

اللهم صل على محمد



دانشگاه تربیت مدرس  
دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی - شیمی فیزیک

مطالعه ساختاری هیبرید های نانولوله - گرافن متصل شده از طریق پل پتیدی  
به روش محاسبات نظریه تابعی چگالی

اکبر امیدوار

استاد راهنما:

دکتر ناصر هادی پور

پائیز ۹۰

بسمتعالی



## تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیأت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم/ آقای اکبر امیدوار سیاهکل رشته : شیمی فیزیک تحت عنوان: مطالعه ساختاری هیبرید های نانولوله- گرافن متصل شده از طریق پل پیتیدی به روش محاسبات نظریه تابعی چگالی را از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آن را برای اخذ درجه کارشناسی ارشد و برگزاری جلسه دفاعیه در تاریخ ۹۰ / ۱۰ / ۲۵ مورد تأیید قرار دادند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر ناصر هادیپور	استاد	
۲- استاد ناظر داخلی	دکتر سهیلا جوادیان فرزانه	استادیار	
۳- استاد ناظر داخلی	دکتر حسین لطفی	استادیار	
۴- استاد ناظر خارجی	دکتر غلام عباس پارسا	استاد	
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سهیلا جوادیان فرزانه	استادیار	

## آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب..... دانشجوی رشته..... ورودی سال تحصیلی.....  
مقطع..... دانشکده..... متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا:.....

تاریخ: ۱۳۹۰/۰۳/۲۸

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:  
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی صلب است که در سال ۱۳۹۰ در دانشکده کلیه علوم دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر ناصرهاجر پور از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب ابراهیم داری دانشجوی رشته شیمی صلب مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: ابراهیم داری

تاریخ و امضا: ۱۳۹۰/۰۱/۲۸

یادگاری، تقدیم به احمد عزیز

آری، روزهای خالی از شتاب می‌گذرند بی‌پسند به چراغیم بی‌امان، همچون دیروزی که بر دوراهی تردید ایستادی که آیا از  
فردایمی خودگذرکنم و یا از گذشته ناآرام خویش

لیک بی‌باک به دیروز پیوستی و از این خاک سرد آسان گسستی بی‌تعلق به زندگی

امروز دستانم برای تومی نویسد برای تو که یک بار روزنی از وجودت را غایبندی و از آن روز برایم دیایی از دوستی

هستی

## شکر و قدردانی:

وقتی تمام دربارویت بسته می شود، وقتی که از همه کس ناامیدی، آنگاه دوست داری که بایک هدم و همراه واقعی صحبت کنی، کسی که بچگاه تو را تنها می گذارد. آری هدم من و تو خدایست که به بزرگی همتا و مانند ندارد. خداوند بزرگ را شکر می گویم که به من توانایی داد تا علم یا موزم که عظمت و بزرگیش را دریابم.

از پدر بزرگوار و مادر دلسوز و خواهران مهربانم شکر می کنم چرا که بهترین و ارزشمندترین نعمت از جانب خداوند برایم هستند. پشتیبانی و کمک آنها همیشه و در همه حال همراه من بوده و امیدوارم بتوانم روزی گوشه ای از محبتشان را جبران کنم.

تقدیر و پاسگذاری خود را تقدیم جناب آقای دکتر ناصر مادی پوری نمایم. او که در حق من هم مهربان بودی داشت و هم دلسوزی پدرانه. از استاید بزرگوار، سرکار خانم دکتر جوادیان، جناب آقای دکتر پارسی و جناب آقای دکتر حسین لطفی که مطالعه و داوری پایان نامه اینجانب را قبل فرمودند پاسگذارم.

از آقای رضا غنوری نیز بدلیل هم فکری و یاریشان در پیشرفت پایان نامه کمال شکر را دارم.

از آقای مراد منصور یار عزیز، دوست، برادر و همراه همیشگیم در طول مدت کارشناسی ارشد، خالصانه تقدیر می نمایم. چیزهایی که از ایشان آموختم، با ارزش و در طول زندگیم ماندگار خواهد بود. یاد و خاطره شاعر عزیزان، همواره در ذهنم باقی خواهد ماند.

## چکیده

در این تحقیق اتصال پتیدی نانولوله به صفحات گرافن مورد بررسی قرار گرفته است. از میان جنبه‌های مختلف قابل بررسی برای این ساختارها، مطالعات ساختاری، مطالعات مربوط به انرژی تشکیل پیوند، مطالعات Neuclear Magnetic Resonance (NMR) و Nuclear Quadrupole Resonance (NQR) و Molecular Electrostatic Potential (MEP)، مطالعات مربوط به شکاف انرژی (band gap) هر یک از این هیبریدهای نانولوله - گرافن و همچنین بررسی انتقالات بار در این ساختارها صورت گرفته است. بررسی‌های ساختاری بر روی هیبریدها، مقایسه‌ای را بین میانگین طول پیوند پتیدی بدست آمده از محاسبات و مقادیر تجربی آن، فراهم می‌کند. بطوری که مقدار تجربی گزارش شده  $1/132$  آنگستریم می‌باشد و از میان مدل‌های هیبریدهای ساخته شده، هیبریدهای حاوی نانولوله ۴ و ۵ رینگی نزدیکترین مقدار را به مقادیر تجربی دارد. بررسی‌های مربوط به band gap نیز نتایج جالبی را نشان می‌دهد و نشان می‌دهد که این اتصالات موجب افزایش رسانایی الکتریکی هر یک از هیبریدها می‌شود. همچنین چگونگی تغییر band gap در هر یک از مدل‌ها با استفاده از آنالیز Density of State (DOS) مورد بررسی قرار گرفته شده است و تغییرات band gap را به اثبات رسانید. محاسبات مربوط به آنالیز Natural Bond Orbital (NBO) نیز انتقالات الکترونی از نانولوله کربنی به گرافن را نشان می‌دهد. محاسبات مربوط به واکنش تشکیل پیوند نشان داد که تشکیل پیوند برای نانولوله کربنی زیگزاگ و گرافن از طریق پل پتید گرماگیر است. در این مطالعه، از روش محاسباتی نظریه تابعیت چگالی (DFT) در سطح  $B3LYP/6-31g^*$  با استفاده از نرم افزار Gaussian 98 برای انجام محاسبات مربوط به بهینه سازی مدل‌ها و همچنین سایر محاسبات استفاده شده است.

کلید واژه: نانولوله کربنی، گرافن، اتصالات پتیدی، نظریه تابعیت چگالی، طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته



## فهرست

---

### فصل اول: شیمی محاسباتی

- ۱-۱- شیمی محاسباتی..... ۲
- ۱-۱-۱- مقدمه..... ۲
- ۲-۱- مکانیک مولکولی..... ۳
- ۳-۱- روش‌های از اساس..... ۴
- ۱-۳-۱- میدان خودسازگار هارتری - فاک (SCF-HF)..... ۷
- ۲-۳-۱- همبستگی الکترونی..... ۸
- ۳-۳-۱- روش‌های فوق هارتری-فاک..... ۹
- ۱-۳-۳-۱- روش برهمکنش آرایشی (CI)..... ۹
- ۲-۳-۳-۱- نظریه اختلال مولر - پلاست (MP)..... ۱۰
- ۳-۳-۳-۱- نظریه خوشه‌های جفت شده..... ۱۱
- ۴-۱- نظریه تابعیت چگالی (DFT)..... ۱۳
- ۱-۴-۱- نظریه تغییر هوهنبرگ - کاهن..... ۱۵
- ۲-۴-۱- روش کاهن-شام..... ۱۶
- ۵-۱- روش‌های نیمه تجربی..... ۱۹
- ۶-۱- مجموعه پایه..... ۲۰
- ۱-۶-۱- توابع پایه..... ۲۱
- ۱-۲-۶-۱- مجموعه پایه کمینه (مینیمم)..... ۲۲

۲۳.....Split Valence پایه مجموعه ۱-۲-۶-۲-۲

۲۴.....Correletion Consistant Polarized Valence پایه مجموعه ۱-۲-۶-۳-۲

### فصل دوم: طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته و چهار قطبی هسته

۲۶.....۱-۲-۱- مقدمه

۲۸.....۲-۲-۲- توصیف کوانتومی NMR

۲۸.....۱-۲-۲- گشتاور دوقطبی مغناطیسی

۲۹.....۲-۲-۲- اثر زیمن

۲۹.....۳-۲-۲- تراز های انرژی در میدان مغناطیسی

۳۲.....۴-۲-۲- توزیع ذرات بین حالت های کوانتومی مغناطیسی

۳۳.....۵-۲-۲- پوشش های شیمیایی

۳۸.....۶-۲-۲- پوشیدگی شیمیایی آنیزوتروپی

۳۹.....۷-۲-۲- ثابت های جفت شدگی دوقطبی - دوقطبی

۴۰.....۳-۲-۲- توصیف کلاسیکی NMR

۴۰.....۱-۳-۲- حرکت تقدیمی هسته ها در میدان مغناطیسی

۴۱.....۲-۳-۲- فرایند جذب NMR

۴۲.....۴-۲-۴- طیف سنجی رزونانس چهارقطبی هسته

۴۲.....۱-۴-۲- مقدمه

۴۳.....۲-۴-۲- گشتاور چهارقطبی الکتریکی

۴۶.....۳-۴-۲- برهمکنش های الکترواستاتیکی هسته با محیط اطراف

۴-۴-۲- توصیف شیب میدان الکتریکی.....۵۱

### فصل سوم: محاسبات

۱-۳- نانولوله‌های کربنی.....۵۷

۳-۱-۱- معرفی نانولوله های کربنی.....۵۷

۳-۲- گرافن.....۶۱

۳-۳- پیوند پتیدی.....۶۵

۳-۴- انتخاب مدل.....۶۶

۳-۵- نرم افزارهای محاسباتی.....۶۷

۳-۶- بهینه سازی ساختاری.....۶۸

۳-۷- روش های محاسباتی.....۶۸

۳-۸- نتایج حاصل از محاسبات.....۷۰

### فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۴-۱- مقدمه.....۱۰۷

۴-۲- بررسی پارامترهای ساختاری از هیبرید های نانولوله – گرافن.....۱۰۸

۴-۳- شکاف

انرژی.....۱۱۲

۴-۳-۱- شکاف انرژی ( Band gap ) برای نانولوله و گرافن اولیه قبل از اتصال به یکدیگر.....۱۱۲

۴-۳-۲- شکاف انرژی ( Band gap ) برای نانولوله و گرافن متصل بیکدیگر در غالب هیبرید های نانولوله –

گرافن.....۱۱۵

اولیه.....	۱۲۷
هیبریداسیون $Sp^3$ .....	۱۲۹
انرژی تشکیل واکنش.....	۱۳۳
آنالیز MEP (Molecular Electrostatic Potential surface).....	۱۳۵
۱- آنالیز MEP برای یک نانولوله اولیه قبل از اتصال به گرافن.....	۱۳۵
۲- آنالیز MEP برای یک گرافن قبل از اتصال به نانولوله.....	۱۳۶
۳- آنالیز MEP برای یک هیبرید گرافن-نانولوله.....	۱۳۷
۶- طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته.....	۱۳۸
۱- بررسی داده های NMR برای نانولوله های اولیه فاقد پل پتیدی با گرافن.....	۱۳۹
۲- بررسی داده های NMR برای نانولوله های اولیه فاقد پل پتیدی با گرافن.....	۱۴۳
۳- تعیین جهت مولفه های پوشیدگی شیمیایی ( $\sigma_{33}$ و $\sigma_{22}, \sigma_{11}$ ) در نانولوله اولیه و نانولوله حاضر در هیبرید نانولوله - گرافن.....	۱۴۷
۷- طیف سنجی رزونانس چهار قطبی هسته.....	۱۴۹
۸- آنالیز NBO.....	۱۵۶
۹- نتیجه گیری.....	۱۵۷
فهرست مراجع.....	۱۶۲

## فهرست جداول و نمودارها

---

- جدول ۳-۱- جزئیات ساختاری پل پتیدی هیبرید های نانولوله - گرافن..... ۷۰
- جدول ۴-۲- جدول مربوط به Band gap در صفحات گرافن اولیه ( قبل از اتصال به نانولوله)..... ۷۱
- جدول ۳-۳- جدول مربوط به Band gap در نانولوله های اولیه ( قبل از اتصال به گرافن)..... ۷۱
- جدول ۳-۴- جدول مربوط به Band Gap هیبرید های نانولوله- گرافن..... ۷۲
- جدول ۳-۵- جدول مربوط به انرژی تشکیل واکنش برای هیبریدهای نانولوله - گرافن..... ۷۲
- جداول ۳-۶- مقدار پوشیدگی شیمیایی ایزوتروپی ( $\sigma_{iso}$ ) و آنیزوتروپی ( $\sigma_{aiso}$ ) محاسبه شده برای نانولوله های اولیه بدون اتصال پتیدی با صفحه گرافن..... ۷۳
- جدول ۳-۷- مقدار مولفه های اصلی تنسور پوشیدگی شیمیایی ( $\sigma_{ii}$ ) محاسبه شده برای نانولوله های اولیه بدون اتصال پتیدی با صفحه گرافن..... ۸۴
- جدول ۳-۸- مقادیر جابجایی شیمیایی برای ساختارهای نانولوله بدون اتصال با صفحه گرافن..... ۹۳
- جدول ۳-۹- مقدار پوشیدگی شیمیایی ایزوتروپی ( $\sigma_{iso}$ ) و آنیزوتروپی ( $\sigma_{aiso}$ ) محاسبه شده برای نانولوله متصل شده با پل پتیدی به صفحه گرافن (۶×۶)..... ۹۹
- جدول ۳-۱۰- مقدار مولفه های اصلی تنسور پوشیدگی شیمیایی ( $\sigma_{ii}$ ) محاسبه شده برای نانولوله متصل با پل پتیدی به صفحه گرافن (۶×۶)..... ۱۰۱
- جدول ۳-۱۱- مقادیر جابجایی شیمیایی برای ساختارهای نانولوله متصل با پل پتیدی با صفحه گرافن (۶×۶)..... ۱۰۳
- جدول ۳-۱۲- مولفه های تنسور شیب میدان الکتریکی ( $q_{ii}$ ) و پارامترهای ( $C_Q, \eta_Q$ ) NQR محاسبه شده برای هسته های اکسیژن و نیتروژن در ساختار های شامل نانولوله های متصل به صفحه گرافن با پل پتید..... ۱۰۴
- جدول ۳-۱۳- آنالیز NBO برای هیبرید نانولوله ۷ رینگی با گرافن..... ۱۰۵

جدول ۴-۱- نتایج مربوط به طول پیوند پیتید و شکاف انرژی برای مدل M- .....۱۲۷	7
جدول ۴-۲- مشخصات ساختاری و شکاف انرژی برای هیبرید های حاوی اتصالات از وسط به صفحه گرافن.....۱۳۰	
نمودار ۴-۱- نمودار مربوط به Band Gap در نانولوله های اولیه (قبل از اتصال به صفحه گرافن).....۱۱۳	
نمودار ۴-۲- نمودار مربوط به Band gap در نانولوله های اولیه (قبل از اتصال به گرافن).....۱۱۴	
نمودار ۴-۳- نمودار مربوط به تغییرات سطوح HOMO و LUMO نسبت به افزایش طول نانولوله.....۱۱۶	
نمودار ۴-۴- نمودار مربوط به تغییرات Band gap نسبت به افزایش طول نانولوله.....۱۱۶	
نمودار ۴-۵- نمودار مربوط به مقایسه بین تغییرات Band gap نسبت به افزایش طول نانولوله در حالت قبل و بعد از اتصال به گرافن.....۱۱۷	
نمودار ۴-۶- انرژی تشکیل واکنش برای هر یک از هیبرید ها.....۱۳۴	
نمودار ۴-۷- تغییرات پوشیدگی شیمیایی برای دسته (۱) از لایه ها در نانولوله ۷ رینگی.....۱۴۲	
نمودار ۴-۸- تغییرات پوشیدگی شیمیایی برای دسته (۲) از لایه ها در نانولوله ۷ رینگی.....۱۴۲	
نمودار ۴-۹- تغییرات پوشیدگی شیمیایی برای دسته (۳) از لایه ها در نانولوله ۷ رینگی.....۱۴۲	
نمودار ۴-۱۰- تغییرات پوشیدگی شیمیایی برای لایه ۲ ( $P_{11}, P_{22}, P_{33}$ ) و لایه ۱۲ ( $S_{11}, S_{22}, S_{33}$ ).....۱۴۵	
نمودار ۴-۱۱- تغییرات پوشیدگی شیمیایی برای لایه ۳ ( $a_{11}, a_{22}, a_{33}$ ) و لایه ۱۲ ( $d_{11}, d_{22}, d_{33}$ ).....۱۴۵	
نمودار ۴-۱۲- تغییرات پوشیدگی شیمیایی برای لایه ۴ ( $q_{11}, q_{22}, q_{33}$ ) و لایه ۱۰ ( $w_{11}, w_{22}, w_{33}$ ).....۱۴۶	
نمودار ۴-۱۳- تغییرات پوشیدگی شیمیایی برای لایه ۵ ( $y_{11}, y_{22}, y_{33}$ ) و لایه ۹ ( $u_{11}, u_{22}, u_{33}$ ).....۱۴۶	
نمودار ۴-۱۴- تغییرات پوشیدگی شیمیایی برای لایه ۶ ( $h_{11}, h_{22}, h_{33}$ ) و لایه ۸ ( $t_{11}, t_{22}, t_{33}$ ).....۱۴۷	
نمودار ۴-۱۵- تغییرات مولفه های شیب میدان الکتریکی برای اتم اکسیژن پیوند پیتیدی ( $q_{xx}, q_{yy}, q_{zz}$ ).....۱۴۹	
نمودار ۴-۱۶- تغییرات مولفه های شیب میدان الکتریکی برای اتم نیتروژن پیوند پیتیدی ( $q_{xx}, q_{yy}, q_{zz}$ ).....۱۵۰	
نمودار ۴-۱۷- پارامتر بی تقارنی هسته $^{17}O$ برای هیبرید های شامل نانولوله یک تا هفت رینگی.....۱۵۲	

نمودار ۴-۱۸- پارامتری تقارنی هسته  $^{15}\text{N}$  برای هیبرید های شامل نانولوله یک تا هفت رینگی.....۱۵۳

نمودار ۴-۱۹- تغییرات ثابت جفت شدگی چهار قطبی برای اتم اکسیژن در هیبرید نانولوله - گرافن.....۱۵۵

نمودار ۴-۲۰- تغییرات ثابت جفت شدگی چهار قطبی برای اتم نیتروژن در هیبرید نانولوله - گرافن.....۱۵۵

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲- گشتاورهای مغناطیسی و ترازهای انرژی برای هسته ای با عدد کوانتومی اسپین  $\frac{1}{2}$ ..... ۳۱
- شکل ۲-۲- پیک های  $^{13}\text{C}$  حاصل در حالت های جامد پودری به دلیل ناهمسانگردی در پوشش شیمیایی..... ۳۸
- شکل ۳-۲- حرکت تقدیمی یک ذره چرخنده در میدان مغناطیسی..... ۴۱
- شکل ۴-۲- الگوی جذب تابش به وسیله یک ذره با حرکت تقدیمی..... ۴۲
- شکل ۵-۲- هسته با تقارن غیر کروی الف) بیضی ایستاده ب) بیضی خوابیده..... ۴۵
- شکل ۶-۲- ترازهای انرژی چهارقطبی برای  $I=1$  الف)  $H_0=0$  و  $\eta=0$  ب)  $H_0=0$  و  $\eta \neq 0$  ج)  $H_0 \neq 0$  و  $\eta \neq 0$ ..... ۵۵
- شکل ۱-۳- ساخت نانولوله از گرافن..... ۵۷
- شکل ۲-۳- انواع نانولوله کربنی از نظر کایرالیته..... ۵۸
- شکل ۳-۳- بردارهای کایرال در نانولوله ها..... ۵۹
- شکل ۴-۳- انواع نانولوله های چند دیواره..... ۶۱
- شکل ۵-۳- پیوند پیتیدی..... ۶۵
- شکل ۶-۳- مدل های انتخاب شده از گرافن و نانولوله..... ۶۷
- شکل ۱-۴- مشخصات ساختاری پل پیتیدی..... ۱۰۹
- شکل ۲-۴- اتصال پیتیدی در هیبرید نانولوله-گرافن..... ۱۰۹
- شکل ۳-۴- آرایش فضایی مسطح قطعات نانو لوله و گرافن در اطراف پل پیتیدی..... ۱۱۱
- شکل ۴-۴- الف) اتصال از وسط صفحه گرافن با هیبرید  $sp^3$  ب) اتصال از لبه صفحه گرافن با هیبرید  $sp^2$ ..... ۱۱۲
- شکل ۵-۴- نمودارهای (DOS) برای هر یک از الف) نانولوله ۲رینگی ب) هیبرید نانولوله ۲ رینگی..... ۱۱۹
- شکل ۶-۴- نمودارهای (DOS) برای هر یک از الف) نانولوله ۳رینگی ب) هیبرید نانولوله ۳ رینگی..... ۱۲۰
- شکل ۷-۴- نمودارهای (DOS) برای هر یک از الف) نانولوله ۴رینگی ب) هیبرید نانولوله ۴ رینگی..... ۱۲۱
- شکل ۸-۴- نمودارهای (DOS) برای هر یک از الف) نانولوله ۵رینگی ب) هیبرید نانولوله ۵ رینگی..... ۱۲۲
- شکل ۹-۴- نمودارهای (DOS) برای هر یک از الف) نانولوله ۶ رینگی ب) هیبرید نانولوله ۶ رینگی..... ۱۲۳
- شکل ۱۰-۴- نمودارهای (DOS) برای هر یک از الف) نانولوله ۷ رینگی ب) هیبرید نانولوله ۷ رینگی..... ۱۲۴
- شکل ۱۱-۴- نحوه ی توزیع HOMO و LUMO بر روی هر یک از هیبریدهای نانولوله - گرافن..... ۱۲۶
- شکل ۱۲-۴- نمودار DOS برای ساختار P-7..... ۱۲۸
- شکل ۱۳-۴- نحوه ی استقرار اوربیتال های HOMO و LUMO در مدل P-7..... ۱۲۹
- شکل ۱۴-۴- اتصالات انجام گرفته از وسط گرافن در هیبرید حاوی نانولوله ۲ رینگی..... ۱۳۰



- شکل ۴-۱۵- نمودار DOS برای هیبرید حاصل از اتصال به وسط گرافن (نوع الف)..... ۱۳۲
- شکل ۴-۱۶- نمودار DOS برای هیبرید حاصل از اتصال به وسط گرافن (نوع ب)..... ۱۳۲
- شکل ۴-۱۷- نمودار DOS برای هیبرید حاصل از اتصال از لبه به گرافن..... ۱۳۳
- شکل ۴-۱۸- آنالیز MEP برای نانولوله اولیه قبل از اتصال به گرافن..... ۱۳۶
- شکل ۴-۱۹- آنالیز MEP برای صفحه گرافن قبل از اتصال به نانولوله..... ۱۳۷
- شکل ۴-۲۰- آنالیز MEP برای هیبرید نانولوله - گرافن..... ۱۳۹
- شکل ۴-۲۱- لایه های هم ارز از نظر پارامترهای NMR در یک نانولوله فاقد اتصالات پیتیدی با گرافن..... ۱۴۰
- شکل ۴-۲۲- روند تغییرات پوشیدگی شیمیایی در طول یک لایه از نانولوله..... ۱۴۱
- شکل ۴-۲۳- لایه های هم ارز از نظر پارامترهای NMR در یک نانولوله فاقد اتصالات پیتیدی با گرافن..... ۱۴۴
- شکل ۴-۲۴- جهت بردار های پوشیدگی شیمیایی در یک نانولوله اولیه بدون اتصال پیتیدی با گرافن..... ۱۴۸
- شکل ۴-۲۵- جهت بردار های پوشیدگی شیمیایی در یک نانولوله متصل به گرافن با پل پیتیدی..... ۱۴۸
- شکل ۴-۲۶- جهت مولفه های شیب میدان الکتریکی برای هسته اکسیژن در هیبرید نانولوله - گرافن..... ۱۵۱
- شکل ۴-۲۷- جهت مولفه های شیب میدان الکتریکی برای هسته نیتروژن در هیبرید نانولوله - گرافن..... ۱۵۱

# فصل اول

شیمی محاسباتی

## ۱-۱ - شیمی محاسباتی

### ۱-۱-۱ - مقدمه

شیمی محاسباتی<sup>۱</sup> مجموعه‌ای از تکنیک‌هایی است که برای بررسی سیستم‌های شیمیایی با استفاده از کامپیوتر بکار می‌رود و جهت مطالعه مواردی نظیر تعیین هندسه مولکولی، انرژی مولکولی حالت پایه و حالت گذار، طیف-های UV، IR، NMR و... استفاده می‌شود.

از شیمی محاسباتی می‌توان به عنوان علمی که ریشه در گذشته داشته و با این وجود هنوز جوان است یاد کرد. این علم قدیمی است چرا که پایه‌های آن در اوایل قرن بیستم بنا نهاده شده و جوان است از آن جهت که با اختراع کامپیوترهای پرسرعت در سالهای اخیر می‌توان محاسبات را با سرعت و در کمترین زمان ممکن انجام داد. جهت انجام محاسبات در شیمی محاسباتی دو روش کاملاً متفاوت، نظریه مکانیک مولکولی<sup>۲</sup> و نظریه ساختار الکترونی<sup>۳</sup> استفاده می‌شود. روش‌هایی که معادله شرودینگر الکترونی را حل می‌کنند به محاسبات ساختار الکترونی معروف هستند. شیمی محاسباتی با بهره‌گیری از روابط بنیادی مکانیک کوانتومی با کمترین تقریب تلاش بر این دارد که معادله شرودینگر را در تحلیل سیستم‌های شیمیایی بکار گیرد. اما در عمل این روش تنها برای سیستم‌های کوچک کارایی دارد. با بکارگیری تقریب‌های بیشتر در روش‌های نیمه تجربی مطالعه سیستم‌های بزرگ‌تر امکان پذیر می‌شود. از سوی دیگر برخی از سیستم‌های مورد توجه در شیمی محاسباتی آن چنان سیستم‌های بزرگی هستند که نمی‌توان آن‌ها را با سیستم‌های کوانتومی یا روش‌های نیمه تجربی مورد مطالعه قرار داد.

---

<sup>۱</sup> Computational Chemistry

<sup>۲</sup> Molecular Mechanics

<sup>۳</sup> Electronic Structure

برای بررسی چنین سیستم‌هایی روش‌های مکانیک مولکولی که بر پایه قوانین فیزیک کلاسیک بنا می‌شود، بکار می‌رود. بنابراین روش‌های محاسباتی را در سه دسته طبقه بندی و مورد بررسی قرار داده‌اند:

۱- روش‌های از اساس<sup>۱</sup>

۲- روش‌های نیمه تجربی<sup>۲</sup>

۳- روش‌های مکانیک مولکولی<sup>۳</sup>

در هر مرحله هزینه محاسبات (زمان و امکانات کامپیوتری) با اندازه سیستم مورد مطالعه رابطه مستقیم دارد. روش‌های خیلی دقیق که روش‌های از اساس هستند می‌توانند برای سیستم‌های کوچک و روش‌های کمتر دقیق نظیر روش‌های نیمه تجربی و مکانیک مولکولی برای سیستم‌های پیچیده مورد استفاده قرار گیرد.

## ۱-۲- مکانیک مولکولی

مولکول‌ها ذرات بسیار کوچکی هستند که قوانین مکانیک کوانتومی برای توصیف آن‌ها بکار می‌رود. اما تحت شرایط خاص (به لحاظ محاسباتی سریعتر) گاه مفیدتر آن است که از مکانیک کلاسیک استفاده کنیم. این رویکرد را مکانیک مولکولی (MM) یا روش میدان - نیرو<sup>۴</sup> می‌نامند. شبیه سازی‌های مکانیک مولکولی، از قوانین فیزیک کلاسیک برای پیشگویی ساختار و خواص مولکول‌ها استفاده می‌کنند. از حرکت‌های الکترونی در مولکول‌ها صرف نظر می‌شود و انرژی سیستم تنها بصورت تابعی از موقعیت هسته‌ها محاسبه می‌گردد. در این روش مولکول بعنوان اجتماعی از اتم‌هایی که توسط پیوندها بهم متصلند در نظر گرفته می‌شود. بنابراین عبارت انرژی پتانسیل به صورت تابعی از موقعیت‌های اتمی از رابطه زیر بدست می‌آید :

---

<sup>۱</sup> Ab initio

<sup>۲</sup> Semiempirical

<sup>۳</sup> Molecular Mechanics

<sup>۴</sup> Force- Field