

بِنَامِ خَدا



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده‌ی مهندسی عمران

## تحلیل کمانش و ارتعاش آزاد نانوورق‌ها و صفحات گرافینی تک‌لایه و چند‌لایه بر پایه‌ی تئوری الاستیسیته‌ی غیر محلی با استفاده از روش نوار محدود

رساله‌ی دکتری مهندسی عمران-سازه

سعید صرامی فروشانی

استاد راهنما

دکتر مجتبی ازهري

تابستان ۱۳۹۳

کلیهی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتكارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این  
رساله متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده‌ی مهندسی عمران

رساله‌ی دکتری مهندسی عمران، گرایش سازه آقای سعید صرامی فروشانی

تحت عنوان

تحلیل کمانش و ارتعاش آزاد نانوورق‌ها و صفحات گرافینی تک‌لایه و چند‌لایه

بر پایه‌ی تئوری الاستیسیته‌ی غیر محلی با استفاده از روش نوار محدود

در تاریخ ۱۳۹۳/۶/۲ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر مجتبی ازهري

۱- استاد راهنمای رساله

دکتر محمد‌مهدي سعادت‌پور

۲- استاد مشاور رساله

دکتر بیژن پرومتد

۳- استاد مشاور رساله

دکتر سید‌امیر‌مهرداد محمد‌حجازی

۴- استاد داور

دکتر حمید بهشتی

۵- استاد داور

دکتر کیا‌چهر بهفرنیا

۶- استاد داور

دکتر عبدالرضا کیری سامانی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

## تشکر و قدردانی

فرصت مغتنمی است تا مراتب قدردانی و سپاس‌گزاری قلبی‌ام را از همه‌ی کسانی که تاکنون یاری خویش را از من دریغ ننموده و مرا مرهون لطف خود قرار داده‌اند، ابراز نمایم.

از پدر و مادر عزیزم که از ابتدای راه زندگی زمینه‌ساز پیشرفت من بوده‌اند و در این مسیر همواره حامی من بوده و از هیچ تلاشی دریغ نکرده‌اند تشکر می‌کنم.

از همسر مهربانم که همراه و دلگرمی دهنده‌ی راهم بوده و با گذشت و شکیبایی تمام، مرا در پیمودن این مسیر یاری کرده است قدردانی می‌نمایم.

از استاد بزرگ و گرانقدرم، جناب آقای دکتر مجتبی ازهري، که هدایت این رساله را عهده‌دار بودند و سال‌ها در کنار ایشان درس علم و اخلاق آموخته‌ام، بسیار سپاسگزارم. بدون شک اگر راهنمایی‌های کلیدی، حمایت‌های بی‌دریغ و یاری‌های مشفقاته‌ی ایشان نبود این مهم میسر نمی‌گشت.

از جناب آقای دکتر بیژن برومند و جناب آقای دکتر محمد‌مهندی سعادت‌پور به‌خاطر راهنمایی‌های ارزنده‌ی ایشان و نیز هر آن‌چه در این سال‌های آشناهی از این دو عزیز آموخته‌ام تشکر می‌نمایم.

از اساتید بزرگوار، آقایان دکتر سید‌امیر‌مهرداد محمد‌حجازی، دکتر حمید خادم‌حسینی بهشتی و دکتر کیاچهر بهفرنیا که مطالعه و داوری این رساله را قبول فرمودند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از همه‌ی اساتید دانشکده‌ی مهندسی عمران دانشگاه صنعتی اصفهان که در طول دوران تحصیل، از دوره‌ی کارشناسی تاکنون، از محضرشان استفاده نموده‌ام نیز سپاسگزارم.

تعدیم:

ہمسر مہربانی

## فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
.....	فهرست مطالب
.....	.....
.....	چکیده
.....	فصل اول: مقدمه و کلیات
.....	.....
.....	۱-۱ فناوری نانو
.....	۲-۱ معرفی نانوساختارهای کربنی
.....	۳-۱ سایر ساختارهای کربنی جدید
.....	۴-۱ مشخصات و خواص گرافین
.....	۵-۱ ساختار نانولوله‌های کربنی و خواص آنها
.....	۶-۱ روش‌های ساخت نانولوله‌های کربنی و گرافین
.....	۷-۱ موارد کاربرد نانولوله‌ها و نانورق‌های کربنی
.....	۸-۱ روش‌های مورد استفاده در تحلیل نانوساختارها
.....	۹-۱ شبیه‌سازی‌های اتمی
.....	۱۰-۱ (الف) روش دینامیک مولکولی
.....	۱۱-۱ (ب) روش‌های از آغاز
.....	۱۲-۱ رویکرد مبتنی بر مکانیک سازه‌ای مولکولی
.....	۱۳-۱ مدل‌های مبتنی بر مکانیک محیط‌های پیوسته
.....	۱۴-۱ پیشینه‌ی علمی و مروری بر مطالعات انجام شده
.....	۱۵-۱ هدف رساله
.....	فصل دوم: تئوری غیر محلی ارینگن و معادلات حاکم بر نانورق‌ها
.....	۱-۲ مقدمه
.....	۲-۲ تئوری غیر محلی ارینگن
.....	۳-۲ انواع ورق
.....	۴-۲ تئوری و فرضیات حاکم بر رفتار ورق‌های نازک
.....	۵-۲ معادله‌ی دیفرانسیل غیر محلی ورق نازک در دستگاه مختصات کارتزین

۳۱.....	۱-۵-۲ بررسی تعادل المان ورق تحت خمش
۳۳.....	۲-۵-۲ روابط غیر محلی تنش، کرنش و تغییر مکان.
۳۶.....	۳-۵-۲ محاسبه‌ی نیروهای داخلی بر حسب تغییر مکان $\gamma$
۳۷.....	۴-۵-۲ اثرات بارگذاری داخل صفحه در معادله‌ی دیفرانسیل ورق.
۴۰.....	۵-۵-۲ ارتعاش آزاد ورق نازک
۴۱.....	۶-۲ تئوری‌های اصلاح شده برای ورق‌های ضخیم.
۴۲.....	۷-۲ تئوری تصحیح شده‌ی دومتغیره‌ی ورق
۴۳.....	۱-۷-۲ فرضیات حاکم بر تئوری
۴۴.....	۲-۷-۲ میدان جابه‌جایی و محاسبه‌ی کرنش‌ها و تنش‌ها
۴۶.....	۳-۷-۲ معادلات دیفرانسیل غیر محلی ورق ضخیم بر پایه‌ی تئوری تصحیح شده‌ی دومتغیره
فصل سوم: توسعه‌ی روش نوار محدود در حل مسائل غیر محلی ورق نازک	
۵۲.....	۱-۳ مقدمه
۵۳.....	۲-۳ روش نوار محدود در مقایسه با روش اجزاء محدود
۵۴.....	۳-۳ تاریخچه استفاده از روش نوار محدود
۵۴.....	۴-۳ انواع روش نوار محدود
۵۶.....	۱-۴-۳ روش نوار محدود کلاسیک
۵۸.....	الف) توابع پایه در جهت طولی
۵۸.....	ب) توابع شکل در جهت عرضی
۶۳.....	۲-۴-۳ روش نوار محدود مختلط و استفاده از توابع شکل حبابی
۶۳.....	الف) توابع شکل حبابی
۶۶.....	ب) روش نوار محدود مختلط
فصل چهارم: تحلیل ارتعاش آزاد و کمانش نانورق‌های گرافینی تک‌لایه‌ی نازک	
۷۳.....	۱-۴ مقدمه
۷۴.....	۲-۴ تحلیل کمانش صفحات گرافینی تک‌لایه تحت بار فشاری یک‌طرفه به روش نوار محدود معمولی
۷۵.....	۱-۲-۴ همگرایی روش

۷۶.....	۲-۲-۴ صحت‌سنجدی روش
۷۷.....	۳-۲-۴ کمانش صفحات گرافینی تک‌لایه‌ی چهار طرف مفصل تحت بار یکنواخت
۷۸.....	۴-۲-۴ کمانش صفحات گرافینی تک‌لایه‌ی چهار طرف مفصل تحت بار غیر یکنواخت
۸۰.....	۵-۲-۴ اثر ابعاد نانوورق بر نتایج حاصل از تئوری غیر محلی
۸۱.....	۶-۲-۴ اثر شرایط مرزی نانوورق بر کمانش غیر محلی
۸۳.....	۳-۴ تحلیل ارتعاش آزاد صفحات گرافینی تک‌لایه به روش نوار محدود معمولی
۸۳.....	۱-۳-۴ همگرایی و صحت‌سنجدی روش
۸۴.....	۲-۳-۴ ارتعاش آزاد صفحات گرافینی تک‌لایه چهار طرف مفصل
۸۶.....	۳-۳-۴ اثر پارامتر غیر محلی بر ارتعاش آزاد صفحات گرافینی تک‌لایه
۸۷.....	۴-۳-۴ اثر شرایط مرزی بر ارتعاش آزاد صفحات گرافینی تک‌لایه
۸۸.....	۴-۴ تحلیل ارتعاش آزاد و کمانش صفحات گرافینی تک‌لایه به روش نوار محدود مختلط
۸۸.....	۱-۴-۴ صحت‌سنجدی و همگرایی روش
۸۸.....	الف) مثال اول
۸۹.....	ب) مثال دوم
۹۰.....	پ) مثال سوم
۹۱.....	۲-۴-۴ ارتعاش آزاد صفحات گرافینی تک‌لایه به روش نوار محدود مختلط
۹۳.....	۳-۴-۴ کمانش نانوورق تحت بار گذاری یک‌طرفه‌ی یکنواخت به روش نوار محدود مختلط
۹۷.....	۴-۴-۴ کمانش نانوورق تحت بار گذاری یک‌طرفه‌ی غیر یکنواخت به روش نوار محدود مختلط
۹۹.....	۵-۴-۴ کمانش نانوورق تحت بار گذاری برشی یکنواخت به روش نوار محدود مختلط
۱۰۲.....	۶-۴-۴ کمانش نانوورق تحت بار گذاری دو طرفه‌ی یکنواخت به روش نوار محدود مختلط
۱۰۴.....	۵-۴ جمع‌بندی
۱۰۵.....	فصل پنجم: تحلیل نانوورق‌های گرافینی چند لایه‌ی نازک با در نظر گرفتن اثر نیروهای واندروالسی
۱۰۶.....	۱-۵ مقدمه
۱۰۶.....	۲-۵ معادله‌ی دیفرانسیل حاکم بر رفتار صفحات گرافینی چند لایه

۱۰۸.....	۳-۵ توسعه‌ی روش نوار محدود معمولی برای صفحات گرافینی چندلایه .....
۱۱۱.....	۴-۵ تحلیل ارتعاش آزاد و کمانش صفحات گرافینی چندلایه .....
۱۱۱.....	۱-۴-۵ مقایسه‌ی نتایج .....
۱۱۳.....	۲-۴-۵ کمانش صفحات گرافینی چندلایه .....
۱۱۵.....	۳-۴-۵ ارتعاش صفحات گرافینی چندلایه .....
فصل ششم: تحلیل ارتعاش آزاد و کمانش نانوورق‌های ضخیم و نسبتاً ضخیم با استفاده از تئوری شیمپی	
۱۱۷.....	۱-۶ مقدمه.....
۱۱۸.....	۲-۶ توسعه‌ی روش نوار محدود غیر محلی بر پایه‌ی تئوری تصحیح شده‌ی دو متغیره .....
۱۲۴.....	۳-۶ نتایج حاصل از روش نوار محدود تصحیح شده‌ی غیر محلی.....
۱۲۴.....	۱-۳-۶ همگرایی روش NRFSM .....
۱۲۴.....	۲-۳-۶ مقایسه‌ی نتایج حاصل از روش NRFSM .....
۱۲۸.....	۳-۳-۶ ارتعاش آزاد صفحات گرافینی تک‌لایه .....
۱۲۹.....	۴-۳-۶ کمانش تحت اثر بارگذاری یک‌طرفه .....
۱۳۶.....	۵-۳-۶ کمانش تحت اثر بارگذاری دو طرفه‌ی یکنواخت .....
فصل هفتم: جمع‌بندی و نتیجه‌گیری	
۱۳۸.....	۱-۷ مقدمه.....
۱۴۰.....	۲-۷ کلیات رساله .....
۱۴۲.....	۳-۷ جمع‌بندی نتایج .....
۱۴۵.....	پیوست: توابع پایه‌ی مورد استفاده در روش نوار محدود .....
۱۴۷.....	مراجع .....
۱۵۴.....	چکیده‌ی انگلیسی (Abstract) .....

## چکیده

در سال‌های اخیر و با پیشرفت فناوری‌های جدید در توسعه و تولید نانوساختارهای کربنی، که از آن جمله می‌توان به نانولوله‌های کربنی و نانورق‌های گرافینی اشاره نمود، تلاش‌های زیادی برای شناخت خواص و تحلیل رفتار این ساختارها صورت گرفته است. در تحلیل نانوساختارهای کربنی سه روش عمده مورد استفاده قرار می‌گیرد که این روش‌ها شامل روش‌های آزمایشگاهی، شبیه‌سازی‌های اتمی و مدل‌سازی‌های مبتنی بر مکانیک محیط‌های پیوسته می‌باشند. به دلیل محدودیت‌های دو روش اول، محققان به روش‌های مبتنی بر مدل‌سازی محیط پیوسته روی آورده‌اند. در این روش‌ها نانوساختار مورد بررسی به کمک یکی از مدل‌های موجود در مکانیک جامدات، مانند مدل تیر، پرسته، ورق و ...، شبیه‌سازی شده و با حل معادلات حاکم بر مدل، رفتار نانوساختار تخمین زده می‌شود. مقایسه‌ی نتایج حاصل از مدل‌سازی‌های محیط پیوسته با نتایج روش‌های آزمایشگاهی نشان داده است که به دلیل تاثیرات کوانتومی ناشی از نانومقیاس بودن ساختار و نیز ناپیوستگی ماده با توجه به ابعاد و اندازه‌های بین اتمی و بین مولکولی، استفاده از تئوری‌های کلاسیک مکانیک محیط‌های پیوسته به نتایج غیردقیق و نامناسب منجر می‌گردد. در واقع از آن‌جا که تئوری‌های کلاسیک از ابعاد ماده مستقل هستند، نمی‌توانند اثرات کوچکی مقیاس را که در تحلیل نانوسازه‌ها بسیار موثر است در نظر بگیرند. به دنبال مشاهده‌ی این تفاوت‌ها، تلاش‌هایی برای اصلاح تئوری‌های محلی (کلاسیک) و توسعه‌ی تئوری‌هایی که بتواند اثرات مذکور را در نظر بگیرد آغاز شد. یکی از تئوری‌های که به این منظور و در سال ۱۹۷۲ پایه‌ریزی شد، تئوری غیرمحلی ارینگن است که در این رساله نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در رساله‌ی حاضر کمانش و ارتعاش آزاد صفحات گرافینی تک‌لایه و چندلایه مورد بررسی قرار می‌گیرد. به این ترتیب که این صفحات، با توجه به نسبت عرض به ضخامت خود، به صورت نانورق‌های نازک یا ضخیم در نظر گرفته می‌شوند و معادلات حاکم بر آن‌ها بر مبنای تئوری غیرمحلی ارینگن توسعه می‌یابد. در بررسی مسائل صفحات چندلایه، اثرات نیروهای واندروالسی بین لایه‌ها در نظر گرفته شده و در محاسبات وارد می‌شود. برای حل معادلات دیفرانسیل حاکم بر سیستم، از روش نوار محدود استفاده می‌شود. علی‌رغم کاربرد وسیع این روش در مسائل مهندسی، تاکنون در بررسی رفتار نانوسازه‌ها چندان از آن استفاده نشده است.

این مطالعه به ارائه نگرش جدیدی از روش‌های نوار محدود معمولی و مخلوط برای حل مسائل ارتعاش آزاد و کمانش نانورق‌ها و صفحات گرافینی تک‌لایه و چندلایه می‌پردازد. فرمول‌بندی ارائه شده، که وجه بارز آن در نظر گرفتن اثرات غیرمحلی است، در این رساله برای اولین بار در حل مسائل مذکور توسعه یافته است و انواع بارگذاری‌های فشاری یک‌طرفه و دوطرفه یکنواخت یا غیریکنواخت به همراه بارگذاری برشی را در بر می‌گیرد. بخشی از این رساله نیز به معرفی توابع شکل جابی و بررسی تأثیر آن‌ها در همگرایی روش نوار محدود اختصاص یافته است.

روش‌های نوار محدود ارائه شده در این رساله، بر پایه‌ی دو تئوری مختلف توسعه یافته است. تئوری کلاسیک ورق برای مدل‌سازی نانورق‌های نازک به کار گرفته شده است، در حالی که برای نانورق‌های ضخیم از تئوری شبیه‌یا همان تئوری تصحیح شده‌ی دو متغیره استفاده شده است. تئوری اخیر در این رساله برای نخستین بار با فرمول‌بندی نوار محدود و تئوری غیرمحلی ارینگن ترکیب شده است تا کارایی روش نوار محدود غیرمحلی در مسائل مربوط به نانورق‌های نسبتاً ضخیم و ضخیم نیز مورد بررسی قرار گیرد.

## فصل اول

### مقدمه و کلیات

#### ۱- فناوری نانو

کلمه‌ی نانو از واژه‌ی nanous گرفته شده است که در زبان یونانی به معنای ریز است. پیشوند نانو به معنی یک میلیاردیم است و اصطلاح فناوری نانو<sup>۱</sup> به معنی شیوه‌ی به کار گیری ریزساختارها به عنوان سنگ بنای ساختارهای بزرگ مقیاس - که هر چند در ساختار بزرگ محسوس نیستند اما تمام ویژگی‌های بزرگ ساختار را تحت کنترل قرار می‌دهند - است [۱].

دانش نانو به بیان بسیار ساده عبارت است از مطالعه‌ی اصول بنیانی مولکول‌ها و ساختارهایی که دست کم دارای یک بعد به اندازه‌ی تقریبی یک تا صد نانومتر هستند. به چنین ساختارهایی نانو ساختار می‌گویند [۲].

بسیاری فناوری نانو را نقطه‌ی عطف تاریخ علم بشر در اوخر قرن بیستم دانسته‌اند، همان‌گونه که کشف قانون جاذبه‌ی عمومی توسط نیوتون در قرن هفدهم نیز نقطه‌ی عطف تاریخ علم بشر محسوب شده است.

به طور خلاصه می‌توان گفت که فناوری نانو، توانمندی بشر در تولید مواد، ابزارها، سیستم‌ها و خطوط تولید

---

<sup>۱</sup> Nanotechnology

جدید با در اختیار گرفتن کنترل اجزاء در ابعاد اتمی و مولکولی است. آرایش ذرات در کنار یک دیگر با طرح‌های از پیش تعیین شده و در نتیجه استفاده از خواص فوق العاده‌ای که این آرایش می‌تواند از خود نشان دهد از نمودهای علم نانو است. به این ترتیب می‌توان گفت که فناوری نانو یک رشته علمی جدید نیست بلکه رویکردی جدید در تمام شاخه‌های علم محسوب می‌شود. فناوری نانو، کاربرد نانوساختارها در ساخت ابزارهای مفید با مقیاس نانو می‌باشد. در مقیاس نانو اکثر خواص ماده و ماشین‌ها به ابعاد آن‌ها بستگی دارد و این وجه تمایز کننده‌ی نانوفناوری است که در سایر مقیاس‌ها دیده نمی‌شود. مثلاً یک مدار یا نانوسیم ضرورتا از قانون اهم پیروی نمی‌کند.

برای درک مقیاس نانو و خواص آن دانشمندان علوم نانو اطلاعات خود را از رشته‌های گوناگونی کسب کرده‌اند. شیمیدان‌ها بطور کلی با مولکول‌ها سر و کار دارند و مولکول‌های مهم اندازه‌های مشخصی دارند که در مقیاس نانویی دقیقاً قابل سنجش است؛ این مولکول‌ها بزرگ‌تر از اتم‌ها و کوچک‌تر از ریزساختارها هستند. فیزیکدانان به خواص ماده توجه دارند و از آن‌جا که این خواص در مقیاس نانو به سرعت در حال تغیر و اندازه‌ی آن‌ها کنترل شدنی است، فیزیک در مقیاس نانو در این حوزه عامل بسیار مهمی به شمار می‌آید. علاقه‌ی مهندسان معمولاً در جهت فهم و کاربرد مواد در مقیاس نانو است. دانشمندان علم مواد و مهندسان برق، شیمی و مکانیک جملگی تحت تأثیر خواص منحصر به فرد نانوساختارها قرار گرفته و همواره به دنبال پاسخ این سوال هستند که چگونه این خواص ویژه می‌تواند در ساختن موادی با توانایی‌های جدید در حوزه‌های پزشکی، صنعتی، تفریحی و زیست‌محیطی به کار رود. در هر صورت نانوفناوری همه‌ی شیمی، بخش بزرگی از فیزیک و زیست‌شناسی مولکولی را در بر خواهد گرفت.

ماهیت چندرشته‌ای نانوفناوری می‌تواند توضیح دهد که چرا تکوین و تکامل آن مدت زیادی طول کشیده است. نیاز به این همه مهارت‌های متنوع برای یک حوزه نامعمول می‌نماید. این امر در عین حال توضیح این است که چرا اکثر تسهیلات مطالعاتی نانو محصول همکاری دانشمندان و مهندسان بخش‌های مختلف است. از سوی دیگر علم و فناوری نانو می‌طلبد که دانشمندان و مهندسان در مقیاس نانو بیندیشند، بسازند، اندازه بگیرند، به کار ببرند و طراحی کنند ولی از آن‌جا که مقیاس نانو تا حد تصویرنابذیری ریز است، فکر ساخت، اندازه‌گیری و کاربرد آن در چنین مقیاسی بسیار دشوار می‌نماید.

اگر از دیدگاه علوم بنیادی درک این نکته که ماده چگونه ساخته می‌شود و چگونه خواص مولفه‌های سازنده‌ی آن، ترکیب اتمی، شکل و اندازه‌اش را منعکس می‌کند، مد نظر باشد؛ فهم مقیاس نانویی از اهمیت زیادی برخوردار خواهد بود. از نظر فناوری و کاربردی، ویژگی‌های منحصر به فرد مقیاس نانو این معنی را می‌رساند که

نتایج تکان دهنده‌ی ناشی از آن نمی‌تواند از هیچ طریق دیگری به دست آید.

از نظر سیر تاریخی، مفهوم فناوری نانو به دارنده‌ی جایزه‌ی نوبل، ریچارد فینمن<sup>۱</sup>، نسبت داده شده است. در یک سخنرانی که در سال ۱۹۶۰ منتشر شد [۳] او بیان کرد که: "اصول فیزیک تا آن‌جایی که من می‌توانم بیینم، امکان جابه‌جایی ماهرانه‌ی اتم به اتم اشیا را فراهم می‌سازد و من آن را رد نمی‌کنم." تعریف فینمن به وسیله‌ی درکسلر در کتابش به نام "موتورهای آفرینش، عصر ورود نانوفناوری"<sup>۲</sup> گسترش داده شد [۴]. فناوری نانو، به نقل از درکسلر در سال ۱۹۹۰، عبارت است از اصل دستکاری اتم‌ها به صورت اتم به اتم از طریق کنترل ماده در سطح مولکولی. فناوری نانو این امکان را فراهم می‌سازد تا سیستم‌های مولکولی با دقت اتم به اتم ساخته شود که در پی آن دامنه‌ی گسترده‌ای از نانوماسین‌ها تولید می‌شوند.

هرچند فناوری نانو به دهه‌ی ۵۰ میلادی بر می‌گردد اما مهم‌ترین تحولات در این زمینه در چند سال اخیر رخداده است. در اواخر دهه‌ی ۹۰ بودجه‌ی تحقیقاتی زیادی از طرف منابع دولتی و شرکت‌های خصوصی به این موضوع اختصاص یافت. در یک دوره‌ی تنها چند ساله دولتهای بزرگ در دنیا برنامه‌های تحقیقاتی زیادی را در آمریکا، اروپا و ژاپن آغاز کردند.

از مهم‌ترین اجزای فناوری نانو، می‌توان به نانولوله‌های کربنی و نانوورق‌های گرافینی اشاره نمود. در ادامه، این ساختارها به همراه سایر نانوساختارهای کربنی معرفی می‌شوند.

## ۱-۲ معرفی نانوساختارهای کربنی

کربن عنصری شگفت‌انگیز است که می‌تواند ساختارهای متنوعی با مشخصات گوناگون تشکیل دهد. این مشخصات به الگوی اتصال اتم‌ها و ساختار سه‌بعدی آن‌ها بستگی دارد. معروف‌ترین آلوتروب‌های طبیعی کربن الماس، گرافیت و کربن بی‌شکل هستند.

یکی از بلوک‌های اصلی در نانوفناوری، فولرین‌های باکمینستر<sup>۳</sup> هستند که به اختصار آن‌ها را فولرین و یا باکیال<sup>۴</sup> می‌نامند (شکل ۱-۱). فولرین‌ها انبوهی از مولکول‌هایی هستند که به شکل یک توپ فوتبالند. کشف فولرین C<sub>60</sub>، که از اتصال ۶۰ اتم کربن ساخته شده بود، در سال ۱۹۸۵ نقطه‌ی عطفی در تاریخ این عنصر شگفت‌انگیز به

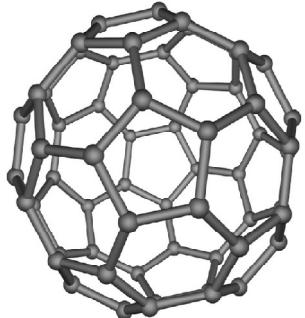
<sup>1</sup> Richard Feynman

<sup>2</sup> Engines of Creation. The Coming Age of Nanotechnology

<sup>3</sup> Buckminster fullerenes

<sup>4</sup> Buckyball

حساب می‌آید. به سبب این کشف، جایزه‌ی نوبل شیمی در سال ۱۹۹۶ به هارولد کروتو<sup>۱</sup>، رابرت کرل<sup>۲</sup> و ریچارد اسمالی<sup>۳</sup> تعلق گرفت [۵].



شکل ۱-۱ ساختار یک باکیل [۵]

در حال حاضر خانواده‌ی بزرگی از ساختارهای قفسی شکل کربن مانند  $C_{30}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$  و  $C_{540}$  شناخته شده‌اند.

## ۱-۲-۱ سایر ساختارهای کربنی جدید

به‌طور کلی می‌توان گفت که فولرین‌ها اولین مواد جدید در نانوفناوری هستند. در کنار ساختار فولرین کروی، نanolوله‌های کربنی<sup>۴</sup> (CNTs) نیز کشف شدند. این ساختارها، فولرین‌های استوانه‌ای شکل با انتهای باز یا بسته هستند که از ترکیب اتم‌های کربن به شکل شش‌ضلعی تشکیل می‌شوند و خواص شیمیایی، فیزیکی و الکتریکی منحصر به فردی دارند. در اکثر مقالات و کتب منتشر شده، سومیو ایجیما به عنوان کاشف ساختار نanolوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ معرفی شده است [۶]. از آن پس فناوری ساخت و به کارگیری نanolوله‌های کربنی مراحل پیشرفته خود را به سرعت طی کرده است. نanolوله‌های کربنی امروزه می‌توانند در مقیاس وسیع و با هزینه‌ی نسبتاً ارزان ساخته شوند و در حال به کارگیری در محدوده‌ی وسیعی از کاربردهای مختلف می‌باشند.

یکی دیگر از ساختارهای کربن گرافین است. گرافین، شبکه‌ای لانه زنبوری از اتم‌های کربن و به ضخامت یک اتم است که با سه پیوند کووالانسی به هم متصل شده‌اند. گرافیت تجمعی از لایه‌های کاملاً مشابه گرافین است

<sup>1</sup> Harold Kroto

<sup>2</sup> Robert Curl

<sup>3</sup> Richard Smalley

<sup>4</sup> Carbon Nano-Tubes

که روی هم قرار گرفته‌اند و به‌این ترتیب چهارمین الکترون ظرفیت نیز یک پیوند شیمیایی تشکیل داده است، اما پیوند این الکترون چهارم از نوع پیوند واندروالسی است که پیوندی ضعیف است و به همین دلیل لایه‌های گرافیت به راحتی بر روی هم سر می‌خورند و می‌توانند در نوک مداد به کار بروند. در حقیقت گرافین، تنها یکی از لایه‌های گرافیت است که چهارمین الکترون پیوندی کربن به عنوان الکترون آزاد باقی مانده است. فیلیپ والاس در سال ۱۹۴۷ برای نخستین بار درباره‌ی گرافین نوشت و پس از آن تلاش‌های زیادی برای ساخت این ماده صورت گرفت اما قضیه‌ای به نام قضیه‌ی مرمن و انگر در مکانیک آماری و نظریه‌ی میدان‌های کوانتومی ساخت یک ماده با ساختار دوبعدی را غیرممکن و چنین ماده‌ای را غیرپایدار می‌دانست. با این حال در سال ۲۰۰۴ گرافین به عنوان اولین ساختار دوبعدی شناخته شده برای انسان، توسط آندره گایم و کنستانتن نووسلف از دانشگاه منچستر ایجاد شد. جایزه‌ی نوبل فیزیک سال ۲۰۱۰ نیز به خاطر ساخت ماده‌ای دوبعدی به این دو دانشمند تعلق گرفت [۷]. گرافین با ویژگی‌های منحصر به فرد و شکفتانگیز خود می‌تواند موجب ایجاد تحولی جدید در زندگی بشر گردد. نانولوله‌های کربنی را می‌توان ورقه‌های بلندی از گرافین در نظر گرفت که به شکل استوانه پیچیده شده‌اند. هر چند گرافین یک ساختار دوبعدی است اما نانولوله‌های کربنی را می‌توان به دلیل طول زیادشان، ساختاری یک بعدی در نظر گرفت.

با توجه به اهمیت زیاد ساختارهای مذکور، ادامه‌ی این قسمت به معرفی گرافین و نانولوله‌های کربنی و تشریح خواص و کاربردهای آن‌ها اختصاص می‌یابد.

## ۲-۲-۱ مشخصات و خواص گرافین

گرافین به عنوان اولین ساختار دوبعدی پایدار در جهان شناخته شده است. طول پیوند کربن-کربن در این ساختار حدود  $0.143\text{ نانومتر}$ ، ضخامت یک لایه از آن  $0.334\text{ نانومتر}$  و چگالی جرمی آن در حدود  $2/3\text{ گرم بر سانتی‌متر مکعب}$  گزارش شده است. این ماده در عین نازک بودن که منجر به افزایش قابلیت شکل‌پذیری آن می‌شود، از استحکام بسیار زیادی، در حدود  $200\text{ برابر فولاد}$ ، برخوردار است. مقاومت کششی نهایی آن تا  $130\text{ گیگاپاسکال}$  نیز گزارش شده است [۸]. خواص گرافین از نظر هدایت الکتریکی و هدایت حرارتی نیز چشم‌گیر است و منجر به ایجاد قابلیت‌های بالقوه‌ای برای استفاده در صنایع الکتریکی و الکترونیکی می‌شود.

صفحات گرافینی به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند: صفحات گرافینی تک لایه<sup>۱</sup> (SLGs) و صفحات گرافینی

---

<sup>۱</sup> Single-Layered Graphene Sheets

چندلایه<sup>۱</sup> (MLGSSs). در صفحات گرافینی چندلایه، آنچه باعث ایجاد ارتباط بین لایه‌ها می‌شود نیروی واندروالسی بین اتم‌های کربن است.

### ۳-۲-۳ ساختار نanolوله‌های کربنی و خواص آن‌ها

همان‌گونه که ذکر شد یک nanolوله‌ی کربنی به شکل استوانه است که معمولاً حداقل یک سر آن با درپوش نیم‌کروی از ساختار باکیال پوشیده شده است. نام آن از اندازه‌اش گرفته شده، زیرا قطر آن در ابعاد نانومتر است و این در حالی است که طول آن می‌تواند به بلندی چند میلی‌متر برسد. به این ترتیب نسبت طول به قطر بسیار بزرگی دارند و لذا می‌توان آن‌ها را تقریباً به صورت فولرین‌های تک بعدی در نظر گرفت و انتظار می‌رود این مواد از خواص الکترونیکی، مکانیکی و مولکولی جالب و ویژه‌ای برخوردار باشند.

ساختار یک بعدی nanolوله‌های کربنی، بسیار مورد توجه فیزیکدان‌ها است زیرا امکان انجام آزمایش‌هایی در فیزیک کوانتوم یک بعدی را برای آن‌ها فراهم می‌سازد. از سوی دیگر ساختار میان‌تهی آن‌ها مورد توجه شیمیدان‌ها نیز هست زیرا امکان دربرگیری مولکول‌ها، واکنش در فضای محصور و رهاسازی کنترل شده‌ی مولکول‌ها برای مصارفی هم‌چون رساندن دارو به بدن را ایجاد می‌کند.

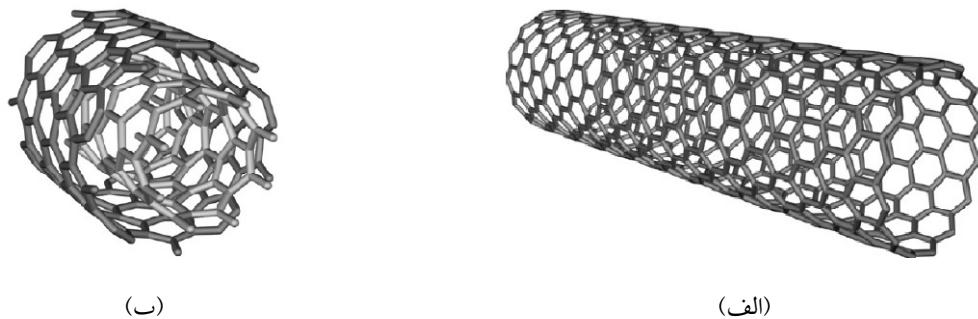
nanolوله‌ها مشابه گرافیت، تماماً از پیوند  $sp^2$  تشکیل شده‌اند. این پیوند از پیوند  $sp^3$  که در الماس وجود دارد قوی‌تر است و استحکام منحصر به فردی به این مولکول‌ها می‌دهد. nanolوله‌ها معمولاً تحت اثر نیروهای واندروالسی به شکل ریسمان به هم می‌چسبند. تحت فشار زیاد، nanolوله‌ها می‌توانند با هم ممزوج و متصل شوند و این امکان به وجود می‌آید که بتوان سیم‌های به طول نامحدود و بسیار مستحکم تولید کرد [۹].

nanolوله‌ها در دو دسته‌ی اصلی، nanolوله‌های تک جداره<sup>۲</sup> (SWNTs) و nanolوله‌های چندجداره<sup>۳</sup> (MWNTs) وجود دارند. nanolوله‌های تک جداره را می‌توان به صورت ورقه‌های بلند گرافین در نظر گرفت که به شکل استوانه پیچیده شده‌اند (شکل ۲-۱ الف). nanolوله‌های چندجداره ترکیبی از چند nanolوله‌ی تک جداره هستند که به شکل هم مرکز به دور یک‌دیگر پیچیده شده‌اند و یک ساختار متشکل از لوله‌هایی درون یک‌دیگر را ساخته‌اند (شکل ۲-۱ ب).

<sup>1</sup> Multi-Layered Graphene Sheets

<sup>2</sup> Single-Walled Nanotubes

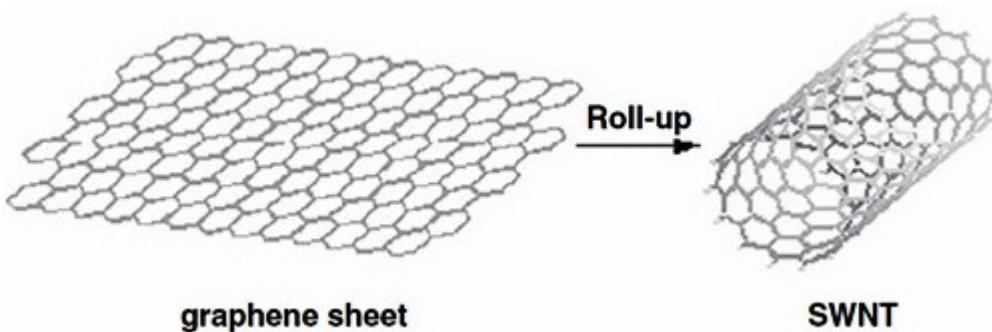
<sup>3</sup> Multi-Walled Nanotubes



شکل ۲-۱ مثالی از ساختار نanolوله‌های کربنی (الف) تک‌جداره و (ب) چند‌جداره [۵]

قطر نanolوله‌های تک‌جداره معمولاً از  $0.4\text{ }\mu\text{m}$  تا  $3\text{ }\mu\text{m}$  است در حالی که قطر نanolوله‌های چند‌جداره می‌تواند از  $1/4$  تا بیش از  $100\text{ }\mu\text{m}$  باشد. این در حالی است که طول نanolوله‌ها بسته به چگونگی ساخت آن‌ها می‌تواند تا میلی‌مترها ادامه یابد. به این ترتیب نسبت طول به قطر آن‌ها معمولاً بیش از  $10000$  است [۹].

یک نanolوله‌ی تک‌دیواره از دو قسمت بدنه و درپوش با خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت تشکیل شده است. ساختار درپوش، مشابه یک فولرین کوچک‌تر مانند  $\text{C}_{60}$  و نشأت گرفته از آن است. اتم‌های کربنی که به شکل پنج و شش ضلعی در کنار یک‌دیگر قرار گرفته‌اند، ساختار درپوش را می‌سازند. ترکیب یک پنج ضلعی و پنج شش ضلعی در اطراف آن، قوس لازم برای شکل‌گیری یک درپوش بسته‌ی گندی شکل را ایجاد می‌کند. قسمت دیگر تشکیل دهنده‌ی ساختار یک نanolوله‌ی تک‌جداره، بدنه‌ی استوانه‌ای شکل آن است که از یک صفحه‌ی گرافین با اندازه‌ی معلوم که در جهت مشخصی پیچیده شده به‌دست می‌آید (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱ پیچاندن یک صفحه‌ی گرافین و تشکیل یک نanolوله‌ی تک‌دیواره

نانولوله‌های کربنی چند‌دیواره از چند استوانه‌ی کربنی هم‌محور تو در تو ایجاد می‌شوند. این نanolوله‌ها را می‌توان به صورت دسته‌ای از نanolوله‌های هم‌مرکز با قطرهای مختلف در نظر گرفت. طول و قطر این ساختارها در مقایسه با نanolوله‌های تک‌دیواره بسیار متفاوت بوده و در نتیجه خواص آن‌ها نیز بسیار متفاوت است.

خواص الکترونیکی، مولکولی و ساختاری نانولوله‌ها تا حد زیادی از ساختار تقریباً یک بعدی آن‌ها ناشی می‌شود. به دلیل وجود انحنا و سطح قوسی شکل، نانولوله‌ها از واکنش‌پذیری بهتری نسبت به یک صفحه‌ی گرافینی برخوردارند. واکنش‌پذیری نانولوله‌های کربنی مستقیماً به عدم تطابق در اوریتال پای (π) آن‌ها که در اثر انحنای سطحی ایجاد می‌شود بستگی دارد. بنابراین می‌بایستی بین جداره و درپوش یک نانولوله تمایز قابل شد. به همین دلیل نانولوله‌های با قطر کم‌تر از واکنش‌پذیری بیشتری برخوردارند.

نانولوله‌های کربنی مانند گرافین، یکی از مستحکم‌ترین موادی هستند که تا به حال برای انسان شناخته شده است. این مواد مقاومت کششی و ضریب کشسانی زیادی دارند و استحکام خود را از پیوندهای کووالانسی  $sp^2$  بین اتم‌های کربن می‌گیرند. مدول یانگ نانولوله‌های کربنی در راستای محورشان بسیار زیاد است. نانولوله‌ها در کل به خاطر نسبت طول به قطر بسیار زیادشان از قابلیت انعطاف‌پذیری بالایی برخوردارند. در نتیجه برای استفاده در کامپوزیت‌هایی که در آن‌ها خواص ناهمسانگردی مد نظر است بسیار مناسب هستند [۱].

در سال ۲۰۰۰، مقاومت کششی یک نانولوله‌ی کربنی چندلازه برابر با  $63\text{ GPa}$  اندازه‌گیری شده است. این مقدار برای یک فولاد با کربن بالا برابر با  $1/2\text{ GPa}$  است. از سوی دیگر مدول یانگ نانولوله‌های کربنی در حدود  $1\text{ (برابر با }10^{12}\text{ پاسکال)}$  است [۹]. با در نظر گرفتن چگالی وزنی کم نانولوله‌های کربنی ( $1/4\text{ g/cm}^3 - 1/3$ ) می‌توان گفت که استحکام ویژه‌ی آن‌ها در میان تمام مواد شناخته شده بهترین است. مقاومت و رسانایی این نانولوله‌ها توسط قواعد مکانیک کوانتومی تعیین می‌گردد و ثابت شده است که مستقل از طول آن‌ها است. انتظار می‌رود نانولوله‌های فلزی چگالی جریانی، هزاران برابر بیشتر از فلزاتی نظیر مس و نقره داشته باشند [۹].

#### ۴-۲-۱ روش‌های ساخت نانولوله‌های کربنی و گرافین

نانولوله‌های کربنی معمولاً با به کار گیری سه شیوه‌ی عمدۀ تولید می‌شوند که شامل روش تخلیه‌ی قوس الکتریکی، روش تابش لیزر و روش رسوب دهی بخار شیمیایی می‌باشد. البته پژوهشگران در صدد دست یافتن به روش‌های اقتصادی‌تری جهت تولید این نانوساختار می‌باشند.

در روش تخلیه‌ی قوس، بخار توسط جریان قوس میان دو الکترود کربنی با استفاده از کاتالیزور و یا بدون حضور آن ایجاد می‌شود. نانولوله‌ها به صورت خود به خودی در محیط بخار کربن حاصل شده شکل می‌گیرند. در روش تابش لیزر یک اشعه‌ی لیزر قوی روی حجمی از کربن‌ها که شامل گاز کامل (متان یا منوکسید کربن) است تابانده می‌شود. روش تابش لیزر قادر به تولید مقادیر کم نانولوله‌های خالص است در حالی که در روش تخلیه‌ی

قوس عمدتاً مقادیر انبوه نانولوله‌های غیرخالص تولید می‌گردد. به طور کلی، روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی<sup>۱</sup> (CVD) به تولید نانولوله‌های چند دیواره و یا نانولوله‌های تک دیواره با کیفیت پایین منجر می‌شود. نانولوله‌های تک دیواره‌ی تولید شده با روش CVD دارای بازه‌ی قطعی وسیعی می‌باشند که به سختی می‌توان آن را کنترل نمود. اما از سوی دیگر از این روش می‌توان برای تولید انبوه نانولوله‌ها استفاده نمود که صرفه‌ی اقتصادی تولید را به دنبال خواهد داشت.

امروزه روش‌های بسیار متنوعی برای ساخت گرافین به کار برده می‌شود که از متدائلترین آن‌ها می‌توان به روش‌های لایه‌برداری مکانیکی، لایه‌برداری شیمیایی، سنتز شیمیایی و رسوب‌دهی بخار شیمیایی را نام برد. برخی روش‌های دیگری همانند شکافت نانولوله‌های کربنی [۱۰] و ساخت با امواج ماکرویو [۱۱] نیز اخیراً به کار برده شده‌اند. در سال ۱۹۷۵ برای اولین بار گرافیت کم‌لایه بر روی سطح بلور پلاتین را با استفاده از روش CVD تولید شد. در سال ۱۹۹۹ با استفاده از<sup>۲</sup> AFM، لایه‌برداری مکانیکی بر روی یک گرافیت پیرویتی به منظور تهیه گرافین تک لایه انجام گرفت [۱۲]. با این وجود، گرافین تک‌لایه برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ توسط گروه نووزولف تولید و گزارش شد [۷]. آن‌ها از چسب نواری برای جدا کردن لایه‌های گرافین از سطح زیرلایه استفاده کردند. این روش به آسانی توانایی و قابلیت تولید لایه‌های متنوع گرافین را دارد. روش لایه‌برداری مکانیکی قابلیت تولید لایه‌های گرافین کم‌لایه و چندلایه را دارد اما ضخامت گرافین به دست آمده توسط این روش برابر با ۱۰ نانومتر است که تقریباً برابر با ۳۰ لایه گرافین تک‌لایه است. در روش لایه‌برداری شیمیایی، فلزات قلیایی بین صفحات گرافیت پراکنده شده در محلول قرار می‌گیرند. به طور مشابه روش سنتز شیمیایی شامل اکسید گرافیت پراکنده در محلول ناشی شده از کاهش هیدروزین است. همانند تولید نانولوله‌های کربنی توسط روش CVD، تولید گرافین توسط این روش یکی از بهترین روش‌ها برای تولید گرافین در ابعاد بزرگ است. در این روش کربنی که به وسیله‌ی گرمایش شده است بر روی سطح یک فلز فعال قرار می‌گیرد و در دمای بالا و تحت فشار اتمسفر یا فشار کم، یک شبکه‌ی لانه زنپوری تشکیل می‌دهد. از آنجایی که این روش CVD در یک کوره گرمایی انجام می‌گیرد آن را روش گرمایی می‌نامند. هنگامی که روش شامل رشد به کمک پلاسما باشد، روش CVD پلاسمای غنی شده نامیده می‌شود. هریک از این روش‌ها مزايا و معایب خاص خود را دارند، به عنوان مثال روش لایه‌برداری مکانیکی توانایي و قابلیت ساخت گرافین یک‌لایه تا چندلایه را دارد اما همانندی نمونه‌های به دست آمده بسیار پایین است، هم‌چنین

<sup>۱</sup> Chemical Vapor Deposition

<sup>۲</sup> Atomic Force Microscopy