دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

گروه علمی شیمی

بررسی دانسیته ی الکترونی اوربیتال های پای در نانو صفحات بور نیتریدی استخلاف دار شده توسط مولکول های دارای پیوند پای

ساجده شریف پور

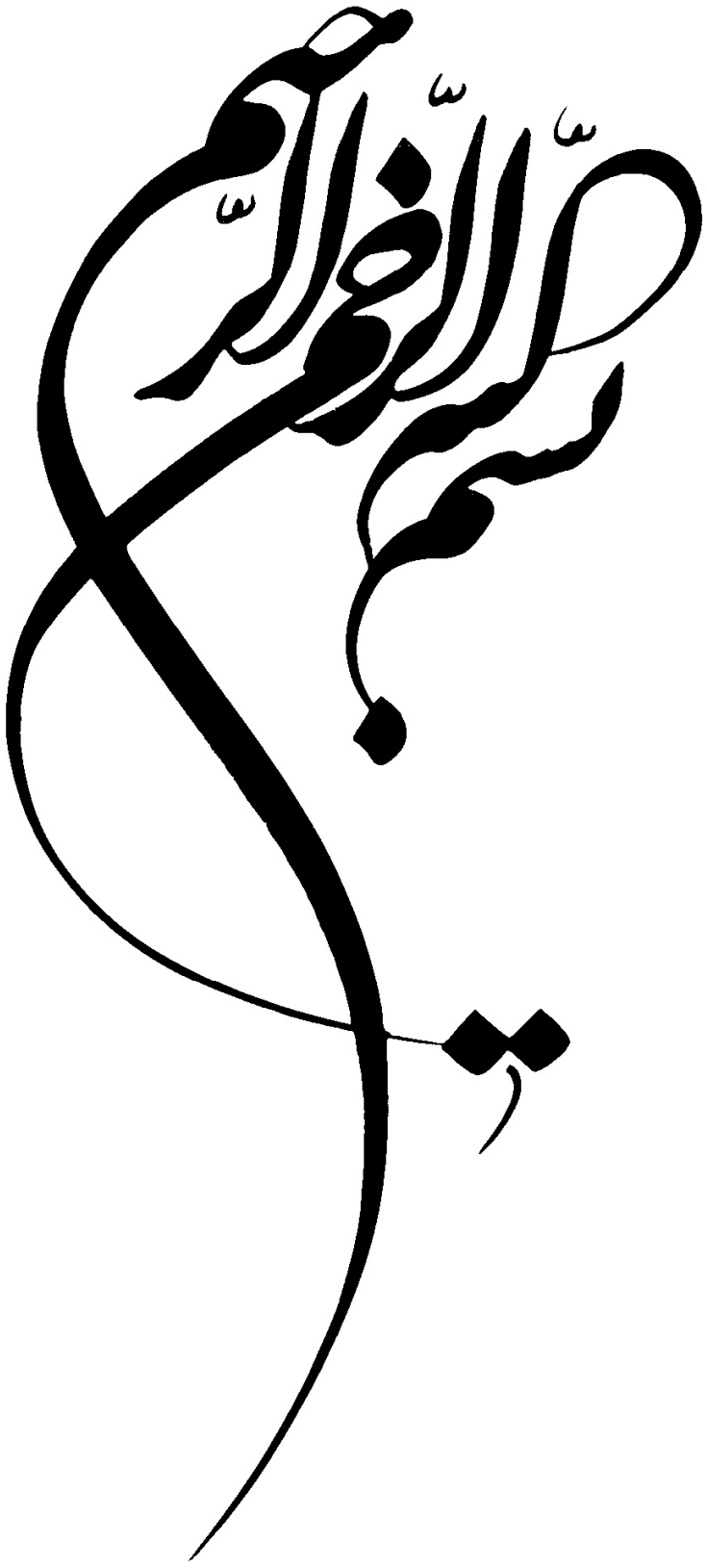
استاد راهنما:

دکتر سارا فخرایی

استاد مشاور:

دکتر رضا بهجت منش اردکانی

تیر ماه ۱۳۹۰


بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

مرکز اردکان

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

در رشته شیمی فیزیک

گروه علمی شیمی

بررسی دانسیته ی الکترونی اوربیتال های π در نانو صفحات بور نیتریدی استخلاف دار شده توسط مولکول های دارای پیوند π

ساجده شریف پور

استاد راهنما:

دکتر سارا فخرایی

استاد مشاور:

دکتر رضا بهجت منش اردکانی

تیر ماه ۱۳۹۰

اینجانب ساجده شریف پور دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۸ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک گواهی می نمایم چنانچه در پایان نامه خود از فکر، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته ام با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و ماخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می دانم و جوابگوی آن خواهم بود.

دانشجو تأیید می نماید که مطالب مندرج دراین پایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

ساجده شریف پور

۱۳۹۰/٤/۲۳

اینجانب ساجده شریف پور دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۸ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک گواهی می نمایم چنانچه براساس مطالب پایان نامه خود اقدام به انتشار مقاله، کتاب، و ... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله، کتاب، و ... و به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

ساجده شریف پور

۱۳۹۰/٤/۲۳

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نو آوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه پیام نور می باشد.

تیرماه ۱۳۹۰

تقدیم به

آنان که آفتاب مهرشان در آستانه ی قلبم همیشه پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد

پدر مهربانم، مادر نازنینم

که لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آن هاست،

و

همسر عزیزم

که پاکی، صداقت و مهربانی اش سایه سار زندگیم است. یگانه تکیه گاه زندگی ام که واژه هایم در برابرش کم می آورند.

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

تشکر فراوان از راهنمای دلسوز و فرزانه، و مشوق راه علم و اخلاق، استاد گران قدر، سرکار خانم دکتر سارا فخرایی که به بنده این فرصت را دادند تا افتخار شاگردی ایشان را داشته باشم. به خاطر زحمات فراوانی که در گردآوری این پایان نامه متحمل شدند و از هیچ مساعدتی دریغ نورزیدند و همیشه و در همه حال برایم سرمشق چگونه اندیشیدن خواهند بود.

شایسته است از زحمات استاد بزرگوارم، جناب آقای دکتر رضا بهجت منش اردکانی که زحمت مشاوره و مطالعه ی این پایان نامه را پذیرفتند و همواره بنده را از راهنمایی های ارزشمند خویش بهره مند ساختند، کمال قدردانی را داشته باشم.

از استاد داور محترم، جناب آقای دکتر سید محمد اعظمی که قبول زحمت فرموده، مطالعه و داوری این پایان نامه را پذیرفتند و حضورشان در جلسه ی دفاعیه باعث افتخار بنده گشت، سپاس گزاری می نمایم.

همچنین از نماینده ی محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه پیام نور اردکان که در جلسه ی دفاع بنده حضور داشتند، قدردانی می نمایم.

و در پایان از دوستان عزیزم و همه ی کسانی که از گذشته تا کنون، مرا در رسیدن به اهدافم یاری نموده اند کمال تشکر و سپاس گزاری را دارم.

ساجده شریف پور

تیر ماه ۱۳۹۰

پیام نور اردکان

چکیده :

در این مطالعه سهم دانسیته ی الکترونی اوربیتال های π و σ به صورت مجزا، در نانو صفحات مسطح بور نیتریدی در حضور استخلاف های مزدوج شونده با صفحه، CN، CCH، N_3، OCN، NCO، CNO و NCS، توسط برنامه ی AIM 2000 با شیوه ای جدید محاسبه شده است. استخلاف ها در دو موقعیت، N_{50} و B_5، به BN Sheet متصل شده اند. بهینه سازی، تست فرکانس، محاسبه ی توابع موج و تحلیل NBO کلیه ی ساختارها توسط برنامه ی Gaussian 03W در سطح تئوری hf/6-31g(d) انجام شده است. نتایج حاصل از محاسبات AIM نشان داد که پس از استخلاف دار شدن ساختار تنها خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی مربوط به اوربیتال های π و σ نزدیک به استخلاف ها تغییرات قابل ملاحظه ای می کند، در حالی که از تغییرات خواص الکترونی سایر نقاط بحرانی می توان صرف نظر کرد. همچنین، نتایج تشکیل پیوند π در محل اتصال استخلاف ها با N_{50} و B_5 را نشان داد. اندازه گیری میزان شاخص HOMA برای حلقه ی بورنیتریدی متصل به استخلاف نشان داد که پس از استخلاف دار شدن ساختار، میزان آروماتیسیته ی حلقه ها کاهش می یابد. همچنین مشاهده شد که روند تغییرات دانسیته ی الکترونی کلیه ی نقاط بحرانی در ساختارهای استخلاف دار شده از سمت N_{50} و B_5 مخالف هم می باشند. تحلیل NBO نیز نشان داد که پس از استخلاف دار شدن ساختار، انتقالات بار جدیدی بین استخلاف و BN Sheet، شکل می گیرد که منجر به پایداری مضاعفی در ساختارهای مربوطه می شود. همچنین استخلاف OCN به عنوان الکترون کشنده ترین استخلاف شناخته شد.

کلید واژه: نانو صفحه بور نیتریدی، اوربیتال π و σ، دانسیته الکترونی، نقطه بحرانی

فهرست مطالب

عنوان ..... صفحه

مقدمه ۱

فصل اول: مبانی مکانیک کوانتومی

۱-۱- مقدمه ٤

۱-۲- معادله مستقل از زمان شرودینگر ٦

۱-۳- روش های مکانیک کوانتومی ۹

۱-۳-۱- روش های آغازین ۹

۱-۳-۲- روش های نیم تجربی ۱۰

۱-۳-۳- روش تابعی دانسیته (DFT) ۱۰

۱-۳-٤- روش مکانیک مولکولی ۱۱

۱-٤- تئوری میدان خود سازگار هارتری – فاک (SCF) ۱۱

۱-٤-۱- توابع موج SCF و هارتری - فاک ۱٦

۱-٤-۲- محدودیت های روش HF، همبستگی الکترونی ۱۷

۱-۵- محاسبات تک - نقطه ای ۱۹

۱-٦- فرکانس های ارتعاشی مولکولی ۱۹

۱-۷- مجموعه پایه ۲۰
۱-۷-۱- اوربیتال های نوع اسلیتر (STOs) ۲۱
۱-۷-۲- اوربیتال های نوع گوسین (GTOs) ۲۲
۱-۷-۳- مجموعه پایه های زتای دو گانه، زتای سه گانه و زتای چهارگانه ۲۳
۱-۷-٤- مجموعه پایه های ظرفیتی شکافته ۲٤
۱-۷-۵- مجموعه پایه های پلاریزه ۲٦
۱-۷-۵-۱- 6-31G* یا 6-31G(d) ۲۷
۱-۷-۵-۲- 6-31G** یا 6-31G(d,p) ۲۷
۱-۷-۵-۳- 6-31G(2d) ۲۷
۱-۷-۵-٤- 6-311G(2df, pd) ۲۷
۱-۷-۵-۵- 6-311G(3df, 2df, p) ۲۸
۱-۷-٦- مجموعه پایه های نفوذی ۲۸

فصل دوم: نگرشی بر نظریه های شیمی کوانتومی

۲-۱- نظریه اتم ها در مولکول ها (AIM) ۳۱
۲-۱-۱- مقدمه ۳۱
۲-۱-۲- اتم چیست؟ ۳٤

۲-۱-۳- پیوند چیست؟ ۳۸
۲-۱-٤- AIM و اطلاعاتی دیگر ٤۸
۲-۲- نظریه اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) ٤۹
۲-۲-۱- مقدمه ٤۹
۲-۲-۲- اوربیتال های طبیعی (NOs) ۵۰
۲-۲-۳- اوربیتال های اتمی طبیعی (NAOs) ۵۱
۲-۲-٤- اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBOs) ۵۲
۲-۲-۵- محاسبه ی انرژی اختلال مرتبه دوم توسط NBO ۵۵
۲-۲-٦- اطلاعات فایل خروجی NBO ۵۵

فصل سوم: محاسبات و نتایج

۳-۱- معرفی نانو ساختار های بور نیتریدی ۵۹
۳-۱-۱- تاریخچه ۵۹
۳-۱-۲- خواص و کاربرد ٦۰
۳-۲- روش محاسباتی ٦۳
۳-۲-۱- تحلیل AIM ٦۳
۳-۲-۲- بحث و نتایج حاصله از محاسبات AIM ۷۵

۳-۲-۳- تحلیل NBO ۸۸

۳-۲-٤- بحث و نتایج حاصله از محاسبات NBO ۸۸

۳-۳- نتیجه گیری نهایی ۹۸

پیوست شماره ۱ ..... ۱۰۰

پیوست شماره ۲ ..... ۱۰٤

منابع ۱۰۸

فهرست جدول‌ها

عنوان ..... صفحه

جدول ۲-۱- انواع نقاط بحرانی (نام کامل، علامت اختصاری، انحنا ها ، (s , r)) ٤٤

جدول ۲-۲- انواع اوربیتال های پیوندی طبیعی و علائم آن ها ٥٤

جدول ۳-۱- نمایش تعدادی از اوربیتال های مولکولیσ، در BN Sheet بدون استخلاف ٦٥

جدول ۳-۲- نمایش تعدادی از اوربیتال های مولکولیσ، در مولکول BN Sheet-CN در موقعیت اتصال استخلاف به N_{50} ٦٦

جدول ۳-۳- نمایش تعدادی از اوربیتال های مولکولیσ، در مولکول BN Sheet-CN در موقعیت اتصال استخلاف به B_5 ..... ٦٧

جدول ۳-٤- نمایش اوربیتال های مولکولی های نوع π، در BN Sheet بدون استخلاف ٦٨

جدول ۳-٥- نمایش اوربیتال های مولکولی های نوع π، در مولکولBN Sheet-CN در موقعیت اتصال استخلاف به N_{50} ٦٩

جدول ۳-٦- نمایش اوربیتال های مولکولی های نوع π، در مولکول BN Sheet-CN در موقعیت اتصال استخلاف به B_5 ..... ٧٠

جدول ۳-۷- گراف AIM و نقاط بحرانی مربوط به کلیه ی ساختارها برای دانسیته ی الکترونی اوربیتال های σ و π در موقعیت اتصال استخلاف به N_{50} ٧٣

جدول ۳-۸- گراف AIM و نقاط بحرانی مربوط به کلیه ی ساختارها برای دانسیته ی الکترونی اوربیتال های σ و π در موقعیت اتصال استخلاف به B_5 ..... ۷٤

جدول ۳-۹- مقادیر دانسیته ی الکترونی اوربیتال های σ و π هفت نقطه ی بحرانی نزدیک به استخلاف، برای اتصال از سمت N_{50} ۷۷

جدول ۳-۱۰- مقادیر دانسیته ی الکترونی اوربیتال های σ و π هفت نقطه ی بحرانی نزدیک به استخلاف، برای اتصال از سمت B_5 ..... ۷۸

جدول ۳-۱۱- بارهای اتمی AIM و طول پیوندهای مربوط به BN Sheet بدون استخلاف و استخلاف دار شده از سمت N_{50} ۸۱

جدول ۳-۱۲- بارهای اتمی AIM و طول پیوندهای مربوط به BN Sheet بدون استخلاف و استخلاف دار شده از سمت B_5 ..... ۸۲

جدول ۳-۱۳- پارامترهای تجربی و ساختاری مربوط به شاخص HOMA برای مولکول های دارای پیوند B-N ۸٦

جدول ۳-۱٤- میزان شاخص آروماتیسیته (HOMA) در حلقه ی بور نیتریدی متصل به استخلاف برای کلیه ی نانو ساختارهای بور نیتریدی بدون استخلاف و استخلاف دار شده ۸۷

جدول ۳-۱۵- شکل و محل اتصال استخلاف ها به نانو صفحه ی بور نیتریدی ۸۹

جدول ۳-۱۶- انرژی انتقالات بار طبیعی بین NBO های استخلاف و نانو صفحه ی بور نیتریدی در سطح تئوری hf/6-31g(d)، در موقعیت اتصال استخلاف به N_{50} (مقادیر انرژی بر حسب kcal/mol است)..... ۹۲

جدول ۳-۱۷- انرژی انتقالات بار طبیعی بین NBO های استخلاف و نانو صفحه ی بور نیتریدی در سطح تئوری hf/6-31g(d)، در موقعیت اتصال استخلاف به B_5 (مقادیر انرژی بر حسب kcal/mol است)..... ۹۳

جدول ۳-۱۸- بارهای اتمی طبیعی و بار طبیعی کلی بر روی استخلاف ها و N_{50} بر حسب الکترون .. ۹۶

جدول ۳-۱۹- بارهای اتمی طبیعی و بار طبیعی کلی بر روی استخلاف ها و B_5 بر حسب الکترون ۹۷

جدول A-1- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های σ در BN Sheet بدون استخلاف، برای اتصال H از سمت N_{50} و B_5..... ۱۰۰

جدول A-2- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های σ در BN Sheet-CN، برای اتصال CN از سمت N_{50} و B_5..... ۱۰۰

جدول A-3- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های σ در BN Sheet-NCS، برای اتصال NCS از سمت N_{50} و B_5..... ۱۰۱

جدول A-4- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های σ در BN Sheet-CCH، برای اتصال CCH از سمت N_{50} و B_5..... ۱۰۱

جدول A-5- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های σ در BN Sheet-NCO، برای اتصال NCO از سمت N_{50} و B_5 ..... ۱۰۲

جدول A-6- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های σ در BN Sheet-CNO، برای اتصال CNO از سمت N_{50} و B_5 ..... ۱۰۲

جدول A-7- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های σ در BN Sheet-N3، برای اتصال N_3 از سمت N_{50} و B_5 ..... ۱۰۳

جدول A-8- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های σ در BN Sheet-OCN، برای اتصال OCN از سمت N_{50} و B_5 ..... ۱۰۳

جدول B-1- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های π در BN Sheet بدون استخلاف، برای اتصال H از سمت N_{50} و B_5 ..... ۱۰٤

جدول B-2- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های π در BN Sheet-CN، برای اتصال CN از سمت N_{50} و B_5 ..... ۱۰٤

جدول B-3- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های π در BN Sheet-NCS، برای اتصال NCS از سمت N_{50} و B_5 ..... ۱۰۵

جدول B-4- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های π در BN Sheet-CCH، برای اتصال CCH از سمت N_{50} و B_5 ..... ۱۰۵

جدول B-5- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های π در BN Sheet-NCO، برای اتصال NCO از سمت N_{50} و B_5..... ۱۰۶

جدول B-6- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های π در BN Sheet-CNO، برای اتصال CNO از سمت N_{50} و B_5..... ۱۰۶

جدول B-7- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های π در BN Sheet-N3، برای اتصال N_3 از سمت N_{50} و B_5..... ۱۰۷

جدول B-8- مقادیر خواص الکترونی هفت نقطه ی بحرانی تاثیر پذیر اوربیتال های π در BN Sheet-OCN، برای اتصال OCN از سمت N_{50} و B_5..... ۱۰۷

فهرست شکل‌ها

عنوان ..... صفحه

شکل ۱-۱- نمایش مفهوم بخش های مجموعه پایه ی 3-21G ۲۵

شکل ۲-۱- توزیع فضایی چگالی الکترونی مولکول اتیلن ۳۵

شکل ۲-۲- همپوشانی ابر الکترونی مولکول اتیلن در مقیاس واحد های اتمی ۰.۰۰۲، ۰.۲۰ و ۰.۳۶ ... ۳۶

شکل ۲-۳- خاصیت مشابه ۱۱۰ کربن در شبکه الماس را نشان می دهد ۳۶

شکل ۲-٤- نقشه های گرادیان میدان برداری چگالی الکترونی برای مولکول اتیلن ۳۷

شکل ۲-۵- نمودارهای مولکولی (خطوط، چگالی الکترونی بیشینه را در مولکول های هیدروکربن نشان می دهند) ٤۰

شکل ۲-٦- نمایش سه بعدی خطوط $\nabla\rho(r)$ که به نقطه ی بحرانی ختم شده و نشان دهنده ی سطح بین اتمی و طول پیوند می باشد ٤۱

شکل ۳-۱- ساختار BN Sheet. استخلاف ها در دو موقعیت R، یک بار متصل به اتم N_{50} و یک بار متصل به اتم B_5 قرار می گیرند ٦۲

شکل ۳-۲- گراف AIM، BPs و BCPs برای BN Sheet بدون استخلاف، حاصل از سهم اوربیتال های σ ۷۲

شکل ۳-۳- گراف AIM، BPs و BCPs برای BN Sheet بدون استخلاف، حاصل از سهم اوربیتال های π ۷۲

شکل ۳-٤- نمایش کلی نقاط بحرانی تاثیر پذیر در صفحه ی بور نیتریدی، پس از اتصال استخلاف از سمت N_{50} ۷٦

مقدمه

کمتر از دو دهه از کشف و سنتز نانو ساختارهای بور نیتریدی به عنوان اولین و مهم ترین نانو ساختار غیر کربنی می گذرد. از زمان کشف این نانو ساختارها مطالعات گسترده ای بر روی ساختمان و خواص این مواد صورت پذیرفته است و به دنبال آن برتری های قابل توجه این ساختارها در مقایسه با نانو ساختارهای کربنی گزارش شده است. از سوی دیگر، یکی از مسائلی که در حوزه ی نانو فناوری دارای اهمیت ویژه ای می باشد، بحث شناخت صحیح اوربیتال ها و دانسیته ی الکترونی ساختارهای نانو می باشد. الکترون های اوربیتال های π به دلیل تحرک بیشتری که نسبت به الکترون های اوربیتال های σ دارند، سهم زیادی در انتقال بار، تغییر دانسیته ی الکترونی و به دنبال آن تغییر خواص الکترونی ساختارهای نانو دارا می باشند. یکی از روش های تغییر دانسیته ی الکترونی در ساختارهای نانو، استخلاف دار کردن این ساختارها است. استخلاف دار کردن ساختارهای نانو میزان دانسیته ی الکترونی اوربیتال های σ و π را تغییر می دهد و آگاهی از میزان دانسیته ی الکترونی این اوربیتال ها به صورت مجزا همواره از اهمیت زیادی برخوردار می باشد. این موضوع در مورد ساختارهای مسطح که سهم دانسیته ی الکترونی اوربیتال های σ به طور کامل مستقل از اوربیتال های π می باشد، اهمیت ویژه ای پیدا می کند. در این پایان نامه سعی شده با استفاده از برنامه ی AIM 2000 و با به کارگیری شیوه ای جدید، دانسیته ی الکترونی اوربیتال های σ و π به صورت مجزا محاسبه و گزارش شود. ساختارهای مورد بررسی نانو صفحات مسطح بور نیتریدی در حضور و عدم حضور استخلاف های دارای پیوند π می باشند (CN، CCH، N_3، OCN، NCO، CNO و NCS) که خاصیت مزدوج شدن با صفحه ی

مولکول دارند. آگاهی از میزان تغییرات دانسیته ی الکترونی اوربیتال های σ و π به صورت مجزا در نانوصفحات مسطح بورنیتریدی استخلاف دار شده که سهم الکترونی اوربیتال های σ و π آن ها مستقل از هم می باشند، می تواند در جهت دهی ابرالکترونی به صورت اختصاصی در بخش هایی از ساختار و مطالعه جذب مولکول ها بر روی سطح ساختار مفید واقع شود. در این مطالعه تحلیل NBO نیز به منظور بررسی انتقالات بار الکترونی بر روی سطح ساختارهای استخلاف دار شده انجام شده است.