

بررسی ترمودینامیکی برهمکنش تتریل با نانو ساختار فولرن (C_{24})

محمد رضا جلالی سروسنایی^۱، رویا احمدی^{۲*}

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

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



تاریخ دریافت:

۹۷/۱۱/۰۶

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۲/۱۴

چکیده

در این مطالعه برهمکنش ماده انفجاری تتریل با فولرن C_{24} کربنه خالص و همچنین فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم به صورت محاسباتی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا ساختار فولرن‌های معمولی و تلقیح شده، تتریل و مشتقات به دست آمده از برهمکنش میان ماده انفجاری و نانو ساختار در دو پیکربندی متفاوت، مورد بهینه‌سازی هندسی قرار گرفت. سپس محاسبات IR و Frontier molecular orbital بر روی ساختارهای بهینه شده صورت گرفت. مقادیر انرژی جذب شیمیایی، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG_{int})، تغییرات آنتالپی (ΔH_{int}) و ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{th}) نشان دادند که فرآیند جذب شیمیایی تتریل بر روی سطح فولرن خالص و همچنین نانو ساختارهای تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم خوب خودی، گرمازا و برگشت ناپذیر بوده و از لحاظ تجربی امکان پذیر می‌باشد. مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه (Cv)، فواصل پیوند C-N و N-O، و چگالی مشتقات تتریل با نانو ساختارها حکایت از آن داشتند که حساسیت تتریل نسبت به حرارت پس از جذب شدن بر روی سطح فولرن به مراتب کاهش پیدا کرده و در عین حال سرعت و فشار انفجار و قدرت تخریبی آن افزایش چشمگیری داشته است. پارامترهای اوربیتال‌های مولکولی مانند گپ انرژی، الکتروفیلیسیته، سختی و پتانسیل شیمیایی نیز مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج نشان دادند که هدایت الکتریکی تتریل بعد از برهمکنش با فولرن کاهش چشمگیری پیدا کرده و از فولرن می‌توان به عنوان یک ماده الکتروفعال در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی برای اندازه گیری تتریل استفاده نمود.

تتریل، تئوری تابع چگالی، فولرن، مواد انفجاری، سیلیسیم، ژرمانیوم

واژگان کلیدی

Interaction of Tetryl on the Surface of Nanostructure of Fullerene (C_{24})

M.R. Jalali Sarvestani¹, R. Ahmadi^{2*}

1. Phd Student, Young Researchers and Elite Club, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Associate Professor, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract

This paper investigates the interaction of tetryl on the surface of pure C_{24} , Si-doped C_{24} and Ge-doped C_{24} by density functional theory. For this purpose, the structures of tetryl, pure and doped fullerenes and their complexes were optimized geometrically. Then, IR and frontier molecular orbital calculations were implemented on them. The obtained adsorption energies, Gibbs free energy variations, enthalpy changes, and thermodynamic equilibrium constants showed that the interaction of tetryl with pure and doped fullerenes is exothermic, spontaneous, irreversible and experimentally possible. The calculated specific heat capacity values proved the heat sensitivity has declined significantly after adsorption of tetryl on the surface of nanostructure. The N-O and C-O bond lengths and density of tetryl complexes with C_{24} exhibited the detonation pressure, explosion velocity and energetic features of tetryl have enhanced considerably after its coating on the fullerene. Molecular orbital parameters such as band gap, chemical potential, electrophilicity, chemical hardness, and maximum transferred charge capacity have also been evaluated and the results indicated that the electric conductivity of C_{24} has decreased after absorbing of tetryl on the surface of nano-adsorbent. Therefore, fullerene can be used as an electroactive sensing material in the construction of novel electrochemical sensors for the detection of tetryl.

Keywords

Tetryl; Density functional theory; Explosives; Silicon; Germanium

۱- مقدمه

N-متیل-N-۶،۴،۲-تترا آنتروآیلین که بیشتر به نام تتریل شناخته می‌شود، یک ماده منفجره بوده که معمولاً در ساخت بمب و سلاح‌های جنگی از آن استفاده می‌گردد. تتریل که ساختار شیمیایی آن در شکل (الف) نیز آمده است برای نخستین بار در سال ۱۸۸۳ میلادی توسط رامبورگ سنتز گردید و در جنگ‌های جهانی اول و دوم در ساخت مهمات جنگی به وفور مورد استفاده قرار گرفت [۱-۳]. این ماده به شکل پودر زرد رنگ بوده و برای سنتز آن ابتدا دی‌متیل‌آیلین را در اسید سولفوریک غلیظ حل می‌کنند تا دی‌متیل‌آیلین سولفات تشکیل شود و سپس از مخلوط اسید نیتریک و اسید سولفوریک برای نیتراته کردن آن و تولید تتریل استفاده می‌نمایند. سرعت انفجار این ماده پر انرژی بسیار بالا و حدود ۷۲۰۰ الی ۷۳۰۰ متر بر ثانیه می‌باشد. شایان ذکر است که قدرت و سرعت انفجار تتریل بسیار بالا است به گونه‌ای که در دوره جنگ جهانی اول از آن به عنوان پربازده‌ترین سازنده مواد منفجره یاد می‌کردند [۴-۷]. تتریل در گروه ترکیبات نیتروآروماتیک قرار دارد که به شدت سمی بوده و تأثیرات سوئی بر محیط زیست می‌گذارند. طبق مطالعات پیشین مقادیر جزئی تتریل باعث ایجاد سردرد، خونریزی بینی، حالت تهوع، کاهش وزن، واکنش‌های حساسیتی شدید، کم‌خونی، آب‌مروراید، بثورات شدید پوستی، احساس خستگی و اختلال در عملکرد کبد می‌گردد. علاوه بر این، تتریل سرطان‌زا بوده و باعث ایجاد جهش‌های ژنتیکی در انسان و سایر موجودات زنده می‌گردد [۸-۱۲]. از سوی دیگر، طبق تحقیقات انجام شده شهرها و مکان‌هایی که اطراف کارخانه‌های تولید مهمات جنگی، سایت‌های نظامی و کشتی‌های جنگی غرق شده قرار دارند، بیشتر مستعد آلوده شدن به مواد انفجاری هستند و علت اصلی نشر این آلاینده‌ها به محیط زیست، استفاده از روش‌های نامناسب دفع، انفجار باز و احتراق مواد انفجاری می‌باشد. از این رو حذف و اندازه‌گیری تتریل از اهمیت زیادی برخوردار است. البته موضوع دیگری که اهمیت اندازه‌گیری ترکیبات انفجاری نیتروآروماتیک را دوچندان می‌نماید این است که گروه‌های تروریستی به وفور از این ترکیبات برای ساخت سلاح استفاده می‌نمایند، در نتیجه، شناسایی و اندازه‌گیری این ترکیبات می‌تواند سرنخ مناسبی برای پیدا نمودن این گروه‌ها باشد و از جنبه‌های امنیتی بسیار مفید واقع شود [۱۳-۲۰].

تاکنون روش‌های متعددی برای اندازه‌گیری تتریل گزارش شده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به کروماتوگرافی گازی (GC)، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)، طیف‌بینی فلورسانس و طیف‌سنجی جرمی (MS) اشاره نمود. متأسفانه این روش‌ها با وجود حساسیت و حد تشخیص خوبی که دارند، دارای معایبی هستند که استفاده از آن‌ها را سخت می‌نمایند. از معایب این روش‌ها می‌توان به دستگاهوری پیچیده و گران، مصرف زیاد حلال‌های آلی که خود آلاینده محیط زیست هستند، نیاز به مراحل پیش‌تغلیظ و آماده‌سازی نمونه، آنالیز طولانی و زمان‌بر و نیاز به کاربرهایی ماهر برای انجام مراحل آزمایش

اشاره نمود. خوشبختانه حسگرها را می‌توان به عنوان جایگزین مناسبی برای این روش‌ها معرفی نمود زیرا حسگرها ابزارهای کوچک و قابل حملی هستند که دستگاہوری ارزان و ساده‌ای دارند و از جمله مزایای آنها می‌توان به گزینش‌پذیری بالا، گستره خطی وسیع، قابلیت استفاده در نمونه‌های رنگی و کدر، سادگی، مقرون به صرفه بودن، عدم نیاز به مراحل پیش‌تغلیظ و آماده‌سازی نمونه و زمان کوتاه آنالیز اشاره نمود [۲۱-۲۵]. اما نخستین گام در طراحی یک حسگر پیدا نمودن یک ماده تشخیص‌دهنده شیمیایی است که با آنالیت برهمکنش بسیار قوی داشته باشد و این برهمکنش به یک تغییر قابل توجه در یک پارامتر قابل اندازه‌گیری در محیط اطراف میدل منجر گردد. از طرف دیگر، پس از سنتز فولرن (C₆₀)، فولرن‌ها توجه‌های بیشماری را در سراسر جهان به دلیل خواص ویژه شیمیایی و فیزیکی که دارند و همچنین کاربردهای فراوانشان در حوزه دارو رسانی، بیولوژی، شیمی و علم الکترونیک، به سمت خود جلب نموده‌اند و در میان فولرن‌های کوچک‌تر C₂₄ (شکل (ب)) گزینه مناسبی جهت مطالعه در زمینه نانوتکنولوژی و بیوشیمی می‌باشد زیرا دارای مساحت سطحی ویژه بسیار خوبی می‌باشد [۲۶-۲۹].

نکته دیگری که اهمیت بررسی برهمکنش مواد انفجاری با فولرن را دوچندان می‌نماید این است که در برخی از تحقیقات پیشین ثابت شده است که لایه نشانی مواد انفجاری بر روی نانو ساختارها در بعضی موارد، منجر به افزایش واکنش‌پذیری و تقویت خواص انرژی‌تیک مواد پراانرژی و همچنین کاهش حساسیت آن‌ها نسبت به حرارت می‌گردد [۳۰-۳۲]. از این رو، در این مطالعه برای نخستین بار فرآیند جذب سطحی تتریل بر روی نانو ساختار فولرن (C₂₄) با استفاده از تئوری تابع چگالی مورد بررسی قرار گرفت و عملکرد این نانو ساختار در حذف تتریل و شناسایی آن به وسیله حسگرهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- روش‌های محاسباتی

ابتدا ساختارهای تتریل، فولرن تمام کرینه خالص، فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم (نانو ساختار تنها در موقعیتی که با تتریل وارد برهمکنش می‌شد با یک اتم سیلیسیم یا ژرمانیوم تلقیح گردید)، همچنین کمپلکس‌های تتریل و فولرن در دو حالت متفاوت، با استفاده از نرم افزارهای nanotube modeller 1.3.0.3 و Gauss View 3.1 رسم گردید و بهینه‌سازی هندسی بر روی آنها صورت گرفت. در مرحله بعدی محاسبات IR و Frontier molecular orbital بر روی تمامی ساختارها با استفاده از نرم افزار اسپارتن در گستره دمایی ۲۹۸/۱۵ الی ۳۹۸/۱۵ با گام دمایی ۱۰ درجه انجام شد. لازم به ذکر است که همه محاسبات در حلال آب و فشار ۱ اتمسفر در نظر گرفته شدند. تمامی محاسبات با استفاده از تئوری تابع چگالی و سری پایه B3LYP/6-31G(d) صورت گرفت. این سری پایه به این دلیل انتخاب شده که در بسیاری از مطالعات صورت گرفته نتایج حاصل

الکتروفیلیسیته (ω) و شاخص حداکثر بار منتقل شده (ΔN_{\max}) با استفاده از روابط شماره ۶ الی ۱۰ محاسبه شدند.

$$HLG = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (۶)$$

$$\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) / 2 \quad (۷)$$

$$\mu = (E_{LUMO} + E_{HOMO}) / 2 \quad (۸)$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (۹)$$

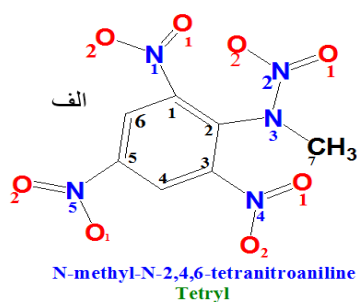
$$\Delta N_{\max} = -\mu / \eta \quad (۱۰)$$

در روابط ذکر شده در بالا، E_{LUMO} و E_{HOMO} به ترتیب انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده و انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده می‌باشند [۳۶-۳۸].

۳- بحث و نتایج

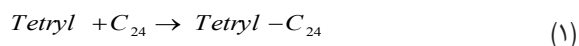
۳-۱- بررسی انرژی جذب شیمیایی و خواص ساختاری

در این مطالعه، همانگونه که در شکل‌های شماره ۲ و ۳ نشان داده شده است، ماده منفجره تتریل از دو موقعیت کربن شماره ۶ و کربن شماره ۷ بر روی سطح C_{24} خالص و همچنین فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم قرار گرفته است. و فرآیند جذب شیمیایی تتریل در هر دو حالت مورد بررسی قرار گرفته است. این دو موقعیت به این دلیل برای بررسی برهمکنش تتریل با فولرن انتخاب شدند که در آن‌ها گروه‌های نیترو آزاد بوده و وارد برهمکنش با نانو ساختار نمی‌گردد. از این رو، احتمال اینکه تغییری در خواص انفجاری آن به وجود آید، کمتر می‌باشد. به منظور فهم و درک راحت‌تر مطالعات انجام شده در این پروژه، هر یک از محصولات با نامی اختصاری نام گذاری شده‌اند که در ادامه به شیوه نام گذاری آن‌ها پرداخته خواهد شد:



شکل ۱: ساختار و نام آیوپاک تتریل و طبقه شماره گذاری اتمهای آن (الف)، ساختار فولرن ۲۴ کربنه (ب)

از سری پایه مطابقت خوبی با نتایج تجربی داشته است [۳۱-۳۲]. واکنش مورد مطالعه به طور کلی به شرح زیر می‌باشد:



پس از اتمام محاسبات، از روابط ۲ الی ۵ برای محاسبه مقادیر انرژی جذب شیمیایی ($E_{\text{chemisorption}}$)، تغییرات آنتالپی (ΔH_{int})، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG_{int})، ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_{th}) استفاده گردید.

$$E_{\text{chemisorption}} = (E_{(Tetryl-C_{24})} - (E_{(Tetryl)} + E_{(C_{24})})) \quad (۲)$$

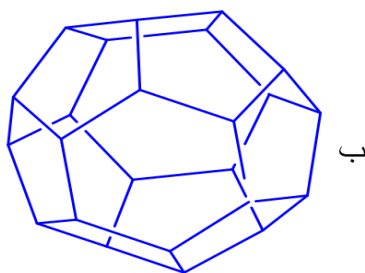
$$\Delta H_{\text{int}} = (H_{(Tetryl-C_{24})} - (H_{(Tetryl)} + H_{(C_{24})})) \quad (۳)$$

$$\Delta G_{\text{int}} = (G_{(Tetryl-C_{24})} - (G_{(Tetryl)} + G_{(C_{24})})) \quad (۴)$$

$$K_{\text{th}} = \exp(-\Delta G_{\text{int}} / RT) \quad (۵)$$

در رابطه شماره ۲، E نشان دهنده انرژی کل الکترونی هر یک از ساختارهای تتریل، نانو ساختار و کمپلکس تتریل-فولرن پس از انجام بهینه سازی هندسی می‌باشد. در رابطه شماره ۳، H نماد آنتالپی مواد مورد مطالعه می‌باشد که از جمع کردن انرژی الکترونی ساختار و آنتالپی حرارتی (H_{th}) به دست می‌آید. نماد G نیز در رابطه شماره ۴، برای نشان دادن انرژی آزادی گیبس هر یک از ساختارها در نظر گرفته شده است که از جمع کردن انرژی کل الکترونی هر ساختار با انرژی آزاد گیبس حرارتی (G_{th}) به دست می‌آید. در حقیقت هر سه پارامتر انرژی جذب شیمیایی، تغییرات آنتالپی و تغییرات انرژی آزاد گیبس به ترتیب از کم نمودن انرژی کل الکترونی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس کمپلکس تتریل-فولرن از مجموع انرژی کل الکترونی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس فولرن و تتریل به دست می‌آیند. در معادله شماره ۵ هم R و T به ترتیب نشان دهنده ثابت گازهای ایده آل و دما برحسب کلوین هستند [۳۲-۳۵].

پارامترهای مرتبط با اوربیتال‌های مولکولی از جمله گپ انرژی (HLG)، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی (μ),



تا نانوجاذب بعد از بهینه سازی، کاهش چشم گیری یافته است و این پدیده خود مدرک دیگری است که قوی بودن برهمکنش و شیمیایی بودن جذب را تایید می نماید.

با توجه به اینکه پیوندهای میان نیتروژن و اکسیژن نقش مهمی در قدرت انفجاری و تخریبی مواد پر انرژی دارای گروه عاملی نیترو ایفا می نماید. پس از اینکه ساختار ترکیبات رسم شد، بهینه سازی هندسی بر روی تمامی ترکیبات صورت گرفت و در مرحله بعدی مقدار فواصل پیوند میان اتم های نیتروژن و اکسیژن در ساختار تتریل و همچنین مشتقات حاصل از واکنش آن با فولرن مورد اندازه گیری قرار گرفته و سپس در جدول شماره ۱ گزارش گردیدند. همانگونه که از داده های موجود در جدول شماره ۱ می توان به راحتی متوجه شد، فواصل پیوند میان نیتروژن و اکسیژن در مشتقات فولرنه نسبت به تتریل خالص به شدت افزایش یافته است. و این پدیده نشان دهنده این است که پیوندهای میان اتم های نیتروژن و اکسیژن به مراتب در مشتقات فولرنه سست تر گشته اند و راحت تر گسسته می شوند. به عبارتی دیگر، ساختارهای فولرنه واکنش احتراق و انفجار را آسان تر انجام داده و قدرت انفجار در آنها به شکل چشمگیری افزایش یافته است [۲۶].

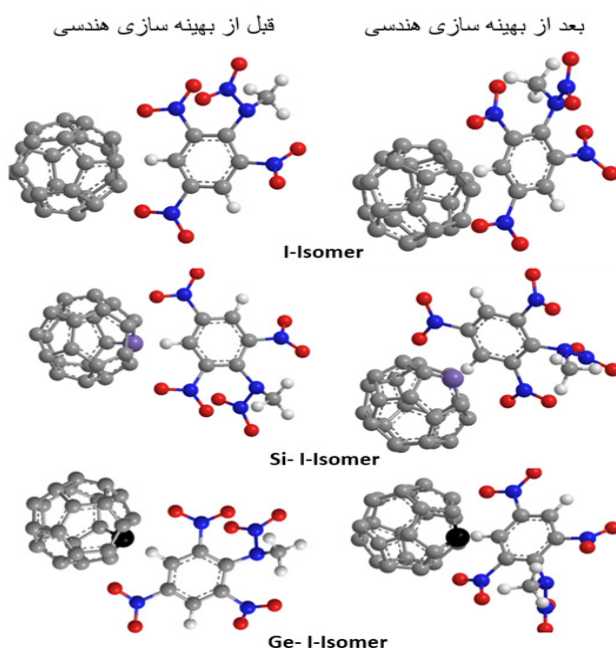
نکته حائز اهمیت دیگری که از اطلاعات موجود در جدول می توان دریافت این است که در ایزومرهای II افزایش قابل ملاحظه تری در فواصل پیوند میان نیتروژن و اکسیژن نسبت به ایزومرهای I رخ داده است و این امر هم در مورد مشتق فولرن خالص و همچنین مشتق های فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم صدق می کند.

مشتقی که از برهمکنش کربن شماره ۶ تتریل با فولرن به وجود آمده است (شکل ۲)، به صورت I-Isomer نامیده می شود. در این مشتق فولرن به طور مستقیم در تماس با حلقه بنزن تتریل می باشد. همانگونه که در شکل مشخص است، علاوه بر C_{24} خالص، بر همکنش تتریل با فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم نیز مورد بررسی قرار گرفته است که محصول حاصل از این دو برهمکنش به ترتیب با عبارات Ge-I-Isomer و Si-I-Isomer نامگذاری شده اند.

از طرف دیگر نام II-Isomer، برای مشتقی در نظر گرفته شده است که از برهمکنش کربن شماره ۷ گروه متیل موجود در ساختار شیمیایی تتریل به فولرن به وجود آمده است (شکل ۳). اثر تلقیح شدن فولرن با سیلیسیم و ژرمانیوم نیز در این موقعیت هم مورد مطالعه قرار گرفته است و نام های Ge-II-Isomer و Si-II-Isomer به ترتیب برای مشتق تتریل با فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم در نظر گرفته شده اند.

انرژی جذب شیمیایی برای تمامی مشتقات از رابطه شماره ۲، محاسبه گردید و مقادیر به دست آمده در جدول شماره ۱ گزارش گردید. داده های موجود در جدول به وضوح نشان می دهند که فرآیند جذب شیمیایی تتریل بر روی سطح فولرن خالص و همچنین فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم، از لحاظ تجربی امکان پذیر است، زیرا مقدار انرژی جذب شیمیایی برای تمامی مشتقات به شدت منفی می باشد [۲۲-۲۴]. همانطور که در شکل های ۲ و ۳، ملاحظه می شود فاصله اتم های کربن شماره ۶ و ۷ تتریل

I-Isomer



شکل ۲: ساختار تتریل و کمپلکس های آن با C_{24} در ایزومرهای I

توجه: رنگ اتم های کربن- خاکستری، اکسیژن- قرمز، هیدروژن- سفید، نیتروژن- آبی، سیلیسیم- بنفش و ژرمانیم- مشکی نمایش داده شده است.

$$P^{1/4} = 1.558NM^{1/2}Q^{1/2}\rho^2 \quad (12)$$

در روابط ۱۱ و ۱۲، D فشار انفجار، P نماد فشار انفجار، N تعداد مول‌های محصولات گازی تولید شده در فرآیند احتراق، M میانگین جرم مولی محصولات گازی تولید شده در پروسه انفجار، Q گرمای آزاد شده در حین احتراق و ρ چگالی ماده انفجاری می‌باشد. همانطور که از داده ارائه شده در جدول ۱ کاملاً مشخص است، میزان چگالی تتریل پس از برهمکنش با فولرن خالص و همچنین فولرن دوپه شده با سیلیسیم کاهش یافته است. به عبارتی دیگر، فشار و سرعت انفجار تتریل و همچنین قدرت تخریبی آن پس از جذب شدن بر روی فولرن خالص و فولرن دوپه شده با سیلیسیم کم شده است. اما، میزان چگالی پس از تلقیح کردن فولرن با ژرمانیوم افزایش چشمگیری را از $1/304$ به $1/314$ و $1/311$ به ترتیب در ایزومرهای I و II تجربه کرده است. که این پدیده نشان دهنده آن است که مشتقات تتریل با فولرن دوپه شده با ژرمانیوم دارای فشار و سرعت انفجاری بیشتری در مقایسه با تتریل خالص هستند و قدرت تخریبی آنها افزایش چشمگیری یافته است [۲۸-۳۱]. شایان ذکر است که بر اساس مطالعات IR انجام شده هیچ گونه فرکانس منفی برای هیچ یک از ساختارها مشاهده نگردید و مقادیر کمترین فرکانس گزارش شده در جدول ۱ نیز که همگی مثبت هستند، تایید کننده این موضوع است.

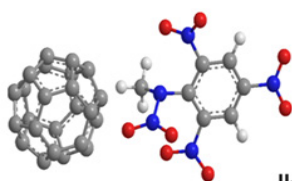
و بیشترین افزایش در فواصل پیوند در طول پیوند میان نیتروژن شماره ۲ و اکسیژن‌های ۱ و ۲ به چشم می‌خورد. در نتیجه می‌توان گفت که محصولاتی که از برهمکنش تتریل و فولرن از کربن شماره ۷ به وجود آمده‌اند، از قدرت تخریبی بیشتری برخوردارند [۲۷]. چنانچه بخواهیم اثر تلقیح شدن را بر فواصل پیوند بررسی کنیم، درمی‌یابیم که در ایزومرهای I تلقیح شدن تاثیر چندانی بر طول پیوندها نگذاشته است در حالیکه در ایزومرهای II پس از تلقیح نمودن فولرن در موقعیت برهمکنش با تتریل با اتم‌های سیلیسیم و ژرمانیوم طول پیوندها زیاد شده‌اند و این افزایش در مورد پیوندهای نیتروژن ۲ با اکسیژن‌های ۱ و ۲ محسوس تر است. در واقع، طول پیوندهای Ge-II-Isomer از Si-II-Isomer و همچنین II-Isomer بیشتر می‌باشد. به همین دلیل انتظار می‌رود که خواص انفجاری Ge-II-Isomer نسبت به بقیه ساختارهای بررسی شده، بیشتر باشد.

پارامتر بعدی که مورد بررسی قرار گرفت، چگالی می‌باشد که از تقسیم کردن جرم هر مشتق بر حجم ساختار بهینه شده آن به دست آمد. محاسبه چگالی از اهمیت زیادی برخوردار است زیرا طبق روابط ۱۱ و ۱۲، این پارامتر ارتباط مشخص و مستقیمی با سرعت و فشار انفجار دارد.

$$D^{1/4} = 1.01 \left(NM^{1/2} Q^{1/2} \right)^{1/2} (1 + 1.30\rho) \quad (11)$$

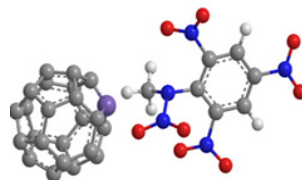
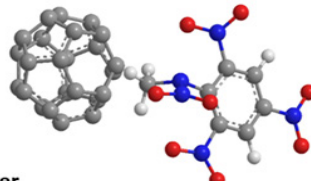
II-Isomer

قبل از بهینه سازی هندسی

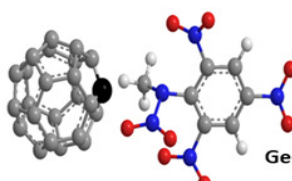
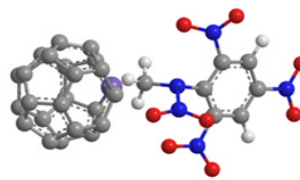


II-Isomer

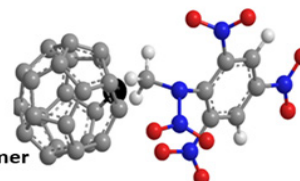
بعد از بهینه سازی هندسی



Si-II-Isomer



Ge-II-Isomer



شکل ۳: ساختار تتریل و کمپلکس‌های آن با C_{24} در ایزومرهای II

توجه: رنگ اتم‌های کربن-خاکستری، اکسیژن-قرمز، هیدروژن-سفید، نیتروژن-آبی، سیلیسیم-بنفش و ژرمانیم-مشکی نمایش داده شده است.

۳-۲- محاسبه و بررسی پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب شیمیایی تتریل

مقادیر ΔH_{int} گزارش شده در جدول ۲، که همگی با استفاده از رابطه شماره ۳ محاسبه گشته‌اند، نشان می‌دهند که برهمکنش تتریل با هر سه نانو ساختار گرماده می‌باشد زیرا مقدار این پارامتر برای هر شش مشتق مورد بررسی منفی می‌باشد. به عبارت دیگر در فرآیند جذب شیمیایی تتریل بر روی سطح فولرن خالص و فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم مقدار زیادی گرما و انرژی

آزاد می‌گردد و این امر نشان‌دهنده این است که از نانو ساختار فولرن می‌توان در شناسایی تتریل به وسیله حسگرهای حرارتی استفاده نمود [۳۰]. در این حسگرها از یک ترمیستور بسیار حساس به عنوان مبدل استفاده می‌گردد که تغییرات به وجود آمده در دمای محیط که ناشی از پیشرفت یک واکنش به شدت گرمازا و یا گرماگیر می‌باشد را اندازه می‌گیرد. لازم به ذکر است، اگر چه مقدار ΔH_{int} پس از تلقیح کردن فولرن با سیلیسیم و ژرمانیوم تا حدودی افزایش یافته است اما همچنان مقدار آن منفی می‌باشد و

جدول ۱: مقادیر انرژی کل، انرژی جذب شیمیایی، کمترین فرکانس به دست آمده، جرم، چگالی و فواصل پیوند برای تتریل و مشتقات آن با فولرن خالص و فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم

	Tetryl	I-Isomer	Si-I-Isomer	Ge-I-Isomer	II-Isomer	Si-II-Isomer	Ge-II-Isomer
انرژی کل الکترونی (a.u)	-۱۱۲۳/۵۷۵	-۲۰۲۰/۷۶۲	-۴۰۳۵/۱۴۱	-۷۹۴۶/۷۲۳	-۲۰۲۰/۷۳۶	-۴۰۳۵/۱۰۲	-۷۹۴۶/۶۸۳
انرژی جذب شیمیایی (KJ/mol)	---	-۱۲۳۳/۶۳۸	-۸۴۳/۸۹۸	-۸۹۳/۷۱۷	-۱۱۶۷/۲۳۴	-۷۴۱/۰۶۸	-۷۸۷/۵۳۱
کمترین فرکانس (cm ⁻¹)	۳۱/۱۶۹	۲۹/۷۲۰	۲۶/۵۱۲	۱۷/۶۹۴	۱۴/۶۵۱	۱۰/۹۴۱	۱۵/۱۵۲
N1-O1 (Å)	۱/۲۷۸	۱/۳۷۵	۱/۳۶۲	۱/۳۵۸	۱/۴۲۷	۱/۴۴۱	۱/۴۳۹
N1-O2 (Å)	۱/۲۷۵	۱/۳۷۲	۱/۳۷۰	۱/۳۶۶	۱/۴۳۹	۱/۴۲۸	۱/۴۲۷
N2-O1 (Å)	۱/۲۶۸	۱/۳۸۶	۱/۳۸۵	۱/۳۷۶	۲/۵۸۶	۲/۵۹۴	۲/۶۳۰
N2-O2 (Å)	۱/۲۷۶	۱/۳۸۵	۱/۳۸۶	۱/۳۸۳	۲/۶۹۹	۳/۳۰۲	۳/۳۸۶
N4-O1 (Å)	۱/۲۷۷	۱/۳۷۶	۱/۳۷۰	۱/۳۹۵	۱/۳۶۸	۱/۳۸۷	۱/۳۶۶
N4-O2 (Å)	۱/۲۷۶	۱/۳۷۰	۱/۳۷۷	۱/۳۹۷	۱/۳۷۱	۱/۳۹۱	۱/۳۷۰
N5-O1 (Å)	۱/۲۷۷	۱/۳۷۷	۱/۳۷۶	۱/۳۸۲	۱/۳۶۸	۱/۳۶۸	۱/۳۶۸
N5-O2 (Å)	۱/۲۷۸	۱/۴۳۸	۱/۴۴۱	۱/۴۴۷	۱/۳۵۵	۱/۳۵۴	۱/۳۵۵
C6-C (Å)	---	۱/۵۴۷	---	---	---	---	---
C7-C (Å)	---	---	---	---	۱/۵۶۰	---	---
C6-Si (Å)	---	---	۱/۶۱۰	---	---	---	---
C7-Si (Å)	---	---	---	---	---	۱/۶۲۶	---
C6-Ge (Å)	---	---	---	۱/۸۷۸	---	---	---
C7-Ge (Å)	---	---	---	---	---	---	۱/۹۲۷
جرم (amu)	۲۸۷/۱۴۴	۵۷۴/۴۰۰	۵۹۰/۴۷۵	۶۳۴/۹۹۹	۵۷۴/۴۰۰	۵۹۰/۴۷۵	۶۳۴/۹۹۹
حجم (Å ³)	۲۲۰/۲۱۰	۴۶۹/۰۵۰	۴۶۲/۱۲۰	۴۸۳/۴۰۵	۴۷۱/۶۷۰	۴۶۸/۵۸۰	۴۸۴/۴۲۳
چگالی (amu/Å ³)	۱/۳۰۴	۱/۲۲۵	۱/۲۷۸	۱/۳۱۴	۱/۲۱۸	۱/۲۶۰	۱/۳۱۱

معنا داری را میان دمای اتاق و ۳۹۸/۱۵ کلوین ایجاد نمی‌کند. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که دمای اتاق بهترین دما برای فرآیند جذب سطحی تتریل می‌باشد.

همانطور که مقادیر ΔG_{int} گزارش شده در جدول شماره ۳ به وضوح نشان می‌دهند، فرآیند جذب شیمیایی تتریل بر روی سطح هر سه نانو ساختار مورد مطالعه (فولرن خالص و فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم) خودبخودی می‌باشد زیرا این پارامتر برای همه مشتقات منفی به دست آمده است. با نگاهی دقیق تر به جدول متوجه می‌شویم که فرآیند تشکیل ایزومرهای I هم برای مشتق فولرن خالص و هم برای فولرن های تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم نسبت به فرآیند تشکیل ایزومرهای II خودبخودی تر می‌باشد زیرا مقدار ΔG_{int} محاسبه شده برای ایزومرهای I به طور قابل ملاحظه ای منفی تر از مقدار ΔG_{int} به دست آمده برای ایزومرهای II در کل گستره دمایی مورد مطالعه می‌باشد [۲۳]. نکته مهم دیگری که از اطلاعات موجود در جدول به چشم می‌خورد این است که بهترین دما برای برهمکنش تتریل و فولرن در تمامی حالت های بررسی شده، ۲۹۸ کلوین می‌باشد زیرا مقدار ΔG_{int} برای هر شش مشتق مورد بررسی با افزایش دما به صورت چشم گیری کاهش پیدا کرده است. این پدیده می‌تواند به این دلیل

فرآیند تشکیل مشتقات فولرن تلقیح شده نیز با وجود این افزایش، منفی بوده و در نتیجه این زیاد شدن نمی‌تواند خللی در فرآیند جذب سطحی تتریل ایجاد کند. نکته حائز اهمیت دیگری که از این جدول می‌توان دریافت، این است که ΔH_{int} ایزومرهای I از ΔH_{int} ایزومرهای II منفی تر می‌باشد [۲۴]. این موضوع نشان می‌دهد که برهمکنش میان تتریل و فولرن از کربن شماره ۶ تا حدودی گرماده تر بوده و از نظر تجربی امکان پذیرتر می‌باشد. دما یکی از پارامترهای مهمی است که می‌تواند بر روی فرآیند جذب شیمیایی یک ماده بسیار اثر گذار باشد. از این رو، تاثیر دما نیز بر روی تغییرات آنتالپی هم مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در جدول ۲ می‌توان به وضوح مشاهده نمود، مقدار ΔH_{int} برای تمامی مشتقات به جز دو محصول II-Isomer و Si-I-Isomer با افزایش دما مثبت تر شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دمای بهینه برای برهمکنش میان تتریل و جاذب در تمامی حالت های بررسی شده ۲۹۸/۱۵ کلوین می‌باشد زیرا در این دما منفی ترین ΔH_{int} برای اغلب مشتقات مشاهده شده است. البته لازم به ذکر است که با وجود اینکه در رابطه با ترکیب II-Isomer و Si-I-Isomer مقدار تغییرات آنتالپی تشکیل تا حدود کمی منفی تر شده است اما این تغییرات بسیار جزئی می‌باشد که تفاوت

جدول ۲: مقادیر تغییرات آنتالپی فرآیند جذب سطحی تتریل بر روی سطح فولرن در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین.

ΔH_{int} (KJ/mol)						
دما (کلوین)	I-Isomer	II-Isomer	Si-I-Isomer	Si-II-Isomer	Ge-I-Isomer	Ge-II-Isomer
۲۹۸	-۱۲۷۶/۶۰۶	-۱۲۰۹/۸۹۰	-۹۰۹/۲۵۳	-۸۰۷/۸۴۷	-۹۵۹/۲۰۴	-۸۵۵/۷۰۸
۳۰۸	-۱۲۷۶/۵۹۷	-۱۲۰۹/۸۸۲	-۹۰۹/۲۰۴	-۸۰۷/۸۱۹	-۹۵۹/۱۰۸	-۸۵۵/۶۳۷
۳۱۸	-۱۲۷۶/۵۹۲	-۱۲۰۹/۸۷۵	-۹۰۹/۱۶۱	-۸۰۷/۸۰۷	-۹۵۹/۰۰۳	-۸۵۵/۵۶۳
۳۲۸	-۱۲۷۶/۶۰۴	-۱۲۰۹/۸۸۵	-۹۰۹/۱۱۱	-۸۰۷/۷۶۴	-۹۵۸/۹۱۵	-۸۵۵/۵۲۵
۳۳۸	-۱۲۷۶/۶۰۸	-۱۲۰۹/۸۹۳	-۹۰۹/۰۵۱	-۸۰۷/۷۳۰	-۹۵۸/۸۴۴	-۸۵۵/۴۸۱
۳۴۸	-۱۲۷۶/۵۷۸	-۱۲۰۹/۸۹۲	-۹۰۸/۹۶۴	-۸۰۷/۶۸۹	-۹۵۸/۷۶۳	-۸۵۵/۴۰۷
۳۵۸	-۱۲۷۶/۵۴۵	-۱۲۰۹/۸۹۴	-۹۰۸/۸۴۵	-۸۰۷/۶۰۱	-۹۵۸/۶۸۳	-۸۵۵/۳۴۴
۳۶۸	-۱۲۷۶/۵۲۲	-۱۲۰۹/۸۹۷	-۹۰۸/۷۴۳	-۸۰۷/۵۰۰	-۹۵۸/۵۹۸	-۸۵۵/۲۹۰
۳۷۸	-۱۲۷۶/۴۹۸	-۱۲۰۹/۸۹۷	-۹۰۸/۶۵۹	-۸۰۷/۴۳۲	-۹۵۸/۵۲۱	-۸۵۵/۲۲۶
۳۸۸	-۱۲۷۶/۵۰۰	-۱۲۰۹/۹۱۹	-۹۰۸/۵۷۵	-۸۰۷/۳۷۰	-۹۵۸/۴۴۵	-۸۵۵/۱۶۶
۳۹۸	-۱۲۷۶/۴۷۲	-۱۲۰۹/۹۱۴	-۹۰۸/۴۵۳	-۸۰۷/۲۴۳	-۹۵۸/۳۷۱	-۸۵۵/۰۸۳

آنتالپی هم انتظار می‌رفت. فرآیند تشکیل ایزومرهای I نسبت به فرآیند سنتز ایزومرهای II یکطرفه تر می‌باشد و به عبارت دیگر تتریل با نانو ساختار برهمکنش قوی تری از موقعیت کربن شماره ۶ دارد. یکی از مزایای پارامتر ثابت تشکیل ترمودینامیکی این است که این کمیت می‌تواند اثر دما را به طور مشخص تری نسبت به بقیه پارامترها نشان دهد [۲۷-۲۵]. و همانگونه که در جدول می‌توان مشاهده نمود بزرگ‌ترین K_{th} برای همه مشتقات در دمای اتاق به دست آمده است و با افزایش دما این کمیت به شکل شدیدی افت می‌کند. بنابراین، دمای ۲۹۸/۱۵ کلون بهترین دما برای تشکیل همه مشتقات است. در اینجا نیز مقدار ثابت تعادل ترمودینامیکی مشتقات فولرنه خالص تمام کربن از مشتقات فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم تا حدودی مثبت تر و بزرگ تر است. اما با این حال، این فرآیند برای همه ترکیبات مورد مطالعه یک طرفه و غیر تعادلی می‌باشد.

۳-۳- محاسبه و بررسی ظرفیت گرمایی ویژه (Cv)

ظرفیت گرمایی ویژه معادل مقدار گرمایی است که لازم است مقدار مشخصی از ماده دریافت نماید تا دمای آن به اندازه ۱ درجه افزایش یابد. از این رو، این کمیت می‌تواند پارامتر مناسبی برای جهت ارزیابی و تخمین حساسیت یک ماده انفجاری نسبت به حرارت و

باشد که تمایل تتریل در دماهای بالاتر به شرکت در واکنش‌های احتراقی و انفجاری افزایش می‌یابد و به عبارتی دیگر نسبت به شوک و حرارت حساس است. مطلب حائز اهمیت دیگری که در این جدول وجود دارد این است که برهمکنش فولرن تمام کربنه خالص با تتریل نسبت به فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم خودبخودی تر است زیرا مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس برای مشتقات فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم مقداری مثبت تر شده است. اما این مسئله خللی در فرآیند جذب سطحی ایجاد نخواهد نمود زیرا با وجود افزایشی که در ΔG_{int} رخ داده است، اما همچنان این کمیت منفی می‌باشد که نشان دهنده خودبخودی بودن این فرآیند است.

ثابت تعادل ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی تتریل با جایگذاری مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس به دست آمده در مرحله قبل، در رابطه شماره ۵، محاسبه گردید و نتایج به دست آمده در جدول شماره ۴ ارائه شده‌اند. همانطور که از داده‌های موجود در جدول شماره ۴ کاملاً مشخص است، فرآیند جذب سطحی تتریل در تمامی حالات و در کل محدوده دمایی مورد بررسی کاملاً یک طرفه، برگشت ناپذیر و غیر تعادلی می‌باشد زیرا مقدار ثابت ترمودینامیکی برای همه محصولات عدد بسیار بزرگ و مثبتی می‌باشد. همانگونه که از نتایج حاصل از تغییرات انرژی آزاد گیبس و همچنین تغییرات

جدول ۳: مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس فرآیند جذب شیمیایی تتریل بر روی سطح فولرن در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلون.

ΔG_{int} (KJ/mol)						
دما (کلون)	I-Isomer	II-Isomer	Si-I-Isomer	Si-II-Isomer	Ge-I-Isomer	Ge-II-Isomer
۲۹۸	-۱۲۰/۱۰۴۱	-۱۱۳۳/۱۲۲	-۸۳۶/۰۶۷	-۷۳۲/۶۶۲	-۸۸۴/۵۹۲	-۷۸۱/۰۵۸
۳۰۸	-۱۱۹۸/۶۶۴	-۱۱۳۰/۷۴۳	-۸۳۳/۵۶۹	-۷۳۰/۱۴۹	-۸۸۱/۹۰۸	-۷۷۸/۴۶۳
۳۱۸	-۱۱۹۶/۲۴۵	-۱۱۲۸/۳۸۵	-۸۳۱/۰۶۴	-۷۲۷/۶۵۷	-۸۷۹/۲۱۷	-۷۷۵/۸۷۳
۳۲۸	-۱۱۹۳/۸۴۲	-۱۱۲۵/۹۹۰	-۸۲۸/۴۹۶	-۷۲۵/۰۶۸	-۸۷۶/۵۴۷	-۷۷۳/۳۱۳
۳۳۸	-۱۱۹۱/۴۴۳	-۱۱۲۳/۶۰۵	-۸۲۵/۹۰۷	-۷۲۲/۴۹۴	-۸۷۳/۸۹۵	-۷۷۰/۶۸۹
۳۴۸	-۱۱۸۸/۹۸۸	-۱۱۲۱/۲۱۴	-۸۲۳/۲۲۸	-۷۱۹/۸۵۳	-۸۷۱/۲۳۶	-۷۶۸/۰۳۶
۳۵۸	-۱۱۸۶/۵۵۷	-۱۱۱۸/۸۳۴	-۸۲۰/۵۵۰	-۷۱۷/۱۷۸	-۸۶۸/۶۳۳	-۷۶۵/۳۸۶
۳۶۸	-۱۱۸۴/۱۲۵	-۱۱۱۶/۴۵۶	-۸۱۷/۸۵۵	-۷۱۴/۴۶۶	-۸۶۶/۰۳۷	-۷۶۲/۷۸۵
۳۷۸	-۱۱۸۱/۶۶۹	-۱۱۱۴/۰۴۶	-۸۱۵/۱۷۶	-۷۱۱/۷۲۰	-۸۶۳/۴۷۳	-۷۶۰/۲۰۷
۳۸۸	-۱۱۷۹/۱۹۷	-۱۱۱۱/۶۳۶	-۸۱۲/۴۴۴	-۷۰۹/۰۰۲	-۸۶۰/۸۹۵	-۷۵۷/۵۲۹
۳۹۸	-۱۱۷۶/۶۷۷	-۱۱۰۹/۱۶۷	-۸۰۹/۷۲۲	-۷۰۶/۲۷۶	-۸۵۸/۲۶۲	-۷۵۴/۸۰۵

۳-۴- تجزیه و تحلیل نتایج محاسبات اوربیتال های مولکولی

برخی از خواص ساختاری تتریل و مشتقات فولرنه آن از جمله انرژی اوربیتال های هومو و لومو (E_H و E_L)، گاف انرژی میان اوربیتال های مولکولی هومو و لومو (HLG)، الکتروفیلیسیتی (ω)، بیشترین الکترون منتقل شده (ΔN_{max})، سختی شیمیایی (η)، ممان دوقطبی و پتانسیل شیمیایی (μ) مورد محاسبه قرار گرفته و نتایج در جدول شماره ۶ گزارش گردید. اوربیتال هومو بالاترین اوربیتال ملکولی اشغال شده و اوربیتال لومو پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده می باشند و اختلاف انرژی میان این دو اوربیتال تحت عنوان گاف انرژی شناخته می شود که آن را معمولا با علامت HLG نمایش می دهند. این پارامتر را می توان با استفاده از معادله شماره ۶ محاسبه نمود. همانطور که به وضوح در جدول شماره ۶ مشاهده می گردد، میزان گاف انرژی تتریل و نانو ساختار پس از جذب شدن تتریل بر روی سطح فولرن در تمامی مشتقات افزایش یافته است. و با توجه به این که ترکیباتی که گاف انرژی بالایی دارند، نیازمند انرژی بیشتری برای انتقال الکترون به حالت برانگیخته هستند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که رسانایی و هدایت الکتریکی تتریل پس از برهمکنش با نانو ساختار فولرن به طور چشم گیری کاهش یافته است. این پدیده نشان دهنده آن است که فولرن یک ماده الکترو فعال مناسب برای ساخت

شوک باشد. به همین دلیل ظرفیت گرمایی ویژه تمام ترکیبات در محدوده دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین محاسبه و در جدول شماره ۵ گزارش گردیدند. همانطور که اطلاعات وجود در جدول به وضوح نشان می دهند مقدار ظرفیت گرمایی ویژه مشتقات فولرنه از تتریل خالص به مراتب بیشتر می باشد. این موضوع نشان دهنده این است که برای افزایش دمای مشتقات فولرنه به حرارت بیشتری نسبت به تتریل خالص نیاز داریم و حساسیت مشتقات فولرنه نسبت به حرارت و شوک به طور قابل توجهی کاهش یافته است. نکته مهمی که می توان در این جدول ملاحظه نمود این است که مقدار افزایش Cv در مشتقات دوپه شده با ژرمانیوم بیشتر از مشتقات تلقیح شده با سیلیسیم و Cv مشتقات تلقیح شده با سیلیسیم نیز بیشتر از مشتق فولرن تمام کربنه خالص می باشد. بنابراین، تلقیح نمودن فولرن، منجر به کاهش بیشتر حساسیت نسبت به گرما گشته است. با نگاهی دقیق تر به مقادیر Cv ایزومرهای I و ایزومرهای II درمی یابیم که تفاوت شاخص و معنا داری میان این دو گروه از ایزومرها دیده نمی شود [۲۲-۲۶]. بنابراین حساسیت آنها نسبت به گرما نیز تفاوت معناداری نخواهند داشت. در صورتیکه بخواهیم تاثیر دما را بر این متغییر ارزیابی کنیم در می یابیم که با افزایش دما Cv نیز به صورت خطی زیاد خواهد شد و این پدیده در مورد تمامی مشتقات صدق می نماید.

جدول ۴: مقادیر ثابت تشکیل ترمودینامیکی فرآیند جذب شیمیایی تتریل بر روی سطح فولرن در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین.

Kth						
دما (کلوین)	I-Isomer	II-Isomer	Si-I-Isomer	Si-II-Isomer	Ge-I-Isomer	Ge-II-Isomer
۲۹۸	$2/661 \times 10^{21}$	$3/353 \times 10^{18}$	$3/025 \times 10^{14}$	$2/312 \times 10^{12}$	$9/605 \times 10^5$	$6/968 \times 10^{13}$
۳۰۸	$1/561 \times 10^{20}$	$4/783 \times 10^{19}$	$2/013 \times 10^{14}$	$5/920 \times 10^{12}$	$3/148 \times 10^{14}$	$9/171 \times 10^{13}$
۳۱۸	$2/568 \times 10^{19}$	$1/852 \times 10^{18}$	$2/825 \times 10^{13}$	$2/970 \times 10^{11}$	$2/276 \times 10^{14}$	$2/450 \times 10^{12}$
۳۲۸	$1/101 \times 10^{19}$	$1/740 \times 10^{17}$	$7/657 \times 10^{11}$	$2/629 \times 10^{15}$	$3/413 \times 10^{13}$	$1/258 \times 10^{12}$
۳۳۸	$1/125 \times 10^{18}$	$3/729 \times 10^{17}$	$3/837 \times 10^{12}$	$4/064 \times 10^{11}$	$9/933 \times 10^{14}$	$1/133 \times 10^{19}$
۳۴۸	$2/489 \times 10^{17}$	$1/688 \times 10^{18}$	$3/291 \times 10^{12}$	$1/016 \times 10^{18}$	$5/254 \times 10^{13}$	$1/723 \times 10^{15}$
۳۵۸	$1/149 \times 10^{17}$	$1/524 \times 10^{16}$	$4/765 \times 10^{11}$	$3/991 \times 10^{14}$	$4/909 \times 10^{16}$	$4/289 \times 10^{11}$
۳۶۸	$1/034 \times 10^{18}$	$2/589 \times 10^{18}$	$1/109 \times 10^{16}$	$2/371 \times 10^{11}$	$7/609 \times 10^{12}$	$1/702 \times 10^{18}$
۳۷۸	$1/707 \times 10^{16}$	$7/782 \times 10^{15}$	$4/037 \times 10^{12}$	$2/064 \times 10^{18}$	$1/895 \times 10^{19}$	$1/030 \times 10^{15}$
۳۸۸	$4/945 \times 10^{18}$	$3/999 \times 10^{16}$	$2/174 \times 10^{19}$	$2/607 \times 10^{15}$	$7/207 \times 10^{15}$	$8/849 \times 10^{11}$
۳۹۸	$2/387 \times 10^{14}$	$3/316 \times 10^{15}$	$1/714 \times 10^{16}$	$4/592 \times 10^{12}$	$4/003 \times 10^{12}$	$1/069 \times 10^{19}$

مولکولی σ زمانی تشکیل می‌شود که دو اوربیتال اتمی s که تقارن کروی دارند به همدیگر نزدیک شوند یا دو اوربیتال اتمی p در امتداد یکدیگر به همدیگر نزدیک شوند. یا زمانی که یک اوربیتال اتمی s و یک اوربیتال اتمی p در این حالت هم‌پوشانی کنند، این اوربیتال‌ها اوربیتال مولکولی σ را تشکیل می‌دهند [۳۷]. در حالیکه اگر دو اوربیتال اتمی p یا یک اوربیتال اتمی p و یک اوربیتال اتمی d به صورت موازی به همدیگر نزدیک شوند. در این حالت هم‌پوشانی این اوربیتال‌های اتمی، اوربیتال مولکولی π را تشکیل می‌دهد. از مشاهده شکل اوربیتال‌های مولکولی نشان داده شده در شکل‌های شماره ۴ و ۵، به این نتیجه می‌رسیم که همپوشانی میان ماده تتریل و نانو ساختارها از نوع همپوشانی مثبت بوده، در نتیجه اوربیتال‌های مولکولی حاصله از این برهم‌کنش‌ها از نوع اوربیتال‌های مولکولی پیوندی است، که این مسئله پایداری یا به عبارتی کم شدن انرژی اوربیتال‌های مولکولی هومو که الکترون‌ها در آن جای می‌گیرند را در ایزومرهای حاصله نسبت به نانو ساختار اولیه مربوط به آن ایزومرها را روشنی شرح می‌دهد [۳۵].

پارامتر بعدی که مورد ارزیابی قرار گرفته است سختی شیمیایی می‌باشد که با استفاده از معادله شماره ۷، قابل محاسبه می‌باشد. سختی شیمیایی یک متغیر ایده آل برای تخمین میزان نرمی

حسگرهای الکتروشیمیایی جهت اندازه‌گیری تتریل می‌باشد، زیرا از کاهش هدایت الکتریکی که بعد از جذب شدن تتریل بر روی سطح فولرن به وجود می‌آید، می‌توان به عنوان یک سیگنال مناسب جهت اندازه‌گیری این ترکیب سمی استفاده نمود [۲۰]. از ویژگی‌های اوربیتال‌های مولکولی اشاره به این مسئله مهم است که الکترون‌های اتم‌های تشکیل دهنده یک مولکول در اوربیتال‌های مولکولی آن قرار می‌گیرند. اوربیتال مولکولی حاصل جمع یا تفاضل توابع موج دو یا چند اوربیتال اتمی است. انواع اوربیتال مولکولی را به دو نوع پیوندی و ضد پیوندی تقسیم‌بندی می‌کنند. در زمان واکنش اگر برهم‌کنش میان اوربیتال‌های اتمی از نوع برهم‌کنش مثبت یا سازنده باشد در این صورت توابع موجی مربوط به اتم‌ها با همدیگر جمع می‌شوند و اوربیتال مولکولی حاصل شده از نوع پیوندی است. در حالیکه اگر برهم‌کنش بین اوربیتال‌های اتمی از نوع برهم‌کنش منفی، غیر سازنده یا مخرب باشد در این صورت تفاضل توابع موجی مربوط به اتم‌ها از همدیگر در نظر گرفته می‌شود و اوربیتال مولکولی حاصل شده از نوع ضد پیوندی است [۳۶]. معمولاً برای نشان دادن اوربیتال‌های مولکولی پیوندی با توجه به نحوه تشکیل و شکل از نمادهای σ و π برای اوربیتال‌های مولکولی ضد پیوندی از نمادهای σ^* و π^* استفاده می‌شود. اوربیتال

جدول ۵: مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه (Cv) برای تتریل و مشتقات فولرنه آن در گستره دمایی ۲۹۸ الی ۳۹۸ کلوین.

Cv (J/mol. K)							
دما (کلوین)	Tetryl	I-Isomer	II-Isomer	Si-I-Isomer	Si-II-Isomer	Ge-I-Isomer	Ge-II-Isomer
۲۹۸	۲۵۲/۹۵۲	۴۴۴/۲۲۵	۴۴۰/۳۳۰	۴۶۷/۸۴۸	۴۶۲/۵۹۷	۴۶۸/۶۸۴	۴۶۷/۴۶۸
۳۰۸	۲۵۸/۵۵۵	۴۵۸/۳۱۶	۴۵۴/۵۴۲	۴۸۱/۷۷۱	۴۷۶/۸۴۱	۴۸۱/۷۳۷	۴۸۱/۵۶۳
۳۱۸	۲۶۴/۰۸۶	۴۷۲/۲۶۴	۴۶۸/۶۱۸	۴۹۵/۵۲۳	۴۹۰/۹۱۵	۴۹۵/۶۱۹	۴۹۵/۴۹۲
۳۲۸	۲۶۹/۵۴۷	۴۸۶/۰۵۸	۴۸۲/۵۴۴	۵۰۹/۰۹۹	۵۰۴/۸۰۹	۵۰۹/۳۲۲	۵۰۹/۲۴۵
۳۳۸	۲۷۴/۹۳۸	۴۹۹/۶۸۷	۴۹۶/۳۰۷	۵۲۲/۴۸۹	۵۱۸/۵۱۲	۵۲۲/۸۳۵	۵۲۲/۸۱۰
۳۴۸	۲۸۰/۲۵۸	۵۱۳/۱۴۰	۵۰۹/۸۹۵	۵۳۵/۶۸۴	۵۳۲/۰۱۴	۵۳۶/۱۴۹	۵۳۶/۱۷۸
۳۵۸	۲۸۵/۵۰۶	۵۲۶/۴۰۶	۵۲۳/۲۹۷	۵۴۸/۶۷۸	۵۴۵/۳۰۶	۵۴۹/۲۵۷	۵۴۹/۳۴۰
۳۶۸	۲۹۰/۶۸۳	۵۳۹/۴۷۶	۵۳۶/۵۰۳	۵۶۱/۴۶۲	۵۵۸/۳۸۰	۵۶۲/۱۵۲	۵۶۲/۲۸۸
۳۷۸	۲۹۵/۷۸۶	۵۵۲/۳۴۳	۵۴۹/۵۰۴	۵۷۴/۰۳۲	۵۷۱/۲۲۹	۵۷۴/۸۲۷	۵۷۵/۰۱۵
۳۸۸	۳۰۰/۸۱۶	۵۶۴/۹۹۹	۵۶۲/۲۹۳	۵۸۶/۳۸۱	۵۸۳/۸۴۶	۵۸۷/۲۷۵	۵۸۷/۵۱۴
۳۹۸	۳۰۵/۷۷۱	۵۷۷/۴۳۸	۵۷۴/۸۶۱	۵۹۸/۵۰۵	۵۹۶/۲۲۸	۵۹۹/۴۹۲	۵۹۹/۷۸۰

دارای شاخص الکتروفیلیسیته بالایی باشد نشان دهنده این است که تمایل زیادی به جذب الکترون از محیط دارد. شاخص حداکثر مقدار بار الکتریکی (ΔN_{max}) که از طریق رابطه شماره ۱۰ می‌توان به دست آورد، ظرفیت بار سیستم را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر چنانچه یک ماده دارای مقدار مثبتی از شاخص ΔN_{max} باشد، به عنوان یک الکترون گیرنده عمل می‌کند و اگر ترکیبی دارای مقداری منفی از شاخص ΔN_{max} باشد، نقش یک الکترون دهنده را ایفا می‌کند. همانطور که از داده های موجود در جدول ۶ کاملاً مشهود است، میزان الکتروفیلیسیته تتریل برابر با ۰/۷۰۴ می‌باشد که نشان دهنده آن است که تتریل می‌توان نقش یک الکترون دهنده را ایفا نماید. اما الکتروفیلیسیته فولرن خالص و فولرن های تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم به ترتیب برابر با ۰/۳۹۱، ۰/۲۴۵ و ۰/۱۸۵ می‌باشد. در واقع، میزان تمایل فولرن به گرفتن الکترون با تلقیح کردن آن با سیلیسیم و ژرمانیوم بیشتر شده است. با توجه به اینکه فولرن تلقیح شده با ژرمانیوم کمترین مقدار الکتروفیلیسیته را در مقایسه با بقیه نانو ساختارها دارد و می‌تواند راحت تر نقش یک الکترون گیرنده را ایفا کند، پیش بینی می‌شود که این نانو ساختار راحت تر وارد واکنش تبادل الکترون با تتریل گردد و در نتیجه گزینه مناسب تری جهت ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی جهت اندازه گیری تتریل باشد [۲۰]. نکته حائز اهمیت دیگر این است که مقدار هر دو پارامتر الکتروفیلیسیته و

یک مولکول است. در واقع، هرچقدر که میزان سختی شیمیایی یک مولکول بیشتر باشد، آن مولکول از نظر شیمیایی سخت تر خواهد بود. و همانگونه که در جدول قابل ملاحظه است میزان سختی شیمیایی پس از جذب شدن تتریل بر روی سطح فولرن بیشتر شده است و با توجه به اینکه ترکیبات نرم می‌توانند دانسیته الکترونی خود را آسان تر از ترکیبات سخت تغییر دهند، در نتیجه این مواد راحت تر می‌توانند وارد واکنش های شیمیایی شوند زیرا ترکیبات نرم می‌توانند انتقالات الکترونی را که برای انجام واکنش های شیمیایی ضروری می‌باشند راحت تر انجام دهند [۲۵-۲۸]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که واکنش پذیری مشتقات فولرنه از تتریل خالص کمتر است و به عبارتی مشتقات فولرنه از لحاظ انرژی کمتر نسبت به تتریل تنها پایدارتر می‌باشند. مقدار پتانسیل شیمیایی نیز که محاسبه آن برای به دست آوردن الکتروفیلیسیته و بیشترین الکترون منتقل شده به سیستم ضروری می‌باشد هم پس از اتصال تتریل به فولرن افزایش یافته است. پتانسیل شیمیایی را می‌توان با کمک رابطه شماره ۸ به دست آورد. شاخص الکتروفیلیسیته که معیار مناسبی برای برآورد تمایل یک الکترون به جذب الکترون می‌باشد که از طریق رابطه شماره ۹ قابل محاسبه است. هنگامی که دو مولکول در یک واکنش شرکت می‌کنند، یکی از آنها به عنوان یک نوکلئوفیل عمل می‌کند و مولکول دیگر نقش یک الکتروفیل رو ایفا می‌نماید و اگر ترکیبی

جدول ۶: مقادیر انرژی اوربیتال های هومو و لومو، گاف انرژی، سختی و پتانسیل شیمیایی، الکتروفیلیسیته، بیشترین مقدار بار الکتریکی و ممان دوقطبی تتریل و مشتقات فولرنه آن.

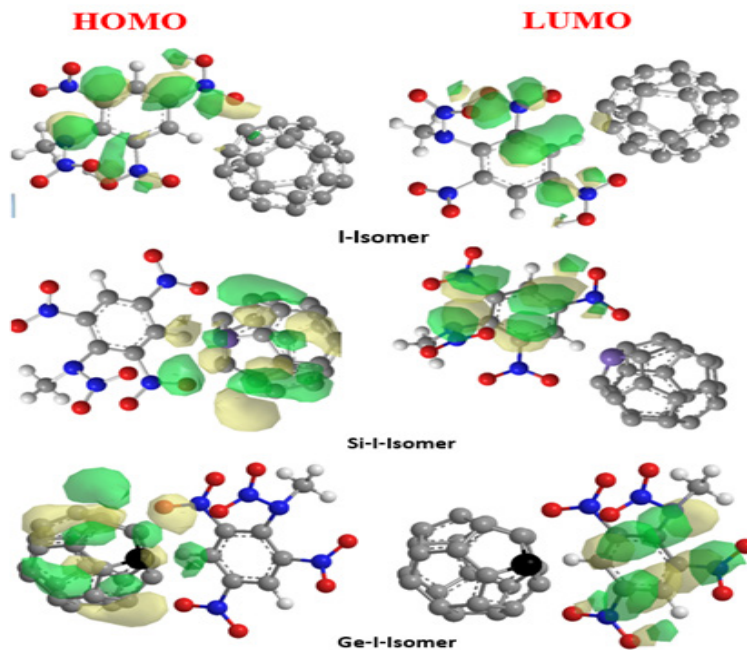
	E_H (eV)	E_L (eV)	HLG (eV)	η (eV)	μ (eV)	ω (eV)	ΔN_{max} (eV)	Dipole moment (deby)
Tetryl	-۸/۲۲۰	۲/۶۸۰	۱۰/۹۰۰	۵/۴۵۰	-۲/۷۷۰	۰/۷۰۴	۰/۵۰۸	۳/۱۷۰
C ₂₄	-۴/۳۸۰	۱/۳۸۰	۵/۷۶۰	۲/۸۸۰	-۱/۵۰۰	۰/۳۹۱	۰/۵۲۱	۰/۱۰۰
I-Isomer	-۷/۴۵۰	۶/۰۵۰	۱۳/۵۰۰	۶/۷۵۰	-۰/۷۰۰	۰/۰۳۶	۰/۱۰۴	۲/۶۷۰
II-Isomer	-۷/۲۹۰	۵/۷۶۰	۱۳/۰۵۰	۶/۵۲۵	-۰/۷۶۵	۰/۰۴۵	۰/۱۱۷	۱/۵۰۰
Si-doped C ₂₄	-۴/۷۸۰	-۲/۱۷۰	۶/۹۵۰	۳/۴۷۵	-۱/۳۰۵	۰/۲۴۵	۰/۳۷۶	۰/۳۵۰
Si-I-Isomer	-۷/۲۰۰	۵/۹۱۰	۱۳/۱۱۰	۶/۵۵۵	-۰/۶۴۵	۰/۰۳۲	۰/۰۹۸	۱/۸۶۰
Si-II-Isomer	-۶/۷۵۰	۵/۱۸۰	۱۱/۹۳۰	۵/۹۶۵	-۰/۷۸۵	۰/۰۵۲	-۰/۱۳۲	۳/۳۴۰
Ge-doped C ₂₄	-۴/۶۵۰	۲/۳۷۰	۷/۰۲۰	۳/۵۱۰	-۱/۱۴۰	۰/۱۸۵	۰/۳۲۵	۰/۱۸۰
Ge-I-Isomer	-۷/۳۵۰	۵/۵۵۰	۱۲/۸۰۰	۶/۴۰۰	-۰/۸۵۰	۰/۰۵۶	۰/۱۳۳	۳/۰۲۰
Ge-II-Isomer	-۶/۷۲۰	۶/۲۸۰	۱۳/۰۰۰	۶/۵۰۰	-۰/۲۲۰	۰/۴۰۰	۰/۰۳۴	۴/۵۱۰

۴- نتیجه گیری

تتریل یک ماده منفجره است که در ساخت مهمات و سلاح های جنگی از آن استفاده می گردد. این ترکیب انفجاری نیتروآروماتیک به شدت سمی بوده و تأثیرات سوئی بر روس سلامتی انسان و محیط زیست می گذارد. از این رو، اندازه گیری و حذف آن از اهمیت زیادی برخوردار است. به همین دلیل در این مطالعه جذب

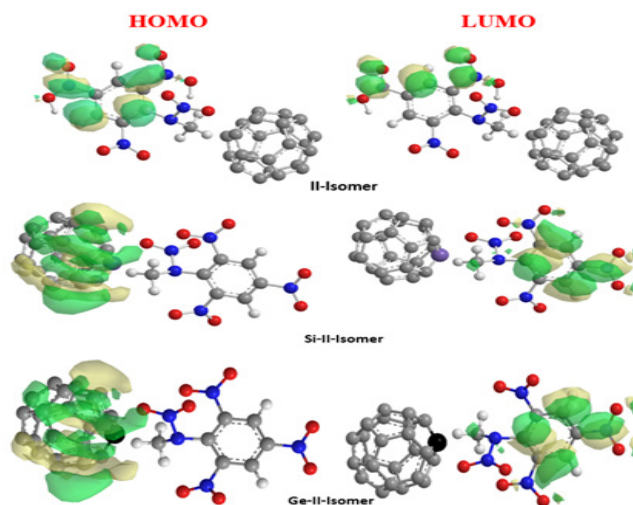
ΔN_{max} پس از جذب شدن تتریل بر روی نانو ساختارهای فولرن کاهش چشم گیری داشته است و این موضوع اثبات می کند که تتریل خالص تمایل بیشتری به جذب الکترون نسبت به مشتقات فولرنه نشان می دهد به عبارتی قدرت الکترون کشندگی آن بعد از واکنش با فولرن کاهش چشمگیری داشته است.

I-Isomer



شکل ۴: ساختار کمپلکس های تتریل با C_{24} در ایزومرهای I توجه: رنگ اتمهای کربن-خاکستری، اکسیژن-قرمز، هیدروژن-سفید، نیتروژن-آبی، سیلیسیم-بنفش و ژرمانیم-مشکی نمایش داده شده است.

II-Isomer



شکل ۵: ساختار کمپلکس های تتریل با C_{24} در ایزومرهای II توجه: رنگ اتمهای کربن-خاکستری، اکسیژن-قرمز، هیدروژن-سفید، نیتروژن-آبی، سیلیسیم-بنفش و ژرمانیم-مشکی نمایش داده شده است.

۵- مراجع

- [1] H. H. Cady, The Crystal Structure of N-Methyl-N,2,4,6-tetra-nitroaniline (Tetryl). *Acta. Cryst.* 23(1967), 601-609.
- [2] P. C. Hariharan, W. S. Koski, J. J. Kaufman, Ab Initio MOD-POT/VRDDO/MERGE Calculationson Energetic Compounds. 111. Nitroexplosives: Polyaminopolynitrobenzenes (Including DATB, TATB, and Tetryl). *Int. J. Quantum. Chem.* 23 (1983), 1493-1504.
- [3] S. D. Harvey, R. J. Fellows, J. A. Campbell, D. A. Cataldo, Determination of the explosive 2,4,6trinitrophenylmethylnitramine (tetryl) and its transformation products in soil. *J. Chromatogr.* 605(1992), 227-240.
- [4] I. E. Lindstorm, Planar Shock Initiation of Porous Tetryl. *J. Appl. Phys.* 41(1970), 337-350.
- [5] A. Mustafa, A. A. Zahran, Tetryl, Pentyl, Hexyl, and Nonyl Preparation and Explosive Properties. *J. Chem. Eng. Data.* 8(1963) 135-150.
- [6] S. R. Myers, J. A. Spinnato, Metabolism, tissue distribution, and pharmacokinetics of N-methyl-N-2,4,6-tetra-nitroaniline (tetryl). *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 24(2007), 206-211.
- [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. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014), 1468-1475.
- [8] S. D. Harvey, R. J. Fellows, J. A. Campell, D. A. Cataldo, Determination of the explosive 2,4,6trinitrophenylmethylnitramine (tetryl) and its transformation products in soil. *J. Chromatogr.* 605(1992), 227-240.
- [9] 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-Tetra-nitroaniline) in F344 Rats. *Int. J. Toxicol.* 18(1999), 97-107.
- [10] 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). *J. Hazard. Mater.* 100(2003), 245- 257.
- [11] J. Hilton, C. N. Swanston, Clinical manifestations of tetryl and trinitrotoluene. *B. M. J.* 2(1941), 509-510.
- [12] S. J. Toal, W. C. Trogler, Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *J. Mater. Chem.* 16(2006), 2781-2883.
- [13] Stringer, R. C.; Gangopadhyay, S., Grant, S. A., Detection of Nitroaromatic Explosives Using a Fluorescent-Labeled Imprinted Polymer. *Anal. Chem.* 2010, 82 (3), 4015- 4019, DOI: 10.1021/ac902838c.
- [14] J. D. Rodgers, N. J. Bunce, Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives. *Wat. Res.* 35(2001), 2101-2111.
- [15] Y. Pan, W. Zhu, H. Xiao, Theoretical studies of a series of

سطحی تتریل بر روی سطح فولرن ۲۴ کربنه خالص تمام کربنه و همچنین فولرن تلقیح شده با سیلیسیم و ژرمانیوم با استفاده از تتوری تابع چگالی مورد مطالعه قرار گرفت. مقادیر انرژی جذب شیمیایی، تغییرات انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل ترمودینامیکی نشان دادند که برهمکنش تتریل با فولرن های خالص و تلقیح شده خودبخودی، برگشت ناپذیر و از لحاظ تجربی انجام پذیر است. مقادیر تغییرات آنتالپی بیانگر آن بود که برهمکنش تتریل و فولرن گرمازا بوده و گرمای زیادی در حین این فرآیند آزاد می‌گردد، در نتیجه از فولرن می‌توان جهت ساخت حسگر حرارتی برای اندازه گیری تتریل استفاده نمود. تاثیر دما نیز بر روی پارامترهای ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که تتریل در دمای اتاق قوی ترین برهمکنش را با فولرن دارد. فواصل پیوندها و همچنین چگالی ترکیبات مورد مطالعه حاکی از آن بود که فشار و سرعت انفجار و همچنین قدرت تخریبی تتریل پس از جذب شدن بر روی سطح فولرن به طور چشم گیری افزایش می‌یابد. مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه هم بعد از جذب شدن تتریل بر روی نانو ساختارها افزایش قابل توجهی داشت که نشان دهنده آن است که حساسیت این ماده انفجاری نسبت به حرارت بعد از برهمکنش با فولرن کاهش می‌یابد. پارامترهای اوربیتال های مولکولی از جمله گاف انرژی و الکتروفیلیسیتته ثابت کردند که از این نانوساختار می‌توان به عنوان یک ماده الکتروفعال مناسب جهت ساخت سنسورهای الکتروشیمیایی برای اندازه گیری تتریل استفاده نمود. لازم به ذکر است که در این تحقیق تنها پارامترهای ترمودینامیکی و اوربیتال های مولکولی مورد مطالعه قرار گرفته اند. پیشنهاد می‌گردد که سینتیک برهمکنش تتریل با این نانوساختار هم مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد و در صورتی که جذب شیمیایی تتریل بر روی سطح این نانو ساختار از لحاظ سینتیکی هم مناسب بود، عملکرد فولرن جهت حذف و اندازه گیری این ماده پراثرتری سمی به صورت تجربی نیز بررسی گردد.

- azaoxaisowurtzitan cage compounds with high explosive performance and low sensitivity. *Comput. Theor. Chem.* 1114(2017), 77-86.
- [16] 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. *Comput. Theor. Chem.* 1109(2017), 27-35.
- [17] 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. Eng.* 211(2018), 546-554.
- [18] M. D. Esrafil, N₂O reduction over a fullerene-like boron nitride nanocage: A DFT study. *Phys. Lett.* 381(2017), 2085-2091.
- [19] A. Vinu, T. Mori, K. Ariga, New families of mesoporous materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7(2006), 753-771.
- [20] M. T. Baei, M. Moghimi, A. shojaei, Benzene Adsorption on C₂₄Fullerene. *Biosci., Biotech. Res. Asia.* 12(2015), 1363-1366.
- [21] 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. *J. Clust. Sci.* 28(2017), 2681-2692.
- [22] L. Shemshaki, R. Ahmadi, The thermodynamic parameters derived material [1,5-b] tetrazolo [1,2,4] Terry inflorescences (TTA) with boron nitride nano- cages in different conditions of temperature, density functional theory method. *Int. J. New. Chem.* 2(2015), 247-254.
- [23] 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. *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater.* 5(2016), 273-278.
- [24] 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. *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater.* 5(2016), 141-146.
- [25] R. Ahmadi, M. R. Jalali Sarvestani, Investigating the Effect of Doping Graphene with Silicon in the Adsorption of Alanine by Density Functional Theory. *Phys. Chem. Res.* 6(2018), 639-655.
- [26] M. R. Jalali Sarvestani, R. Ahmadi, Evaluating the Performance of 2,3-dihydro-1H-phenothiazine4(5aH)-one as an Ionophore in Construction of a Cation Selective Electrode by Density Functional Theory. *Int. J. New. Chem.* 5(2018) 409-418.
- [27] M. R. Jalali Sarvestani, R. Ahmadi, Investigating the Complexation of a recently synthesized phenothiazine with Different Metals by Density Functional Theory. *Int. J. New. Chem.* 4(2017), 400-408.
- [28] R. Ahmadi, M. R. Jalali Sarvestani, Computational investigation of the influence of carbon nanostructures on the properties of energetic TATB substance by DFT method. *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater.* 6(2017), 239-244.
- [29] 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. *Int. J. Nano. Dimens.* 8(2017) 250-256.
- [30] M. Culebras, A. M. Lopez, C. M. Gomez, A. Cantarero, Thermal sensor based on a polymer nanofilm. *Sens. Actuators. A. Phys.* 239(2016) 161-165.
- [31] M. R. Jalali Sarvestani, L. Hajiaghbabaei, J. Najafpour, S. Suzangarzadeh, 1-(6-chloroquinoxaline-2-yl) Hydrazine as an Excellent Ionophore for Ppreparation of a Cobalt Selective Electrode and Potentiometric Measuring of Vitamin B-12 in Pharmaceutical Samples. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 10(2018), 675-698.
- [32] P. Ravi, M. G. Gore, S. P., Tewari, A. K., Sikder, DFT study on the structure and explosive properties of nitropyrazoles. *Mol. Simul.* 38(2013), 218-226.
- [33] R. Ahmadi, M. R. Jalali Sarvestani, Adsorption of proline amino acid on the surface of fullerene (C₂₀) and boron nitride cage (B12N12): A comprehensive DFT study. *Iran. Chem. Commun.* 7 (2019), 344-351.
- [34] M. R. Jalali Sarvestani, R. Ahmadi, Investigating the Influence of Doping Graphene with Silicon and Germanium on the Adsorption of Silver (I). *J. Water. Environ. Nanotechnol.* 4 (2019), 48-59.
- [35] E. S. Mirkamali, R. Ahmadi, K. Kalateh, G. Zarei, Adsorption of melphalan anticancer drug on the surface of fullerene (C₂₄): a comprehensive DFT study. *Nanomed. J.* 6 (2019), 112-119.
- [36] B. Farhang Rik, R. Ahmadi, M. Karegar Razi, Evaluation of C₆₀ nano-structure performance as nano-carriers of procarbazine anti-cancer drug using density functional theory methods. *Iran. Chem. Commun.* 7 (2019), 405-414.
- [37] M. Godarzi, R. Ahmadi, R. Ghiasi, M. Yousefi, Effect of B12N12 junction on the energetic and chemical features of PATO: A density functional theory investigation. *Int. J. Nano. Dimens.* 10 (2019), 62-68.
- [38] R. Ahmadi, M. R. Jalali Sarvestani, B. Sadeghi, Computational study of the fullerene effects on the properties of 16 different drugs: A review. *Int. J. Nano. Dimens.* 9 (2018), 325-335.