

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای
پایان‌نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

شبیه سازی حسگرهای گازی بر پایه نانو صفحات اکسید روی

نگارنده : سهیلا صابری علی آبادی

استاد راهنما:

دکتر طیبه مولاروی

استاد مشاور :

دکتر سعید حسامی پيله رود

بهمن ماه ۹۷

تقدیم بہ محضر مولا و آقا امام زمان عجل اللہ

شکریان نثار ایندمنان کہ توفیق را رفیق را ہم ساخت.....

ماحصل آموختہ ہیم را تقدیم می کنم بہ آنان کہ مہر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است.

"ہمسر عزیزم"

سبزترین نگاہ زندگی ام کہ سایہ مہربانش، سایہ ساز زندگی ام است.

بہ استوارترین تکیہ گاہم، دستان پر مہر پدر عزیزم

آرام جانم، سنگ صبورم، مادر عزیزم و مادر، ہمسر مہربانم

بہ برادرم و خواہرانم و خانوادہ ہمسرم، ہمراہان، ہمیشگی و پشتوانہ زندگی ام

کہ ہرچہ آموختم در کتب عشق شما آموختم و ہرچہ بگوختم قطرہ ای از دریای بی کران مہربانی تان را پاس نتوانم گفت.

امروز، ہستی ام بہ امید شماست و فردا کلید باغ بہشت رضای شما

را آوردی کہ ان سنگ تر از این ارزان نداشتم تا بہ خاک پایتان نثار کنم، باشد کہ حاصل تلاشم نسیم کونہ غبار خستگی تان را

برداید.

بوسہ بردستان پر مہر تان

پاسگذاری:

پاس خداوند را که توفیق کسب علم، معرفت و اخلاق را در حضور اساتید ارزشمند و فرزانه به من عنایت فرمودند.

در ابتدا تشکر و قدردانی ویژه خودم را تقدیم به استاد بزرگوارم سرکار خانم دکتر طیه مولاروی می‌نمایم که راهنمایی‌های ارزشمندشان همواره راه‌کشی را هم بود، موفقیت این تحقیق مرهون هم فکری و حمایت‌های بی‌دریغ و دلسوزانه ایشان بوده است.

از استاد مشاورم جناب آقای دکتر سعید حسامی پیدرود تشکر و قدردانی می‌نمایم.

همچنین مراتب تشکر و قدردانی خود را از اساتید بزرگوار، جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و آقای دکتر مهدی انصاری را به خاطر داوری پایان نامه ابراز می‌دارم.

به طور ویژه از دوست عزیزم خانم دکتر عادل و وطن‌خواهان و همه دوستان مهربانم، هم‌کلاسی‌ها و هم‌اتاقی‌های عزیزم که در این راه مرا همراهی و مساعدت کردند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

و برای این بزرگواران از خداوند بزرگ و منان آرزوی سلامتی و توفیق روز افزون در تمام مراحل زندگی آرزو مندم.

تعهد نامه

اینجانب **سهیلا صابری علی آبادی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **شبیه سازی حسگرهای گازی بر پایه نانو صفحات اکسید روی** تحت راهنمایی خانم دکتر **طیبه مولاروی** متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر

چکیده

حسگرهای گازی به قطعاتی اطلاق می شود که می توانند غلظت یک گاز بخصوص را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کنند، اکسید روی یکی از مهم ترین نیمرساناهایی است که همواره خاصیت حسگری گازی خوبی از خود نشان داده است. اکسید روی یک نیمه رسانا با گاف انرژی پهن 3.37 الکترون ولت می باشد.

در این پژوهش خواص فیزیکی جذب مولکول گازهای سمی $\text{HCl-C}_2\text{N}_2\text{-HCN-H}_2\text{S-CNCl}$ بر روی نانوصفحات ZnO خالص، با استفاده از رهیافت نظریه تابع چگالی (DFT) و تقریب نیروی وان دروالس VDW توسط کد محاسباتی SIESTA مطالعه شده است. محاسبات روی نانوصفحه دسته صندلی $(3,3)$ و زیگزاگ $(5,0)$ صورت گرفته است. مولکول گاز در دو حالت افقی و عمودی در فاصله بهینه شده $2/5$ آنگستروم از هر دو نانو صفحه به آن نزدیک و انرژی جذب را پس از بهینه شدن ساختار محاسبه شده است. همچنین فاصله تعادلی بعد از جذب مولکول، میزان تغییرات گاف نواری و بار انتقالی محاسبه و بعد از آن ساختار نواری و چگالی حالت های کلی و جزئی برای حالت های بهینه هر گاز (منفی ترین انرژی های جذب) محاسبه شده است. مشاهده شد که مولکول های گاز در حالت های جذب افقی، انرژی منفی تری داشته و با سطح نانو صفحه جذب شیمیایی برقرار می کنند. همچنین در حالت هایی که مولکول به صورت شیمیایی جذب نانو صفحه می شود فاصله تعادلی بعد از جذب کاهش یافته و میزان بار انتقالی بین مولکول گاز و نانو صفحه افزایش می یابد. با محاسبه ساختار نواری مشاهده گردید که گاف نواری در حالت های جذب شیمیایی صفر است و ساختار خاصیت فلزی پیدا می کند. همچنین در مولکول HCN منفی ترین انرژی جذب به دست آمد که نشان می دهد نانو صفحه زیگزاگ $(5,0)$ و $(3,3)$ اکسید روی می تواند حسگر قوی برای گاز HCN باشد.

کلمات کلیدی: حسگرهای گازی، نانوصفحات ZnO ، جذب شیمیایی، نظریه تابع چگالی، SIESTA

فهرست مطالب

فصل اول: حسگرها و کاربردهای آن.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ تعریف حسگر.....	۳
۳-۱ ساختار کلی یک حسگر.....	۴
۴-۱ خصوصیات حسگرها.....	۵
۵-۱ کاربرد حسگرها.....	۶
۶-۱ مواد ساخت حسگرها.....	۷
۶-۱-۱ مواد کلاسیک.....	۷
۶-۱-۲ پلیمرها.....	۷
۷-۱ دسته بندی حسگرها.....	۹
۷-۱-۱ حسگرهای مغناطیسی.....	۹
۷-۱-۲ حسگرهای گرمایی.....	۹
۷-۱-۳ حسگرهای مکانیکی.....	۹
۷-۱-۴ حسگرهای صوتی.....	۹
۷-۱-۵ بیوحسگرها.....	۱۰
۷-۱-۶ نانو حسگرها.....	۱۰
۷-۱-۷ نانو حسگرهای زیستی.....	۱۱
۷-۱-۸ حسگرهای گازی.....	۱۱
۷-۱-۹ انواع حسگرهای حالت جامد.....	۱۳
۷-۱-۹-۱ حسگر مقاومتی گاز مبتنی بر نیمه هادی های اکسید فلزی.....	۱۳
۸-۱ شماری از مولکول های گازی کار شده.....	۱۶
۸-۱-۱ سیانوزن (C_2N_2).....	۱۶
۸-۱-۲ هیدروژن سیانید (HCN).....	۱۶
۸-۱-۳ هیدروکلریک اسید (HCl).....	۱۷
۸-۱-۴ سیانوزن کلرید (CNCl).....	۱۷
۸-۱-۵ هیدروژن سولفید (H_2S).....	۱۸
۹-۱ خواص نانو صفحه ها.....	۱۹
۹-۱-۱ خواص مکانیکی.....	۱۹
۹-۱-۲ خواص فیزیکی.....	۲۰
۱۰-۱ مشخصات نانو صفحه ها.....	۲۰

۱-۱۱ جذب سطحی	۲۰
۱-۱۱-۱ جذب فیزیکی یا واندروالس.....	۲۱
۱-۱۱-۲ جذب شیمیایی.....	۲۲
۱-۱۱-۳ مقایسه جذب فیزیکی و شیمیایی.....	۲۲
فصل دوم: مقدمه ای بر اکسید روی و خواص حسگری آن.....	۲۳
۱-۲ مقدمه.....	۲۴
۲-۲ اکسید روی.....	۲۴
۳-۲ ساختار بلوری و پارامترهای شبکه اکسید روی.....	۲۶
۴-۲ کاربردهای اکسید روی.....	۲۸
۵-۲ انواع نانو ساختارهای ZnO.....	۲۸
۶-۲ مروری بر کارهای انجام گرفته.....	۳۰
۷-۲ نتیجه گیری.....	۳۳
فصل سوم: روش محاسبات: نظریه ی تابعی چگالی (DFT) و تقریب وان دروالس.....	۳۵
۱-۳ مقدمه.....	۳۶
۲-۳ نظریه تابع چگالی.....	۳۶
۳-۳ مسئله بس- ذره ای.....	۳۷
۳-۳-۱ نظریه توماس فرمی.....	۳۹
۳-۳-۴ شمای کلی نظریه تابع چگالی (DFT).....	۳۹
۳-۴-۱ نظریه هوهنبرگ-کوهن.....	۴۰
۳-۴-۲ معادلات کوهن-شم (KS).....	۴۱
۳-۵ تقریب چگالی موضعی (LDA).....	۴۲
۳-۶ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA).....	۴۴
۳-۷ بر همکنش وان دروالس.....	۴۴
۳-۷-۱ رهیافت نیمه تجربی.....	۴۵
۳-۷-۲ رهیافت ابتدا به ساکن.....	۴۸
۳-۸ روش های حل معادلات تک ذره ای کوهن-شم.....	۴۹
۳-۸-۱ کد SIESTA.....	۵۰
۳-۸-۱-۱ مجموعه های پایه جایگزیده اوربیتال اتمی.....	۵۰
۳-۸-۱-۲ مجموعه پایه ها.....	۵۱
۳-۸-۱-۳ تعداد پایه ها.....	۵۲
۳-۸-۱-۴ اوربیتال های زتای یگانه (SZ).....	۵۳
۳-۸-۱-۵ اوربیتال های زتای دوگانه (DZ).....	۵۳
۳-۸-۲ شبه پتانسیل.....	۵۴

۵۵	۳-۸-۳ نقاط ویژه K.....
۵۷	فصل چهارم: نتایج (بررسی خواص فیزیکی جذب سطحی مولکول های گازی روی نانوصفحات اکسید روی ZnO...)
۵۸	۴-۱-مقدمه.....
۵۸	۴-۲-نانو صفحه های اکسید روی انتخاب شده.....
۵۹	۴-۳-بهینه سازی پارامترها.....
۵۹	۴-۳-۱ انرژی قطع.....
۶۰	۴-۳-۲ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون.....
۶۱	۴-۳-۳ تعیین پارامترهای ورودی نانوصفحه ZnO خالص زیگزاگ و دسته صندلی.....
۶۱	۴-۳-۳-۱ انرژی قطع.....
۶۳	۴-۳-۳-۲ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون.....
۶۴	۴-۳-۳-۳ مجموعه پایه ها.....
۶۵	۴-۴ بررسی خواص فیزیکی نانو صفحه های خالص ZnO (زیگزاگ و دسته صندلی).....
۶۵	۴-۴-۱ بهینه سازی ساختارها.....
۶۶	۴-۴-۲ خواص ساختاری نانو صفحه های خالص ZnO.....
۶۶	۴-۴-۱-۲ ثابت شبکه.....
۶۷	۴-۴-۲-۲ طول و زوایای پیوند.....
۶۸	۴-۴-۳ بررسی خواص الکترونی نانوصفحات خالص ZnO (زیگزاگ، دسته صندلی).....
۶۸	۴-۴-۱-۳ بررسی ساختار نواری.....
۶۹	۴-۴-۲ محاسبه چگالی حالت های کلی (DOS) و جزئی (PDOS).....
۷۱	۴-۵ جمع بندی.....
۷۱	۴-۶ جذب مولکول های گازی.....
۷۲	۴-۶-۱ مدل سازی جذب فیزیکی.....
۷۷	۴-۶-۲ جذب مولکول گازی هیدروژن کلرید (HCl) روی سطح نانو صفحه ZnO.....
۸۲	۴-۶-۳ جذب مولکول گازی سیانوژن (C2N2) روی سطح نانو صفحه ZnO.....
۸۷	۴-۶-۴ جذب مولکول گازی (CNCl) روی سطح نانوصفحه ZnO.....
۹۲	۴-۶-۵ جذب مولکول گازی (HCN) روی سطح نانو صفحه ZnO.....
۹۷	۴-۶-۶ جذب مولکول گازی (H2S) روی سطح نانوصفحه ZnO.....
۹۹	۴-۶-۷ نتیجه گیری و جمع بندی.....
۱۰۰	۴-۷ بررسی تاثیر جذب مولکول های گازی روی خواص ساختاری و الکترونی نانو صفحه ها.....
۱۰۰	۴-۷-۱ خواص ساختاری.....
۱۰۲	۴-۷-۲ بررسی خواص الکترونی.....
۱۰۳	۴-۷-۱-۲ ساختار نواری.....
۱۰۵	۴-۷-۲-۲ محاسبه چگالی حالت های کلی و جزئی پس از جذب.....

۸-۴ جمع بندی و نتیجه گیری.....	۱۰۹
مراجع.....	۱۱۱

فهرست جدول ها

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
جدول ۱-۲: خصوصیات حسگری برخی از نانو ساختارهای اکسید روی به چند نوع گاز.....	۳۲
جدول ۱-۳: مقایسه انرژی جذب و فاصله تعادلی جذب برای جذب مولکول های $B_3N_3H_6$, $C_3N_3H_3$, C_6H_6 بر	
روی گرافین و بورن-نیتريد با استفاده از DFT و DFT-D2.....	۴۸
جدول ۱-۴: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانوصفحه خالص (۵,۰) و نانوصفحه خالص (۳,۳).....	۶۲
جدول ۲-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای نانوصفحه خالص (۵,۰) و نانوصفحه خالص (۳,۳).....	۶۳
جدول ۳-۴: پارامترهای ورودی محاسبات ، برای نانوصفحات دسته صندلی ZnO (۳,۳) خالص.....	۶۵
جدول ۴-۴: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانوصفحه های زیگزاگ (۵,۰) ZnO خالص.....	۶۶
جدول ۵-۴: پارامترهای ثابت شبکه در راستای محوری c,b نانو صفحات خالص ZnO	۶۷
جدول ۶-۴: طول پیوندهای بین اتم های Zn و O شش ضلعی مقابل مولکول جذب شده.....	۶۷
جدول ۷-۴: زوایای بین اتم های O و Zn شش ضلعی مقابل مولکول جذب شده.....	۶۷
جدول ۸-۴: گاف نواری نانو صفحه های خالص ZnO و موقعیت تراز فرمی آن ها نسبت به نوارهای انرژی.....	۶۸
جدول ۹-۴: معرفی اتم های تشکیل دهنده ی ساختارها در این پژوهش.....	۷۲
جدول ۱۰-۴: انرژی جذب بر روی موقعیت های مختلف گاز HCl بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰).....	۷۳
جدول ۱۱-۴: انرژی جذب بر روی موقعیت های مختلف گاز HCl بر روی نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳).....	۷۴
جدول ۱۲-۴: مقادیر انرژی کل برای مولکول های گازی روی نانو صفحه خالص زیگزاگ (۵,۰) و دسته صندلی (۳,۳)	
ZnO در موقعیت مرکز شش ضلعی.....	۷۶
جدول ۱۳-۴: انرژی کل مولکول HCl روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۵,۰) در فاصله های مختلف.....	۷۸
جدول ۱۴-۴: انرژی کل مولکول HCl روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۳,۳) در فاصله های مختلف.....	۷۹
جدول ۱۵-۴: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول HCl روی نانو	
صفحه زیگزاگ (۵,۰).....	۸۰
جدول ۱۶-۴: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول HCl روی نانو	
صفحه دسته صندلی (۳,۳).....	۸۰
جدول ۱۷-۴: انرژی کل مولکول C_2N_2 روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۵,۰) در فواصل مختلف.....	۸۴
جدول ۱۸-۴: انرژی کل مولکول C_2N_2 روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۳,۳) در فواصل مختلف.....	۸۴

- جدول ۴-۱۹: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییر گاف و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول C_2N_2 روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰)..... ۸۶
- جدول ۴-۲۰: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییر گاف و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول C_2N_2 روی نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳)..... ۸۶
- جدول ۴-۲۱: انرژی کل مولکول $CNCl$ روی نانو صفحه ZnO بر حسب فاصله از سطح آن..... ۸۹
- جدول ۴-۲۲: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول $CNCl$ روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰)..... ۸۹
- جدول ۴-۲۳: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول $CNCl$ روی نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳)..... ۹۰
- جدول ۴-۲۴: انرژی کل بعد از جذب مولکول HCN روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۵،۰) در فاصله ی مختلف..... ۹۴
- جدول ۴-۲۵: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول HCN روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰)..... ۹۴
- جدول ۴-۲۶: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول HCN روی نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳)..... ۹۵
- جدول ۴-۲۷: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول H_2S روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) و دسته صندلی (۳،۳)..... ۹۸
- جدول ۴-۲۸: طول پیوند های $Zn-O$ نانو صفحه (۵،۰) پس از جذب مولکول ها ۱۰۱
- جدول ۴-۲۹: طول پیوند های $Zn-O$ نانو صفحه (۳،۳) پس از جذب مولکول ها ۱۰۱
- جدول ۴-۳۰: زوایای شش ضلعی $Zn-O$ نانو صفحه (۵،۰) پس از جذب مولکول ها ۱۰۲
- جدول ۴-۳۱: زوایای شش ضلعی $Zn-O$ نانو صفحه (۳،۳) پس از جذب مولکول ها ۱۰۲

فهرست شکل ها

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
شکل ۱-۱: ساختار شماتیکی یک حسگر.....	۴
شکل ۲-۱: نانو حسگر زیستی.....	۱۱
شکل ۳-۱: شماتیک کلی یک حسگر گازی.....	۱۲
شکل ۱-۲: تصاویری از ساختارهای اکسید روی.....	۲۷
شکل ۲-۲: نمایش کلی نانو ساختارها از لحاظ بعد.....	۲۹
شکل ۳-۱: سهم پراکندگی در پتانسیل برهم کنش دو اتم کربن در فاصله جدایی R برای مقایسه، پتانسیل غیر میرا.....	۴۷
شکل ۴-۱: شمایی از ابر سلول اکسید روی الف) نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) ب) نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳).....	۵۸
شکل ۲-۴: فضای حقیقی شبکه بندی شده.....	۵۹
شکل ۳-۴: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل الف) نانوصفحه خالص (۵،۰) ب) نانوصفحه خالص (۳،۳).....	۶۲
شکل ۴-۴: نمودار تعداد نقاط K بر حسب انرژی کل الف) نانوصفحه خالص (۵،۰) ب) نانوصفحه خالص (۳،۳).....	۶۴
شکل ۵-۴: اتم های شش ضلعی انتخابی نانو صفحه اکسید روی، اتم های رنگ قرمز O و رنگ بنفش اتم های Zn.....	۶۷
شکل ۶-۴: ساختار نواری نانو صفحه های خالص ZnO الف) زیگزاگ ب) دسته صندلی.....	۶۹
شکل ۷-۴: چگالی حالت های کلی نانو صفحه خالص ZnO الف) زیگزاگ ب) دسته صندلی.....	۷۰
شکل ۸-۴: چگالی حالت های جزئی نانو صفحه خالص ZnO الف) زیگزاگ ب) دسته صندلی.....	۷۰
شکل ۹-۴: نمایش چهار حالت (جایگاه فعال) جذب مولکول روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۱) بالای اتم O (۲) روی عمود منصف پیوند Zn-O (۳) بالای اتم Zn (۴) بالای مرکز شش ضلعی ZnO.....	۷۲
شکل ۱۰-۴: مولکول HCl.....	۷۳
شکل ۱۱-۴: حالت های متفاوت جذبگاز HCl بر روی نانو صفحه ZnO قبل از بهینه سازی الف) جذب افقی از سراتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) ج) جذب افقی از سراتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سراتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A).....	۷۷
شکل ۱۲-۴: حالت های متفاوت جذب مولکول HCl بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) ZnO بعد از بهینه سازی الف) جذب افقی از سراتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) ب) جذب عمودی از سر H اتم بالای مرکز شش ضلعی (H-A) ج) جذب افقی از سراتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سراتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A).....	۷۸

شکل ۴-۱۳: حالت های متفاوت جذب مولکول HCl بر روی نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳) ZnO بعد از بهینه سازی

الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی
ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی
ضلعی (Cl-A)..... ۷۸

شکل ۴-۱۴: ساختار نواری برای حالت های متفاوت پس جذب گاز HCl بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰) ZnO الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی
(Cl-A)..... ۸۱

شکل ۴-۱۵: ساختار نواری برای حالت های متفاوت پس جذب گاز HCl بر روی نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳) ZnO الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی
ضلعی (H-A) ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی
(Cl-A)..... ۸۲

شکل ۴-۱۶: مولکول خطی C₂N₂..... ۸۲

شکل ۴-۱۷: حالت های نزدیک کردن گاز C₂N₂ به نانو صفحه الف) حالت افقی اتم نیتروژن بالای مرکز شش ضلعی (N-M) ب) حالت عمودی اتم نیتروژن بالای مرکز شش ضلعی (N-A) ج) حالت افقی اتم کربن بالای مرکز شش ضلعی (C-M) د) حالت عمودی اتم کربن بالای مرکز شش ضلعی (C-A)..... ۸۳

شکل ۴-۱۸: حالات مختلف جذب گاز C₂N₂ بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰) پس از بهینه سازی ساختار الف) جذب حالت افقی از سر اتم نیتروژن (N-M) ب) جذب حالت عمودی از سر اتم نیتروژن (N-A) ج) جذب حالت افقی از سر اتم کربن (C-M)..... ۸۳

شکل ۴-۱۹: حالات مختلف جذب گاز C₂N₂ بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۳,۳) پس از بهینه سازی ساختار الف) جذب حالت افقی از سر اتم نیتروژن (N-M) ب) جذب حالت عمودی از سر اتم نیتروژن (N-A) ج) جذب حالت افقی از سر اتم کربن (C-M)..... ۸۳

شکل ۴-۲۰: حالات مختلف ساختار نواری پس از جذب گاز C₂N₂ بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰) الف) جذب حالت افقی از سر اتم نیتروژن (N-M) ب) جذب حالت عمودی از سر اتم نیتروژن (N-A) ج) جذب حالت افقی از سر اتم کربن (C-M)..... ۸۶

شکل ۴-۲۱: حالات مختلف ساختار نواری پس از جذب گاز C_2N_2 بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰) الف) جذب حالت افقی از سر اتم نیتروژن (N-M) ب) جذب حالت عمودی از سر اتم نیتروژن (N-A) ج) جذب حالت افقی از سر اتم کربن (C-M) ۸۷

شکل ۴-۲۲: مولکول CNCl ۸۷

شکل ۴-۲۳: حالت های متفاوت جذب گاز CNCl بر روی نانو صفحه (۵,۰) یا (۳,۳) ZnO قبل از بهینه سازی ساختار الف) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) ب) جذب عمودی از سر N اتم بالای مرکز شش ضلعی (N-A) ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A) ه) جذب افقی اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M) ۸۸

شکل ۴-۲۴: حالت های متفاوت جذب گاز CNCl بر روی نانو صفحه (۵,۰) ZnO پس از بهینه سازی ساختار الف) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) ب) جذب عمودی از سر N اتم بالای مرکز شش ضلعی (N-A) ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A) ه) جذب افقی اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M) ۸۸

شکل ۴-۲۵: حالت های متفاوت جذب گاز CNCl بر روی نانو صفحه (۳,۳) ZnO پس از بهینه سازی الف) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) ب) جذب عمودی از سر N اتم بالای مرکز شش ضلعی (N-A) ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A) ه) جذب افقی اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M) ۸۸

شکل ۴-۲۶: ساختار نواری برای حالت های متفاوت جذب گاز CNCl بر روی نانو صفحه (۵,۰) ZnO پس از بهینه سازی الف) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) ب) جذب عمودی از سر N اتم بالای مرکز شش ضلعی (N-A) ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A) ه) جذب افقی از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M) ۹۱

شکل ۴-۲۷: ساختار نواری برای حالت های متفاوت جذب گاز CNCl بر روی نانو صفحه (۳,۳) ZnO پس از بهینه سازی الف) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) ب) جذب عمودی از سر N اتم بالای مرکز شش ضلعی (N-A) ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A) ه) جذب افقی از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M) ۹۲

شکل ۴-۲۸: مولکول HCN ۹۲

شکل ۴-۲۹: حالت های متفاوت جذب گاز HCN برروی نانو صفحه ZnO قبل از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سراتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) (ج) جذب افقی از سراتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) (د) جذب افقی از سراتم C بالای مرکز شش ضلعی (N-A) (ه) جذب عمودی از سراتم N بالای مرکز شش ضلعی (C-M)..... ۹۳

شکل ۴-۳۰: حالت های متفاوت جذب گاز HCN برروی نانو صفحه ZnO بعد از بهینه سازی ساختار (الف) جذب افقی از سراتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) (ج) جذب افقی از سراتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) (د) جذب افقی از سراتم C بالای مرکز شش ضلعی (N-A) (ه) جذب عمودی از سراتم N بالای مرکز شش ضلعی (C-M)..... ۹۳

شکل ۴-۳۱: ساختار نواری برای حالت های متفاوت جذب گاز HCN برروی نانو صفحه (۵،۰) ZnO پس از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سراتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) (ج) جذب افقی از سراتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) (د) جذب عمودی از سراتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-A) (ه) جذب افقی از سراتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M)..... ۹۶

شکل ۴-۳۲: ساختار نواری برای حالت های متفاوت جذب گاز HCN برروی نانو صفحه (۳،۳) ZnO پس از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سراتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) (ج) جذب افقی از سراتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) (د) جذب عمودی از سراتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-A) (ه) جذب افقی از سراتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M)..... ۹۷

شکل ۴-۳۳: مولکول H₂S..... ۹۷

شکل ۴-۳۴: حالت های متفاوت جذب گاز H₂S برروی نانو صفحه ZnO (الف) جذب افقی از سراتم S بالای مرکز شش ضلعی (S-M) (ب) جذب افقی از سراتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M)..... ۹۸

شکل ۴-۳۵: حالت های متفاوت پس از جذب گاز H₂S برروی نانو صفحه ZnO بعد از بهینه سازی ساختار (الف) جذب افقی از سراتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب افقی از سراتم S بالای مرکز شش ضلعی (S-M)..... ۹۸

شکل ۴-۳۶: ساختار نواری برای حالت های متفاوت جذب گاز H₂S برروی نانو صفحه (۵،۰) و (۳،۳) ZnO پس از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سراتم S بالای مرکز شش ضلعی (S-M) در نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) (ب) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) در نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) (ج) جذب افقی از سراتم S بالای مرکز شش

ضلعی (S-M) در نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳) د جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی در نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳) (H-M) ۹۹

شکل ۴-۳۷: شش ضلعی مقابل مولکول ها و شماره اتم ها..... ۱۰۰

شکل ۴-۳۸: ساختار نواری: نانو صفحه های ZnO خالص (۱) زیگزاگ (۲) دسته صندلی و مولکول های گازی (۱) H_2S (۵) H_2CN (۴) $CNCl$ (۳) C_2N_2 (۲) HCl ۱۰۳

شکل ۴-۳۹: ساختار نواری: نانو صفحه های ZnO زیگزاگ (۵,۰) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم C مولکول C_2N_2 (۳) جذب افقی از سر اتم Cl مولکول $CNCl$ (۴) جذب افقی از سر اتم C مولکول H_2CN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H_2S ۱۰۴

شکل ۴-۴۰: ساختار نواری: نانو صفحه های ZnO دسته صندلی (۳,۳) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم C مولکول C_2N_2 (۳) جذب افقی از سر اتم Cl مولکول $CNCl$ (۴) جذب افقی از سر اتم C مولکول H_2CN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H_2S ۱۰۴

شکل ۴-۴۱: چگالی حالت های کلی مولکول های گازی (۱) H_2S (۵) H_2CN (۴) $CNCl$ (۳) C_2N_2 (۲) HCl ۱۰۵

شکل ۴-۴۲: ساختار نواری: نانو صفحه های ZnO زیگزاگ (۵,۰) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم C مولکول C_2N_2 (۳) جذب افقی از سر اتم Cl مولکول $CNCl$ (۴) جذب افقی از سر اتم C مولکول H_2CN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H_2S ۱۰۵

شکل ۴-۴۳: ساختار نواری: نانو صفحه های ZnO دسته صندلی (۳,۳) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم C مولکول C_2N_2 (۳) جذب افقی از سر اتم Cl مولکول $CNCl$ (۴) جذب افقی از سر اتم C مولکول H_2CN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H_2S ۱۰۶

شکل ۴-۴۴: ساختار نواری: نانو صفحه های ZnO زیگزاگ پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم C مولکول C_2N_2 (۳) جذب افقی از سر اتم Cl مولکول $CNCl$ (۴) جذب افقی از سر اتم C مولکول H_2CN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H_2S ۱۰۷

شکل ۴-۴۵: ساختار نواری: نانو صفحه های ZnO دسته صندلی (۳,۳) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم C مولکول C_2N_2 (۳) جذب افقی از سر اتم Cl مولکول $CNCl$ (۴) جذب افقی از سر اتم C مولکول H_2CN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H_2S ۱۰۸

فصل اول

حکمر با و کار برد های آن

۱- مقدمه

افزایش جمعیت جهانی و آلوده شدن هوا به خاطر تولید گازهای آلاینده و سمی که منبع تولید هریک از این گازها و آلاینده ها کارخانه ها، معادن، منازل، اتومبیل ها و غیره می باشند، به طور مداوم در حال افزایش است. آلودگی هوا و نشر گازهای گلخانه ای از منابع بالا سبب گرم شدن کره زمین، تولید غبارهای فتو شیمیایی، بارش باران های اسیدی و تخریب لایه اوزون می شود که خطر بسیار جدی برای محیط زیست و انسان ها محسوب می شود. از این رو روش های مختلف آشکارسازی این گازهای سمی و آلاینده جهت کنترل آسیب های زیست محیطی آنها ضروری است. این مسئله ضرورت توسعه و تکامل آشکارسازهای گازی با حساسیت بالا را دو چندان می کند. این آشکار سازها در تشخیص آلاینده ها و تبدیل آنها به مواد غیر سمی، جلوگیری از نشت گازها و غیره کاربرد دارند. چنین آشکارسازهایی باید قابلیت تشخیص و اندازه گیری انتخابی و کمی چگالی یک گاز مشخص در محیط را به صورت پیوسته داشته باشند. در واقع سیستم های هشداردهنده بر مبنای سنسورها یک راه حل افزایش بازده انرژی مورد استفاده سیستم های احتراقی مختلف و کاهش نشر گازهای گلخانه ای می باشد. علاوه بر این حسگرها برای کنترل فرآیند با بهبود کیفیت محصول و افزایش سود دهی در بخش های مختلف صنعت می توانند به کار گرفته شوند. کنترل کیفیت هوا، کنترل فرآیند صنعتی، حمل و نقل، سلامت و ایمنی (آشکارسازی سموم، گازهای قابل اشتعال و منفجر شونده در معادن، صنایع و محیط های مسکونی)، علم تشخیص بیماری، بازیافت مواد و غیره از جمله کاربردهای حسگر می باشد.

امروزه از روش های گوناگونی برای آشکارسازی گاز استفاده می شود. سنسور گاز یک نوع مبدل است که مولکول های گاز را آشکارسازی و متناسب با غلظت گاز مورد نظر، سیگنال تولید می کند. از میان انواع سنسورهای گاز، نیمه هادی های اکسید فلزی از نوید بخش ترین سنسورهای گاز هستند که برای تشخیص گازها حتی در غلظت های کم استفاده شده اند.

در دهه های اخیر ساخت آشکارسازهای گازی با استفاده از اکسیدهای فلزی، به ویژه ساختارهای نانویی اکسیدهای فلزی مورد توجه قرار گرفته است. اکسید روی ZnO یکی از مهمترین و پرکاربردترین اکسیدهای فلزی است که در سنسورهای گاز کاربرد دارد. این حسگرها به دلایل گوناگون از جمله هزینه پایین، سبک بودن، حساسیت بالا، قابلیت انطباق با تکنولوژی ساخت قطعات الکترونیکی جدید توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱]. از نانوساختارهای اکسید روی در حسگرهای گاز برای شناسایی طیف وسیعی از گازها استفاده می شود.

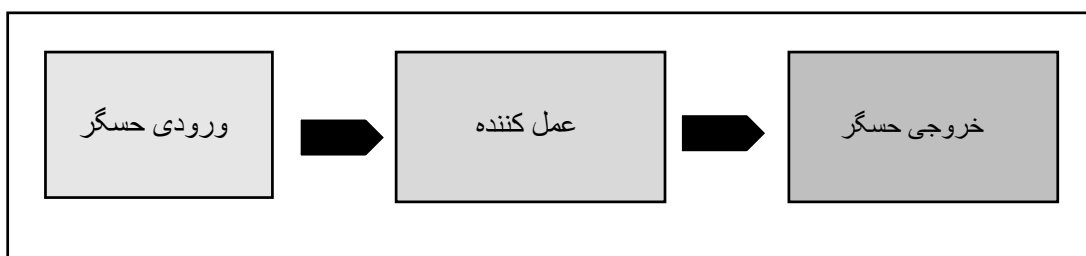
در این فصل به معرفی حسگرها و انواع آن، کاربرد نانو صفحات در تولید نانوحسگرها، معرفی گازهای سمی کار شده در این پایان نامه و توضیحاتی پیرامون جذب سطحی می پردازیم.

۲-۱ تعریف حسگر

حسگر وسیله ای است که یک سیگنال یا یک اثر را دریافت کرده و با یک سیگنال الکتریکی پاسخ می دهد [۲]. بنابراین، حسگر را می توان یک تبدیل کننده در نظر گرفت زیرا سیستمی است که یک مقدار فیزیکی را به نوعی دیگر که تابعی از مقدار اولی است، تبدیل می کند. این تعریف محدود کننده است زیرا یک مبدل وسیله ای کمی است در حالی که حسگر ظرفیت های خیلی بیشتری دارد. حسگر در ابتدا، محیط را به روش خاص شناسایی کرده و آن را به یک خاصیت قابل اندازه گیری ترجمه می کند که بعداً توسط مبدل به یک سیگنال الکتریکی تبدیل می شود [۳]. به عبارت دیگر تعریف دیگر حسگر اینگونه است که به وسیله ای که تغییرات شیمیایی و فیزیکی را اندازه گیری و آنها را به علائم قابل اندازه گیری تبدیل می نماید حسگر می گویند. یک حسگر اطلاعاتی را در مورد سیگنال های شیمیایی و فیزیکی در بردارد که به طور مستقیم توسط حواس ما نمی تواند درک شود. در واقع حسگرها یک ابزار برای ارتباط با دنیای خارج و کسب اطلاعات محیطی و نیز داخلی می باشند، و یا به طور کلی حسگرها ابزارهایی هستند که تحت شرایط خاص، از خود واکنش های پیش بینی شده و مورد انتظار نشان می دهند. احتمالاً دماسنج را بتوان جزء اولین حسگرهایی که بشر ساخت به حساب آورد [۴، ۵]. با

پیشرفت علم در دنیا و تحولات عظیمی که در چند دهه‌ی اخیر به وقوع پیوست و پیدایش تجهیزات الکترونیکی، نیاز به ساخت حسگرهای دقیق تر، کوچکتر و دارای قابلیت‌های بیشتر احساس شد. برهه زمانی جدیدی در زمینه حسگرها در دهه ۱۹۸۰ شروع شد [۶].

هرچند یک حسگر ممکن است خیلی پیچیده باشد، ولی دارای سه قسمت اساسی است. همانطور که در شکل ۱-۱ ملاحظه می شود، اول قسمت ورودی، دوم قسمت اصلاح کننده یا عمل کننده سیگنال و سوم قسمت خروجی می باشد. در بخش ورودی حسگر مشخصه‌ای از محیط اطراف خود را به صورت نوری، مغناطیسی، مکانیکی، گرمایی، تابشی، الکتریکی و شیمیایی دریافت می کند. در قسمت دوم سیگنال ورودی تقویت می شود و یا تبدیل به مقادیر عددی و غیره می شود و در بخش سوم که اصطلاحاً خروجی حسگر نامیده می شود سیگنال ها به علائم قابل شناسایی تبدیل می شوند [۲-۳].



شکل ۱-۱ ساختار شماتیکی یک حسگر

۱-۳- ساختار کلی یک حسگر

علوم مختلفی همانند بیوشیمی، بیولوژی، الکترونیک، فیزیک، شیمی در طراحی و ساخت حسگرها کاربرد دارند. قسمت اصلی هر حسگر عنصر آن است که در تماس با یک آشکارساز است. عنصرمسئول شناسایی و پیوند شدن با گونه‌ی مورد نظر در یک نمونه‌ی پیچیده است. سپس آشکارساز، سیگنال‌های شیمیایی را که در نتیجه پیوند شدن عنصر حسگر با گونه موردنظر تولید شده است، را به یک سیگنال خروجی قابل اندازه گیری تبدیل می کند [۷].

در یک حسگر گاز، تعامل مولکول های گاز هدف با ساختار حسگر، یک یا چند مشخصه فیزیکی حسگر (جرم، رسانایی، ظرفیت خازنی و غیره) را تغییر می دهد. با تبدیل این تغییرات به سیگنال الکتریکی، پاسخ حسگر به گاز مورد نظر حاصل می شود.

در ساده ترین سامانه حسگری، تراکم مولکول های گاز هدف تنها ورودی سامانه حسگری و پاسخ حسگر تنها خروجی آن است، لیکن در عمل همیشه پاسخ به گاز هدف تحت تاثیر پارامترهای محیطی متعدد دیگری قرار می گیرد. این عوامل بعضاً قابل برآورد و در برخی موارد اثرشان در پاسخ حسگر قابل جبران است. تغییر دما و رطوبت نسبی محیط روی پاسخ، در خیلی از موارد قابل ملاحظه است و می تواند باعث اشتباه در آشکارسازی گردد. با پایش سطح رطوبت و دمای محیط می توان با روش های نرم افزاری اثر این عوامل را در پاسخ حسگر ده ها بار کمتر نمود. اولین بار جبران موفق این دو عامل در پاسخ های تک حسگر گاز EML¹ صورت گرفته است [۸]. بر اساس موارد فوق عامل تعیین کننده در عملکرد یک حسگر کیفیت برهم کنش بین عناصر حسگر و محیط است. امروزه تحقیقات گسترده ای بر روی ارتقای کیفیت برهم کنش حسگرها با مواد، از طریق پیشنهاد مواد و ساختارهای جدید به عنوان عنصر حسگر تمرکز یافته است.

۱-۴- خصوصیات حسگرها

یک حسگر برای دارا بودن بیشترین بازده باید خصوصیات زیر را داشته باشد :

بازگشت پذیر باشد، گزینش گر باشد، سرعت پاسخ بالایی داشته باشد، عمر طولانی داشته باشد، حساسیت بالایی داشته باشد، آلوده کننده و سمی نباشد، قابلیت بکارگیری آسان داشته باشد، قابل حمل و اندازه آن کوچک باشد، ساخت ساده داشته باشد، حساسیت کارکرد به دمای محیط نداشته باشد، نویز کمی داشته باشد، ارزان و در دسترس باشد، به عوامل مزاحم محیطی مثل دما، قدرت یونی محیط و ... پاسخ ندهد [۹].

¹ Etronic -Material -Labaratory

لازم به ذکر است که تاکنون حسگری که تمامی خصوصیات بالا را داشته باشد وجود ندارد اما هدف محققین این است که حسگرهایی بسازند که تعداد بیشتری از اهداف فوق را تامین کند.

۱-۵- کاربرد حسگرها

از ۸۰ سال گذشته تاکنون، دانشمندان انواع سنسورهای گاز را توسعه دادند که دارای طیف وسیعی از کاربردها در مهندسی شیمی، پزشکی و کشاورزی می‌باشند که به موارد ذیل در این مورد می‌توان اشاره کرد:

- فرآیند تولید صنعتی (به عنوان مثال، تشخیص گاز متان در معادن و همچنین آشکارسازی نشت گاز در سامانه های انبار سوخت)
- استفاده در صنعت خودرو (آشکارسازی گازهای آلاینده در خروجی اگزوز خودرو و غیره)
- کاربردهای پزشکی (بینی الکترونیکی به عنوان سیستم شبیه سازی بویایی انسان و غیره)
- نظارت بر کیفیت هوای محیط بسته (تشخیص گاز مونوکسیدکربن و غیره)
- مطالعات زیست محیطی (نظارت بر گازهای گلخانه‌ای و غیره)
- کنترل آلودگی شهری، آشکارسازی گازهای سمی و غیره است [۱۰].

سنسورهای گاز در ارائه ایمنی و یا کنترل فرآیند، و نیز تعمیر و نگهداری سامانه های هوشمند نقش مهمی را ایفا می‌کنند. اصول اساسی در بررسی عملکرد همه‌ی سنسورهای گاز، شامل حساسیت، گزینش پذیری و برگشت پذیری می باشد. با توجه به حساسیت و گزینش پذیری آشکارساز، این کاربردها نیاز به سطوح عملکردی مختلف سنسور دارد. در اغلب موارد، کاربردهای مختلف باعث تحمیل شدن هزینه‌ی بالا، ابعاد، وزن و محدودیت‌های مصرف توان می‌شود. اگرچه به طور معمول حساسیت آشکارساز نگرانی اصلی نمی باشد، اما معمولاً رسیدن به قابلیت گزینش پذیری بسیار سخت‌تر است و عمدتاً با افزایش هزینه و پیچیدگی سیستم به دست می‌آید [۱۱]؛ بنابراین در عمل نیز بکارگیری طیف وسیعی از سنسورهای مختلف گاز بر پایه‌ی اصول سنجش متفاوت مورد نیاز است.

نیمه هادی‌های اکسید فلزی^۱ یکی از مهم ترین موادی است که به عنوان سنسور گاز استفاده می‌شود و به عنوان مقاومت شیمیایی نیز شناخته می‌شود [۱۲]. اکسید روی به عنوان یک نیمه هادی اکسید فلزی مرکب از گروه ۲ و ۶ جدول تناوبی طبقه بندی می‌شود. این ماده دارای کاربرد زیادی در دستگاه‌های الکترونیکی، الکترونیک نوری، الکتروشیمی و الکترومکانیکی مانند: لیزرهای فرابنفش، دیودهای نوری، دستگاه‌های گسیل کننده‌ی میدان، نانوحسگرهای با کارایی بالا، بیوسنسورها، سلول‌های خورشیدی، قطعات فوتوولتایی، نانوزنراتورها، پیزوالکتریک و پیزوترونیک است [۱۳].

وجود ساختارهای نانو متری متنوع ZnO، باعث طبقه بندی آن در بسیاری از زمینه های فناوری نانو در میان مواد جدید با کاربردهای بالقوه می‌شود. از نانو ساختارهای اکسید روی در حسگرهای گاز برای طیف وسیعی از گازها استفاده می‌شود [۱۴، ۱۵].

۱-۶- مواد ساخت حسگرها

مواد مورد استفاده در ساخت حسگرها را می‌توان به دو دسته کلاسیک و پلیمر تقسیم بندی کرد.

۱-۶-۱ مواد کلاسیک

اساس کار حسگرهای حالت جامد پاسخ الکتریکی به محیط شیمیایی است. به عنوان مثال خواص الکتریکی با حضور فاز مایع یا گاز تغییر می‌کند. این تغییرات برای تشخیص گونه های شیمیایی به کار می‌رود. اگرچه حسگرهای شیمیایی سیلیکونی توسعه یافته اند، اما قیمت و تکنولوژی مورد نیاز برای ساخت آنها باعث شده است تا کاربرد آنها همچنان محدود باشد. حسگرهای نیمه رسانای اکسید فلزی مانند پودرهای فشرده و فیلم های نازک SnO₂ اثر فعالسازی کاتالیستی نیز دارند.

۱-۶-۲ پلیمرها

¹ Metal oxide semiconductor MOS”

مواد پلیمری در دهه گذشته به میزان بسیار وسیعی در زمینه تکنولوژی ساخت حسگرها به کار برده شده اند. این مواد مزایای زیادی را برای کاربرد در ساخت حسگرها دارا می‌باشند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- پلیمرها را می‌توان بر روی انواع مختلفی از بسترها نشانند.
- برخی از گونه‌های شیمیایی را می‌توان به صورت شیمیایی بر روی بسترهای پلیمری نشانند و میزان نشت واکنشگر را درون محلول نمونه کاهش داد.
- تنوع پلیمرها از نظر ویژگی‌های ساختاری نظیر دارا بودن زنجیرهای جانبی و یا باردار بودن یا خنثی بودن ذرات و غیره که باعث ایجاد خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مناسب برای حسگری می‌شود.
- امکان انحلال و یا پراکندگی کاملاً یکنواخت شناساگر شیمیایی در بافت پلیمر مهیا می‌باشد.
- پایداری مکانیکی پلیمرها امکان استفاده دراز مدت از حسگر و ایجاد پایداری بالای آنرا سبب می‌شود.

- ساختار پلیمر در برخی موارد باعث بهبود خواصی مانند انتخابگری و حساسیت می‌شود.
- پلیمرها مواد نسبتاً ارزان قیمتی هستند و تکنیک‌های ساخت آنها ساده و راحت می‌باشد و به شرایط خاص و ویژه‌ای نیاز ندارد. در مواردی حتی در شرایط عادی آزمایشگاه، پلیمریزاسیون لازم برای ساخت یک لایه حسگر انجام می‌شود.

پلیمرها و مواد مناسب برای ساخت حسگرها باید تعدادی ویژگی خاص داشته باشند که عبارتند از: حلالیت شناساگر در بافت پلیمر، طول عمر مناسب، عدم بلوری شدن یا مهاجرت و یا جهت‌گیری مجدد گونه‌ها، نداشتن اثر کهولت و استهلاک، پایداری در مقابل مواد شیمیایی مثل اسیدها- بازها و اکسندها، شفافیت در مقابل نور، زیست‌سازگاری (سمی نبودن مواد)، نداشتن رنگ یا لومینسانس ذاتی (در کاربرد به عنوان زمینه).

۷-۱- دسته بندی حسگرها

یکی از دسته بندی ها، تفاوت در کمیت قابل اندازه گیری در حسگرها می باشد. بر این مبنا حسگرها به صورت زیر دسته بندی می شوند [۱۶].

۷-۱-۱ حسگرهای مغناطیسی^۱

یک حسگر مغناطیسی قطعه‌ای است که توانایی حسگری میدان مغناطیسی و استخراج اطلاعات آن را دارد. این حسگر میدان مغناطیسی را به یک سیگنال الکتریکی مناسب تبدیل می‌کند. برای ساخت یک حسگر مغناطیسی به فرم (Fe_3S_4) ، (Fe_3O_4) و انواع مختلف فریت ها $(MeO.Fe_2O_3)$ که فلز آن شامل Ni , Co , Mg , Zn , Mn و غیره می باشد) استفاده می شود.

۷-۱-۲ حسگرهای گرمایی^۲

حسگرهای ترمودینامیکی، حسگرهای ترمومقاومتی و ترموکوپل‌ها در این دسته قرار می‌گیرند.

۷-۱-۳ حسگرهای مکانیکی^۳

همه ی حسگرهای مکانیکی بر پایه برخی اصول فیزیکی، سیگنال مکانیکی را به الکتریکی تبدیل می‌کنند. این روش ها به دو دسته ایستا و تشدیدی تقسیم می شوند.

۷-۱-۴ حسگرهای صوتی^۴

حسگرهای صوتی، امواج کشسان را در محدوده فرکانسی مگا هرتز تا محدوده پایین گیگا هرتز برای اندازه گیری مقادیر کمیت های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به کار می‌گیرند. حساسیت بالای این دستگاه ها، آن‌ها را برای تشخیص گازهای شیمیایی مناسب ساخته است. امروزه این نوع حسگر

¹ Magnetic sensors

² Thermal sensors

³ Mechanical sensors

⁴ Acoustic sensors

ها در سیستم های حمل و نقل هوایی، نظامی، کنترل احتراق اتومبیل ها و به طور نوعی در علوم پزشکی به عنوان حسگر های زیستی کاربرد پیدا کرده اند.

۱-۷-۵ بیوحسگرها^۱

بیوحسگرها از یک برهم کنش بیوشیمیایی برای تعیین یک ترکیب خاص استفاده می کنند. در حالت کلی بیوحسگر با یک آنزیم ساکن ترکیب می شود تا ناظر هر گونه تغییر خاص در زیر محیط باشد. یکی از بهترین کاربردهای بیوحسگر، حسگر بر پایه گلوکز اکسیداز است که برای نمایش دادن سطح گلوکز در خون به کار می رود. این کاربرد برای بیماری دیابت و همچنین فرآیند تخمیر مفید است.

۱-۷-۶ نانو حسگرها^۲

نانوحسگر وسیله ای است بسیار ظریف و در عین حال دقیق و حساس که قادر به شناسایی و ارائه پاسخ به محرک های فیزیکی است. نانو حسگرها کاربردهای متعددی در علوم مختلف یافته اند. گستره عملکرد این حسگرها در ابعاد نانومتر است، به همین دلیل از دقت و واکنش پذیری بسیار بالایی برخوردارند، به طوری که حتی نسبت به حضور چند اتم از یک گاز هم عکس العمل نشان می دهند. از نانولوله ها، نانوذرات فلزی و نانو ذرات مغناطیسی بیشتر برای ساخت حسگر استفاده می شود. نانو حسگرها و حسگرهای توانمند شده با فناوری نانو کاربردهای مختلفی در صنایع گوناگون مانند حمل و نقل، ارتباطات، ساخت و ساز و تسهیلات رفاهی، پزشکی، سلامتی و دفاعی دارند. اندازه گیری دقیق پارامترها در مقیاس بسیار ریز (نانو)، از قبیل تغییرات فیزیکی یا حضور گونه های شیمیایی مستلزم استفاده از حسگرهایی در مقیاس نانو است. نانو حسگرها از عناصر حسگری در مقیاس نانو استفاده می کنند که حساسیت این نوع از نانو مواد به حد کافی بالا می باشند. همچنین موادی که از نانو حسگرها ساخته می شوند، بایستی دوام و استحکام بالا و خواص الکتریکی خوبی داشته باشند. حسگرهایی که امروزه مورد استفاده قرار می گیرند، دارای حساسیت بالایی هستند به طوری که به مقادیر ناچیزی از هر گاز،

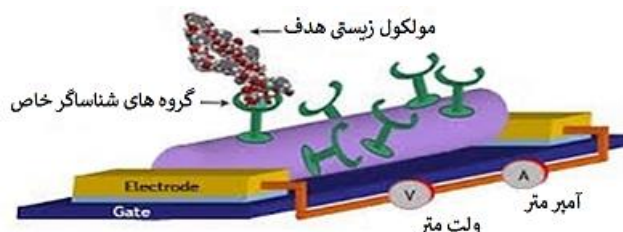
¹ Biosensors

² Nanosensors

گرما یا تشعشع حساسند، همچنین نانو حسگرها برای تشخیص سم ها، داروها، مین‌های دفن شده در زمین، مواد منفجره و نانوذرات موجود در هوا به کار برده می شود [۱۷].

۷-۷-۱ نانو حسگرهای زیستی^۱

نانو حسگرهای زیستی از طریق تثبیت آنزیم های خاصی روی سطح آنها، نسبت به تشخیص گونه های شیمیایی یا بیولوژیک مورد نظر در سلول ها حساس شده اند. این حسگرها به لحاظ استفاده از فیبر نوری در ساختارشان «حسگرهای نوری» نامیده شده اند و به دو دسته ی شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم می شوند.



شکل ۱-۲ نانو حسگر زیستی

۸-۷-۱ حسگرهای گازی^۲

تکنولوژی مورد نیاز جهت اندازه گیری و کنترل گازها به موازات پیشرفت های صنعتی جوامع در میانه قرن ۲۰ گسترش یافت، نیاز اساسی که برای آشکار سازی و کنترل گازهایی مانند سوخت های آلی و شیمیایی که بخش مهمی از نیازهای زندگی خانگی و صنعتی بودند، پدیدار شد که به دنبال خود نیاز به حفظ محیط زیست را در پی داشت [۱۸]. از جمله نیازهای رایجی که از سه طبقه از آشکارسازهای گازی پیروی می کنند :

۱- در مورد گازهای قابل اشتعال در هوا و نیز محافظت صحیح در مقابل وقایع ناخواسته همانند آتش سوزی و انفجار

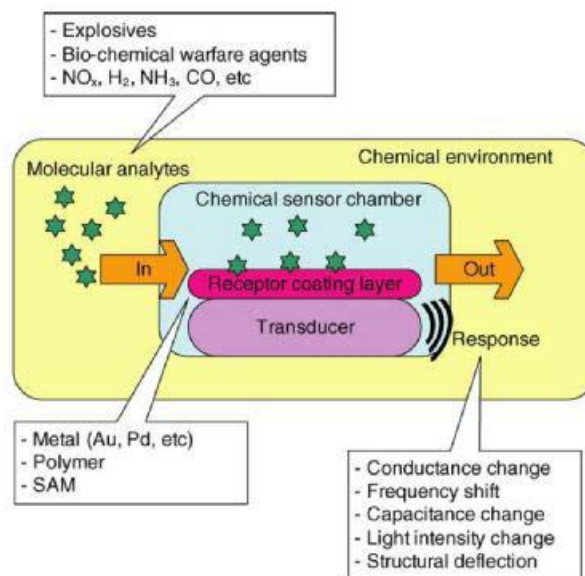
^۱ Biological nanosensors

^۲ gas sensors

۲- برای اکسیژن در ارتباط یا کنترل گازهای قابل تنفس و کنترل فرآیند احتراق

۳- برای گازهای سمی موجود در هوا که نیاز به کنترل غلظت در اطراف محدوده ای که مورد استفاده قرار میگیرند. این محدوده می تواند کمتر از یک ppm تا چند صد ppm باشد. در سطح آلودگی های محیطی، ازن، در محدوده بالاتر از 100 ppb قرار دارد [۱۹].

حسگرهای گازی در زمینه های مختلفی کاربرد پیدا کرده اند. دو گروه مهم از این کاربردها عبارتند از: آشکارسازی گازهایی همچون NO_x , NH_3 , O_3 , CO , CH_4 , H_2 , SO_x به صورت منفرد و تشخیص بوها. از حسگرهای گازی منفرد می توان به عنوان نمونه آشکارسازهای آتش، آشکارسازهای نشتی، کنترل گرهای سوخت در ماشین و هواپیماها، وسایل هشدار دهنده وجود گازهای خطرناک بیش از حد مجاز در محیط کار اشاره کرد. آشکارسازی ترکیبات آلی فرار یا بوی ایجاد شده از غذاها یا محصولات خانگی نیز به طور روز افزون در صنایع غذایی و در کنترل کیفیت هوا در مصارف خانگی اهمیت پیدا کرده اند. شکل ۱-۳ ساختمان کلی یک حسگر گازی شیمیایی را ارائه می دهد.



شکل ۱-۳ شماتیک کلی یک حسگر گازی [۲۰]

حسگرهای گازی را بر اساس میزان استفاده و نوع فناوری ساخت به سه گروه تقسیم می کنند:

حسگرهای گازی حالت جامد، حسگرهای گازی اپتیکی، سیستم های طیف نگاری.

➤ حسگرهای اپتیکی، طیف جذبی گازی که با نور تحریک شده است را اندازه گیری می کنند. این نوع از حسگرها نیازمند یک سیستم پیچیده، شامل یک منبع تولید نور تکرنگ و یک حسگر اپتیکی برای تحلیل طیف جذبی می باشند.

➤ سیستم های طیف نگاری بر پایه تحلیل مستقیم جرم مولکولی یا طیف ارتعاشی گاز هدف قرار دارند. این حسگرها به طور کلی ترکیبی از گازهای متفاوت را با دقتی خوب اندازه گیری می کنند. کروماتوگرافی جرمی و طیف سنجی جرمی مهم ترین سیستم های حسگر گاز طیف نگاری هستند. ➤ حسگرهای حالت جامد بهترین گزینه برای گسترش حسگرهای گازی تجاری به حساب می آیند. برتری های این حسگرها نظیر اندازه کوچک، حساسیت بالا در آشکارسازی غلظت های کم در محدوده وسیعی از ترکیبات شیمیایی گازی آن ها را مورد توجه قرار داده است. مهم ترین ویژگی حسگرهای گازی حالت جامد برهم کنش برگشت پذیر گاز با سطح جامد است. مواد آلی (مثل پلیمرهای پروفین ها) یا غیر آلی (مانند نیم رساناهای اکسید- فلز) می توانند به عنوان لایه فعال برای عمل حسگری در این قطعات استفاده شوند. خروجی ها نیز از طریق الکترودها، آرایه های دیود، ترانزیستورها و غیره خوانده می شوند [۲۱].

۱-۷-۹ انواع حسگرهای حالت جامد

اکثریت حسگرهای گاز تثبیت شده قطعات گاز حالت جامد هستند، سه گروه عمده ی حسگرهای گاز حالت جامد که به طور گسترده استفاده می شوند، بر پایه ی الکترولیت های جامد، ترکیبات کاتالیزوری و تغییر مقاومت اکسیدهای نیمه رسانا می باشند [۲۱]. در اینجا به حسگرهای گاز اکسیدی نیمه رسانا (حسگرهای مقاومتی) پرداختیم.

۱-۷-۹-۱ حسگر مقاومتی گاز مبتنی بر نیمه هادی های اکسید فلزی

حسگرهای مقاومتی، تراکم ذرات را بوسیله ی تغییر مقاومت (هدایت الکتریکی) ثبت می کنند. علت شهرت این حسگرها بنام مقاومتی نیز به همین خاطر می باشد. این حسگرها عمدتاً از

نیمه هادی های اکسید فلزی همچون (SnO_2 , ZnO_2 , Fe_2O_3) ساخته می شوند. از سال های قبل مشاهده شده بود که اتم ها و مولکول های گاز با سطح نیمه هادی واکنش داده باعث تغییر خواص سطحی آن می شوند. لیکن اندیشه استفاده از نیمه هادی ها به عنوان حسگرهای گاز به سال ۱۹۵۳ بر می گردد که براتین^۱ و باردین^۲ در آزمایشگاه بل^۳ به هنگام کار بر روی ژرمانیوم اثر حساسیت به گاز را در آن عنصر مشاهده کردند. به دنبال مشاهدات این دو، محققین دیگری به بررسی نقش اتمسفر گازی بر هدایت الکتریکی نیمه هادی ها پرداختند. حدود ده سال بعد سیاما^۴ حساسیت نیمه هادی های اکسید فلزی را به برخی از گازها گزارش نمود. در همان سال تاگوشی^۵ اختراع سنسورهای گاز بر اساس اکسید های فلزی را به ثبت رساند. در سال ۱۹۶۸ در شرکت فیگارو که حسگرهای گاز SnO_2 شش سال قبل از آن توسط تاگوشی بنیان گذاری شده بود، تولید انبوه حسگر های گاز برپایه تاگوشی آغاز شد.

در حال حاضر، گستره وسیعی از گازهای اشتعال پذیر و سمی (از جمله مونوکسید کربن، متان، خانواده الکل ها، هیدروژن) و بسیاری دیگر از گازها و بوهای ساده و مرکب عمدتاً توسط حسگرهای مقاومتی گاز مبتنی بر نیمه هادی های اکسید فلزی آشکار می شود. نیمه هادی های اکسید فلزی به دلیل هزینه ساخت کم و سادگی نسبی به طور گسترده به عنوان سنسور گاز مورد مطالعه قرار گرفته اند [۲۲]. عملکرد سنسورهای گاز مبتنی بر اکسید فلزی به تغییر در هدایت الکتریکی آنها بر اثر جذب سطحی مولکول های گاز بر روی سطح فیلم نازک آن وابسته است [۲۳]. اکسید قلع اولین و در حال حاضر رایج ترین ماده حساس مورد استفاده در حسگرهای گاز تجاری است که از حدود دهه ۱۹۷۰ تاکنون به طور پیوسته در بازار حضور داشته است. اکسیدهای پرمصرف دیگر اکسید روی و اکسید تیتانیوم می باشند.

¹ Bratin

² Bardin

³ Bell

⁴ Seiyama

⁵ Tagushi

در سال های اخیر، حسگرهای گاز نیمه هادی اکسید فلزی (MOS^۱) به دلیل حساسیت بالا، هزینه پایین، سبک بودن و توانایی انطباق با تکنولوژی ساخت قطعات الکترونیکی مدرن توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱]. این نوع حسگرها در کاربردهایی نظیر مراقبت دائمی از آلودگی های هوا، آشکارسازهای گازهای خطرناک در صنایع، ایمنی منازل و غیره بکار برده شده اند [۲۴]. تاکنون حسگرهای گازی متنوعی بر مبنای ساختار اکسید ساخته شده است. در میان این حسگرها اکسیدروی به دلیل خواص قابل توجه خود نظیر پایداری بالای دمایی و شیمیایی، شکاف باند انرژی مستقیم و بزرگ در حدود ۳/۴ eV داشتن حساسیت نسبت به گازهای مختلف، تحرک پذیری بالای حامل های انتقال، غیر سمی بودن و هزینه پایین بطور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵، ۲۶]. حسگرهای گاز براساس نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی تاکنون توسط گروه های متفاوتی برای تشخیص گازهایی نظیر H₂، NO₂، متانول، CH₄، NH₃ و CO گزارش شده است [۲۷، ۲۸]. مکانیزم حسگری براساس واکنش جذب/ واجذب گونه های اکسیژنی (یا گازی دیگر) بر روی سطح حسگر است. مقدار گاز جذب شده به شدت وابسته به مورفولوژی، ساختار، ناحیه سطح حسگر و اندازه دانه بندی ماده حساس می باشد [۲۹، ۱]. علاوه بر این شرایط آماده سازی، عاملدارکردن [۳۰] افزودن ناخالصی [۳۱، ۳۲] ساختار مرکب [۳۳، ۲۷] معمولاً بر روی خواص حسگری گازی نظیر حساسیت، گزینش پذیری، زمان های پاسخ و بازگشت، محدوده تشخیص و دمای عملکردی تاثیر می گذارند. درمیان مورفولوژی های مختلف اکسید روی نانوساختارهای یک بعدی نظیر نانوتیوپ ها، نانومیل ها و نانو سیم ها به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا دارای حساسیت زیاد و پاسخ های سریعی می باشند [۳۴]. مطالعات بسیاری در مورد بررسی تاثیر ناخالصی ها بر خواص حسگر گازی اکسید روی انجام و نتایج نشان می دهد که افزودن ناخالصی هایی نظیر Co، Cr و Mn به اکسید روی یک بهبود قابل توجهی را در خواص حسگری حسگرهای گاز اکسید روی ایجاد می کند [۲۶، ۲۹].

^۱ Metal oxide semiconductor MOS

۸-۱- شماری از مولکول های گازی کار شده

گازهای سمی گروهی از مواد سمی هستند که در حرارت بصورت گاز باشند. مسمومیت‌هایی که توسط این گازها ایجاد می شود، در صورت عدم درمان به موقع، منجر به مرگ فرد مسموم خواهند شد. این گازها تحت یک فرمول معین مشخص نمی‌شوند و برای مشخص کردن هر یک از آنها روش بخصوصی باید بکار برد. گازهای سمی چون از راه تنفس وارد بدن می‌شوند، بسهولت وارد جریان خون می‌شوند و به فاصله چند ثانیه به مراکز عصبی می‌رسند و از اینجا، اثر آنی و شدید بعضی از سموم گازی معلوم می‌گردد.

۱-۸-۱ سیانوزن (C_2N_2)

سیانوزن گازی است بی رنگ و خیلی سمی و محرک با بوی تند که اگر مقدار این گاز زیاد باشد، مرگ آنی به فاصله ۲-۳ دقیقه در اثر فلج شدن مراکز تنفسی و عضلات قلب و سنکوپ پیش می‌آید. اگر مقدار گاز کم باشد، حالت استفراغ، سرگیجه و ضعف عمومی ایجاد می شود و به فاصله یک ساعت، فرد مسموم می‌میرد.

۲-۸-۱ هیدروژن سیانید (HCN)

یک ترکیب معدنی با فرمول شیمیایی HCN است. این ترکیب یک مایع بدون رنگ شدیداً سمی است. اغلب آتش نشان‌ها در مورد این حقیقت که هر جا دود هست HCN و CO هم وجود دارد، آگاهند. ولی آنچه بیشتر نگران کننده و ناشناخته است را نمی دانند و آن این است که HCN ۳۳ تا ۳۵ درصد خطرناک تر از CO است. زیرا این ماده از راه های مختلفی باعث آسیب به سیستم های بدن می شود. مثل بلعیدن، استنشاق، تزریق و تماس پوستی، هر دو گاز بی رنگ هستند. ولی CO بدون بو است. در حالی که HCN بوی ملایم بادام تلخ دارد که شما هرگز در طول حریق متوجه آن نمی شوید. این دو گاز عملکردهای متفاوتی دارن CO به ملکول های اکسیژن درون بدن متصل شده و با ممانعت از رسیدن اکسیژن به اندام های حیاتی، در مدت کوتاهی باعث کمبود اکسیژن و خدمات می گردد. ولی HCN

سیستم اعصاب مرکزی، سیستم گردش خون، تیروئید و خون را هدف قرار داده، باعث آشفته‌گی و اضطراب آتش نشان ها شده و تمرکز آنها را بر روی کارشان مختل می‌کند. این گاز شدیداً سمی است و در اثر سوختن تعدادی از مواد محتوی نیتروژن مانند: پشم، ابریشم و بعضی از انواع پلاستیک تولید می‌گردد.

۱-۸-۳ هیدروکلریک اسید (HCl)

یک محلول شفاف، بی‌رنگ از هیدروژن کلرید (HCl) در آب است و دارای بوی بد و نافذی می‌باشد. یک اسید معدنی بسیار خورنده و یک اسید قوی با استفاده‌های صنعتی زیادی است. هیدروکلریک اسید به طور طبیعی در اسید معده یافت می‌شود. پی‌اچ (pH) این اسید بین ۰ تا ۲ می‌باشد. همچنین گفته می‌شود جابر بن حیان این اسید را کشف کرده است. از این اسید برای جرم‌گیری از سطوح مختلف استفاده می‌شود. هیدروکلریک اسید در معده نیز وجود دارد و به هضم غذا کمک می‌کند. تنفس بخارات هیدروکلریک اسید خطرناک است و به دستگاه تنفسی آسیب می‌رساند. بواسطه تماس با پوست در عرق حل شده و باعث التهاب می‌گردد و تماس مکرر با غلظت های بالا سبب زخم شدن تیغه بینی می‌شود.

۱-۸-۴ مولکول گازی سیانوزن کلرید (CNCl)

این گاز یک عامل سمی برای خون است و در بدن انسان ها و حیوانات منجر به انسداد سوخت و ساز سلول‌ها و نارسایی تنفسی می‌شود. سیانوزن که به CK معروف است گازی است بی‌رنگ و بسیار سمی با بوی زننده که به صورت خطی است و دارای پیوند کوالانسی سه گانه (C-N) و پیوند یگانه (C-Cl) است. این گاز در برنامه‌های کاربردی جنگ شیمیایی استفاده می‌شود. این گاز پس از تماس با اندام تنفسی و چشم باعث آسیب فوری شده و در بدن انسان تجزیه می‌شود [۳۵]. علائم آن آبریزش بینی، گلو درد، تهوع، خواب آلودگی، سرفه، تشنج، گیجی، فلج و مرگ است.

۱-۸-۵ مولکول گاز هیدروژن سولفید (H_2S)

H_2S گازی است بسیار سمی که از تجزیه مواد آلی بوجود می‌آید. این مواد آلی می‌توانند منشاء حیوانی یا گیاهی داشته باشند. در واقع فرآیندی که موجب تولید نفت می‌گردد در بعضی مواقع به صورت همزمان و ناخواسته باعث ایجاد H_2S نیز می‌گردد. H_2S صرفاً یک مشکل در صنایع نفت و گاز نیست. این گاز می‌تواند در صنایع دیگری نیز مشاهده شود. ممکن است شما در مکان‌های زیر نیز با H_2S مواجه شوید: فاضلاب‌ها، کارخانه‌های تولید کاغذ، معادن، کارخانه‌های مواد شیمیایی و غیره. سولفید هیدروژن نام‌های بسیار دیگری نیز دارد، به دلیل بوی بد متمایزی که در غلظت‌های پایین فرد را به اشتباه می‌اندازد، دارای اسامی زیر است:

گاز ترش، گاز فاضلاب، سولفید دو هیدروژنه، گاز مرداب، هیدروژن سولفات شده، گاز تخم مرغ گندیده .

در اینجا باید تأکید کرد که تنها بر اساس این بو، نمی‌توان سولفید هیدروژن را شناسایی کرد. H_2S گازی است بسیار موزی که قبل از رسیدن به غلظت‌های خطرناک، علائم فیزیکی (محسوس) کمی از خود نشان می‌دهد. هنگامی که با غلظت‌های خطرناک سولفید هیدروژن مواجه می‌شوید، یکی از اولین اثرات این گاز روی حس بویایی است. در غلظتی به کمی ۱۰۰ ppm، در زمان بسیار کوتاهی عصب بویایی فلج شده و گاز از طریق بینی تشخیص داده نمی‌شود. این گاز را می‌توان در هر مکانی که گوگرد و ترکیبات آن یافت می‌شود، ردیابی کرد.

مسمومیت با این گاز معمولاً در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی روی می‌دهد. همچنین در معادن و کارکنان فاضلاب، صنایع لاستیک و چسب امکان مواجهه وجود دارد. H_2S بعد از اکسید نیتریک (NO) و مونوکسید کربن (CO) خطرناک‌ترین گاز جهان به شمار می‌رود. با توجه به اینکه در کشورمان مخازن عظیم هیدروکربنی که در اغلب موارد نفت و گاز با غلظت‌های بالای H_2S همراه است و همچنین نقش مخربی که مقادیر کم این گاز در خوردگی صنایع، خطوط لوله انتقال، مبدل‌های حرارتی، پالایشگاه‌ها، آلودگی محیط کار، مسمومیت‌های محیط زیست و غیره دارد توجه به وجود و تشخیص

و زدایش این گاز از محیط دارای اهمیت فراوانی است، مشکلاتی از این قبیل صنایع مختلف در ارتباط با این گاز را تحت تاثیر خود قرار داده و محققان زیادی را به تلاش جهت ساخت حسگرهای گازی H₂S واداشته است [۳۶].

۹-۱- خواص نانو صفحه ها

نانو صفحه ها به خاطر آرایش اتمی خاص خود، دارای خواص می باشند که در اینجا به چند ویژگی مشترک بین آن ها اشاره می کنیم.

۹-۱-۱ خواص مکانیکی

نانو صفحه ها دارای پیوند های محکمی در بین اتم هایشان می باشند و به همین دلیل در برابر نیروی های کششی مقاومت و استحکام زیادی از خود نشان می دهند. به عنوان مثال نیروی لازم برای شکستن یک نانو صفحه کربنی چند برابر شکستن یک قطعه فولاد با ضخامتی معادل یک نانو صفحه احتیاج داریم.

اما جالب است بدانیم که پیوند های بین اتمی در نانو صفحه ها علاوه بر ایجاد استحکام بالا، شکل پذیری آسان و حتی پیچش را در آنها میسر می سازد در حالی که فولاد تنها در برابر نیروهای کششی دارای مقاومت است و برای پیچش انعطاف پذیری لازم را ندارد. دربررسی کاربرد نانو صفحه ها و به کار گیری خواص آنها، می توانیم به استفاده از این ترکیبات به عنوان رشته در مواد مرکب، اشاره کنیم: به چنین موادی کامپوزیت می گویند. ملموس ترین مثال کامپوزیت «کاه گل» است. کاه گل مخلوطی از «کاه» و «گل» است که در آن کاه به عنوان رشته هایی که استحکام و انعطاف پذیری بهتری نسبت به گل دارد، پراکنده شده است تا مانع از ترک خوردن آن شود. گل را اصطلاحاً «زمینه» می نامیم. نانو صفحه ها به دلیل استحکام و شکل پذیری خوبی که دارند، در مواد مرکب با زمینه های فلزی، پلیمری ، سرامیکی استفاده می شوند. اما مهم ترین فاکتوری که باعث برگزیدن نانو صفحه به عنوان رشته در مواد مرکب (کامپوزیت) شده است، وزن کم آن است، در حالی که استحکام آن بالاست. از مهم ترین

مواد استفاده ی چنین مواد مرکبی می توان به موارد زیر اشاره کرد: بدنه هواپیما و هلیکوپتر، راکت های تنیس و غیره.

۱-۹-۲- خواص فیزیکی

مهم ترین خاصیت فیزیکی نانو صفحه ها، هدایت الکتریکی آنهاست. هدایت الکتریکی نانو صفحه ها بسته به زاویه و نوع پیوند ها، از دسته ای به دسته ی دیگر متفاوت است؛ هر اتم در جایگاه خود در حال ارتعاش است، وقتی یک الکترون (بارالکتریکی) وارد مجموعه ای از اتم ها می شود، ارتعاش اتم ها بیشتر شده و در اثر برخورد با یکدیگر با الکتریکی را انتقال می دهند.

۱-۱۰- مشخصات نانو صفحه ها

- استحکام ویژه آنها حداقل ۱۰۰ برابر فولاد است.
- اکسایش نانو صفحه از دو سر آغاز می شود.
- رسانای گرمایی آنها در جهت محوری بالاست.
- نانو صفحه ها مقاومت خوبی در برابر مواد شیمیایی داشته و از پایداری گرمایی بالایی برخوردارند.
- نانو صفحه ها از لحاظ کاتالیزوری فعال است.
- نانو صفحه ها خاصیت موینگی بالایی دارند و می توانند گازها و مایعات را در خود جای دهند.
- سرعت انتقال الکترون در نانو صفحه بیشتر از الکترودهای کربنی است.
- از نانو صفحه های چند دیواره ای به عنوان الکتروده در واکنش های بیوالکتروشیمیایی استفاده شده است.

۱-۱۱- جذب سطحی^۱

جذب سطحی فرآیند جذب اتم ها یا مولکول های موجود در یک گاز یا مایع در تماس با یک سطح جامد است. در عمل جذب سطحی نیروهای مختلفی اعم از شیمیایی و فیزیکی موثرند. مقدار جذب

^۱ Adsorption

سطحی به طبیعت ماده‌ی جذب شونده و جسم جاذب بستگی دارد. جذب سطحی به دو صورت انجام می‌گیرد. در عملیات جذب سطحی انتقال یک جزء از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می‌گیرد که در جریان آن مولکول‌ها به سطح جامد می‌چسبند. از کاربردهای این فرآیند می‌توان به تصفیه روغن‌های صنعتی یا خوراکی و حذف مواد آلاینده از هوا یا مخلوط گازهای دیگر اشاره کرد. جذب سطحی با نیروهای وان دروالس آغاز و با نیروهای کوالانسی پایان می‌یابد.

جذب سطحی در حال حاضر در بسیاری از سیستم‌های طبیعی، فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی وجود دارد و به طور گسترده‌ای در کاربردهای صنعتی استفاده می‌شود. فرآیند جذب شامل دو جزء جاذب و جذب شونده است. جاذب سطحی است که مولکول‌های جذب شونده روی آن قرار می‌گیرند.

جذب → جذب شونده + جاذب

دو نوع جذب سطحی عبارتند از:

۱- فیزیکی یا واندروالس

۲- جذب شیمیایی

۱-۱۱-۱ جذب فیزیکی^۱ یا واندروالس

این نوع جذب مربوط به فرآیند برگشت پذیر است که مولکول‌ها یا نیروهای واندروالس به سطح ماده جاذب می‌چسبند. جذب فیزیکی در نتیجه اثر متقابل ضعیف بین گاز و سطح جامد بوجود می‌آید. نیروهای واندروالسی تقریباً ضعیفی در بوجود آمدن آن دخیل هستند و مقدار انرژی جذب، بیشتر از ۱ الکترون ولت نمی‌باشد. این نوع جذب، پیوندهای ضعیفی دارد که به آسانی برگشت پذیرند. جذب فیزیکی فرآیندی است که در آن ساختار الکترونی سیستم زیاد تغییر نمی‌کند [۳۷].

¹ Physical adsorption

۱-۱۱-۲ جذب شیمیایی^۱

جذب سطحی شیمیایی یا جذب سطحی فعال شده، نتیجه پیوند شیمیایی بین جامد و ماده جذب شده است. قدرت پیوندهای شیمیایی متفاوت بوده و ممکن است ترکیبات شیمیایی تشکیل نشوند، اما در هر صورت نیروی چسبندگی در این نوع جذب از جذب فیزیکی بیشتر است. به دلیل واکنش شیمیایی، گرمای آزاد شده در طی جذب شیمیایی معمولاً بزرگتر از جذب فیزیکی است. این فرآیند غالباً برگشت ناپذیر است. در فرآیند تشکیل پیوند با ماده جاذب مولکول هایی که به طور شیمیایی جذب شده اند، دچار تغییر آرایش الکترونی درونی می شوند. پیوندهای درون بعضی از مولکول ها کشیده و ضعیف و حتی پیوند بعضی از آنها شکسته می شوند [۳۸].

۱-۱۱-۳ مقایسه جذب فیزیکی و شیمیایی

- (۱) در جذب سطحی فیزیکی نیروهای ضعیف وان دروالس باعث جذب می شوند ولی در جذب شیمیایی، پیوندهای شیمیایی موجب انجام عمل جذب می شوند.
- (۲) جذب فیزیکی در پایین تراز نقطه جوش جذب شونده اتفاق می افتد ولی جذب سطحی شیمیایی، جذب در دماهای بالاتر نیز می تواند اتفاق افتد.
- (۳) آنتالپی جذب سطحی فیزیکی کمتر از جذب شیمیایی است.
- (۴) جذب فیزیکی، میزان جذب از خصوصیات جسم جذب شونده است، در صورتی که در جذب شیمیایی میزان جذب از خصوصیات هر دو جسم است.
- (۵) جذب سطحی فیزیکی به صورت چند لایه صورت می گیرد ولی جذب شیمیایی حداکثر به یک لایه منتهی می شود.

¹ Chemical adsorption

فصل دوم

مقدمه ای بر اکسید روی و خواص حکمری آن

۲-۱- مقدمه

اکسید روی برای اولین بار در سال ۱۸۳۵ میلادی به روش اکسیداسیون بخار فلز توسط لکلایر^۱ تولید شد [۳۹]. روی اکسید ترکیبی غیر آلی دارای فرمول ZnO است این ترکیب معمولاً به صورت پودر سفیدرنگ و نیم رسانایی با گاف نواری پهن است که شفافیت اپتیکی زیاد در ناحیه مرئی داشته و دارای خواص لومینسانس در محدوده طول موج های فرابنفش و مرئی می باشد.

به تازگی اکسید روی (ZnO) به عنوان یک ماده ای با آینده روشن توجه زیادی را در مجامع علمی به خود جلب کرده است. این ماده از سال ۱۹۳۵ بصورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است و امروزه بسیاری از صنایع به شدت به این ماده وابسته اند. در سال های اخیر توجه روزافزون به ساختارهای اکسید روی به شدت افزایش یافته است، به طوری که به افزایش انتشارات (اسناد علمی) مربوطه از سال ۲۰۰۰ شامل همایش های متعدد، کارگاه های آموزشی و سمپوزیوم ها با بیش از ۳۵۰۰۰ مورد می توان اشاره نمود. درحالی که در سال ۱۹۷۰ تعداد نشریه های در این زمینه کمی بیشتر از ۱۰۰ مورد بود [۴۰]. در این فصل مختصری درباره ی اکسید روی، کاربردها، ساختار و خواص اکسید روی و نانوساختارها پرداخته شده است.

۲-۲ اکسید روی

اکسید روی^۲ به عنوان یک نیمه هادی اکسید فلزی مرکب از گروه ۲ و ۶ جدول تناوبی طبقه بندی می شود که شکاف باند آن در مرز بین نیمه هادی های یونی و کوالانسی قرار دارد. ZnO دارای گاف انرژی 3.37 eV و با انرژی پیوندی اکسایتون^۳ بالا (حدود 60 meV) همچنین از پایداری حرارتی و مکانیکی در دمای بالا برخوردار است که آن را به یک ماده ی جذاب برای استفاده ی بالقوه در

¹ Laclair

² Zinc oxide

³ Bandgap energy

³ Exciton binding energy

⁴ Piezoelectric

الکترونیک، الکترونیک نوری، تکنولوژی لیزر و پیروالکترونیک تبدیل کرده است [۴۱]. از خاصیت پیزو الکترونیک^۱ و پیروالکترونیک^۲ ZnO می توان به عنوان یک سنسور، مبدل، ژنراتور انرژی و همچنین فوتوکاتالیست در تولید هیدروژن استفاده کرد. همچنین غیر سمی بودن و خاصیت زیست تخریب پذیری کم ZnO، آنرا به یک ماده‌ی مورد علاقه برای زیست پزشکی و سامانه های حامی محیط زیست تبدیل کرده است [۴۲].

مزیت های مهم این ماده چند کاربردی بودن آن است: به علت داشتن فوتورسانش سریع و بزرگ در حسگرهای نوری استفاده می شود، وقتی با عناصری مثل Al و Ga آلاش داده می شود تولید یک اکسید رسانای شفاف می کند، با آلاش Mg و Li خاصیت فروالکترونیک پیدا می کند و نهایتاً وقتی با عناصر فلزات واسطه مثل Mn، Co، Fe و Cr یا خاک های کمیاب مناسب مثل Eu آلایده می شود یک نیمه رسانای مغناطیسی می شود که در ابزار اسپینترونیک بسیار کاربرد دارد [۴۳].

اکسید روی، یک کانی قرمز رنگ (Zinccite) است که معمولاً جلای الماس گونه دارد و سرچشمه ی رنگ قرمز آن وجود منگنز و آهن یا کاستی های ساختار بلوری آن است [۴۴]. تولید انبوه ZnO با گداختن کانی روی انجام می شود یا می تواند به شکل خالص تر با سوزاندن روی در هوا یا با گرما دادن هیدروکسید روی، کربنات روی یا نمک های دیگر روی تهیه شود [۴۵].

اکسید روی یک ماده ی تازه پیدا شده نیست پژوهش بر روی اکسید روی سال های سال است که ادامه دارد و تا این زمان هنوز این ماده از اهمیت بسیاری در پژوهش و صنعت برخوردار است. ZnO دارای گاف نواری پهن مستقیم است، از این رو برای کاربردهای اپتوالکترونیکی مناسب است. در برخی از کاربردهای اپتوالکترونیکی می توان ZnO را به جای GaN به کار برد. GaN نیمه رسانایی با گاف نواری پهن ۳/۴ الکترون ولت در دمای اتاق است که به طور گسترده ای در ساخت دستگاه های گسیلنده ی نور سفید، فرابنفش، آبی و سبز به کار می رود. اما ZnO، مزیت هایی نسبت به GaN دارد.

⁵ Pyroelectric

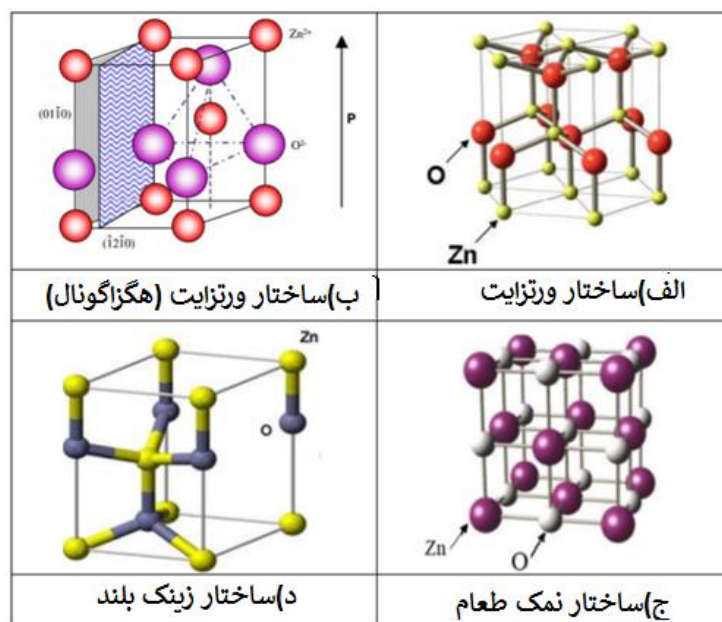
مهمترین آن داشتن انرژی پیوند اکسیتون بزرگتر و دسترسی نسبتاً خوب به تک بلور کپه ای با کیفیت بالای ZnO است. همچنین ZnO تکنولوژی رشد بلور ساده تری دارد که این امر بطور بالقوه منجر به صرف هزینه های کمتری برای تولید دستگاه های برپایه ی ZnO دارد [۴۳]. به علاوه، ZnO ساختار کریستالی مشابه و ثابت های شبکه ی نزدیک به GaN دارد و بنابراین می تواند به عنوان زیر لایه برای رشد برآرایی فیلم های GaN با کیفیت بالا استفاده شود [۴۳]. در کنار ویژگی های قابل توجه ذکر شده، اکسید روی ویژگی های دیگری دارد که آن را در مقایسه با مواد دیگر با گاف انرژی پهن ممتاز می سازد. از جمله شفافیت در برابر نور و پایداری در برابر تابش های پر انرژی است که این ویژگی، اکسید روی را ماده ای مناسب برای کاربردهای فضایی می سازد [۴۳].

لایه های نازک اکسید روی آلاینده یا غیرآلاینده به دلیل شفافیت، به عنوان پوشش شفاف و ضد بازتاب در ساخت سلول های خورشیدی نیز استفاده می شود [۴۳]. لایه های نازک اکسید روی، در آینه های گرمایی و وسایل پیزوالکتریک مورد استفاده قرار می گیرد [۴۶]. اکسید روی همچنین به عنوان دیود نور گسیل فرابنفش و دیود لیزری به کار می رود [۴۷]. یکی دیگر از ویژگی های برجسته ی این ماده، مشخصه جریان ولتاژ غیر خطی آن است که آن را برای ساخت وریستور مناسب می سازد [۴۸]. اکسید روی همچنین به عنوان حسگر گازی [۴۹] و نیز به عنوان کاتالیزور به کار می رود [۵۰].

۲-۳ ساختار بلوری و پارامترهای شبکه اکسید روی

اکسید روی دارای ساختارهای بلوری: (۱) نمک طعام، (۲) زینک بلند، (۳) هگزاگونال می باشد. در شرایط متعارفی (فشار کم و دمای محیط)، ZnO در ساختار هگزاگونال پایدار است در حالی که ساختار زینک بلند اکسید روی را می توان از طریق رشد در بسترهایی با ساختار مکعبی تولید کرد؛ علاوه بر این ساختار نمک طعام احتمالاً در فشار نسبتاً بالا رشد می کند، بنابراین ساختار لایه های نازک اکسید روی به ساختار ورتزایت تعلق دارد [۵۱]. در شبکه ورتزایت هر یون Zn به وسیله چهار یون O و بالعکس به صورت چهار وجهی احاطه شده است، این مختصات چهار وجهی باعث تقارن

قطبی در راستای محور هگزاگونال می شود. این قطبش پاسخگوی تعدادی از خواص ZnO شامل پیزوالکتریکی و قطبش خود به خودی می باشد. معمول ترین صفحات انتهایی ZnO با ساختار ورتزایت، صفحات قطبی (0001) و $(000\bar{1})$ به ترتیب پایان یافته به Zn و O می باشند. این صفحات به همراه صفحات غیر قطبی $(11\bar{2}0)$ و (0110) که به ترتیب در راستای محورهای a و c هستند و دارای تعداد برابری از اتم های Zn و O می باشند، که چهار صفحه اصلی بلور اکسید روی را تشکیل می دهند. مختصه چهار وجهی ZnO علاوه بر این که سبب قطبش خود به خودی در تبلور می شود، نشان دهنده وجود پیوند کوالانسی sp^3 در این ترکیب می باشد. اما پیوند O-Zn خاصیت یونی نیز دارد که به علت اختلاف مقادیر الکترون گاتیویته روی $(1/65)$ و اکسیژن $(3/44)$ می باشد؛ در نتیجه پیوند بین اتم های روی و اکسیژن حد واسط بین پیوند یونی و کوالانسی است و ZnO در مرز ترکیبات یونی - کوالانسی قرار می گیرد [۵۲]. ساختار ورتزایت دارای یک سلول واحد شش ضلعی، که در دمای اتاق $(T=298\text{ K})$ ثابت های شبکه ی آن به مقدارهای $a=b=3/249858$ و $c=5/206619$ آنگستروم و نسبت $c/a=1/66$ می باشد [۵۳]. در شکل (۱-۲) ساختارهای اکسید روی نشان داده شده است.



شکل ۱-۲ : تصاویری از ساختارهای اکسید روی

۲-۴ کاربردهای اکسید روی

اکسید روی یکی از غنی ترین نانوساختارها از نظر از تنوع مورفولوژی و کاربرد است. این تنوع در مورفولوژی باعث بروز ویژگی ها و کاربردهای منحصر بفرد در آن می گردد. اکسید روی بدلیل زیست سازگاری و ایمن بودن در صنایع مختلف کاربرد فراوان دارد. این ماده در صنایع دارویی و پزشکی به راحتی و حتی بدون روکش به کار می رود. این ترکیب با نام زینک اکساید در پودر بچه، پمادهای پوستی، کرم ضد آفتاب، شامپو ضد شوره، همچنین در درمان ضایعات پوستی مستعد عفونت کاربرد دارد. اکسید روی بدلیل نیمه رسانا بودن و دارابودن شکاف باند پهن، مقاومت حرارتی بالا، خواص پیروالکتریک و پیزوالکتریک علاوه بر مصارف پزشکی در سایر صنایع از جمله اپتیک، الکترونیک، لاستیک، پلاستیک، سرامیک، شیشه، چوب، سیمان، رنگ و چسب بطور وسیع مورد استفاده قرار می گیرد.

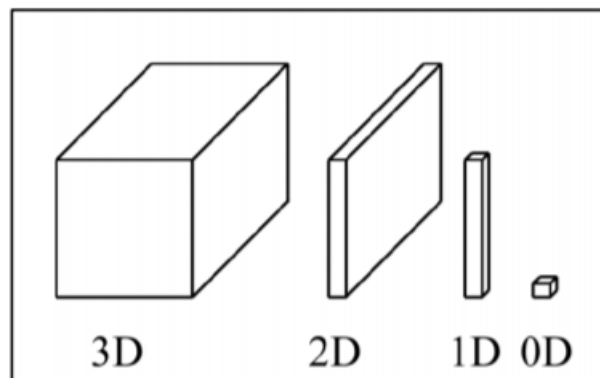
یکی دیگر از خصوصیات اکسید روی پهن بودن گاف انرژی ZnO است، که آن را قادر می سازد که در ابزارهای اپتوالکترونیک در طول موج های کوتاه (فرابنفش و آبی)، نظیر لیزرهای UV، دیودهای گسیل کننده ی نور آبی به UV و آشکارسازهای UV به کار رود [۵۴]. از دیگر کاربردهای اکسید روی در ابزارهای اپتوالکترونیک، می توان: ترانزیستورها [۵۵، ۵۶]، پیزوالکتریک ها [۵۷، ۵۸] موجبرهای نوری [۵۸] الکترودهای شفاف و ابزارهای صوتی سطحی [۵۹]، صفحه نمایش کریستال مایع [۶۰] سنسورهای گازی و بیوسنسورها، [۶۱، ۶۲] و ابزارهای فتوولتائیک را نام برد [۶۳].

۲-۵ انواع نانو ساختارهای ZnO

وجود ساختارهای نانومتری متنوع ZnO، باعث طبقه بندی آن در بسیاری از زمینه های فناوری نانو در میان مواد جدید با کاربردهای بالقوه می شود. چند دلیل اصلی برای استفاده از مواد نانومتری بجای مواد با ساختار میکروسکوپی در برنامه های کاربردی وجود دارد، یکی از دلایل آن کاهش ابعاد است، زمانی که یک ساختار کوچک باشد، الکترون های آن محدود بوده و بنابراین، در سطوح مختلفی از انرژی نسبت به ساختار میکروسکوپی تجمع خواهند کرد. که طبق تعریف فیزیک کوانتومی، این چاه های

کوانتومی باعث افزایش انرژی باند ممنوعه در نیمه هادی می شود. نانوساختارها از لحاظ ابعاد به چهار دسته ی کلی تقسیم می شوند.

این تقسیم بندی در شکل ۲-۲ مشاهده می شود. ساختار سه بعدی (3D)^۱ به ساختاری گفته می شود که به اندازه ی کافی در سه بعد x ، y و z بزرگ باشد و اجازه ی حرکت آزادانه الکترون ها را به اطراف بدهد. ساختار دوبعدی (2D)^۲ همانند یک صفحه ی نازک در یک بعد محدود است و اگر این محدودیت بیشتر باشد و نسبت به دو بعد محدود باشیم ساختار تک بعدی (1D)^۳ بدست می آید؛ مانند : سیم های نازک. گام نهایی کاهش ابعاد در ساختار صفر بعدی (0D)^۴ شکل می گیرد که در هر سه بعد محدودیت داریم؛ این ساختار معمولاً به نقطه های کوانتومی اشاره دارد [۶۴]. اکسید روی در سه نوع ساختار یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی شکل می گیرد. ساختارهای یک بعدی بزرگترین گروه را تشکیل می دهند.



شکل ۲-۲: نمایش کلی نانو ساختارها از لحاظ بعد [۶۴]

¹ 3-dimensional

² 2-dimensional

³ 1-dimensional

⁴ 0-dimensional

اکسید روی در ساختارهای دوبعدی مانند: نانوصفحه^۱، نانورقه^۲، نانوجلوه^۳ و غیره می‌تواند بدست آید. اکسید روی یکی از بزرگترین مجموعه ی نانوساختارها را از لحاظ تنوع در ساختار در میان تمام مواد شناخته شده فراهم می‌کند [۶۵].

۲-۶ مروری بر کارهای انجام گرفته

نیمه هادی های اکسید فلزی از قبیل ZnO، به دلیل حساسیت آنها به بسیاری از گازها و همچنین روش های ساخت ساده و کم هزینه، انتخاب مناسبی برای استفاده در کاربردهای حسگری گاز هستند. در حالت کلی، گونه های گاز به دو گروه اصلی طبقه بندی می شوند: گروه اول، گازهای اکسیدکننده^۴ یا پذیرنده ی الکترون مانند O₂، NO₂ می باشند و گروه دوم، شامل: گازهای کاهنده^۵ یا دهنده ی الکترون مانند: H₂، H₂S، CO، اتانول و غیره. حساسیت نانوساختارهای اکسید روی بطور قوی وابسته به ناحیه ی سطحی آن است، بطوریکه هرچه سایز نانوساختارها کمتر و همچنین ساختار پرمنفذتر باشد حساسیت بیشتر است. درحال حاضر، از میان انواع نانو ساختارهای اکسید روی، ساختارهای یک بعدی به دلیل داشتن مورفولوژی مناسب، انتقال و برانگیختگی مؤثر الکترون ها، ناحیه سطح به حجم بالا، پایداری شیمیایی و گرمایی بالا با حداقل مصرف انرژی و وزن کم، بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند. کارایی سنسورهای گاز ZnO بشدت وابسته به روش ساخت، مورفولوژی سطح و دمای عملکرد و آرایش سنسور ساخته شده است.

انواع گازهای مختلفی مانند: H₂، CO، O₂، H₂S، NO₂، C₂H₅OH، C₂H₅OH، HCHO، C₆H₄(CH₃)₂، NH₃ و هیدروکربن ها از قبیل متان، پروپان و غیره برای تعیین کارایی سنسورهای گاز ZnO تست شده اند. مهمترین پارامترهای عملکرد برای یک سنسور گاز، حساسیت، زمان پاسخ دهی و زمان بازیابی، محدوده ی آشکارسازی و دمای عملکرد بهینه هستند [۶۵]. خصوصیات سنجش

¹ Nanosheet

² Nanoplate

³ Nanopellet

⁴ Oxidizer

⁵ Reducer

گاز برای برخی از نانوساختارهای ZnO نسبت به گازهای آورده نشان می دهد در حالت کلی، حساسیت سنسور با افزایش غلظت گاز نمونه زیاد می شود.

حساسیت برخی از نانوساختارها به گازهای مختلف در جدول ۱-۲ آورده شده است. همانطور که در جدول می توان مشاهده کرد، حساسیت نانومیله ها به گاز اتانول نسبت به دیگر گازها مقایسه شده است. تاکنون انواع مختلفی از نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی نسبت به گاز اتانول مورد بررسی قرار گرفته است مانند: نانوسیم ها (بصورت رشد عمودی^۱ یا رشد در جهات رندم^۲) و نانومیله ها (ساختار شبه گل، رشد عمودی و غیره) نتایج نشان می دهد، که رشد عمودی نانوسیم ها نسبت به حالت رشد در جهات رندم حساسیت بیشتری از خود نشان می دهد. در میان مجموعه ی نانو ساختارهای آورده شده در جدول ۱-۲ ، نانومیله های با رشد عمودی، دارای بیشترین حساسیت به گاز اتانول را در دمای ۳۰۰C و غلظت ۱۰۰ ppm می باشند.

نانوساختارهای ZnO حساسیت بالاتری به گاز H₂S در مقایسه با گازهای دیگر مانند: H₂ ، NO₂ و هیدروکربن ها از خود نشان می دهند. ساختار درخت مرتبه ای دارای بیشترین حساسیت به گاز H₂S در مقایسه با H₂ ، NH₃ و NO₂ در دمای ۳۰C است. حساسیت دیگر ساختارهای یک بعدی مانند: نانومیله ها به مراتب کمتر از ساختار درخت مرتبه ای است. زمان پاسخ دهی و زمان بازیابی برای آن ۲۰ و ۴۰ ثانیه می باشد. دمای عملکرد بهینه برای نانومیله ها برای حسگر گاز H₂S بین ۲۵ تا ۲۰۰C درجه سانتیگراد است که در مقایسه با حسگری اتانول پایین تر است [۶۶].

همچنین گزارش ها در مقالات، بیانگر حساسیت ضعیف نانوساختارهای ZnO به گاز H₂ است. با این حال مشاهده شده است که سنسورهای تک نانوسیم و همچنین تک نانومیله را می توانند در دمای اتاق آشکارسازی کنند. البته باید یادآور شود که این گزارش ها برای سنجش H₂ در دمای اتاق انجام شده است، با این حال، نانوساختارهای اکسید روی حساسیت قابل توجهی به گاز H₂ در دماهای نسبتاً بالا C

¹ Vertically aligned

² Randomly distributed

(۲۵۰-۴۰۰) از خود نشان می دهند [۶۶ ، ۶۷]. نانوساختارهای ZnO برای آشکارسازی گاز اکسیدکننده ی NO₂ پاسخ خوبی از خود نشان می دهند.

مقاومت سنسور هنگامی که در معرض این گاز قرار می گیرد افزایش می یابد نانو سیم های رشد داده شده روی بستر SiO₂ قادر به آشکارسازی گاز NO₂ در غلظت کمتر از ۵ ppm و دمای ۲۵۰ درجه هستند [۶۸].

نانوساختارهای ZnO پاسخ ضعیفی از خود در مقابل گازهای CO ، O₂ ، CH₄ در دمای اتاق از خود نشان می دهند. حساسیت نانوسیم های با ضخامت و طول های مختلف نسبت به گاز CO اندازه گیری شده است. مشاهده شده است که نانوسیم های با طول بلندتر و ضخامت بیشتر نسبت به نانوسیم های با طول کوتاه تر و ضخامت کمتر به گاز CO حساس ترند [۶۶،۶۹]. نانوساختارهای ZnO همچنین پاسخ دهی خوبی به هیدروکربن ها مانند : متان، پروپان و غیره دارند [۷۰،۷۱].

جدول ۱-۲: خصوصیات حسگری برخی از نانو ساختارهای اکسید روی به چند نوع گاز [۶۵-۷۱]

نوع گاز مورد تست	غلظت	نوع نانو ساختار	ابعاد		دمای عملکرد (C)	حساسیت	نوع فرمول حساسیت
			ضخامت (nm)	طول (um)			
اتانول	100ppm	Nanowire	25	-	300	43	A
	100ppm	Nanowire	80	1	300	32	A
	100ppm	Nanorod(flower like)	150	Few micro	300	14.6	A
	100ppm	Nanorod	50	0.5	300	100	A
	-	Thin film(sol-gel)	10	-	RT	2.1	A
	300	Nanosheet(CBD)	5	2	250	62.45	E
	150ppm	Thin film(pyolysis tech)	25	-	300	52.4	F
	100ppm	Nanosheets	5	1	400	40	A
NO ₂	1ppm	Thin film	30	-	200	20.8	D
	1ppm	Nanorod	65	10	200	10.2	D
	1ppm	Nanowire	30	0.5	200	0.12	D
	20ppm	Fibre-mats	100-300	-	20	>100	D
	1ppm	Nanofibre	-	-	350	1.25	B
	1-5ppm	Nanosheets	100	5	RT	133	F
	1-5ppm	Aundoped nanosheets	100	5	RT	455	F
H ₂	200ppm	Nanowire	10-30	0.005-0.025	RT	3	A
	200ppm	Nanorod	500	-	250	8.5	A
	200ppm	Nanorod(single)	70-110	0.2-1.3	RT	4	C
	500ppm	Nanorod(pd coated)	30-150	42045	RT	4.2	C
	0.8 of vol	Thin film(spray pyrolysis)	30-35	0	RT-200	44.3	F

A	1.7	25-200	0.2-1.3	70-110	Nanorod	0.05ppm	H ₂ S
A	17.3	30	-	600-800	Hierarchical dendrite	100ppm	
A	433	RT	-	3100-3500	Thin film(spray pyrolysis)	25ppm	
F	57	320	1.1-5.4	50-125	Nanowire	500ppm	CO
A	11.2	300	1	-	Nanosheets	100ppm	
E	300	200	-	20	Flower-like thin film	20ppm	NH ₃
E	100	200	-	100-150	Wire-like thin film	20ppm	
F	85.2	250	-	25	Thin film(pyrolysis tech)	150ppm	استون
A	37	420	-	15.1	Nanosheet(solvothermal)	100ppm	
A	70	335	-	22	Pb- doped nanosheet	100ppm	
E	70	220	-	50	Nanosheets(two-step)	1ppm	فرمالدهید
E	78	220	-	50	Nanosheets(two-step)	1ppm	استالدهید
C	0.17	370	0.05	10	Nanobeit	1% of vol	پروپان

۷-۲ نتیجه گیری

اکسید روی یک نیمه هادی اکسید فلزی مرکب از گروه دوم و شش جدول تناوبی است که شکاف باند آن در مرز بین نیمه هادی های یونی و کوالانسی قرار دارد. ویژگی های خاص اکسید روی همچون پهنای باند ممنوعه ۳/۳۷ الکترون ولت و انرژی پیوندی اکسایتون بالا (حدود ۶۰ meV) و پایداری حرارتی و مکانیکی در دماهای بالا و تنوع مورفولوژی آن باعث کاربردهای وسیع این ماده در زمینه های مختلف شده است.

در طول چندین سال گذشته، گرچه مطالعات فراوانی در ارتباط با سنجش گازهای خطرناک مانند CO انجام گرفته است، اما همچنان یک مشکل شایع در این زمینه وجود دارد و آن گزینش پذیری سنسور به گازهای خاص است. سنسورهای اکسید فلزی معمولاً نسبت به گازهای بحث شده در بالا از خود پاسخ نشان می دهند که این امر مشکل ساز است. به عنوان مثال آشکارساز گاز CO نسبت به وجود رطوبت بالا و یا گاز اتانول می تواند از خود سیگنال کاذب تولید کند و باعث ایجاد اشتباه شود. بنابراین، سنسورهایی که دارای پاسخ خاص و قوی به یک گاز هستند، مطلوب ترند. سنسورهای مبتنی بر نانوساختارهای اکسید روی قادر به اندازه گیری رنج وسیعی از گازها در غلظت های خیلی کم هستند. این سنسورها زمان پاسخ دهی و بازیابی از چند دهم ثانیه تا چند دقیقه دارند. باین حال، این سنسورها

دارای یک سری معایب مانند: عملکرد در دمای نسبتاً بالا برای بیشتر آنها، قابلیت گزینش پذیری ضعیف، زمان بازیابی زیاد و طول عمر کوتاه هستند.

امروزه نانوساختارهای اکسید روی توسط روش‌های متنوعی تولید می‌شوند. این گوناگونی روش‌های سنتز باعث بوجود آمدن مجموعه‌ی بزرگی از ساختارها می‌شود. نانوساختارهای با مورفولوژی متفاوت دارای خواص حسگری متفاوت نسبت به هم هستند که باعث حساسیت بیشتر یک ساختار نسبت به دیگر ساختارها به یک گاز خاص می‌شود. در حالت کلی پاسخ نانو ساختارها نسبت به نانو ذرات بیشتر بوده و همچنین دارای پایداری بهتری هستند.

فصل سوم

روش محاسبات: نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و تقریب وان دروالس

۳-۱- مقدمه

نظریه های مکانیک کلاسیک و کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم های فیزیکی هستند، اما محدودیت اصلی شان این است که تنها مساله های تک ذره ای و دو ذره ای در این چارچوب ها دارای حل تحلیلی دقیق هستند و برای بررسی سیستم هایی با بیش از دو ذره در حالت کلی باید دست به دامان نظریه ها و تقریب های توسعه یافته و روش های محاسباتی شد. راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم های بس ذره ای توسعه پیدا کرده است که هر یک، بسته به اهداف مسائل و خواص مورد مطالعه از تقریب ها و مدل های نظری مختلفی استفاده می کند. یکی از نظریه های مهم و پایه برای بسیاری از محاسبات سیستم های بس ذره ای نظیر مولکول و بلورها، نظریه ی تابعی چگالی^۱ (DFT) است. در این نظریه، با معرفی تابعی جهان شمول انرژی وردش گیری از آن، ویژگی های الکترونی ماده (در اینجا چگالی الکترون) بدست می آید [۷۲].

استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن-شم^۲ منجر به یک توصیف تک ذره ای از سیستم های بس ذره ای می شود که تاثیر بسزایی در ساده سازی محاسبات آن ها دارد و به همین امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها که جز مسائل اساسی فیزیک ماده چگال هستند به شمار می رود. در این فصل ابتدا مروری کوتاه بر مفاهیم اولیه نظریه تابع چگالی داریم و سپس با معرفی رهیافت کوهن-شم هامیلتونی تک ذره ای مربوطه را استخراج می کنیم.

۳-۲- نظریه تابع چگالی

برای محاسبه خواص مواد بر اساس توصیف الکترونی و اتمی، به یک چارچوب نظری نیاز داریم تا آنها را در قالب مناسبی نشان دهیم. نظریه تابعی چگالی چنین چارچوبی را فراهم کرده است. استفاده از این نظریه در فیزیک ماده چگال و علوم محاسباتی نانو در پیشگویی مواد جدید و برآورد خواص آن ها بسیار تاثیر گذار بوده است.

^۱Density functional theory

^۲Kohn-Sham scheme

هدف اصلی DFT، معرفی تعداد پارامترهای مورد نیاز برای توصیف سیستم های چند ذره ای^۱ است.

در چنین سیستم هایی که ممکن است در هر جای آن ۲ تا ۱۰^{۲۳} ذره که هر کدام با سه مختصه فضایی و یا شاید یک مختصه اسپینی توصیف می شود. بدیهی است حل معادلات چنین دستگاه هایی نا امید کننده یا غیر ممکن باشد. علاوه بر آن از آنجا که در مکانیک کوانتومی، ذرات تمیز ناپذیرند که آیا فرمیون اند یا بوزون، پس تلاش ما برای تعیین مکان و درک یک ذره منفرد، کاملاً بیهوده است.

برای درک خواص حالت پایه الکترونی سامانه، از روش محاسبات اولیه بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) بهره گرفته ایم، گرچه کارآیی نظریه تابعی چگالی شناخته شده است. بنابراین این بخش را با خلاصه ای از بعضی ویژگی های مهم و البته شناخته شده مربوط به روش های (DFT) مورد استفاده در کدهای کامپیوتری، برای سامانه مورد نظر دنبال می کنیم.

۳-۳ مسئله بس - ذره ای

یکی از اهداف فیزیک ماده چگال، مطالعه نظری خواص الکترونی مواد است. یک سیستم بس ذره ای از تعداد زیادی (بیش از سه ذره) ذره ی برهم کنش کننده تشکیل شده است. بررسی مجموعه ای از اتم ها، مولکول ها، جامدات، گازها و مایعات و غیره را شکل می دهند که تشکیل شده از الکترون ها و هسته ها می باشند. توسط مکانیک کوانتومی می توان یک سیستم برهم کنشی از الکترون ها و هسته ها را توسط معادله شرودینگر توصیف کرد:

$$E\Psi = H\Psi \quad (3-1)$$

که E ویژه مقدار انرژی می باشد و عملگر هامیلتونی بس ذره ای به صورت زیر می باشد:

$$H_{tot} = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} + \sum_I \frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_i V_{nucl}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3-2)$$

^۱Many body system

در معادله ۳-۲ بخش اول و دوم انرژی‌های جنبشی الکترون‌ها و سه بخش آخر به ترتیب بر هم کنش‌های بین الکترون الکترون، الکترون هسته، و هسته هسته می‌باشند. $\hbar$ ثابت پلانک M و m به ترتیب جرم‌های الکترون و هسته، Z_I عدد اتمی I امین اتم، e بار الکترون، r_i و R_I ، موقعیت i امین الکترون و I امین هسته می‌باشند.

حل معادله بس ذره‌ای بسیار پیچیده است. با توجه به تعداد زیاد بر هم کنش‌های موجود در این مسئله حل کردن آن حتی امروزه برای قویترین ابر کامپیوترها، بسیار مشکل است. بنابراین محققان برای پیدا کردن بعضی از تقریب‌ها که به سادگی این عمل را انجام دهد، تلاش‌های زیادی را انجام داده اند. اولین آن‌ها، توسط بورن و اپنهاইمر^۱ در سال ۱۹۲۷ بیان شد [۷۲].

این تقریب بیان می‌کند هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند و بسیار کندتر از الکترون‌ها حرکت می‌کنند. در نتیجه می‌توان حرکت هسته‌ها و الکترون‌ها را جدا کرد. فرض بر این است که موقعیت اتم‌ها ثابت شده‌اند درحالی که الکترون‌ها به دو قسمت تابع موج الکترونی و یونی جداسازی شود. در نتیجه معادله شرودینگر برای قسمت الکترونی بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}_e(r, R)\Psi_e = E_e\Psi_e(r, R) \quad (3-3)$$

که عملگر هامیلتونی الکترونی، توسط معادله زیر بیان می‌شود:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + V_{ext} \quad (3-4)$$

V_{ext} پتانسیلی است که توسط هسته‌ها روی الکترون‌ها عمل می‌کند. توجه شود که برهم‌کنش بین هسته‌ها به عنوان یک پارامتر وارد می‌شود. اگرچه تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب بورن-اپنهاইمر می‌تواند کاهش یابد اما حل مسئله برهم‌کنشی الکترون-الکترون همچنان مشکل است.

^۱Born Oppenheimer

بعلاوه تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون‌ها است. تعداد الکترون‌ها در مقایسه با تعداد هسته‌ها بسیار بیشتر می‌باشند. همانطور که در ادامه نشان داده خواهد شد، استفاده از توصیف نظریه تابعی چگالی بجای تابع موج‌های بس ذره‌ای بسیار کاربردی‌تر می‌باشد. نظریه تابعی چگالی به محاسبات کمتری نیازمند بوده و توصیف خوبی برای خواص الکترونی حالت پایه سیستم ارائه می‌دهد.

۳-۳-۱- نظریه توماس فرمی

یک رویکرد متفاوت توماس فرمی^۱ در سال (۱۹۲۸-۱۹۲۷) ارائه شد [۷۳]، بطوریکه مسئله بس ذره‌ای در قالب چارچوب نیمه کلاسیکی قرار می‌گیرد و درجات آزادی سامانه تنها در چگالی الکترونی $n(r)$ متمرکز شده است. توسعه این روش توسط دیراک^۲ در سال ۱۹۳۰ [۷۴]، که در آن برهم‌کنش تبدالی بین الکترون‌ها برحسب تابعی از چگالی در نظر گرفته شده، و همچنین بوسیله اسلیتر^۳ که اثرات هم بستگی را در نظر گرفت، بیان شد. این‌ها پایه و اساس توسعه نظریه تابعی چگالی بودند.

۳-۴- شمای کلی نظریه تابع چگالی (DFT)

گرچه درمدل توماس فرمی امکان اصلاح همانند اثرات همبستگی و تبدالی یا گرادیان چگالی با بسط دیراک وجود دارد و می‌تواند منجر به نتایج واقعا خوبی شود، آن را نمی‌توان بعنوان اولین روش ساده نظریه تابعی چگالی در نظر گرفت. اولین پایه علمی نظریه تابعی چگالی در سال ۱۹۶۴ بوسیله هوهنبرگ و کوهن که منجر به دریافت جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۹۸ به کوهن شده بود معرفی شد [۷۵]. آن‌ها نشان دادند که همه خواص الکترونی سامانه، در پیکربندی حالت پایه غیر تبهگن‌اش، بطور کامل توسط چگالی الکترونی سامانه $n(r)$ مشخص می‌شود: علاوه بر این انرژی و پتانسیل را می‌توان تنها بعنوان تابعی از چگالی الکترون بیان کرد. یک سال بعد، در سال ۱۹۶۵، کوهن-شم، یک طرح خودسازگار به منظور نگاشت مسئله برهم‌کنشی بس ذره‌ای به یک مجموعه از معادلات تک - ذره غیر

^۱Thomas and Fermi

^۲Dirac

^۳Slater

بر هم کنشی، فرمولبندی دوباره روش میدان میانگین با یک اصل وردشی که تنها بر اساس پایه‌ای از چگالی الکترون می‌باشد، ارائه دادند [۷۶].

بنابراین اولین نقطه عطف نظریه تابعی چگالی، می‌تواند بر اساس نظریه هوهنبرگ-کوهن و معادلات کوهن-شم، در نظر گرفته شود.

۳-۴-۱ نظریه هوهنبرگ-کوهن

هدف اصلی نظریه تابعی چگالی، یک سیستم برهم‌کنشی بر اساس چگالی الکترونی بجای توابع موج بین ذره‌ای می‌باشد. نظریه تابعی چگالی بر اساس دو نظریه بنیادی، توسط هوهنبرگ و کوهن در سال ۱۹۶۴ پایه ریزی شد [۷۸،۷۷]. راهبرد مهم ویژه برای حل مسئله عملی (DFT) توسط کوهن و شم معرفی شده است [۷۹].

نظریه اول بیان می‌کند که انرژی حالت پایه یک سیستم برهم‌کنشی از الکترون‌ها، تابعی یکتا^۱ از چگالی بار الکترون است. به عبارت دیگر یک ارتباط یک به یک بین تابع موج حالت پایه و چگالی الکترونی حالت پایه وجود دارد. نظریه اول هوهنبرگ-کوهن فقط اثباتی است بر وجود تابعی از چگالی الکترونی اگر چه درست تابعی ناشناخته است. از نظریه دوم هوهنبرگ -کوهن این مطلب اثبات می‌شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه آن، از یک اصل وردشی^۲ تبعیت می‌کند. به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی یک تابعی انرژی جهان شمول^۳ بر حسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه مطلق آن، به انرژی حالت پایه سیستم مربوط است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می‌کند چگالی حالت پایه سیستم است [۸۰]. برطبق این نظریه مقدار چشم‌داشتی هامیلتونی در معادله (۳-۴) می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n(r)] \quad (۳-۵)$$

^۱Unique functional

^۲Variational principle

^۳Universal functional energy

که $E[n(r)]$ تابعی انرژی کل و $n(r)$ چگالی الکترونی است. اگر شکل تابعی انرژی مشخص باشد، می توان چگالی الکترونی را تا جایی که تابعی انرژی توسط اصل وردشی کمینه شود تغییر داد:

$$\left. \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n} \right|_{n=n_0} = 0 \quad (3-6)$$

از معادله ۳-۶ چگالی الکترونی که به کمینه انرژی مربوط می شود، چگالی حالت پایه $n_0(r)$

می باشد. بر طبق نظریه اول، انرژی حالت پایه می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0(r)] \quad (3-7)$$

۳-۴-۲ معادلات کوهن-شم (KS)

راه حلی برای کاهش مسئله بس ذره ای حقیقی، به یک مسئله تک الکترونی کمکی توسط کوهن و شم مطرح شد. در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم به منظور کاربردی کردن نظریه تابعی چگالی یک سیستم را برای حل مسئله بس الکترونی مطرح کردند [۸۱].

الکترون های برهم کنشی، جایگزین غیر برهم کنشی که تحت پتانسیل موثر^۱ حرکت می کنند، شد انرژی تابعی کل در معادله (۳-۵) می تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$E[n(r)] = T_0[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{r-r'} dr dr' + \int V_{ext}(r)n(r)dr + E_{xc}[n(r)] \quad (3-8)$$

در معادله (۳-۸) $T_0[n(r)]$ تابعی انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیر برهم کنشی، بخش دوم انرژی الکترواستاتیکی یا انرژی هاتری و بخش سوم انرژی خارجی ناشی از هسته ها می باشند و بخش آخر همه ی باقی مانده آنچه که تصحیح کننده انرژی است، که انرژی تبدالی و همبستگی^۲ نامیده می شود. با کمینه کردن معادله ی (۳-۸) نسبت به چگالی، معادلات تک ذره ای کوهن شم بدست می آید:

^۱Effective potential

^۲Exchange and correlation energy

$$\left[-\frac{V_i^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (3-9)$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (3-10)$$

توجه شود که توابع موج کوهن-شم $\Psi_i(r)$ ، هیچ معنی فیزیکی مستقیمی را نمی‌دهند. آن‌ها فقط توابع کمکی برای محاسبه چگالی الکترونی هستند. چگالی الکترونی می‌تواند توسط توابع موج کوهن-شم بدست آید.

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (3-11)$$

به منظور یافتن چگالی الکترونی حالت پایه، باید معادلات کوهن-شم به صورت خودسازگار توسط روش تکرار حل شوند.

۱- یک حدس اولیه چگالی الکترونی، $n(r)$ تعریف می‌شوند.

۲- پتانسیل موثر، V_{ext} ، توسط چگالی الکترونی حدس زده شده، محاسبه می‌شود.

۳- معادلات کوهن-شم به منظور بدست آوردن تابع موج کوهن-شم، $\Psi_i(r)$ حل می‌شود.

۴- چگالی الکترونی با استفاده از تابع موج کوهن-شم محاسبه می‌شود.

۵- چگالی الکترونی محاسبه شده، به عنوان چگالی اولیه برای مرحله بعد مورد استفاده قرار می‌گیرد

تا جاییکه چگالی الکترونی همگرا شود، سپس چگالی الکترونی حالت پایه بدست آورده و برای محاسبه انرژی، نیروها، تنش‌ها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۳-۵- تقریب چگالی موضعی (LDA)

¹Local Density Approximation

رویکرد کوهن شم نشان داد که چگونه مسئله را به یک مسئله تک الکترونی موثر تبدیل کنیم که

البته نیاز است که تابعی تبادلی-همبستگی $E_{xc}[n(r)]$ مشخص باشد.

متأسفانه شکل دقیق تابعی تبادلی-همبستگی به سادگی شناخته شده نیست، بنابراین باید از تقریب

استفاده نمود. ساده‌ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی (LDA) نامیده می‌شود. این تقریب برای

پتانسیل تبادلی-همبستگی توسط کوهن-شم در سال ۱۹۶۵ ارائه شد [۸۱].

که انرژی تبادلی-همبستگی گاز الکترونی همگن بدست می‌آید. تابعی تبادلی-همبستگی LDA

به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] \cong \int n(r) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(r)) dr \quad (3-12)$$

که ε_{xc}^{homo} انرژی همبستگی-تبادلی گاز الکترونی همگن، با چگالی الکترونی $n(r)$ می‌باشد.

رابطه (۳-۱۲) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$E_{xc} = \int n(r) [\varepsilon_x^{homo}(n(r)) + \varepsilon_c^{homo}(n(r))] dr \quad (3-13)$$

عبارت $\varepsilon_x^{homo}(n(r))$ به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\varepsilon_x^{homo} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6n(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3-14)$$

محاسبه عبارت $\varepsilon_c^{homo}(n(r))$ قدری مشکل‌تر از عبارت $\varepsilon_x^{homo}(n(r))$ است و محاسبه دقیق

آن به روش مونت کارلو^۱ کوانتومی انجام می‌گیرد. تعمیم LDA برای سیستم‌های قطبیده اسپینی،

تقریب چگالی اسپینی موضعی^۲ (LSDA) است که $\varepsilon_{xc}^{\pm}(r) = \varepsilon_{xc}^{\pm}(n^{+}(r), n^{-}(r))$ می‌باشد [۸۱].

^۱Quantum Monte Carlo

^۲Local Spin Density Approximation

۳-۶- تقریب شیب تعمیم یافته^۱ (GGA)

تقریب پر استفاده‌ی دیگری که نسخه تعمیم یافته LDA محسوب می شود تقریب GGA می باشد که فرمولبندی متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. پر استفاده ترین تابع های این تقریب ، تابع پر دو- ونگ (۹۱PW) در سال ۱۹۹۲ و تابع پر دو-بورگ- انزوهرف (PBE) در سال ۱۹۹۶ با پارامترهای مختلف فرمولبندی شد .

در تقریب GGA ، انرژی تبدالی-همبستگی علاوه بر چگالی الکترون در هر نقطه به تغییرات چگالی در آن نقطه وابسته است . به همین ترتیب رابطه انرژی تبدالی به صورت زیر نوشته می شود :

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n(r), |\nabla n(r)|] dr = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{homo}(n, |\nabla n|) dr \quad (3-15)$$

که در این رابطه عبارت F_{xc} یک تابع بدون بعد است که به صورت زیر نوشته می شود:

$$F_{xn}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (3-16)$$

محاسبه F_c مشکل تر از F_x می باشد اگرچه نقش آن در عبارت بالا کمتر است. برای F_c تابع های مختلفی پیشنهاد شده است . اما تنها نام تابع های مربوط به F_x ذکر می شود که در بالا به دو مورد آن اشاره شد آن هم به علت اهمیت بیشتر F_x نسبت به F_c می باشد [۸۸] . برای سیستم های قطبیده اسپینی چگالی انرژی در این تقریب به صورت زیر است .

$$\varepsilon_{xc}^{\pm}(r) = \varepsilon_{xc}^{\pm}(n^{+}(r), n^{-}(r), |\nabla n^{+}(r)|, |\nabla n^{-}(r)|) \quad (3-17)$$

۳-۷- برهمکنش وان دروالس

هنگامی که یک الکترون درون یک سیستم چند الکترونی حرکت می کند، به واسطه برهم کنش پائولی و کولنی ، از طرف الکترون های مجاورش دفع می شود. برهم کنش پائولی ناشی از پاد متقارن بودن تابع موج چند الکترونی است و در مورد الکترون هایی با اسپین موازی عمل می کند. نتیجه این که

^۱ Generalized gradient approximation

احتمال یافتن الکترون دیگری با اسپین موازی و در همان موقعیت صفر است. برهم کنش کولنی از دافعه $1/r$ بین جفت الکترون ها ناشی می شود. نظریه تابع چگالی ابزاری کارآمد برای محاسبه ی ساختار الکترونی مواد در فاز جامد از قبیل حالت انبوهه ، سطح و فصل مشترک است. با وجود این، در صورتی که در فصل مشترک دو یا چند ماده توابع موج الکترونی هم پوشانی ضعیفی داشته باند، دافعه کولنی به علاوه اصل طرد پائولی سبب باز توزیع تابع چگالی خواهند شد. در این وضعیت، تقریب های معمول برای تابعی تبادلی – همبستگی همانند LDA و GGA، توصیف مناسبی از از پراکندگی های دوربرد ارائه نمی دهند. به عبارت دیگر وابستگی r^{-6} انرژی وان در والس برای دو سیستمی که از ابتدا جدا از یکدیگر بوده و اکنون در مجاورت هم قرار گرفته اند، به درستی بیان نمی شود. از همین رو تلاش های زیادی صورت گرفته است تا این گونه برهم کنش ها به نحوی شایسته در محاسبات در نظر گرفته شوند. رهیافت های گسترش یافته برای این منظور را می توان به دو بخش عمده روش های نیمه تجربی و ابتدا به ساکن تقسیم بندی کرد. در ادامه کلیات هر کدام را توضیح می دهیم.

۳-۷-۱- رهیافت نیمه تجربی

یکی از روش هایی که به وسیله آن می توان نیروهای پراکندگی دوربرد را در محاسبات در نظر گرفت این است که سهم این پراکندگی ها را به طور کاملاً مستقل محاسبه می شود، به صورت رابطه ۳-۱۸ زیر به انرژی کل اضافه می شود [۸۲].

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (3-18)$$

که E_{DFT} مقدار انرژی بدست آمده از حل خودسازگار و E_{disp} یک تصحیح تجربی است که بر همکنش های دور برد بین دو اتم را در نظر می گیرد و با رابطه زیر داده می شود [۸۳].

$$(3-19)$$

$$E_{disp} = - \left\{ \sum_{i>j} \frac{C_{6\ ij}}{R_{ij}^6} + \frac{C_{8\ ij}}{R_{ij}^8} + \frac{C_{10\ ij}}{R_{ij}^{10}} + \dots \right\} ($$

که پارامترهای C_n ضرایب پراکندگی وان در والس هستند. برای تعیین این ضرایب که به ترتیب مربوط به دو قطبی و چهار قطبی، هشت قطبی و ... هستند. بایستی پاسخ قطبش سیستم را شبیه سازی و سپس با داده‌های تجربی برازش کرد [۸۴]. از رابطه ی بالا تنها تقریب مرتبه ی اول را در نظر می‌گیریم و آن را طوری تغییر می‌دهیم که قابل کاربرد در توصیف برهم کنش هر نوع اتم باشد و این برهم کنش را در تمامی فاصله‌ها به درستی محاسبه کند. به عبارت دیگر، از آنجا که نیروی وان در والس ناشی از برهم کنش‌های بلند برد است، هنگامی که فاصله‌ی بین دو سیستم کوچک باشد، چگالی الکترونی همپوشانی بیشتری دارد و وابستگی $R^{-\sigma}$ مناسب نیست. بنابراین بایستی یک تابع میرایی را به انرژی وان در والس اضافه کنیم. با در نظر گرفتن چنین تابعی حذف ضرایب مرتبه‌ی بالاتر C_8 و C_{10} که کوتاه برد هستند. تقریب مناسبی است. در نهایت E_{disp} را به صورت زیر بازنویسی می‌کنیم [۸۴].

(۳-۲۰)

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij})$$

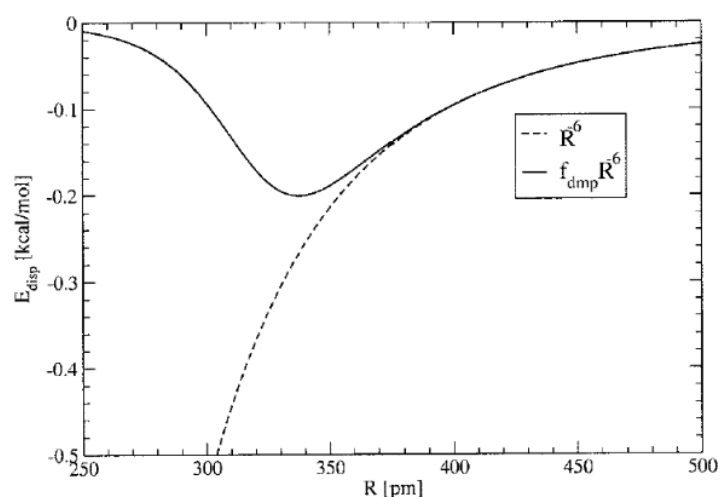
که در آن s_6 یک ثابت جهانی N_{at} تعداد اتم‌ها در سامانه، C_6^{ij} ضریب پراکندگی برای جفت اتم ij و مربوط به برهم کنش دو قطبی _ دو قطبی است [۸۵]. این ضرایب ارتباطی به چگالی الکترونی ندارند و وابسته به موقعیت هسته هستند. R_{ij} فاصله‌ی بین اتمی است. برای اجتناب از تکیه‌گی در مواردی که R کوچک است، تابع میرایی f_{dmp} که صورت یک تابع فرمی را داراست، به صورت زیر تعریف می‌شود [۸۲].

(۳-۲۱)

$$f_{dmp}(R) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha[R/R_0 - 1]}}$$

که R_0 جمع شعاع‌های وان در والس است [۸۶]. رابطه‌ی فوق به این دلیل انتخاب شده است که E_{disp} در مقادیر R کوچک به سرعت به سمت صفر میل کند تا پیوندهای معمولی تحت تأثیر این تصحیح قرار نگیرند. مقدار این تابع در مقادیر بزرگ R برابر با یک و در مقادیر کوچک برابر با صفر خواهد بود [۸۲]. شکل (۱-۳) نتیجه‌ی به کارگیری این جمله برای دو اتم کربن که در فاصله‌ی R از یکدیگر قرار دارند را نشان می‌دهد.

جدول (۱-۳) نتایج به کارگیری تصحیح نیمه تجربی وان در والس برای انرژی جذب و فاصله‌ی چند مولکول مختلف بر روی گرافین و بورن _ نیتريد^۱ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج DFT جذب بسیار ضعیفی را پیش‌بینی می‌کنند. از روی مقادیر مربوط به انرژی جذب و فاصله‌ی جذب به دست آمده توسط DFT می‌توان نتیجه گرفت که جذبی روی نداده است. نتایج DFT – D2 نسبت به پیش‌بینی‌های DFT کاملاً بهبود یافته‌اند، به طوری که فاصله‌ی جذب و انرژی جذب در محدوده‌ای است که می‌توان برای این مولکول‌ها جذب سطحی را متصور شد.



شکل ۱-۳ : سهم پراکندگی در پتانسیل برهم کنش دو اتم کربن در فاصله جدایی R . برای مقایسه، پتانسیل غیر میرا با خط چین نشان داده شده است [۸۷].

¹ boron nitride

جدول ۳-۱: مقایسه انرژی جذب و فاصله تعادلی جذب برای جذب مولکول های $B_3N_3H_6$ ، $C_3N_3H_3$ ، C_6H_6 بر

روی گرافین و بورن-نیتريد با استفاده از DFT و DFT-D2 [۸۸].

DFT-D2		DFT		مولکول	زیرلایه
d_{eq}	E_{ads}	d_{eq}	E_{ads}		
۳٫۲۶	-۰٫۴۱۶	۴٫۱۸	-۰٫۰۳۱	C_6H_6	گرافین
۳٫۱۶	-۰٫۴۰۳	۳٫۹۳	-۰٫۰۳۱	$C_3N_3H_3$	
۳٫۱۳	-۰٫۵۱۴	۴٫۱۴	-۰٫۰۳۴	$B_3N_3H_6$	
۳٫۰۹	-۰٫۴۸۷	۴٫۰۴	-۰٫۰۳۴	C_6H_6	بورن- نیتريد
۳٫۰۴	-۰٫۴۴۱	۳٫۹۴	-۰٫۰۳۲	$C_3N_3H_3$	
۳٫۰۷	-۰٫۵۷۲	۳٫۹۶	-۰٫۰۳۷	$B_3N_3H_6$	

۳-۷-۲- رهیافت ابتدا به ساکن

همان طور که در ابتدای این بخش بیان شد، برای توصیف نیروهای پراکندگی در فاصله های دور (جایی که سهم انرژی تبدالی تقریباً صفر می شود زیرا به صورت نمایی میرا می شود) بایستی سهم انرژی همبستگی را کاملاً دقیق محاسبه کنیم. رهیافت دیگری که به وسیله ی آن می توان بر هم کنش وان در والس را در نظر گرفت، رهیافت ابتدا به ساکن است که توسط دیون^۱ و همکاران گسترش یافته است [۸۹،۹۰]. در این روش انرژی کل با رابطه ی (۳-۲۲) داده می شود.

(۳-۲۲)

$$E_{vdW-DF}^{vdW-DF} = E_{DFT}^{GGA} - E_{xc}^{GGA} + E_x^{xdW-DF} + E_c^{LDA} + E_c^{NL}$$

که در آن E_{DFT}^{GGA} انرژی کل است که توسط یکی از تقریب های شیب تعمیم یافته برای تابعی انرژی _ تبدالی همبستگی تعیین می شود. در روش فوق سهم تبدالی E_{DFT}^{GGA} با تابعی تبدالی E_x^{xdW-DF} جایگزین می شود که نشانگر تبدالی هارتری_فوک است. به عنوان مثال این سهم در تقریب $vdW - DF1$ ^۲ از

¹ Dion

² van der Waals-Density Functional 1

تقریب تبادلی $revPBE^1$ و در تقریب $vdW - DF2^2$ از تقریب تبادلی PW96³ به دست می‌آید [۹۱] سهم همبستگی تقریب GGA با دو جمله آخر معادله‌ی فوق جایگزین می‌شود. که جمع انرژی همبستگی چگالی موضعی E_c^{LDA} و غیر موضعی E_c^{NL} به صورت زیر است.

(۳-۲۳)

$$E_c^{NL} = \frac{1}{2} \iint dr dr' n(\bar{r}) \varphi(\bar{r} - \bar{r}') n(\bar{r}')$$

که $n(\bar{r})$ چگالی الکترونی در نقطه‌ی $\bar{r}$ و $\varphi(\bar{r} - \bar{r}')$ تابعی است که به $(\bar{r} - \bar{r}')$ و چگالی در اطراف $\bar{r}$ و $\bar{r}'$ بستگی دارد. این تابع تأثیر بر هم کنش وان در والس در فاصله‌های دور به همراه میرایی در فاصله‌های نزدیک را در نظر می‌گیرد.

جدول (۳-۱) نتایج به کارگیری چند نمونه از تقریب‌های وان در والس مختلف برای گرافیت و مقایسه‌ی نتایج محاسباتی با داده‌های تجربی را نشان می‌دهد [۹۲]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تقریب PBE بدترین نتیجه را داده است. از تقریب‌های ابتدا به ساکن وان در والس سبب بهبود نتایج PBE شده‌اند، اما با این وجود، نتایج LDA در بهترین توافق با نتیجه‌ی تجربی است. این موضوع روشن می‌کند که باید کارهای نظری بیشتری برای گسترش تقریب‌های وان در والس صورت گیرد تا نتایج دقیق‌تری حاصل شود.

۳-۸- روش‌های حل معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم

کدهای زیادی وجود دارند که از روش DFT برای محاسبات ساختار الکترونی مواد استفاده می‌کنند [۹۳-۹۵]. تفاوت اساسی بین کدها در تقریب‌های به کار گرفته در آنها و عموماً مربوط به مجموعه پایه است توابع موج کوهن شم را بر اساس آن بسط داده می‌شود. این مجموعه پایه‌ها به سه گروه عمده تقسیم می‌شوند

¹ revised Perdew–Burke–Ernzerhof

² van der Waals-Density Functional 2

³ Perdew-Wang 96

۱- روش پایه‌های غیر جایگزیده امواج تخت (PW) : کدهایی نظیر VASP, QuantumEspresso و غیره بر این مبنا می‌باشد.

۲- روش پایه‌های جایگزیده: از جمله توابع ، Gquassian ، مانند کد Gaussian و اوربیتال اتمی نظیر کد SIESTA و غیره.

۳- روش هیبریدی و ترکیبی کره‌های اتمی ، نظیر اوربیتال مافین- تین خطی. این روش تلفیقی از دو روش بالا است که دو نوع پایه استفاده می‌کنند. کد محاسباتی WIEN2K بر این روش استوار است که برای بدست آوردن نتایج دقیق، انتخاب یک پایه مناسب ضروری است. همانطور که ذکر شد یکی از مجموعه های پایه‌های انتخابی ممکن، امواج تخت می‌باشد برای سیستم‌های دوره‌ای، مجموعه پایه‌های امواج تخت انتخابی مناسب به نظر می‌رسد.

۳-۸-۱ کد SIESTA

کد سیستا بر مبنای روش دوم ، یعنی بسط تابع موج کوهن-شم بر مبنای ترکیب خطی از اوربیتال‌های جایگزیده‌ی اتمی و تقریب شبه پتانسیل برای توصیف الکترون‌های مغزی و هسته می‌باشد. که در اینجا به طور مختصر توصیفی از کد SIESTA را ارائه می‌دهیم.

۳-۸-۱-۱ مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال اتمی

در کد SIESTA، برای حل معادله‌ی کوهن-شم از ترکیب خطی اوربیتال های اتمی جایگزیده به عنوان مجموعه پایه به منظور بسط، استفاده می‌شود. این اوربیتال‌های اتمی می‌توانند به صورت حاصل ضربی از یک بخش شعاعی در یک بخش هماهنگ گروهی نوشته شوند:

$$\Phi_{lmn}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3-24)$$

که $R_{n,l}$ یک بخش شعاعی برای اوربیتال n و $Y_{l,m}$ یک هماهنگ کروی حقیقی برای تکانه زاویه‌ای اوربیتالی L و عدد کوانتومی مغناطیسی m می‌باشد. تابع شعاعی فراتراز یک شعاع خاص r_c صفر می‌شود یعنی $R_{n,l}(r_c) = 0$. بر خلاف امواج تخت نتایج، دقیق برای سیستم داده شده بر مبنای اوربیتال‌های اتمی، وابسته به اندازه و شکل پایه‌هاست. اندازه‌ی تعداد پایه‌ها بر مبنای (ξ) چندگانه می‌باشد که می‌توان برای هر L, m ، تعداد اختیاری از توابع شعاعی بدون گره استفاده کرد که اوربیتال‌های زتای مرتبه بالاتر گفته می‌شود [۹۶]. هر اوربیتال زتای ξ مربوط به هماهنگ‌های کروی مشابه و مشترک با توابع شعاعی متفاوت می‌باشد. در اینجا به معرفی مجموعه اندازه پایه‌های متفاوت که در SIESTE موجود می‌باشد پرداخته می‌شود.

۳-۸-۱-۲ مجموعه پایه‌ها

انتخاب یک پایه‌ی مناسب برای به دست آوردن نتایج دقیق الزامی است. رایج‌ترین آن‌ها در سیستم‌های دوره‌ای و متناوب، امواج تخت است که هم یک انتخاب طبیعی است و هم مزایای متعددی نیز دارد از جمله، عدم وجود خطای بر هم نهی مجموعه‌ی پایه^۱، دقت بالا با افزایش تعداد امواج، سازگاری با شرایط سیستم تناوبی و به کارگیری ساده آن‌ها، از طرفی امواج تخت در مرکز هسته واقع نشده اند بلکه در سرتاسر فضا پخش شده‌اند و در کل سلول بدون حضور هیچ باری تکثیر می‌شوند، بنابراین استفاده از مجموعه پایه‌ی امواج تخت برای محاسبات شبکه‌ای ساختار الکترونی در یک سیستم دوره ای بزرگ، حجم محاسبات را شدیداً افزایش می‌دهد بنابر این مدل بستگی قوی^۲ که اوربیتال‌های اتمی را به عنوان توابع پایه جایگزیده (LCAO) در نظر می‌گیرد انتخاب مناسبی است. اساس کار در SIESTA این است که توابع پایه می‌توانند به هر شکلی باشند، اما باید یک بسط شعاعی محدود و

^۱Basis set superposition Error

^۲Strongly correlated model

متناهی داشته باشند. پس اوربیتال‌های اتمی به صورت ترکیبی از توابع شعاعی و یک هماهنگ کروی نوشته می شود:

$$\phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3-25)$$

که $R_{n,l}$ یک تابع شعاعی برای اوربیتال n و $Y_{l,m}$ یک هماهنگ کروی حقیقی برای تکانه زاویه‌ای اوربیتالی l و عدد کوانتومی مغناطیسی m می‌باشد. از طرفی چون تابع شعاعی در فراتر از شعاع خاص r_c صفر می شود پس شرط محدود بودن بسط توابع لحاظ می شود .

۳-۱-۸-۳- تعداد پایه‌ها

دقت نتایج در یک سیستم علاوه بر شکل ، به تعداد پایه‌ها نیز وابسته است. تعداد پایه‌ها را می‌توان با استفاده از مجموعه‌ی پایه چندگانه زتا (ξ) بسط داد. هر اوربیتال ξ به هماهنگ کروی مشابهی مربوط می شود با این تفاوت که توابع شعاعی مختلفی دارند ، یعنی به ازای توابع شعاعی ۱ و ۲ و ۳ به ترتیب زتای یگانه یا SZ و زتای دوگانه یا DZ و زتای سه گانه یا TZ هستند [۹۷] .

اوربیتال‌های زتای یگانه^۱، آرایش الکترون‌های لایه ظرفیت را پوشش می‌دهند که شامل پوسته‌های باز^۲ و گاه پوسته‌های بسته مانند لایه d در عناصر واسطه می‌شوند. و اوربیتال‌های ξ دوگانه^۳، به دلیل شکافت مجموعه‌ی پایه‌ی Gaussian ساخته می‌شوند. علاوه بر این می‌توان برای تغییر شکل ناشی از تشکیل پیوند در مولکول‌ها یا بلورها، توابع قطبش^۴ را نیز در نظر گرفت. تابع یک تکانه زاویه‌ای^۵ دارند که یک واحد بالاتر از حداکثر فضای اشغال شده در اتم می‌باشد یعنی از اوربیتال‌های p می‌توان برای قطبی کردن اوربیتال‌های s و از اوربیتال‌های d می‌توان برای قطبی کردن اوربیتال‌های p استفاده نمود.

^۱Single zeta

^۲Open shells

^۳Double shells

^۴Polarization function

^۵Angular momentum

اضافه کردن توابع پولاریزاسیون در پایه را با P نمایش می دهند. مثلاً DZP یعنی توابع پولاریزاسیون ξ دوگانه که معمولاً در محاسبات ساختاری سیستم‌ها نتایج با کیفیت‌تری را می دهد.

۳-۸-۱-۴- اوربیتال‌های زتای یگانه (SZ)

مجموعه پایه‌ی زتای یگانه (SZ)، آرایش الکترونی لایه ظرفیت را پوشش می دهد که محتوای همه پوسته‌های باز و در بعضی مواقع پوسته‌های بسته با انرژی بالا از قبیل لایه d در عناصر واسطه می باشد. این توابع پایه توسط حل معادله شعاعی شرودینگر برای اتم با پتانسیل محدود کننده بدست می آید.

۳-۸-۱-۵- اوربیتال‌های زتای دوگانه (DZ)

اوربیتال‌های زتای دوگانه (DZ) با توجه به ادامه روند شکافت مجموعه پایه‌ی Gaussian ساخته می شود. اوربیتال شکافت، توسط ساختن پایه‌ی اوربیتالی تحلیلی که به آرامی در شعاع r_{split} ، اوربیتال زتای اولیه را منطبق کند، به دست می آید شکل تابع استفاده شده برای اوربیتال شکافت به صورت زیر می باشد:

$$R_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^{l(a_l - b_l r^2)} & \text{if } r < r_l^{split} \\ R_l^{1\xi}(r) & \text{if } r \geq r_l^{split} \end{cases} \quad (3-26)$$

ثابت‌های b_l, a_l با استفاده از پیوستگی توابع موج و مشتقات آن‌ها در r_l^{split} تعیین می شوند. تابع شعاعی دومین زتا ξ یعنی $R_l^{2\xi}$ در $r \geq r_l^{split}$ دنباله‌ای مشابه اولین زتا ξ دارد. شعاع شکافت r_l^{split} ، توسط پارامتر نرم شکافت تعیین می شود. این پارامتر، شعاع انطباق (r_m) یک اوربیتال تحلیلی که اوربیتال زتای اولی را به پایه‌ی زتای دوگانه می شکافت، پیدا می کند. شعاع انطباق r_m ، با مشخص کردن اینکه روند شکافت اوربیتال نسبت به روند اوربیتال زتای اولی باید دارای مقدار نرم شکافت^۱ باشد، تعیین می شود. مقدار معتبر نرم شکافت در بازه‌ی بین ۰ تا ۱ (به غیر از شامل شدن خود ۰ و ۱) قرار دارد. r_c ،

^۱ Split-norm

شعاع محدود کننده ی اوربیتال زتای اولی و r_m ، شعاع محدود کننده ی اوربیتال زتای دومی می باشد. مقدار r_c ، توسط انرژی برانگیختگی و مقدار r_m ، توسط پارامتر نرم شکافت کنترل می شود.

۳-۸-۲ شبه پتانسیل

پتانسیل کولنی قوی و الکترون های مغزی به شدت مقید در اتم ها باعث تغییراتی بسیار سریع در توابع موج با تعداد زیادی گره می شوند. در نتیجه به تعداد زیادی توابع پایه برای توصیف نیاز داریم. برای کاهش تعداد توابع پایه از روش شبه پتانسیل استفاده می کنیم. برای کاهش تعداد حالت ها در محاسبات می توان الکترون های یک اتم را به الکترون های ظرفیت و مغزی تقسیم کرد.

الکترون های ظرفیت الکترون هایی هستند که پوسته های خارجی اتم را اشغال می کنند و مسئول پیوندهای شیمیایی می باشند. بنابراین خواص الکترون این حالت به میزان بسیار زیادی به محیط شیمیایی آن ها بستگی دارد. اما الکترون های مغزی الکترون هایی هستند که پوسته های داخلی اتم و نزدیک به هسته را اشغال می کنند و در پیوندهای شیمیایی مشارکت ندارند.

خواص الکترونی این حالت ها به میزان بسیار جزئی به محیط شیمیایی آن ها بستگی دارد. پس می توان فرض کرد که پتانسیل الکترون های مغزی مستقل از محیط است. در نتیجه می توان الکترون های مغزی را از محاسبات حذف کنیم و فقط الکترون های ظرفیت را در نظر بگیریم. پس می توان پتانسیل ناشی از الکترون های مغزی و ظرفیت در جامدات توسط چگالی بار در ناحیه ی پیوند تعیین می شوند، نیاز به توصیف چگالی بار در نزدیکی هسته وجود ندارد بنابراین می توان این پتانسیل موثر را با شبه پتانسیل V_{PP} ، جایگزین کرد تا از تکینگی در هسته جلوگیری شود. در نتیجه در فواصل دورتر از هسته پتانسیل صحیح را ایجاد کند. به اتمی که هسته و الکترون های مغزی آن توسط شبه پتانسیل جایگزین شود شبه اتم می گویند. در SIESTA شبه پتانسیل های ترولیر-مارتین استفاده می شود [۹۸].

۳-۸-۳ نقاط ویژه K

گفته شد که برای استخراج بسیاری از خواص بلور نظیر چگالی و انرژی نیاز به محاسبه انتگرال توابع تناوبی نظیر $f(k) = f(k + G)$ در سرتا سر ناحیه اول بریلوئن داریم که به صورت زیر است:

$$\bar{f} = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int f(k) dk = \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int f(k) dk = \frac{1}{N_k} \sum_k f(k) \quad (3-27)$$

که: Ω_{BZ} : حجم یاخته بسیط در فضای k و N_k : تعداد نقاط و Ω_{cell} : حجم یاخته بسیط در فضای r و d : تعداد ابعاد بلور و $\bar{f}$: میانگین f به ازاء هر K و یا معادل آن میانگین f به ازاء هر یاخته بسیط در فضای معمولی است.

واقعیت آن است که می توان انتگرال اخیر را به جای آن که در کل BZ محاسبه نماییم تنها به ازاء چند k خاص محاسبه و با تقریب خوبی همان $\bar{f}$ را به دست آوریم. با مثالی موضوع را توضیح می دهیم. فرض کنید هدف محاسبه انتگرال زیر باشد:

$$I_1 = \int_0^{2\pi} dk \sin(k) = \cos k = \cos(2\pi) - \cos(0) = 1 - 1 = 0 \quad (3-28)$$

بنابراین با محاسبه دقیق جواب این انتگرال $I_1 = 0$ حاصل می شود.

حال می توان همین جواب $I_1 = 0$ را به طریق دیگری نیز به دست آورد و آن این است که مقدار انتگرال (عبارت زیر علامت انتگرال) را به ازاء یک K میانگین $k = \pi$ محاسبه نماییم:

$$f_1(k) = \sin(k) \rightarrow \sin(k = \pi) = 0 \quad (3-29)$$

این قاعده در حالت کلی نیز درست است و ما می توانیم انتگرال عبارت های تناوبی را به جای محاسبه دقیق در فضای K ، تنها با انتخاب چند K خاص، با تقریب خوبی محاسبه نماییم. در کد SIESTA انتخاب نقاط از روش منخارست- پک^[۹۹]. برای نمونه گیری در فضای بریلوئن استفاده می شود و انتگرال روی تعداد کمی نقاط k با شاخص وزنی W تقریب زده می شود. شبکه بندی در این

^۱Monkhorst- Pack

روش در حالت کلی به صورت $N \times M \times K$ می باشد که پارامترها عدد صحیح و $N, M, K \neq 0$ می باشند و به منظور شبکه بندی فضای وارون در راستاهای مختلف به کار می روند. برای ساختارهای یک بعدی مثل نانولوله ها با یک درجه آزادی در راستای $\vec{c}$ و محدودیت در دو راستای دیگر به صورت $1 \times 1 \times 1$ و N برای ساختارهای دو بعدی دو درجه آزادی در راستای $\vec{b}$ و $\vec{c}$ و در یک راستای دیگر به صورت $1 \times M \times N$ و برای ساختارهایی که دارای سه درجه محدودیت در سه راستای $\vec{a}$ و $\vec{b}$ و $\vec{c}$ مانند مولکول ها به صورت $1 \times 1 \times 1$ انجام می شود که همان نقطه Γ در منطقه بریلوئن می باشد. بنابراین هر چه سلول و ساختار مورد بررسی، ابعاد بزرگتری در فضای حقیقی داشته باشد، فضای وارون آن (منطقه بریلوئن) ابعاد کوچکتری خواهد داشت و بالعکس. بنابراین با کوچکتر شدن فضای وارون به تعداد مش بندی و نقاط K کمتری در منطقه بریلوئن نیازمندیم.

فصل چهارم

نتایج

بررسی خواص فیزیکی جذب سطحی مولکول های گازی روی نانو صفحات اکسید روی

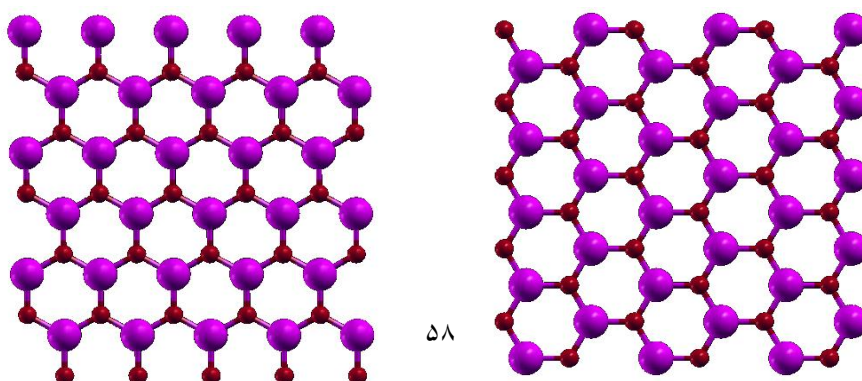
ZnO

۴-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی خواص فیزیکی نانو صفحه‌های اکسید روی و جذب گازهای آلاینده C_2N_2 -HCL-CNCl-H₂S-HCN روی سطح این نانو صفحه‌ها می‌پردازیم. هدف این پروژه بررسی تأثیر جذب سطحی گازهای مختلف بر خواص ساختاری و الکترونی نانو صفحه‌ها و دست یافتن به پایدارترین موقعیت جذب گازهای مورد بررسی روی نانو صفحه‌های اکسید روی است. محاسبات ما در چارچوب نظریه تابع چگالی با کد محاسباتی SIESTA انجام گرفته است. در این فصل ابتدا بهینه‌سازی داده‌های ورودی را برای محاسبات بعدی انجام می‌دهیم، سپس به بررسی داده‌های خروجی برای نانو صفحه‌های خالص ZnO مورد نظرمی‌پردازیم. پس از بررسی خواص نانو صفحه‌های خالص، کار مدل‌سازی جذب را انجام می‌دهیم و با محاسبه انرژی جذب حالت‌های مختلفی که مولکول‌ها می‌توانند بر روی سطح نانو صفحه‌ها جذب شوند، بهینه‌ترین و پایدارترین حالت انتخاب می‌شود. پس از آن تأثیر جذب بر خواص ساختاری و الکترونی نانو صفحه‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد و به محاسبه‌ی میزان گاف نواری و میزان بار انتقالی پس از جذب می‌پردازیم.

۴-۲ نانو صفحه‌های اکسید روی انتخاب شده

ساختارهایی که برای این تحقیق انتخاب شده‌اند، نانو صفحه زیگزاگ اکسید روی (۵،۰) که شامل تعداد ۳۰ اتم اکسیژن و ۳۰ اتم روی می‌باشد و همچنین نانو صفحه دسته‌صندلی (۳،۳) که شامل تعداد ۳۰ اتم اکسیژن و ۳۰ اتم روی می‌باشد. جهت مقایسه‌ی نتایج نوع نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) با نوع دسته‌صندلی از نانو صفحه (۳،۳) استفاده کردیم، چرا که از نظر اندازه طول و عرض نانو صفحه قابل مقایسه با نوع (۵،۰) می‌باشد. شکل (۴-۱) شمایی از ابر سلول این دو نوع نانو صفحه را نشان می‌دهد.



(الف)

(ب)

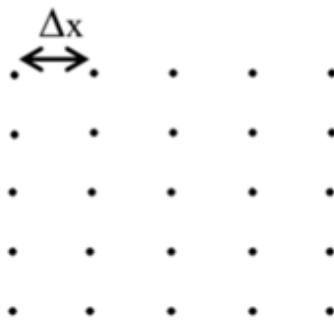
شکل ۴ - ۱: شمایی از ابر سلول اکسید روی (الف) نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰) (ب) نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳)

۳-۴ بهینه سازی پارامترها

در ابتدا قبل از ورود به بحث در مورد محاسبات انجام شده و نتایج، باید تعدادی از پارامترها را به منظور کاهش در زمان محاسبات، افزایش دقت و سرعت همگرایی بهینه کرد. این پارامترها شامل انرژی قطع و تعداد نقاط K در فضای وارون است که به اختصار توضیحی در مورد هر یک اشاره خواهیم کرد. در این تحقیق مطالعات با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) به کمک کد محاسباتی SIESTA و تقریب نیروی وان دروالس (VDW) انجام شده است.

۱-۳-۴ انرژی قطع

این پارامتر، چگالی نقاط شبکه حقیقی^۱ را تعریف می‌کند و مقدار آن توسط کاربر، بصورت یک انرژی وارد می‌شود، این مقدار به صورت پیش فرض 100RY است. انرژی قطع به طور ضمنی مولفه Δx (فاصله بین نقاط در شبکه بندی حقیقی) معادله موج تخت قطع^۲ (معادله ۴-۱) را تعریف می‌کند.



شکل ۴-۲: فضای حقیقی شبکه بندی شده

¹ Real-space grids

² Plane wave cut-off

$$K_c = \frac{\pi}{\Delta X} \quad E_{cut} = \frac{k_c^2 \hbar^2}{2m_e} \quad \text{if } m, h=1 \quad \Delta X = \frac{\pi}{\sqrt{2E_{cut}}} \quad (4-1)$$

که در آن K_c بردار موج تخت قطع و E_{cut} انرژی قطع و m_e جرم الکترون می باشد، بنابراین مش قطع مربوط به دقت فضای شبکه حقیقی است. هر چه مقدار انرژی قطع بیشتر شود، در شبکه‌ی حقیقی فاصله‌ی نقاط کمتر، و تعداد آنها بیشتر می شود، در نتیجه تعداد بیشتری از آنها در انتگرال گیری روی این فضا مشارکت می کنند و این باعث افزایش دقت انتگرال گیری در شبکه‌ی حقیقی می شود.

۴-۳-۲ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

در یک جامد تناوبی نا محدود، تعداد اتم ها و در نتیجه تعداد الکترون ها بسیار زیاد است. از آنجا که توابع موج تک ذره‌ای روی همه‌ی جامد گسترده اند، باید برای محاسبه‌ی کمیت‌هایی مثل چگالی بار $n(r)$ در نقطه‌ی r ، تعداد زیادی توابع موج که به صورت محدود در فضا گسترده اند، محاسبه شوند. با استفاده از قضیه‌ی بلوخ (معادله ۴-۲) می توانیم مساله‌ی محاسبه $N_e \sim 10^{23}$ تعداد تابع موج تک ذره‌ای $\Psi_i\left(\frac{1}{r}\right)$ را به مساله‌ی $\Psi_{nk}\left(\frac{1}{r}\right)$ در منطقه اول بریلوئن و به ازای تعداد محدودی نوار کاهش دهیم.

$$\Psi_n(K^U r^l + R^{UL}) = \Psi_n(K^U \cdot r^{ul}) e^{(i K^U R^{UL})} \quad (4-2)$$

از آن جا که توابع موج مربوط به نقاط K که نزدیک هم هستند بسیار مشابه اند، می توان انتگرال گیری (که در بخش انرژی قطع توضیح داده شد) روی همه‌ی نقاط k را با جمع روی مجموعه‌ی ناپیوسته‌ای از نقاط k تقریب زد. اگر چه اصولاً باید توابع موج به ازای تمام نقاط k در منطقه‌ی اول بریلوئن را بدانیم، اما در عمل کافی است توابع موج در تعداد محدودی از این نقاط را داشته باشیم. برای انتگرال گیری روی این نقاط، باید فضای وارون را شبکه بندی کنیم. روش های متعددی برای ایجاد شبکه نقاط K در مراجع ارائه شده است، روشی که در کد SIESTA از آن بهره می بریم روش

منخارستپک می‌باشد. شبکه بندی در راستاهای آزادی و دوره ای ساختار انجام می‌پذیرد که در حالت کلی به صورت $N \times M \times K$ می‌باشد. این پارامترها اعداد صحیح ($K, M, N \neq 0$) به منظور شبکه بندی فضای وارون در راستاهای مختلف می‌باشند. برای سیستم هایی با سه درجه آزادی مثل سیستم های کپه‌ای که بردارهای شبکه‌ی یکسان ($c=b=a$) دارند به صورت ($N \times N \times N$) برای شبکه‌های دو بعدی مثل گرافن ها با دو درجه آزادی در راستای a, b و درجه محدودیت در راستای c به صورت ($N \times N \times 1$)، برای ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همانند نانولوله‌ها، نانوسیم ها و نانو ریبون ها با درجه آزادی در راستای c به صورت ($1 \times 1 \times N$) و برای ساختارهایی با سه درجه محدودیت در سه راستای a, b, c همانند مولکول ها به صورت $1 \times 1 \times 1$ انجام می‌پذیرد. هر چه سلول و ساختار مورد بررسی ما ابعاد بزرگتری در فضای حقیقی داشته باشد، فضای وارون آن (منطقه بریلوئن) متناسباً ابعاد کوچکتری خواهد داشت و بالعکس .

۳-۳-۴ تعیین پارامترهای ورودی نانوصفحه ZnO خالص زیگزاگ و دسته صندلی

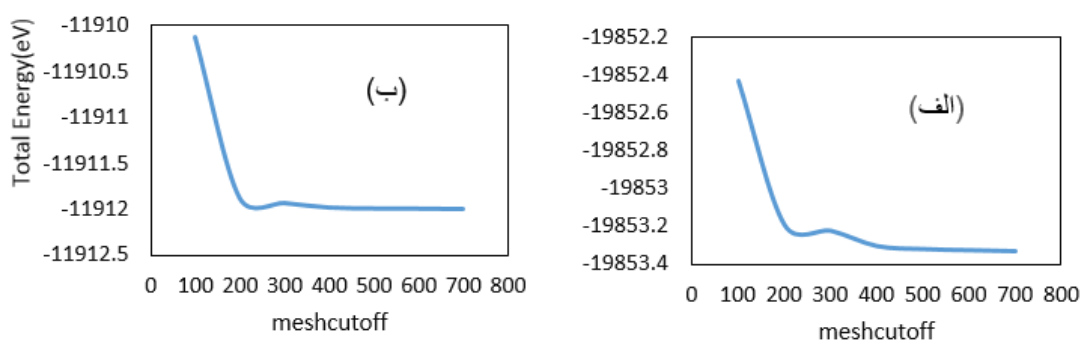
۳-۳-۴-۱ انرژی قطع

از بین نانوصفحات زیگزاگ ($n, 0$) و دسته صندلی (n, n) خالص ZnO، محاسبات روی نانوصفحه دسته صندلی ($3, 3$) و نانو صفحه زیگزاگ ($5, 0$) انجام شده است. ابر سلول این دو نانوصفحه طوری انتخاب شده‌اند که اولاً طول هر دو نانوصفحه تقریباً یکسان و همچنین هر دو نانوصفحه دارای تعداد اتم‌های یکسان باشند به این منظور نانو صفحه واحد ($5, 0$) در راستای محور z سه برابر و نانو صفحه واحد ($3, 3$) را پنج برابر کردیم. انتخاب درست پارامتر انرژی قطع، باعث افزایش سرعت محاسبات و افزایش سرعت همگرایی و افزایش دقت در امر محاسبات و کاهش خطا می‌شود. به منظور یافتن انرژی قطع بهینه شده، به ازای تعداد نقاط قطع K معین و همچنین دیگر پارامترها به غیر از انرژی قطع در فایل ورودی، پارامترهای ورودی دیگر را نیز دقیق و بالا در نظر گرفتیم تا خطایی در محاسبات صورت نگیرد، و با

تغییر دادن انرژی قطع در هر مرحله، به بررسی انرژی قطع‌های متفاوت پرداختیم. نتایج حاصل شده برای دو نوع نانوصفحه‌ی خالص، در جدول ۴-۱ و شکل ۴-۳ گزارش شده است.

جدول ۴-۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانوصفحه خالص (۵,۰) و نانوصفحه خالص (۳,۳)

انرژی قطع (Ry)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
انرژی کل (۵,۰)(eV)	-۱۹۸۵۲/۴۳۰	-۱۹۸۵۳/۱۹۳	-۱۹۸۵۳/۲۲۳	-۱۹۸۵۳/۴۳۰	-۱۹۸۵۳/۳۲۰	-۱۹۸۵۳/۳۲۶	-۱۹۸۵۳/۳۳۱
انرژی کل (۳,۳)(eV)	-۱۱۹۱۰/۱۲۵	-۱۱۹۱۱/۸۷۹	-۱۱۹۱۱/۹۳۲	-۱۱۹۱۱/۹۸۱	-۱۱۹۱۱/۹۹۱	-۱۱۹۱۱/۹۹۳	-۱۱۹۱۱/۹۹۷



شکل ۴-۳: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل الف) نانوصفحه خالص (۵,۰) ب) نانوصفحه خالص (۳,۳)

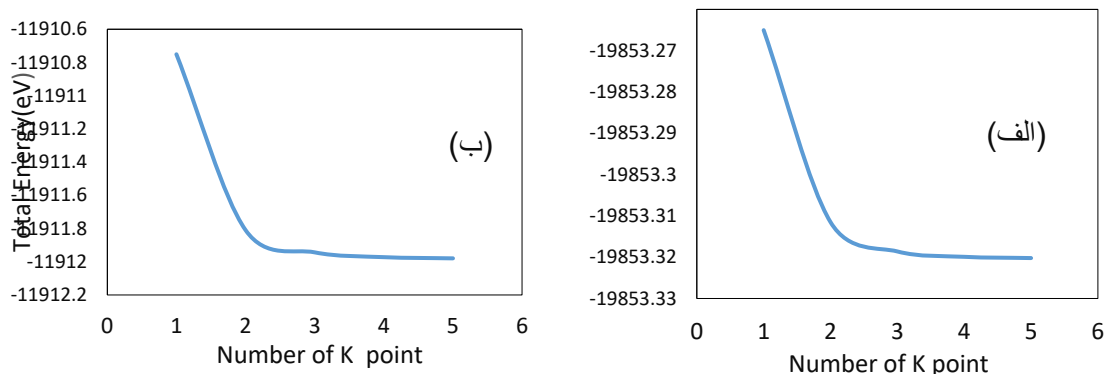
با توجه به جدول ۴-۱ و شکل ۴-۳ تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانوصفحه‌ی زیگزاگ ZnO (۵,۰) تقریباً از ۴۰۰ Ry به بعد مقادیر انرژی یکسان است و برای نانوصفحه‌ی دسته‌صندلی ZnO (۳,۳) تقریباً از ۳۰۰ Ry به بعد مقادیر انرژی یکسان می‌باشد و بنابراین در محاسبات مقدار ۴۰۰ Ry را برای نانوصفحه ZnO (۵,۰) و مقدار ۳۰۰ Ry را برای نانوصفحه دسته‌صندلی ZnO (۳,۳) را به عنوان انرژی قطع بهینه انتخاب کرده‌ایم.

۲-۳-۳-۴ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

به دلیل زیاد بودن اعداد و اتم‌ها و نیز تعداد الکترون‌ها در یک جامد تناوبی و از آنجا که توابع موج تک ذره‌ای روی کل جامد گسترش پیدا کرده است باید برای محاسبه کمیت‌هایی مثل چگالی بار $n(r)$ در نقطه r ، تعداد زیادی توابع موج که به صورت محدود در فضا گسترده شده است، محاسبه شود. راستای آزادی در حالت کلی برای شبکه بندی یک ساختار به صورت $(N \times M \times K)$ می‌باشد. که برای ساختارهای دو بعدی مانند نانو صفحات با دو درجه آزادی به صورت $(1 \times N \times M)$ می‌باشد. بعد از بهینه سازی انرژی قطع، مرحله بعدی بهینه سازی تعداد نقاط K در هر راستا از فضای وارون است. از آنجا که ساختار مورد نظر نانوصفحه است و دو بعدی می‌باشد، شرایط مرزی اعمال شده به این صورت است که از سه راستای a, b, c در یک راستای a به اندازه کافی خلا منظور شده تا از هر هم‌کنش در این راستا جلوگیری شود. حال همانند بهینه سازی انرژی قطع ابتدا تمامی پارامترها از جمله انرژی قطع بهینه شده را در فایل ورودی وارد می‌کنیم و با توجه به راستای آزادی نانو صفحه که به صورت $1 \times N \times N$ با تغییر دادن N در هر مرحله و بررسی انرژی کل مقدار بهینه را برای بردار شبکه بندی پیدا می‌کنیم. لازم به ذکر است که از این دو پارامتر بهینه شده برای محاسبات بعدی استفاده نموده‌ایم. نتایج برای هر دو نانوصفحه خالص در جدول ۲-۴ و شکل ۴-۴ گزارش شده است.

جدول ۲-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای نانوصفحه خالص $(5,0)$ و نانوصفحه خالص $(3,3)$

تعداد نقاط K	2×2	3×3	4×4	5×5	6×6
انرژی کل eV (5,0)	-۱۹۸۵۳/۲۶۵۰۳	-۱۹۸۵۳/۳۱۱۵	-۱۹۸۵۳/۳۱۸۶	-۱۹۸۵۳/۳۱۹۹	-۱۹۸۵۳/۳۲۰۲
انرژی کل eV (3,3)	-۱۱۹۱۰/۷۵۰۸۳	-۱۱۹۱۱/۸۰۹۱	-۱۱۹۱۱/۹۴۳۲	-۱۱۹۱۱/۹۷۲۱	-۱۱۹۱۱/۹۷۹۳



شکل ۴-۴: نمودار تعداد نقاط K بر حسب انرژی کل (الف) نانوصفحه خالص (۵,۰) (ب) نانوصفحه خالص (۳,۳) با توجه به جدول ۴-۲ و شکل ۴-۴، تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای نانوصفحه دسته صندلی (۳,۳) و نانوصفحه زیگزگ (۵,۰) ZnO از ۳ به بعد مقادیر یکسان است. و بنابراین در محاسبات برای N زیگزگ و دسته صندلی مقدار ۳ را به عنوان تعداد نقاط K بهینه انتخاب گردید.

۴-۳-۳-۳ مجموعه پایه‌ها

یکی دیگر از کمیت‌هایی که به افزایش دقت در محاسبات کمک می‌کند انتخاب یک پایه مناسب به ازای اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده ساختار مورد نظر است. همان‌طور که در فصل سوم توضیح داده شده است، کد SIESTA توابع موج تک ذره‌ای کوهن-شم را بر حسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد. پایه‌های اتمی می‌تواند وسط تعدادی از پایه‌های چندگانه زتا بسط داده شود زتای دوگانه قطبیده (DZP^1) عموماً جوابی با کیفیت بالا با هزینه محاسباتی کم و در کمترین زمان فراهم می‌کند. پس در تمام محاسبات از این پایه به ازای اوربیتال‌های اتمی، استفاده کرده‌ایم.

¹ Double Zeta

۴-۴ بررسی خواص فیزیکی نانو صفحه‌های خالص ZnO (زیگزاگ و دسته صندلی)

۴-۴-۱ بهینه‌سازی ساختارها

بعد از بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، اولین عملی که باید قبل از بررسی خواص الکترونی انجام بگیرد، بهینه سازی ساختار و موقعیت اتم ها می باشد. در این قسمت توسط رهیافت دینامیک مولکولی (MD) به مطالعه دینامیک یونی و نیروهای بین اتمی پرداخته می شود. روش‌های دینامیک مولکولی متفاوتی برای این امر وجود دارد، ولی در محاسبات از روش شیب همیوگ (CG) استفاده شد که توسط آن موقعیت و جایگاه‌های اتمی دائما تغییر می کنند تا زمانی که انرژی کل ساختار و سیستم به ازای موقعیت اتم ها و یون ها، کمینه شود ادامه می یابد. دقت نیروی بین اتمی و بیشینه تغییرات آن، به‌عنوان پارامتر ورودی تعریف می شود. با بهینه کردن ساختار می‌توان به جایگاه‌های اتمی، ثابت‌های شبکه‌ی تعادلی و همچنین طول پیوندهای اتمی، به منظور بررسی خواص الکترونی دست یافت. مهم ترین پارامترهای ورودی در نظر گرفته شده برای محاسبات نانو صفحه‌های خالص اکسید روی (دسته صندلی و زیگزاگ) در جدول ۴-۳ و ۴-۴ آمده است.

جدول ۴-۳: پارامترهای ورودی محاسبات ، برای نانوصفحات دسته صندلی (۳،۳) ZnO خالص

تقریب کد $\Leftarrow$	شبه پتانسیل	روش دینامیکی مولکولی (MD) $\Leftarrow$	شیب همیوگ (CG)
تابعی همبستگی-تعادلی $\Leftarrow$	VDW(BH)	همگرایی نیرو $\Leftarrow$	0.4 eV/ang
بردار شبکه بندی فضای K $\Leftarrow$	$1 \times 3 \times 3$	مجموعه پایه‌ها $\Leftarrow$	دوگانه قطبیده (DZP)
انرژی قطع $\Leftarrow$	300 Ry	همگرایی چگالی بار	10^{-5}

جدول ۴-۴: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانوصفحه‌های زیگزاگ (۵،۰) ZnO خالص

تقریب کد $\Leftarrow$	شبه پتانسیل	روش دینامیکی مولکولی (MD) $\Leftarrow$	شیب همیوگ (CG)
تابعی همبستگی-تبادلی $\Leftarrow$	VDW(BH)	همگرایی نیرو $\Leftarrow$	$\bullet / 0.4 \text{ eV/ ang}$
بردار شبکه بندی فضای K $\Leftarrow$	$1 \times 3 \times 3$	مجموعه پایه‌ها $\Leftarrow$	دو گانه قطبیده (DZP)
انرژی قطع $\Leftarrow$	۴۰۰ Ry	همگرایی چگالی بار	10^{-5}

۴-۴-۲ خواص ساختاری نانو صفحه های خالص ZnO

۴-۴-۲-۱ ثابت شبکه

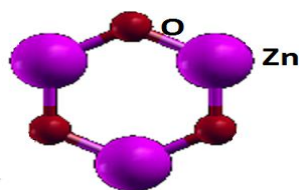
در کد محاسباتی SIESTA، یک سیستم تناوبی توسط تخصیص یک سلول واحد با سه بردار شبکه و تعیین مکان اتم‌ها در داخل این سلول تعیین می شود. اگر سیستم مورد نظر دارای محدودیت ابعادی باشد، با اعمال خلاء مناسب در راستاهای محدودیت، می توان شرایط مرزی مناسب را اعمال کرد و از برهم کنش اتم‌ها در آن راستاها صرف نظر کرد. از آنجا که سیستم مورد بررسی ما نانو صفحات زیگزاگ و دسته صندلی دارای ساختار دو بعدی می باشند، لذا برای هر دو نوع نانو صفحه بررسی شده، در یک راستای (a) خلاء مناسب در نظر گرفته شده است. و راستای (c) راستای دوره‌ای در نظر گرفته شده است. در نهایت برای واهلش ساختارها از روش شیب همیوگ (CG) بهره برده شد. در فرآیند واهلش ساختارها گزینه تغییر پارامترهای شبکه فعال شد، بدین منظور که طی این فرآیند هم پارامترهای شبکه و هم موقعیت اتم‌های داخل شبکه توأمأً بهینه شوند. از آنجا که در یک راستا خلاء در نظر گرفته شد پارامترهای شبکه که قابل بررسی می باشد، پارامتر محوری شبکه c، b می باشند. در این تحقیق برای مقایسه بهتر نتایج نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) و دسته صندلی (۳،۳) استفاده کردیم زیرا گرچه از نظر کایرالیته متفاوت هستند اما از نظر ثابت شبکه تقریباً با هم مساوی هستند. پارامتر شبکه c، b نانو صفحه ها در جدول ۴-۵ گزارش شده است.

جدول ۴-۵: پارامترهای ثابت شبکه در راستای محوری c.b نانو صفحات خالص ZnO

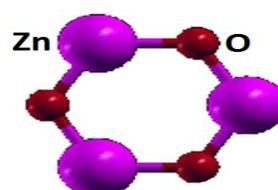
ثابت شبکه c ($^{\circ}$ A)	ثابت شبکه b ($^{\circ}$ A)	تعداد اتم (ابرسلول)	نانو صفحه
۱۷ / ۳۷۰	۱۶ / ۷۱۴۲۹۰	۶۰	زیگزاگ (۵،۰)
۱۶ / ۷۱۴۲۹۰	۱۷ / ۳۷۰	۶۰	دسته صندلی (۳،۳)

۴-۲-۲ طول و زوایای پیوند

در ادامه قصد داریم طول پیوند تعادلی و زوایای بین Zn و O (Zn-O) را برای یکی از شش ضلعی های وسط نانو صفحه (زیگزاگ، دسته صندلی) ZnO (شکل ۴-۵) قبل از جذب مولکول های مورد نظر گزارش کنیم. نتایج این گزارش در جدول ۴-۶ و ۴-۷ گرد آوری شده است.



(ب) حالت دسته صندلی (۳،۳)



(الف) حالت زیگزاگ (۵،۰)

شکل ۴-۵: اتم های شش ضلعی انتخابی نانو صفحه اکسید روی، اتم های رنگ قرمز O و رنگ بنفش اتم های Zn
جدول ۴-۶: طول پیوندهای بین اتم های Zn و O شش ضلعی مقابل مولکول جذب شده (مقادیر بر حسب آنگستروم)

ساختر	d_{1-2}	d_{2-3}	d_{3-4}	d_{4-5}	d_{5-6}	d_{6-1}
زیگزاگ (۵،۰)	۱ / ۸۹۵۹	۱ / ۸۹۵۸	۱ / ۸۹۶۱	۱ / ۸۹۵۹	۱ / ۸۹۶۱	۱ / ۸۹۵۸
دسته صندلی (۳،۳)	۱ / ۸۹۵۷	۱ / ۸۹۵۷۵	۱ / ۸۹۵۷۰	۱ / ۸۹۵۷۰	۱ / ۸۹۵۷۵	۱ / ۸۹۵۷۰

جدول ۴-۷: زوایای بین اتم های O و Zn شش ضلعی مقابل مولکول جذب شده (مقادیر بر حسب درجه)

ساختر	۳-۲-۱	۴-۳-۲	۵-۴-۳	۶-۵-۴	۱-۶-۵	۲-۱-۶
	Zn-O-Zn	O-Zn-O	Zn-O-Zn	O-Zn-O	Zn-O-Zn	O-Zn-O
زیگزاگ (۵،۰)	۱۲۰ / ۰۰۴۸	۱۲۰ / ۰۰۱۱	۱۱۹ / ۹۹۱۷	۱۲۰ / ۰۰۲۶	۱۱۹ / ۹۹۹۷	۱۱۹ / ۹۹۹۸
دسته صندلی (۳،۳)	۱۱۹ / ۹۶۹۴۳	۱۲۰ / ۰۱۵۲۸	۱۲۰ / ۰۱۵۲۸	۱۱۹ / ۹۶۶۹۴۳	۱۲۰ / ۰۱۵۲۸	۱۲۰ / ۰۱۵۲۸

مقدار میانگین طول پیوند O-Zn در نانو صفحه ZnO بهینه شده در این تحقیق برای نانو صفحه زیگزاگ ۸۹۵۹۳/۱۱ آنگستروم و برای نانو صفحه دسته صندلی ۸۹۵۷۱/۱۱ آنگستروم بدست آمد که در توافق خوبی با واقعیت است. مقدار تجربی طول پیوند مقالات برابر با مقدار ۱/۹۳۰ آنگستروم می باشد [۱۰۰]. همچنین مقدار میانگین زوایای شش ضلعی ZnO برای نانو صفحه زیگزاگ ۱۱۹/۹۹۹۹ درجه و برای نانو صفحه دسته صندلی ۱۱۹/۹۹۹۵ درجه محاسبه شد. مشاهده می شود طول پیوند میانگین و مقدار میانگین زوایا برای نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰) تقریباً برابر نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳) است.

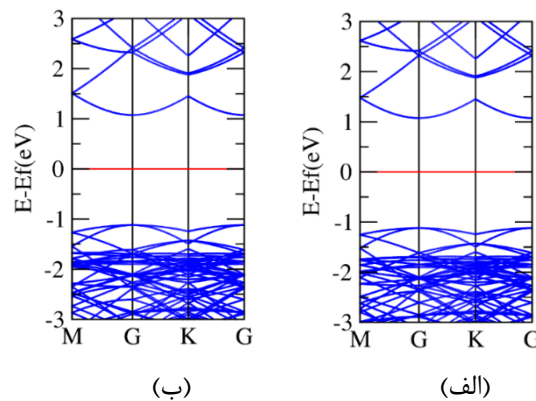
۴-۴-۳ بررسی خواص الکترونی نانوصفحات خالص ZnO (زیگزاگ، دسته صندلی)

بعد از مرحله ی واهلش و بهینه سازی ساختارها، با قرار دادن پارامترهای ساختاری بهینه شده، از جمله موقعیت های اتمی و پارامترهای مربوط به ثابت های شبکه ی بهینه شده، به مطالعه ی خواص الکترونی نانو صفحه های ZnO خالص می پردازیم. در این بخش به مطالعه ی ساختار نواری و چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه های ZnO زیگزاگ و دسته صندلی خالص پرداخته می شود.

۴-۴-۱-۳ بررسی ساختار نواری

حال برای محاسبه ساختار نواری ابتدا محاسبات خود سازگار انجام می شود تا انرژی فرمی بدست آید. نکته مهم بعد از انجام محاسبات خود سازگار، انتخاب مسیر مناسب انتگرال گیری در فضای وارون در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن به منظور محاسبه نوارهای انرژی می باشد. این مسیر ها دارای بیشترین تقارن می باشد. نام های Γ, X, Z, K, L, M و غیره به طور گسترده برای نقاط با تقارن بالا در مرز منطقه به کار می رود. از آنجا که سیستم، ساختار دو بعدی در راستای محوری b,c می باشد، مسیر انتگرال گیری در فضای وارون برای محاسبه ساختارهای نواری از (M-Gamma-K-Gamma) صورت گرفته است. که مختصات نقاط برحسب بردارهای شبکه وارون معین می شوند. در تمام شکل های ساختار نواری، سطح انرژی صفر بیانگر موقعیت تر از فرمی می باشد که با خط افقی مستقیم نشان

داده شده است. در جدول ۴-۸ اختلاف سطح انرژی کمینه نوار رسانش نسبت به تراز فرمی ($E_c - E_f$) و بیشینه نوار ظرفیت نسبت به تراز فرمی ($E_f - E_v$)، موقعیت تراز فرمی و همچنین اندازه گاف نوری برای نانو صفحه های مورد بررسی گزارش شده است. ساختار نوری بدست آمده برای نانو صفحه خالص زیگزاگ (۵،۰) و دسته صندلی (۳،۳) در شکل ۴-۶ رسم شده اند. همانطور که از جدول ۴-۸ مشخص می شود، نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) دارای گاف نوری مستقیم در حدود $2/18487$ الکترون ولت و نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳) نیز دارای گاف نوری مستقیم در حدود $2/18788$ الکترون ولت می باشد. مشاهده می شود که گاف نوری نانو صفحه دسته صندلی با گاف نوری نانو صفحه زیگزاگ اکسید روی برابر است.



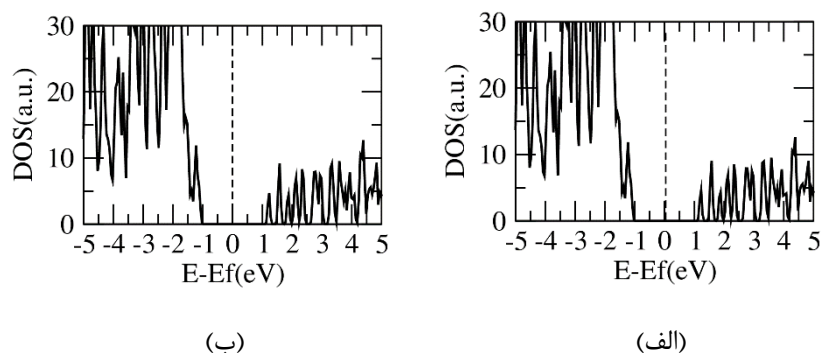
شکل ۴-۶ ساختار نوری نانو صفحه های خالص ZnO (الف) زیگزاگ (ب) دسته صندلی
جدول ۴-۸: گاف نوری نانو صفحه های خالص ZnO و موقعیت تراز فرمی آن ها نسبت به نوارهای انرژی

گاف نوری (ev)	$E_f - E_v$ (ev)	$E_c - E_f$ (ev)	موقعیت تراز فرمی	نانو صفحه
$2/18487$	$-1/06092$	$1/12395$	$-2/899990037$	زیگزاگ (۵،۰)
$2/18488$	$-1/07143$	$1/11345$	$-2/89740218$	دسته صندلی (۳،۳)

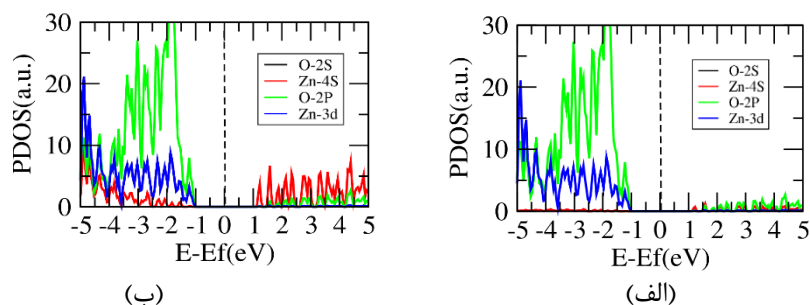
۴-۳-۲ محاسبه چگالی حالت های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)

در همه ی شکل ها سطح انرژی صفر، موقعیت تراز فرمی را نشان می دهد که با خط چین عمودی نشان داده شده است. بازه ی انرژی، برای رسم چگالی حالت ها بین -5eV تا $+5\text{eV}$ در نظر گرفته شده است. با توجه به شکل های چگالی حالت های کلی برای دو نانو صفحه مورد نظر، گرچه هر دو نوع اتم در دو نوار، سهمی در ایجاد چگالی حالت ها دارند. نتایج مربوط به پیک ها و مقدار گاف نوری در شکل

چگالی حالت ها با نتایج تجمع ترازها و مقدار گاف نواری در نمودار ساختار نواری که قبلاً رسم شد، یکسان است. چگالی حالت های ایجاد شده در دو نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین اتم های Zn و O است. برای مشخص تر شدن سهم اوربیتالی تک تک اتم ها در شکل گیری چگالی حالت های ایجاد شده در نوارها، نیاز به رسم چگالی حالت های جزئی آن ها داریم. لذا شکل چگالی حالت های جزئی برای دو اتم Zn و O، برای هر دو نوع نانو صفحه در شکل ۴-۸ رسم شده اند.



شکل ۴-۷: چگالی حالت های کلی نانو صفحه خالص ZnO (الف) زیگزاگ (ب) دسته صندلی



شکل ۴-۸: چگالی حالت های جزئی نانو صفحه خالص ZnO (الف) زیگزاگ (ب) دسته صندلی

همانطور که در شکل ۴-۸ مشاهده می شود، در نوار ظرفیت در هر دو نانو صفحه بیشترین سهم در چگالی حالت ها، مربوط به اوربیتال های 2P اتم O و بعد از آن 3d اتم Zn و در نوار رسانش در هر دو نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی بیشترین سهم در چگالی حالت ها، مربوط به اوربیتال های 4S اتم Zn و بعد از آن 2P اتم O می باشد. به طور کلی حالت های اطراف تراز فرمی در هر دو نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین 2P اتم O و 4S اتم Zn می باشند. با توجه به شکل ها، نقش چگالی حالت های اوربیتال های 2S اتم O در نوار ظرفیت و بعد از آن 4S اتم Zn و در نوار رسانش سهم

اوربیتال 3d اتم Zn و بعد از آن 2S اتم O، در بازه‌ی انرژی رسم شده بسیار اندک می‌باشد و می‌توان نتیجه گرفت که این حالت‌ها در ناحیه‌ی مغزی توزیع شده‌اند که این موضوع به جایگزیدگی الکترون‌های این اوربیتال‌ها اشاره دارد.

۴-۵ جمع بندی

در این قسمت ابتدا به منظور افزایش دقت محاسبات و کاهش خطا تعدادی از پارامترهای مربوط به نانو صفحه ZnO انتخابی زیگزاگ (۵،۰) و دسته‌صندلی (۳،۳) را بهینه سازی کردیم. سپس به بررسی خواص الکترونی نانو صفحه‌های مورد نظر پرداختیم و به این نتیجه رسیدیم که هر دو نوع نانو صفحه زیگزاگ و دسته‌صندلی ZnO نیمرسانا هستند، نانوصفحه زیگزاگ (۵،۰) دارای گاف نواری مستقیم ۱۸۴۸۷/۲ و نانو صفحه دسته‌صندلی (۳،۳) دارای گاف نواری مستقیم ۱۸۴۸۸/۲ الکترون ولت می‌باشد. حال در ادامه‌ی کار به منظور بررسی نانو صفحه ZnO به عنوان آشکارساز، مدل سازی جذب چند مولکول گازی روی سطح نانو صفحه‌ها را انجام می‌دهیم و در ادامه اثر جذب مولکول‌های مورد نظر را روی خواص ساختاری و الکترونی نانو صفحه‌ها بررسی می‌نماییم.

۴-۶ جذب مولکول‌های گازی

پس از انتخاب ابر سلول نانو صفحه‌های ZnO زیگزاگ (۵،۰) و دسته‌صندلی (۳،۳) و بررسی خواص ساختاری و الکترونی آن‌ها، به مدل‌سازی و بررسی جذب مولکول‌های گازی روی این دو نانو صفحه می‌پردازیم. در این پژوهش نانو صفحه‌ها و مولکول‌ها از اتم‌های مختلفی تشکیل شده است که این اتم‌ها در جدول ۴-۹ معرفی شده است.

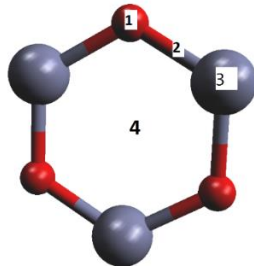
جدول ۹-۴: معرفی اتم‌های تشکیل دهنده‌ی ساختارها در این پژوهش

نام اتم	Zn	O	H	Cl	C	N	S
شکل و رنگ							

۹-۶-۱ مدل سازی جذب فیزیکی

برای مدل سازی جذب مولکول‌های گازی روی نانو صفحه‌های موردنظر، از نرم افزار ATK استفاده کردیم. بدین صورت که نانو صفحه‌ی مورد نظر را همراه با مولکول مورد نظر داخل محیط نرم افزار قرار داده، نانوصفحه را از نظر موقعیت اتم‌ها ثابت در نظر گرفته و مولکول را به سطح نانوصفحه نزدیک می‌کنیم. با توجه به موقعیت و سطوح مختلف دو ماده‌ی جاذب (نانوصفحه) و جذب شونده (مولکول گازی)، تعداد حالات بسیار زیادی برای جذب وجود دارد. در اینجا به توضیح حالات پر اهمیت می‌پردازیم. موقعیت‌های فعال معمول برای جذب مولکول روی سطح نانو صفحه، در شکل (۴-۹) نشان داده شده است. در این پژوهش از مولکول‌ها و ساختارهایی استفاده شده است که هر یک شامل دو یا چند اتم می‌باشند. به منظور تمییز دادن اتم‌ها طی تحقیق آن‌ها را با رنگ‌های مجزا در جدول ۹-۴ معرفی کرده‌ایم. حال برای یافتن بهترین موقعیت جذب برای گاز HCl گاز را در موقعیت‌های شکل ۹-۴ از سر اتم H و Cl به صورت عمودی و افقی طبق شکل ۴-۱۰ به سطح نانو صفحه زیگزاگ و دسته‌صندلی ZnO نزدیک نموده و سپس انرژی جذب را محاسبه می‌کنیم. انرژی جذب بهینه (منفی‌ترین انرژی) نشان دهنده بهترین موقعیت برای جذب مولکول گازها می‌باشد. در جدول ۴-۱۰ و ۴-۱۱ مقادیر انرژی جذب را برای گاز HCl محاسبه نموده‌ایم. که درجداول فوق اندیس‌های ستون اول که بیانگر حالت‌های جذب مولکول است، اولین اندیس نشان دهنده‌ی اتمی است که مولکول گاز از سر آن اتم به نانو صفحه نزدیک می‌شود؛ دومین اندیس؛ A بیانگر جذب عمودی، M بیانگر جذب

موازی (افقی) و اندیس سوم بیانگر اتمی از نانو صفحه (یا بیانگر کلی از موقعیت های ۱ تا ۴ شکل ۴-۹ می باشد) که مولکول گاز روی آن جذب می شود. (Zn-O) بیانگر جذب مولکول گاز روی عمود منصف پیوند Zn-O و Center بیانگر جذب مولکول گاز روی مرکز شش ضلعی است.



شکل ۴-۹: نمایش چهار حالت (جایگاه فعال) جذب مولکول روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۱) بالای اتم

O (۲) روی عمود منصف پیوند Zn-O (۳) بالای اتم Zn (۴) بالای مرکز شش ضلعی ZnO

جدول ۴-۱۰: انرژی جذب (بر حسب الکترون ولت) بر روی موقعیت های مختلف گاز HCl بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰)

حالت جذب	$E_{\text{Totalnanosheet+gas}}$	$E_{\text{nanosheets(5-0)}}$	$E_{\text{gas HCl}}$	E_{ads}
H-A-O	-۶۰۰۳۶ / ۰۷۲۳۳۱	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۵ / ۸۲۹۹۶۲
H-M-O	-۶۰۰۳۶ / ۸۲۲۴۹۲۴	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۶ / ۵۸۰۱۲۳
Cl-A-O	-۶۰۰۳۰ / ۳۵۱۰۸۵	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۰ / ۱۰۸۷۱۶
Cl-M-O	-۶۰۰۳۲ / ۵۴۶۶۶۴	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۲ / ۳۰۴۲۹۵
H-A-Zn	-۶۰۰۳۶ / ۰۹۱۶۵۲	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۵ / ۸۴۹۲۸۳
H-M-Zn	-۶۰۰۳۶ / ۰۸۱۹۰۷	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۵ / ۸۳۹۵۳۸
Cl-A-Zn	-۶۰۰۳۰ / ۵۵۱۳۴۱	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۰ / ۳۰۸۹۷۲
Cl-M-Zn	-۶۰۰۳۲ / ۲۴۲۳۲۵	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۱ / ۹۹۹۹۵۶
H-A-(Zn-O)	-۶۰۰۳۰ / ۴۰۷۳۸۹	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۰ / ۱۶۵۰۲
H-M-(Zn-O)	-۶۰۰۳۶ / ۷۸۳۴۱۸	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۶ / ۵۴۱۰۴۹
Cl-A-(Zn-O)	-۶۰۰۳۰ / ۵۹۹۲۲۷	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۰ / ۳۵۶۸۵۸
Cl-M-(Zn-O)	-۶۰۰۳۶ / ۶۷۰۴۰۴	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۶ / ۴۲۸۲۳۵
H-A-Center	-۶۰۰۳۶ / ۷۸۲۴۹۶	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۶ / ۵۴۰۱۲۷
H-M-Center	-۶۰۰۳۶ / ۸۸۰۰۶۴	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۶ / ۶۳۷۶۹۵
Cl-A-Center	-۶۰۰۳۰ / ۶۸۷۴۲۳	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۰ / ۴۴۵۰۵۴
Cl-M-Center	-۶۰۰۳۶ / ۷۶۴۴۵۷	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۶ / ۵۲۲۰۸۸

جدول ۴-۱۱: انرژی جذب (بر حسب الکترون ولت) روی موقعیت های مختلف گاز HCl بر روی نانو صفحه دسته
صندلی (۳،۳)

حالت جذب	$E_{Totalnanosheet+gas}$	$E_{nanosheets(3-3)}$	$E_{gas\ HCl}$	E_{ads}
H-A-O	-۶۰۰۳۶/۵۸۷۴۲۴	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۶/۳۹۲۱۳۵
H-M-O	-۶۰۰۳۶/۴۶۸۶۷۴	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۶/۱۷۳۳۸۵
Cl-A-O	-۶۰۰۳۰/۴۶۱۰۰۳	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۰/۲۶۵۷۱۴
Cl-M-O	-۶۰۰۳۲/۴۶۴۱۱۳	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۲/۲۶۸۸۲۴
H-A-Zn	-۶۰۰۳۶/۰۴۰۲۲۹	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۵/۸۴۴۹۴
H-M-Zn	-۶۰۰۳۶/۰۳۸۱۰۶	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۵/۸۴۲۸۱۷
Cl-A-Zn	-۶۰۰۳۰/۳۶۵۸۳۳	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۰/۱۷۰۵۴۴
Cl-M-Zn	-۶۰۰۳۲/۱۶۲۵۸۰	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۱/۹۶۷۲۹۱
H-A-(Zn-O)	-۶۰۰۳۲/۱۵۰۷۱۱	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۱/۹۵۵۴۲۲
H-M-(Zn-O)	-۶۰۰۳۶/۶۹۴۰۶۰	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۶/۴۹۸۷۷۱
Cl-A-(Zn-O)	-۶۰۰۳۰/۴۷۷۶۳۳	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۰/۲۸۲۳۴۴
Cl-M-(Zn-O)	-۶۰۰۳۶/۷۴۶۴۷۵	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۶/۵۵۱۱۸۹
H-A-Center	-۶۰۰۳۶/۷۶۳۷۱۶	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۶/۵۶۸۹
H-M-Center	-۶۰۰۳۶/۷۸۴۳۲۸	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۶/۵۸۹۰۳۹
Cl-A-Center	-۶۰۰۳۰/۵۲۲۱۷۱	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۰/۳۲۶۸۸۲
Cl-M-Center	-۶۰۰۳۶/۷۶۴۴۵۷	-۵۹۵۵۹/۹۰۰۲۷	-۴۷۰/۲۹۵۰۱۹	-۶/۵۶۹۱۶۸

با توجه به جداول فوق و مقدار انرژی جذب برای موقعیت های مختلف جذب مولکول HCl روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) مشاهده می شود موقعیت مرکز شش ضلعی (موقعیت ۴ یا Center) در حالت جذب افقی مولکول از سر اتم H با انرژی جذب ۶/۳۷۶۹۵- الکترون ولت دارای کمینه انرژی و بهترین موقعیت برای جذب مولکول گاز HCl می باشد و در حالت جذب عمودی مولکول از سر اتم کلردر موقعیت مرکز شش ضلعی با انرژی جذب ۴/۴۴۵۰۵- الکترون ولت دارای بیشینه انرژی می باشد. برای نانوصفحه دسته صندلی نیز بهترین موقعیت جذب، موقعیت مرکز شش ضلعی و برای حالت جذب افقی از سر اتم H با انرژی جذب ۶/۵۸۹۰۳۹- الکترون ولت می باشد و بیشینه انرژی در این موقعیت برای جذب مولکول در حالت عمودی از سر اتم Cl با انرژی جذب ۰/۳۲۶۸۸۲- الکترون ولت می باشد. موقعیت ۴ (Center) چه برای جذب مولکول به صورت افقی و چه عمودی نسبت به دیگر موقعیت ها کمترین انرژی جذب و بهینه حالت برای جذب مولکول می باشد در تمام حالت ها جذب

عمودی مولکول از سر اتم Cl، جذب فیزیکی و جذب عمودی از سر H و هر دو حالت جذب افقی از سر اتم H و Cl جذب شیمیایی است، زیرا انرژی جذب کمتر (منفی تر) از -1 eV نشان دهنده ی جذب شیمیایی و بیشتر از -1 eV نشان دهنده ی جذب فیزیکی می باشد. بهترین موقعیت جذب برای همه ساختارها مرکز حلقه شش ضلعی است چرا که وقتی مولکول در مرکز حلقه ی شش ضلعی قرار می گیرد، می تواند با تعداد بیشتری از اتم های Zn و O همپوشانی داشته باشد. انرژی جذب در حالت های عمودی از سر اتم کلر بزرگ (بیشتر از -1 eV) از حالت افقی می باشد که نشان دهنده ی جذب از نوع فیزیکی هستند و در حالت های جذب افقی گاز، و عمودی از سر اتم هیدروژن انرژی جذب کوچک است (کمتر از -1 eV) که نشان دهنده ی جذب شیمیایی بین نانو صفحه و مولکول گاز است. طبق جدول ۴-۱۰ و ۴-۱۱ بعد از موقعیت مرکز شش ضلعی موقعیت وسط طول پیوند Zn-O دارای کمینه انرژی جذب در دو حالت افقی و عمودی می باشد که دلیل آن همپوشانی مولکول با دو اتم Zn و O می باشد.

حال برای یافتن بهترین فاصله ی تعادلی جذب، لازم است پس از این که مولکول را در موقعیت مورد نظر قرار دادیم، فاصله ی آن را $0.5 \text{ \AA}$ آنگستروم در نظر گرفته و سپس در هر مرحله $0.5 \text{ \AA}$ آنگستروم مولکول را دورتر می بریم و این کار را تا $4 \text{ \AA}$ آنگستروم ادامه می دهیم. پس از این که تمامی حالت ها و فاصله ها را شبیه سازی کردیم، برای یافتن انرژی جذب و پیدا کردن پایدارترین پیکربندی، همه ی حالت های ساخته شده را بهینه می کنیم. پس از بهینه سازی همه ی حالت ها، برای بدست آوردن پایدارترین موقعیت قرارگیری مولکول های گازی مورد مطالعه در هر کدام از این جایگاه ها، باید انرژی جذب گاز مورد نظر را نسبت به سطحی که روی آن قرار گرفته بیابیم و سپس با مقایسه ی انرژی های جذب بدست آمده (کمترین مقدار انرژی جذب نشان دهنده ی پایدارترین موقعیت جذب می باشد) چرا که می دانیم طبیعت همواره به سمت پایدارترین حالت یعنی کمترین مقدار انرژی میل می کند. برای بدست آوردن انرژی جذب باید انرژی مولکول و سطح مورد نظر را قبل از جذب بصورت مجزا

محاسبه کرده و از مقدار انرژی کل مجموعه‌ی گاز و سطح کم کنیم تا مقدار انرژی جذب بدست‌آید.

فرمول محاسبه انرژی جذب در معادله ۳-۴ بیان شده است [۱۰۱، ۱۰۲، ۱۰۳].

$$E_{ads} = (E_{nanosheets+molecule}) - (E_{nanosheets}) - (E_{molecule}) \quad (3-4)$$

در رابطه‌ی بالا E_{ads} انرژی جذب ، $E_{nanosheets+molecule}$ انرژی کل نانوصفحه و مولکول گاز

جذب شده بر روی آن ، $(E_{nanosheets})$ انرژی کل نانو صفحه به تنهایی و در غیاب گاز و $E_{molecule}$

انرژی کل مولکول گاز در غیاب نانو صفحه می باشد.

توضیح اینکه در شبیه سازی تمام گازها و در شکل ها حرف اول علامت اختصاری نام اتمی از

مولکول است که جذب نانو صفحه می شود و حرف دوم حالت جذب عمودی (A) یا افقی (M) را نشان

می دهد. برای مثال (C-M) نشان دهنده ی جذب افقی از سر اتم کربن بر روی مرکز شش ضلعی

است یا (N-A) نشان دهنده ی جذب عمودی از سر اتم نیتروژن بر روی مرکز شش ضلعی است حرف

A نشان دهنده ی حالت عمودی و حرف M نشان دهنده ی حالت موازی (افقی) جذب مولکول است.

در جدول ۴-۱۲ طبق معادله (۳-۴) به محاسبه انرژی کل در موقعیت مرکز شش ضلعی برای گازهای

C₂N₂ - HCl - HCN - CNCl - H₂S روی نانو صفحه خالص زیگزاگ و دسته صندلی ZnO پرداختیم.

جدول ۴-۱۲: مقادیر انرژی کل برای مولکول های گازی روی نانو صفحه خالص زیگزاگ (۵،۰) و دسته

صندلی (۳،۳) ZnO در موقعیت مرکز شش ضلعی

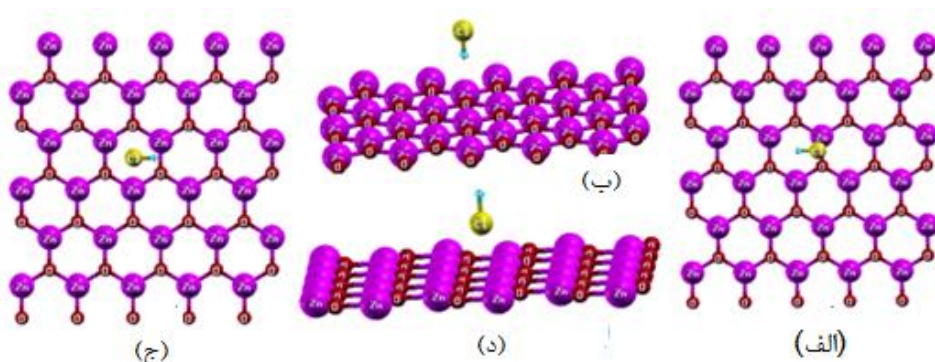
مولکول	$E_{molecule}$	$E_{nanosheets}(5.0)$	$E_{nanosheets}(3.3)$	$E_{nanosheets+molecule}(5.0)$	$E_{nanosheets+molecule}(3.3)$
C ₂ N ₂	-۸۷۵ / ۲۲۴۹۶۹	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۵۹۵۵۹ / ۹۰۰۲۷۳	-۶۰۴۳۵ / ۱۷۲۳۱۹	-۶۰۴۳۵ / ۱۲۵۲۴
CNCL	-۸۹۲ / ۰۷۹۴۰۸	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۵۹۵۵۹ / ۹۰۰۲۷۳	-۶۰۴۵۲ / ۰۲۶۷۵۸	-۶۰۴۵۱ / ۹۷۹۶۸
H ₂ S	-۳۴۷ / ۴۹۳۶۰۵	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۵۹۵۵۹ / ۹۰۰۲۷۳	-۵۹۹۰۷ / ۴۴۰۹۵۵	-۵۹۹۰۷ / ۳۹۳۸۸
HCL	-۴۷۰ / ۲۹۵۰۱۹	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۵۹۵۵۹ / ۹۰۰۲۷۳	-۶۰۰۳۰ / ۲۴۲۳۶۹	-۶۰۰۳۰ / ۱۹۵۲۹
HCN	-۴۵۳ / ۲۰۶۴۰۲	-۵۹۵۵۹ / ۹۴۷۳۵	-۵۹۵۵۹ / ۹۰۰۲۷۳	-۶۰۰۱۳ / ۱۵۳۷۵۲	-۶۰۰۱۳ / ۱۰۶۶۸

۴-۶-۲ جذب مولکول گازی هیدروژن کلرید (HCl) روی سطح نانو صفحه ZnO

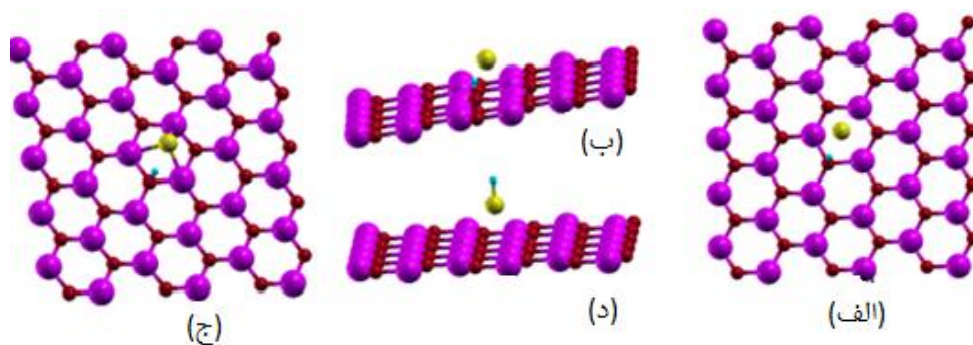
پس از مشخص شدن بهترین موقعیت برای جذب مولکول گازها به بررسی حالت های مختلف جذب بر روی نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی ZnO می پردازیم. ابتدا مولکول HCl را از سمت اتم های Cl و H در موقعیت ۴ (مرکز شش ضلعی) برای پیدا کردن فاصله بهینه در حالت های مختلف شکل ۴-۱۱ در فاصله ۰/۵ تا ۴ آنگستروم به سطح نانو صفحه ZnO زیگزاگ و دسته صندلی انتخاب شده نزدیک می کنیم. مقدار انرژی جذب را برای فواصل مختلف مولکول گاز HCl از فاصله ۰/۵ تا ۴ آنگستروم با استفاده از تقریب VDW بدست آوردیم. برای این محاسبات از رابطه ۴-۳ استفاده کردیم. نتایج حاصل برای هر دو نانو صفحه در جدول ۴-۱۳ و ۴-۱۴ گردآوری شده است. در شکل ۴-۱۰ مولکول دو اتمی هیدروژن کلرید نشان داده شده است. در شکل ۴-۱۱ حالت های مختلف نزدیک کردن مولکول HCl به نانو صفحه ZnO قبل از بهینه سازی و در شکل ۴-۱۲ و ۴-۱۳ حالت های مختلف پس از جذب مولکول گاز به نانو صفحه بعد از بهینه سازی نشان داده شده است.



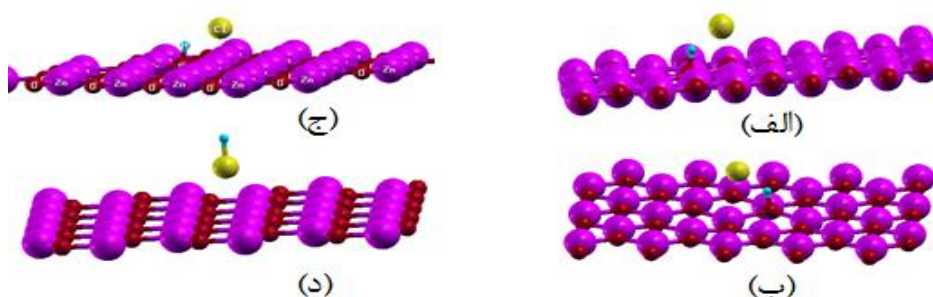
شکل ۴-۱۰: مولکول HCl



شکل ۴-۱۱: حالت های متفاوت جذب گاز HCl بر روی نانو صفحه ZnO قبل از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) (ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) (د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A)



شکل ۴-۱۲: حالت های متفاوت جذب مولکول HCl بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) ZnO بعد از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب عمودی از سر H اتم بالای مرکز شش ضلعی (H-A) (ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) (د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A)



شکل ۴-۱۳: حالت های متفاوت جذب مولکول HCl بر روی نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳) ZnO بعد از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) (ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) (د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A)

جدول ۴-۱۳: انرژی کل مولکول HCl روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۵،۰) در فاصله های مختلف

حالت جذب فاصله (A)	(الف) H-M	(ب) H-A	(ج) Cl-M	(د) Cl-A
۰ / ۵	-۶۰۰۳۰ / ۱۰۷۸۰۴	-۶۰۰۲۷ / ۹۷۶۹۱۴	-۶۰۰۱۵ / ۶۹۸۲۲	-۶۰۰۳۰ / ۲۴۲۳۶۹
۱	-۶۰۰۳۶ / ۳۳۵۱۴	-۶۰۰۲۹ / ۴۲۱۱۸۵	-۶۰۰۲۰ / ۶۴۹۳	-۶۰۰۳۹ / ۳۲۳۹۲۳
۱ / ۵	-۶۰۰۴۲ / ۶۶۹۳۹۱	-۶۰۰۲۹ / ۴۳۷۰۵۴	-۶۰۰۲۷ / ۶۸۷۲	-۶۰۰۴۳ / ۲۶۵۴۹۴
۲	-۶۰۰۴۴ / ۵۷۴۲۹۸	-۶۰۰۲۹ / ۴۸۱۰۹	-۶۰۰۲۹ / ۱۲۸۱۳	-۶۰۰۴۴ / ۷۷۳۰۲۹
۲ / ۵	-۶۰۰۴۴ / ۹۱۴۲۴۱	-۶۰۰۲۹ / ۳۰۷۱۳۶	-۶۰۰۲۹ / ۴۵۳۸۱	-۶۰۰۴۴ / ۹۴۷۲۳۷
۳	-۶۰۰۴۴ / ۷۴۲۵۴	-۶۰۰۲۹ / ۱۵۳۱۸۶	-۶۰۰۲۹ / ۳۴۸۹۳	-۶۰۰۴۴ / ۷۶۵۸۵۳
۳ / ۵	-۶۰۰۴۴ / ۵۶۴۷۵۷	-۶۰۰۲۹ / ۱۶۲۷۴۴	-۶۰۰۲۹ / ۲۳۱۸۶	-۶۰۰۴۴ / ۵۱۶۷۶۶
۴	-۶۰۰۴۴ / ۴۰۱۶۸۳	-۶۰۰۲۹ / ۰۳۸۷۸۳	-۶۰۰۲۹ / ۱۱۲۹۴	-۶۰۰۴۴ / ۳۷۱۳۳

جدول ۴-۱۴: انرژی کل مولکول HCl روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۳،۳) در فاصله های مختلف

حالت جذب فاصله (A)	(الف) H-M	(ب) H-A	(ج) Cl-M	(د) Cl-A
۰ / ۵	-۶۰۰۰۵ / ۹۷۷۲۳	-۶۰۰۲۶ / ۸۷۹۷۸	-۶۰۰۱۸ / ۶۴۹۸۴	-۶۰۰۳۳ / ۴۷۶۴۲۸
۱	-۶۰۰۲۰ / ۵۹۷۴۹۲	-۶۰۰۲۹ / ۴۲۱۱۹	-۶۰۰۲۲ / ۸۱۳۳۱	-۶۰۰۳۹ / ۳۷۱۰۰۳
۱ / ۵	-۶۰۰۳۸ / ۱۳۸۷۱۶	-۶۰۰۲۹ / ۴۲۹۸۸	-۶۰۰۲۷ / ۶۶۴۴۱	-۶۰۰۴۳ / ۳۱۳۰۲۷
۲	-۶۰۰۴۳ / ۶۷۶۳۴	-۶۰۰۲۹ / ۴۶۲۶۹	-۶۰۰۲۹ / ۲۳۰۳۱	-۶۰۰۴۴ / ۸۲۰۱۰۶
۲ / ۵	-۶۰۰۴۴ / ۸۱۳۵۳۴	-۶۰۰۲۹ / ۳۰۷۱۳	-۶۰۰۲۹ / ۴۵۵۱۶	-۶۰۰۴۴ / ۹۹۴۳۱۵
۳	-۶۰۰۴۴ / ۷۷۵۹۵۷	-۶۰۰۲۹ / ۱۵۶۱۹	-۶۰۰۲۹ / ۳۶۹۵۲	-۶۰۰۴۴ / ۷۵۶۹۸۲
۳ / ۵	-۶۰۰۴۴ / ۴۲۳۷۷۲	-۶۰۰۲۹ / ۰۹۶۷	-۶۰۰۲۹ / ۲۱۰۱۳	-۶۰۰۴۴ / ۵۶۳۸۴۵
۴	-۶۰۰۴۴ / ۳۰۵۷۳۸	-۶۰۰۲۹ / ۰۳۸۷۹	-۶۰۰۲۹ / ۱۱۴۲۹	-۶۰۰۴۴ / ۴۱۸۴۰۶

با توجه به داده های جداول و با مقایسه این مقادیر و با توجه به کمینه منحنی جذب بهترین فاصله جذب گاز HCl در هر دو نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی ZnO در محدوده فاصله ۲ تا ۲/۵ آنگستروم از صفحه مورد نظر می باشد.

پس از شبیه سازی ساختارهای موردنظر در فاصله بهینه برای محاسبه ی انرژی جذب، باید نانوصفحه، مولکول و مجموعه ی مولکول نانو صفحه پس از جذب را به طور جداگانه بهینه سازی کنیم و مقدار انرژی جذب کل هر حالت را محاسبه کنیم و با استفاده از رابطه ۴-۳ به محاسبه انرژی جذب بپردازیم. مقدار انرژی جذب برای فاصله بهینه را در موقعیت ۴ را با استفاده از تقریب VDW بدست آوردیم. در جدول ۴-۱۵ و ۴-۱۶ مقادیر انرژی جذب و فاصله جذب پس از بهینه کردن و میزان تغییرات گاف انرژی و بارانتقالی گزارش شده است.

جدول ۴-۱۵: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول HCl روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰)

پارامترها حالت جذب	انرژی جذب E_{ads}	فاصله جذب (A)	گاف نانو صفحه خالص (۵،۰)	اندازه گاف بعد از جذب مولکول	تغییرات گاف انرژی	بارانتقالی $Q_r(e)$
H-M(الف)	-۶/۶۳۷۶۹۵	۱،۰۴۸۶۹	۲/۱۸۴۸۷	۰	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۲۰۸
H-A(ب)	-۶/۵۴۰۱۲۷	۱،۰۴۹۶۵	۲/۱۸۴۸۷	۰	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۲۰۸
Cl-M(ج)	-۶/۵۲۲۰۸۸	۱،۰۴۸۶۹	۲/۱۸۴۸۷	۰	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۹۹۹
Cl-A(د)	-۰/۴۴۵۰۵۴	۲،۴۰۵	۲/۱۸۴۸۷	۲/۲۳۲۵۱	۰/۰۴۷۶۴	-۰/۰۹۱

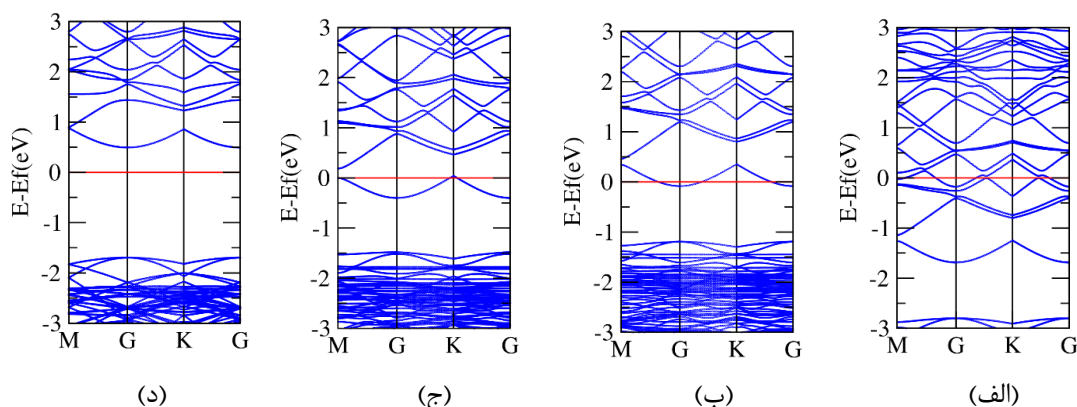
جدول ۴-۱۶: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول HCl روی نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳)

پارامترها حالت جذب	انرژی جذب E_{ads}	فاصله جذب (A)	گاف نانو صفحه خالص (۳،۳)	اندازه گاف بعد از جذب مولکول	تغییرات گاف انرژی	بارانتقالی $Q_r(e)$
H-M(الف)	-۶/۵۸۹۰۳۹	۱،۰۵۰۴	۲/۱۸۴۸۸	۰	-۲/۱۸۴۸۸	۰/۲۰۸
H-A(ب)	-۶/۵۶۸۹	۱،۰۴۸۶۸	۲/۱۸۴۸۸	۰	-۲/۱۸۴۸۸	۰/۲۰۸
Cl-M(ج)	-۶/۵۶۹۱۶۸	۱،۰۶۳۷	۲/۱۸۴۸۸	۰	-۲/۱۸۴۸۸	۰/۲۰۸
Cl-A(د)	-۰/۳۲۶۸۸۲	۲،۴۰۵	۲/۱۸۴۸۸	۲/۳۶۵۴	۰/۱۸۰۵۲	-۰/۰۹۱

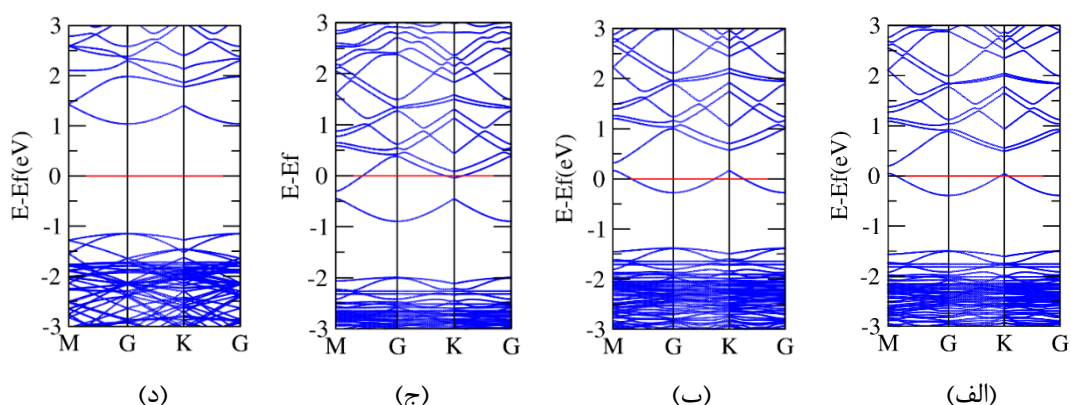
از مقایسه مقادیر انرژی جذب دیده می شود که حالت پایدار در نانو صفحه ZnO در فاصله ۲/۵ آنگستروم از جایگاه مورد نظر که مقدار انرژی جذب برای این موقعیت برای جذب حالت افقی از سر اتم H برای نانو صفحه (۵،۰) با مقدار انرژی جذب (ev) ۶/۶۳۷۹۵۵- و برای نانو صفحه دسته صندلی ZnO (۳،۳) برای موقعیت مرکز شش وجهی و در فاصله ۲/۵ آنگستروم از جایگاه مورد نظر مقدار انرژی جذب برای جذب حالت افقی از سر H با انرژی جذب (ev) ۶/۵۸۹۰۳۹- الکترون ولت می باشد که با مقایسه این مقادیر می بینیم که انرژی جذب در دو نانو صفحه (۵،۰) و (۳،۳) مقادیر نزدیکی با هم دارند و جذب در نانو صفحه زیگزاگ بهتر می باشد. همچنین با مقایسه فاصله بین مولکول و گاز پس از جذب مشاهده می کنیم که ارتباطی بین مقدار انرژی جذب و فاصله وجود دارد همانطور که از جدول ۴-۱۵ و ۴-۱۶ و شکل ۴-۱۲ و ۴-۱۳ مشخص است در حالت های با انرژی جذب بالا که نشان دهنده پیوند قوی بین مولکول و نانو صفحه است طول پیوند نیز کاهش یافته است و نشان دهنده ی این است که نانو صفحه مولکول را بیشتر جذب کرده است و پیوند شیمیایی بین مولکول و نانو صفحه

برقرار شده است در این حالت با مقایسه گاف انرژی برای همه حالت ها مشاهده می شود که گاف انرژی در حالت هایی با انرژی جذب بالا (منفی تر) و طول پیوند کم مقدار تغییرات گاف بزرگ و منفی است است که نشان دهنده ی این است که پس از جذب گاز بر روی نانو صفحه و برقراری پیوند شیمیایی به فلز تبدیل شده است.

با مقایسه بار انتقالی بین نانو صفحه ها و مولکول چون در اینجا مقادیر برای مولکول گاز محاسبه شده است مقادیر مثبت بار انتقالی نشان دهنده ی این است که مولکول از نانو صفحه بار دریافت کرده و مقادیر منفی بار انتقالی نشان دهنده ی این است که بار از سمت مولکول HCl به سمت نانو صفحه جریان یافته است و در حالت کلی با مقایسه حالت های مختلف جذب گاز بر روی نانو صفحه مشاهده می شود که جذب در حالت های جذب عمودی از سر اتم کلر از نوع فیزیکی و حالت های افقی جذب از سر اتم های کلر و هیدروژن جذب شیمیایی است. در شکل ۴-۱۴ و ۴-۱۵ ساختار نواری برای حالت های مختلف جذب گاز HCl روی نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی ZnO نشان داده شده است. همانطور که از ساختار نواری در هر دو نانو صفحه مشخص است گاف بعد از بهینه سازی ساختار از بین رفته است و ساختار به فلز تبدیل شده است و فقط در حالت جذب عمودی از سر اتم کلر (حالت د) ساختار همچنان نیم رسانا باقی مانده است.



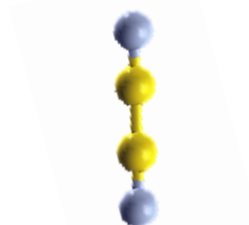
شکل ۴-۱۴: ساختار نواری برای حالت های متفاوت پس جذب گاز HCl بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) ZnO
 الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) ب) جذب عمودی از سر H اتم بالای مرکز شش ضلعی
 ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A)



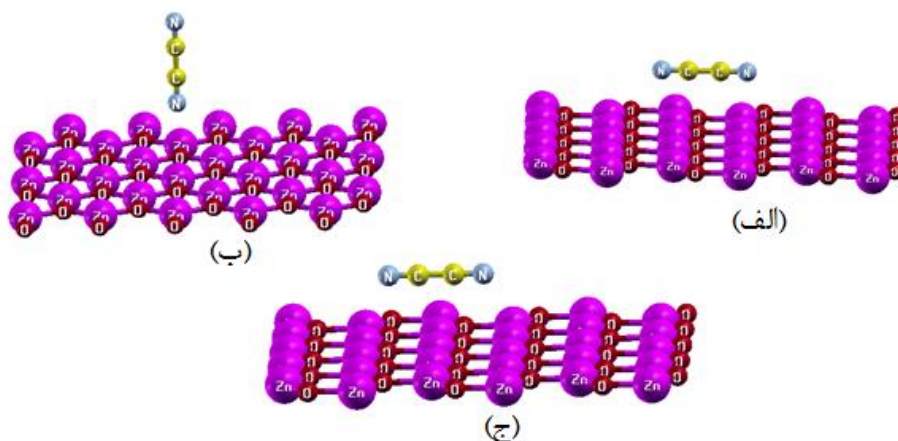
شکل ۴-۱۵: ساختار نواری برای حالت های متفاوت پس جذب گاز HCl بر روی نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳) ZnO
 (الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب عمودی از سر H اتم بالای مرکز شش ضلعی
 (ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) (د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A)

۴-۶-۳ جذب مولکول گازی سیانوزن (C2N2) روی سطح نانو صفحه ZnO

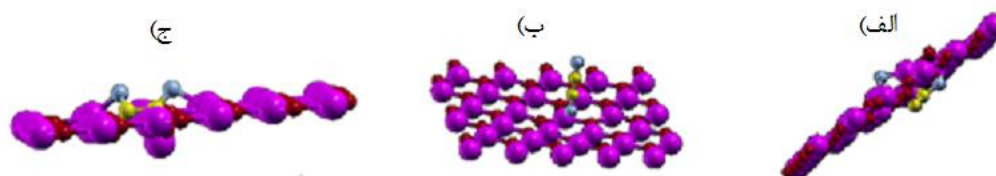
مولکول C2N2 را از سمت اتم های C و N در موقعیت ۴ (مرکز شش ضلعی) در فاصله ۰/۵ تا ۴ آنگستروم به صورت عمودی و موازی به سطح نانو صفحه ZnO زیگزاگ و دسته صندلی انتخاب شده نزدیک می کنیم. با توجه به شکل مولکول خطی C2N2 (شکل ۴-۱۶) مولکول گاز را می توان از سر اتم نیتروژن هم به صورت عمودی و هم موازی و اتم کربن را تنها به صورت موازی در موقعیت مرکز شش وجهی طبق شکل ۴-۱۷ به هر دو نانو صفحه نزدیک کرد. در شکل ۴-۱۸ و ۴-۱۹ حالت های مختلف جذب مولکول C2N2 بر روی نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی ZnO پس از بهینه سازی ساختار مشاهده می شود.



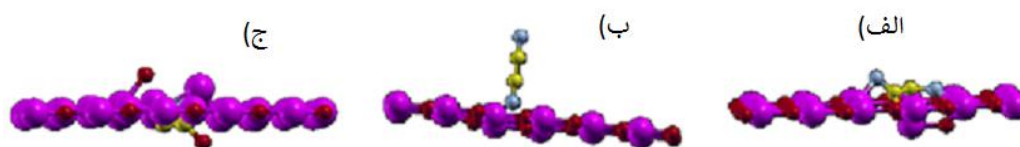
شکل ۴-۱۶: مولکول خطی C2N2



شکل ۴-۱۷: حالت های نزدیک کردن گاز C_2N_2 به نانو صفحه (الف) حالت افقی اتم نیتروژن بالای مرکز شش ضلعی (N-M) (ب) حالت عمودی اتم نیتروژن بالای مرکز شش ضلعی (N-A) (ج) حالت افقی اتم کربن بالای مرکز ضلعی (C-M)



شکل ۴-۱۸: حالات مختلف جذب گاز C_2N_2 بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) پس از بهینه سازی ساختار (الف) جذب حالت افقی از سر اتم نیتروژن (N-M) (ب) جذب حالت عمودی از سر اتم نیتروژن (N-A) (ج) جذب حالت افقی از سر اتم کربن (C-M)



شکل ۴-۱۹: حالات مختلف جذب گاز C_2N_2 بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۳،۳) پس از بهینه سازی ساختار (الف) جذب حالت افقی از سر اتم نیتروژن (N-M) (ب) جذب حالت عمودی از سر اتم نیتروژن (N-A) (ج) جذب حالت افقی از سر اتم کربن (C-M)

مقدار انرژی کل را برای فواصل مختلف مولکول گاز C_2N_2 از فاصله ۵/۰ تا ۴ آنگستروم با استفاده از تقریب VDW بدست آوردیم. برای این محاسبات از رابطه ۴-۳ استفاده کردیم. نتایج حاصل برای هر دو نانو صفحه در جدول ۴-۱۷ و ۴-۱۸ گردآوری شده است.

جدول ۴-۱۷: انرژی کل مولکول C₂N₂ روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۵،۰) در فواصل مختلف

حالت جذب فاصله (A)	(الف) (N-M)	(ب) (N-A)	(ج) (C-M)
۰ / ۵	-۶۰۳۸۶ / ۶۴۶۶۵۹	-۶۰۴۲۴ / ۸۱۶۹۳۴	-۶۰۱۳۹ / ۱۶۹۶۱۹
۱	-۶۰۴۰۳ / ۶۳۴۳۹۸	-۶۰۴۳۳ / ۳۳۷۲۷۳	-۶۰۳۷۲ / ۵۷۴۱۱۹
۱ / ۵	-۶۰۴۴۹ / ۶۷۶۷۱۹	-۶۰۴۳۳ / ۹۰۷۷۶۲	-۶۰۴۲۵ / ۳۲۵۷۴۹
۲	-۶۰۴۵۱ / ۹۰۵۰۳۷	-۶۰۴۳۴ / ۴۸۶۰۰۲	-۶۰۴۳۴ / ۱۵۴۸۶۹
۲ / ۵	-۶۰۴۵۳ / ۲۰۴۵۵۴	-۶۰۴۳۴ / ۲۳۰۰۶	-۶۰۴۳۴ / ۸۰۰۵۰۹
۳	-۶۰۴۵۳ / ۰۸۰۷۹	-۶۰۴۳۴ / ۰۴۰۱۸۳	-۶۰۴۳۴ / ۴۵۶۹۷۹
۳ / ۵	-۶۰۴۵۲ / ۷۲۵۴۹۴	-۶۰۴۳۴ / ۳۹۶۰۸۳	-۶۰۴۳۴ / ۲۱۵۳۹۹
۴	-۶۰۴۵۲ / ۴۶۷۹۸۸	-۶۰۴۳۳ / ۸۳۹۵۷۲	-۶۰۴۳۴ / ۰۷۵۸۳۹

جدول ۴-۱۸: انرژی کل مولکول C₂N₂ روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۳،۳) در فواصل مختلف

حالت جذب فاصله (A)	(الف) (N-M)	(ب) (N-A)	(ج) (C-M)
۰ / ۵	-۶۰۴۳۱ / ۸۶۰۸۴	-۶۰۴۴۳ / ۴۸۷۷۸	-۶۰۴۳۲ / ۱۲۸۷۴
۱	-۶۰۴۳۹ / ۴۷۹۷۲	-۶۰۴۵۱ / ۶۲۲۸۲۶	-۶۰۴۲۸ / ۲۶۶۷۴۹
۱ / ۵	-۶۰۴۴۹ / ۶۸۷۰۴	-۶۰۴۴۸ / ۳۹۰۶۴	-۶۰۴۴۹ / ۷۵۰۳۸
۲	-۶۰۴۵۳ / ۱۹۸۷۴	-۶۰۴۵۳ / ۰۵۷۲۱۶	-۶۰۴۵۲ / ۶۳۰۵۴
۲ / ۵	-۶۰۴۵۳ / ۵۴۵۶۴	-۶۰۴۵۲ / ۶۰۷۷۰۲	-۶۰۴۵۳ / ۰۹۴۹۴
۳	-۶۰۴۵۲ / ۷۶۳۲۴	-۶۰۴۵۱ / ۷۵۰۶۴	-۶۰۴۵۲ / ۸۹۴۹۴
۳ / ۵	-۶۰۴۵۲ / ۵۶۰۲۴	-۶۰۴۵۱ / ۷۵۰۶۴	-۶۰۴۵۱ / ۴۴۶۷۴
۴	-۶۰۴۵۲ / ۳۸۵۰۴	-۶۰۴۵۱ / ۳۹۰۵۴	-۶۰۴۵۱ / ۱۳۸۰۴

همانطور که از جداول مشخص است و با مقایسه این مقادیر و با توجه به کمینه منحنی جذب بهترین فاصله برای جذب گاز C₂N₂ در هر دو نانو صفحه و در هر ۲ حالت جذب افقی از سر کربن و نیتروژن فاصله ۲ / ۵ آنگستروم و در حالت جذب عمودی از سر نیتروژن فاصله ۲ آنگستروم از جایگاه مورد نظر می باشد.

پس از شبیه سازی ساختارهای موردنظر در فاصله بهینه برای محاسبه ی انرژی جذب، باید نانوصفحه، مولکول و مجموعه ی مولکول نانوصفحه پس از جذب را به طور جداگانه بهینه سازی کنیم و مقدار انرژی کل هر حالت را محاسبه کنیم و با استفاده از رابطه ۴-۳ به محاسبه انرژی جذب بپردازیم. مقدار انرژی جذب در فاصله بهینه شده در موقعیت ۴ با استفاده از تقریب VDW بدست آوردیم. نتایج حاصل برای هر دو نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) و دسته صندلی (۳،۳) در جدول ۴-۱۹ و ۴-۲۰ گزارش شده است. همانطور که از داده های جدول مشخص است پایدارترین حالت جذب (کمینه انرژی) مولکول C2N2 روی نانو صفحه ی زیگزاگ (۵،۰) در حالت جذب افقی از سر اتم C با مقدار انرژی جذب (eV) ۴۵,۲۱۶۸۴۱- و در نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳) برای حالت جذب افقی از سر اتم N با مقدار انرژی جذب (eV) ۸,۵۲۵۲۰۷- می باشد. با توجه به انرژی جذب (منفی ترین انرژی) جذب مولکول در نانو صفحه زیگزاگ بهتر از نانو صفحه دسته صندلی ZnO می باشد. بعد از جذب در حالت جذب عمودی مولکول در هر دو نانو صفحه پیوندی بین مولکول و نانو صفحه ایجاد نشده است و با توجه به مقدار انرژی جذب کوچک آن جذب در این حالت از نوع فیزیکی می باشد، ولی در حالت جذب افقی گاز بر روی نانو صفحه در هر دو نانو صفحه مشاهده می شود که مولکول گاز با نانو صفحه پیوندهای قوی برقرار کرده و ساختار خطی مولکول و صفحه به هم ریخته شده است و همچنین با توجه به مقادیر خیلی کوچک انرژی جذب در این حالت ها این نوع جذب شیمیایی است. بعد از جذب و با محاسبه فاصله جذب در هر دو نانو صفحه مشاهده می شود برای حالت های افقی جذب که مقدار انرژی جذب بیشتر است فاصله کمتر می باشد و همچنین در این حالت ها مقدار بار انتقالی نیز بیشتر است بار انتقالی برای مولکول C2N2 محاسبه شده که مقادیر مثبت نشان می دهد جریان بار از سمت نانو صفحه به سمت مولکول بوده و برای مقادیر منفی بار انتقالی بلعکس. در شکل ۴-۲۰ و ۴-۲۱ ساختار نواری برای حالت های مختلف گاز C2N2 در نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی ZnO نشان داده شده است. با مقایسه تغییرات گاف انرژی مشاهده می کنیم که در حالت جذب افقی از سر اتم N در هر دو نانو

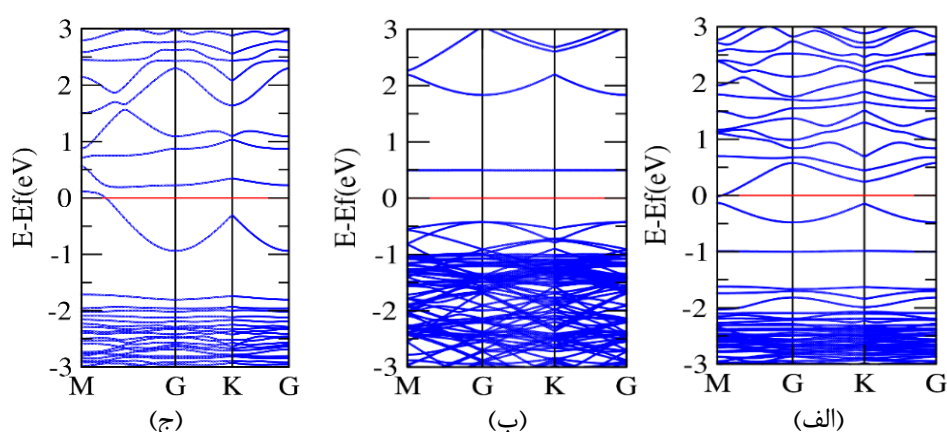
صفحه ساختار به فلز تبدیل شده است و در دو حالت جذب عمودی از سر اتم N ساختار به صورت نیم رسانا است.

جدول ۴-۱۹: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول C₂N₂ روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰)

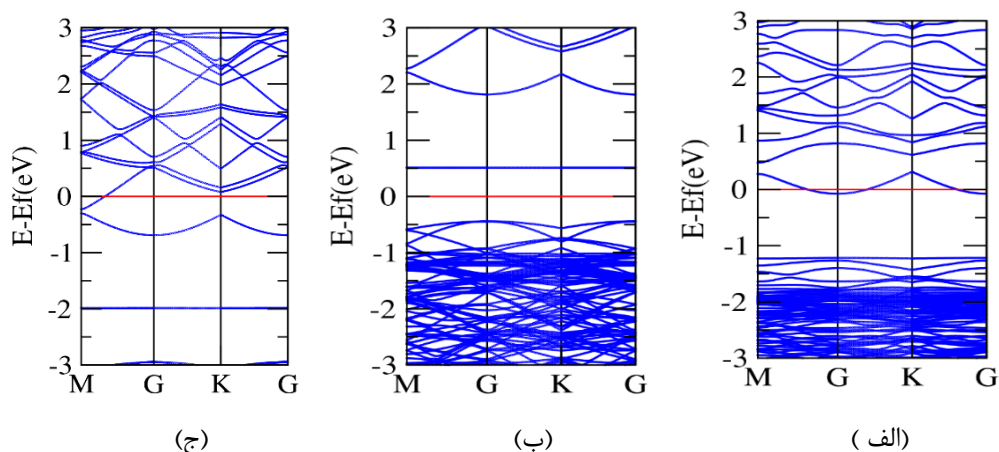
پارامترها حالت جذب	انرژی جذب E_{ads}	فاصله جذب (Å)	گاف نانو صفحه خالص (۵،۰)	اندازه گاف بعد از جذب مولکول	تغییرات گاف انرژی	بارانتقالی $Q_r(e)$
N-M(الف)	-۷/۸۴۶۶۹۵	۱/۴۰۹۶	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۵۲۲
N-A(ب)	-۰/۸۴۵۱۵۳	۱/۷۹	۲/۱۸۴۸۷	۰/۹۶۹۱۳	۱/۲۱۵۷۴	-۰/۰۴۷
C-M(ج)	-۴۵/۲۱۶۸۴۱	۱/۵۹۰	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۸۵۳

جدول ۴-۲۰: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول C₂N₂ روی نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳)

پارامترها حالت جذب	انرژی جذب E_{ads}	فاصله جذب (Å)	گاف نانو صفحه خالص (۳،۳)	اندازه گاف بعد از جذب مولکول	تغییرات گاف انرژی	بارانتقالی $Q_r(e)$
N-M(الف)	-۸/۵۲۵۲۰۷	۱/۳۲۴۳	۲/۱۸۴۸۸	.	-۲/۱۸۴۸۸	۰/۵۸۳
N-A(ب)	-۰/۷۶۸۲۴۲	۱/۹۲۵	۲/۱۸۴۸۸	۰/۹۷۳۲۲	۱/۲۱۱۶۶	-۰/۰۴۱
C-M(ج)	-۸/۴۳۶۲۱	۱/۳۶۳	۲/۱۸۴۸۸	.	-۲/۱۸۴۸۸	۰/۴۲۴



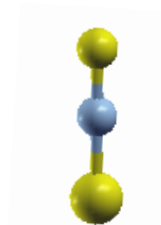
شکل ۴-۲۰: حالات مختلف ساختار نواری پس از جذب گاز C₂N₂ بر روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) (الف) جذب حالت افقی از سر اتم نیتروژن (N-M) (ب) جذب حالت عمودی از سر اتم نیتروژن (N-A) (ج) جذب حالت افقی از سر اتم کربن (C-M)



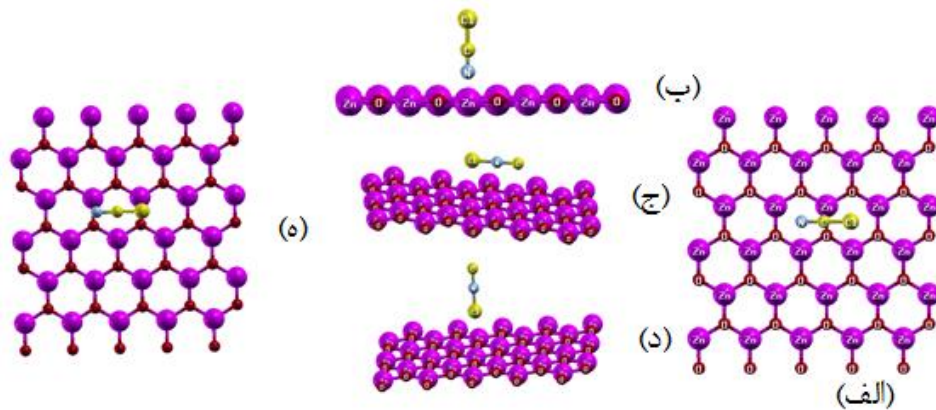
شکل ۴-۲۱: حالات مختلف ساختار نواری پس از جذب گاز C_2N_2 بر روی نانو صفحه دسنه صندلی (۳،۳) (الف) جذب حالت افقی از سر اتم نیتروژن (N-M) (ب) جذب حالت عمودی از سر اتم نیتروژن (N-A) (ج) جذب حالت افقی از سر اتم کربن (C-M)

۴-۶-۴ جذب مولکول گازی (CNCl) روی سطح نانوصفحه ZnO

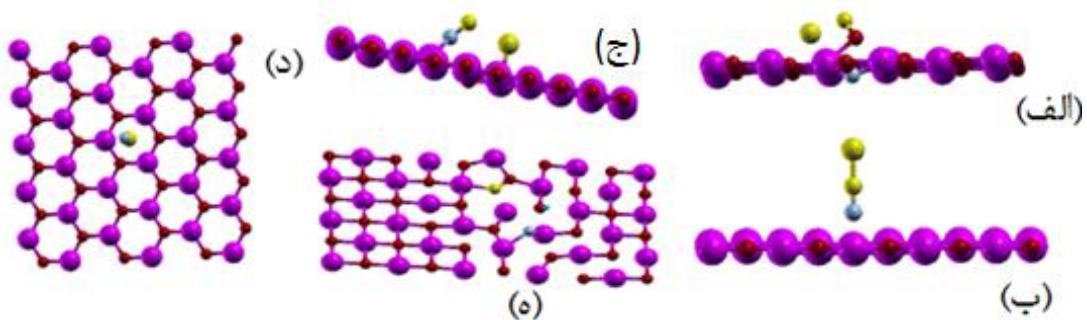
برای جذب مولکول CNCl روی هر دو نوع نانو صفحه همانند قسمت قبل مولکول را در موقعیت مرکز شش ضلعی در فاصله ۵/۰ تا ۴ آنگستروم از سمت اتم های N و Cl و C در دو حالت افقی و عمودی به سطح نانو صفحه نزدیک می کنیم با توجه به شکل مولکول خطی CNCl شکل ۴-۲۲ مولکول گاز را می توان از سر اتم N و Cl هم به صورت عمودی و هم موازی و اتم کربن را تنها به صورت موازی در موقعیت مرکز شش وجهی طبق شکل ۴-۲۳ به هر دو نانو صفحه نزدیک کرد. شکل های ۴-۲۴ و ۴-۲۵ جذب مولکول CNCl بر روی نانو صفحه ZnO را پس از بهینه سازی ساختار نشان می دهد.



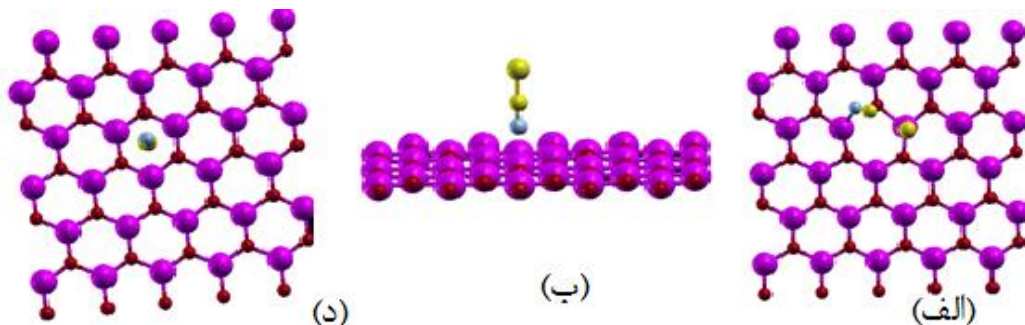
شکل ۴-۲۲: مولکول CNCl



شکل ۴-۲۳: حالت های متفاوت جذب گاز CNCl بر روی نانو صفحه (۵۰) یا ZnO (۳,۳) قبل از بهینه سازی ساختار
 الف) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) ب) جذب عمودی از سر N اتم بالای مرکز شش ضلعی (N-A)
 ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A)
 ه) جذب افقی از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M)



شکل ۴-۲۴: حالت های متفاوت جذب گاز CNCl بر روی نانو صفحه (۵۰) ZnO پس از بهینه سازی ساختار الف) جذب
 افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) ب) جذب عمودی از سر N اتم بالای مرکز شش ضلعی (N-A) ج) جذب
 افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A) ه) جذب
 افقی از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M)



شکل ۴-۲۵: حالت های متفاوت جذب گاز CNCl بر روی نانو صفحه (۳,۳) ZnO پس از بهینه سازی الف) جذب افقی
 از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) ب) جذب عمودی از سر N اتم بالای مرکز شش ضلعی (N-A) ج) جذب افقی
 از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A) ه) جذب افقی
 از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M)

مقدار انرژی کل را برای فواصل مختلف مولکول گاز CNCl از فاصله ۵/۰ تا ۴ آنگستروم با استفاده از تقریب VDW بدست آوردیم. برای این محاسبات از رابطه ۴-۳ استفاده کردیم. نتایج حاصل در جدول ۴-۲۱ گزارش شده است.

جدول ۴-۲۱: انرژی کل مولکول CNCl روی نانو صفحه ZnO بر حسب فاصله از سطح آن

حالت جذب فاصله (A)	(الف) N-M	(ب) N-A	(ج) Cl-M	(د) Cl-A	(ه) C-M
۱	-۶۰۳۹۱/۲۳۰۶۸	-۶۰۴۳۲/۶۸۱۴۱	-۶۰۳۹۷/۴۰۰۸۶	-۶۰۴۴۴/۶۲۳۵۵	-۶۰۳۸۱/۵۶۴۴۹
۱/۵	-۶۰۴۴۰/۴۶۳۲۷	-۶۰۴۴۹/۱۰۷۳۲	-۶۰۴۴۱/۳۵۷۶۴	-۶۰۴۴۶/۲۴۹۶۴	-۶۰۴۳۸/۹۶۲۶۳
۲	-۶۰۴۴۹/۰۳۴۶۵	-۶۰۴۴۹/۴۴۸۱۱	-۶۰۴۴۹/۱۸۸۵۷	-۶۰۴۴۷/۲۱۰۵۱	-۶۰۴۴۷/۷۷۳۷۲
۲/۵	-۶۰۴۴۹/۹۵۷۵۲	-۶۰۴۴۹/۰۷۶۱۴	-۶۰۴۴۹/۹۴۱۲۳	-۶۰۴۴۷/۳۱۰۲۳	-۶۰۴۴۹/۶۱۲۰۸
۳	-۶۰۴۴۹/۷۲۲۶	-۶۰۴۴۹/۰۶۴۵۱	-۶۰۴۴۹/۶۹۰۲۸	-۶۰۴۴۷/۱۳۴۱۷	-۶۰۴۴۸/۹۷۱۴۹۷
۴	-۶۰۴۴۹/۰۲۶۷۶	-۶۰۴۴۹/۰۶۴۶۳	-۶۰۴۴۹/۲۶۴۰۱	-۶۰۴۴۶/۸۷۶۷۸	-۶۰۴۴۸/۰۲۲۲۱۴

پس از شبیه سازی ساختارهای موردنظر در فاصله بهینه برای محاسبه ی انرژی جذب ، باید نانوصفحه ، مولکول و مجموعه ی مولکول نانوصفحه پس از جذب را به طور جداگانه بهینه سازی کنیم و مقدار انرژی کل هر حالت را محاسبه کنیم و مقدار انرژی کل هر حالت را محاسبه کنیم و با استفاده از رابطه ۴-۳ به محاسبه انرژی جذب پرداختیم . مقادیر بدست آمده برای انرژی جذب در جدول ۴-۲۲ و ۴-۲۳ آورده شده است .

جدول ۴-۲۲: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول CNCl روی نانو صفحه (۵،۰)

پارامترها حالت جذب	انرژی جذب E_{ads}	فاصله جذب (A)	گاف نانو صفحه خالص (۵،۰)	اندازه گاف بعد از جذب مولکول	تغییرات گاف انرژی	بارانتقالی $Q_r(e)$
N-M(الف)	-۸/۱۳۶۲۳۸	۱/۹۹۸۵۲	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۳۷۹
N-A(ب)	-۰/۶۰۴۳۳۲	۱/۹۴۸۱۹	۲/۱۸۴۸۷	۲/۸۱۸	۰/۶۳۳۱۳	-۰/۱۰۷
Cl-M(ج)	-۸/۷۷۶۷۰۳	۱/۹۲۳۵	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۳۹۳
Cl-A(د)	-۰/۴۶۲۹۶۵	۱/۱۳۲۳۴	۲/۱۸۴۸۷	۲/۵۵۹	۰/۳۷۴۱۳	-۰/۰۱۸
C-M(ه)	-۶/۵۶۸۴۱	۱/۹۵۱۳	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۲۵۶

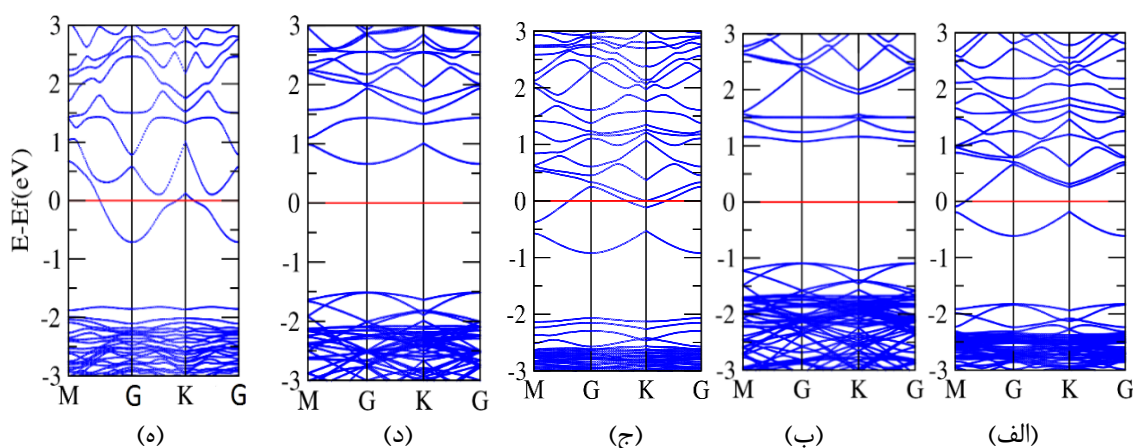
جدول ۴-۲۳: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول CNCl روی نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳)

پارامترها حالت جذب	انرژی جذب E_{ads}	فاصله جذب (Å)	گاف نانو صفحه خالص (۳،۳)	اندازه گاف بعد از جذب مولکول	تغییرات گاف انرژی	بارانتقالی $Q_r(e)$
N-M(الف)	-۶/۴۷۸۶۲	۱/۸۷۳	۲/۱۸۴۸۸	۰	-۲/۱۸۴۸۸	۰/۲۷۳
N-A(ب)	-۰/۴۴۵۹۸۱	۱/۹۴	۲/۱۸۴۸۸	۲/۲۰۱	۰/۰۱۶۱۲	-۰/۱۰۵
Cl-M(ج)	-۶/۶۷۲۵۶	۱/۹۸۶	۲/۱۸۴۸۸	۰	-۲/۱۸۴۸۸	۰/۲۸۱
Cl-A(د)	-۰/۳۸۹۲۹۶	۲/۳۳۹	۲/۱۸۴۸۸	۲/۲۷۲	۰/۰۸۷۱۲	-۰/۰۱۳
C-M(ه)	-۶/۹۳۱۶	۲/۰۲۴۱۰	۲/۱۸۴۸۸	۰	-۲/۱۸۴۸۸	۰/۲۸۵

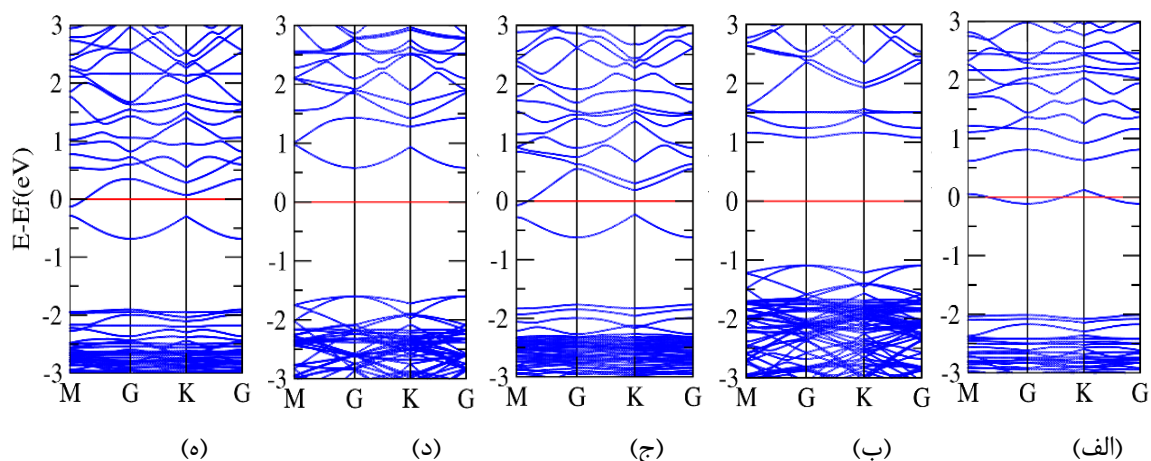
از مقایسه مقادیر انرژی جذب دیده می شود که حالت پایدار در نانو صفحه ZnO برای موقعیت ۴ در فاصله ۲/۵ آنگستروم از جایگاه مورد نظر است که مقدار انرژی جذب برای این موقعیت برای جذب افقی از سر اتم Cl با مقدار انرژی (ev) ۸,۷۷۶۷۰۳ - برای نانو صفحه زیگزاگ و برای نانو صفحه دسته صندلی ZnO (۳،۳) برای موقعیت مرکز شش وجهی و در فاصله ۲/۵ آنگستروم از جایگاه مورد نظر مقدار انرژی جذب برای جذب از سر اتم کربن ۶,۹۳۱۶- الکترون ولت می باشد که با مقایسه این مقادیر بهترین حالت جذب برای قرار گرفتن گاز خطی CNCl بر روی سطح نانوصفحه زیگزاگ (۵،۰) بهتر از نانو صفحه (۳،۳) است .

همچنین بنابر جدول ۴-۲۲ و ۴-۲۳ مشاهده می شود انرژی جذب برای حالت های عمودی جذب مولکول در هر دو نوع نانو صفحه اعداد منفی کوچک می باشد و در این حالت ها بار انتقالی نیز منفی است که نشان می دهد بار از سمت مولکول به صفحه منتقل می شود. در حالت های جذب افقی مولکول انرژی جذب اعداد منفی بزرگتری است که نشان دهنده ی پیوند قوی بین مولکول و نانو صفحه می باشد و همچنین در این حالات بار انتقالی مثبت است که نشان دهنده ی این است که مولکول از نانو صفحه بار میگیرد. از طرفی پس از جذب و بهینه سازی ساختارها، در حالت جذب عمودی گاز بر

روی هر دو نانو صفحه شاهد هیچ پیوندی بین مولکول و سطح نانو صفحه نبودیم، بنابراین مقادیر جزیی انرژی جذب و همچنین عدم پیوند بین مولکول و سطح نانو صفحه در همه حالت‌های جذب عمودی گاز CNCl نشان می‌دهد که جذب مولکول CNCl بر روی سطح نانو صفحه یک جذب فیزیکی بوده و هیچ گونه پیوند قوی که بیانگر جذب شیمیایی مولکول CNCl بر روی سطح نانو صفحه باشد شکل نگرفته است، اما در حالت جذب افقی گاز (گاز موازی با نانو صفحه) بر روی هر دو نانو صفحه شاهد تشکیل پیوندهای قوی بین مولکول و سطح نانو صفحه بودیم، بنابراین مقادیر انرژی جذب و همچنین تشکیل پیوند بین مولکول و سطح نانو صفحه در همه حالت‌های جذب افقی گاز CNCl نشان می‌دهد که جذب مولکول CNCl بر روی سطح نانو صفحه یک جذب شیمیایی است. در شکل ۴-۲۶ و ۴-۲۷ ساختار نواری برای حالت‌های مختلف جذب مولکول CNCl بر روی نانو صفحه زیگزاگ و دسته‌صندلی ZnO آورده شده است با مقایسه گاف نواری ساختارهای رسم شده برای هر دو نانو صفحه مشاهده می‌کنیم که در حالت‌های افقی جذب از سر اتم‌های N و C و Cl گاف صفر شده است که نشان می‌دهد ساختار بعد از بهینه شدن به فلز تبدیل شده است و در دو حالت جذب عمودی از سر اتم N و Cl گاف نواری وجود دارد و ساختار بعد از بهینه شدن به صورت نیم‌رسانا باقی مانده است.



شکل ۴-۲۶: ساختار نواری برای حالت‌های متفاوت جذب گاز CNCl بر روی نانو صفحه (۵،۰) ZnO پس از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) (ب) جذب عمودی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-A) (ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) (د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A) (ه) جذب افقی از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M)



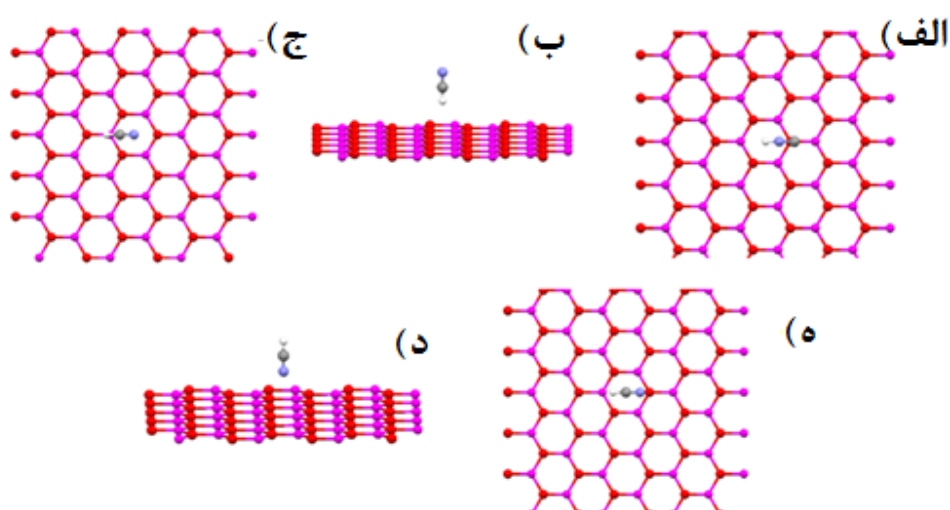
شکل ۴-۲۷: ساختار نواری برای حالت های متفاوت جذب گاز CNCl بر روی نانو صفحه ZnO (۳،۳) پس از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) (ب) جذب عمودی از سر N اتم بالای مرکز شش ضلعی (N-A) (ج) جذب افقی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-M) (د) جذب عمودی از سر اتم Cl بالای مرکز شش ضلعی (Cl-A) (ه) جذب افقی از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M)

۴-۶-۵ جذب مولکول گازی HCN روی سطح نانو صفحه ZnO

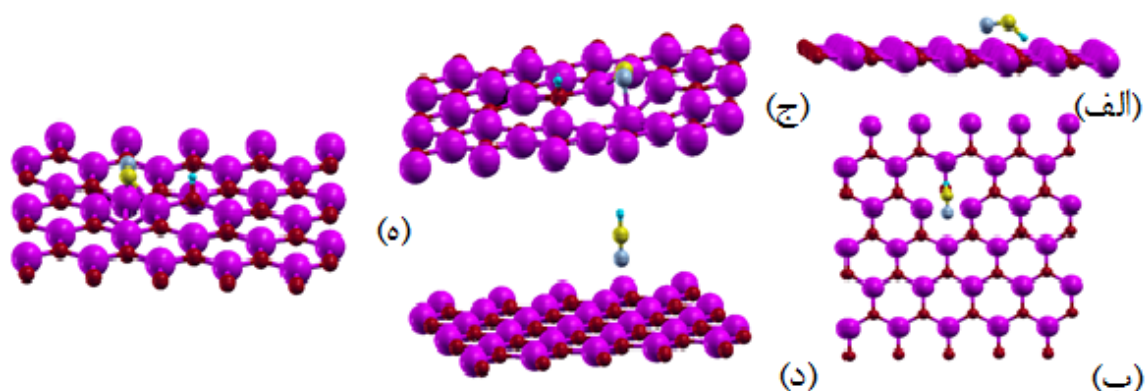
طبق مراحل قبلی که توضیح داده شد مولکول HCN را از سمت اتم های H و C و N در موقعیت (مرکز شش ضلعی) در فاصله ۰/۵ تا ۴ آنگستروم به صورت عمودی و موازی به سطح نانو صفحه ZnO زیگزاگ و دسته صندلی انتخاب شده نزدیک می کنیم. جدول ۴-۲۴ بدست آوردن فاصله بهینه را نشان می دهند. شکل ۴-۲۸ مولکول HCN را نشان می دهد. با توجه به شکل مولکول خطی HCN مولکول گاز را می توان از سر اتم N, H هم به صورت عمودی و هم موازی و اتم C را تنها به صورت موازی در موقعیت مرکز شش وجهی طبق شکل ۴-۲۹ به هر دو نانو صفحه نزدیک کرد. در شکل ۴-۳۰ ساختار را پس از جذب در حالت های مختلف نشان می دهد.



شکل ۴-۲۸: مولکول HCN



شکل ۴-۲۹: حالت های متفاوت جذب گاز HCN بر روی نانو صفحه ZnO قبل از بهینه سازی الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) ب) جذب عمودی از سر H اتم بالای مرکز شش ضلعی (H-A) ج) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) د) جذب افقی از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (N-A) ه) جذب عمودی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (C-M)



شکل ۴-۳۰: حالت های متفاوت جذب گاز HCN بر روی نانو صفحه ZnO بعد از بهینه سازی ساختار الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) ب) جذب عمودی از سر H اتم بالای مرکز شش ضلعی (H-A) ج) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) د) جذب افقی از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (N-A) ه) جذب عمودی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (C-M)

جدول ۴-۲۴: انرژی کل بعد از جذب مولکول HCN روی سطح نانو صفحه اکسید روی (۵،۰) در فاصله های مختلف

حالت جذب فاصله (A)	(الف) H-M	(ب) H-A	(ج) N-M	(د) N-A	(ه) C-M
۰ / ۵	-۶۰۰۰۲ / ۵۰۴۱۹	-۶۰۰۰۹ / ۶۰۹۲۹	-۶۰۰۰۱ / ۸۳۷۲۳	-۵۹۹۹۹ / ۵۰۱۳۵	-۶۰۰۰۳ / ۳۰۷۰۷۸
۱	-۶۰۰۱۱ / ۳۸۹۰۱۱	-۶۰۰۱۲ / ۱۰۸۷۸۱	-۶۰۰۱۱ / ۶۰۶۳۳	-۶۰۰۱۰ / ۷۹۱۸	-۶۰۰۱۴ / ۴۸۰۲۶۴
۱ / ۵	-۶۰۰۲۷ / ۱۶۶۱۸	-۶۰۰۱۲ / ۱۲۰۱۱۳	-۶۰۰۲۸ / ۷۹۹۲۷	-۶۰۰۲۹ / ۱۴۸۵۲۹	-۶۰۰۲۹ / ۱۰۶۸۹
۲	-۶۰۰۲۸ / ۰۰۸۲۴۲	-۶۰۰۱۲ / ۲۸۸۹۰۵	-۶۰۰۲۹ / ۲۹۹۰۲۶	-۶۰۰۲۹ / ۴۵۰۵۷	-۶۰۰۲۹ / ۲۴۵۵۹۲
۲ / ۵	-۶۰۰۲۹ / ۲۵۴۷۹۵	-۶۰۰۱۲ / ۱۶۴۷۶۶	-۶۰۰۲۹ / ۴۹۴۰۴۵	-۶۰۰۲۹ / ۲۷۵۲۷۸	-۶۰۰۲۹ / ۵۵۹۶۶۴
۳	-۶۰۰۲۹ / ۲۱۵۲۲۹	-۶۰۰۱۲ / ۰۴۵۱۷۶	-۶۰۰۲۹ / ۲۵۵۴۶۱	-۶۰۰۲۹ / ۰۶۱۶۷۲	-۶۰۰۲۹ / ۲۵۷۹۳۹
۳ / ۵	-۶۰۰۲۸ / ۸۴۹۱۸۳	-۶۰۰۱۱ / ۹۵۸۲۹۵	-۶۰۰۲۸ / ۸۶۰۵۵۳	-۶۰۰۲۸ / ۸۷۲۱۷۹	-۶۰۰۲۹ / ۲۵۴۱۱۴
۴	-۶۰۰۲۸ / ۷۵۱۴۰۴	-۶۰۰۱۱ / ۸۹۱۱۶۷	-۶۰۰۲۸ / ۷۵۶۹۴۵	-۶۰۰۲۸ / ۷۳۲۲۲۸	-۶۰۰۲۹ / ۱۲۲۲۹

با توجه به داده های جداول و با مقایسه این مقادیر و با توجه به کمینه منحنی جذب بهترین

فاصله جذب گاز HCN در هر دو نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی ZnO در محدوده فاصله ۲ تا ۵ / ۵

آنگستروم از صفحه مورد نظر می باشد مقدار انرژی جذب برای فاصله بهینه در هر دو حالت موازی و

عمودی نسبت به نانو صفحه در موقعیت مرکز شش ضلعی را با استفاده از تقریب VDW بدست آوردیم

که در جدول ۴-۲۵ و ۴-۲۶ مقادیر انرژی جذب گزارش شده است .

جدول ۴-۲۵: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول HCN روی نانو

صفحه زیگزاگ (۵،۰)

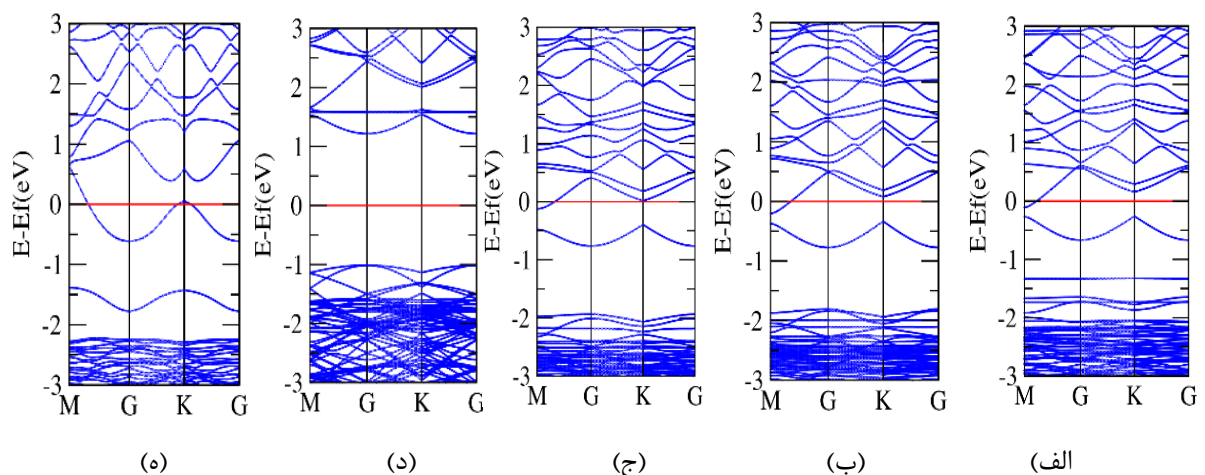
پارامترها حالت جذب	انرژی جذب E_{ads}	فاصله جذب (A)	گاف نانو صفحه خالص (۵،۰)	گاف بعد از جذب مولکول	تغییرات گاف انرژی	بارانتقالی $Q_r(e)$
H-M(الف)	-۸ / ۰۳۸۵۰۶	۱ / ۰۲۷	۲ / ۱۸۴۸۸	.	-۲ / ۱۸۴۸۸	۰ / ۴۹۲
H-A(ب)	-۷ / ۸۷۰۲۵۷	۱ / ۶۶	۲ / ۱۸۴۸۸	.	-۲ / ۱۸۴۸۸	۰ / ۳۳۶
N-M(ج)	-۸ / ۵۹۳۳۲۲	۱ / ۰۱۸	۲ / ۱۸۴۸۸	.	-۲ / ۱۸۴۸۸	۰ / ۵۲۴
N-A(د)	-۰ / ۵۱۸۳۳۲	۲ / ۰۳۷	۲ / ۱۸۴۸۸	۲ / ۰۹۷۴	-۰ / ۰۸۷۴۸	-۰ / ۰۹۸
C-M(ه)	-۴۵ / ۴۹۷۰۷۲	۱ / ۳۳۱	۲ / ۱۸۴۸۸	.	-۲ / ۱۸۴۸۸	۰ / ۶۷

جدول ۴-۲۶: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول HCN روی نانو صفحه دسته‌بندی (۳،۳)

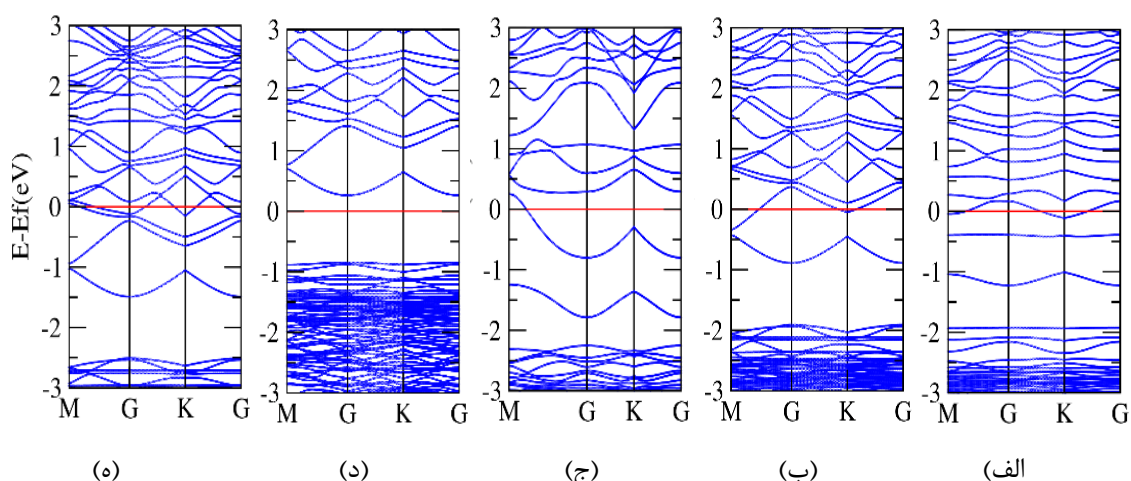
پارامترها حالت جذب	انرژی جذب E_{ads}	فاصله جذب (A)	گاف نانو صفحه خالص (۳،۳)	گاف بعد از جذب مولکول	تغییرات گاف انرژی	بارانتقالی $Q_r(e)$
H-M (الف)	-۷/۳۴۱۴۹۲	۱/۵۴۵	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۴۵۸
H-A (ب)	-۷/۷۹۵۱۰۴	۱/۹۸۴	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۳۴۲
N-M (ج)	-۴۳/۰۰۸۱۵۵	۱/۸۷۶	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۷
N-A (د)	-۰/۹۹۸۰۳۹	۲/۴۳۲	۲/۱۸۴۸۷	۲/۱۰۳۵	-۰/۰۸۱۳۷	-۰/۰۵۸
C-M (ه)	-۷/۰۸۸۷۳۹	۱/۸۶۲	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۲۹۴

از مقایسه مقادیر انرژی جذب دیده می‌شود که حالت پایدار در نانو صفحه ZnO در فاصله ۲/۵ آنگستروم از جایگاه مورد نظر که مقدار انرژی جذب برای این موقعیت برای جذب حالت افقی از سر اتم C برای نانو صفحه (۵،۰) با مقدار انرژی جذب (ev) ۴۹۷۰۷۲/۴۵- و برای نانو صفحه دسته‌بندی ZnO (۳،۳) برای موقعیت مرکز شش وجهی و در فاصله ۲/۵ آنگستروم از جایگاه مورد نظر مقدار انرژی جذب برای جذب حالت افقی از سر اتم N با انرژی جذب (ev) ۴۳/۰۰۸۱۵۵- الکترون ولت می‌باشد. همچنین با مقایسه فاصله بین مولکول و گاز پس از جذب مشاهده می‌کنیم که ارتباطی بین مقدار انرژی جذب و فاصله وجود دارد همانطور که از جدول ۴-۱۵ و شکل ۴-۱۲ و ۴-۱۳ مشخص است در حالت‌های با انرژی جذب بالا که نشان‌دهنده پیوند قوی بین مولکول و نانو صفحه است طول پیوند نیز کاهش یافته است و نشان‌دهنده‌ی این است که نانو صفحه مولکول را بیشتر جذب کرده است و پیوند شیمیایی بین مولکول و نانو صفحه برقرار شده است در این حالت با مقایسه گاف انرژی برای همه حالت‌ها مشاهده می‌شود که گاف انرژی در حالت‌هایی با انرژی جذب بالا و طول پیوند کم مقدار تغییرات گاف بزرگ و منفی است که نشان‌دهنده‌ی این است که پس از جذب گاز بر روی نانو صفحه و برقراری پیوند شیمیایی به فلز تبدیل شده است.

با مقایسه بار انتقالی بین نانو صفحه ها و مولکول چون در اینجا مقادیر برای مولکول گاز محاسبه شده است مقادیر مثبت بار انتقالی نشان دهنده ی این است که مولکول از نانو صفحه بار دریافت کرده و مقادیر منفی بار انتقالی نشان دهنده ی این است که بار از سمت مولکول HCN به سمت نانو صفحه جریان یافته است و در حالت کلی با مقایسه حالت های مختلف جذب گاز بر روی نانو صفحه مشاهده می شود که جذب در حالت های جذب عمودی از سر اتم N از نوع فیزیکی و حالت های افقی جذب از سر اتم های N و H و C جذب شیمیایی است. در شکل ۴-۱۴ و ۴-۱۵ ساختار نواری برای حالت های مختلف جذب گاز HCN روی نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی ZnO نشان داده شده است. همانطور که از ساختار نواری در هر دو نانو صفحه مشخص است گاف بعد از بهینه سازی ساختار از بین رفته است و ساختار به فلز تبدیل شده است و فقط در حالت جذب عمودی از سر اتم N ساختار همچنان نیم رسانا باقی مانده است. در شکل ۴-۳۱ و ۴-۳۲ ساختار نواری برای حالت های مختلف جذب مولکول HCN بر روی نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی ZnO آورده شده است.



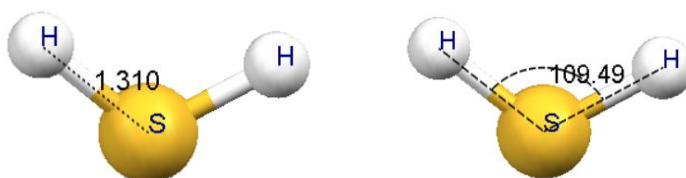
شکل ۴-۳۱: ساختار نواری برای حالت های متفاوت جذب گاز HCN بر روی نانو صفحه (۵،۰) ZnO پس از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) (ج) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) (د) جذب عمودی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-A) (ه) جذب افقی از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M)



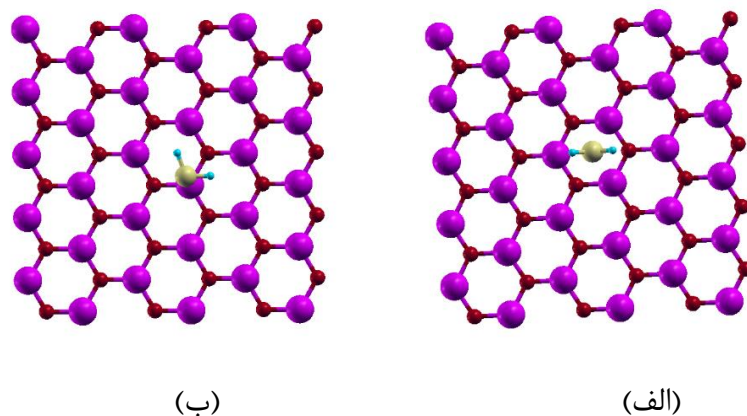
شکل ۳-۴: ساختار نواری برای حالت های متفاوت جذب گاز HCN بر روی نانو صفحه ZnO (۳،۳) پس از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب عمودی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) (ج) جذب افقی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-M) (د) جذب عمودی از سر اتم N بالای مرکز شش ضلعی (N-A) (ه) جذب افقی از سر اتم C بالای مرکز شش ضلعی (C-M)

۶-۶-۴ جذب مولکول گازی (H₂S) روی سطح نانو صفحه ZnO

همانند مراحل قبل مولکول H₂S را از سمت اتم H و S به سطح نانو صفحه ZnO زیگزگ و دسته صندلی انتخاب شده نزدیک می کنیم ، در شکل ۳۳-۴ شکل مولکول H₂S نشان داده شده است سپس در همه این حالت ها (شکل ۳۴-۴) مقدار انرژی جذب را برای مولکول گاز H₂S در فاصله ۲/۵ آنگستروم نسبت به سطح نانو صفحه با تقریب نیروی وان دروالس VDW بدست آوردیم. برای این محاسبات از رابطه ۳-۴ استفاده کردیم. نتایج حاصل برای هر دو نانو صفحه زیگزگ و دسته صندلی در جدول ۲۷-۴ آورده شده است. در شکل ۳۵-۴ حالت های پس از جذب نشان داده شده است .

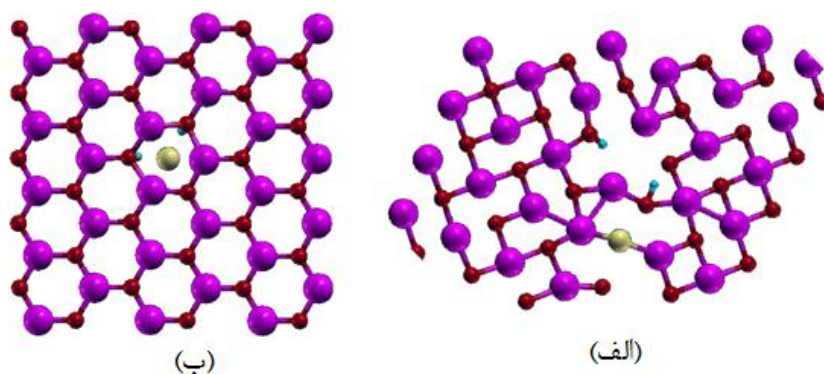


شکل ۳۳-۴ : مولکول H₂S



شکل ۴-۳۴: حالت های متفاوت جذب گاز H₂S بر روی نانو صفحه ZnO (الف) جذب افقی از سر اتم S بالای مرکز شش

ضلعی (S-M) (ب) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M)



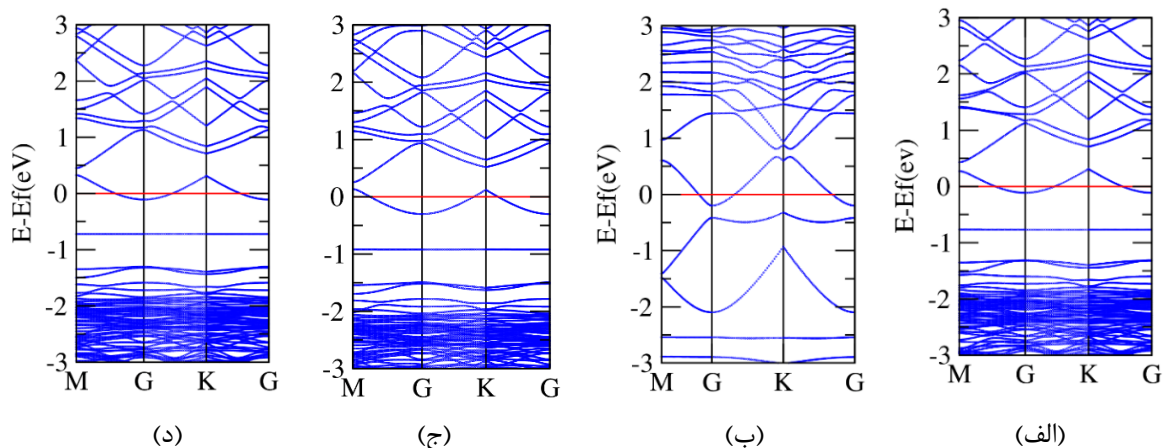
شکل ۴-۳۵: حالت های متفاوت پس از جذب گاز H₂S بر روی نانو صفحه ZnO بعد از بهینه سازی ساختار

(الف) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-M) (ب) جذب افقی از سر اتم S بالای مرکز شش ضلعی (S-M)

جدول ۴-۲۷: انرژی جذب، فاصله جذب، تغییرات گاف انرژی و میزان بار انتقالی پس از جذب مولکول H₂S روی نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) و دسته صندلی (۳،۳)

پارامترها حالت جذب	انرژی جذب E_{ads}	فاصله جذب (Å)	گاف نانو صفحه های خالص	گاف بعد از جذب مولکول	تغییرات گاف انرژی	بارانتقالی $Q_T(e)$
S-M (الف) (5-0)	-۶/۷۹۳۴۸	۱/۰۲۱	۲/۱۸۴۸۸	.	-۲/۱۸۴۸۸	۰/۵۰۹
H-M (ب) (5-0)	-۶/۷۹۹۶۲۱	۱/۵۴۱	۲/۱۸۴۸۸	.	-۲/۱۸۴۸۸	۰/۶۰۱
S-M (ج) (3-3)	-۶/۷۸۹۸۷	۱/۲۶۴	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۵۰۵
H-M (د) (3-3)	-۶/۷۹۹۸۷	۱/۲۳۶	۲/۱۸۴۸۷	.	-۲/۱۸۴۸۷	۰/۵۰۶

در شکل ۴-۳۶ ساختار نواری برای حالت های مختلف جذب مولکول H_2S بر روی نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی ZnO آورده شده است. با مقایسه گاف نواری ساختار های بهینه شده مشاهده می کنیم که گاف نواری در حالت های مختلف جذب از بین رفته است و ساختار بعد از بهینه شدن به فلز تبدیل شده است.



شکل ۴-۳۶: ساختار نواری برای حالت های متفاوت جذب گاز H_2S بر روی نانو صفحه $(5,0)$ و ZnO $(3,3)$ پس از بهینه سازی (الف) جذب افقی از سر اتم S بالای مرکز شش ضلعی (S-M) در نانو صفحه زیگزاگ $(5,0)$ (ب) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی (H-A) در نانو صفحه زیگزاگ $(5,0)$ (ج) جذب افقی از سر اتم S بالای مرکز شش ضلعی (S-M) در نانو صفحه دسته صندلی $(3,3)$ (د) جذب افقی از سر اتم H بالای مرکز شش ضلعی در نانو صفحه دسته صندلی $(3,3)$ (H-M)

۴-۶-۷ نتیجه گیری و جمع بندی

بهترین موقعیت جذب برای همه ساختارها مرکز حلقه شش ضلعی است چرا که وقتی مولکول در مرکز حلقه ی شش ضلعی قرار می گیرد، می تواند با تعداد بیشتری از اتم های Zn و O همپوشانی داشته باشد، انرژی جذب در حالت های عمودی کوچک می باشد که نشان دهنده ی جذب از نوع فیزیکی هستند و در حالت های جذب افقی، انرژی جذب بزرگ (منفی تر) است که نشان دهنده ی جذب شیمیایی بین سطح نانو صفحه و مولکول است. جذب در حالتی که مولکول موازی با محور نانو صفحه باشد قوی تر از حالتی است که گاز عمود بر محور نانو صفحه باشد. جذب در نانو صفحه زیگزاگ در جذب مولکول HCN از سر اتم کربن به صورت افقی و بعد از آن جذب در حالت افقی از سر اتم کربن

در نانو صفحه زیگزاگ در مولکول C_{2N_2} کم ترین انرژی جذب را دارد در حالت کلی نانو صفحه زیگزاگ جاذب بهتری برای مولکول های گازی نسبت به نانو صفحه دسته صندلی است.

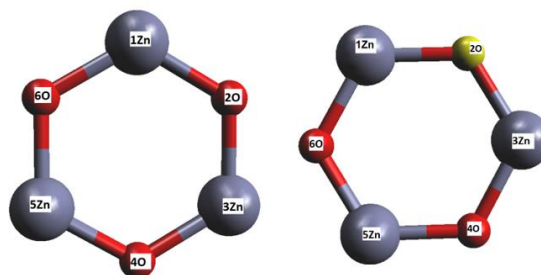
پایدارترین سیستم (منفی ترین انرژی جذب) مربوط به جذب افقی از سر کربن برای گاز HCN است. همانطور که در جدول آورده شده است پایدارترین سیستم ها مربوط به حالت های جذب افقی گازها می باشد، هنگامی که شعاع مولکولی و الکترونگاتیوی اتم ها و ساختار به گونه ای است که ابر الکترونی تحت میدان خارجی بیشتر دچار اعوجاج می شود و انرژی جذب زیاد می شود که افزایش انرژی جذب منجر به انتقال بار بیشتر می شود. با توجه به بار انتقالی در اکثر موارد بار انتقالی مثبت بوده و نشان دهنده این است که بار از نانو صفحه ها به سمت مولکول منتقل می شود. در حالت هایی که مولکول با نانو صفحه پیوند شیمیایی برقرار کرده بود طول پیوند کمتر از حالت هایی است که مولکول جذب فیزیکی برقرار کرده است و در پیوند های شیمیایی قوی گاف نواری صفر است که نشان می دهد ساختار به فلز تبدیل شده است.

۷-۴ بررسی تاثیر جذب مولکول ها روی خواص ساختاری و الکترونی نانو صفحه ها

۷-۴-۱- خواص ساختاری

طول پیوند و زوایای بهینه سازی شده شش ضلعی مقابل مولکول ها (شکل ۴-۳۷) و مقادیر بهینه شده ثابت شبکه محوری قبل و بعد از جذب مولکول روی سطح نانو صفحه ها در جدول ۴-۳۱ و

۲۸-۲۹، ۳۰-۴۰، ۴۱-۴۲ ارائه شده است.



شکل ۴-۳۷: شش ضلعی مقابل مولکول ها و شماره اتم ها

ثابت شبکه محوری a, b نانو صفحه و طول پیوند میانگین نانو صفحه ها بعد از جذب در مقایسه با قبل از جذب در هر دو نانو صفحه کاهش یافته است. بیشترین مقدار تغییرات مربوط به جذب مولکول H_2S است. میانگین زوایا بعد از جذب برای همه ساختارها به میزان جزیی کاهش یافته است. طول پیوند $Zn-O$ در هر دو نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی کاهش یافته است که بیشترین تغییرات مربوط به جذب گاز H_2S در نانو صفحه زیگزاگ $(\Delta, 0)$ است.

جدول ۴-۲۸: طول پیوند های $Zn-O$ نانو صفحه $(\Delta, 0)$ پس از جذب مولکول ها (کلیه مقادیر بر حسب آنگستروم)

ساختار	پارامتر شبکه a	پارامتر شبکه b	d 1-2	d 2-3	d 3-4	d 4-5	d 5-6	d 6-1	d میانگین
Zno(5,0)	۱۶/۷۱۴۲	۱۷/۳۷۰	۱/۹۳۰	۱/۹۳۰	۱/۹۲۹۹	۱/۹۳۰	۱/۹۲۹۹	۱/۹۳۰	۱/۹۲۹۹
ZnO+ C2N2	۱۵/۴۹۲۳	۱۹/۶۴۳۳	۱/۸۹۵۹	۱/۸۹۶۳	۱/۸۹۶۳	۱/۸۹۵۹	۱/۸۹۶۳	۱/۸۹۶	۱/۸۹۶۱
ZnO+ CNCl	۱۵/۶۳۴۱	۱۸/۰۶۵۳	۱/۹۰۰۴	۱/۹۰۰۷	۱/۹۰۰	۱/۹۰۰۵	۱/۹۰۰۴	۱/۹۰۰۴	۱/۹۰۰۴
ZnO+ HCN	۱۵/۰۰۲۵	۱۹/۶۳۷۵	۱/۹۰۱۷	۱/۹۰۱۹	۱/۹۰۱	۱/۹۰۱	۱/۹۰۰۱	۱/۹۰۰۱	۱/۹۰۰۹۵
ZnO+ HCl	۱۶/۵۳۲۵	۱۷/۱۷۰۴	۱/۸۹۹۰	۱/۸۹۸۲	۱/۸۹۸۱	۱/۸۹۹۰	۱/۸۹۸۸	۱/۸۹۸۴	۱/۸۹۸۵۸
ZnO+ H2S	۱۴/۰۱۰۸	۲۰/۹۷۱۸	۲/۰۷۷	۲/۰۷۲۶	۱/۹۳۷۹	۱/۹۳۹۳	۱/۰۷۶۸	۱/۰۷۷۲	۲/۰۳۰۱

جدول ۴-۲۹: طول پیوند های $Zn-O$ نانو صفحه $(3,3)$ پس از جذب مولکول ها (کلیه مقادیر بر حسب آنگستروم)

ساختار	پارامتر شبکه a	پارامتر شبکه b	d 1-2	d 2-3	d 3-4	d 4-5	d 5-6	d 6-1	d میانگین
Zno(3,3)	۱۷/۳۷۰	۱۶/۷۱۴۲۹	۱/۹۳۰	۱/۹۲۹۹	۱/۹۳۰	۱/۹۲۹۹	۱/۹۲۹۹	۱/۹۲۹۹	۱/۹۲۹۹
ZnO+C2N2	۱۷/۰۵۲۶	۱۶/۶۲۳۷	۱/۸۹۶۰	۱/۸۹۶۲	۱/۸۹۶۱	۱/۸۹۶۳	۱/۸۹۶۲	۱/۸۹۶۳	۱/۸۹۶۱
ZnO+CNCl	۱۷/۱۷۴۲	۱۶/۵۶۶۱	۱/۹۰۲۸	۱/۹۰۱۶	۱/۸۹۷۸	۱/۸۹۷۸	۱/۹۰۱۶	۱/۹۰۲۸	۱/۹۰۰۷
ZnO+HCN	۱۷/۱۲۳	۱۶/۴۸۳	۲/۲۲۵۳	۱/۸۹۹۷	۱/۹۰۳۸	۱/۹۰۳۷	۱/۸۹۹۵	۲/۲۳۷۰	۲/۰۱۱۵
ZnO+HCl	۱۷/۱۷۱۳	۱۶/۵۳۲۲	۱/۹۱۶۷	۱/۹۱۷۷	۱/۹۱۷۸	۲/۱۰۵۲	۲/۱۰۲۵	۱/۹۱۹۸	۱/۹۸۰۵۵
ZnO+H2S	۱۷/۱۲۳۴۴۱	۱۶/۴۸۳۰۰۵	۱/۹۳۷۸	۲/۰۷۶۱	۲/۰۷۷	۲/۰۷۷۲	۱/۹۳۹۱	۲/۹۳۷۹	۲/۱۷۴

جدول ۴-۳۰: زوایای شش ضلعی Zn-O نانو صفحه (۵،۰) پس از جذب مولکول ها (کلیه مقادیر بر حسب درجه)

میانگین زوایا	O-Zn-O 6-1-2	Zn-O-Zn 5-6-1	O-Zn-O 4-5-6	Zn-O-Zn 3-4-5	O-Zn-O 2-3-4	Zn-O-Zn 1-2-3	ساختار
۱۲۰/۰۰۱۲۸۳	۱۲۰/۰۰۰۹	۱۱۹/۹۹۸۰	۱۲۰/۰۰۰۹	۱۲۰/۰۰۰۹	۱۱۹/۹۹۸۰	۱۲۰/۰۰۰۹	Zno(5/0)
۱۱۹/۹۹۹۹	۱۱۹/۹۹۸۰	۱۲۰/۰۰۰۹	۱۲۰/۰۰۰۹	۱۱۹/۹۹۸۰	۱۲۰/۰۰۰۹	۱۲۰/۰۰۰۹	ZnO+C2N2
۱۱۹/۹۴۸۰	۱۲۱/۵۷۹۰	۱۱۸/۳۰۹۴	۱۲۱/۶۱۶۲	۱۱۸/۲۵۷۵	۱۲۱/۶۱۸۵	۱۱۸/۳۰۷۸	ZnO+CNCl
۱۱۸/۷۹۴۰۸	۱۲۱/۵۴۷۶	۱۱۶/۳۷۹۸	۱۲۱/۵۵۰۴	۱۱۶/۴۴۰۳	۱۲۱/۴۰۵۳	۱۱۶/۴۴۱۱	ZnO+HCN
۱۱۹/۸۴۸۲۵	۱۱۹/۷۹۱۰	۱۱۹/۹۰۸۴	۱۱۹/۷۸۲۰	۱۱۹/۸۸۵۸	۱۱۹/۸۴۱۱	۱۱۹/۸۸۱۲	ZnO+HCl
۱۱۰/۷۸۱۳۸	۱۱۰/۵۲۶۷	۱۰۳/۸۴۷۶	۱۲۰/۴۱۹۲	۱۰۵/۸۶۴۷	۱۱۹/۶۹۶۱	۱۰۴/۳۳۴۰	ZnO+H2S

جدول ۴-۳۱: زوایای شش ضلعی Zn-O نانو صفحه (۳،۳) پس از جذب مولکول ها (کلیه مقادیر بر حسب درجه)

میانگین زوایا	O-Zn-O 6-1-2	Zn-O-Zn 5-6-1	O-Zn-O 4-5-6	Zn-O-Zn 3-4-5	O-Zn-O 2-3-4	Zn-O-Zn 1-2-3	ساختار
۱۱۹/۹۹۹۹۵	۱۱۹/۹۹۹۷	۱۲۰/۰۰۲۶	۱۱۹/۹۹۱۸	۱۲۰/۰۰۱۱	۱۲۰/۰۰۴۷	۱۱۹/۹۹۹۸	Zno(3.3)
۱۱۹/۹۹۹۹	۱۲۰/۰۰۲۶	۱۱۹/۹۹۱۸	۱۲۰/۰۰۱۱	۱۲۰/۰۰۴۷	۱۱۹/۹۹۹۸	۱۱۹/۹۹۹۷	ZnO+C2N2
۱۱۹/۳۴۰۹	۱۲۴/۱۲۱۳	۱۱۴/۶۰۲۹	۱۲۴/۱۶۳۵	۱۱۴/۶۰۳۳	۱۲۴/۱۲۰۹	۱۱۴/۴۳۳۷	ZnO+CNCl
۱۱۷/۰۵۳۶	۱۲۶/۵۶۰۶	۱۱۲/۷۰۷۵	۱۲۸/۶۶۱۳	۱۱۳/۰۷۰۷	۱۲۶/۴۶۴۶	۹۴/۸۵۷۴	ZnO+HCN
۱۱۸/۷۲۷۰۵	۱۱۶/۶۴۲۱	۱۲۳/۱۷۸۷	۱۰۷/۳۹۷۸	۱۲۳/۴۴۱۲	۱۱۶/۵۳۳۷	۱۲۵/۱۶۸۸	ZnO+HCl
۱۱۸/۵۰۲	۱۱۹/۱۶۷	۱۱۹/۰۴۰	۱۱۱/۵۲۱	۱۱۹/۱۰۷	۱۱۸/۶۸۵	۱۱۹/۴۹۵	ZnO+H2S

۴-۷-۲ بررسی خواص الکترونی

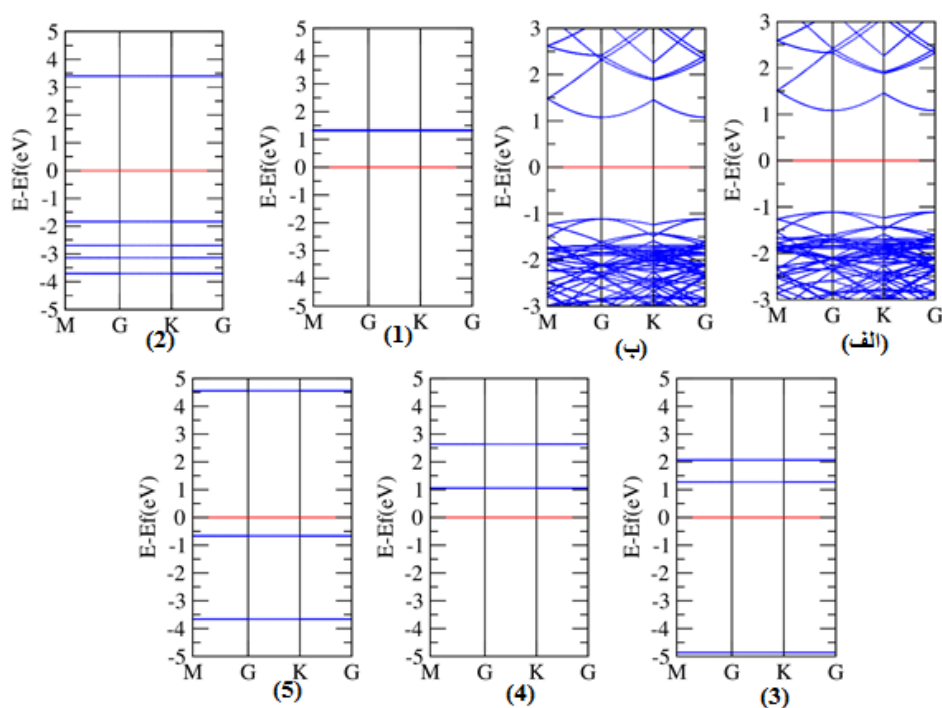
بعد از مرحله واهلش و بهینه سازی پایدارترین ساختارها، با قرار دادن پارامترهای ساختاری

بهینه شده، از جمله موقعیت های اتمی و پارامترهای مربوط به ثابت های شبکه ی بهینه شده، به

مطالعه خواص فیزیکی همچون خاصیت الکترونی ساختارها می پردازیم. در این بخش به مطالعه ساختار نواری و چگالی حالت های کلی و جزئی ساختارهای پایدار بدست آمده می پردازیم.

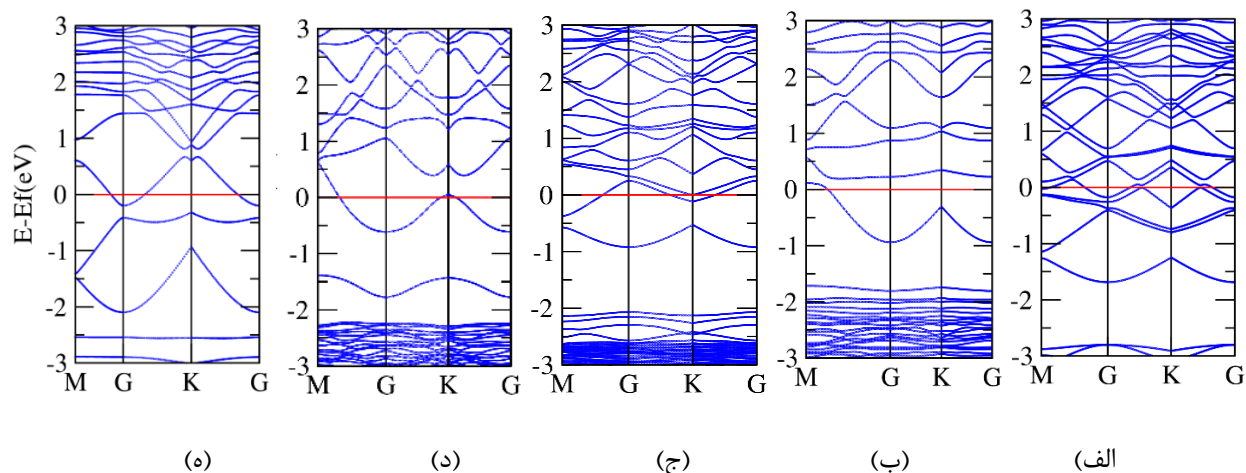
۴-۷-۲-۱- ساختار نواری

در قسمت قبل، همانطور که از شکل ها مشخص شد، نانو صفحه زیگزاگ (۵،۰) نیمرسانا، دارای گاف نواری مستقیم در حدود $2/18488$ الکترون ولت و نانو صفحه دسته صندلی (۳،۳) نیم رسانا، دارای گاف نواری مستقیم در حدود $2/18487$ الکترون ولت می باشد. حال به بررسی ساختار نواری این نانو صفحه ها بعد از جذب مولکول ها می پردازیم. در شکل ۴-۳۹ و ۴-۴۰ ساختار نواری همه پیکر بندی های پایدار جذب رسم شده است که برای مقایسه راحت تر، ساختار نواری نانو صفحه های خالص و مولکول ها در غیاب نانو صفحه ها را در شکل ۴-۳۸ رسم کرده ایم. با توجه به شکل های ساختار نواری ZnO پس از جذب و مقایسه با ساختار نواری ZnO قبل از جذب مشاهده می کنیم گاف نواری نسبت به حالت خالص تغییر کرده است.



شکل ۴-۳۸: ساختار نواری: نانو صفحه های ZnO خالص (۱) زیگزاگ (۲) دسته صندلی و مولکول های گازی

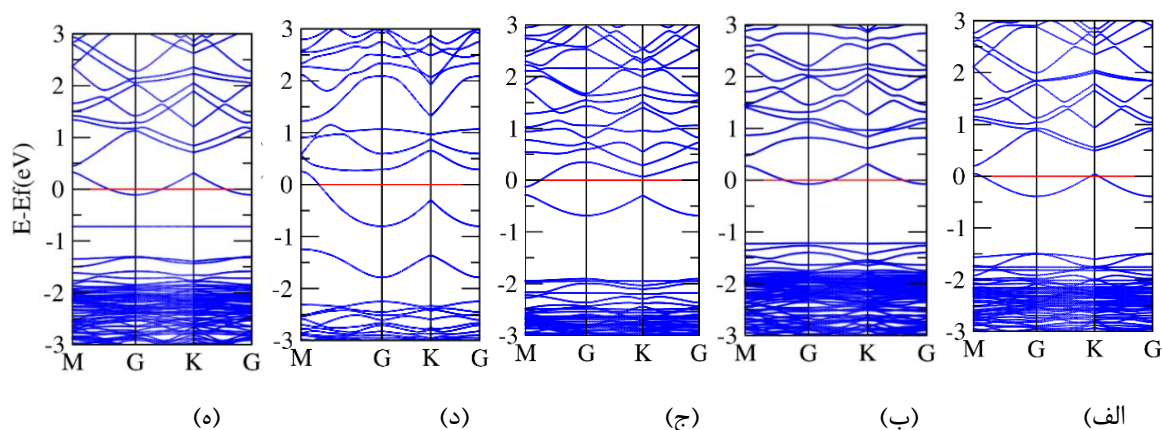
H₂S (۵) HCN (۴) CNCl (۳) C₂N₂ (۲) HCl (۱)



شکل ۳۹-۴ : ساختار نواری :نانو صفحه های ZnO زیگزاگ (۵,۰) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی از سر

H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم C مولکول C₂N₂ (۳) جذب افقی از سر اتم Cl مولکول CNCl

(۴) جذب افقی از سر اتم C مولکول HCN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H₂S



شکل ۴۰-۴ : ساختار نواری :نانو صفحه های ZnO دسته صندلی (۳,۳) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی

از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم N مولکول C₂N₂ (۳) جذب افقی از سر اتم C مولکول CNCl (۴)

جذب افقی از سر اتم N مولکول HCN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H₂S

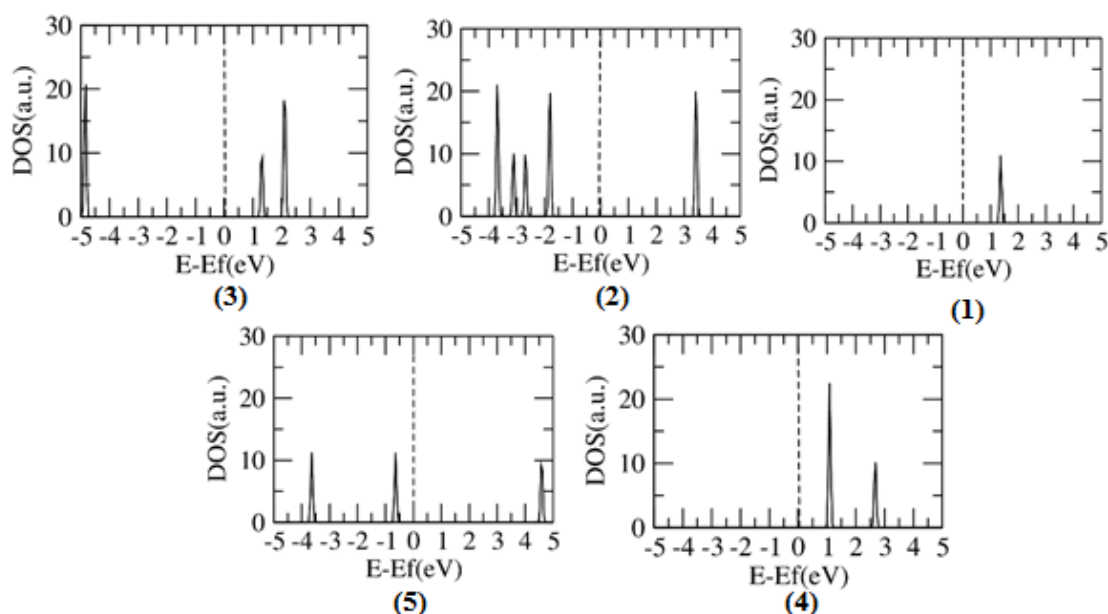
با توجه شکل مشاهده می شود تغییرات منحنی ها بر روی نوار فرمی نشان دهنده این است که جذب

مولکول های گازی بر روی نانو صفحه اکسید روی به آن خاصیت فلزی داده است.

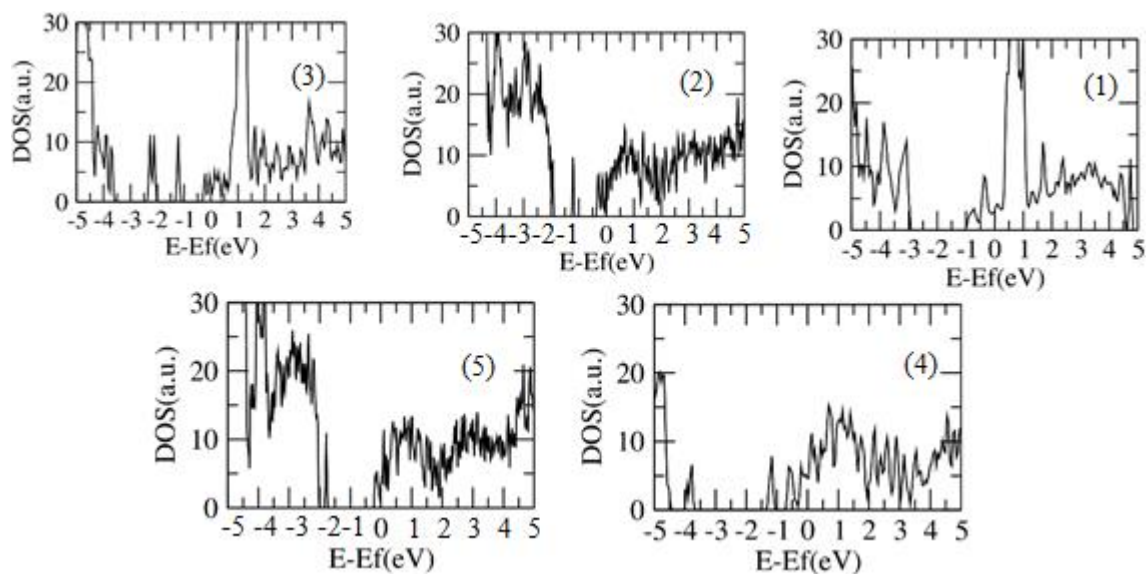
تعداد نوار در بالا و پایین تراز فرمی اضافه شده است که می تواند بیانگر هیبریداسیون اوربیتال های مولکول های مورد نظر و نانو صفحه پس از جذب باشد.

۴-۷-۲-۲- محاسبه چگالی حالت های کلی و جزئی پس از جذب

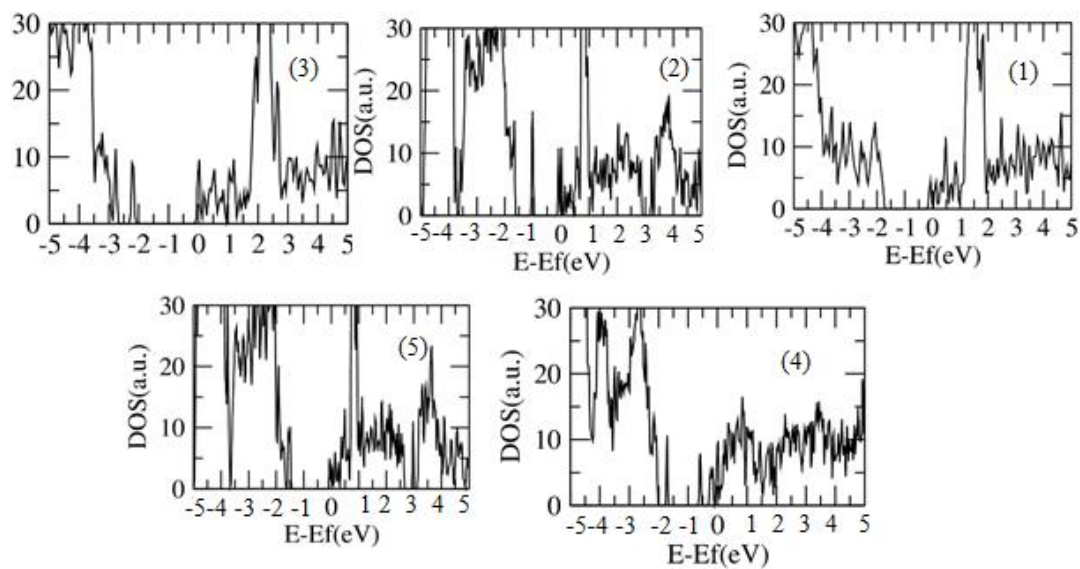
پس از بررسی ساختار نواری سیستم های مورد بحث، به بررسی چگالی حالت های سیستم پایدار پس از جذب می پردازیم. در شکل ۴-۴۲ و ۴-۴۳ شکل چگالی حالت همه پیکر بندی های پایدار جذب، رسم شده است که برای مقایسه راحت تر، چگالی حالت های نانو صفحه های خالص و مولکول ها در غیاب نانو صفحه را در شکل ۴-۴۱ رسم کرده ایم. در همه ی شکل ها سطح انرژی صفر موقعیت تراز فرمی را نشان می دهد که با خط چین عمودی نشان داده شده است. بازه ی انرژی برای رسم چگالی حالت ها بین -5eV تا $+5\text{eV}$ در نظر گرفته شده است.



شکل ۴-۴۱: چگالی حالت های کلی مولکول های گازی H_2S (۵)، HCN (۴)، CNCl (۳)، C_2N_2 (۲)، HCl (۱)



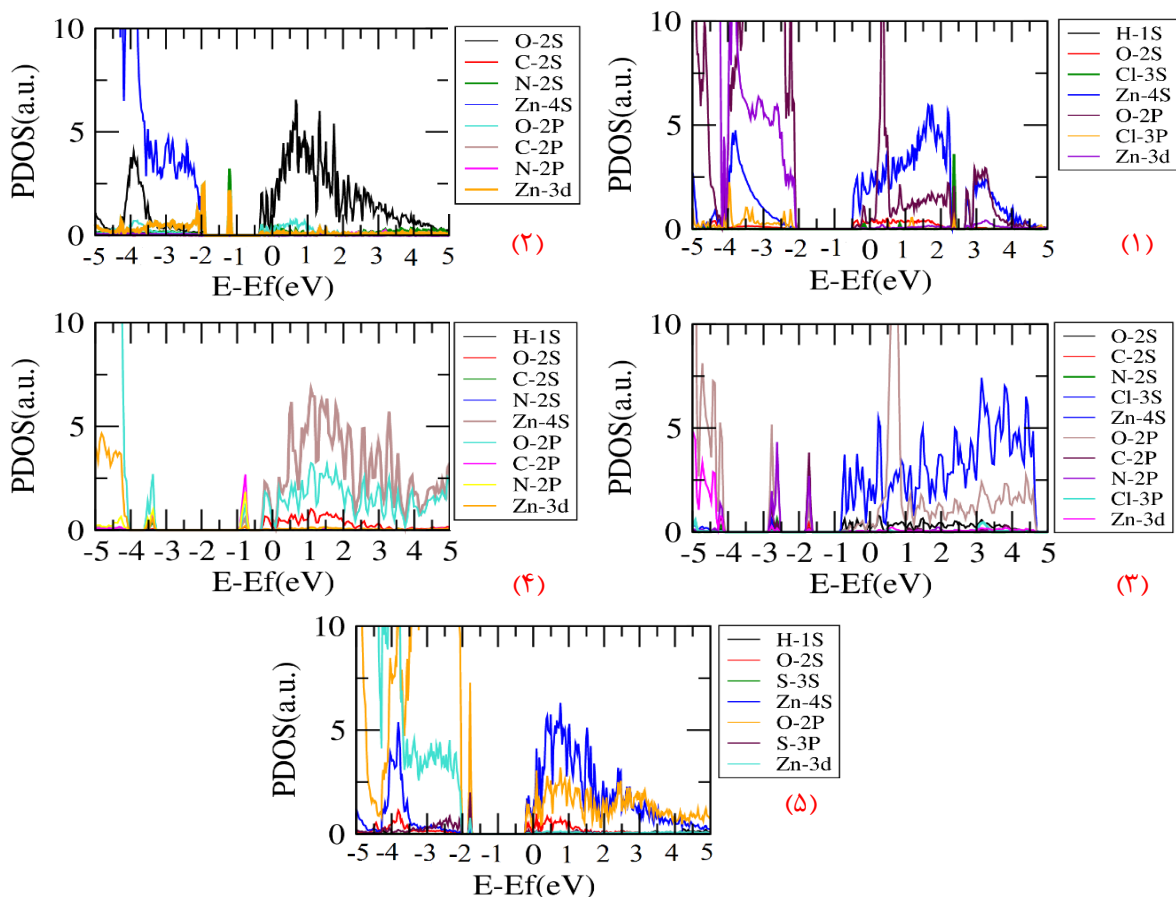
شکل ۴-۴۲: چگالی حالت های کلی نانو صفحه های ZnO زیگزاگ (۵۰) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم C مولکول C₂N₂ (۳) جذب افقی از سر اتم Cl مولکول CNCl (۴) جذب افقی از سر اتم C مولکول HCN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H₂S



شکل ۴-۴۳: چگالی حالت های کلی نانو صفحه های ZnO دسته صندلی (۳،۳) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم N مولکول C₂N₂ (۳) جذب افقی از سر اتم C مولکول CNCl (۴) جذب افقی از سر اتم N مولکول HCN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H₂S

با توجه به شکل های چگالی حالت های کلی ساختارهای پایدار بعد از جذب و مقایسه آن ها با چگالی نانو صفحه ها قبل از جذب مشاهده می شود که اختلاف پیک ها قبل و بعد از جذب بسیار زیاد است که می تواند دلیلی بر جذب شیمیایی باشد، چون در جذب شیمیایی قوی اختلاف پیک ها قبل و بعد از جذب نسبت به هم زیاد است. از همه مهم تر اینکه در اطراف سطح فرمی پیک های جدیدی به وجود آمده است که نشان می دهد جذب شیمیایی بوده است. برای مشخص تر شدن سهم اوربیتال های تک اتم ها در شکل گیری چگالی حالت های ایجاد شده پس از جذب نیاز به رسم چگالی حالت های جزئی داریم. لذا شکل چگالی حالت های جزئی برای سیستم های پایدار پس از

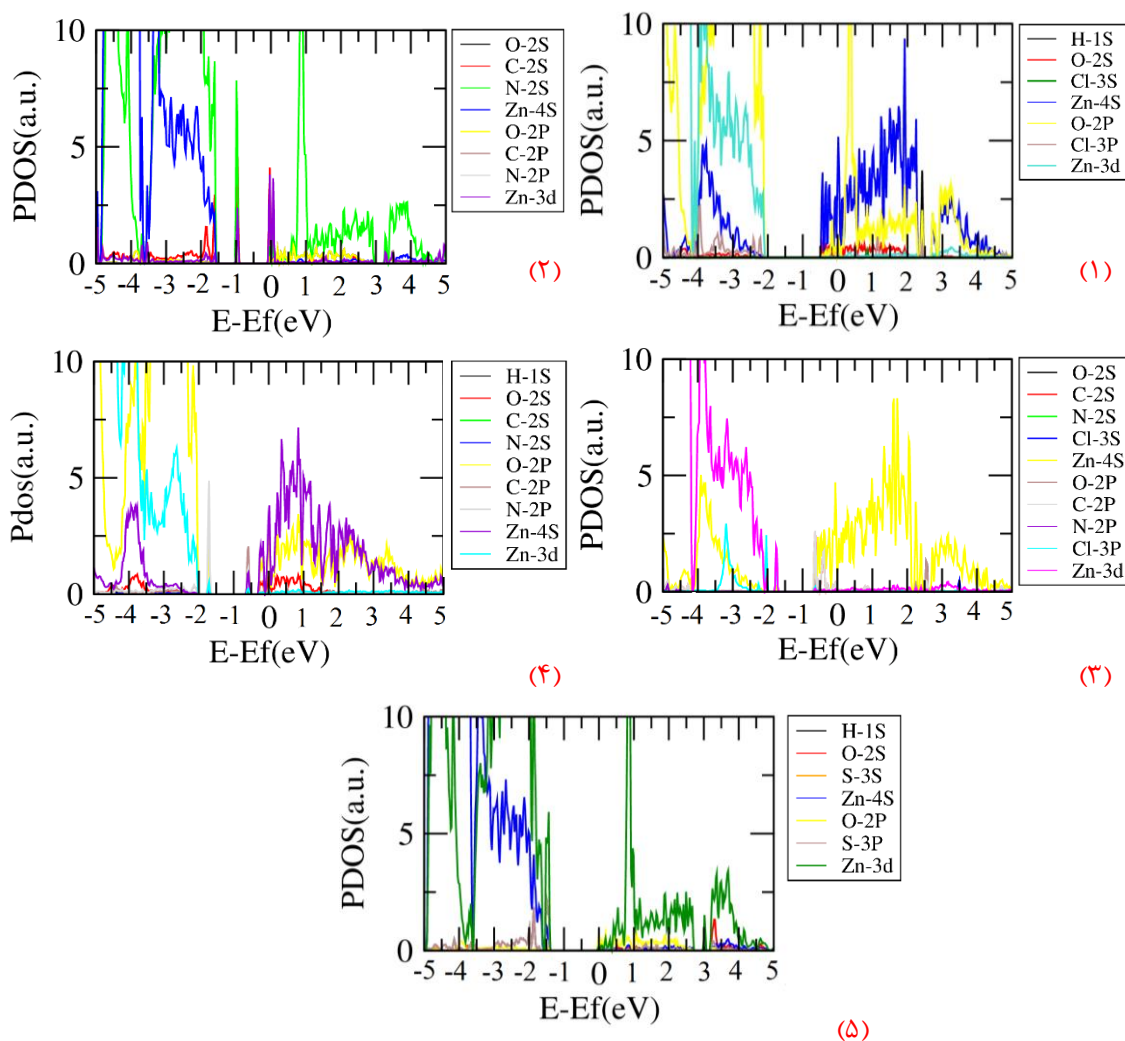
جذب در شکل ۴-۴۴ و ۴-۴۵ رسم شده است.



شکل ۴-۴۴: چگالی حالت های جزئی نانو صفحه های ZnO زیگزاگ (۵۰) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب

افقی از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم C مولکول C₂N₂ (۳) جذب افقی از سر اتم Cl مولکول CNCl

(۴) جذب افقی از سر اتم C مولکول HCN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H₂S



شکل ۴-۴۵: چگالی حالت های کلی نانو صفحه های ZnO دسته بندی (۳،۳) پس از جذب مولکول های گازی (۱) جذب افقی از سر H مولکول HCl (۲) جذب افقی از سر اتم N مولکول C₂N₂ (۳) جذب افقی از سر اتم C مولکول CNCl (۴) جذب افقی از سر اتم N مولکول HCN (۵) جذب افقی از سر اتم H مولکول H₂S

با توجه به شکل های چگالی حالت های جزیی ساختارها پس از جذب و مقایسه آن ها با شکل های قبل از جذب مشاهده می شود در نوار ظرفیت بیشترین سهم در چگالی حالت ها مربوط به اوربیتال های Zn-3d بعد از آن O-2P در نوار رسانش مربوط Zn-4S بعد از آن O-2P می باشد. اوربیتال های سایر اتم ها نیز در چگالی حالت ها نقش داشته اند.

با توجه به مقدار انرژی جذب بدست آمده برای ساختار های پایدار میزان انتقال بار زیاد و تغییرات گاف نواری وسیع همگی نشان از جذب شیمیایی بین نانو صفحه های اکسید روی و مولکول ها است.

۴-۸- جمع بندی و نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی خواص فیزیکی جذب سطحی مولکول های گازی روی نانو صفحه های اکسید روی (۵،۰) و (۳،۳) به کمک نظریه تابع چگالی و با استفاده از کد محاسباتی SIESTA پرداختیم. در ابتدا به بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانو صفحه های مورد نظر پرداختیم. نانو صفحه (۵،۰) انتخاب شده شامل ۶۰ اتم و نانوصفحه دسته صندلی (۳،۳) نیز شامل ۶۰ اتم می باشد. پس از بهینه سازی ساختارها، مقدار میانگین طول پیوند Zn-O به ترتیب ۱/۸۹۵۹۳ و ۱/۸۹۵۷۱ آنگستروم و همچنین مقدار میانگین زوایای شش ضلعی ZnO ۱۱۹/۹۹۹۹ و ۱۱۹/۹۹۹۵ درجه محاسبه شد. مقدار گاف نواری برای نانو صفحه زیگزاگ ۲/۱۸۴۸۸ الکترون ولت و برای نانو صفحه دسته صندلی ۲/۱۸۴۸۷ الکترون ولت بدست آمد و نتیجه شد هر دو نانو صفحه خالص نیم رسانا می باشند. با توجه به چگالی حالت های جزیی مشاهده شد که بیشترین سهم در نوار ظرفیت مربوط به اوربیتال 3d اتم Zn و در نوار رسانش مربوط به اوربیتال 2P اتم O می باشد.

در قسمت بعد محاسبات خود را معطوف به جذب سطحی مولکول های C₂N₂-HCN-CNCl₂-HCl-H₂S کردیم. موقعیت های پایدار برای همه ساختارها روی مرکز شش ضلعی نانو صفحه ها و در محدوده فاصله ۲ تا ۵/۲ آنگستروم محاسبه شد. انرژی جذب برای همه موقعیت های پایدار مقادیر منفی و بزرگتر از ۱ بدست آمد که نشان می دهد جذب از نوع شیمیایی می باشد. برای مولکول های خطی جذب در حالت افقی شیمیایی است، با توجه به مقادیر انرژی جذب مشاهده شد جذب روی نانو صفحه زیگزاگ پایدارتر (انرژی جذب منفی تر) از جذب روی نانو صفحه دسته صندلی است. میزان بار انتقالی برای حالت های مختلف محاسبه شد که مقادیر مثبت نشان دهنده ی این است بار از سمت

نانو صفحه به سمت مولکول جریان میابد. منفی ترین مقدار انرژی جذب برای حالت افقی جذب از سر
اتم کربن برای مولکول HCN و بعد از آن C_2N_2 در نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰) می باشد.
نتایج حاصل از محاسبات الکترونی نشان داد که نانو صفحه ها پس از جذب شیمیایی رسانا هستند.
گاف نواری بعد از جذب تغییرات بسیار زیادی داشت. پارامتر شبکه، طول پیوند و زوایای میانگین، برای
همه ی ساختارهای پایدار بعد از جذب نسبت به قبل از جذب تغییر کرد. با توجه به نتایج بدست آمده
نانو صفحه ZnO می تواند به عنوان حسگر برای این گازها و بالاخص گاز HCN عمل کند و به دلیل
مقدار انرژی جذب بالا حسگر قوی می باشد.

مراجع

- [1] Patil, D.R., Patil, L.A. and Amalnerkar, D.P., 2007. Ethanol gas sensing properties of Al₂O₃-doped ZnO thick film resistors. *Bulletin of Materials Science*, 30(6), pp.553-559.
- [2] DewaPutuHermida, I., Tayubi, Y.R. and Nopriyanti, R., 2013. Development Of CO Gas Sensing Based SnO₂ Thin Film. *International Journal of Engineering & Technology*, 13(1).
- [۳] کریمی، م؛ ربیعی، م؛ بداغی، م؛ ۱۳۸۶، «کاربرد نیمه هادی ها در نانو بیو حسگرها». فصلنامه سرامیک ایران: ۱۳۸۶، ۱۱، ۳۴.
- [4] Zhou, M., Lu, Y.H., Cai, Y.Q., Zhang, C. and Feng, Y.P., 2011. Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene: a search for high-performance graphene-based catalysts and gas sensors. *Nanotechnology*, 22(38), p.385502.
- [5] Ho, C.K., Kelly, M. and Itamura, M.T., 2006. Measurement of Vapor Concentrations. In *Gas Transport in Porous Media* (pp. 303-318). Springer, Dordrecht.
- [6] Gardner, J.W. and Bartlett, P.N., 1994. A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 18(1-3), pp.210-211.
- [۷] راتنر، مارک؛ راتنر، دانیل؛ ۱۳۸۶، نانو فناوری. ترجمه هوشنگ گودرزی. انتشارات دانشگاه صنعتی شریف.
- [8] Hossein-Babaei, F. and Ghafarinia, V., 2010. Compensation for the drift-like terms caused by environmental fluctuations in the responses of chemoresistive gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(2), pp.641-648.
- [9] Yamazoe, N. and Shimizu, Y., 1986. Humidity sensors: principles and applications. *Sensors and Actuators*, 10(3-4), pp.379-398.
- [10] Sokol, E.I., Pirohov, O.V., Klochko, N.P., Novikov, V.A., Khrypunov, G.S. and Klepikova, K.S., 2014, April. Crystal structure of nanoscale tin dioxide films produced by magnetron sputtering. In *Electronics and Nanotechnology (ELNANO)/ 2014 IEEE 34th International Conference on* (pp. 27-30). IEEE.
- [11] Paul, A., Bhattacharya, B. and Bhattacharyya, T.K., 2014. Fabrication and performance of solution-based micropatterned DNA functionalized carbon nanotube network as humidity sensors. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 13(2), pp.335-342.
- [12] Park, J., 2010. Nanostructured semiconducting metal oxides for use in gas sensors

- [13] Xu, S. and Wang, Z.L., 1 One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties.
- [14] Kołodziejczak-Radzimska, A. and Jesionowski, T., 2014. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7(4), pp.2833-2881.
- [15] X. W. Sun, Y. Yang, T. Applications, S. Xiaowei, and Y. Yang, "ZnO Nanostructures and Their Applications," *CRC Press*/ 2011.
- [16] Treutler, C.P.O., 2001. Magnetic sensors for automotive applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 91(1-2), pp.2-6.
- [17] Peng, S., O’Keeffe, J., Wei, C., Cho, K., Kong, J., Chen, R., Franklin, N. and Dai, H., 2001, September. Carbon nanotube chemical and mechanical sensors. In *Proceedings of the 3rd International Workshop on Structural Health Monitoring* (pp. 1-8).
- [18] Pearton, S.J., Norton, D.P., Ip, K., Heo, Y.W. and Steiner, T., 2005. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in materials science*, 50(3), pp.293-340.
- [19] P. T. Moseley, 1997, "Solid state gas sensors", International Lead Zinc Research Organization Inc, Sci. Technol. 8, 223–237.
- [۲۰] پیرسا شیروانه ده، س: ۱۳۸۸ «طراحی و ساخت حسگر گازی بر پایه ی پلی پیرول هادی نانو ساختار و بکارگیری به عنوان اشکارساز در کروماتوگرافی گازی»، پایان نامه دوره کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۶.
- [21] Nisha, R. and Madhusoodanan, K.N., 2013. *Development of semiconductor metal oxide gas sensors for the detection of NO2 and H2S gases* (Doctoral dissertation, Cochin University of Science And Technology).
- [22] Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. and Nagatani, M., 1962. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 34(11), pp.1502-1503.
- [23] Hung, N.L., Ahn, E.S., Jung, H.C., Kim, H.J. and Kim, D.J., 2010. Synthesis and gas sensing properties of ZnO nanostructures. *Journal of the Korean Physical Society*, 57(61), pp.1784-1788.
- [24] Zong, Y., Cao, Y., Jia, D., Bao, S. and Lu, Y., 2010. Facile synthesis of Ag, ZnO nanorods using Ag, C cables as templates and their gas-sensing properties. *Materials Letters*, 64(3), pp.243-245.
- [25] Limaye, M.V., Singh, S.B., Das, R., Poddar, P. and Kulkarni, S.K., 2011. Room temperature ferromagnetism in undoped and Fe doped ZnO nanorods: microwave-assisted synthesis. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(2), pp.391-400.
- [26] Luo, S., Fu, G., Chen, H., Liu, Z. and Hong, Q., 2007. Gas-sensing properties and complex impedance analysis of Ce-added WO3 nanoparticles to VOC gases. *Solid-state electronics*, 51(6), pp.913-919.

- [27] Gong, H., Hu, J.Q., Wang, J.H., Ong, C.H. and Zhu, F.R., 2006. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115(1), pp.247-251.
- [28] Al-Hardan, N., Abdullah, M.J. and Aziz, A.A., 2011. Impedance spectroscopy of undoped and Cr-doped ZnO gas sensors under different oxygen concentrations. *Applied Surface Science*, 257(21), pp.8993-8997.
- [29] Teterycz, H., Halek, P., Wiśniewski, K., Halek, G., Koźlecki, T. and Polowczyk, I., 2011. Oxidation of hydrocarbons on the surface of tin dioxide chemical sensors. *Sensors*, 11(4), pp.4425-4437
- [30] Sharma, R.K., Bhatnagar, M.C. and Sharma, G.L., 1997. Mechanism of highly sensitive and fast response Cr doped TiO₂ oxygen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 45(3), pp.209-215.
- [31] Wang, W., Li, Z., Zheng, W., Huang, H., Wang, C. and Sun, J., 2010. Cr₂O₃-sensitized ZnO electrospun nanofibers based ethanol detectors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(2), pp.754-758.
- [32] Patil, D.R., Patil, L.A. and Patil, P.P., 2007. Cr₂O₃-activated ZnO thick film resistors for ammonia gas sensing operable at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126(2), pp.368-374.
- [33] Gao, T. and Wang, T.H., 2005. Synthesis and properties of multipod-shaped ZnO nanorods for gas-sensor applications. *Applied Physics A*, 80(7), pp.1451-1454.
- [34] Lee, J., Chuah, C.Y., Kim, J., Kim, Y., Ko, N., Seo, Y., Kim, K., Bae, T.H. and Lee, E., 2018. Separation of Acetylene from Carbon Dioxide and Ethylene by a Water-Stable Microporous Metal–Organic Framework with Aligned Imidazolium Groups inside the Channels. *Angewandte Chemie*, 130(26), pp.7995-7999.
- [35] Chopra, S., McGuire, K., Gothard, N., Rao, A.M. and Pham, A., 2003. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. *Applied Physics Letters*, 83(11), pp.2280-2282.
- [36] Haimour, N.M., El-Bishtawi, R. and Ail-Wahbi, A., 2005. Equilibrium adsorption of hydrogen sulfide onto CuO and ZnO. *Desalination*, 181(1-3), pp.145-152.
- [37] L.S. Panchakarala, A. Govindaraj, and C.N.R Rao, Inorg. (2010) *Chim. Acta* 363, 4163.
- [38] Politzer, P., Murray, J.S., Lane, P., Concha, M.C., Jin, P. and Peralta-Inga, Z., 2005. An unusual feature of end-substituted model carbon (6,0) nanotubes. *Journal of molecular modeling*, 11(4-5), pp.258-264.

- [39] Schulz, D., Ganschow, S., Klimm, D. and Struve, K., 2008. Inductively heated Bridgman method for the growth of zinc oxide single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9), pp.1832-1835.
- [40] X. W. Sun, Y. Yang, T. Applications, S. Xiaowei, and Y. Yang, 2011. "ZnO Nanostructures and Their Applications," *CRC Press*.
- [41] Kołodziejczak-Radzimska, A. and Jesionowski, T., 2014. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7(4), pp.2833-2881.
- [42] Jagadish, C. and Pearton, S.J. eds., 2011. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier.
- [43] Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., Avrutin, V.C.S.J., Cho, S.J. and Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), p.11.
- [44] Parker, S.P., 1988. *Acoustics source book*. New York: McGraw-Hill.
- [45] Heiland, G., Mollwo, E. and Stöckmann, F., 1959. Electronic processes in zinc oxide. In *Solid state physics* (Vol. 8, pp. 191-323). Academic Press.
- [46] Mohammad, M.T., Hashim, A.A. and Al-Maamory, M.H., 2006. Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 99(2-3), pp.382-387.
- [47] Nunes, P., Fernandes, B., Fortunato, E., Vilarinho, P. and Martins, R., 1999. Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 337(1-2), pp.176-179.
- [48] Hynes, A.P., Doremus, R.H. and Siegel, R.W., 2002. Sintering and characterization of nanophase zinc oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(8), pp.1979-1987.
- [49] Ashour, A., Kaid, M.A., El-Sayed, N.Z. and Ibrahim, A.A., 2006. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 252(22), pp.7844-7848.
- [50] Gómez-Pozos, H., Maldonado, A. and Olvera, M.D.L.L., 2007. Effect of the [Al,Zn] ratio in the starting solution and deposition temperature on the physical properties of sprayed ZnO: Al thin films. *Materials Letters*, 61(7), pp.1460-1464.
- [51] Lin, Y.H., 2010. *Structure and properties of transparent conductive ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD)* (Doctoral dissertation/ University of Birmingham).
- [52] Jagadish, C. and Pearton, S.J. eds., 2011. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier.

- [53] Onodera, A., Tamaki, N., Kawamura, Y., Sawada, T. and Yamashita, H., 1996. Dielectric activity and ferroelectricity in piezoelectric semiconductor Li-doped ZnO. *Japanese journal of applied physics*, 35(9S), p.5160.
- [54] Dong, B.Z., Fang, G.J., Wang, J.F., Guan, W.J. and Zhao, X.Z., 2007. Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO: Al films deposited by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 101(3), p.033713.
- [55] M. F. Alias, R. M. Aljarrah, H. KH. Lamy, "Investigation the effect of thickness on the structural and optical properties of nano ZnO films", *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEEM)*, 2, 2013, 198-203.
- [56] Jimenez-Gonzalez, A.E., Urueta, J.A.S. and Suarez-Parra, R., 1998. Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique. *Journal of Crystal Growth*, 192(3-4), pp.430-438.
- [57] Ghodsi, F.E. and Absalan, H., 2010. Comparative study of ZnO thin films prepared by different sol-gel route. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 118(4), p.659.
- [58] Wen, J., Zuo, C.Y., Xu, M., Zhong, C. and Qi, K., 2011. First-principles investigation of electronic structure and optical properties in NF codoped ZnO with wurtzite structure. *The European Physical Journal B*, 80(1), pp.25-30.
- [59] Khelladi, N.B. and Sari, N.C., 2013. Simulation study of optical transmission properties of ZnO thin film deposited on different substrates. *American Journal of Optics and Photonics*, 1(1), pp.1-5.
- [60] Senoussaoui, N., Krause, M., Müller, J., Bunte, E., Brammer, T. and Stiebig, H., 2004. Thin-film solar cells with periodic grating coupler. *Thin solid films*, 451, pp.397-401.
- [61] Gumus, C., Ozkendir, O.M., Kavak, H. and Ufuktepe, Y., 2006. Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 8(1), p.299.
- [62] Gayen, R.N., Sarkar, K., Hussain, S., Bhar, R. and Pal, A.K., 2011. ZnO films prepared by modified sol-gel technique.
- [63] Rajendra, B.V., Bhat, V. and Kekuda, D., 2013. Influence of Processing Parameters on the Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Grown by Spray Pyrolysis. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 3(8), pp.82-85.
- [64] L. K. E. Ericsson, "Growth and Characterization of ZnO Nanocrystals," 2013 .ed: Karlstads universitet,

- [65] Kołodziejczak-Radzimska, A. and Jesionowski, T., 2014. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7(4), pp.2833-2881.
- [66]Arafat, M.M., Dinan, B., Akbar, S.A. and Haseeb, A.S.M.A., 2012. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. *Sensors*, 12(6), pp.7207-7258.
- [67]Prajapati, C.S. and Sahay, P.P., 2011. Studies on metal-oxide semiconductor ZnO as a hydrogen gas sensor.
- [68] Öztürk, S., Kılınç, N., Taşaltın, N. and Öztürk, Z.Z., 2011. A comparative study on the NO₂ gas sensing properties of ZnO thin films, nanowires and nanorods. *Thin Solid Films*, 520(3), pp.932-938.
- [69] Zeng, Y., Qiao, L., Bing, Y., Wen, M., Zou, B., Zheng, W., Zhang, T. and Zou, G., 2012. Development of microstructure CO sensor based on hierarchically porous ZnO nanosheet thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, pp.897-902.
- [70]Lupan, O., Chai, G. and Chow, L., 2008. Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod. *Microelectronic Engineering*/ 85(11), pp.2220-2225.
- [71] Sadek, A.Z., Choopun, S., Wlodarski, W., Ippolito, S.J. and Kalantar-zadeh, K., 2007. Characterization of ZnO Nanobelt-Based Gas Sensor for H_2 , NO_2 , and Hydrocarbon Sensing. *IEEE Sensors Journal*, 7(6), pp.919-924.
- [72] Han, W.Q., Wu, L., Zhu, Y., Watanabe, K. and Taniguchi, T., 2008. Structure of chemically derived mono-and few-atomic-layer boron nitride sheets. *Applied Physics Letters*, 93(22), p.223103.
- [73] Thomas, L.H., 1927, January. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.
- [74] Dirac, P.A.M., 1930. A theory of electrons and protons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, 126(801), pp.360-365
- [75] Srebrenik, S., 1975. Rayleigh principle for a subspace of a quantum system. *International Journal of Quantum Chemistry*, 9(S9), pp.375-383.
- [76] Cresti, A., Farchioni, R., Grosso, G. and Parravicini, G.P., 2003. Keldysh-Green function formalism for current profiles in mesoscopic systems. *Physical Review B*, 68(7), p.075306.
- [77]Hohenberg, P. and Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), p.B864.

- [78] Mariani, M.S., Medo, M. and Zhang, Y.C., 2016. Identification of milestone papers through time-balanced network centrality. *Journal of Informetrics*, 10(4), pp.1207-1223.
- [79] Yan, J., Jacobsen, K.W. and Thygesen, K.S., 2012. Optical properties of bulk semiconductors and graphene, boron nitride: The Bethe-Salpeter equation with derivative discontinuity-corrected density functional energies. *Physical Review B*, 86(4), p.045208.
- [80] Parr, R.G. and Yang, W., 1989. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Univ. Press, New York.
- [81] Kohn, W. and Sham, L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), p.A1133.
- [82] Grimme, S., 2006. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15), pp.1787-1799.
- [83] Mitroy, J. and Bromley, M.W.J., 2003. Semiempirical calculation of van der Waals coefficients for alkali-metal and alkaline-earth-metal atoms. *Physical Review A*, 68(5), p.052714.
- [84] Johnson, E.R. and Becke, A.D., 2006. A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions: Inclusion of higher-order corrections. *The Journal of chemical physics*, 124(17), p.174104.
- [85] Wu, Q. and Yang, W., 2002. Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions. *The Journal of chemical physics*, 116(2), pp.515-524.
- [86] Bondi, A., 1964. van der Waals volumes and radii. *The Journal of physical chemistry*, 68(3), pp.441-451.
- [87] Grimme, S., 2004. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of computational chemistry*, 25(12), pp.1463-1473.
- [88] Caciuc, V., Atodiresei, N., Callsen, M., Lazić, P. and Blügel, S., 2012. Ab initio and semi-empirical van der Waals study of graphene-boron nitride interaction from a molecular point of view. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(42), p.424214.
- [89] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, "Van der Waals Density Functional for General Geometries," *Physical Review Letters* **92**, 246401 (2004).
- [90] Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D.C. and Lundqvist, B.I., 2004. Van der Waals density functional for general geometries. *Physical review letters*, 92(24), p.246401.

- [91] Lee, K., Murray, É.D., Kong, L., Lundqvist, B.I. and Langreth, D.C., 2010. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Physical Review B*, 82(8), p.081101.
- [92] Hamada, I. and Otani, M., 2010. Comparative van der Waals density-functional study of graphene on metal surfaces. *Physical Review B*, 82(15), p.153412.
- [93] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), p.3865.
- [94] Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P. and Sánchez-Portal, D., 2002. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), p.2745.
- [95] Gonze, X., Beuken, J.M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G.M., Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F. and Torrent, M., 2002. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, 25(3), pp.478-492.
- [96] Klamt, A. and Diedenhofen, M., 2010. Blind prediction test of free energies of hydration with COSMO-RS. *Journal of computer-aided molecular design*, 24(4), pp.357-360.
- [97] Kittel, C., McEuen, P. and McEuen, P., 1996. *Introduction to solid state physics* (Vol. 8, pp. 323-324). New York: Wiley.
- [98] Troullier, N. and Martins, J.L., 1991. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3), p.1993.
- [99] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), p.5188.
- [100] Park, C.H., 2002. CH Park, SB Zhang, and S.-H. Wei, Phys. Rev. B 66, 073202 (2002). *Phys. Rev. B*, 66, p.073202.
- [101] Wang, R., Zhu, R. and Zhang, D., 2008. Adsorption of formaldehyde molecule on the pristine and silicon-doped boron nitride nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 467(1-3), pp.131-135.
- [102] Kaur, J., Singhal, S. and Goel, N., 2014. Effect of substitutional carbon-doping in BNNTs on HF adsorption: DFT study. *Superlattices and Microstructures*, 75, pp.445-454.
- [103] Sun, Y., Chen, L., Zhang, F., Li, D., Pan, H. and Ye, J., 2010. First-principles studies of HF molecule adsorption on intrinsic graphene and Al-doped graphene. *Solid State Communications*, 150(39-40), pp.1906-1910.

Abstract

Gas sensors are called components that can convert the concentration of a particular gas into an electrical signal. Zinc oxide is one of the most important semiconductors that has always shown good gaseous sensitivity. Zinc oxide is a semiconductor with a broad-band gap of 3.37 electron volts. In this study, the physical properties of the adsorption of the toxic gases of HCl-C₂N₂-HCN-H₂S-CNCl on pure ZnO nanosheets were studied using the VDW- DFT by the SIESTA computational code. The calculation have been made on (3,3) armchair and (5,0) zigzag ZnO nanosheets. The gas molecules are adsorbed on the nanosheet surface in both horizontal and vertical modes at an optimized distance of 2.5 angstroms and the absorption energies are calculated after optimization. The adsorption distance, the value of band gap and the charge transfer between the molecule and nanosheet are calculated, and then the band structure and the total and partial density of states for the optimized structures is calculated. It was observed that the gas molecules in the horizontal adsorption modes have more negative energy with chemical adsorption. Moreover in chemisorption states the adsorption distance decreases and the amount of charge transfer between the gas molecule and the nanosheet increases. By calculating the electronic band structure, it is observed that the band gap in the chemical adsorption states is zero and the structures show metallic property. Furthermore the most negative energy is obtained for HCN molecule, suggesting that the (5,0) zigzag and (3,3) armchair ZnO nanosheets could be a good sensor for the HCN gas.

Keywords: Gas sensors, ZnO nanosheets, Chemical adsorption, Density function theory, SIESTA code.



Faculty of Physics and Nuclear Engineering
Master's Thesis Master's Degree in Nano Physics

Simulation of Gas Nanosensors Based on Zinc Oxide Nanosheets

Soheila Saberi Aliabadi

Supervisors:

Dr. Tayebbeh Movlaroooy

Dr.Saeid Hessami Pilehrood

January 2019