



## بررسی تجربی، محاسباتی و شبیه‌سازی طیف‌های رامان نانولوله‌ی کربنی آلاییده به بور

حسین بوذری<sup>۱</sup>، لاله فرهنگ‌متین\*<sup>۱</sup>، رسول ملک‌فر<sup>۲</sup>، عزیزاله شفیق‌خانی<sup>۳</sup>

۱. دانشکده‌ی علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، صندوق پستی: ۱۶۵۱۱۵۳۳۱۱، تهران - ایران

۲. دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۱۷۵، تهران - ایران

۳. گروه فیزیک، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه الزهراء، صندوق پستی: ۱۹۹۳۸۹۳۹۷۳، تهران - ایران

**چکیده:** با توجه به کاربردهای فراوان و مختلف نانولوله‌های کربنی آلاییده به بور، ارتعاشات مولکولی مرتبط با عنصر بور در نانولوله‌ی کربنی آلاییده به بور به سه روش تجربی، محاسباتی و شبیه‌سازی شناسایی شد. در بررسی تجربی، طیف رامان نانولوله‌ی کربنی خالص و آلاییده به بور ثبت و مدهای حساس به رامان به ارتعاشات خاص ذی‌ربط نسبت داده شد. در روش محاسباتی، بسامدهای ارتعاشی C-C و C-B (زنجیره کربنی خالص و آلاییده به بور) با مدل نوسان‌گر هماهنگ ساده، شبیه‌سازی و جابه‌جایی بسامد ارتعاشی به بسامدهای کوچک‌تر مشاهده شد. در نهایت با روش شبیه‌سازی، بسامدهای ارتعاشی مولکول‌های کربن-کربن و کربن-بور با استفاده از نرم‌افزار گاوسی مورد مطالعه قرار گرفت. بسامد مد ارتعاشی D وقتی بور کم‌تر از ۳ درصد باشد به مقدار  $8 \text{ cm}^{-1}$  به بسامدهای کوچک‌تر جابه‌جا می‌شود ( $1328 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1336 \text{ cm}^{-1}$ ). آلاییدگی نانولوله‌ی کربنی با درصد‌های بین ۴ تا ۱۰ درصد بور، بسامد مدهای ارتعاشی را به مقدار  $18 \text{ cm}^{-1}$  به عددهای موج بالاتر جابه‌جا می‌کند ( $1328 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1346 \text{ cm}^{-1}$ ). رابطه‌ی  $I_D / I_G$  (نسبت ترکیبات کربنی بی‌شکل و مواد غیر کربنی در ساختار گرافیتی نمونه) با میزان آلاییدگی نانولوله‌ی کربنی با بور افزایش می‌یابد (۰٫۷۵ → ۱٫۵). نتایج تغییرات شدت و بسامدهای مدهای ارتعاشی D و G با دقت قابل قبولی با روش‌های تجربی، محاسباتی و شبیه‌سازی مورد تأیید قرار گرفت.

**کلیدواژه‌ها:** طیف رامان، نانولوله‌ی کربنی، بور، آلاییدن

## Investigation of Raman Spectra of B-Doped Carbon Nanotubes by Experimental, Computational and Simulation Methods

H.H. Bouzari<sup>1</sup>, L.F. Matin\*<sup>1</sup>, R. Malekfar<sup>2</sup>, A. Shafiekhani<sup>3</sup>

1. Faculty of Science, Islamic Azad University, North Tehran Branch, P.O.Box: 1651153311, Tehran-Iran

2. Faculty of Science, Tarbiat Modares University, P.O.Box: 14115-175, Tehran-Iran

3. Department of Physics, Faculty of Science, Alzahra University, P.O.Box: 1993893973, Tehran-Iran

**Abstract:** In this paper due to the abundant and also different applications of carbon nanotubes doped with boron, molecular vibrations related to boron element were identified and investigated in B-doped carbon nanotubes by experimental, computational and simulation methods. In the experimental approach, Raman spectra of MWCNTs and B-doped MWCNTs were recorded and the Raman active modes assigned to the relevant specific vibrations. In the computational approach, the vibrational frequencies of C-C and C-B (pure carbon chains and doped with boron) oscillators were simulated using simple harmonic oscillator model and shift of vibrational frequencies toward lower wavenumbers was observed. Finally, by software simulation approach, vibrational frequencies of carbon-carbon and carbon-boron were investigated using the Gaussian software. The D-band intensity increased as the boron concentration reached to 3% while the center of the peak downshifted by  $8 \text{ cm}^{-1}$  ( $1336 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1328 \text{ cm}^{-1}$ ). Doping of carbon nanotubes with the boron concentration in the range of 4 to 10% upshifted the D-band central position by  $18 \text{ cm}^{-1}$  ( $1328 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1346 \text{ cm}^{-1}$ ). The  $I_D/I_G$  ratio (the intensity of the disorder D mode divided by the intensity of the graphite G mode) was increased by B-doping of carbon nanotubes (0.75 → 1.5). In conclusion, the results of the present article reveals that the intensity and frequency variations of D and G modes in the pure and the B doped MWCNT structures were approved with acceptable accuracy by the experimental, computational and simulation methods.

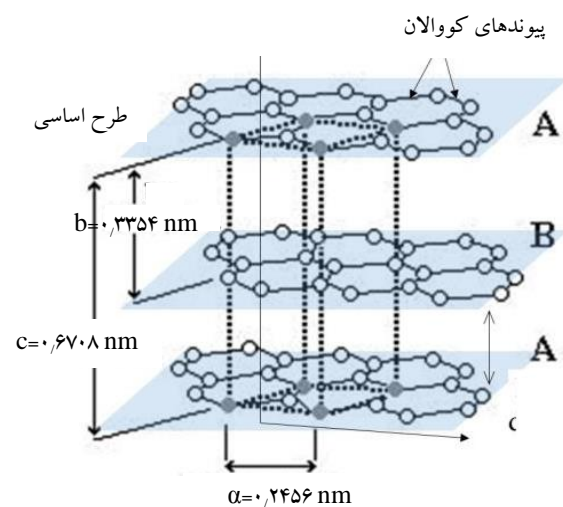
**Keywords:** Raman Spectroscopy, Carbon Nanotubes, Boron, Doping

\*Email: laleh.matin@yahoo.com

## ۱. مقدمه

فرایند آلاییدن نانولوله‌های کربنی با بور و نیتروژن به علت تغییر در خواص آن‌ها، توسط گروه‌های پژوهشی مختلف مورد توجه قرار گرفته است. آلاییدن نانولوله‌های کربنی به علت به وجود آمدن خواص منحصر به فرد، ساختارهای مناسبی را برای استفاده در فن‌آوری‌های آینده فراهم می‌کند [۱]. آلاییدن مواد کربنی با بور ابتدا از گرافیت آغاز شد و سپس به نانولوله‌های کربنی تعمیم داده شد [۲، ۳]. روش‌های گوناگونی برای آلاییدن گرافیت و نانولوله‌های کربنی با ترکیبات بور مانند بور اکسید  $B_2O_3$  در دماهای بالا ( $1803^\circ C$ ) بررسی شده است [۴]. با وجود تحقیقات گسترده‌ی نظری و تجربی، کنترل آلاییدگی نانولوله‌های کربنی با بور و مشخصه‌یابی نانولوله‌های آلاییده به بور هنوز ناقص است و نیاز به پژوهش و مطالعه‌ی بیش‌تری دارد.

بر اساس مطالعات انجام شده آلاییدن گرافیت با بور بر خواص ارتعاشی و ساختاری آن مؤثر است و به علت این که نانولوله‌های کربنی همان گرافیت تک‌ورقه‌ای است که به صورت ساختار استوانه‌ای به قطر ۱ الی ۲ نانومتر درآمده است، بنابراین خواص نانولوله‌ی کربنی نیز تغییر خواهد کرد [۵]. بررسی‌های انجام شده با پرتو ایکس بر روی گرافیت آلاییده به بور نشان می‌دهد که ورود بور در شبکه‌ی شش‌گوشه‌ای گرافیت، باعث افزایش فاصله در صفحه‌ی  $a$  و کاهش در سطح داخلی  $c$  می‌شود [۶]. شکل ۱ ساختار طرح‌واره‌ای از گرافیت را به نمایش گذاشته است.



شکل ۱. ساختار طرح‌واره گرافیت [۷].

تغییر خواص الکتریکی و ساختاری گرافیت آلاییده به بور نشان‌دهنده‌ی تأثیر عنصر بور بر اتم‌های کربن مجاورش است. مطالعات طیف‌سنجی رامان گرافیت آلاییده به بور نشان می‌دهد که مدهای ارتعاشی که بیش‌ترین تأثیر را از حضور عنصر بور داشته‌اند مربوط به مد ارتعاشی در محدوده بسامدی  $1300\text{ cm}^{-1}$  تا  $1360\text{ cm}^{-1}$  می‌شود. در گرافیت آلاییده به بور مد ارتعاشی  $D$  به طرف عددهای موج کوچک‌تر (به اندازه‌ی  $3\text{ cm}^{-1}$ ) و مد ارتعاشی  $G$  که نشان از نظم شبکه دارد به طرف عددهای موج بالاتر (به میزان  $6\text{ cm}^{-1}$ ) جابه‌جا می‌شود [۸]. در یک لایه‌ی کربن با هیبرید  $sp^2$  با جای‌گزین کردن مقداری از اتم‌های کربن و بور و نیتروژن امکان تغییر خواص الکترونی، شیمیایی و مکانیکی وجود دارد. بور و نیتروژن به ترتیب دارای یک الکترون کم‌تر و بیش‌تر در مقایسه با کربن هستند. برای مثال اگر یک اتم کربن با بور جای‌گزین شود ساختار الکترونی شامل یک حفره‌ی الکترونی خواهد بود که این خود دلیل تولید رساناهای نوع  $p$  است در حالی که با جای‌گزینی یک اتم کربن با یک اتم نیتروژن یک ماده‌ی نوع  $n$  به وجود می‌آید [۹].

مطالعات جدید در مورد خاصیت مکانیکی فیبرهای پلی‌اکرونیترات آلاییده به  $B$ ، افزایشی را در مدول کشسانی آشکار می‌کند [۱۰]. علاوه بر این برخی فیبرهای آلاییده به  $B$  (۰٫۶ درصد) مقاومت نمونه را در مقابل اکسایش تا سه برابر افزایش می‌دهد. فیبرهای آلاییده به  $B$  در تولید آندهای ترکیبی برای باتری‌های یون لیتیم مثبت با ظرفیت بالا (۲۰ درصد بیش‌تر) مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۱].

آلاییدن نانولوله‌های کربنی با بور که باعث تغییر خواص الکتریکی، شیمیایی و مکانیکی آن‌ها می‌شود، کاربردهای فراوانی در صنعت دارد، با توجه به اهمیت شناسایی بور در مولکول‌های گوناگون مانند نانولوله‌های کربنی، با سه روش محاسباتی، شبیه‌سازی و آزمایشگاهی اقدام به شناسایی و تأثیرات بور بر طیف رامان نانولوله‌های کربنی شده است. اعتبارسنجی نتایج آلاییدگی نانولوله‌ی کربنی با بور به سه روش محاسباتی، شبیه‌سازی و آزمایشگاهی، می‌تواند جالب باشد، زیرا خلأ وجودی نتایج محاسبات ریاضی و شبیه‌سازی به همراه نتایج تجربی، در بسیاری از مقالات بین‌المللی به چشم می‌خورد.



این دو پدیده در یک رفتار رقابتی با یکدیگر قرار دارند. جابه‌جایی مراکز مدهای رامان به سمت بسامدها و عددهای موجی پایین‌تر ناشی از پدیده‌ی دوم بر جابه‌جایی مدهای حساس به رامان به سمت بسامدها و عددهای موجی بالاتر در اثر پدیده‌ی اول چیرگی دارد.

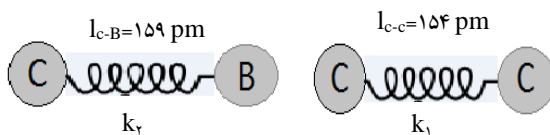
طول پیوند C-C و C-B برابر است با:

$$l_{C-C} = 154 \text{ pm}$$

$$l_{C-B} = 159 \text{ pm}$$

## ۲.۲ محاسبه‌ی رابطه‌ی بین $k_1$ و $k_2$

با در نظر گرفتن پیوندهای شیمیایی کربن-کربن و کربن-بور، دو جرم  $m_C$  و  $m_B$  در نوسان گر هماهنگ به جرم و فنر نسبت داده می‌شود.  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ثابت فنرهای C-C و C-B هستند.



برای محاسبه‌ی رابطه‌ی بین  $k_1$  و  $k_2$  از نیروی بین اتم‌ها استفاده می‌شود. نیروهای مهم بین اتم‌ها از نوع گرانشی و کولنی اند که با توجه به این که نیروی کولنی بین الکترون تقریباً  $10^{42}$  برابر قوی‌تر از نیروی گرانشی است، از نیروی گرانشی صرف‌نظر می‌کنیم.

$$F_e = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (1)$$

$$F_G = G \frac{Mm}{r^2} \quad (2)$$

$$\Rightarrow \frac{F_e}{F_G} = \frac{9 \times 10^9 \times (1.6 \times 10^{-19})^2}{6.67 \times 10^{-11} \times (9.11 \times 10^{-31})^2} = 2.0 \times 10^{42} \quad (3)$$

با توجه به رابطه‌ی نیروی فنر و ثابت فنر  $F = -kx$  داریم

$$F_{C-C} = k \frac{q_1 q_2}{r_{C-C}^2} = -k_1 r_{C-C} \quad (4)$$

$$F_{C-B} = k \frac{q_1 q_2}{r_{C-B}^2} = -k_2 r_{C-B}$$

در این مقاله با رویکرد محاسباتی با استفاده از معادله‌ی نوسان گر هماهنگ ساده، که در بخش ۱ به آن پرداخته می‌شود، بسامد نوسان از رابطه‌ی  $\omega = \sqrt{k/m}$  و بسامد ارتعاشی پیوندهای مولکولی C-C و C-B به دست آورده شده و این بسامدها با هم مقایسه خواهد شد. نتایج مطالعات انجام شده در این مقاله مؤید تأثیر آلایدن است به طوری که مراکز بسامدی مدهای نمونه‌های آلایده، به سمت عددهای کوچک‌تر جابه‌جا می‌شود.

در ادامه در بخش ۲، روش شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار گرافیکی گائوس و یو، مولکول C-C و C-B ترسیم می‌شود و سپس با نرم‌افزار گائوسی و انتخاب مجموعه‌ی پایه و روش محاسبه‌ی مناسب، طیف ارتعاشی رامان ترسیم می‌گردد و بسامدهای ارتعاشی به دست می‌آید.

در نهایت در بخش ۳، روش تجربی، با استفاده از سامانه‌ی طیف‌سنجی پس‌پراکندگی میکرو-رامان دانشگاه تربیت مدرس، طیف رامان نانولوله‌های کربنی خالص و آلایده به بور گزارش خواهد شد.

با مقایسه بسامدهای ارتعاشی حاصل از سه روش فوق مشاهده می‌شود که با آلایدن نانولوله‌های کربنی با اتم‌های بور میزان کاهش بسامد ارتعاشی به طرف عددهای موج کوچک‌تر کم‌تر می‌شود که با جزئیات بیشتر در قسمت بعد توضیح داده خواهد شد.

## ۲. روش محاسباتی

### ۱.۲ مقایسه‌ی انرژی پیوند C-C و C-B

در فرایند آلایدن نانولوله‌های کربنی با بور دو پدیده‌ی مهم در برهم‌کنش با لیزر طیف‌سنج رامان، باعث پراکندگی‌های رامان متفاوتی نسبت به حالت خالص خواهد شد و در نتیجه در فوتون گسیل شده تأثیر خواهد گذاشت. اولاً به دلیل این که بور شعاع اتمی بزرگ‌تری نسبت به کربن دارد و با جای‌گزین شدن کربن با بور، در محل جای‌گزینی یک تنش در کل ساختار منتشر و باعث افزایش انرژی فوتون گسیل شده می‌شود. ثانیاً، به دلیل این که طول پیوند C-C از طول پیوند C-B کوتاه‌تر است، انرژی پیوند C-B از انرژی پیوند C-C کم‌تر است و از این رو باعث می‌شود که فوتون گسیل شده در حالت آلایده، انرژی کم‌تری را دارا باشد.



این مقدار مؤید این حقیقت است که بسامد ارتعاشی زنجیره‌ی کربنی به علت ورود بور به آن به اعداد موج کوچک‌تر جابه‌جا می‌شود. کاهش بسامد ارتعاشی در زنجیره‌ی (C-B) نشان‌گر سست‌تر شدن قدرت پیوند C-B نسبت به پیوند C-C و کاهش انرژی نوسانی نوسان‌گر هماهنگ،  $u = \frac{1}{\sqrt{2}} kx$ ، در زنجیره‌ی (C-B) می‌شود.

### ۳. شبیه‌سازی

با استفاده از نرم‌افزار گرافیکی Gauss View نانولوله‌های کربنی زیگزاگ با ۲۴ و ۲۳ کربن، آلاییده به یک اتم بور، و با ۲۱ کربن آلاییده به سه اتم بور شبیه‌سازی و بهینه شد. سپس توسط نرم‌افزار محاسباتی Gaussian و با بهره‌گیری از روش محاسباتی نظریه‌ی تابع چگالی (DFT)<sup>(۱)</sup>، روش B3LYP<sup>(۲)</sup> و مجموعه‌ی پایه‌ی 6-31G طیف رامان حاصل شد. طیف رامان نانولوله‌ی کربنی خالص با ۲۴ کربن در شکل ۴ نمایش داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود مد ارتعاشی  $\omega_D$ ، در نانولوله کربنی آلاییده به یک اتم بور به سمت مدهای ارتعاشی پایین‌تر جابه‌جا می‌شود (شکل ۵) و سپس در نانولوله کربنی آلاییده به سه اتم بور به مدهای ارتعاشی بالاتر جابه‌جا می‌شود (شکل ۶).

$I_D/I_G$  نسبت مقدار ترکیبات کربنی بی‌شکل و مواد غیر کربنی به مقدار ساختارهای گرافیتی نمونه را نشان می‌دهد. بنابراین انتظار می‌رود با افزایش درصد بور در نمونه این نسبت افزایش یابد. نسبت شدت مد ارتعاشی D به G،  $I_D/I_G$  در نسبت‌های مختلف بور (۰، ۳٪، ۱۰٪) به صورت زیر به دست می‌آید.

$$I_D / I_G(B, 0\%) = \frac{20}{62} = 0,32 \quad (11)$$

$$I_D / I_G(B, 3\%) = \frac{35}{65} = 0,53 \quad (12)$$

$$I_D / I_G(B, 10\%) = \frac{20}{70} = 0,28 \quad (13)$$

همان‌طور که از روابط ۱۱، ۱۲ و ۱۳ مشاهده می‌شود با افزایش درصد بور در نانولوله کربنی نسبت  $I_D/I_G$  افزایش می‌یابد که نشان‌گر افزایش بی‌نظمی در نانولوله کربنی است.

$$\Rightarrow \frac{F_{c-c}}{F_{c-B}} = \frac{k \frac{q_1 q_2}{r_{c-c}^2}}{k \frac{q_1 q_2}{r_{c-B}^2}} = \frac{k_1 r_{c-c}}{k_2 r_{c-B}} \quad (5)$$

$$\frac{r_{c-B}^2}{r_{c-c}^2} = \frac{k_1 r_{c-c}}{k_2 r_{c-B}} \\ \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{r_{c-B}}{r_{c-c}}\right)^3 \\ \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{159}{154}\right)^3 = 1,106 \quad (6)$$

### ۳.۲ محاسبه‌ی رابطه‌ی بین $\omega_{c-c}$ و $\omega_{c-B}$

بسامدهای ارتعاشی زنجیره‌ی مولکولی عناصر مشابه و غیرمشابه (شکل‌های ۲ و ۳) به صورت زیر بیان شده است [۱۲]

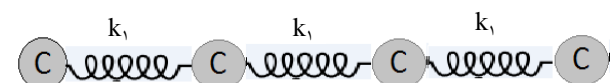
$$\omega_{C-C} = 2 \times \sqrt{\frac{k_1}{m}} \quad (7)$$

$$\omega_{C-B} = \sqrt{\frac{2k_2}{\mu}} \quad (8)$$

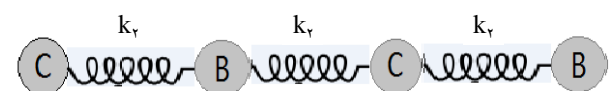
$$\mu = \frac{m_C m_B}{m_C + m_B} \quad (9)$$

نسبت بسامدهای ارتعاشی اتم‌های مشابه (C-C) به اتم‌های غیرمشابه (C-B) با توجه به جرم اتمی بور برابر با ۱۰/۸ واحد جرم اتمی و جرم اتمی کربن برابر با ۱۲ واحد جرم اتمی به صورت زیر به دست می‌آید.

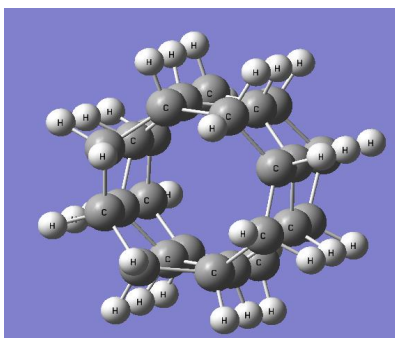
$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{2 \sqrt{\frac{k_1}{m_C}}}{\sqrt{\frac{2k_2}{\mu}}} = \frac{2 \sqrt{\frac{k_1}{m_C}}}{\sqrt{\frac{2k_2}{\frac{m_C m_B}{m_C + m_B}}}} \\ \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \times \sqrt{\frac{2 \times m_B}{m_C + m_B}} = \sqrt{1,106} \times \sqrt{\frac{2 \times 10,8}{12 + 10,8}} = 1,024 \quad (10)$$



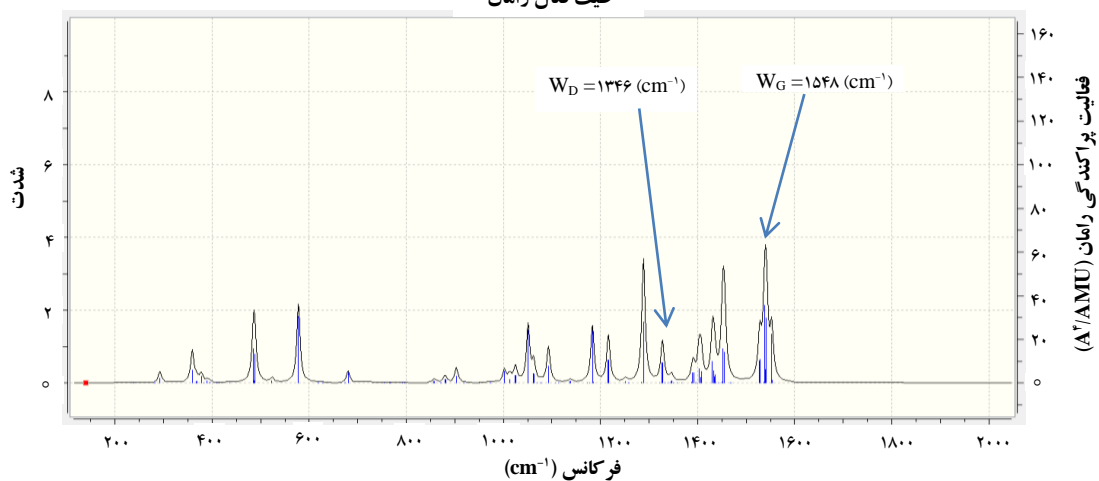
شکل ۲. زنجیره‌ی مولکولی عناصر مشابه.



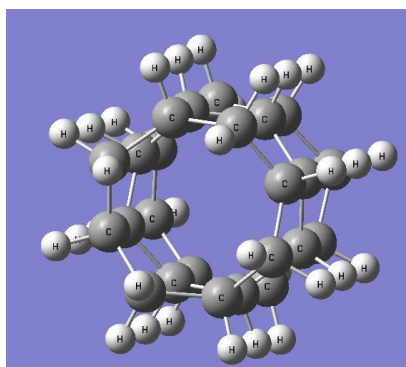
شکل ۳. زنجیره‌ی مولکولی عناصر غیرمشابه.



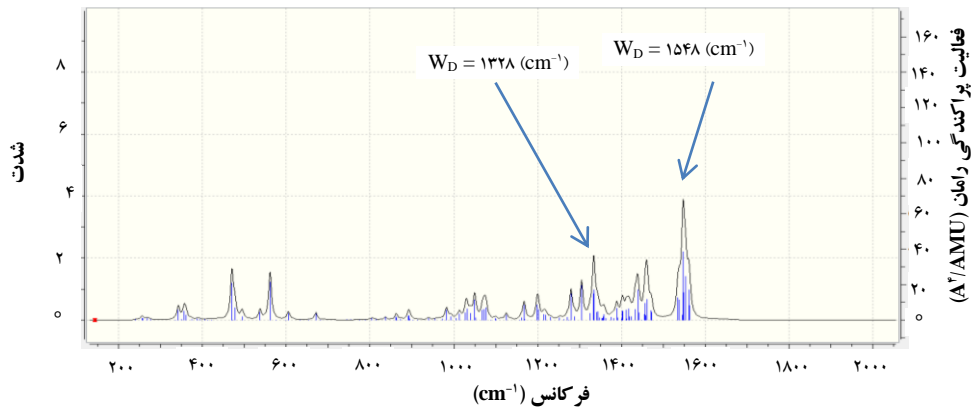
طیف فعال رامان



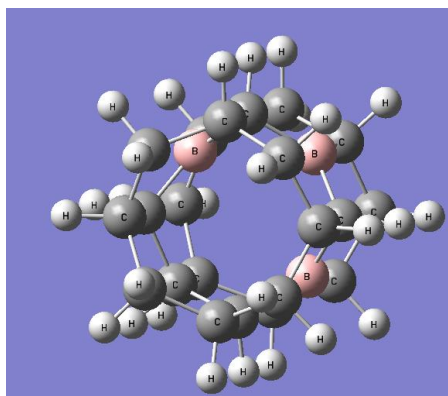
شکل ۴. طیف رامان نانولوله‌ی کربنی ۲۴ کربنی خالص که در آن  $W_D = 1346 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  است.



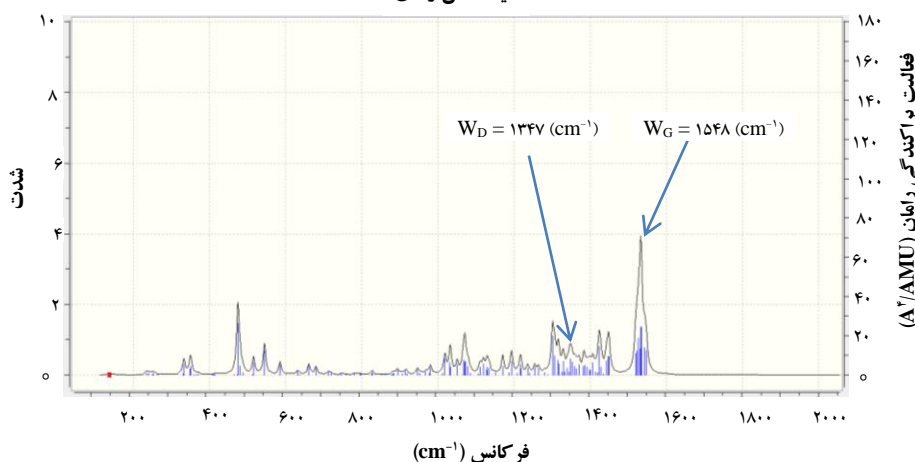
طیف فعال رامان



شکل ۵. طیف رامان نانولوله‌ی کربنی ۲۳ کربنی آلاینده به یک اتم بور که در آن  $W_D = 1328 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  است.



طیف فعال رامان


 شکل ۶. طیف رامان نانولوله‌ی کربنی ۲۱ کربنی آلائیده به سه اتم بور که در آن  $W_D = 1347 \text{ cm}^{-1}$  است.

#### ۴. روش تجربی

##### ۱.۴ ساخت نانولوله‌های کربنی آلائیده به بور

به طور کلی می‌توان روش‌های ساخت نانولوله‌های کربنی آلائیده به بور را به دو دسته تقسیم کرد. دسته‌ی اول روش‌هایی هستند که در آن‌ها اتم‌های ماده‌ی آلاینده در حین تشکیل نانولوله وارد ساختار در حال شکل‌گیری می‌شوند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش رسوب‌گیری شیمیایی و روش تخلیه‌ی قوس الکتریکی اشاره کرد. دسته‌ی دوم شامل روش‌هایی می‌شود که در آن‌ها نانولوله‌ی کربنی با خلوص بالا از قبل موجود است و در حین انجام آزمایش تعدادی از اتم‌های این نانولوله از طریق جانشانی و استخلاف با اتم‌های آلاینده جای‌گزین شده و از نانولوله خارج می‌شوند. مهم‌ترین روش این دسته روش جانشانی جزئی است [۱۳].

با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی پس‌پراکندگی ریز-رامان دانشگاه تربیت مدرس، طیف رامان سه نمونه نانولوله‌ی کربنی خالص و نانولوله کربنی آلائیده به ۳ و ۱۰ درصد بور به دست آمد.

نانولوله‌های کربنی آلائیده به بور در محیط مایع (اتانول) با روش کندگی لیزر<sup>(۳)</sup> و طیف رامان نانولوله‌ی کربنی خالص و نانولوله‌ی کربنی آلائیده به ۳ و ۱۰ درصد بور به دست آمد.

##### ۲.۴ مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی به روش طیف‌سنجی

###### پس‌پراکندگی ریز-رامان

اثر رامان، یک پدیده‌ی پراکندگی ناکشسان نور تکفام است که در آن تغییر در بسامد نور رخ می‌دهد. یک موج نوری متشکل از میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی است که تنها جزء الکتریکی آن پراکندگی رامان را سبب می‌شود. هنگامی که یک موج نوری به یک مولکول متشکل از الکترون و هسته برخورد می‌کند، میدان الکتریکی موج در هر لحظه در سراسر مولکول یکسان است زیرا اندازه‌ی مولکول در حدود چند نانومتر است که در مقایسه با طول موج نور که برابر ۵۳۲ نانومتر است، کوچک است. بنابراین میدان الکتریکی موج الکترومغناطیسی، نیروی یکسانی را بر روی تمام الکترون‌ها در مولکول، اعمال می‌کند و تمایل دارد آن‌ها را از موقعیت میانگین و تعادلی خود که در اطراف هسته با بار مثبت قرار



شده با تفاضل بسامدهای نورفروودی و بسامد ارتعاش مولکولی  $(\nu_0 + \nu_{vib})$  است که به آن پراکندگی رامان استوکس گفته می‌شود [۱۴]. شکل ۷ پراکندگی رامان (استوکس و پاداستوکس) و پراکندگی رابلی را نشان می‌دهد.

برای طیف‌سنجی رامان از سامانه طیف‌سنجی پس پراکندگی رامان دانشگاه تربیت مدرس، مدل *Alemga Dispersive Raman* ساخت شرکت *Thermo Nicolet*، که دارای پرتو خروجی قطبی شده‌ی ۵۳۲ نانومتر ناشی از هماهنگ‌کننده دوم لیزر (نئودیمیم-یاگ) است استفاده شد.

شکل ۸ طیف رامان نانولوله‌ی کربنی خالص را نشان می‌دهد. در نانو لوله‌ی کربنی خالص به علت نبود آلاینده، نسبت  $I_D/I_G$  کم‌تر از یک است.

$$I_D / I_G = \frac{1800}{2400} = 0,75 \quad (18)$$

شکل ۹، طیف رامان نانولوله‌ی کربنی آلاییده به ۳ درصد بور را نشان می‌دهد. با افزایش درصد بور شدت مد ارتعاشی  $D$  که مربوط به آلاییدگی‌های نمونه می‌شود افزایش یافته و شدت مد ارتعاشی  $G$  که نشان‌گر نظم در نمونه است کاهش می‌یابد. از این‌رو، نسبت  $I_D/I_G$  افزایش می‌یابد.

$$I_D / I_G = \frac{4700}{2200} = 2,1 \quad (19)$$

همان‌گونه که مشاهده می‌شود مد ارتعاشی  $D$  که نشان‌دهنده‌ی بی‌نظمی و آلاییدگی نانولوله‌ی کربنی است، در نانولوله‌ی کربنی آلاییده به ۳ درصد بور نسبت به نانولوله‌ی کربنی خالص به سمت بسامدهای کوچک‌تر جابه‌جا می‌شود.

$$W_D : 1346(\text{cm}^{-1}) \rightarrow 1328(\text{cm}^{-1})$$

شکل ۱۰، طیف رامان نانولوله‌ی کربنی آلاییده به ۱۰ درصد بور را نشان می‌دهد. با افزایش درصد بور از ۳ به ۱۰ درصد نسبت  $I_D/I_G$  نسبت به آلاییدگی با ۳ درصد بور کاهش یافته است.

$$I_D / I_G = \frac{700}{400} = 1,75 \quad (20)$$

همان‌سان که مشاهده می‌شود مد ارتعاشی  $D$  که نشان‌دهنده‌ی بی‌نظمی و آلاییدگی نانولوله‌ی کربنی است، در نانولوله‌ی کربنی آلاییده به ۱۰ درصد بور به بسامدهای بالاتر جابه‌جا شده است.

دارند، جابه‌جا کند. در فرایند رامان، جابه‌جایی‌ها باعث ایجاد یک گشتاور دو قطبی القایی  $P$  در مولکول می‌شود که با تقریب خوبی با میدان الکتریکی متناسب است، قطبش‌پذیری ذیربط از رابطه‌ی  $P = \alpha E$  به دست می‌آید که قطبش‌پذیری الکتریکی مولکول نامیده می‌شود. معمولاً  $\alpha$  یک ماتریس  $3 \times 3$  است که نشان‌دهنده‌ی قطبش‌پذیری الکتریکی است.

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} X_{xx} & X_{xy} & X_{xz} \\ X_{yx} & X_{yy} & X_{yz} \\ X_{zx} & X_{zx} & X_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (14)$$

میدان الکتریکی تابعی از زمان است، اگر فرض کنیم میدان الکتریکی به صورت زیر باشد

$$E_z(t) = E_{\max} \cos(2\pi\nu_0 t), \quad E_x(t) = 0, \quad E_y(t) = 0$$

مؤلفه‌ی  $P_z$  به صورت زیر به دست می‌آید

$$P_z(t) = \alpha_{zz} E_{\max} \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (15)$$

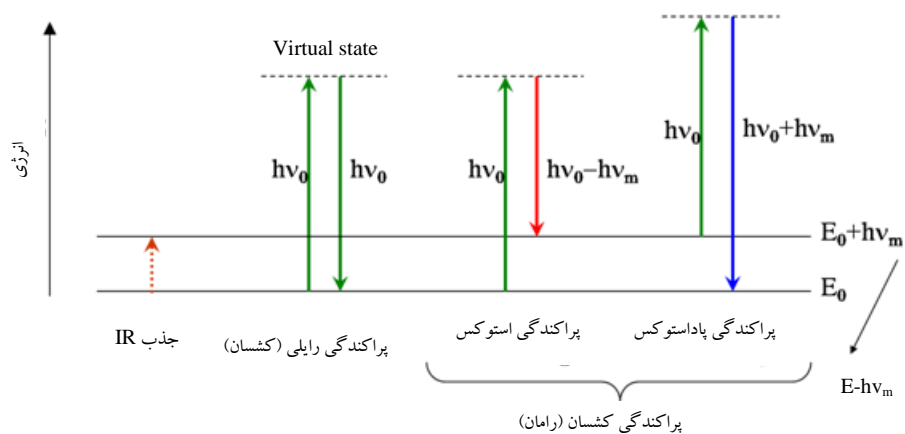
با استفاده از بسط تیلور می‌توان قطبش‌پذیری  $\alpha_{zz}$  را به صورت زیر نوشت

$$\alpha_{zz}(t) = \alpha_{zz} + \left( \frac{d\alpha_{zz}}{dr} \right) \Delta r_{\max} \cos(2\pi\nu_{vib} t) + \dots \quad (16)$$

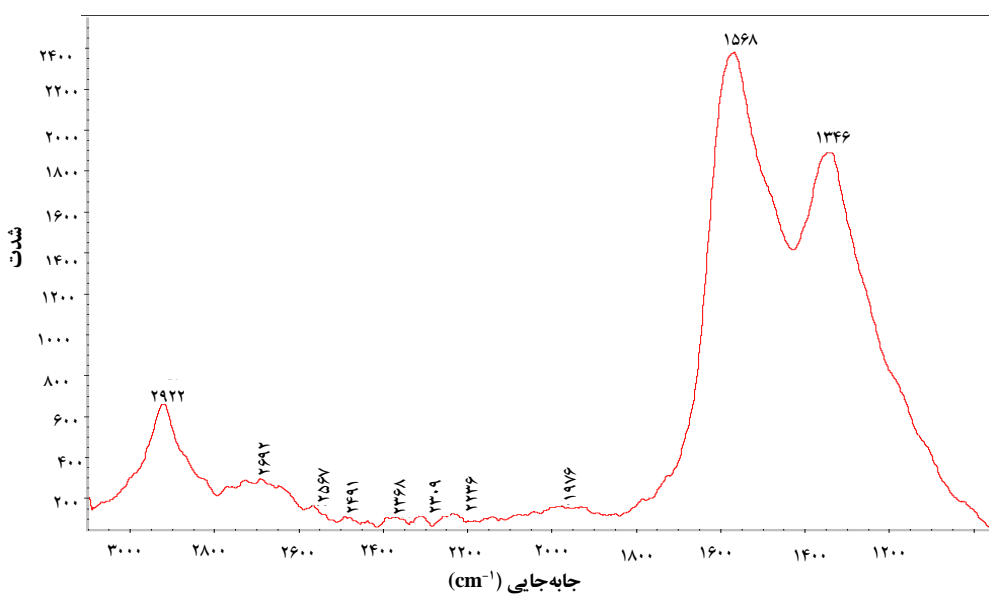
در نتیجه مؤلفه‌ی  $P_z$  به صورت زیر به دست می‌آید

$$P_z(t) = \alpha_{zz} E_{\max} \cos 2\pi\nu_0 t + 0,5(d\alpha_{zz} dr) \Delta r_{\max} E_{\max} \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{vib}) t + 0,5(d\alpha_{zz} dr) \Delta r_{\max} E_{\max} \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{vib}) t \quad (17)$$

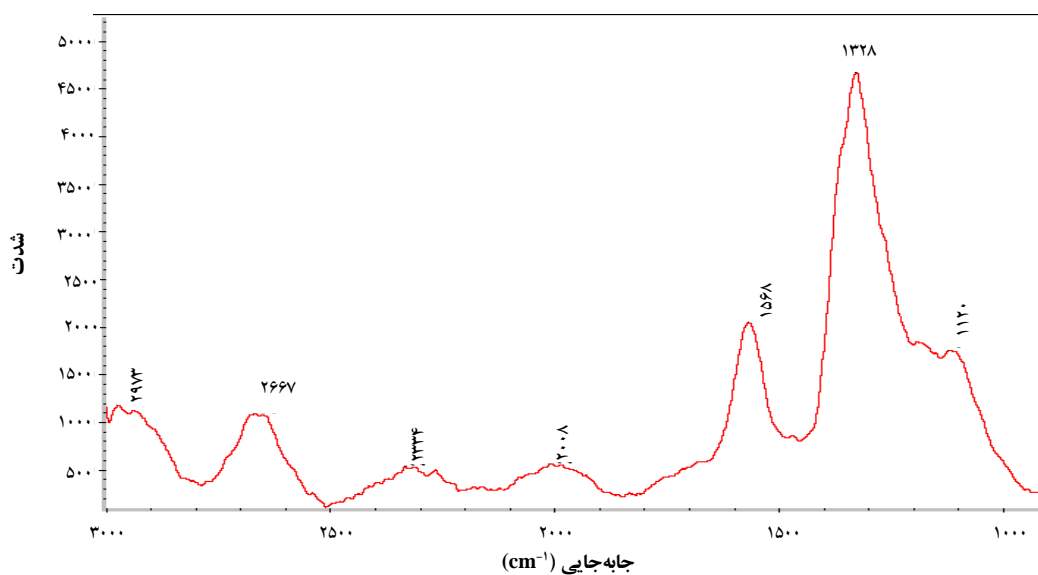
این معادله نشان می‌دهد که  $P_z$  دارای ۳ جزء وابسته به زمان است. اولین جمله‌ی سمت راست معادله‌ی ۱۷، نشان می‌دهد که نور پراکنده شده، دارای همان بسامد فروودی  $\nu_0$  است و تغییری در بسامد در اثر پراکندگی رخ نداده است، به این نوع پراکندگی، پراکندگی رابلی می‌گویند. جمله‌ی دوم سمت راست معادله‌ی ۱۷، بیان‌گر نور پراکنده شده با مجموع بسامدهای نورفروودی و بسامد ارتعاش مولکولی  $(\nu_0 + \nu_{vib})$  است که به آن پراکندگی رامان پاداستوکس گفته می‌شود. سومین جمله، بیان‌گر نور پراکنده



شکل ۷. پراکندگی رامان و رابلی.

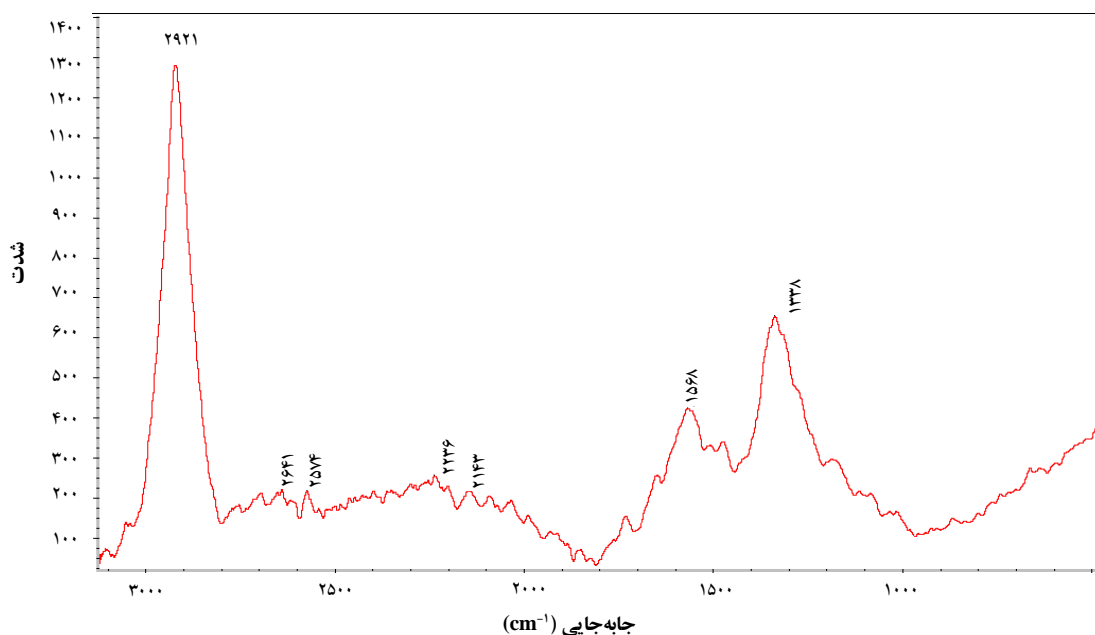


شکل ۸. طیف رامان نانولوله‌ی کربنی خالص [ $W_D = 1346 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ].



شکل ۹. طیف رامان نانولوله‌ی کربنی آلاینده به ۳ درصد بور [ $W_D = 1328 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ].





شکل ۱۰. طیف رامان نانولوله‌ی کربنی آلاینده شده با ۱۰ درصد بور [ $W_D = 1338 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ].

#### جدول ۱. مقایسه‌ی نتایج تجربی و نظری مدهای ارتعاشی D و G نمونه‌ی

نانولوله‌ی کربنی و نسبت  $I_D/I_G$

مشخصات نمونه			
کربن خالص	آلاینده به ۳٪ بور	آلاینده به ۱۰٪ بور	
$1346 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$1328 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$1338 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	مد ارتعاشی D تجربی
$1568 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$1568 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$1568 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	مد ارتعاشی G تجربی
۰٫۷۵	۲٫۱	۱٫۷۵	$I_D/I_G$ تجربی
$1346 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$1328 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$1347 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	مد ارتعاشی D شبیه‌سازی شده
$1548 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$1548 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$1548 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	مد ارتعاشی G شبیه‌سازی شده
۰٫۳۲	۰٫۵۳	۰٫۲۸	$I_D/I_G$ شبیه‌سازی شده

هنگامی که مقدار آلاینده‌ی بور در ورای ۱۰ درصد افزایش می‌یابد، بسامد مد ارتعاشی D به بسامدهای بالاتر جابه‌جا می‌شود که با شواهد شبیه‌سازی انجام شده در این مقاله هم‌خوانی دارد. با ورود ۱۰ درصد بور به شبکه‌ی کربنی شاهد به وجود آمدن ساختار جدیدی در شبکه‌ی کربن - بور هستیم. افزایش مقدار بور باعث به وجود آمدن اختشاشات بیش‌تری در طیف رامان می‌شود. نمایان شدن قله‌های فراوان و با شدت کم، ناهمگنی را در کل ساختار اثبات می‌کند. افزایش این ناهمگنی در ساختار کربنی که ناشی از افزایش چگالی بور است می‌تواند شبکه‌ی کربنی را تحت‌الشعاع قرار داده و نانولوله‌ی کربنی را در هم فرو ریزد. بنابراین، آلاینده‌ی نانولوله کربنی با مقادیر بیش از ۳٪ بور برای استفاده در اهداف مختلف فن‌آوری (الکتریکی، شیمیایی، مکانیکی، حرارتی) مناسب نبوده و باید به دقت و تحت کنترل انجام پذیرد.

#### ۵. نتیجه‌گیری

در جدول ۱ نتایج تجربی و نظری مدهای ارتعاشی D و G و نسبت  $I_D/I_G$  مقایسه شده‌اند.

نشان داده شد که با ورود عنصر بور به مقدار ۳٪ به زنجیره‌ی کربنی خالص، بسامد مد ارتعاشی D، به سمت بسامدهای کوچک‌تر جابه‌جا می‌شود. در بسامد ارتعاشی G جابه‌جایی مشاهده نمی‌شود. هم‌چنین نسبت  $I_D/I_G$  شبیه‌سازی شده و تجربی افزایش می‌یابد. این در حالی است که ورود عنصر بور به مقدار ۱۰٪ به زنجیره کربنی خالص، بسامد مد ارتعاشی D را به سمت بسامدهای بالاتر جابه‌جا می‌کند. در بسامد ارتعاشی G جابه‌جایی مشاهده نمی‌شود. هم‌چنین نسبت  $I_D/I_G$  شبیه‌سازی شده و تجربی کاهش می‌یابد.

هم‌سویی قابل قبول نتایج تجربی و نظری را می‌توان این‌گونه تحلیل نمود که آلاینده‌ی نانولوله‌ی کربنی با مقادیر کم‌تر بور (کم‌تر از ۳٪) بسامد مد ارتعاشی D را به بسامدهای پایین‌تر جابه‌جا می‌کند. دلیل این امر می‌تواند به این صورت بیان گردد که بور شبکه‌ی کربنی، در مقادیر کم‌تر از ۳٪ به صورت یک اختلال جزئی عمل کرده و باعث ایجاد پیوندهای جدید می‌شود. این پیوندهای جدید به عنوان یک میراکننده، در شبکه‌ی کربنی نانولوله‌ی کربنی ظاهر شده و موجب کاهش شدت ارتعاشات فوتونی شبکه‌ی کربنی می‌شود.



1. Density Function Theory
2. Becke-Style Three-Parameter
3. Laser Ablation

## مرجع‌ها

- [1] M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, A.M. Rao, Y.A. Kim, T. Hayashi, *Master Today Mag*, (October 2004) 30-45.
- [2] Lowell C.E. J. *Amer. Ceram. Solid Solution of Boron in Graphite, Soc.*, **50** (1967) 142.
- [3] R. Czerw, P.W. Chiu, Y.M. Choi, D.S. Lee, D.L. Carroll, S. Roth, Y.W. Park, Substitutional boron – doping of Carbon nanotubes, *Current Applied Phys.*, **2** (2002) 473–477.
- [4] D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **308** (1999) 337–342.
- [5] M. Endo, T. Hayashi, S.H. Hong, T. Enoki, M.S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 5670–6574.
- [6] C.E. Lowell, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50** (1967) 142.
- [7] *The New Methods of Graphite Nodules Detection in Ductile Cast Iron, Materials and Manufacturing Processes*, February (2011).
- [8] Y. Hishiyama, H. Irumano, Y. Kaburagi, Y. Soneda, *Phys. Rev. B.*, **63** (2001) 245406-1–11.
- [9] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, Elastic properties of single-wall nanotubes, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **68** (1999) 287.
- [10] S. Allen, G.A. Cooper, R. M. Mayer, Carbon Fibres of High Young's Modulus *Nature* volume 224, (15 November 1969) 684–685.
- [11] An investigation of vapor deposited boron rich carbon—a novel graphite-like material—part I: the structure of BC<sub>x</sub> (C<sub>6</sub>B) thin films CT Hach, LE Jones, C Crossland, PA Thrower - Carbon, 1999 – Elsevier, **37** (1999) 221.
- [12] Elastic properties of single-wall nanotubes E Hernandez, C Goze, P Bernier, A Rubio- *Applied Physics A*, 1999 – Springer, **68** (1999) 287.
- [13] D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois: Large – Scale Synthesis and HARTEM analysis of single- walled B- and N- doped carbon nanotube bundles, *Carbon.*, **38** (2000) 2017-2027.
- [14] D.J. Gardiner, *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag. (1989), ISBN 978-0-387-50254-0.