

تاسیس ۱۳۰۷

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم-گروه فیزیک

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

فیزیک حالت جامد

عنوان:

تهیه و سنتز نانو لوله کربنی دارای گروههای عاملی فولات، آهن و پلی اتیلن گلیکول جهت دارو
رسانی هدفمند داروهای ضد سرطان

استادان راهنما:

دکتر محمود جعفری

دکتر پدram ابراهیم نژاد

نگارش:

دانیال حیدری

پاییز ۱۳۹۱

چکیده:

در سالهای اخیر سیستم دارو رسانی بوسیله نانو ذرات دارای عوامل ضد سرطان بدلیل توانایی منحصر بفرد در تجمع در موضع تومر توجهات زیادی را بخود جلب کرده است. داروهای رایج ضد سرطان نه تنها بر سلولهای سرطانی اثر می گذارند، بلکه سلولهای سالم نیز از این اثرات در امان نیستند. در این راستا سیستم دارو رسانی هدفمند به روشهای سابق ترجیه داده شده و بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

در این بررسی نانولوله کربنی چند دیواره طول کوتاه کربوکسیلیک اسید دار شده به عنوان اساس کار (carboxylated Short Multiwall Carbon Nanotubes: O-SMWCNTs) با عوامل فولیک اسید (Folate:FA)، پلی اتیلن گلیکل (PEG) و نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عاملدار شده که بعنوان رساننده چندگانه عوامل ضد سرطان به کمک یک میدان مغناطیسی خارجی عمل می کند. در انتها این نانو کامپوزیت با استفاده پراش اشعه X (XRD)، طیف سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و (EDX) Energy Dispersive X-Ray Analysis سرشت سنجی می شود.

از ویژگی های این نانو حامل می توان به ظرفیت بارگزاری مناسب دارو، طولانی سازی و کنترل روند رهش دارو با استفاده از تابش فرو سرخ اشاره کرد. از دیگر محاسن این نانو حامل می توان به توانایی رسانش بیولوژیک دارو (رسانش فعال) و غیر بیولوژیک دارو با اعمال و تمرکز میدان مغناطیسی خارجی بر موضع تومر (رسانش غیر فعال) توسط این نانو حامل اشاره نمود.

واژه های کلیدی

نانو فناوری ، نانو لوله کربنی عاملدار شده، نانو ذرات مغناطیسی، رسانش هدفمند دارو،

میکروسکوپ الکترونی

۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	گونه های مختلف کربن در طبیعت	۲
۱-۲-۱	کربن بیشکل	۲
۲-۲-۱	الماس	۲
۳-۲-۱	گرافیت	۳
۴-۲-۱	فلورن و نانو لوله های کربنی	۳
۳-۱	ساختار الکتریکی گرافیت	۵
۱-۳-۱	ساختار الکترونی کربن	۵
۲-۳-۱	اربیتال ۲p کربن	۵
۳-۳-۱	روش وردشی	۶
۴-۳-۱	هیبریداسیون اربیتالهای کربن	۸
۴-۱	ساختار هندسی گرافیت و نانولوله کربنی	۱۲
۱-۴-۱	ساختار هندسی گرافیت	۱۳
۲-۴-۱	ساختار هندسی نانولوله های کربنی	۱۵
۵-۱	گونه های مختلف نانو لوله کربنی	۱۹
۱-۵-۱	نانو لوله کربنی تک دیواره	۲۰
۲-۵-۱	نانو لوله کربنی چند دیواره	۲۰
۶-۱	روش های تولید نانو لوله کربنی	۲۱
۱-۶-۱	تخلیه قوس الکتریکی	۲۱
۲-۶-۱	رسوب گذاری بخار شیمیایی	۲۲
۳-۶-۱	تبخیر لیزری	۲۳

فصل دوم: نانوذرات مغناطیسی ۲۵

- ۲-۱ مقدمه ۲۶
- ۲-۲ دلایل استفاده از اکسید آهن ۲۷
- ۳-۲ کاربردهای نانوذرات سوپر پارامغناطیسی اکسید آهن ۲۹
- ۲-۳-۱ تصفیه آب ۲۹
- ۲-۳-۲ نانو کاتالیست ۳۰
- ۲-۳-۳ بهبود عکسبرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) ۳۰
- ۲-۳-۴ درمان تومور به روش هایپرترمیا ۳۰
- ۴-۲ سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن ۳۱
- ۲-۴-۱ روش پیرولیز با شعله ۳۲
- ۲-۴-۲ روش چگالش بخار ۳۵
- ۲-۴-۳ روش سل-ژل ۳۵
- ۲-۴-۴ روش میکرو امولسیون ۳۸
- ۲-۴-۵ روش هم رسوبی ۳۹

فصل سوم: سامانه های دارورسانی ۴۲

- ۳-۱ مقدمه ۴۳
- ۳-۲ نانو زیست فناوری ۴۳
- ۳-۳ کاربردهای نانو فناوری در دارورسانی ۴۵
- ۳-۳-۱ مزایای سامانه های کنترل دارو رسانی ۴۵
- ۳-۳-۲ معایب سامانه های کنترل دارو رسانی ۴۶
- ۳-۴ سیستمهای نوین دارورسانی ۴۶
- ۳-۴-۱ لیپوزوم ها ۴۷
- ۳-۴-۲ پلیمر ها ۴۸
- ۳-۴-۳ نانو ذرات ۴۸
- ۳-۴-۴ نانو لوله های کربنی ۴۹

فصل چهارم: مواد و روش ها ۵۰

- ۴-۱ مقدمه ۵۱

۲-۴	خالص سازی نانو لوله کربنی	۵۱
۱-۲-۴	هدف از خالص سازی	۵۱
۲-۲-۴	رفلاکس در اسید نیتریک	۵۱
۳-۲-۴	رفلاکس در مخلوط اسید نیتریک و اسید سولفوریک	۵۲
۳-۴	جدا سازی نانولوله کربنی از محیط اسیدی	۵۲
۱-۳-۴	جدا سازی با استفاده از سانتریفیوژ	۵۲
۲-۳-۴	جدا سازی با استفاده از دیالیز (غشاء نیمه تراوا)	۵۳
۴-۴	اتصال نانو ذرات Fe_3O_4 بر سطح خارجی نانولوله کربنی کربوکسیلدار (O-MWCNT)	۵۴
۱-۴-۴	اتصال با استفاده از روش هم رسوبی مستقیم	۵۴
۲-۴-۴	اتصال با استفاده از ترکیب روش هم رسوبی با خنثی سازی اسید و باز	۵۵
۵-۴	سنتز پلی اتیلن گلیکول متصل به فولات (PEG-FA)	۵۷
۶-۴	اتصال PEG-FA به O-MWCNT@ Fe_3O_4	۵۸

فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری ۵۹

۱-۵	مقدمه	۶۰
۲-۵	تعیین خواص نانولوله کربنی خالص سازی شده در محیط اسیدی غلیظ	۶۰
۱-۲-۵	طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)	۶۰
۲-۲-۵	طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-VIS)	۶۰
۳-۲-۵	خواص نانو لوله کربنی رفلاکس شده در اسید نیتریک غلیظ	۶۱
۴-۲-۵	خواص نانو لوله کربنی رفلاکس شده در مخلوط اسید سولفوریک و نیتریک غلیظ	۶۲
۵-۲-۵	مقایسه خواص نانو لوله کربنی خالص سازی شده با دو روش رفلاکس در اسید نیتریک غلیظ و رفلاکس در مخلوط اسید سولفوریک و نیتریک غلیظ	۶۴
۳-۵	سرشت سنجی نانو کامپوزیت O-MWCNT مغناطیسی (O-MWCNT@ Fe_3O_4)	۶۵
۱-۳-۵	آنالیز FTIR O-MWCNT@ Fe_3O_4	۶۵
۲-۳-۵	تعیین خواص بلوری O-MWCNT@ Fe_3O_4 با استفاده از آنالیز XRD	۶۷
۳-۳-۵	بررسی مورفولوژی O-MWCNT@ Fe_3O_4 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	۶۸
۴-۳-۵	آنالیز عنصری O-MWCNT@ Fe_3O_4 با استفاده از	۶۹
۶۹	Energy Dispersive X-Ray Analysis	

۷۰ ۴-۵ بررسی اتصال PEG-FA به O-MWCNT@Fe₃O₄

۷۴ نتایج و تحقیقات آتی

۷۶ مرجع ها و ماخذ ها

۷۷

فهرست شکل‌ها

-
-
- شکل ۱-۱. گونه‌های مختلف کربن ۴
- شکل ۱-۲. اربیتال $2p_x$ ۹
- شکل ۱-۳. هیبرید sp ۱۰
- شکل ۱-۴. ساختار sp^2 ۱۲
- شکل ۱-۵. شبکه گرافیت ۱۴
- شکل ۱-۶. یاخته‌ی واحد گرافیت ۱۵
- شکل ۱-۷. یاخته‌ی واحد نانولوله‌ی کربنی ۱۷
- شکل ۱-۸. گونه‌های متفاوت نانولوله‌های کربنی ۱۹
- شکل ۳-۱. داروی انکپسوله شده در لیپوزوم ۴۷
- شکل ۳-۲. داروی بارگزاری شده بر سطح نانولوله کربنی ۴۹
- شکل ۴-۱. خنثی سازی اسید توسط باز ۵۶
- شکل ۴-۲. اتصال PEG به FA ۵۷
- شکل ۴-۳. اتصال PEG-FA به نانولوله کربنی مغناطیسی شده ۵۸
- شکل ۵-۱. آنالیز FTIR نانولوله کربنی هیدروکسیل دار شده ۶۱
- شکل ۵-۲. آنالیز UV نانولوله کربنی هیدروکسیل دار شده ۶۲
- شکل ۵-۳. آنالیز FTIR نانولوله کربنی کربوکسیل دار شده ۶۳
- شکل ۵-۴. آنالیز UV نانولوله کربنی کربوکسیل دار شده ۶۴
- شکل ۵-۵. آنالیز FTIR نانولوله کربنی کربوکسیل دار شده بارگزاری شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن ۶۶

- شکل ۵-۶. مقایسه آنالیز FTIR نانولوله کربنی کربوکسیل دار شده بارگزاری شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن با نانولوله کربنی کربوکسیل دار شده. ۶۷
- شکل ۵-۷. مقایسه طیف پراش اشعه X نانولوله کربنی کربوکسیل دار شده بارگزاری شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن. ۶۸
- شکل ۵-۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله کربنی کربوکسیل دار شده بارگزاری شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن. ۶۹
- شکل ۵-۹. آنالیز EDX نانولوله کربنی کربوکسیل دار شده بارگزاری شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن. ۷۰
- شکل ۵-۱۰. آنالیز FTIR نانولوله کربنی کربوکسیل دار شده بارگزاری شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن و پلیمر PEG-FA. ۷۱
- شکل ۵-۱۱. جذب نانو ذرات نانولوله کربنی کربوکسیل دار شده بارگزاری شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن و پلیمر PEG-FA توسط مگنت قوی. ۷۲

فصل اول

مقدمه ای بر کربن و اشکال مختلف آن

۱-۱ مقدمه

کربن با عدد اتمی ۶ در گروه ششم جدول تناوبی قرار دارد. این عنصر ترکیب اصلی موجودات زنده را در بر گرفته است. بنا بر این بیشتر دانشمندان سعی می‌کنند ترکیبات کربنی را در شاخه‌ی شیمی آلی بررسی کنند. این عنصر از دیر باز برای انسان به صورت دوده و ذغال چوب شناخته شده بود. گونه‌های متفاوت دیگری از کربن نیز وجود دارند که تفاوت این گونه‌ها صرفاً به شکل گیری اتم‌های کربن نسبت به هم یا به ساختار شبکه‌ای آن‌ها بر می‌گردد.

۱-۲ گونه‌های مختلف کربن در طبیعت

انواع گوناگون کربن که تاکنون مشاهده شده‌اند به صورت زیر می‌باشد.

۱-۲-۱ کربن بی‌شکل

از سوختن ناقص بسیاری از هیدروکربن‌ها و یا مواد آلی (مثل چوب یا پلاستیک) ماده سیاه رنگی به جا می‌ماند که کربن بی‌شکل یا آمورف نام دارد. این ماده که پس مانده‌ی سوخت ناقص مواد آلی است از دیر باز جهت تولید انرژی بشر قرار می‌گرفت. ذغال چوب و ذغال سنگ از انواع مواد کربن بی‌شکل هستند که انسان با سوزاندن آن‌ها انرژی زیادی را بدست می‌آورد.

۱-۲-۲ الماس

الماس گونه‌ی شناخته شده دیگری از کربن می‌باشد که دارای ساختار بلوری منظمی است. در این ساختار هر اتم کربن با چهار اتم کربن دیگر پیوند برقرار می‌کند. اتم‌های الماس در یک شبکه fcc با ثابت شبکه $a = 0.356 \text{ nm}$ قرار دارند. طول پیوند کربن - کربن در این ساختار برابر 0.15 nm گزارش شده است [۱]. این ماده به دلیل سختی بالا تمام عناصر موجود در طبیعت را می‌خراشد و از این رو در تراش فلزات سخت، سرامیک‌ها و شیشه از آن استفاده می‌کنند. این ماده به دلیل درخشش بالایی که دارد از دیرباز در جواهر آلات نیز مورد استفاده قرار می‌گرفته است.

۱-۲-۳ گرافیت

گرافیت از دیر باز جهت نوشتن به کار می‌رفته است. گرافیتی که در طبیعت یافت می‌شود معمولاً دارای ناخالصی‌هایی می‌باشد و کربن خالص نیست. در سال ۱۹۸۵ ریچارد اسملی^۱ ساختاری جدید از کربن را کشف کرد که فلورن نامگذاری شد. C_{60} اولین فلورنی بود که کشف شد. این مولکول همانند یک توپ فوتبال کروی است و شامل ۶۰ اتم کربن می‌باشد که در گوشه‌های شش ضلعی‌های منتظم و تعدادی مشخص پنج ضلعی قرار دارد. سطح یک کره را نمی‌توان تنها با شش ضلعی‌های منتظم پوشش داد بنا بر این اتم‌های کربن جهت قرار گیری بر روی یک سطح کروی ناچار هستند در بعضی از مکان‌ها تشکیل پنج ضلعی بدهند. مولکول C_{60} متشکل از ساختاری با ۲۰ شش ضلعی و ۱۲ پنج ضلعی است [۲].

۱-۲-۴ فولرین و نانولوله کربنی

بعد از گزارش کشف مولکول C_{60} دانشمندان زیادی شروع به انجام آزمایش‌های جدید جهت ساخت مولکول‌های جدید از کربن کردند. سرانجام در سال ۱۹۹۱ ایجیما^۲ موفق به کشف نانولوله‌های چند دیواره‌ی کربنی^۳ شد [۳]. نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص الکتریکی جالبی که دارند در قطعات

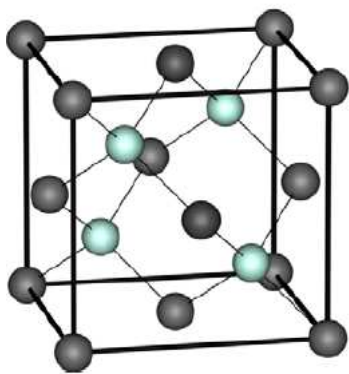
^۱ Rick Smalley

^۲ Iijima

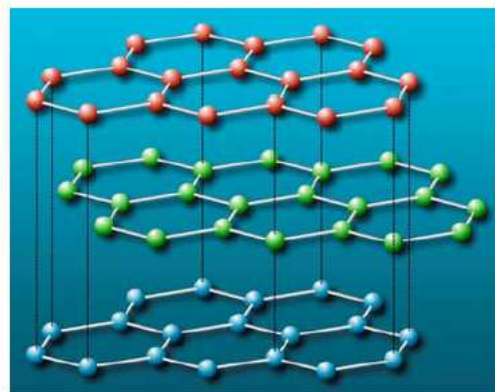
^۳ MWCNT

الکتریکی موارد استفاده زیادی می‌توانند داشته باشند. این مواد به دلیل رسانش یک‌بعدی در مقیاس نانو می‌توانند جایگزین مناسبی برای فلزات و یا نیمرساناها باشند.

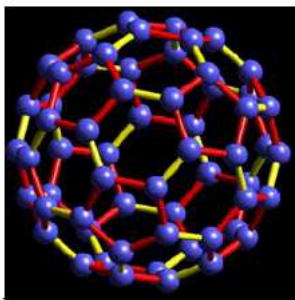
نانولوله‌ها بنا بر پیکربندی هندسی خود می‌توانند خواص رسانایی و یا نیمرسانایی از خود نشان دهند و همین موضوع این مواد را از سایر مواد مشابه متمایز می‌کند. نانولوله‌ها علاوه بر سبک بودن استحکامی چند برابر فولاد نیز دارند [۴]. در شکل (۱-۱) انواع گوناگون کربن که در اینجا معرفی کردیم نشان داده شده است.



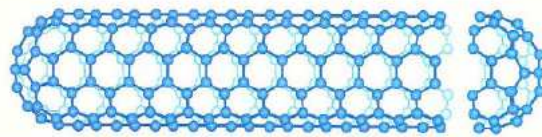
ب



الف



د



ج

شکل ۱-۱. (الف): این شکل صفحات گرافیت را نشان می‌دهد. (ب): ساختار بلوری الماس در این شکل نشان داده شده است. (ج) نمونه ای از یک نانولوله‌ی آرمچر را مشاهده می‌کنید. (د) مولکول C_{60} که یک فلورین است در این شکل نشان داده شده است [۱۲].

۱-۳ ساختار الکتريکی گرافيت

جهت بررسی نظری نانولوله‌های کربنی می‌توان آن‌ها را به صورت صفحات گرافیتی تصور کرد که به دور یک استوانه پیچیده شده باشند [۳]. در واقع جهت بررسی خواص الکتريکی نانولوله‌ها ابتدا به بررسی خواص الکتريکی گرافيت می‌پردازیم سپس فرض می‌کنیم این صفحات گرافیتی به دور یک استوانه پیچیده شده‌اند. با این فرض مجبور به اعمال شرایط مرزی مناسبی می‌شویم^۱. چون صفحات گرافيت از اتم‌های کربن تشکیل شده‌اند و اربیتال‌های π در این صفحات در امر رسانش دخیل هستند جهت درک روشنی از امر رسانش در صفحه‌ی گرافيت و در پی آن نانولوله‌های کربنی بهتر است ابتدا به بررسی ساختار الکترونی کربن و پیوندهایی که برقرار می‌کند بپردازیم.

۱-۳-۱ ساختار الکترونی کربن

در گونه‌های مختلف کربن بجز الماس الکترون‌های π هستند که در امر رسانش دخالت می‌کنند [۵]. جهت بررسی روش تنگ بست در مورد صفحه‌ی گرافیتی و بدست آوردن نوارهای انرژی ابتدا باید درک روشنی از انرژی‌های پیوندی و ماهیت پیوندها داشت. از این رو در این بخش ابتدا به بررسی اربیتال‌های کربن و سپس به بررسی انواع هیبریدهایی که کربن در پیوند با اتم‌های کربن دیگر به وجود می‌آورد می‌پردازیم.

۱-۳-۲ اربیتال $2p$ کربن

اتم کربن شامل ۶ الکترون است. به منظور بدست آوردن تابع موج $2p$ در اتم کربن معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر را باید برای اتم کربن حل نمود. جملاتی که در هامیلتونی مسئله ظاهر می-

¹ Zone-Folding

شوند شامل قسمت مربوط به انرژی جنبشی، اندرکنش کولنی الکترون با هسته و اندرکنش کولنی الکترون‌ها با یکدیگر است. این هامیلتونی را در نهایت می‌توان به شکل زیر نوشت.

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \sum_{i=1}^5 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_i|} \quad (1-1)$$

جمله اول سهم مربوط به انرژی جنبشی است. جمله دوم مربوط به اندرکنش کولنی الکترون با هسته است و جمله سوم مربوط به اثر کولنی الکترون با ۵ الکترون دیگر است. $|\vec{r} - \vec{r}_i|$ اندازه فاصله بین الکترون اربیتال ۲p و الکترون نام است. معادله‌ی ویژه مقدری مستقل از زمان به صورت زیر می‌باشد.

$$\left\{ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \sum_{i=1}^5 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_i|} \right\} \Psi_{\nu p}(\vec{r}) = E_{\nu p} \Psi_{\nu p}(\vec{r}) \quad (2-1)$$

چون فاصله بین الکترون ۲p و سایر الکترون‌ها معلوم نیست این معادله به صورت معمول قابل حل نیست. به منظور حل این معادله بعضی از تقریب‌ها را باید منظور کرد.

۱-۳-۳ روش وردشی

اساس این روش بر این مبنا استوار است که معادله شرودینگر (۱-۱) تنها به ازای ویژه توابع خود دارای انرژی کمینه است [۶]. در این روش ابتدا پتانسیلی را به عنوان سهم مربوط به اندرکنش کولنی الکترون - الکترون پیشنهاد می‌کنند و یک حدس برای تابع موج در نظر می‌گیرند. سپس انرژی مربوط به تابع موج را کمینه می‌کنند. با کمینه کردن این انرژی ضرایب مجهولی که در تابع موج قرار دارد بدست می‌آید. تابع پیشنهادی به تابع وردشی معروف است. این تابع را می‌توان به صورت توابع اسلاتر^۱ پیشنهاد داد. قسمت زاویه ای توابع اسلاتر همان هماهنگ های کروی هستند که در مورد اتم هیدروژن گونه بدست آمد. اما قسمت شعاعی این توابع به صورت زیر داده می‌شود [۶].

¹ Slater

$$R_{n\ell}(\rho) = \left\{ \frac{(\xi_{n\ell})^{2n+1}}{(2n)!} \right\}^{\frac{1}{2}} \rho^{n-1} e^{(-\xi_{n\ell}\rho)} \quad (3-1)$$

n عدد کوانتومی اصلی، ℓ اندازه حرکت زاویه ای و $\rho = \frac{r}{a}$ می باشد. a شعاع بوهر برای اتم هیدروژن می باشد. وردش مورد نظر که باید بدست آید $\xi_{n\ell}$ می باشد. پتانسیلی را که در هامیلتونی (۳-۱) می توان پیش نهاد کرد پتانسیل هارتری است. در این پتانسیل فرض می شود که الکترون در یک میدان مرکزی حاصل از بار هسته و چگالی باری که e برابر مجموع مجذور توابع موج الکترون های دیگر است حرکت می کند.

$$V_h(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (4-1)$$

$$\rho(\vec{r}) = e \sum_i \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}) \quad (5-1)$$

با قرار دادن این پتانسیل در معادله ی شرودینگری که انرژی کل اتم را در بر بگیرد و کمینه کردن چشمداشتی انرژی نسبت به تابع موج کلی که به صورت دترمینان اسلاتر توابع اسلاتر در نظر گرفته می شود، می توان توابع موج وردشی را به دست آورد. البته می توان تابعی را که حاصل ضرب ۶ تابع موج اربیتال اسلاتر باشد، با علم بر این موضوع که هیچ کدام اعداد کوانتومی اصلی را در بر نمی گیرند در نظر گرفت و محاسبات را سبکتر کرد [۷].

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_6) = \prod_{k=1}^6 u_k(\vec{r}_k) \quad (6-1)$$

در این رابطه u_k توابع موج اسلاتری هستند که قسمت شعاعی آنها با رابطه ی (۳-۱) بیان می شود و قسمت زاویه ای آن همان هماهنگ های کروی هستند.

تابع موج (۶-۱) هنگامی بهینه^۱ می شود که تک تک توابع موج اسلاتر u_k دارای انرژی کمینه شوند [۲۵].

$$E_k = \langle u_k(\vec{r}) | -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{e^2}{r} | u_k(\vec{r}) \rangle + \langle u_k(\vec{r}) | \sum_{i \neq k} \int \frac{u_i(\vec{r}') u_i^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' | u_k(\vec{r}) \rangle \quad (۷-۱)$$

$$\sum_{j=1}^6 \frac{\partial E_k}{\partial \xi_j} = 0, \quad k = 1 \dots 6 \quad (۸-۱)$$

در رابطه‌ی (۸-۱) ξ_j بردش تابع موج بردشی است که باید بدست آید. رابطه‌ی (۸-۱) تشکیل یک دستگاه شش معادله شش مجهول می‌کند که با حل آن بردش‌های متفاوت ξ_j به دست می‌آیند. مقادیر بدست آمده در منابع برای اربیتال ۲p اتم کربن عدد ۱/۵۶۷۹ را برای بردش پیشنهاد می‌کند [۶].

۱-۳-۴ هیبریداسیون^۲ اربیتال‌های کربن

اربیتال ۲p اتم کربن در جامدات کربنی بر اساس تابع شعاعی اسلاتر که در بخش قبل بیان کردیم به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$u_{2p}(\vec{r}) = R_{2p}(r) Y_{1,m}(\theta, \varphi) \quad (۹-۱)$$

مؤلفه‌های اربیتال ۲p را در راستای محورهای مختصات دکارتی به صورت زیر می‌توان نوشت.

$$u_{2p_x}(\vec{r}) = R_{2p}(r) \sin(\theta) \cos(\varphi) \quad (۱۰-۱ الف)$$

$$u_{2p_y}(\vec{r}) = R_{2p}(r) \sin(\theta) \sin(\varphi) \quad (۱۰-۱ ب)$$

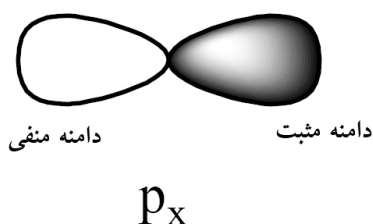
$$u_{2p_z}(\vec{r}) = R_{2p}(r) \cos(\theta) \quad (۱۰-۱ ج)$$

اندازه این اربیتال‌ها در یکسری از نقاط ویژه در فضا مقدار قابل ملاحظه‌ای را اتخاذ می‌کند. اگر این نقاط را در فضا رسم کنیم مشاهده می‌کنیم که این اربیتال‌ها به صورت دمبل‌هایی هستند که در امتداد

^۱ optimum

^۲ Hybridization

محورهای مختصات. قرار گرفته اند [۶]. همان گونه که در شکل (۱-۱) نشان داده ایم اربیتال $2p_x$ دارای یک بازو با دامنه‌ی منفی و بازوی دیگر با دامنه‌ی مثبت است. این موضوع را از رابطه‌ی (۱-۱۰ الف) به سادگی می‌توان فهمید. تجزیه شدن اربیتال $2p$ در مولکول‌ها و جامدات کربنی منشأ پیدایش هیبریده‌های گوناگون این عنصر می‌شود.



شکل ۱-۲. اربیتال $2p_x$ دارای شکل دمبلی با دو بازو است بازوی تیره دامنه مثبت و بازوی روشن دامنه منفی دارد.

چون فاصله تراز بالاتر $2p$ از تراز پایین تر $2s$ چندان زیاد نیست بنابر این توابع موج این دو اربیتال می‌توانند با هم به صورت خطی ترکیب شوند. از نحوه‌ی ترکیب شدن اربیتال $2s$ با سه مؤلفه‌ی اربیتال $2p$ هیبریده‌های گوناگونی به وجود می‌آیند. به طور مثال اگر یک مؤلفه‌ی اربیتال $2p$ با اربیتال $2s$ ترکیب شود تابع موج جدید را هیبرید sp می‌گویند. اسیتیلن با فرمول شیمیایی C_2H_2 دارای هیبرید sp است. به همین ترتیب اگر دو مؤلفه از اربیتال $2p$ با اربیتال $2s$ ترکیب شود هیبرید sp^2 و اگر سه مؤلفه‌ی اربیتال $2p$ با اربیتال $2s$ ترکیب شود هیبرید sp^3 خواهیم داشت. تابع موج هیبرید sp را می‌توان به صورت زیر بدست آورد.

هر مؤلفه از اربیتال $2p$ ، دارای دو بازو است که یک بازوی آن دارای دامنه‌ی منفی و بازوی دیگر دارای دامنه‌ی مثبت است. در مورد هیبرید sp چون اربیتال $2s$ دارای تقارن کروی است دو نوع متفاوت از ترکیب شدن وجود دارد. در حالت اول دامنه‌ی بازوی سمت راست مؤلفه اربیتال $2p$ مثبت و در حالت

دوم این بازو دارای دامنه منفی است (شکل ۱-۲). در این دو حالت، مؤلفه‌ی اربیتال $2p_x$ با دامنه‌ی مثبت را با این فرض که این مؤلفه‌ها در راستای محور X باشند به صورت زیر می‌توان نوشت.

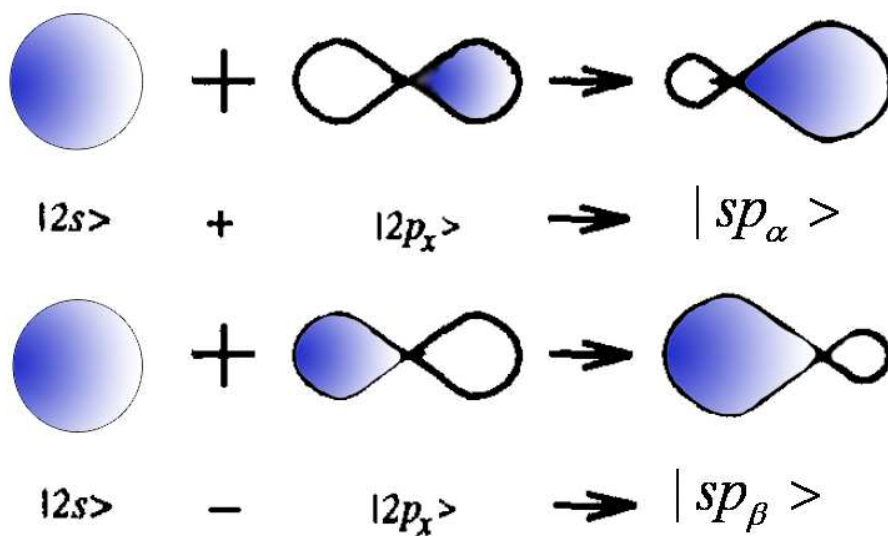
$$2p_{x\alpha} = (1, 0, 0) \quad (الف \ 11-1)$$

$$2p_{x\beta} = (-1, 0, 0) \quad (ب \ 11-1)$$

دو نوع تابع موج هیبرید sp را با توجه به روابط (الف ۱۱-۱) و (ب ۱۱-۱) و با در نظر گرفتن شرط بهنجارش می‌توان به صورت زیر نوشت.

$$|sp_{\alpha}\rangle = C_1|2s\rangle + \sqrt{1-C_1^2}|2p_x\rangle \quad (الف \ 12-1)$$

$$|sp_{\beta}\rangle = C_1|2s\rangle - \sqrt{1-C_1^2}|2p_x\rangle \quad (ب \ 12-1)$$



شکل ۱-۳. دو نوع مختلف ترکیب شدن اربیتال $2p_x$ با اربیتال $2s$

از آن جایی که اربیتال ۲s دارای تقارن کروی می باشد و اندازه‌ی دامنه بر روی هر سطح کروی روی آن مثبت و عددی ثابت است انتظار داریم مجموع احتمالات در راستای اربیتال ۲s برابر واحد شود.

$$C_1^2 + C_2^2 = 1 \quad (13-1)$$

شرط تعامد باعث آن می شود که تمامی ضرایب برابر مقدار $\frac{\sqrt{2}}{2}$ شود. اسپتیلن با فرمول شیمیایی C_2H_2 دارای این هیبریداسیون است. هیبرید sp_α از یک اتم کربن با هیبرید sp_β از اتم کربن دیگر در راستای یک خط مستقیم ایجاد یک پیوند قوی به نام σ می کند. دو مؤلفه‌ی اربیتال ۲p از هر اتم بر این خط و بر هم دیگر عمود هستند و با مؤلفه‌های متناظر خود از اتم دیگر ایجاد یک پیوند ضعیف به نام پیوند π می کنند.

در مورد هیبرید sp^2 که در صفحه‌ی گرافیت و مولکول بنزن وجود دارد نیز به همین روش عمل می کنیم. از ترکیب دو مؤلفه‌ی گوناگون اربیتال ۲p با یکدیگر می توان توابع موج جدیدی را بدست آورد که در راستای خاصی از فضا دارای دامنه‌ی مثبت و در راستای دیگر دارای دامنه‌ی منفی باشد. در مورد هیبرید sp^2 مطابق شکل (۳-۱) آنچه انتظار داریم آن است که پیوند های σ در راستای خطوطی واقع بر یک صفحه باشند که با هم دیگر زاویه ۱۲۰ درجه بسازند. بنا بر این می توان سه ترکیب متفاوت از مؤلفه‌های اربیتال ۲p نوشت که در راستای این خطوط دارای دامنه‌ی مثبت باشند. همان گونه که در شکل (۳-۱)

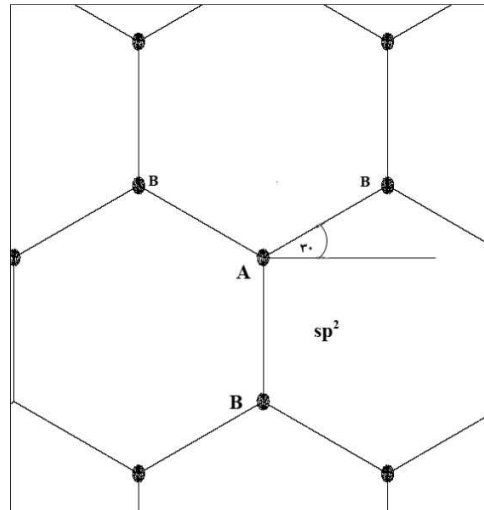
مشاهده می کنید این سه راستا برای اتم A به صورت $(0, -1, 0)$ ، $(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ و $(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ می باشند بنا

بر این ۳ هیبرید متفاوت برای اتم A به شکل زیر خوا هیم داشت.

$$|sp_\alpha^2\rangle = C_1|2s\rangle - \sqrt{1-C_1^2}|2p_y\rangle \quad (الف) \quad (14-1)$$

$$|sp_\beta^2\rangle = C_2|2s\rangle + \sqrt{1-C_2^2}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right) \quad (ب) \quad (14-1)$$

$$|sp_y^r\rangle = C_r |2s\rangle + \sqrt{1-C_r^2} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right) \quad (14-1 \text{ ج})$$



شکل ۴-۱. ساختاری دوبعدی که نشان دهنده هیبرید sp^2 است.

ضرایب را از شرط تعامد و توجیهی که منجر به رابطه‌ی (۱۳-۱) شد می‌توان بدست آورد.

$$C_1 = C_r = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad C_r = -\frac{1}{\sqrt{3}} \quad (15-1)$$

در مورد اتم B نیز به همین صورت باید عمل نمود. با این تفاوت که در (۱۴-۱ الف) ضریب $|2p_y\rangle$ را باید مثبت گذاشت و در بقیه‌ی روابط این ضریب را باید منفی کرد.

۴-۱ ساختار هندسی گرافیت و نانولوله‌ی کربنی