



## مطالعه نظری تأثیر کرنش بر رفتار غیر عادی مکانیکی بعضی از نانو لوله‌های تک دیواره زیگزاگ کربنی

علی ابراهیمی، مرضیه محمدی، پویا کریمی

گروه شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان، صندوق پستی ۶۴۷-۹۸۱۳۵، ایران، زاهدان

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۳/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۵/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۶/۳

### چکیده

پاسخ برخی از نانو لوله‌های زیگزاگ کربنی تک دیواره به کرنش در سطح B3LYP/6-31G مورد بررسی قرار گرفته است. آروماتیسیته حلقه‌های شش تایی در طول کرنش توسط محاسبه جابجایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS) در مرکز حلقه‌های مختلف برآورد شده است. تحلیل جمعیت توسط روش‌های اتم‌ها در مولکولها (AIM) و اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) بر روی توابع موج به دست آمده در سطح B3LYP/6-31G انجام شده است. تغییرات پارامترهای ساختاری و داده‌های انرژی در طول کرنش در توافق با نتایج آنالیز AIM، NBO و NICS است. نوآرایی ساختاری و کاهش آنتی آروماتیسیته حلقه‌ها به نانو لوله کمک می‌کند تا کرنش بیشتری را تحمل کند. تغییر در شیب تغییرات E در برابر R (تغییر در فاصله اتم‌های انتهایی) با جهش در منحنی EL-H (= ELUMO-EHOMO) در برابر R همراه است.

واژه‌های کلیدی: کرنش، آروماتیسیته، AIM، NBO، NICS.

## ۱. مقدمه

یک خاصیت مهم نانو لوله‌های کربنی، استحکام کششی آنها است که نزدیک به ۱۰۰ GPa یعنی بیش از ۱۰۰ برابر استحکام فولاد است. با این حال این مقیاس غلط انداز است، چرا که فولاد از تجمع بلورها و مواد افزودنی حاصل می‌شود و لذا مقایسه معنا دارتر، مقایسه کردن مواد بزرگ ساخته شده از نانو لوله‌ها با فولاد خواهد بود. این مسأله خطر برون یابی خواص در سطح مولکولی به جامدات توده‌ای را خاطر نشان می‌سازد (نانو لوله مثل هم خانواده خود، ورقه‌های گرافیت، به یکدیگر نچسبیده و تنها بر اثر نیروهای ضعیف واندروالس جذب یکدیگر می‌شوند؛ به همین دلیل است که گرافیت به عنوان یک روان کننده خوب شناخته می‌شود) [۱-۲]. نانو لوله‌ها در خلأ تا دمای  $2800^{\circ}\text{C}$  و در هوا تا دمای  $750^{\circ}\text{C}$  پایدار هستند. پیش‌بینی می‌شود که انتقال حرارت در دمای اتاق  $6000\text{ W/m K}$  باشد. از این نقطه نظر می‌توان آن را با الماس که ضریب انتقال حرارتی بالایی دارد ( $3220\text{ W/m K}$ ) مقایسه کرد [۳]. نانو لوله‌های کربنی به عنوان مواد با خواص هدایتی ویژه معرفی می‌شوند، زیرا در این مواد موج‌های الکترونی می‌توانند یکدیگر را تقویت و یا خنثی کنند. نیمه رسانا و یا فلز بودن نانو لوله، به نوع بردار کایرال آن بستگی دارد. اختلاف رسانایی الکتریکی نانو لوله‌ها از ساختار مولکولی آنها ناشی می‌شود. ساختارهای نواری متفاوت در نانو لوله‌های با کایرالیته مختلف، شکاف‌های انرژی متفاوتی را ایجاد می‌کند و لذا منجر به تنوع در رسانایی الکتریکی نانو لوله‌ها می‌شود [۴].

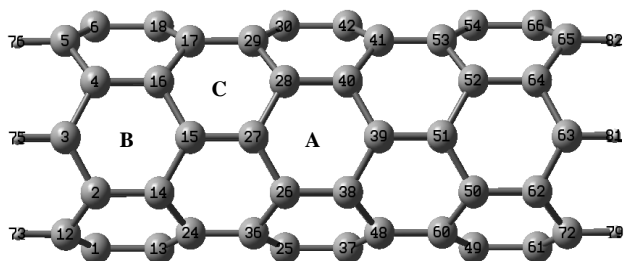
در نانو لوله‌ها هر سه اتم کربن قابلیت ذخیره یک یون لیتیم را دارند، در حالی که در گرافیت هر شش اتم کربن توانایی ذخیره یک یون لیتیم را دارند [۵-۷]. واکنش پذیری نانو لوله‌ها در مقایسه با یک ورقه گرافن بیشتر است که این موضوع نتیجه مستقیم انحنای صفحات گرافن در سطح نانو لوله‌های کربنی است. این واکنش پذیری مستقیماً در ارتباط با عدم تطابق اوربیتال‌های  $\pi$  است که در اثر انحنای زیاد به وجود می‌آید. بنابراین باید دیواره جانبی نانو لوله را از لحاظ واکنش پذیری از کلاهک انتهایی آن تمیز داد. همچنین نشان داده شده است که کاهش قطر نانو لوله‌ها در افزایش واکنش پذیری تأثیر دارد [۸].

استحکام مواد از قدرت پیوندهای شیمیایی ناشی می‌شود. نه تنها قدرت پیوندهای شیمیایی نقش مهمی در توانایی مکانیکی مواد بازی می‌کند، بلکه نوآرایی آنها هم از اهمیت خاصی برخوردار است. به عنوان مثال، اگرچه قدرت پیوند ساده C-C (یا دوگانه) تقریباً در مواد مختلف یکسان است، اما آلوتروپ‌های مشهور کربن (الماس، گرافیت و فلورن) خواص فیزیکی کاملاً متفاوتی دارند. نانو لوله‌های کربنی اجزای بسیار مهم فلورن‌ها هستند. در یک شبکه استوانه‌ای از نانو لوله‌های کربنی، تمام اتم‌ها به طور یکسان به یکدیگر گره خورده‌اند و این یکسانی ذاتی همراه با قدرت پیوندهای کربنی منجر به مقاومت بسیار زیاد در برابر کرنش‌های مکانیکی می‌شود [۹]. نانو لوله‌های کربنی علاوه بر سختی زیاد، خاصیت ارتجاعی و توانایی خم شدن و از هم پاشیدگی در حالت معکوس را نیز دارند. ثابت شده است که نانو لوله‌ها خواص مکانیکی استثنایی دارند. انعطاف پذیری بسیار خوب آنها در حین خمش توسط تجربه مشاهده و از طریق نظری نیز شبیه سازی شده است [۱۰-۱۲]. در این تحقیق، تغییر بعضی از خواص فیزیکی و شیمیایی نانو لوله‌های کربنی در دو مدل زیگزاگ و آرمچیر در حین کرنش توسط روش‌های محاسباتی از اساس مورد مطالعه قرار گرفته است. علاوه بر تغییرات ساختاری و انرژی در طول کرنش، تغییرات الکترونی در نواحی مختلف روی حلقه و در داخل حلقه مورد بررسی قرار گرفته است. برای تحلیل مکان شناسی چگالی الکترونی، از روش اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM) استفاده شده است [۱۳]. در تحلیل تغییرات الکترونی در نواحی پیوندهای طولی و محیطی از روش‌های اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) و اوربیتال‌های اتمی طبیعی (NAO) نیز استفاده شده است. آروماتیسیت حلقه‌های شش تایی در نانو لوله‌های کربنی توسط کمیت جابجایی شیمیایی مستقل از هسته [NICS(۱۵-۱۴)] در مرکز حلقه‌های مختلف در طول کرنش و لوله کردن برآورد شده است.

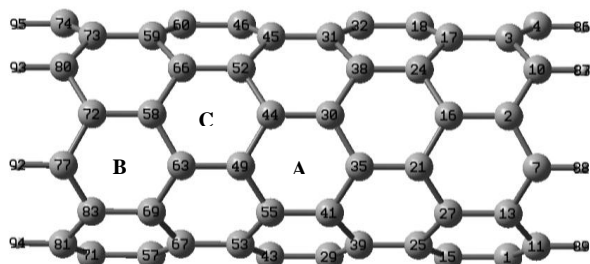
## ۲. روش‌های محاسباتی مربوط به کرنش نانو لوله‌ها

همه ساختارهای نانو لوله‌های کربنی که ظرفیت‌های انتهایی آنها با هیدروژن اشباع شده است، قبل از کرنش و با اعمال کرنش در سطح B3LYP/6-31G توسط نرم افزارهای گاوسی ۹۸ [۱۶] و ۰۳ [۱۷] بهینه شده است پس از بهینه سازی ساختاری نانو لوله آزاد،

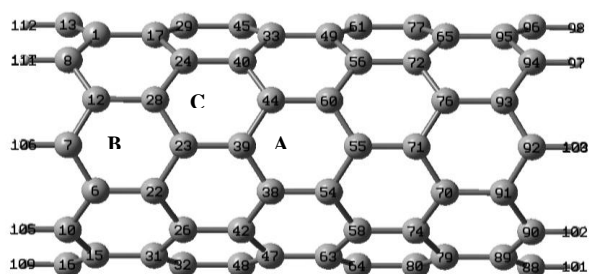
نمودار  $E_{L-H}$  بر حسب کرنش در شکل ۳ نشان داده شده است.



(الف)

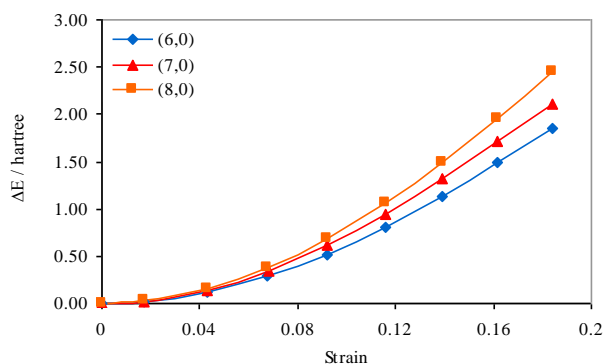


(ب)



(ج)

شکل ۱- ساختار نانو لوله‌های کربنی زیگزاگ (الف) (۶,۰)، (ب) (۷,۰) و (ج) (۸,۰).



شکل ۲- تغییرات انرژی نانو لوله‌های زیگزاگ کربنی بر حسب کرنش.

با افزایش مرحله‌ای طول آن (هر مرحله به میزان  $1/0 \text{ \AA}$ ) و بهینه سازی در هر مرحله، تأثیر کرنش بر پارامترهای ساختاری و انرژی نانو لوله مورد بررسی قرار گرفته است. این عمل تا مرحله شکست نانو لوله ادامه یافته است.

از جابجایی شیمیایی مستقل از هسته NICS می‌توان به عنوان معیاری از آروماتیسیته و آنتی آروماتیسیته حلقه‌های شش عضوی سازنده نانو لوله استفاده کرد. برای این منظور محاسبات NMR در سطح نظری B3LYP/6-31G روی ساختارهای به دست آمده در همین سطح و با استفاده از روش GIAO [۱۸] انجام شده است.

خواص مکان شناسی چگالی الکترونی نیز می‌تواند اطلاعات مفیدی در ارتباط با تغییرات الکترونی نانو لوله با کرنش در اختیار قرار دهد. این کار با استفاده از روش اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM) روی توابع موج به دست آمده در سطح فوق به کمک نرم افزار AIM2000 [۱۹] انجام شده است. آنالیز اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) روی این توابع موج با استفاده از برنامه NBO [۲۰] موجود در نرم افزار گاوسی انجام شده است.

### ۳. بحث و بررسی نتایج

#### ۳-۱. رفتار نانو لوله‌های زیگزاگ کربنی در برابر کرنش

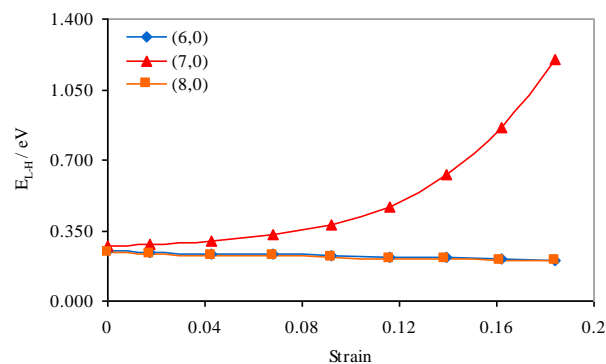
نانو لوله‌های زیگزاگ کربنی (۶,۰)، (۷,۰) و (۸,۰) به ترتیب با استوکیومتری‌های  $C_{72}H_{12}$ ،  $C_{84}H_{14}$  و  $C_{96}H_{16}$  در (شکل ۱) نشان داده شده است. اگرچه تعداد پیوندها و زوایای پیوندی زیاد به نظر می‌رسد، ولی بسیاری از آنها به دلیل تقارن یکسان هستند.

در شکل ۲ نمودار تغییرات انرژی بر حسب کرنش برای این سه نانو لوله نشان داده شده است.

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در هر سه مورد، انرژی با کرنش افزایش می‌یابد. با افزایش قطر نانو لوله، مقاومت آن در برابر کرنش افزایش یافته و شیب تغییرات انرژی با کرنش نیز افزایش می‌یابد.

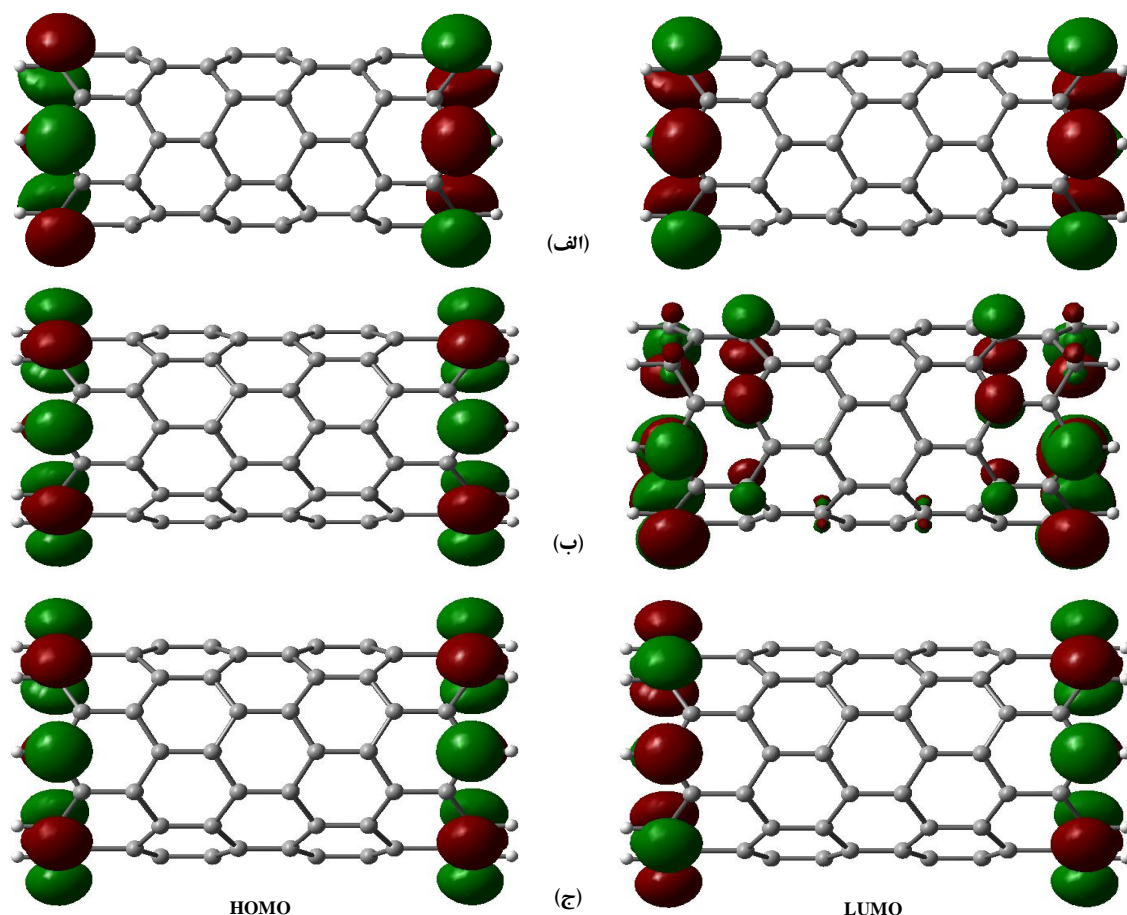
شکل اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای هر سه نانو لوله در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، در نانو لوله‌های (۶,۰) و (۸,۰) اوربیتال‌های HOMO و LUMO بیشتر مربوط به توزیع چگالی الکترونی بر روی پیوندهای C-H انتهایی است که از اهمیت زیادی برخوردار نیست، در حالی که در نانو لوله (۷,۰) اوربیتال‌های مربوط به توزیع چگالی الکترونی بر روی اتم‌های کربن نزدیک به دو انتهای نانو لوله است.

پیوندها و زوایای پیوندی که روی لبه‌های نانو لوله قرار دارند بیشتر از بقیه تحت تأثیر شرایط مرزی قرار می‌گیرند. بنابراین بهترین انتخاب برای طول‌های پیوندی و زوایای پیوندی مربوط به حلقه وسط نانو لوله است. در شکل ۵ تغییرات طول یک نمونه از پیوندهای طولی و یک نمونه از پیوندهای محیطی برای هر سه نوع نانو لوله بر حسب کرنش رسم شده است.



شکل ۳- نمودار E<sub>L-H</sub> بر حسب کرنش نانو لوله‌های زیگزاگ کربنی.

همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، برای E<sub>L-H</sub> نانو لوله‌های (۶,۰) و (۸,۰) با کرنش با شیبی ملایم کاهش می‌یابد، در حالی که در نانو لوله (۷,۰) افزایش می‌یابد. تغییرات شکاف برای نانو لوله (۷,۰) به مراتب شدیدتر از دو نانو لوله دیگر است. به عبارت دیگر، تغییرات شکاف برای دو نانو لوله (۶,۰) و (۸,۰) بسیار کوچک است.



شکل ۴- شکل اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای نانو لوله‌های الف) (۶,۰) ب) (۷,۰) و ج) (۸,۰).

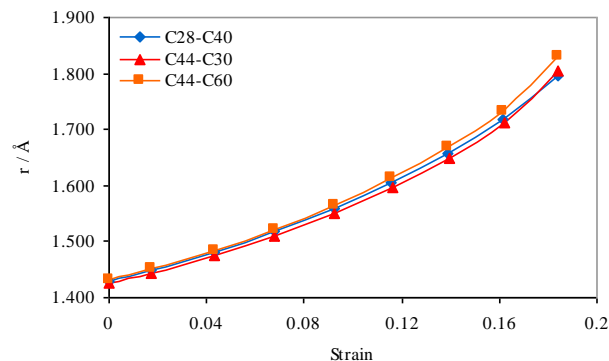
### ۲-۳. تغییرات آروماتیسسته با کرنش

در یک نانو لوله واقعی و بلند، همه حلقه‌ها در نانو لوله یکسان هستند. به هر حال، با توجه به محدود بودن طول نانو لوله‌های انتخاب شده در این محاسبات و متفاوت بودن حلقه‌های A، B و C، NICS در مرکز هر یک از این حلقه‌ها با روش GIAO در سطح نظری B3LYP/6-31G محاسبه شده است. مقادیر به دست آمده در برابر کرنش در شکل ۶ رسم شده است.

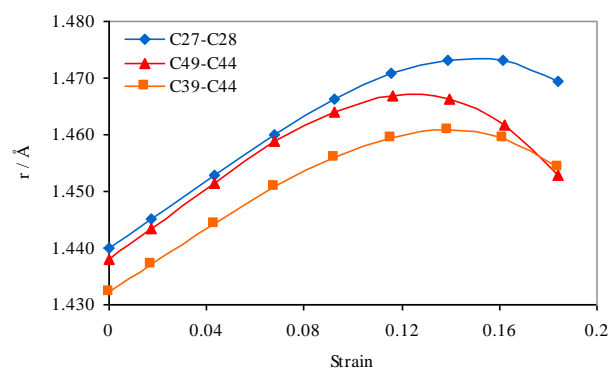
همان طور که از شکل ۶ الف پیداست، مقدار NICS برای نانو لوله (۶,۰) در مرکز حلقه A قبل از کرنش کوچک و منفی است (۱/۹۲-). بنابراین این حلقه قبل از کرنش غیر آروماتیک است. مقدار NICS در مرکز حلقه A با کرنش منفی‌تر می‌شود و در نتیجه آروماتیسسته این حلقه افزایش می‌یابد. با افزایش کرنش و در نزدیکی نقطه شکست، تغییرات NICS کاهش یافته و به مقدار تقریبی ۶/۵ ppm- میل می‌کند.

نمودار NICS محاسبه شده در مرکز حلقه B در برابر کرنش تقریباً مشابه حلقه A است. همان طور که در شکل ۶ الف نیز مشاهده می‌شود، مقدار NICS قبل از کرنش منفی است (۴/۷۷ ppm-). بنابراین این حلقه قبل از کرنش آروماتیک است. مقدار NICS حلقه B قبل از کرنش تقریباً ۲/۵ برابر حلقه A است. مقدار NICS در مرکز این حلقه با کرنش کاهش می‌یابد (منفی‌تر می‌شود)، ولی بر خلاف حلقه A با نزدیک شدن به نقطه شکست، مقدار NICS از یک مینیمم عبور می‌کند. اگرچه در یک نانو لوله بزرگ همه حلقه‌ها تقریباً یکسان هستند، ولی در نانو لوله انتخابی، حلقه B می‌تواند تحت تأثیر اثرات کناره‌ای قرار گیرد. عبور از مینیمم را می‌توان به این اثرات نیز نسبت داد. مینیمم مقدار مربوط به NICS در مرکز این حلقه تقریباً با حلقه A (۶/۵ ppm-) برابر است.

تغییرات مقدار NICS محاسبه شده در مرکز حلقه C بر حسب کرنش برای نانو لوله (۶,۰) تقریباً مشابه حلقه A است. این حلقه نیز همانند حلقه A دیگر، قبل از کرنش غیر آروماتیک است (۲/۴۱ ppm-).



(الف)



(ب)

شکل ۵. تغییرات طول یک نمونه از الف) پیوندهای طولی و ب) پیوندهای محیطی در نانو لوله‌های (۶,۰) ♦، (۷,۰) ▲ و (۸,۰) ■

پیوندهای C28-C40 در نانو لوله (۶,۰)، C44-C30 در نانو لوله (۷,۰) و C44-C60 در نانو لوله (۸,۰) پیوندهای طولی و پیوندهای C27-C28 در نانو لوله (۶,۰)، C49-C44 در نانو لوله (۷,۰) و C39-C44 در نانو لوله (۸,۰) پیوندهای محیطی هستند. همان طور که مشاهده می‌شود، طول پیوندهای طولی با کرنش افزایش می‌یابد، در حالی که در مورد پیوندهای محیطی از یک ماکسیمم عبور می‌کند. همچنین تغییرات طول برای پیوندهای طولی به مراتب بیشتر از پیوندهای محیطی است.

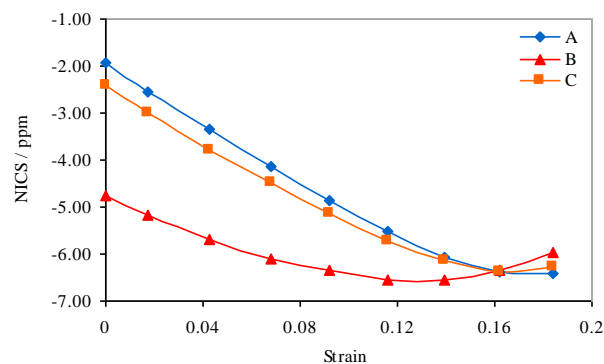
تعمیم است. از طرف دیگر، مقدار حدی در نزدیکی نقطه شکست در هر سه حلقه تقریباً یکسان (۶/۵ ppm-) است.

همان طور که در شکل ۶ ب مشاهده می‌شود، مقدار NICS برای نانو لوله (۷,۰) در مرکز حلقه A قبل از کرنش منفی است (۵/۰۵ ppm-). بنابراین این حلقه قبل از کرنش آروماتیک است. مقدار NICS در مرکز حلقه A با کرنش مثبت‌تر می‌شود و در نتیجه آروماتیسیته این حلقه کاهش می‌یابد. مقدار NICS در کرنش برابر با ۰/۱۴ از یک ماکسیمم عبور می‌کند. با افزایش کرنش و در نزدیکی نقطه شکست، مقدار NICS کاهش یافته و به مقدار تقریبی ۳/۲ ppm- میل می‌کند.

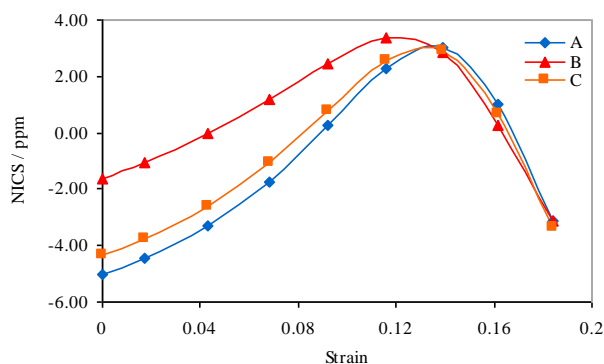
مقدار NICS حلقه A قبل از کرنش تقریباً ۳ برابر حلقه B است. مقدار NICS در مرکز این حلقه با کرنش افزایش می‌یابد (مثبت‌تر می‌شود)، و مانند حلقه A با نزدیک شدن به نقطه شکست، مقدار NICS از یک ماکسیمم عبور می‌کند. مینیمم مقدار مربوط به NICS در مرکز این حلقه تقریباً با حلقه A (۳/۲ ppm- ≈) برابر است.

تغییرات مقدار NICS محاسبه شده در مرکز حلقه C بر حسب کرنش برای نانو لوله (۷,۰) تقریباً مشابه حلقه A است. این حلقه نیز همانند حلقه A، قبل از کرنش آروماتیک است (۴/۳۲ ppm-). قدر مطلق مقدار NICS در مرکز این حلقه قبل از کرنش در مقایسه با حلقه A کوچکتر و از حلقه B بزرگتر است. مقدار NICS در مرکز این حلقه همانند حلقه A با کرنش مثبت‌تر می‌شود و در نتیجه آروماتیسیته این حلقه کاهش می‌یابد. NICS در کرنش برابر با ۰/۱۴ از یک ماکسیمم عبور می‌کند. با افزایش کرنش و در نزدیکی نقطه شکست، تغییرات NICS کاهش یافته و به مقدار تقریبی ۳/۲ ppm- میل می‌کند.

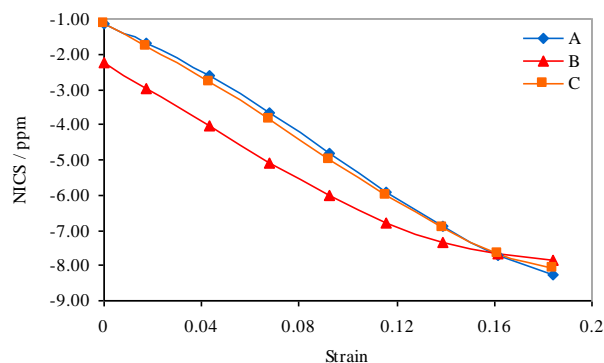
تغییرات NICS برای نانو لوله (۸,۰) بر حسب کرنش در شکل ۶ ج رسم شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، مقدار NICS در مرکز حلقه A قبل از کرنش منفی و کوچک است (۱/۱۶ ppm-). بنابراین این حلقه قبل از کرنش غیر آروماتیک است. مقدار NICS در مرکز حلقه A با کرنش منفی‌تر می‌شود و در نتیجه آروماتیسیته این حلقه افزایش می‌یابد. با افزایش کرنش و در نزدیکی نقطه شکست، تغییرات NICS به مقدار تقریبی ۸/۰ ppm- میل می‌کند و حلقه کاملاً آروماتیک می‌شود.



(الف)



(ب)



(ج)

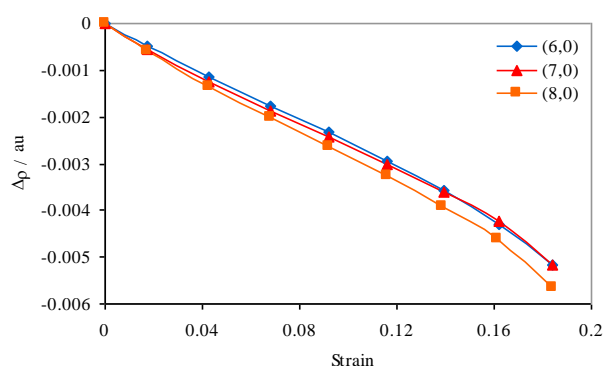
شکل ۶- نمودار تغییرات NICS در مرکز سه حلقه A، B و C در برابر کرنش برای نانو لوله‌های الف) (۶,۰)، ب) (۷,۰) و ج) (۸,۰).

قدر مطلق مقدار NICS در مرکز این حلقه قبل از کرنش نسبت به مقدار مربوط به حلقه A بزرگتر و نسبت به مقدار مربوط به حلقه B کوچکتر است. با فاصله گرفتن از کناره‌ها، مقدار NICS در نانو لوله آزاد بزرگتر شده و آروماتیسیته آن کمتر می‌شود. با توجه به اینکه حلقه A کمتر تحت تأثیر اثرات کناره‌ای است، مقدار به دست آمده برای آن با اطمینان بیشتری به نانو لوله بزرگ قابل

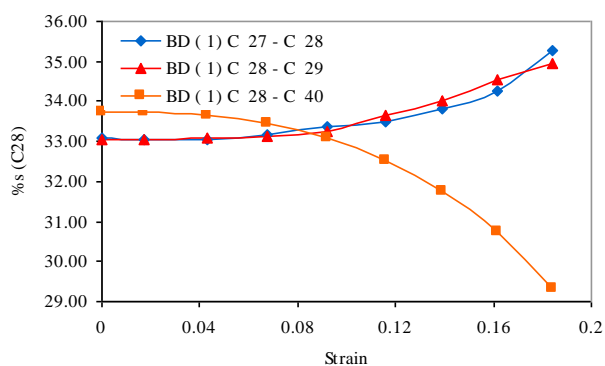
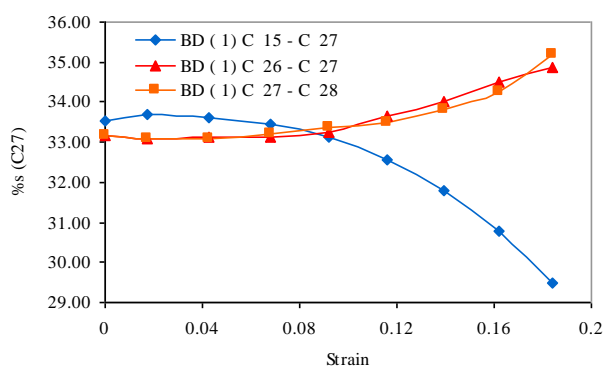
بنابراین یک رابطه منطقی بین آروماتیسیته و چگالی الکترونی و لاپلاسی چگالی الکترونی حلقه وجود ندارد.

### ۳-۴. آنالیز NBO

آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی بر روی برخی از ساختارهای انتخابی بهینه شده با استفاده از توابع موج به دست آمده در سطح B3LYP/6-31G انجام شده است. مقادیر درصد کاراکتر s مربوط به یک نمونه از اوربیتال‌های هیبریدی شرکت کننده در پیوندهای طولی و محیطی (به عنوان مثال برای اتم‌های C27 و C28) در شکل ۸ رسم شده است.



شکل ۷- تغییرات چگالی الکترونی ρ مربوط به نقطه بحرانی حلقه A بر حسب کرنش.

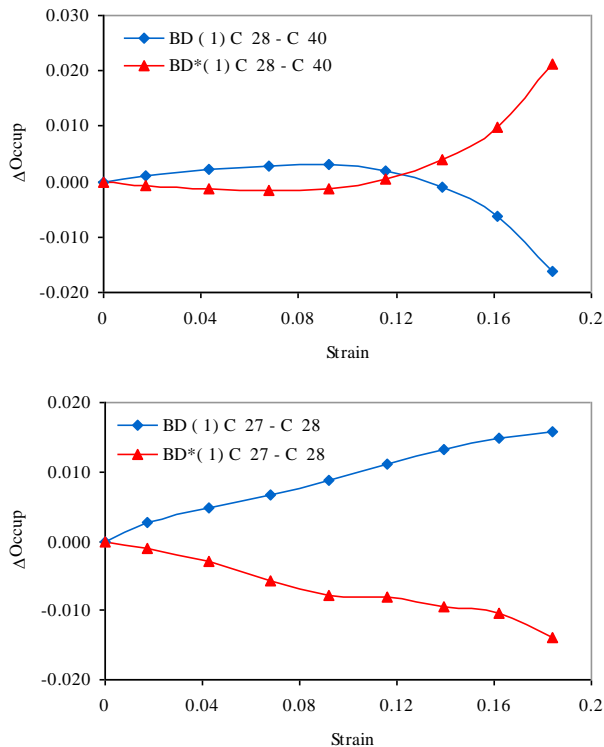


شکل ۸- نمودار تغییرات مقادیر درصد کاراکتر s اتم‌های C27 و C28 برای نانو لوله (۶،۰) بر حسب کرنش.

نمودار NICS محاسبه شده در مرکز حلقه B در برابر کرنش تقریباً مشابه حلقه A است. همان طور که در شکل ۶ ج نیز مشاهده می‌شود، مقدار NICS قبل از کرنش منفی و کوچک است (۲/۲۳ ppm-). بنابراین این حلقه نیز مانند حلقه A قبل از کرنش غیر آروماتیک است. مقدار NICS حلقه B قبل از کرنش تقریباً ۲ برابر حلقه A است. مقدار NICS در مرکز این حلقه با کرنش کاهش و در نتیجه آروماتیسیته آن افزایش می‌یابد. مینیمم مقدار مربوط به NICS در مرکز این حلقه تقریباً با حلقه A (۸/۰ ppm-) برابر است. تغییرات مقدار NICS محاسبه شده در مرکز حلقه C بر حسب کرنش برای نانو لوله (۸،۰) تقریباً مشابه حلقه A است. این حلقه قبل از کرنش غیر آروماتیک است (۱/۱۳ ppm-). مقدار NICS در مرکز این حلقه قبل از کرنش در مقایسه با حلقه A کمتر (مثبت‌تر) و از حلقه B بیشتر است. مقدار NICS در مرکز این حلقه همانند حلقه A با کرنش منفی‌تر می‌شود و در نتیجه آروماتیسیته این حلقه افزایش می‌یابد. با افزایش کرنش و در نزدیکی نقطه شکست، تغییرات NICS کاهش یافته و به مقدار تقریبی ۸/۰ ppm- میل می‌کند.

### ۳-۳. آنالیز AIM

برای برخی از ساختارهای بهینه شده، آنالیز مکان شناسی چگالی الکترونی توسط روش AIM بر روی توابع موج به دست آمده در سطح B3LYP/6-31G انجام شده است. نمودارهای تغییرات چگالی الکترونی مربوط به نقطه بحرانی حلقه A بر حسب کرنش برای سه نانو لوله در شکل ۷ رسم شده است. همان طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود، برای این حلقه مقادیر ρ با کرنش کاهش می‌یابد. نمودارهای تغییرات ρ برای حلقه‌های B و C مشابه با حلقه A است. از طرفی تغییرات این مقادیر در نقطه بحرانی هر سه حلقه تقریباً یکسان است. این مقادیر در مقایسه با NICS به اثرات کناره‌ای کمتر حساس است. برای دو نانو لوله (۶،۰) و (۸،۰)، کاهش NICS (منفی‌تر شدن آن) و افزایش آروماتیسیته با کاهش چگالی الکترونی و لاپلاسی چگالی الکترونی در نقطه بحرانی حلقه همراه است، در حالی که برای نانو لوله (۷،۰) افزایش NICS (مثبت‌تر شدن آن) و کاهش آروماتیسیته با کاهش چگالی الکترونی و لاپلاسی چگالی الکترونی در نقطه بحرانی حلقه همراه است.



شکل ۹- نمودار تغییرات عدد اشغال برای اوربیتال‌های پیوندی  $\sigma_{C27C28}$  و  $\sigma_{C28C40}$  و اوربیتال‌های ضد پیوندی مربوط به آنها بر حسب کرنش.

در نانو لوله‌های زیگزاگ کربنی انرژی با کرنش افزایش می‌یابد و جهش‌های ناگهانی در نمودار انرژی مشاهده نمی‌شود. برای دو نانو لوله (۶,۰) و (۸,۰)، کاهش NICS (منفی‌تر شدن آن) و افزایش آروماتیسیته با کاهش چگالی الکترونی در نقطه بحرانی حلقه همراه است، در حالی که برای نانو لوله (۷,۰) افزایش NICS (مثبت‌تر شدن آن) و کاهش آروماتیسیته با کاهش چگالی الکترونی و لاپلاسی چگالی الکترونی در نقطه بحرانی حلقه همراه است. بنابراین یک رابطه منطقی بین آروماتیسیته و چگالی الکترونی و لاپلاسی چگالی الکترونی حلقه وجود ندارد. مقادیر  $\rho$  بر حسب کرنش برای پیوندهای طولی کاهش می‌یابد و برای پیوندهای محیطی از یک مینیمم عبور می‌کند. نتایج آنالیز NBO شامل درصد کاراکتر s، جمعیت اوربیتال‌های پیوندی و ضد پیوندی و انرژی برهمکنش‌های دهنده-گیرنده با پارامترهای ساختاری همخوانی دارد.

همان طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود، درصد کاراکتر s هر دو اتم در اوربیتال‌های هیبریدی شرکت کننده در پیوندهای محیطی با کرنش افزایش می‌یابد، در حالی که درصد کاراکتر s آنها در اوربیتال‌های هیبریدی شرکت کننده در پیوندهای طولی کاهش می‌یابد.

با توجه به افزایش شدیدتر طول پیوندهای طولی نسبت به طول پیوندهای محیطی، کاهش درصد کاراکتر s (که نسبت به سایر توابع کمتر نفوذی است) برای اوربیتال‌های هیبریدی شرکت کننده در پیوندهای طولی منطقی به نظر می‌رسد. این کاهش باعث می‌شود که علی‌رغم افزایش ناچیز در طول پیوندهای محیطی، درصد کاراکتر s در اوربیتال‌های هیبریدی شرکت کننده در اوربیتال‌های پیوندی آنها افزایش یابد.

همچنین نمودار تغییرات عدد اشغال بر حسب کرنش برای اوربیتال‌های پیوندی  $\sigma_{C27C28}$  و  $\sigma_{C28C40}$  و اوربیتال‌های ضد پیوندی مربوط به آنها در شکل ۹ رسم شده است. همان گونه که از شکل پیداست، جمعیت اوربیتال‌های پیوندی مربوط به پیوندهای محیطی با کرنش افزایش و جمعیت اوربیتال‌های ضد پیوندی این پیوندها کاهش می‌یابد، در حالی که جمعیت اوربیتال‌های پیوندی پیوندهای طولی با کرنش کاهش و جمعیت اوربیتال‌های ضد پیوندی این پیوندها افزایش می‌یابد. بنابراین با بلندتر شدن نانو لوله و افزایش طول پیوندهای طولی و کاهش درصد کاراکتر s اوربیتال‌های هیبریدی، جمعیت اوربیتال‌های پیوندی مربوط به پیوندهای طولی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، با افزایش درصد کاراکتر s اوربیتال‌های هیبریدی، جمعیت اوربیتال‌های پیوندی مربوط به پیوندهای محیطی افزایش می‌یابد (اگرچه طول این پیوندها هم اندکی افزایش می‌یابد). در این دسته از اوربیتال‌های پیوندی و ضد پیوندی، کاهش جمعیت پیوندی با افزایش جمعیت ضد پیوندی همراه است و بر عکس.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تغییر بعضی از خواص فیزیکی و شیمیایی نانو لوله‌های کربنی زیگزاگ در حین کرنش توسط روش‌های محاسباتی از اساس مورد مطالعه قرار گرفته است.



- [11] B.I. Yakobson, C.J. Brabec and J. Bernholc, Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response, *Phys. Rev. Lett.*, 76 (1996) 2511.
- [12] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen and J.M. Gibson, Exceptionally high young's modulus observed for individual nanotubes, *Nature*, 381 (1996) 678.
- [13] R.F.W. Bader, Atoms in molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, (1990).
- [14] P.V.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, V.E. Hommes and J.R. Nicolaas, Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 6317-.
- [15] Z. Chen, C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta and P.V.R. Schleyer, Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 3842.
- [16] M.J. Frisch, et al., Gaussian 98, Gaussian 98 Inc., Pittsburgh, PA, (1998).
- [17] M.J. Frisch, et al., Gaussian 03 (Revision B.03), Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, (2003)
- [18] K. Wolinski, J.F. Hinto and P. Pulay, Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8251.
- [19] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, AIM2000 - A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 545.
- [20] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter and F. Weinhold, NBO Version 3.1.

## ۵. مراجع

- [1] Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita and T. Hayashi, Interlayer spacing in carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.*, 48, (1993) 1907.
- [2] O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez and S.H. Glarum, Defects in carbon nanostructures, *Science*, 263 (1994) 1744.
- [3] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski and S. Jin, Large current density from carbon nanotube field emitters, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 873.
- [4] P. Avouris, Carbon nanotube electronics, *Chem. Phys.*, 281 (2002) 429.
- [5] www.nano.ir
- [6] P.L. McEuen, M.S. Fuhrer and H. Park, Single-Walled Carbon Nanotubes Electronics, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 1, (2002) 78.
- [7] A.C. Dillon, T. Gennett, J.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla and M.J. Heben, Optimization of Single-Wall Nanotube Synthesis for Hydrogen Storage, *National Renewable Energy Laboratory*, 141 (2001) 91.
- [8] S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis and R.C. Haddon, Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 1105.
- [9] T. Dumitrica, M. Hua, B.I. Yakobson and Symmetry-, time-, and temperature-dependent strength of carbon nanotubes, *PNAS*, 103 (2006) 6105.
- [10] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti and J. Bernholc, Structural flexibility of carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 2089.