



# بررسی اثر میدان الکترواستاتیک و یونی هیدروژن ( $H^+$ ) بر پارامترهای ساختاری و کوانتومی برهم کنش برموسیانید $BrCN$ با نانوخوشه $B_{12}N_{12}$ : با استفاده از نظریه تابعی چگالی

رضوان الوند<sup>۱</sup>، مهدی رضایی صامتی<sup>\*۲</sup> و رضا رجایی خراسانی<sup>۱</sup>

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد واحد تهران شمال، تهران، ایران<sup>۱</sup>

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران<sup>\*۲</sup>

**چکیده:** در این مقاله، تاثیر میدان الکترواستاتیک<sup>۱</sup> و میدان یونی هیدروژن ( $nH^+$ ) بر برهم کنش برموسیانید با نانوخوشه بور نیتريد ( $B_{12}N_{12}$ ) با استفاده از نظریه تابعی چگالی<sup>۲</sup> و نظریه تابع چگالی وابسته به زمان<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از ساختارهای بهینه شده پارامترهای ساختاری، الکتریکی، کوانتومی، ترمودینامیکی، انرژی جذب، نظریه کوانتومی اتم در مولکول<sup>۴</sup>، گرادیان چگالی کاهش یافته<sup>۵</sup>، ویژگی نوری غیرخطی<sup>۶</sup> و طیف های فرابنفش- مرئی<sup>۷</sup> محاسبه شده است. نتایج حاصل نشان داد که مقدار انرژی جذب، آنتالپی ( $\Delta H$ ) و انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) برای همه حالت های جذبی منفی بوده و فرایند جذب  $BrCN$  بر سطح  $B_{12}N_{12}$  از نظر ترمودینامیکی گرماده بوده و خود به خودی است. با افزایش قدرت میدان الکتریکی از  $SEF_{z=0.005}$  a.u تا  $SEF_{z=0.07}$  a.u و قدرت یونی انرژی جذب بیشتر شده و گاف انرژی نانوخوشه بطور قابل توجهی کاهش می یابد، بنابراین، حساسیت نانوخوشه بور نیتريد برای جذب و تشخیص ماده سمی برموسیانید در حضور میدان الکتریکی و یونی افزایش قابل توجهی می یابد.

**واژه های کلیدی:** نانوخوشه بورنیتريد، میدان الکتریکی و یونی، حسگر برموسیانید، نظریه تابعی چگالی، پارامترهای ساختاری و کوانتومی

mrsameti@malayeru.ac.ir\*

<sup>1</sup> Static electric field(SEF)

<sup>2</sup> Density Functional theory (DFT)

<sup>3</sup> Time dependent –DFT(TD-DFT)

<sup>4</sup> Quantum theory of atom in molecule(QAIM)

<sup>5</sup> Reduced density of gradient (RDG)

<sup>6</sup> Nonlinear optical properties(NLO)

<sup>7</sup> UV-visible



نیتروژن و کربن به وجود می‌آیند، ممکن است به صورت طبیعی یا در اثر فعل و انفعال ترکیبات متفاوت بوجود آید که به سرعت از طریق استنشاق یا تماس از راه پوست با قسمت‌های متفاوت بدن ترکیب شده و منجر به مسمومیت مرگ انسان یا سایر حیوانات می‌شود. اگر این ماده از طریق بلع یا استنشاق وارد بدن انسان شود به سرعت وارد خون شده و در دوزهای کم می‌تواند به تیوسیانات تبدیل شده که خطر کمتری دارد و از طریق ادرار دفع می‌شود. اما در دوزهای بالا بدن توانایی تبدیل آن به تیوسیانات را ندارد و باعث مسمومیت می‌شود. سیانور به قسمت‌هایی از بدن که به اکسیژن بسیار حساس هستند حمله می‌کند و مانع رسیدن اکسیژن به آن‌ها می‌شود. سیستم عصبی، ریه و قلب نخستین قسمت‌هایی هستند که سیانور آن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. هالو سیانیدها (مثل: ClCN، BrCN، و ICN) از جمله ترکیبات سمی از خانواده سیانورها هستند که تاثیر آنها بر بدن مشابه اثر هیدروژن سیانید است. این ترکیبات که در صنایع متفاوت شیمیایی تولید می‌شوند منجر به تلفات زیادی در انسانها و حیوانات و محیط زیست می‌شوند، به همین خاطر تهیه جاذب و حسگر مناسب این ترکیبات یک امر بسیار ضروری بوده و مورد توجه بسیاری از فعالیتهای تجربی و نظری شده است. نتایج حاصل پژوهش‌های اخیر ثابت کرده است که نانوذرات بعلت داشتن ساختارالکتریکی مناسب می‌توانند به‌عنوان جاذب و حسگر قابل استفاده ای برای این ترکیبات بکار روند [۲۹-۳۰]. با این هدف در این پروژه بر آن شدیم که تاثیر میدان یونی ( $nH^+$ ) و میدان الکترواستاتیک را بر جذب ماده سمی برموسیانید BrCN را بر نانوخوشه بور نیتريد  $B_{12}N_{12}$  مورد بررسی قرار داده و کارایی نانو خوشه در جذب و هشدار حضور این ماده آلاینده در محیط زیست را مقایسه کنیم. در این زمینه تاکنون هیچ گزارشی ارائه نشده است پس، نتایج حاصل این پژوهش می‌تواند پیشنهاد

## ۱- مقدمه

فولرنهای خانواده گروه سوم و پنجم جدول تناوبی ویژگی‌های منحصر به فرد ساختاری، الکترونیکی، مغناطیسی و نوری و همچنین، جذب و مشخص کردن بسیاری از ترکیبات سمی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۹-۱]. در بین این ترکیبات نانوخوشه بور نیتريد با دوازده اتم نیتروژن و دوازده اتم بور ( $B_{12}N_{12}$ ) بیشتر از سایر ترکیبات مورد بررسی نظری و تجربی قرار گرفته است. این ترکیب دارای پهنای باند گسترده، ثابت دی الکتریک، هدایت گرمایی بالا است. به همین خاطر برای مطالعه برهم-کنش آن با ترکیبات متنوع از جمله هالیدهای هیدروژن، کافئین، نیکوتین، آدنین، یوراسیل، آمینو اسیدها و ... مورد توجه گسترده قرار گرفته است [۱۰-۲۴]. بررسی نتایج جذب یون  $SCN^-$  بر روی نانو خوشه  $B_{12}N_{12}$  و  $B_{16}N_{16}$  خالص و جایگزین شده با آلومینیم نشان داد که جایگزین کردن آلومینیم انرژی جذب یون تیوسیانات را بر روی سطح  $AIB_{11}N_{12}$  به طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد و نانوخوشه جایگزین شده برای جذب مناسب‌تر است [۲۲]. بررسی دیگری نشان داد که جذب متانول و آسپیرین بر سطح نانوخوشه  $B_{12}N_{12}$  از نظر ترمودینامیکی مساعد بوده و از طرف دیگر جذب متانول رسانایی نانوخوشه را به مقدار قابل توجهی تغییر می‌دهد که این عامل در تهیه حسگر متانول نقش قابل توجهی دارد [۲۵]. مطالعه نظری برهم‌کنش گازهای  $O_3$ ،  $SO_2$ ،  $H_2S$  و  $H_2$  با نانوخوشه بورنیتريد نشاندار شده با نیکل و آلومینوم نشان داد که فرایند جذب در این حالت بسیار مساعدتر از حالت خالص است و ورود یک اتم ناخالص در این ساختار جذب این ترکیبات را بهتر می‌کند [۲۶-۲۸]. ترکیبات متنوع سیانوری که از ترکیب

روابط ۳ تا ۱ محاسبه شده است. در این روابط مقدار انرژی  $BrCN/B_{12}N_{12}$ ،  $BrCN$  و  $B_{12}N_{12}$  به ترتیب انرژیهای کمپلکس نانو خوشه بور نیتريد و برموسیانید، برموسیانید خالص و نانو خوشه بور نیتريد خالص است، نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۱ آورده شده است.

$$E_{ads} = E_{BrCN/B_{12}N_{12}} - (E_{B_{12}N_{12}} + E_{BrCN}) \quad (1)$$

$$\Delta G = G_{BrCN/B_{12}N_{12}} - (G_{B_{12}N_{12}} + G_{BrCN}) \quad (2)$$

$$\Delta H = H_{BrCN/B_{12}N_{12}} - (H_{B_{12}N_{12}} + H_{BrCN}) \quad (3)$$

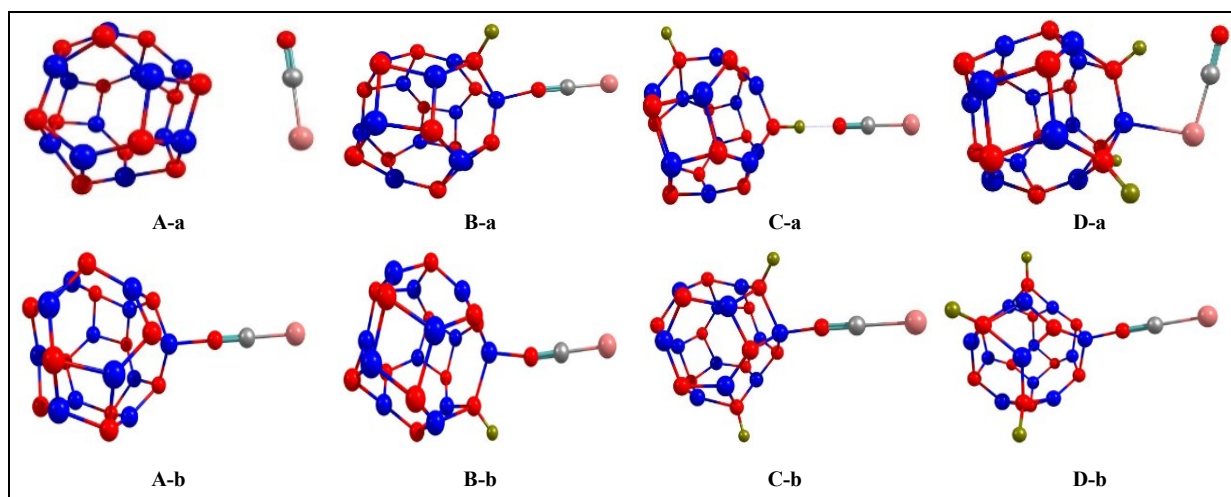
همچنین، محاسبات نظریه اتم در مولکول (AIM) برای تعیین پارامترهای توپولوژی پیوند، گرادیان چگالی کاهش یافته (RDG)، ضرایب قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری غیر خطی اپتیکی، ممان دوقطبی و چگالی بار NBO استفاده شده و نتایج مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از نتایج انرژی های بالاترین ارییتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین ترین ارییتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)، انرژی گاف  $(E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO})$  پتانسیل شیمیایی  $(\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2)$  سختی  $(\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2)$  و پارامترهای انتقال بار  $(\Delta N = -\mu/\eta)$  برای تمام مدل های جذبی محاسبه شدند و نتایج در جدول ۲ جمع آوری شده است [۳۲-۳۶].

مناسبی برای تهیه جاذب قوی یا حسگر حساس نسبت به برموسیانید در صنعت و محیط زیست باشد.

## ۲- روش محاسباتی

در این پژوهش، به منظور بررسی اثر جذب برموسیانید بر سطح نانوخوشه  $B_{12}N_{12}$  خالص و نشاندار شده با  $(H^+, H^+, H^+)$  از نمادهای **D**، **C**، **B**، **A** استفاده شده است، و به منظور مشخص کردن جهت یابی برموسیانید از دو انتهای برم و نیتروژن از زیروندهای **a** و **b** استفاده شده است. همه ساختارهای ممکن جذبی مورد بررسی قرار گرفته و ساختارهای که پایدار بوده و فاقد فرکانس ارتعاشی منفی بودند را با نظریه تابعی چگالی و در سطح نظری  $\omega B97XD/6-31G(d, p)$  با استفاده از نرم افزار گوسین

۰۹ [۳۱] بهینه کرده و همه نتایج حاصل از ساختاری بهینه در شکل ۱ جمع آوری شده است. در این محاسبه مقادیر بحرانی برای انرژی و جابجایی بر حسب هاتری عبارتند از:  $(Max. Force=0.00044)$ ،  $(Displace=0.0018)$ . با استفاده از ساختارهای بهینه شده انرژی جذب و پارامترهای ترمودینامیکی بر اساس



شکل ۱: ساختارهای بهینه شده برهم کنش برموسیانید بر روی سطح نانو خوشه خالص و نشاندار شده با  $(H^+, H^+, H^+)$  مدهای A-a تا D-b. (در اینجا رنگ قرمز، آبی، صورتی و سبز مربوط به اتم های نیتروژن، بور، کربن، برم و هیدروژن است)

## ۳-۱ بررسی پارامترهای ساختاری جذب

## ۳. نتایج و بحث



بورنیتريد محاسبه شده است. نتايج حاصل نشان می-دهد که طول پیوند در گستره ۱/۵۲ تا ۲/۶۳ انگسترم و زاویه پیوند نیز از ۸۵ تا ۱۱۵ درجه در تغییر است. مقایسه نتايج نشان می-دهد که کوتاهترین فاصله پیوند مربوط به مدل D-b و بیشترین طول پیوند نیز مربوط به مدل A-a است. در ضمن با استفاده از انرژی پتانسیل ساختارهای بهینه شده انرژی جذب همه مدلها بر اساس رابطه ۱ محاسبه شده و نتاج حاصل در جدول ۱ جمع آوری شده است.

۱. جمع آوری شده است.  
اربیتهای پیوندی (NBO) ترکیب برمو سیانید مثبت بوده و نشان می دهد این ترکیب اثر الکترون دهنده گی بر نانوخوشه دارد و با افزایش تعداد یونهای هیدروژن بار مثبت بیشتر شده و قطبیت مولکول نانو بیشتر می-شود و این عامل نشان می دهد پیوند نانو با برمو سیانید قوی تر شده است. روند تغییرات انرژی جذب، پارامترهای ترمودینامیکی و ممان دو قطبی در مدلهای جذبی b بصورت زیر تغییر می-کند: D-b>C-b>A-b. در حالیکه روند تغییرات پارامترهای فوق در مدلهای جذبی a بعلاوه تغییر جهت یابی جذب برمو سیانید بر روی نانو خوشه منظم نبوده و روند زیر بر قرار است:

C-a>B-a>D-a>A-a  
آنست که بین ممان دو قطبی و بار NBO با انرژی جذب و پارامترهای ترمودینامیکی رابطه خطی مستقیمی بر قرار است، یعنی با افزایش ممان دو قطبی یا بار NBO انرژی جذب بیشتر و فرایند جذب خودبه خودی تر می شود و از طرف دیگر، هرچقدر تعداد  $H^+$  بیشتر شود طبیعت نانوخوشه بیشتر می-شود و فرایند جذب برموسیانیید بر نانوخوشه مساعدتر می-شود که از این ویژگی می توان در ساخت فیلتر و جاذب این ترکیب در صنعت استفاده کرد. فرکانسهای ارتعاشی و کششی پیوند در ناحیه فروسرخ برای تمام مدلهای جذبی محاسبه شده و نتایج حاصل از طیف های IR در شکل ۲ آورده شده است. بررسی نتایج نشان

نتایج حاصل از ساختارهای بهینه شده نشان می-دهد، زمانی که برموسیانیید را از سمت برم به اتم بور نانوخوشه متصل می-کنیم. پس از بهینه شدن ساختارها، برم از نانوخوشه دورتر شده و به سمت یونهای  $H^+$  تمایل پیدا می-کند، در حالیکه اگر از سمت نیتروژن نزدیک کنیم بطور محکم به بور متصل می-شود. با استفاده از نتایج ساختارهای بهینه شده پارامترهای ساختاری از جمله طول پیوند  $d(BrCN^-)$  (B12N12) و زاویه پیوند بین برمو سیانید و نانوخوشه

جدول ۱: انرژی جذب ( $E_{adi}$ )، آنتالپی ( $\Delta H$ ) و تغییر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) برحسب کیلو کالری برمول و ممان دو قطبی (d) برحسب دبی و چگالی بار NBO برمو سیانید همه مدلهای جذبی A-a تا D-b

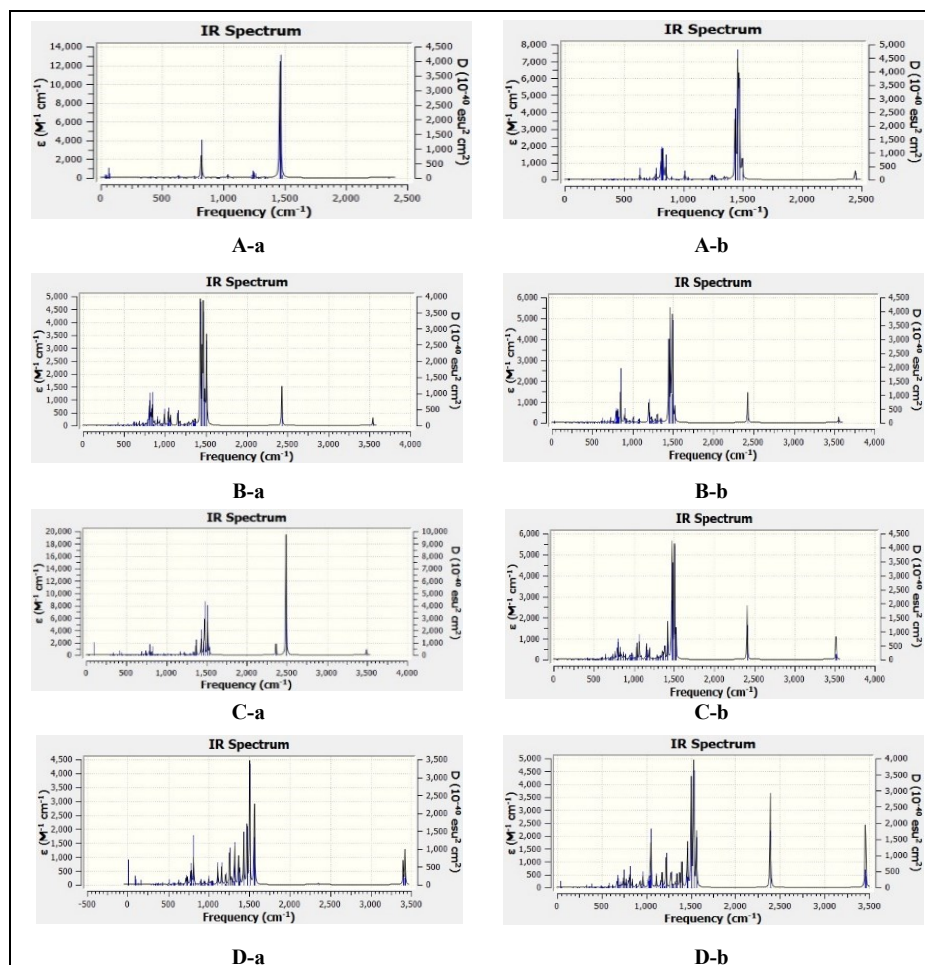
Model	$E_{adi}$	$\rho(NBO)$	d	$\Delta G$	$\Delta H$
A-a	-۲۲/۸۶	۰/۰۲	۲/۷۶	-۲۱/۱۸	-۲۲/۱۶
A-b	-۲۳/۶۸	۰/۲۰	۲/۸۶	-۲۲/۰۷	-۲۳/۸۰
B-a	-۳۵/۱۴	۰/۳۵	۱/۰/۱۴	-۲۳/۰۲	-۳۳/۳۸
B-b	-۳۵/۰۱	۰/۳۲	۹/۹۱	-۲۳/۲۸	-۳۳/۳۲
C-a	-۳۸/۹۶	۰/۲۴	۷/۵۱	-۲۹/۱۱	-۳۷/۷۱
C-b	-۶۷/۵۱	۰/۴۳	۶/۲۱	-۵۴/۶۵	-۶۵/۱۹
D-a	-۳۳/۵۰	۰/۳۰	۷/۹۶	-۱۸/۴۴	-۳۰/۸۷
D-b	-۱۱۴/۷۰	۰/۵۰	۱۰/۴۲	-۹۷/۶۴	-۱۱۱/۵۰

با بررسی نتایج جدول ۱ مشاهده می-شود که انرژی جذب، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس همه حالتها ی جذبی منفی بوده که نشان می-دهد فرایند جذب گرماده بوده و از نظر ترمودینامیکی خود به خودی است. نکته قابل توجه آن است که فرایند جذب مدل D-b از نظر ترمودینامیکی خود به خودی تر بوده و بیشترین انرژی را آزاد می کند و مدل A-a کمترین انرژی را آزاد کرده و فرایند جذب آن کمتر خودبه خودی است. نکته جالب توجه آنست که با وارد کردن یونهای هیدروژن ممان دو قطبی سیستم افزایش قابل توجه می-یابد زیرا ساختار تقارنی نانوخوشه تغییر کرده و مولکول قطبی تر می شود و همین عامل باعث می شود تا پیوند برمو سیانید بر نانوخوشه محکم تر شود. مجموع بار طبیعی



جهت نیتروژن آن مشهودتر است. نتایج این بررسی نیز ثابت می کند که بین نانو خوشه و برم سیانید پیوند مستحکمی از سر نیتروژن بر قرار شده است. نتایج محاسبات پارامترهای ترمودینامیکی را نیز این موضوع را تایید می کند.

می دهد که در این طیفها نوار جذبی قوی در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۰۰ و ۸۰۰ ظاهر شده که به ترتیب به کشش پیوند  $\text{C}\equiv\text{C}$  و  $\text{Br}-\text{C}$  مربوط است و با وارد شدن یونهای  $\text{H}^+$  و کشش پیوند های  $\text{N}-\text{B}$  و  $\text{N}-\text{H}$  در گستره  $\text{cm}^{-1}$  ۲۵۰۰ تا ۳۵۰۰ ظاهر می شود. که ارتعاش پیوند  $\text{N}-\text{B}$  در مدل های جذبی **b** یعنی پیوند برم سیانید از



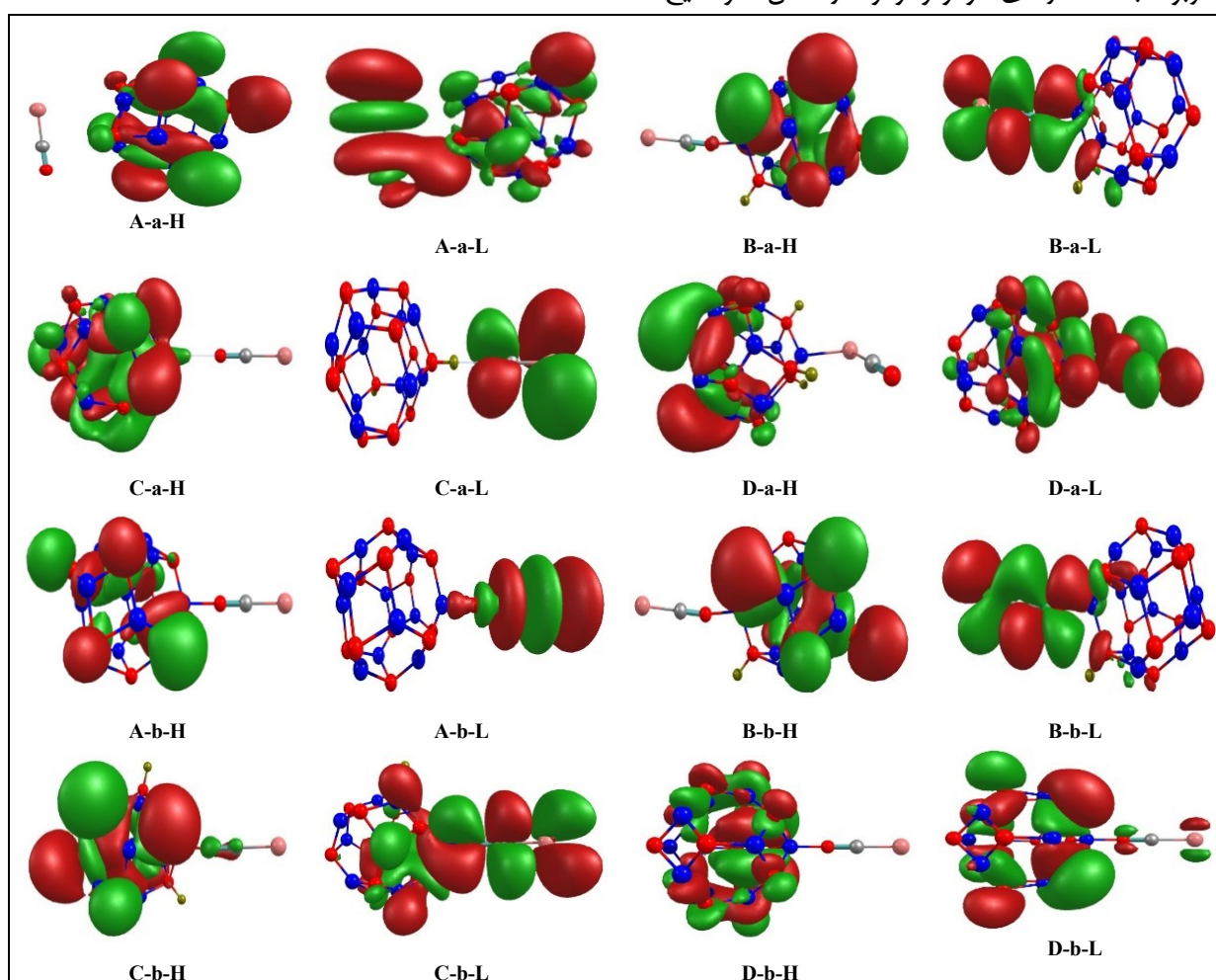
شکل ۲: طیف های ریز قرمز لومو برای جذب برم سیانید بر روی نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یونهای  $\text{H}^+$  مدل های جذبی A-a تا D-b

### ۳-۲- پارامترهای کوانتومی و اربیتال های هومو<sup>۸</sup> و لومو<sup>۹</sup>

High occupied molecular orbital<sup>۸</sup>  
Low unoccupied molecular orbital<sup>۹</sup>

محاسبات کوانتومی در جداول ۲ و S1 ضمیمه ارائه شده است. براساس نتایج حاصل از شکل ۳ مشاهده می‌شود که در تمام مدل‌های جذبی بیشترین چگالی ابر الکترونی اربیتال‌های هومو بر سطح نانوخوشه متمرکز شده است که این عامل نشان می‌دهد سطح نانوخوشه در اثر القایی الکترون دهندگی برموسیانید سرشار از الکترون شده و برای حمله گونه‌های الکترون دوست مناسب تر است.

بالترین اربیتال مولکولی اشغال شده (هومو) و پایین‌ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده (لومو)، از مهمترین پارامترهای هستند که از آنها می‌توان برای بررسی رفتار الکتریکی سیستم‌ها و تغییر رسانایی آنها استفاده کرد. براین اساس همه محاسبات اربیتال‌های هومو و لومو و انرژی مربوطه برای نانوخوشه بور نیتريد در حضور برموسیانید و میدان الکتریکی و یونی برای تمام حالت‌های جذبی محاسبه شده و نتایج محاسبات مربوط به ساختارهای هومو و لومو در شکل ۳ و نتایج



شکل ۳: ساختارهای فضایی اربیتال‌های هومو و لومو برای جذب برموسیانید بر روی نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یونهای  $H^+$  مدل‌های جذبی A-

NBO همخوانی قابل توجهی دارد. نکته قابل توجه آنست با افزایش تعداد یون های هیدروژن و قوی تر شدن میدان یونی باعث می‌شود که تراکم اربیتال هومو اطراف نانو بطور قابل توجهی نسبت به حالت اولیه

در حالی که، بیشترین چگالی اربیتال‌های لومو بر روی سطح برموسیانید متمرکز بوده که نشان می‌دهد سطح برموسیانید برای حمله گونه‌های هسته دوست مناسب‌تر است. این نتایج با میزان بار اربیتال‌های طبیعی



الکترونی سیستم که نشان دهنده پایداری کمپلس نانو و برموسیاید است، منفی تر شده پس ترکیب حاصل پایدارتر است که این ویژگی با نتایج انرژی جذب و ویژگی ترمودینامیکی سیستم همخوانی بسیار خوبی دارد. همانطور که در قسمت بالا گفته شد، ترکیب D-a پایدارترین ترکیب بوده و ترکیب A-a ناپایدارترین ترکیب است. بررسی نتایج پارامتر بار  $\Delta N$  در همه مدلها مثبت است که نشان دهنده انتقال ابر الکترونی از برموسیاید به سمت نانو خوشه می باشد که این نتیجه با نتایج هومو و لومو و بار اربیتالهای طبیعی پیوندی همخوانی خوبی دارد و ثابت می کند که اولاً برموسیاید نقش دهنده الکترون را دارد و ثانیاً با افزایش تعداد یونهای هیدروژن این اثر بیشتر می کند و ترکیب هم قطبی تر شده و ویژگی الکتریکی آن بیشتر می شود که این امر در شناسایی برموسیاید در محیط زیست از اهمیت زیادی برخوردار است.

افزایش یافته و به دنبال آن واکنش پذیری نیز افزایش می یابد. با استفاده از انرژی های هومو و لومو توصیف-گرهای کوانتومی مانند انرژی پهنای باند، پتانسیل الکتروشیمیایی، سختی کروی، و پارامترهای انتقال بار محاسبه شده و نتایج در جدول ۲ آورده شده است. بررسی نتایج جدول ۲ نشان می دهد که با جذب برموسیاید و قرار گرفتن یونهای هیدروژن بر نانوخوشه رفتار الکتریکی ترکیب تغییر می کند، بطوریکه در سطح انرژی هومو و لومو کاهش محسوسی مشاهده می شود که حاکی از اثر الکترون دهنده گی برموسیاید بر نانوخوشه است. نکته قابل توجه آنست که در اثر فرایند جذب و نشاندار کردن انرژی گاف کاهش چشم گیری داشته که نشان می دهد رسانایی نانوخوشه افزایش می یابد که این عامل در استفاده از نانو خوشه بعنوان حسگر این ترکیب دارای اهمیت زیادی است. سختی کروی سیستم نیز کاهش یافته است که بیان می کند ترکیب مورد نظر فعال است. اما پتانسیل شیمیایی

جدول ۲: پارامترهای کوانتومی جذب برموسیاید بر روی نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یونهای  $H^+$  مدل های جذبی A-a

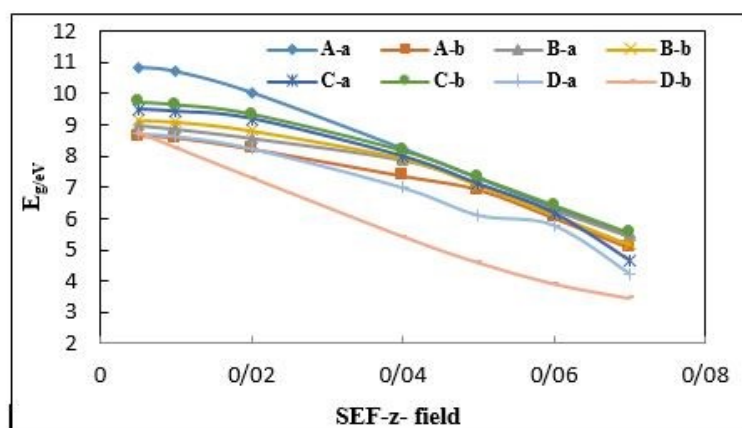
تا D-b

Model	A-a	A-b	B-a	B-b	C-a	C-b	D-a	D-b
$E_{HOMO}/eV$	-۹/۹۰	-۸/۹۴	-۱۲/۶۹	-۱۲/۶۷	-۱۶/۵۲	-۱۶/۴۸	-۲۱/۲۸	-۲۰/۱۴
$E_{LUMO}/eV$	-۰/۹۹	-۰/۲۸	-۳/۶۱	-۳/۵۱	-۷/۰۰	-۶/۷۳	-۱۲/۸۱	-۱۰/۹۹
$\eta/eV$	۵/۴۴	۴/۳۲	۴/۵۴	۴/۵۸	۴/۷۵	۴/۸۷	۴/۲۳	۴/۵۷
$\mu/eV$	-۴/۴۵	-۴/۶۱	-۸/۵۶	-۸/۰۹	-۱۱/۷۶	-۱۱/۶۱	-۱۷/۰۴	-۱۵/۵۷
$\Delta N$	۰/۸۱	۱/۰۶	۱/۷۹	۱/۷۶	۲/۴۷	۲/۳۸	۴/۰۲	۳/۴۰
$E_{gap}/eV$	۱۰/۸۹	۸/۶۵	۹/۰۸	۹/۱۶	۹/۵۱	۹/۷۴	۸/۴۶	۹/۱۴

رسانایی سیستم بیشتر شده و حساسیت نانو برای هشدار وجود برموسیاید سمی در محیط افزایش یافته است، که این ویژگی برای ساخت حسگر حساس برای شناسایی و هشدار وجود این ترکیب در محیط زیست بسیار مهم است. نکته جالب توجه دیگر آنست که شیب تغییرات گاف انرژی با میدان الکتریکی خارجی برای مدل D-b بسیار تند بوده و نشان دهنده آنست که این ترکیب در حضور میدان خارجی حساسیت بیشتری برای تشخیص برموسیاید سمی در

به منظور بررسی اثر میدان الکتریکی خارجی بر رفتار الکتریکی سیستم و رسانایی نانوخوشه از میدان های ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۵ و ۰/۰۷ واحد اتمی (a.u) استفاده شده است که در آن یک واحد اتمی معادل ۵۱۴/۲۲۴ ولت بر نانومتر (V/nm) است. نتایج حاصل از محاسبات در نمودار شکل ۴ ارائه شده است. بررسی نتایج نشان می دهد در تمام مدل های جذبی با افزایش قدرت میدان خارجی گاف انرژی به مقدار قابل توجهی کاهش می یابد که نشان می دهد

محیط زیست دارد. نتایج کلی اینکار نشان می‌دهد وارد کردن میدان خارجی قوی باعث افزایش حساسیت و انتخابگری نانو خوشه به ترکیب مورد نظر می‌شود و بهتر است حسگر مورد نظر در میدانهای قوی استفاده شود که هم دقیق تر و هم از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر است. با استفاده از نرم افزار گوس سام [۳۷] نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی جزئی<sup>۱</sup> مربوط به همه مدل‌های جذبی کمپلکس برموسیانید و نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یونهای هیدروژن در شکل ۵ رسم شده است.



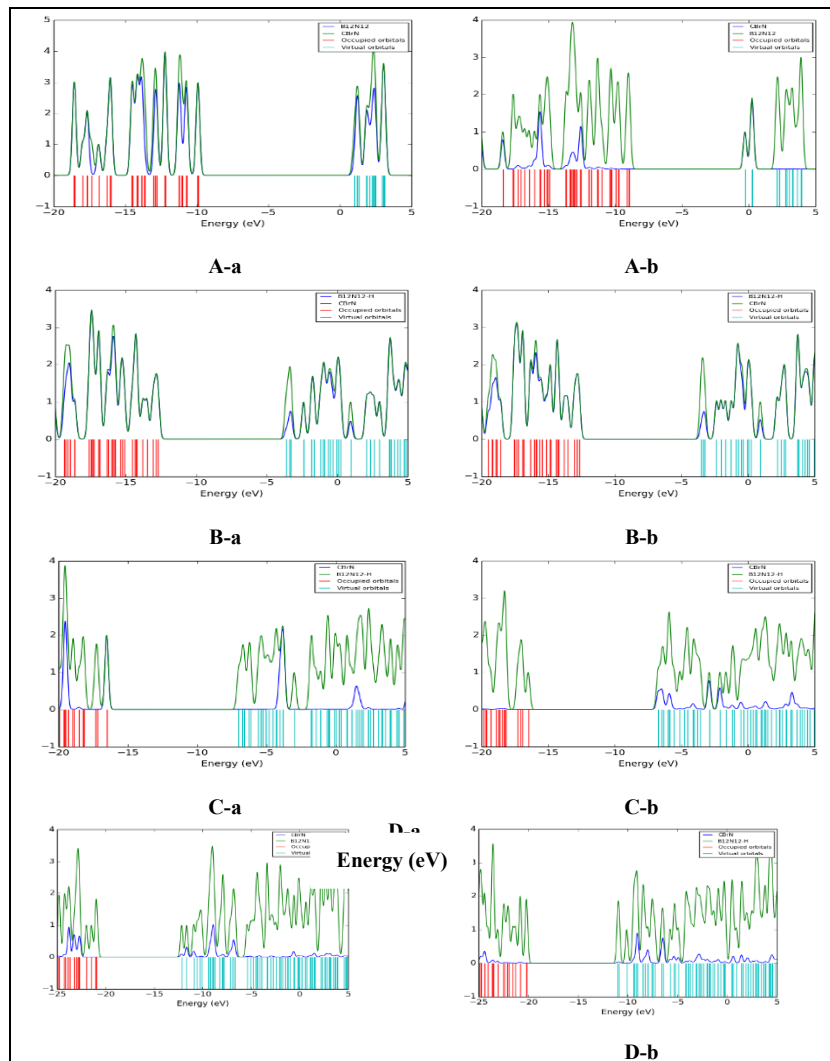
شکل ۴: نمودار روند تغییرات انرژی گاف برای جذب برموسیانید بر روی نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یونهای  $H^+$  مدل‌های جذبی A-a تا D-b در حضور میدان الکتریکی ۰/۰۵ تا ۰/۰۷ a.u.

در این اشکال نمودارهای سبز رنگ و آبی به ترتیب مربوط چگالی حالت‌های الکترونی جزئی مولکول نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یون های هیدروژن و مولکول برموسیانید که در گستره انرژی ۲۵- تا ۵ الکترون ولت است. بررسی دقیق این نمودارها نشان می‌دهد تعداد پیک های نانو خوشه هم بیشتر و هم بالاتر از پیک های برموسیانید است که این امر ناشی از وجود تعداد اتمها و اربیتالهای متنوع در نانوخوشه است. نکته جالب توجه آنست که با افزایش تعداد یونهای هیدروژن تعداد انتقالات الکترونی افزایش می‌یابد و تعداد قله ها بیشتر می شود. این عامل دو ویژگی دارد، نخست آنکه رسانایی نانوخوشه بیشتر می‌شود و دوم آنکه خاصیت فعالیت نوری نانوخوشه مشهودتر می‌شود و می توان آنرا با دستگاههای طیف بینی شناسایی کرد. همانگونه که مشاهده می‌شود، با جذب برموسیانید برهم کنش اربیتالهای هومو و لومو نانوخوشه و برموسیانید در حالت مدل جذبی A-a بیشترین و در مدل D-b کمترین است. بیشترین هم پوشانی اربیتالها در ناحیه هومو رخ داده است و این موضوع حاکی از آنست که الکترونهای پای (Π) برموسیانید بیشترین برهم کنش اثر القایی را با اربیتالهای نانوخوشه داشته و این عامل باعث کاهش انرژی گاف شده است. پس، رسانایی نانوخوشه را افزایش می یابد.

<sup>۱</sup> Partial density of state (PDOS)



**PDOS**



شکل ۵: نمودارهای PDOS برای جذب برموسیانید بر روی نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یونهای  $H^+$  مدلهای جذبی A-a تا D-b

باشد نشان دهنده پیوند کووالانسی قوی، اگر هر پارامتر دو مثبت باشند مربوط به پیوند یونی یا الکترواستاتیک بوده و اگر مقدار  $H_{BCP} < 0$  و  $\nabla^2\rho > 0$  نشان دهنده پیوند کووالانسی متوسط است. نتایج حاصل از محاسبه نظریه اتم در مولکول در جدول ۳ جمع‌آوری شده است.

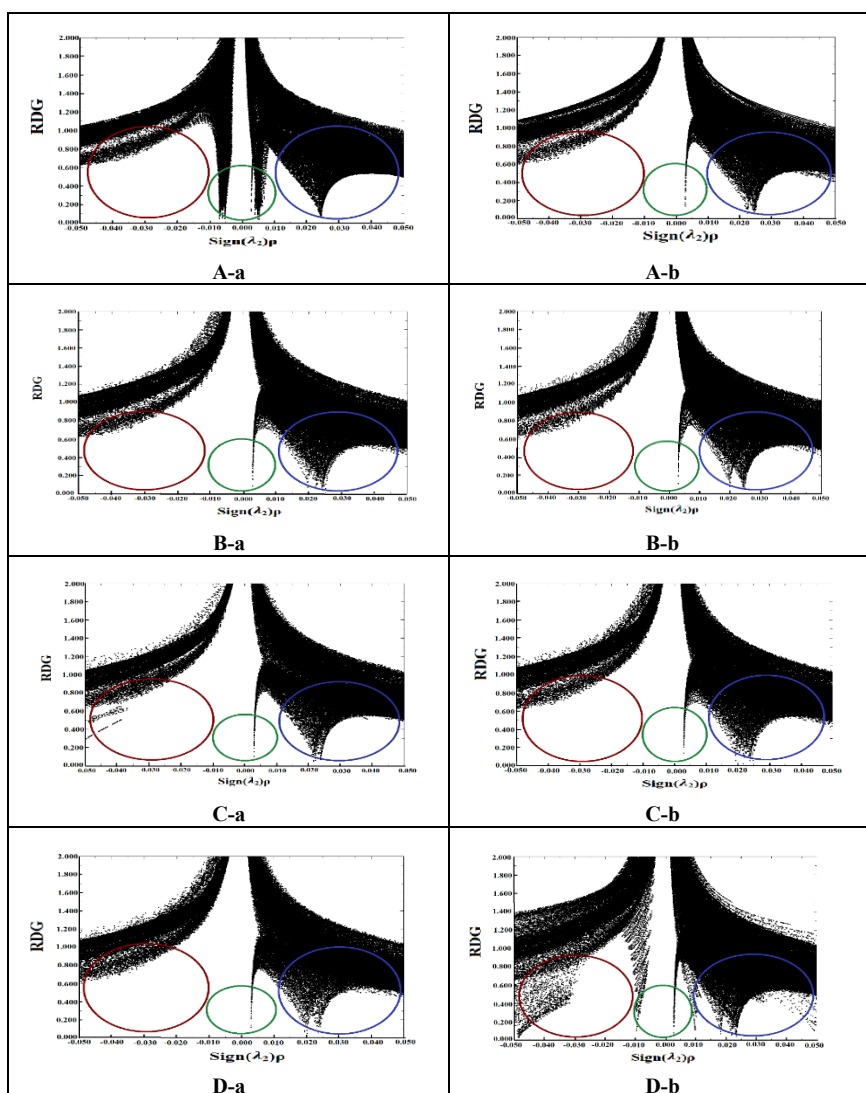
**۳-۳ نظریه کوانتومی اتم در مولکول**

نظریه کوانتومی اتم در مولکول یکی از روش‌های مهم در درک ماهیت ویژگی پیوند بین نانو و جذب شونده است [۳۸]. چگالی الکترونی کل ( $\rho$ )، چگالی الکترونی لاپلاس ( $\nabla^2\rho$ )، انرژی جنبشی ( $G_{BCP}$ )، انرژی الکترونی کل ( $H_{BCP}$ )، انرژی پتانسیل ( $V_{BCP}$ )، مقادیر ویژه ماتریس هس ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ) در نقطه بحرانی پیوند<sup>۱۱</sup> (BCP) نانوخوشه  $B_{12}N_{12}$  محاسبه شده و نتایج در جدول ۳ گرد آوری شده است. بر اساس نتایج نظریه اتم در مولکول اگر مقادیر  $\nabla^2\rho < 0$  و  $H_{BCP} < 0$

<sup>۱۱</sup> Bonding critical point

جدول ۳: پارامترهای توپولوژی مربوط به نظریه اتم در مولکول جذب برم سیانید بر روی نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یونهای  $H^+$  مدل‌های جذبی A-a تا D-b

Model	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$G(r)$	$V(r)$	$H(r)$	EFL	LOL
A-a	-/۰.۰۵۳	-/۰.۱۶۰	-/۰.۰۳۵	-/۰.۰۲۸	-/۰.۰۰۶	-/۰.۱۷۰	-/۱۱۶۷
A-b	-/۰.۹۷۱	-/۳۷۲۶	-/۱۴۹۹	-/۲.۰۶۷	-/۰.۵۶۷	-/۱۳۳۶	-/۲۸۲۰
B-a	-/۱۱۶۶	-/۴۱۷۱	-/۱۷۷۸	-/۲۵.۱۳	-/۰.۷۳۵	-/۱۶۸۰	-/۳۱۰۱
B-b	-/۱۱۴۹	-/۴۲۴۳	-/۱۷۷۶	-/۲۴۹۹	-/۰.۷۱۶	-/۱۶۱۶	-/۳۰۵۱
C-a	-/۰.۵۶۸	-/۱۴۷۵	-/۰.۴۱۲	-/۰.۴۵۷	-/۰.۰۴۴	-/۲۵۳۹	-/۳۶۸۵
C-b	-/۱۳۱۷	-/۴۴۵۹	-/۱۹۹۳	-/۲۸۷۲	-/۰.۸۷۸	-/۱۹۴۳	-/۳۲۹۳
D-a	-/۰.۴۸۶	-/۰.۸۹۵	-/۰.۴۹۸	-/۰.۷۷۲	-/۰.۲۷۴	-/۱۲۲۶	-/۲۷۲۱
D-b	-/۱۴۴۹	-/۴۶۴۴	-/۲۱۷۸	-/۳۱۹۶	-/۱.۰۱۷	-/۲۱۷۶	-/۳۴۵۲



شکل ۶: نمودارهای RDG برای جذب برم سیانید بر روی نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یونهای  $H^+$  مدل‌های جذبی A-a تا D-b



با نانو خوشه در این حالت قوی تر از بقیه است. که با نتایج ترمودینامیکی هم خوانی خوبی دارد در حالیکه در مدل A-a پیوند واندروالسی بیشترین اهمیت را دارد اما ناحیه تدافعی در تمام مدلها روند یکسانی دارد. این عامل نشان می دهد که برموسیانید به خوبی جذب نانو خوشه می شود و از آن می توان برای تهیه فیلتر یا جاذب استفاده کرد. در واقع نتایج این قسمت کامل با نتایج ترمودینامیکی هم خوانی دارد.

۳-۵ قطبش پذیری<sup>۱۵</sup> ( $\alpha$ ) و ابرقطبش پذیری<sup>۱۶</sup> ( $\beta$ ) با استفاده از نظریه ایتیکی غیر خطی<sup>۱۷</sup> (NLO) [۴۰-۴۲] ویژگی نوری سیستم مثل قطبش پذیری ( $\alpha$ ) و نخستین ابرقطبش پذیری ( $\beta$ ) و ممان دوقطبی ( $\mu$ ) محاسبه شده و نتایج حاصل در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴: پارامترهای قطبش پذیری، و ابرقطبش پذیری و ممان دوقطبی جذب برموسیانید بر روی نانو خوشه خالص و نشاندار شده با یونهای  $H^+$  مدلهای جذبی A-a تا D-b

	$\mu_{tot}$	$\alpha$	$\beta$
A-a	۷/۰۸	۱۶۷/۵۴	۱۴۹/۰۲
B-a	۳/۹۹	۱۷۹/۰۹	۳۷۹/۹۳
C-a	۲/۹۵	۱۷۴/۷۹	۳۵۸/۵۸
D-a	۳/۱۳	۱۹۵/۱۳	۵۳۰/۱۰
A-b	۲/۴۱	۱۷۸/۲۱	۲۲۸/۵۸
B-b	۳/۸۹	۱۷۹/۰۵	۳۶۷/۵۳
C-b	۴/۰۳	۱۸۰/۴۸	۴۷۸/۸۹
D-b	۴/۱۰	۱۷۹/۱۴	۴۱۸/۹۴

بررسی نتایج جدول ۴، نشان می دهد که ممان دوقطبی نانو خوشه بورنیتريد با جذب برموسیانید و یون هیدروژن افزایش می یابد که این عامل در بررسی ویژگی نوری سیستم قابل توجه است. تغییرات قطبش پذیری اندک بوده و در گستره ۱۶۷/۵۴ تا ۱۹۵/۱۳a.u تغییر می کند که بیشترین تغییر مربوط به

براساس نتایج محاسبه شده جدول ۳، در تمام مدلهای بررسی شده مقادیر لاپلاس مثبت،  $H(BCP)$  منفی، که نشان می دهد پیوند بین نانو خوشه  $B_{12}N_{12}$  و  $BrCN$  از نوع پیوند کووالانسی متوسط یعنی هم خاصیت کووالانسی و هم خاصیت قطبی دارد، که این خاصیت با توجه به اثر الکترون دهنده برمو سیانید و انتقال چگالی بار از برموسیانید به سمت نانو خوشه قابل پیش بینی می باشد یکی دیگر از پارامترهایی که برای بررسی خصلت پیوندها استفاده می شود دو تابع تمرکز الکترونی<sup>۱۲</sup> ELF و موقعیت اربیتالهای متمرکز<sup>۱۳</sup> LOL هستند. بر اساس اطلاعات کوانتومی هرگاه مقادیر  $ELF < 0.5$  و  $LOL < 0.5$  باشد، نشان می دهد در ناحیه پیوندی الکترونها متمرکز نبوده و به سمت گونه الکترون گاتیوتر تمایل دارند که این موضوع ثابت می کند پیوند نانو خوشه و برموسیانید از نوع قطبی بوده که نتایج نظریه اتم در مولکول هم را تایید می کند.

### ۳-۴ گرادیان چگالی کاهش یافته<sup>۱۴</sup> (RDG)

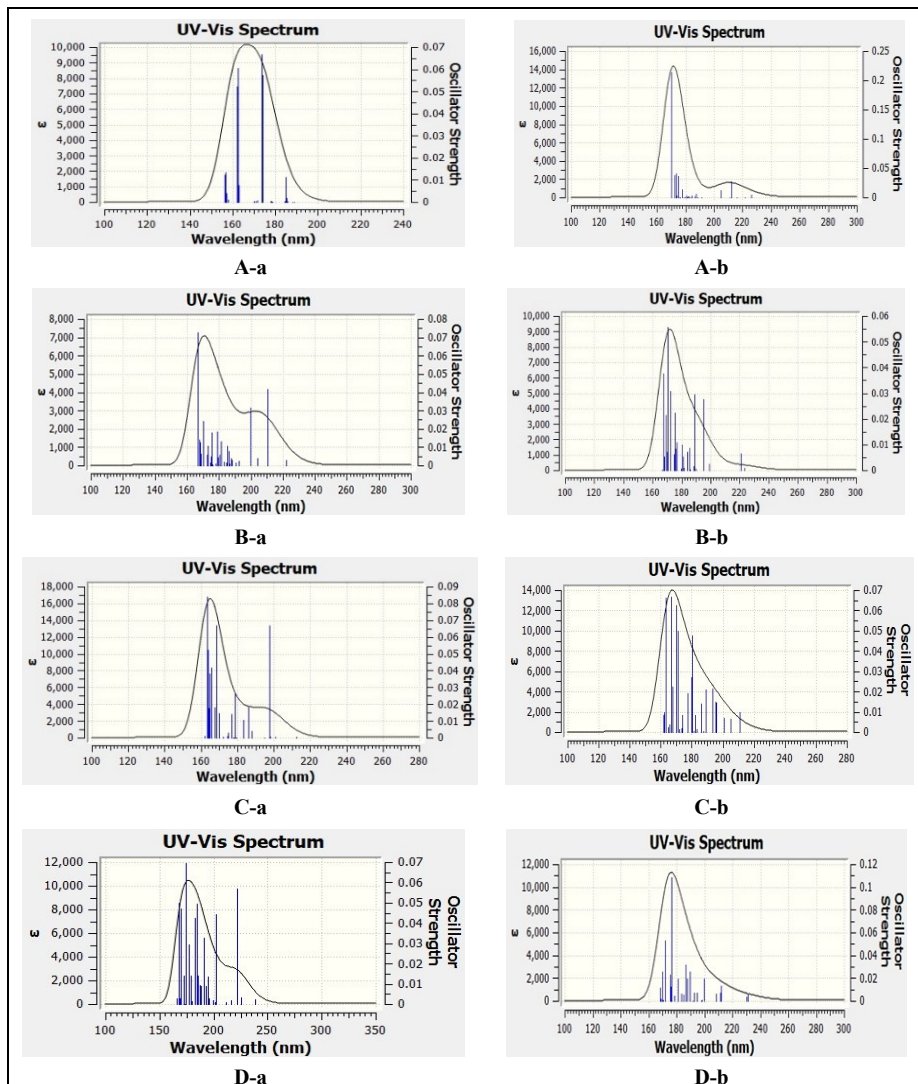
یکی دیگر از روشهای بررسی ماهیت پیوند استفاده از نمودارهای گرادیان چگالی کاهش یافته است که بر اساس رفتار غیر کووالانسی پیوند بنا شده است [۳۹]. در این نمودارها محور افقی  $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$  و محور عمودی مقادیر RDG است که براساس اندیس برهم کنش غیر کووالانسی استخراج شده است. نتایج مربوط به نمودارهای RDG در شکل ۶ ارائه شده است. در این شکل نواحی که با دایره های قرمز، سبز و آبی مشخص شده مربوط به نواحی پیوند الکترو استاتیک، واندروالسی و تدافعی است. نکته قابل توجه آنست در مدل D-b بیشترین تراکم RDG در ناحیه پیوندی متمرکز بوده و نشان می دهد پیوند برموسیانید

<sup>۱۵</sup> Polarizability  
<sup>۱۶</sup> Hyper polarizability  
<sup>۱۷</sup> Non- linear optical

<sup>۱۲</sup> Electron localization function  
<sup>۱۳</sup> Localized orbital locator  
<sup>۱۴</sup> Reduced density gradient

کمترین مقدار آن مربوط به مدل A-a (۱۴۹/۰۲) می باشد که نشان می دهد ترکیب مورد نظر از نظر خاصیت نوری فعال بوده و از این خاصیت می توان برای شناسایی برموسیانید استفاده می شود.

مدل D-a و کمترین مقدار تغییر مربوط به مدل A-a است. که با نتایج انرژی جذب هم خوانی بسیار خوبی دارد. در حالی که، پارامتر ابر قطبش پذیری سیستم به مقدار قابل توجهی تغییر پیدا می کند و بیشترین مقدار ابر قطبش پذیری مربوط به مدل D-a (۵۳۰/۱۰.a.u) و



شکل ۷: طیف های UV-visible برای جذب برموسیانید بر روی نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یونهای  $H^+$  مدل های جذبی A-a تا D-b

قسمت بر آن شدیم که طیف های مرئی و فرابنفش این ترکیبات را با روش نظریه تابع چگالی وابسته به زمان (TD-DFT) بررسی کرده و ۲۰ حالت برانگیخته را مورد بررسی قرار دهیم. نتایج حاصل در شکل ۷ و

### ۳-۶ حالت برانگیخته و طیف UV-visible

با توجه به بررسی های قبلی ملاحظه می شود که ترکیب برموسیانید با نانوخوشه بورنیتريد می تواند ویژگی نوری داشته باشد. برای همین منظور، در این





بیشترین طول پیوند نیز مربوط به مدل A-a می باشد. روند تغییرات انرژی جذب، پارامترهای ترمودینامیکی و ممان دو قطبی در مدل‌های جذبی b و a بصورت زیر تغییر می کند:  $D-b > C-b > B-b$  و  $b > A-b$  و  $C-a > B-a > D-a > A-a$ . بررسی ویژگی کوانتومی سیستم نشان داد که در اثر فرایند جذب و نشاندار کردن نانوخوشه انرژی گاف کاهش چشم‌گیری داشته که نشان می‌دهد، رسانایی نانوخوشه افزایش می‌یابد که این عامل در استفاده از نانوخوشه به‌عنوان حسگر این ترکیب در محیط زیست از اهمیت زیادی برخوردار است. بررسی دقیق نمودارهای PDOS نشان می‌دهد با افزایش تعداد یونهای هیدروژن تعداد انتقالات الکترونی افزایش یافته و برهم کنش در ناحیه همو بیشتر از لومو است. نتایج محاسبه شده پارامترهای AIM در تمام مدل‌های نشان داد که پیوند بین نانوخوشه  $B_{12}N_{12}$  و BrCN از نوع الکترواستاتیک قطبی است، که این خاصیت با توجه به اثر الکترون دهنده‌گی برمو سیانید و انتقال چگالی بار از برمو سیانید به سمت نانوخوشه قابل پیش‌بینی است. نتایج این بررسی ثابت می‌کند که نانوخوشه بور نیتريد در حضور میدان الکتريکی خارجی و میدان یونی هیدروژن می‌تواند جاذب و حسگر بسیار خوبی برای ماده سمی برمو سیانید در محیط زیست باشد.

جدول ۲ ضمیمه جمع‌آوری شده است. براساس نتایج محاسبه شده مقدار  $\lambda_{max}$  برای همه مدل های جذبی در گستره ۱۶۰ تا ۲۲۰ نانومتر است این طول موج در گستره ناحیه فرابنفش است. نکته جالب توجه آنست که با وارد شدن یونهای هیدروژن در ساختار نانو خوشه بعلت افزایش قطبیت پیوند پیک های طیف UV-visible پهن تر می‌شود و گستره تشخیص بیشتر می‌شود. بررسی نتایج نشان می‌دهد که مقدار  $\lambda_{max}$  برای تمام مدل‌های جذبی در انتقال  $S_0 \rightarrow S_{28}$  بیشترین شدت در در گستره ۱۶۲ تا ۱۷۳ نانومتر دارا هستند که با جایگزین شده یونها هیدروژن این طول موج کمی بیشتر می‌شود که موضوع هم در شناسایی برمو سیانید با استفاده از دستگاه طیف بین UV-visible مهم است.

### نتیجه‌گیری

در این پروژه، پارامتر های کوانتومی و الکتريکی، RDG، AIM، NLO و طیف UV-visible برای جذب BrCN روی سطح  $B_{12}N_{12}$  در حضور میدان یونی  $H^+$  و میدان الکترواستاتیک (SEF) محاسبه شدند. نتایج حاصل نشان داد که طول پیوند در گستره ۱/۵۲ تا ۲/۶۳ انگسترم و زاویه پیوند نیز از ۸۵ تا ۱۱۵ درجه در تغییر است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که کوتاهترین فاصله پیوند مربوط به مدل D-b و

اطلاعات تکمیلی: اطلاعات تکمیلی در جدولهای S1, S2 در ضمیمه آورده شده است.



## مراجع

- [9] A. Soltani, N. Ahmadian, A. Amirazami, A. Masoodi, E. Tazikeh Lemeski, Ali Varasteh Moradi, "Theoretical investigation of  $\text{OCN}^-$  adsorption onto boron nitride nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 261, 262–267, 2012.
- [10] M. Bezi Javan, A. Soltani, E. Tazikeh Lemeski, A.A. Ahmadi, A. S. Moazen Rad, "Interaction of  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  nano-cage with cysteine through various functionalities : a DFT study, *Superlati. Microst.* 100, 24–37, 2016.
- [11] A. Abbasi, "Exploration of the adsorption of caffeine molecule on the  $\text{TiO}_2$  nanostructures: A density functional theory study. *J. Nanoanalysis.*; 5(4), 255–276, 2018.
- [12] K. Bakhshi, M. Amirzehni, L. Garadaghi & A. Khani Density Functional Theory Studying for Nicotine Adsorption on Nanotube to Predict Thermodynamic Properties, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, Superlattices and Microstructures, 75–76, 716–724, 2014.
- [13] K. Seino, W. G. Schmidt, M. Preuss, F. Bechstedt, "Uracil Adsorbed on  $\text{Si}(001)$ : Structure and Energetics., *Physical Chemistry* 107 (21), 5031–5035, 2003
- [14] R. Majidi, A.R. Karami, "Aromatic amino acids adsorption on graphene: a density functional theory study. *Struct. Chem.* 26, 5–10, 2015.
- [15] J. M. Galicia Hernández, G.H. Cocolletzi, E.C. Anot, " DFT studies of the phenol adsorption on boron nitride sheets. *J. Mol. Model.* 18, 137–144, 2012.
- [16] A. Shokuhi Rad, K. Ayub, "Adsorption of pyrrole on  $\text{Al}_{12}\text{N}_{12}$ ,  $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}$ ,  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ , and  $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$  fullerene-like nano-cages; a first principles study, *Vacuum*, 131, 135–141, 2016.
- [17] A. Shokuhi Rad, K. Ayub, "Enhancement in hydrogen molecule adsorption on  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  nano-cluster by
- [1] J. M. Matxain, L.A. Eriksson, J.M. Mercero, X. Lopez, M. Piris, J.M. Ugalde, J. Poater, E. Matito, M. Sola, "New Solids Based on  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  Fullerenes, *J. Phys. Chem. C* 111, 13354–13360, 2007.
- [2] A. Soltani, M. Bezi Javan, "Carbon monoxide interactions with pure and doped  $\text{B}_{11}\text{XN}_{12}$  (X = Mg, Ge, Ga) nano-clusters: a theoretical study, *RSC Adv.* 5, 90621–90631, 2015.
- [3] A. V. Pokropivny, "Structure of the boron nitride E-phase: diamond lattice of  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  fullerenes, *Diam. Relat. Mater.* 15, 1492–1495, 2006.
- [4] T. Oku, A. Nishiwaki, I. Narita, "Formation and atomic structure of  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  nanocage clusters studied by mass spectrometry and cluster calculation, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 5, 635–638, 2005.
- [5] D. Farmanzadeh, S. Ghazanfary, BNNTs under the influence of external electric field as potential new drug delivery vehicle of Glu, Lys, Gly and Ser amino acids: a first principles study, *Appl. Surf. Sci.* 320, 391–399, 2014.
- [6] M.D. Ganji, H. Yazdani, A. Mirnejad, " $\text{B}_{36}\text{N}_{36}$  fullerene-like nanocages: A novel material for drug delivery, *Physica E* 42, 2184–2189, 2010.
- [7] J. Beheshtian, A. Ahmadi Peyghan, Z. Bagheri, "Detection of phosgene by Sc-doped BN nanotubes: a DFT study, *Sens. Actuators, B*, 171–172, 846–852, 2012.
- [8] A. Soltani, A. Varasteh Moradi, M. Bahari, A. Masoodi, S. Shojaee, "Computational investigation of the electronic and structural properties of CN radical on the pristine and Al-doped (6, 0) BN nanotubes, *Physica B.* 430, 20–26, 2013.



- decoration: A comprehensive DFT study, *Solid. State. Sci.* 69, 22–30, 2017.
- [27] D. Farmanzadeh, N. Askari Ardehjani, “Theoretical study of ozone adsorption on the surface of Fe, Co and Ni doped boron nitride nanosheets, *Applied Sur. Sci.* 444, 642–649, 2018.
- [28] K. Kalateh, A. Abdolmanafi, “Study of  $B_{12}N_{12}$  and  $AlB_{11}N_{12}$  fullerene as  $H_2S$  absorbent and sensor by computational method, *Inter. J. New Chem.* 2 (5), 172–178, 2015.
- [29] E. Vessally, R. Moladoust, S. M. Mousavi-Khoshdel, M. D. Esrafil, A. Hosseiniane, L. Edjlalif, “The  $CiCN$  adsorption on the pristine and Al-doped boron nitride nanosheet, nanocage, and nanocone: Density functional studies, *Thin. Solid. Films.* 645, 363–369, 2018.
- [30] T. Movlaroo, M. Amiri Fadradi, “Adsorption of cyanogen chloride on the surface of boron nitride nanotubes for  $CNCl$  sensing, *Physics. Lett.* 700, 7–14, 2018.
- [31] M. J. Frisch, et al., *Gaussian 09*, Revision D.01, 2009.
- [32] M. Rezaei Sameti, B. Amirian, “A Quantum, NBO, RDG study the interaction of cadmium ion with the pristine, C, P and C&P doped (4,4) armchair boron nitride nanotube (BNNTs), *Asian J. Nanosci. Mat.* 1(4), 262–270, 2018.
- [33] M. Rezaei-Sameti, P. Zarei, “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, 757–767, 2018.
- [34] M. Rakhshi, M. Mohsennia, H. Rasa, M. Rezaei Sameti, “First-principle study of ammonia molecules adsorption on boron nitride nanotubes in presence and absence of static electric field and ion field, *Vacuum*, 155, 456–464, 2018.
- [35] M. Rezaei-Sameti, F. Zanganeh, “A computational study of adsorption  $H_2S$  gas on the surface of the pristine, Al&P-doped decoration of nickel, *International J. Hydrogen. Energy*, 41(47), 22182–22191, 2016.
- [18] J. Beheshtian, Z. Bagheri, M. Kamfiroozi, A. Ahmadi, “Toxic CO detection by  $B_{12}N_{12}$  nanocluster, *Microelectronics. J.* 42(12), 1400–1403, 2011.
- [19] A. Shokuhi Rad, K. Ayub, “A comparative density functional theory study of guanine chemisorption on  $Al_{12}N_{12}$ ,  $Al_{12}P_{12}$ ,  $B_{12}N_{12}$ , and  $B_{12}P_{12}$  nanocages, *J. Alloys and Comp.* 672, 161–169, 2016.
- [20] M. D. Esrafil, R. Nurazar, “A density functional theory study on the adsorption and decomposition of methanol on  $B_{12}N_{12}$  fullerene-like nanocage, *Superlat. Microstr.* 67, 54–60, 2014.
- [21] J. Beheshtian, M. Kamfiroozi, Z. Bagheri, A. Ahmadi Peyghan, “ $B_{12}N_{12}$  nano-cage as potential sensor for  $NO_2$  detection, *Chinese J. Chem. Physics*, 25, 6–65, 2012.
- [22] A. Soltani, M. T. Baei, E. Tazikeh Lemeski, A. A. Pahlevani, “The study of  $SCN^-$  adsorption on  $B_{12}N_{12}$  and  $B_{16}N_{16}$  nano-cages., *Superlat. Microstr.* 75, 716–724, 2014.
- [23] E. Shakerzadeh, “A DFT study on the formaldehyde ( $H_2CO$  and  $(H_2CO)_2$ ) monitoring using pristine  $B_{12}N_{12}$  nanocluster, *Physica E.78*, 1–9, 2016.
- [24] N. Abdolahi, M. Aghaei, A. Soltani, Z. Azmoodeh, H. Balakheyli, F. Heidari, “Adsorption of Celecoxib on  $B_{12}N_{12}$  fullerene: Spectroscopic and DFT/TD-DFT study, *Spectrochimica. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204, 348–353, 2018
- [25] M. D. Esrafil, R. Nurazar, “A density functional theory study on the adsorption and decomposition of methanol on  $B_{12}N_{12}$  fullerene-like nanocage, *Superlat. Microstr.* 67, 54–60, 2014.
- [26] A. Shokuhi Rad, K. Ayub, “ $O_3$  and  $SO_2$  sensing concept on extended surface of  $B_{12}N_{12}$  nanocages modified by Nickel



- [40] S. Schmitt-Rink, D.S. Chemla & D.A.B. Miller Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells, *Adv. Physics*, 38, 89–188, 1998.
- [41] N. Adailton, A. P. Castroa Francisco, R. Osório Ricardo, B. Ternaviskd Hamilton, N. C. Valverdead, B. Baseia, “Theoretical investigations of nonlinear optical properties of two crystalline acetamides structures including polarization effects of their environment, *Chem. Phys. Lett.* 681, 110–123, 2017
- [42] R. Kumar, A. Kumar, V. Deval, A. Gupt, P. Tandon, P.S. Patil, P. Deshmukh, D. Chaturvedi, J. G. Watve, “Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT Raman, UV, NMR and THz) investigation and hyperpolarizability studies of 3-(2-Chloro-6-fluorophenyl)-1-(2-thienyl) prop-2-en-1-one, *Mole. Str.* 1129, 292–304, 2017.
- armchair and zigzag BNNTs, *Sulfur. Chem.* 38, 384–400, 2017.
- [36] M. Rezaei-Sameti, S. Yaghoobi, “Theoretical study of adsorption of CO gas on pristine and AsGa-doped (4, 4) armchair models of BPNTs, *Comp. Condensed Matter*, 3, 21–29, 2015.
- [37] N.M. O'boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langer, “A library for package-independent computational chemistry algorithms. *J. Comput. Chem.* 29, 839–845, 2008.
- [38] R.F.W. Bader, “Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1990.
- [39] Y.T. Sun, P.Y. Huang, C. H. Lin, K. R. Lee, M. T. Lee, “Studying antibiotic-Membrane interactions via X-Ray diffraction and fluorescence microscopy, *Biophys. J.* 110, 414–418, 2015.





**اطلاعات پیوست**

جدول S1: اثر میدان الکتریکی بر روی پارامترهای کوانتومی جذب بر مو سیانید بر روی نانوخوشه خالص و نشاندارشده با یونهای H<sup>+</sup> مدل‌های جذبی A-a تا D-b

	SEF (Z-0.005)	SEF (Z-0.01)	SEF (Z-0.02)	SEF (Z-0.04)	SEF (Z-0.05)	SEF (Z-0.06)	SEF (Z-0.07)
<b>A-a</b>							
$E_{SE0360}(eV)$	-۹/۸۵	-۹/۷۶	-۹/۴۴	-۸/۷۸	-۸/۴۴	-۸/۱۲	-۷/۸۲
$E_{LT360}(eV)$	+۹/۸	+۹/۴	+۵/۵۷	+۰/۵۳	-۱/۱۴	-۱/۷۷	-۲/۲۹
$E_{Z30}(eV)$	۱۰/۸۵	۱۰/۷۱	۱۰/۰۴	۸/۲۴	۷/۲۹	۶/۲۴	۵/۴۲
<b>A-b</b>							
$E_{SE0360}(eV)$	-۸/۹۲	-۸/۸۷	-۸/۵۱	-۷/۷۳	-۷/۳۱	-۶/۹۷	-۶/۶۲
$E_{LT360}(eV)$	-۰/۲۷	-۰/۲۹	-۰/۳۰	-۰/۳۵	-۰/۴۰	-۰/۴۴	-۱/۵۵
$E_{Z30}(eV)$	۸/۶۴	۸/۵۹	۸/۲۳	۷/۳۷	۶/۹۳	۶/۰۳	۵/۰۷
<b>B-a-700</b>							
$E_{SE0360}(eV)$	-۱۲/۵۹	-۱۲/۴۹	-۱۲/۲۱	-۱۱/۶۱	-۱۱/۳۳	-۱۱/۰۴	-۱۰/۸۰
$E_{LT360}(eV)$	-۲/۵۹	-۲/۶۱	-۲/۶۱	-۲/۷۲	-۴/۱۹	-۴/۷۶	-۵/۳۶
$E_{Z30}(eV)$	۹/۰۰	۸/۸۸	۸/۵۹	۷/۸۹	۷/۱۳	۶/۲۹	۵/۴۵
<b>B-b</b>							
$E_{SE0360}(eV)$	-۱۲/۶۵	-۱۲/۶۲	-۱۲/۲۵	-۱۱/۵۶	-۱۱/۱۸	-۱۰/۸۴	-۱۰/۵۰
$E_{LT360}(eV)$	-۲/۵۱	-۲/۵۱	-۲/۵۱	-۲/۶۴	-۴/۱۰	-۴/۷۰	-۵/۳۱
$E_{Z30}(eV)$	۹/۱۵	۹/۱۱	۸/۸۳	۷/۹۴	۷/۰۹	۶/۱۴	۵/۱۹
<b>C-a-700</b>							
$E_{SE0360}(eV)$	-۱۶/۵۱	-۱۶/۵۱	-۱۶/۵۱	-۱۶/۰۵	-۱۶/۶۷	-۱۵/۲۳	-۱۴/۹۹
$E_{LT360}(eV)$	-۷/۰۲	-۷/۰۷	-۷/۳۱	-۸/۰۵	-۸/۵۴	-۹/۱۴	-۹/۷۴
$E_{Z30}(eV)$	۹/۴۹	۹/۴۲	۹/۱۹	۷/۹۹	۷/۱۱	۶/۱۸	۴/۶۷
<b>C-b-700</b>							
$E_{SE0360}(eV)$	-۱۶/۴۶	-۱۶/۳۸	-۱۶/۱۳	-۱۵/۵۱	-۱۵/۲۱	-۱۴/۹۱	-۱۴/۶۳
$E_{LT360}(eV)$	-۶/۷۲	-۶/۷۴	-۶/۷۷	-۷/۳۱	-۷/۸۶	-۸/۴۹	-۹/۱۱
$E_{Z30}(eV)$	۹/۷۴	۹/۶۵	۹/۲۵	۸/۱۸	۷/۳۲	۶/۴۲	۵/۵۴
<b>D-a</b>							
$E_{SE0360}(eV)$	-۲۰/۸۷	-۲۰/۷۸	-۲۰/۴۶	-۱۹/۷۰	-۱۹/۲۹	-۱۸/۹۳	-۱۸/۵۰
$E_{LT360}(eV)$	-۱۲/۱۶	-۱۲/۱۷	-۱۲/۲۱	-۱۲/۶۸	-۱۲/۱۹	-۱۲/۷۴	-۱۴/۳۴
$E_{Z30}(eV)$	۸/۷۱	۸/۶۴	۸/۲۴	۶/۹۹	۶/۱۱	۵/۷۹	۴/۲۵
<b>D-b</b>							
$E_{SE0360}(eV)$	-۲۰/۰۰	-۱۹/۸۱	-۱۹/۴۰	-۱۸/۶۶	-۱۸/۳۶	-۱۶/۱۷	-۱۸/۱۷
$E_{LT360}(eV)$	-۱۱/۲۵	-۱۱/۵۳	-۱۲/۰۸	-۱۲/۲۲	-۱۲/۲۵	-۱۴/۲۵	-۱۴/۷۲
$E_{Z30}(eV)$	۸/۷۵	۸/۳۷	۷/۳۱	۵/۴۳	۴/۵۹	۳/۹۱	۲/۴۵

جدول S2: انتقالات الکترونی بین حالت‌های برانگیخته برای جذب برمو سیانید بر روی نانوخوشه خالص و نشاندار شده با یونهای H<sup>+</sup>

مدلهای جذبی A-a تا D-b

Modal	Exited	Wave Function (nm)	Exited energy (eV)	Configuration composites	f
A-a	S <sub>0</sub> -S <sub>15</sub>	175.61	7.1413	0.05(H-5→L+1)+0.04(H-5→L+2)+0.05(H-4→L)+0.09(H-4→L+3)+0.03(H-3→L+1)+0.02(H-3→L+2)+0.17(H-2→L+4)+0.02(H-1→L)+0.07(H-1→L+4)+0.16(H-1→L+5)+0.03(H-1→L+11)+0.02(H→L+5)+0.02(H→L+10)	0.0669
	S <sub>0</sub> -S <sub>25</sub>	162.68	7.6211	0.02(H-7→L+8)+0.09(H-5→L+1)+0.02(H-5→L+2)+0.02(H-4→L+2)+0.08(H-3→L+1)+0.07(H-3→L+2)+0.02(H-2→L+5)+0.25(H-1→L+4)+0.02(H→L+10)	0.0607
B-a	S <sub>0</sub> -S <sub>25</sub>	166.85	7.4309	0.05(H-6→L)+0.03(H-6→L+3)+0.1(H-5→L)+0.16(H-5→L+3)+0.42(H-4→L+5)+0.04(H-3→L)+0.03(H-3→L+4)+0.05(H-2→L)+0.03(H-2→L+1)+0.02(H-2→L+3)+0.04(H-1→L+6)+0.04(H-1→L+7)+0.03(H→L+6)	0.0723
	S <sub>0</sub> -S <sub>7</sub>	210.28	5.8960	0.07(H-3→L+1)+0.71(H→L+1)+0.08(H→L+2)	0.0416
C-a	S <sub>0</sub> -S <sub>25</sub>	165.60	7.5787	0.08(H-7→L)+0.05(H-7→L+1)+0.05(H-6→L)+0.02(H-6→L+1)+0.06(H-6→L+3)+0.02(H-6→L+4)+0.32(H-5→L+2)+0.06(H-3→L+5)+0.02(H-2→L+6)+0.05(H-2→L+8)+0.07(H-1→L)	0.0820
	S <sub>0</sub> -S <sub>29</sub>	165.17	7.5987	0.12(H-7→L)+0.2(H-6→L+3)+0.03(H-6→L+4)+0.07(H-5→L+2)+0.09(H-4→L+2)+0.17(H-3→L+5)+0.04(H-3→L+7)+0.05(H-2→L+6)	0.0840
D-a	S <sub>0</sub> -S <sub>25</sub>	174.17	7.1187	0.05(H-11→L+1)+0.31(H-9→L)+0.03(H-9→L+1)+0.17(H-9→L+2)+0.11(H-8→L)+0.05(H-5→L)+0.02(H-5→L+2)+0.06(H-4→L+11)	0.0696
	S <sub>0</sub> -S <sub>7</sub>	221.46	5.5983	0.68(H-2→L)+0.1(H-2→L+1)+0.10(H-2→L+2)+0.02(H-1→L)	0.0560



A-b	$S_0\_S_{20}$	169.88	7.2982	$0.02(H-14 \rightarrow L+2) + 0.02(H-11 \rightarrow L+1) - 0.11(H-8 \rightarrow L+1) + 0.05(H-7 \rightarrow L+1) + 0.25(H-6 \rightarrow L+2) + 0.02(H-5 \rightarrow L+1) + 0.02(H-5 \rightarrow L+3) + 0.16(H-4 \rightarrow L+1) + 0.06(H-3 \rightarrow L) + 0.03(H-2 \rightarrow L+5) + 0.02(H-2 \rightarrow L+6)$	0.02140
	$S_0\_S_{22}$	173.29	7.1548	$0.05(H-6 \rightarrow L+2) + 0.02(H-5 \rightarrow L+1) + 0.02(H-5 \rightarrow L+3) + 0.02(H-4 \rightarrow L+1) + 0.02(H-3 \rightarrow L) + 0.02(H-3 \rightarrow L+4) + 0.07(H-3 \rightarrow L+5) + 0.04(H-2 \rightarrow L+4) + 0.03(H-2 \rightarrow L+6) + 0.2(H-1 \rightarrow L+4) + 0.02(H-1 \rightarrow L+5) + 0.04(H-1 \rightarrow L+7) + 0.03(H-1 \rightarrow L+8) + 0.2(H \rightarrow L+3) + 0.02(H \rightarrow L+9)$	0.0404
B-b	$S_0\_S_{22}$	170.51	7.2712	$0.02(H-5 \rightarrow L+3) - 0.05(H-4 \rightarrow L+1) + 0.12(H-4 \rightarrow L+4) + 0.02(H-2 \rightarrow L+2) + 0.13(H-2 \rightarrow L+3) + 0.22(H-2 \rightarrow L+6) + 0.02(H-2 \rightarrow L+13) + 0.02(H-1 \rightarrow L+2) + 0.13(H-1 \rightarrow L+3) + 0.03(H \rightarrow L+9)$	0.0555
	$S_0\_S_{22}$	172.63	7.1822	$0.28(H-4 \rightarrow L+5) + 0.01(H-3 \rightarrow L+5) - 0.03(H-3 \rightarrow L+5) + 0.06(H-2 \rightarrow L+1) + 0.02(H-2 \rightarrow L+4) + 0.11(H-2 \rightarrow L+10) + 0.07(H-1 \rightarrow L+10) + 0.03(H \rightarrow L+6) + 0.15(H \rightarrow L+7)$	0.0309
C-b	$S_0\_S_{22}$	165.00	7.6063	$0.04(H-4 \rightarrow L+2) - 0.03(H-3 \rightarrow L) + 0.04(H-3 \rightarrow L+3) + 0.03(H-3 \rightarrow L+4) + 0.11(H-3 \rightarrow L+5) + 0.08(H-2 \rightarrow L) + 0.04(H-1 \rightarrow L+8) + 0.24(H \rightarrow L+8)$	0.0661
	$S_0\_S_{22}$	166.45	7.4487	$0.02(H-5 \rightarrow L+2) - 0.12(H-3 \rightarrow L+3) + 0.09(H-3 \rightarrow L+5) + 0.06(H-2 \rightarrow L+2) + 0.08(H-2 \rightarrow L+3) + 0.04(H-2 \rightarrow L+6) + 0.02(H-2 \rightarrow L+7) + 0.05(H-1 \rightarrow L) + 0.02(H-1 \rightarrow L+6) + 0.13(H-1 \rightarrow L+7)$	0.0666
D-b	$S_0\_S_{22}$	176.39	7.0290	$0.02(H-8 \rightarrow L+1) - 0.02(H-5 \rightarrow L+2) + 0.05(H-3 \rightarrow L+1) + 0.37(H-1 \rightarrow L+4) + 0.19(H-1 \rightarrow L+5) + 0.06(H \rightarrow L+3) + 0.05(H \rightarrow L+8)$	0.1089
	$S_0\_S_{22}$	171.66	7.2227	$0.16(H-5 \rightarrow L+1) - 0.13(H-5 \rightarrow L+2) + 0.05(H-5 \rightarrow L+4) + 0.02(H-4 \rightarrow L+3) + 0.02(H-3 \rightarrow L+1) + 0.04(H-3 \rightarrow L+11) + 0.18(H-1 \rightarrow L+5) + 0.05(H \rightarrow L+3) + 0.04(H \rightarrow L+7) + 0.12(H \rightarrow L+8)$	0.0553



## Investigation of electrostatic and hydrogen ionic ( $H^+$ ) field on the structural and quantum parameters of interaction cyanogen bromide (BrCN) with $B_{12}N_{12}$ nanocage, by density functional theory

Rezvan Alvand<sup>1</sup> | Mahdi Rezaei-Sameti<sup>2\*</sup> | Reza Regjaie Khorasani<sup>1</sup>

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran

2- Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran

### Abstract

In this work, the effects of static electric field (SEF) and ion field (hydrogen ions ( $nH^+$ )) on the interaction of cyanogen bromide (BrCN) with boron nitride nanocage ( $B_{12}N_{12}$ ) using density function theory (DFT) and time-dependent density function theory (TD-DFT) have been investigated. Using optimized configurations the parameters of structural, electrical, quantum and thermodynamic, adsorption energy, quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), reduced density gradient (RDG), nonlinear optical properties (NLO), ultraviolet-visible spectra (UV-Vis) are calculated. The calculated results indicate that the amount of adsorption energy, enthalpy ( $\Delta H$ ) and Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) are negative for all adsorption states and the adsorption process of cyanogen bromide on the surface of  $B_{12}N_{12}$  nanocage is thermodynamically exothermic and spontaneous. With increasing electrical field strength from  $SEF_{z=0.005}$  a.u. to  $SEF_{z=0.07}$  a.u. and  $H^+$  ionic field, the adsorption energy increase and gap energy between the HOMO and LUMO orbitals significantly reduce, so the sensitivity of the nanocage to adsorb and detect of toxic cyanogen bromide increase.

**Keywords:** Boron Nitride Nano Cluster, Cyanogen bromide Sensor, Electric and ionic Field, Density Function Theory, Structural and quantum parameters