



مطالعه تئوری ماهیت جذب فرمالدهید بر روی هترو فولرن C₅₈BN با استفاده از تئوری تابعی چگالی

احسان زاهدی^{۱*}، مجید مظفری، ملیحه عرب

گروه شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۹/۰۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۱۱/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۱۲/۰۹

چکیده

در این تحقیق فرایند جذب فرمالدهید بر روی سطح خارجی هترو فولرن C₅₈BN به روش تئوری تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-31G(d) مورد مطالعه قرار گرفته است. انرژیهای کل الکترونی با اضافه کردن مستقیم دو تابع تصحیحی gCP و D3 تصحیح شده اند. اتصال فرمالدهید از طریق اتم اکسیژن به بور و کربن به نیتروژن باعث انتقال جفت الکترون آزاد اتم اکسیژن به اوربیتال خالی اتم بور شده و در نهایت منجر به تشکیل یک پیوند کوالانسی قوی و پایداری سیستم میشود. در حالیکه اتصال از طریق اتم اکسیژن به نیتروژن و کربن به بور به لحاظ انرژی مسموم کننده نیست. پارامترهای توپولوژیکی مبتنی نظریه AIM، نمودارهای چگالی حالات و نقشه های پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی نشان دادند که برهمکنش فرمالدهید با هترو فولرن C₅₈BN در مواضع مورد مطالعه از نوع کوالانسی است.

واژه های کلیدی: هترو فولرن C₅₈BN، تئوری تابعی چگالی، پارامترهای توپولوژیکی، چگالی حالات، پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی.

۱. مقدمه

آلوتروپهای کربنی تو خالی یا فولرنها بدلیل پتانسیل کاربردی آنها از زمان کشف در سال ۱۹۸۵ تا کنون بسیار مورد توجه بوده اند [۱]. فراوانترین و کوچکترین فولرن پایدار C₆₀ با تقارن I_h است. بر مبنای قاعده پنج ضلعی های جدا [۲] و تئوری اولر برای تشکیل فولرن علاوه بر حلقه های ۶ ضلعی، ۱۲ حلقه پنج ضلعی لازم است و هیچکدام از آنها نباید با هم در تماس باشند (شکل ۱). در مقایسه با صفحات گرافن و نانوتیوبهای کربنی، ساختار فولرنها بسیار جذاب و شگفت انگیز است. در حقیقت ساختار کروی

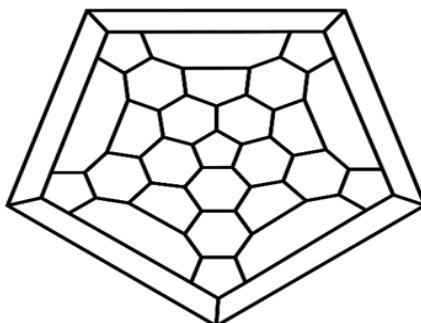
*عهده دار مکاتبات: احسان زاهدی

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

پست الکترونیک: e_zahedi@iau-shahrood.ac.ir

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۵۳۰

فولرنها ناشی از وجود پنج ضلعی هایی است که در نانوتیوبها و صفحات گرافنی وجود ندارند. این ساختار کروی باعث میشود که هیبریداسیون اتمهای کربن از حالت مسطح sp^2 منحرف شده و افزایش فعالیت این ماده را به همراه داشته باشد.



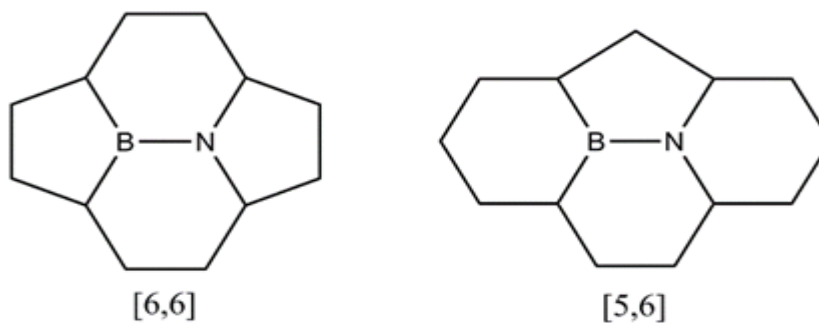
شکل ۱. ساختار باز فولرن و چگونگی قرارگیری حلقه های ۶ و ۵ ضلعی در مجاورت یکدیگر

در هتروفولرنها یک یا تعدادی از اتمهای کربن موجود در فولرن با هترواتمها جایگزین شده است [۴-۲]. اتمهای بور و نیتروژن از گروههای III و IV جدول تناوبی بوده و هر واحد BN با دو اتم کربن ایزوالکتریک است. وارد کردن واحد های BN در ساختار فولرنها و تشکیل هتروفولرنها با فرمول عمومی $C_{60-2n}B_nN_n$ یک راه جدید جهت ایجاد تغییر در خواص شیمیایی و فیزیکی فولرنها محسوب میشود [۵-۳]. وجود اتمها با الکترونگاتیوی متفاوت منجر به ایجاد خاصیت یونی در ساختار فولرنها میشود. عاملدار کردن شیمیایی نانوساختارها یک راه موثر برای تغییر حلالیت و ویژگیهای الکترونی محسوب میشود [۶]. چنین مطالعه ای میتواند جهت بررسی توانمندی نانوساختارها برای فیلتر کردن یا ایجاد پاسخ الکتریکی به گازهای سمی مانند منوکسید کربن، فرمالدهید، آمونیاک، اکسیدهای نیتروژن و غیره مورد استفاده قرار گیرد.

فرمالدهید یا متانال با فرمول شیمیایی HCOH ساده ترین آلدئید محسوب میگردد. فرمالدهید یک گاز بی رنگ، محرک، سمی، سرطانزا، با بوی زننده است. مهمترین منبع تولید فرمالدهید آتش سوزی جنگلها و احتراق ناقص در خودروها و موتورهای گرمایی است. با وجود اینکه این ترکیب یکی از عوامل موثر آلوده کننده اتمسفر محسوب میشود دارای کاربرهای متنوعی در صنعت و پزشکی است. حداکثر زمان مجاورت مجاز در برابر این گاز ۸ ساعت در با غلظت $0.12/0$ میلی گرم در لیتر اعلام شده است. در این تحقیق برهمکنش گاز فرمالدهید با هترواتمهای هتروفولرن $C_{58}BN$ به روش تئوری تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲. روش های محاسباتی

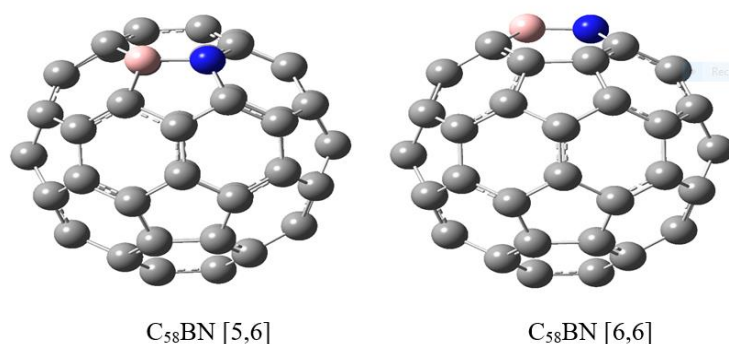
ساختار اولیه C_{60} برای ساختن هتروفولرن $C_{58}BN$ از طریق جایگزینی دو اتم کربن مجاور با اتمهای B و N در دو موقعیت متفاوت (شکل ۲) مورد استفاده قرار گرفته است.

شکل ۲. دو ایزومر متفاوت هتروفولرن $C_{58}BN$

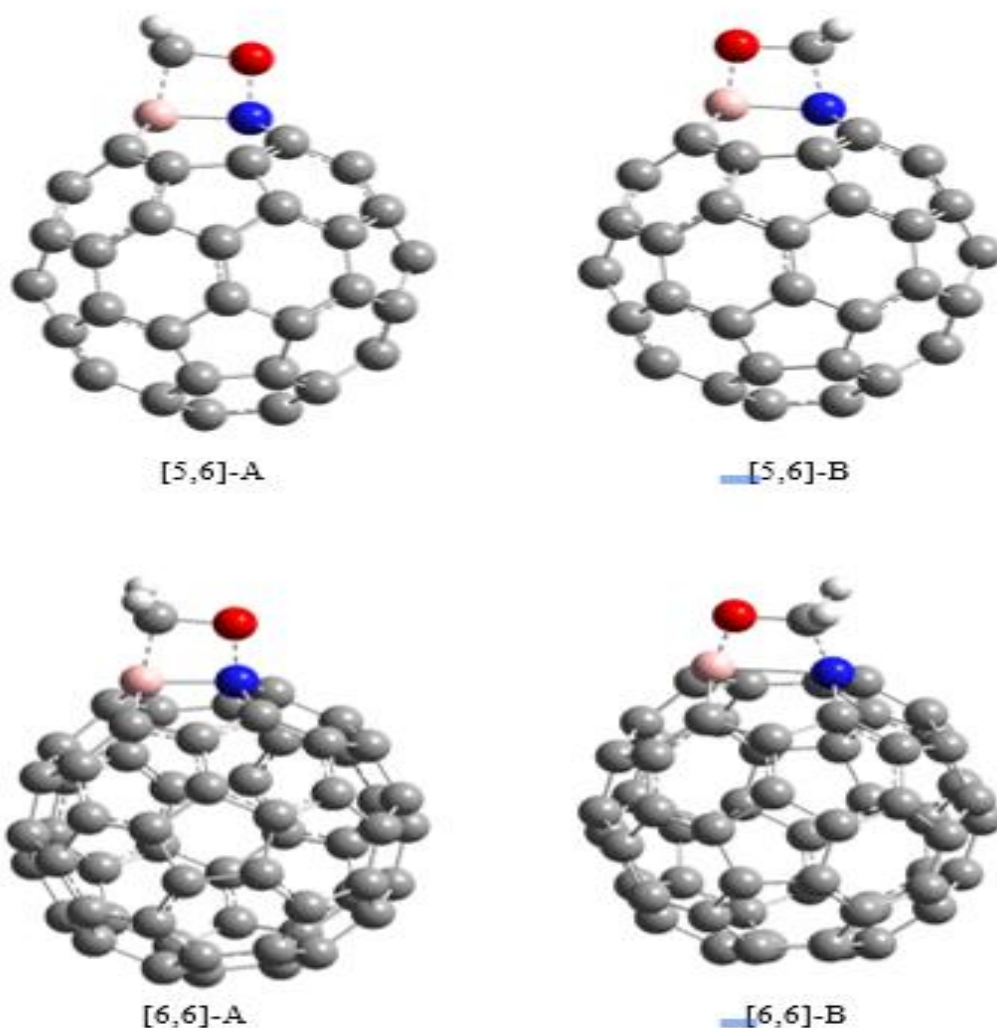
بهینه سازی ساختارها (قبل و بعد از جذب فرمالدهید) و محاسبات تابع موج در سطح نظری B3LYP/6-31G(d) [۷ و ۸] با استفاده از Gaussian09 [۹] انجام پذیرفت. تابع پایه B3LYP روشی کارآمد و قابل اعتماد برای پیش بینی انرژی های حالت پایه و ساختار الکترونیکی عناصر گروههای III-V جدول تناوبی است [۱۰]. اخیراً Grimme و همکارانش به دو نقص مهم پراکندگی لاندن و خطای برهمنش توابع موج (BSSE) در سطح نظری B3LYP/6-31G(d) اشاره کرده اند [۱۱]. لذا در این تحقیق انرژیهای کل الکترونی محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-31G(d) با اضافه کردن مستقیم دو تابع تصحیحی gCP و D3 تصحیح شده اند. انرژی تابع تصحیحی gCP خطای برهمنش توابع موج درون مولکولی و انرژی تابع تصحیحی D3 پراکندگی در نظر گرفته نشده را از طریق یک پتانسیل جفت اتمی بر مبنای محاسبات اولیه اعمال خواهند کرد. محاسبات نظریه اتمها در مولکولها (AIM) با استفاده از نرم افزار AIM2000 [۱۲ و ۱۳] انجام شده است. محاسبات نمودارهای چگالی حالات (DOS) با استفاده از GaussSum 2.0 [۱۴] و نقشه های پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی با استفاده از نرم افزار GaussView 5 [۱۵] ترسیم شده اند. کلیه محاسبات در فاز گازی انجام گرفته است.

۳. نتایج و بحث

در اولین مرحله ساختارهای دو ایزومر [5,6] و [6,6] هتروفولرن $C_{58}BN$ تهیه و بهینه سازی ساختارهای هندسی انجام پذیرفت. ساختارهای بهینه شده دو ایزومر [5,6] و [6,6] هتروفولرن $C_{58}BN$ در شکل ۳ ارائه شده اند.

شکل ۳. ساختارهای بهینه شده دو ایزومر متفاوت هتروفولرن $C_{58}BN$ در سطح نظری B3LYP/6-31G(d)

سپس جذب مولکول فرمالدهید با دوهندسه متفاوت بر روی موضع حاوی هترو اتمها اعمال و بهینه سازی ساختارها در سطح محاسباتی ذکر شده انجام پذیرفت. ساختارهای بهینه شده دو ایزومر [5,6] و [6,6] هترو فولرن $C_{58}BN$ پس از جذب فرمالدهید در دو هندسه متفاوت A و B در شکل ۴ ترسیم شده اند. انرژی های جذب فرمالدهید بر روی هترو فولرن از طریق فرمول $E_b^{gCP-D3} = E^{el} + E^{gCP} + E^{D3}$ محاسبه شده اند که در آن $E_b = E_{C_{58}BN-HCOH}^{gCP-D3} - E_{C_{58}BN}^{gCP-D3} - E_{HCOH}^{gCP-D3}$ است. با توجه به مقادیر انرژیهای جذب میتوان زمان مورد نیاز برای واجذب فرمالدهید از روی سطح را از طریق معادله $\tau = \nu_0^{-1} e^{(-E_b/kT)}$ [۱۶] تخمین زد. در این رابطه T دمای کلوین، k ثابت بولتزمن و ν_0 فرکانس تقلا است. در جدول ۱ مقادیر انرژی های کل الکترونی، توابع تصحیحی، انرژی های تصحیح شده، انرژی های جذب، و زمان های واجذب در فرایند جذب فرمالدهید بر روی هترو فولرن $C_{58}BN$ گزارش شده اند.



شکل ۴. ساختارهای بهینه شده دو ایزومر [5,6] و [6,6] هترو فولرن $C_{58}BN$ پس از جذب فرمالدهید در دو هندسه متفاوت A و B در سطح نظری B3LYP/6-31G(d). کد رنگ اتمها: خاکستری معرف کربن، آبی معرف نیتروژن، قرمز معرف اکسیژن و سفید معرف هیدروژن.

جدول ۱. مقادیر انرژی های کل الکترونی، توابع تصحیحی، انرژی های تصحیح شده، انرژی های جذب، و زمان های واجذب در فرایند جذب فرمالدهید بر روی هتروفولرن C₅₈BN

ساختار	E_{el} (a.u.)	E_{gCP} (a.u.)	E^{D3} (a.u.)	E_{gCP-D3} (a.u.)	E_b (kJ/mol)	τ (s)
HCOH	-114.50047	0.00747	-0.00183	-114.49483	-	-
C ₅₈ BN [5,6]	-2289.59597	0.10511	-0.31517	-2289.80603	-	-
C ₅₈ BN [6,6]	-2289.61257	0.10516	-0.31513	-2289.82254	-	-
C ₅₈ BN [5,6]-A	-2404.01559	0.11767	-0.32619	-2404.22412	201.41	4.72×10^{-48}
C ₅₈ BN [5,6]-B	-2404.09696	0.11834	-0.32687	-2404.30549	-12.13	1.34×10^{-10}
C ₅₈ BN [6,6]-A	-2404.04467	0.11770	-0.32619	-2404.25317	168.57	2.82×10^{-42}
C ₅₈ BN [6,6]-B	-2404.12568	0.11581	-0.32690	-2404.33406	-43.80	47.95×10^{-6}

مقادیر انرژی های کل الکترونی تصحیح شده هتروفولرن C₅₈BN نشان میدهند که ایزومر [6,6] نسبت به [5,6] به اندازه 43.34 kJ/mol پایدارتر است. با مقایسه مقادیر انرژی های کل الکترونی تصحیح شده هتروفولرن C₅₈BN میتوان نتیجه گرفت که جذب با هندسه B در مقایسه با هندسه A بسیار مساعدتر است. در هندسه B جذب فرمالدهید بعنوان اسید لوئیس عمل کرده و انتقال جفت الکترون آزاد اتم اکسیژن به اوربیتال خالی اتم بور در هتروفولرن C₅₈BN که نقش باز لوئیس دارد منجر به تشکیل یک پیوند کووالانسی و پایداری سیستم میشود. در هندسه A اتم اکسیژن مولکول فرمالدهید در مجاورت اتم نیتروژن هتروفولرن C₅₈BN قرار دارد. در این فرم برهمکنش دافعه الکتروستاتیک بین جفت الکترونیهای آزاد اتمهای اکسیژن و نیتروژن باعث ناپایداری میگردد. همچنین مشاهده میشود که بطور کلی جذب فرمالدهید بر روی ایزومر [6,6] نسبت به [5,6] مساعدتر است. مقادیر زمانهای واجذب با فرض فرکانس تقلا 10^{12} Hz دارای مقادیر بسیار کوچک هستند. این بدین معنی است که سطح هتروفولرن C₅₈BN در مواضع مورد مطالعه پس از فرایند جذب سرعت از حضور فرمالدهید پاک خواهد شد.

در نظریه AIM دانسیته انرژی جنبشی لاگرانژی $G(r)$ ، دانسیته انرژی جنبشی هامیلتونی $H(r)$ ، و دانسیته انرژی پتانسیل $V(r)$ در نقاط بحرانی از طریق تئوری ویریال با لاپلاسیان دانسیته الکترونی $\nabla^2\rho(r)$ از طریق معادلات زیر مرتبط هستند [۱۷ و ۱۸]:

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$$H(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + G(\mathbf{r}) \quad (2)$$

اگر $2G(r) > |V(r)| > G(r)$ باشد مقادیر منفی $H(r)$ نشان دهنده برهم کنشهای کووالانسی است در حالیکه مقادیر صفر و منفی نشان می دهند که نوع برهم کنش یونی الکترواستاتیک است. اگر شرط فوق برقرار نباشد برای تعیین ماهیت برهم کنش فقط می توان از

لاپلاسین دانسیته الکترونی استفاده نمود. به طوریکه مقادیر منفی لاپلاسین مرتبط با برهم کنش کووالانسی و مقادیر مثبت آن مربوط به برهم کنش‌های الکترواستاتیک است. به منظور بررسی ماهیت برهمکنش بین فرمالدهید و تروفولرن $C_{58}BN$ ، پارامترهای توپولوژیکی بر مبنای نظریه AIM در نقاط بحرانی پیوندی تشکیل شده بررسی و مورد مطالعه قرار گرفته اند. مقادیر لاپلاسین دانسیته الکترون $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ، دانسیته انرژی جنبشی لاگرانژی $G(\mathbf{r})$ ، دانسیته انرژی جنبشی هامیلتونی $H(\mathbf{r})$ و دانسیته انرژی پتانسیل $V(\mathbf{r})$ در نقاط بحرانی پیوندهای جدید تشکیل شده در اثر فرآیند جذب در جدول ۲ لیست شده‌اند.

جدول ۲. مقادیر لاپلاسین دانسیته الکترون $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ، دانسیته انرژی جنبشی لاگرانژی $G(\mathbf{r})$ ، دانسیته انرژی جنبشی هامیلتونی $H(\mathbf{r})$ و دانسیته انرژی پتانسیل $V(\mathbf{r})$ در نقاط بحرانی پیوندهای جدید تشکیل شده در فرآیند جذب فرمالدهید بر روی هتروفولرن $C_{58}BN$

ساختار	پیوند	$G(\mathbf{r})$ (Hartree/ a_0^3)	$H(\mathbf{r})$ (Hartree/ a_0^3)	$V(\mathbf{r})$ (Hartree/ a_0^3)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (e/a_0^5)
$C_{58}BN$ [5,6]-A	B-C	0.1348	-0.1673	-0.3022	-0.1301
	N-O	0.1644	-0.2238	-0.3883	-0.2374
$C_{58}BN$ [5,6]-B	B-O	0.3226	-0.1282	-0.4509	0.7774
	N-C	0.1174	-0.2951	-0.412	-0.7109
$C_{58}BN$ [6,6]-A	B-C	0.1374	-0.1672	-0.3047	-0.1192
	N-O	0.1665	-0.2325	-0.3990	-0.2638
$C_{58}BN$ [6,6]-B	B-O	0.2721	-0.1149	-0.3870	0.6291
	N-C	0.0967	-0.2328	-0.329	-0.5445

همانگونه که مشاهده میشود قاعده $2G(\mathbf{r}) > |V(\mathbf{r})| > G(\mathbf{r})$ فقط در خصوص نقاط بحرانی پیوندی B-O در کمپلکسهای $C_{58}BN$ [5,6]-B و $C_{58}BN$ [6,6]-B رعایت شده است. با توجه به اینکه در این دو مورد مقادیر دانسیته انرژی جنبشی هامیلتونی منفی هستند میتوان نتیجه گرفت که برهمکنش از نوع کووالانسی است. در مورد شش برهمکنش باقیمانده قاعده $2G(\mathbf{r}) > |V(\mathbf{r})| > G(\mathbf{r})$ مشاهده نگردید. مقادیر منفی لاپلاسین دانسیته الکترون در این نقاط بحرانی پیوندی تاکید میکند که برهمکنش از نوع کووالانسی است. بطور کلی میتوان نتیجه گرفت که برهمکنش گاز فرمالدهید با هتروفولرن $C_{58}BN$ دارای ماهیت کووالانسی است.

ماهیت پیوند ایجاد شده بین جاذب و جذب شونده به راحتی با استفاده از ویژگی‌های اوربیتال‌های مولکولی و مطالعه چگالی حالات قابل بررسی است. چگالی حالات کل برای یک سیستم منزوی در انرژی E بصورت زیر بیان می‌شود:

$$\text{TDOS}(E) = \sum_i \delta(E - \varepsilon_i) \quad (3)$$

در این رابطه ε ویژه مقدار هامیلتون تک ذره و δ تابع دلتای دیراک است. از آنجایی که در سیستم‌های ایزوله سطوح انرژی غیر پیوسته هستند، در این فرمول تابع پهن شدن گوسی به جای دلتای دیراک استفاده شده است تا بتوانیم چگالی حالات را بصورت طیف‌های پهن مشاهده کنیم. تابع گوسی نرمال بصورت زیر قابل بیان است [۱۶ و ۱۷]:

$$G(x) = \frac{1}{c\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2c^2}} \quad (4)$$

و

$$c = \frac{\text{FWHM}}{2\sqrt{2\ln 2}} \quad (5)$$

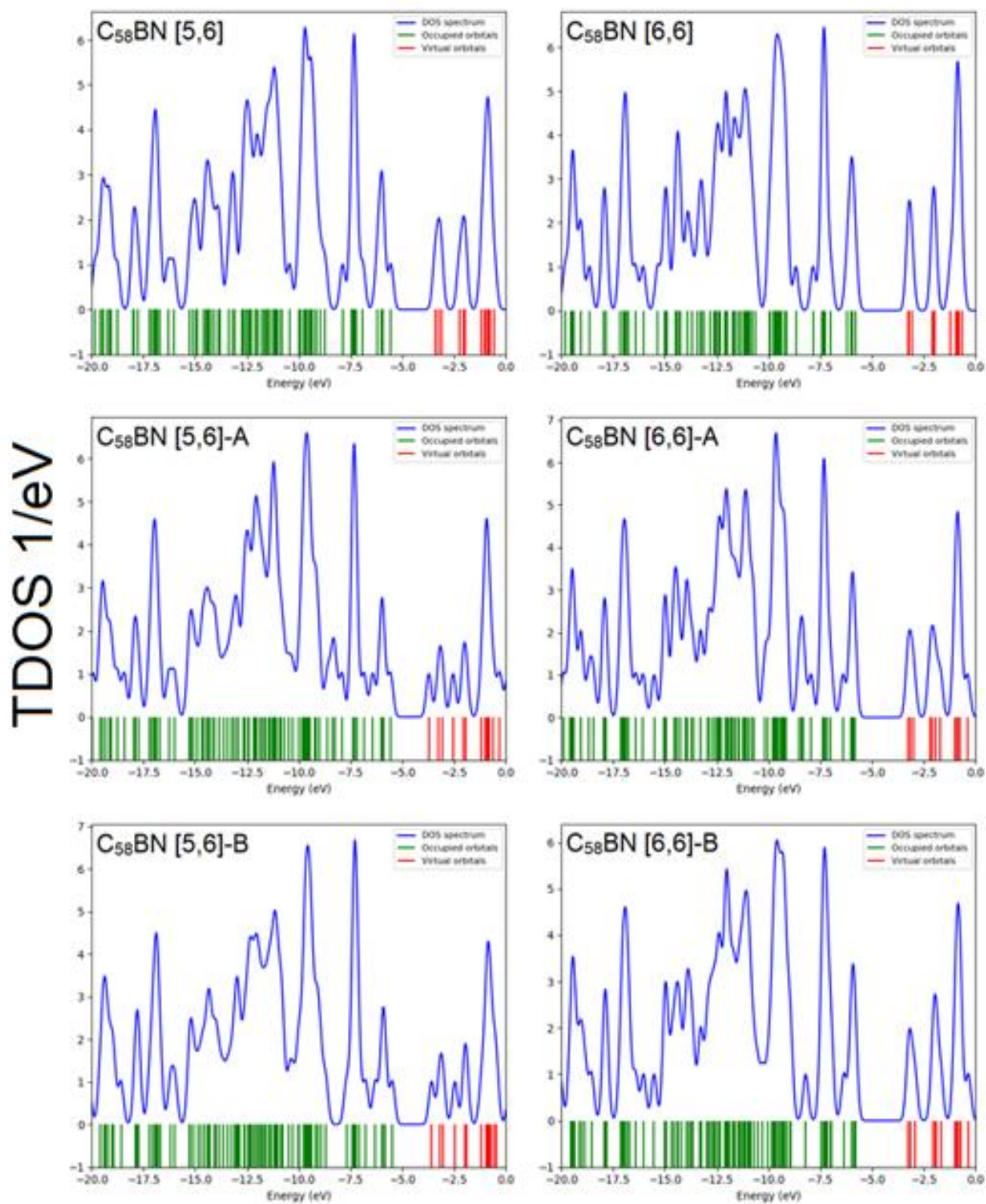
در این تحقیق بررسی چگالی حالات کل با استفاده از آنالیز جمعیتی مولیکن بر مبنای ویژگی‌های اوربیتال‌های مولکولی انجام و از منحنی‌های گوسی شکل با $\text{FWHM} 0.3 \text{ eV}$ (پهنا در نیمه ارتفاع) استفاده شده است. نتایج در شکل ۵ به تصویر کشیده شده است. با دانستن مقادیر انرژی‌های بالاترین اوربیتال پر شده و پایین‌ترین اوربیتال خالی می‌توان جمعیت الکترونی قابل انتقال (N_{cb}) را از طریق روابط زیر بدست آورد [۱۹]:

$$N_{cb} = AT^{3/2} e^{-\text{band gap}/2k_B T} \quad (6)$$

و

$$A = \frac{2^{5/2} (m_e \pi k_B)^{3/2}}{h^3} = 4.83 \times 10^{21} \text{ electrons/m}^3 \text{K}^{3/2} \quad (7)$$

در اینجا m_e جرم سکون الکترون، h ثابت پلانک، و N_{cb} وابسته به گپ انرژی و دما است. مقادیر جمعیت الکترون‌های قابل انتقال در تراز هدایت در دمای ۲۹۸ کلین، گپ انرژی، و مقادیر انرژی‌های اوربیتال‌های مولکولی پیش‌تاز در جدول ۳ گزارش شده است.



شکل ۵. نمودارهای چگالی حالات کل، قبل و بعد از فرایند جذب

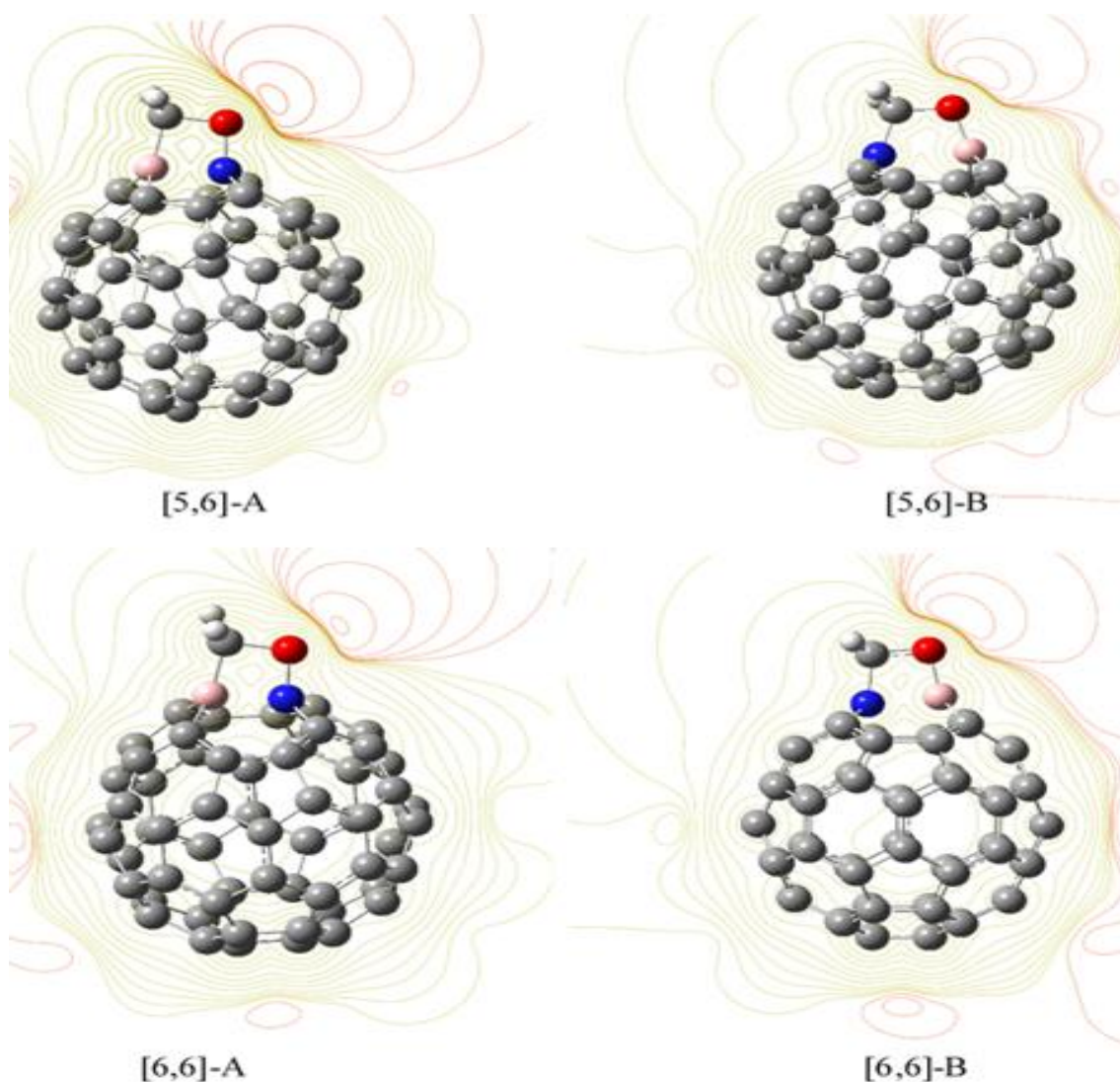
جدول ۳. مقادیر جمعیت الکترون های قابل انتقال در تراز هدایت در دمای ۲۹۸ کلوین، گپ انرژی، و مقادیر انرژی های اوربیتالهای مولکولی پیش از و بعد از جذب فرمالدهید بر روی هتروفولرن C₅₈BN

ساختار	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band gap (eV)	N_{cb} (electron/m ³)
C ₅₈ BN [5,6]	-5.55	-3.41	2.13	2.47×10^7
C ₅₈ BN [6,6]	-5.79	-3.24	2.54	8.47×10^3
C ₅₈ BN [5,6]-A	-5.56	-3.71	1.58	1.10×10^{12}
C ₅₈ BN [5,6]-B	-5.48	-3.58	1.89	2.64×10^9
C ₅₈ BN [6,6]-A	-5.83	-3.26	2.56	5.74×10^3
C ₅₈ BN [6,6]-B	-5.80	-3.24	2.56	5.74×10^3

نمودارهای چگالی حالات کل، مقادیر گپ انرژی و جمعیت الکترون های قابل انتقال در تراز هدایت بسادگی نشان میدهد که ساختار الکترونی هتروفولرن C₅₈BN [5,6] پس از جذب دستخوش تغییرات الکترونی شدیدی شده است در حالیکه در خصوص هتروفولرن C₅₈BN [6,6] تغییرات الکترونی بسیار ناچیز و قابل اغماض است. پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی (MEP) یک معیار نیرو (جذب کننده یا دفع کننده) حس شده توسط یک بار نقطه ای در نقطه معین از فضا بدلیل توزیع الکترونیکی در یک مولکول است. نقشه های پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی برای هتروفولرن های C₅₈BN [5,6] و C₅₈BN [6,6] پس از جذب فرمالدهید در شکل ۶ ترسیم شده است. سطوح الکتروستاتیک و نحوه توزیع بار بین فرمالدهید و هتروفولرن C₅₈BN بطور واضح نشان میدهد که برهمکنش مورد مطالعه دارای ماهیت کوالانسی بوده که در توافق کامل با نتایج AIM است.

۴- نتیجه گیری

ساختار کروی آلوتروپهای کربنی تو خالی یا فولرنها افزایش فعالیت این ماده را بهمراه داشته است. وارد کردن هترواتمهای ایزوالکتریک با کربن باعث ایجاد تغییر در خواص شیمیایی و فیزیکی فولرنها و تشکیل کلاس دیگری تحت عنوان هتروفولرنها شده است. مطالعه عاملدار کردن شیمیایی هتروفولرنها میتواند جهت بررسی توانمندی آنها برای فیلتر کردن یا ایجاد پاسخ الکتریکی به گازهای سمی مانند فرمالدهید مورد استفاده قرار گیرد. در این تحقیق فرایند جذب فرمالدهید بر روی دو ایزومر [6,6] و [5,6] هتروفولرن C₅₈BN به روش تئوری تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-31G(d) مورد مطالعه قرار گرفته است. انرژیهای کل الکترونی با اضافه کردن مستقیم دو تابع تصحیحی gCP و D3 تصحیح شده اند. ایزومر [6,6] هتروفولرن C₅₈BN نسبت به ایزومر [5,6] به اندازه 43.34 kJ/mol پایدارتر است.



شکل ۶. نقشه های پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی برای هتروفولرن های $C_{58}BN$ [5,6] و $C_{58}BN$ [6,6] پس از جذب فرمالدهید

دو نوع هندسه جذب متفاوت بر روی هتروفولرن $C_{58}BN$ مورد مطالعه قرار گرفت. اتصال فرمالدهید از طریق اتم اکسیژن به بور و کربن به نیتروژن باعث انتقال جفت الکترون آزاد اتم اکسیژن به اوربیتال خالی اتم بور شده و در نهایت منجر به تشکیل یک پیوند کووالانسی قوی و پایداری سیستم میشود. در حالیکه اتصال از طریق اتم اکسیژن به نیتروژن و کربن به بور به لحاظ انرژی مساعد نیست. مقادیر زمانهای واجذب فرمالدهید از مواضع مورد مطالعه در سطح هتروفولرن $C_{58}BN$ بسیار کوچک بوده و نشان میدهد که سطح مورد بررسی پس از فرایند جذب با سرعت از حضور فرمالدهید پاک خواهد شد. پارامترهای توپولوژیکی در نقاط بحرانی پیوندی پس از فرایند جذب، نمودارهای چگالی حالات و نقشه های پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید که برهمکنش فرمالدهید با هتروفولرن $C_{58}BN$ در مواضع مورد مطالعه از نوع کووالانسی است.

۵. مراجع

- [1] Kroto, H. W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature* 318 (1985) 162-163.
- [2] Ghorbani, M., Jalali, M., Counting numbers of permutational isomers of heterofullerenes, *Dig. J. Nanomater. Bios.* 3 (2008) 269-275.
- [3] Emanuele, E.; Negri, F., Orlandi, G., Structure, stability and spectroscopic properties of isomers of C₄₈B₆N₆ heterofullerene with isolated and sequential BN substitutional patterns, *Inorganica Chim. Acta* 360 (2007) 1052-1062.
- [4] Erkok, S., Structure and electronic properties of heterofullerene C₃₀B₁₅N₁₅, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 684 (2004) 117-120.
- [5] Manaa, M. R., Xie, R. H., Smith Jr., V.H., Structure, vibrational, and electronic spectra of heterofullerene C₄₈(BN)₆, *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 101-105.
- [6] Wu, X., An, W., Zeng X.C., Chemical functionalization of boron-nitride nanotubes with NH₃ and amino functional groups, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12001-12006.
- [7] Parr, R. G., Yang W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1994).
- [8] Becke A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
- [9] Frisch, M.J., et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian 09, Revision D.01 (2013).
- [10] Tomic, S., Montanari, B., Harrison, N.M., The group III-V's semiconductor energy gaps predicted using the B3LYP hybrid functional, *Physica E* 40 (2008) 2125-2127.
- [11] Kruse, H., Goerigk, L., Grimme, S., Why the Standard B3LYP/6-31G* Model Chemistry Should Not Be Used in DFT Calculations of Molecular Thermochemistry: Understanding and Correcting the Problem, *J. Org. Chem.* 77 (2012) 10824-10834.
- [12] Biegler-Konig, F., Schonbohm, J. AIM2000 Version 2.0.
- [13] Bader, R. F. W., Tang, Y.H., Tal, Y.; Biegler-Konig, F.W. Properties of atoms and bonds in hydrocarbon molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 946-952.
- [14] O'Boyle, N.M., Tenderholt A.L., Langner, K.M., Cclib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms, *J. Comp. Chem.* 29 (2008) 839-845.
- [15] Dennington, R.D., Keith, T.A., Millam, J.M., GaussView 5.0 (2009).
- [16] Zahedi, E, Babaie, M., Bahmanpour, H., Adsorption properties of boroxol ring doped zigzag boron nitride nanotube toward NO molecule using DFT, *Int. J. Modern Phys. B.* 30 (2016) 1650101.
- [17] Zahedi, E., Yari, M., Bahmanpour, H., Adsorption of carbon monoxide on boroxol-ring-doped zigzag boron nitride nanotube: Electronic study via DFT, *Eur. Phys. J. Plus.* 131 (2016) 120.
- [18] Kumar, P. S. V., Raghavendra, V., Subramanian, V., Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding, *J. Chem. Sci.* 128 (2016) 1527-1536.
- [19] Zahedi, E., Seif, A., Exohedral chemical functionalization of C₄₈B₆N₆ with NH₃: Binding energies and electronic structures of C₄₈B₆N₆-(NH₃)_{n=1-6}, *Superlattices Microst.* 51 (2012) 290-299.

A theoretical study on the nature of formaldehyde adsorption on the C₅₈BN heterofullerene using DFT

Ehsan Zahedi* , Majid Mozafari, Malihe Arab

Chemistry Department, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran.

Submitted: 24 November 2019, Revised: 17 February 2020, Accepted: 28 February 2020

Abstract

In this research adsorption of formaldehyde on the external surface heterofullerene C₅₈BN has been studied by means of density functional theory using the B3LYP/6-31G(d) level of theory. Total electronic energies have been corrected by addition of two gCP and D3 correction terms. Adsorption of formaldehyde via the bonding of oxygen atom to boron and carbon atom to nitrogen leads to the delocalization of oxygen lone pairs to the empty orbital of boron atom, formation of a strong covalent bond and consequently stability of system. Topological parameters based on the AIM theory, density of state spectrums, and the maps of molecular electrostatic potentials indicated that the adsorption of formaldehyde on the studied positions are covalent in nature.

Keywords: C₅₈BN heterofullerene; Density functional theory; topological parameters; Density of states; Molecular electrostatic potentials.

*Corresponding author : Ehsan Zahedi

Address: Department of Chemistry, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Tel: 02332394530

E-mail: e_zahedi@iau-shahrood.ac.ir