



دانشگاه لرستان

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش فیزیک حالت جامد

عنوان

به کارگیری مدل بستگی قوی برای بررسی ساختار الکترونیکی گرافن

نگارش

فرهاد گراوند

استاد راهنما

دکتر سالار باهر

دی ماه ۹۳

اینجانب فرهاد گراوند متعهد می‌شوم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب تحت نظارت و راهنمایی اساتید دانشگاه لرستان بوده و به دستاوردهای دیگران که در این پژوهش از آنها استفاده شده است مطابق مقررات و روال متعارف ارجاع و در فهرست منابع و مآخذ ذکر گردیده است. این پایان نامه قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم‌سطح یا بالاتر ارائه نگردیده است.

در صورت اثبات تخلف در هر زمان، مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه از درجه اعتبار ساقط بوده و دانشگاه حق پیگیری قانونی خواهد داشت.

همه امتیازات این پایان نامه به دانشگاه لرستان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب در مجلات، کنفرانس‌ها یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه لرستان (یا استاد یا اساتید راهنمای پایان نامه) و دانشجو با ذکر مآخذ و ضمن کسب مجوز رسمی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود، در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

فرهاد گراوند

امضا

چکیده

گرافن اولین بلور پایدار واقعی دو بعدی است که تا به حال در طبیعت ساخته شده است. شکلی از چینش خاصی از اتم‌های کربن با ویژگی‌های منحصر به فرد و جادویی، ویژگی‌هایی شگفت‌انگیز چون استحکام فوق العاده زیاد، رسانندگی گرمایی و الکتریکی بسیار بالا، نازک‌ترین شکل ممکن از جامد به ضخامت تنها یک اتم، شفافیت نسبت به نور، بسیار سبک و... که در سال‌های اخیر گستره‌ی وسیعی از پژوهش‌های نظری و کاربردی را به خود اختصاص داده است.

در این پایان‌نامه ساختار الکترونیکی گرافن با استفاده از مدل بستگی قوی بررسی می‌شود. فصل اول به معرفی ساختار، ویژگی‌ها، سنتز و کاربردهای گرافن اختصاص یافته است. در فصل دوم، مدل بستگی قوی مطرح می‌شود. در فصل سوم با استفاده از مدل بستگی قوی ساختار الکترونیکی گرافن با در نظر گرفتن اولین نزدیک‌ترین همسایه‌ها تا سومین نزدیک‌ترین همسایه‌ها مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در فصل چهارم رابطه پاشندگی گرافن و خطی بودن آن نزدیک نقاط دیراک محاسبه می‌شود. در ادامه نشان داده می‌شود که معادله دیراک حاکم بر حامل‌های بار در نقاط دیراک خطی است.

واژه‌های کلیدی:

گرافن، مدل بستگی قوی، انرژی پاشندگی، نقاط دیراک.

۲	فصل اول گرافن: ساختار، ویژگی‌ها، سنتز و کاربردها
۳	۱.۱ کربن
۴	۲.۱ هیبریداسیون اتم کربن
۵	۱.۲.۱ هیبریداسیون <i>SP</i>
۶	۲.۲.۱ هیبریداسیون <i>SP2</i>
۷	۳.۲.۱ هیبریداسیون <i>sp3</i>
۸	۳.۱ آلوتروپ‌های کربن
۱۱	۴.۱ گرافن
۱۳	۵.۱ بردارهای پایه‌ی شبکه گرافن در فضای مستقیم
۱۶	۶.۱ بردارهای پایه‌ی شبکه گرافن در فضای وارون
۱۹	۷.۱ ویژگی‌های گرافن
۱۹	۱.۷.۱ استحکام فوق‌العاده زیاد
۲۰	۲.۷.۱ شفافیت بالا نسبت به نور
۲۰	۳.۷.۱ رسانایی گرمایی بالا
۲۰	۴.۷.۱ تحرک پذیری بالای حامل‌های بار در گرافن
۲۱	۵.۷.۱ اثر کوانتومی هال نیمه صحیح
۲۱	۶.۷.۱ پارادوکس کلاین
۲۲	۷.۷.۱ رابطه پاشندگی خطی انرژی الکترون‌ها در نقاط دیراک
۲۳	۸.۱ کاربردهای گرافن
۲۴	۹.۱ روش‌های ساخت گرافن
۲۶	فصل دوم مدل بستگی قوی
۲۸	۱.۲ مدل الکترون تقریباً آزاد
۳۰	۱.۱.۲ مدل بستگی قوی
۳۳	۲.۲ محاسبه انرژی در مدل بستگی قوی
۳۷	۳.۲ مثال‌هایی از نوارهای انرژی <i>S</i> با استفاده از مدل بستگی قوی
۳۷	۱.۳.۲ مدل یک بعدی بستگی قوی (زنجیره‌ای خطی از اتم‌ها)
۳۹	۲.۳.۲ مدل بستگی قوی در دو بعد (شبکه‌ی مربعی از اتم‌ها)
۴۲	۳.۳.۲ مدل بستگی قوی در سه بعد (شبکه مکعبی)
۴۵	۴.۲ فرمیون‌های سنگین
۴۶	۵.۲ نکاتی در مورد تقریب بستگی قوی
۴۸	فصل سوم ساختار الکترونیکی گرافن با استفاده از مدل بستگی قوی

۱.۳	محاسبه مختصات اتم‌های همسایه‌ها.....	۵۰
۱.۱.۳	مختصات اولین نزدیک‌ترین همسایه‌ها.....	۵۱
۲.۱.۳	مختصات دومین نزدیک‌ترین همسایه‌ها.....	۵۱
۳.۱.۳	مختصات سومین نزدیک‌ترین همسایه‌ها.....	۵۲
۲.۳	ماتریس‌های انتگرال جهش و انتگرال همپوشانی.....	۵۲
۳.۳	محاسبه رابطه پاشندگی انرژی در گرافن با استفاده از مدل بستگی قوی.....	۵۴
۱.۳.۳	تقریب نزدیک‌ترین همسایه (نوار الکترونیکی گرافن در انرژی‌های پایین).....	۵۴
۲.۳.۳	تقریب بستگی قوی با در نظر گرفتن دومین نزدیک‌ترین همسایه‌ها در گرافن.....	۵۹
۳.۳.۳	تقریب بستگی قوی با در نظر گرفتن سومین نزدیک‌ترین همسایه‌ها در گرافن.....	۶۲
۴.۳	روش دیگر برای محاسبه‌ی طیف انرژی.....	۶۴
۴	فصل چهارم ساختار الکترونیکی گرافن در نزدیک نقاط دیراک.....	۶۸
۱.۴	محاسبه مختصات ناحیه اول بریلوئن گرافن و نقاط با تقارن بالا.....	۷۰
۲.۴	محاسبه نقاط دیراک با استفاده از تابع انرژی.....	۷۲
۳.۴	شکل مخروطی پراکندگی گرافن در نزدیک نقاط دیراک.....	۷۴
۴.۴	محاسبه‌ی هامیلتونی دیراک برای گرافن.....	۷۷
۵.۴	روش دوم برای محاسبه‌ی هامیلتونی گرافن در نزدیک نقاط دیراک.....	۸۱
۴.۴	منابع و مراجع.....	۸۵
۵.۴	پیوست‌ها.....	۸۸

صفحه

فهرست اشکال

شکل ۱.۱	آرایش الکترونی اتم کربن در حالت معمولی	۳
شکل ۲.۱	آرایش الکترونی اتم کربن پس از برانگیختگی	۴
شکل ۳.۱	هیبریداسیون sp اتم کربن	۵
شکل ۴.۱	ساختار اوربیتال‌ها در هیبریداسیون sp اتم کربن	۵
شکل ۵.۱	هیبریداسیون sp ² اتم کربن	۶
شکل ۶.۱	ساختار اوربیتال‌ها در هیبریداسیون sp ² اتم کربن	۶
شکل ۷.۱	هیبریداسیون sp ² اتم کربن	۷
شکل ۸.۱	ساختار اوربیتال‌ها در هیبریداسیون sp ³ اتم کربن	۷
شکل ۹.۱	آلوتروپ‌های کربن	۸
شکل ۱۰.۱	آندره گیم و کنستانتین نوسلف در سال ۲۰۰۴ موفق به ساخت گرافن شدند.	۱۱
شکل ۱۱.۱	شبکه گرافن، بردارهای پایه و سلول واحد آن	۱۳
شکل ۱۲.۱	مختصات نزدیک‌ترین همسایه‌ها در شبکه گرافن	۱۴
شکل ۱۳.۱	مقایسه تونل زنی در نیم‌رسانای معمولی و گرافن	۲۲
شکل ۱.۲	نمودار پراکندگی الکترون آزاد در طرح منطقه‌ی گسترش یافته و طرح منطقه‌ی کاهش یافته	۲۸
شکل ۲.۲	شکافته شدن نوارها و ایجاد گاف انرژی در مرز مناطق بریلوئن	۲۹
شکل ۳.۲	ترازهای الکترونی ناتبه‌گن در یک پتانسیل اتمی	۳۲
شکل ۴.۲	تغییرات طیف انرژی لیتیم از یک اتم به یک مولکول و سپس به یک جسم جامد	۳۳
شکل ۵.۲	نمودار پاشندگی انرژی شبکه‌ی خطی از اتم‌ها	۳۸
شکل ۶.۲	شبکه مربعی از اتم‌ها و مختصات نزدیک‌ترین همسایه‌ها	۳۹
شکل ۷.۲	نمودار پاشندگی انرژی شبکه‌ی دو بعدی مربعی از اتم‌ها	۴۰
شکل ۸.۲	شبکه مکعبی مرکز حجمی	۴۲
شکل ۹.۲	نمودار سطوح هم انرژی برای یک شبکه‌ی مکعبی مرکز حجمی	۴۳
شکل ۱۰.۲	نمودار پاشندگی انرژی شبکه مکعبی مرکز حجمی در یک بعد	۴۴
شکل ۱.۳	شبکه بلوری گرافن و مختصات اولین تا سومین همسایه‌ها	۵۰
شکل ۲.۳	نمودار طیف انرژی گرافن با در نظر گرفتن اولین نزدیک‌ترین همسایه‌ها	۵۷
شکل ۳.۳	نمودار طیف انرژی گرافن با صرف نظر کردن از انتگرال‌های همپوشانی	۵۸

- شکل ۳.۴ نمودار طیف انرژی گرافن با در نظر گرفتن دومین نزدیک ترین همسایه‌ها..... ۶۱
- شکل ۳.۵ نمودار طیف انرژی گرافن با در نظر گرفتن سومین نزدیک ترین همسایه‌ها..... ۶۴
- شکل ۴.۱ مختصات شش گوشه‌ی ناحیه بریلوئن و نقاط با تقارن بالای Γ و M ۷۰
- شکل ۴.۲ نمودار طیف انرژی گرافن در نزدیک نقاط دیراک..... ۷۶
- شکل ۴.۳ مخروط‌های دیراک در گوشه‌های ناحیه بریلوئن..... ۷۶

پیشگفتار:

گرافن^۱ برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ میلادی توسط آندره گیم^۲ و کنستانتین نووسلف^۳ ساخته شد، هرچند که در سال ۱۹۴۷ میلادی، والاس^۴ ساختار الکترونیکی این ماده را به عنوان پایه‌ی تشکیل دهنده‌ی گرافیت سه بعدی مورد مطالعه قرار داد و دریافت که این ماده ساختار الکترونی عجیب و متفاوتی دارد [۱]. با ساخت گرافن و به دنبال آن کشف ویژگی‌های استثنایی آن، پژوهش‌های نظری و کاربردی در مورد گرافن رشدی فزاینده و تصاعدی یافت و تا به امروز نیز به طور گسترده در حال انجام است.

در مورد ساختار الکترونیکی گرافن، تقریب بستگی قوی بیش از سایر روش‌ها مورد استفاده قرار گرفته است، اما در بیشتر پژوهش‌های انجام گرفته، چه در مورد خود گرافن و چه در مورد مواد گرافن پایه، مثل نانولوله‌های کربنی، فلورن‌ها و...، ساختار الکترونی در انرژی‌های پایین ($E < 1\text{eV}$)، بررسی شده است که در آن فقط برهم‌کنش بین نزدیک‌ترین همسایه‌ها در نظر گرفته شده است. از مطالعات انجام شده توسط آلن برزی^۵، یودانگ وو^۶ و روپالی کاندو^۷ و رابطه‌ی پاشندگی در انرژی‌های بالاتر که برهم‌کنش بین تعداد بیشتری از همسایه‌ها در نظر گرفته می‌شود، ملاحظه شده که این ماده ساختار الکترونی عجیب و متفاوتی دارد.

در این تحقیق با تفصیل بیشتری به محاسبه‌ی طیف انرژی گرافن تا سومین نزدیک‌ترین همسایه‌ها پرداخته می‌شود و در پایان نیز ساختار الکترونیکی خطی گرافن در نزدیک نقاط دیراک اثبات می‌گردد و نشان داده می‌شود که در نزدیک این نقاط حامل‌های بار به جای معادله‌ی شرودینگر از معادله‌ی دیراک پیروی می‌کنند.

¹ Graphene

² Andre Geim

³ Konstantin Novoselov

⁴ P. R. Wallace

⁵ Alan Berzi

⁶ Yudong Wu

⁷ Rupali Kundu

۱ فصل اول

گرافن: ساختار، ویژگی‌ها، سنتز و کاربردها

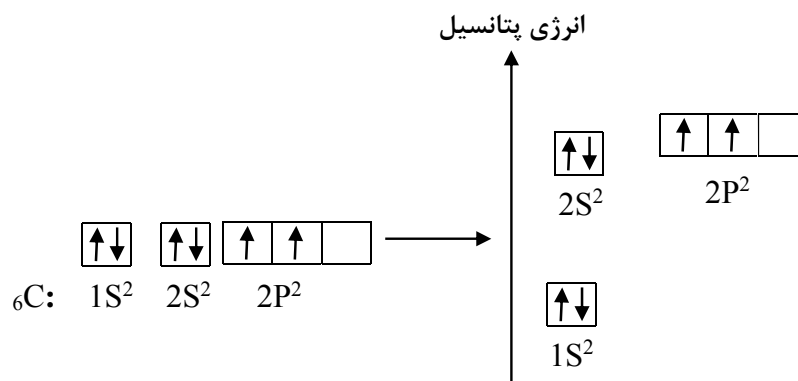
مقدمه

از آنجا که گرافن شکل خاصی از اتم کربن است، در این فصل ضمن مروری مختصر بر اتم کربن و آرایش الکترونی و هیبریداسیون آن، به بررسی گرافن، این شکل جدید و عجیب از کربن و ساختار، ویژگی‌ها، سنتز کاربردهای آن می‌پردازیم.

۱.۱ کربن

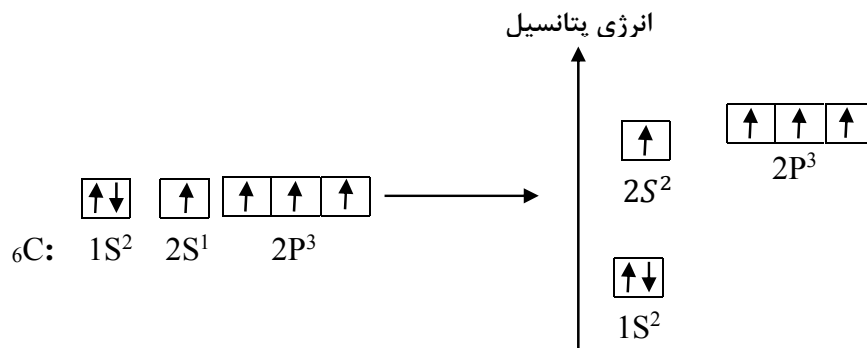
کربن با نماد شیمیایی C یکی از عناصر مهم طبیعت و به ویژه عنصر اصلی در ساختارهای آرگانیک است. به دلیل توانایی خاص این عنصر در ترکیب با اتم‌های دیگر کربن یا سایر عناصر و تشکیل زنجیره‌های کوتاه و بلند و متنوع، بیشترین ترکیبات را به خود اختصاص داده است، به گونه‌ای که شاخه‌ای از شیمی به نام شیمی آلی به بررسی ترکیبات کربن می‌پردازد. این عنصر در گروه ۶ جدول تناوبی قرار دارد و دارای سه ایزوتوپ، C^{12} که به دلیل فراوانی زیاد ایزوتوپ اصلی آن است، C^{13} با فراوانی بسیار کم و C^{14} که این ایزوتوپ نیز درصد فراوانی بسیار کمی دارد و رادیو اکتیو می‌باشد و به دلیل داشتن نیمه عمر بالا در تعیین سن جهان به کار می‌رود.

آرایش الکترونی اتم کربن به صورت زیر است:



شکل ۱.۱ آرایش الکترونی اتم کربن در حالت معمولی

همان طور که در شکل ۱.۱ مشاهده می‌شود، دو الکترون در تراز اول ($n=1$) و چهار الکترون در تراز دوم ($n=2$) قرار گرفته‌اند، در نتیجه دو تا از سه اوربیتال p در اتم کربن نیمه پر هستند و انتظار می‌رود کربن یک اتم دو ظرفیتی باشد، اما در عمل مشاهده می‌شود که کربن بیشتر عنصری چهار ظرفیتی است. دلیل این امر را می‌توان به این صورت توضیح داد که در اثر برانگیختگی یکی از الکترون‌های اوربیتال $2s$ به اوربیتال $2p$ رفته و در نتیجه دارای چهار اوربیتال نیمه پر در لایه‌ی ظرفیت می‌باشد و به صورت یک عنصر چهار ظرفیتی عمل می‌کند (شکل ۲.۱).



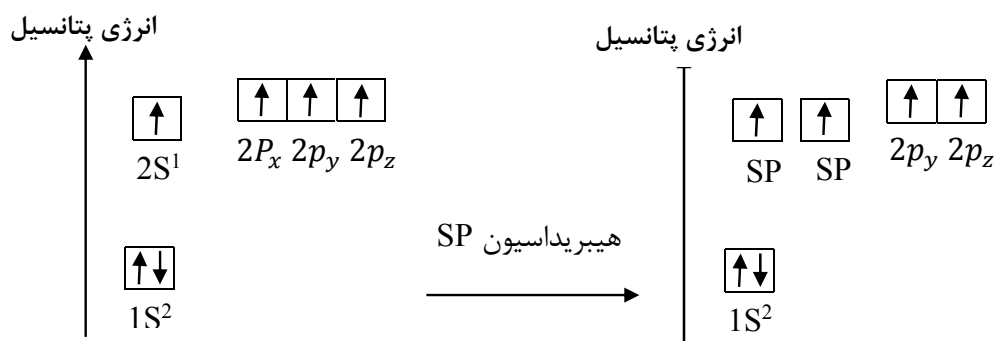
شکل ۲.۱ آرایش الکترونی اتم کربن پس از برانگیختگی

۲.۱ هیبریداسیون اتم کربن

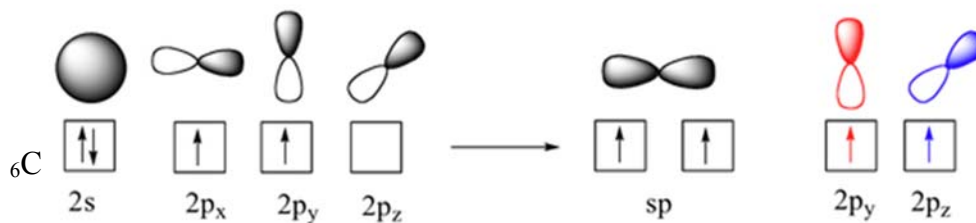
ترکیب اوربیتال‌های s و p و تشکیل اوربیتال‌های مشابه sp^n ، 3 ، 2 ، 1 ، $n=1$ ، را هیبریداسیون گویند. اوربیتال‌های هیبریدی از نظر شکل، اندازه و انرژی یکسان هستند. این اوربیتال‌های هیبریدی با شرکت در در پیوندهای شیمیایی، پیوندهای کووالانسی تشکیل می‌دهند. در ترکیبات کربن هر سه نوع هیبریداسیون sp ، sp^2 و sp^3 دیده می‌شود.

۱.۲.۱ هیبریداسیون SP

در این نوع هیبریداسیون اوربیتال S با یکی از سه اوربیتال p ترکیب شده و دو اوربیتال هیبریدی sp تشکیل می‌شود (شکل ۳.۱)، که این اوربیتال‌ها تحت زاویه ۱۸۰ درجه (به صورت خطی) نسبت به یکدیگر قرار می‌گیرند، (شکل ۴.۱) و دو اوربیتال غیر هیبریدی p به صورت عمود بر این اوربیتال‌های هیبریدی sp قرار دارند. در این صورت دو اوربیتال هیبریدی sp یک پیوند کووالانسی σ تشکیل می‌دهند و دو اوربیتال غیر هیبریدی p نیز در تشکیل دو پیوند π دخالت می‌کنند. به عنوان مثال در ترکیبات آلی به نام آلکین‌ها این پیوند سه گانه و هیبریداسیون sp مشاهده می‌شود.



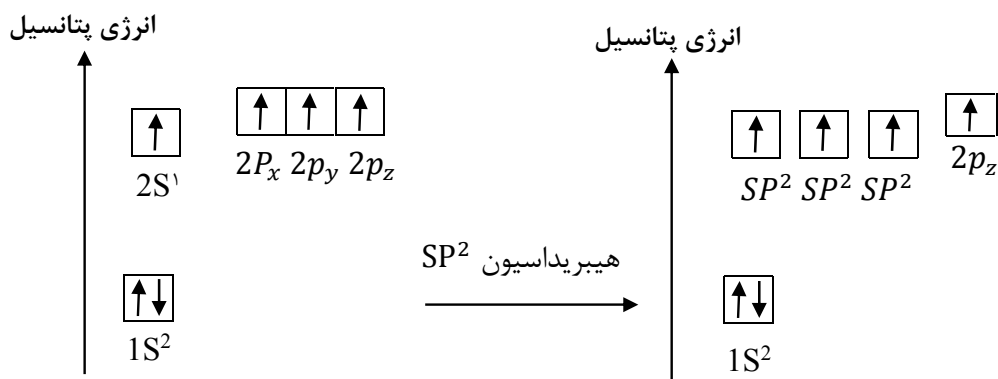
شکل ۳.۱ هیبریداسیون sp اتم کربن



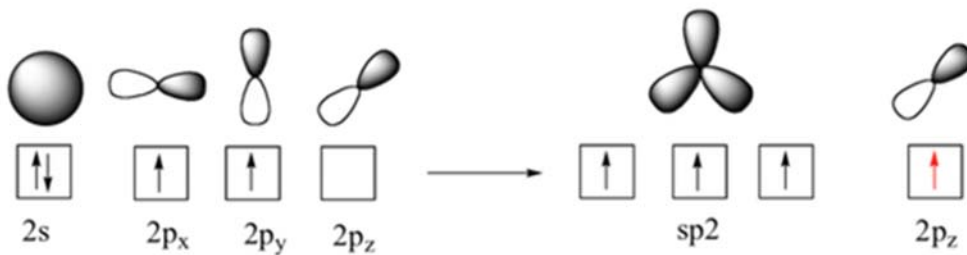
شکل ۴.۱ ساختار اوربیتال‌ها در هیبریداسیون sp اتم کربن

۲.۲.۱ هیبریداسیون SP^2

در هیبریداسیون sp^2 ، اوربیتال s با دو تا از اوربیتال‌های p ترکیب شده و سه اوربیتال هیبریدی مشابه تشکیل می‌دهند که با زاویه 120° درجه نسبت به یکدیگر در یک صفحه قرار دارند، (شکل‌های ۵.۱ و ۶.۱) [۲]. اوربیتال p غیر هیبریدی باقی مانده به صورت عمود بر صفحه‌ها این اوربیتال‌های هیبریدی قرار می‌گیرد. این نوع از هیبریداسیون در گروهی از ترکیبات آلی به نام آلکن‌ها و موادی مثل گرافیت و گرافن دیده می‌شود.



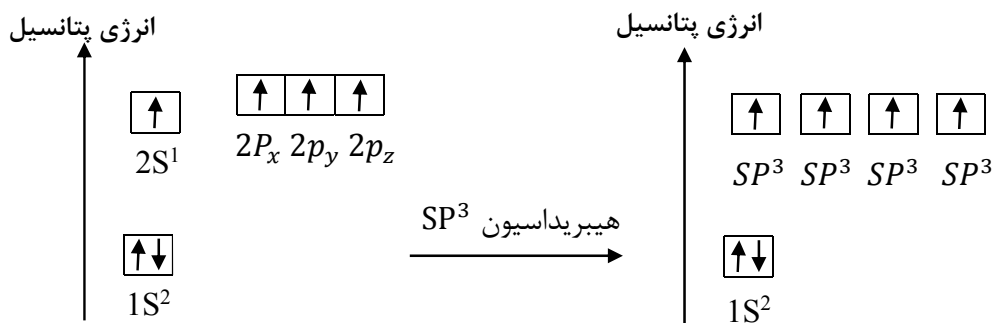
شکل ۵.۱ هیبریداسیون sp^2 اتم کربن



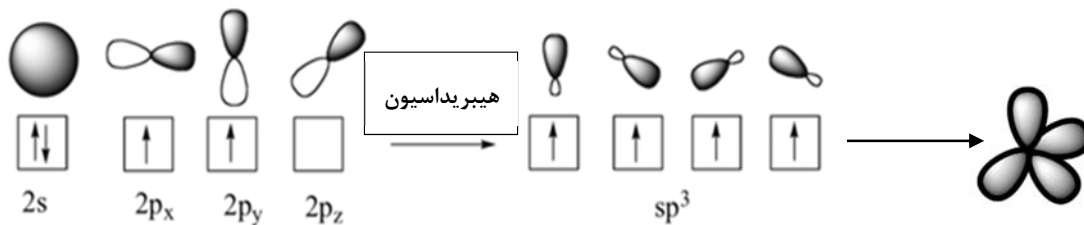
شکل ۶.۱ ساختار اوربیتال‌ها در هیبریداسیون sp^2 اتم کربن

۳.۲.۱ هیبریداسیون sp^3

در هیبریداسیون sp^3 ، اوربیتال s با هر سه اوربیتال p ترکیب شده و چهار اوربیتال هیبریدی مشابه ایجاد می‌شود که این اوربیتال‌ها در یک آرایش فضایی به صورت چهار وجهی به گونه‌ای قرار می‌گیرند که در حالت ایده آل زاویه بین آنها 109.5° درجه می‌باشد (شکل ۸.۱). الماس و شاخه‌ای از ترکیبات آلی به نام آلکان‌ها از جمله ترکیبات کربنی دارای هیبریداسیون sp^3 هستند.



شکل ۷.۱ هیبریداسیون sp^2 اتم کربن



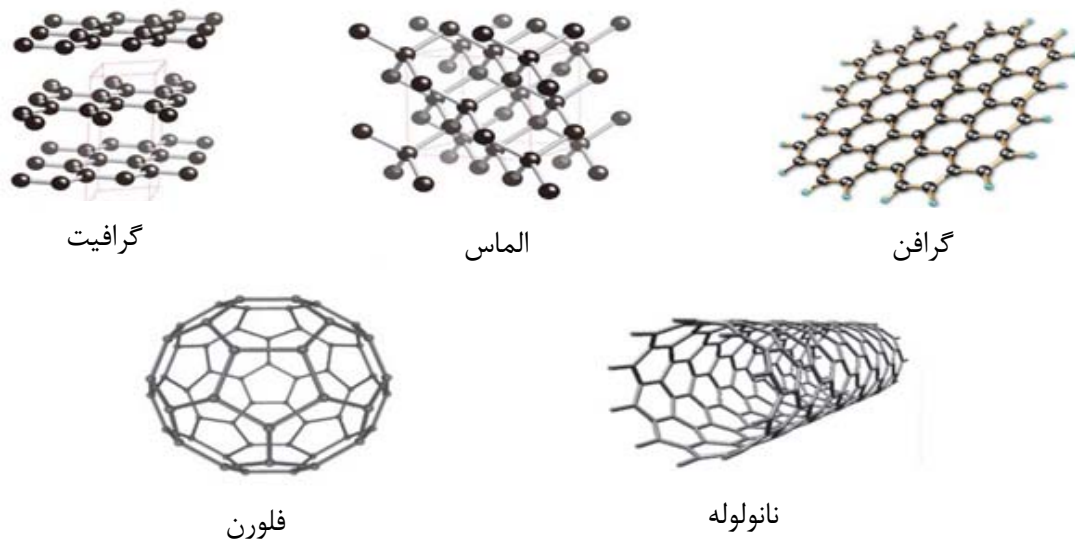
شکل ۸.۱ ساختار اوربیتال‌ها در هیبریداسیون sp^3 اتم کربن

وجود این هیبریداسیون‌های مختلف در ترکیبات کربن باعث ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی متنوع، متفاوت و گاهی متضاد می‌شود. به عنوان مثال الماس با هیبریداسیون sp^3 به دلیل داشتن پیوندهای کووالانسی بسیار قوی σ ، یکی از سخت‌ترین مواد شناخته شده است، در حالی که در گرافیت که هیبریداسیون sp^2

دارد، پیوند قوی σ باعث استحکام صفحه‌ها می‌شود اما وجود پیوند ضعیف π بین صفحه‌ها باعث لغزیدن آسان صفحه‌ها روی یکدیگر شده به گونه‌ای که از گرافیت به عنوان یک ماده روان کننده استفاده می‌شود. همچنین وجود الکترون‌های π باعث می‌شود که گرافیت بر خلاف الماس رسانای الکتریکی خوبی باشد.

۳.۱ آلوتروپ‌های کربن^۸

شکل‌های بلوری مختلف از یک نوع اتم را آلوتروپ می‌گویند. اتم کربن در طبیعت به شکل‌های مختلف و با ویژگی‌های بسیار متنوع وجود دارد (شکل ۹.۱). در ادامه به بررسی برخی از این آلوتروپ‌ها می‌پردازیم.



شکل ۹.۱ آلوتروپ‌های کربن

⁸ Carbon alotrops

• الماس^۹

الماس یکی از شکل‌ها سه بعدی کربن با هیبریداسیون sp^3 می‌باشد. این ماده رسانایی گرمایی بالایی داشته و بسیار سخت^{۱۰} است و از آن در ساخت جواهرات و ابزارهای بُرش و تراشکاری استفاده می‌شود.

• گرافیت^{۱۱}

گرافیت نیز گونه‌ای دیگر از کربن سه بعدی^{۱۲} با هیبریداسیون sp^2 است که ساختاری نرم و لایه‌ای داشته و به دلیل داشتن الکترون‌های غیر جایگزیده‌ی π رسانای مناسبی برای جریان الکتریکی است. از گرافیت در ساخت مغز مداد، روان کننده‌ها و الکترودها استفاده می‌شود.

• گرافن

گرافن شکل بلوری دو بعدی^{۱۳} و پایداری از اتم کربن است که در آن اتم‌های کربن در یک ساختار شش ضلعی لانه زنبوری به ضخامت یک اتم و با هیبریداسیون sp^2 قرار گرفته‌اند. در واقع گرافن به عنوان مادر برخی از ساختارهای کربنی نظیر گرافیت، فلورن‌ها و نانولوله‌های کربنی می‌باشد[۳]. گرافن دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مثل رسانایی الکتریکی و گرمایی بسیار بالا، استحکام زیاد، شفافیت نسبت به نور و غیره می‌باشد که در بخش ۱.۵ با تفصیل بیشتری به آنها خواهیم پرداخت[۴]. از گرافن می‌توان در ساخت کامپوزیت‌ها، پلاستیک‌های مستحکم و سبک، ساخت صفحه‌ها لمسی مستحکم و انعطاف پذیر نمایشگرها و غیره استفاده کرد.

⁹ Diamond

¹⁰ hardness

¹¹ Graphite

¹² Three-dimensional

¹³ Two-dimensional

• نانولوله‌های کربنی^{۱۴}

نانولوله‌های کربنی در واقع شکل یک بعدی^{۱۵} ترکیبات کربنی بوده که از پیچیده شدن ورقه گرافن به صورت استوانه تشکیل شده است که معمولاً قطری در حد چند نانومتر و طولی در حد چند میکرومتر داشته و به صورت تک جداره و چند جداره ساخته می‌شوند. این نانولوله‌ها با توجه به قطر، ساختار و چرخش می‌توانند ویژگی نیمه رسانا یا فلزی داشته باشند و از ویژگی‌های آنها رسانایی حرارتی بسیار بالا، استحکام کششی و سبک بودن می‌باشد[۵]. از نانولوله‌ها به عنوان تقویت کننده در ساخت کامپوزیت‌ها، ساخت جلیقه‌های ضد گلوله و ذخیره کننده‌ی پیل‌های سوختی به علت داشتن ساختار توخالی و... استفاده می‌شود.

• فولرن^{۱۶}

شکل بدون بعد^{۱۷} کربن بوده که ساختاری قفس مانند و شبیه توپ فوتبال دارند. پایدارترین و فراوان‌ترین فولرن‌ها فرمول مولکولی C₆₀ و C₇₀ دارند. از کاربردهای فولرن‌ها می‌توان به روان کاری در مقیاس نانومتری به علت پیوند ضعیف بین مولکول‌های آنها، کاربردهای فوتونیک به علت حساسیت بسیار بالا در مقابل نور و دارو رسانی هدفمند با قرار گرفتن مولکول‌های دارو در ساختار توخالی آنها اشاره کرد[۶]. البته کربن آلوترپ‌های دیگری نظیر کربن بی- شکل^{۱۸} کربن شیشه‌ای^{۱۹}، کربن متخلخل^{۲۰}، کربن فعال شده^{۲۱} و کربن سیاه^{۲۲} نیز دارد که در اینجا مجال پرداختن به همه‌ی آنها فراهم نیست.

¹⁴ Carbon nanotube

¹⁵ One-dimensional

¹⁶ Fullerene

¹⁷ Non- dimensional

¹⁸ Amorphse carbon

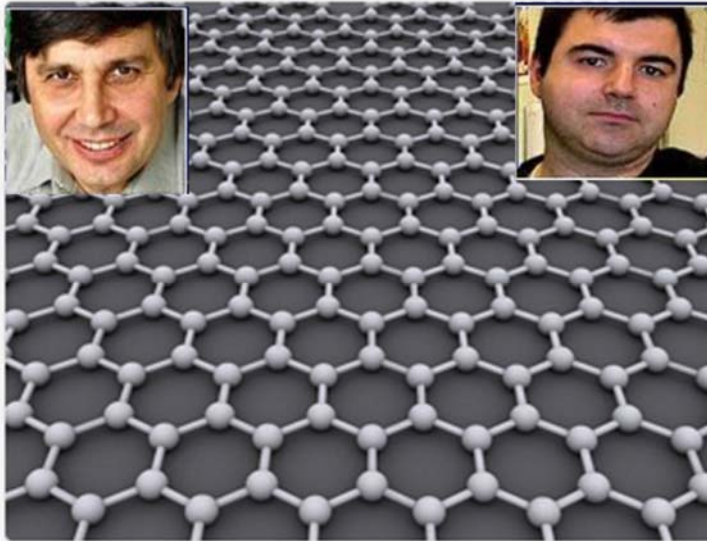
¹⁹ Galassy Carbon

²⁰ porous Carbon

²¹ Activated Carbon

²² Blck Carbon

۴.۱ گرافن



شکل ۱.۱ آندره گیم و کنستانتین نوسلف در سال ۲۰۰۴ موفق به ساخت گرافن شدند.

گرافن جدیدترین شکل شناخته شدهی کربن است، که اولین بار در سال ۲۰۰۴ توسط آندره گیم و کنستانتین نوسلف کشف شد و جایزه نوبل فیزیک را در سال ۲۰۱۰ برای آنها به ارمغان آورد. گرافن اولین بلور واقعی دو بعدی و پایدار است. وجود چنین بلور دوبعدی واقعاً شگفت‌انگیز بود. تجربیات قبلی نشان داده بود که نمی‌توان کمتر از یک ضخامت ویژه فیلم نازک ساخت و برای سالهای متمادی این باور وجود داشت که ساخت بلور دو بعدی پایدار غیرممکن است و آنها در نهایت به حالت سه بعدی بر می‌گردند [۳].

طبق نظریه‌ی مرمین - واگنر^{۲۳} یک بلور دو بعدی به علت نوسانات گرمایی نظم بلند برد خود را از دست می‌دهد و در هر درجه حرارت خیلی کوچک اما غیر صفر ذوب می‌شود و در نتیجه ناپایدار است [۳]. در واقع جابجایی اتمی ناشی از نوسانات گرمایی ممکن است در همان مرتبه بزرگی فاصله‌های بین اتمی باشند که بلور را ناپایدار می‌سازد. باید توجه داشت که نوسانات اتمی حول جایگاه تعادلیشان باید خیلی کوچک‌تر از فواصل

²³ Mermin- Wagner Theory

بین اتمی باشد^{۲۴} در غیر این صورت بلور طبق معیار تجربی لیندمن^{۲۵} ذوب خواهد شد، ساخت گرافن یک علامت سوال بزرگ جلوی پیش بینی این نظریه گذاشت!

در گرافن، اتم‌های کربن در یک شبکه شش ضلعی لانه زنبوری به ضخامت یک اتم قرار گرفته‌اند همان‌طور که قبلاً اشاره شد هیبریداسیون اتم کربن در گرافن sp^2 است (در واقع به علت اختلاف انرژی کم اوربیتال‌های $2s$ و $2p$ ، توابع موج الکترونی آنها در پروسه ای به نام هیبریداسیون با هم ترکیب می‌شوند). سه اوربیتال هیبریدی sp^2 با سه اتم مجاور خود در شبکه گرافن پیوند کووالانسی قوی σ برقرار کرده و چارچوب محکم و پایدار شبکه دو بعدی گرافن را ایجاد می‌کنند. خواص مکانیکی گرافن توسط همین پیوندهای قوی σ تعیین می‌شود. الکترون چهارم (اوربیتال P_z) که غیر هیبریدی است و الکترون π نیز نامیده می‌شود به صورت عمود بر صفحه گرافن قرار گرفته است. از آنجا که الکترون‌های π پیوندهای شیمیایی ضعیفی دارند به آسانی بین اتم‌های همسایه جهش می‌کنند بنابراین برای ویژگی‌های انتقالی مناسب هستند و در اصل این الکترون‌های π نقش اساسی را در خواص الکترونیکی منحصر به فرد گرافن دارند [۴]. از آنجا که سلول واحد در گرافن یک لوزی با پایه دو اتمی است (شکل ۱۲.۱). بنابراین دو تا از چنین الکترون‌هایی در سلول واحد وجود دارند و از این رو دو پیوند π و π^* وجود دارد (نوارهای π ظرفیت و π^* رسانایی). همچنین وجود الکترون‌های π مکان مناسبی جهت عامل‌دار^{۲۶} کردن گرافن ایجاد کرده که باعث ایجاد تنوع در خواص گرافن می‌شود [۷].

فاصله بین سلول‌های واحد در گرافن یا همان ثابت شبکه برابر $a = 2.46 \text{ \AA}$ است، در حالی که فاصله بین اتم‌های کربن یعنی طول پیوند کربن-کربن $c = \frac{a}{\sqrt{3}} = 1.42 \text{ \AA}$ می‌باشد [۲]. مساحت سلول واحد در گرافن $\Omega = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$ و مساحت اولین ناحیه بریلوئن شش ضلعی برابر $\Omega^* = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$ است.

^{۲۴} اگر دامنه ارتعاش اتم‌ها حول جایگاه تعادلشان را با u و فاصله تعادلی بین اتم‌ها را با d نشان دهیم در نقطه ذوب $u = 0.1d$ است

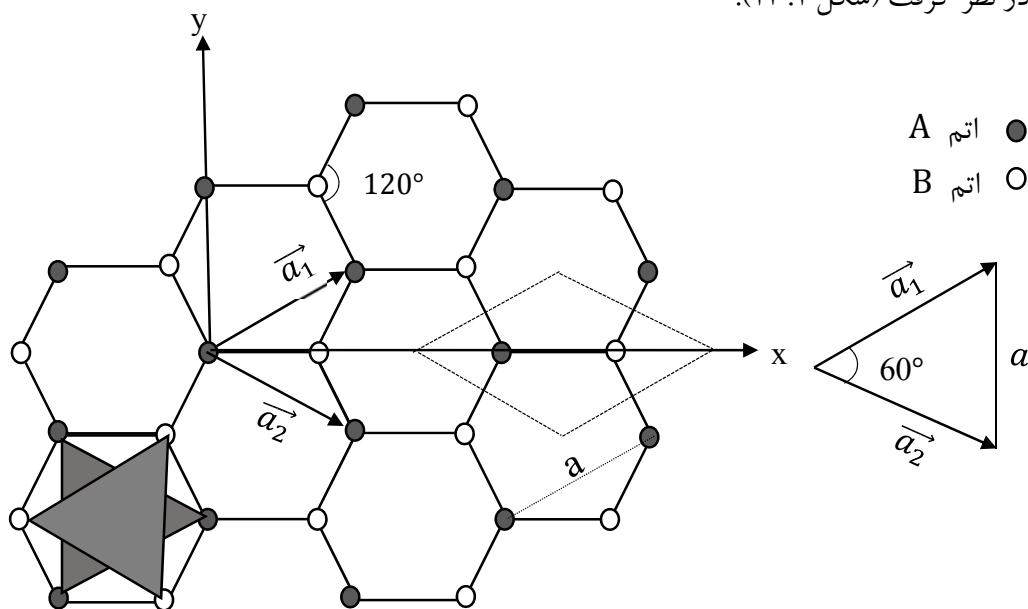
^{۲۵} Lindman

^{۲۶} منظور از عامل‌دار کردن، قرار دادن عنصر دیگری غیر از کربن مثلاً یک فلز در ترکیب گرافن است.

باید توجه داشت که ساختار لانه زنبوری یک شبکه براوه نیست، زیرا مکان‌های اتمی A و B یکسان نیستند (شکل ۱۲.۱) و ممکن نیست آنها را با یک بردار شبکه $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ وصل کنیم که n_1 و n_2 عدد صحیح هستند. اگر فقط مکان‌های اتمی A یا مکان‌های اتمی B را در نظر بگیریم یک شبکه براوه شش ضلعی داریم که اغلب از آنها به عنوان زیر شبکه A یا زیر شبکه B نام می‌بریم.

۵.۱ بردارهای پایه‌ی شبکه گرافن در فضای مستقیم

گرافن شبکه‌ای لانه زنبوری متشکل از شش ضلعی‌های منظم است که سلول واحد این شبکه از یک لوزی با پایه‌ای دو اتمی تشکیل شده است. همچنین می‌توان این شبکه را به صورت دو شبکه‌ی مثلثی در هم فرو رفته در نظر گرفت (شکل ۱۲.۱).



شکل ۱۱.۱ شبکه گرافن. بردارهای پایه‌ی \vec{a}_1 و \vec{a}_2 ، سلول واحد لوزی شکل و زیر شبکه‌های مثلثی در شکل نشان داده شده‌است.

در ادامه به محاسبه بردارهای پایه‌ی شبکه گرافن می‌پردازیم. با توجه به این که زاویه‌ی بردارهای \vec{a}_1 و \vec{a}_2 هر کدام با محور X برابر ۳۰ درجه است و بزرگی آنها برابر است، بنابراین داریم: