به‌نام خدا

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم

رساله دکتری شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده

استاد راهنما:

دکتر سیف‌اله جلیلی

نگارش:

مریم جمالی

شهریور ۱۳۹۱

بسم الله الرحمن الرحيم

تقدیم به

پدرم، مادرم و همسرم

بسمه تعالی

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی تاسیس ۱۳۰۷	تأییدیه هیأت داوران	شماره: تاریخ:

هیأت داوران پس از مطالعه رساله و شرکت در جلسه دفاع از رساله تهیه شده تحت عنوان :

مطالعه خواص الکترونی نانو لوله های کربنی عامل دار شده

توسط **خانم مریم جمالی** ، صحت و کفایت تحقیق انجام شده را برای اخذ درجه دکترا رشته **شیمی – شیمی فیزیک** در تاریخ **۱۳۹۱/۰۶/۲۱** مورد تأیید قرار می‌هند.

۱- استاد راهنما	دکتر سیف اله جلیلی	امضاء
۲- ممتحن داخلی	دکتر جهانبخش قاسمی	امضاء
۳- ممتحن داخلی	دکتر مجید جعفریان	امضاء
۴- ممتحن خارجی	دکتر حسن به نژاد	امضاء
۵- ممتحن خارجی	دکتر علی مقاری	امضاء
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه	دکتر علی جباری	امضاء

تاسیس ۱۳۰۷ دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی	**اظهار نامه دانشجو**	تاریخ : شماره : پیوست :

اینجانب مریم جمالی دانشجوی دکترا رشته شیمی – شیمی فیزیک دانشکده علوم دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی گواهی می نمایم که تحقیقات ارائه شده در پایان نامه با عنوان :

مطالعه خواص الکترونی نانو لوله های کربنی عامل دار شده

با راهنمایی استاد محترم جناب آقای **دکتر سیف اله جلیلی** توسط شخص اینجانب انجام شده و صحت و اصالت مطالب نگارش شده در این پایان نامه مورد تائید می باشد و در مورد استفاده از کار دیگر محققان به مرجع مورد استفاده اشاره شده است .

بعلاوه گواهی می نمایم که مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون برای دریافت هیچ نوع مدرک و یا امتیاز توسط اینجانب یا فرد دیگری در هیچ جا ارائه نشده است و در تدوین متن پایان نامه چارچوب (فرمت) مصوب دانشگاه را بطور کامل رعایت کرده ام .

امضاء دانشجو:

تاریخ : ۱۳۹۱,۶,۳۱

بسمه تعالی

تاسیس ۱۳۰۷ دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی	**حق طبع و نشر و مالکیت نتایج**	شماره: تاریخ:

۱- حق چاپ و تکثیر این پایان‌نامه متعلق به نویسنده آن می‌باشد. هرگونه کپی برداری بصورت کل پایان‌نامه یا بخشی از آن تنها با موافقت نویسنده یا کتابخانه دانشکده علوم دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی مجاز می‌باشد.

ضمناً متن این صفحه نیز باید در نسخه تکثیر شده وجود داشته باشد.

۲- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی می‌باشد و بدون اجازه کتبی دانشگاه به شخص ثالث قابل واگذاری نیست.

همچنین استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مراجع مجاز نمی‌باشد.

* **توجه:**

این فرم می‌بایست پس از تکمیل، در نسخ تکثیر شده قرار داده شود.

تقدیر و تشکر

اکنون که این رساله را به پایان رسانده‌ام بر خود لازم می‌دانم که از محبت و توجه بی‌دریغ استاد گرانقدر و پر تلاشم، جناب آقای دکتر سیف اله جلیلی که در تمام مراحل انجام این رساله راهنمایی اینجانب را برعهده گرفتند، تشکر و قدردانی نمایم . همچنین سپاسگذار دوستان گرامی و ارجمندی هستم که در آزمایشگاه شیمی فیزیک نظری، بی‌دریغ مرا در انجام این پژوهش یاری نمودند. بی شک انجام این رساله بی لطف پروردگار و همراهی خانواده میسر نبود.

چکیده

خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های کربنی دو دیواره (۱۳,۰)@(۶,۰)، (۱۳,۰)@(۶,۰)/NH_2 و (۱۳,۰)@(۶,۰)/COOH با استفاده از روش نظریه تابعی دانسیته مورد بررسی گرفته است. نتایج نشان می‌دهد نانولوله کربنی دو دیواره خالص (۱۳,۰)@(۶,۰) فلزی است. با عامل‌دار کردن نانولوله کربنی دو دیواره، انحرافات موضعی در دیواره نانولوله بیرونی در جهت محور شعاعی بوجود می‌آید. ساختارهایی که بدست می‌آیند، (۱۳,۰)@(۶,۰)/NH_2 و(۱۳,۰)@(۶,۰)/COOH ، تغییرات ساختاری معناداری را به نمایش می-گذارند؛ (۱۳,۰)@(۶,۰)/NH_2 یک نیمه‌فلز است و (۱۳,۰)@(۶,۰)/COOH یک نیمه‌هادی با یک گاف انرژی کوچک است. در (۱۳,۰)@(۶,۰)/NH_2 ، حالت الکترونی جدیدی بوجود می‌آیند و روی دیواره بیرونی و گروه عاملی توزیع می‌شوند؛ این توزیع حالت‌ها بر اساس انتقال الکترون از نانولوله درونی به سمت گروه NH_2– توضیح داده می‌شود. در (۱۳,۰)@(۶,۰)/COOH نیز حالات جدیدی بوجود می‌آید و روی نانولوله داخلی توزیع می‌شود، اما انتقال بار معناداری بین نانولوله داخلی و گروه عاملی COOH– رخ نمی-دهد. این نتایج بر این نکته تأکید دارد که انحراف موضعی ساختار اتمی روی نانولوله کربنی دو دیواره که با عامل‌دار کردن دیواره نانولوله رخ می‌دهد، می‌تواند ساختارهای الکترونی نانولوله‌های کربنی دو دیواره را تغییر دهد.

در بخش دوم تحقیق، محاسبات DFT برای مطالعه خواص الکترونی و انرژی جذب اتم لیتیم روی نانولوله کربنی تک دیواره خالص(۸,۰) و عامل‌دار شده با گروه‌های NH_2– و COOH– ((۸,۰)/NH_2 و (۸,۰)/COOH)انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که انرژی جذب اتم لیتیم در داخل و بیرون نانولوله

کربنی (۸,۰) تفاوت زیادی با هم ندارند. در این نانولوله‌ها، انتقال بار از اتم لیتیم به سمت نانولوله صورت می-گیرد. هنگامی که نانولوله کربنی با گروه‌های $-NH_2$ و $-COOH$ عامل‌دار می‌شود، موقعیت‌های مختلفی اطراف گروه عاملی برای جذب اتم لیتیم بوجود می‌آید. انرژی جذب اتم لیتیم در این نانولوله‌های عامل‌دار شده برای تمام موقعیت‌ها بیشتر از انرژی جذب اتم لیتیم بر روی نانولوله کربنی خالص است. هنگامی که اتم لیتیم در نانولوله‌های $NH_2/(۸,۰)$ و $COOH/(۸,۰)$ دوپ می‌شود، گاف انرژی بزرگتری بین نوار ظرفیت و هدایت بوجود می‌آید، در نتیجه جذب اتم لیتیم بر آن‌ها باعث کاهش هدایت در نانولوله می‌شود.

کلمات کلیدی: نانولوله‌های کربنی دو دیواره، نظریه تابعی دانسیته، انرژی جذب، لیتیم دوپه شده در نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده، ساختار نواری، دانسیته حالت.

فهرست مطالب

مقدمه..... ۱

فصل اول: شیمی محاسباتی

۱-۱- مقدمه..... ۳

۱-۲- تقریب بورن- اپنهایمر..... ۴

۱-۳- نظریه تابعی دانسیته (DFT)..... ۶

۱-۴- تابعی تبادلی – همبستگی..... ۸

۱-۵- محاسبات DFT بر روی شبکه بلور..... ۹

۱-۶- شبکه بلوری..... ۱۰

۱-۶-۱- یاخته بسیط شبکه..... ۱۱

۱-۶-۲- پراش توسط بلور و شبکه وارون..... ۱۲

۱-۶-۳- منطقه‌های بریلوئن..... ۱۳

۱-۷- نظریه بلاخ..... ۱۴

۱-۷-۱- مجموعه پایه موج تخت..... ۱۶

۱-۷-۲- تقریب شبه پتانسیل..... ۱۷

۱-۸- ساختار نواری..... ۱۸

۱-۹- چگالی حالت‌ها..... ۱۹

فصل دوم: نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده

۲-۱- مقدمه..... ۲۲

۲-۲- نانولوله‌های کربنی..... ۲۳

۲-۲-۱-نانولوله‌های کربنی دو دیواره..... ۲۴

۲-۳- روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره..... ۲۴

۲-۴- ساختار کریستالی نانولوله‌های کربنی..... ۲۶

۲-۵- عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی..... ۲۹
۲-۵-۱- عامل‌دار کردن کووالانسی نانولوله‌های کربنی..... ۳۱
۲-۵-۱-۱- واکنش‌های افزایشی به دیواره..... ۳۱
۲-۵-۱-۲- اکسایش نانولوله‌های کربنی تک دیواره و اتصال‌های کووالانسی بعدی..... ۳۳
۲-۵-۱-۳- ساختار الکترونی..... ۳۴
۲-۶- نانولوله‌های عامل‌دار شده با اتصال غیر کووالانسی..... ۳۵
۲-۶-۱- اتم‌ها و مولکول‌های گازی..... ۳۶
۲-۶-۲- مولکول‌های آلی..... ۳۷
۲-۶-۳- ساختار الکترونی..... ۳۸

فصل سوم: بحث و بررسی نتایج

۴-۱- عامل‌دار شدن کووالانسی نانولوله کربنی دو دیواره با گروه‌های آمین و اسیدکربوکسیلیک..... ۴۱
۴-۱-۱- مقدمه..... ۴۱
۴-۱-۲- روش‌های محاسباتی..... ۴۴
۴-۱-۳- بهینه کردن ساختار نانولوله‌های کربنی دو دیواره وتک دیواره خالص وعامل‌دارشده..... ۴۵
۴-۱-۴- اثر عامل‌دار شدن بر روی خواص الکترونیکی نانولوله کربنی دو دیواره و تک دیواره..... ۵۰
۴-۲- جذب اتم لیتیم بر روی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با گروه‌های آمین و کربوکسیلیک اسید با استفاده از روش‌های آغازین..... ۵۹
۴-۲-۱- مقدمه..... ۵۹
۴-۲-۲- روش محاسباتی..... ۶۲
۴-۲-۳- بهینه کردن ساختارهای نانولوله‌های کربنی عامل‌دار و دوپ شده و انرژی جذب..... ۶۴
۴-۲-۴- اثر دوپ کردن اتم لیتیم بر روی خواص الکترونیکی نانولوله‌های خالص و عامل‌دار شده..... ۷۳
نتیجه‌گیری..... ۸۰

مرجع‌ها ۸۳

شکل ۱-۱ ساختار بلوری با افزودن پایه به هر نقطه از شبکه به وجود می‌آید.....۱۱

شکل ۱-۲ یاخته بسیط شبکه فضایی در سه بعد.....۱۲

شکل ۱-۳ شبکه وارون مربعی همراه با بردارهای شبکه وارون که با خطوط سیاه رسم شده‌اند.....۱۴

شکل ۱-۴ شمایی از پتانسیل کل الکترونی (خطوط ضخیم)، شبه پتانسیل (خطوط نقطه چین) وتوابع موج مربوط به آن‌ها.....۱۸

شکل ۲-۱ تبدیل صفحه گرافن به نانولوله.....۲۷

شکل۲-۲ ساختار و سلول واحد نانولوله‌های (۱۷،۰)، (۱۰،۱۰) و (۱۲،۸).....۲۹

شکل۲-۳ روش‌های ممکن عامل‌دار کردن نانولوله کربن: (الف) عامل‌دار کردن نقص، (ب) عامل‌دار کردن کووالانسی، (ج) عامل‌دار کردن غیرکووالانسی با مواد فعال در سطح، (د) عامل‌دار کردن غیر کووالانسی با پلیمرها و (ه) عامل‌دار کردن برای مثال با فولرن در داخل نانولوله.....۳۰

شکل ۴-۱ نمونه برداری از منطقه بریلوئن در راستای محور Z بر حسب انرژی. (الف): نانولوله کربنی(۶،۰) و (ب): نانولوله کربنی دو دیواره عامل‌دار شده با گروه آمین.....۴۶

شکل ۴-۲ نمایی از ساختارهای بهینه شده (الف) نانولوله کربنی دو دیواره (۱۳،۰)@(۶،۰) ، (ب) (۱۳،۰)@$COOH/$(۶،۰) ، (ج) (۱۳،۰)@$NH_2/$(۶،۰) ،(د) نمای جانبی (۱۳،۰)@$NH_2/$(۶،۰) و نانولوله کربنی تک دیواره (ه) $NH_2/$(۱۳،۰) و (و) $COOH/$(۱۳،۰).....۴۷

شکل۴-۳ نمودار کانتور دانسیته الکترونی (الف) (۱۳،۰)@$NH_2/$(۶،۰) و (ب)(۱۳،۰)@$COOH/$(۶،۰) که عمود بر محور نانولوله‌هاست.....۴۹

شکل۴-۴ ساختارهای نواری نانولوله کربنی تک دیواره (الف) (۶،۰) ، (ب) (۱۳،۰) و نانولوله کربنی دو دیواره (ج) (۱۳،۰)@(۶،۰).....۵۱

شکل۴-۵ ساختارهای نواری و توابع موج نوارهای α و β در نقطهΓ نانولوله‌های کربنی (الف) $NH_2/(۶,۰)@(۱۳,۰)$ ، (ب) $NH_2/(۱۳,۰)$ و (ج) $COOH/(۶,۰)@(۱۳,۰)$ ۵۴

شکل۴-۶ دانسیته حالت نانولوله‌های کربنی دو دیواره (الف) $(۱۳,۰)@(۶,۰)$ ، (ب) $NH_2/(۶,۰)@(۱۳,۰)$ و (ج) $COOH/(۶,۰)@(۱۳,۰)$ ۵۶

شکل ۴-۷ نمودار کانتوری ناحیه بارهای منفی (غنی از الکترون)، $\Delta\rho^-$ ، و ناحیه بارهای مثبت، $\Delta\rho^+$. کمترین مقدار در نمودار کانتور برابر با $۵\times۱۰^{-۳}\ e/(bohr)^3$ است..... ۵۸

شکل ۴-۸ نمونه برداری از منطقه بریلوئن در راستای محور Z بر حسب انرژی. (الف) : نانولوله کربنی(۸,۰) با لیتیم جذب شده و (ب): نانولوله کربنی (۸,۰) عامل‌دار شده با گروه آمین و لیتیم دوپ شده..... ۶۳

شکل ۴-۹ نمایی از ساختارهای بهینه شده (الف) نانولوله (۸,۰) دوپ شده با لیتیم، (ب) Li-(۸,۰)، (ج) $Li@(۸,۰)$، (د) $NH_2/(۸,۰)$ و (ه) $COOH/(۸,۰)$ ۶۵

شکل ۴-۱۰ موقعیت‌های کدگذاری شده برای جذب لیتیم نسبت به گروه عاملی $-NH_2$ (الف) موقعیت‌های مجاور با گروه عاملی $-NH_2$ ، (ب) و(ج) موقعیت‌های روبروی گروه عاملی $-NH_2$ از دو زاویه دید متفاوت..... ۶۶

شکل ۴-۱۱ ساختارهای بهینه شده برای $Li@NH_2/(۸,۰)$ و $Li-NH_2/(۸,۰)$ در موقعیت‌های نزدیک به گروه عاملی..... ۶۷

شکل ۴-۱۲ ساختارهای بهینه شده برای $Li@NH_2/(۸,۰)$ و $Li-NH_2/(۸,۰)$ در موقعیت‌های دور به گروه عاملی..... ۶۸

شکل ۴-۱۳ ساختار نواری نانولوله‌های (۸,۰) و$Li@(۸,۰)$..... ۷۳

شکل ۴-۱۴ ساختارهای نواری و تابع موج نوار α در نقطه Γ نانولوله‌های کربنی (الف) (NH_2/(۸,۰) و (ب) Li@NH_2/(۸,۰) ۷۵

شکل ۴-۱۵ ساختارهای نواری و تابع موج نوار α در نقطه Γ نانولوله‌های کربنی (الف) COOH/(۸,۰) و (ب) Li@COOH/(۸,۰) ۷۶

شکل ۴-۱۶ دانسیته حالت برای نانولوله‌های کربنی (الف) (۸,۰) و (ب) Li@(۸,۰) ۷۷

شکل ۴-۱۷ دانسیته حالت برای نانولوله‌های کربنی (الف) (NH_2/(۸,۰) ،(ب) Li@NH_2/(۸,۰) ، (ج) COOH/(۸,۰) و (د) Li@COOH/(۸,۰) ۷۹

فهرست جداول

جدول ۲-۱ قطر نانولوله‌های کربنی تک دیواره تولید شده به روش های مختلف.....۲۵

جدول۲-۲ واکنش های افزایشی به دیواره جانبی نانولوله های کربنی تک دیواره.....۳۱

جدول ۴-۱ انرژی‌های جذب اتم لیتیم بر روی نانولوله کربنی خالص و عامل‌دار شده.....۷۱

مقدمه

از هنگامی که نانولوله‌های کربنی کشف شدند، پژوهشگران خواص شیمیایی، ساختاری، نوری و الکتریکی آن‌ها را مورد توجه قرار داده‌اند. بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی بر روی راه‌های گوناگون بهینه سازی تولید، عامل‌دار کردن، جدا سازی و فرآوری نانولوله‌های کربنی متمرکز شده‌اند تا خواص الکترونی و مکانیکی ارزشمند آن‌ها را مورد بهره‌برداری قرار دهند.

در این تحقیق، بررسی مطالعات نظری بر روی خواص الکترونی و ساختاری نانولوله‌های کربنی (تک دیواره و دو دیواره) عامل‌دار شده انجام گرفته است. این رساله در ۳ فصل تدوین شده است. فصل اول، به توصیف روش‌های نظری استفاده شده در پروژه می‌پردازد. فصل دوم به بررسی خصوصیات نانولوله‌های کربنی و نانوله‌های کربنی عامل‌دار شده و مطالعاتی که بروی آن‌ها انجام شده است، اختصاص یافته است. فصل سوم شامل دو بخش می‌باشد؛ بخش اول به بررسی عامل‌دار کردن نانولوله کربنی دو دیواره (۱۳,۰)@(۶,۰) و بررسی خواص ساختاری و الکترونی آن‌ها اختصاص داده شده است. در بخش دوم این فصل فرایند جذب لیتیم روی نانولوله‌های کربنی خالص (۸,۰) و عامل‌دار شده (NH_2/(۸,۰) و COOH/(۸,۰)) مورد مطالعه قرار گرفته است . روش‌های محاسباتی به کار گرفته شده برای هر دو پروژه، در فصل ۳ در ابتدای هر بخش توضیح داده شده است.

فصل اول

شیمی محاسباتی

۱-۱- مقدمه

توصیف خواص شیمیایی و فیزیکی مواد کار پیچیده‌ای است. مشکل مربوط به محاسبات پیچیده مکانیک کوانتومی سیستم‌های بس‌ذره‌ای[1] است. به طور کلی مشکل سیستم‌های بس‌ذره‌ای را با استفاده از امکانات رایانه‌ای نمی‌توان بطور دقیق حل کرد. به همین منظور روش‌های نظری به‌کار گرفته می‌شود که تقریب‌های ساده کننده و قابل قبول در آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. روش‌های تقریبی این امکان را فراهم می‌کنند تا مکانیک کوانتومی برای بسیاری از کاربردهای عملی ممکن شود.

شیمی محاسباتی[2] همراه با رایانه‌های پر سرعت نقش مهمی در بررسی و مطالعه نظری سیستم‌های مختلف ایفا می‌کند. در شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای با استفاده از تقریب‌ها و با بهره‌گیری از مدل‌ها می‌توان به بررسی پرسش‌های مطرح شده در زمینه‌های مختلف پرداخت. با توجه به رشد توان پردازشی رایانه‌ها و با بهره‌گیری از شیمی محاسباتی می‌توان نتایجی را پیش بینی کرد که توصیف و پیش‌بینی سیستم‌های را میسر می‌سازد. در حقیقت شیمی محاسباتی نگاه دانشمندان به آینده را به نمایش می‌گذارد [۱].

در این فصل به چارچوب روش‌های نظری، تقریب‌ها و روش‌های محاسباتی که در این پژوهش به کار رفته است، می‌پردازیم.

[1] many-body
[2] Computational chemistry

۱-۲-تقریب بورن- اپنهایمر[1]

در سال ۱۹۲۶، شرودینگر[2] معادله‌ای را فرمول‌بندی کرد که می‌توانست رفتار ذرات ریز را توصیف و پیش-بینی کند. معادله شرودینگر مستقل از زمان بس ذره‌ای برای هسته‌ها و الکترون‌ها به صورت زیر است:

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi\left(r_1, r_2, \ldots, r_i, R_1, R_2, \ldots, R_j\right) = E\Psi\left(r_1, r_2, \ldots, r_i, R_1, R_2, \ldots, R_j\right) \qquad (۱-۱)$$

در این رابطه $\hat{\mathrm{H}}$ هامیلتونی و Ψ تابع موج است که تابعی از مختصات الکترونی ($\mathrm{r_i}$) و هسته‌ای ($\mathrm{R_j}$) تمامی ذرات است. مقدار ویژه E متناظر با انرژی کل سیستم است. هامیلتونی یک مولکول N اتمی به صورت زیر نوشته می‌شود:

(۱-۲)

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\sum_{f=1}^{N_e}\nabla_f^2 - e^2\sum_{i=1}^{N_I}\sum_{f=1}^{N_e}\frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_f|} + \frac{e^2}{2}\sum_{f=1}^{N_e}\sum_{g\neq f}^{N_e}\frac{1}{|\vec{r}_f - \vec{r}_g|} + \frac{-\hbar^2}{2M_i}\sum_{i=1}^{N_e}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{2}\sum_{i=1}^{N_I}\sum_{j\neq i}^{N_I}\frac{Z_i Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

در این رابطه m_e و e به‌ترتیب جرم و بار الکترون‌ها، M_i و $Z_i e$ جرم و بار هسته‌ها و $\vec{r}$ و $\vec{R}$ مختصات الکترون‌ها و هسته‌ها هستند. جمله اول و چهارم انرژی جنبشی الکترون‌ها و هسته‌ها را نشان می‌دهد. جمله دوم، سوم و پنجم انرژی پتانسیل برهمکنش‌های کولنی الکترون-هسته، الکترون-الکترون و هسته-هسته را به نمایش می‌گذارد. حل دقیق این معادله به جز برای ساده‌ترین سیستم، یعنی اتم هیدروژن، امکان پذیر نیست؛ بنابراین تقریب‌های ساده کننده و قابل قبول مورد استفاده قرار می‌گیرد تا بتوان این معادله پیچیده را حل کرد [۲].

[1] Born-Oppenheimer approximation
[2] Schrödinger