دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

بررسی تئوری خواص الکترونی نانو صفحات ستاره ای شکل بورنیتریدی در مقایسه با ساختارهای متداول آن

نگین داودیان

استاد راهنما:

دکتر سارا فخرایی

استاد مشاور:

دکتر سید احمد رضوی زاده اردکانی

اسفند ماه ۱۳۹۲

بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده علوم پایه

مرکز شیراز

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

بررسی تئوری خواص الکترونی نانو صفحات ستاره ای شکل بورنیتریدی در مقایسه با ساختارهای متداول آن

نگین داودیان

استاد راهنما:

دکتر سارا فخرایی

استاد مشاور:

دکتر سید احمد رضوی زاده اردکانی

اسفند ماه ۱۳۹۲

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه پیام نور استان فارس

دانشگاه پیام نور شیراز
باسمه تعالی

تاریخ : ۹۲/۱۲/۲۴
شماره : ۰۵/۱۶۲۷۷
پیوست :

صورتجلسه دفاع از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد

جلسه دفاع از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد **خانم نگین داودیان** دانشجوی رشته **شیمی فیزیک** به شماره دانشجویی **۹۰۰۰۱۴۳۶۵** با عنوان:

" بررسی تئوری خواص الکترونی نانوصفحات ستاره‌ای‌شکل بورنیتریدی در مقایسه با ساختارهای متداول آن"

با حضور هیات داوران در روز **شنبه** مورخ **۱۳۹۲/۱۲/۲۴** ساعت **۱۱** در محل ساختمان **غدیر دانشگاه پیام نور شیراز** برگزار شد و هیأت داوران پس از بررسی، پایان‌نامه‌ی مذکور را شایسته‌ی نمره به عدد ۱۹ به حروف نوزده تام با درجه عالی تشخیص داد.

ردیف	نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبه دانشگاهی	دانشگاه	امضاء
۱	دکتر سارا فخرایی	راهنما	استادیار	پیام‌نور خرامه	
۲	دکتر سیداحمد رضوی‌زاده	مشاور	استادیار	پیام‌نور شیراز	
۳	دکترسیدحبیب‌اله موسوی	داور	استادیار	پیام‌نور جهرم	
۴	آقای امیر اکبری	نماینده تحصیلات تکمیلی	مربی	پیام‌نور شیراز	

رئیس اداره‌ی تحصیلات تکمیلی

دانشگاه پیام نور مرکز شیراز
معاونت آموزشی و تحصیلات تکمیلی

شیراز- شهرک گلستان،بلوار دهخدا
قبل از نمایشگاه بین المللی
تلفن : ۶۲۲۲۲۵۵ - ۰۷۱۱
دورنگار : ۶۲۲۲۲۴۹ - ۰۷۱۱
صندوق پستی: ۱۳۶۸ - ۷۱۹۵۵
www.spnu.ac.ir
Email : admin@spnu.ac.ir

اینجانب **نگین داودیان** دانشجوی ورودی سال **۱۳۹۰** مقطع کارشناسی ارشد رشته **شیمی فیزیک** گواهی می نمایم چنانچه در پایان نامه خود از فکر ، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته ام با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و ماخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده ام . بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می دانم و جوابگوی آن خواهم بود .

دانشجو تائید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است .

نام و نام خانوادگی دانشجو نگین داودیان

تاریخ و امضاء ۹۲/۱۲/۲۴

اینجانب **نگین داودیان** دانشجوی ورودی سال **۱۳۹۰** مقطع کارشناسی ارشد رشته **شیمی فیزیک** گواهی می نمایم چنانچه بر اساس مطالب پایان نامه خود اقدام به انتشار مقاله ، کتاب ، و ... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما ، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله ، کتاب ، و ... و به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم .

نام و نام خانوادگی دانشجو نگین داودیان

تاریخ و امضاء ۹۲/۱۲/۲۴

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه مطعلق به دانشگاه پیام نور می باشد .

ماه و سال ۹۲/۱۲ . اسفند ۱۳۹۲

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم که همواره در طول حیات پربارشان از حمایت های بی دریغ آن ها بهره مند بوده ام و تقدیم به همه آنان که مرا علم آموختند.

به نام خالق یکتا

اکنون که برگ دیگری از صفحه زندگیم ورق خورده و مرحله دیگری از کسب علم و معرفت را پشت سر گذاشته ام، خدای متعال را شاکرم و سپاس می گویم که مرا لایق آموختن گردانید، چرا که بی لطف و عنایت آن یگانه بی همتا این مهم فراهم نمی شد.

از دو گوهر گرانمایه زندگیم، پدر و مادر عزیزم که اسوه ایثار و عشقند، سپاسگزارم و هزاران بار دستان پرمهرشان را می بوسم.

از استاد فرهیخته و فرزانه **سرکار خانم دکتر سارا فخرایی** که مساعدت‌های بی شماری به اینجانب داشتند و افتخار شاگردی ایشان فرصت بسیار ارزشمندی برای بنده بوده است کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از جناب آقای دکتر رضوی زاده اردکانی، استاد گرانقدرم که در طی مراحل مختلف تکمیل این فرآیند از وجود ارزشمندشان بهره بسیار بردم بی نهایت سپاسگزارم.

چکیده

در این پایان‌نامه به بررسی ماهیت نانو صفحات بور نیتریدی جدیدی می‌پردازیم که با حذف برخی از اتم‌های بور و نیتروژن بوجود می‌آیند. به این صورت که توسط برنامه‌های شیمی محاسباتی، پایدارترین ساختار الکترونی در سطح تئوری HF/6-31G* برای آنها محاسبه گردید و توزیع الکترونی ساختارهای مربوطه و خواص الکترونی در همین سطح برای ساختارهای جدید نانو صفحات بور نیتریدی محاسبه گردید و با ساختارهای نانو صفحات بور نیتریدی متداول مقایسه شد. نتایج به دست آمده نشان داد که ماهیت پیوندهای بین اتم‌های بور و نیتروژن از نوع جزئی کووالانسی- جزئی واندروالسی می‌باشد. در ساختار ستاره‌ای شکل، تراکم دانسیته الکترونی بر روی حلقه‌ها کاهش و بر روی خطوط اتصال دهنده حلقه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین شکاف انرژی ساختارها نشان داد که ساختار ستاره‌ای شکل C نارسانای الکتریکی بوده در حالی که ساختارهای A و B نیمه‌رسانای الکتریکی هستند که با تقارن ساختاری ملکول‌ها هم‌خوانی یکسانی دارد. توزیع بار الکتریکی به دست آمده در این نانو ساختارها نیز با روند حاصل از نتایج هدایت الکتریکی آنها هم‌خوانی خوبی دارد.

واژگان کلیدی: نانو صفحات بور نیتریدی، دانسیته الکترونی، توزیع الکترونی و خواص الکترونی، ماهیت پیوندها.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول : مبانی مکانیک کوانتومی

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲- معادله مستقل از زمان شرودینگر ٤

۱-۳- تئوری میدان خودسازگار هارتری – فاک (SCF)..... ۷

۱-۳-۱- توابع موج SCF و هارتری - فاک..... ۱۱

۱-۳- ۲- محدودیت‌های روش هارتری - فاک، همبستگی الکترونی ۱۲

۱-٤- محاسبات تک – نقطه ای ۱٤

۱-۵- فرکانس‌های ارتعاشی ملکولی..... ۱٤

۱-٦-مجموعه پایه..... ۱٦

۱-٦-۱- اوربیتال‌های نوع اسلیتر (STOs)..... ۱٦

۱-٦-۲- اوربیتال‌های نوع گوسین (GTOs) ۱۷

۱-٦-۳- مجموعه پایه‌های زتای دو گانه، زتای سه گانه و زتای چهارگانه..... ۱۸

۱-٦-٤- مجموعه پایه‌های ظرفیتی شکافته ۲۰

۱-٦- ۵- مجموعه پایه‌های پلاریزه..... ۲۱

۱-٦- ٦- مجموعه‌ی پایه‌های نفوذی..... ۲۳

فصل دوم : نگرشی بر نظریه‌های شیمی کوانتومی

۲-۱- نظریه اتم‌ها در ملکول‌ها (AIM) ۲۷

۲-۱-۱- مقدمه ۲۷

۲-۱-۲- اتم چیست؟ ۲۹

۲-۱-۳- پیوند چیست؟ ۳۳

۲-۱-٤ - مشخصات پیوند ٤۱

فصل سوم : محاسبات و نتایج

۳-۱- معرفی نانوساختارهای بورنیتریدی ٤۳

۳-۱-۱- تاریخچه ٤۳

۳-۱-۲- خواص و کاربرد ٤٤

۳ – ۲- روش محاسباتی ٤٥

۳-۲ -۱–بهینه سازی ساختارها ٤٦

۳-۲-۲-تجزیه و تحلیل AIM ٤۹

۳-۲-۲-۱- ساختارA ٥۱

۳-۲-۲-۲- ساختار B ٥۳

۳-۲-۲-۳- ساختارC ٥٥

۳- ۳– محاسبه شکاف انرژی و خواص رسانایی سه ساختار A، B و C ٥۷

۳-٤- بررسی اربیتال‌های ملکولی در سه ساختار A ، B و C ٦۱

۳-٤-۱- اربیتال های ملکولی ٦۳
۳-٤-۲- شناسایی اربیتال‌های ملکولی بر حسب خواص تقارنی آن‌ها ٦٤
۳-۵- توزیع بار الکتریکی در روش اتم‌ها در ملکول‌ها ۷۸
۳-٦-نتیجه‌گیری نهایی ۸۱
منابع ۸۲

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱ – نمایش مفهوم بخش های مجموعه پایه ی 3-21G.....۲۰

شکل ۱-۲ – مجموعه پایه $6\text{-}31G^{*}$ ۲۱

شکل ۱-۳ – مجموعه پایه $6\text{-}31G^{**}$ ۲۲

شکل۱-٤- منحنی مجموعه پایه های نفوذی.....۲٤

شکل ۱-۵- نمودار افزایش روش محاسباتی بر حسب افزایش توابع پایه ۲۵

شکل ۲-۱- توزیع فضایی چگالی الکترونی ملکول اتیلن ۳۰

شکل ۲-۲- سطح مرزی چگالی بار در ملکول اتیلن با استفاده از محاسبات AIM ۳۰

شکل۲-۳- نمایش خطوط مسیری که به هسته ها ختم می شود.....۳۲

شکل ۲-٤- نمایش مسیر پیوند.....۳۲

شکل ۲-۵- نمودارهای ملکولی (خطوط، چگالی الکترونی بیشینه را در ملکول های هیدروکربن نشان می دهند.).....۳٤

شکل ۲-٦- نمایش سه خطوط $\nabla\rho(r)$ که به نقطه ی بحرانی ختم شده و نشان دهنده ی سطح بین اتمی و طول پیوند می باشد.....۳۵

شکل ۲-۷- نمایش مسیر پیوند و انواع نقاط بحرانی ۳۸

شکل ۳-۱- ساختار نانو صفحات بور نیتریدی متداول(A) ٤۷

شکل ۳-۲- ساختار نانو صفحات بور نیتریدی حد واسط(B).....٤۷

شکل ۳-۳- ساختار نانو صفحات بور نیتریدی ستاره ای شکل (C).....٤٨

شکل ۳-٤- گراف AIM برای ساختار A ٥٠

شکل ۳-٥- گراف AIM برای ساختار B.....٥٠

شکل ۳-٦- گراف AIM برای ساختار C.....٥١

شکل ۳-۷- نحوه قرار گیری ترازها، نوارها و گاف انرژی.....٥٨

شکل۳-۸- نمایش توزیع بار الکتریکی در ساختار A.....٨٠

شکل۳-۹- نمایش توزیع بار الکتریکی در ساختار B.....٨٠

شکل۳-۱۰- نمایش توزیع بار الکتریکی در ساختار C.....٨٠

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ۲-۱- انواع نقاط بحرانی (نام کامل، علامت اختصاری، انحناها، (r,s)).....۳۸

جدول ۲-۲- تشخیص نوع پیوند با توجه به توصیفگرهای AIM ٤١

جدول ۳-۱- طول پیوندهای متناظر با نقاط ۹-۱ معرفی شده در ساختارهای A ، B و C.....٤٨

جدول ۳-۲- مقادیر توصیفگرهای مربوط به نقاط بحرانی ۹-۱ در ساختار A.....٥٢

جدول ۳-۳- توصیف گرهای مربوط به نقاط بحرانی ۹-۱ در ساختار B ٥٣

جدول ۳-٤- خواص مربوط به نقاط بحرانی ۹-۱ در ساختارC.....٥٥

جدول ۳-٥- سطح انرژی اربیتال های HOMO و LUMO برای ساختار A بر حسب هارتری ٦٠

جدول ۳-٦- سطح انرژی اربیتال های HOMO و LUMO برای ساختار B بر حسب هارتری ٦٠

جدول ۳-۷- سطح انرژی اربیتال های HOMO و LUMO برای ساختار C بر حسب هارتری ٦١

جدول ۳-۸- مقادیر شکاف انرژی HOMO و LUMO بر حسب الکترون ولت برای سه ساختار A، B و C ٦١

جدول ۳-۹- اربیتال π برای ساختار A ٦٦

جدول ۳-۱۰- اربیتال π برای ساختار B.....٧١

جدول۳-۱۱- اربیتال π برای ساختارC ٧٥

فصل اول

مبانی مکانیک کوانتومی

۱–۱– مقدمه

کاربرد اصول مکانیک کوانتومی در مسائل شیمی، عرصه علم شیمی را بسیار متحول ساخته است.

اصول و قواعد مکانیک کوانتومی، پایه‌های دقیقی را جهت پیش‌بینی خواص شیمیایی قابل رویت، طرح کرده است. اصول موضوعه[1] بنیادی مکانیک کوانتومی بیان می‌کند که سیستم‌های میکروسکوپی می‌توانند بوسیله‌ی توابع موج (Ψ)، که به طور کلی تمام خواص فیزیکی سیستم را مشخص می‌کند، توصیف گردند. به طور ویژه عملگرهای مختص به هر کمیت فیزیکی قابل مشاهده وجود دارند که در هنگام به کار رفتن تابع موج[2]، توانایی پیش‌بینی یک مقدار معین و یا گسترده‌ای از قبیل کمیت‌های برداری و نرده‌ای و غیره را فراهم می‌آورند.

تئوری کوانتومی در طی نیمه‌ی اول قرن بیستم به واسطه‌ی تلاش‌های بسیاری از دانشمندان توسعه داده شده است. در سال ۱۹۲۹، شرودینگر[3] مکانیک موج، تابع موج و معادله‌ی دیفرانسیلی موج را معرفی کرده که زیر بنای یافته‌های امروزی و مدل‌سازی ریاضی را جهت مطالعه پدیده‌ی کوانتوم، مورد بررسی قرار داده است.

ملکول‌ها به عنوان الکترون‌هایی که هسته‌هایی دارای بار مثبت را احاطه کرده‌اند، در نظر گرفته می‌شوند. مهم‌ترین نیروی فیزیکی در پدیده‌های شیمیایی نیروی کولنی بین ذرات باردار می‌باشد. جاذبه کولنی بین این دو نوع ذره، پایه و اساس اتم‌ها و ملکول‌ها را تشکیل می‌دهد. پتانسیل بین این دو ذره با بارهای q_i و q_j که به میزان r_{ij} از یکدیگر فاصله دارند بوسیله‌ی معادله‌ی (۱–۱) داده می‌شود.

[1] Postulate
[2] Wave Function
[3] Schrödingr

$$V_{ij} = V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad (۱-۱)$$

علاوه بر پتانسیل برهم‌کنش، یک معادله نیز جهت توصیف دینامیک‌های سیستم مورد نیاز است. جهت توصیف اینکه چگونه سیستم طی واکنش‌های شیمیایی در طول زمان متحول می‌شود. در عرصه مکانیک کلاسیک، این معادله قانون دوم نیوتن[1] می‌باشد.

$$F = ma \qquad (۱-۲)$$

که F نیرو، a جاذبه، r بردار مکان و m جرم ذره می‌باشد.

$$-\frac{dv}{dr} = m\frac{d^2r}{dt^2} \qquad (۱-۳)$$

که v پتانسیل بر هم کنش و t زمان می باشد.

الکترون‌ها ذرات بسیار سبکی هستند که نمی‌توانند توسط مکانیک کلاسیک توصیف شوند. الکترون‌ها هر دو خصوصیات موج و ذره را نشان می‌دهند و بایستی بر حسب تابع موج ψ توصیف گردند.

معادله مکانیک کوانتومی بر طبق قانون دوم نیوتن برای این ذرات میکروسکوپی، معادله وابسته به زمان شرودینگر[2] می‌باشد (ħ، ثابت پلانک[3] تقسیم بر 2π می‌باشد).

$$\hat{H}\psi = i\hbar\frac{\delta\psi}{\delta t} \qquad (۱-۴)$$

[1] Newton
[2] Time DependentSchrödinger Equation
[3] Plank

زمانی که عملگر هامیلتونین[1] $\hat{H}$، مستقل از زمان می‌باشد، وابستگی زمانی تابع موج می‌تواند به صورت یک تابع زمانی ساده جدا شود.

$$\hat{H}(r,t) = \hat{H}(r) \qquad (۵-۱)$$

$$\Psi(\mathrm{r},\mathrm{t}) = \psi(\mathrm{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{iEt}/\hbar} \qquad (۶-۱)$$

$$\hat{H}(r)\psi(\mathrm{r}) = \mathrm{E}\psi(\mathrm{r}) \qquad (۷-۱)$$

معادله مستقل از زمان شرودینگر، دو گانگی ذره ـ موج را تفسیر می‌کند که مربع تابع موج احتمال یافتن یک ذره در یک نقطه معین را امکان پذیر می‌سازد [۱].

۱-۲- معادله مستقل از زمان شرودینگر

انرژی‌ها و توابع موج برای یک حالت ایستا و ساکن به وسیله‌ی حل معادله مستقل از زمان شرودینگر به دست می‌آید [۲].

$$\hat{H}\psi = \mathrm{E}\psi \qquad (۸-۱)$$

در این معادله $\hat{H}$ عملگر هامیلتونین است و همچنین E عملگر انرژی می‌باشد که شامل انرژی‌های جنبشی و پتانسیل هسته‌ها و الکترون‌هاست. که مشابه انرژی جنبشی کلاسیک ذرات و برهم کنش‌های الکترواستاتیکی کولنی بین هسته‌ها و الکترون‌ها می‌باشد.

[1] Hamiltonian

ψ یک تابع موج است که یکی از حل‌های معادله‌ی ویژه‌ی مقدار به شمار می‌آید. این تابع موج به مختصات الکترون‌ها و هسته‌ها بستگی دارد. هامیلتونین از سه قسمت تشکیل شده: انرژی جنبشی هسته‌ها، انرژی جنبشی الکترون‌ها و انرژی پتانسیل کولنی هسته‌ها و الکترون‌ها.

بنابراین در معادله‌ی شرودینگر:

$$\hat{H}\psi_{e,n} = E\psi_{e,n} \qquad (۹-۱)$$

در معادله بالا $\psi_{e,n}$ نشان دهنده این است که تابع موج به مختصات الکترون‌ها و هسته‌ها بستگی دارد.

که:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,n} \qquad (۱۰-۱)$$

در این معادله $\hat{T}_n$ انرژی جنبشی هسته‌ها، $\hat{T}_e$ انرژی جنبشی الکترون‌ها و $\hat{V}_{e,n}$ انرژی پتانسیل کولنی الکترون‌ها و هسته‌ها را نشان می‌دهند. در حل معادله‌ی شرودینگر، معمولا چهار تقریب (نه الزاماً) وجود دارد:

۱- مستقل از زمان بودن: ما به دنبال حالت‌هایی هستیم که در زمان ثابت هستند.

۲- ناچیز بودن اثرات نسبیتی: این امر تنها زمانی ممکن می‌شود که سرعت الکترون‌ها به سرعت نور نزدیک شود. که این حالت تنها در اتم‌های سنگین با بار هسته‌ای بسیار زیاد رخ می‌دهد.

۳- تقریب اوربیتالی: الکترون‌ها در مناطق معینی از فضا قرار می‌گیرند.

٤- تقریب بورن – اپنهایمر، تفکیک توابع موج الکترون‌ها و هسته‌ها را بیان می‌کند.