

گرافن آلایش شده با آلومینیم برای حسگری گازهای سمی NO_2 و H_2S شبیه سازی بر مبنای نظریه تابعی چگالی الکترون

ابراهیم چگینی^{۱*}، یعقوب خراسانی^۲

۱. دانشکده مهندسی برق، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری

تاریخ دریافت:

۱۶ خرداد ماه ۱۴۰۳

تاریخ پذیرش:

۰۹ مرداد ماه ۱۴۰۳

چکیده

در این مقاله گرافن آلایش شده با اتم آلومینیم به عنوان حسگر گازهای سولفید هیدروژن و دی اکسید نیتروژن بر اساس نظریه تابعی چگالی الکترون بررسی و شبیه سازی شده است. نتایج حاصل از شبیه سازی با استفاده از نرم افزار SIESTA نشان داد بهینه حالت آلایش وقتی است که اتم آلومینیم بجای یک اتم کربن قرار گیرد. کمینه انرژی ساختار پس از آلایش بطوری است که اتم آلومینیم به اندازه ۱.۸۵ آنگستروم بالای صفحه گرافن قرار گرفته و یک برآمدگی در صفحه گرافن ایجاد می کند. شبیه سازی و نتایج بررسی حالات مختلف جذب هریک از گازهای NO_2 و H_2S نشان داد که بیشترین جذب در حوالی محل آلایش که چگالی الکترون در آن بیشتر است، انجام می شود. در نهایت، مقدار انرژی جذب -3.45 الکترون-ولت برای مولکول NO_2 و -0.87 الکترون-ولت برای مولکول H_2S بدست آمد. آنتالپی جذب ناشی از برقراری این پیوند قوی نشان می دهد که گرافن آلایش شده می تواند یک بستر مناسب برای ساخت حسگر گازهای NO_2 و H_2S باشد.

واژه های کلیدی: نظریه تابعی چگالی (DFT)، حسگر گاز، گرافن، انرژی جذب، NO_2 ، H_2S

Aluminum-doped Graphene for Sensing NO_2 and H_2S Toxic Gases: Simulation based on Electron Density Functional Theory

Ebrahim Chegini^{1*} and Yaghoob Khorasani²

1,2. Department of Electrical Engineering, Shahid Sattari Aeronautical University, Tehran, Iran.

Abstract

In this paper, the Aluminum-doped graphene has been investigated and simulated based on the electron density functional theory as a sensor for nitrogen dioxide and hydrogen sulfide gases. The simulation results using SIESTA software demonstrate that the optimum doping is substitutional and occurs when a carbon atom in graphene is replaced with an Al atom. The dopant Al atom at the minimum relaxation energy is placed 1.85 Å upper the graphene sheet and creates a bulge on the graphene surface. The different probable adsorption states of each NO_2 and H_2S gas were simulated and the results showed that the optimum adsorption occurred around the placement of dopant where the electron density is higher. Finally, the adsorption energy of NO_2 and H_2S molecules were obtained -3.45 eV and -0.87 eV, respectively. The resulting adsorption enthalpies, which demonstrate the formation of strong bonds, illustrates that doped graphene could serve as a suitable substrate for the fabrication of NO_2 and H_2S sensors.

Key words: Density functional theory (DFT), Gas sensor, Graphene, Adsorption energy, NO_2 , H_2S .

می تواند به طور جدی بر سیستم عصبی تأثیر بگذارد و باعث احساس ضعف، سرفه و آبریزش بینی شود. استنشاق این گاز در غلظت‌های بالاتر (بیش از ۷۰۰ ppm)، عواقب بدتری به دنبال خواهد داشت و می تواند منجر به تشکیل اسید سولفوریک در ریه (اسیدوز)، کما، و مرگ شود. این گاز در فرآیندهای صنعتی، می تواند باعث خوردگی دستگاه‌ها و تجهیزات شود [۲۳]. NO₂ نیز یکی از گازهای آلوده کننده محیط زیست است که مهم ترین منبع تولید آن موتورهای احتراقی سوخت‌های فسیلی هستند. یکی از روش‌های بررسی مشخصات یک ماده استفاده از محاسبات کوانتومی با استفاده از نظریه تابعی چگالی الکترون^۱ (DFT) در ابعاد اتمی است. برای توصیف خواص فیزیکی و الکترونیکی سیستم‌های بس ذره‌ای نیاز به حل معادله دیفرانسیل جزئی (معادله Schrodinger یا Dirac) متشکل از تعداد N³ متغیر ناشی از موقعیت فضایی و N متغیر مربوط به اسپین (برای الکترون‌ها) دارد که در آن N تعداد ذرات در سیستم است.

$$(1) \quad (r_1, \dots, r_n) \Psi(r_1, \dots, r_n, t) = i \partial_t \Psi(r_1, \dots, r_n, t)$$

بطوری که در آن $H(r_1, \dots, r_n)$ بیانگر همیلتونی سیستم، $\Psi(r_1, \dots, r_n, t)$ معادله موج مربوط به الکترون و $i \partial_t$ اپراتور اندازه حرکت است. همیلتونین این معادله، با در نظر گرفتن انرژی جنبشی $(-\frac{1}{2} \nabla_i^2)$ ، پتانسیل $V(r)$ و اینکه الکترون‌ها دارای برهم‌کنش درونی $\omega(r_1 r_2)$ هستند، می تواند تقریبی مناسب برای سیستم‌های بس ذره ای باشد.

$$(2) \quad H(r_1, \dots, r_n) =$$

$$\sum_{i=1}^N (-\frac{1}{2} \nabla_i^2) + V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \omega(r_i r_j)$$

استفاده از محاسبات بر مبنای نظریه تابعی چگالی (DFT) الکترون مبتنی بر معادلات کوهن-شم^۲ که به جای تابع موج بس ذره‌ای بنا شده است، روش عملی تر و با صرفه تری از لحاظ زمانی و حجم محاسبات است و نتایج قابل قبولی برای خواص الکترونی سیستم در حالت پایه^۳ به دست می‌دهد [۲۴]. یکی از راه‌های استفاده از نظریه تابعی چگالی، بکارگیری اوربیتال‌های جای گزیده اتمی به عنوان توابع پایه است که توازن بسیار مناسبی بین هزینه و دقت محاسبات ساختار الکترونی سیستم های نسبتاً بزرگ برقرار می سازد [۲۵]. در این پژوهش، محاسبات با استفاده از نرم‌افزار SIESTA بر مبنای نظریه تابعی چگالی خودسازگار^۴ انجام گرفته است. به منظور تعریف پتانسیل تبدیلی-همبستگی^۵ از روش تقریب شیب تعمیم یافته^۶ (GGA) [۲۶] ارائه شده توسط پردو-بروک-انزرهافر^۷ (PBE) و از اوربیتال‌های شبه-اتمی^۸ (PAO) بر پایه توابع پایه^۹ (DZP) استفاده شده است

یکی از کاربردهای ترکیبات کربن-پایه استفاده از آن‌ها در شناسایی و حسگری گازهای سمی و زیان‌آور است [۱-۳]. بررسی برهم‌کنش مولکول‌های مختلف با سطح ترکیبات مشتق شده از کربن نقش مهمی در شناسایی بسیاری از پدیده‌ها ایفا کرده و کاربردهای مهمی در زمینه‌های گوناگون دارد [۴-۸]. یکی از این ترکیبات کربن-پایه گرافن می‌باشد که دارای ساختاری دوبعدی و تک‌لایه متشکل از اتم‌های به هم پیوسته کربن در آرایش شش ضلعی‌های منتظم است. از زمان کشف گرافن [۹]، به دلیل مشخصه‌های الکترونیکی، نوری، فیزیکی و شیمیایی منحصر بفردی که دارد، مورد توجه بسیاری از محققان حوزه نانو و فیزیک ماده چگال قرار گرفته است [۱۰-۱۲]. ورق گرافن دو بعدی یک نیمه فلز است، در حالی که گرافن با عرض محدود تبدیل به یک نیمه‌هادی می‌شود و بطور کلی مشخصات الکترونیکی آن به نوع قرار گرفتن اتم‌های کربن در لبه‌ها وابسته است [۱۳]. مشخصه‌هایی نظیر حضور همه اتم‌های گرافن در سطح و خواص الکترونیکی ناشی از آن، و همچنین قابلیت عامل‌دار شدن، آلیس و ترکیب با دیگر نانومواد، گرافن را به عنوان ماده‌ای مناسب جهت استفاده در حسگری گاز معرفی کرده است [۱۴]. از سال ۲۰۰۴ گرافن برای استفاده به عنوان یک ماده حسگر گاز توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اخیراً، به منظور درک چگونگی برهم‌کنش مولکول‌های مختلف با ترکیبات کربن بخصوص گرافن و جذب یا واجذب روی این سطح و یا ترکیباتی از گرافن که با اتم‌های سایر مواد آلیبده شده اند، تلاش‌های زیادی در آزمایشگاه‌ها و مراکز علمی صورت گرفته است [۱۵-۱۸]. مشاهده شده که گرافن بکر نسبت به جذب مولکول‌های گازی روی سطح دارای حساسیت کمی می‌باشد و برهم‌کنش به صورت جذب فیزیکی ضعیف و اندروالسی است [۱۹]. همچنین نشان داده شده است که بسته به اینکه گرافن خالص باشد یا با اتم‌های چه نوع ماده‌ای آلیبده شده باشد، انرژی‌های جذب و حساسیت‌های متفاوتی بدست خواهد آمد [۲۰]. برای مثال، آلیس آن اتم‌های گروه III مانند بور (B)، آلومینیوم (Al) و گالیم (Ga)، به دلیل تغییر محسوس انرژی الکترونخواهی، بهبود قابل توجه حسگری را نشان داده است [۲۱، ۲۲]. H₂S یکی از آلیبده‌های هوا است که در طی فرآیندهای مختلف مانند پالایشگاه نفت، گاز طبیعی و فرآوری واحدهای تصفیه فاضلاب، کارخانه‌های کک‌سازی و غیره منتشر می‌شود. استنشاق این گاز بسیار سمی حتی در غلظت‌های پایین (کمتر از ۱۰۰ ppm)،

⁶ Generalized gradient approximation (GGA)

⁷ Perdew-Burke-Ernzerhofer (PBE)

⁸ Pseudo-Atomic Orbital (PAO)

⁹ Double-Zeta plus Polarization (DZP)

¹ Density Functional Theory (DFT)

² Kohn-Sham equations

³ Ground State

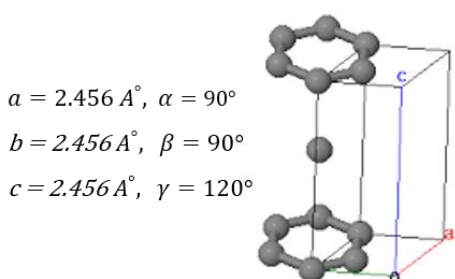
⁴ Self-consistent

⁵ Exchange-correlation (XC)

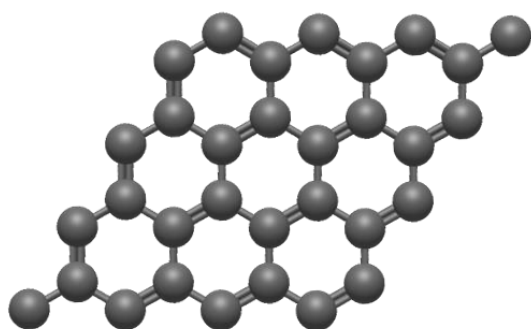
$$E_b = E_{AlG} - (E_G + E_{Al}) \quad (3)$$

که در آن E_b انرژی پیوند و E_{AlG} ، E_G و E_{Al} به ترتیب انرژی تشکیل گرافن دوپ شده، گرافن خالص و آلومینیم می باشد. مقدار انرژی این پیوند با استفاده از محاسبات DFT برابر 6.032 الکترون-ولت به دست آمد. اتم جایگزین شده در ساختار گرافن به علت دفعه‌های بین‌اتمی، پس از ریلکس کردن از صفحه اتم‌های گرافن فاصله گرفته و بالاتر قرار می‌گیرد. کمترین انرژی و بهینه‌ترین حالت برای حالتی است که اتم آلومینیم با فاصله 1.85 آنگستروم از صفحه گرافن باشد. فواصل مختلف و انرژی‌های مربوط به هریک از آنها در نمودار شکل (۲-الف) آورده شده است. ساختار ریلکس شده گرافن آلایش شده با آلومینیم در شکل (۲-ب) نشان داده شده است.

(الف)



(ب)



شکل ۱ - الف) سلول واحد گرافن به همراه بردارهای انتقال برای ساخت سوپر سل، ب) سوپر سل گرافن با 32 اتم

مقایسه ساختار نوار انرژی و چگالی حالات مجاز الکترون (DOS) برای گرافن قبل و پس از آلایش در شکل (۳)، نشان می‌دهد که در اثر جذب اتم آلومینیم نوع p شده و چگالی حالات مجاز الکترون به سمت لایه والانس شیفت پیدا کرده است. به این ترتیب با افزایش چگالی حالت‌های مجاز الکترون، واکنش پذیری ساختار تغییر کرده است. همچنین با رسم منحنی‌های ساختار نوارهای انرژی^۵ برای گرافن قبل و بعد از آلایش با آلومینیم این نکته به وضوح روشن می‌شود که چگالی حالت‌های مجاز انرژی زیر تراز فرمی پس از آلایش زیادتر شده و

[۲۷]. در این مقاله جذب مولکول‌های دو گاز سمی دی‌اکسید نیتروژن و سولفید هیدروژن روی گرافن آلایش شده با اتم آلومینیم مورد بررسی قرار گرفته است. مبنای محاسبات بکار رفته برای پژوهش محاسبات کوانتومی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی می باشد که از طریق محاسبه انرژی تشکیل و با استفاده از نرم افزار SIESTA انجام شده است. در ابتدا ابرسلول صفحه گرافن متشکل از 32 اتم کربن با بسط دادن سلول واحد آن شبیه‌سازی و انرژی تشکیل محاسبه شد. حالت‌های مختلف نشانش اتم ناخالصی آلومینیم در ساختار گرافن بررسی شد. محتمل‌ترین حالت براساس تغییرات انرژی کل، قبل و بعد از آلایش اندازه‌گیری و برای حالتی بدست آمد که اتم آلومینیم به جای یکی از اتم‌های صفحه گرافن جایگزین شد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان داد که بهینه‌ترین حالت و کمترین آنتالپی آلایش مربوط به جایگزینی کامل یک اتم کربن از صفحه گرافن و نشستن اتم آلومینیم به جای آن می باشد که با ایجاد تنش در صفحه گرافن و برآمدگی صفحه‌ای همراه است. فاصله بهینه شده اتم آلومینیم از صفحه گرافن برابر 1.85 آنگستروم بدست آمد. به علاوه، مقایسه نتایج بدست آمده نشان داد که انرژی جذب دی‌اکسید نیتروژن و سولفید هیدروژن روی گرافن آلایش شده به ترتیب -3.85 و -0.87 الکترون-ولت و بیشتر از انرژی جذب آنها روی گرافن بکر می‌باشد. نتایج بدست آمده با استفاده از تغییرات چگالی حالت‌های مجاز الکترون^۱ و ساختار باند انرژی^۲ الکترون نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- نتایج شبیه‌سازی و بحث

۲-۱- ساختن بس سلول گرافن، وارد کردن اتم ناخالصی و

ریلکس کردن ساختار

ساختار بس سلول 32 اتمی گرافن از بسط دادن سلول واحد^۳ آن با استفاده از نرم افزار Avogadro ساخته شد. به این ترتیب که همان طور که در شکل (۱-الف) نشان داده شده است، هر دو اتم کربن به فاصله 1.42 آنگستروم از هم قرار گرفته شد و با استفاده از تکرار و انتقال تحت بردارهای یک، بس سلول گرافن بدست آمد. ساختار بس سلول استفاده شده متشکل از 32 اتم کربن است که می‌تواند تقریب مناسبی از گرافن باشد. پس از تشکیل بس سلول، حل معادلات کوهن-شم تا همگراشدن و رسیدن به کمترین انرژی تشکیل ممکن و به اصطلاح ریلکس^۴ شدن ساختار، انجام شد. ساختار ریلکس شده بس سلول گرافن در شکل (۱-ب) نشان داده شده است.

پس از ریلکس کردن بس سلول گرافن، حالات و جاهای مختلف برای وارد شدن اتم ناخالصی که در اینجا اتم آلومینیم است امتحان و کمترین انرژی به ازای جانشینی اتم آلومینیم به جای یک اتم کربن در ساختار گرافن بدست آمد. مقدار این انرژی از رابطه (۳) بدست می‌آید.

⁴ Relax

⁵ Energy band structure

¹ Density of States (DOS)

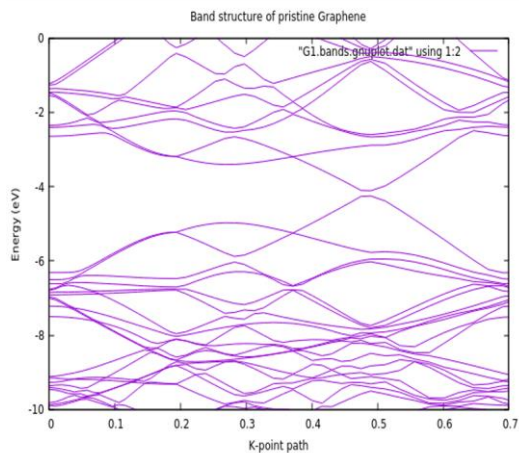
² Energy Band Diagram

³ Unit cell

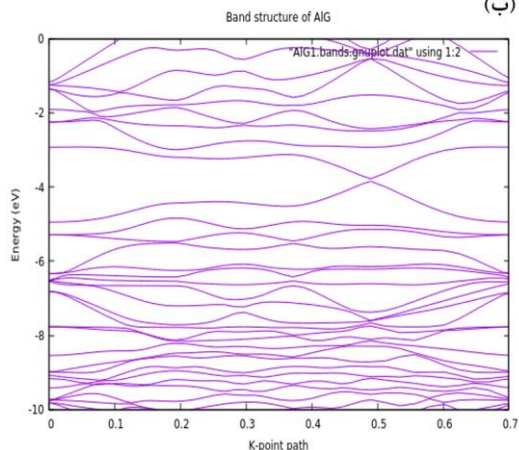
گرماگیر بودن فرآیند جذب توسط گرافن خالص و غیر خودبخودی بودن آن است.

$$E_{ad}(NO_2) = E_{(G+NO_2)} - (E_G + E_{NO_2}) \quad (4)$$

(الف)



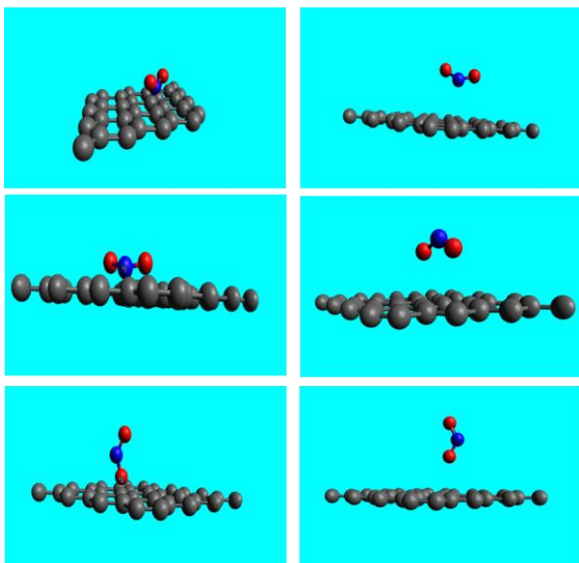
(ب)



شکل ۴- ساختار نوارهای انرژی؛ الف) گرافن بکر، ب) گرافن آلایش شده با اتم آلومینیم

Before relaxation

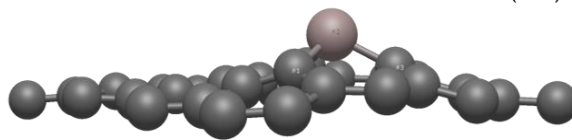
After relaxation



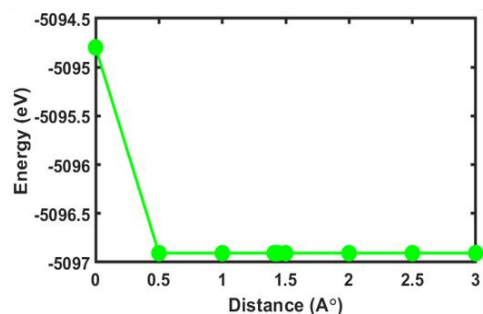
شکل ۵- حالات مختلف تقرب مولکول گاز به گرافن بکر قبل و بعد از ریلکس شدن ساختار

بنابراین زمینه برای جذب گازهایی که جاذب الکترون سطح هستند، مانند H_2S و NO_2 مساعدتر می‌شود.

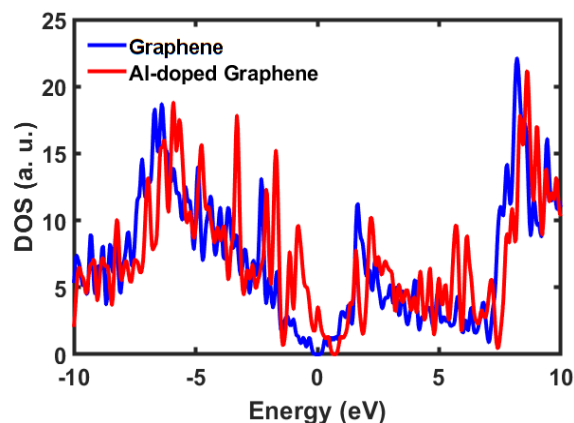
(الف)



(ب)



شکل ۲- الف) ساختار اتمی گرافن آلایش شده با اتم آلومینیم که اتم ناخالصی با فاصله ۱.۸۵ آنگستروم از صفحه گرافن قرار گرفته و اتم های کربن در همسایگی محل آلایش از حالت صفحه ای خارج شده‌اند. ب) فاصله بهینه اتم آلومینیم بر اساس تغییرات انرژی پیوند.



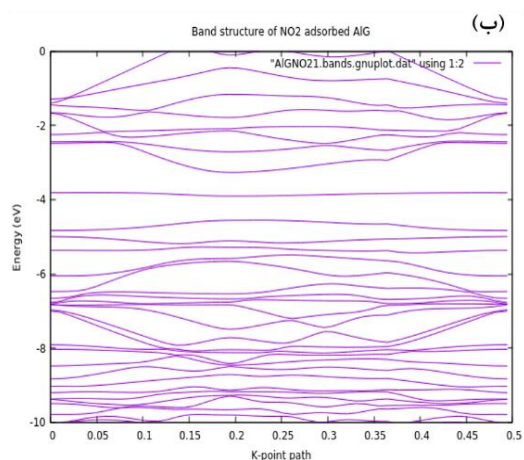
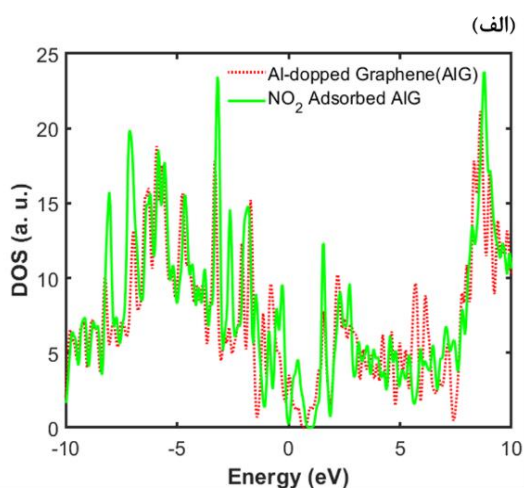
شکل ۳- تغییرات چگالی حالات مجاز الکترون گرافن در اثر آلایش با اتم آلومینیم.

۲-۲- جذب گاز NO_2

به منظور شبیه‌سازی و بررسی جذب گاز NO_2 در ابتدا مولکول این گاز توسط نرم‌افزار ساخته شده و انرژی تشکیل آن محاسبه گردید. در ابتدا برای بررسی تأثیر آلایش روی افزایش خاصیت حسگری گرافن و مقایسه نتایج با گرافن آلایش شده، جذب این گاز روی گرافن بکر با در نظر گرفتن حالات مختلف تقرب مولکول گاز به بستر مطابق با شکل (۵) مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل نشان داده شده است در حالت‌های مختلف تقرب مولکول NO_2 به زیرلایه گرافن بکر، نه تنها جذبی صورت نگرفته، بلکه گاز از سطح گرافن دورتر نیز شده است. بررسی انرژی جذب نیز مؤید همین مطلب است. معادله (۴) تغییرات انرژی ساختار در اثر جذب گاز NO_2 را نشان می‌دهد که برابر $+0.4$ الکترون ولت است. تغییرات آنتالپی واکنش بدست آمده نشان دهنده

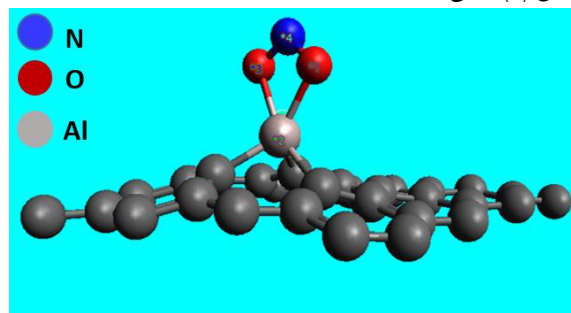
در این مقاله گرافن آلاینش شده با اتم آلومینیم به عنوان بستر برای جذب و شناسایی این گاز بررسی شده و برای محاسبه انرژی جذب از محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی الکترون بهره گرفته شده است. در ابتدا مولکول H_2S با استفاده از نرم افزار Avogadro طراحی و با استفاده از نرم افزار SIESTA ساختار آن ریلکس شد. برای بررسی جذب H_2S روی ساختار چند حالت مفروض مورد بررسی و شبیه سازی قرار گرفت. بطوریکه گاز از سر هیدروژن یا گوگرد نزدیک شود و اینکه روی اتم های کربن به دور از ناحیه آلاینش بنشیند یا اینکه نزدیک اتم آلومینیم آلاینش شده شود، این حالات مفروض ساخته و هر یک از نظر انرژی جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شبیه سازی نشان داد بهترین انرژی جذب مربوط به حالتی است که مولکول H_2S از سر اتم گوگرد خود به صورت موازی با صفحه گرافن و در محل آلاینش، روی اتم آلومینیم قرار بگیرد. شکل (۸) جذب گاز سولفید هیدروژن توسط حسگر گرافن آلاینش شده با آلومینیم را نشان می دهد. پس از جذب و ریلکس شدن سیستم، مولکول H_2S در فاصله ۲.۵۲ آنگستروم از صفحه گرافن قرار می گیرد. به این ترتیب مقدار انرژی جذب با استفاده از رابطه (۶) -0.87 الکترون-ولت بدست آمد که برای جذب یک مولکول انرژی مناسبی است.

$$E_{ad}(H_2S) = E_{(AIG+H_2S)} - (E_{AIG} + E_{H_2S}) \quad (6)$$



شکل ۷- الف) تغییرات DOS گرافن آلاینش شده در اثر جذب گاز NO_2 ، ب) نوارهای انرژی AIG پس از جذب گاز NO_2 .

پس حالات مختلف نزدیک شدن مولکول NO_2 به سطح گرافن آلاینش شده امتحان و از نظر انرژی جذب/واجذب مورد بررسی قرار گرفت. به این صورت که یک بار فرض شد که مولکول NO_2 روی اتم ناخالصی بنشیند و تمامی حالات ممکن برای آن شبیه سازی شد. بار دیگر فرض شد که مولکول NO_2 روی اتم های کربن صفحه گرافن قرار بگیرد و این بار هم حالاتی ممکن برای اتصال در شبیه سازی ها اعمال و نتایج بدست آمد. با بررسی انرژی جذب حالتی که مولکول گاز روی اتم ناخالصی می نشیند نسبت به حالت دیگر که گاز روی سطح گرافن و به دور از اتم ناخالصی آلومینیم قرار می گیرد درمی یابیم که اتم ناخالصی وارد شده که در این اینجا اتم آلومینیم است نقش بسزایی در تغییر خواص الکتریکی و شیمیایی گرافن ایجاد کرده و باعث می شود جذب بهتر صورت گیرد. همچنین بهترین انرژی جذب است وقتی اتفاق می افتد که مولکول گاز NO_2 به صورت افقی و با سر N روی اتم ناخالصی آلومینیم بنشیند. البته همان طور که در شکل نیز نشان داده شد پس از ریلکس شدن، مولکول گاز مجدداً حالت عمودی نسبت به صفحه گرافن به خود می گیرد. نحوه قرار گرفتن اتم های مولکول NO_2 پس از ریلکس شدن در بهینه ترین حالت ممکن از نظر آنتالپی جذب در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل ۶- جذب گاز دی اکسید نیتروژن توسط گرافن آلاینش شده با اتم آلومینیم پس از ریلکس شدن ساختار.

بررسی انرژی جذب بهینه گاز دی اکسید نیتروژن روی گرافن آلاینش شده با آلومینیم نشان می دهد که این فرآیند با کاهش آنتالپی به اندازه -3.45 الکترون-ولت همراه است.

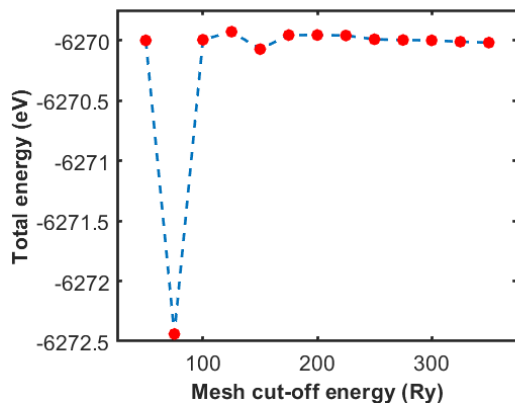
$$E_{ad}(NO_2) = E_{(AIG+NO_2)} - (E_{AIG} + E_{NO_2}) \quad (5)$$

همچنین نمودار چگالی حالت های مجاز الکترون نشان می دهد که با جذب گاز NO_2 تراکم چگالی حالت های بالای تراز فرمی کمتر شده و چگالی حالت های مجاز زیر آن بیشتر شده است. به عبارت دیگر می توان گفت جذب گاز NO_2 با دریافت الکترون از ساختار توسط اتم های الکترون گاتیو اکسیژن و نیتروژن همراه بوده است. شکل (۷-الف) تغییرات چگالی حالت های مجاز الکترون در قبل و بعد از جذب را نشان می دهد.

۳-۲- جذب گاز H_2S

یکی از گازهای سمی که شناسایی آن بخصوص در صنایع استخراج نفت و گاز حائز اهمیت است، گاز سولفید هیدروژن H_2S است.

معناست که با تغییر پارامترهای دخیل در حل معادلات کوهن-شم که توسط کاربر در کد نرم‌افزار شبیه‌سازی وارد مانند Mesh cut off، تعداد K-point و عواملی از این دست، تغییرات انرژی کل سیستم مورد ارزیابی قرار گیرد. عبارت دیگر بایستی ببینیم از چه مرحله‌ای به بعد، تغییر یک پارامتر موثر در محاسبات تابعی چگالی الکترون، تاثیر چندانی روی انرژی کل ندارد و نتایج همگرایی خوبی باهم دارند. در اینجا همگرایی تغییرات Mesh cut off بر روی انرژی کل ناشی از جذب گاز NO₂ روی AIG مورد ارزیابی قرار گرفته است. همان‌گونه که در شکل (۱۰) نشان داده شده است با افزایش انرژی Mesh cut off بیش از ۲۰۰ ریدبرگ نتیجه حاصله برای انرژی کل سیستم تغییرات چندانی را متحمل نشده است. البته بایستی به این نکته توجه داشت که با افزایش انرژی Mesh cut off و به طبع آن افزایش دقت، حجم محاسبات به شدت زیاد شده و زمان طولانی‌تری برای حصول نتیجه، بخصوص برای سیستم‌های با تعداد اتم بالا، لازم خواهد بود. نتایج آزمون همگرایی کمک شایانی در انتخاب پارامترهای مناسب و برقراری مصالحه بین حجم محاسبات و دقت می‌نماید.

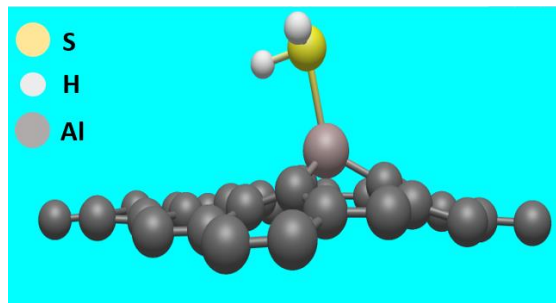


شکل ۱۰- نمودار آزمون همگرایی انرژی سیستم به ازای تغییرات انرژی Mesh cut off

در جدول (۱) نتایج بدست آمده با استفاده از نرم افزار SIESTA برای فرآیند جذب گازهای دی‌اکسید نیتروژن و سولفید هیدروژن توسط گرافن آرایش شده با آلومینیم و مقایسه این نتایج با کارهای دیگر چاپ شده در مقالات ارائه شده است.

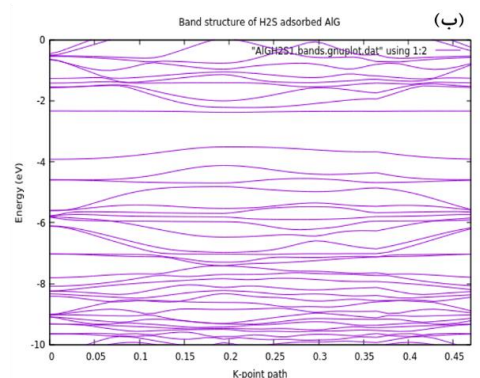
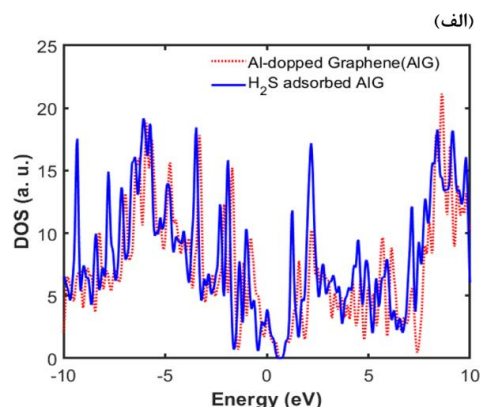
جدول ۱- مقایسه نتایج بدست آمده در این مقاله با نتایج گزارش شده در مقالات.

شماره مرجع	نرم‌افزار مورد استفاده	طول پیوند Al-G	انرژی جذب NO ₂ (eV)	انرژی جذب H ₂ S (eV)
[۲۸]	Quantum Espresso	1.85 Å	-2.476	-
[۲۹]	Quantum Espresso	2 Å	-3.474	-
[۳۰]	VASP	1.84 Å	-	-1.2
این مقاله	SIESTA	1.853 Å	-3.445	-0.87



شکل ۸- جذب گاز دی‌سولفید هیدروژن توسط گرافن آرایش شده با اتم آلومینیم پس از ریلکس شدن ساختار.

همچنین بررسی چگالی حالت‌های مجاز الکترون ساختار AIG قبل و بعد از جذب H₂S در شکل (۹-الف)، نشان می‌دهد که با جذب گاز سولفید هیدروژن تعدادی پیک بالاتر از تراز فرمی در نمودار حاصل شده است که ناشی از مبادله الکترون بین مولکول گاز و بستر حسگر می‌باشد. علاوه بر این همانطور که در شکل (۹-ب) نیز نشان داده شده است با مقایسه ساختار نوارهای انرژی الکترون در AIG قبل و بعد از جذب H₂S ملاحظه می‌شود که شکاف باند بزرگتر شده و تعداد حالت‌های مجاز برای الکترون در زیر تراز فرمی افزایش یافته است که مؤید تبادل الکترون بین اتم‌های گاز و حسگر AIG است.



شکل ۹-الف) تغییرات DOS گرافن آرایش شده در اثر جذب گاز H₂S، ب) نوارهای انرژی AIG پس از جذب گاز H₂S

۲-۴. صحت‌سنجی و مقایسه نتایج

به منظور بررسی درستی نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی‌ها، آزمون همگرایی روی محاسبات انجام شد. آزمون همگرایی محاسبات بدان

۳- نتیجه گیری

در این مقاله به بررسی جذب گازهای سمی دی‌اکسید نیتروژن و سولفید هیدروژن با استفاده از حسگر نانویی گرافن آرایش شده با اتم آلومینیم پرداخته شد. نتایج شبیه‌سازی با استفاده از حل معادلات کوهن-شم که در نرم‌افزار SIESTA پیاده‌سازی شد نشان داد که در اثر آرایش گرافن به صورت جان‌شینی اتم کربن توسط آلومینیم حساسیت ساختار افزایش یافته و چگالی حالت‌های مجاز الکترون برای برقراری پیوند با اتم‌های پذیرنده الکترونگاتیو مانند اکسیژن و گوگرد بهتر می‌شود. این پیوند با نزدیک شدن به محل آرایش بهتر می‌شود، بطوری که در فاصله دورتر از محل آرایش عملاً جذبی توسط صفحه گرافن صورت نمی‌گیرد. در نهایت در بهترین حالت جذب از میان حالات ممکن برای تماس مولکول گاز با حسگر، مقدار انرژی جذب ۳.۴۵- الکترون-ولت برای مولکول NO_2 و ۰.۸۷- الکترون-ولت برای مولکول H_2S بدست آمد. انرژی بدست آمده از برقراری این پیوند قوی نشان می‌دهد که از گرافن آلییده شده می‌توان به عنوان یک بستر مناسب برای ساخت حسگر گازهای H_2S و NO_2 استفاده کرد.

۴- مراجع

- [10] S. Chen, L. Qiu, and H.-M. Cheng, "Carbon-based fibers for advanced electrochemical energy storage devices," *Chemical reviews*, vol. 120, no. 5, pp. 2811-2878, 2020.
- [11] S. K. Saxena, U. M. Tefashe, M. Supur, and R. L. McCreery, "Evaluation of carbon based molecular junctions as practical photosensors," *ACS sensors*, vol. 6, no. 2, pp. 513-522, 2020.
- [12] V. B. Mbayachi, E. Ndayiragije, T. Sammani, S. Taj, and E. R. Mbuta, "Graphene synthesis, characterization and its applications: A review," *Results in Chemistry*, vol. 3, p. 100163, 2021.
- [13] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347-349, 2006.
- [14] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009.
- [15] Q. Zhang, F. Zhang, X. Liu, Z. Yue, X. Chen, and Z. Wan, "Doping of Laser-Induced Graphene and Its Applications," *Advanced Materials Technologies*, vol. 8, no. 16, p.2, 2023, 300244.
- [16] Q. Zhou et al., "Adsorption of H_2S on graphene decorated with Fe, Co and Cu: a DFT study," *RSC advances*, vol. 7, no. 50, pp. 31457-31465, 2017.
- [17] Q. Yi, G. Wei, Z. Cao, X. Wu, and Y. Gao, "Adsorption Properties of NF_3 and N_2O on Al- and Ga-Doped Graphene Surface: A Density Functional Theory Study," *Adsorption Science & Technology*, vol. 2022, p. 1019746, 2022.
- [18] K. Zhao et al., "First-principle study on electronic and optical properties of (Al, P, Al-P) doped graphene," *Materials Research Express*, vol. 7, no. 10, p. 105013, 2020.
- [19] R. Zainul et al., "Pure and doped graphene as a suitable material for the detection of hazardous gases," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 1014, p. 123196, 2024/07/01/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2024.123196>.
- [20] Y.-H. Zhang et al., "Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 18, p. 185504, 2009/04/14 2009, doi: 10.1088/0957-4484.
- [21] G. Gecim, M. Ozekmekci, and M. F. Fellah, "Ga and Ge-doped graphene structures: A DFT study of sensor applications for methanol," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1180, p. 112828, 2020/06/15/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112828>.
- [22] H. S. Mohammed, H. A.-U. Mohammed, Q. B. Muhamad, and A. A. Abojassim, "Al-Doped Graphene as a Sensor for Toxic Gases Using The Density Functional Theory," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 928, no. 7: IOP Publishing, p. 072051.
- [23] R. Beauchamp, J. S. Bus, J. A. Popp, C. J. Boreiko, D. A. Andjelkovich, and P. Leber, "A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity," *CRC critical reviews in toxicology*, vol. 13, no. 1, pp. 25-97, 1984.
- [24] F. M. Bickelhaupt and E. J. Baerends, "Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry," *Reviews in computational chemistry*, pp. 1-86, 2000.
- [25] J. A. Pople, P. M. W. Gill, and B. G. Johnson, "Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set," *Chemical Physics Letters*, vol. 199, no. 6, pp. 557-560, 1992/11/20/ 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85009-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85009-Y).
- [26] "GGA Pseudopotential Database." [Online]. Available: https://departments.icmab.es/leem/SIESTA_MATERIA
- [1] F. Yin et al., "Carbon-based nanomaterials for the detection of volatile organic compounds: A review," *Carbon*, vol. 180, pp. 274-297, 2021.
- [2] N. Nath et al., "Carbon nanostructure embedded novel sensor implementation for detection of aromatic volatile organic compounds: an organized review," *ACS omega*, vol. 8, no. 5, pp. 4436-4452, 2023.
- [3] I. Raya, H. H. Kzar, Z. H. Mahmoud, A. Al Ayub Ahmed, A. Z. Ibatova, and E. Kianfar, "A review of gas sensors based on carbon nanomaterial," *Carbon Letters*, vol. 32, no. 2, pp. 339-364, 2022/03/01 2022, doi: 10.1007/s42823-021-00276-9.
- [4] M. M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari, and V. A. Roy, "Carbon based materials: A review of adsorbents for inorganic and organic compounds," *Materials Advances*, vol. 2, no. 2, pp. 598-627, 2021.
- [5] B. Jiang et al., "Recent advances of carbon-based electromagnetic wave absorption materials facing the actual situations," *Carbon*, vol. 208, pp. 390-409, 2023.
- [6] F. Hossein-Babaei and E. Chegini, "Nonlinear impedance of a micrometer-thick layer of poly(3,4-ethylenedioxythiophen):polystyrene sulfonate," *Applied Physics Letters*, vol. 124, no. 7, 2024, doi: 10.1063/5.0187846.
- [7] E. Chegini and F. Hossein-Babaei, "Ti/PEDOT:PSS/Ti Pressure Sensor," in 2019 27th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE), 30 April-2 May 2019 2019, pp. 348-351, doi: 10.1109/IranianCEE.2019.8786682.
- [8] ع. زاهدی، س. رهبرپور، "بهبود رفتار حسگری استون در نانولوله کربنی با کاربرد تشخیص مواد منفجره،" *نشریه فناوری اطلاعات و ارتباطات انضمامی*, vol. 2, no. 6, pp. 25-32, 2021.
- [9] K. S. Novoselov et al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.

- [29] S. S. Varghese, S. Swaminathan, K. K. Singh, and V. Mittal, "Ab initio study on gas sensing properties of group III (B, Al and Ga) doped graphene," *Computational Condensed Matter*, vol. 9, pp. 40-55, 2016.
- [30] S. Sharma and A. Verma, "A theoretical study of H₂S adsorption on graphene doped with B, Al and Ga," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 427, pp. 12-16, 2013.
- L/Databases/Pseudopotentials/periodictable-gga-abinit.html.
- [27] J. M. Soler et al., "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002.
- [28] J. Dai, J. Yuan, and P. Giannozzi, "Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 23, 2009, doi: 10.1063/1.3272008.