

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه رازی است.



دانشگاه رازی

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته فیزیک
گرایش حالت جامد

عنوان پایان نامه

بررسی خواص الکترونی جذب اتم های لیتیوم و سدیم بر روی برش های گرافنی

استاد راهنما:

دکتر علی فتحعلیان

نگارش:

مینا رشیدی

مهر ۱۳۹۲

تشکر و سپاس

از استاد راهنمای گرامی آقای دکتر علی فتحعلیان، مراتب سپاس را به عمل می آورم.
از جناب آقای دکتر حامد رضایا و دکتر حمزه موسوی که به عنوان داور داخلی، زحمت قرائت پایان نامه و حضور در جلسه دفاع را بر عهده گرفتند، تشکر میکنم.
از دوست گرامی آقای جعفر جلیلیان که در این مسیر همواره راهنمای من بوده اند سپاسگزارم.
پدر و مادر بزرگوار، مهربان و صبورم که همواره حامی و پشتیبان من بودند و هرچه را دارم بعد از خداوند مدیون ایشان هستم.
با آرزوی موفقیت برای تمام کسانی که مرا صادقانه در این دوره همراهی کرده و از هیچ کمکی فروگذار نکردند.

تقدیم بہ

پدر و مادر عزیزم

چکیده

در میان نانومواد، نانوساختارهای بر پایه ی کربن به علت خواص جالب توجه اتم کربن توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این میان گرافن و مشتقات آن به علت ویژگی های منحصر به فرد الکترونی، مغناطیسی و غیره مورد توجه قرار دارند. در این پروژه به بررسی خواص الکترونی جذب فلزات لیتیوم و سدیم بر روی برش های گرافنی می پردازیم. نهایتاً به منظور بررسی اوربیتال های مولکولی یک برش گرافنی که در لبه ی آن اتم هیدروژن به طور جزئی و کلی واقع شده است را مورد مطالعه قرار داده ایم. به منظور حل کوانتومی دستگاه های بس ذره ای از کد محاسباتی wien2k و برای بررسی اوربیتال های مولکولی در برش از نرم افزار گوسین بهره جسته ایم. می دانیم گرافن یک بلور شبه فلز است که خاصیت فرومغناطیسی ندارد و وقتی عمل جذب اتم های لیتیوم و سدیم بر روی آن صورت گرفت مشاهده کردیم که بر روی سطح فرمی چگالی حالت ایجاد شده است. هم چنین گاف انرژی در نوار ظرفیت به وجود آمد. انتظار داشتیم به علت اینکه برش های گرافنی نسبت به لایه ی گرافنی در دو بعد محدود شده خواص آن تغییر کند که همین اتفاق رخ داد. در اثر برش گرافن دیدیم که چگالی ابر الکترونی و چگالی حالات در دو کانال اسپینی بالا و پایین با هم برابر نیستند بنابراین خاصیت فرو مغناطیسی به وجود آمد. در اکثر حالت ها در کانال اسپینی بالا خاصیت فلزی و در کانال اسپینی پایین خاصیت نیمه رسانایی به وجود آمد. که ایجاد این خاصیت بیشتر تحت تاثیر اتم های کربن واقع در لبه و وجود پیوندهای آویزان است. سپس بر روی برشها فلزات لیتیوم و سدیم جذب شد با بررسی چگالی ابر الکترونی در هر برش متوجه شدیم چگالی اطراف اتم های لیتیوم و سدیم بیشتر از اتم های کربن است که به علت خاصیت الکتروپوزیتیوی فلزات در گروه اول است. ضمناً به منظور بررسی دقیقتر سهم اوربیتال ها در چگالی حالات ایجاد شده را بررسی کردیم در اکثر حالت ها متوجه شدیم که اوربیتال P مشارکت بیشتری در ایجاد چگالی حالت در سطح فرمی دارد. با قرار دادن اتم های هیدروژن به طور کلی خاصیت مغناطیسی در برش به علت نبود پیوندهای آویزان از بین رفت. در حالیکه در جذب جزئی خاصیت مغناطیسی پابرجاست. هم چنین با مشاهده اوربیتالهای مولکولی در لبه متوجه تمایل چگالی ابر الکترونی به سمت اتم های کربن واقع در لبه شدیم. پس به طور کلی نتیجه می گیریم با برش گرافن و ایجاد تغییرات مختلف در آنها می توانیم به خواص الکترونی متنوعی در این زمینه دست پیدا کنیم.

- ۲۹-۳-۲ تقریب بورن اپنهايمر(بی دررو).....
- ۳۰-۴-۲ رهیافت تابع موج.....
- ۳۰-۱-۴-۲ روش هارتری.....
- ۳۱-۲-۴-۲ روش هارتری - فوک.....
- ۳۲-۵-۲ رهیافت تابعی چگالی.....
- ۳۳-۱-۵-۲ مدل توماس - فرمی.....
- ۳۶-۲-۵-۲ مدل توماس - فرمی - دیراک.....
- ۳۶-۳-۵-۲ نظریه ی تابع چگالی.....
- ۳۷-۱-۳-۵-۲ قضایای هوهنبرگ - کان.....
- ۴۰-۲-۳-۵-۲ معادلات کوهن - شم.....
- ۴۲-۶-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA):.....
- ۴۳-۷-۲ تقریب چگالی موضعی اسپینی ($LSDA$).....
- ۴۳-۸-۲ تقریب ($LDA + C$).....
- ۴۴-۹-۲ تقریب ($LDA + U$).....
- ۴۴-۱۰-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA).....
- ۴۶-۱۱-۲ نظریه تابع چگالی وحل معادلات تک ذره ای کوهن - شم.....
- ۴۸-۱-۱۱-۲ روش موج تخت.....
- ۴۹-۲-۱۱-۲ روش امواج تخت بهبود یافته APW
- ۵۱-۳-۱۱-۲ روش موج تخت بهبود یافته ی خطی ($LAPW$): (روش امواج تخت بهبود یافته با استفاده از اوربیتال های موضعی).....
- ۵۲-۴-۱۱-۲ روش موج تخت بهبود یافته ی خطی به همراه مدار موضعی: ($LAPW + LO$).....
- ۵۳-۵-۱۱-۲ روش $FP-LAPW$

فصل سوم: مروری بر برخی تحقیقات به عمل آمده در این زمینه

- ۵۵-۱-۳ مقدمه.....
- ۵۵-۲-۳ روشهای تهیه برش گرافنی:.....
- ۵۷-۳-۳ بررسی تاثیر دو نقص SW و 585 بر روی برش گرافنی و ویژگی اپتیکی بزرگ غیر خطی.....
- ۶۰-۴-۳ پایداری و دینامیک خلا در برش های گرافنی.....
- ۶۵-۵-۳ تحلیل حالت پایه مولکولهای مغناطیسی نانوغرافنی با تغییر در لبه.....

فصل چهارم: بررسی خواص الکترونی جذب فلزات سدیم ولیتیوم بر روی گرافن و برش های گرافنی

۶۹	۱-۴- مقدمه
۶۹	۲-۴- معرفی برنامه <i>WIEN2K</i>
۷۰	۳-۴- معرفی برنامه ی <i>Gaussian</i>
۷۱	۴-۴- روش های محاسباتی
۷۱	۵-۴- پارامتر شبکه ی تعادلی
۷۱	۶-۴- مدول حجمی
۷۲	۷-۴- بهینه سازی پارامتر های محاسباتی
۷۳	۲-۷-۴- پارامتر <i>RMT*KMAX</i>
۷۳	۳-۷-۴- انرژی قطع تابع موج
۷۴	۸-۴- بررسی خواص الکترونی گرافن
۷۶	۱-۸-۴- بررسی خواص الکترونی گرافن با جذب یک اتم سدیم بر روی ابر یاخته ی آن
۷۹	۲-۸-۴- بررسی خواص الکترونی جذب دو اتم سدیم بر روی گرافن
۸۲	۳-۸-۴- بررسی خواص الکترونی گرافن با جذب یک اتم لیتیوم در ابر یاخته ی آن
۸۴	۴-۸-۴- بررسی خواص الکترونی گرافن با جذب دو اتم لیتیوم در ابر یاخته ی آن
۸۶	۹-۴- خواص الکترونی برش های گرافنی
۸۷	۱-۹-۴- بررسی خواص الکترونی برش گرافنی ۱۳ اتمی در حالت ساده
۹۱	۲-۹-۴- بررسی خواص الکترونی برش گرافنی ۱۳ اتمی به همراه جذب اتم لیتیوم
۹۷	۳-۹-۴- بررسی خواص الکترونی برش گرافنی ۱۶ اتمی در حالت ساده
۱۰۱	۴-۹-۴- بررسی خواص الکترونی برش گرافنی ۱۶ اتمی به همراه جذب اتم لیتیوم بر روی آن
۱۰۶	۵-۹-۴- بررسی خواص الکترونی برش گرافنی ۱۶ اتمی به همراه جذب اتم سدیم بر روی آن
۱۱۰	۶-۹-۴- بررسی اوربیتال های مولکولی برش ۱۴ اتمی به همراه جذب سدیم و لیتیوم بر روی آنها
۱۱۶	منابع

فهرست اشکال

شکل	صفحه
شکل ۱-۱: الف) ساختار هندسی الماس (ب) اوربیتالهای اتم کربن در ساختار الماس را نشان می دهد که پیوند های قوی سیگما تشکیل داده و زاویه ی بین آنها ۱۰۹ درجه است.....	۵
شکل ۱-۲: ساختار گرافیت.....	۶
شکل ۱-۳: ساختار فولرن و شباهت آن با توپ فوتبال.....	۸
شکل ۱-۴: الف) شبکه ی لانه زنبوری گرافن که در آن \bar{a}_1 و \bar{a}_2 بردارهای پایه شبکه ، δ ها اندازه ی اولین همسایگان اتم کربن است. ب) شبکه وارون گرافن که \bar{b}_1 و \bar{b}_2 بردارهای پایه ی شبکه در فضای وارون و K و K - دونقطه ی تقارنی در فضای وارون می باشد.....	۸
شکل ۱-۵: الف) ساختار گرافن (ب) اوربیتالهای اتم کربن در ساختار گرافن را نشان میدهد. سه اوربیتال آن بازویی ۱۲۰ درجه نسبت به هم پیوندهای (σ) را تشکیل داده که روی یک سطح قرار میگیرد. الکترون چهارم که در اوربیتال عمود بر صفحه ی گرافنی ($2p_z$) قرار میگیرد پیوند های (π) را شکل میدهد.....	۱۰
شکل ۱-۷: حالت های مختلف نانولوله های کربنی.....	۱۲
شکل ۱-۸: ساختار ورقه ی گرافن و بردار کایرال.....	۱۳
شکل ۱-۹: الف) پیچش صفحه ی گرافنی و تبدیل آن به نانولوله ی کربنی (ب) نانولوله های کربنی تک دیواره و چند دیواره.....	۱۵
شکل ۱-۱۰: باتری جدید با گرافن.....	۲۰
شکل ۱-۱۱: نمای شماتیک از یک سل باتری لیتیم یون.....	۲۲
شکل ۱-۱۴: نمایی کلی از باتری سدیم - یون.....	۲۵
همانگونه که در بخش قبل گفته شد بررسی ویژگی های یک دستگاه بس ذره ای به مجموعه ای از معادلات تک ذره ای معروف به معادلات کوهن - شم می انجامد.....	۴۷
شکل (۱-۲) نمایش تقسیم بندی فضای داخل بلور توسط کرات موافین-تین.....	۵۰
شکل (۱-۳): برش گرافن.....	۵۷
شکل ۳-۲ انواع ساختارهای مختلف PHA.....	۵۷
شکل (۳-۳) : از سمت چپ به ترتیب ساختار کامل PAH، ساختار نقص دار با نقص SW و ساختار نقص دار با نقص 585.....	۵۸
شکل (۳-۴): جانشینی گروه های مختلف NO_2 و NH_2 در فواصل مختلف کوتاه (S) و بلند (L) نسبت به محل نقص ها.....	۵۸
شکل (3-5): برش های گرافنی ریلکس شده با خلا در میانه ی برش (a). C_{52} (b). C_{69} (c). C_{88} (d). C_{103} (e). C_{116} (f)، ساختار ریلکس شده ی برش C_{88} با یک خلا در لبه. تصویر برش ها با چرخش ۹۰ درجه حول محور X در صفحه ی برش نیز نشان داده شده است.....	۶۱
شکل (3-6): (a) گذار خلا در حالات مختلف برای برش C_{116} . (b-d) ساختار های موضعی خلا (b): حالت ۵/۹ (C): حالت گذار. (d): حالت اسپيرو.....	۶۳
شکل (3-7): تغییرات انرژی به صورت تابعی از مختصات واکنش (reaction coordinate) برای گذار خلا بین همسایه های حالت خلا 5/9.....	۶۴

- شکل (۳-۸): برش های گرافنی با ۱۳ اتم و ۱۴ اتم کربن واتمهای هیدروژن در لبه ۶۵
- شکل (۳-۹): چگالی اسپینی برای دو حالت بالا و پایین در برش گرافنی ۱۴ اتمی ۶۶
- شکل (۳-۱۰): تغییر طول پیوند کربن-کربن در اثر گذار از حالت اسپینی اقلیت (سمت چپ) به حالت اسپینی اکثریت (سمت راست) ۶۷
- شکل (۴-۱): یاخته ی بسیط گرافن که در آن دو اتم کربن وجود دارد. در سمت چپ یاخته ی ویگنر - سایتز نیز نمایش داده شده است. ۷۲
- شکل (۴-۲): منحنی چگالی حالات کل مربوط به الکترون های با اسپین بالا و پایین در گرافن تک لایه ۷۴
- شکل (۴-۳): منحنی چگالی حالات های الکترونی مربوط به: (الف) اوربیتال های s و p اتم های کربن در گرافن. (ب) P_x و P_y اتم های کربن در گرافن ۷۵
- شکل (۴-۴): ساختار نواری (سمت چپ)، بزرگنمایی اطراف سطح فرمی (سمت راست بالا) و منطقه ی اول بریلوئن در گرافن (سمت راست پایین) ۷۶
- شکل (۴-۵): جذب اتم سدیم بر روی گرافن تک لایه ۷۶
- شکل (۴-۶): چگالی الکترونی در اطراف اتم سدیم واتمهای پیوندی کربن. سمت راست: بازویه ی قائم نسبت به صفحه ی مولکول سمت چپ: با زاویه ی صفر درجه نسبت به صفحه ای که مولکول در آن قرار دارد. ۷۷
- شکل (۴-۷): نمودار چگالی حالات کل بلور در جذب یک اتم سدیم در ابر یاخته ی گرافن ۷۷
- شکل (۴-۸): نمودار چگالی حالات (الف): اتم کربن پیوندی (ب): اتم کربن غیر پیوندی ۷۸
- شکل (۴-۹): نمودار چگالی حالات. اتم سدیم و اوربیتال های آن (بالا) و زیر اوربیتال های اوربیتال p (پایین) در مورد جذب یک اتم سدیم بر روی ابر یاخته ی گرافن ۷۹
- شکل (۴-۱۰): جذب دو اتم سدیم بر روی ابر یاخته ی گرافن ۷۹
- شکل (۴-۱۱): چگالی ابر الکترونی در اطراف اتم های کربن و سدیم ۸۰
- شکل (۴-۱۲): نمودار چگالی حالات کل بلور در مورد جذب دو اتم سدیم در ابر یاخته ی گرافن ۸۰
- شکل (۴-۱۳): نمودار چگالی حالات مربوط به (الف): اتم کربن پیوندی و اوربیتال های آن. (ب): اتم کربن غیر پیوندی و اوربیتال های آن ۸۱
- شکل (۴-۱۴): نمودار چگالی حالات اتم سدیم و اوربیتال های آن ۸۱
- شکل (۴-۱۵): جذب یک اتم لیتیوم در ابر یاخته ی گرافن ۸۲
- شکل (۴-۱۶): چگالی ابر الکترونی در اطراف اتم های کربن و لیتیوم ۸۲
- شکل (۴-۱۷): نمودار چگالی حالات گرافن تک لایه با جذب یک اتم سدیم بر روی آن ۸۳
- شکل (۴-۱۸): نمودار چگالی حالات اتم کربن پیوندی و اوربیتال های آن. (ب): نمودار چگالی حالات اتم کربن غیر پیوندی و اوربیتال های آن ۸۳
- شکل (۴-۱۹): نمودار چگالی حالات اتم لیتیوم و اوربیتال های آن ۸۴
- شکل (۴-۲۰): جذب دو اتم لیتیوم بر روی ابر یاخته ی گرافن ۸۴
- شکل (۴-۲۱): چگالی ابر الکترونی در اطراف اتم های کربن و لیتیوم. (سمت راست): با زاویه ی قائم نسبت به صفحه ملکول. (سمت چپ): با زاویه ی صفر درجه نسبت به سطح ملکول ۸۴
- شکل (۴-۲۲): نمودار چگالی حالات گرافن تک لایه با جذب دو اتم لیتیوم بر روی آن ۸۵
- شکل (۴-۲۳): نمودار چگالی حالات (الف): اتم کربن پیوندی و اوربیتال های آن. (ب): نمودار چگالی حالات اتم کربن غیر پیوندی و اوربیتال های آن ۸۵
- شکل (۴-۲۴): نمودار چگالی حالات اتم لیتیوم و اوربیتال های آن ۸۶

- شکل (۴-۲۵): شکل سیستم‌های کوانتومی با اندازه های مختلف ونمودار چگالی حالات آن ۸۷
- شکل (۴-۲۶): برش گرافنی ۱۳ اتمی ۸۸
- شکل (۴-۲۷): چگالی ابر الکترونی در اطراف اتم های واقع در برش ۱۳ اتمی ۸۸
- شکل (۴-۲۸): نمودار چگالی حالت کل برش ۱۳ اتمی ۸۹
- شکل (۴-۲۹): نمودار چگالی حالات اتم کربن (الف): واقع در لبه ی برش (ب): واقع در مرکز برش ۹۰
- شکل ۴-۳۰: نمودار چگالی حالات زیر اوربیتال های اوربیتال p (الف): در اتم کربن واقع در لبه (ب): در اتم کربن مرکزی ۹۱
- شکل ۴-۳۱: برش گرافنی ۱۳ اتمی به همراه جذب اتم لیتیوم بر روی آن ۹۱
- شکل (۴-۳۲): چگالی ابر الکترونی در اطراف اتم های واقع در برش ۱۳ اتمی به همراه جذب لیتیوم بر روی آن (الف): با زاویه ی صفر درجه نسبت به سطح مولکول (ب): با زاویه ی ۹۰ درجه نسبت به سطح مولکول ۹۲
- شکل (۴-۳۳): نمودار چگالی حالات کل برش گرافنی ۱۳ اتمی با جذب اتم لیتیوم بر روی آن ۹۳
- شکل (۴-۳۴): نمودار چگالی حالات اتم کربن واقع در لبه (الف): با اتم لیتیوم پیوند برقرار کرده (ب): با اتم لیتیوم پیوندی برقرار نکرده است ۹۴
- شکل (۴-۳۶): نمودار چگالی حالات زیر اوربیتال های اوربیتال p برای (الف): اتم کربن پیوندی (ب): برای اتم کربن غیر پیوندی ۹۵
- شکل (۴-۳۶): نمودار چگالی حالات اتم کربن مرکزی که با اتم لیتیوم پیوند برقرار کرده است (الف): زیر اوربیتال های اوربیتال p (ب): چگالی حالت کل و اوربیتال های تشکیل دهنده آن ۹۵
- شکل (۴-۳۷): (الف) نمودار چگالی حالات زیر اوربیتال های اوربیتال p در اتم لیتیوم (ب): اتم لیتیوم و اوربیتال های آن ۹۶
- شکل (۴-۳۸): برش ۱۶ اتمی گرافن ۹۷
- شکل (۴-۳۹): چگالی ابر الکترونی (الف): در الکترونهای پیوند (b) (ب): الکترونهای پیوند (II) ۹۷
- شکل (۴-۴۰): نمودار چگالی حالات کل برش ۱۶ اتمی ۹۸
- شکل (۴-۴۱): نمودار چگالی حالات اتم های کربن واقع در لبه ی زیگزاگ، آرمچیر، و میانه ی برش ۹۹
- شکل (۴-۴۲): نمودار چگالی حالات زیر اوربیتال های اتم های کربن در سه حالت فوق ۱۰۰
- شکل (۴-۴۳): برش گرافنی ۱۶ اتمی به همراه جذب فلز لیتیوم ۱۰۱
- شکل (۴-۴۴): چگالی ابر الکترونی در اطراف اتم های برش ۱۶ اتمی ۱۰۲
- شکل (۴-۴۵): نمودار چگالی حالات کل برش ۱۶ اتمی به همراه جذب اتم لیتیوم بر روی آن ۱۰۲
- شکل (۴-۴۶): نمودار چگالی حالات (الف): اتم لیتیوم و اوربیتال های آن (ب): زیر اوربیتال های اتم لیتیوم ۱۰۳
- شکل (۴-۴۷): نمودار چگالی حالات بر حسب انرژی (الف) اتم کربن واقع در لبه که با اتم لیتیوم پیوند برقرار کرده است (ب) اتم کربن واقع در لبه که با اتم لیتیوم پیوندی برقرار نکرده است (ج) اتم کربن واقع در میانه ی برش که با اتم لیتیوم پیوند برقرار کرده است ۱۰۴
- شکل (۴-۴۸): نمودار چگالی حالات (الف): اتم کربن لبه پیوندی با اتم لیتیوم (ب): اتم کربن لبه غیر پیوندی با اتم لیتیوم (ج): اتم کربن مرکزی پیوندی با اتم لیتیوم ۱۰۵
- شکل (۴-۵۰): برش ۱۶ اتمی گرافن به همراه جذب اتم سدیم بر روی آن ۱۰۶
- شکل (۴-۵۱): چگالی بار الکتریکی در اطراف اتم های کربن و لیتیوم واقع در برش ۱۶ اتمی ۱۰۶
- شکل (۴-۵۲): نمودار چگالی حالات کل برش ۱۶ اتمی به همراه اتم سدیم ۱۰۷

- شکل (۴-۵۳) نمودار چگالی حالات اتم کربن (الف): غیر پیوندی واقع در لبه. (ب): غیر پیوندی مرکزی. (ج): پیوندی با سدیم. ۱۰۸
- شکل (۴-۵۴): نمودار چگالی حالات زیر اوربیتال های اوربیتال p در اتم کربن در موقعیت های مختلف. ۱۰۹
- نمودار چگالی حالات اتم سدیم و اوربیتال های آن هم در شکل (۴-۵۵) آمده است. ۱۰۹
- شکل (۴-۵۶) (الف): نمودار چگالی حالات اتم سدیم و اوربیتال های آن. (ب): زیر اوربیتال های اوربیتال p. ۱۱۰
- شکل (۴-۵۷): برش های گرافنی ۱۴ اتمی با لبه های هیدروژنه و جذب فلزات لیتیوم و سدیم بر روی آنها. ۱۱۱
- شکل (۴-۵۸) الف: گاف HOMO-LUMO در ملکول $C_{14}H_7$ (ب) طرح اوربیتال های ملکولی در لایه های HOMO-LUMO. ۱۱۱
- شکل (۴-۵۹) الف: گاف HOMO-LUMO و طرح اوربیتال های ملکولی در لایه های HOMO-LUMO. ۱۱۳
- شکل (۴-۶۰): جذب مادون قرمز در مولکول $C_{14}H_{10}$. ۱۱۳
- شکل (۴-۶۱) الف: اوربیتال ملکولی و گاف HOMO-LUMO در ملکول $C_{14}H_{10}$ به همراه جذب لیتیوم. ۱۱۳
- شکل (۴-۶۲) الف: اوربیتال ملکولی و گاف HOMO-LUMO در ملکول $C_{14}H_{10}$ به همراه جذب سدیم. ۱۱۴

فهرست جداول

صفحه	جدول
۵۹	جدول (۱-۳): محاسبات به عمل آمده در مورد کمیت های مختلف برش های کامل و نقص دار

فصل اول

مقدمه ای بر نانوفناوری

۱-۱- نانو فناوری

پیشوند نانو در عبارت "نانوفناوری" به معنی یک میلیارد است. نانوفناوری با ساختارهای مختلف ماده که دارای ابعادی از مرتبه یک میلیارد هستند سر و کار دارد. مواد با ابعاد نانو دارای خواص متفاوتی در مقایسه با انواع مولکولی و ساختارهای توده‌ای حالت جامد هستند. تغییرات مهم در رفتار مواد در اثر کوچک شدن ابعاد به واسطه‌ی ظهور پدیده‌های جدید ایجاد می‌شوند. اگر بتوانیم اندازه و شکل مواد را کنترل کنیم، خواهیم توانست خصوصیات مواد و عملکرد قطعاتی را که هم اکنون می‌سازیم بهبود دهیم. مهارت مورد نظر در این تکنولوژی، دستکاری اتم‌ها به طور جداگانه و جای دادن دقیق آنها در مکانی است که برای رسیدن به ساختار دلخواه و ایده‌آل مورد نظر می‌باشد. بازده پیش بینی شده برای تسلط بر این تکنولوژی بسیار فراتر از موفقیت‌هایی است که تاکنون انسان بدان‌ها نائل گشته است. کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه (در حدود ۳۰ کشور)، برنامه‌هایی را در سطح ملی برای پشتیبانی از فعالیت‌های تحقیقاتی و صنعتی نانو تکنولوژی تدوین و اجرا می‌نمایند. زیرا نانو تکنولوژی به عنوان انقلابی در شرف وقوع، آینده اقتصادی کشورها و جایگاه آنها در جهان را تحت تأثیر جدی قرار خواهد داد و این مسأله در این کشورها توسط صاحب نظران و محققان تبیین شده و برای مدیران اجرایی به صورت یک امر شفاف و قطعی درآمده است. دلایل اساسی ضرورت ورود به عرصه نانو تکنولوژی عبارتند از: تأثیر اساسی نانو تکنولوژی در رشد و پیشرفت بسیاری از فن‌آوری‌ها، تأثیر نانو تکنولوژی بر امنیت جهانی، شکل‌گیری بازارهای بسیار بزرگ، در بخش دارو نیز پیش بینی شده است تا ۱۰ الی ۱۵ سال آینده نیمی از این صنعت متکی بر نانو تکنولوژی خواهد بود که خود نیاز به وسایل تزریق جدید و آموزش‌های پزشکی روزآمد خواهد داشت یا در مورد مواد شیمیایی، فقط ذکر بازار ۱۰۰ میلیارد دلاری کاتالیست‌ها که تا ۱۰ سال آینده به طور کامل متکی بر کاتالیست‌های نانو ساختاری خواهد بود برای نشان دادن اهمیت بحث کافی است.

۱-۱-۱- تاریخچه

مشخص نیست که بشر از چه هنگامی به مزیت استفاده از موادی با اندازه‌هایی از مرتبه نانو پی برده است. مشهور است که در قرن چهارم میلادی شیشه سازان رومی از این فناوری در ساخت شیشه‌ها استفاده می‌کرده اند که یک اثر باقیمانده از این دوران جام *Lycurgus* نام دارد. ریچارد فاینمن در سال ۱۹۶۰ در گردهمایی

انجمن فیزیک آمریکا یک سخنرانی نظری و پیش‌گویانه با عنوان "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد." بیان کرد که در آن فرضیه‌ای راجع به امکان و ظرفیت موادی با اندازه‌ی نانو مطرح شده بود. همچنین وی در آن زمان اظهار داشت: "اصول فیزیک، تا آنجایی که من توانایی فهمش را دارم، بر خلاف امکان ساختن اتم به اتم چیزها حرفی نمی‌زنند." او فرض را بر این قرار داد که اگر دانشمندان فرا گرفته‌اند که چگونه ترانزیستورها و دیگر سازه‌ها را با مقیاس‌های کوچک بسازند، پس ما خواهیم توانست که آنها را کوچک و کوچک‌تر کنیم. در واقع آنها به مرزهای حقیقی‌شان در لبه‌های نامعلوم کوانتوم نزدیک خواهند بود به طوری که یک اتم را در مقابل دیگری به گونه‌ای قرار دهیم که بتوانیم کوچکترین محصول مصنوعی و ساختگی ممکن را ایجاد کنیم. *Marvin-Minsky* تفکرات بسیار باروری داشت که می‌توانست به اندیشه‌های *Feynman* قوت ببخشد. *Minsky* پدر یابنده هوش‌های مصنوعی دهه ۱۹۶۰-۷۰ جهان را در تفکراتی که مربوط به آینده می‌شد، رهبری می‌کرد. در اواسط دهه ۷۰، *Eric Drexler* که یک دانشجوی فارغ‌التحصیل بود، *Minsky* را به‌عنوان استاد راهنما جهت تکمیل پایان‌نامه‌اش انتخاب کرد و او نیز این مسئولیت را بر عهده گرفت. *Drexler* نسبت به وسایل بسیار کوچک *Feynman* علاقه‌مند شده بود و قصد داشت تا در مورد توانایی‌های آنها به کاوش بپردازد. *Minsky* نیز با وی موافقت کرد. در کسری^۱ *Drexler* در اوایل دهه ۸۰، درجه استادی خود را در رشته علوم کامپیوتر دریافت کرده بود و گروهی از دانشجویان را به صورت انجمنی به دور خود جمع نموده بود. او افکار جوان‌ترها را با یک سری ایده‌ها که خودش "نانوتکنولوژی" نامگذاری کرده، مشغول می‌داشت. *Drexler* اولین مقاله علمی خود را در مورد نانوتکنولوژی مولکولی (*MNT*) در سال ۱۹۸۱ ارائه داد. *Drexler* درجه دکتری در نانوتکنولوژی را در سال ۱۹۹۱ از دانشگاه *MIT* دریافت داشت. او یک پیشرو در طرح نانوتکنولوژی است. نظریه پردازان دیگری هم بودند. فیزیکدان نظری والت لانداور که در سال ۱۹۵۷ برای *IBM* کار می‌کرد، نظریاتی در باره‌ی الکترونیک نانو مقیاس داشت و به اهمیت نقش اثرات کوانتوم مکانیکی در بعضی از وسایل پی برده بود. در دهه‌ی ۱۹۶۰ ساخت نانو ذرات فلزات قلیایی به وسیله‌ی تبخیر سدیم یا پتاسیم و سپس چگالش آنها روی مواد سردتری که زیرلایه نامیده می‌شدند انجام شد. در اوایل دهه‌ی ۱۹۷۰ در آزمایشگاه‌های *BELL* و *IBM* اولین چاه‌های کوانتومی (نانوساختارهای دوبعدی) ساخته شدند [۱]. مولکول‌های کروی C_{60} در سال ۱۹۸۵ توسط کروتو و اسمالی در طی تبخیر لیزری گرافیت کشف گردیدند [۲]. سومیو ایجیما در سال ۱۹۹۱ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، دوده‌ی کربن را مطالعه کردند که منجر به کشف نانولوله‌های کربنی شد. کشف اولیه‌ی وی نانولوله‌های کربنی چند دیواره بود. بعد ها در سال ۱۹۹۳ دو گروه مستقل از هم، یکی مربوط به ایجیما و دیگری مربوط به بتون، نانولوله‌های کربنی تک دیواره را کشف

¹ Drexler

کردند [۳]. نانوساختارها انواع بسیار متنوع و گسترده‌ای دارد که یک زیر مجموعه‌ی وسیع آن نانوساختارهای کربنی است.

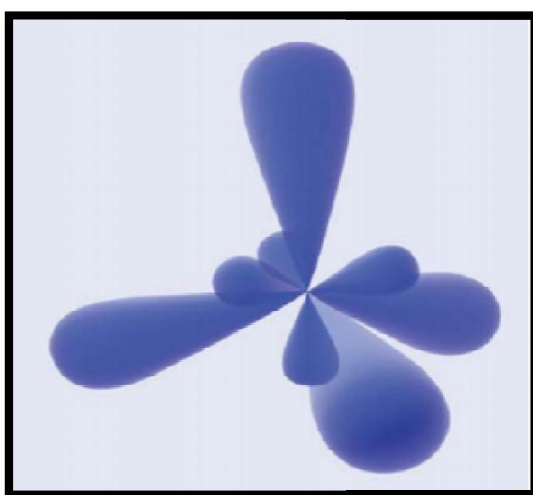
۱-۲- نانوساختارهای کربنی

۱-۲-۱- کربن: اتم کربن که پایه و اساس بسیاری از ترکیبات مهم شیمیایی را تشکیل می‌دهد، یکی از مهم‌ترین و جالب‌ترین عناصر در جدول تناوبی است. اتم کربن از نظر ترکیب پر شدن اوربیتال‌ها دارای ساختار الکترونی $1s^2/2s^22p^2$ می‌باشد. بنابراین چهار الکترون آزاد دارد که امکان تشکیل چهار پیوند را برای آنها محیا می‌سازند. اتم‌های کربن هنگام ترکیب با اتم‌های دیگر ابتدا به حالت برانگیخته $1s^2/2s^12p^3$ در می‌آیند که می‌توانند به سه صورت متفاوت هیبرید شود که می‌توانند با دو، سه و چهار اتم پیوند داشته باشند. پیوندهایی که این اتم‌ها می‌توانند تشکیل دهند در ترکیب‌های مختلف به شکل‌های مختلفی دیده می‌شوند. بنابراین خواص متفاوتی ایجاد می‌کنند. ترکیبات این اتم روزگاری تنها در الماس و گرافیت خلاصه می‌شد. اما با کشف فولرین در سال ۱۹۸۵ نوع دیگری از مواد کربنی به وجود آمد که به نوع سوم کربن مشهور است. سپس در سال ۱۹۹۱ نانولوله‌های کربنی کشف شدند که هم از نظر عملی و هم از نظر تئوری جالب‌تر از فولرین‌ها بودند. در بخش‌های بعد به توضیحی مختصر در مورد هر یک می‌پردازیم.

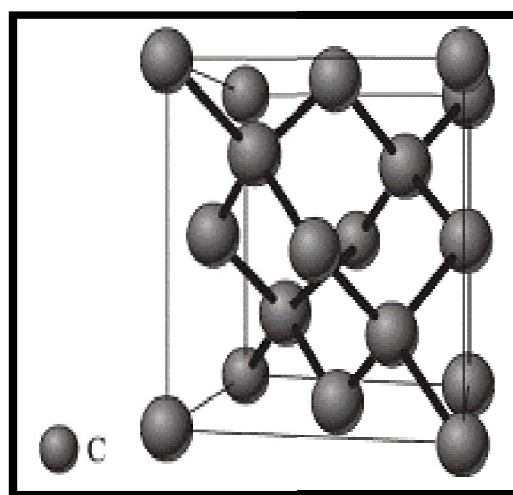
۱-۲-۲- الماس

الماس سخت‌ترین ماده‌ی موجود در طبیعت، یکی از آلوتروپ‌های کربن است که به واسطه‌ی خواص استثنایی مکانیکی و حرارتی، کاربردهای بسیار زیادی دارد. از واژه‌ی "ادماس" به معنای "نشکن" گرفته شده است. که در اواخر قرن هجدهم توسط لاوزیه و تنت معرفی شد و در فشارهای بالا پایدار است. الماس بطور طبیعی تحت فشارهای زیاد اعماق زمین و در زمانی طولانی شکل می‌گیرد. اما در آزمایشگاه می‌توان به کمک دو فرآیند مجزا در زمانی بسیار کوتاه‌تر الماس تولید کرد. از ویژگی‌های جالب توجه آن این است که در بین جامدات دردمای ۲۵ درجه سانتیگراد بالاترین رسانندگی گرمایی دارد یعنی رسانندگی گرمایی آن ۵ برابر مس است. فرآیند فشار بالا-دما بالا ($HP HT$) اساساً تقلیدی است از فرآیند طبیعی شکل‌گیری الماس در حالی که فرآیند رسوب‌گیری بخار شیمیایی (CVD) دقیقاً خلاف آن عمل می‌کند. در واقع (CVD) بجای وارد کردن فشار به کربن برای تولید الماس با آزاد گذاشتن اتم‌های کربن به آنها اجازه می‌دهد با ملحق شدن به یکدیگر به شکل الماس در آیند. این ماده هم چنین یک جامد کووالانسی است. هر اتم کربن در بلور الماس چهار الکترون لایه‌ی ظرفیت خود را با چهار اتم کربن دیگر در پیوندهای کووالانسی

یگانه به اشتراک می‌گذارد که قویترین نوع پیوند است. لذا الماس یک ماده همگن کاملاً سخت می‌باشد. می‌توان گفت که هر اتم کربن برای تشکیل پیوند از اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 استفاده می‌کند. به این صورت که در هر اتم کربن یک اوربیتال $2s$ با سه اوربیتال $2p$ برای تشکیل چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 هم پوشانی می‌کند. به طوری که زاویه هر کدام از پیوندها 109.5° درجه می‌باشد و یک شبکه FCC تشکیل می‌دهد.



(ب)



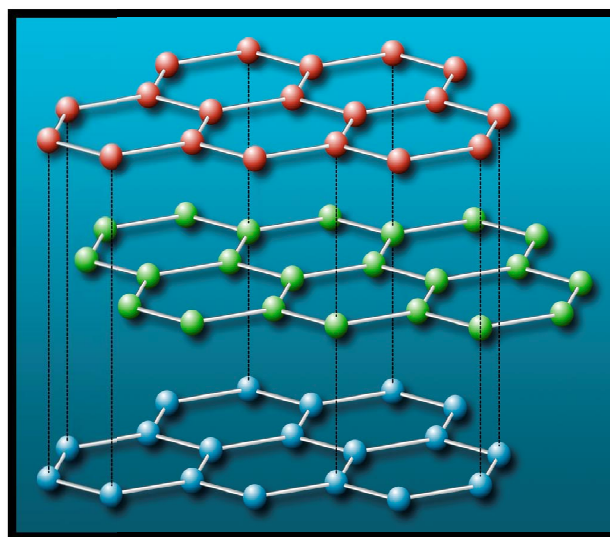
(الف)

شکل ۱-۱: الف) ساختار هندسی الماس (ب) اوربیتال‌های اتم کربن در ساختار الماس را نشان می‌دهد که پیوند های قوی سیگما تشکیل داده و زاویه ی بین آنها 109° درجه است.

۱-۲-۳- گرافیت

گرافیت آلوتروپ دیگر کربن است که ساختار لایه-لایه داشته و به رنگ سیاه است. چگالی ساختار گرافیت یک سوم چگالی الماس است به همین دلیل گرافیت بسیار نرم و شکننده است و یک جامد شدیداً غیر ایزوتروپیک است. در گرافیت سه الکترون خارجی هر اتم کربن، سه اوربیتال هیبریدی sp^2 را اشغال می‌کنند تا سه پیوند محکم σ با طول $1.42(A^\circ)$ تشکیل شود. به این صورت که یک اوربیتال s با دو اوربیتال دمبلی p_x و p_y با هم هم پوشانی دارند و یک اوربیتال p_z عمود بر آنها باقی می‌ماند. الکترون موجود در اوربیتال p_z نیز می‌تواند آزادانه بین صفحات گرافیتی حرکت کند. که پیوند ضعیف π بین صفحات گرافیتی را سبب می‌شود که فاصله ی بین لایه‌ها $0.335(nm)$ می‌باشد [۴] و ساختار سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. اوربیتال‌های $2p_z$ اتم‌های مجاور هنگامی بهترین هم پوشانی را انجام می‌دهند که در یک راستا قرار گیرند، بنابراین ورقه‌ی گرافین در حالت کاملاً مسطح حداقل انرژی و بیشترین

پایداری را دارد. به علت اینکه صفحات گرافنی از طریق پیوندهای ضعیف واندروالسی به هم مربوط هستند لایه‌ها به راحتی به روی هم می‌لغزند. به همین دلیل از این ترکیب برای «روان کاری» و «روغن کاری» استفاده می‌شود. از گرافیت به عنوان الکترودهای کوره، روان کننده، ماده نسوز، قطعات الکتریکی، رنگ‌ها، فولادهای پرکربن، چدن‌ها، مداد گرافیتی و ... استفاده می‌شود. در حالت کلی در دما و فشار معمول محیط حداقل انرژی ساختاری کربن مربوط به گرافیت است. که همان ساختار لایه‌ای دو بعدی را دارا می‌باشد که یک رسانای الکتریکی و یک شبه فلز محسوب می‌گردد. در نتیجه در مواردی مانند الکترودهای لامپی قوسی که در شیمی تجزیه برای تجزیه‌های الکتریکی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. گرافیت از کربنی که در شرایط استاندارد قرار دارد، مقاوم تر است. بنابراین در علم الکتروشیمی به عنوان حالت استاندارد برای تعریف گرمای تشکیل ترکیبات کربنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. دو شکل شناخته شده از گرافیت آلفا و بتا هستند. گرافیت نوع آلفا دارای ساختار شش گوشه و گرافیت نوع بتا در یک شبکه لوزی الوجه است. که دارای ویژگی‌های فیزیکی مشابهی هستند. گرافیت نوع آلفا ممکن است خمیده یا مسطح باشد [۵]. ساختار آلفا از طریق یک روش مکانیکی قابل تبدیل به گرافیت نوع بتا است و اگر گرافیت نوع بتا را تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دهیم به گرافیت نوع آلفا تبدیل می‌شود [۶].



شکل ۱-۲: ساختار گرافیت

۱-۲-۴- دوده

توده‌ای است از مولکول‌های کربن که آرایش شبکه‌ای مشخصی ندارد و بسیار نرم است. این ماده از سوختن ناقص هیدروکربن‌های سنگین تولید می‌شود. از کاربردهای آن می‌توانیم به صنایع لاستیک سازی و تولید رنگ اشاره کنیم. زغال چوب و زغال سنگ از انواع کربن بی شکل است. در اینجا لازم است به این نکته

اشاره کنیم که آنچه باعث بروز چنین ساختارها و خواص منحصر به فرد و بعضاً متضادی می‌شود نوع پیوندهای اتمی در ساختار کربن است.

۱-۲-۵- فولرن

فولرن (*Fulleren*) یکی دیگر از دگرشکل‌های مصنوعی عنصر کربن است. که از گرما دادن به گرافیت ساخته می‌شود. که خواص ویژه و استثنایی آنها نظر بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. به افتخار باکمینستر فولر، سازنده‌ی گنبد ژئودزیک نام این ماده‌ی شیمیایی را فولرن باکمینستر گذاشتند؛ از آن جهت که ساختار این مولکول شباهت زیادی به گنبد ژئودزیک دارد. فولرن خود انواع گوناگون و متعددی دارد و می‌تواند به صورت کره، بیضی‌گون، یا استوانه باشد. اولین فولرن کشف شده باکی بال بود. این ساختار را ریچارد اسمالی، رابرت کرل و ماری کروتو در سال ۱۹۸۵ در دانشگاه رایس تولید و مشاهده کردند. افراد به خاطر اکتشافشان جایزه نوبل سال ۱۹۹۶ در رشته‌ی شیمی را به طور مشترک دریافت کردند. باکی بال با علامت اختصاری C_{60} مولکولی متشکل از ۶۰ اتم کربن، به شکل یک توپ فوتبال است که در قالب شش ضلعی‌ها (هگزاگون) و پنج ضلعی‌ها (پنتاگون) به طور به هم پیوسته‌ای آرایش یافته‌اند در اندک زمانی فولرن‌های دیگر کشف شدند که از بیست تا چند صد اتم کربن داشتند. با این حال C_{60} سهل الوصول‌ترین و پایدارترین آنهاست. هم چنین این نانو ساختارهای کربنی در حالت چند جداره نیز مشاهده شده‌اند این مولکول‌های قفس مانند با فرمول‌های C_{60} ، C_{70} و C_{78} شناخته شده‌اند. یک فولرن برای آنکه بصورت یک شکل کروی بسته شود، باید دقیقاً ۱۲ وجه پنج گوشه داشته باشد، ولی تعداد وجه‌های شش گوشه می‌تواند بطور گسترده‌ای تغییر کند. ساختمان C_{60} دارای ۲۰ وجه شش گوشه و C_{70} دارای ۲۵ وجه شش گوشه است. هر کربن فولرن، دارای هیبریداسیون sp^2 است و با سه اتم دیگر، پیوندهای سیگما تشکیل می‌دهد. فولرن C_{60} دارای خواص جالب بیولوژیکی است. سازگاری نسبتاً بالای سیستم‌های زیستی به کربن، یکی از دلایل توانمندی فولرن‌ها در مصارف پزشکی می‌باشد. متوقف کردن ویروس اچ‌آی‌وی، شکستن دی‌ان‌ای به شیوه‌ی فوتونی، حفاظت عصبی و ... کم حلال بودن فولرن‌ها در سیالات، کاربرد این مواد را به عنوان مواد مؤثر دارویی محدود می‌کند. ولی اندازه آب‌گریزی، سه بعدی بودن و خواص الکترونی آن باعث کنار نگذاشتن آن بعنوان دارو می‌شود. بعنوان مثال، شکل کروی آنها باعث ایجاد توانایی و قرار گرفتن مولکول‌های فولرن در محلول‌های آب‌گریز آنزیم‌ها یا سلول‌ها می‌شود و این عمل، باعث ایجاد خواص دارویی جالب می‌گردد. هم چنین رسانش رادیو ایزوتوپ‌ها به سلول‌های سرطانی گرفته تا ام آر، آی از کاربردهای مهم این ساختار در حوزه‌ی پزشکی است. چرا که هر چیزی که درون حفاظ فولرن‌ها باشد از تماس با بدن در امان است. از همه مهم‌تر اینکه فولرن‌ها آنقدر کوچک هستند که از طریق کلیه و ترشحات بدن دفع می‌شود [۷۸و۹].