

# مطالعه نظری اثرهای کرنش بر فاکتور آروماتیسیته نانولوله‌های تک دیواره بورنیتريد زيگراگ

ستوده باقری\*<sup>+</sup>، حمیدرضا مسعودی، احسان بحرینی نژاد

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، اثرهای آروماتیسیته بر ویژگی‌های الکترونی نانولوله‌های تک دیواره بورنیتريد زيگراگ در طی کرنش مورد بررسی قرار گرفته است. ساختارها در سطح  $B3LYP/6-31+G(d)$  بهینه‌سازی شده‌اند. در طی فرایند کرنش، اتم‌های بور و نیتروژن در دو لایه انتهایی نانولوله ثابت نگه داشته شده و بقیه لایه‌ها در طی محاسبه‌های بهینه‌سازی شده‌اند. مقادیرهای مربوط به شکاف نوار، انرژی‌های اتصال، پتانسیل شیمیایی الکترونی، سختی شیمیایی و فاکتور الکترون دوستی محاسبه شده است. پوشیدگی شیمیایی مستقل از هسته ( $NICS(1)$ )، مدل نوسانگر هماهنگ آروماتیسیته ( $HOMA$ )، مدل نوسانگر هماهنگ استقرار نیافتگی الکترون ( $HOMED$ ) و شاخص استقرار نیافتگی الکترون‌ها در موقعیت پارا ( $PDI$ ) به منظور سنجش آروماتیسیته بررسی شده‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که شاخص  $HOMED$  برای تعیین آروماتیسیته نانولوله‌های تک دیواره زيگراگ بورنیتريد مناسب می‌باشد. همچنین دیده می‌شود که آروماتیسیته این نانولوله‌ها با افزایش کرنش کاهش می‌یابد. یک همبستگی وارونه بین آروماتیسیته و رسانایی نانولوله‌ها در طی فرایند کرنش نیز یافت می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** آروماتیسیته؛ نانولوله بورنیتريد؛  $HOMA$ ؛  $HOMED$ ؛  $NICS(1)$ ؛  $PDI$ .

**KEYWORDS:** Aromaticity; Boron nitride nanotube;  $HOMA$ ;  $HOMED$ ;  $NICS(1)$ ;  $PDI$ .

## مقدمه

سنجیده و ارزیابی می‌شود. موضوع نبود توافق بین معیارهای گوناگون آروماتیسیته برای اولین بار در سال ۱۹۸۹ میلادی فرمول‌بندی شده [۳] و سپس در مقاله‌های دیگری مورد بحث قرار گرفته است [۴-۶]. به تازگی روش‌های نوین اندازه‌گیری آروماتیسیته بر مبنای ویژگی‌های الکترونیکی مولکول‌ها بیان شده است [۷]. اگر چه وجود تعداد زیادی از شاخص‌های آروماتیسیته موضوع را پیچیده می‌کند اما با این وجود، استفاده از معیارهای گوناگون آروماتیسیته برای تجزیه و تحلیل آروماتیسیته پیشنهاد می‌شود [۸، ۶]. برای مطالعه آروماتیسیته یک مولکول از روش‌های گوناگونی می‌توان

آروماتیسیته یک مفهوم اساسی در شیمی است که اصولاً برای بیان پایداری بالا و واکنش‌پذیری پایین بنزن و ترکیب‌های مرتبط با آن معرفی شده است [۲، ۱]. اگر چه آروماتیسیته یک کمیت قابل دیدن نیست، اما اهمیت آن به عنوان یک مفهوم مهم در شیمی از زمان کشف بنزن به وسیله مایکل فارادی<sup>(۱)</sup> در سال ۱۸۲۵ میلادی کم نشده است. البته، هنوز یک روش جامع برای بیان کمی آروماتیسیته بیان نشده است و آروماتیسیته به طور معمول به طور غیر مستقیم با اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی که منعکس‌کننده ویژگی‌های آروماتیکی مولکول‌ها است،

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: s.bagheri@vru.ac.ir

(1) Michael Faraday

و مهم شاخص HOMA از این قرار است  $\text{oHOMA}=1$  برای مولکول‌های به طور کامل آروماتیک و  $\text{oHOMA}=0$  برای مولکول‌های به طور کامل غیرآروماتیک.

در مورد برخی از مولکول‌ها داده‌های شیمی کوانتوم زیادی گزارش شده است که نتیجه‌های به طور کامل متفاوتی ارائه داده‌اند و ضرورت تغییر در شاخص  $\text{oHOMA}$  را بیان می‌کند.

#### شاخص HOMA از نو فرمول‌بندی شده ( $\text{rHOMA}$ )<sup>(۵)</sup>

به منظور شناسایی استقرار نیافتگی الکترون‌های  $\pi$  و مطالعه برهمکنش درون‌مولکولی و بین‌مولکولی همانند پیوندهای هیدروژنی در مولکول‌های آروماتیک مزدوج، کریگوسکی شاخص HOMA را در سال ۱۹۹۳ میلادی از نو فرمول‌بندی کرد و معادله (۳) را پیشنهاد داد که در آن  $R_i, R_o, n$  دارای معنای همانند با معادله (۱) می‌باشد [۱۱]. پس از بیان مفهوم پدیده رزونانس توسط جاگ<sup>(۶)</sup> و کاستر<sup>(۷)</sup>، مولکول‌های جدیدی به عنوان مرجع انتخاب شدند. در این فرمول‌بندی ثابت نرمالیزاسیون  $\alpha$  برای هر نوع پیوند با استفاده از معادله (۴) محاسبه شده و سپس برای مولکول‌هایی شامل تعداد فرد و زوج ترکیب‌های حلقوی و غیرحلقوی، برای کل مولکول و همچنین برای اجزای آن نیز قابل استفاده می‌باشد.

$$\text{rHOMA} = 1 - \alpha/n \sum (R_o - R_i)^2 \quad (3)$$

$$\alpha = 2 \left\{ (R_o - R_s)^2 + (R_o - R_d)^2 \right\}^{-1} \quad (4)$$

با استفاده از این معادله مقدار  $\alpha$  برای پیوندهای گوناگون، متفاوت است. کاربرد روش  $\text{rHOMA}$  برای مولکول‌های چنداتمی منجر به نتیجه‌های غیر منتظره‌ای شده است. به طور کلی شاخص‌های آروماتیسیتیه بر مبنای پارامترهای ساختاری برای مولکول‌های تاتومری دارای الکترون‌های  $\pi$  باید کم‌تر از یک و بیش‌تر از صفر باشد، اما در بسیاری از موارد مقدار  $\text{rHOMA}$  منفی شده است. این نتیجه نمی‌تواند ناشی از کمبود استقرار نیافتگی الکترون‌های  $\pi$  باشد بلکه تنها ناشی از استفاده از مولکول‌های مرجع و جدید با استقرار نیافتگی الکترون‌های  $\pi$  متفاوت برای پیوندهای CC و CX است.

کمک گرفت. به طور عموم مطالعه آروماتیسیتیه توسط روش‌های زیر انجام می‌شود:

#### پارامترهای ساختاری

یکی از روش‌های مفید در ارزیابی آروماتیسیتیه، مطالعه پارامترهای ساختاری مولکول‌ها می‌باشد. ساختار مولکول، آسان‌ترین منبع برای دستیابی به اطلاعات شیمیایی است. از این رو برای توصیف و تفسیر مولکول‌ها و فرایندهای شیمیایی از آن استفاده می‌شود. بنا به گفته هافمن<sup>(۱)</sup> در شیمی هیچ منبعی اساسی‌تر و پایه‌ای‌تر از تعیین پارامترهای ساختمانی مولکول وجود ندارد. بنابراین تعیین این پارامترها نقطه شروعی برای درک بهتر هر خاصیت فیزیکی، شیمیایی و زیست‌شناختی مولکول می‌باشد [۹]. آروماتیسیتیه توسط پارامترهای ساختاری با روش‌های زیر قابل توصیف است.

#### مدل نوسانگر هماهنگ آروماتیسیتیه اولیه ( $\text{oHOMA}$ )<sup>(۲)</sup>

ایده اصلی شاخص HOMA به وسیله کروشفسکی<sup>(۳)</sup> و کریگوسکی<sup>(۴)</sup> در سال ۱۹۷۲ میلادی بر اساس مدل نوسانگر هماهنگ آروماتیسیتیه بیان شد [۱۰]. شاخص HOMA طبق معادله زیر تعریف می‌شود:

$$\text{oHOMA} = 1 - \frac{98/89}{n} \sum (R_o - R_i)^2 \quad (1)$$

$$R_o = (R_s + \omega R_d) / (1 + \omega) \quad (2)$$

در معادله (۱)،  $n$  تعداد پیوندهای ترکیب مورد نظر است،  $R_o$  طول پیوند بهینه شده و  $R_i$  طول واقعی پیوند به دست آمده از محاسبه‌ها می‌باشد. مقدار  $98/89$ ، فاکتور نرمالیزاسیون برای پیوندهای CC است و به گونه‌ای به دست آمده که برای ساختار ککوله بنزن مقدار  $\text{oHOMA}=0$  و برای بنزن  $\text{oHOMA}=1$  شود. این مقدار برای پیوندهای CX در ترکیب‌های هتروسیکل نیز به کار می‌رود. طول پیوند  $R_o$  طبق معادله (۲) با استفاده از روش نوسانگر هماهنگ محاسبه می‌شود. در این معادله  $R_s$  و  $R_d$  به ترتیب طول پیوند یگانه و دوگانه مرجع می‌باشند و  $\omega$  نسبت ثابت‌های نیروی کششی پیوندهای دوگانه و یگانه خالص است. مفهوم اصلی

(۱) Hoffman

(۲) Original harmonic oscillator model of aromaticity

(۳) Kruszewski

(۴) Krygowski

(۵) Reformulated HOMA index

(۶) Jug

(۷) Koester

حلقه است، زمانی که مولکول در معرض میدان مغناطیسی خارجی قرار گیرد. شاید پرکاربردترین شاخص مغناطیسی آروماتیسیته جابه‌جایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS) باشد. این شاخص برای اولین بار توسط مایکل بوهل<sup>(۳)</sup> بیان شد [۱۳]. این شاخص از مطالعه تأثیر میدان مغناطیسی ناشی از جریان حلقه روی جابه‌جایی شیمیایی  $Li^+$  و H در بالای یک حلقه آروماتیک نشأت گرفت. مقدار جابه‌جایی شیمیایی مربوط به هسته‌های مجزا با استفاده از محاسبه‌های NMR اندازه‌گیری می‌شوند. این هسته‌های مجزا نقطه‌های فرضی هستند که در مرکز حلقه و در فاصله یک آنگستروم در بالای حلقه قرار می‌گیرند و به صورت داده‌های NICS (0) و NICS (1) بیان می‌شوند. NICS به عنوان یک مقدار منفی مطلق تعریف می‌شود که در مرکز حلقه یا در نقاط دیگر مولکول با استفاده از داده‌های آیزوتروپیک<sup>(۴)</sup> به دست آمده از محاسبه‌های NMR=GIAO<sup>(۵)</sup> به دست می‌آید. مقدارهای منفی NICS در موقعیت‌های درون حلقه یا قفسه نشان دهنده آروماتیک بودن ترکیب و مقدارهای مثبت NICS درون حلقه یا قفسه نشان دهنده آنتی آروماتیک بودن ترکیب است. تفاوت عمده بین دو شاخص NICS (0) و NICS (1) در این است که در NICS (0) هم سهم الکترون‌های  $\pi$  و هم الکترون‌های سیگما در ایجاد میدان مغناطیسی در نظر گرفته می‌شوند، در حالی که در NICS (1) بیشتر سهم الکترون‌های  $\pi$  در نظر گرفته شده و بنابراین داده‌های مربوط به NICS (1) معتبرتر است.

### پارامترهای الکترونی

شاخص‌های متعددی برای اندازه‌گیری عدم استقرار الکترون‌ها معرفی شده است. یکی از معروف‌ترین شاخص‌های اندازه‌گیری عدم استقرار الکترون‌ها استفاده از تابع مرتبه دوم چگالی است، که استقرار نیافتگی بین دو اتم A و B ( $\delta(A,B)$ ) طبق معادله (۸) محاسبه می‌شود و با استفاده از انتگرال‌گیری دوگانه چگالی تبادل همبستگی روی حوضه دو اتم A و B در چارچوب نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM) به دست می‌آید.

$$\delta(A,B) = \int \sum_{i,j}^{N/2} S_{i,j}(A) S_{i,j}(B) \quad (8)$$

در این معادله  $S_{i,j}(A)$  همپوشانی اوربیتال‌های مولکولی i و j اتم A است و  $S_{i,j}(B)$  همپوشانی اوربیتال‌های مولکولی i و j اتم B است.

شاخص مدل نوسانگر هماهنگ استقرار نیافتگی الکترون (HOMED)<sup>(۱)</sup> به منظور اصلاح شاخص rHOMA، معادله (۵) پیشنهاد شد که همانند به معادله (۳) مربوط به rHOMA می‌باشد. برای مولکول دارای تعداد پیوندهای زوج ( $2i$ ) یعنی تعداد یکسانی از پیوندهای یگانه (i) و دوگانه (i)، ثابت نرمالیزاسیون  $\alpha$  از فرمول (۴) در قسمت شاخص rHOMA محاسبه می‌شود، اما این معادله نمی‌تواند برای مولکول‌هایی با تعداد پیوندهای فرد ( $2i+1$ ) استفاده شود. برای چنین مولکول‌هایی، ثابت  $\alpha$  از معادله (۶) یا (۷) محاسبه شود. معادله (۶) برای مولکول‌های دارای  $i+1$  پیوند یگانه و i پیوند دوگانه مورد استفاده قرار می‌گیرد و معادله (۷) برای مولکول‌های دارای i پیوند یگانه و  $i+1$  پیوند دوگانه می‌باشد [۱۲].

$$HOMED = 1 - \alpha/n \sum (R_o - R_i)^2 \quad (5)$$

$$\alpha = (2i+1) \left\{ (i+1)(R_o - R_s)^2 + i(R_o - R_d)^2 \right\}^{-1} \quad (6)$$

$$\alpha = (2i+1) \left\{ (i)(R_o - R_s)^2 + (i+1)(R_o - R_d)^2 \right\}^{-1} \quad (7)$$

با استفاده از ساده‌ترین مولکول‌های مرجع دارای استقرار نیافتگی الکترون‌های  $\pi$  مشابه در روش HOMED، امکان توصیف مناسب هر نوع از استقرار نیافتگی الکترون‌های  $\pi$  در مولکول‌های غیر آروماتیک مانند آروماتیک فراهم می‌شود. با استفاده از روش مکانیک کوانتومی یکسان برای مولکول‌های مرجع و مولکول‌های دارای الکترون‌های  $\pi$ ، خطاهای محاسباتی کاهش می‌یابند.

### پارامترهای مغناطیسی

به دلیل حساسیتی که ساختار الکترونی مولکول‌ها به محیط اطرافشان دارند از فعالیت مغناطیسی هسته می‌توان برای بررسی آثار پوششی مغناطیسی در نزدیکی مولکول استفاده کرد. جابه‌جایی شیمیایی معمول برای یک پروتون بین ۴-۲ ppm است. جابه‌جایی شیمیایی غیر عادی پروتون در مولکول آروماتیک این ایده را به وجود آورد که از شاخص‌های مبتنی بر معیار مغناطیسی برای تخمین آروماتیسیته می‌توان استفاده کرد.

### شاخص جابه‌جایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS)<sup>(۲)</sup>

شاخص‌های مغناطیسی آروماتیسیته، بر اساس جریان الکترون‌های  $\pi$

(۱) Harmonic oscillator model of electron delocalization

(۲) Nucleus-independent chemical shifts

(۳) Michael Bühl

(۴) Isotropic

(۵) Geogee-including atomic orbital

اتم‌ها در مولکول‌ها<sup>(۴)</sup> (AIM) [۲۶] روی تابع‌های موج به دست آمده در سطح ذکر شده به کمک نرم افزار AIM2000 [۲۷] انجام شده است. همچنین، محاسبه‌های NMR در سطح نظری B3LYP/6-31+G(d) روی ساختارهای بهینه شده با استفاده از روش GIAO [۲۸] انجام شده است.

### نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش، نانولوله‌های تک دیواره بورنیتريد زيگزاگ در این پژوهش، نانولوله‌های تک دیواره بورنیتريد زيگزاگ  $(4,0)_3$ ،  $(5,0)_3$ ،  $(6,0)_3$ ،  $(7,0)_3$ ،  $(8,0)_3$  و  $(9,0)_3$  به ترتیب با استوکيومتری  $B_{3n}H_{1+3n}N_{3n}$ ،  $B_{3n}H_{1+3n}N_{3n}$ ،  $B_{3n}H_{1+3n}N_{3n}$ ،  $B_{3n}H_{1+3n}N_{3n}$  و  $B_{3n}H_{1+3n}N_{3n}$  انتخاب شده است. در نام‌گذاری نانولوله‌های زيگزاگ  $(n,0)_a$ ،  $n$  و  $a$  به ترتیب نشان‌دهنده تعداد حلقه‌ها در قطر و طول نانولوله است. آروماتيسیته حلقه بورازين در مرکز نانولوله‌های بالا توسط شاخص‌های PDI، NICS(1)، HOMA و HOMED محاسبه شده است و نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. برای محاسبه آروماتيسیته بر حسب شاخص HOMA پیوندهای یگانه B-N در  $H_3B-NH_3$  و پیوندهای دوگانه  $B=N$  در  $(pr)_2N=B=C(SiMe_3)_2$  به عنوان مرجع انتخاب شده‌اند. همچنین، مقدارهای  $\alpha$  و  $\omega$  برای پیوندهای B-N در حلقه بورازين به ترتیب برابر  $72/0.3$  و  $4/2$  انتخاب شد [۲۹]. از همین مولکول‌های مرجع برای محاسبه آروماتيسیته بر مبنای شاخص HOMED نیز استفاده شده است.

با کاهش قطر در نانولوله، انحنای حلقه‌های بورازين افزایش یافته و در نتیجه انحراف این حلقه‌ها از حالت مسطح افزایش می‌یابد. بنابراین انتظار می‌رود که آروماتيسیته حلقه بورازين با کاهش قطر نانولوله، کمتر شود. نتیجه‌ها نشان می‌دهند بر مبنای شاخص NICS(1)، همه نانولوله‌ها به جز  $(5,0)_3$  و  $(6,0)_3$  آنتی آروماتيك هستند و همچنین بین مقدارهای آروماتيسیته و قطر نانولوله‌ها رابطه معنی‌داری وجود ندارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این شاخص معیار مناسبی برای تخمین آروماتيسیته در مولکول‌های مورد بررسی نمی‌باشد. این نتیجه در توافق با مطالعه‌های پیشین می‌باشد [۳۰-۳۴]. ویژگی‌های مغناطیسی از جمله NICS همگی از جمله ویژگی‌هایی هستند که تا زمانی که ماده در مجاورت یک میدان خارجی قرار نگرفته باشد، بروز نمی‌کنند. اما انرژی، استقرار نیافتگی الکترونی و یکسان شدگی طول پیوند جملگی

همچنین در این معادله جمع روی همه اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده است. در ادامه یک شاخص اندازه‌گیری آروماتيسیته بر مبنای معیارهای الکترونی بررسی می‌شود.

### شاخص عدم استقرار الکترون‌ها در موقعیت پارا (PDI)<sup>(۱)</sup>

در سال ۱۹۹۶ میلادی پوآتر<sup>(۳)</sup> و همکاران عدم استقرار الکترون‌ها در بنزن را مورد بررسی قرار دادند [۱۴]. پژوهش‌ها نشان داد که برای بنزن عدم استقرار چگالی  $\pi$  در حوزه اتم‌های کربن مربوط به موقعیت پارا بیشتر از اتم‌های کربن موقعیت متا است. با این ایده پوآتر<sup>(۳)</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۳ میلادی مقیاس ویژه‌ای از آروماتيسیته و استقرار نیافتگی الکترون‌ها را تنها برای حلقه‌های شش عضوی با نام PDI مطرح کردند که در آن سه موقعیت پارای گوناگون با نام‌های  $(1,4)$ ،  $(2,5)$ ،  $(3,6)$  وجود دارد که در این معادله عددهای داده شده در هر پراتز مربوط به اتم‌هایی می‌شود که در موقعیت پارا نسبت به هم قرار گرفته‌اند [۱۵].

$$PDI = \frac{\delta(1,4) + \delta(2,5) + \delta(3,6)}{3} \quad (9)$$

مطالعه‌های گوناگونی برای بررسی ویژگی‌ها و آروماتيسیته انواع نانولوله‌ها انجام شده است [۲۴-۱۶].

در این پژوهش، اثرهای کرنش بر آروماتيسیته نانولوله‌های بورنیتريد زيگزاگ تک دیواره با قطرهای متفاوت توسط پارامترهای گوناگون به صورت محاسباتی مورد بررسی قرار گرفته و سپس معادله بین آروماتيسیته با ویژگی‌های الکترونی نانولوله‌ها مورد بحث قرار گرفته است.

### بخش نظری

نانولوله‌های تک دیواره بورنیتريد در مدل زيگزاگ که ظرفیت انتهایی آنها با هیدروژن اشباع شده است، توسط نرم افزار Gaussian 09 [۲۵] در سطح B3LYP/6-31+G(d) بهینه‌سازی ساختاری شده‌اند. پس از بهینه‌سازی ساختاری نانولوله‌های آزاد، فاصله بین اتم‌های بور و نیتروژن در دو لایه انتهایی نانولوله در هر مرحله به میزان  $0.1 \text{ \AA}$  افزایش یافته و بهینه‌سازی ساختاری در هر مرحله انجام گرفته است. این عمل تا مرحله شکست نانولوله ادامه یافته است.

ویژگی‌های مکان‌شناختی چگالی الکترونی با استفاده از روش

(۱) Para delocalization index

(۲) Bader

(۳) Poater

(۴) Atoms in molecules

جدول ۱- مقدارهای آروماتیسیته بر حسب شاخص‌های گوناگون.

	HOMA	HOMED	PDI	NICS(1)
$(4,0)_3$	۰٫۸۷	۰٫۹۴۲	۰٫۰۰۸۱۴	۰٫۴۷۳
$(5,0)_3$	۰٫۹۳	۰٫۹۶۸	۰٫۰۰۷۶۴	۰٫۱۳۵
$(6,0)_3$	۰٫۷۹	۰٫۹۷۸	۰٫۰۰۷۵۰	۰٫۰۶۶
$(4,0)_5$	۰٫۶۳	۰٫۹۳۵	۰٫۰۰۸۱۳	۰٫۱۹۶
$(5,0)_5$	۰٫۷۳	۰٫۹۶۴	۰٫۰۰۷۶۶	-۰٫۰۵۰
$(6,0)_5$	۰٫۷۷	۰٫۹۷۵	۰٫۰۰۷۳۵	-۰٫۰۰۲

این عمل تا مرحله شکست نانولوله ادامه یافته است. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که تعداد مراحل برای رسیدن به مرحله شکست برای نانولوله‌های  $(4,0)_5$ ،  $(5,0)_5$  و  $(6,0)_5$  برابر با ۲۵ مرحله (۲٫۵ آنگستروم افزایش طول) است. این تعداد در مورد نانولوله‌های  $(4,0)_3$ ،  $(5,0)_3$  و  $(6,0)_3$  به ترتیب برابر با ۱۷، ۱۶ و ۱۶ مرحله (به ترتیب ۱٫۷، ۱٫۶ و ۱٫۶ آنگستروم افزایش طول) می‌باشد. تغییر طول یک جسم نسبت به طول اولیه آن در همان جهتی که نیرو یا تنش اعمال می‌شود را کرنش<sup>(۳)</sup> می‌گویند. کرنش مهندسی از معادله زیر به دست می‌آید:

$$\epsilon_{Eng} = \frac{(r - r_0)}{r_0} \quad (10)$$

که در آن  $r_0$  فاصله B و N انتهایی در پیش از فرایند کرنش و  $r$  فاصله آنها در هر مرحله از کرنش است. آروماتیسیته حلقه وسط نانولوله‌ها توسط روش HOMED محاسبه شد. تأثیر کرنش بر آروماتیسیته نانولوله‌ها بر اساس شاخص HOMED در شکل ۱ آورده شده است. در نمودارهای رسم شده، نانولوله‌های  $(4,0)_3$ ،  $(5,0)_3$ ،  $(6,0)_3$ ،  $(4,0)_5$ ،  $(5,0)_5$  و  $(6,0)_5$  به ترتیب با نشانه‌های ■، ▲، ◆، \*، ● و + نشان داده شده است.

دیده می‌شود که پیش از اعمال کرنش آروماتیسیته بر اساس شاخص HOMED در حدود یک است و با اعمال کرنش به طور پیوسته در همه نانولوله‌ها کاهش می‌یابد تا اینکه در چند مرحله آخر کرنش مقدار آن منفی می‌شود. شیب تغییرهای HOMED بر حسب کرنش وابستگی بسیار جزئی به قطر نانولوله دارد و با افزایش آن، بیش‌تر می‌شود. این مشاهده را می‌توان

از ویژگی‌های حالت پایه مواد هستند. وجود یا نبود یک منبع میدان مغناطیسی خارجی بر طول پیوند، انرژی و ویژگی‌های الکترونی حالت پایه بنزن تأثیری ندارد.

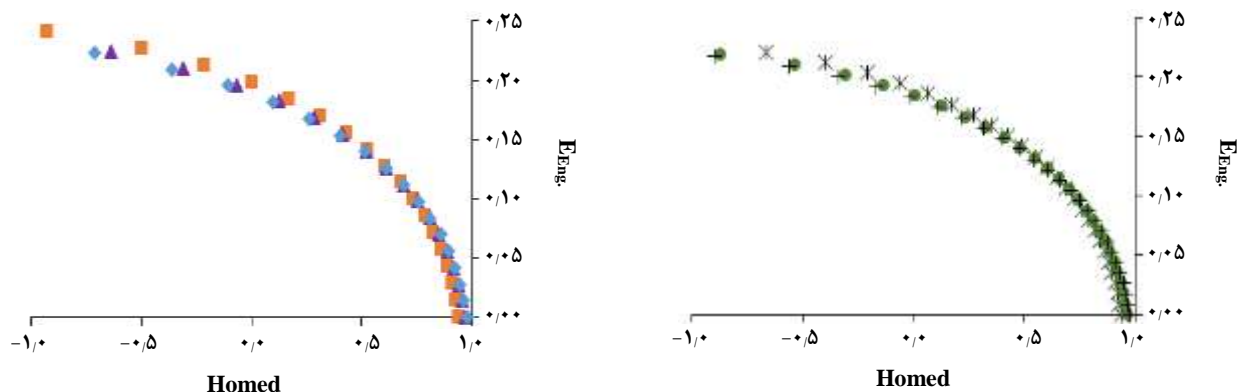
نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ نشان می‌دهند که بر اساس شاخص PDI کاهش قطر نانولوله همراه با افزایش آروماتیسیته است. همان‌گونه که در پیش ذکر شد، کاهش قطر نانولوله با انحراف بیشتر نانولوله‌ها از حالت مسطح و در نتیجه کاهش در آروماتیسیته حلقه‌ها همراه است. بنابراین، شاخص PDI نیز کمیتی مناسب برای توصیف آروماتیسیته در مولکول‌های مورد مطالعه نیست. نتیجه‌ها همچنین نشان می‌دهند که بر اساس شاخص HOMED، با کاهش قطر نانولوله کمیت آروماتیسیته در همه نانولوله‌های مورد بررسی کاهش می‌یابد. بررسی مقدارهای آروماتیسیته بر اساس شاخص HOMA نشان می‌دهد که به جز نانولوله  $(6,0)_3$ ، کاهش قطر با کاهش آروماتیسیته همراه است. اگرچه شاخص HOMA برای محاسبه آروماتیسیته مفید است [۳۳] اما چنانچه سال‌ها پیش فیلیپ ایلبرتی<sup>(۱)</sup> و ساسون شایک<sup>(۲)</sup> نشان دادند که دلیل یکسان شدن طول پیوندهای بنزن الکترون‌های  $\sigma$  هستند و نه الکترون‌های  $\pi$ ، همچنین، از آنجایی که شاخص آروماتیسیته HOMED صحت بیشتری از HOMA دارد [۱۲]، در ادامه اثرهای کرنش بر آروماتیسیته نانولوله‌های بورنیتزید زیگراگ گوناگون بر اساس شاخص HOMED مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در مرحله بعدی به منظور بررسی تغییرهای آروماتیسیته درحین کرنش، فاصله B و N انتهایی نانولوله‌ها در راستای محور نانولوله در هر مرحله به میزان یک دهم آنگستروم افزایش یافته است و سپس بهینه‌سازی ساختاری در انجام گرفته است.

(۱) Philippe Hiberty

(۲) Sason Shaik

(۳) Strain



شکل ۱- تأثیر کرنش بر آروماتیسیته بر حسب شاخص HOMED

مناسب‌تر باشد. همبستگی بین مقادیرهای شکاف نوار در زمان کرنش با آروماتیسیته بر حسب شاخص HOMED در شکل ۳ نمایش داده شده است.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد مقادیرهای شکاف نوار به قطر نانولوله بستگی دارد و با افزایش قطر نانولوله افزایش می‌یابد. در همه نانولوله‌های مورد بررسی کاهش آروماتیسیته در زمان کرنش همراه با کاهش شکاف نوار و افزایش رسانایی است. مقدار این کاهش در نانولوله‌های  $(6,0)_3$  بیشتر از نانولوله‌های  $(4,0)_3$  و  $(5,0)_3$  است. به طور همانند، این کاهش در نانولوله  $(6,0)_5$  نیز بیش‌تر از نانولوله‌های  $(4,0)_5$  و  $(5,0)_5$  می‌باشد.

سختی شیمیایی ( $\eta$ ) [۳۵] به عنوان مقاومت در برابر تغییر ابر الکترونی یک مولکول شیمیایی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\eta = \frac{1}{4}(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad (12)$$

که در آن  $E_{\text{HOMO}}$  و  $E_{\text{LUMO}}$  به ترتیب نشان‌دهنده انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO است. همبستگی بین مقادیرهای سختی شیمیایی در طی کرنش با آروماتیسیته بر حسب شاخص HOMED در شکل ۴ نمایش داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش قطر مقاومت نانولوله در برابر تغییر ابر الکترونی افزایش می‌یابد. همچنین، کاهش در آروماتیسیته در زمان کرنش متناسب با کاهش در مقادیرهای سختی شیمیایی نانولوله‌های مربوطه است. شیب تغییرها برای نانولوله‌های  $(6,0)_3$  و  $(6,0)_5$  به ترتیب بیشتر از نانولوله‌های  $(4,0)_3$ ،  $(5,0)_3$ ،  $(4,0)_5$  و  $(5,0)_5$  است. این مشاهده را می‌توان به این صورت توضیح داد که از آنجایی که

این‌گونه توضیح داد که از آنجایی که با اعمال کرنش حلقه بورازین نانولوله‌ها از حالت مسطح خارج می‌شود، آروماتیسیته این حلقه‌ها نیز کاهش می‌یابد.

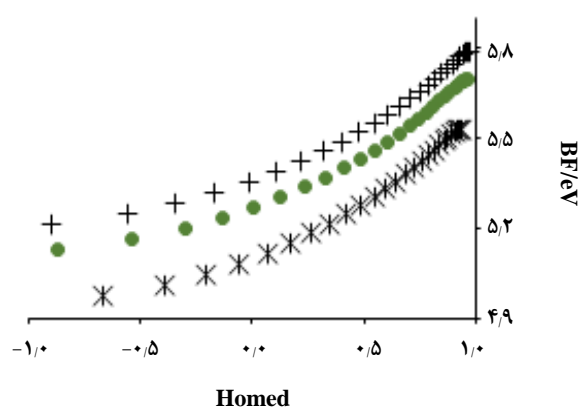
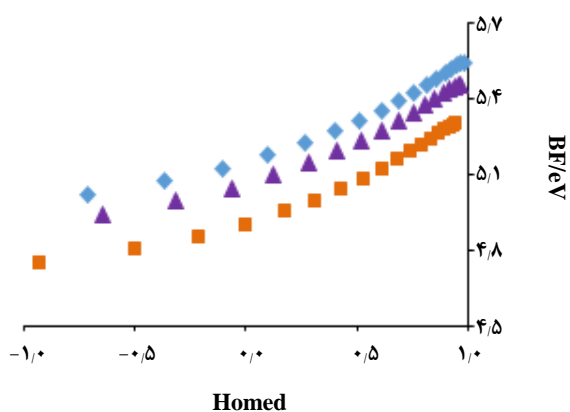
انرژی اتصال<sup>(۱)</sup> (BE) نانولوله‌ها  $(B_aN_bH_c)$  با معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$BE = \frac{[aE_B + bE_N + cE_H] - [E_{B_aN_bH_c}]}{a + b + c} \quad (11)$$

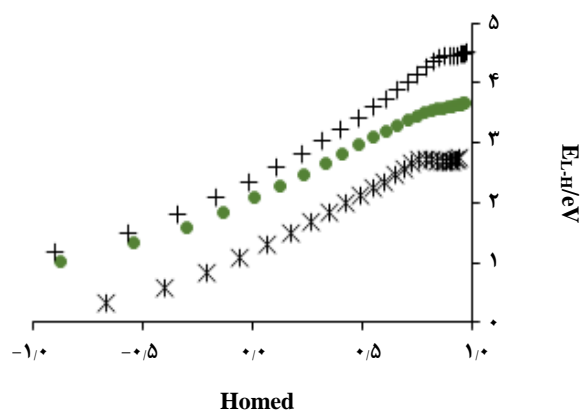
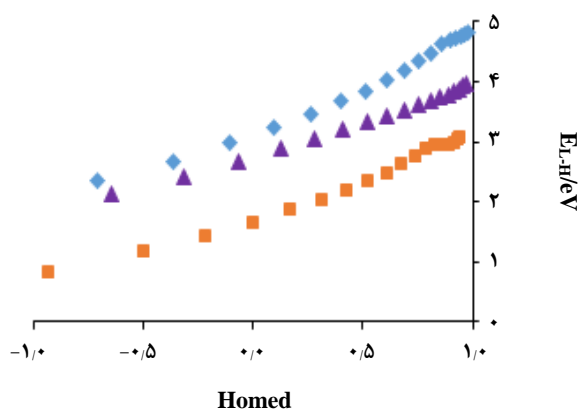
که در آن  $a$ ،  $b$  و  $c$  به ترتیب تعداد اتم‌های بور، نیتروژن و هیدروژن است. همچنین  $E_B$ ،  $E_N$  و  $E_H$  به مقادیرهای انرژی کل حالت پایه اتم‌های بور، نیتروژن و هیدروژن مربوط است. همبستگی بین مقادیرهای انرژی اتصال در طی کرنش با آروماتیسیته بر حسب شاخص HOMED در شکل ۲ نمایش داده شده است. با اعمال کرنش، انرژی اتصال نانولوله‌ها کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده ناپایدار شدن نانولوله‌ها است. پیش و در هر مرحله از کرنش افزایش قطر با افزایش پایداری نانولوله همراه است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاهش آروماتیسیته در زمان کرنش با کاهش مقادیرهای انرژی اتصال نانولوله همراه است.

مقادیرهای مربوط به شکاف نوار در نانولوله‌های بالا نشان می‌دهد که این نانولوله‌ها می‌توانند ویژگی‌های فوتورسانایی از خود بروز دهند و رسانایی الکتریکی آن‌ها زمانی که در معرض نور قرار می‌گیرند، افزایش می‌یابد. مقدار کم شکاف نوار بین اوربیتال‌های خالی و پر منجر به تغییر شکل آسان در چگالی الکترونی با یک میدان خارجی می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود که نانولوله بورنیتريد با شکاف نوار کمتر برای کاربردهای فوتورسانایی

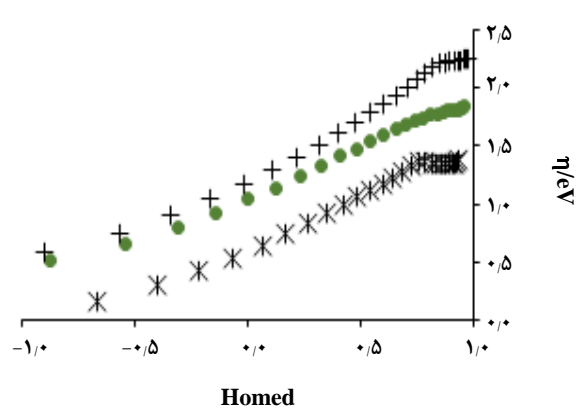
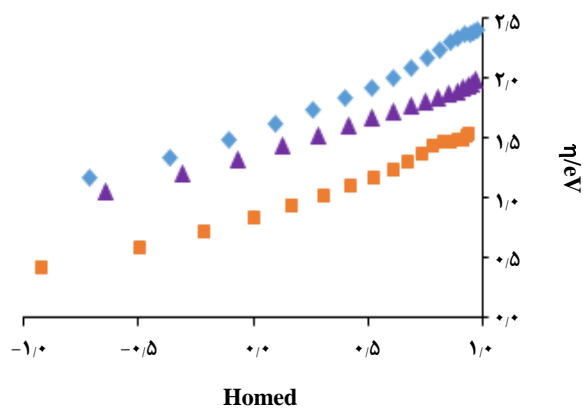
(1) Binding energy



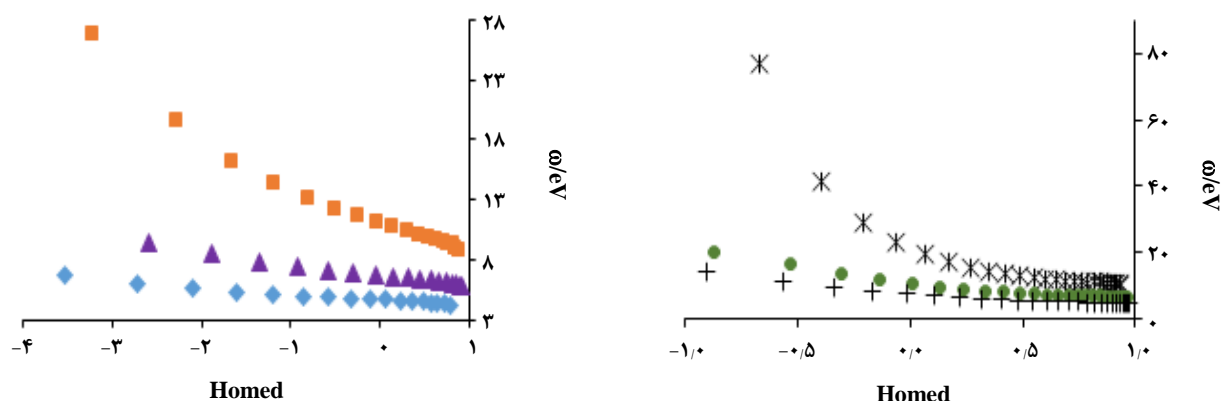
شکل ۲- همبستگی بین مقادارهای انرژی اتصال در طی کرنش با آروماتیسیته بر حسب شاخص HOMED.



شکل ۳- همبستگی بین مقادارهای شکاف نوار در طی کرنش با آروماتیسیته بر حسب شاخص HOMED.



شکل ۴- همبستگی بین مقادارهای سختی شیمیایی در طی کرنش با آروماتیسیته بر حسب شاخص HOMED.



شکل ۵ - همبستگی بین مقدارهای فاکتور الکترون دوستی در طی کرنش با آروماتیسیته بر حسب شاخص HOMED.

در حین کرنش با کاهش جمعیت الکترونی اوربیتال‌های اتم بور در حلقه بورازین همراه است، با اعمال کرنش ماهیت الکترون دوستی نانولوله افزایش می‌یابد.

پتانسیل شیمیایی بیانگر تمایل جاد شدن الکترون‌ها از حالت پایه الکترونی است. همبستگی بین تغییرهای پتانسیل شیمیایی الکترونی در طی کرنش با آروماتیسیته بر حسب شاخص الکترونی در شکل ۶ نمایش داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با کاهش آروماتیسیته مقدار پتانسیل شیمیایی الکترونی ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر آروماتیسیته بر ویژگی‌های الکترونی نانولوله‌های تک دیواره بورنیتريد در طی کرنش مورد بررسی قرار گرفت. بهینه‌سازی ساختاری در سطح B3LYP/6-31+G(d) انجام شده است. پوشیدگی شیمیایی مستقل از هسته (NICS(1))، مدل نوسانگر هماهنگ آروماتیسیته (HOMA)، مدل نوسانگر هماهنگ استقرار نیافتگی الکترون (HOMED) و شاخص استقرار نیافتگی الکترون‌ها در موقعیت پارا (PDI) به منظور سنجش آروماتیسیته بر حسب معیارهای مغناطیسی، ساختاری و مکان شناختی برآورد شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که:

۱. شاخص ساختاری HOMED برای تعیین آروماتیسیته نانولوله‌های تک دیواره زیگزاگ بورنیتريد مناسب می‌باشد. در نانولوله‌های مورد بررسی با کاهش قطر نانولوله، آروماتیسیته بر اساس شاخص HOMED کاهش می‌یابد.

کرنش موجب ناپایدار شدن نانولوله‌های مورد بررسی شده است، بنابراین سختی شیمیایی این نانولوله‌ها با اعمال کرنش کاهش یابد. تمایل جدا شدن الکترون‌ها از حالت پایه یک گونه با پتانسیل شیمیایی الکترونی ( $\mu$ ) [۳۶] مشخص می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\mu = \frac{1}{2}(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) \quad (13)$$

پارا<sup>(۱)</sup> و همکاران [۳۷] مفهوم جدیدی به نام فاکتور الکترون دوستی ( $\omega$ ) را بر حسب  $\mu$  و  $\eta$  بدین صورت پیشنهاد کردند:

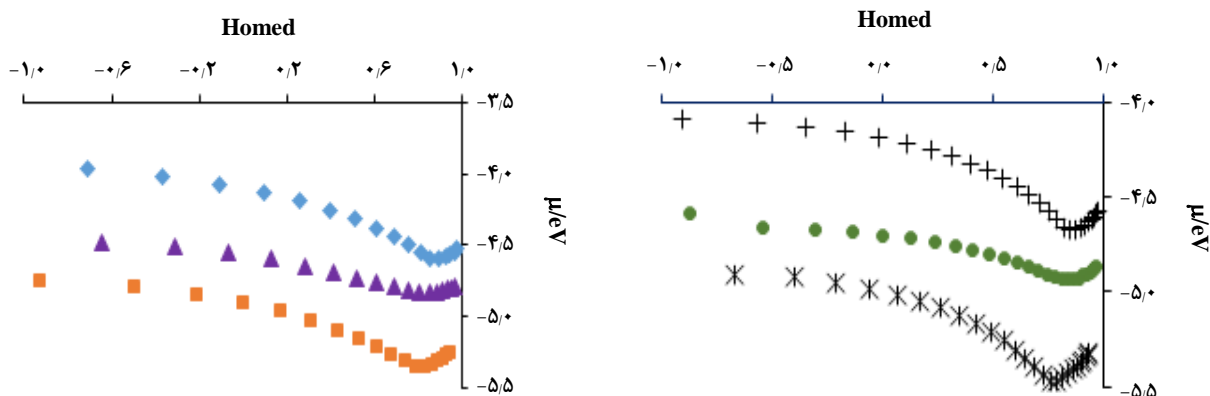
$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (14)$$

که یک تقسیم‌بندی کمی از ماهیت الکترون دوستی کلی یک مولکول را بیان می‌کند. دومینگو<sup>(۲)</sup> و همکاران [۳۸] با مطالعه مولکول‌های هتروسیکلی نشان دادند که هسته دوستی آن‌ها متناسب با مقدارهای  $\omega$  و  $\mu$  پایین و الکترون دوستی آن‌ها نیز متناسب با مقدارهای  $\mu$  و  $\omega$  بالا است. همبستگی بین مقدارهای فاکتور الکترون دوستی در طی کرنش با آروماتیسیته بر حسب شاخص الکترون دوستی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش قطر مقدارهای مربوط به فاکتور الکترون دوستی کاهش می‌یابد و کاهش آروماتیسیته در زمان کرنش با افزایش مقدارهای فاکتور الکترون دوستی همراه است. با افزایش قطر شیب تغییرها کاهش می‌یابد. این مشاهده را می‌توان به این صورت توضیح داد که از آنجایی که کاهش آروماتیسیته

(۱) Parr

(۲) Domingo





شکل ۵ - همبستگی بین تغییر پتانسیل شیمیایی الکترونی در طی کرنش با آروماتیسیته بر حسب شاخص HOMED.

۶. کاهش آروماتیسیته در حین کرنش با افزایش مقادیر فاکتور الکترون‌دوستی همراه است. با افزایش قطر شیب تغییرهای کاهش می‌یابد.
۷. با کاهش آروماتیسیته مقدار پتانسیل شیمیایی الکترونی ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد.

### قدردانی

از دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان به دلیل حمایت‌های مالی در انجام این پژوهش تقدیر و تشکر می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۶/۲۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۲۷

۲. پیش از اعمال کرنش آروماتیسیته بر اساس شاخص HOMED در حدود یک است و با اعمال کرنش به طور پیوسته در همه نانولوله‌ها کاهش می‌یابد تا این که در چند مرحله پایانی کرنش مقدار آن منفی می‌شود.
۳. با اعمال کرنش، انرژی اتصال نانولوله‌ها کاهش می‌یابد که نشان دهنده ناپایدار شدن نانولوله‌ها است. شیب تغییرهای انرژی اتصال بر حسب شاخص آروماتیسیته HOMED وابستگی چندانی به قطر نانولوله ندارد.
۴. در تمام نانولوله‌های مورد بررسی کاهش آروماتیسیته در زمان کرنش همراه با کاهش شکاف نوار و افزایش رسانایی است.
۵. کاهش در آروماتیسیته در حین کرنش متناسب با کاهش در مقادیرهای سختی شیمیایی نانولوله‌های مربوطه است.

### مراجع

- [1] Schleyer P.V.R., [Introduction: Aromaticity](#), *Chem. Rev.*, **101**(5): 1115-1118 (2001).
- [2] Schleyer P.V.R., Jiao H., [What is Aromaticity?](#), *Pure Appl. Chem.*, **68**(2): 209-218 (1996).
- [3] Katritzky A.R., Barczynski B., Musumurra G., Pisano D., Szafran M., [Aromaticity as a Quantitative Concept. 1. A Statistical Demonstration of the Orthogonality of Classical and Magnetic Aromaticity in Five- and Six-Membered Heterocycles](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(1): 7-15 (1989).
- [4] Krygowski T.M., Ciesielski A., Bird C.W., Kotschy A., [Aromatic Character of the Benzene Ring Present in Various Topological Environments in Benzenoid Hydrocarbons. Nonequivalence of Indices of Aromaticity](#), *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **35**(2): 203-210 (1995).

- [5] Jug K., Koester A., [Aromaticity as a Multi-Dimensional Phenomenon](#), *J. Phys. Org. Chem.*, **4**(3): 163–169 (1991).
- [6] Katritzky A.R., Karelson M., Sild S., Krygowski T.M., Jug K., [Aromaticity as a Quantitative Concept. 7. Aromaticity Reaffirmed as a Multidimensional Characteristic](#), *J. Org. Chem.*, **63**(15): 5228–5231 (1998).
- [7] Poater J., Duran M., Sola M., Silvi B., [Theoretical Evaluation of Electron Delocalization in Aromatic Molecules by Means of Atoms in Molecules \(AIM\) and Electron Localization Function \(ELF\) Topological Approaches](#), *Chem. Rev.*, **105**(10): 3911–3947 (2005).
- [8] Jug K., Koster A.M., [Aromaticity as a Multi Dimensional Phenomenon](#), *J. Phys. Org. Chem.*, **4**(3): 163–169 (1991).
- [9] Orozco M., Luque F.J., [Theoretical Methods for the Description for the Solvent Effect in Biomolecular Systems](#), *Chem. Rev.*, **100**(11): 4187–4226 (2000).
- [10] Kruszewski J., krygowski T.M., [Harmonic Oscillator Approach to the Definition of Aromaticity](#), *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **20**: 907–915 (1972).
- [11] Krygowski T.M., [Crystallographic Studies of Inter- and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of  \$\pi\$ -Electron Systems](#), *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **33**(1): 70–78 (1993).
- [12] Raczyńska E.D., Hallman M., Kolczyńska K., Stępniewski T.M., [On the Harmonic Oscillator Model of Electron Delocalization \(HOMED\) Index and Its Application to Heteroatomic  \$\pi\$ -Electron Systems](#), *Symmetry*, **2**(3):1485–1509 (2010).
- [13] Bühl M., Wüllen C.V., [Computational Evidence for a New C84 Isomer](#), *Chem. Phys. Lett.*, **247**(1–2): 63–68 (1995),
- [14] Bader R.F.W., Laidig K.E., Streitwieser A., Speers P., [Electron Delocalization and the Fermi Hole](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **118**(21): 4959–4965 (1996).
- [15] Poater J., Fradera X., Duran M., Sola M., [The Delocalization Index as an Electronic Aromaticity Criterion: Application to a Series of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons](#), *Chem. Eur. J.*, **9**(2): 400–406 (2003).
- [۱۶] ارشادی، ستار؛ دیده بان، خدیجه؛ رستمی پایین افرکتی، معصومه، نانومخروط بور نیتریدی BNNC جایگزین شده با جایگاه فعال شبه کلروفیل: حسگری گزینش پذیر برای گاز اکسیژن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱)۳۶: ۱۵۷ تا ۱۴۳ (۱۳۹۶).
- [۱۷] وصالی، اسماعیل؛ امیرزاده؛ زهرا، دیده بان، خدیجه، مطالعه برهمکنش منوترپن‌های خطی با نانو ذره بورنیترید (B12N12)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴)۳۵: ۱۱ تا ۱۹ (۱۳۹۵).
- [18] Ghasemi A.S., Binaeian E., Tayebi H., Modanlou-Jouybari Y., [CO<sub>2</sub> Adsorption on the Surface and open Ended of Single Wall Carbon Nanotubes \(SWCNTs\): A Comparative Study](#), *Int. J. Nano Dimens.*, **7**(3): 247–253 (2016).

- [19] Masoodi H.R., Ebrahimi A., Bagheri S., [The Influence of Cations and Anions on some Structural and Electronic Properties of Single-Walled Zigzag Boron Nitride and Aluminum Nitride Nanotubes: a Computational Study](#), *Struct Chem*, **26**(4): 1013-1024 (2015).
- [20] Najafpour J., [Modulating Band Gap and HOCO/LUCO Energy of Boron-Nitride Nanotubes under a Uniform External Electric Field](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36**(6): 93-106 (2017).
- [21] Roohi H., Bagheri S., [Effect of Axial Strain on Structural and Electronic Properties of Zig-Zag Type of Boron Nitride Nanotube \(BNNT\): a Quantum Chemical Study](#), *Struct Chem*, **24**(2): 409-420 (2013).
- [22] Lukovits I., Kármán F.H., Nagy P.M., Kálmán E., [Aromaticity of Carbon Nanotubes](#), *Croat. Chem. Acta*, **80**(2): 233-237 (2007).
- [۲۳] بلبلی امیری، محدثه؛ ارشدی، ستار؛ عزیزی، زهرا، [بررسی برهم کنش گاز خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم نیتريد زيگزاگ \(۴،۰\)، \(۵،۰\) و \(۶،۰\)](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۳**(۴): ۳۱ تا ۴۱ (۱۳۹۳).
- [24] Boshra A., Dehshiri M.M., Seif A., Jafari R., [Effect of Nanotube Length on the Aromaticity and CSI Parameters of Finite Length Single-Wall Zigzag and Armchair Boron Nitride Nanotubes](#), *J Mol Struc-Theochem*, **906**(1-3): 63-67 (2009).
- [25] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., [Gaussian 09](#), Revision A.02 (GAUSSIAN, Inc, Wallingford CT) (2009).
- [26] Bader R.F.W., [“Atoms in Molecules: a Quantum Theory”](#), Oxford University Press, Oxford (1990).
- [27] Biegler König F.W., Schönbohm D., [Update of the AIM2000-Program for Atoms in Molecules](#), *J. Comput. Chem*, **23**(15):1489-1494 (2002).
- [28] London F., [Quantum Theory of Interatomic Currents in Aromatic Compounds](#), *J Phys Rad*, **8**(10): 397-409 (1937).
- [29] Madura I.D., Krygowski T.M., C'yranski M.K., [Structural Aspects of the Aromaticity of Cyclic n-Electron Systems with BN Bonds](#), *Tetrahedron*, **54**(49): 14913-14918 (1998).

- [30] Foroutan-Nejad C., [Inter-Atomic Magnetizability: A QTAIM-Based Approach Toward Deciphering Magnetic Aromaticity](#). *J. Phys. Chem. A*, **115**(45): 12555-12560 (2011).
- [31] Badri Z., Pathak S., Fliegl H., Rashidi-Ranjbar P., Bast R., Marek R., Foroutan-Nejad C., Ruud K., [All-Metal Aromaticity: Revisiting the Ring Current Model Among Transition Metal Clusters](#), *J. Chem. Theory Comput.*, **9**(11): 4789-4796 (2013).
- [32] Foroutan-Nejad C., [Is NICS a Reliable Aromaticity Index for Transition Metal Clusters?](#) *Theor. Chem. Acc.*, **134**(8): 1-9 (2015).
- [33] Badri Z., Foroutan-Nejad C., [Unification of Ground-State Aromaticity Criteria–Structure, Electron Delocalization, and Energy– in the Light of the Quantum Chemical Topology](#). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**(17): 11693-11699 (2016).
- [34] Zhao L., Grande-Aztatzi R., Foroutan-Nejad C., Ugalde J.M., Frenking G., [Aromaticity, the Huckel  \$4n + 2\$  Rule and Magnetic Current](#), *Chemistry Select*, **2**(3): 863-870 (2017).
- [35] Mulliken R.S., [A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities](#), *J. Chem. Phys.*, **2**(11): 782–793 (1934).
- [36] Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M., Palke W.E., [Electronegativity: the Density Functional Viewpoint](#), *J. Chem. Phys.*, **68**(8): 3801-3807 (1978).
- [37] Parr R.G., Szentpály L.v., Liu S., [Electrophilicity Index](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(9): 1922-1924 (1999).
- [38] Domingo L.R., Aurell M., Contreras M., Perez P., [Quantitative Characterization of the Local Electrophilicity of Organic Molecules Understanding the Regioselectivity on Diels-Alder Reactions](#), *J. Phys. Chem. A*, **106**(29): 6871-6875 (2002).