



بررسی برهم کنش نانولوله کربنی با ماده انفجاری تتریل با استفاده از نظریه تابعی چگالی

محمد رضا جلالی سروسنانی^۱ | رویا احمدی^{۲*}

۱: باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، تهران، ایران

۲: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، برهم کنش نانولوله کربنی تک دیواره با تتریل با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، ابتدا ساختار ترکیبات مورد بررسی، مورد بهینه سازی هندسی قرار گرفتند. سپس، محاسبات IR، اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBO) و اوربیتال های مولکولی (FMO) بر آنها انجام شد. نتایج به دست آمده از جمله پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده مانند تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG_{ad})، تغییرات آنتالپی (ΔH_{ad}) و ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{th}) نشان دادند که جذب سطحی تتریل بر سطح نانولوله کربنی تک دیواره گرمازا، خودبخودی و برگشت ناپذیر است. تاثیر دما نیز بر فرایند جذب سطحی تتریل بررسی و نتایج حاکی از آن بود که با کاهش دما بازده فرایند جذب سطحی بیشتر می شود. مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه، نشان دادند که پس از برهم کنش تتریل با نانولوله کربنی مقدار حساسیت آن نسبت به گرما به طور قابل توجهی کاهش می یابد. نتایج محاسبات آنالیز اوربیتال های مولکولی هم بیانگر آن بود که از نانولوله کربنی می توان در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی جدید برای اندازه گیری تتریل استفاده کرد زیرا مقدار گاف انرژی پس از جذب شدن تتریل بر سطح نانولوله کربنی افزایش محسوسی یافته است که از این کاهش رسانایی الکتریکی می توان به عنوان سیگنال برای شناسایی الکتروشیمیایی تتریل استفاده کرد.

واژگان کلیدی: جذب سطحی، تتریل، نانولوله کربنی، حسگر، حذف آلاینده.

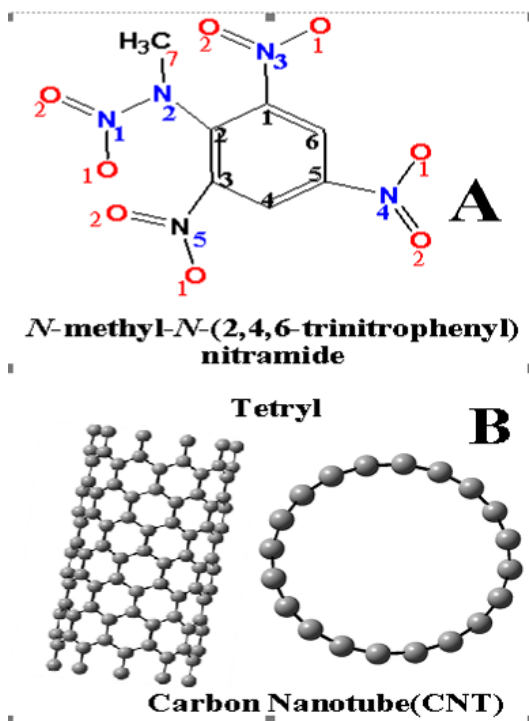
roya.ahmadi.chem@iausr.ac.ir

استفراغ، خونریزی بینی، راش های پوستی و واکنش های حساسیتی شدید اشاره کرد [۴-۱]. سازوکار سمیت تتریل هنوز به طور قطعی مشخص نشده است، اما به نظر می رسد که مواد ترکیبات نیتروآروماتیک در بدن موجودات زنده رادیکال های نیتروآنیونی تولید می کنند و این رادیکال ها در طی فرایند اکسایش-کاهش خود باعث اخلاخل در عملکرد طبیعی سلول ها و اندام های بدن می شوند [۸-۵]. از تتریل به وفور در ساخت سلاح

۱- مقدمه

تتریل که نام آیوپاک و ساختار آن در شکل شماره ۱، آورده شده است، یک ترکیب پرانرژی نیتروآروماتیک است که بسیار سمی بوده و تاثیرات بد و برگشت ناپذیری را بر سلامتی انسان و سایر موجودات زنده می گذارد. از جمله این اثرات منفی می توان به انواع متفاوت سرطان، جهش های ژنی، آنمی مهلک، حالت تهوع،

نانوساختار در زمینه های متعددی مثل ساخت حسگرها و ابرخازن ها، حذف آلاینده ها، دارورسانی، تولید نانوحندسازهایی با ویژگی جدید و توسعه روش های استخراج کاربردهای فراوانی پیدا کنند [۳۰-۳۱]. به همین دلیل، در این پژوهش تصمیم بر آن گرفته شده که برای نخستین بار، عملکرد نانو لوله کربنی به عنوان جاذب و همچنین یک ماده شناساگر برای ساخت حسگرهای حرارتی و الکتروشیمیایی جدید برای اندازه گیری و شناسایی تتریل و همچنین، تاثیرات این نانوساختار بر ویژگی انرژی تتریل با استفاده از تئوری تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گیرد.



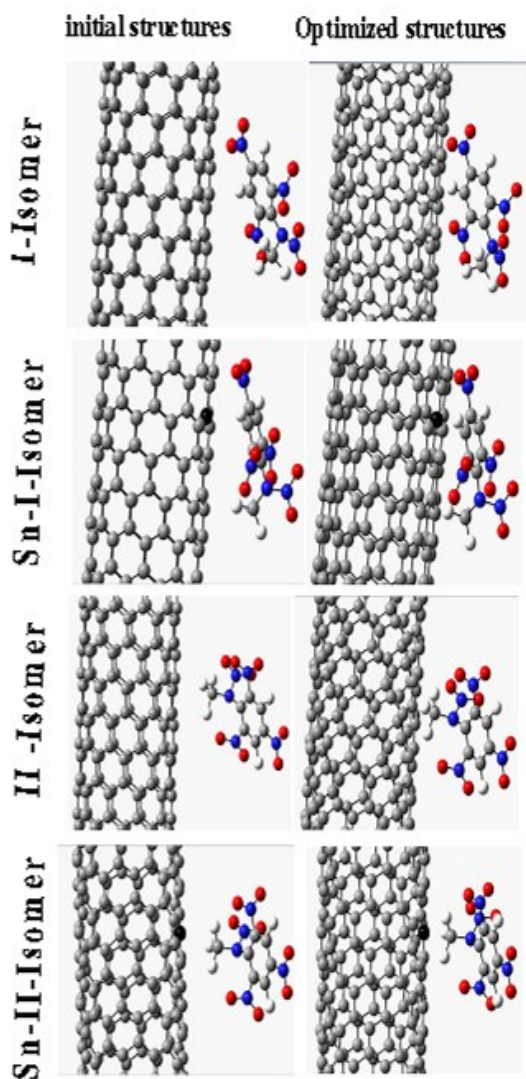
شکل ۱- ساختار شیمیایی و نام آیوپاک تتریل (A)، ساختار نانو لوله کربنی تک لایه از دو زاویه متفاوت (B)

۲- شبیه سازی و روش های محاسباتی

ابتدا ساختارهای تتریل، نانولوله کربنی خالص، نانولوله کربنی دویبه شده با قلع و کمپلکس های حاصل از آنها در دو پیکربندی متفاوت با استفاده از نرم افزارهای Nanotube modeller 1.3.0.3 و Gauss View 3.1 رسم شدند. در مرحله بعدی، محاسبات بهینه سازی هندسی، IR و اوربیتال های مولکولی (FMO) و اوربیتال های طبیعی پیوندی (NBO) بر آنها با استفاده

های جنگی و مواد انفجاری استفاده می شود و احتمال اینکه از طریق پساب کارخانه های تولید مواد انفجاری و همچنین، در اثر انفجار بمب در مناطق جنگ زده وارد محیط زیست و چرخه غذایی انسان ها شود، بسیار زیاد است [۹-۱۱]. از این رو، حذف و اندازه گیری این ماده پر انرژی بسیار مهم است و با توجه به اینکه تتریل در ساختار خود گروه های الکترون کشنده نیترو دارد نسبت به فرایندهای اکسایش شیمیایی و زیستی و آبکافت مقاوم است و از این روش ها نمی توان برای از بین بردن آن در نمونه های زیست محیطی استفاده کرد [۱۶-۱۲]. به همین دلیل، جذب سطحی می تواند راه حل مناسبی برای حذف این آلاینده از نمونه های زیست محیطی باشد [۱۷-۲۰]. تا به امروز روش های متفاوتی به منظور اندازه گیری تتریل مثل کروماتوگرافی گازی (GC)، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)، طیف سنجی جرمی (MS) و فلوریمتری گزارش شده اند. اما این روش ها به دستگاه های گران قیمت و پیچیده ای نیاز دارند. افزون بر این، به دلیل مراحل متعدد پیش تغلیظ و آماده سازی نمونه، بسیار طولانی و زمان بر هستند، به همین دلیل روش های مناسبی برای اندازه گیری تتریل نیستند [۲۱-۲۶]. از سوی دیگر، حسگرهای الکتروشیمیایی و حرارتی به دلیل مزایایی مانند گستره خطی وسیع، قابل حمل بودن، قابلیت استفاده در نمونه های کدر و رنگی، دستگاهی ساده و ارزان، حساسیت و گزینش پذیری قابل قبول و زمان کوتاه فرایند، به جایگزین مناسبی برای روش های بالا تبدیل شده اند. اما، نخستین قدم در طراحی یک حسگر مناسب، پیدا کردن یک ماده شناساگر مناسب است که بتواند با آنالیت مورد نظر، برهم کنشی قوی و گزینش پذیر برقرار کند و این برهم کنش به یک تغییر قابل توجه در یک ویژگی قابل اندازه گیری مثل دما، پتانسیل، جریان و غیره در سطح مبدل شود [۲۷-۲۹].

از سوی دیگر، نانولوله کربنی تک دیواره، یکی از آلوتروپ های کربن است. این نانوساختار در واقع شامل یک ورق گرافن است که به صورت استوانه ای درآمده و طول آن حدود چند میکرون و قطر آن بین ۴/۰ تا ۲ نانومتر است (شکل ۱). نانولوله کربنی دارای ویژگی فوق العاده ای بشماره ای مانند نسبت سطح به حجم زیاد، هدایت حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی عالی و استحکام کششی بالا است. این ویژگی بی نظیر باعث شده است که از این



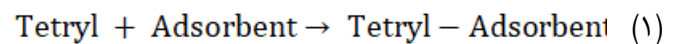
شکل ۲- ساختارهای آغازین و بهینه شده تتریل و مشتقات آن با نانو لوله کربنی خالص و دوپه شده با قلع

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ویژگی ساختاری و نوع برهمکنش ها

همان گونه که در شکل (۲) قابل مشاهده است، برای یافتن پایدارترین پیکربندی در فرایند برهمکنش تتریل با نانولوله کربنی، جذب سطحی تتریل در دو حالت متفاوت نسبت به نانولوله کربنی بررسی شد. از این رو، برای فهم و درک آسان تر، هر یک از کمپلکس های تتریل با نانولوله کربنی با یک عبارت اختصاری نامگذاری شده اند که در ادامه، این شیوه نامگذاری توضیح داده خواهد شد: ماده پرنرژی تتریل از دو موقعیت کربن شماره ۶ حلقه بنزن و کربن شماره ۷ گروه متیل در مجاورت سطح نانولوله

از روش تئوری تابعی چگالی و سری پایه B3LYP/6-31G(d) انجام شد. این سری پایه به این دلیل انتخاب شد که در گزارش های پیشین نتایج آن تطابق و هماهنگی خوبی با داده های تجربی داشت [۲۲-۳۱]. تمامی محاسبات در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین در فواصل دمایی ۱۰° و با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 انجام شد. فرایند مورد بررسی به طور کلی به شرح زیر بود:



از روابط ۲ الی ۴ به منظور محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب سطحی از جمله تغییرات آنتالپی (ΔH_{ad})، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG_{ad}) و ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{th}) استفاده شد [۲۴-۲۱].

$$\Delta H_{ad} = (H_{(\text{Tetryl-Adsorbent})} - (H_{(\text{Tetryl})} + H_{(\text{Adsorbent})})) \quad (۲)$$

$$\Delta G_{ad} = (G_{(\text{Tetryl-Adsorbent})} - (G_{(\text{Tetryl})} + G_{(\text{Adsorbent})})) \quad (۳)$$

$$K_{th} = \exp(-\Delta G_{ad} / RT) \quad (۴)$$

در روابط ارائه شده بالا، H نماد مجموع آنتالپی حرارتی و انرژی کل الکترونی ترکیب و G نشان دهنده مجموع انرژی آزاد گیبس حرارتی و انرژی کل الکترونی هر یک از ترکیبات بهینه شده، است. در رابطه پنج، R ثابت گازهای ایده آل و T نماد دما برحسب کلوین هستند. پارامترهای مهم آنالیز اوربیتال های مولکولی از جمله گپ انرژی (HLG)، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی (μ)، الکترون خواهی (ω) و ماکزیمم بار منتقل شده (ΔN_{max}) به ترتیب با استفاده از روابط ۵ الی ۹ محاسبه شده اند [۲۷-۲۵].

$$\text{HLG} = E_L - E_H \quad (۵)$$

$$\eta = (E_L - E_H) / 2 \quad (۶)$$

$$\mu = (E_L + E_H) / 2 \quad (۷)$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (۸)$$

$$\Delta N_{max} = -\mu / \eta \quad (۹)$$

در این روابط، مقدار انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (هومو) با نماد E_H و مقدار انرژی پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده با نماده E_L نشان داده شده اند [۳۰-۲۸].

جدول ۱- مقادیر انرژی کل، کمترین فرکانس مشاهده شده، فواصل پیوند، انرژی نقطه صفر، سطح، جرم، حجم و چگالی برای تتریل و مشتقات آن با نانولوله کربنی خالص و دوپه شده با قلع

	Tetryl	I-Isomer	II-Isomer	Sn-I-Isomer	Sn-II-Isomer
انرژی کل الکترونی	-۱۱۲۳/۵۷	-۲۴۷۶/۹۲	-۲۴۷۶/۷۸	-۸۴۰۲/۸۴	-۸۴۰۲/۸۲
کمترین فرکانس (cm ⁻¹)	۳۱/۲	۱۵/۷	۸/۲۳	۲۸/۱۸	۲۹/۷۷
C ₆ -C (Å)	---	۱/۵۶۰	---	---	---
C ₆ -Sn (Å)	---	---	---	۲/۱۰۶	---
C ₇ -C (Å)	---	---	۱/۵۶۷	---	---
C ₇ -Sn (Å)	---	---	---	---	۲/۱۲۴
انرژی پیوند بین جاذب و جذب شونده (a.u)	---	-۰/۷۳	-۰/۶۰	-۰/۶۸	-۰/۵۶
عدد اشغال در پیوند بین جاذب و جذب شونده (e)	---	۱/۹۷	۱/۹۷	۱/۹۴	۱/۹۶
مرتبه پیوند بین جاذب و جذب شونده	---	۰/۹۷	۰/۸۵	۰/۹۷	۰/۹۰
%S	---	۲۷/۹۵	۳۰/۶۲	۲۵/۴۰	۲۷/۰۳
%P	---	۷۰/۰۴	۶۹/۳۷	۷۰/۶۰	۷۲/۹۷
هیبریداسیون پیوند بین جاذب و جذب شونده	---	SP ^{۱/۸۷}	SP ^{۲/۰۷}	SP ^{۱/۶۸}	SP ^{۱/۸۸}

۲-۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی تتریل

مقادیر تغییرات آنتالپی جذب سطحی با استفاده از رابطه ۲، محاسبه شد و نتایج به دست آمده در جدول ۲، آورده شده‌اند. همانطور که نتایج به دست آمده در جدول (۲) به وضوح نشان می‌دهند، جذب سطحی تتریل بر نانولوله کربنی گرماده است و انرژی از سامانه به محیط انتقال می‌یابد زیرا مقادیر ΔH_{ad} به دست آمده برای همه کمپلکس‌ها منفی است. به نظر می‌رسد که فرایند تشکیل مشتق I-Isomer در مقایسه با مشتق II-Isomer گرماتر است. زیرا مقدار تغییرات آنتالپی آن منفی‌تر است. افزون بر این، پس از دوپه کردن نانولوله کربنی با قلع کاهش شدیدی در مقدار ΔH_{ad} رخ داده است. در واقع جایگزین کردن کربن با قلع منجر به گرماده‌تر شدن فرایند جذب سطحی شده است [۲۴]. با توجه به گرمای بودن شدید برهم‌کنش نانولوله کربنی با تتریل، می‌توان از این نانوساختار در ساخت حسگرهای حرارتی جدید برای اندازه‌گیری آنالیت مذکور استفاده کرد. در این حسگرها، معمولاً تغییرات دمای به وجود آمده از پیشرفت یک فرایند به شدت گرمایزا و یا گرماگیر به وسیله یک ترمیستور بسیار دقیق و

کربنی قرار داده شد. مشتقی که از برهم‌کنش کربن شماره ۶ تتریل با نانولوله کربنی خالص به وجود آمده بود، I-Isomer نام گرفت و نام Sn-I-Isomer نیز برای کمپلکسی که از برهم‌کنش ششمین کربن تتریل با نانولوله کربنی دوپه شده با قلع طراحی شده بود، در نظر گرفته شد. مشتقات دیگر تتریل که از قرار گرفتن کربن شماره هفت گروه متیل در مجاورت نانولوله کربنی خالص و نانولوله کربنی دوپه شده با قلع به وجود آمده بودند، به ترتیب با علائم II-Isomer و Sn-II-Isomer نام گذاری شدند.

همان‌طور که در شکل ۲، قابل مشاهده است در ساختارهای آغازین (پیش از بهینه‌سازی)، تتریل با فاصله به نسبت زیادی نسبت به نانولوله کربنی قرار داده شده است. اما پس از انجام بهینه‌سازی فاصله تتریل نسبت به نانولوله کربنی به شدت کاهش یافته و تغییرات شدیدی در زوایای پیوند و ساختار تتریل به وجود آمده است که می‌تواند نشان دهنده تشکیل پیوندهای شیمیایی میان جاذب و جذب شونده باشد. از این رو، برای بررسی بهتر ماهیت برهم‌کنش‌های بین تتریل و نانولوله کربنی محاسبات اوربیتال‌های طبیعی پیوندی بر روی ساختارها انجام شد و نتایج حاصل در جدول ۱، آورده شد. همان‌طور که مشخص است، داده‌های آورده شده در جدول ۱، از جمله مرتبه پیوند، عدد اشغال، انرژی پیوند، درصد اوربیتال S، درصد اوربیتال P و هیبرید شدن نشان می‌دهند که در همه پیکربندی‌ها یک پیوند کوالانسی دو الکترونی یگانه میان نانوساختار و جذب شونده به وجود آمده است. در نتیجه، فرایند جذب سطحی تتریل بر سطح نانولوله کربنی شیمیایی است و انتظار می‌رود که این نانوساختار ظرفیت جذب بالایی برای این آلاینده سمی داشته باشد [۳۱-۲۸].

جدول ۳- مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس فرایند جذب سطحی تتریل بر سطح نانو لوله کربنی خالص و دوپه شده با قلع در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین

ΔG_{ad} (KJ/mol)				
دما (کلوین)	I-Isomer	II-Isomer	Sn-I-Isomer	Sn-II-Isomer
۲۹۸	-۶۰۴/۹۶	-۲۴۹/۱۹	-۶۷۸/۳۰	-۶۳۹/۵۷
۳۰۸	-۶۰۲/۹۰	-۲۴۷/۰۷	-۶۷۶/۱۵	-۶۳۷/۲۶
۳۱۸	-۶۰۰/۸۸	-۲۴۴/۹۸	-۶۷۳/۹۳	-۶۳۴/۹۶
۳۲۸	-۵۹۸/۸۹	-۲۴۲/۹۶	-۶۷۱/۷۰	-۶۳۲/۷۰
۳۳۸	-۵۹۶/۹۷	-۲۴۰/۹۹	-۶۶۹/۵۰	-۶۳۰/۴۶
۳۴۸	-۵۹۵/۰۲	-۲۳۸/۹۹	-۶۶۷/۴۱	-۶۲۸/۲۶
۳۵۸	-۵۹۳/۰۷	-۲۳۶/۹۹	-۶۶۵/۲۹	-۶۲۶/۰۱
۳۶۸	-۵۹۰/۹۹	-۲۳۴/۹۰	-۶۶۳/۱۶	-۶۲۳/۸۱
۳۷۸	-۵۸۸/۷۰	-۲۳۲/۷۶	-۶۶۰/۹۱	-۶۲۱/۵۶
۳۸۸	-۵۸۶/۴۵	-۲۳۰/۴۴	-۶۵۸/۶۱	-۶۱۹/۲۷
۳۹۸	-۵۸۳/۹۸	-۲۲۷/۹۷	-۶۵۶/۲۳	-۶۱۶/۸۳

حساس اندازه گرفته می‌شود و از آن به‌عنوان سیگنال جهت اندازه گیری مقدار آنالیت استفاده می‌شود [۳۰].

جدول ۲- مقادیر تغییرات آنتالپی جذب سطحی تتریل بر روی سطح نانو لوله کربنی خالص و دوپه شده با قلع در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین

ΔH_{ad} (KJ/mol)				
دما (کلوین)	I-Isomer	II-Isomer	Sn-I-Isomer	Sn-II-Isomer
۲۹۸	-۶۶۳/۵۲	-۳۰۸/۹۱	-۷۳۹/۹۰۹	-۷۰۳/۴۲۱
۳۰۸	-۶۶۳/۰۷	-۳۰۸/۴۷	-۷۳۹/۴۲۳	-۷۰۲/۹۳۲
۳۱۸	-۶۶۲/۶۷	-۳۰۸/۰۴	-۷۳۸/۹۵۳	-۷۰۲/۴۴۴
۳۲۸	-۶۶۲/۳۲	-۳۰۷/۷۱	-۷۳۸/۵۲	-۷۰۲/۰۱
۳۳۸	-۶۶۲/۰۳	-۳۰۷/۴۳	-۷۳۸/۱۲	-۷۰۱/۶۳
۳۴۸	-۶۶۱/۷۳	-۳۰۷/۱۳	-۷۳۷/۷۵	-۷۰۱/۲۶
۳۵۸	-۶۶۱/۴۵	-۳۰۶/۸۵	-۷۳۷/۳۷	-۷۰۰/۸۵
۳۶۸	-۶۶۱/۱۳	-۳۰۶/۵۳	-۷۳۷/۰۲	-۷۰۰/۴۶
۳۷۸	-۶۶۰/۷۶۲	-۳۰۶/۱۴	-۷۳۶/۶۵	-۷۰۰/۰۳
۳۸۸	-۶۶۰/۳۹	-۳۰۵/۷۶	-۷۳۶/۲۶	-۶۹۹/۶۲
۳۹۸	-۶۶۰/۰۱	-۳۰۵/۳۹	-۷۳۵/۸۶	-۶۹۹/۱۷

تاثیر دما بر این پارامتر ترمودینامیکی هم بررسی شد، همانطور که مشخص است با افزایش دما مقدار ΔG_{ad} مثبت تر شده است. مقدار ثابت تعادل ترمودینامیکی هم برای فرایند جذب سطحی تتریل با استفاده از رابطه ۵، مورد محاسبه قرار گرفت و داده‌های حاصله در جدول ۴، داده شده است. همانطور که نتایج ارائه شده در جدول به وضوح نشان می‌دهند. مقدار این پارامتر برای تمامی پیکربندی‌ها بسیار بزرگ است. این موضوع نشان می‌دهد که برهم‌کنش نانولوله کربنی با ترکیب پر انرژی تتریل، یک طرفه، غیر تعادلی یا برگشت ناپذیر است. با توجه به اینکه، ورود اتم دوپه کننده قلع منجر به افزایش شدیدی در ثابت تشکیل ترمودینامیکی شده است، به نظر می‌رسد که ناخالصی قلع سبب شده است تا جذب سطحی تتریل بر نانولوله کربنی در هر دو پیکربندی مورد بررسی، یک طرفه تر و غیر تعادلی تر شود [۲۶].

به منظور بررسی تاثیر دما بر فرایند جذب سطحی، تمامی پارامترهای ترمودینامیکی در بازه دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین در فواصل $10^\circ - 10^\circ$ محاسبه گشته و مقادیر آن گزارش شدند. همانطور که در جدول (۲) به وضوح مشخص است، با افزایش دما مقدار تغییرات آنتالپی جذب سطحی به طور جزئی افزایش یافته است. مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس هم با استفاده از رابطه ۳، محاسبه و نتایج به دست آمده در جدول (۳) آورده شد. همان طور که داده‌های داده شده به وضوح نشان می‌دهند، برهم‌کنش نانولوله کربنی با تتریل خودبخودی است و به نظر می‌رسد که برهم‌کنش تتریل با نانوجاذب مورد بررسی از موقعیت کربن شماره ۶، قوی‌تر از برهم‌کنش آن از موقعیت کربن شماره ۷، است زیرا مقدار ΔG_{ad} I-Isomer نسبت به تغییرات انرژی آزاد گیبس II-Isomer به مراتب منفی‌تر است [۲۷]. شایان توجه است که با جایگزین کردن اتم قلع با کربن در نانولوله کربنی، مقدار ΔG_{ad} کاهش شدیدی را در هر دو موقعیت تجربه کرده است که نشان می‌دهد با دوپه کردن نانولوله کربنی با قلع، برهم‌کنش تتریل با جاذب قوی‌تر می‌شود [۲۳].

جدول ۴- مقادیر ثابت تعادل ترمودینامیکی برای پروسه جذب سطحی تتریل بر سطح نانولوله کربنی خالص و دوپه شده در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین

K_{th}				
دما (کلوین)	I-Isomer	II-Isomer	Sn-I-Isomer	Sn-II-Isomer
۲۹۸	$9/76 \times 10^{-105}$	$4/57 \times 10^{-23}$	$6/92 \times 10^{-118}$	$1/12 \times 10^{-112}$
۳۰۸	$1/59 \times 10^{-102}$	$7/64 \times 10^{-21}$	$4/14 \times 10^{-114}$	$1/06 \times 10^{-108}$
۳۱۸	$4/55 \times 10^{-98}$	$1/67 \times 10^{-20}$	$4/48 \times 10^{-110}$	$1/79 \times 10^{-104}$
۳۲۸	$2/16 \times 10^{-95}$	$4/74 \times 10^{-28}$	$8/42 \times 10^{-106}$	$5/21 \times 10^{-100}$
۳۳۸	$1/65 \times 10^{-92}$	$1/69 \times 10^{-27}$	$2/64 \times 10^{-102}$	$2/46 \times 10^{-97}$
۳۴۸	$1/89 \times 10^{-89}$	$7/20 \times 10^{-25}$	$1/27 \times 10^{-100}$	$1/84 \times 10^{-94}$
۳۵۸	$3/16 \times 10^{-86}$	$3/67 \times 10^{-24}$	$1/08 \times 10^{-97}$	$2/01 \times 10^{-91}$
۳۶۸	$7/15 \times 10^{-82}$	$2/14 \times 10^{-22}$	$1/24 \times 10^{-94}$	$3/25 \times 10^{-88}$
۳۷۸	$2/152 \times 10^{-81}$	$1/42 \times 10^{-22}$	$1/98 \times 10^{-91}$	$7/26 \times 10^{-85}$
۳۸۸	$8/28 \times 10^{-78}$	$1/02 \times 10^{-21}$	$4/22 \times 10^{-88}$	$2/19 \times 10^{-82}$
۳۹۸	$4/15 \times 10^{-76}$	$8/12 \times 10^{-20}$	$1/25 \times 10^{-86}$	$8/46 \times 10^{-80}$

یکی از مزایای ثابت تعادل ترمودینامیکی این است که می‌تواند تاثیر دما را نسبت به بقیه پارامترها با شدت بیشتری نشان دهد. همانطور که در جدول مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقدار این پارامتر کاهش بسیار شدیدی داشته است. در نتیجه برهم‌کنش تتریل با نانولوله کربنی تتریل با کاهش دما تقویت شده و بازده جذب بهبود می‌یابد. به نظر می‌رسد در دماهای بالا تتریل به دلیل ماهیت انفجاری خود پایداری خود را از دست می‌دهد و تمایل دارد که در فرایند سوخت و واکنش‌های انفجاری شرکت کند و به همین دلیل در دماهای بالاتر برهم‌کنش آن با نانوساختار تضعیف می‌شود. تمامی داده‌های ترمودینامیکی به دست آمده، همگی تایید کننده آن هستند که فرایند جذب سطحی تتریل شیمیایی بوده و از نانولوله کربنی می‌توان به‌عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف این آلاینده زیست محیطی استفاده کرد.

یکی از مسائلی که باعث محدود شدن استفاده ترکیبات پراثری شده است، حساسیت این گروه از مواد به شوک حرارتی و گرما است. و ظرفیت گرمایی ویژه (C_V) یکی از پارامترهایی است که ارتباط مستقیمی با این نوع از حساسیت دارد. ظرفیت گرمایی ویژه به صورت مقداری از گرما و انرژی تعریف می‌شود که برای بالا بردن دمای مقدار معینی از یک ماده به اندازه یک درجه سانتی گراد، مورد نیاز است. بنابراین، اگر ترکیبی دارای C_V

بالایی باشد، مقدار بیشتری از انرژی و حرارت باید صرف بالا بردن دمای آن شود. در نتیجه، مواد منفجره‌ای که دارای ظرفیت گرمایی ویژه بالاتری باشند، حساسیت کمتری نسبت به شوک حرارتی و دما از خود نشان می‌دهند [۲۷]. به همین دلیل، این پارامتر نیز مورد محاسبه و بررسی قرار گرفت و یافته‌های یه دست آمده در جدول (۵) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پس از جذب شدن تتریل بر سطح نانولوله کربنی مقدار ظرفیت گرمایی ویژه در هر دو پیکربندی به مراتب بالاتر رفته است. و این افزایش با جایگزین کردن قلع به جای کربن در محل اتصال نانوساختار به ماده انفجاری، شدت بسیار بیشتری پیدا کرده است. به عبارت دیگر، نانولوله کربنی سبب کاسته شدن حساسیت تتریل نسبت به گرما و شوک حرارتی شده است [۲۶-۲۲]. و دوپه کردن نانوساختار با قلع مقدار این کاهش حساسیت را دو چندان کرده است. پس به نظر می‌رسد نانولوله کربنی دوپه شده با قلع تاثیر بهتری بر کاهش حساسیت گرمایی نسبت به نانولوله تمام کربنی خالص داشته باشد. تاثیر دما نیز بر این پارامتر مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که با افزایش درجه حرارت مقدار ظرفیت گرمایی تمامی ترکیبات به صورت خطی افزایش می‌یابد.

جدول ۵- مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه تتریل و مشتقات آن با نانولوله کربنی خالص و دوپه شده با قلع در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین

دما (کلوین)	C_V (J/mol. K)				
	Tetryl	I-Isomer	II-Isomer	Sn-I-Isomer	Sn-II-Isomer
۲۹۸	۲۵۲/۹۵۳	۶۶۲/۶۲۹	۶۵۹/۹۸۱	۶۸۹/۶۰۶	۶۸۵/۷۷۶
۳۰۸	۲۵۸/۵۵۵	۶۸۲/۶۲۳	۶۷۹/۹۸۷	۷۰۹/۴۲۵	۷۰۵/۹۰۴
۳۱۸	۲۶۴/۰۸۶	۷۰۳/۳۴۹	۶۹۹/۷۳۰	۷۲۸/۹۵۲	۷۲۵/۷۳۷
۳۲۸	۲۶۹/۵۴۸	۷۲۲/۸۰۰	۷۱۹/۲۰۲	۷۴۸/۱۸۴	۷۴۵/۲۶۸
۳۳۸	۲۷۴/۹۳۸	۷۴۱/۹۶۸	۷۳۸/۳۹۵	۷۶۷/۱۱۵	۷۶۴/۴۹۰
۳۴۸	۲۸۰/۲۵۸	۷۶۰/۸۴۵	۷۵۷/۳۰۱	۷۸۵/۷۴۰	۷۸۳/۳۹۷
۳۵۸	۲۸۵/۵۰۷	۷۷۹/۴۲۵	۷۷۵/۹۱۳	۸۰۴/۰۵۳	۸۰۱/۹۸۲
۳۶۸	۲۹۰/۶۸۳	۷۹۷/۷۰۲	۷۹۴/۲۳۴	۸۲۲/۰۵۱	۸۲۰/۲۴۱
۳۷۸	۲۹۵/۷۸۷	۸۱۵/۶۷۰	۸۱۲/۲۳۹	۸۳۹/۷۲۹	۸۳۸/۱۶۹
۳۸۸	۳۰۰/۸۱۶	۸۳۲/۳۲۴	۸۲۹/۹۲۱	۸۵۷/۰۸۴	۸۵۵/۷۶۲
۳۹۸	۳۰۵/۷۷۱	۸۵۰/۶۵۹	۸۴۷/۲۹۶	۸۷۴/۱۱۱	۸۷۳/۰۱۷

۳-۳- آنالیز نتایج محاسبات اوربیتال‌های مولکولی

در شیمی، هومو بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و لومو پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی و یا اشغال نشده است. اختلاف انرژی میان این دو اوربیتال به عنوان گاف انرژی تعریف می‌شود.

گاف انرژی، ارتباط مستقیمی با مقدار رسانایی الکتریکی مولکول-ها دارد. زیرا ترکیباتی که گاف انرژی کوچکی دارند، راحتتر می‌تواند الکترون‌ها را از نوار ممنوعه عبور داده و به نوار رسانش منتقل کنند. به همین دلیل موادی که گاف انرژی کمتری دارند، هدایت الکتریکی بیشتری نسبت به مولکول‌هایی با گاف انرژی بالاتر از خود نشان می‌دهند. مقدار گاف انرژی با استفاده از رابطه ۵ و همچنین، طیف چگالی حالات (DOS) مورد محاسبه و بررسی قرار گرفت و نتایج به دست آمده در جدول (۷) و شکل ۳ آورده شده است. همانطور که داده‌های حاصله به وضوح نشان می‌دهند، مقدار گاف انرژی پس از جذب شدن تتریل بر سطح نانولوله کربنی، به شدت افزایش یافته است [۲۱-۲۳]. در واقع، مقدار هدایت الکتریکی تتریل پس از برهم‌کنش با نانولوله کربنی کاهش چشمگیری پیدا کرده است. دوپه کردن نانوساختار با قلع باعث شده است که مقدار گاف انرژی تا حدودی کاهش یابد اما باز هم مقدار آن از گپ انرژی ماده انفجاری خالص بیشتر است. در نتیجه انتظار می‌رود که رسانایی مشتقات دوپه شده با قلع نسبت به مشتقات نانولوله تمام کربنی خالص بیشتر باشد. نکته حائز اهمیت دیگر این است که از کاهش رسانایی به وجود آمده در اثر جذب سطحی تتریل بر سطح نانولوله کربنی می‌توان برای شناسایی و اندازه‌گیری آن استفاده کرد. به عبارت دیگر، از نانولوله کربنی می‌توان در ساخت حسگرهای الکترو شیمیایی جدید برای اندازه‌گیری تتریل استفاده کرد. با توجه به اینکه تغییرات رسانایی در مورد نانو ساختار دوپه شده با قلع کمتر بوده است، به نظر می‌رسد که نانولوله کربنی خالص ماده الکتروفعل مناسب‌تری برای طراحی حسگرهای جدید باشد [۲۰-۲۴]. پارامتر بعدی که مورد بررسی قرار گرفت، سختی شیمیایی (η) است که مقدار آن را می‌توان با استفاده از معادله (۶) محاسبه کرد. سختی شیمیایی، معیار مناسبی برای پیش‌بینی مقدار واکنش‌پذیری یک مولکول است. زیرا ترکیباتی که از نظر ساختاری نرم‌تر هستند و مقدار سختی شیمیایی آنها ناچیز است، راحتتر قادر به تغییر چگالی الکترونی خود را تغییر دهند. از این‌رو، انتقالات الکترونی که برای انجام واکنش‌های شیمیایی ضروری است، در ترکیبات نرم بهتر و آسان‌تر انجام می‌پذیرد. نتایج ارائه شده در جدول به وضوح نشان می‌دهند که مقدار واکنش‌پذیری تتریل پس از جذب شدن بر نانولوله کربنی کاهش یافته است، زیرا همه مشتقات به دست

آمده از برهم‌کنش تتریل با نانولوله کربنی دارای سختی شیمیایی بیشتری در مقایسه با ماده انفجاری خالص هستند. الکترون‌خواهی (η) و بیشترین بار منتقل شده به سامانه (ΔN_{\max}) هر دو کمیت‌های مناسبی هستند که مقدار تمایل یک مولکول را به جذب الکترون نشان می‌دهند. این دو پارامتر به ترتیب با استفاده از روابط (۸) و (۹) محاسبه شدند. همانطور که داده‌های موجود در جدول به وضوح نشان می‌دهند، تتریل تمایل دارد که در هنگام برهم‌کنش با نانوساختار، نقش یک الکترون گیرنده را ایفا کنند چون مقدار الکترون‌خواهس آن برابر با 0.70 الکترون ولت است که البته این نتیجه با توجه به حضور ۴ گروه الکترون کشنده نیترو در ساختار تتریل دور از انتظار نبود. اما، نانو لوله کربنی خالص و نانولوله کربنی دوپه شده با قلع در مقابل نقش یک الکترون دهنده را ایفا کنند زیرا مقدار الکترون‌خواهی آنها بسیار کمتر و به ترتیب برابر با 0.02 و 0.12 الکترون ولت است که می‌تواند به دلیل حلقه‌های بنزن نانو لوله کربنی باشند. از این‌رو، می‌توان نتیجه گرفت که نانولوله کربنی می‌تواند با تتریل وارد واکنش‌های الکتروشیمیایی شود [۲۹-۳۱].

ممان دوقطبی ساختارهای مورد بررسی نیز مورد بررسی قرار گرفت. این پارامتر، معیار خوبی برای بررسی حلالیت مولکول‌ها در حلال‌های قطبی است. مولکول‌هایی که ممان دوقطبی بالاتری دارند، حلالیت بهتری در آب خواهند داشت و ترکیباتی که از ممان دوقطبی کمتری برخوردار هستند، حلالیتشان در حلال‌های قطبی ضعیف‌تر خواهد بود. همانطور که می‌توان مشاهده کرد، ممان دوقطبی تتریل پس از جذب شدن بر سطح نانولوله کربنی خالص کاهش می‌یابد. پس، مشتقات نانولوله کربنی با تتریل در مقایسه با ماده انفجاری خالص حلالیت کمتری در آب خواهند داشت. اما با دوپه کردن نانولوله کربنی با قلع، مقدار ممان دوقطبی افزایش قابل توجهی می‌یابد. در واقع، مقدار ممان دوقطبی مشتقات دوپه شده با قلع حتی از تتریل خالص هم بیشتر است. به همین خاطر، انتظار می‌رود این ترکیبات دارای ناخالصی قلع نسبت به مواد پر انرژی بدون استخلاف حلالیت بهتری در حلال‌های قطبی داشته باشند [۲۸-۲۶].

جدول ۶- مقادیر انرژی های اوربیتال های هومو و لومو، گپ انرژی، سختی شیمیایی، پتانسیل شیمیایی، الکتروفیلیسیت، بیشترین بار منتقل شده به سامانه و ممان دو قطبی برای تتریل و مشتقات آن با نانولوله کربنی خالص و دوپه شده با قلع

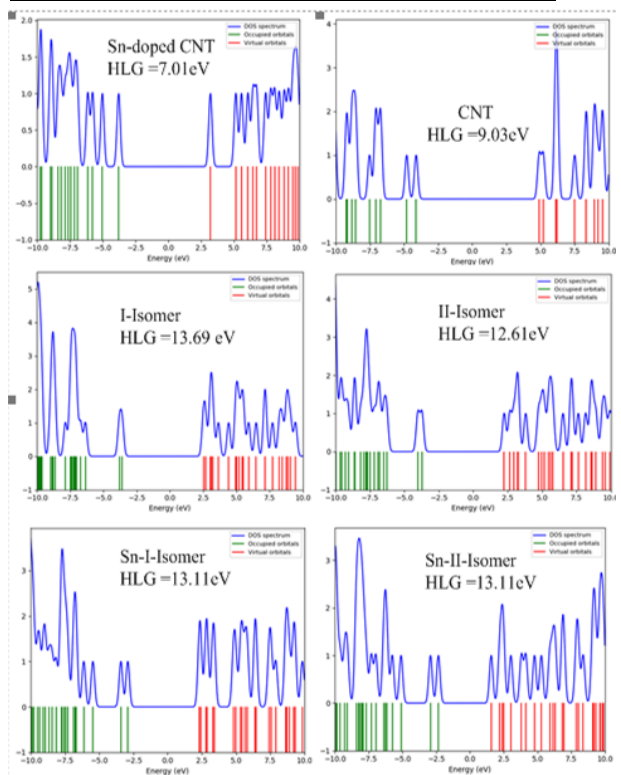
	E_H (eV)	E_L (eV)	HLG (eV)	π (eV)	μ (eV)	θ (eV)	ΔN_{max} (eV)	ممان دو قطبی (eV.Å)
Tetryl	-۸/۲۲	۲/۶۸	۱۰/۹	۵/۴۵	-۲/۷۷	۰/۷۰	۰/۵۱	۳/۱۷
CNT	-۴/۱۲	۴/۹۱	۹/۰۳	۴/۵۲	-۰/۴۰	۰/۰۲	-۰/۰۹	۰
I-Isomer	-۷/۲۱	۶/۴۸	۱۳/۷	۶/۸۵	-۰/۳۷	۰/۰۱	۰/۰۵	۱/۹۶
II-Isomer	-۶/۱۶	۶/۴۵	۱۲/۶	۶/۳۱	-۰/۱۵	۰/۰۱	-۰/۰۲	۱/۶۲
Sn-CNT	-۳/۷۹	۳/۲۲	۷/۰۱	۳/۵۱	-۰/۲۹	۰/۰۲	۰/۰۸	۰/۹۷
Sn-I-Isomer	-۶/۷۶	۶/۳۵	۱۳/۱	۶/۵۶	-۰/۲۱	۰/۰۱	۰/۰۳	۳/۸۸
Sn-II-Isomer	-۶/۷۵	۶/۳۶	۱۳/۱	۶/۵۶	-۰/۲۰	۰/۰۱	۰/۰۳	۳/۴۷

در شیمی کوانتومی، NBO به اوربیتال پیوندی طبیعی محاسبه شده با بیشترین چگالی ابر الکترونی گفته می شود. که با ساختارهای لوئیس سازگاری دارند. براساس نتایج محاسبات NBO، می توان مقدار انتقال بار، در ایزومرها و برای انتقال الکترون را تعیین کرد. از طرفی، می توان با استفاده از نتایج NBO انرژی دومین مرتبه اختلال در پایداری E^2 را برای همه ایزومرها محاسبه کرد. این انرژی متناسب با شدت واکنش NBO است که واکنش های درون مولکولی را نشان می دهد. بررسی نتایج حاصل حاکی از آن است که برای I-Isomer جفت الکترون غیرپیوندی دوم از اکسیژن O2(N1) (NBO شماره ۱۸۸) بالاترین اوربیتال اشغال شده یا هومو است که دارای ۱/۹۶ الکترون است و پرنرژی ترین اوربیتال پیوندی طبیعی است، که نقش یک الکترون دهنده را ایفا میکند و این الکترون ها به اوربیتال های ۱۹۲ و ۱۹۳ که نقش یک الکترون گیرنده را دارند، نامستقر می شوند و مقدار E^2 آن در حالت بیشتر برابر Kcal mol ۰/۹۴ است [۲۴].

جدول ۷- لیست انتقال الکترونی بین اوربیتال های هومو و لومو در کمپلکس های تتریل با نانولوله کربنی و نانولوله کربنی دوپه شده با قلع

	NBO (i) های دهنده	NBO (j) های پذیرنده	E(2) kcal/mol
I-Isomer	188. LP (2) O2(N1)	192. LP (3) O1(N1)	۰/۰۶
		193. LP*(4) O1(N1)	۰/۹۴
II-Isomer	190. LP (2) O1(N5)	280. BD*(1) C3 - N5	۹/۱۶
		292. BD*(1) N5 - O2(N5)	۱۰/۹۶
Sn-I-Isomer	213. LP (3) O2(N1)	310. BD*(2) N5 - O2(N5)	۰/۵۲
		312. BD*(1) N2- N1	۰/۶۷
		315. BD*(2) N1 - O2(N1)	۲۶۲/۶۳
Sn-II-Isomer	214. LP (3) O1(N3)	314. BD*(1) N3 - O2(N3)	۵/۲۴
		315. BD*(2) N3 - O2(N3)	۳۱۱/۶۵
		316. BD*(1) N3 - O1(N3)	۲۷/۷۶

در حالیکه، برای کمپلکس II-Isomer جفت الکترون غیرپیوندی اکسیژن O1(N5) (NBO شماره ۱۹۰) بالاترین اوربیتال اشغال شده یا اوربیتال هومو است که دارای ۱/۹۶۴ الکترون است، و نقش الکترون دهنده را داشته و این الکترون ها به اوربیتال های ضدپیوندی الکترون گیرنده ۲۸۰ و ۲۹۲ نامستقر می شوند. در این حالت، برهم کنش میان اوربیتال هومو به عنوان NBO دهنده و BD*(1) N5 - O2(N5) ضدپیوندی به عنوان NBO گیرنده، دارای انرژی رزونانس بیشتری است و در نتیجه پایداری بیشتری را ایجاد می کند، مقدار E^2 آن در حالت بیشتر برابر Kcal mol



شکل ۳- منحنی های چگالی حالات نانو جاذب های طبیعی و دوپه شده با قلع و مشتقات آنها با تتریل

۳-۴ اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBO)

در این قسمت از پژوهش، یک خلاصه ای از اوربیتال های پیوندی طبیعی محاسبه شده در جدول ۷ آورده شده است که شامل لیست انتقال الکترونی بین اوربیتال های هومو و لومو در کمپلکس های تتریل با نانولوله کربنی خالص و نانولوله کربنی دوپه شده با قلع، انرژی این اوربیتال ها و نمایشی از برهم کنش های نامستقر کننده مربوط به این اوربیتال ها است [۲۳].

گرمایی ویژه حاکی از آن بود که حساسیت تتریل پس از جذب شدن بر سطح نانولوله کربنی نسبت به حرارت به طور چشمگیری کاهش پیدا کرده است. طول پیوندهای، $C-NO_2$ و $N-NO_2$ و همچنین، مقادیر چگالی نشان دادند که جذب شدن تتریل بر نانولوله کربنی دوپه شده با قلع باعث افزایش سرعت و فشار انفجار تتریل شود. آنالیز اوربیتال های مولکولی نیز در تایید سایر پارامترهای مورد بررسی یاد شده ثابت کردند که تتریل خالص از الکترون خواهی، رسانایی و واکنش پذیری کمتری برخوردار هستند و از نانولوله کربنی می توان برای توسعه حسگرهای الکتروشیمیایی جدید برای شناسایی و اندازه گیری تتریل استفاده کرد. نتایج حاصل از محاسبات NBO بیانگر آن بود که در تمامی حالتها بین تتریل و نانولوله کربنی یک پیوند کوالانسی یگانه به وجود آمده و فرایند جذب سطحی از نوع شیمیایی است. با توجه به نتایج تئوری به دست آمده، پیشنهاد می شود که عملکرد نانولوله کربنی در حذف و اندازه گیری ماده پر انرژی تتریل و همچنین، تاثیر این نانوساختار بر ویژگی انرژی آن به طور تجربی نیز مورد بررسی قرار گیرد.

مراجع

[1] H.H. Cady, "The crystal structure of N-Methyl-N,2,4,6-tetranitroaniline (Tetryl)," *Acta Crystallographica*, 23, 601-609, 1967.

[2] P.C. Hariharan, W.S. Koski, J.J. Kaufman, "Ab initio MODPOT/VRDDO/MERGE calculation on energetic compounds. 111. nitroexplosives: polyaminopolynitrobenzenes (including DATB, TATB, and Tetryl)," *International Journal of Quantum Chemistry*, 23, 1493-1504, 1983.

[3] S.D. Harvey, R.J. Fellows, J.A. Campbell, D. A. Cataldo, "Determination of the explosive 2,4,6-trinitrophenylmethyl nitramine (tetryl) and its transformation products in soil," *Journal of Chromatography*, 605, 227-240, 1992.

۱۰/۹۶ است. از طرفی، برای مشتق Sn-I-Isomer جفت الکترون سوم غیر پیوندی اکسیژن O2(N1) (شماره ۲۱۳) اوربیتال هومو الکترون دهنده است که دارای ۱/۴۲۹ الکترون است و این الکترون ها به اوربیتال های پیوندی و ضد پیوندی ۳۱۰ و ۳۱۲ و ۳۱۵ نامستقر می شوند. برهم کنش میان اوربیتال هومو LP (3) O2(N1) به عنوان NBO دهنده و اوربیتال ضد پیوندی 315. BD*(2) N1-O2(N1) به عنوان NBO گیرنده، دارای انرژی رزونانس بیشتری است و در نتیجه پایداری بیشتری را ایجاد می نماید، مقدار E^2 آن در این حالت برابر $262/63 \text{ Kcal mol}^{-1}$ است. در مورد Sn-II-Isomer نیز جفت الکترون سوم غیر پیوندی اکسیژن O1(N3) LP (3) O1(N3) (شماره ۲۱۴) اوربیتال هومو است که دارای ۱/۳۴۹ الکترون است و پر انرژی ترین اوربیتال پیوندی طبیعی است و این الکترون ها به اوربیتال های ضد پیوندی ۳۱۴ و ۳۱۵ و ۳۱۶ نامستقر می شوند [۲۶]. برهم کنش میان اوربیتال هومو به عنوان NBO دهنده و - BD*(2) N3 O2(N3) ضد پیوندی به عنوان NBO گیرنده، دارای انرژی رزونانس بیشتری است و در نتیجه پایداری بیشتری را ایجاد می کند. مقدار E^2 آن در این حالت برابر $311/65 \text{ Kcal mol}^{-1}$ است. همچنین، نتایج حاصل از مقادیر E^2 ثابت می کند که جذب سطحی تتریل بر سطح خارجی نانولوله کربنی دوپه شده با قلع دارای اثرات قابل توجه و بیشتری در مقایسه با نانولوله کربنی خالص است.

۴- نتیجه گیری

تتریل یک ماده انفجاری نیترو آروماتیک هستند که سمیت بالایی داشته و سلامت انسان و سایر موجودات زنده را به خطر می اندازد، از این رو، تتریل یک آلاینده بالقوه زیست محیطی بوده و اندازه گیری و حذف آن بسیار مهم است. به همین دلیل جذب سطحی این ماده پر انرژی بر سطح نانولوله کربنی خالص و دوپه شده با قلع با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ترمودینامیکی به دست آمده از جمله تغییرات آنتالپی جذب سطحی، تغییرات انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل ترمودینامیکی نشان دادند که برهم کنش تتریل با نانولوله کربنی خالص و همچنین، نانولوله کربنی دوپه شده با قلع، گرمازا، خودبخودی، یک طرفه و برگشتناپذیر است و این فرایند بالاترین بازده را در دمای اتاق دارد. افزون بر این، مقادیر ظرفیت

- [11] S.J. Toal, W.C. Trogler, "Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection," *Journal of Materials Chemistry*, 16, 2781-2883, 2006.
- [12] R.C. Stringer, S. Gangopadhyay, S.A. Grant, "Detection of nitroaromatic explosives using a fluorescent-labeled imprinted polymer," *Analytical Chemistry*, 82, 4015- 4019, 2010.
- [13] J.D. Rodgers, N.J. Bunce, "Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives," *Water Research*, 35, 2101-2111, 2001.
- [14] Y. Pan, W. Zhu, H. Xiao, "Theoretical studies of a series of azaoxaisowurtzitan cage compounds with high explosive performance and low sensitivity," *Computational and Theoretical Chemistry*, 1114, 77-86, 2017.
- [15] G. Han, R.J. Gou, F. Ren, S. Zhang, C. Wu, S. Zhu, "Theoretical investigation into the influence of molar ratio on binding energy, mechanical property and detonation performance of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclo octane (HMX)/1-methyl-4,5-dinitroimidazole (MDNI) cocrystal explosive," *Computational and Theoretical Chemistry*, 1109, 27-35, 2017.
- [16] P. Ma, Y. Pan, J. C. Jiang, S. G. Zhu, "Molecular Dynamic simulation and density functional theory insight into the nitrogen rich explosive 1,5-diaminotetrazole(DAT)," *Procedia Engineering*, 211, 546-554, 2018.
- [17] M.D. Esrafil, "N₂O reduction over a fullerene-like boron nitride nanocage: A DFT study," *Physics Letters*, 38, 2085-2091, 2017.
- [18] A. Vinu, T. Mori, K. Ariga, "New families of mesoporous materials," *Science and Technology of Advanced Materials*, 7, 753-771, 2006.
- [4] I.E. Lindstorm, "Planar shock initiation of porous tetryl," *Journal of Applied Physics*, 41, 337-350, 1970.
- [5] A. Mustafa, A.A. Zahran, "Tetryl, pentyl, hexyl, and nonyl preparation and explosive properties," *Journal of Chemical & Engineering Data*, 8, 135-150, 1963.
- [6] S.R. Myers, J.A. Spinnato, "Metabolism, tissue distribution, and pharmacokinetics of *N*-methyl-*N*-2,4,6-tetranitroaniline (tetryl)," *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 24, 206-211, 2007.
- [7] D. Ngoc Khue, T.D. Lam, N.V. Chat, V.Q. Bach, D.B. Minh, V.D. Loi, N.V. Anh, "Simultaneous degradation of 2,4,6-trinitrophenyl-*N*-methylnitramine (Tetryl) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5 triazine (RDX) in polluted wastewater using some advanced oxidation processes," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1468-1475, 2014.
- [8] T.V. Reddy, G.R. Olson, B. Wiechman, G. Reddy, J. Torsella, F. B. Daniel, G.J. Leach, "Toxicity of tetryl (N-Methyl-N,2,4,6-Tetranitroaniline) in F344 Rats," *International Journal of Toxicology*, 18, 97-107, 1999.
- [9] M. E. Fuller, J. Kruczek, R. L. Schuster, P. L. Sheehan, P. M. Arienti, "Bioslurry treatment for soils contaminated with very high concentrations of 2,4,6trinitrophenylmethylnitramine (tetryl)," *Journal of Hazardous Materials*, 100, 245- 257, 2003.
- [10] J. Hilton, C. N. Swanston, "Clinical manifestations of tetryl and trinitrotoluene," *British Medical Journal*, 2, 509-510, 1941.

- Pristine, B, As and B&As Doped of AlNNTs,” International Journal of New Chemistry, 6, 109-132, 2019.
- [26] A. Ghaempanah, M. Babaei, N. Mosavari, “Reaction Between Thiouracil Derivatives and Chloroacetic Acid in Gas and Soluble Phases: A Theoretical Study,” International Journal of New Chemistry, 6, 178-189, 2019.
- [27] A. Mohasseb, “Adsorption of Tetryl on the Surface of Carbon Nanocone: A Theoretical Investigation,” International Journal of New Chemistry, 6, 215-223, 2019.
- [28] R. Ahmadi, “Study of thermodynamic parameters of (TATB) and its fullerene derivatives with different number of Carbon (C₂₀, C₂₄, C₆₀), in different conditions of temperature, using density functional theory,” International Journal of Nano Dimension, 8, 250-256, 2017.
- [29] M. Culebras, A. M. Lopez, C. M. Gomez, A. Cantarero, “Thermal sensor based on a polymer nanofilm,” Sensors and Actuators A, 239, 161-165, 2016.
- [30] M.R. Jalali Sarvestani, L. Hajiaghbabaei, J. Najafpour, S. Suzangarzadeh, “1-(6-chloroquinoline-2-yl) Hydrazine as an excellent ionophore for preparation of a cobalt selective electrode and potentiometric measuring of vitamin B-12 in pharmaceutical samples,” Analytical and Bioanalytical Electrochemistry, 10, 675-698, 2018.
- [31] P. Ravi, M.G. Gore, S. P., Tewari, A.K., Sikder, “DFT study on the structure and explosive properties of nitropyrazoles,” Molecular Simulation, 38, 218-226, 2013.
- [19] M.T. Baei, M. Moghimi, A. shojaei, “Benzene adsorption on C₂₄ fullerene,” Biosciences, Biotechnology Research Asia, 12, 1363-1366, 2015.
- [20] A. Hosseinian, E. Vessaly, S. yahyaei, L. Edjlali, A. Bekhradnia, “A density functional theory study on the interaction between 5-Fluorouracil drug and C₂₄ fullerene,” Journal of Cluster Science, 28, 2681-2692, 2017.
- [21] N. Madadi Mahani, “Quantum Chemical Study of Interaction of PLGA Polymeric Nanoparticles as Drug Delivery with Anti-Cancer Agents of Thiazoline,” International Journal of New Chemistry, 6, 34-42, 2019.
- [22] R. Ahmadi, N. Madahzadeh Darini, “Study of 5-Picrylamino-1,2,3,4-tetrazole(PAT) with nanostructures of fullerene and boron nitride nano-cages in different conditions of temperature, using density functional theory,” International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials, 5, 273-278, 2016.
- [23] R. Ahmadi, L. Shemshaki, “The thermodynamic parameters of the formation of derivatives of 1-(4-nitrophenyl)-1H-Tetrazole (NPHT) with Boron Nitride nano-cage structure in different temperature conditions, the DFT method,” International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials, 5, 141-146, 2016.
- [24] R. Ahmadi, M.R. Jalali Sarvestani, “Investigating the effect of doping graphene with silicon in the adsorption of alanine by density functional theory,” Physical Chemistry Research, 6, 639-655, 2018.
- [25] M. Rezaei Sameti, S. Azadi Doureh, “The AIM, NBO Thermodynamic, and Quantum Study of the Interaction Nitramide Molecule with



Investigating the Interaction Tetryl Explosive with Carbon Nanotube by Density Functional Theory

Mohammad Reza Jalali Sarvestani¹ and Roya Ahmadi^{2*}

¹ Young Researchers and Elite Club, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract:

In this study, Tetryl interaction with single walled carbon nanotube was evaluated by density functional theory. For this purpose, the structures of the investigated compounds were optimized geometrically. Then, IR, frontier molecular orbital (FMO) and Natural bond orbital (NBO) computations were performed on them. The obtained results such as thermodynamic parameters like adsorption enthalpy changes (ΔH_{ad}), Gibbs free energy variations (ΔG_{ad}), thermodynamic equilibrium constant (K_{th}) revealed that tetryl interaction with carbon nanotube is exothermic, spontaneous and non-equilibrium. The effect of temperature on the adsorption process was also checked out and the results indicated the efficiency of adsorption process has increased by decreasing the temperature. The values of specific heat capacity (C_v) substantiated that the heat sensitivity of tetryl has declined after its interaction with carbon nanotube. The results of frontier molecular orbital parameters showed the applicability of carbon nanotube for construction of new electrochemical sensors for detection of tetryl because the bandgap increased sharply when tetryl was adsorbed on the surface of carbon nanotube therefore, the resulting decline in the electrical conductivity can be used as a signal for detection of tetryl.

Keywords: Adsorption, Tetryl, Carbon nanotube, Sensor, Removal of contaminants