



دانشگاه الزهرا

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

عنوان:

شبیه سازی مولکولی تاثیر نانوساختارهای مختلف کربنی بر روی  
میزان جذب هیدروژن

اساتید راهنما:

دکتر فریبا سادات هاشمی

دکتر علیرضا ذوالفقاری

دانشجو:

افسانه اکاتی

تیر ۱۳۸۷

تقدیم به همسر و دخترم

نسترن جان

## تقدیر و تشکر

در ابتدا از زحمات بی دریغ اساتید محترم راهنمای این پروژه سرکار خانم دکتر فریبا سادات هاشمی، از دانشگاه الزهرا و جناب آقای دکتر علیرضا ذوالفقاری، از پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

از آقای مهندس حسین ذوالفقاری جويا، از بخش شیمی فیزیک محاسباتی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران که در انجام دادن این پروژه راهنمایی نمودند تشکر می نمایم.

از خانم پریسا پور حسین آقبلاغ که مرا یاری نمودند تشکر می نمایم.

در انتها از خانواده عزیزم نهایت تشکر و قدردانی را دارم که در تمام مراحل حامی و مشوق من بودند.

## چکیده

در این پژوهش جذب گاز هیدروژن بر روی یکی از واحدهای سازنده نانوتکنولوژی، نانوتیوبهای کربنی مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی پدیده جذب فیزیکی، از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی استفاده شد. تاثیرساختارهای مختلف نانوتیوبها، بر روی میزان جذب هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. نانوتیوبهای (۳،۳) بدون نقص و با نقص استون- ویل و همچنین نانوتیوب دو دیواره (۱۰،۱۰@۵،۵) و نانوتیوبهای تک دیواره (۵،۵) و (۱۰،۱۰) به عنوان جاذب انتخاب شد.

به منظور انجام شبیه سازی، نیروهای بین مولکولی با استفاده از فرم اصلاح شده لnard-جونز (اصلاح انحنای) مدل سازی شد. شبیه سازی دینامیک مولکولی در مجموعه کنونیکال و با بهره گیری از ترموستات نوز- هوور، در دماهای مختلف ۳۰۰،۷۷ و ۶۰۰ کلوین و تحت فشار ۱۰ بار انجام شد.

بررسی انرژی های جذب و توابع توزیع شعاعی در همه سیستم های تحت مطالعه نشان داد که، با افزایش دما میزان جذب کاهش می یابد.

انرژی جذب محاسبه شده در مدل زمان ۱۳۰ پیکوثانیه نشان داد که، وجود نقص استون- ویل باعث کاهش انرژی جذب هیدروژن می شود. به منظور تحلیل میزان جذب توابع توزیع شعاعی مورد بررسی قرار گرفت، این محاسبات نشان داد که چگالی جذب شونده در اطراف نانوتیوب دارای نقص استون- ویل کمتر است.

بررسی انرژی جذب در سیستم های (۱۰،۱۰@۵،۵)، (۵،۵) و (۱۰،۱۰) نشان داد که در مقایسه نانوتیوب های تک دیواره (۵،۵) و (۱۰،۱۰)، نانوتیوب (۵،۵) با قطر کمتر دارای انرژی جذب هیدروژن بیشتری است و همچنین نانوتیوب دو دیواره (۱۰،۱۰@۵،۵) دارای انرژی جذب کمتری نسبت به لایه داخلی نانوتیوب (۵،۵) و انرژی جذب بیشتری نسبت به لایه خارجی

نانوتیوب (۱۰،۱۰) است. در این مورد نیز توابع توزیع شعاعی نیز نشان می دهد که چگالی جذب شونده در اطراف نانوتیوب (۱۰،۱۰@۵،۵) نسبت به نانوتیوب (۵،۵) کمتر و نسبت به نانوتیوب (۱۰،۱۰) بیشتر است.

به منظوره دست آوردن توزیع بهینه هیدروژن ها در نانوتیوب های (۱۰،۱۰@۵،۵)، (۵،۵) و (۱۰،۱۰) که دارای جذب داخل تیوب می باشند، هیدروژن ها را با توجه به فاصله های واندروالسی در داخل و خارج نانوتیوب ها بارگذاری نمودیم.

بررسی انرژی های جذب نشان داد که در نانوتیوب کوچک (۵،۵) این توزیع باعث کاهش انرژی جذب و در نانوتیوب بزرگتر (۱۰،۱۰) و (۱۰،۱۰@۵،۵) باعث افزایش انرژی جذب می شود.

## فهرست مطالب

### فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- نانوتکنولوژی..... ۱
- ۲-۱- نانوتیوب..... ۱
- ۳-۱- تاریخچه ی نانوتیوبهای کربنی..... ۱
- ۴-۱- ساختار نانوتیوبهای کربنی..... ۳
- ۵-۱- ساختار هندسی نانوتیوبهای کربنی تک دیواره و چند دیواره..... ۶
- ۶-۱- نقص در نانوتیوب..... ۹
- ۷-۱- نقصهای ساختاری نانوتیوبها..... ۱۰
- ۷-۱-۱- نقص پنج ضلعی..... ۱۰
- ۷-۱-۲- نقص هفت ضلعی..... ۱۱
- ۷-۱-۳- نقص خطی  $SP^3$  در  $SP^2$ ..... ۱۱
- ۷-۱-۴- نقص پنج ضلعی - هفت ضلعی (استون-ویل)..... ۱۱
- ۸-۱- روشهای ساخت نانوتیوب..... ۱۲
- ۸-۱-۱- تخلیه قوس الکتریکی..... ۱۲
- ۸-۱-۲- روش فرسایش لیزر..... ۱۳
- ۸-۱-۳- روش نشست بخار شیمیایی..... ۱۳

- ۹-۱- جذب سطحی گازها بر روی نانوتیوب ..... ۱۴
- ۱۰-۱- گرمای جذب سطحی ..... ۱۷
- ۱۱-۱- ایزوترم های جذب ..... ۱۸
- ۱-۱۱-۱- ایزوترم لانگمیر ..... ۱۹
- ۱-۱۱-۲- ایزوترمهای *BET* و ایزوترمهای وابسته به آن ..... ۲۱
- ۱۲-۱- انباشت در نانوتیوبهای کربنی ..... ۲۲
- ۱-۱۳- انباشت هیدروژن در نانوتیوب های کربنی ..... ۲۴

## فصل دوم: پیاده سازی روش شبیه سازی دینامیک مولکولی

- ۲-۱- شبیه سازی کامپیوتری ..... ۲۶
- ۲-۲- دینامیک مولکولی ..... ۲۶
- ۲-۳- مبانی شبیه سازی دینامیک مولکولی ..... ۲۸
- ۲-۴- مدل های پتانسیل ..... ۳۰
- ۲-۵- پتانسیل انباشت هیدروژن در نانوتیوبهای کربنی ..... ۳۲
- ۲-۶- ایجاد مسیرهای مولکولی ..... ۳۵
- ۲-۶-۱- آغاز ..... ۳۵
- ۲-۶-۲- تعادل ..... ۳۶

۳۶	.....محصول ۳-۶-۲
۳۷	.....۷-۲-بسته نرم افزاری شبیه سازی دینامیک مولکولی
۳۷	.....۸-۲-شرایط مرزی دوره ای
۴۲	..... ۹-۲-شرایط مرزی دوره ای DL_POLY_3
۴۲	.....۱-۹-۲-بدون شرایط مرزی
۴۳	.....۲-۹-۲-شرایط مرزی دوره ای مکعبی
۴۳	.....۳-۹-۲-شرایط مرزی اورتورومبیک
۴۴	.....۴-۹-۲-شرایط مرزی پارالل پایید
۴۵	.....۱۰-۲-فایلهای ورودی (INPUT) و خروجی (OUTPUT) در DL_POLY_3
۴۶	.....۱-۱۰-۲-فایل CONFIG
۴۸	.....۲-۱۰-۲-فایل FIELD
۵۰	.....۳-۱۰-۲-فایل CONTROL
۵۱	.....۱-۳-۱۰-۲-دما و فشار
۵۲	.....۲-۳-۱۰-۲-مجموعه کنونیکال (NVT) و ترموستات نوز-هوور
۵۴	.....۳-۳-۱۰-۲-فاصله Cut off و همسایه ولت
۵۵	.....۴-۳-۱۰-۲-تابع توزیع شعاعی (RDF)
۵۷	.....۴-۱۰-۲-فایل OUTPUT



۵۸.....REVCON فایل ۵-۱۰-۲

۵۸.....REVIVE فایل ۶-۱۰-۲

۵۹.....RDFDAT فایل ۷-۱۰-۲

۵۹.....ZDNDAT فایل ۸-۱۰-۲

## فصل سوم: مباحث و نتایج

۶۱.....انتخاب سیستم های تحت مطالعه..... ۱-۳

۶۴.....مولکول جذب شونده..... ۲-۳

۶۴.....شرایط شبیه سازی..... ۳-۳

۶۵.....تحلیل نتایج..... ۴-۳

۶۶.....انرژی جذب..... ۱-۴-۳

۶۶.....تابع توزیع شعاعی (RDF)..... ۲-۴-۳

۵-۳-تحلیل نتایج شبیه سازی هیدروژن روی نانوتیوب (۳،۳) بدون نقص و با نقص استون-

۶۶.....ویل.....

۶۶.....انرژی جذب..... ۱-۵-۳

۶۸.....ظرفیت جذب هیدروژن..... ۲-۵-۳

۶۹.....تابع توزیع شعاعی..... ۳-۵-۳

۳-۶- تحلیل نتایج شبیه سازی جذب هیدروژن روی نانوتیوب های (۱۰،۱۰@۵،۵)، (۵،۵) و	
۱۰،۱۰).....	۷۱
۳-۶-۱- انرژی جذب.....	۷۱
۳-۶-۲- ظرفیت جذب هیدروژن.....	۷۳
۳-۶-۳- تابع توزیع شعاعی.....	۷۴
۳-۷- تحلیل نتایج شبیه سازی جذب هیدروژن بر روی نانوتیوبهای (۱۰،۱۰@۵،۵)، (۵،۵) و	
۱۰،۱۰) در حالت توزیع داخلی و خارجی هیدروژنها.....	۷۸
۳-۷-۱- انرژی جذب.....	۷۹
۳-۷-۲- ظرفیت جذب هیدروژن.....	۸۰
۳-۸- نتیجه گیری.....	۸۱
مراجع.....	۸۳

## فهرست شکلها

- شکل ۱-۱- شباهت ساختاری سرپوش نیمه کروی انتهایی یک نانوتیوب کربنی به یک فولرن... ۲
- شکل ۱-۲- از بالا به پائین ساختارهای پیوندی الماس، گرافیت، نانوتیوب و فولرن ها..... ۴
- شکل ۱-۳- ورقه گرافیت و نانوتیوب کربنی تک دیواره..... ۵
- شکل ۱-۴- ساختار پیوندی هگزاگونال مربوط به یک لایه گرافیتی..... ۵
- شکل ۱-۵- نانوتیوب کربنی تک دیواره و چند دیواره..... ۷
- شکل ۱-۶- تشکیل نانوتیوب از طریق رل کردن ورقه گرافیت در امتداد بردار کایرال..... ۷
- شکل ۱-۷- رل کردن یک ورقه گرافیتی در جهت های مختلف..... ۸
- شکل ۱-۸- نانوتیوب با نقص استون- ویل..... ۱۲
- شکل ۱-۹- ایزوترمهای لانگمیر به اضافه برهمکنش جانبی..... ۲۰
- شکل ۱-۱۰- پنج نوع ایزوترمهای جذبی برونر..... ۲۲
- شکل ۱-۲- مراحل اصلی شبیه سازی دینامیک مولکولی..... ۲۸
- شکل ۲-۲- پتانسیل لنارد-جونز پارامترهای گرافیت و پارامترهای اصلاح شده..... ۳۵
- شکل ۲-۳- شرایط مرزی دوره ای..... ۳۸
- شکل ۲-۴- اعمال شرایط مرزی دوره ای در دو بعد..... ۴۰
- شکل ۲-۵- سلول شبیه سازی مکعبی..... ۴۳

- شکل ۲-۶ - سلول شبیه سازی اورتورومبیک..... ۴۴
- شکل ۲-۷ - سلول شبیه سازی پارالل پایپد..... ۴۵
- شکل ۲-۸ - فایل‌های ورودی و خروجی DL\_POLY\_3..... ۴۵
- شکل ۲-۹ - تصویر نمونه از یک فایل CONFIG..... ۴۷
- شکل ۲-۱۰ - تصویر نمونه از یک فایل FIELD..... ۴۹
- شکل ۲-۱۱ - تصویر نمونه از یک فایل CONTROL..... ۵۰
- شکل ۲-۱۲ - نمایش فاصله cut off..... ۵۵
- شکل ۲-۱۳ - نمای شماتیک محاسبه تابع توزیع شعاعی..... ۵۵
- شکل ۲-۱۴ - نمونه ای از منحنی RDF..... ۵۶
- شکل ۲-۱۵ - نمونه ای از فایل OUTPUT..... ۵۷
- شکل ۲-۱۶ - نمونه ای از فایل REVCON..... ۵۸
- شکل ۲-۱۷ - نمونه ای از فایل RDFDAT..... ۵۹
- شکل ۲-۱۸ - نمونه ای از فایل ZDNDAT..... ۶۰
- شکل ۳-۱ - ایجاد نقص استون-ویل..... ۶۲
- شکل ۳-۲ - نانوتیوب های کربنی مورد شبیه سازی به عنوان جاذب هیدروژن..... ۶۳
- شکل ۳-۳ - پیکر بندی هیدروژنها در نانوتیوب (۳،۳) بدون نقص..... ۶۸

- شکل ۳-۴ - پیکر بندی هیدروژنها در نانوتیوب (۳،۳) با نقص استون- ویل ..... ۶۹
- شکل ۳-۵- نمودار تابع توزیع شعاعی نانوتیوب (۳،۳) بدون نقص..... ۶۹
- شکل ۳-۶- نمودار تابع توزیع شعاعی نانوتیوب (۳،۳) با نقص استون- ویل..... ۶۹
- شکل ۳-۷- مقایسه نمودار تابع توزیع شعاعی نانوتیوب(۳،۳) بدون نقص وبا نقص استون- ویل..... ۷۱
- شکل ۳-۸- پیکر بندی هیدروژنها در نانوتیوب (۱۰،۱۰@۵،۵)..... ۷۲
- شکل ۳-۹- پیکر بندی هیدروژنها در نانوتیوب (۵،۵)..... ۷۳
- شکل ۳-۱۰- پیکر بندی هیدروژنها در نانوتیوب (۱۰،۱۰)..... ۷۳
- شکل ۳-۱۱- نمودار تابع توزیع شعاعی نانوتیوب (۱۰،۱۰@۵،۵)..... ۷۵
- شکل ۳-۱۲- نمودار تابع توزیع شعاعی نانوتیوب (۵،۵)..... ۷۶
- شکل ۳-۱۳- نمودار تابع توزیع شعاعی نانوتیوب (۱۰،۱۰)..... ۷۶
- شکل ۳-۱۴- مقایسه نمودار تابع توزیع شعاعی نانوتیوب (۵،۵) و (۱۰،۱۰)..... ۷۷
- شکل ۳-۱۵- مقایسه نمودار تابع توزیع شعاعی لایه داخلی (۵،۵) نانوتیوب (۱۰،۱۰@۵،۵) و نانوتیوب (۵،۵)..... ۷۷
- شکل ۳-۱۶- مقایسه نمودار تابع توزیع شعاعی لایه خارجی (۱۰،۱۰) نانوتیوب (۱۰،۱۰@۵،۵) و نانوتیوب (۱۰،۱۰)..... ۷۸

## فهرست جدولها

- جدول ۱-۲- پارامترهای لنارد- جونز..... ۳۴
- جدول ۲-۲- کلیدهای فایل CONFIG..... ۴۷
- جدول ۳-۲- کلیدهای شرایط مرزی فایل CONFIG..... ۴۷
- جدول ۴-۲- واحدهای انرژی DLPOLY..... ۴۹
- جدول ۱-۳- قطر، بردار کایرال و بردار انتقالی برای چند نانوتیوب..... ۶۴
- جدول ۲-۳- انرژی متوسط جذب هیدروژن نانوتیوب های (۳،۳) بدون نقص و همراه با نقص  
استون-ویل..... ۶۷
- جدول ۳-۳- انرژی متوسط جذب هیدروژن نانوتیوب های (۱۰،۱۰)@۵،۵، (۵،۵) و (۱۰،۱۰) ... ۷۲
- جدول ۴-۳- انرژی متوسط جذب هیدروژن (توزیع در داخل و خارج نانوتیوب) بر روی نانوتیوب  
های (۱۰،۱۰)@۵،۵، (۵،۵) و (۱۰،۱۰)..... ۸۰

## ۱-۱- نانو تکنولوژی

فناوری نانو یعنی توانایی تولید و کنترل مواد و کاربری ابزارهایی در مقیاس نانومتر یا در سطح مولکولی است. با توجه به این که هرگاه ابعاد ذرات بسیار کوچک شده و به حد مولکولی برسد، خواص آنها تغییرات اساسی پیدا کرده و قوانین فیزیک کلاسیک در مورد آنها صادق نخواهد بود، لذا برای بهره بردن از فناوری نانو احتیاج به داشتن دانش دقیقی از خواص و رفتار مولکولها است. بنابراین واضح است که فناوری نانو رشته علمی جدیدی نیست، بلکه یک نوع نگرش جدید به تمام رشته های علمی است و تمام عرصه های علم و فناوری را در بر می گیرد. یکی از اکتشافات بزرگ مربوط به نانو تکنولوژی نانو تیوب است، که به صورت لوله ای است که از الماس سخت تر بوده و ۵۰۰۰۰۰ بار از موی انسان نازکتر است.

## ۱-۲- نانوتیوب

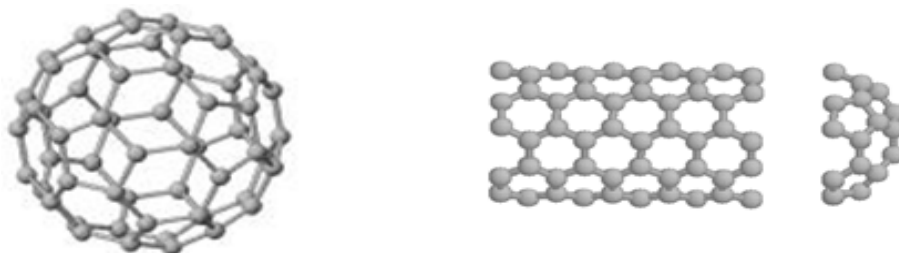
نانوتیوب کربنی استوانه توخالی از ورقه گرافیت است که می توان آن را، به خاطر اندازه کوچکش (قطر نانومتری و طول میکرومتری) بصورت مولکول منفرد در نظر گرفت. همچنین میتوان این ساختار را کریستال شبه یک بعدی در نظر گرفت که دارای تناوب انتقالی در امتداد محور تیوب است.

شعاع کوچک، سطح وسیع و هیبریداسیون تغییر شکل یافته ای  $\sigma - \pi$ ، نانوتیوب کربنی را به ساختاری با ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد تبدیل نموده است.

## ۱-۳- تاریخچه ی نانوتیوب کربنی

از دیر باز کربن به عنوان عنصری که دارای ساختارهای متنوع و کاربردهای فراوان می باشد، مورد توجه بوده است اما کشف ساختارهای جدیدی از این عنصر (فولرنها و نانوتیوبها) دوباره این عنصر را در راس کارهای تحقیقاتی قرار داد. کشف فولرنها زمینه ای برای کشف نانوتیوبهای کربنی شد.

طی دهه های ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰، در خلال سنتز فیبرهای کربنی از طریق تجزیه هیدروکربنها در دمای بالا و در حضور ذرات کاتالیستی فلزات واسطه، رشته های کربنی با قطر کمتر از ۱۰ نانومتر تهیه شدند [۳-۱]. با این حال در آن سالها هیچگونه مطالعه مدونی بر روی چنین رشته های بسیار نازکی گزارش نشد. تا اینکه در سال ۱۹۹۱ ایجیما<sup>۱</sup> از آزمایشگاه NEC در تسوکوی ژاپن با استفاده از میکروسکوپ انتقال الکترونی با قدرت تفکیک بالا<sup>۲</sup> (HRTEM) نانوتیوبهای کربنی را مشاهده نمود [۴] و از آن زمان این حوزه بطور جدی مورد توجه و مطالعه قرار گرفت. انگیزه اصلی در مطالعه سیستماتیک رشته های کربنی با قطرهای بسیار کوچک با کشف فولرنها بوجود آمد و در واقع در سالهای نخست گمان می رفت که فلورن ها احتمالا شکل محدود شده نانوتیوب های کربنی باشند ایده وجود رابطه بین این دو ساختار با مشاهده شباهت انتهای نیمه کروی نانوتیوب ها به فولرنها تقویت شد (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱- شباهت ساختاری سرپوش نیمه کروی انتهای یک نانوتیوب کربنی صندلی (۵،۵) با قطر

داخلی حدود  $0.67 \text{ nm}$  به یک فولرن  $C_{60}$

مشاهده نانوتیوبهای کربنی چند دیواره<sup>۳</sup> توسط ایجیما (۱۹۹۱) مشوق بسیاری از دانشمندان در ورود به این حوزه بود. با این وجود کمتر از دو سال پیش از آن نانوتیوب های تک دیواره<sup>۴</sup> نیز به روش آزمایشگاهی توسط ایجیما و همکارانش در آزمایشگاه NEC و نیز، بتون<sup>۵</sup> و همکارانش در آزمایشگاه IBM کشف شده بودند.

<sup>۱</sup> Iijima

<sup>۲</sup> high resolution transmission electron microscopy

<sup>۳</sup> multi-walled carbon nanotube

<sup>۴</sup> single-walled carbon nanotube

<sup>۵</sup> Bethune



نانوتیوبهای کربنی تک دیواره زیربنای حجم بسیار زیادی از مطالعات نظری قرار گرفتند. آنچه مسلم است اینکه نانوتیوب های کربنی واقعی دارای طول محدود بوده و دچار نقص هایی میباشند و بعلاوه با نانوتیوبهای دیگرویا بسترواکنش میدهند. تمامی این عوامل غالباً رفتار آنها را پیچیده میکنند.

#### ۱-۴- ساختار نانوتیوبهای کربنی

کربن دارای آرایش حالت پایه  $C: 1s^2 2s^2 2p^2$  و در نتیجه انتظار داریم که قادر باشد با دو اتم دیگر پیوند تشکیل دهد و به آرایش الکترونی پایدار گاز بی اثر برسد اما مشاهدات نشان داده که این عنصر می تواند چهار پیوند ایجاد نماید که دلیل این امر ایجاد برانگیختگی در آرایش این اتم است. اما مشکلی که وجود دارد این است که چهار پیوند ایجاد شده یکسان نیستند. این مشکل با هیبرید شدن اوربیتالهای  $sp^3$  حل می شود و منجر به سه نوع هیبرید میگردد،  $sp^3$ ،  $sp^2$ ،  $sp$  بنابراین ترکیبهایی از کربن با این سه نوع پیوند امکان پذیر است (شکل ۱-۲). الماس و گرافیت فرمهای کریستالی کربن اند، الماس ۴ پیوند  $sp^3$  کربن-کربن دارد و در دما و فشارهای بالا پایدارتر از ساختار  $sp^2$  است. ترکیبات مربوط به  $sp$  شبه پایدارند و کمتر مورد توجه می باشند.

آلوتروپ جدید کربن، فولرنها<sup>۱</sup>، یک قفس بسته از اتمهای کربن با هیبرید  $sp^2$  که البته بواسطه انحناء بالا با  $sp^3$  مخلوط شده است، می باشند. اتم های کربن در این آلوتروپ ساختار کروی یا نزدیک به کروی دارند. شناخته شده ترین فولرن  $C_{60}$  میباشد با دوازده حلقه پنج تایی<sup>۲</sup> و بیست حلقه شش تایی<sup>۳</sup> که بوسیله کروتو و همکارانش<sup>۴</sup> در سال ۱۹۸۵ کشف شد. تاکنون بیشتر تلاش ها در مورد  $C_{60}$  ها انجام گرفته و نتیجه آن تولید بسیار خالص این نوع فولرن بوده

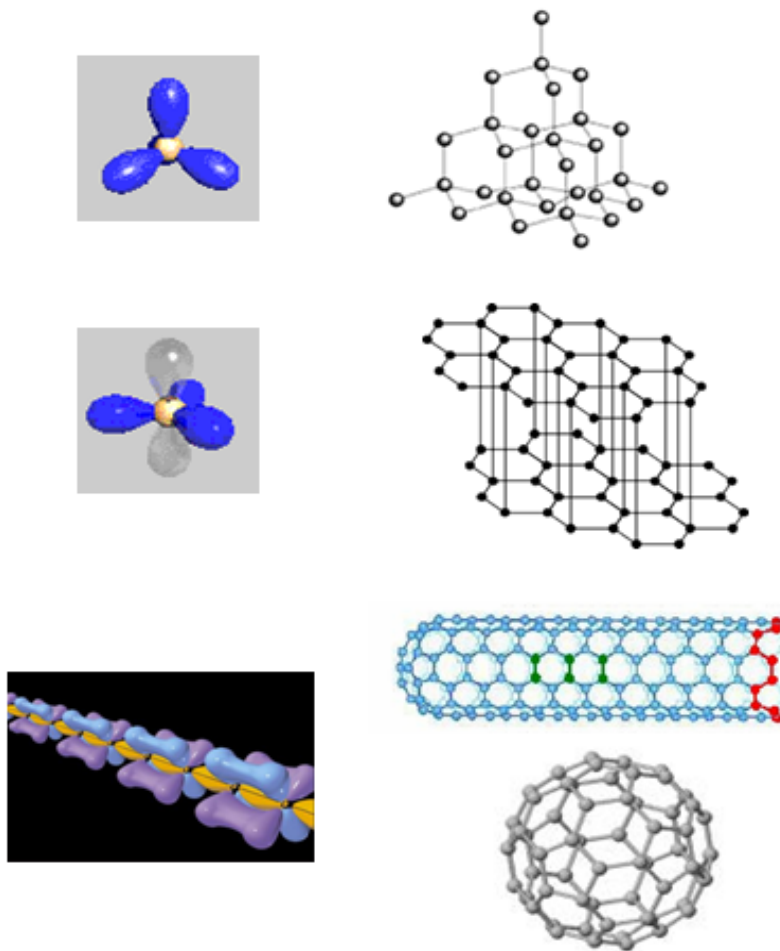
<sup>1</sup> fullerenes

<sup>2</sup> pentagonal rings

<sup>3</sup> hexagonal rings

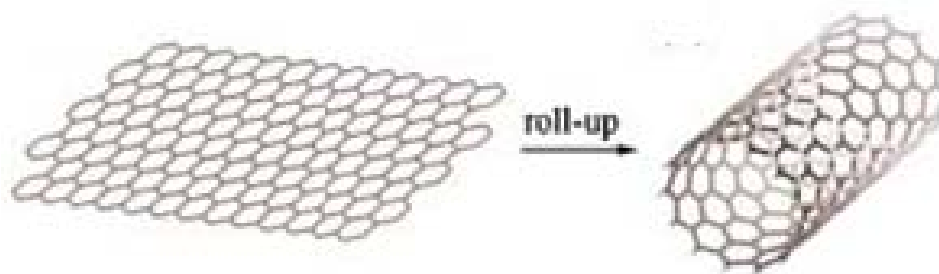
<sup>4</sup> Kroto et al

است، با اضافه کردن پتاسیم به این ترکیب می توان ابر رسانا تولید کرد.



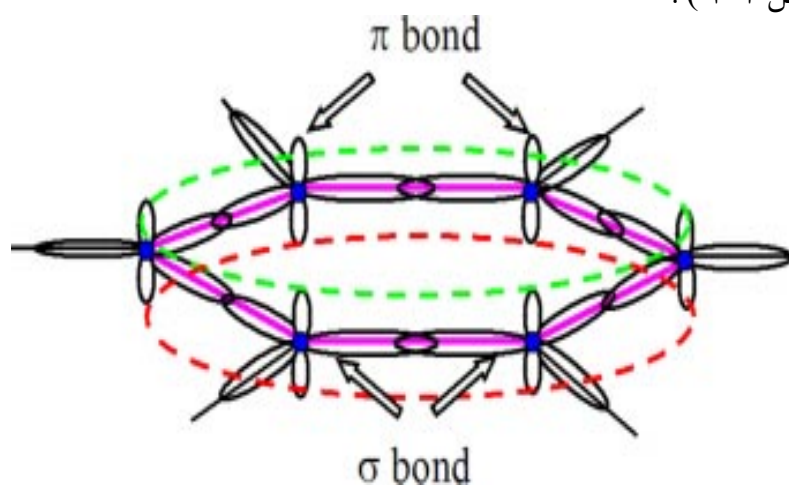
شکل ۱-۲- از بالا به پائین ساختارهای پیوندی الماس، گرافیت، نانوتیوب و فولرنها، وقتی یک صفحه گرافیتی رل شده و تشکیل یک نانوتیوب را می دهد، اوربیتال هیبریدی  $sp^2$  تغییر شکل می یابد. دلیل این امر هیبریداسیون  $sp^2$  در مقابل  $sp^3$  و یا ادغام پیوند  $\sigma - \pi$  می باشد. این جنبه ساختاری هیبریداسیون، به همراه محصورسازی الکترون  $\pi$  به نانوتیوبها خواص خارق العاده الکترونیکی، مکانیکی، شیمیایی، گرمایی، مغناطیسی و نوری می دهند.

نانو تیوبهای کربنی، از رول شدن یک صفحه گرافیتی بدست می آیند (شکل ۱-۳) بنابراین ابتدا به ساختار گرافیت می پردازیم.



شکل ۱-۳ - ورقه گرافیت و نانوتیوب کربنی تک دیواره.

مطالعات نشان داده، که در دما و فشار معمولی پیوند  $sp^2$  پایدارتر از دیگر پیوندهاست بنابراین وجود ترکیباتی از کربن با این نوع پیوند در شرایط متعارف مورد انتظار است، این ترکیبات تشکیل خانواده گرافیت و مشتقات آن را می دهند. در گرافیت چهار الکترون لایه خارجی کربن، اربیتالهای هیبریدی  $sp^2$  مسطح را اشغال کرده و سه پیوند  $\sigma$  داخل صفحه و یک اربیتال  $\pi$  خارج از صفحه را تشکیل داده اند. این امر باعث ایجاد یک شبکه شش گوشه مسطح شده است (شکل ۱-۴).



شکل ۱-۴ - ساختار پیوندی هگزاگونال مربوط به یک لایه گرافیتی. هسته های کربن به صورت دایره های تو پر نشان داده شده اند. پیوندهای خارج از صفحه به صورت نامستقر (نقطه چین) نشان داده شده اند. پیوندهای اتم های کربن را در درون صفحه به هم متصل می کنند.

نیروی واندروالسی، این صفحات هگزاگونالی را در فاصله  $0.34$  نانومتر از یکدیگر نگه می دارد در حالیکه بین اتمهای کربن در هر صفحه نیروی کووالانسی  $sp^2$  وجود دارد. اوربیتال یا الکترون

$\pi$  خارج از صفحه روی یک صفحه گرافیت توزیع شده و گرافیت رابه لحاظ الکتریکی و گرمایی رسانا می سازد.

تشکیل پیوند در نانوتیوبها نیز  $sp^2$  است با این حال وجود انحنا حلقوی<sup>۱</sup> منجر به محصور سازی کوانتومی<sup>۲</sup> و هیبریداسیون مجدد  $\sigma-\pi$  میگردد که در آن سه پیوند  $\sigma$  اندکی خارج از صفحه قرار می گیرند برای جبران این امر اوربیتال  $\pi$  بیشتر در خارج از نانوتیوب نامستقر است این باعث می شود که نانوتیوب به لحاظ مکانیکی مقاومتری یعنی باوجود وزن سبکشان بارها محکمتر از فولاد می باشند و همچنین تابیدن و پیچیدن را تحمل می کنند و از لحاظ الکتریکی و گرمایی رساناتر و به لحاظ شیمیایی و بیولوژیکی فعالتر از گرافیت باشد.

### ۱-۵- ساختار هندسی نانوتیوبهای کربنی تک دیواره و چند دیواره

نانوتیوب کربنی تک دیواره استوانه تو خالی است که از رول شدن یک صفحه گرافیتی تشکیل می شود و دارای قطری بین ۱ تا ۲ نانومتر است و نانوتیوب کربنی چند دیواره در واقع مجموعه ای از نانوتیوب های تک دیواره هم محور می باشد (شکل ۱-۵)، و از نظر طول مانند تک دیواره ها اما دارای قطر بین ۵ تا ۵۰ نانومتر می باشد، و فاصله دیواره ها حدودا ۰٫۳۴ نانومتر میباشد. نیروهای واندروالس در نانوتیوب های تک دیواره و چند دیواره باعث می شود گرد هم جمع شوند و دسته هایی را تشکیل دهند که قطر آنها معمولا بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر است. در یک تجمع دسته شده، جایگاههای جذب هیدروژن شامل: درون تیوبها، در فضای بین تیوبها، یا فقط بر روی سطح بیرونی دسته می باشد.

<sup>1</sup> circular curvature

<sup>2</sup> quantum confinement