



مطالعه‌ی نظری پاسخ نانو ساختارهای [۵] استافان و آنالوگ پلی این مربوطه به کشش

علی ابراهیمی*، مصطفی حبیبی خراسانی، صوفیا بزی

دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۱۰/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۱۱/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱۱/۱۶

چکیده

در این تحقیق، چگونگی تغییر پارامترهای ساختاری، انرژی و ساختار الکترونی برای دو نانوساختار [۵] استافان و پلی این و شباهت‌ها و تفاوت‌های رفتاری آنها در برابر کشش بررسی شده است. مهمترین اختلاف ساختاری این است که پیوند سه گانه در نانوساختار پلی این با سه گروه CH_2 در نانوساختار [۵] استافان جایگزین شده است. این اختلاف با اختلاف در هیبریداسیون و دافعه فضایی در دو نانوساختار همراه است. همه ساختارها توسط نرم افزار گاوسین ۹۸ در سطوح HF/6-31G(d,p) و B3LYP/6-31G(d,p) بهینه شده اند. تحلیل جمعیت توسط روش‌های اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) روی توابع موج به دست آمده در سطح محاسباتی B3LYP/6-31G(d,p) انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که حساسیت [۵] استافان در برابر کشش نسبت به پلی این به طور جزئی کمتر است. عدم استقرار ابر الکترونی مربوط به پیوندهای π در نانو ساختار پلی این تا حدودی باعث تقویت پیوندهای ساده می‌شود. بنابراین، مقاومت پلی این در برابر کشش بیشتر است و شکست در کشش‌های بالاتری اتفاق می‌افتد.

واژه‌های کلیدی: [۵] استافان، پلی این، کشش، خمش، آنالیز NBO.

۱. مقدمه

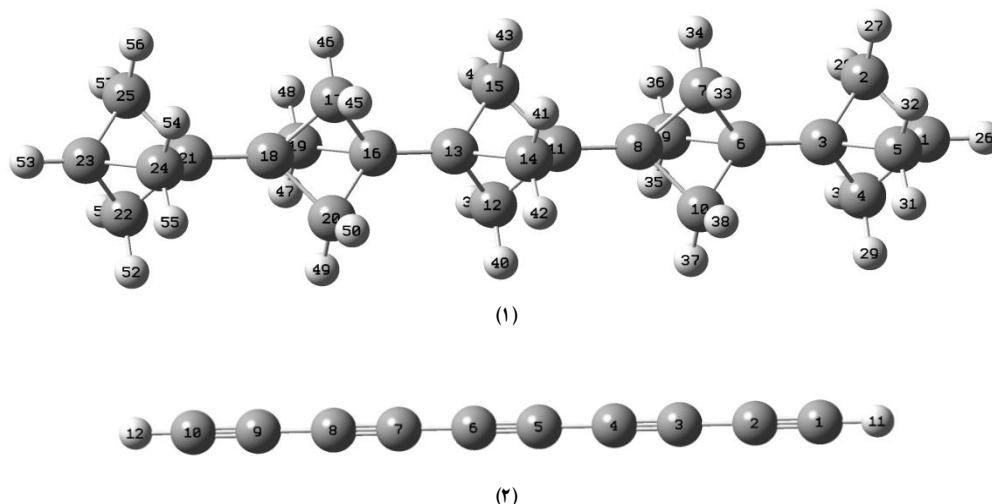
پلی ان و استافان در تولید نانو ساختارها استفاده می‌شود. استافان‌ها اولین بار از پلیمریزاسیون [۱.۱.۱] پروپیلین به دست آمده‌اند [۷]. واحد های ساختاری آنها $[-\text{C}\equiv(-\text{CH}_2-)_3\text{C}\equiv-]$ روی یک خط راست قرار می‌گیرند. این ویژگی باعث شده است که آنها همچون میله‌هایی سخت در سنتز انواع نانو ساختارها استفاده شوند [۷-۱۰].

به دلیل کاربرد روز افزون نانو ساختارها در زمینه‌های مختلف، مطالعه‌ی آنها اهمیت بسزایی یافته است [۶-۱]. از طرف دیگر، رشد سریع نانو تکنولوژی باعث شده تا توجه زیادی به خواص مولکولهای سازنده‌ی آنها در سطح نانو/مولکولی بشود. از مفتول‌های مولکولی

* عهده دار مکاتبات: علی ابراهیمی

نشانی: زاهدان - دانشگاه سیستان و بلوچستان - دانشکده علوم - گروه شیمی

تلفن: ۰۵۴۱-۲۴۳۵۹۶۶ و ۰۵۴۱-۲۴۴۶۵۶۵، پست الکترونیک: E-mail: ebrahimi@hamoon.usb.ac.ir



شکل ۱- نانو ساختارهای (۱) [۵] استافان (۲) پلی این.

روش B3LYP با همان مجموعه پایه بهینه شده است. تحلیل جمعیت با روش اوربیتال پیوندی طبیعی (natural bond orbital) (NBO) روی توابع موج به دست آمده در این سطح انجام شده است.

۳. بحث و بررسی نتایج

۳-۱. مقادیر انرژی

تغییرات انرژی در برابر کشش برای دو نانو ساختار در (شکل ۲) نشان داده شده است. در (شکل ۲، الف) تغییرات انرژی در برابر کشش $\Delta E = E_i - E_0$ که E_i انرژی نانو ساختار در هر فاصله و E_0 انرژی نانو ساختار در فاصله ی تعادلی است) و در (شکل ۲، ب) نسبت اختلاف انرژی به اختلاف کشش دو مرحله متوالی بر حسب کشش (strain) در نقطه اول رسم شده است. همان طور که از این دو شکل پیداست، شیب تغییرات انرژی در برابر کشش برای نانو ساختار ۲ به طور جزئی بیشتر از ۱ است (شکل ۲، الف). همچنین افزایش شیب تغییرات در ۲ بیش از ۱ است (شکل ۲، ب). نقطه شکست در (شکل ۲) با پیکان نشان داده شده است. اگر چه مشاهده نقطه شکست از روی این نمودار کار دشواری نیست، ولی با انتخاب ساختارهای مختلف در کشش های بالا و افزایش طول پیوند های مختلف که احتمال شکست از آن نقطه بیشتر بود (به میزان 0.1 \AA)، محل شکست مشخص و کشش مربوط

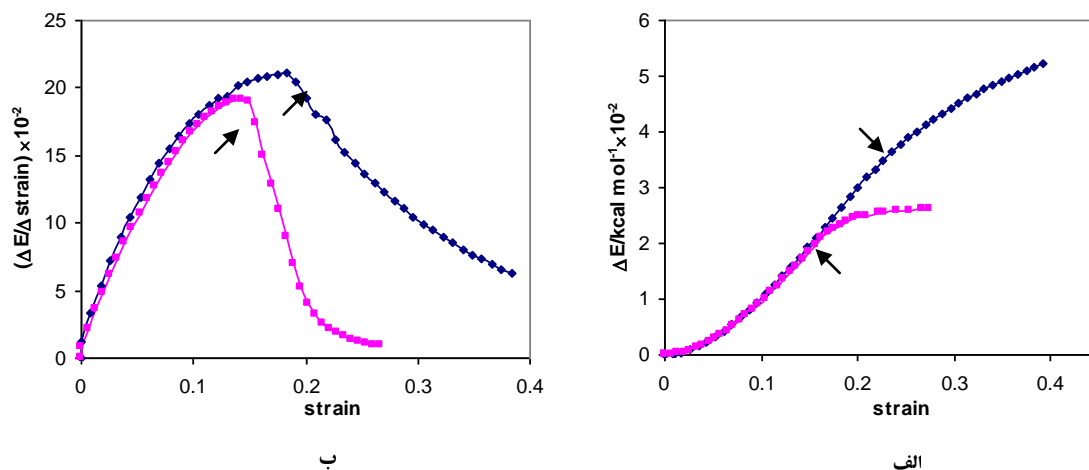
یکدیگر مقایسه شده است. برای این منظور تغییرات ایجاد شده در ساختار هندسی، انرژی و ساختار الکترونی آنها در حین کشش مورد بررسی قرار گرفته است.

مقایسه ی دو نانو ساختار نشان می دهد که از جایگزین کردن هر یک از پیوند های سه گانه در ۲ با گروه های $-\text{CH}_2-$ نانو ساختار ۱ به دست می آید. از مهمترین اختلافات این دو نانو ساختار، نوع هیبریداسیون اتم های کربن و وجود زوایای ایجاد شده در داخل حلقه در ساختار ۱ و همچنین اندازه ی سطح مقطع آنها است. در این تحقیق تأثیر این اختلافات بر رفتار آنها در برابر کشش بررسی شده است.

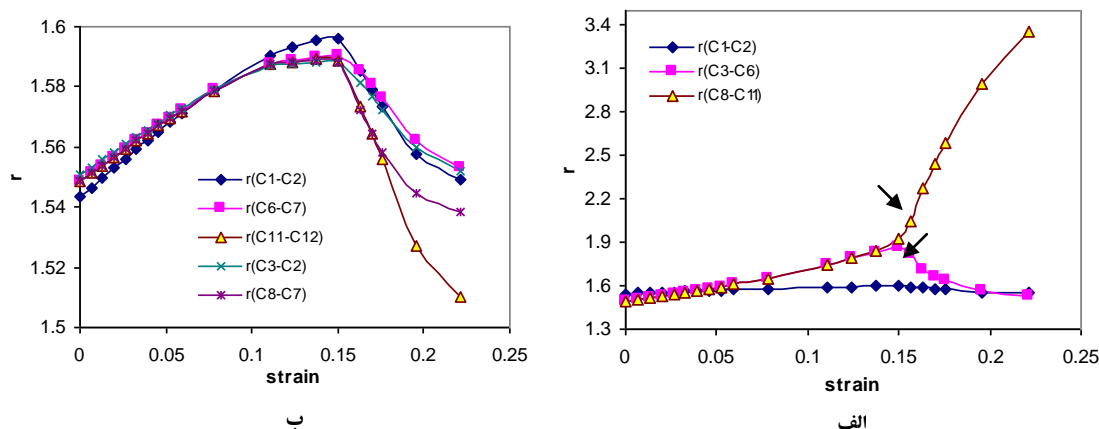
۲. روش های محاسباتی

همه محاسبات توسط نرم افزار گاوسین ۹۸ (Gaussian 98) [۱۱] با روش های HF و B3LYP [۱۲] توسط مجموعه پایه 6-31G(d,p) [۱۳] انجام شده است.

برای اعمال کشش، ابتدا نانو ساختارها در سطح HF/6-31G(d,p) بهینه شده اند. سپس فاصله بین دو اتم کربن انتهایی به تدریج افزایش یافته است. در هر مرحله فاصله به میزان 0.1 \AA بزرگتر شده و ساختارهای به دست آمده با ثابت نگه داشتن این فاصله بهینه شده اند. از بین ساختارهای به دست آمده تعدادی انتخاب شده و با قید ثابت نگه داشتن فاصله کربن های انتهایی با



شکل ۲- (الف) تغییرات انرژی و (ب) تغییرات $\Delta E/\Delta s$ (اختلاف انرژی به اختلاف کشش در دو مرحله ی متوالی) در برابر کشش برای ساختارهای ۱ (■) و ۲ (◆). پیکان ها نشان دهنده ی نقاط شکست هستند.



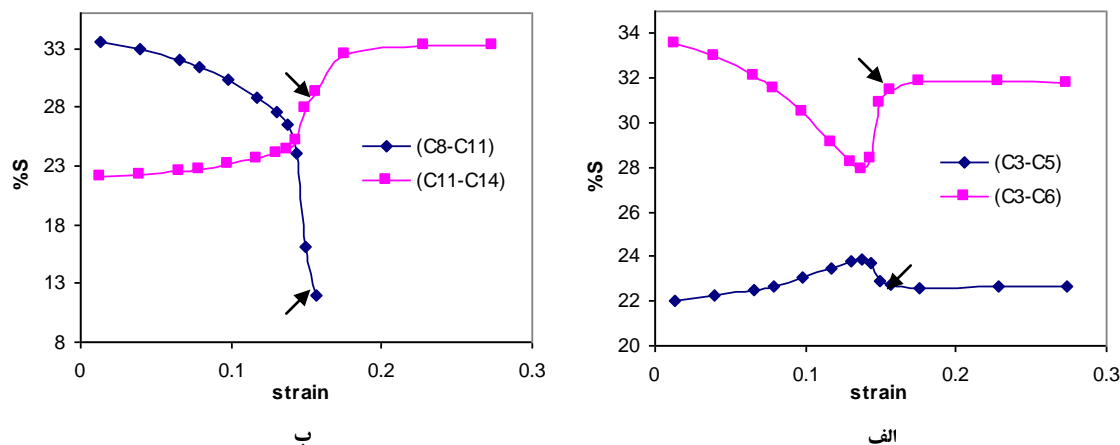
شکل ۳- تغییرات طول پیوندهای (الف) داخل حلقه و بین حلقه ای (ب) داخل حلقه در برابر کشش در نانو ساختار ۱ بر حسب Å.

اگر چه تغییرات پیوندهای داخل حلقه کوچک است ($\sim 0.06 \text{ \AA}$) از شروع کشش تا نقطه شکست) ولی همان طور که در نمودارهای بزرگ شده ی آن در (شکل-۳، ب) مشاهده می شود، با نزدیکتر شدن به حلقه های میانی نانو ساختار، تغییرات آن افزایش می یابد. همچنین، منحنی تغییرات طول این پیوندها، همانند منحنی مربوط به پیوند C3C6 از یک ماکزیمم عبور می کند (مربوط به نقطه شکست) در صورتی که طول پیوند C8C11 بعد از عبور از یک شیب ملایم، با شیبی تند افزایش می یابد. ابتدای ناحیه ی شیب تند، نقطه ی شکست را نشان می دهد، در حقیقت شکست در این

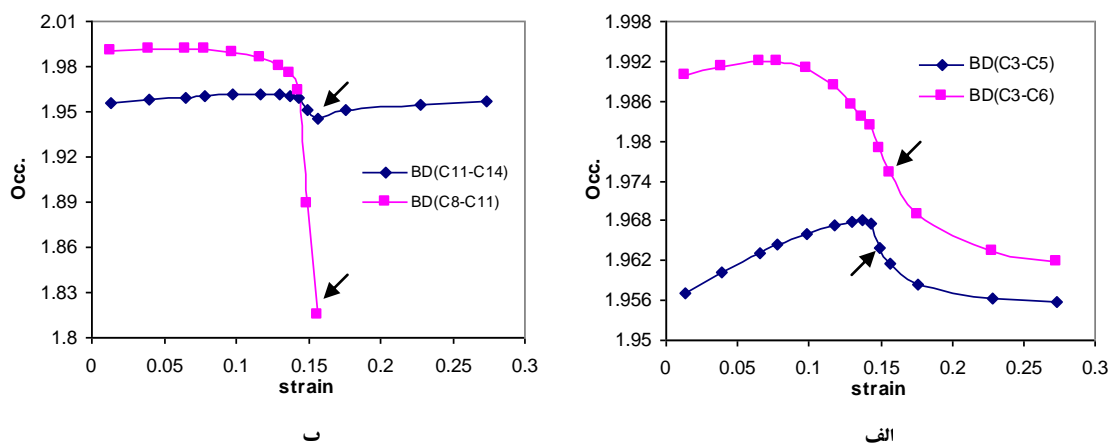
به آن 0.156 برای ۱ و 0.217 برای ۲ به دست آمد.

اگر چه شیب تغییرات انرژی در برابر کشش (که ما از آن به عنوان حساسیت در برابر کشش نام می بریم) برای ۲ به طور جزئی بیشتر است، شکست برای ۲ در کشش های بالاتر رخ می دهد (که ما از آن به عنوان بالاتر بودن مقاومت نام می بریم) (شکل-۲، ب).

همان طور که در (شکل-۳، الف) نشان داده شده است، تغییرات طول پیوندهای C3C6 و C8C11 بیش از سایر پیوندها است. این دو پیوند ساختارهای چند حلقه ای را به هم وصل می کنند و سایر پیوندها، ساختارهای چند حلقه ای را می سازند.



شکل ۴- تغییرات درصد خصلت s مربوط به اوربیتال های هیبریدی روی (الف) C3 و (ب) C11 در برابر کشش برای نانو ساختار ۱. پیکان ها نقطه شکست را نشان می دهند.



شکل ۵- تغییرات جمعیت اوربیتال های پیوندی در برابر کشش برای نانو ساختار ۱. پیکان ها نقاط شکست را نشان می دهند.

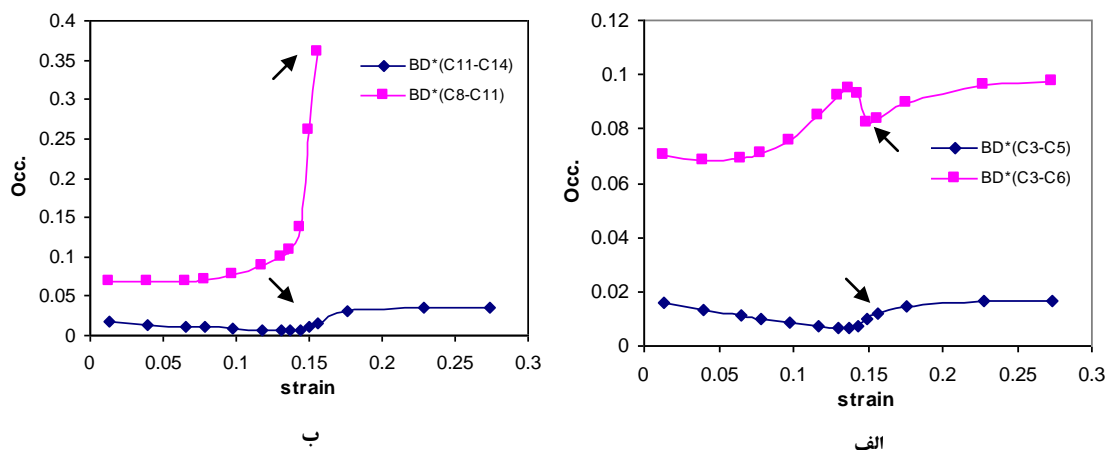
کاهش می یابد، حال آنکه این درصد برای اوربیتال های هیبریدی شرکت کننده در پیوندهای داخل حلقه (C3C5) افزایش می یابد. با افزایش طول پیوندهای بین حلقه ای و کشیده تر شدن اوربیتال های هیبریدی، درصد خصلت s مربوط به اوربیتال های هیبریدی آن پیوندها کاهش می یابد. با این کاهش، درصد خصلت s مربوط به اوربیتال های هیبریدی روی این اتم ها که در پیوندهای درون حلقه شرکت می کنند افزایش می یابد، اگرچه طول این پیوندها اندکی افزایش می یابد. از آنجایی که اوربیتال های هیبریدی بین حلقه ای در راستای کشش جهت یابی کرده اند، تاثیر کشش بر آن ها بیشتر بوده و افزایش طول پیوند و کاهش درصد کارکتر s در آن شدیدتر است. این تغییر باعث افزایش درصد خصلت s روی سایر

پیوند رخ می دهد.

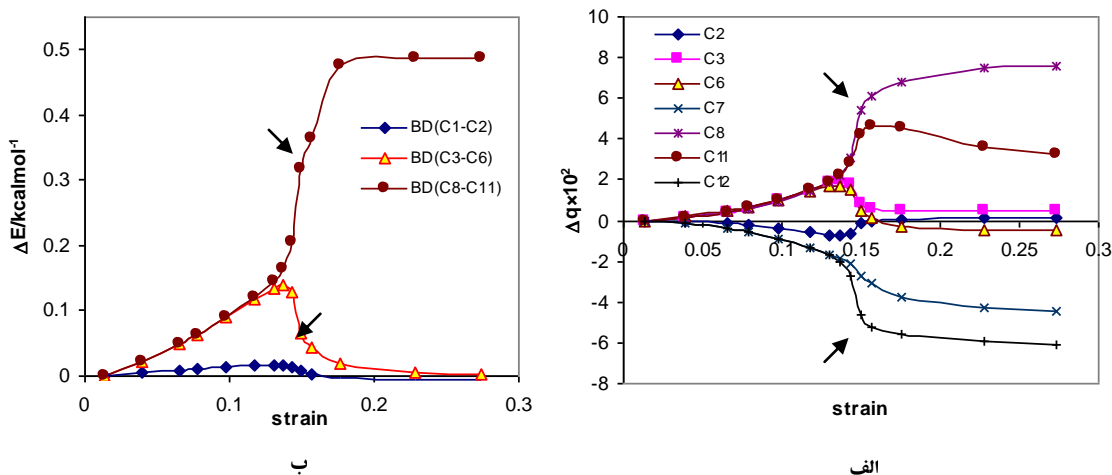
۳-۲. تحلیل اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBO)

محاسبات NBO برای همه ساختارهای تحت کشش بهینه شده در سطح B3LYP/6-31G(d,p) روی توابع موج به دست آمده در همین سطح محاسباتی انجام شده است. در (شکل-۴) تغییرات درصد خصلت s برای اوربیتال های هیبریدی روی اتم های C11 و C3 در برابر کشش رسم شده است (برای شماره گذاری به (شکل-۱) مراجعه شود).

درصد خصلت s برای اوربیتال های هیبریدی C3 شرکت کننده در اتصال ساختارهای حلقه ای به یکدیگر (C3C6) با کشش



شکل ۶- تغییرات جمعیت اوربیتال های ضد پیوندی در برابر کشش برای نانو ساختار ۱. پیکان ها نقاط شکست را نشان می دهند.



شکل ۷- تغییرات (الف) بار طبیعی روی اتم های کربن (ب) انرژی اوربیتال های پیوندی در برابر کشش برای نانو ساختار ۱. پیکان ها نقطه شکست را نشان می دهند.

که با تغییرات طول پیوندها کاملاً سازگار است (شکل ۶-). تغییر بار طبیعی روی اتم های کربن محاسبه شده در سطح B3LYP/6-31G(d,p) در نمودارهای (شکل ۷-، الف) نشان داده شده است. مقدار بار طبیعی روی همه ی اتم های کربن قبل از کشش منفی است. با کشش بار منفی روی اتم های C8، C6، C3 و C11 (که در پیوندهای بین حلقه ای شرکت می کنند) کاهش می یابد، حال آنکه برای اتم های کربن درون حلقه (روی پل ها، اتم های کربنی که با دو اتم هیدروژن پیوند دارند) بار منفی افزایش می یابد.

با طویل تر شدن پیوندهای بین حلقه ای و کاهش قدرت پیوند،

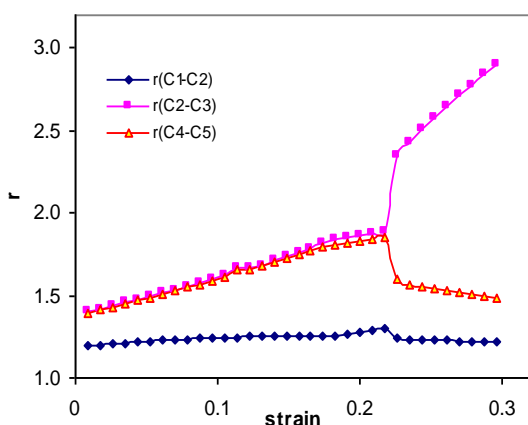
اوربیتال های هیبریدی مربوط به این اتم ها می شود، علی رغم اینکه طول آن پیوندها اندکی افزایش می یابد.

همانند تغییرات درصد خصلت s، تغییرات جمعیت اوربیتال های پیوندی درون حلقه ای تحت تاثیر تغییرات جمعیت اوربیتال های پیوندی بین حلقه ای است. با افزایش طول پیوندهای بین حلقه ای، جمعیت اوربیتال های پیوندی طبیعی مربوط به آن ها کاهش می یابد. این کاهش باعث افزایش جمعیت اوربیتال های پیوندی درون حلقه ای می شود، علیرغم اینکه طول آن ها نیز اندکی افزایش می یابد (شکل ۵-). جمعیت اوربیتال های ضد پیوندی، برای بین حلقه ای افزایش و برای درون حلقه ای کاهش می یابد

بزرگتری می شوند و شکست در این پیوندها اتفاق می افتد.

۳-۳. پارامترهای ساختاری (ساختار ۲)

همانند ساختار ۱، تغییرات طول پیوندهای مختلف بر حسب تغییرات طول نانو ساختار ۲ در (شکل ۸) رسم شده است. با کشش طول همه پیوندها افزایش می یابد، اما این افزایش برای پیوندهای ساده با سرعت بیشتری رخ می دهد به طوری که می توان از تغییرات طول پیوندهای سه گانه در برابر پیوندهای ساده چشمپوشی کرد (برای شماره گذاری (شکل ۱) را ببینید). همانطور که در این شکل مشاهده می شود، تغییرات طول پیوندهای C2C3 و C4C5 بیش از سایر پیوندها است. از این شکل پیداست که شکست از محل پیوند C2C3 اتفاق می افتد. تغییرات طول پیوندهای سه گانه C3C4 و C5C6 مشابه پیوند C1C2 است.



شکل ۸- تغییرات طول پیوند (Å) در برابر کشش برای نانو ساختار ۲. پیکان نقطه شکست را نشان می دهد

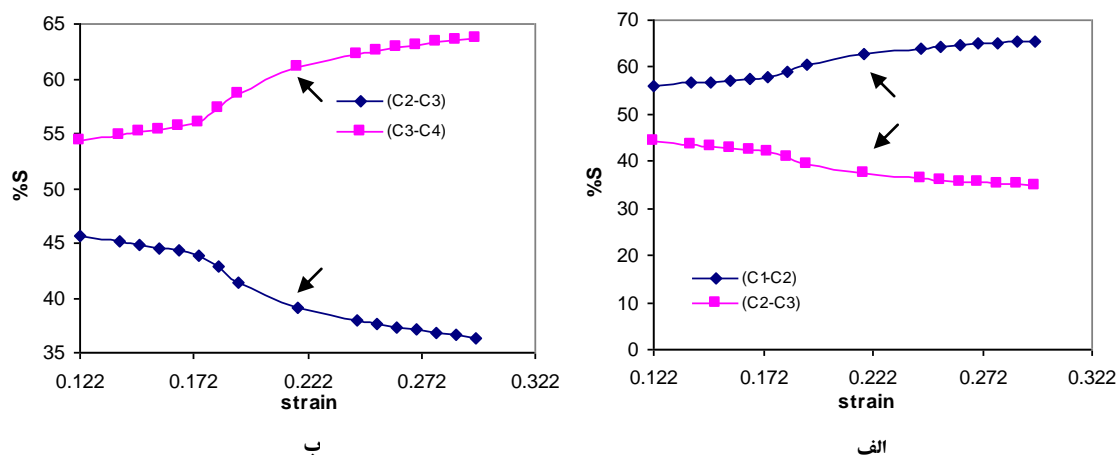
۳-۴. تحلیل اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBO)

محاسبات NBO برای همه ساختارهای به دست آمده از افزایش طول نانو ساختار روی توابع موج به دست آمده در سطح B3LYP/6-31G(d,p) انجام شده است. در (شکل های ۹-۱۰) تغییرات درصد خصلت s اوربیتال های هیبریدی مربوط به پیوندهای σ روی اتم های مختلف در نانو ساختار ۲ بر حسب کشش رسم شده است. محل شکست با پیکان مشخص شده است. این نمودارها نشان می دهند که درصد خصلت s اوربیتال های

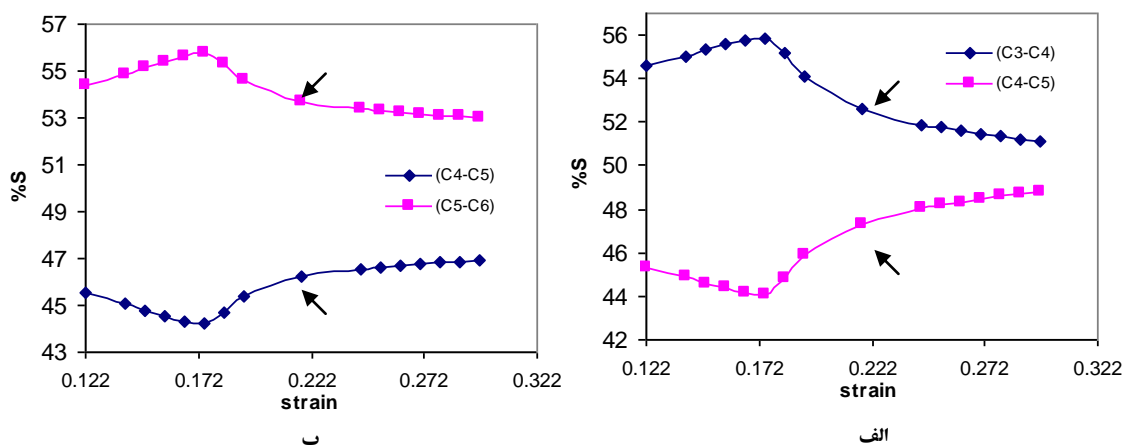
ابر الکترونی مربوط به آن ها به داخل حلقه کشیده می شود (اتم های هیدروژن مربوط به گروه های -CH₂- تمایل این اتم های کربن را برای افزایش سهم آنها از ابر الکترونی پیوندهای درون حلقه ای افزایش می دهد)، بنابراین کاهش بار منفی اتم هایی که خارج از پل ها هستند با افزایش بار منفی اتم های کربن پل همراه می شود. هر چه از کناره های ساختار به بخش های داخلی می رویم، تغییرات بار روی اتم ها افزایش می یابد (شکل ۷-الف را ببینید) که با نزدیک تر شدن به مرکز شکست کاملاً سازگار است.

دیاگرام تغییرات انرژی اوربیتال های پیوندی طبیعی بر حسب کشش در (شکل ۷-ب) رسم شده است. این نمودارها با نمودارهای مربوط به تغییرات طول پیوند (شکل ۳-الف) کاملاً سازگار است. با توجه به این شکل تغییر انرژی برای پیوندهای داخل حلقه، در مقایسه با تغییرات انرژی پیوندهای بین حلقه ای، کوچک است. بنابراین پیوندهای بین حلقه ای در عمل کشش بیشتر تحت تاثیر هستند و فشار ناشی از کشش بر روی این پیوندها شدیدتر است، بنابراین پیوندهای خارج از حلقه مستعد شکستن هستند و با کشش با سرعت بیشتری تضعیف می شوند. این نتایج کاملاً مشابه نتایج به دست آمده از بررسی تغییرات طول پیوندها است.

بررسی طول پیوندها، درصد خصلت s اوربیتال های پیوندی، جمعیت اوربیتال های پیوندی، بار روی اتم های کربن و انرژی اوربیتال های پیوندی نشان می دهد که فشار ناشی از کشش بر روی پیوندهای بین حلقه ای بیش از پیوندهای داخل حلقه است. کمتر بودن تغییرات این خواص برای اتم ها و پیوندهای داخل حلقه نسبت به آنهایی که حلقه ها را به هم وصل می کنند، می تواند به زوایای بخش های حلقوی ساختار برگردد. این زوایا می توانند انعطاف پذیری مولکول را در برابر فشار ناشی از کشش افزایش دهند و به گونه ای عمل کنند که فشار ناشی از کشش برای پیوندهای داخل حلقه کاهش یابد. پیوندهای بین حلقه ای در راستای کشش قرار دارند و علی رغم اینکه در ساختارهای تعادلی (در غیاب کشش) نسبت به پیوندهای داخل حلقه قوی ترند، بیشتر تحت تاثیر قرار می گیرند و طی کشش متحمل تغییرات بزرگتری



شکل ۹- تغییرات درصد خصلت s مربوط به اوربیتال های هیبریدی روی (الف) C2 و (ب) C3 در برابر کشش برای نانو ساختار ۲.



شکل ۱۰- تغییرات درصد خصلت s مربوط به اوربیتال های هیبریدی روی (الف) C4 و (ب) C5 در برابر کشش در نانو ساختار ۲.

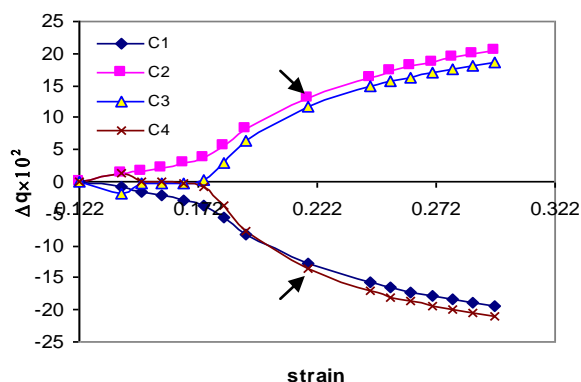
اوربیتال های پیوندی پیوندهای ساده است. در ساختار تعادلی (در غیاب کشش)، جمعیت اوربیتال های پیوندی نوع σ در پیوند سه گانه بیشتر از پیوند ساده بوده با کشش جمعیت اوربیتال های پیوندی σ و π تغییر می کند که این تغییرات برای پیوندهای π شدیدتر است. تا قبل از شکست جمعیت اوربیتال های پیوندی σ اندکی افزایش می یابد و در نزدیکی شکست از یک ماکزیمم عبور می کند. در نزدیکی شکست سرعت تغییرات برای σ پیوند ساده شدیدتر می شود. از طرف دیگر، با کشش جمعیت اوربیتال های پیوندی π افزایش می یابد. بنابراین در کشش جمعیت اوربیتال های پیوندی σ ساده به طرف اوربیتال های پیوندی π کشیده می شود. تغییرات برای همه ی اوربیتال های پیوندی

هیبریدی با افزایش کشش تا قبل از شکست در پیوندهای ساده کاهش می یابد و در پیوندهای سه گانه افزایش می یابد. به عبارت دیگر اوربیتال های s اتم های کربن بیشتر در تشکیل پیوندهای سه گانه شرکت می کنند. کاهش درصد خصلت s با کاهش قدرت پیوند همراه است. استحکام پیوندهای ساده از پیوندهای سه گانه کمتر است، بنابراین پیوندهای ساده بیشتر تحت تاثیر کشش قرار می گیرند و تغییرات طول پیوند برای آن ها بیشتر است (شکل ۸- را ببینید). با تضعیف این پیوندها، درصد خصلت s اوربیتال های هیبریدی اتم های شرکت کننده در این پیوندها کاهش می یابد. همانند تغییرات درصد خصلت s، تغییرات جمعیت اوربیتال های پیوندی مربوط به پیوندهای سه گانه تحت تاثیر تغییرات جمعیت

(شکل-۱۲) تغییرات انرژی اوربیتال های پیوندی را بر حسب کشش نشان می دهد. این نمودارها با نمودارهای مربوط به تغییرات طول پیوند (شکل-۸) سازگار هستند. با توجه به (شکل-۱۲) تغییرات انرژی برای اوربیتال های پیوندی ساده، در مقایسه با تغییرات انرژی اوربیتال های پیوندی سه گانه از نوع σ قابل توجه است. بنابراین پیوندهای ساده در عمل کشش بیشتر تحت تاثیر قرار می گیرند و فشار ناشی از کشش بر روی این پیوندها شدیدتر است، به طوری که پیوندهای ساده که مستعد شکستن هستند با کشش با سرعت بیشتری تضعیف می شوند. این نتیجه با نتایج به دست آمده از بررسی تغییرات طول پیوند (شکل-۸) کاملاً سازگار است.

بررسی طول پیوندها، درصد خصلت s اوربیتال های پیوندی، جمعیت اوربیتال های پیوندی، بار روی اتم ها و انرژی اوربیتال های پیوندی نشان می دهد که فشار ناشی از کشش بر روی پیوندهای ساده بیش از پیوندهای سه گانه است.

نمودار تغییرات جمعیت اوربیتال های ضد پیوندی مربوط به پیوندهایی که شکست در آنها اتفاق افتاده است بر حسب کشش در (شکل-۱۳) رسم شده است. همانطور که از شکل پیداست، با افزایش کشش جمعیت اوربیتال های ضد پیوندی در هر دو نانو ساختار افزایش می یابد و شیب این تغییرات در نانو ساختار ۱ بیشتر از نانو ساختار ۲ است. بنابراین پیوند C8C11 در نانو ساختار ۱ بیشتر تضعیف شده و باعث می شود که این پیوند در کشش های پایین تری شکسته شود.



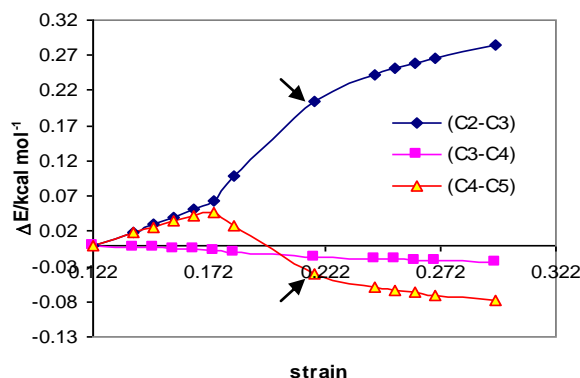
شکل ۱۱- تغییرات بار طبیعی روی اتم های C1، C2، C3 و C4 در برابر کشش در نانو ساختار ۲. پیکان ها نشان دهنده ی نقطه شکست هستند.

روند مشابهی را طی می کند. با رفتن به مرکز ساختار، اختلاف سرعت تغییرات جمعیت اوربیتال های پیوندی σ در پیوند ساده و سه گانه بیشتر می شود، به طوری که شیب تغییرات افزایش اولیه برای پیوند سه گانه بیشتر است. تغییرات جمعیت اوربیتال های پیوندی π مربوط به پیوندهای سه گانه، برای پیوند سه گانه انتهایی در بازه ی ۲/۰۰-۱/۹۵ و برای بقیه در بازه ی ۱/۹۵-۱/۹۲ است.

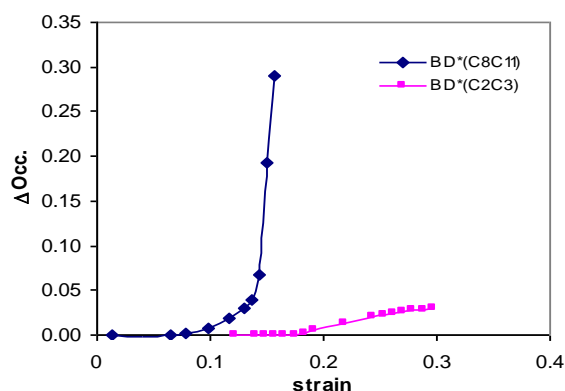
جمعیت اوربیتال های ضد پیوندی σ^* مربوط به پیوندهای ساده در شروع کشش تقریباً ثابت و با نزدیک شدن به نقطه شکست به سرعت افزایش می یابد. در σ^* های مربوط به پیوندهای سه گانه، در ابتدا با کشش، جمعیت اندکی کاهش و سپس با نزدیک شدن به نقطه شکست با سرعت افزایش می یابد. به عبارت دیگر از یک مینیمم عبور می کند.

تغییرات جمعیت π^* ، به استثنای پیوند سه گانه کناری، با عبور از یک مینیمم در نزدیکی شکست به سرعت افزایش می یابد. برای پیوندهای کناری جمعیت اوربیتال های π^* تغییرات منظم کاهش پیوسته را نشان می دهد که به تدریج در نزدیکی شکست سرعت تغییرات کاهش می یابد.

تغییرات بار طبیعی روی اتم های کربن محاسبه شده در سطح B3LYP/6-31G(d,p) در نمودارهای (شکل-۱۱) نشان داده شده است. مقدار بار طبیعی روی همه اتم های کربن قبل از کشش منفی است. با کشش بار منفی روی اتم های کربن C2 و C3 کاهش می یابد (یادآوری می شود که شکست از پیوند C2C3 رخ می دهد). در حالت تعادل (در غیاب کشش) بار منفی روی اتم کربن C1 بزرگتر از بقیه اتم ها است که با توجه به اتصال آن به اتم الکتروپوزیو H قابل پیش بینی است. به نظر می رسد با کشش و تضعیف پیوند C2C3، چگالی ابر الکترونی آن بیشتر به سمت C1 و C4 کشیده می شود و بار منفی روی اتم های C2 و C3 کاهش می یابد و بار آنها به سمت مقادیر مثبت جا به جا می شود، چون C5 و C6 از محل شکست دور هستند کمتر تحت تاثیر قرار می گیرند و تغییرات بار برای آنها ناچیز است به طوری که از تغییرات بار آنها صرف نظر می شود.



شکل ۱۲- تغییرات انرژی در برابر کشش برای پیوندهای ساده C2C3 و C4C5 و پیوند سی C3C4 در نانو ساختار ۲.



شکل ۱۳- تغییرات جمعیت اوربیتال های ضد پیوندی برای نانو ساختار ۱ (■) و ۲ (◆) در مقابل پیوندهایی که شکست در آنها اتفاق می افتد (C2C3 و C8C11) در برابر کشش.

۴. نتیجه گیری

اوربیتال های هیبریدی شرکت کننده در پیوندهای بین حلقه ای در نانو ساختار ۱ در راستای کشش جهت یابی کرده اند، تاثیر کشش بر اوربیتال های آنها بیشتر است، اما اوربیتال های هیبریدی شرکت کننده در داخل حلقه در راستای کشش نمی باشند، بنابراین زوایای داخل حلقه در این نانو ساختار فشار ناشی از کشش را بر روی اوربیتال های پیوندی داخل حلقه کاهش می دهند. در نانو ساختار ۲، اتم ها و پیوندها رفتار عادی تری را در برابر کشش از خود نشان می دهند به طوری که با کشش، پیوندهای سست تر یعنی پیوندهای ساده نسبت به پیوندهای سه گانه تغییرات شدیدتری از خود نشان می دهند و شکست هم در این مکان ها اتفاق می افتد.

زوایای داخل حلقه ها در نانو ساختار ۱ انعطاف پذیری آن را در برابر کشش افزایش می دهد. این زوایا به گونه ای عمل می کنند که فشار ناشی از کشش بر روی نانو ساختار کاهش یابد، بنابراین حساسیت این نانو ساختار در برابر کشش نسبت به

مقایسه ی داده ها و بررسی چگونگی تغییرات ساختار هندسی، انرژی و ساختار الکترونی برای دو نانو ساختار، شباهت ها و تفاوت های رفتاری آن ها را در برابر کشش نشان می دهد. مهمترین اختلاف ساختاری این است که به جای پیوند سه گانه در پلی این، سه پل کربنی در [۵] استفان جایگزین شده است. این اختلاف با اختلاف در هیبریداسیون و ممانعت فضایی دو نانو ساختار همراه است. در نانو ساختار ۱ هیبریداسیون اتم های کربن به sp^3 نزدیک بوده در حالی که در نانو ساختار ۲ هیبریداسیون اتم های کربن به sp نزدیک است.

در نانو ساختار ۱ پیوندهای داخل حلقه به دلیل محدودیت های ساختاری ضعیف تر از پیوندهای بین حلقه ای هستند، اما تاثیر کشش بر پیوندهایی که حلقه ها را به همدیگر وصل می کنند بیشتر است و شکست در این پیوندها اتفاق می افتد. از آن جایی که

- [6] S.I. Stupp, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 1023.
- [7] P. Kazynsky and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 5225.
- [8] L. Itzhaki, E. Altus, H. Basch and S. Hoz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 7432 .
- [9] P. Kazynski and J. Michl, *Adv. Strain. Org. Chem.*, 4 (1995) 283.
- [10] P.F.H. Schwab and M.D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 1863.
- [11] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., Gaussian 98, Revision A.7; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, (1998).
- [12] A.D. Backe, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648 .
- [13] G.A. Petersson and M.A. Al-laham, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 6081.
- [14] A.E. Reed, L.A. Curtiss and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 899.
- [15] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter and F. Weinhold, NBO Version 3.1.

نانوساختار ۲ به طور جزئی کمتر است. از طرفی عدم استقرار ابر الکترونی مربوط به پیوندهای π در نانو ساختار ۲ تا حدودی باعث تقویت پیوندهای ساده شده در حالی که احتمالاً حضور ساختارهای حلقه ای پایداری قطعات مولکولی ایجاد شده را افزایش می دهد. بنابراین مقاومت نانو ساختار ۲ در برابر کشش بیشتر بوده و شکست در کشش های بالاتری برای این نانو ساختار اتفاق می افتد.

۵. مراجع:

- [1] C. Li, Y. Di, W. Lei, Q. Yin, X. Zhang and Z. Zhao, *J. Phys. Chem. C.*, 112 (2008) 13447 .
- [2] V.N. Urade and H.W. Hillhouse, *J. Phys. Chem. B.*, 109 (2005) 10538.
- [3] A.J. Mieszawska, R. Jalilian, G.U. Sumanasekera and F.P. Zamborini, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 10822.
- [4] D.C. Chow, W.K. Lee, S. Zauscher and A. Chilkoti, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 14122.
- [5] D.P. Singh, N.R. Neti, A.S.K. Sinha and O.N. Srivastava, *J. Phys. Chem. C.*, 111 (2007) 1638.