

## جذب آفت‌کش‌های اورگانوفسفره‌ی پاراتیون و کلرپیریفوس با نانولوله‌های بور نیتريد

### دوپه شده با آهن؛ یک مطالعه‌ی نظری

داود فرمان زاده\*، حمید رضایی نژاد

بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۰/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۸/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۱۲

#### چکیده

در این کار، با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی محاسباتی و مفهومی، برهم‌کنش دو اورگانوفسفره پاراتیون و کلرپیریفوس با نانولوله‌های بور نیتريد صندلی و زیگراگ و مشتقات دوپه شده‌ی آنها با آهن در فازهای گازی و آبی مطالعه شده است. با توجه به اهمیت برهم‌کنش‌های واندروالس در جذب پاراتیون و کلرپیریفوس بر سطح نانولوله‌های بور نیتريد ذکر شده علاوه بر محاسبه‌ی انرژی هم‌پوشانی، تصحیح پراکندگی با استفاده از روش Grimme نیز انجام شد. نتایج نشان می‌دهند که سهم برهم‌کنش واندروالس در انرژی جذب بطور قابل ملاحظه بزرگ است. علاوه بر آن معلوم شد، مشتقات دوپه شده‌ی نانولوله‌ها نسبت به نانولوله‌های پایه، بخصوص نانولوله‌های صندلی جذب قوی‌تری را ایجاد می‌کنند. همچنین اگر اتم آهن بجای اتم نیتروژن در نانولوله‌های دوپه شده قرار گیرد، قابلیت نانولوله برای جذب پاراتیون و کلرپیریفوس افزایش می‌یابد.

واژگان کلیدی: پاراتیون، کلرپیریفوس، نانولوله بور نیتريد، نظریه تابعی چگالی، برهم‌کنش‌های واندروالس.

#### ۱- مقدمه

مقابله با آفات در محیط کار و زندگی انسان بخصوص در کشاورزی یکی از دغدغه‌های همیشگی او بوده است. کنترل آفات، برای حفاظت از منابع غذایی از اصلی‌ترین دلایل بکارگیری آفت‌کش‌ها است. ترکیبات اورگانوفسفره بزرگترین و متنوع‌ترین گروه از آفت‌کش‌هایی هستند که در چند دهه‌ی گذشته بطور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با وجود اهمیت این سموم در دفع آفات، به علت عدم امکان کنترل مقادیر اضافی این سموم، خود منشاء آسیب‌های زیست محیطی و بهداشتی برای انسان و موجودات زنده‌ی دیگر هستند. مقادیر اضافی این سموم می‌توانند از راه‌های مختلف وارد منابع آب شده و آنها را آلوده کنند. آلوده شدن منابع آب، بخصوص آب آشامیدنی منشاء عوارض زیادی برای سلامت انسان است [۱ و ۲]. معمول‌ترین نحوه‌ی عملکرد آفت‌کش‌های اورگانوفسفره در جهت از بین بردن آفات، مهار برگشت ناپذیر آنزیم‌های کولین استراز می‌باشد. مهار استیل کولین استراز در محل‌های کولینرژیک در سیستم‌های عصبی منجر به تجمع استیل کولین در سیناپس‌ها و در نتیجه اختلال در انتقال پیام در سیستم‌های عصبی محیطی و مرکزی می‌شود [۳]. این سموم با همین سازوکار در بدن انسان و موجودات زنده‌ی دیگر عمل می‌کنند [۴]. این سموم از طریق استنشام، بلع و تماس پوستی می‌توانند وارد بدن موجودات زنده از جمله انسان شوند.

کلرپیریفوس و پاراتیون از جمله سموم اورگانوفسفره‌ای هستند که برای کنترل آفات درختان میوه و غلات و همینطور برای مقابله با آفات بیماری‌زای چهارپایان مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه با آثار مخرب این سموم برای انسان و محیط زیست، برای یافتن روشی بهینه جهت حذف مقادیر اضافی این ترکیبات از طبیعت بعضی تحقیقات تجربی صورت گرفته است [۱۱].

[۷]. اما تعداد مطالعات نظری صورت گرفته در این مورد کم است [۱۲].

یافتن یک فیلتر یا جاذب مناسب برای انواع آلاینده‌ها همیشه از موضوعات مورد علاقه محققین بوده است. از جمله موادی که قابلیت بررسی، به عنوان جاذب انواع آلاینده‌ها را دارند، نانوساختارهای بور نیتريد بخصوص نانولوله‌های آنها می‌باشند. بسیاری از خواص منحصر به فرد نانولوله‌های بور نیتريد مانند مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا، پایداری در برابر اکسایش، هدایت حرارتی زیاد و غیره، برای این مواد و مشتقات دوپه شده آنها قابلیت‌های کاربردی زیادی ایجاد می‌کنند. مطالعات زیادی در زمینه‌ی کاربردهای این مواد به عنوان حسگرهای زیستی، ذخیره‌کننده‌های گاز، کاتالیزورها و جاذب‌های مولکولی صورت گرفته است. در راستای تقویت هدفمند ساختار الکترونی نانولوله‌های بور نیتريد روش‌هایی همچون به کار بردن میدان الکتریکی [۱۳ و ۱۴]، دوپه کردن [۱۷-۱۵]، عامل‌دار کردن [۱۸] و غیره توسعه داده شده‌اند. مطالعه‌ی کاربردهای نانولوله‌های کربنی در زمینه‌ی جذب بسیاری از مواد معدنی و آلی، پایه‌ای برای جستجوی کاربردهای مشابه برای نانوساختارهای بور نیتريد شد. بعضی از مطالعات انجام شده برای نانولوله‌های کربنی در زمینه‌ی جذب مواد عبارتند از: جذب یونهای سنگین توسط نانولوله‌ی کربنی پوشانده شده توسط ۲-(۳-سیلیل پروپیل ایمینو) متیل فنول [۱۹]، جذب تالیم از نمونه‌های حقیقی توسط نانولوله‌های کربنی مغناطیسی اصلاح شده [۲۰]، و همینطور به عنوان حامل داروی ضد سرطانی جمسیتابین [۲۱]. بررسی نانوساختارهای بور نیتريد مشخص کرد که این مواد برای سیستم‌های زنده زیان‌آور نیستند [۲۲]. به همین دلیل در زمینه‌ی اهداف پزشکی و کاربردهای بیولوژیکی دارای اهمیت بوده و سازگاری بیولوژیکی خوبی در غلظت‌های مناسب برای کاربردهای دارویی دارند [۲۳]. همچنین این مواد در زمینه‌ی جذب بعضی آلاینده‌ها بطور نظری مورد مطالعه قرار گرفتند. به عنوان مثال، نانولوله‌های بور نیتريد دوپه شده با آهن و آلومینیوم به ترتیب برای جذب پنتاکلروفنول و اتیل استیلن مورد ارزیابی قرار گرفتند [۲۴ و ۲۵]. در این تحقیق، قابلیت نانولوله‌های دوپه شده با آهن برای جذب آفت‌کش‌های پاراتیون و کلرپیریفوس مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲- روش محاسباتی و زمینه نظری تحقیق

در این تحقیق ساختار دو ترکیب اورگانوفسفره‌ی پاراتیون و کلرپیریفوس، نانولوله‌های بور نیتريد (BNNT) با کاپالیته‌ی صندلی (۶۰) و زیگزاگ (۱۰ و ۰)، مشتقات دوپه شده‌ی آنها با اتم آهن (FeBNNT) و کمپلکس‌های نانولوله-اورگانوفسفره به کمک نرم افزار DMol<sup>3</sup> طراحی و سپس از نظر ساختار هندسی و ساختار الکترونی بهینه شدند. همه‌ی محاسبات به صورت

تمام الکترونی در چارچوب تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) با تابعی PBE برای ارزیابی انرژی همبستگی-تبادلی [۲۶] صورت گرفته است. از توابع عددی دوگانه‌ی قطبش‌پذیر (DNP) و شعاع قطع  $4/6 \text{ \AA}$  برای اوربیتال‌ها استفاده شد. با توجه به ساختار تناوبی نانولوله‌های بور نیتريد، از شرایط متناوب استفاده شد که یاخته‌ی بسیط با ابعادی معادل  $35 \text{ \AA} \times 25/19 \text{ \AA} \times 35 \text{ \AA}$  برای نانولوله‌ی بور نیتريد زیگزاگ (۰ و ۱۰) و  $26/12 \text{ \AA} \times 35 \text{ \AA} \times 35 \text{ \AA}$  برای نانولوله‌ی صندلی (۶ و ۶) به کار رفت. در همه‌ی محاسبات برای تعیین ناحیه‌ی اول بریلوین از شبکه‌ی نقاط  $k$  بصورت  $1 \times 1 \times 3$  که به روش Monkhorst pack به دست می‌آید، استفاده شده است [۲۷]. تعداد اتم‌های بکار رفته در هر یاخته، هم برای شکل صندلی و هم برای شکل زیگزاگ برابر ۲۴۰ (۱۲۰ اتم بور و ۱۲۰ اتم نیتروژن) است. و همین‌طور کایرالیته‌ی نانولوله‌ها طوری انتخاب شدند که قطر آنها تا حد امکان به هم نزدیک باشد.

برای محاسبه‌ی انرژی آب‌پوشی همه‌ی گونه‌های شیمیایی مورد مطالعه در این تحقیق، از روش حلال‌پوشی شبه رسانا (COSMO) استفاده شده است [۲۸]. از آنجاییکه سطح تماس اورگانوفسفره‌های پاراتیون و کلرپیریفوس در جذب با نانولوله‌های بور نیتريد قابل ملاحظه بوده و برهم‌کنش‌های واندروالس نقش مهمی در برقراری جاذبه ایفا می‌کنند، از این‌رو از مدل Grimme برای تصحیح برهم‌کنش‌های ناشی از پراکندگی استفاده شده است [۲۹]. طرح بکار رفته در مدل Grimme، انرژی پراکندگی را از رابطه‌ی زیر به دست می‌آورد:

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

که در آن  $s_6$ ،  $N$ ،  $R_{ij}$  و  $C_6^{ij}$  به ترتیب ضریب مقیاس‌بندی کلی، تعداد اتم، فاصله‌ی بین مولکولی و ضرایب پراکندگی را برای هر دو اتم بیان می‌کنند. تابع میرایی  $f_{dmp}$  برای ممانعت از محاسبه‌ی برهم‌کنش واندروالس در فاصله‌ای که پیوند تشکیل می‌شود به کار می‌رود و به صورت زیر تعیین می‌شود:

$$f_{dmp}(R) = \frac{1}{1 + e^{-d(\frac{R}{s_R R_0} - 1)}} \quad (2)$$

که در آن  $d$ ،  $s_R$  و  $R_0$  به ترتیب پارامتر میرایی، ضریب مقیاس‌بندی و مجموع شعاع واندروالس اتمی را بیان می‌کنند.

انرژی جذب اورگانوفسفره‌های پاراتیون و کلرپیریفوس بر روی نانولوله‌های بور نیتريد و مشتقات دوپه شده‌ی آنها با آهن، از رابطه‌ی ۳ محاسبه می‌شود.

$$E_{ad} = E_{NT-OP} - (E_{NT} + E_{OP}) \quad (3)$$

در این رابطه  $E_{ad}$ ، انرژی جذب،  $E_{NT-OP}$ ، انرژی کل کمپلکس نانولوله و اورگانوفسفره،  $E_{NT}$ ، انرژی کل نانولوله و  $E_{OP}$ ، انرژی کل اورگانوفسفره می‌باشند. با توجه به اینکه انرژی کمپلکس‌های اورگانوفسفره-نانولوله در فاز گازی هم تحت تأثیر همپوشانی توابع

موج (همپوشانی اوربیتال‌ها) و هم تحت تأثیر برهم‌کنش‌های واندروالسی قرار دارد، می‌توان انرژی جذب را به صورت مجموع این سهم‌ها به صورت زیر بیان کرد:

$$E_{ad} = E_{ov} + E_{vdW} \quad (4)$$

که در آن  $E_{ov}$  و  $E_{vdW}$  به ترتیب انرژی‌های همپوشانی و انرژی برهم‌کنش واندروالس هستند.

در فاز محلول علاوه بر انرژی‌های همپوشانی و برهم‌کنش واندروالس، تغییر انرژی حلال‌پوشی ( $\Delta E_{sol}$ ) نیز از عوامل مؤثر بر انرژی جذب می‌باشد که هر کدام به صورت جداگانه به صورت زیر بیان می‌شوند.

$$E_{ad} = E_{ov} + E_{vdW} + \Delta E_{sol} \quad (5)$$

یکی از روش‌های بررسی نظری فعالیت گونه‌های شیمیایی استفاده از توصیف‌کننده‌های کوانتومی مبتنی بر نظریه‌ی تابعی چگالی است. در این مبحث که شاخه‌ای از روش تابعی چگالی به نام نظریه‌ی تابعی چگالی مفهومی<sup>۱</sup> می‌باشد، تعریف‌های واضحی برای مفاهیم شیمیایی که قبلاً شناخته شده بودند، مانند الکترونگاتیوی، ارائه می‌شود. پل ارتباطی بین DFT محاسباتی و DFT مفهومی، کمیت بسیار مهمی به نام پتانسیل شیمیایی الکترونی<sup>۲</sup> است. پتانسیل شیمیایی الکترونی را می‌توان به صورت مشتق جزئی انرژی سیستم نسبت به تعداد الکترون‌ها در پتانسیل خارجی ثابت نوشت:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (6)$$

با توجه به رابطه‌ی مشابه‌ای که ایکوفسکی و مارگراو<sup>۳</sup> برای الکترونگاتیوی به دست آوردند [۳۰]، و با کمک تعریف مولیکن برای الکترونگاتیوی، پتانسیل شیمیایی را می‌توان با عبارت ساده‌تر زیر نوشت:

$$\mu = -\frac{(I+A)}{2} \quad (7)$$

که در آن I و A به ترتیب انرژی یونش و انرژی الکترونخواهی هستند که معادل قرینه‌ی انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده<sup>۴</sup> و قرینه‌ی انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده<sup>۵</sup> می‌باشند. هر چه اختلاف این دو کمیت (شکاف انرژی،  $E_g$ ) کوچک‌تر باشد دلالت بر فعالیت شیمیایی بیشتر گونه‌ی مورد مطالعه دارد.

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (8)$$

<sup>1</sup> conceptual density functional theory

<sup>2</sup> electronic chemical potential

<sup>3</sup> Iczkowski and Margrave

<sup>4</sup> Highest occupied molecular orbital (HOMO)

<sup>5</sup> Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

یکی دیگر از توصیف کننده‌های کوانتومی، نرمی شیمیایی<sup>۱</sup> (S) است. این کمیت میزان سهولت تغییر در آرایش الکترونی یک گونه‌ی شیمیایی را مشخص می‌کند و هرچه بزرگ‌تر باشد فعالیت شیمیایی گونه‌ی مورد نظر بیشتر خواهد بود. این توصیف کننده از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$S = \frac{2}{(I-A)} \quad (9)$$

برای ارزیابی فعالیت شیمیایی جایگاه‌های مختلف یک مولکول روش‌های نظری مختلفی ارائه شده است. در سال‌های اخیر روشی مبتنی بر بار اتمی هیرشفلد<sup>۲</sup>، به عنوان کمیتی برای ارزیابی فعالیت موضعی گونه‌های شیمیایی، مطرح شد. بر اساس این روش که توسط Liu و همکارانش ارائه شد می‌توان با استناد به بار اتمی هیرشفلد جایگاه‌های اتمی فعال‌تر را برای حمله‌ی الکترون‌دوستی و هسته‌دوستی شناسایی کرد. آنها توانستند بین بار اتمی و یک مقیاس تجربی از تمایلات الکترون‌دوستی و هسته‌دوستی یک رابطه‌ی خطی پیدا کنند [۳۱ و ۳۲]. بر این اساس در این تحقیق نیز از بار هیرشفلد برای تعیین جایگاه‌های مستعدتر برای حمله‌ی هسته‌دوستی و الکترون‌دوستی در مولکول‌های اورگانوفسفره‌ی مورد مطالعه، استفاده شده است.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

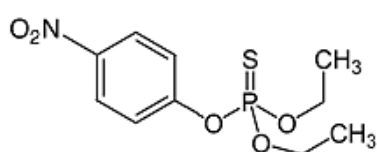
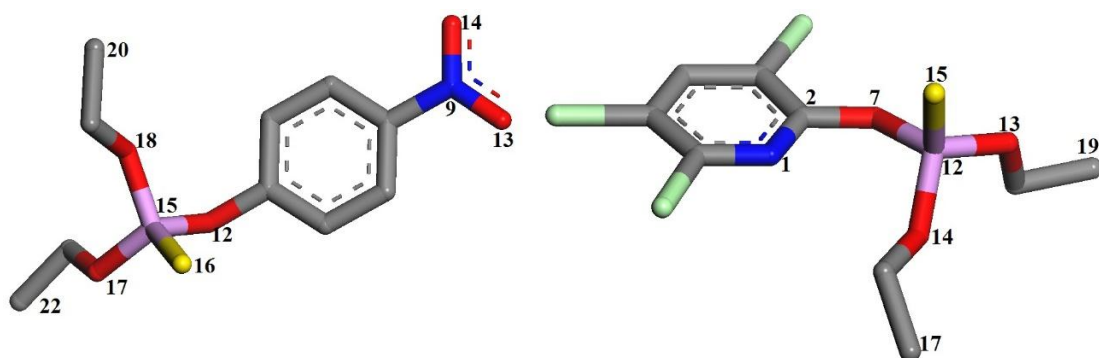
#### ۳-۱- اورگانوفسفره‌های پاراتیون و کلرپیریفوس

پاراتیون و کلرپیریفوس استرهای تیوفسفریک اسید هستند. این ترکیبات اورگانوفسفره‌هایی از نوع تیون با پیوند (P=S) می‌باشند که پس از جذب در بدن ابتدا به یک اکسون با پیوند (P=O) تبدیل می‌شوند. اکسون‌های حاصل منشاء عوارض نامطلوب در بدن هستند.

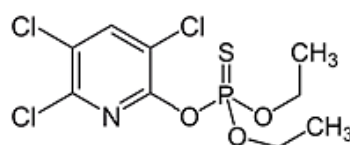
ساختار هندسی پاراتیون و کلرپیریفوس هم در فاز گازی و هم در فاز محلول به روش DFT/PBE بهینه شدند که در شکل ۱ فرمول ساختاری و ساختار بهینه شده‌ی آنها در فاز گازی نشان داده شده است. انرژی حلالپوشی برای پاراتیون و کلرپیریفوس در فاز آبی با استفاده از روش COSMO محاسبه شد. نتایج نشان داد که حلالپوشی، پاراتیون و کلرپیریفوس را به ترتیب ۱۱۰/۳۳- و ۷۳/۸۹- کیلوژول بر مول پایدارتر می‌کند. برای ارزیابی فعالیت شیمیایی کلی پاراتیون و کلرپیریفوس، انرژی‌های بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO)، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)، مقادیر شکاف انرژی (E<sub>g</sub>) و نرمی شیمیایی (S) محاسبه شده و در جدول ۱ گزارش شده‌اند. نتایج این جدول نشان می‌دهد که هم در فاز گازی و هم در فاز آبی، پاراتیون نسبت به کلرپیریفوس شکاف انرژی کوچک‌تر و نرمی شیمیایی بزرگ‌تری دارد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پاراتیون تا حدودی فعال‌تر از کلرپیریفوس است.

<sup>1</sup> Chemical softness

<sup>2</sup> Hirshfeld



Parathion



Chlorpyrifos

شکل ۱: ساختار بهینه شده و فرمول ساختاری پاراتیون و کلرپیریفوس. شماره‌ها مربوط به اتم‌های ذکر شده در جدول ۲ می‌باشند.

جدول ۱: بعضی از توصیف‌کننده‌های کوانتومی پاراتیون و کلرپیریفوس در فاز گازی و فاز آبی بر حسب eV.

پاراتیون		کلرپیریفوس		توصیف‌کننده کوانتومی
فاز آبی	فاز گازی	فاز آبی	فاز گازی	
-۶/۳۹۱	-۶/۱۹۴	-۶/۲۶۰	-۵/۹۷۴	انرژی HOMO
-۳/۸۹۴	-۳/۵۲۰	-۲/۶۷۷	-۲/۶۱۸	انرژی LUMO
۲/۴۹۷	۲/۶۷۴	۳/۵۸۳	۳/۳۵۶	شکاف انرژی (E <sub>g</sub> )
۰/۸۰۱	۰/۷۴۸	۰/۵۵۸	۰/۵۹۶	نرمی شیمیایی (S)

همانطور که در بخش قبلی (بخش ۲) اشاره شد بار هیرشفلد، یکی از کمیت‌های مناسب برای تعیین جایگاه‌های فعال‌تر برای حمله‌ی هسته‌دوستی یا الکترون‌دوستی می‌باشد. از این‌رو بار هیرشفلد اتم‌های دو اورگانوفسفره محاسبه و مورد بررسی قرار گرفتند. مقادیر بزرگتر از ۰/۱ برای اتم‌های پاراتیون و کلرپیریفوس در جدول ۲ آورده شده است. بررسی داده‌های این جدول نشان می‌دهد که اتم‌های اکسیژن، گوگرد و کربن‌های انتهایی گروه‌های اتیل دارای بیشترین بار جزئی منفی هستند. بنابراین، اتم‌های ذکر شده فعال‌ترین جایگاه‌های هسته‌دوست این مولکول‌ها محسوب می‌شوند. اما اتم‌های نیتروژن گروه نیترو و فسفر از گروه تیوفسفات با بیشترین بار جزئی مثبت فعال‌ترین جایگاه‌های الکترون‌دوست هستند.

جدول ۲: بار هیرشفلد اتم‌ها برای دو ترکیب اورگانوفسفره. شماره‌ی اتم‌ها منطبق بر ساختار نشان داده شده در شکل ۱ است و برای اختصار مقادیر بزرگتر از ۰/۱ آورده شده است.

پاراتیون			کلرپیریفوس		
اتم‌ها	فاز آبی	فاز گازی	اتم‌ها	فاز آبی	فاز گازی
N (9)	۰/۲۰۷	۰/۲۰۵	N (1)	-۰/۱۳۹	-۰/۱۳۸
O (12)	-۰/۱۴۴	-۰/۱۴۴	C (2)	۰/۱۱۵	۰/۱۱۵
O (13)	-۰/۲۱۲	-۰/۱۸۱	O (7)	-۰/۱۴۳	-۰/۱۴۱
O (14)	-۰/۲۱۱	-۰/۱۸۳	P (12)	۰/۴۰۹	۰/۴۱۳
P (15)	۰/۴۰۹	۰/۴۱۰	O (13)	-۰/۱۷۲	-۰/۱۵۷
S (16)	-۰/۳۰۱	-۰/۲۳۱	O (14)	-۰/۱۵۰	-۰/۱۵۲
O (17)	-۰/۱۷۱	-۰/۱۵۸	S (15)	-۰/۲۹۶	-۰/۲۲۳
O (18)	-۰/۱۴۸	-۰/۱۵۵	C (17)	-۰/۱۰۴	-۰/۱۰۶
C (20)	-۰/۱۰۲	-۰/۱۰۵	C (19)	-۰/۱۰۲	-۰/۱۰۴
C (22)	-۰/۱۰۲	-۰/۱۰۳			

با توجه به اینکه اتم‌های دارای بار منفی سطحی‌تر و اتم‌های دارای بار مثبت عمقی‌ترند، در مجموع پاراتیون بیشتر به عنوان یک هسته‌دوست شناخته می‌شود. البته بیشترین بار منفی متعلق به اتم گوگرد است. پس می‌توان نتیجه گرفت که فعال‌ترین جایگاه پاراتیون به عنوان یک هسته‌دوست اتم گوگرد می‌باشد. به طور مشابه با مقایسه‌ی بارهای اتمی هیرشفلد اتم‌های کلرپیریفوس معلوم می‌شود که این ترکیب نیز مانند پاراتیون به طور عمده یک هسته‌دوست است. بارهای اتمی منفی موجود بر اتم نیتروژن حلقه و همین‌طور اتم‌های اکسیژن و گوگرد در گروه تیوفسفات جایگاه‌های مناسبی برای حمله‌های الکترون‌دوستی می‌باشند.

### ۳-۲- نانولوله‌های بورنیتريد و مشتقات دوپه شده آنها با آهن

نانولوله‌های بور نیتريد با کایرالیت‌های زیگزاگ (۰ و ۱۰) و صندلی (۶ و ۶) با طول تقریبی به ترتیب برابر  $25\text{\AA}$  و  $26\text{\AA}$  و مشتقات دوپه شده آنها با آهن مدلسازی شده و از نظر هندسی بهینه شدند. انرژی حلال‌پوشی با روش COSMO و انرژی اتصال اتم آهن در نانولوله‌های دوپه شده با استفاده از رابطه‌ی ۱۰ محاسبه شده و در جدول ۳ گزارش شده است. انرژی اتصال برای اتم آهن از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$E_b = E(\text{FeBNNT}) - [E(\text{VBNNT}) + E(\text{Fe})] \quad (10)$$

که در آن  $E(\text{FeBNNT})$ ،  $E(\text{VBNNT})$  و  $E(\text{Fe})$  به ترتیب انرژی‌های کل محاسبه شده‌ی نانولوله‌ی دوپه شده، نانولوله‌ی دوپه شده پس از حذف آهن و اتم آهن می‌باشند. مقادیر منفی انرژی اتصال نشان می‌دهد که دوپه کردن نانولوله‌ی بور نیتريد توسط اتم آهن امکان‌پذیر است. انرژی اتصال اتم آهن در نانورقه‌ی BN دوپه شده‌ی بور جایگزین پیش از این به روش DFT/PW91 و به کمک نرم افزار VASP برابر  $824 \text{ kJ/mol}$  محاسبه شده است [33].

جدول ۳: انرژی اتصال اتم آهن و انرژی حلال‌پوشی نانولوله‌ها (kJ/mol)

انرژی اتصال ( $E_b$ )	انرژی حلال‌پوشی ( $E_{\text{sol}}$ )	نانولوله
-	-165/37	(6,6)BNNT
-1028/07	-192/10	(6,6)Fe(B)BNNT
-611/05	-186/22	(6,6)Fe(N)BNNT
-	-168/85	(10,0)BNNT
-1040/32	-196/35	(10,0)Fe(B)BNNT
-611/05	-199/82	(10,0)Fe(N)BBNT

در مقایسه‌ی نانولوله‌های دوپه شده، ساختارهایی که در آنها اتم آهن جایگزین اتم بور شده (Fe(B)BNNT) نسبت به ساختارهایی که در آنها اتم آهن جایگزین اتم نیتروژن شده (Fe(N)BNNT)، انرژی اتصال بزرگ‌تری برای اتم آهن دارند. بنابراین نانولوله‌های دوپه شده بور جایگزین، پایدارتر از نانولوله‌های نیتروژن جایگزین هستند. انرژی حلال‌پوشی برای همه‌ی نانولوله‌ها منفی است، اما برای نانولوله‌های دوپه شده منفی‌تر می‌باشد که نشان می‌دهد، دوپه کردن اتم آهن در نانولوله‌های بور نیتريد حلالیت آنها را در آب افزایش می‌دهد.

با محاسبه‌ی انرژی‌های HOMO و LUMO برای همه‌ی نانولوله‌ها و با استفاده از روابط ۷ تا ۹، توصیف‌کننده‌هایی مانند شکاف انرژی، پتانسیل شیمیایی الکترونی و نرمی شیمیایی برای این ساختارها تعیین شده و در جدول ۴ گزارش شده‌اند. بررسی داده‌های این جدول نشان می‌دهد که دوپه کردن اتم آهن در ساختار نانولوله‌های بور نیتريد به علت کاهش شکاف انرژی، فعالیت شیمیایی این مواد را بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. همچنین افزایش پتانسیل شیمیایی الکترونی و افزایش نرمی شیمیایی برای گونه‌های دوپه شده نسبت به نانولوله‌ی دوپه نشده دلالت بر افزایش فعالیت شیمیایی دارند.



جدول ۴: بعضی از توصیف کننده‌های کوانتومی نانولوله‌های بور نیتريد و مشتقات دوپه شده آنها در فاز گازی برحسب eV.

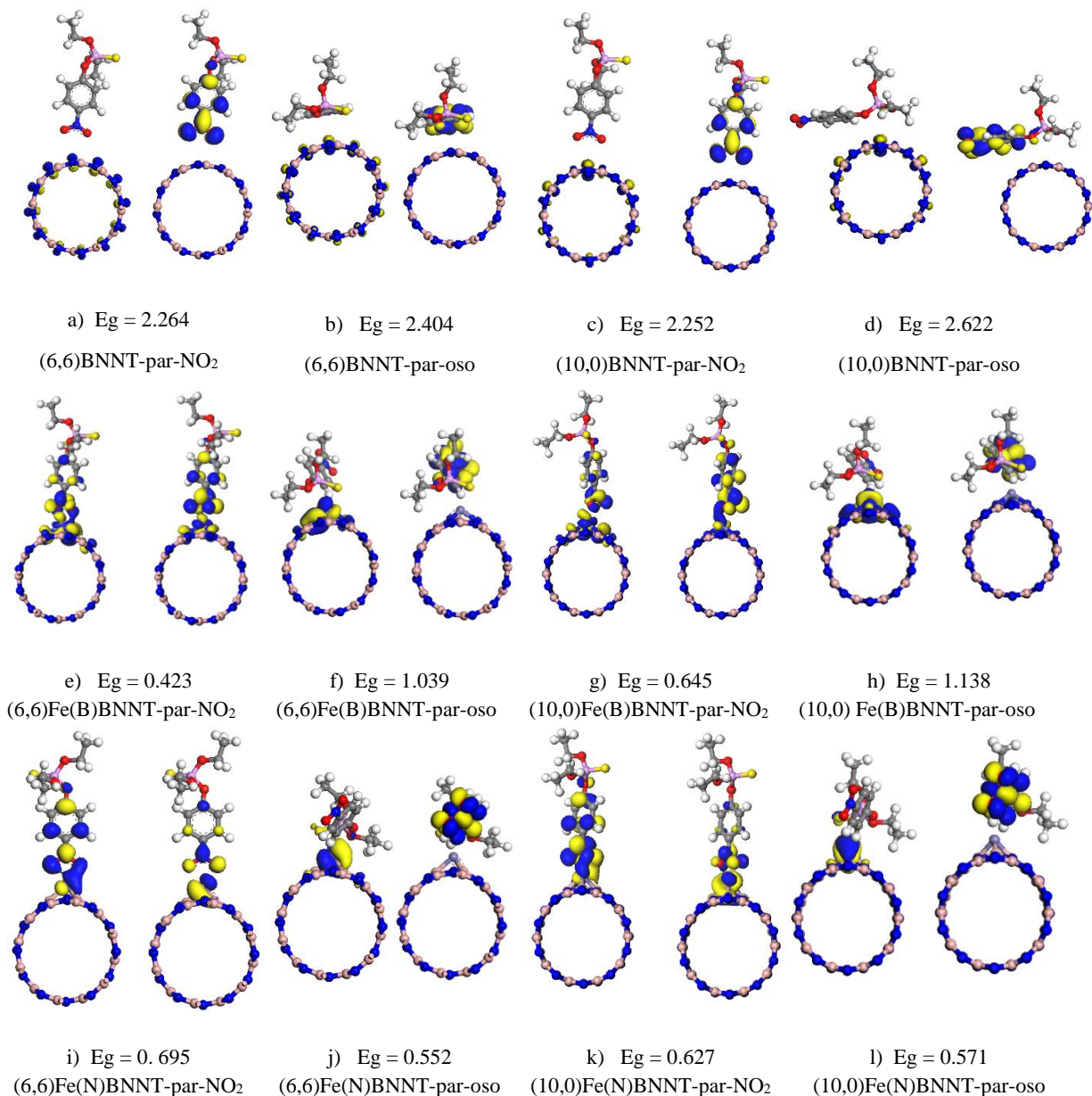
نانولوله	(10,0)	(10,0)	(10,0)	(6,6)	(6,6)	(6,6)
	BNNT	Fe(B)BNNT	Fe(N)BBNT	BNNT	Fe(B)BNNT	Fe(N)BNNT
انرژی HOMO	-۶/۱۸۹	-۵/۳۹۴	-۴/۷۷۲	-۶/۱۳۴	-۵/۴۵۲	-۴/۷۴۱
انرژی LUMO	-۲/۱۱۵	-۴/۳۴۶	-۳/۳۷۰	-۱/۴۸۸	-۴/۳۳۸	-۳/۲۶۲
شکاف انرژی (E <sub>g</sub> )	۴/۰۷۴	۱/۰۴۸	۱/۴۰۲	۴/۶۴۶	۱/۱۱۴	۱/۴۷۹
پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ)	-۴/۱۵۲	-۴/۸۷	-۴/۲۵۱	-۳/۸۱۱	-۴/۸۹۵	-۴/۰۰۲
نرمی شیمیایی (S)	۰/۴۹۱	۱/۹۰۸	۱/۴۲۶	۰/۴۳۱	۱/۷۹۵	۱/۳۵۲

پتانسیل شیمیایی الکترونی و نرمی شیمیایی بزرگ‌تر برای نانولوله‌های دوپه شده بور جایگزین نسبت به نانولوله‌های دوپه شده نیتروژن جایگزین، نشان می‌دهد که قرار گرفتن اتم آهن بجای اتم بور فعالیت شیمیایی را بیشتر افزایش می‌دهد.

### ۳-۳- جذب پاراتیون و کلرپیریفوس بر روی نانولوله‌های بور نیتريد و مشتقات دوپه شده آنها با آهن

اتم گوگرد از گروه تیوفسفات و اتم‌های اکسیژن از گروه نیترو فعال‌ترین جایگاه‌های هسته‌دوست در پاراتیون هستند. از این رو دو جهت‌گیری مناسب پاراتیون برای ایجاد جاذبه با سطح نانولوله‌ها، گروه‌های فسفات (par-oso) و نیترو (par-NO<sub>2</sub>) می‌باشند. در کلرپیریفوس بارهای اتمی هیرشفلد، اتم گوگرد از گروه فسفات و بعضی از اتم‌های حلقه مانند اتم نیتروژن را برای برهم‌کنش با سطح نانولوله مساعد نشان می‌دهند. بنابراین دو جهت‌گیری مناسب کلرپیریفوس برای ایجاد جاذبه با سطح نانولوله‌ها، گروه تیوفسفات (chl-oso) و حلقه‌ی آروماتیک (chl-Ar) می‌باشند.

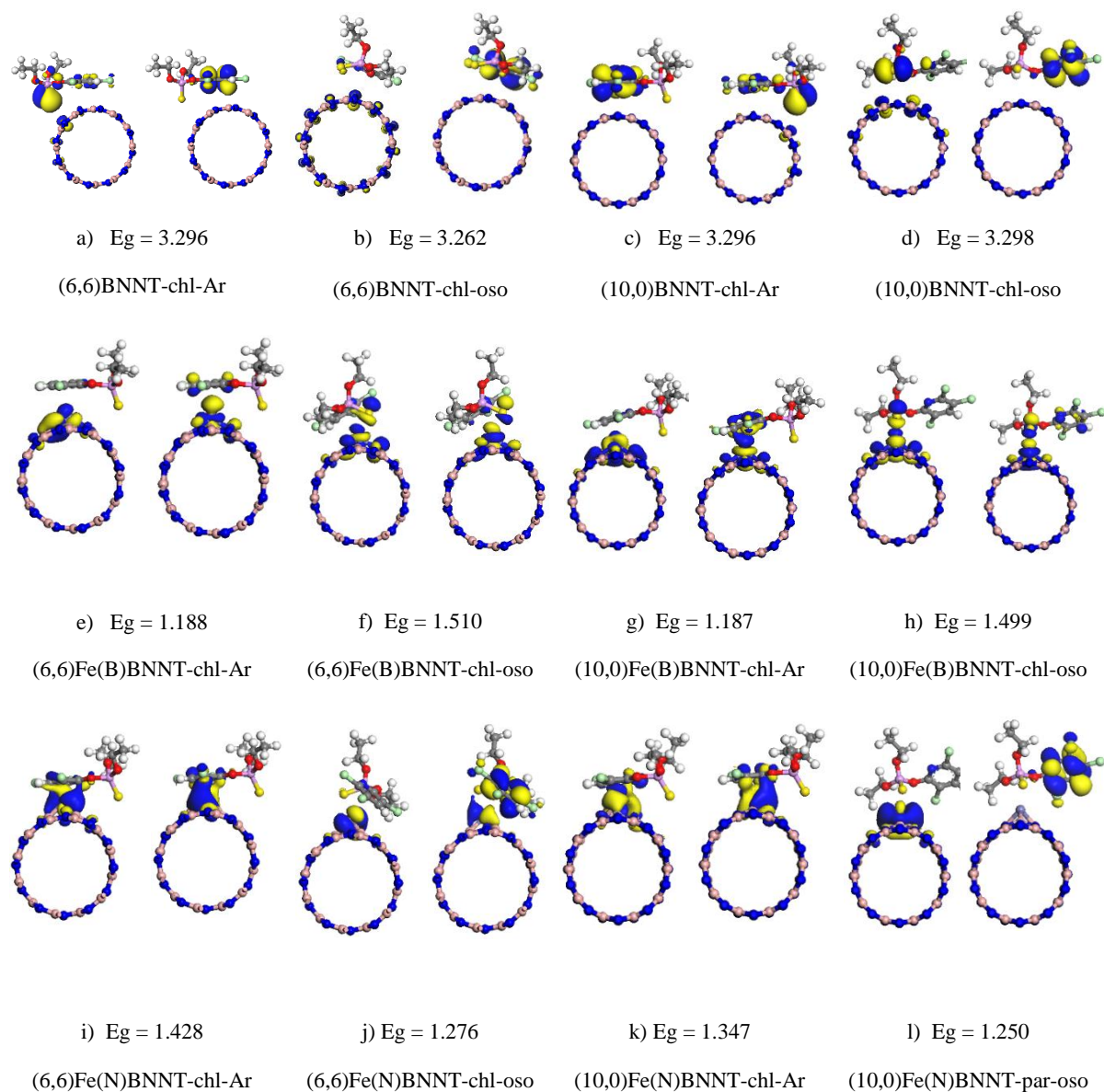
در شکل‌های ۲ و ۳ جهت‌گیری‌های مختلف پاراتیون و کلرپیریفوس بر روی نانولوله‌ی دوپه نشده‌ی بور نیتريد و نمونه‌های دوپه شده‌ی آنها با آهن و همین‌طور سطوح هم‌تراز بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده به همراه انرژی آنها برحسب الکترون ولت نشان داده شده‌اند.



شکل ۲: جهت‌گیری‌های متفاوت پاراتیون بر سطح نانولوله‌های بور نیتريد زيگزاگ (۱۰۰) و صندلی (۶۶) و مشتقات دوپه شده‌ی آنها به همراه

سطوح HOMO و LUMO (به ترتيب چپ و راست برای هر زوج) و شکاف انرژی برحسب الکترون ولت در فاز گازی.

در مقایسه‌ی کمپلکس‌های اورگانوفسفره-نانولوله‌های دوپه نشده (BNNT-OP)، مشاهده می‌شود که برای کمپلکس‌های پاراتیون-نانولوله، سطوح HOMO بر روی نانولوله و سطوح LUMO بر روی پاراتیون قرار می‌گیرند (شکل ۲)، در صورتیکه برای کمپلکس‌های متناظر با کلرپیریفوس سطوح HOMO و LUMO هر دو به طور عمده بر روی کلرپیریفوس پراکنده می‌شوند (شکل ۳). از طرف دیگر این سطوح، بخصوص نوع HOMO در کمپلکس‌های اورگانوفسفره-نانولوله‌ی دوپه شده با آهن (FeBNNT-OP) هم بر روی اتم آهن از نانولوله و هم بر روی مولکول اورگانوفسفره پراکنده شده‌اند (شکل‌های ۳ و ۲)، که دلالت بر همپوشانی بیشتر تابع موج مولکول اورگانوفسفره با تابع موج نانولوله و برهم‌کنش قوی‌تر دارد.



شکل ۳: جهت‌گیری‌های متفاوت کلرپیریفوس بر سطح نانولوله‌های بور نیتريد زيگزاگ (۱۰۰) و صندلی (۶۶) و مشتقات دوپه شده‌ی آنها با آهن به همراه سطوح HOMO و LUMO (به ترتیب چپ و راست برای هر زوج) و شکاف انرژی برحسب الکترون ولت در فاز گازی.

تفاوت شکاف‌های انرژی برای زوج کمپلکس‌هایی که تفاوت آنها در جهت‌گیری مولکول اورگانوفسفره بر روی نانولوله می‌باشد (زوج کمپلکس‌های معادل)، محسوس است و انتظار می‌رود که کمپلکس با شکاف انرژی بزرگ‌تر پایدارتر باشد. انرژی جذب بزرگ‌تر برای اکثر این کمپلکس‌ها (جدول ۵) دلالت بر پایداری بیشتر آنها دارد. این نتیجه‌گیری در شکل ۲ برای زوج-های (a,b)، (c,d)، (e,f) و (g,h) و در شکل ۳ برای زوج‌های (e,f)، (g,h)، (i,j) و (k,l) قابل مشاهده است. البته در بقیه موارد

روند ذکر شده مشاهده نمی‌شود، هرچند شکاف انرژی و انرژی‌های جذب در زوج کمپلکس‌های معادل اختلاف قابل ملاحظه‌ای ندارند.

جدول ۵: انرژی‌های جذب ( $E_{ad}$ )، برهم‌کنش واندوالسی ( $E_{vdw}$ ) و همپوشانی ( $E_{ov}$ ) بر حسب  $\text{kJ/mol}$  و هم‌منظور بار مبادله شده بین جذب شونده و جاذب ( $Q_T$ )، در جذب پاراتیون و کلرپیریفوس از دو جهت متفاوت بر روی سطح نانولوله‌های بور نیتريد و مشتقات دوپه شده‌ی آنها با آهن در فاز گازی.

جهت‌گیری‌های متفاوت پاراتیون و کلرپیریفوس بر روی نانولوله‌ها				کمیت‌ها	نانولوله‌ها
par-oso	par-NO <sub>2</sub>	chl-oso	chl-Ar		
-۸۷/۳۶	-۱۶/۱۸	-۹۶/۱۴	-۸۱/۹۵	$E_{ad}$	(6,6)BNNT
-۱۰۵/۱۷	-۱۶/۸۸	-۱۰۲/۴۳	-۸۴/۶۵	$E_{vdw}$	
۱۷/۸۱	۰/۶۹	۶/۲۹	۲/۷۰	$E_{ov}$	
۰/۱۰۱	۰/۰۶۹	۰/۱۴۱	۰/۱۲۲	$Q_T$	
-۱۴۰/۷۸	-۱۱۲/۷۶	-۱۵۶/۳۷	-۷۰/۹۲	$E_{ad}$	(6,6)Fe(B)BNNT
-۵۹/۸۷	-۲۰/۵۳	-۸۱/۴۷	-۷۴/۰۰	$E_{vdw}$	
-۸۰/۹۱	-۹۲/۲۳	-۷۴/۹۰	۳/۰۸	$E_{ov}$	
۰/۳۶۷	۰/۱۹۳	۰/۴۳۱	۰/۲۵۸	$Q_T$	
-۱۷۴/۵۶	-۱۶۶/۳۳	-۱۷۶/۱۳	-۱۸۰/۳۷	$E_{ad}$	(6,6)Fe(N)BNNT
-۷۴/۱۹	-۱۵/۱۲	-۸۱/۱۶	-۹۹/۴۷	$E_{vdw}$	
-۱۰۰/۳۷	-۱۵۱/۲۱	-۹۴/۹۷	-۸۰/۹۰	$E_{ov}$	
۰/۳۵۲	-۰/۰۳۲	۰/۳۹۴	۰/۲۱۰	$Q_T$	
-۶۱/۹۵	-۱۳/۸۶	-۵۶/۵۵	-۷۵/۶۹	$E_{ad}$	(10,0)BNNT
-۱۴۱/۶۴	-۲۳/۶۹	-۷۱/۵۷	-۸۱/۵۳	$E_{vdw}$	
۷۹/۶۹	۹/۸۳	۱۵/۰۲	۵/۸۴	$E_{ov}$	
۰/۰۲۵	۰/۰۶۷	۰/۰۹۷	۰/۱۴۵	$Q_T$	
-۱۳۷/۱۹	-۱۰۰/۸۳	-۱۳۳/۲۳	-۸۶/۲۱	$E_{ad}$	(10,0)Fe(B)BNNT
-۶۷/۶۱	-۱۸/۹۳	-۵۳/۵۵	-۷۹/۱۸	$E_{vdw}$	
-۶۹/۵۸	-۸۱/۹۰	-۷۹/۶۸	-۷/۰۳	$E_{ov}$	
۰/۳۰۴	۰/۱۴۰	۰/۳۹۲	۰/۳۰۷	$Q_T$	
-۱۵۶/۷۰	-۱۵۵/۰۱	-۱۶۲/۴۸	-۱۸۱/۲۴	$E_{ad}$	(10,0)Fe(N)BNNT
-۵۹/۱۳	-۱۵/۱۴	-۴۹/۸۲	-۹۷/۸۵	$E_{vdw}$	
-۹۷/۵۷	-۱۳۹/۸۷	-۱۱۲/۶۵	-۸۳/۳۹	$E_{ov}$	
۰/۳۰۶	-۰/۰۷۲	۰/۳۵۴	۰/۲۲۵	$Q_T$	

با استناد به انرژی کل نانولوله‌ها و اورگانوفسفره‌ها پیش از جذب و انرژی کل کمپلکس پس از جذب، انرژی جذب به کمک رابطه‌ی ۳ محاسبه شد. علاوه بر این، اجزاء انرژی جذب، یعنی انرژی همپوشانی ( $E_{ov}$ ) و انرژی برهم‌کنش واندوالس ( $E_{vdw}$ ) محاسبه شده به روش Grimme، به طور جداگانه مشخص شدند. نتایج حاصل از این محاسبات برای فاز گازی به همراه مقدار بار انتقالی از اورگانوفسفره به نانولوله در جدول ۵ آورده شده است. همچنین بار انتقالی از مولکول اورگانوفسفره به نانولوله و انرژی جذب مولکول اورگانوفسفره بر سطح نانولوله در فاز گازی در شکل ۴ نمایش داده شده‌اند. همانطور که داده‌های جدول ۵

نشان می‌دهند، انرژی‌های جذب در همه‌ی موارد منفی است، یعنی جذب از نظر انرژی مطلوب است. با بررسی داده‌های این جدول می‌توان نتایج زیر را برای جذب در فاز گازی استخراج کرد:

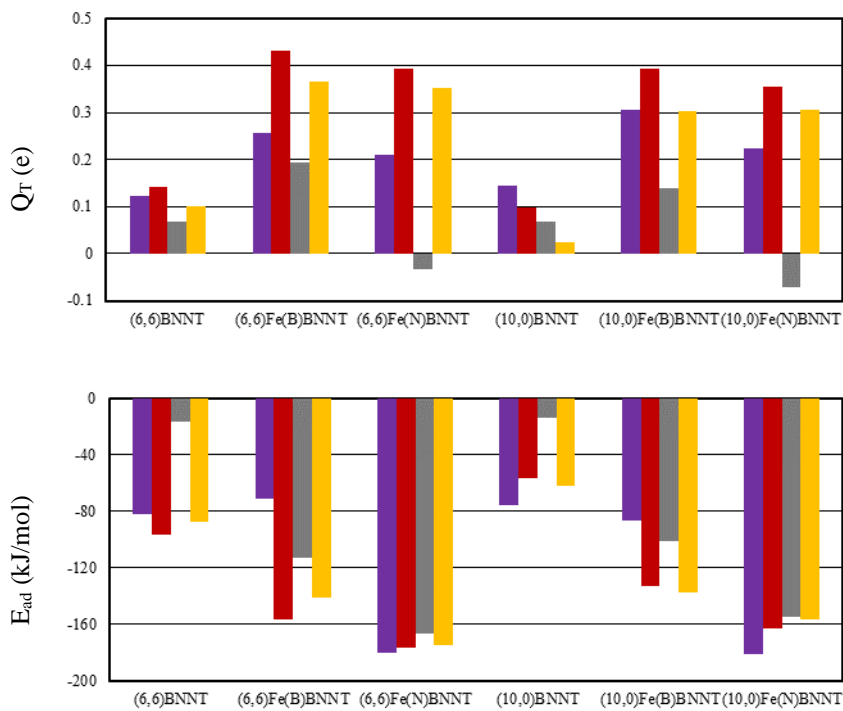
(۱) انرژی‌های جذب برای جذب مولکول‌های اورگانوفسفره بر سطح نانولوله‌های دوپه شده با آهن به طور عمده بیشتر از موارد مشابه بر سطح نانولوله‌های دوپه نشده است. این مقایسه نشان می‌دهد که دوپه کردن آهن بر سطح نانولوله‌های بورنیتريد قابلیت آنها را در جذب پاراتیون و کلرپیریفوس افزایش می‌دهد.

(۲) مقادیر منفی انرژی جذب برای کمپلکس‌های BNNT-OP ناشی از سهم انرژی برهم‌کنش واندروالسی است و انرژی همپوشانی در کلیه‌ی آنها مثبت است.

(۳) به طور عمده نانولوله‌های بور نیتريد با کایرالیته‌ی صندلی نسبت به کایرالیته‌ی زیگزاگ قابلیت بیشتری برای جذب گونه‌های chl-oso، par-NO<sub>2</sub> و chl-oso نشان می‌دهند. اما نانولوله‌ی زیگزاگ به مقدار جزئی برای جذب chl-Ar بهتر از نانولوله‌ی صندلی عمل می‌کند.

(۴) نانولوله‌های دوپه شده‌ی نیتروژن جایگزین (Fe(N)BNNT) نسبت به نانولوله‌های دوپه شده‌ی بور جایگزین (Fe(B)BNNT) از هر دو نوع صندلی و زیگزاگ، انرژی بیشتری را در جذب پاراتیون و کلرپیریفوس آزاد می‌کنند. و جاذب مناسب‌تری برای جذب این اورگانوفسفره‌ها هستند.

(۵) بار انتقالی از اورگانوفسفره‌ها به نانولوله‌ها بطور قابل ملاحظه‌ای برای نانولوله‌های دوپه شده بزرگ‌تر از مقادیر متناظر آنها برای نانولوله‌های دوپه نشده است (شکل ۴). این تفاوت با انرژی جذب کم‌تر برای نانولوله‌های دوپه نشده هم‌خوانی دارد. اما رابطه‌ی انرژی جذب و بار انتقالی، بین گونه‌های دوپه شده روند مشخصی ندارد که نشان می‌دهد، ماهیت برهم‌کنش‌ها (هسته‌دوستی، الکترون‌دوستی یا رادیکالی) بین مولکول‌های اورگانوفسفره با سطح نانولوله‌های دوپه شده‌ی مختلف کاملاً مشابه نیست. به عنوان مثال در کمپلکس‌های FeBNNT-par-NO<sub>2</sub> مقدار بار انتقالی با وجود انرژی جذب نسبتاً بزرگ کم بوده و حتی در نانولوله‌های نیتروژن جایگزین بار از نانولوله به پاراتیون منتقل می‌شود.



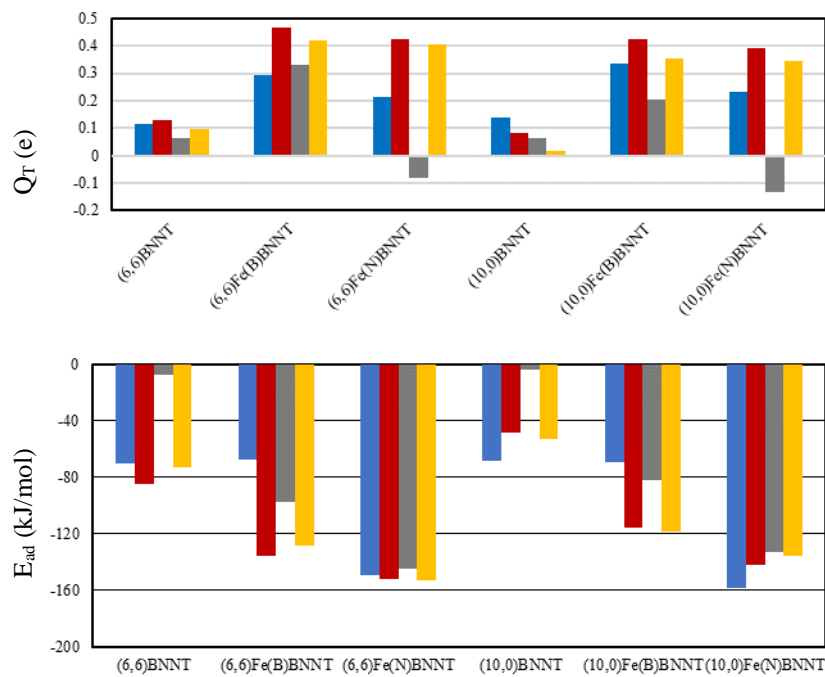
شکل ۴: بار انتقالی از مولکول اورگانوفسفره به نانولوله (بالا) و انرژی جذب مولکول اورگانوفسفره بر سطح نانولوله (پایین) در فاز گازی. رنگ‌های آبی، قرمز، طوسی و زرد به ترتیب مربوط به کمپلکس‌های chl-Ar، chl-oso، par-NO<sub>2</sub> و par-oso با نانولوله‌ها می‌باشند.

همانند فاز گازی، انرژی جذب به همراه اجزاء آن (انرژی‌های همپوشانی و برهم‌کنش واندروالس و تغییر انرژی حلال‌پوشی) در فاز آبی نیز محاسبه شد و به همراه بار مبادله شده بین اورگانوفسفره و نانولوله در جدول ۶ و شکل ۵ آورده شده است. مهمترین تفاوت نتایج بین فاز گازی و فاز آبی این است که انرژی جذب در تمام موارد در فاز آبی کمتر از فاز گازی می‌باشد. البته این تفاوت بیشتر به واسطه‌ی کاهش در انرژی حلال‌پوشی طی فرایند جذب مربوط می‌شود. به عبارت دیگر تغییر انرژی حلال‌پوشی در حین فرایند جذب، مثبت خواهد بود.

مقایسه‌های دیگر از جمله، انرژی جذب بیشتر در کمپلکس‌های نانولوله‌های صندلی نسبت به نوع زیگزاگ، انرژی جذب بیشتر برای نانولوله‌های دوپه شده‌ی نیتروژن‌جایگزین نسبت به نانولوله‌های دوپه شده‌ی بورجایگزین و همین‌طور ارتباط بار مبادله شده و انرژی جذب برای کمپلکس‌های معادل در فاز آبی، مشابه فاز گازی است (شکل ۵). و درنهایت اینکه نانولوله‌ی (6,6)Fe(N)BNNT قویترین جاذب برای پاراتیون و کلرپیریفوس با جهت‌گیری chl-oso می‌باشد. اما برای کلرپیریفوس با جهت‌گیری chl-Ar، نانولوله‌ی (10,0)Fe(N)BNNT عملکرد بهتری دارد.

جدول ۶: انرژی‌های جذب ( $E_{ad}$ )، برهم‌کنش واندوالسی ( $E_{vdw}$ )، همپوشانی ( $E_{ov}$ ) و تغییر حلال پوشی ( $\Delta E_{sol}$ ) برحسب  $\text{kJ/mol}$  و همینطور بار مبادله شده بین جذب شونده و جاذب ( $Q_T$ )، در جذب پاراتیون و کلرپیریفوس از دو جهت متفاوت بر روی سطح نانولوله‌های بور نیتريد و مشتقات دوپه شده‌ی آنها با آهن در محلول آبی.

جهت‌گیری‌های متفاوت پاراتیون و کلرپیریفوس بر روی نانولوله‌ها				کمیت‌ها	نانولوله‌ها
Par-oso	Par-NO <sub>2</sub>	Chl-oso	Chl-Ar		
-۷۳/۱۲	-۷/۲۱	-۸۴/۲۷	-۷۰/۰۸	$E_{ad}$	(6,6)BNNT
-۱۰۴/۵۰	-۱۷/۱۸	-۱۰۱/۷۸	-۸۴/۰۰	$E_{vdw}$	
۳۱/۳۸	۹/۹۷	۱۷/۵۱	۱۳/۹۲	$E_{ov}$	
۱۰/۴۸	۵/۳۲	۸/۶۹	۳/۲۸	$\Delta E_{sol}$	
۰/۰۹۵	۰/۰۶۵	۰/۱۳۲	۰/۱۱۴	$Q_T$	
-۱۲۸/۶۱	-۹۷/۲۳	-۱۳۶/۰۵	-۶۷/۴۰	$E_{ad}$	(6,6)Fe(B)BNNT
-۶۱/۸۶	-۲۰/۵۹	-۷۶/۵۹	-۷۶/۰۱	$E_{vdw}$	
-۶۶/۷۵	-۷۶/۶۴	-۵۹/۴۶	۱۹/۶۱	$E_{ov}$	
۲۳/۳۸	۲۰/۷۶	۳۱/۴۶	۲۳/۷۰	$\Delta E_{sol}$	
۰/۴۲۲	۰/۳۳۲	۰/۴۶۹	۰/۲۹۳	$Q_T$	
-۱۵۲/۷۵	-۱۴۴/۷۴	-۱۵۱/۶۴	-۱۴۸/۹۲	$E_{ad}$	(6,6)Fe(N)BNNT
-۱۴۵/۹۹	-۱۵/۴۱	-۸۱/۱۳	-۹۹/۲۱	$E_{vdw}$	
-۷/۷۶	-۱۲۹/۳۳	-۷۰/۵۱	-۵۹/۷۱	$E_{ov}$	
۲۳/۹۲	۱۸/۷۷	۲۸/۴۷	۲۱/۰۰	$\Delta E_{sol}$	
۰/۴۰۸	-۰/۰۸۰	۰/۴۲۴	۰/۲۱۵	$Q_T$	
-۵۲/۷۴	-۳/۵۰	-۴۸/۰۱	-۶۸/۰۹	$E_{ad}$	(10,0)BNNT
-۷۱/۴۸	-۲۳/۹۹	-۷۱/۱۷	-۸۱/۹۳	$E_{vdw}$	
۱۸/۷۴	۲۰/۴۹	۲۳/۱۶	۱۳/۸۴	$E_{ov}$	
۴/۹۹	۷/۷۹	۵/۱۸	۶/۱۲	$\Delta E_{sol}$	
۰/۰۱۸	۰/۰۶۳	۰/۰۸۵	۰/۱۳۷	$Q_T$	
-۱۱۸/۲۷	-۸۲/۱۸	-۱۱۵/۷۲	-۶۹/۵۵	$E_{ad}$	(10,0)Fe(B)BNNT
-۶۶/۴۷	-۱۹/۳۲	-۵۳/۵۴	-۷۷/۶۷	$E_{vdw}$	
-۵۱/۸۰	-۶۲/۸۶	-۶۲/۱۸	۸/۱۲	$E_{ov}$	
۲۶/۴۷	۲۵/۱۳	۲۹/۰۵	۲۳/۴۱	$\Delta E_{sol}$	
۰/۳۵۴	۰/۲۰۶	۰/۴۲۶	۰/۳۳۴	$Q_T$	
-۱۳۵/۲۱	-۱۳۳/۲۹	-۱۴۲/۲۹	-۱۵۸/۶۸	$E_{ad}$	(10,0)Fe(N)BNNT
-۵۹/۶۱	-۱۵/۱۴	-۵۳/۰۵	-۹۸/۱۴	$E_{vdw}$	
-۷۵/۶۰	-۱۱۸/۱۵	-۸۹/۲۴	-۶۰/۵۴	$E_{ov}$	
۲۸/۱۰	۲۳/۳۰	۲۸/۵۹	۲۹/۱۵	$\Delta E_{sol}$	
۰/۳۴۴	-۰/۱۳۱	۰/۳۹۴	۰/۲۳۲	$Q_T$	



شکل ۵: بار انتقالی از مولکول اورگانوفسفره به نانولوله (بالا) و انرژی جذب مولکول اورگانوفسفره بر سطح نانولوله (پایین) در فاز آبی. رنگ‌های آبی، قرمز، طوسی و زرد به ترتیب مربوط به کمپلکس‌های chl-Ar، chl-oso، par-NO<sub>2</sub> و par-oso با نانولوله‌ها می‌باشند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق انجام شده، چگونگی برهم‌کنش دو اورگانوفسفره‌ی پاراتیون و کلرپیریفوس با سطح نانولوله‌های بور نیتريد با کایرالیت‌های صندلی و زیگزاگ و مشتقات دوپه شده‌ی آنها با آهن در فاز گازی و آبی به روش تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفت. تصحیح برهم‌کنش‌های واندروالس به کمک مدل Grimme صورت گرفت. نتایج حاصل از به‌کارگیری این مدل نشان داد که سهم قابل ملاحظه‌ای از انرژی جذب در کلیه‌ی موارد به نیروهای واندروالسی مربوط است. در این مطالعه برای تعیین جهت‌گیری مناسب پاراتیون و کلرپیریفوس برای برقراری جاذبه با نانولوله‌ها از بارهای اتمی هیرشفلد استفاده شد، و معلوم شد که بهترین جهت‌گیری‌ها برای پاراتیون گروه‌های تیوفسفات و نیترو می‌باشند. برای کلرپیریفوس، گروه تیوفسفات و حلقه‌ی آروماتیک مناسب‌ترین جهت‌گیری‌ها هستند. بطور کلی نانولوله‌های دوپه شده با آهن بخصوص هنگامیکه آهن جایگزین نیتروژن در نوع صندلی می‌شود، جذب قویتری را با مولکول‌های اورگانوفسفره‌های ذکر شده برقرار می‌کنند.



## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه مازندران صمیمانه تشکر می‌نمایند.

## ۶- مراجع

- [1] J. R. Alvarez-Corena, J. A. Bergendahl, *J. Environ. Manag.* **181** (2016) 544-551.
- [2] J. A. Fireston, T. S. Weller, G. S. Franklin, P. Wanson, *JAMA Neurol.* **1**, **62** (2005) 91.
- [3] S.V. kumar, M. d. Fareedullah, Y. Sudhakar, B. Venkateswarlu, E. A. Kumar, *Arch. Appl. Sci. Res.* **4**, **2** (2010) 199.
- [4] B. G. Katzung, *Basic and Clinical Pharmacology*; 10th ed., Asimon and Schuster co., 2005, pp 948.
- [5] E. Fattahi, S. G. A. Jorsaraei, A. A. Moghadamnia, *J. Babol. Univ. Med. Sci.* **3**, **15** (2013) 42.
- [6] G. D. Stanwood, P. Levitt, *Curr. Opin. Pharmacol.* **4** (2004) 65.
- [7] M. Shayeghi, M. H. Dehghani, M. Alimohammadi, K. Goodini, *J. Arthropod-Borne Dis.* **1**, **6** (2012) 45.
- [8] S. Memon, N. Memon, S. Memon, *J. Anal. Environ. Chem.* **2**, **14** (2013) 28.
- [9] P. Mahmoodi, M. Farhadian, A. R. Solaimany Nazar, A. Noroozi, *J. Appl. Res. Water and Wastewater.* **1** (2014) 18.
- [10] K. Ponyadira, M. Naoto, J. Erni, H. Teruo, *Am. J. Anal. Chem.* **5** (2014) 70.
- [11] E. Bazrafshan, A. H. Mahvi, S. Nasserri, M. Shaieghi, *J. Environ. Health. Sci. Eng.* **2**, **4** (2007) 127.
- [12] R. Wang, D. Zhang, R. Zhu, C. Liu, *J. Mol. Model.* **20** (2014) 2093.
- [13] C. H. Park, S. G. Louie, *Nano Lett.* **8** (2008) 2200.
- [14] H. P. Lan, L. H. Ye, S. A. Zhang, L. M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 183110.
- [15] B. Yan, C. Park, J. Ihm, G. Zhou, W. Duan, N. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 17012.
- [16] Y. J. Cho, C. H. Kim, H. S. Kim, J. Park, H. C. Choi, H. J. Shin, G. Gao, H. S. Kang, *Chem. Mater.* **21** (2009) 136.
- [17] G. Y. Gou, B. C. Pan, L. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 4839.
- [18] Z. H. Zhang, W. L. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6874.
- [19] A. Asghari, S. Arghavani-Beydokhti, M. Rajabi, *J. Appl. Chem.* **37**, **10** (2016) 111.
- [۲۰] م. دهقانی سلطانی، م. ع. طاهر، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، سال یازدهم، شماره ۳۹، تابستان (۱۳۹۵) ۲۵.
- [۲۱] م. شیرزاد، س. م. هاشمیان‌زاده، ف. شفیعی، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، سال یازدهم، شماره ۴۰، پاییز (۱۳۹۵) ۵۵.
- [22] S. Kalay, Z. Yilmaz, O. Sen, M. Emanet, E. Kazanc, M. Culha, *J. Nanotechnol.* **6** (2015) 84.
- [23] T. H. Ferreira, P. R. O. da Silva, R. G. dos Santos, E. M. B. de Sousa, *J. Biomater. Nanobiotechnol.* **2** (2011) 426.

- 
- [24] M. Noei, *Int. Sci. Index.* 2, **9** (2015) 270.
- [25] R. X. Wang, D. J. Zhang, R. X. Zhu, C. B. Liu, *J. Mol. Model.* **20** (2014) 2093.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [27] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- [28] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 2224.
- [29] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27** (2006) 1787-1799.
- [30] R. P. Iczkowski, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3547.
- [31] X. Zhou, C. Rong, T. LU, S. Liu, *Acta Phys. -Chim. Sin.* 11, **30** (2014) 2055.
- [32] S. Liu, *J. Phys. Chem. A* 12, **119** (2015) 3107.
- [33] S. Lin, X. Ye, R. S. Johnson, H. Guo, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 17319.