

Research Paper

Study of Interaction of Pyrrole 2-carboxylic Acid Molecule with Pristine and Palladium Functionalized Boron Nitride Nano Cage: Based on the Quantum Approach¹

Mahdi Rezaei-Sameti*², Fatemeh Zamanian³

Received: 2018.10.13

Accepted: 2020.01.25

Abstract

The aim of this project is to investigate the effects of 2-Pyrrole carboxylic acid molecule adsorption on the surface of pristine and Pd functionalized boron nitride nanocage ($B_{12}N_{12}$). All selected structures are optimized within the framework of DFT using B3LYP/LanL2DZ. From optimized structures, the geometrical parameters (bond length, bond angle), HOMO and LUMO orbitals, infrared spectrum (IR), chemical shielding isotropic parameters (CSI), natural bonding orbital (NBO), quantum parameters, atom in molecule parameters (AIM) and molecular electrostatic potential (MEP) maps are calculated. The results indicate that in the functionalized $B_{12}N_{12}$ nanocage, the gap energy and global hardness of system decrease significantly from original state and so the conductivity and reactivity of BN nanocage increase. The adsorption energy and enthalpy values of all adsorption models are negative and are exothermic and favorable in thermodynamic approach. The NBO, MEP and CSI parameters reveal that the electron charge transfer occurs from adsorbent toward nanocage, and this property is notable for electrophilic and nucleophilic attack in biological systems. The computational results demonstrate that the pristine and Pd functionalized BN nanocage can be used as a suitable candidate for fabricating detector and absorber for 2-Pyrrole carboxylic acid.

Keywords: *Boron Nitride Nano Cage, 2-Pyrrole Carboxylic Acid, Pd Functionalized, Thermodynamic, Quantum.*

¹ DOI: 10.22051/jap.2020.22529.1105

² Associate Professor, Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran. (Corresponding Author). Email: mrsameti@malayeru.ac.ir

³ MSc, Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran. (Corresponding Author). Email: fatemeh.zamanian67@yahoo.com

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهرا
سال نهم، پیاپی ۱۸، پاییز ۱۳۹۸

مقاله پژوهشی

مطالعه برهم کنش ملکول پیروول ۲-کربوکسیلیک اسید با نانوخوشه خالص بور نیتريد و نشاندارشده با اتم پالادیم: بر اساس دیدگاه کوانتومی^۱

مهدی رضایی صامتی^{۲*}، فاطمه زمانیان^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۷/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۰۵

چکیده

هدف این تحقیق بررسی اثر جذب ملکول پیروول ۲-کربوکسیلیک اسید (PCA) بر سطح نانوخوشه بور نیتريد (B₁₂N₁₂) خالص و نشاندارشده با اتم پالادیم است. همه ساختارهای منتخب با استفاده از نظریه تابعی چگالی در سطح B3LYP/Lanl2DZ با استفاده از نرم افزار گوسین (۰۹) بهینه شدند. با استفاده از ساختارهای بهینه پارامترهای فضایی (طول پیوند و زاویه پیوند)، اربیتال های هومو و لومو، طیف فرسرخ (IR)، پارامتر پوششی متقارن (CSI)، اربیتال های پیوندی طبیعی (NBO)، پارامترهای کوانتومی، پارامترهای نظریه اتم در ملکول (AIM) و نمودارهای پتانسیل الکترواستاتیک ملکولی (MEP) محاسبه شده و درباره نتایج حاصل بحث شد است. نتایج محاسبات نشان داد که در نانوخوشه B₁₂N₁₂

¹ DOI: 10.22051/jap.2020.22529.1105

^۲ دانشیار، گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران. (نویسنده مسئول).

mrsameti@malayeru.ac.ir

^۳ دانش آموزته کارشناسی ارشد، گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران.

fatemeh.zamanian67@yahoo.com

نشاندار شده با اتم پالادیم، شکاف انرژی و پارامتر سختی نانوخوشه کاهش محسوسی یافته و رسانایی و فعالیت شیمیایی افزایش می یابد. مقدار انرژی جذب و آنتالپی محاسبه شده برای تمام مدل ها منفی بوده و فرآیندهای جذب گرماده هستند و از نظر ترمودینامیکی مساعد است. نتایج MEP و NBO و CSI نشان داد که انتقال بار از سمت جذب شونده به سمت نانوخوشه صورت گرفته که این موضوع از نظر حمله گونه های هسته دوست و الکترون دوست در فرآیندهای زیستی مهم است. نتایج نشان داد که نانوخوشه $B_{12}N_{12}$ خالص و نشاندار شده با اتم پالادیم می تواند به عنوان گزینه مناسبی برای ساخت جاذب و شناساگر PCA استفاده شود.

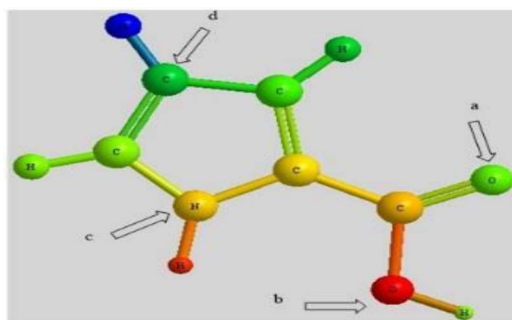
واژگان کلیدی: نانوخوشه بوریتريد، پیروول ۲-کربوکسیلیک اسید، نشاندار شده با پالادیم، ترمودینامیک، پارامترهای کوانتمی.

۱. مقدمه

نیتريد های گروه سوم جدول تناوبی نظیر بور نیتريد (BN) و آلومینوم نیتريد (AlN) و گالیم نیتريد (GaN) از ترکیباتی هستند که هم در حالت سه بعدی و هم در ابعاد کمتر ویژگی های متنوع الکترونی و مغناطیسی و اپتیکی از خود نشان می دهند. این ترکیبات به دلیل شکاف انرژی کوچک و رسانایی گرمایی خوب و نسبت سطح به حجم عالی خود در گسترش صنایع و ابزارهای ارتباطی و تصویری نقش بسزایی دارند [۵-۱]. نانوخوشه های بور نیتريد از خانواده فولرین ها هستند و انواع مختلفی داند که کوچک ترین آن ها $B_{12}N_{12}$ و بزرگ ترین آن ها $B_{60}N_{60}$ است [۶]. نانوخوشه $B_{12}N_{12}$ شش حلقه چهار ضلعی و هشت حلقه شش ضلعی دارد، که باعث پایداری ساختاری آن شده است. این نانوخوشه ها به علت دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی و الکتریکی منحصر به فرد در بسیاری از تحقیقات گسترده نظری و تجربی مورد توجه قرار گرفته اند [۷-۱۲]. در سال های اخیر، به منظور افزایش کارایی و خواص الکترونی این ترکیبات در صنایع مختلف، آن ها را با اتم های فلزی و نافلزی متنوعی نشاندار کرده اند، که معروف ترین آن ها فلزات واسطه دوره تناوب چهارم جدولند، که خواص کاتالیزوری و اپتیکی دارند و به عنوان نیمه رسانا در ساخت دستگاه های اسپینترونیک استفاده می شوند [۱۳-۱۴]. از طرف دیگر، بررسی های اخیر نشان داده است که جایگزین کردن اتم های فلزی در نانوخوشه بور نیتريد باعث تغییر قطبش اسپین و خواص الکترونیکی و مغناطیسی آن ها می شود و از این ترکیبات می توان به عنوان تقویت کننده های مکانیکی در نانو کامپوزیت ها، روان کننده ها در مقیاس نانومتری، تولید شناساگر های نوری، کاربردهای فوتونیک، صنایع خودروسازی، سلول های پلیمری خورشیدی استفاده کرد [۱۵-۱۶].

یکی دیگر از کاربردهای مهم نانوخوشه‌های بور نیتريد استفاده از این ترکیبات به عنوان جاذب یا حسگر ترکیبات و گازهای آلاینده محیط زیست از جمله CH_3 ، CN ، SO_2 ، CO ، NH_2 ، CO_2 ، NO ، CH_4 ، H_2 ، NO_2 و فنول، فرمالدهید است. بررسی نتایج تحقیقات اخیر نشان داد که نانوخوشه‌های خالص و جایگزین شده جاذب و حسگر مناسبی برای گازهای آلاینده محیط زیست هستند. نکته جالب توجه آن است که در تمام فرایندهای جذبی هم رسانایی نانو تغییر می کند، که این ویژگی در تهیه حسگرهای شیمیایی اهمیت دارد و هم جاذب این ترکیبات در بیشتر موارد از نظر ترمودینامیکی مطلوب بوده و می توان از این مواد به عنوان فیلتر جاذب گازهای آلاینده محیط زیست استفاده کرد [۱۷-۲۴].

با این هدف در تحقیق حاضر بر آن شدیم که نانوخوشه بور نیتريد خالص و نشاندار شده با اتم پلادیم را برای جاذب یا پوشش دادن ملکول پیرویل ۲-کربوکسیلیک اسید مطالعه کرده و کارایی آن را بررسی کنیم. تاکنون هیچ گزارش علمی در این زمینه ارائه نشده است. در اینجا برای سادگی کار ساختار نانوخوشه بور نیتريد خالص و نشاندار شده با اتم پلادیم را در حضور جاذب شونده پیرویل ۲-کربوکسیلیک اسید، با نمادهای A و C معرفی کرده و برای مشخص کردن موقعیت جاذب پیرویل ۲-کربوکسیلیک اسید بر روی نانوخوشه از زیروندهای a، b، c، d استفاده کرده ایم (شکل ۱). از روی ساختارهای بهینه شده، پارامترهای NBO^1 ، هومولومو (HOMO-LUMO) انرژی جاذب، پارامترهای نظریه اتم در ملکول و پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از روش Lan12DZ بر پایه نظریه تابعی چگالی محاسبه شده و نتایج حاصل تجزیه و تحلیل شده است، تا کارایی نانوخوشه خالص و نشاندار شده با پلادیم برای جاذب یا مشخص کردن پیرویل ۲-کربوکسیلیک اسید بررسی شود.



شکل ۱ جایگاه‌های جذبی پیرویل ۲-کربوکسیلیک اسید بر سطح نانوخوشه.

¹ NBO: Natural bond orbital

۲. روش محاسباتی

نانوخوشه بور نیتريد ($B_{12}N_{12}$) شامل ۱۲ اتم نیتروژن و ۱۲ اتم بور است. تمام محاسبات ساختاری و کوانتومی نانوخوشه بور نیتريد در حضور پیروول ۲-کربوکسیلیک اسید با استفاده از نظریه تابع چگالی (DFT) و با استفاده از روش Lanl2DZ و با به کارگیری نرم افزار گوسین ۰۹ (Gaussian 09) انجام شده است [۲۵]. برای این منظور، ابتدا پیکربندی های متفاوتی را برای جذب PCA بر سطح نانوخوشه در نظر گرفته و پس از بهینه سازی ساختارهای اولیه، هشت مدل با ساختار پایدار فضایی انتخاب کردیم. در محاسبات، میزان همگرایی در نیرو و فاصله ذرات بدین صورت است: Max. Force: 0.00044; RMS force: 0.0003; Max. Dis: 0.0018; RMS Dis: 0.0012. محاسبات کوانتومی و ترمودینامیکی با استفاده از ساختارهای بهینه شده انجام شد. در اینجا، با استفاده از نظریه کوهن پارامترهای کوانتومی: I (انرژی یونش)، A (انرژی الکترون خواهی)، η (سختی کروی)، $E_{(gap)}$ (شکاف انرژی) و ΔN بیشینه عدد انتقال بار الکترون، محاسبه شده اند. E_{HOMO} انرژی بالاترین اربیتال ملکولی اشغال شده و E_{LUMO} انرژی پایین ترین اربیتال ملکولی خالی است [۲۶-۳۳].

$$I = - E_{HOMO}, \quad A = - E_{LUMO} \quad (1)$$

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2)$$

$$m = - (I + A) / 2 \quad (3)$$

$$h = (I - A) / 2 \quad (4)$$

$$DN = - m / h \quad (5)$$

انرژی جذب (E_{ads}) با استفاده از معادله (۶) محاسبه شده است،

$$E_{ads} = E_{BN+PCA} - E_{BN} - E_{PCA} \quad (6)$$

در اینجا E_{BN+PCA} ، انرژی کل برهمکنش بین نانوخوشه بور نیتريد و ملکول پیروول ۲-کربوکسیلیک اسید است. E_{PCA} و E_{BN} به ترتیب، انرژی کل نانوخوشه بور نیتريد خالص و ملکول پیروول ۲-کربوکسیلیک اسید است. مقادیر انرژی تغییر شکل ساختاری (E_{def}) را با استفاده از معادله های (۷) و (۸) محاسبه کرده ایم،

$$E_{def-PCA} = E_1 - E_2 \quad (7)$$

$$E_{def-BN} = E_3 - E_4 \quad (8)$$

در معادله (۷)، E_1 انرژی جذب شونده (ملکول پیروول ۲-کربوکسیلیک اسید) به صورت آزاد و E_2 انرژی جذب شونده در برهمکنش با نانوخوشه است. در معادله (۸)، E_3 انرژی نانوخوشه خالص و E_4 انرژی نانوخوشه در زمانی است که با جذب شونده برهمکنش دارد. برای بررسی انجام پذیر

بودن یا نبودن فرآیند جذب، پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییرات انرژی درونی، آنتالپی، انرژی آزاد گیبس و آنتروپی را با استفاده از معادله (۹) محاسبه کرده ایم،

$$DM = M_{(BN/PCA)} - (M_{BN} + M_{PCA}) \quad M: E, H, G \quad (9)$$

در اینجا، ΔM تغییر پارامتر ترمودینامیکی ($\Delta G, \Delta H, \Delta E$)، $M_{BN/PCA}$ ، M_{BN} ، M_{PCA} به ترتیب پارامترهای ترمودینامیکی پیرویل ۲- کربو کسلیک اسید، نانوخوشه بور نیتريد، کمپلکس نانوخوشه بور نیتريد با پیرویل ۲- کربو کسلیک اسید می باشند.

تغییرات انرژی آزاد گیبس (DDG_{sol}) در حالت حلال پوشی بر اساس معادله (۱۰) محاسبه شده است،

$$DDG_{sol} = DG_{Sol_{complex}} - DG_{Sol_{B12N12}} - DG_{sol_{PCA}} \quad (10)$$

که در آن، $DG_{sol_{complex}}$ و $DG_{Sol_{B12N12}}$ و $DG_{sol_{absorption}}$ به ترتیب عبارتند از: تغییرات انرژی آزاد گیبس حلال پوشی برهمکنش نانوخوشه با پیرویل ۲- کربو کسلیک اسید، نانوخوشه، پیرویل ۲- کربو کسلیک اسید.

۳. نتایج و بحث

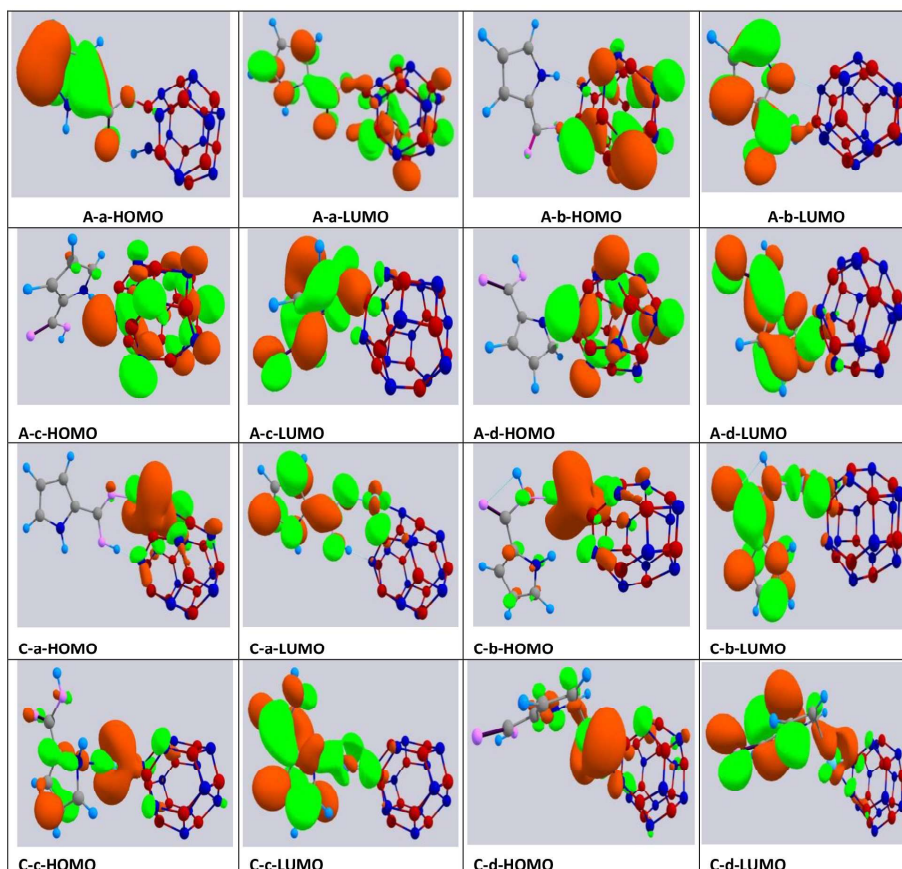
الف. هومو و لومو

نتایج مربوط به ساختارهای الکترونی اربیتالهای هومو و لومو در شکل ۲ ارائه شده اند. بررسی ساختارهای اربیتالهای هومو و لومو نشان می دهد که در تمام مدل های جذبی به جز مدل A-a، بیشترین چگالی ابر الکترونی لومو بر ملکول PCA متمرکز شده است.

تمرکز چگالی اربیتالهای لومو در این ملکول بیانگر آن است که این نقاط برای حمله هسته دوستی مناسب ترند، در حالی که چگالی ابر الکترونی اربیتال هومو بر روی نانوخوشه بور نیتريد بیشترین تمرکز را دارد که این مکان محل مناسبی برای حمله گونه الکترون دوست است. اما در مدل A-a چگالی اربیتالهای هومو بیشتر بر ملکول PCA و چگالی اربیتالهای لومو بر محل تماس نانوخوشه و ملکول PCA متمرکز شده است. در مدل A-a سطح ملکول PCA و محل اتصال آن با نانوخوشه مکان مناسبی برای حمله گونه های هسته دوست و الکترون دوست است، که این رفتار از نظر فرایندهای زیستی مهم است.

بررسی نتایج جدول ۱ نشان می دهد که در نانوخوشه بور نیتريد نشاندار شده با اتم پالادیم نسبت به حالت خالص، مقدار سطح انرژی هومو و لومو تغییر چشمگیری کرده و این عامل باعث کاهش بسیار انرژی شکاف و انرژی یونش و سختی کروی ملکول می شود و در نتیجه، فعالیت های شیمیایی و رسانایی و قطبش پذیری نانوخوشه افزایش می یابد. پارامتر انتقال بار ΔN در تمام

مدل های جذبی مثبت است، که نشان می دهد ملکول PCA دهنده الکترون و نانوخوشه بور نیتريد گیرنده الکترون است. از طرف ديگر، مقدار درصد تغيير انرژی شکاف (ΔE_{gap} %) برای تمام مدل های جذبی منفی است که نشان دهنده کاهش انرژی شکاف فرایندهاست. میزان کاهش انرژی شکاف در مدل A-d برابر ۴۴/۱۰٪ است، که از سایر مدل های مورد مطالعه بیشتر بوده و در نتیجه، رسانایی نانوخوشه در این حالت از سایر مدل های جذبی بیشتر است و این ویژگی در ساخت حسگر PCA بسیار جالب توجه است. مقدار پتانسیل شیمیایی محاسبه شده برای تمام مدل های جذبی در محدوده ۴/۳۱- تا ۵/۳۸- الکترون ولت می باشد. مقایسه نتایج نشان می دهد که مقدار پتانسیل شیمیایی مدل A-d منفی تر از سایر مدل ها بوده و نشان دهنده آن است که این مدل از دیگر مدل های جذبی، هم رساناتر و هم از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است.



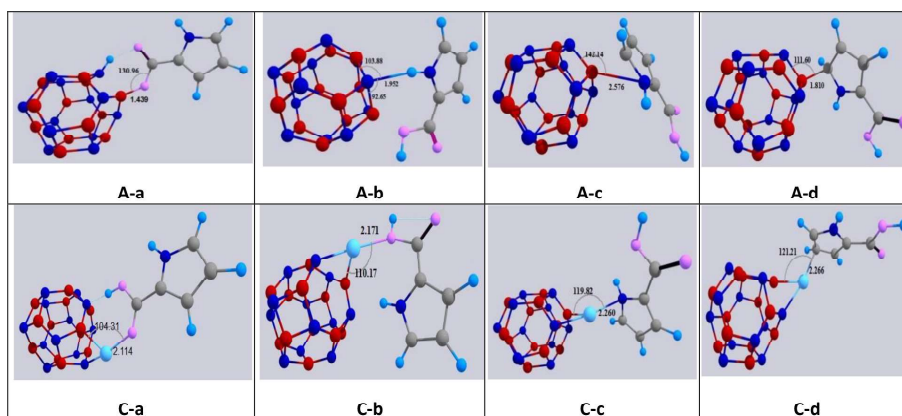
شکل ۲ ساختار اربیتال های هومو و لومو برای مدل های جذبی PCA بر روی نانوخوشه B12N12 خالص و نشاندار شده با پالادنیوم مدل های A, C.

جدول ۱. نتایج اربیتال‌های هو و لومو و پارامترهای کوانتمی مدل‌های A, C.

Model	A-a	A-b	A-c	A-d	C-a	C-b	C-c	C-d
$E_{(HOMO)}/eV$	-۶/۸۱	-۷/۲۸	-۷/۰۶	-۷/۰۴	-۶/۴۳	-۶/۶۵	-۶/۳۳	-۶/۴۳
$E_{(LUMO)}/eV$	-۱/۹۳	-۲/۷۰	-۳/۶۳	-۳/۷۲	-۲/۱۹	-۲/۲۷	-۲/۳۷	-۲/۴۰
A/eV	۱/۹۳	۲/۷۰	۳/۶۳	۳/۷۲	۲/۱۹	۲/۲۷	۲/۳۷	۲/۴۰
I/eV	۶/۸۳	۷/۲۸	۷/۰۶	۷/۰۴	۶/۴۳	۶/۶۵	۶/۳۳	۶/۴۳
$E_{(gap)}$	۴/۸۸	۴/۵۸	۳/۴۳	۳/۳۲	۴/۲۴	۴/۳۸	۳/۹۶	۴/۰۳
μeV	-۴/۳۸	-۴/۹۹	-۴/۳۴	-۵/۳۸	-۴/۳۱	-۴/۴۶	-۴/۳۵	-۴/۴۱
$\eta/(eV)^{-1}$	۲/۴۵	۲/۲۹	۱/۷۱	۱/۶۶	۲/۱۲	۲/۱۹	۱/۹۸	۲/۰۱
$\Delta N/eV$	۱/۷۸	۲/۱۷	۳/۱۲	۳/۲۴	۲/۰۳	۲/۰۳	۲/۱۹	۲/۱۹
$\%E_{(gap)}$	-۱۷/۸۴	-۲۲/۸۹	-۴۲/۲۵	-۴۴/۱۰	-۱۹/۷۷	-۲۳/۷۲	-۱۱/۸۶	-۱۳/۸۴

ب. بررسی ساختاری و انرژی جذب

بررسی ساختارهای بهینه‌شده بور نیتريد نشان می‌دهد که طول پیوند B-N در حلقه چهارضلعی و شش‌ضلعی نانوخوشه به ترتیب ۱/۵۰۹ و ۱/۴۳۸ آنگستروم است، که با نتایج حاصل از کار سایر محققان تطابق خوبی دارد [۲۹، ۳۰]. با جایگزین کردن پالادنیوم، طول این پیوندها به ۱/۶۷۰ و ۲/۱۰۱ آنگستروم افزایش یافته است، که ناشی از اثرات فضایی فلز نشاندار شده در شبکه نانوخوشه است. بررسی ساختارهای بهینه (شکل ۳) در مدل‌های جذبی A-a تا C-d نشان می‌دهد که مقادیر متوسط طول پیوند در مدل جذبی A-a برابر با ۱/۴۳۹ آنگستروم است، که با نشاندار کردن پالادنیوم در مدل جذبی C-a به ۲/۱۱۴ آنگستروم افزایش یافته است، که افزایش طول پیوند در هر موقعیت نشان‌دهنده تضعیف پیوند در آن موقعیت است. زاویه پیوند در مدل جذبی A-a برابر ۱۳۰ درجه بود و در حالت جذبی C-a به ۱۰۴ درجه کاهش یافته است، که این عامل نیز شاید به اثرات فضایی ملکول جذب‌شونده و پالادنیوم مربوط باشد. انرژی جذب (E_{ads}) و انرژی تغییر شکل تمامی ساختارها با استفاده از روابط (۸۶) محاسبه شده و نتایج حاصل در جدول ۲ گردآوری شده است. در تمام مدل‌های مد نظر مقدار انرژی جذب در محدوده ۴/۷۵- تا ۴۷/۲۸- کیلوکالری در مول بوده که حاکی از گرماده بودن و ماهیت فیزیکی فرآیند جذب ملکول پیرول ۲-کربوکسیلیک اسید بر سطح نانوخوشه بور نیتريد است. مدل جذبی A-a با انرژی جذب ۴۷/۲۸- کیلوکالری در مول از نظر ترمودینامیکی از سایر مدل‌ها مطلوب‌تر است، که بیانگر برهمکنش قوی بین اتم اکسیژن جذب‌شونده با اتم بور نانوخوشه است.



شکل ۳ ساختارهای فضایی جذب PCA بر سطح حالت خالص و نشاندار شده بور نیتريد در مدل‌های A-a تا C-d.

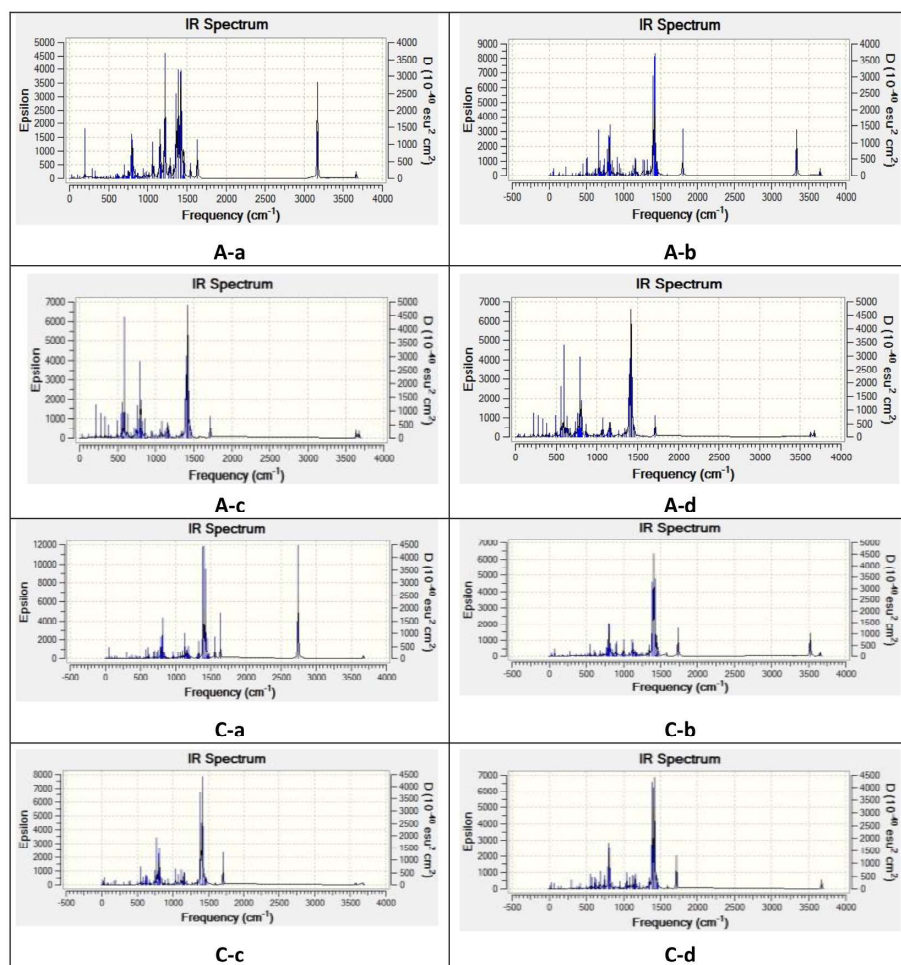
از طرف ديگر، مدل‌های A-d و A-c با کمترین مقدار انرژی جذب (۴/۷۵- و ۵/۲۰- کیلوکالری برمول) ضعیف‌ترین برهم‌کنش بین نانوخوشه و جذب شونده را داشته که از نظر ترمودینامیکی جذب ملکول PCA در این مدل‌ها نامطلوب‌تر است. مقادير انرژی تغییر شکل نانوخوشه (E_{def}) در تمام مدل‌های جذبی منفی است، لذا فرآیندهای مد نظر گرماده و خودبه خودی هستند. انرژی تغییر شکل کل برای تمام مدل‌ها به جز حالت جذبی C-c مثبت است، که نشان‌دهنده غیر خود به خودی بودن و گرماگیر بودن فرآیند تغییر شکلی کل ملکول است. بررسی نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که گشتاور دوقطبی مدل‌های جذبی در محدوده ۲/۹۱ تا ۷/۶۴ دبای است و به نحوه جذب گونه جذب شونده بر سطح نانوخوشه و عامل نشاندار مربوط است. نکته جالب توجه آن است که گشتاور دوقطبی مدل‌های A-d و A-c از سایر مدل‌ها بیشتر است و از نظر ایتیکی این مدل‌ها مناسب‌تر و فعال‌ترند.

جدول ۲ پارامترهای انرژی جذب، انرژی تغییر شکل، گشتاور دوقطبی مدل‌های جذبی A, C.

property	A-a	A-b	A-c	A-d	C-a	C-b	C-c	C-d
E_{ads} (kcal/mol)	-۴۷/۲۸	-۲۰/۶۰	-۵/۲۰	-۴/۷۵	-۳۲/۵۶	-۱۹/۹۴	-۱۳/۸۷	-۲۲/۹۹
$E_{def(nano)}$ (kcal/mol)	-۴۱/۸۳	-۵/۷۱	-۱۳/۳۸	-۱۳/۸۶	-۵/۰۱	-۳/۲۰	-۱۹/۸۸	-۱۶/۸۲
$E_{def(ads)}$ (kcal/mol)	-۹۷/۵۰	-۶/۶۷	-۱۰/۷۲	-۱۲/۲۷	-۴/۵۷	-۳/۴۷	-۳/۷۶	-۲/۹۳
μ Debye	۴/۵۴	۵/۴۰	۷/۴۴	۷/۶۴	۶/۸۶	۲/۹۱	۳/۷۲	۴/۹۶

ج. بررسی طیف فروسرخ IR^۱

از مقایسه طیف‌های IR حالت خالص و نشاندارشده بور نیتريد ملاحظه می‌شود که بر اثر وارد شدن اتم پالادیم و ورود اربیتال‌های d در این فرایند، قله طیف‌های IR تفکیک شده است. به طوری که، در ناحیه ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ cm^{-1} تعداد قله‌ها افزایش یافته که نشان‌دهنده الکترون‌دهندگی گونه نشاندارشده است.



شکل ۴ طیف‌های IR برای مدل جذبی PCA بر سطح نانوخوشه خالص $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ و نشاندارشده مدل‌های A, C

¹ Infracore: IR

از بررسی طیف‌های IR مدل جذبی A، در شکل (۴) مشاهده می‌شود، که در مدل جذبی A-a در ناحیه ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ cm⁻¹ تعداد قله و ارتفاع آن‌ها افزایش شدیدی یافته است. در ناحیه فرکانس‌های ۳۰۰۰ تا ۳۵۰۰ cm⁻¹ نیز یک قله با ارتفاع بلند مشاهده می‌شود. در حالی که، در ناحیه ۳۰۰۰ تا ۳۵۰۰ cm⁻¹ برای مدل جذبی A-c و A-d هیچ قله‌ای مشاهده نمی‌شود. قله‌های مشهود نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی کربونیل و هیدروکسیل در فرایند می‌باشند. از مقایسه طیف‌های IR مدل C، مشاهده می‌کنیم که در مدل‌های جذبی C-a و C-b و C-c در فرکانس ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ cm⁻¹ تراکم قله‌ها بیش از حالت‌های دیگر است.

د. پارامتر پوششی متقارن^۱ (CSI)

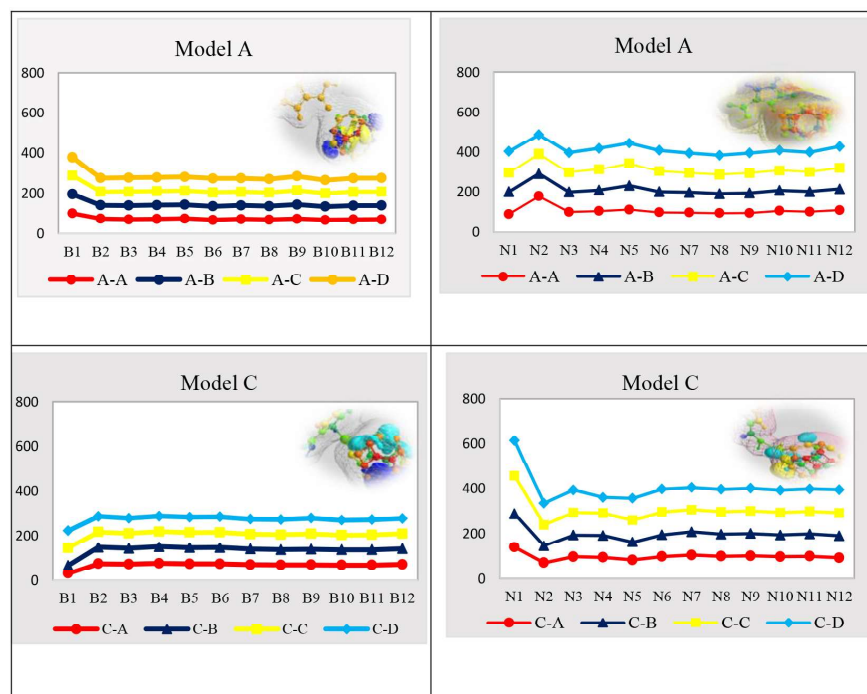
پارامتر پوششی متقارن (CSI) با استفاده از تانسورهای پوشش شیمیایی^۲ اتم بور و نیتروژن در راستای محورهای مختصات محاسبه شده و به کمیت اندازه‌گیری پذیر NMR یعنی پارامتر CSI تبدیل شده است [۲۶، ۲۷]،

$$CSI_{(ppm)} = \frac{1}{3}(s_{11} + s_{22} + s_{33}) \quad (11)$$

نمودارهای CSI مدل‌های A و C در شکل (۵) نشان داده شده است. در حالت خالص مدل A، در اتم B1 کاهش محسوسی در پارامتر پوششی متقارن اتم‌های بور مشاهده می‌کنیم، در حالی که در اتم‌های B2 تا B12 در تمام مدل‌های A مقدار پارامتر پوششی متقارن یکسان است. مقدار CSI اتم‌های نیتروژن برای اتم N2 افزایش شدیدی را نشان می‌دهد و در سایر نقاط ثابت است. زمانی که نانوخوشه بور نیتريد با پالادیم نشاندار شود میزان CSI افزایش می‌یابد. نکته جالب توجه آن است که افزایش مقدار CSI در موقعیت N1 از سایر نقاط بزرگ‌تر است که حاکی از اثر القایی مثبت پالادیم و افزایش چگالی ابر الکترونی بر نانوخوشه است. هر نقطه که مقدار پارامتر پوششی در آن بزرگ باشد، میزان تراکم ابر الکترونی در آن نقطه بیشتر بوده و برای حمله گونه هسته‌دوست و انجام واکنش‌های شیمیایی مناسب‌تر است.

¹ CSI: Chemical shielding isotropic

² Chemical shielding tensors



شکل ۵ نمودار پارامتر محاسبه شده CSI برای اتم‌های بور و فسفر مدل‌های جذبی A, C

هـ. اربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO)

به منظور بررسی اثر الکترون‌دهندگی و الکترون‌گیرندگی پیرویل ۲-کربوکسیلیک اسید در پیوندهای نانوخوشه بور نیتريد، اربیتال‌های پیوندی طبیعی برای تمام مدل‌های جذبی محاسبه شده و نتایج حاصل در (جدول S₁ پیوست) ارائه شده است. تجزیه و تحلیل نتایج نشان می‌دهد با جذب پیرویل ۲-کربوکسیلیک اسید بر روی نانوخوشه، در مدل جذبی A-a، انرژی پایدارسازی پیوند برای الکترون‌دهندگی اربیتال پیوندی σ^{*}N2-B1 به الکترون‌گیرندگی اربیتال ضدپیوندی σ^{*}N7-B6 برابر ۵/۱۶ کیلو کالری برمول است. در حالی که در مدل C-a این انرژی به ۴/۵۸ کیلو کالری برمول کاهش می‌یابد و همچنین انرژی پایدارسازی الکترون‌دهندگی اربیتال پیوندی σ^{*}N2-B1 به الکترون‌گیرندگی اربیتال پادپیوندی σ^{*}N5-B4 در A-a و C-a به ترتیب برابر ۱/۸۲ و ۱/۷۶ کیلو کالری در مول است. نتایج حاصل حاکی از آن است که با نشاندار کردن نانوخوشه میزان انرژی پایدارسازی پیوندها کاهش یافته است، در حالی که با جذب ملکول PCA اثر محسوسی مشاهده نمی‌شود. هر قدر انرژی پایدارسازی کوچک‌تر شود به همان اندازه اثر الکترون‌دهندگی ضعیف‌تر شده و استحکام پیوندهای مجاور کمتر می‌شود. مقایسه نتایج نشان می‌دهد با جایگزین

کردن پالادیم مقادير انرژی پایدار کمتر شده و در نتیجه اثر الکترون دهنده گی و استحکام پیوند اتم های مجاور ناحیه نشاندار شده کمتر می شود.

و. پارامترهای ترمودینامیکی

در این قسمت به منظور بررسی ترمودینامیکی فرآیند جذب، پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییر انرژی درونی، تغییر آنتالپی، تغییر آنتروپی و تغییر انرژی آزاد گیبس برای تمام مدل های جذبی مورد مطالعه در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین با استفاده از رابطه (۱۰) محاسبه شده و نتایج حاصل در جدول (۳) گردآوری شده است. تغییر انرژی آزاد گیبس ΔG در تمام حالت های جذبی به جز A-c و A-d منفی است، که نشان دهنده آن است که فرآیند جذب مساعد و خودبه خودی است. مقایسه مقادیر تغییر آنتالپی (ΔH) نشان می دهد مدل A-a با تغییر آنتالپی ۴۵/۹۸- کیلو کالری در مول بیشترین انرژی را آزاد کرده و مدل A-d، ۳/۸۱- کیلو کالری در مول کمترین انرژی آزاد کرده است. بیشترین انرژی درونی ΔE مربوط به حالت جذبی A-a، ۴۵/۳۸- کیلو کالری در مول است و کمترین انرژی درونی مربوط به حالت جذبی A-d، ۳/۲۱- کیلو کالری در مول است. در تمام مدل های جذبی مقدار ΔS منفی است و از نظر ترمودینامیکی نامساعد است که علت منفی بودن آنتروپی آن است که در اینجا ملکول های کوچک به هم متصل شده یک ملکول بزرگ تر را با آنتروپی کمتر ایجاد کرده اند، که حاکی از تشکیل پیوند مستحکم بین نانو و جذب شونده می باشد. منفی بودن تغییر انرژی آزاد گیبس در اکثر حالت ها نشان می دهد فرایند جذب خودبه خودی است.

جدول ۳ پارامترهای ترمودینامیکی در فاز گازی و آب برای مدل های جذبی A-C.

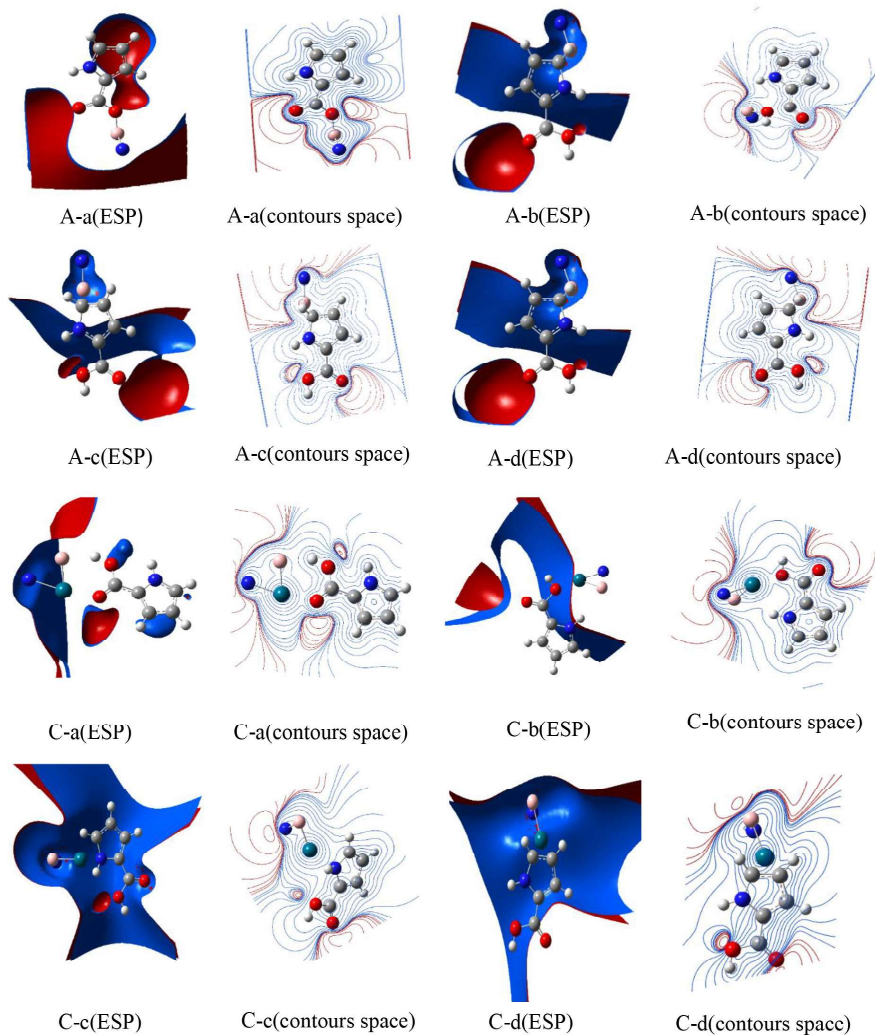
	ΔE (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)	ΔS (Cal/mol-K)	$\Delta \Delta G_{(sol)}$ (Kcal/mol)
A-a	-۴۵/۳۸	-۴۵/۹۸	-۳۳/۷۵	-۴۰/۹۹	۲/۳۷
A-b	-۱۸/۸۹	-۱۹/۴۸	-۶/۹۲	-۴۲/۱۵	۰/۷۳
A-c	-۳/۶۴	-۴/۲۴	۷/۸۶	-۴۰/۶۰	-۲/۳۴
A-d	-۳/۲۱	-۳/۸۱	۸/۴۶	-۴۱/۱۷	-۲/۴۲
C-a	-۳۱/۰۸	-۳۱/۶۷	-۱۸/۷۷	-۴۳/۲۷	۹/۰۵
C-b	-۱۸/۳۲	-۱۸/۹۱	-۷/۳۲	-۳۸/۸۸	۷/۱۷
C-c	-۱۲/۳۳	-۱۲/۹۲	-۲/۴۹	-۳۴/۹۹	۷/۴۷
C-d	-۱۲/۴۱	-۲۲/۰۰	-۱۱/۱۸	-۳۶/۲۸	۸/۰۳

نتایج حاصل از محاسبه اثر آب در جذب ملکول PCA بر روی نانوخوشه در جدول ۳ نشان می‌دهد که در مدل A، $D G_{SOL}$ در حالت‌های جذبی A-a، A-b مثبت است، فرآیند آپوشی از نظر ترمودینامیکی غیر خودبه‌خودی است. در مدل جذبی A-c و A-d، منفی بودن $D G_{SOL}$ نشان دهنده خودبه‌خودی بودن فرآیند آپوشی پوشی از نظر ترمودینامیکی می‌باشد. ولی در مدل‌های C در تمام حالت‌های جذبی $D G_{SOL}$ مثبت است که نشان می‌دهد فرآیند آپوشی از نظر ترمودینامیکی غیر خودبه‌خودی است. بنابراین، فقط در دو حالت جذبی A-c و A-d فرآیند آپوشی خودبه‌خودی است. در حالت جذبی A-a، $D G_{Freq}$ در حالت گازی منفی بوده در حالی که در حضور حلال $D G_{solvation}$ مثبت است. این عامل نشان می‌دهد که وارد کردن آب در فرایند باعث غیر خودبه‌خودی و ضعیف‌تر شدن فرآیند جذب می‌شود. علت آن است که ملکول‌های آب بین جذب‌شونده و نانو قرار گرفته و مانع جذب می‌شوند. نکته درخور توجه آن است اگر بخواهیم از این ماده به عنوان جاذب ملکول PCA استفاده کنیم بهتر است فرایند در محیط گازی باشد تا محیط آبی.

ز. پتانسیل الکترواستاتیک ملکولی (MEP)^۱

یکی دیگر از روش‌های بررسی نحوه توزیع ابر الکترونی در اطراف ناحیه جذب و خاصیت الکترون‌دوستی و هسته‌دوستی ترکیبات روش پتانسیل الکترواستاتیک ملکولی (MEP) است. اهمیت MEP در این است که به طور همزمان اندازه ملکول و شکل و همچنین مناطق پتانسیل الکترواستاتیک مثبت و منفی و خنثی را نشان می‌دهد و از آن در بررسی ساختار ملکولی و ارتباط ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی ترکیبات می‌توان استفاده کرد [۳۱-۳۴]. در شکل (۶) نواحی با رنگ قرمز نشان‌دهنده تراکم بار منفی بیشتر بوده و نواحی با رنگ آبی نشان‌دهنده مکان‌های کمبود الکترون است. با بررسی دقیق تمام ساختارهای MEP در شکل (۶) مشاهده می‌شود که بیشترین بار مثبت در اطراف ناحیه جذب‌شونده و بیشترین تراکم بار منفی در اطراف نانوخوشه متمرکز شده است که بیانگر اثر الکترون‌دهندگی جذب‌شونده است. نتایج MEP با مقادیر محاسبه‌شده ΔN و بار NBO (جدول S2) همخوانی خوبی دارند و نشان می‌دهند که در این فرآیند جذب، انتقال الکترون از سمت جذب‌شونده به سمت نانوخوشه صورت گرفته است که این موضوع از نظر حمله گونه‌های هسته‌دوستی و الکترون‌دوستی در فرآیندهای زیستی و شیمیایی مساعدتر هستند.

¹ MEP: Molecular electrostatic potential



شکل ۶ ساختارهای پتانسیل الکترواستاتیکی برای مدل‌های جذبی A, C.

ح. پارامترهای نظریه اتم در ملکول^۱ (AIM)

برای بررسی پیوند بین جذب شونده و نانوخوشه از نظریه اتم در ملکول بادر^۲ [۳۵، ۳۶] استفاده شده است. با استفاده از این نظریه می‌توان با دقت بالا ماهیت پیوند نانو و PCA در نقطه بحرانی پیوند پیشگویی کرد. در اینجا با استفاده از این نظریه، پارامترهای چگالی کل الکترون ρ

^۱ AIM: Atom in molecule theory

^۲ Bader theory

پارامتر لاپلاسی $\nabla^2\rho$ ، انرژی پتانسیل (VBCP)، انرژی جنبشی (GBCP) و انرژی کل الکترونی (HBCP) در نقطه بحرانی پیوند محاسبه شده و نتایج در جدول ۴ گردآوری شده است.

جدول ۴ پارامترهای نظریه اتم در ملکول، شامل چگالی کل الکترون ρ ، پارامتر لاپلاسی $\nabla^2\rho$ ، انرژی پتانسیل (VBCP)، انرژی جنبشی (GBCP) و انرژی کل الکترونی (HBCP) در نقطه بحرانی پیوند.

	ρ	$\nabla^2\rho$	G(BCP)	H(BCP)	-V(BCP)
A-a	۰/۱۵۳۹	۰/۵۸۳۲	۰/۲۵۸۷	-۰/۱۱۲۹	-۰/۳۷۱۲
A-b	۰/۰۹۴۹	۰/۳۵۴۵	۰/۱۴۰۶	-۰/۰۵۲۰	-۰/۱۹۲۷
A-c	۰/۰۹۲۴	-۰/۰۸۱۲	۰/۰۴۱۱	-۰/۰۶۱۴	-۰/۱۰۲۵
A-d	۰/۰۹۳۵	-۰/۰۷۷۴	۰/۰۴۶۶	-۰/۰۶۶۰	-۰/۱۱۲۶
C-a	۰/۰۵۴۶	۰/۱۱۸۹	۰/۰۳۹۱	-۰/۰۰۹۵	-۰/۰۴۸۶
C-b	۰/۰۶۳۴	۰/۳۶۸۶	۰/۱۰۰۲	-۰/۰۰۸۱	-۰/۱۰۸۳
C-c	۰/۰۶۳۶	۰/۲۳۹۹	۰/۰۷۵۰	-۰/۰۱۵۰	-۰/۰۹۰۱
C-d	۰/۰۹۷۲	۰/۱۷۰۹	۰/۰۵۹۷	-۰/۰۱۷۰	-۰/۰۷۶۸

بر اساس نظریه بادر اگر مقدار $\nabla^2\rho$ و HBCP در نقطه بحرانی پیوند مثبت باشد، پیوند از نوع الکترواستاتیک و اگر هر دو منفی باشند نشان دهنده پیوند کووالان قوی است. اما اگر $\nabla^2\rho$ مثبت و HBCP منفی باشد حاکی از پیوند کووالان ضعیف است. بررسی نتایج جدول ۴ نشان می دهد که در مدل های A-d و A-c مقدار $\nabla^2\rho$ و HBCP در نقطه بحرانی پیوند منفی است، که بیانگر پیوند الکترواستاتیک قوی بین جذب شونده و نانو خوشه است. در حالی که، در سایر مدل ها مقدار $\nabla^2\rho$ و HBCP در نقطه بحرانی پیوند مثبت است که نشان دهنده پیوند کووالان قوی بین جذب شونده با نانو خوشه است.

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق، با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی، خواص ساختاری و الکترونی جذب ملکول پیروول ۲-کربوکسیلیک اسید بر سطوح نانو خوشه بور نیتريد مطالعه شده است. نتایج حاصل از محاسبات نظریه اتم در ملکول و پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که پیوند بین ملکول پیروول ۲-کربوکسیلیک اسید با نانو خوشه در حالت نشاندار شده با پالادیم از نوع کووالان بوده و فرآیند جذب در بیشتر مدل ها خودبه خودی است. نکته جالب توجه آن است که نوع جذب در این فرایندها از نوع جذب فیزیکی است. روند انرژی جذب در تمام مدل های مورد مطالعه نشان

می دهد که مدل های A-a و C-a در حالت خالص و نشاندار شده بیشترین مقدار انرژی جذب را دارد، در حالی که مدل های A-d و A-c با کمترین انرژی جذب، نامساعدترین حالت را دارند. ویژگی درخور توجه دیگر آن است که با وارد کردن آب فرآیند جذب نامساعدتر می شود، بنابراین اگر بخواهیم از نانوخوشه به عنوان جاذب PCA استفاده کنیم باید نمونه ها در فاز گازی استفاده شوند. نتایج حاصل از بررسی ساختارهای هومو و لومو، NBO، MEP و CSI حاکی از آن است که بیشترین بار مثبت و منفی به ترتیب در اطراف جذب شونده و نانوخوشه متمرکز است. در این حالت، گونه های هسته دوست به جذب شونده و گونه های الکترون دوست به سطح نانوخوشه حمله می کنند. مقایسه نتایج پارامترهای کوانتمی نانوخوشه نشاندار شده با اتم پالادیم نسبت به حالت خالص نشان می دهد که مقدار انرژی شکاف و انرژی یونش و سختی ملکول کاهش شدیدی پیدا کرده است. بنابراین، رسانایی و فعالیت شیمیایی نانوخوشه در این حالت افزایش چشمگیری خواهد داشت که از این ویژگی در تهیه حسگرها می توان استفاده کرد. بررسی نتایج نهایی این تحقیق نشان می دهد که نانوخوشه بور نیتريد خالص و نشاندار شده با اتم پالادیم گزینه مناسبی برای تهیه حسگر و جاذب ملکول پیروول ۲-کربوکسیلیک اسید است.

منابع

- [1] Makimoto T., Yamauchi Y., and Kumakura K., "High-power characteristics of GaN/InGaN double heterojunction bipolar transistors", *Applied physics letters* **84**, 1964-1968, 2004.
- [2] Schmidt O. G. and Ebrel K., "Thin solid films roll up into nanotubes", *Nature* **410**, 168-175, 2001.
- [3] Chopra N. G., Luyken R. J., Cherrey K., Crespi V. H., Cohen M. L., Louie S. G. and Zettl A., "Boron-Nitride Nanotubes", *Science* **269**, 966-967, 1995.
- [4] Han W. Q., Fan S.S., Li Q. Q., Hu Y.D., "Synthesis of Gallium Nitride Nanorods Through a Carbon Nanotube-Confined Reaction", *Science* **277**, 1287-1289, 1997.
- [5] Khaddeo K.R., Srivastava A., and Kurchania R., "Electronic Properties of GaN Nanotube: Ab Initio Study", *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **10**, 2066-2070, 2013.
- [6] Shakerzadeh E., Barazesh N., Talebi S.Z., "A comparative theoretical study on the structural, electronic and nonlinear optical features of B12N12 and Al12N12 nanoclusters with the groups III, IV and V dopants", *Superlattices and Microstructures* **76**, 264-276, 2014.
- [7] Seifert G., Fowler R., Mitchell D., Porezag D., Frauenheim T., "Boron-nitrogen analogues of the fullerenes: electronic and structural properties", *Chemical Physics Letters* **268**, 352-358, 1997.
- [8] D. Strout, "Structure and Stability of Boron Nitrides: Isomers of B12N12", *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 3364-3366, 2000.
- [9] Strout D., "Structure and Stability of Boron Nitrides: The Crossover between Rings and Cages", *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 261-263, 2001.
- [10] Cui X. Y., Yang B.S., Wu H.S., "Ab initio investigation of hydrogenation of (BN)16: A comparison with that of (BN)12", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **941**, 144-149, 2010.

- [11] Baei M. T., "B12N12 sodalite like cage as potential sensor for hydrogen cyanide", *Computational and Theoretical Chemistry* **1024**, 28-33, 2013.
- [12] Oku T., Nishiwaki A., Narita I., "Formation and atomic structures of B_nN_n (n=24-60) clusters studied by mass spectrometry, high-resolution electron microscopy and molecular orbital calculations", *Physica B* **351**, 184-190, 2004.
- [13] Rezaei-Sameti M., "Effects of influence of carbon ring-doping on NMR parameters of boron phosphide nanotubes: A DFT study", *Arabian Journal of Chemistry*, **8**, 168-173, 2015.
- [14] Peyghan A., Bigdli-Tabar M., and Yourdkhani S., "A Theoretical Study of OH and OCH₃ Free Radical Adsorption on a Nanosized Tube of BC₂N", *Journal of Cluster Science*, **24**, 1011-1020, 2013.
- [15] Peralta-Inga Z., Lane P., Murray J.S., Boyd S., Grice M.E., O'Connor C.J., and Politzer P., "Characterization of Surface Electrostatic Potentials of some (5,5) and (n,1) Carbon and Boron/Nitrogen Model Nanotubes", *Nano Letter*, **3**, 21-28, 2003.
- [16] Bulat F. A., Burgess J. S., Matis B. R., Baldwin J. W., Macaveiu L., Murray J. S., and Politzer P., "Hydrogenation and Fluorination of Graphene Models: Analysis via the Average Local Ionization Energy", *Journal of Physical Chemistry*, **116 (33)**, 8644-8652, 2012.
- [17] Ahmadi A., Beheshtian J., Hadipour N. L., "Interaction of NH₃ with aluminum nitride nanotube: Electrostatic vs. covalent", *Physica E*, **43**, 1717-1719, 2011.
- [18] Beheshtian J., Kamfiroozi M., Bagheri Z., Peyghan A. A., "B12N12 Nano-cage as Potential Sensor for NO₂ Detection", *Chinese Journal of Chemical Physics*, **25**, 60-69, 2012.
- [19] Baei M. T., Bagheri Z., Peyghan A. A., "A DFT study on CO₂ interaction with a BN nano-cage", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **33**, 3338-3342, 2012.
- [20] Beheshtian J., Peyghan A. A., Bagheri Z., Kamfiroozi M., "Interaction of small molecules (NO, H₂, N₂, and CH₄) with BN nanocluster surface", *Structural Chemistry*, **23**, 1567-1572, 2012.
- [21] Shokuhi Rad A. and Ayub K., "O₃ and SO₂ sensing concept on extended surface of B12N12 nanocages modified by Nickel decoration: a comprehensive DFT study", *Solid State Science*, **69**, 22-30, 2017.
- [22] Beheshtian J., Tabar M. B., Bagheri Z., "Exohedral and endohedral adsorption of alkaline earth cations in BN nanocluster", *Journal of Molecular Modeling*, **19**, 1445-1450, 2013.
- [23] Beheshtian J., Kamfiroozi M., Bagheri Z., Peyghan A. A., "B12N12 Nano-cage as Potential Sensor for NO₂ Detection", *Chinese Journal of Chemical Physics*, **25**, 60-68, 2012.
- [24] Beheshtian J., Ahmadi Peyghan A., Bagheri Z., "Selective function of Al12N12 nano-cage towards NO and CO molecules", *Computational Materials Science*, **62**, 71-74, 2012.
- [25] Frisch M. J. *et al.*, "GAUSSIAN 09", *Gaussian Inc.* (Pittsburgh, PA)2009.
- [26] Rezaei-Sameti M., Hadian Kh., "The first-principle study of N₂O gas interaction on the surface of pristine and Si-, Ga-, SiGa-doped of armchair boron phosphide nanotube using DFT method", *Iranian Journal of Physics Research*, **16**, 3-12, 2016.
- [27] Rezaei-Sameti M., Zanganeh F., "A computational study of adsorption H₂S gas on the surface of the pristine, Al&P-doped armchair and zigzag BNNTs", *Journal of Sulfur Chemistry*, **38**, 384-400, 2017.
- [28] Rezaei-Sameti M., Zarei P., "NBO, AIM, HOMO-LUMO and thermodynamic investigation of the nitrate ion adsorption on the surface of pristine, Al and Ga doped BNNTs: A DFT study", *Adsorption*, **24 (8)**, 757-767, 2018.
- [29] Rezaei-Sameti M., Amirian B., "A Quantum, NBO, RDG study of interaction cadmium ion with the pristine, C, P and C&P doped (4, 4) armchair boron nitride nanotube (BNNTs)", *Asian Journal of Nano science Mater*, **1 (4)**, 262-270, 2018.

- [30] Baei M. T. , Ramezani Taghartapeh M., Tazikheh Lemeski E., Soltani A., "A computational study of adenine, uracil, and cytosine adsorption upon AlN and BN nanocages", *Physica B*, **444**, 6-13, 2014.
- [31] Beheshtian J., Kamfiroozi M., Bagheri Z., Ahmadi A., "Computational study of CO and NO adsorption on magnesium oxide nanotubes", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **44**, 546-549, 2011.
- [32] Politzer P., Lane P., Murray J. S., Concha M. C., "Comparative analysis of surface electrostatic potentials of carbon, boron/nitrogen and carbon/boron/nitrogen model nanotubes", *Journal of Molecular Modeling*, **11**, 1-7, 2005.
- [33] Parr R. G., Szentpaly L. V., and Liu S., "Electrophilicity Index", *Journal of American Chemical society*, **121**, 1922-1924, 1999.
- [34] Murray J. S. and Sen K., *Molecular electrostatic potentials: concepts and applications*, (Publisher: Elsevier Science) 1996.
- [35] Bader R. W.F., *Atoms in molecules: a quantum theory*, (Oxford University Press, Oxford) 1994.
- [36] Bader R. F. W., "Principle of stationary action and the definition of a proper open system", *Physical Review B*, **49**, 13348-13356, 1994.