model Pseudopotentials", *Phys. Rev. Lett*, 48, pp 1425.
- [53] Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., & Golberg, D. (2010). "Boron nitride nanotubes". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 70(3), 92-111.
- [54] 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.
- [55] Wang, R., Zhu, R., & Zhang, D. (2008). "Adsorption of formaldehyde molecule on the pristine and silicon-doped boron nitride nanotubes". *Chemical Physics Letters*, 467(1), 131-135.
- [56] Wu, X., An, W., & Zeng, X. C. (2006). "Chemical functionalization of boron-nitride nanotubes with NH₃ and amino functional groups". *Journal of the American Chemical Society*, 128(36), 12001-12006.
- [57] Chkhartishvili, L. (2009). "Boron nitride nanosystems of regular geometry". In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 176, No. 1, p. 012014). IOP Publishing.
- [58] Blase, X., Rubio, A., Louie, S. G., & Cohen, M. L. (1994). "Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes". *EPL (Europhysics Letters)*, 28(5), 335.
- [59] Xiang, H. J., Yang, J., Hou, J. G., & Zhu, Q. (2003). "First-principles study of small-radius single-walled BN nanotubes". *Physical Review B*, 68(3), 035427.
- [60] Singh, J. (1995). "Semiconductor optoelectronics: physics and technology". McGraw-Hill.
- [61] Tutorial gauss view, <http://www.gaussian.com>.
- [62] Frisch, A. E., & Foresman, J. B. (1996). "Exploring Chemistry with Electronic
- [63] Wang, R., Zhu, R., & Zhang, D. (2008). "Adsorption of formaldehyde molecule on the pristine and silicon-doped boron nitride nanotubes". *Chemical Physics Letters*, 467(1), 131-135.
- [64] 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.
- [65] Sun, Y., Chen, L., Zhang, F., Li, D., Pan, H., & Ye, J. (2010). "First-principles studies of HF molecule adsorption on intrinsic graphene and Al-doped grapheme". *Solid State Communications*, 150(39), 1906-1910.
- [66] Beheshtian, J., Peyghan, A. A., & Bagheri, Z. (2012). "A first-principles study of H₂

S adsorption and dissociation on the AlN nanotube". *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(9), 1963-1968.

[67] Bagheri, Z., & Moradi, M. (2014). "DFT study on the adsorption and dissociation of hydrogen sulfide on MgO nanotube". *Structural Chemistry*, 25(2), 495-501.

[68] An, W., Wu, X., & Zeng, X. C. (2008). "Adsorption of O₂, H₂, CO, NH₃, and NO₂ on ZnO nanotube: a density functional theory study". *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(15), 5747-5755.

[69] Wu, R. Q., Yang, M., Lu, Y. H., Feng, Y. P., Huang, Z. G., & Wu, Q. Y. (2008). "Silicon carbide nanotubes as potential gas sensors for CO and HCN detection". *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(41), 15985-15988.

[70] 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.

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

[۷۲] م. شعبانی، (۱۳۹۳). پایان نامه کارشناسی ارشد، "بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های گالیوم نیتراید آلاینده با عناصر واسطه توسط رهیافت نظریه تابعی چگالی".

Abstract

The gas sensors have attracted much attention in the world of science because of its wide use in the factory, industry, environment, etc. Boron nitride nanotubes (BNNTs) are wide gap semiconductor. Their electronic properties are independent of diameter, chirality, the number of the tube wall and high environmental temperature. They are promising for applications in nanoelectronics devices and components such as sensors because of excellent properties.

In this research, using the SIESTA code based on density functional theory with the generalized gradient approximation (GGA) the adsorption of carbon monoxide, hydrogen fluoride, cyanogen chloride, phosgene and hydrogen sulfide, on zigzag (6,0) and armchair (3,3) boron nitride single walled nanotubes have investigated for both pure nanotubes and doped with Al and Ga. For this purpose, the electronic and structural properties of nanotubes have investigated. Then gas molecules were absorbed on nanotubes surfaces and eventually have achieved stable absorption site. The most stable position for the adsorption of all molecules is found in the center of hexagonal in pure BNNTs. To evaluate the sensitivity and the effect of absorption on nanotubes, the electronic properties of nanotubes and charge transfer have been studied after absorption of gas molecules. The electronic structures show that pure zigzag and armchair nanotubes before adsorption, having a band gap of 2.677 and 4.224 respectively, and after absorption, the band gap variations is very small. The results revealed the very low effect of gas molecules absorption on the electrical properties of pure nanotubes, which be indicative of physical adsorption. The results revealed that (6,0) BN nanotube has better sensitivity. In order to achieve better results, (6,0) zigzag nanotube doped with Al and Ga atoms and the adsorption energy have investigated, the most stable equilibrium site, transferred charge and electronic properties have calculated. The most stable position for the adsorption of all molecules is found on the impurity atom. The adsorption energy in the stable positions has reduced and was in the chemical absorption range. The results show that the electronic properties of doped nanotubes have improved and conductivity of nanotubes is increased. Also the results revealed that the boron nitride nanotubes doped with Al is a good sensor for CNCl molecules.

Keywords: BN nanotube, gas sensors, SIESTA, band gap, adsorption.



Shahrood University of tectology

Faculty of Physics

MSc Theis in Solid state

Study of The physical properties of gas molecules adsorbed on single-walled BN naontubes By

By: Amiri Fadardi , Maboobeh

Supervisor

Dr. Tayebah Movlaroooy

September 2016

