دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته فیزیک حالت جامد

دانشکده علوم پیام نور تهران

عنوان پایان نامه :

مطالعه خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی آلائیده شده با اتم های تناوب اول همانند بورو نیتروژن با استفاده از روش های ab initio همچون DFT

استاد راهنما :

دکتر علیرضا راستکار ابراهیم زاده

استاد راهنمای همکار :

دکتر جابر جهانبین سردرودی

استاد مشاور :

دکتر علیرضا صفارزاده

نگارش:

شهریار زینالی

شهریور هشتاد و نه

بسم الله الرحمن الرحيم

حمایت:

این پایان نامه توسط ستاد نانو مورد حمایت تشویقی قرار گرفته است.(با کد رهگیری 17913**)**

دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته فیزیک حالت جامد

دانشکده علوم پیام نور تهران

عنوان پایان نامه :

مطالعه خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی آلائیده شده با اتم های تناوب اول همانند بورو نیتروژن با استفاده از روش های ab initio همچون DFT

استاد راهنما :

دکتر علیرضا راستکار ابراهیم زاده

استاد راهنمای همکار :

دکتر جابر جهانبین سردرودی

استاد مشاور :

دکتر علیرضا صفارزاده

نگارش:

شهریار زینالی

شهریور 1389

بسمه تعالی

تصویب پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان:

مطالعه خواص الکترونی نانو لوله‌های کربنی آلائیده شده با اتـم هـای تنـاوب اول همانند بورو نیتروژن با استفاده از روش های ab initio همچون DFT

که در**مرکزپیام نور تهران** تهیه وبه هیات داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

تاریخ دفاع : نمره : درجه ارزشیابی :

اعضای هیات داوران :

نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبه علمی
		امضاء
1-	**استاد راهنما**	
2-	**استاد مشاور**	
3-	**استاد داور**	
4-	**نماینده گروه علمی**	
5-	**نماینده تحصیلات تکمیلی**	

تقديم:

"آتامين اولو روحونا سونورام."

تشکر و سپاس گذاری:

از تمامی عزیزانی که در تهیه و تنظیم این پایان نامه حقیر را یاری نموده اند، اساتید راهنما و راهنمای همکار، جناب آقای دکتر راستکارابراهیم زاده وجناب آقای دکتر جهانبین سرد رودی که در این مدت با تمام مشکلات و زحمات بنده را علاوه بر تحصیل علم، راه و روش درست زیستن آموختند. و از مشاور گرامی استاد بزرگوار جناب آقای دکترصفارزاده که در محضر ایشان تَلمُّذ نموده ام.

از همسر گرامیم که در این مدت بنده را همراهی نمودند؛ و از گروه شبیه سازی دینامیک مولکولی دانشگاه تربیت معلم آذربایجان که مرا یاری نمودند؛تقدیر و تشکر می نمایم.

چکیده:

در این پایان نامه خواص الکترونی نانو لوله‌های کربنی آلائیده شده با اتم های تناوب اول همانند بور و نیتروژن با استفاده از روش های ab initio همچون DFT مورد بررسی قرار گرفته است. ما خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی(5و5) آلائیده شده با درصد های وزنی مختلف را، با جانشانی اتم های بور و نیتروژن بررسی، ساختار نواری و چگالی حالت ها را با استفاده از نرم افزار "OpenMx" محاسبه کرده ایم. نانولوله‌ی (5و5) که رسانا می‌باشد با آلایش جانشانی اتم های بور و نیتروژن همچنان رسانا باقی می ماند. ولی چگالی حالت ها در اطراف تراز فرمی اندکی تغییر می کند ویک حالت اشباع دارد.

فهرست مطالب.

فصل اول: نانو تکنولوژی

1-1 مقدمه..... 2

2-1 بخش های نانو تکنولوژی..... 4

1-2- 1 نانو تکنولوژی مرطوب..... 4

1-2-2 نانو تکنولوژی خشک..... 5

1-2-3 نانوتکنولوژی محاسباتی..... 9

3-1 دلایل اهمیت نانو ابعاد..... 10

4-1 هدف پروژه 11

فصل دوم: کربن و شکلهای مختلف آن

1-2 مقدمه..... 13

2-2 آلوتروپ های کربن 14

2-2-1 کربن بی شکل..... 14

2-2-2 گرافیت..... 15

2-2-3 الماس..... 17

2-2-4 نانو ساختارها 19

2-2-4-1 فولرین..... 20

2-2-4-2 نانو لوله‌ی کربنی..... 23

2-2-4-2-1 بردار کایرال..... 25

2-2-4-2-2 بردار انتقال..... 26

2-2-4-2-3 زاویه‌ی کایرال..... 27

2-2-4-2-4 یاخته‌ی بسیط و منطقه‌ی بریلوئ..... 29
2-3 خواص ویژه‌ی نانو لوله‌ی کربنی..... 31
2-3-1 واکنش پذیری شیمیایی..... 31
2-3-2 رسانندگی الکتریکی..... 31
2-3-3 برانگیختگی نوری..... 32
2-3-4 استحکام مکانیکی..... 32
2-4 روشهای ساخت نانو لوله های کربنی..... 32
2-4-1 روش قوس الکتریکی..... 33
2-4-2 روش میدان مغناطیسی..... 34
2-4-3 روش آب یون زدوده..... 35

فصل سوم: نظریه‌ی نواری جامدات

3-1 مقدمه..... 37
3-2 نوارهای انرژی شبکه ی اتمی 38
3-3 ترازهای انرژی برای جامدات..... 38
3-3-1 ترازهای انرژی عایق..... 39
3-3-2 ترازهای انرژی نیمرسانا..... 40
3-3-3 ترازهای انرژی رسانا..... 40
3-4 تراز فرمی..... 41
3-5 تابع احتمال..... 41
3-6 تراز فرمی در جامدات..... 42
3-7 شکل تابع توزیع فرمی..... 43
3-7-1 احتمال اشغال یک حالت در تراز فرمی..... 43
3-8 چگالی حالت ها وساختار نواری..... 44

3-8-1 چگالی حالت ها و ساختار نواری مواد رسانا..... 44
3-8-2 چگالی حالت ها و ساختار نواری مواد نیمرسانا..... 45
3-8-3 چگالی حالت ها و ساختار نواری مواد نارسانا..... 47

فصل 4: نظریه‌ی تابعی چگالی DFT

4-1 مقدمه..... 50
4-2 نظریه‌ی تابعی چگالی توماس فرمی TF 51
4-2-1 اشکالات تقریب توماس فرمی..... 53
4-3 نظریه‌ی تابعی چگالی در دو بخش بحث می شود..... 54
4-3-1 نظریه‌ی تابعی چگالی محاسباتی..... 54
4-3-2 قضیه های هوهنبرگ – کوهن..... 56
4-3-2-1 قضیه‌ی اول..... 56
4-3-2-2 قضیه‌ی دوم..... 58
4-4 رهیافت کوهن – شم 58
4-5 معادلات کوهن – شم..... 62
4-6 حل معادلات کوهن – شم..... 64
4-7 تقریب های تابعی تبادلی – همبستگی..... 65
4-7-1 تقریب چگالی محلی LDA 65
4-7-2 تقریب چگالی اسپین محلی LSDA 66
4-7-3 تابعی تصحیح گرادیانی و تابعی‌های هیبریدی..... 66
4-8 نظریه‌ی تابعی چگالی مفهومی..... 68
4-9 نقاط ضعف و قوت روش نظریه‌ی تابعی چگالی..... 69

4-9-1 نقاط ضعف..... 69
4-9-2 نقاط قوت..... 69

فصل 5 :شرح مراحل انجام پروژه

5-1 مقدمه..... 71
5-1-1 نیتروژن 71
5-1-2 بور..... 71
5-2 آلایش در نانو لوله های کربنی 72
5-2-1 آلایش خارجی 73
5-2-2 آلایش داخلی یا کپسوله کردن..... 74
5-2-3 آلایش روی سطح یا آلایش جانشینی 75
5-2-3-1 آلایش جانشینی در گرافیت..... 75
5-2-3-2 آلایش جانشینی در نانو لوله های تک دیواره 75
5-3 شرح مراحل انجام کار 76
5-3-1 بررسی چگالی حالت ها و ساختار نواری برا ی نانولوله های تک دیواره 77
5-3-1-1 نانو لوله‌های کربنی تک دیواره (5و5) خالص 77
5-3-1-2 نانو لوله‌های کربنی تک دیواره (5و5) با یک درصد اتم بور..... 80
5-3-1-3 نانو لوله‌های کربنی تک دیواره (5و5) با آلایش درصد بیشتری ازاتم بور.... 82
5-3-1-4 نانو لوله‌های کربنی تک دیواره (5و5) با آلایش درصد بیشتری ازاتم نیتروژن..... 87

5-3-2 مقایسه‌ی چگالی حالت ها دراطراف تراز فرمی برای درصد های مختلف اتـم بور..... 93
5-3-3 مقایسه‌ی چگالی حالت ها در اطراف تراز فرمی برای درصد های مختلف اتـم نیتروژن..... 93
5-4 نتیجه گیری..... 95
5-5 پیشنهادات..... 95
5-6 منابع 96
5-7 پیوست..... 100

مقدمه:

تا قبل از سال 1985 تنها نمونه های شناخته شده کربن به گرافیت والماس محدود بودند . در سال 1985 ،H. Kroto و R . Smalley با ارائه یک مقاله نوع سوم کربن را معرفی کردند که با نمونه های شناخته شده تفاوت عمده داشت . این نوع کربن که فولرین نام گرفت ، در طبیعت یافت نمی- شد و توسط یک لیزر پر قدرت تولید شده بود. فولرین از 60 اتم کربن در یک ساختار کروی بسته شکل گرفت . در سال 1990 Kratschmer دریافت که به وسیله قوس الکتریکی بین الکترود های گرافیت ، دوده کربن کربن شامل C_{60} و بقیه فولرین ها تولید می شوند . وی توانایی تولید فولرین را در مقیاس کم (گرم) در آزمایشگاه ، و با استفاده از دستگاهی به نسبت ساده ، بدست آورد که به شدت سطح فعالیت های تحقیقاتی مربوط به این مولکول ها را بالا برد و سبب ایجاد یک رنسانس در مطالعه کربن گردید .

در سال 1991 "ایجیما"[1] در هنگام ساخت فولرین ها مشاهده کرد که در جریان مستقیم arc گرافیت ، لوله های نانو گرافیت روی الکترود منفی رسوب می شوند. این نانولوله ها استوانه های گرافیتی با انتهای بسته بودند که به شکل های تک لایه و چند لایه تشکیل شده بودند .

بعد از این کشف ، تحقیقات روی رشد ، شناسایی صفات و توسعه کاربرد های نانو لوله ها ، به گونه ای انفجار آمیز گسترش یافت که دلیلی نداشت ، جز خواص بی همتا الکترونیکی و خواص غیر عادی و شگفت آور مکانیکی نانو لوله ها.

نانولوله ها می توانند فلز یا نیمه فلز (نیمه رسانا) باشند و بنابراین امکان ایجاد اتصالات نیمه رسانا – نیمه رسانا و نیمه رسانا – رسانا برای استفاده در قطعات را فراهم می آورند . مقاومت کششی بسیار بالا و مدول های یانگ و دیگر خواص مکانیکی ، امید استفاده از کامپوزیت های بسیار مقاوم را در صنعت ساختمان زنده می کند . محققان بسیاری در حال تحقیق روی پتانسیل نانو لوله ها در دامنه وسیعی از کاربردها هستند . بعضی از این کاربردها را می توان بشرح زیر برشمرد: نانوالکترونیک ، حسگرها، انتشارگرهای میدانی ، نمایشگرها ، ذخیره کننده های هیدروژن ، باتری ها کامپوزیت های پلیمری ، لباس های ضد گلوله ، مواد تقویت شده ، راکتور های نانو مقیاس و الکترودها .

در فصل اول مقدمه‌ای بر نانوتکنولوژی و اهمیت و کاربرد آن و هدف پروژه مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل دوم عنصر کربن و جنبه های غیر عادی آن در طبیعت مورد بررسی قرار گرفته

[1]- Iijima

و انواع مختلف آن از جمله فولرین ها و نانولوله‌ها به تفصیل تشریح شده است. در فصل سوم نظریه‌ی نواری جامدات بحث شده و چگالی حالت ها و ساختار نواری آنها برای بررسی خواص الکترونی آنها و انواع جامدات رسانا، نیمرسانا و نارسانا به تفصیل شرح داده شده است. در فصل چهارم نظریه تابعی چگالی (DFT) و نقاط ضعف و قوت آن ارائه شده و تقریبهای مختلف DFT مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل پنجم شرحی از نرم افزار OpenMx آمده و چگونگی انجام پروژه تشریح شده است، در این فصل آلایش نانو لوله‌های کربنی تک دیواره در یک مورد بخصوص با کایرالیتی (5و5) با اتم های بور و نیتروژن با درصدهای وزنی مختلف بررسی شده، چگالی حالتها و همچنین ساختار نواری آنها ارائه شده است.

فصل اول :

نانوتکنولوژی

1-1 مقدمه

«آن پایین فضای بسیاری هست»[1]. این جمله‌ی معروف که سرآغاز نانوتکنولوژی[2] بـود را فـاینمن، در سال 1959 در یک مهمانی شام که توسط انجمـن فیزیـک آمریکـا برگـزار شـده بـود، در جمـع فیزیکدانان مطرح کرد. دکتر ریچارد فیلیپس فاینمن[3]، فیزیکدان برجسته‌ی آمریکـایی بعـدها در سـال 1965 به‌خاطر توسعه الکترودینامیک کوانتومی و اثر متقابل ذرات در یک میدان تشعشعی که منجر به رسم دیاگرام فاینمن شد، جایزه نوبل گرفت و به شـهرت رسـید. در آن سـخنرانی فـاینمن از امکـان ذخیره اطلاعات 29 جلد دایرة المعارف بریتانیا در فضایی به کوچکی نوک یک سوزن، سخن گفـت. وی در این سخنرانی با بیان سؤالاتی به طرح این موضوع پرداخت که آیا ما قادریم نظم و ترتیب اتـم ها را در مواد تغییر دهیم و دوباره آنها را بچینیم؟ آیا می‌توانیم ماشین‌های کوچکی بسـازیم کـه مثـل سلول‌های زنده حرکت کنند، بچرخند و تکان بخورند؟ و البته اطلاعات ذخیره کنند؟

در کل، سخنرانی فاینمن طرح سؤالاتی بود که در ذهن خود و با توجه به محدودیت‌های فیزیکـی به آنها جواب داده بود. او بیان کرد که تمام این فرض‌ها می‌تواند حقیقت پیدا کند چون با تحقق آنهـا هیچکدام از اصول فیزیکی نقض نمی‌شود. « اصول فیزیک تا آنجـا کـه مـن توانـایی فهمـش را دارم برخلاف امکان ساخت اتم به اتم اشیا حرفی نمی زنند». فاینمن برای اولین کسانی که بتوانند در ابعاد کوچک بنویسند یا موتوری کوچک طراحی کنند جوایزی هم در نظر گرفت[4].

---

[1]-There is plenty of room at the bottom
[2]-Nanotechnology
[3]-Richard Philips Feynman
[4]-www.nano.ir

سخنرانی فاینمن سرآغاز علمی شد که با کشف فولرین ها و نانولوله های کربنی به سرعت پیشرفت کرد. علمی که قرار است در آینده، تمام زندگی ما را تحت تأثیر اراده‌ی خود قرار دهد حتی بیشتر از تأثیری که تکنولوژی ساخت قطعات نیمه‌رسانا و الکترونیکی در قرن بیستم در زندگی ما به‌جای گذاشت که امروزه تصور زندگی بدون کامپیوتر و رسانه‌های دیجیتالی ممکن نیست و نداشتن سواد دیجیتالی به‌معنای بی‌سوادی است.

به تکنولوژی دستیابی به مقیاس نانو، نانوتکنولوژی می‌گویند. مقیاس نانو همان اندازه اتم‌هاست و نانوتکنولوژی به‌معنای توانایی چیدن اتم‌ها در مکان‌های دلخواه یا تغییر مکان اتم‌ها و در یک کلمه، ساخت مواد دلخواه با دقت اتمی است. اگر بتوانیم به این تکنولوژی دست یابیم به این معناست که می‌توانیم مواد جدیدی بسازیم یا مواد را دوباره با آرایش جدید بسازیم.

ساختار هر ماده تعیین‌کننده خواص گوناگون فیزیکی و شیمیایی آن ماده است. اگر بتوانیم اتم به اتم، این ساختار را تغییر دهیم، می‌توانیم بدون صرف هزینه‌های زیاد به‌دلخواه خود دست یابیم. به‌عنوان مثال فرض کنید بتوانیم با جابجایی اتم‌های کربن، از دوده الماس بسازیم؛ زباله‌ها را بازیافت کنیم و اثرات تخریبی کمتری به محیط زیست بزنیم. مشخص است که با دستیابی به این فناوری چه تغییر عظیمی در نوع زندگی بشر رخ می‌دهد چرا که آنگاه می‌توان سیستم‌ها را از جایی که خواصشان تعیین می‌شود ساخت و کنترل کرد.

تا قبل از شروع این علم ما همواره با سیستم‌های بزرگ سروکار داشته‌ایم. سیستم‌هایی که از هزاران هزار مولکول و اتم ساخته شده‌اند. ما این سیستم‌ها را کنارهم قرار داده‌ایم و با آنها قطعه‌های گوناگون ساخته‌ایم. با اینکه در ترکیب با مواد دیگر ویژگی‌های ماده جدید تغییر کرده بود اما همواره مواد ماهیت خود را حفظ کرده‌اند. مثلاً فولاد در ترکیب با کربن استحکام بیشتری پیدا می‌کند اما ماهیت شکنندگی فولاد همچنان حفظ می‌شود. اما اکنون با نانوتکنولوژی ما می‌توانیم با چیدن اتم‌های کربن ماده‌ای جدید بسازیم که نه دوده است و نه گرافیت و نه الماس، اما سبکی دوده، انعطاف‌پذیری و رسانایی گرافیت و سختی و استحکام الماس را دارد. چنین تحولی روند زندگی ما را در همه زمینه‌ها به‌خصوص صنعت و پزشکی دگرگون خواهد کرد.

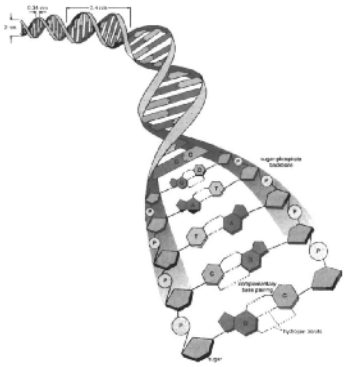
1-2 بخشهای نانو تکنولوژی

نانوتکنولوژی با توجه به کاربردهای آن به سه بخش نانوتکنولوژی مرطوب، خشک و محاسباتی تقسیم می‌شود[1].

1-2-1 نانوتکنولوژی مرطوب

نانوتکنولوژی مرطوب در حالت کلی به آن قسمت‌هایی از علم نانو می‌پردازد که مربوط به سیستم‌های زنده و زیستی است. در این شاخه از علم نانو سیستم‌های نانویی در محیط‌های مرطوب فعالیت می‌کنند مثلاً سلول‌های زنده بدنِ تمام موجودات زنده از سلول ساخته شده‌اند و سلول‌ها از پروتئین. درون پروتئین هر سلول زیستی، رشته‌های DNA وجود دارد که قطر آنها حدود 2/5 نانومتر است. شکل (1-1) ساختار یک DNA را نشان می‌دهد. DNA یک نوع پروتئین است که آمینواسیدهای روی آن همانند حروف یک کلمه، می‌توانند DNA را تعریف کنند. این آمینواسیدها کدهای شناساننده یک DNA هستند.

تمام ویژگی‌ها و خصوصیات وراثتی موجود زنده از طریق ژن‌های روی DNA به نسل بعد منتقل می‌شود مثل رنگ چشم، رنگ پوست، گروه خونی و.... حال تصور کنید که مثلاً ما بتوانیم ترتیب ژن-های روی رشته‌های DNA را تغییر دهیم آنگاه توانسته‌ایم موجود زنده جدیدی با ویژگی‌های منحصر به‌فردِ دلخواه داشته باشیم. می‌توانیم گونه‌های مفیدی از موجودات زنده به‌وجود آوریم. فقط تصور کنید که به‌وجود آوردن یک گونه گیاهی که بتواند مشکل کمبود غذای کره زمین را در صد سال آینده حل کند، چقدر می‌تواند به‌نفع اقتصاد کره زمین باشد.



شکل (1-1): ساختار یک *DNA* به همراه آمینواسیدهای روی آن که مثل کدهای شناسایی *DNA* عمل می‌کنند[2]

در زمینه DNA مطالعاتی انجام شده بر این مبنا که می‌توان از ساختار اطلاعاتی DNA در مدارهای الکترونیکی هم استفاده کرد که این امر سرآغازی در امر ساخت سلول‌های هوشمند است[3-5].

امروزه داروهایی که برای درمان بیماری‌ها توسط پزشکان تجویز می‌شود، علاوه بر درمان بیماری، روی تمام بافت‌های سالم بدن اثر نامطلوب می‌گذارد و آسیب‌های جدی به آنها وارد می‌کند. با ساخت داروهای هوشمندی که بتوانند محیط هدف را تشخیص دهند و تنها در آنجا عمل کنند می‌توان این ضررها را از بین برد. ماشین‌های مولکولی هوشمند می‌توانند درون بدن حرکت کنند، بافت آسیب دیده را شناسایی و آن را ترمیم کنند. حتی می‌توانند ویروس‌های ناشناس را با ساختار اطلاعاتی DNA – آمینواسیدهای روی آن مقایسه کرده و آنها را از بین ببرند. در این صورت است که ما می‌توانیم در طبیعت دست ببریم، یعنی طبیعت را تحت کنترل و اراده خود درآوریم، بیماری‌های وراثتی را کنترل کنیم، سلول‌های زنده را جایگزین سلول‌های مرده کنیم، زمان حیات را طولانی‌تر کنیم و... . این شاخه از علم نانو به نانوبیوتکنولوژی[5] شناخته می‌شود.

1-2-2 نانوتکنولوژی خشک

این شاخه از علم نانو به مطالعه ساختارهای نانویی می‌پردازد. به دست آوردن ساختارهای نو و روش‌های مطالعه این ساختارها و بررسی خواص گوناگون آنها از جمله خواص الکتریکی، مکانیکی، اپتیکی، الکترواپتیکی و ... در این حوزه از علم نانو بررسی می‌شود.

[5]-Nanobiotechnology