



باسمه تعالی



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب سیده مژگان سیدطالبی فریدن متعهد می شوم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آنها استفاده شده است، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مأخذ ذکر گردیده است. این پایان نامه قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است. در صورت اثبات تخلف (در هر زمان) مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه از اعتبار ساقط خواهد شد.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه تربیت مدرس شهید رجایی می باشد.

سیده مژگان سیدطالبی فریدن

امضاء



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

جذب مولکول متان روی صفحه گرافین و بورن – نیتريد

نگارش

سیده مژگان سيدطالبی فریدن

استاد راهنما: جناب آقای دکتر مهدی نیک عمل

استاد مشاور: جناب آقای دکتر جواد بهشتیان

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته فیزیک

آذرماه ۱۳۹۰

تأییدیه هیأت داوران

تقدیم بہ پدر گرانقدر و مادر مہربانم کہ موفقیت خود را

مرمون زحمات این بزرگواران می دانم.

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خداوند بلند مرتبه را که توفیق آموختن عظیم نمود.

از استاد گرامی ام جناب آقای دکتر مهدی نیک عل که راه‌نمایی‌های ارزشمند و لطف بی‌دینشان، همواره راه‌کنشای من در انجام این پایان نامه بوده است، بسیار سپاسگزارم.

از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر جواد بهشتیان که از دانش غنی و تجربه ارزشمند ایشان بهره‌مند گشتم نیز صمیمانه سپاسگزارم.

از اساتید داور جناب آقای دکتر مهدی سعادت و جناب آقای دکتر امین الله واعظ که زحمت بازمینی پایان نامه‌ی مرا پذیرفتند، تشکر می‌کنم.

از تمامی اساتید ایم کمال تشکر را دارم، همه کسانی که سرکلاس‌هایشان بودم و چیزی آموختم از ایشان، هر چه که بود، دانش یا اخلاق! یا هر دورا.

چکیده

هنگام ظهور یک ماده ناشناخته نخستین تحقیقات در زمینه شناسایی ویژگی‌های آن است. در حال حاضر آنچه گرافین را با اهمیت نموده، ویژگی‌های منحصر بفرد آن می‌باشد. ویژگی‌های جالب توجه گرافین به عنوان نازک‌ترین ماده جهان و کاربردهای روزافزون آن در الکترونیک، حسگرها، نمایشگرها و... آن را به حوزه مهمی در فیزیک ماده چگال و نانو تکنولوژی تبدیل نموده است. یکی از مسائل مطرح برای این ماده، شناسایی ویژگی‌های حسگری آن به منظور کاربرد در ابزارهای نانو است. از این رو مطالعه ویژگی‌های حسگری (تغییرات ویژگی‌های شیمیایی در حضور مولکول‌های دیگر) گرافین به عنوان هدف اصلی این پایان نامه انتخاب گردید.

مطالب مندرج در پایان نامه حاضر به این شرح است. در فصل اول مروری بر هم خانواده‌های کربن، که گرافین یکی از آنها می‌باشد، خواهیم داشت. در ادامه برخی ویژگی‌های، روش‌های ساخت و کاربردهای گرافین توضیح داده می‌شود. در فصل دوم روش‌های محاسباتی کلاسیکی و کوانتومی بیان و این نتیجه حاصل می‌شود که در شبیه‌سازی، سطح گرافین بزرگ‌تر از آن می‌باشد که از روش‌های مکانیک کوانتومی با رایانه‌های معمولی قابل بررسی باشد و انجام محاسبات با این روش‌ها زمان بر می‌باشد، بنابراین در ابتدای فصل سوم نتایج محاسبات کلاسیکی (حل عددی و تحلیلی) جذب مولکول متان بر روی سطح گرافین (ویژگی‌های حسگری گرافین) ارائه می‌شود. از سوی دیگر چون گرافین یک نانوماده است با روش‌های کلاسیک نمی‌توان به بررسی دقیق ویژگی‌های شیمیایی آن پرداخت. بنابراین در پروژه حاضر با محدود کردن سطح گرافین از محاسبات مبتنی بر مکانیک کوانتومی با نرم افزار Gaussian نیز استفاده گردید و در انتهای فصل سوم محاسبات کوانتومی انجام شده ارائه و نتایج به دست آمده با گرافین سفید (hBN) مقایسه شده است. که با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای این نتایج برای سطح‌های بزرگ قابل تعمیم می‌باشد.

کلمات کلیدی: گرافین، مکانیک مولکولی، جذب مولکول متان، نظریه تابعی چگالی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
أ	تأییدیه هیات داوران
ب	تقدیم به
ج	تقدیر و تشکر
د	چکیده
ه	فهرست مطالب
ح	فهرست جدول‌ها
ط	فهرست شکل‌ها
۱	فصل اول: مقدمه‌ای بر گرافین
۲	۱-۱ کربن و هم خانواده‌های آن
۳	۱-۱-۱ هیبریداسیون اتم کربن
۶	۲-۱ گرافین
۸	۳-۱ ویژگی‌های گرافین
۹	۱-۳-۱ ویژگی‌های الکتریکی
۹	۱-۳-۱-۱ ساختار نواری
۱۵	۲-۳-۱ اثر هال کوانتومی
۱۶	۳-۱-۳-۱ پارادکس کلاین
۱۸	۲-۳-۱ ویژگی‌های اپتیکی
۱۹	۳-۳-۱ ویژگی‌های گرمایی
۱۹	۴-۳-۱ ویژگی‌های مکانیکی
۲۰	۵-۳-۱ ویژگی حسگری
۲۰	۴-۱ روش‌های تولید گرافین
۲۱	۵-۱ کاربردهای گرافین
۲۲	فصل دوم: روش‌های محاسباتی در فیزیک
۲۳	۱-۲ روش‌های محاسباتی براساس مکانیک کلاسیک
۲۴	۲-۲ روش‌های محاسباتی براساس مکانیک کوانتومی

فهرست مطالب

۲۵	-----	۱-۲-۲ روش‌های نیمه تجربی
۲۶	-----	۲-۲-۲ روش‌های ab-initio
۲۷	-----	۱-۲-۲-۲ طبقه‌بندی روش‌های ab-initio
۲۸	-----	۲-۲-۲-۲ نظریه تابعی چگالی
۳۲	-----	۳-۲ مجموعه پایه
۳۳	-----	۱-۳-۲ مجموعه پایه نوع اسلیتر
۳۵	-----	۲-۳-۲ مجموعه پایه نوع گوسی
۳۶	-----	۴-۲ طبقه‌بندی مجموعه‌های پایه
۳۶	-----	۱-۴-۲ مجموعه پایه کمینه
۳۷	-----	۲-۴-۲ مجموعه پایه ظرفیتی شکافته
۳۸	-----	۳-۴-۲ مجموعه پایه پخشی
۳۹	-----	۴-۴-۲ مجموعه پایه قطبیده
۴۱		فصل سوم: تحلیل یافته‌های تحقیق و نتیجه‌گیری
۴۲	-----	۱-۳ محاسبه انرژی برهمکنش کلاسیکی بین مولکول متان و صفحه گرافین
۴۲	-----	۱-۱-۳ پتانسیل بین ذره‌ای لنارد-جونز
۴۶	-----	۲-۱-۳ شرح محاسبات
۴۹	-----	۳-۱-۳ بحث و نتیجه‌گیری
۵۱	-----	۲-۳ محاسبه سد پتانسیل
۵۱	-----	۱-۲-۳ شرح محاسبات
۵۲	-----	۲-۲-۳ بحث و نتیجه‌گیری
۵۳	-----	۳-۳ محاسبه انرژی پتانسیل و نیروی وارد بر مرکز جرم متان
۵۴	-----	۱-۳-۳ حل عددی
۵۴	-----	۱-۱-۳-۳ مقدمه
۵۵	-----	۲-۱-۳-۳ شرح محاسبات
۵۶	-----	۳-۱-۳-۳ بحث و نتیجه‌گیری
۵۸	-----	۲-۳-۳ حل تحلیلی
۶۲	-----	۴-۳ دوران مولکول متان
۶۲	-----	۱-۴-۳ دوران حول محور Z

فهرست مطالب

۶۴	-----	۲-۴-۳ دوران حول محور y
۶۵	-----	۳-۴-۳ دوران حول محور x
۶۶	-----	۵-۳ نتایج محاسبات $ab - initio(DFT)$
۶۶	-----	۱-۵-۳ آشنایی با نرم افزار Gaussian
۶۸	-----	۲-۵-۳ کلیات تحقیق
۶۹	-----	۳-۵-۳ شرح محاسبات و نتیجه گیری
۷۸	-----	۶-۳ مقایسه نتایج جذب متان بر روی گرافین و صفحه هگزاگونال نیتريد بور
۸۲	-----	۷-۳ پیشنهاداتی برای توسعه این پروژه در زمینه های مرتبط
۸۳	-----	مراجع

فهرست جداول

۴۸	جدول ۱-۳ پارامترهای لنارد-جونز-----
۵۱	جدول ۲-۳ عمق سد انرژی در ارتفاعهای مختلف از سطح گرافین-----
۷۱	جدول ۳-۳ انرژی جذب متان توسط گرافین در سه جایگاه جذب متفاوت-----
۷۹	جدول ۴-۳ مقایسه سطح انرژی HOMO و LUMO، توزیع بار و گشتاور دوقطبی گرافین و hBN---

فهرست شکل ها

۲	شکل ۱-۱ ساختار بلوری از گونه‌های مختلف کربن
۳	شکل ۲-۱ هم‌خانواده‌های گرافین
۴	شکل ۳-۱ هیبریداسیون sp
۴	شکل ۴-۱ هیبریداسیون sp^2
۵	شکل ۵-۱ هیبریداسیون sp^3
۶	شکل ۶-۱ گرافین و ساختار ابر الکترونی، پیوندهای سیگما و پی
۸	شکل ۷-۱ ساختار شماتیک سطح گرافین
۱۲	شکل ۸-۱ نمایش بردارهای پایه سلول واحد گرافین و منطقه اول بریلوئن
۱۴	شکل ۹-۱ ساختار نواری در گرافین
۱۵	شکل ۱۰-۱ چگالی حالت ها در گرافین
۱۷	شکل ۱۱-۱ تونل‌زنی کلاین در گرافین
۱۷	شکل ۱۲-۱ پدیده تونل‌زنی در گرافین و نیم‌رساناهای معمولی
۱۸	شکل ۱۳-۱ نمایش گرافین بر روی اکسیدسیلیسیم
۲۸	شکل ۱-۲ نمایش یک تابعی
۳۵	شکل ۲-۲ مقایسه توزیع اوربیتال‌های اسلیتری و گوسی در نزدیکی هسته
۴۳	شکل ۱-۳ پتانسیل کره‌ی نرم و پتانسیل کره‌ی سخت
۴۴	شکل ۲-۳ پتانسیل لنارد-جونز
۴۷	شکل ۳-۳ آرایش چهاروجهی مولکول متان
۴۹	شکل ۴-۳ نمایش مولکول متان در دستگاه متصل به گرافین
۵۰	شکل ۵-۳ انرژی برهمکنش متان و گرافین در حالت A
۵۰	شکل ۶-۳ انرژی برهمکنش متان و گرافین در حالت B
۵۱	شکل ۷-۳ مقایسه انرژی برهمکنش در دو حالت A و B ، سد انرژی
۵۲	شکل ۸-۳ تغییرات انرژی برحسب زاویه
۵۳	شکل ۹-۳ سد پتانسیل برحسب ارتفاع مرکزجرم
۵۴	شکل ۱۰-۳ انرژی برهمکنش پیکربندی A در مختصات مرکزجرم
۵۵	شکل ۱۱-۳ انرژی برهمکنش پیکربندی B در مختصات مرکزجرم
۵۵	شکل ۱۲-۳ نمودار انرژی و نیروی وارد بر مرکزجرم پیکربندی I
۵۶	شکل ۱۳-۳ نمودار انرژی و نیروی وارد بر مرکزجرم پیکربندی I
۵۶	شکل ۱۴-۳ جدول تناوبی عناصر

فهرست شکل ها

- شکل ۳-۱۵ محل متان روی گرافین، حل عددی انرژی و نیرو در پیکربندی II ----- ۵۷
- شکل ۳-۱۶ حل عددی انرژی و نیرو در پیکربندی II ----- ۵۷
- شکل ۳-۱۷ مدل پیوسته سیستم متان و گرافین در دستگاه مختصات دلخواه ----- ۵۸
- شکل ۳-۱۸ حل تحلیلی انرژی و نیروی وارد بر مرکز جرم پیکربندی I ----- ۶۰
- شکل ۳-۱۹ حل تحلیلی انرژی و نیروی وارد بر مرکز جرم پیکربندی II ----- ۶۱
- شکل ۳-۲۰ مقایسه حل تحلیلی و حل عددی انرژی و نیرو در دستگاه مرکز جرم پیکربندی I ----- ۶۱
- شکل ۳-۲۱ مقایسه حل تحلیلی و حل عددی انرژی و نیرو در دستگاه مرکز جرم پیکربندی II ----- ۶۲
- شکل ۳-۲۲ دوران منفعل ----- ۶۳
- شکل ۳-۲۳ انرژی بر حسب زاویه دوران حول محور Z ----- ۶۴
- شکل ۳-۲۴ انرژی بر حسب زاویه دوران حول محور Y ----- ۶۵
- شکل ۳-۲۵ انرژی بر حسب زاویه دوران حول محور X ----- ۶۶
- شکل ۳-۲۶ گرافین بهینه شده با نرم افزار گوسین ----- ۶۹
- شکل ۳-۲۷ مکان های متقارن در مطالعه جذب مولکول متان ----- ۷۰
- شکل ۳-۲۸ مقایسه انرژی جذب متان در دو پیکربندی A و B ----- ۷۱
- شکل ۳-۲۹ انرژی جذب در سه جایگاه متقارن H و T و C ----- ۷۲
- شکل ۳-۳۰ مقایسه انرژی جذب در جایگاه متقارن H ----- ۷۳
- شکل ۳-۳۱ توزیع بار در جایگاه C ----- ۷۴
- شکل ۳-۳۲ توزیع بار در جایگاه H ----- ۷۴
- شکل ۳-۳۳ توزیع بار در جایگاه T ----- ۷۵
- شکل ۳-۳۴ اوربیتال های مولکولی مختلف گرافین ----- ۷۶
- شکل ۳-۳۵ اوربیتال های مولکولی HOMO و LUMO جذب متان بر روی گرافین ----- ۷۷
- شکل ۳-۳۶ نمودار چگالی حالتها در گرافین ----- ۷۷
- شکل ۳-۳۷ اوربیتال های مولکولی مختلف hBN ----- ۷۸
- شکل ۳-۳۸ اوربیتال های مولکولی HOMO و LUMO جذب متان بر روی hBN ----- ۷۹
- شکل ۳-۳۹ مقایسه چگالی حالتها در گرافین و hBN ----- ۸۰
- شکل ۳-۴۰ توزیع بار در حالتی که متان بالای اتم بور در hBN ----- ۸۰
- شکل ۳-۴۱ توزیع بار در حالتی که متان بالای مرکز ۶ ضلعی hBN قرار دارد ----- ۸۱
- شکل ۳-۴۲ توزیع بار در حالتی که متان بالای باند نیتروژن- بور در hBN قرار دارد ----- ۸۱
- شکل ۳-۴۳ مقایسه انرژی جذب گرافین و hBN ----- ۸۲

فصل اول

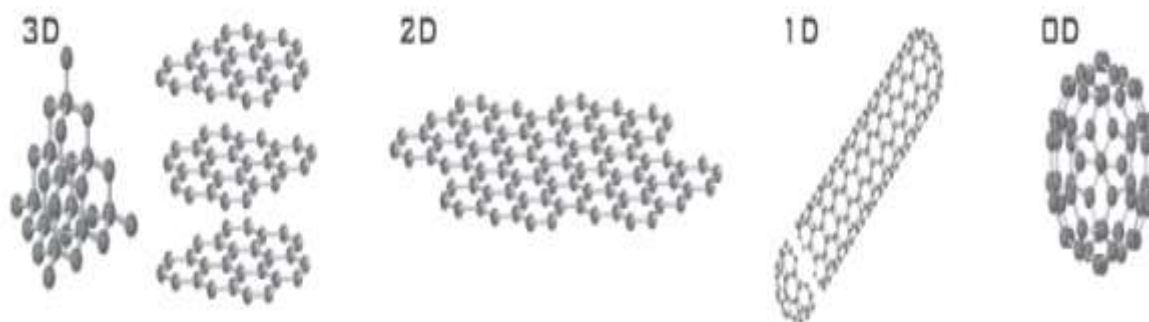
مقدمه‌ای بر گرافین

مقدمه

ساختار دوبعدی بلور گرافین، با قابلیت‌های ویژه همچون سطح قابل دسترس، حامل‌های بار دیراک‌گونه، رسانایی بالا، شرایط بسیار مناسبی را برای آشکارسازی مولکول‌های جذب‌شده در سطح آن به وجود آورده و سبب می‌شود گرافین به عنوان حسگر استفاده گردد. از آنجا که گرافین ضخامتی در ابعاد اتمی دارد، ممکن است که در فرآیند جذب دستخوش تغییرهای ساختاری شود از این رو بررسی ویژگی‌های مختلف آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

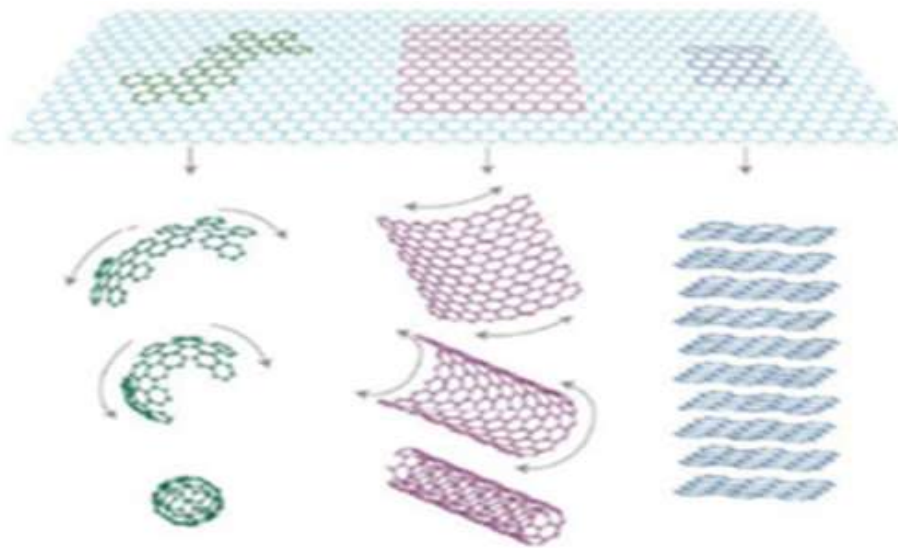
۱-۱ کربن و هم‌خانواده‌های آن

کربن یکی از عناصر بنیادی در طبیعت می‌باشد که می‌تواند بدون نیاز به صرف انرژی زیاد، چند ساختار بلوری گوناگون تشکیل دهد. مواد کربنی به شکل‌های مختلف یافت می‌شوند: فولرین (آلوتروپ صفر بعدی)، نانولوله‌ها و نانوشیپورهای کربنی (آلوتروپ‌های یک‌بعدی)، گرافین (آلوتروپ دوبعدی)، الماس و گرافیت (آلوتروپ‌های سه‌بعدی) (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ ساختار بلوری از گونه‌های مختلف کربن (راست به چپ): توپ‌های صفر بعدی (0D)، نانولوله‌های یک بعدی (1D)، گرافین دو بعدی (2D)، الماس و گرافیت سه‌بعدی (3D)

اگرچه درک رفتار این آلوتروپ‌ها از موضوعات موردتوجه علوم پایه و مهندسی است اما دستیابی به آلوتروپ دو بعدی به منظور پاسخ‌گویی به سوال‌های مطرح‌شده از مدت‌ها پیش پروژه فیزیک‌دانان بوده است. تا پایان ۱۹۷۰، الماس، گرافیت و فیبرهای بر پایه‌ی گرافیت تنها مجموعه‌های شناخته شده‌ی کربن بودند. گرافین پایه و اساس گرافیت می‌باشد، به این علت که با روی هم قرار گرفتن لایه‌های گرافین، گرافیت به وجود می‌آید. به عبارت دیگر گرافیت از گرافین‌هایی تشکیل شده است که با نیروهای جاذبه ضعیف بین مولکولی روی هم قرار گرفته‌اند. گرافین در ساختار دیگر مواد کربنی نیز دیده می‌شود (شکل ۱-۲) در سال ۱۹۸۵ با کشف مولکول C_{60} سومین ساختار بلوری کربنی شناخته شد. سپس شکل دیگری از این ساختارهای استوانه‌ای که تنها از یک صفحه گرافین ساخته شده بود، کشف شد. این ساختارها نانولوله‌های کربنی نامیده شدند.



شکل ۱-۲ هم‌خانواده‌های گرافین

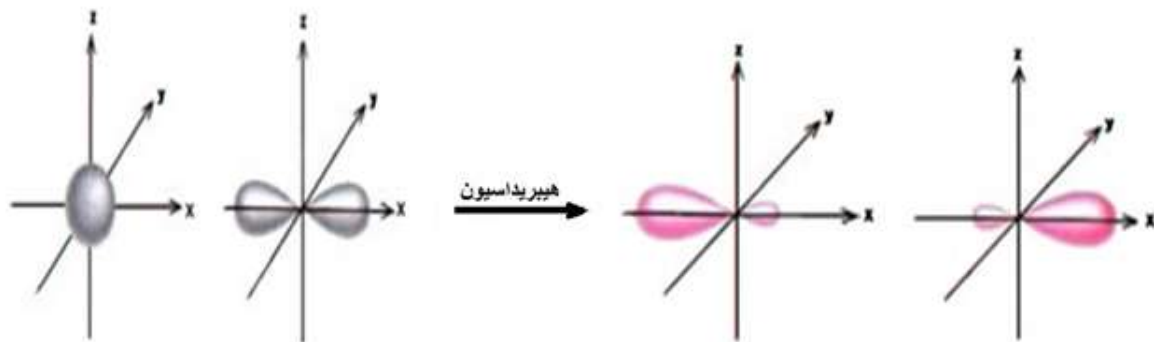
دلیل تشکیل ساختارهای گوناگون کربن، این است که اتم‌های کربن می‌توانند به چندین شکل گوناگون پیوند تشکیل دهند. این پیوندهای شیمیایی، اوربیتال‌های هیبریدی نامیده می‌شوند.

۱-۱-۱ هیبریداسیون اتم کربن

کربن ششمین عنصر جدول تناوبی و نخستین عنصر گروه چهارم است. اتم کربن ۶ الکترون دارد که چهارتای آن‌ها در لایه ظرفیت قرار دارند و ساختار اوربیتالی آن عبارتست از: $1S^2 2S^2 2P^2$. در حالت پایه، اوربیتال s به شکل کروی متقارن است و اوربیتال p دمبلی شکل و در راستای محور x متقارن می‌باشد و ویژگی-

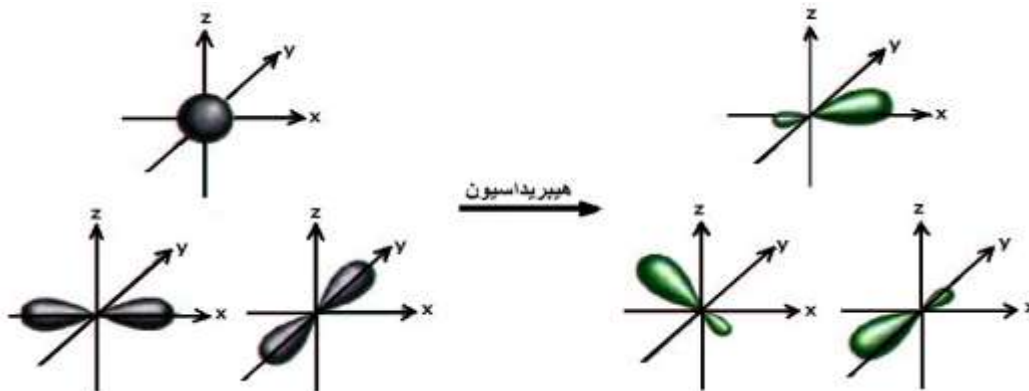
های سمتی دارد. از آنجاکه پیوندهای کربن در نتیجه هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتمی رخ می‌دهند، این‌گونه به‌نظر می‌رسد که اتم کربن تنها می‌تواند دو پیوند تشکیل دهد، زیرا تنها دو الکترون در لایه‌ی گنجایش خود دارد، ولی آزمایش نشان می‌دهد که اتم کربن می‌تواند چهار پیوند تشکیل دهد. در فاز بلوری الکترون‌های لایه گنجایش به اوربیتال‌های $2S, 2P_x, 2P_y, 2P_z$ می‌روند که در تشکیل پیوند کووالانسی در اتم کربن، دارای اهمیت هستند. از آنجا که اختلاف انرژی میان بالاترین سطح انرژی $2P$ و پائین‌ترین سطح $2S$ در اتم کربن کوچک است، تابع موج الکترونی برای این چهار الکترون می‌تواند آمیخته شود. آمیختن اوربیتال‌های اتمی $2S$ و $2P$ هیبریداسیون نامیده می‌شود. آمیختن یک الکترون تک در اوربیتال $2S$ با $n = 1, 2, 3, \dots$ الکترون در اوربیتال $2P$ ، هیبریداسیون sp^n نامیده می‌شود. این فرایند پیش از هم‌پوشانی اوربیتال‌های کربن با اتم‌های دیگر رخ می‌دهد، اوربیتال‌های اتم کربن باهم آمیخته می‌شوند و مجموعه جدیدی از اوربیتال‌های سازنده‌ی خود را ایجاد می‌کنند. همه‌ی این اوربیتال‌های هیبریدی در هنگام فرایندهای شیمیایی روی اتم‌های کربن به وجود می‌آیند و نمایشگر ساختار واقعی اتم کربن آزاد نیستند. در اتم کربن سه‌گونه هیبریداسیون می‌تواند رخ دهد: sp, sp^2, sp^3 .

• هیبریداسیون sp : از ترکیب خطی اوربیتال الکترونی $2S$ و یکی از اوربیتال‌های $2P$ ، دو اوربیتال هیبریدی sp ساخته می‌شود که با ترکیب خطی تابع موج دو اوربیتال نخستین توصیف می‌شود. بخش دمبلی-شکل بزرگ‌تر دامنه مثبت تابع موج را نشان می‌دهد.



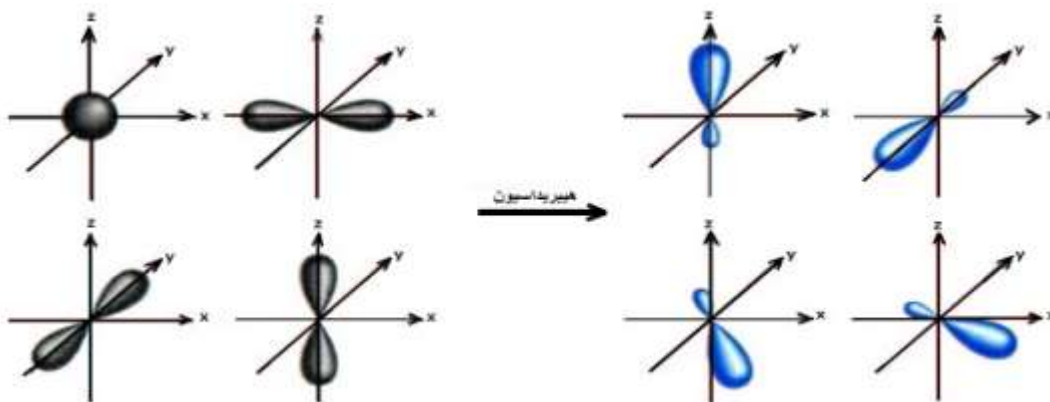
شکل ۱-۳ هیبریداسیون sp

• هیبریداسیون sp^2 : از ترکیب خطی اوربیتال الکترونی $2S$ با دو اوربیتال از اوربیتال‌های $2P$ ، سه اوربیتال هیبریدی sp^2 تشکیل می‌شود. اوربیتال‌های sp^2 دامنه بزرگی در جهت سه همسایه‌ی نزدیک اتم کربنی که از اوربیتال‌های آن ساخته شده‌اند، دارند و هرکدام به‌یکی از رأس‌های یک مثلث در یک صفحه دویبعدی اشاره می‌کنند.



شکل ۴-۱ هیبریداسیون sp^2

• هیبریداسیون sp^3 : از ترکیب خطی اوربیتال $2s$ با سه اوربیتال $2p$ ، چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 ساخته می‌شود. هر کدام از اوربیتال‌های sp^3 یکی از چهار گوشه‌ی چهاروجهی را نشان می‌دهند. سوی سه تابع موج sp^3 آزادانه گزینش می‌شود ولی سوی چهارمی با استفاده از شرایط تعامد تابع‌های موج به کار برده شده برای اوربیتال‌های $2p$ تعیین می‌شود.



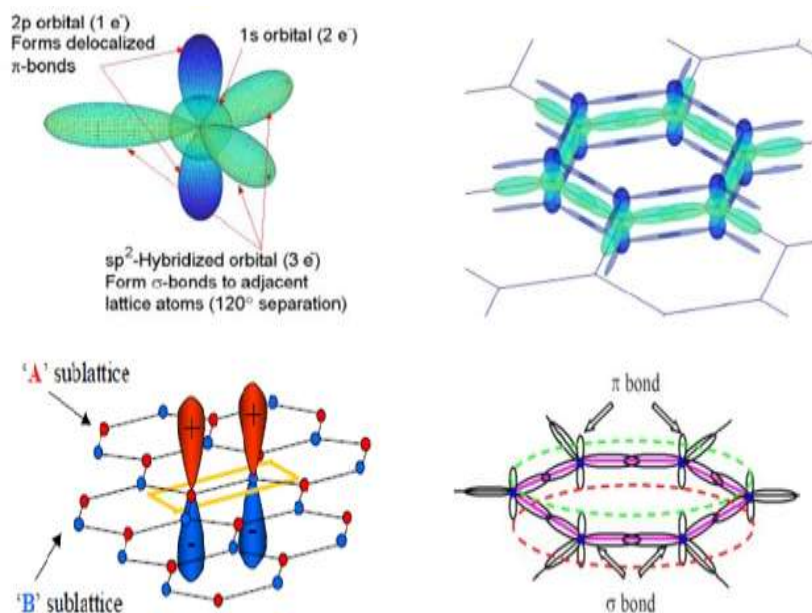
شکل ۵-۱ هیبریداسیون sp^3

اگر اوربیتال‌های پیوندی در راستای محور میان‌هسته‌ای هم‌پوشانی کنند، پیوندهای σ ساخته می‌شود و چگالی بار در فاصله‌ی میان دو اتم کربن بسیار زیاد است. تمام اوربیتال‌هایی که در پیدایش پیوند σ سهیم هستند، اوربیتال‌های هیبریدی s می‌باشند و بسیار قوی‌اند. برای اوربیتال‌های p عمود بر خط پیونددهنده‌ی هسته‌ها، هم‌پوشانی از پهلو رخ می‌دهد که به پیوند π می‌انجامد. چگالی بار همسو با محور میان‌هسته‌ای، بالا یا پائین و یا چپ و راست اتم‌های پیوندی گردآمده است.

از سه نوع پیوند میان اتم‌های کربن، پیوند یگانه $C-C$ از نوع sp^3 با طول پیوند 1.54 \AA است، پیوند دوگانه $C=C$ از نوع sp^2 با طول پیوند 1.42 \AA است و پیوند سه‌گانه $C \equiv C$ از نوع sp با طول پیوند 1.2 \AA است.

۲-۱ گرافین

گرافین یک شبکه لانه‌زنبوری دوبعدی از اتم‌های کربن است که در این شبکه فاصله‌ی کربن-کربن 1.42 \AA و ثابت شبکه a می‌باشد. پیوندها در این ساختار همگی کووالانسی و از نوع هیبرید sp^2 می‌باشند، همان‌گونه که قبلاً توضیح داده شد، در اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 ، یک اوربیتال s و دو اوربیتال p باهم ترکیب شده و اوربیتال سه‌تایی sp^2 را که زاویه 120° درجه باهم دارند، ایجاد می‌کند. این پیوندهای قوی که عامل قرارگرفتن اتم‌های کربن در یک صفحه‌اند، به پیوندهای σ معروفند و استحکام بالای گرافین درحقیقت از این پیوند ناشی می‌شود. پیوندهای سیگمای کووالانسی، بیشترین نقش را در تعیین ویژگی‌های مکانیکی گرافین ایفا می‌کنند. اوربیتال p باقی‌مانده، عمود بر صفحه پیوندهای سیگما قرار دارد (مطابق شکل ۱-۷) و به پیوند π معروف است. این پیوند در نگه‌داشتن صفحه‌های گرافیت در کنار یکدیگر نقش مهمی ایفا می‌کند. لازم به ذکر است که پیوند-های π در مقایسه با پیوندهای سیگما بسیار ضعیف‌تر هستند. بنابراین از گستردگی لازم روی صفحه‌های گرافین برخوردار خواهند بود و انتظار می‌رود به علت گستردگی این پیوندها، گرافین رسانا باشد که محاسبات ساختار نواری این مطلب را تأیید می‌کند. محاسبات مربوط به مدل اسلاتر-کاستر^۱ نشان داد گرافین یک نیمه‌فلز است [1,2] و از نظر ویژگی‌های الکترونی به علت گستردگی پیوند، رسانا به نظر می‌رسد.



شکل ۱-۶ ساختار گرافین و ساختار ابر الکترونی، پیوندهای سیگما و پی

اوربیتال های π اتم های مجاور هنگامی بهترین هم پوشانی را انجام می دهند که در یک راستا قرار گیرند. بنابراین ورقه گرافین در حالت کاملاً مسطح، کمینه انرژی و بیشترین پایداری را دارد. همسایه های چپ و راست کربن در جدول تناوبی، یعنی بور و نیتروژن نیز قادر به تشکیل پیوندهای اتمی قوی و ساختارهای همانند گرافین هستند.

در حقیقت گرافین، یک شبکه ی لانه زنبوری دوبعدی است که از پیوند کووالانسی اتم های کربن به وجود آمده و ضخامتش تنها یک اتم کربن است. لازم به ذکر است که آزمایش تا سال ۲۰۰۴ منجر به کشف تجربی گرافین نشده بود.

نزدیک به هشتاد سال پیش لاندائو و پایرلز [3,4] نخستین کسانی بودند که استدلال کردند شبکه دو بعدی به لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار است و نمی تواند وجود داشته باشد. نظریه ی آن ها به این نکته اشاره داشت که دمای ذوب یک فیلم نازک با کاهش ضخامت آن به شدت کاهش می یابد. آن ها نشان دادند در دمای محدود در بلورهای کم بعدی (یک بعدی یا دوبعدی) جابجایی گرمایی اتم ها با فاصله ی بین شبکه ای قابل مقایسه است. با وجود این، ایده ی وجود گرافین به صورت نظری نخستین بار توسط فیلیپ والاس^۲ در سال ۱۹۴۷ بیان شد [5]. انگیزه او برای بیان این ایده، تحقیق و فعالیتش بر روی گرافیت (گرافین سه بعدی) بود.

البته نام گرافین به طور رسمی تا حدود شصت سال بعد، یعنی در سال ۲۰۰۴ که گروه فیزیکدانان دانشگاه منچستر، با سرپرستی آندره گایم^۳ و کانستانتین نووسلو^۴، توانستند تک لایه های از گرافیت، را با شیوه ای متفاوت به دست آورند (سر دادن گرافیت در همسو با لایه ها بر روی سطح) [6,7]، استفاده نشد. شاید دو عامل مهم در عدم شناسایی ساختارهای دوبعدی کربن پیش از کار گایم و همکارانش نقش داشتند: اولین مسئله، قضیه مرمین-ویگنر^۵ بود که بنا بر آن ادعا شد هیچ نظم بلندبرد دوبعدی در دماهای غیر صفر نمی توان یافت [8]، بنابراین هیچ ساختار دوبعدی منظم و پایدار با ابعاد بزرگ در آزمایشگاه نمی توان تولید کرد. دلیل دوم، نبود امکانات اندازه گیری مقیاس اتمی در روبشی بزرگ تر از چند ده میلی متر بود که بتواند پستی بلندی سطح را با دقت زیر نانومتر اندازه بگیرد. اگرچه از سال ۱۹۸۰ میکروسکوپ روبشی تونلی و بعدها میکروسکوپ نیروی اتمی به این منظور ساخته شد ولی اندازه گیری لایه ای با ضخامت تک اتم و با پهنا ی میکرونی به کمک این دستگاه ها با توجه به پنجره های روبشی میکرونی آن مستلزم صرف وقت بسیار و عملاً ناامیدکننده بود. با همه این موانع، گایم و نووسلو در سال ۲۰۰۴ موفق شدند با شگردی خاص گرافین را در ابعاد چند ده میکرونی تولید و آن را با میکروسکوپ نیروی اتمی مشاهده کنند. این نتیجه به ظاهر در تناقض با قضیه مرمین-ویگنر بود. اما در اصل تناقضی وجود نداشت زیرا مطالعه های تجربی با استفاده از میکروسکوپ های TEM^۶ نشان دادند که گرافین تولید شده یک شبکه براوه کامل نیست و علاوه بر دررفتگی ها و نابجایی های اتم کربن، سطح آن دارای پستی و

2- P. R. Wallace

3- Andre Giam

4- Konstantin Novoselov

5- Mermin-Wagner theorem

6- Transmission Electron Microscopy