

بررسی اثر جذب مولکول ایزونیازید بر خواص ساختاری و الکترونی نانولوله گالیم نیتريد زيگزاگ خالص و جایگزین شده با نیکل: به روش DFT

مهدی رضایی صامتی و فاطمه مرادی

گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

پست الکترونیکی: mrsameti@malayeru.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۹/۱۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۴/۲۱)

چکیده

هدف از این پروژه بررسی اثر جذب داروی ایزونیازید بر روی ساختار الکترونی و فضایی نانولوله گالیم نیتريد زيگزاگ (GaNNTs) خالص و جایگزین شده با نیکل است. برای این منظور ۲۴ مدل پیکربندی فضایی متفاوت برای جذب ایزونیازید بر روی سطح نانولوله در نظر گرفته شد و کلیه ساختارهای مورد نظر با استفاده از روش نظریه تابع چگالی (DFT) در سطح Cam-B3LYP / Lanl2dz بهینه‌سازی شد. با استفاده از ساختارهای بهینه شده پارامترهای فضایی مانند طول پیوند و زاویه پیوند، اوربیتال‌های هومو و لومو^۱ (HOMO-LUMO)، نمودارهای چگالی حالت‌ها (DOS)، اربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO)، پارامترهای کوانتومی، پارامترهای اتم در مولکول (AIM) و نمودارهای پتانسیل الکترون مولکول (MEP) محاسبه شده و نتایج حاصل مورد بحث و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که جایگزینی نیکل و جذب ایزونیازید باعث کاهش قابل توجه گاف انرژی و پارامترسختی نانولوله می‌شود و این عامل سبب افزایش رسانایی سیستم می‌شود، از این خاصیت برای ساخت نانو حسگرها دارویی می‌توان استفاده کرد. مقدار انرژی جذب در کلیه مدل‌ها منفی بوده که نشان دهنده مساعد بودن فرایند جذب و پایداری آنها از نظر ترمودینامیکی است. مقایسه انرژی‌های جذب نشان داد که جایگزینی نیکل باعث کاهش جذب ایزونیازید بر روی سطح نانولوله می‌شود و بدین ترتیب جذب آن در نانولوله جایگزین شده با نیکل نا مناسب‌تر از نانولوله خالص است، در ضمن جذب مولکول ایزونیازید بر روی سطح نانولوله از نوع جذب فیزیکی محسوب می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانولوله گالیم نیتريد، ایزونیازید، جایگزینی نیکل، ترمودینامیک، پارامترهای کوانتومی

۱. مقدمه

کوچک، رسانایی گرمایی خوب و مدول حجمی به نسبت بالا در گسترش صنایع و ابزارهای ارتباطی و تصویری نقش بسزایی دارند. گالیم نیتريد به دلیل داشتن گاف انرژی ۰.۷-۰.۹ eV که در این محدوده به عنوان حسگر و جاذب مولکول‌های بیولوژی و شیمیایی و بیوسنسورهای حساس در تحقیقات اخیر بیشتر مورد توجه محققین تجربی و نظری قرار گرفته است [۱-۵]. گالیم نیتريد یکی از مواد بسیار

نیتريد‌های گروه سوم جدول تناوبی نظیر بورن نیتريد (BN)، آلومینیوم نیتريد (AlN) و گالیم نیتريد (GaN) و.... از جمله ترکیباتی هستند که هم در حالت سه بعدی و هم در ابعاد پایین‌تر ویژگی‌های متنوع الکترونی، مغناطیسی و اپتیکی از خود نشان می‌دهند. این ترکیبات به دلیل گاف انرژی

^۱. Highest occupied molecular orbital and Lowest unoccupied molecular orbital

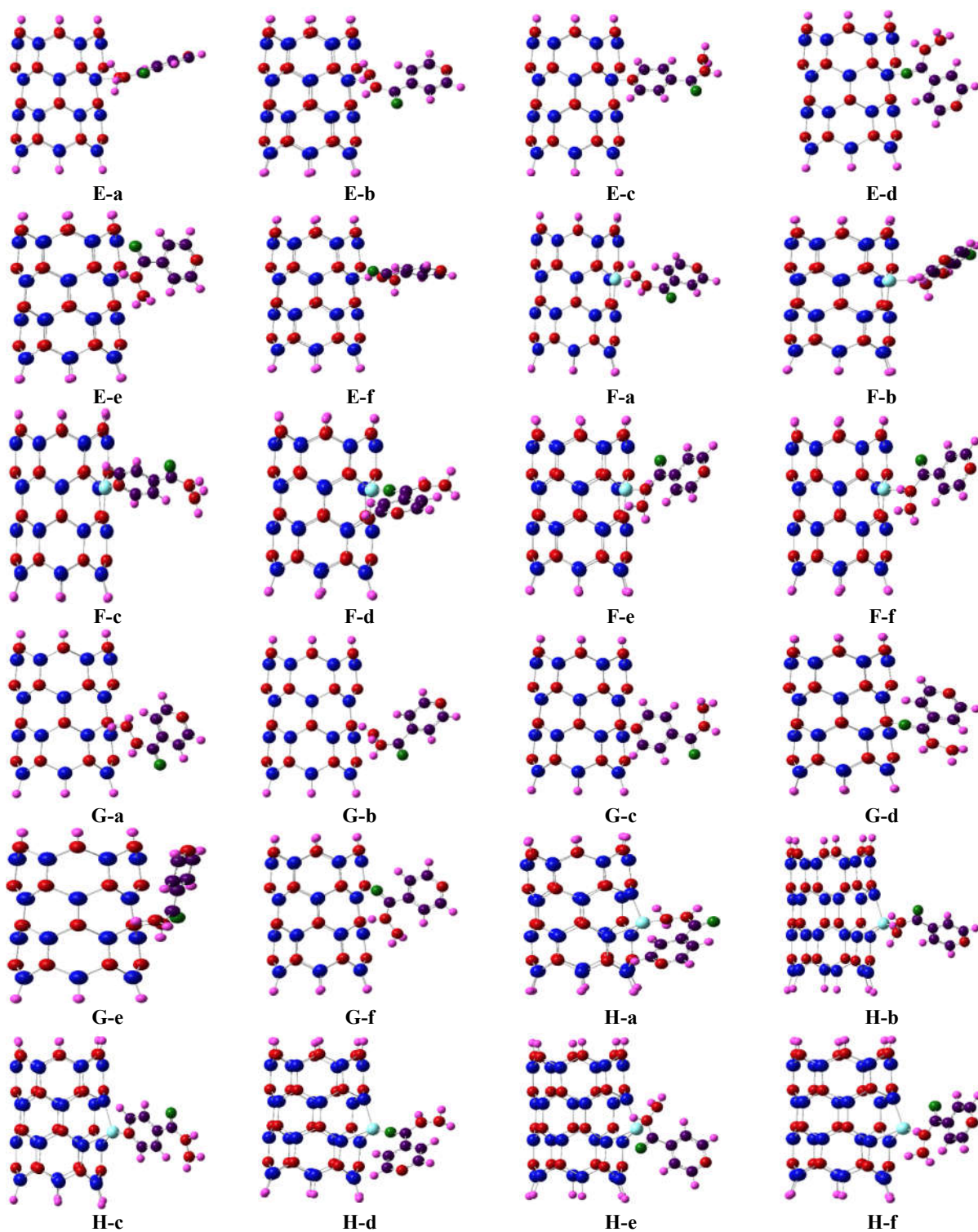
کلیدی در میان نیمه هادی‌ها تلقی می‌شود و امروزه در صنایع اپتوالکترونیک نظیر لیزرهای آبی، دیودهای نشر نور (LED) و تهیه قطعات الکترونیکی به وفور مورد استفاده قرار گرفته است [۶-۹]. به منظور بهینه‌سازی خواص الکترونی این ترکیبات از جایگزین یا نشان دار کردن اتم‌های متنوع استفاده می‌شود. عناصری که در این زمینه بیشتر مورد توجه قرار گرفته فلزات واسطه از جمله نیکل می‌باشد، که دارای خاصیت کاتالیزوری بوده و راه را به سیستم‌های نیمه فلزی باز می‌کند، که از این خاصیت در ساخت دستگاه‌های اسپینترونیک استفاده می‌شود [۱۰-۱۳]. بررسی‌های اخیر نشان داد که جایگزین کردن اتم‌ها فلزی در نانو لوله گالیم نیتريد باعث تغییر قطبش اسپین، خواص الکترونیکی و مغناطیسی آن می‌شود. از طرف دیگر تحقیقات گسترده نظری و تجربی بر روی خواص نانو لوله گالیم نیتريد نشان داد که این ماده می‌تواند به عنوان جاذب ترکیبات سمی و گازهای آلاینده و همچنین به عنوان حسگر در صنایع الکترونیکی استفاده شود [۱۴-۱۹].

در پزشکی پوشش دادن سطح دارو با ترکیبات بی اثر به منظور کاهش اثرات سمی آنها و همچنین افزایش کارایی دارو در بدن اهمیت زیادی دارد، بر این اساس امروزه توجه محققین به سوی ترکیبات نانو ذرات و نانو لوله‌ها متمرکز شده است، چون این ترکیبات باتوجه به داشتن ابعاد بسیار کوچک و نسبت سطح به حجم بزرگ از نظر شیمیایی برهم‌کنش قابل توجهی با سایر ترکیبات دارند. همان طور که می‌دانیم ایزونیازید قوی ترین داروی ضد سل بوده که مصرف خوراکی آن موجب مسمومیت کبدی می‌شود. به منظور مهار دارو در بدن و افزایش کارایی آن تحقیقات وسیعی با استفاده از مواد مختلف انجام شده است [۲۰]. با این هدف در پروژه حاضر بر آن شدیم که نانو لوله گالیم نیتريد خالص و جایگزین شده با نیکل را به عنوان یک ترکیب برای جذب یا پوشش دادن مولکول ایزونیازید مورد مطالعه قرار دهیم و کارایی آن را بررسی کنیم. برای این منظور چهار مدل جذبی را در موقعیت‌های فضایی متفاوت

بر روی نانو لوله زیگزگ (۶۰) در نظر گرفته‌ایم: مدل E برای جذب در ساختار نانو لوله زیگزگ (۶۰) خالص روی اتم ۴۲ Ga، مدل F برای جذب بر روی اتم نیکل جایگزین شده به جای اتم ۴۲ Ga، مدل G برای جذب در نانو لوله گالیم نیتريد زیگزگ (۰ و ۶) خالص روی اتم ۵۲ N و مدل H برای جذب نانو لوله گالیم نیتريد زیگزگ (۶۰) روی اتم نیکل جایگزین شده به جای اتم ۵۲ N. هر کدام از این مدل‌ها در شش پیکربندی متفاوت فضایی شامل a, b, c, d, e و f مورد بررسی قرار گرفته‌اند که عبارتند از: a: جذب مولکول ایزونیازید از طرف اتم ۱۴ N، b: جذب مولکول ایزونیازید از طرف اتم ۱۷ H، c: جذب مولکول ایزونیازید از طرف اتم ۶ N، d: جذب مولکول ایزونیازید از طرف اتم ۱۳ N، e: جذب مولکول ایزونیازید از طرف اتم ۱۶ H. مدل‌های جذبی بهینه شده در شکل ۱ ارائه شده است.

۲. روش محاسباتی

برای انجام محاسبات از نانو لوله گالیم نیتريد زیگزگ (۰ و ۶) استفاده شده که شامل ۲۴ اتم نیتروژن و ۲۴ اتم گالیم است. به منظور محدود کردن طول نانو لوله و کوتاه کردن زمان محاسبات، ابتدا و انتهای نانو لوله به ۱۲ اتم هیدروژن متصل شده است. تمام محاسبات ساختاری و کوانتومی سیستم نانو لوله/ ایزونیازید با استفاده از تئوری تابع چگالی (DFT) و به روش CAM-B3LYP با مجموعه پایه‌ای LANL2DZ و با به کار گیری نرم‌افزار گوسین (۰۹) انجام شده است [۲۱]. با استفاده از تئوری کوهن (روابط (۱ تا ۹)) پارامترهای کوانتومی: I (انرژی یونش)، A (انرژی الکترون خواهی)، χ (الکترون‌گاتیویته)، η (سختی)، S (نرمی) و W (الکترون دوستی)، ΔE_{gap} (گاف انرژی)، E_{Fermi} (انرژی سطح فرمی) و $\Delta \phi$ (تابع کار) محاسبه شده‌اند. در اینجا E_{HOMO} انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و E_{LUMO} انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی است [۲۲-۲۷].



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختارهای بهینه شده جذب ایزونیازید بر روی سطح نانولوله گالیم نیتريد خالص و جایگزین شده برای

مدل‌های E, F, H.G.

پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییرات انرژی درونی، آنتالپی، انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و ظرفیت گرمایی با استفاده از معادله (۱۵) محاسبه شده است.

$$\Delta M = \frac{M(GaN / INH)}{(M_{GaN} + M_{INH})} M : E, H, G, C_p. \quad (15)$$

در اینجا ΔM تغییر پارامتر ترمودینامیکی (ΔG , ΔH , ΔE)، ΔCp ، $M_{GaN/INH}$ ، M_{GaN} و M_{INH} به ترتیب پارامتر ترمودینامیکی نانولوله گالیم نیتريد به همراه ایزونیاژید، نانولوله گالیم نیتريد و ایزونیاژید صورت آزاد می‌باشند.

۳. بحث و بررسی و نتایج

۳.۱. انرژی جذب

بررسی ساختارهای بهینه شده مدل‌های جذبی E-a تا H-f (جدول ۱ پیوست) نشان می‌دهد که مقادیر متوسط طول پیوندهای Ga-N نانولوله در حالت خالص و جایگزین شده با نیکل در محدوده ۱/۸۸ تا ۲/۲۳ آنگسترم می‌باشند، که با نتایج سایر تحقیقات هم خوانی خوبی دارند [۲۸-۳۰]. نکته قابل توجه آن است که پس از جذب ایزونیاژید در موقعیت‌های مختلف بر روی سطح نانولوله طول پیوندها و زاویه پیوندها تغییرات قابل توجهی ندارند. همچنین در مدل‌هایی که نیکل جایگزین نیتروژن شده باشد، طول پیوند اتم‌هایی که مستقیم به نیکل متصل شده‌اند، افزایش قابل توجهی نسبت به حالت خالص داشته که مربوط به بزرگ بودن شعاع اتمی نیکل نسبت به اتم‌های نانولوله می‌باشد.

انرژی جذب (E_{ads}) کلیه مدل‌های مورد مطالعه با استفاده از روابط (۱۱) تا (۱۴) محاسبه شده و نتایج حاصل در جدول ۱ گردآوری شده‌اند. در کلیه مدل‌های مورد نظر مقدار انرژی جذب در محدوده ۱۹/۲۷-۱۰۷/۷۶ کیلوکالری بر مول می‌باشد که حاکی از گرماده بودن و ماهیت فیزیکی فرایند جذب مولکول ایزونیاژید بر روی سطح نانولوله گالیم نیتريد است. مدل جذبی E-d با انرژی جذب ۱۰۷/۷۶ کیلوکالری بر مول از نظر ترمودینامیکی از سایر مدل‌ها مساعدتر می‌باشد، که

$$I = -E_{HOMO}, \quad A = -E_{LUMO}, \quad (1)$$

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}, \quad (2)$$

$$\mu = -(I + A) / 2, \quad (3)$$

$$\eta = (I - A) / 2, \quad (4)$$

$$\chi = -\mu, \quad (5)$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta, \quad (6)$$

$$S = 1/2\eta, \quad (7)$$

$$E_{FL} = 1/2(E_{HOMO} + E_{LUMO}), \quad (8)$$

$$\Delta N = -\mu / \eta, \quad (9)$$

انرژی جذب (E_{ads}) با استفاده از معادله (۱۰) محاسبه شده است:

$$\Delta E_{ads} = E_{GaNNTs/INH} - (E_{GaNNTs} + E_{INH}), \quad (10)$$

در اینجا $E_{GaNNT/INH}$ انرژی نهایی برهم‌کنش بین نانولوله گالیم نیتريد با ایزونیاژید، E_{GaNNT} انرژی نهایی نانولوله گالیم نیتريد و E_{INH} انرژی مولکول ایزونیاژید است. مقادیر انرژی تغییر شکل نانو لوله $E_{def-GaN}$ و ایزونیاژید $E_{def-INH}$ پس از جذب نیز از روابط (۱۱) تا (۱۴) محاسبه شده است:

$$E_{def-INH} = E_{(INH-pure)} - E_{(INH-nonGaN)}, \quad (11)$$

$$E_{def-GaN} = E_{(GaN-pure)} - E_{(GaN-nonINH)}, \quad (12)$$

$$E_{bin} = E_{(GaN/INH)} - E_{(GaN-nonINH)} - E_{(INH-nonGaN)}, \quad (13)$$

$$E_{ads} = E_{bin} + E_{deftotal}. \quad (14)$$

در معادله (۱۱)، $E_{(INH-pure)}$ انرژی جذب شونده (مولکول ایزونیاژید) به صورت آزاد است و $E_{(INH-non GaN)}$ انرژی ایزونیاژید جذب شده بر روی نانولوله زمانی که نانولوله حذف شده باشد. در معادله (۱۲) نیز $E_{(GaN-pure)}$ انرژی نانولوله خالص بدون جذب و $E_{(GaN-non INH)}$ انرژی نانولوله زمانی که با جذب شونده برهم‌کنش داشته و در آن جذب شونده حذف شده باشد. در معادله (۱۳)، E_{bin} و $E_{(GaN/INH)}$ به ترتیب انرژی همبستگی و انرژی برهم‌کنش جذب شونده با نانولوله می‌باشد در ضمن انرژی جذب E_{ads} با استفاده از انرژی تغییر شکل کل $E_{def total}$ و انرژی همبستگی E_{bin} نانو و ایزونیاژید از معادله (۱۴) محاسبه شده است.

برای بررسی انجام پذیر بودن یا نبودن فرایند جذب

جدول ۱. انرژی‌های جذب، انرژی تغییر، انرژی پیوند و ممان دو قطبی محاسبه شده برای مدل‌های E, F, G و H.

property	E-a	E-b	E-c	E-d	E-e	E-f	F-a	F-b	F-c	F-d	F-f
Eads (kcal/mol)	۹۹,۹۸-	۸۸,۵۱-	۱۰۳,۹۸-	۱۰۷,۷۶-	۸۷,۷۳-	۱۰۶,۲۵-	-۲۵,۸۲	۲۵,۸۱-	-۳۲,۲۰	۳۲,۳۰-	۳۲,۳۰-
Edef-NTS (kcal/mol)	۶۹,۰۳	۷۰,۷۲	۶۹,۵۳	۶۴,۳۴	۷۲,۱۰	۶۶,۳۸	۷,۶۷-	۳,۸۲-	۱۰,۶۰-	۱۲,۱۸-	۱۲,۱۸-
Edef-INH (kcal/mol)	۴,۴۸-	۶,۴۵-	۰,۶۲-	۴,۵۹-	۶,۸۹-	۴,۴۲-	۳,۳۷-	۶,۲۷-	۰,۵۸-	۴,۳۵-	۴,۳۵-
Edef-total (kcal/mol)	۶۴,۵۵-	۶۴,۲۸-	۶۸,۹۲-	۵۹,۷۴-	۶۵,۲۰-	۶۱,۹۶-	۰	۱۰,۰۸	۰	۱۶,۵۳	۱۶,۵۴
Ebin (kcal/mol)	۳۵,۴۳-	۲۴,۲۳-	۳۵,۰۶-	۴۸,۰۲-	۲۲,۵۳-	۴۴,۲۹-	۰	۳۵,۸۹-	۰	۴۸,۸۳-	۴۸,۸۴-
μ_d	۸,۵۲	۹,۹۰	۱۳,۳۵	۱۳,۹۶	۵,۲۸	۹,۵۰	۹,۵۰	۷,۲۳	۸,۹۰	۵,۶۱	۵,۶۱
	G-a	G-b	G-c	G-d	G-e	G-f	H-a	H-b	H-c	H-d	H-f
Eads (kcal/mol)	۱۰۴,۴۱-	۸۸,۵۴-	۱۰۴,۸۴-	۱۰۵,۶۶-	۱۰۶,۲۶-	۱۰۶,۹۲-	۳۳,۱۴-	۳۲,۴۸-	۳۶,۰۷-	۳۷,۸۱-	۲۶,۵۵-
Edef-NTS (kcal/mol)	۶۹,۴۲	۷۲,۵۱	۶۷,۸۶	۶۴,۷۵	۶۶,۳۸	۶۶,۲۴	۸,۱۰-	۱۲,۳۷-	۳,۶۸-	۵,۳۱-	۵,۰۲-
Edef-INH (kcal/mol)	۰,۷۱-	۴,۸۵-	۰,۶۷-	۴,۴۰-	۴,۴۲-	۴,۰۰-	۷,۱۳-	۶,۵۷-	۰,۹۴-	۳,۳۲-	۲,۹۷-
Edef-total (kcal/mol)	۶۶,۷۱-	۶۷,۶۶-	۶۷,۲۳-	۶۰,۳۶-	۶۱,۹۸-	۶۲,۲۴-	۱۵,۲۳	۱۸,۹۴	۴,۶۱	۸,۶۳	۹,۶۸
Ebin (kcal/mol)	۳۷,۷۰-	۲۰,۸۸-	۳۷,۶۱-	۴۵,۳۰-	۴۴,۲۷-	۴۴,۶۸-	۴۸,۳۷-	۵۱,۴۲-	۴۰,۶۸-	۴۶,۴۴-	۳۶,۲۳-
μ_d	۱۴,۸۹	۷,۰۷	۱۴,۳۷	۸,۶۵	۹,۵۰	۴,۰۳	۹,۴۲	۳,۳۳	۹,۸۹	۱۱,۰۶	۳,۶۴

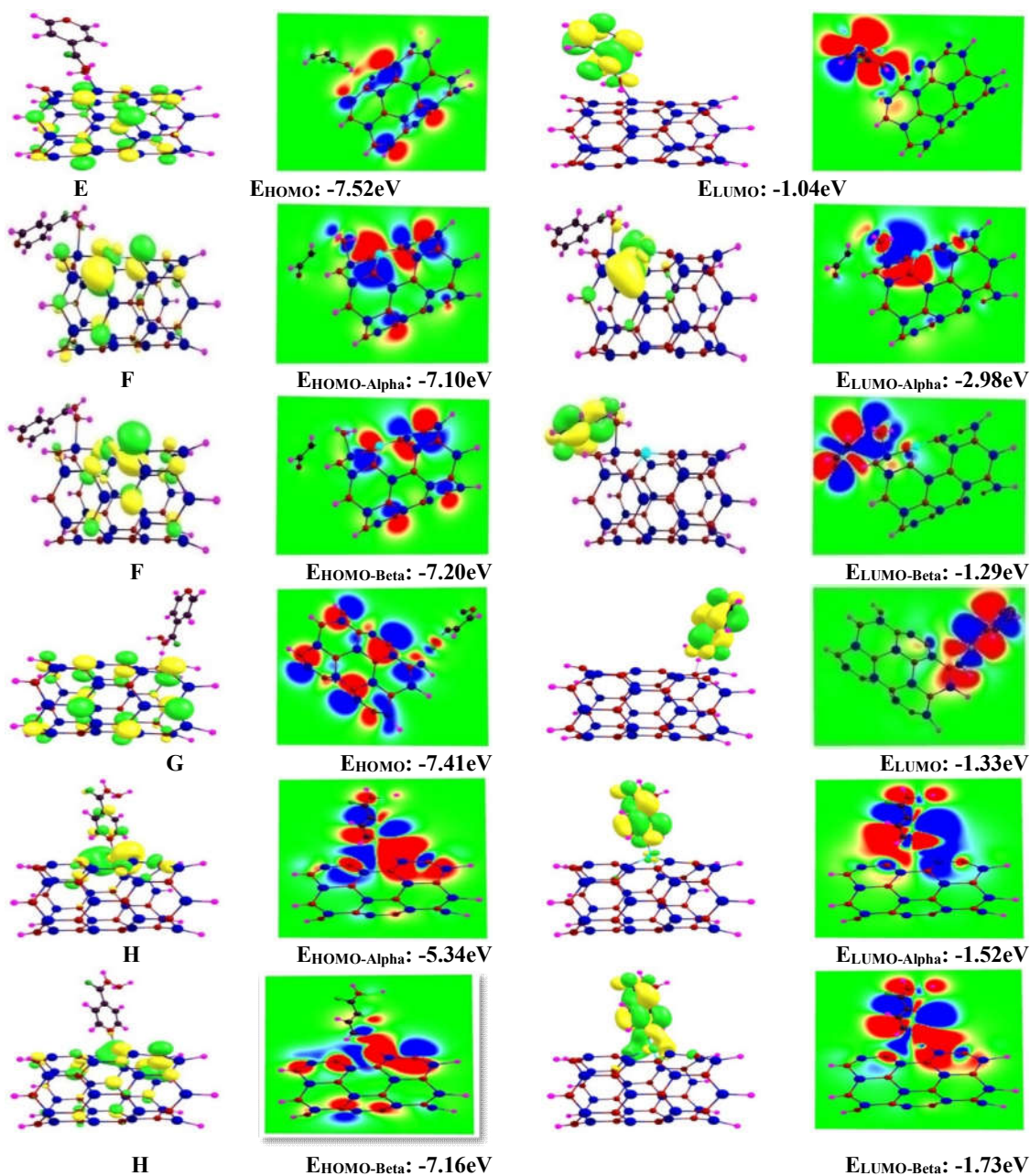
این تغییر شکل خود به خودی است. همچنین با جایگزین شدن نیکل، انرژی تغییر شکل جذب شونده کاهش قابل توجهی داشته و از حالت خالص منفی تر است. انرژی تغییر شکل کل سیستم نانو/ جذب شونده برای حالت خالص خود به خودی و برای حالت جایگزین شدن با نیکل مثبت و غیر خود به خودی است. در تمام مدل‌های جذبی ممان دوقطبی سیستم نانو/ جذب شونده بسته به نحوه نزدیک شده ایزونیازید تغییر قابل توجهی نشان می‌دهد.

۳.۲. تجزیه و تحلیل HOMO و LUMO

نتایج مربوط به ساختارهای الکترونی اربیتال‌های هومو و لومو در شکل ۲ ارائه شده‌اند. بررسی شکل‌های اربیتال‌های هومو و لومو نشان می‌دهد که اربیتال‌های هومو و لومو در اکثر مدل‌ها بر روی اتم‌های نیتروژن و بر روی سطح نانو لوله گسترده شده‌اند. در مدل‌های E و G اربیتال‌های لومو بیشتر بر روی جذب شونده متمرکز بوده در حالی که با جایگزینی نیکل تمرکز اربیتال‌های هومو و لومو در مدل‌های جذبی روند متفاوتی دارند. به طور مثال در مدل H، اربیتال‌های لومو برای حالت

بیانگر برهم‌کش قوی بین اتم اکسیژن جذب شونده و با اتم گالیم نانولوله می‌باشد. از طرف دیگر مدل H-e با کمترین مقدار انرژی جذب (۱۹,۲۷- کیلوکالری بر مول) ضعیف‌ترین برهم‌کش بین نانو لوله و جذب شونده را دارد. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که مقدار انرژی جذب در حالت خالص نانولوله گالیم نیتريد بیشتر از حالت جایگزین شده با نیکل است، بنابراین حالت خالص نانو لوله برای جذب ایزونیازید مناسب‌تر می‌باشد.

در ضمن مقادیر انرژی تغییر شکل نانو لوله در مدل‌های جذبی خالص (مدل‌های E و G) مثبت بوده در حالی که در مدل‌های جایگزین شده با نیکل (مدل‌های F و H) منفی هستند. این موضوع حاکی از آن است که تغییر شکل نانولوله در حالت خالص گرماگیر بوده و نامساعد است، در حالی که در حالت جایگزینی با نیکل گرماده بوده و از نظر ترمودینامیکی خود به خودی است. مقدار انرژی تغییر شکل ایزونیازید در تمام مدل‌های جذبی از انرژی تغییر شکل نانولوله کمتر بوده و مقدار آن نیز منفی است که نشان می‌دهد، در این مدل‌ها اولاً ساختار فضایی ایزونیازید در اثر جذب، تغییر شکل یافته و ثانیاً



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) اوربیتال‌های هومو و لومو برای برخی از حالت‌های جذبی به صورت انتخابی.

هستند. با استفاده از سطح انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو پارامترهای کوانتومی مربوطه بر اساس روابط (۱) تا (۹) محاسبه شده و نتایج حاصل در جدول ۲ ارائه شده‌اند. انرژی هومو در مدل F برای الکترون آلفای همه حالت‌های جذبی نسبت به مدل E کاهش قابل توجهی را نشان می‌دهد در حالی که این انرژی برای الکترون‌های بتا در حالت جذبی d روند معکوس

جذبی a و الکترون‌های بتا در حالت‌های جذبی d و e بیشتر بر روی جذب شونده و اتم جایگزین شده متراکم شده‌اند، در حالی که در مدل جذبی b، اوربیتال‌های لومو فقط بر روی اتم جایگزین شده مشاهده می‌شود.

تمرکز اوربیتال‌های لومو در موقعیت‌های فوق، بیانگر این مطلب است که این نقاط برای حمله نوکلئوفیل‌ها مناسب

جدول ۲. پارامترهای کوانتومی محاسبه شده مدل‌های جذبی E, F, G و H (شکل ۱).

property	E-a	E-b	E-c	E-d	E-e	E-f	G-a	G-b	G-c	G-d	G-e	G-f	Isoniazid
$E_{HOMO}^{(ev)}$	-۷/۵۲	۷/۵۳-	۷/۱۷-	۷/۲۶-	۷/۴۹-	۷/۳۶-	۷/۱۳-	۷/۵۳-	۷/۱۸-	۷/۴۱-	۷/۳۶-	۷/۲۱-	۸/۵۱-
$E_{LUMO}^{(ev)}$	-۱/۰۴	۱/۲۶-	۱/۶۶-	۱/۲۹-	۱/۳۷-	۱/۳۸-	۱/۷۰-	۱/۲۵-	۱/۶۲-	۱/۳۳-	۱/۳۸-	۱/۳۵-	۰/۵۷-
$E_{FL}^{(ev)}$	-۴/۲۸	۴/۳۹-	۴/۴۲-	۴/۲۷-	۴/۴۳-	۴/۳۷-	۴/۴۱-	۴/۳۹-	۴/۴۰-	۴/۳۷-	۴/۳۷-	۴/۲۸-	۴/۵۴-
$I^{(ev)}$	۷/۵۲	۷/۵۳	۷/۱۸	۷/۲۶	۷/۴۹	۷/۳۶	۷/۱۳	۷/۵۳	۷/۱۸	۷/۴۱	۷/۳۶	۷/۲۱	۷/۵۱
$A^{(ev)}$	۱/۰۴	۱/۲۶	۱/۶۶	۱/۲۹	۱/۳۷	۱/۳۸	۱/۷۰	۱/۲۵	۱/۶۲	۱/۳۳	۱/۳۸	۱/۳۵	۰/۵۷
$\mu^{(ev)}$	-۴/۲۸	۴/۳۹-	۴/۴۲-	۴/۲۷-	۴/۴۳-	۴/۳۷-	۴/۴۱-	۴/۳۹-	۴/۴۰-	۴/۳۷-	۴/۳۷-	۴/۲۸-	۴/۵۴-
$\chi^{(ev)}$	۴/۲۸	۴/۳۹	۴/۴۲	۴/۲۷	۴/۴۳	۴/۳۷	۴/۴۱	۴/۳۹	۴/۴۰	۴/۳۷	۴/۳۷	۴/۲۸	۴/۵۴
$\eta^{(ev)}$	۳/۲۴	۳/۱۳	۲/۷۶	۲/۹۸	۳/۰۶	۲/۹۹	۲/۷۱	۳/۱۴	۲/۷۸	۳/۰۴	۲/۹۹	۲/۹۳	۳/۹۷
$S^{(ev)^{-1}}$	۰/۱۵	۰/۱۶	۰/۱۸	۰/۱۷	۰/۱۶	۰/۱۷	۰/۱۸	۰/۱۶	۰/۱۸	۰/۱۶	۰/۱۷	۰/۱۷	۰/۱۳
$\omega^{(ev)}$	۲/۸۳	۳/۰۸	۳/۵۴	۳/۰۶	۳/۲۱	۳/۱۹	۳/۵۹	۳/۰۷	۳/۴۸	۳/۱۴	۳/۱۹	۳/۱۳	۲/۵۹
$\Delta E_{gap}^{(ev)}$	۶/۴۸	۶/۲۷	۵/۵۲	۵/۹۷	۶/۱۲	۶/۹۸	۶/۴۳	۶/۲۸	۵/۵۶	۶/۰۸	۵/۹۸	۵/۸۶	۷/۹۴
$\Delta\phi^{(ev)}$	-۳/۲۴	۳/۱۴-	۲/۷۶-	۲/۹۹-	۳/۰۶-	۲/۹۹-	۲/۷۲-	۳/۱۴-	۲/۷۸-	۳/۰۴-	۲/۹۹-	۲/۹۳-	۳/۹۷-
$\Delta N^{(ev)}$	۱/۳۲	۱/۴۰	۱/۶۰	۱/۴۳	۱/۴۵	۱/۴۶	۱/۶۳	۱/۴۰	۱/۵۸	۱/۴۴	۱/۴۶	۱/۴۶	۱/۱۴

property	α			β		
	F-b	F-d	F-f	F-b	F-d	F-f
$E_{HOMO}^{(ev)}$	-۷/۱۰	۷/۰۳-	۷/۰۳-	۷/۲۰-	۷/۳۳-	۷/۳۳-
$E_{LUMO}^{(ev)}$	-۲/۹۸	۲/۷۶-	۲/۷۶-	۱/۲۹-	۰/۹۱-	۰/۹۱-
$E_{FL}^{(ev)}$	-۵/۰۴	۴/۸۹-	۴/۸۹-	۴/۲۴-	۴/۱۲-	۴/۱۲-
$I^{(ev)}$	۷/۱۰	۷/۰۳	۷/۰۳	۷/۲۰	۷/۳۳	۷/۳۳
$A^{(ev)}$	۲/۹۸	۲/۷۶	۲/۷۶	۱/۲۹	۰/۹۱	۰/۹۱
$\mu^{(ev)}$	-۵/۰۴	۴/۸۹-	۴/۸۹-	۴/۲۴-	۴/۱۲-	۴/۱۲-
$\chi^{(ev)}$	۵/۰۴	۴/۸۹	۴/۸۹	۴/۲۴	۴/۱۲	۴/۱۲
$\eta^{(ev)}$	۲/۰۶	۲/۱۳	۲/۱۳	۲/۹۵	۳/۳۲	۳/۲۱
$S^{(ev)^{-1}}$	۰/۲۴	۰/۲۳	۰/۲۳	۰/۱۷	۰/۱۶	۰/۱۶
$\omega^{(ev)}$	۶/۱۶	۵/۶۱	۵/۶۱	۳/۰۵	۲/۶۴	۲/۶۴
$\Delta E_{gap}^{(ev)}$	۴/۱۲	۴/۲۷	۴/۲۷	۵/۹۱	۶/۴۲	۶/۴۲
$\Delta\phi^{(ev)}$	-۲/۰۶	۲/۱۴-	۲/۱۴-	۲/۹۶-	۳/۲۱-	۳/۲۱-
$\Delta N^{(ev)}$	۲/۴۵	۲/۲۹	۲/۱۴-	۱/۴۴	۱/۲۸	۱/۲۸

property	α						β					
	H-a	H-b	H-c	H-d	H-e	H-f	H-a	H-b	H-c	H-d	H-e	H-f
$E_{HOMO}^{(ev)}$	۵/۶۱-	۵/۹۹-	۵/۳۴-	۵/۵۴-	۵/۸۰-	۵/۵۳-	۷/۴۵-	۷/۰۸-	۷/۱۶-	۷/۱۹-	۷/۳۷-	۶/۹۹-
$E_{LUMO}^{(ev)}$	۰/۹۶-	۱/۷۱-	۱/۵۲-	۱/۲۷-	۱/۶۶-	۱/۵۹-	۲/۰۰-	۱/۵۶-	۱/۷۳-	۱/۵۵-	۱/۹۰-	۱/۵۹-
$E_{FL}^{(ev)}$	۳/۲۸-	۳/۸۵-	۳/۴۳-	۳/۴۰-	۳/۷۳-	۳/۵۶-	۴/۷۲-	۴/۳۲-	۴/۴۴-	۴/۳۷-	۴/۶۳-	۳/۵۶-
$I^{(ev)}$	۵/۶۱	۵/۹۹	۵/۳۴	۵/۵۴	۵/۸۰	۵/۵۳	۷/۴۵	۷/۰۸	۷/۱۹	۷/۱۹	۷/۳۷	۶/۹۹
$A^{(ev)}$	۰/۹۶	۱/۷۱	۱/۵۲	۱/۲۷	۱/۶۶	۱/۵۹	۲/۰۰	۱/۵۶	۱/۷۳	۱/۵۵	۱/۹۰	۱/۵۹
$\mu^{(ev)}$	۳/۲۸-	۳/۸۵-	۳/۴۳-	۳/۴۰-	۳/۷۳-	۳/۵۶-	۴/۷۲-	۴/۳۲-	۴/۴۴-	۴/۳۷-	۴/۶۳-	۴/۲۹-
$\chi^{(ev)}$	۳/۲۸	۳/۸۵	۳/۴۳	۳/۴۰	۳/۷۳	۳/۵۶	۴/۷۲	۴/۳۲	۴/۴۴	۴/۳۷	۴/۶۳	۴/۲۹
$\eta^{(ev)}$	۲/۳۲	۲/۱۴	۱/۹۱	۲/۱۳	۲/۰۷	۱/۹۷	۲/۷۲	۲/۷۶	۲/۷۱	۲/۸۲	۲/۷۳	۲/۷۰
$S^{(ev)^{-1}}$	۰/۲۱	۰/۲۳	۰/۲۶	۰/۲۳	۰/۲۴	۰/۲۵	۰/۱۸	۰/۱۸	۰/۱۸	۰/۱۸	۰/۱۸	۰/۱۸

ω (ev)	۲/۳۲	۳/۴۶	۳/۰۶	۲/۷۱	۳/۳۶	۳/۲۲	۴/۰۹	۳/۳۸	۳/۶۴	۳/۳۹	۳/۹۳	۳/۴۱
ΔE_{gap} (ev)	۴/۶۵	۴/۲۸	۳/۸۲	۴/۲۷	۴/۱۴	۳/۹۴	۵/۴۵	۵/۵۲	۵/۴۳	۵/۶۴	۵/۴۷	۵/۴۰
$\Delta\phi$ (ev)	۲/۳۳-	۲/۱۴-	۲/۹۱-	۲/۱۴-	۲/۰۷-	۱/۹۷-	۲/۷۳-	۲/۷۶-	۲/۷۲-	۲/۸۲-	۲/۷۴-	۲/۷۰-
ΔN (ev)	۱/۴۱	۱/۸۰	۱/۸۰	۱/۵۹	۱/۸۰	۱/۸۱	۱/۷۳	۱/۵۶	۱/۶۴	۱/۵۵	۱/۷۰	۱/۶۰

داروی ایزونیازید پیشنهاد کرد.

۳.۳. چگالی حالت‌های الکترونی (DOS)

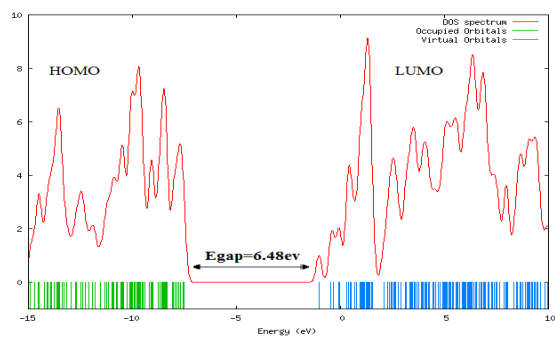
چگالی حالت‌های الکترونی یکی از روش‌های کاربردی فیزیکی است که برای بررسی حالت‌های محتمل انتقال الکترونی و تغییر رسانایی کمپلکس نانو لوله/ ایزونیازید مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. بر این اساس با استفاده از خروجی نتایج هومو و لومو نمودارهای DOS برای تمام مدل‌های مورد نظر محاسبه شده و نتایج حاصل در شکل ۳ گردآوری شده‌اند. با بررسی نمودارهای DOS مشاهده می‌شود که با جایگزین شدن نیکل و جذب ایزونیازید قله‌هایی در محدوده گاف انرژی نانولوله ظاهر شده‌اند، که این عامل سبب کاهش گاف انرژی و افزایش رسانایی نانو لوله شده است. مقایسه نمودارها DOS نشان می‌دهند گاف انرژی در مدل F-b بیشترین کاهش را نسبت به سایر مدل‌ها (از ۶/۷۰ به ۴/۱۲ ولت) داشته، در نتیجه در این مدل تغییر رسانایی نانو لوله نسبت به سایر مدل‌ها قابل توجه‌تر است. اما نکته قابل توجه دیگر آن است که در تمام مدل‌های جذبی تعداد قله‌ها در ناحیه هومو و لومو با جذب ایزونیازید تغییر قابل توجهی ندارند.

۴.۳. بررسی نظریه کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM)

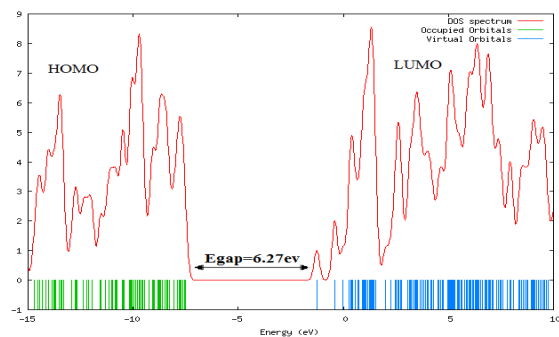
به منظور بررسی ماهیت پیوند و برهم‌کنش بین نانو لوله و ایزونیازید مقادیر مؤلفه‌های توپولوژی در نقاط بحرانی پیوند (BCP) از جمله ρ_{BCP} ، $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ ، G_{BCP} و V_{BCP} و H_{BCP} با استفاده از نظریه اتم در مولکول (AIM) [۳۱-۳۳] محاسبه شده نتایج حاصل در جدول ۳ گردآوری شده است. در اینجا ρ_{BCP} چگالی الکترونی است که میزان قدرت پیوند و مرتبه پیوند را بیان می‌کند، $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ لاپلاسیان چگالی الکترونی است.

دارند. علت کاهش انرژی لومو در این موقعیت‌ها برای مدل E تمایل مولکول ایزونیازید برای جذب الکترون است. از طرف دیگر مقدار پتانسیل شیمیایی در مدل F برای الکترون‌های آلفا نسبت به مدل E، افزایش قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد که این عامل در مورد الکترون بتا با روند کاهش همراه است. با توجه به مقدار پتانسیل شیمیایی ایزونیازید و نانولوله خالص (مدل E و F) و الکترون‌های بتا در حالت‌های جذبی برای مدل F و همه حالت‌های جذبی به جز الکترون بتا حالت جذبی a و e در مدل H، جهت جریان الکترون‌ها در تمام موارد جذبی از مولکول جذب شونده به سمت نانولوله رخ می‌دهد، زیرا الکترون‌ها از پتانسیل شیمیایی بیشتر به پتانسیل شیمیایی کمتر جابه‌جا می‌شوند. بررسی پتانسیل شیمیایی مدل‌های جذبی نشان می‌دهد در کلیه مدل‌ها پتانسیل شیمیایی نانو لوله کاهش قابل توجهی دارد که نشان دهنده افزایش پایداری ترکیب و کاهش واکنش پذیری شیمیایی آن می‌باشد؛ این نتیجه با افزایش مقدار پارامتر انتقال بار (ΔN) و مثبت بودن مقدار آن هم خوانی خوبی دارد.

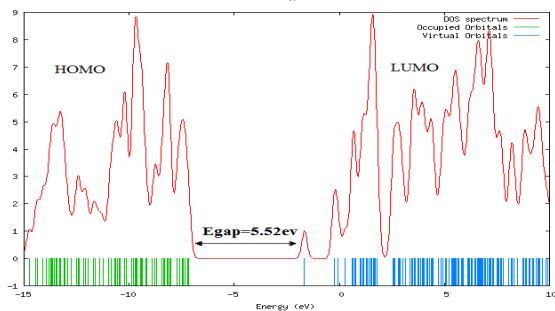
در تمام مدل‌های جذبی مقادیر گاف انرژی و سختی نانولوله کوچک‌تر از مولکول جذب شونده می‌باشند، که این عامل منجر به افزایش قطبش پذیری نانو لوله نسبت به مولکول جذب شونده شده و در نتیجه نانو لوله می‌تواند از مولکول ایزونیازید الکترون بپذیرد. بنابراین مولکول ایزونیازید در تمام مدل‌های جذبی نقش الکترون دهنده و نانولوله نقش الکترون گیرنده را دارد. در ضمن سطح انرژی فرمی و تابع کار در تمام مدل‌های جذبی به ترتیب در محدوده ۴/۲۸- تا ۵/۰۴- و ۲/۰۶- تا ۳/۹۷- الکترون ولت قرار دارند، که نشان دهنده آن است که در اثر جذب ایزونیازید رسانایی نانو تغییر قابل توجهی کرده است و لذا می‌توان نانولوله گالیم نیتريد را به عنوان حسگر



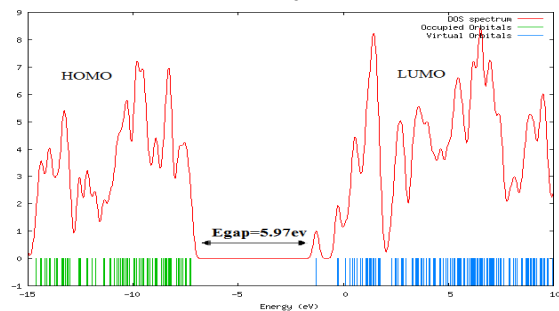
E-a



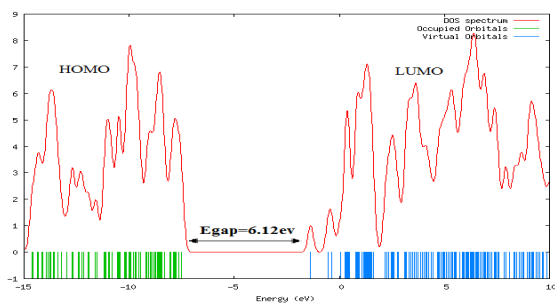
E-b



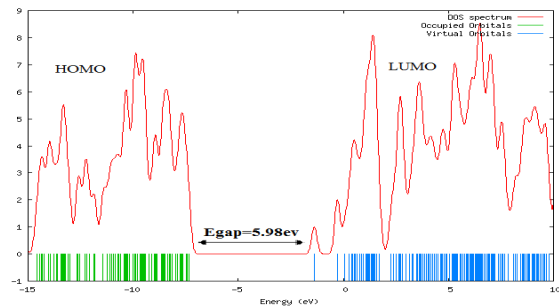
E-c



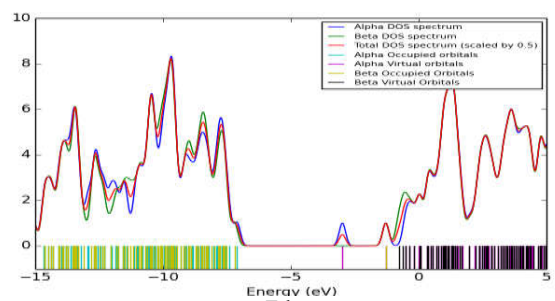
E-d



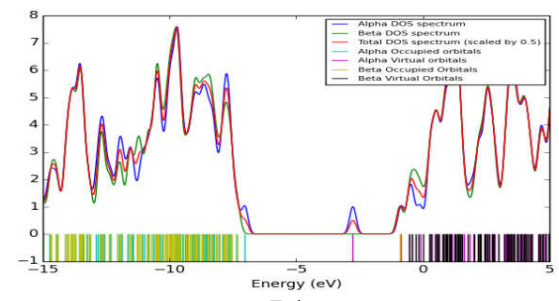
E-e



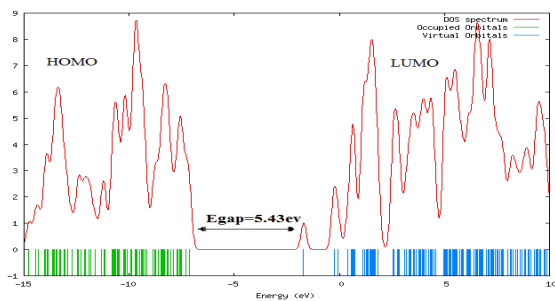
E-f



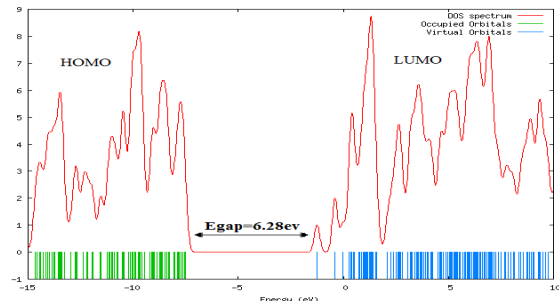
F-b



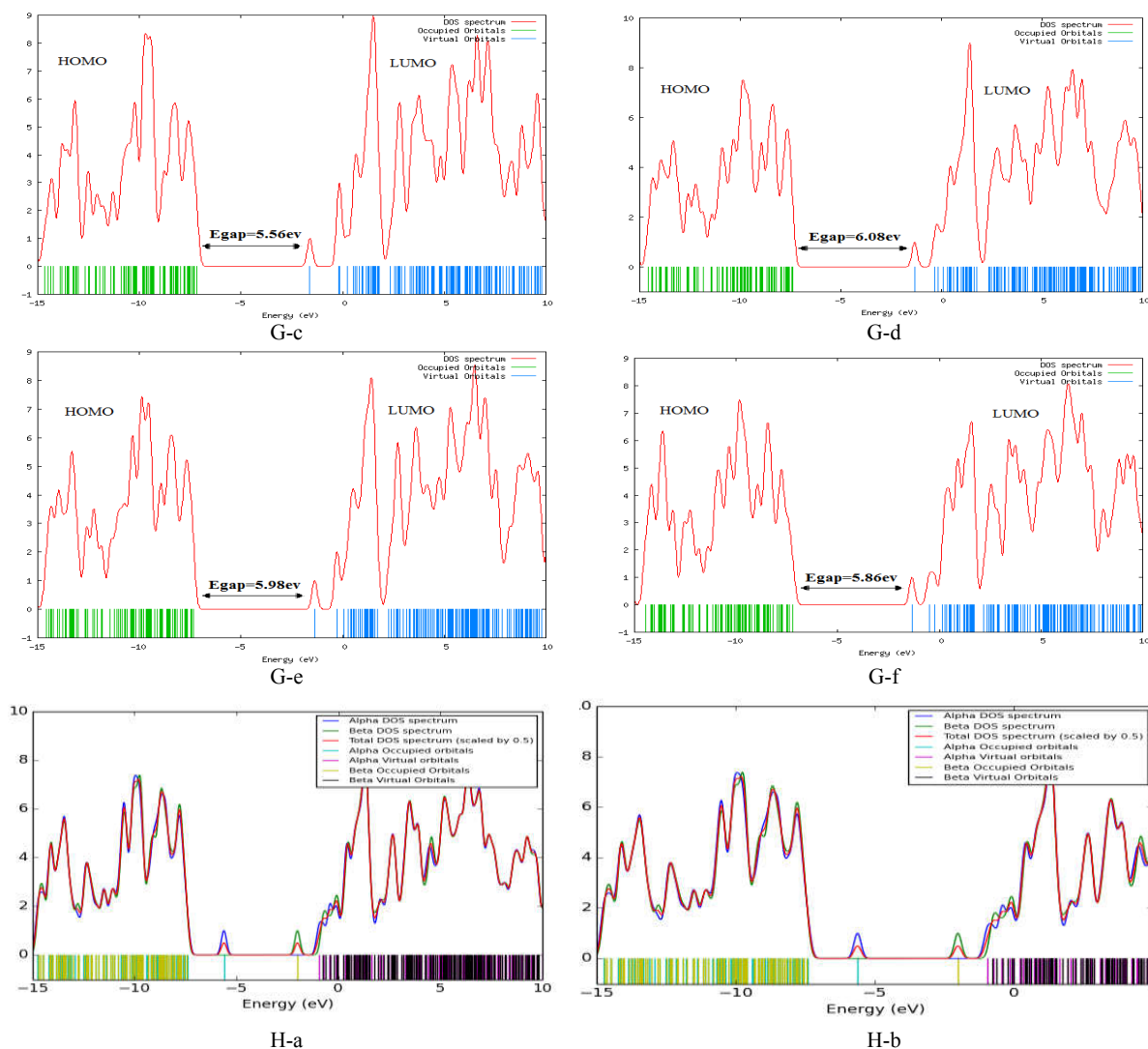
F-d



G-a



G-b



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای DOS مدل‌های جذبی E, G, F و H انرژی بر حسب الکترون ولت است (شکل ۱).

است که بیشتر مواقع منفی است و H_{BCP} نیز چگالی کل انرژی جنبشی و پتانسیل در نقطه بحرانی پیوند است.

تجزیه و تحلیل پارامترهای توپولوژی مدل‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که در مدل E به جز حالت جذبی a، و مدل F-b $H_{BCP} > 0$ ، $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$ است که حاکی از آن است پیوند بین اتم گالیم و نیتروژن دارای قدرت متوسطی بوده و دارای خصلت کووالانسی است. در حالی که در مدل‌های جذبی d و f که جذب از سر اکسیژن ایزونیزاید با اتم گالیم نانولوله برقرار شده است و دارای انرژی همبستگی (E_{bin}) بالایی نیز

اگر $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$ باشد بیانگر نوعی برهم‌کنش اشتراکی است که بار در ناحیه بین هسته‌های متمرکز شده است و این برهم‌کنش به پیوندهای قطبی و کووالانسی مربوط می‌شود. اما اگر $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ باشد برهم‌کنش لایه بسته را خواهیم داشت که در این صورت دفع بار بین هسته‌ها دیده می‌شود. این نوع برهم‌کنش به پیوندهای یونی، هیدروژنی مربوط می‌شود. مقدار G_{BCP} همان چگالی انرژی جنبشی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند است که بیشتر مواقع مثبت می‌باشد، V_{BCP} چگالی انرژی پتانسیل در نقطه بحرانی پیوند

جدول ۳. محاسبات حاصل از AIM برای نانولوله زیگزاگ گالیم نیتريد در حالت خالص و جایگزین شده.

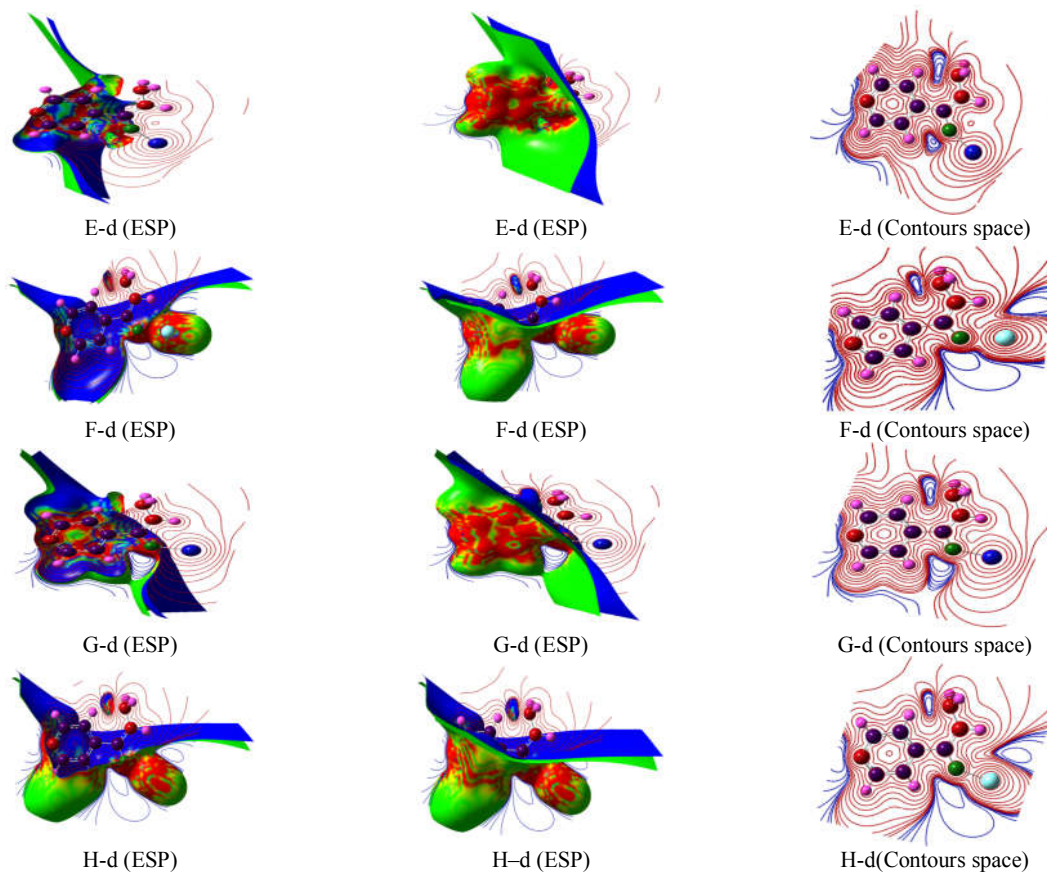
	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$	$H_{\text{BCP}}(\text{a.u.})$	$G_{\text{BCP}}(\text{a.u.})$	$V_{\text{BCP}}(\text{a.u.})$
N52-Ga42					
E-a	0.1900	0.0014	0.238	0.0076	0.162
E-c	0.226	0.0013-	0.276	0.0097	0.179
E-d	0.192	0.0031-	0.258	0.0096	0.161
E-e	0.216	0.0014-	0.256	0.0090	0.166
E-f	0.241	0.0033-	0.301	0.112	0.189
G-a	0.278	0.0017	0.357	0.113	0.242
G-c	0.223	0.0002-	0.286	0.0090	0.178
G-e	0.241	0.0032-	0.301	0.115	0.189
G-f	0.235	0.0033-	0.295	0.110	0.185
N52-Ga42/Ni					
F-b	0.996	0.1192-	0.2994	0.139	0.1598
F-d	0.246	0.0017	0.347	0.101	0.237
F-f	0.264	0.0017	0.347	0.110	0.237
Ga42/N52/Ni					
H-b	0.273	0.0080	0.314	0.0078	0.236
H-d	0.273	0.0010	0.406	0.168	0.244
H-e	0.280	0.0004	0.358	0.118	0.240
H-f	0.038	0.0029-	0.038	0.0022	0.015

می‌باشد و در آن $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$ بوده که بیانگر نوعی برهم‌کنش اشتراکی است که به پیوندهای قطبی - کووالانسی مربوط می‌شود، در مدل‌های F-f, F-d, G-a, H-b, H-d, H-e, H-f $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ ، $H_{BCP} > 0$ که نشان دهنده پیوند یونی ضعیف است. منفی‌ترین مقدار لاپلاسیان مربوط به مدل F-b بوده که حاکی از استحکام پیوند بین نانو لوله و ایزونیازید است.

۳.۵. ارییتال‌های پیوندی طبیعی (NBO)

به منظور مطالعه اثر الکترون دهنده‌گی و الکترون گیرنده‌گی ایزونیازید بر روی پیوندهای نانو لوله، اربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) برای تمام مدل‌های جذبی محاسبه شده و نتایج حاصل در جدول S۲ پیوست‌ها ارائه شده است. تجزیه و تحلیل نتایج نشان می‌دهد با جذب ایزونیازید بر روی نانو لوله،

بیشترین انرژی برهم‌کنش الکترون دهنده‌گی در موقعیت $\sigma^* N_{32} - Ga_{42} \rightarrow \sigma^* N_{22} - Ga_{63}$ برای مدل E-e با مقدار $E^{(2)}$ برابر با ۸/۲۸ کیلوکالری بر مول مشاهده می‌شود. در مدل H انتقال الکترونی در اربیتال‌های $\sigma^* N_{42} - Ni \rightarrow RY^* Ga_{42}$ و در مدل H-e با مقدار $E^{(2)}$ برابر با ۴۲/۵۷ کیلوکالری بر مول بیشترین پایداری را دارد، در حالی که انرژی پایداری مدل G تغییرات قابل توجهی نشان نمی‌دهد. نتایج حاصل از محاسبه بار مولیکن و NBO (جدول S۳ پیوست‌ها) نشان می‌دهد مقدار بار مولیکن و NBO اتم Ga_{42} در مدل‌های E و F منفی بوده که نشان دهنده خاصیت الکترون گیرندگی این هسته است، در حالی که این مقدار برای سه اتم نیتروژن اطراف ناحیه جایگزین شده مثبت بوده که نشان دهنده خاصیت الکترون دهنده‌گی این هسته‌ها به علت داشتن جفت الکترون نا پیوندی آنها است. در



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمایش پتانسیل الکترواستاتیکی مولکول (MEP) برای برهم‌کنش نانولوله گالیم نیتريدو ایزونيازید در مدل‌های E-a, F-a, G-a, H-a.

شده برای برهم‌کنش اتم گالیم و اتم نیتروژن جذب شونده و نانولوله در شکل ۴ نمایش شده است. بررسی نتایج نشانگر از انتقال بار بین جذب شونده و نانولوله می‌باشد. مناطقی که رنگ آنها قرمز می‌باشند غنی از الکترون بوده و نواحی که به رنگ آبی هستند، کمبود الکترون را نشان می‌دهند. مقایسه این نتایج نشان می‌دهد فضای اطراف ایزونيازید مملو از الکترون بوده و در اثر جذب بر روی نانو لوله اثر الکترون کشندگی دارد. در کلیه فرایندهای جذبی نانو لوله نقش پذیرنده الکترون را داشته که این نتایج با نتایج پارامترهای کوانتومی و NBO در توافق خوبی قرار دارند.

۷.۳. پارامترهای ترمودینامیکی

در این قسمت به منظور بررسی ترمودینامیکی فرایند جذب،

مدل G و H نیز علامت بار مولیکن و NBO برای N_{52} مثبت بوده و دارای خاصیت الکترون دهنده است.

۶.۳. پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی^۱ (MEP)

پتانسیل الکترواستاتیک یکی دیگر از محاسبات کوانتومی است که جهت بررسی نحوه توزیع ابر الکترونی در اطراف ناحیه جذب و خاصیت الکترون دوستی و هسته دوستی ترکیب به کار می‌رود. اهمیت MEP در این است که به طور هم‌زمان اندازه مولکول، شکل و همچنین مناطق پتانسیل الکترواستاتیک مثبت، منفی و خنثی را نشان می‌دهد و از آن در بررسی ساختار مولکولی و ارتباط ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی ترکیبات می‌توان استفاده کرد [۳۴-۳۷]. پتانسیل الکترواستاتیک محاسبه

^۱. Molecular electrostatic potential

جدول ۴. نتایج پارامترهای ترمودینامیکی برای مدل‌های جذبی E، F، G و H.

	ΔE (KCal/Mol)	ΔH (KCal/Mol)	ΔG (K Cal/Mol)	ΔS (Cal/Mol-Kelvin)	ΔCV (Cal/Mol-Kelvin)
E-a	-۴,۶۹	-۴,۰۹	۱۱,۶۲	۵۲,۷-	۱,۵۳-
E-b	-۴,۲۴	-۳,۶۴	۱۱,۶۴	۵۱,۶۴-	۰,۴۸-
E-c	-۴,۶۸	-۴,۰۹	۱۱,۱۹	۵۱,۲۶-	۰,۰۷-
E-d	-۴,۰۲	-۳,۴۳	۱۲,۷۲	۵۴,۱۸-	۱,۰۳-
E-e	-۴,۱۸	-۳,۵۹	۱۱,۷۵	۵۱,۴۶-	۰,۴۲-
E-f	-۳,۷۷	-۳,۱۷	۱۲,۶۲	۵۲,۹۸-	۰,۶۶-
F-b	-۰,۶۱	-۰,۰۲	۱۴,۳۰	۴۸,۰۶-	۳,۷۹
F-d	۰,۴۲-	-۱,۰۱	۱۳,۳۱	۴۸,۰۳-	۳,۹۲
F-f	۰,۴۲-	۱,۰۱-	۱۳,۳۱	۴۸,۰۲-	۳,۹۲
G-a	-۴,۶۲	-۴,۰۲	۱۱,۷۹	۵۱,۵۲-	۰,۱۷-
G-b	-۴,۱۶	-۳,۵۷	۱۱,۸۰	۵۱,۶۵-	۰,۳۳-
G-c	-۴,۷۶	-۴,۱۷	۱۱,۳۴	۵۲,۰۵-	۰,۲۶-
G-d	-۳,۹۸	-۳,۳۸	۱۲,۷۲	۵۴,۱۰-	۱,۱۶-
G-e	-۳,۷۷	-۳,۱۸	۱۲,۶۱	۵۲,۹۸-	۰,۶۶-
G-f	-۳,۸۲	-۳,۲۳	۱۲,۶۴	۵۳,۲۳-	۰,۶۴-

خواص ترمودینامیکی از جمله تغییر انرژی درونی، تغییر آنتالپی، تغییر آنتروپی، تغییر انرژی آزاد گیبس و تغییر ظرفیت گرمایی ویژه برای کلیه مدل‌های جذبی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین با استفاده از رابطه (۱۵) محاسبه شده و نتایج حاصل در جدول ۴ گردآوری شده‌اند. در کلیه مدل‌های جذبی تغییر آنتالپی ΔH و تغییر انرژی درونی ΔE فرایندها منفی بوده که نشان می‌دهند، فرایند جذب گرماده بوده و مساعد است. اما مقدار تغییر آنتروپی ΔS و تغییر انرژی آزاد گیبس ΔG به ترتیب منفی و مثبت می‌باشند که این عامل حاکی از آن است که فرایندهای جذب با وجود گرماده بودن از نظر ترمودینامیکی خود به خودی نیستند. مقایسه مقادیر تغییر آنتالپی ΔH نشان می‌دهد مدل G-c با تغییر آنتالپی ۴/۱۷- کیلوکالری بر مول بیشترین انرژی را آزاد کرده و مدل F-b با آنتالپی ۰/۰۲- کیلوکالری بر مول کمترین انرژی آزاد کرده است.

۴. نتیجه‌گیری

در این پروژه، با استفاده از روش نظریه تابع چگالی خواص ساختاری و الکترونی جذب مولکول ایزونیازید بر روی سطوح خارجی نانو لوله گالیم نیتريد مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج

حاصل از محاسبات نشان می‌دهد که مقدار انرژی جذب و تغییر آنتالپی برای تمام مدل‌های مورد مطالعه منفی بوده و فرایندهای جذب گرماده و از نظر ترمودینامیکی مساعد هستند. اما چون مقدار انرژی‌های آزاد گیبس در تمام مدل‌ها مثبت می‌باشند، لذا فرایند جذب ایزونیازید بر روی نانو لوله گالیم نیتريد غیر خود به خودی هستند. در ضمن مقایسه نتایج انرژی‌های جذب حاکی از آن است که در تمام مدل‌ها، جذب ایزونیازید بر روی نانو لوله گالیم نیتريد از نوع جذب فیزیکی است. نتایج حاصل از محاسبات نظریه اربیتال مولکول طبیعی (NBO) نشان می‌دهند در تمام مدل‌های جذبی ایزونیازید نقش الکترون دهنده‌گی و نانو لوله نقش الکترون گیرندگی را دارند که این عامل باعث تغییر انرژی پایداری پیوندها در نانو لوله شده است، همین اثر را پتانسیل الکترواستاتیکی مولکولی نیز ثابت می‌کند. بررسی نتایج کوانتومی و نمودارهای چگالی تابع حالت‌ها DOS نشان می‌دهند که گاف انرژی در فرایند جذب ایزونیازید کاهش قابل توجهی دارد و این عامل نشان دهنده افزایش واکنش پذیری سیستم و همچنین رسانایی نانو لوله می‌باشد. این خاصیت ثابت می‌کند از گالیم نیتريد خالص و جایگزین شده با نیکل می‌توان به عنوان یک حسگر و جاذب برای مولکول ایزونیازید استفاده کرد.

مراجع

- Phys. Rev. B* **74** (2006) 195317.
19. AL Rosa and J Neugebauer, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 205314.
 20. T Caon, CE Maduro-Campos, CM Oliveira-Simão, and MA Segatto-Silv, *Inter. J. Pharmaceutics*. **494**(2015) 463.
 21. M J Frisch, *et al.*, GAUSSIAN 09, *Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA*, (2009).
 22. M Rezaei-Sameti and Kh Hadian, *Iranian. J. Phys. Res.* **16** (2016) 3
 23. M Rezaei-Sameti, *Physica E* **44** (2012)1770.
 24. M Rezaei-Sameti, and S Yaghobi, *Comp. Condense Matt.* **3** (2015) 21.
 25. M Rezaei-Sameti, *Physica B* **407** (2012) 22.
 26. M Rezaei-Sameti, and E A Dadfar, *Iranian J. Phys. Res.* **15** (2015) 41.
 27. M Rezaei-Sameti and Kh Hadian, *Iranian J. Phys. Res.* **16**(2016) 75.
 28. SM Lee, YH Lee, YG Hwang, J Elsner, D Porezag, and T Frauenheim, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 7788.
 29. H Pan, YP Feng, and J Lin, *J Chem. Theory Comput.* **4** (2008) 703.
 30. GX Chen, Y Zhang, DD Wangd, JM Zhang, and KWXue, *Solid. State. Comm.*151 (2011) 139.
 31. RFW Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory. USA: Oxford University, Press.* ISBN 978-0-19-855865-1, (1994)
 32. RFW Bader and TT Nguyen-Dang, *Adv. Quantum Chem.*14 (19981) 63 .
 33. RFW Bader, *Phys. Rev. B.* **49** (1994)13348.
 34. J Beheshtian, M Kamfiroozi, Z Bagheri, and A Ahmadi, *Phys. E. Low.* **44** (2011)546.
 35. P Politzer, P Lane, JS Murray, MC Concha, *J. Mol. Model.* **11**(2005)1.
 36. RG Parr, LV Szentpaly, and S Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 1922.
 37. JS Murray and K Sen, *Nano Lett.* **3**(1) (1996)21.
 1. T Makimoto, Y Yamauchi, and K Kumakura, *App. Phy. Let.* **84** (2004) 1964.
 2. OG Schmidt and K Ebrel, *Nature (London)* (2001)410.
 3. NG Chopra, RJ Luyken, K Cherry, VH Crespi, ML Cohen, SG Louie, and A Zett, *Science.* (1995)269.
 4. WQ Han, SS Fan, QQ Li, YD Hu, *Science.* (1997) 277.
 5. KR Khaddeo, A Srivastava, and R Kurchania, *J. Comp. Theor. Nanosci.* **10** (2013) 2066.
 6. J Kang, HJ Hwang, KO Song, WY Choi, KR Byun, OK Kwon, JH Lee, and WW Kim, *Korean. J. Phys. Soc.* **43**(2003) 372.
 7. K Tsukagoshi, BW Alphenaar, and H Ago, *Nature.* (1999) 401.
 8. Z Min and S Jun-Jie, *Chin. Phys. B.* **23** (2014) 017301.
 9. MK Cyranski, TM Krygowski, AR Katritzky, and PVR Schleyer, *J. Org. Chem.* **67**(2002)1333.
 10. M Rezaei-Sameti, *Arabian. J. Chem.* **10** (2011) 35.
 11. A Peyghan, M Bigdli-Tabar, and S Yourdkhani, *J clust.* **24** (2013)1011
 12. Z Peralta-Inga, P Lane, JS Murray, S Boyd, ME Grice, CJ O'Connor, and P Politzer, *Nano Lett.* **3** (2003)21
 13. FA Bulat, JS Burgess, BR Matis, JW Baldwin, L Macaveiu, JS Murray, and P Politzer, *J. Phys. Chem. A.* **116**(33) (2012)8644.
 14. MS Khan and A Srivastava, *J. Electroanalytical Chem.* **775** (2016) 243.
 15. GX Chen, Y Zhang, DD Wang, and JM Zhang, *Physica E* **43** (2010) 22.
 16. GX Chen, Y Zhang, DD Wang, and JM Zhang, *J. Mol. Stru. THEOCHEM.* **956** (2010) 77.
 17. Q Sun, A Selloni, TH Myers, and W Alan Doolittle, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 155337.
 18. Q Sun, A Selloni, TH Myers, and W Alan Doolittle,

جدول‌های پیوست

جدول S1. نتایج خواص ساختاری (طول و زاویه پیوندی) برای مدل های E, F, G و H.

خاصیت		E-a	E-b	E-c	E-d	E-e	E-f
طول پیوند (Å)	N32-Ga42	۱/۹۰	۱/۸۶	۱/۸۹	۱/۹۰	۱/۸۷	۱/۸۴
	N52-Ga42	۱/۸۶	۱/۸۴	۱/۸۷	۱/۸۶	۱/۸۸	۱/۸۶
	N12-Ga33	۱/۸۷	۱/۸۴	۱/۸۴	۱/۸۹	۱/۸۴	۱/۸۴
	N32-Ga22	۱/۸۳	۱/۸۴	۱/۸۳	۱/۸۱	۱/۸۳	۱/۸۳
	N51-Ga41	۱/۸۳	۱/۸۲	۱/۸۴	۱/۸۳	۱/۸۴	۱/۸۲
	N52-Ga62	۱/۸۵	۱/۸۹	۱/۸۴	۱/۸۴	۱/۸۶	۱/۹۵
	N53-Ga63	۱/۸۴	۱/۸۵	۱/۸۴	۱/۸۵	۱/۸۴	۱/۸۴
	N33-Ga43	۱/۸۳	۱/۸۴	۱/۸۴	۱/۸۳	۱/۸۴	۱/۸۴
	<N32-Ga42 -N33	۱۱۳	۱۱۸	۱۱۳	۱۰۹	۱۱۴	۱۱۵
	<N33-Ga42 -N52	۱۱۵	۱۲۲	۱۱۴	۱۱۴	۱۱۷	۱۲۱
زاویه پیوند (°)	<Ga22-N12-Ga23	۱۱۰	۱۱۶	۱۱۵	۱۰۸	۱۱۶	۱۱۵
	<N32-Ga41-N51	۱۱۹	۱۱۶	۱۲۱	۱۲۱	۱۱۹	۱۱۸
	<N51-Ga41-N32	۱۱۸	۱۱۵	۱۱۸	۱۱۸	۱۱۸	۱۱۳
	<N51-Ga62-N52	۱۱۰	۱۱۴	۱۱۰	۱۱۰	۱۰۸	۱۱۲
	<Ga62-N52-Ga63	۱۱۸	۱۲۰	۱۱۷	۱۱۷	۱۱۸	۱۲۰
	<Ga63-N53-Ga43	۱۱۹	۱۲۰	۱۱۷	۱۱۸	۱۱۷	۱۱۹
خاصیت		F-a	F-b	F-c	F-d	F-f	
طول پیوند (Å)	N32-Ga42/Ni	۱/۹۸	۱/۸۹	۱/۹۷	۱/۹۵	۱/۹۵	
	N52-Ga42-Ni	۱/۹۲	۱/۸۹	۱/۹۸	۲/۰۳	۲/۰۳	
	N12-Ga33	۱/۸۶	۱/۸۵	۱/۸۴	۱/۸۳	۱/۸۳	
	N32-Ga22	۱/۸۴	۱/۸۴	۱/۸۴	۱/۸۴	۱/۸۴	
	N51-Ga41	۱/۸۲	۱/۸۳	۱/۸۲	۱/۸۳	۱/۸۳	
	N52-Ga62	۱/۸۳	۱/۸۴	۱/۸۳	۱/۸۵	۱/۸۵	
	N53-Ga63	۱/۸۵	۱/۸۴	۱/۸۵	۱/۸۴	۱/۸۴	
	N33-Ga43	۱/۸۷	۱/۸۸	۱/۸۶	۱/۸۶	۱/۸۶	
	<N32-Ga42/Ni-N33	۹۸	۱۰۲	۹۵	۹۴	۹۴	
	<N33-Ga42/Ni-N52	۱۱۳	۱۱۹	۱۱۲	۱۱۴	۱۱۴	
زاویه پیوند (°)	<Ga22-N12-Ga23	۱۰۷	۱۱۴	۱۰۹	۱۱۱	۱۱۱	
	<N32-Ga41-N51	۱۲۳	۱۲۲	۱۲۳	۱۲۲	۱۲۲	
	<N51-Ga41-N32	۱۱۷	۱۱۸	۱۱۹	۱۲۱	۱۲۱	

	<N51-Ga62-N52	۱۰۸	۱۰۸	۱۰۷	۱۰۴	۱۰۴	
	<Ga62-N52-Ga63	۱۱۷	۱۱۸	۱۱۷	۱۱۹	۱۱۹	
	<Ga63-N53-Ga43	۱۱۹	۱۱۹	۱۱۹	۱۱۹	۱۱۹	
خاصیت		G-a	G-b	G-c	G-d	G-e	G-f
	Ga42-N52	۱/۸۴	۱/۸۵	۱/۸۲	۱/۸۳	۱/۸۶	۱/۹۳
	Ga63-N52	۱/۸۴	۱/۸۸	۱/۸۳	۱/۸۴	۱/۹۵	۱/۸۷
	Ga63-N73	۱/۸۴	۱/۸۷	۱/۸۴	۱/۸۵	۱/۸۷	۱/۸۵
طول پیوند	Ga82-N72	۱/۸۵	۱/۸۴	۱/۸۵	۱/۸۷	۱/۸۵	۱/۸۵
(A°)	Ga62-N51	۱/۸۴	۱/۸۵	۱/۸۹	۱/۸۵	۱/۸۴	۱/۸۳
	Ga41-N32	۱/۸۴	۱/۸۴	۱/۸۶	۱/۸۵	۱/۸۴	۱/۸۲
	Ga42-N33	۱/۸۴	۱/۸۵	۱/۸۵	۱/۸۵	۱/۸۴	۱/۸۸
	Ga43-N53	۱/۸۴	۱/۸۳	۱/۸۳	۱/۸۳	۱/۸۲	۱/۸۴
	<Ga62-N52 -Ga63	۱۱۳	۱۱۳	۱۱۶	۱۱۲	۱۱۲	۱۰۳
	<Ga62-N52 -Ga42	۱۱۸	۱۱۶	۱۱۸	۱۱۹	۱۱۴	۱۱۸
	<N72-Ga82-N73	۱۱۴	۱۱۶	۱۱۶	۱۱۳	۱۱۴	۱۱۳
زاویه پیوند	<N72-Ga62-N51	۱۲۰	۱۱۸	۱۱۵	۱۲۰	۱۱۸	۱۱۹
(°)	<N51-Ga41-N32	۱۲۰	۱۱۸	۱۱۹	۱۱۹	۱۱۸	۱۲۰
	<N32-Ga42-N33	۱۱۷	۱۱۶	۱۱۶	۱۱۶	۱۱۵	۱۱۰
	<Ga42-N33-Ga43	۱۱۵	۱۱۳	۱۱۴	۱۱۴	۱۱۳	۱۱۹
	< Ga43-N53-Ga63	۱۱۸	۱۲۰	۱۱۹	۱۱۹	۱۲۰	۱۱۸
خاصیت		H-a	H-b	H-c	H-d	H-e	H-f
	Ga42-N52/Ni	۲/۳۳	۲/۳۶	۲/۳۲	۲/۳۲	۲/۳۳	۲/۳۵
	Ga63-N52/Ni	۲/۳۹	۲/۴۲	۲/۴۱	۲/۳۷	۲/۴۰	۲/۳۷
	Ga63-N73	۱/۸۵	۱/۸۵	۱/۸۷	۱/۸۶	۱/۸۶	۱/۸۸
طول پیوند	Ga82-N72	۱/۸۵	۱/۸۶	۱/۸۵	۱/۸۶	۱/۸۵	۱/۸۶
(A°)	Ga62-N51	۱/۸۷	۱/۸۵	۱/۸۵	۱/۸۷	۱/۸۵	۱/۸۵
	Ga41-N32	۱/۸۳	۱/۸۵	۱/۸۵	۱/۸۳	۱/۸۵	۱/۸۵
	Ga42-N33	۱/۹۰	۱/۸۷	۱/۸۵	۱/۹۳	۱/۸۵	۱/۸۶
	Ga43-N53	۱/۸۴	۱/۸۳	۱/۸۴	۱/۸۴	۱/۸۴	۱/۸۵
	<Ga62-N52/Ni-Ga63	۷۷	۷۲	۷۸	۷۸	۷۸	۷۶
	<Ga62-N52/Ni-Ga42	۸۳	۹۶	۱۰۲	۸۴	۱۰۲	۱۰۱
	<N72-Ga82-N73	۱۱۲	۱۱۳	۱۱۴	۱۱۴	۱۱۳	۱۱۳
	<N72-Ga62-N51	۱۱۴	۱۱۹	۱۱۸	۱۱۴	۱۱۹	۱۱۸

زاویه پیوند	<N51-Ga41-N32	۱۱۹	۱۲۱	۱۲۴	۱۱۹	۱۲۳	۱۲۴
(°)	<N32-Ga42-N33	۱۱۴	۱۱۳	۱۱۱	۱۱۱	۱۱۱	۱۰۱
	<Ga42-N33-Ga43	۱۱۵	۱۲۶	۱۱۳	۱۱۷	۱۱۴	۱۱۴
	<Ga43-N53-Ga63	۱۲۱	۱۲۳	۱۲۲	۱۲۱	۱۲۳	۱۲۳

جدول S۲. انرژی دهنده گی - گیرندگی نظریه اربیتال های طبیعی پیوندی مدل های برای مدل های E، F، G و H.

ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
E-a	N33-Ga23	→	RY*Ga42	1.49	2.87	0.059
	N32-Ga22	→	RY*Ga42	1.44	2.87	0.058
	N32-Ga22	→	*N32-Ga42	1.26	1.21	0.035
	N32-Ga41	→	*N32-Ga42	0.61	1.21	0.024
	N32-Ga42	→	RY*Ga42	0.81	1.43	0.031
	Ga63-N52	→	RY*Ga42	1.13	2.84	0.051
	Ga63-N52	→	*N32-Ga42	7.75	1.19	0.086
	N52-Ga62	→	RY*Ga42	0.93	2.84	0.047
ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
E-b	N33-Ga23	→	RY*Ga42	1.19	15.71	0.124
	N32-Ga22	→	RY*Ga42	1.04	15.70	0.115
	N32-Ga22	→	*N32-Ga42	1.63	1.25	0.040
	N32-Ga41	→	*N32-Ga42	0.63	1.25	0.025
	N32-Ga42	→	RY*Ga42	1.90	15.70	0.157
	Ga63-N52	→	RY*Ga42	0.53	15.68	0.083
	Ga63-N52	→	*N32-Ga42	5.95	1.23	0.076
	N52-Ga62	→	RY*Ga42	0.66	15.71	0.092
ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
E-c	N33-Ga23	→	RY*Ga42	2.12	7.85	0.117
	N32-Ga22	→	RY*Ga42	2.12	7.85	0.117
	N32-Ga22	→	*N32-Ga42	1.48	1.17	0.037
	N32-Ga41	→	*N32-Ga42	0.78	1.16	0.027
	Ga63-N52	→	RY*Ga42	1.64	7.83	0.103
	Ga63-N52	→	*N32-Ga42	7.82	1.14	0.085
	N52-Ga62	→	RY*Ga42	1.65	7.83	0.103
ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
E-d	N33-Ga23	→	RY*Ga42	1.44	12.69	0.123
	N32-Ga22	→	RY*Ga42	1.43	12.69	0.122
	N32-Ga22	→	*N32-Ga42	1.08	1.19	0.032
	N32-Ga41	→	*N32-Ga42	0.65	1.18	0.025
	Ga63-N52	→	RY*Ga42	1.45	12.65	0.123
	Ga63-N52	→	*N32-Ga42	6.47	1.16	0.077
	N52-Ga62	→	RY*Ga42	1.45	12.65	0.123
ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)

E-e	N33-Ga23	→	RY*Ga42	2.30	5.85	0.105
	N32-Ga22	→	RY*Ga42	2.20	5.85	0.103
	N32-Ga22	→	*N32-Ga42	1.95	1.21	0.044
	N32-Ga41	→	*N32-Ga42	1.14	1.21	0.033
	N32-Ga42	→	RY*Ga42	0.60	13.17	0.080
	Ga63-N52	→	RY*Ga42	2.10	5.85	0.101
	Ga63-N52	→	*N32-Ga42	8.28	1.21	0.090
	N52-Ga62	→	RY*Ga42	1.64	5.84	0.089
ساخنتار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N33-Ga23	→	RY*Ga42	0.73	2.05	0.035
	N32-Ga22	→	RY*Ga42	0.69	5.05	0.034
	N32-Ga22	→	*N32-Ga42	1.59	1.29	0.040
	N32-Ga41	→	*N32-Ga42	0.97	1.27	0.031
	N32-Ga42	→	RY*Ga42	2.43	14.90	0.173
	Ga63-N52	→	*N32-Ga42	4.65	1.27	0.069
	N52-Ga62	→	RY*Ga42	0.50	2.05	0.029
ساخنتار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N33-Ga23	→	n*Ga42/Ni	2.29	0.95	0.060
	N32-Ga22	→	n*Ga42/Ni	11.55	0.90	0.131
	Ga63-N52	→	n*Ga42/Ni	0.24	0.85	0.018
	N52-Ga62	→	n*Ga42/Ni	5.46	1.16	0.106
	N33-Ga23	→	n*Ga42/Ni	1.17	0.86	0.040
	N32-Ga22	→	n*Ga42/Ni	0.70	0.82	0.030
	N32-Ga22	→	*N32-Ga42/Ni	0.42	0.88	0.024
F-b	N32-Ga41	→	*N32-Ga42/Ni	0.45	0.87	0.25
	N32-Ga42	→	n*Ga42/Ni	1.49	0.72	0.42
	Ga63-N52	→	n*Ga42/Ni	5.43	0.79	0.083
	Ga63-N52	→	*N32-Ga42/Ni	0.50	0.85	0.026
	N52-Ga62	→	n*Ga42/Ni	1.85	0.80	0.048
	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N33-Ga23	→	n*Ga42/Ni	3.72	0.94	0.076
	N32-Ga22	→	n*Ga42/Ni	9.71	0.92	0.123
ساخنتار	Ga63-N52	→	n*Ga42/Ni	9.69	0.82	0.114
	N52-Ga62	→	n*Ga42/Ni	3.08	1.08	0.076
	N33-Ga23	→	n*Ga42/Ni	2.37	0.84	0.057
	N32-Ga22	→	n*Ga42/Ni	3.20	0.81	0.065
	N32-Ga22	→	*N32-Ga42/Ni	0.84	0.91	0.035
	N32-Ga41	→	*N32-Ga42/Ni	0.62	0.90	0.030
	N32-Ga42/Ni	→	n*Ga42/Ni	1.01	0.69	0.034
	Ga63-N52	→	n*Ga42/Ni	6.52	0.79	0.091
F-d	N52-Ga62	→	n*Ga42/Ni	7.31	0.80	0.096

ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N33-Ga23	→	n*Ga42/Ni	3.71	0.94	0.076
	N32-Ga22	→	n*Ga42/Ni	9.71	0.92	0.123
	Ga63-N52	→	n*Ga42/Ni	9.69	0.82	0.114
	N52-Ga62	→	n*Ga42/Ni	3.08	1.08	0.076
	N33-Ga23	→	n*Ga42/Ni	2.37	0.84	0.057
	N32-Ga22	→	n*Ga42/Ni	3.20	0.81	0.065
F-f	N32-Ga22	→	*N32- Ga42/Ni	0.84	0.91	0.035
	N32-Ga41	→	*N32- Ga42/Ni	0.62	0.90	0.030
	N32- Ga42/Ni	→	n*Ga42/Ni	1.01	0.69	0.034
	Ga63-N52	→	n*Ga42/Ni	6.52	0.79	0.091
	N52-Ga62	→	n*Ga42/Ni	1.95	0.75	0.048
ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N51-Ga62	→	RY*N52	1.13	2.07	0.044
	N53-Ga63	→	RY*N52	1.24	2.22	0.047
G-a	N73-Ga63	→	RY*N52	0.73	2.11	0.036
	N52-Ga42	→	RY*N52	0.90	2.24	0.041
	N52- Ga42	→	RY*Ga42	1.42	7.87	0.096
	N52- Ga42	→	RY*N33	0.68	2.27	0.036
ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N51-Ga62	→	RY*N52	1.11	2.11	0.044
	N53-Ga63	→	RY*N52	0.64	1.90	0.032
G-b	N52-Ga42	→	RY*N52	0.52	2.12	0.030
	N52- Ga42	→	RY*Ga42	0.90	15.00	0.106
	N52- Ga42	→	RY*N33	1.05	2.05	0.042
ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N53-Ga63	→	RY*N52	1.39	2.25	0.051
G-c	N73-Ga63	→	RY*N52	0.74	1.97	0.035
	N52-Ga42	→	RY*N52	0.69	2.25	0.036
	N52- Ga42	→	RY*Ga42	1.04	12.83	0.105
	N52- Ga42	→	RY*N33	1.22	2.19	0.047
ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N51-Ga62	→	RY*N52	0.55	2.01	0.030
G-d	N53-Ga63	→	RY*N52	0.86	2.02	0.038
	N73-Ga63	→	RY*N52	1.69	2.02	0.053
	N52-Ga42	→	RY*N52	0.93	2.31	0.042
	N52- Ga42	→	RY*Ga42	0.93	14.49	0.105
	N52- Ga42	→	RY*N33	0.99	2.15	0.042
ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
G-e	N51-Ga62	→	RY*N52	0.98	1.97	0.040
	N52-Ga42	→	RY*N52	0.85	1.97	0.037
	N52- Ga42	→	RY*Ga42	1.64	14.90	0.142

ساختار	N52- Ga42	→	RY*N33	1.24	2.08	0.046
	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N51-Ga62	→	RY*N52	0.56	1.87	0.029
	N53-Ga63	→	RY*N52	0.56	1.87	0.029
	N73-Ga63	→	RY*N52	0.73	1.90	0.034
	N52-Ga42	→	RY*N52	0.59	1.78	0.029
	N52- Ga42	→	RY*Ga42	0.64	1.24	0.025
H-a	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N51-Ga62	→	n*N52/Ni	0.48	1.27	0.039
	N53-Ga63	→	n*N52/Ni	0.40	0.64	0.020
	N51-Ga62	→	n*N52/Ni	0.27	1.03	0.021
	N53-Ga63	→	n*N52/Ni	0.45	0.88	0.026
	N73-Ga63	→	n*N52/Ni	1.65	0.94	0.050
	Ga63	→				
H-b	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N51-Ga62	→	n*N52/Ni	0.30	0.71	0.018
	N53-Ga63	→	n*N52/Ni	0.76	0.96	0.037
	N73-Ga63	→	n*N52/Ni	1.24	0.82	0.043
	Ga42-N52/Ni	→	*N33-Ga43	0.85	0.92	0.036
	Ga42-N52/Ni	→	*N32-Ga41	2.25	1.01	0.061
	Ga42-N52/Ni	→	RY*N52/Ni	3.02	2.01	0.102
	Ga42-N52/Ni	→	RY*Ga42	0.70	3.42	0.064
	*Ga42-N52/Ni	→	RY*N33	0.21	0.74	0.063
	N51-Ga62	→	n*N52/Ni	0.42	0.73	0.022
	N73-Ga63	→	n*N52/Ni	0.30	0.82	0.020
H-c	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
	N73-Ga63	→	n*N52/Ni	0.83	1.00	0.042
	Ga42-N52/Ni	→	RY*N52/Ni	2.37	2.79	0.105
	Ga42-N52/Ni	→	n*Ga42	0.46	0.65	0.022
	N51-Ga62	→	n*N52/Ni	0.75	0.80	0.031
	*N53-Ga63	→	n*N52/Ni	3.93	0.22	0.053
	N73-Ga63	→	n*N52/Ni	0.39	0.86	0.024
ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)

	N51-Ga62	→	n*N52/Ni	0.42	0.90	0.025
	N73-Ga63	→	n*N52/Ni	1.21	0.96	0.049
	*Ga42-N52/Ni	→	*N33-Ga43	1.37	0.38	0.045
	Ga42-N52/Ni	→	*N32-Ga41	0.54	1.06	0.031
	Ga42-N52/Ni	→	RY*N52/Ni	2.10	1.90	0.082
	Ga42-N52/Ni	→	RY*Ga42	0.59	12.21	0.110
	*Ga42-N52/Ni	→	RY*N33	0.55	0.93	0.046
H-d	N51-Ga62	→	n*N52/Ni	0.36	0.89	0.023
	*N53-Ga63	→	RY*N52/Ni	0.30	1.11	0.106
	N73-Ga63	→	n*N52/Ni	0.87	0.83	0.034
	*Ga42-N52/Ni	→	*N33-Ga43	2.45	0.06	0.043
	*Ga42-N52/Ni	→	*N32-Ga41	1.05	0.12	0.042
	Ga42-N52/Ni	→	RY*N52/Ni	0.28	0.53	0.016
	Ga42-N52/Ni	→	RY*Ga42	11.16	12.23	0.493
	*Ga42-N52/Ni	→	RY*N33	0.73	0.22	0.555

ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
H-e	N73-Ga63	→	n*N52/Ni	1.65	1.20	0.066
	Ga42-N52/Ni	→	*N32-Ga41	0.32	1.01	0.023
	Ga42-N52/Ni	→	RY*N52/Ni	1.00	1.64	0.052
	*Ga42-N52/Ni	→	RY*Ga42	42.37	11.26	1.543
	*Ga42-N52/Ni	→	RY*N33	0.50	1.08	0.052
	N51-Ga62	→	n*N52/Ni	0.73	0.84	0.032
	*N53-Ga63	→	RY*N52/Ni	0.33	1.13	0.122
	N73-Ga63	→	n*N52/Ni	0.78	0.85	0.033
	*Ga42-N52/Ni	→	*N33-Ga43	4.06	0.08	0.064
	Ga42-N52/Ni	→	RY*Ga42	17.64	11.92	0.610
	Ga42-N52/Ni	→	RY*N33	3.66	1.71	0.105

ساختار	Donor(i)	→	Acceptor(j)	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
H-f	N53-Ga63	→	n*N52/Ni	0.46	1.51	0.040
	N73-Ga63	→	n*N52/Ni	1.03	1.39	0.056

جدول ۳. اختلاف بار مولیکن برای اتم‌های اطراف ناحیه جایگزین شده برای مدل‌های H، G، F، E.

	Ga42/Ni			N32			N33			N52		
Mulliken	(E) ρ_1	(F) ρ_2	$\Delta\rho$	(E) ρ_1	(F) ρ_2	$\Delta\rho$	(E) ρ_1	(F) ρ_2	$\Delta\rho$	(E) ρ_1	(F) ρ_2	$\Delta\rho$

charge												
a	۱/۴۸	-	-	۱/۳۷-	-	-	۱/۳۳-	-	-	۱/۳۲-	-	-
b	۱/۳۳	۰/۶۵	۰/۶۸-	۱/۳۵-	۱/۱۱-	۰/۲۴	۱/۳۴-	۱/۰۸-	۰/۲۶	۱/۳۵-	۱/۱۶-	۰/۱۹
c	۱/۵۶	-	-	۱/۳۴-	-	-	۱/۳۴-	-	-	۱/۳۲-	-	-
d	۱/۵۰	۰/۷۶	۰/۷۴-	۱/۳۱-	- ۱/۱۰	۰/۲۱	۱/۳۱-	۱/۰۲-	۰/۲۹	۱/۳۳-	۱/۲۸-	۰/۰۵
e	۱/۴۶	-	-	۱/۳۴-	-	-	۱/۳۴-	-	-	۱/۳۸-	-	-
f	۱/۳۴	۰/۷۶	۰/۵۸-	۱/۳۱-	- ۱/۱۰	۰/۲۱	۱/۳۱-	۱/۰۲-	۰/۲۹	۱/۴۲-	۱/۲۸-	۰/۱۴
	N52/Ni			Ga42			Ga62			Ga63		
Mulliken charge	(G) ρ_1	(H) ρ_2	$\Delta\rho$	(G) ρ_1	(H) ρ_2	$\Delta\rho$	(G) ρ_1	(H) ρ_2	$\Delta\rho$	(G) ρ_1	(H) ρ_2	$\Delta\rho$
a	۱/۳۱-	۱/۱۹-	۰/۱۲	۱/۳۳	۱/۳۳	۰	۱/۳۲	۱/۲۹	۰/۰۶-	۱/۳۳	۱/۲۱	۰/۱۲-
b	۱/۳۵-	۰/۷۳-	۰/۶۲	۱/۳۵	۱/۱۵	۰/۲۰-	۱/۳۳	۱/۱۰	۰/۲۳-	۱/۴۰	۱/۰۸	۰/۳۲-
c	۱/۳۱-	۰/۹۳-	۰/۳۸	۱/۳۵	۱/۲۶	۰/۰۹-	۱/۴۹	۱/۱۶	۰/۳۳-	۱/۳۵	۱/۱۹	۰/۱۶-
d	۱/۳۱-	۰/۸۳-	۰/۴۸	۱/۳۵	۱/۱۹	۰/۱۶-	۱/۳۴	۱/۱۷	۰/۱۷-	۱/۳۱	۱/۱۴	۰/۱۷-
e	۱/۴۲-	۱/۰۵-	۰/۳۷	۱/۳۴	۱/۲۳	۰/۱۱-	۱/۳۵	۱/۱۹	۰/۱۶-	۱/۴۶	۱/۲۳	۰/۲۳-
f	۱/۴۳-	۰/۸۸-	۰/۵۵	۱/۴۷	۱/۲۳	۰/۲۴-	۱/۳۲	۱/۱۱	۰/۲۱-	۱/۳۲	۱/۲۱	۰/۱۱-