

مطالعه از اساس برخی از خواص تراپردی یک کلید مولکولی اثرمیدانی: دیدگاه الکترونیک درون مولکولی

رضا صفری^{1*} و حمید هادی²

¹گروه شیمی (شیمی فیزیک)، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، ایران

²گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران

(تاریخ دریافت: 1400/1/28 تاریخ پذیرش: 1400/5/21)

در این پژوهش به مطالعه از اساس (محاسباتی) برخی از خواص تراپردی الکترونی-ارتعاشی یک کلید مولکولی اثرمیدانی پرداخته شد. از آنجائی که سازوکار کلیدزنی (ON/OFF) این کلید مولکولی توسط اعمال میدان الکتریکی خارجی انجام می شود، بنابراین، مطالعه کوانتومی سازوکار انتقال محلی بار و انرژی در مقیاس اتمی و همچنین پیش بینی رفتار نمودار ولتاژ-جریان (I-V) این کلیدمولکولی اثرمیدانی با استفاده از نظریه اتم در مولکول (AIM) و نظریه لاندانور (LT) انجام شد. تحلیل این نتایج نشان داد زمانی که شدت میدان الکتریکی اعمالی به 0.006 a.u. افزایش می یابد، کلیدمولکولی در حالت روشن (ON) قرار می گیرد. به علاوه، در این پژوهش، اثر الکترون (طلا) بر برخی از خواص تراپردی این کلید مولکولی اثرمیدانی نیز مطالعه شد. تحلیل نتایج به دست آمده نشان داد که الکترودهای طلا نقش بسزایی در توزیع محلی بار و انرژی درون مولکولی و به تبع آن نمودار I-V این کلید مولکولی دارند. انتظار می رود، این گونه پژوهشهای از اساس کوانتومی (بدون استفاده از روشهای عددی مانند روشهای تابع گرین) بتواند افقهای جدیدی را در مطالعه کوانتومی قطعات مولکولی در مقیاس اتمی-درون مولکولی بگشاید.

کلید واژه: نانوالکترونیک مولکولی، کلید مولکولی، نظریه اتم در مولکول (AIM) و نظریه لاندانور

مقدمه

جریان الکتریکی-ولتاژ (I-V) این کلید مولکولی، به عنوان پاسخ کلید مولکولی به میدان الکتریکی اعمالی، در دوحالت منزوی (M) و متصل به الکترون (Au-M-Au) بررسی خواهد شد. در این راستا از نظریه کوانتومی تابعیت چگالی (DFT)، نظریه اتم در مولکول (AIM) و نظریه لاندانور (LT) استفاده شد. براساس نظریه ی AIM، انرژی جنبشی (K)، انرژی پتانسیل (V) و انرژی الکترونی کل (E) یک سامانه ی مولکولی (با استفاده از قضیه ویریال اتمی) توسط روابط به دست می آید [14-15].

$$K = \sum_{\Omega} K(\Omega); \quad V = \sum_{\Omega} V(\Omega); \quad E = \sum_{\Omega} E(\Omega) = -2K \quad (1)$$

$$K(\Omega) = \frac{-\hbar^2}{4m} N \int_{\Omega} dr \int [\psi \nabla^2 \psi^* + \psi^* \nabla^2 \psi] d\tau \quad (2)$$

که Ψ تابع موج الکترونی سامانه مولکولی N اتمی و Ω نیز بیانگر حوزه یا بستر هر اتم است. از آنجایی که یک کلید مولکولی نقش باز/بسته (Open/Close) نمودن مدار در سامانه های نانوالکترونیک را بر عهده دارد، بنابراین، در اثر اعمال تحریکات خارجی (مانند اعمال میدان یا نور)، می توان با تغییر پیکربندی یا تغییر سازوکار عبور/انتقال الکترونی کلیدمولکولی را در وضعیت روشن/خاموش (ON/OFF) قرار داد [16-18]. به عنوان مثال، کلید مولکولی اثرمیدانی مورد مطالعه در این پژوهش در شکل (1) نشان داده شده است. این کلیدمولکولی در اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی می تواند از ساختار (پیکربندی یا حالت) A به B (بیانگر حالات خاموش/روشن) تبدیل شود. این تغییر حالات می تواند در ارتباط با سازوکار انتقال بار/انرژی درون مولکولی و چگونگی جابجایی الکترون ها در طول پیوندهای π -مزدوج این کلید مولکولی باشد، شکل (1). از جمله ویژگی های کلیدهای مولکولی مورد مطالعه (از خانواده آنتراسنهای مزدوج)، پایداری شیمیایی و فیزیکی قابل قبول (خاصه در دماهای پایین)، قابلیت سنتز مقرون به صرفه، قابلیت کلیدزنی

الکترونیک مولکولی از جمله پرکاربردترین شاخه های فناوری نانو می باشد. در این فناوری، با کوچک سازی ادوات الکترونیکی می توان کارایی مدارهای الکترونیکی را افزایش داد [1-3]. بنابر اثر اندازه، با کوچک شدن قطعات الکتریکی به ابعاد نانو (اتمی و مولکولی) ویژگی ها و خواص کوانتومی در این قطعات آشکارتر می شود [4]. ازاینرو، مطالعه ی دقیق سامانه های نانوالکترونیک مولکولی نیازمند استفاده از دانش مکانیک کوانتومی می باشد. به عنوان مثال، مطالعه کوانتومی (از اساس) خواص تراپردی-الکترونی و ارتعاشی در مقیاس اتمی-مولکولی از جمله مولفه های مهم در شناخت خواص قطعات مولکولی اثرمیدانی (مانند سیم و کلید مولکولی) محسوب می شود [5-8]. به علاوه، تاکنون هدایت الکتریکی و گرمایی سامانه های مولکولی مبتنی بر ساختارهای بنزنی و آروماتیک به روشهای تجربی، عددی و محاسباتی مورد ارزیابی و سنجش قرار گرفته است که در بیشتر این مطالعات از یافته های تجربی (مانند ضرایب جفت شدگی الکترون-مولکول) استفاده شده است [9-12]. به عنوان مثال، در یکی از جدیدترین پژوهشهای صورت گرفته، هدایت الکتریکی و سازوکار کلیدزنی مولکول آروماتیک ایمیدازول با استفاده یافته های تجربی، روشهای نظری و محاسباتی مطالعه و بررسی شده است [13]. نتایج به دست آمده بیانگر اهمیت گاف انرژی میان اربیتالهای مرزی HOMO/LUMO در عملکرد این کلید مولکولی است. از طرفی، از آنجایی که در این پژوهش سعی بر آن است که تنها با استفاده از اطلاعات کوانتومی سامانه های مولکولی مورد مطالعه به سنجش برخی از خواص تراپردی آنها (مانند رفتار جریان-ولتاژ) پرداخته شود. از اینرو، در این پژوهش به مطالعه از اساس (محاسباتی/کوانتومی) برخی از خواص تراپردی یک کلید مولکولی اثرمیدانی، در دوحالت بدون الکترون (منزوی) (M) و متصل به الکترون (Au-M-Au)، با استفاده از نظریه های اصیل کوانتومی پرداخته شد. به عنوان مثال، پیش بینی نمودار



تقارنی $\alpha \approx 1$ ، سد پتانسیل ϕ تقریباً برابر است با

$$\frac{E(HOMO) - E(LUMO)}{2}$$

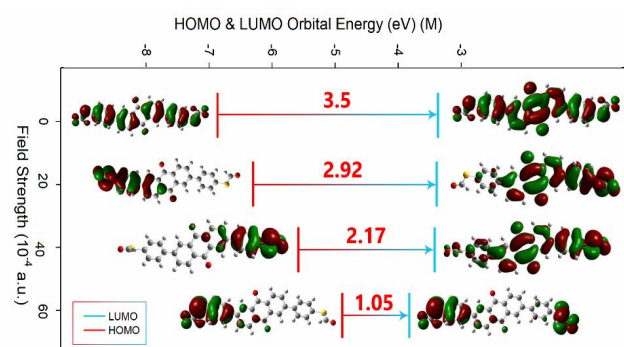
$$m^* \text{ و } (m^* = \frac{0}{16m_0})$$
 جرم الکترون آزاد می‌باشد [18]. براساس

رابطه (3)، تنها با استفاده از اطلاعات کوانتومی سامانه و بدون استفاده از روشهای عددی مانند روش های تابع گرین (GF) می توان به پیش بینی نمودار I-V کلید مولکولی مورد مطالعه پرداخت. همچنین، به منظور مطالعه اثر میدان بر برخی از خواص الکترونی و ارتعاشی این کلید مولکولی در مقیاسهای مولکولی، مانند چگالی حالات الکترونی (DOS) و بسامدهای ارتعاشی (IR) کلید مولکولی در هر دو حالت ON/OFF مورد مطالعه محاسباتی قرار گرفت. به علاوه، با استفاده از نظریه ی کوانتومی اتم در مولکول (AIM) اثر محلی میدان بر برخی از خواص الکترونی (مانند بارهای اتمی، چگالی الکترونی محلی، انرژی جنبشی و لاپلاسی آن) این کلیدمولکولی، در مقیاس اتمی، مطالعه شد. زیرا، از جمله مزایای نظریه ی AIM آن است که از این نظریه می توان برای ارزیابی سامانه های مولکولی اثرمیدانی نیز استفاده نمود. در این راستا، از نرم افزارهای گوسین (G09) و AIM2000 نیز استفاده شد [20 و 19].

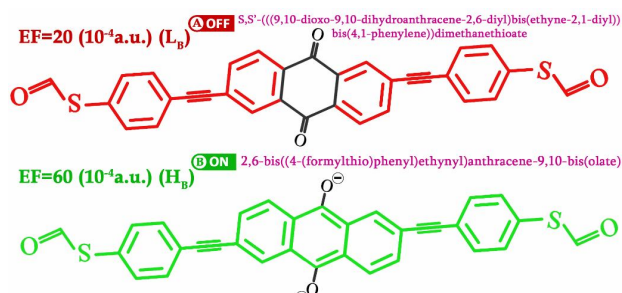
همچنین، از آنجایی که سد پتانسیل ϕ نقش مهمی در سازوکار انتقال الکترونی در قطعات مولکولی اثرمیدانی دارد [19]، برای سامانه های مولکولی مورد مطالعه سه محدوده برای شدت میدان اعمالی در نظر گرفته شد: 1- ناحیه شدت میدانهای اعمالی کم L_B ($\phi > 1 \text{ eV}$)، 2- شدت میدان اعمالی آستانه T_B ($\phi \approx 1 \text{ eV}$)، 3- ناحیه شدت میدانهای اعمالی بالا H_B ($\phi < 1 \text{ eV}$) که در اینجا ϕ بیانگر سدپتانسیل برای سامانه مولکولی اثر میدانی مورد مطالعه (برحسب الکترو ولت) است.

نتایج و تحلیل یافته ها

ابتدا، به منظور بررسی ویژگی های الکترونی کلید مولکولی مورد مطالعه، شکل (1)، اثر میدان الکتریکی بر اوربیتال های مرزی (HOMO/LUMO) و گاف میان آنها (HLG) در حالت منزوی (بدون اتصال الکترون (M)) بررسی شد، شکل (2).



شکل 2. نمودار تغییرات سطوح انرژی اوربیتال های مرزی (هومو، لومو، برحسب eV) و شکاف انرژی برای کلید مولکولی مورد مطالعه (M) در شدت میدان های اعمالی مختلف.



شکل 1. دو پیکربندی کلید مولکولی اثرمیدانی مورد مطالعه در حالت منزوی (M).

اثر میدانی، غیرسمی بودن (دیدگاه شیمی سبز)، قابلیت اتصال به الکترون، پاسخهای الکترونی/ارتعاشی قابل رصد و سنجش به میدانهای اعمالی، قابلیت رزونانس و گسترش پیوندهای π -غیرمستقر در راستای طول مولکول و راستای میدان اعمالی، هدایت الکتریکی قابل قبول، گاف انرژی نسبتاً کوچک میان اربیتالهای مرزی (HOMO/LUMO) و قابلیت بهینه سازی هندسه وساختار مولکولی آنها در شدت میدانهای اعمالی است.

روش انجام محاسبات

ابتدا، جهت بهینه سازی ساختار مولکولی و مطالعه اثر میدان بر عملکرد این کلید مولکولی اثرمیدانی، در دو حالت بدون الکترون (M) و متصل به الکترون (Au-M-Au)، از نظریه ی تابعیت چگالی DFT در سطح نظری $B3LYP/6-31G^*$ استفاده شد. سپس، جهت پیش بینی رفتار هدایت الکتریکی (نمودار I-V) این کلید مولکولی از نظریه لاندانور (LT)، رابطه (3)، استفاده شد:

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E, V) [f(E - \mu_L)] - [f(E - \mu_R)] dE \quad (3)$$

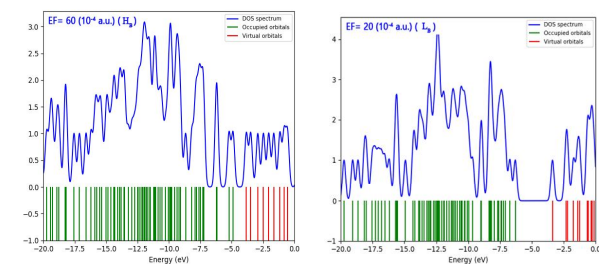
که در این رابطه، e بار الکترون، h ثابت پلانک، $T(E, V)$ ضریب عبور تحت اثر اعمال ولتاژ بایاس V ، $f(E - \mu_{L,R})$ تابع توزیع فرمی-دیراک با پتانسیل الکتروشیمیایی $\mu_{L,R}$ برای الکترون چپ و راست می باشد. شکل ساده شده ی این رابطه بصورت زیر است:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{2e^2 \tau_e}{h} \quad (4)$$

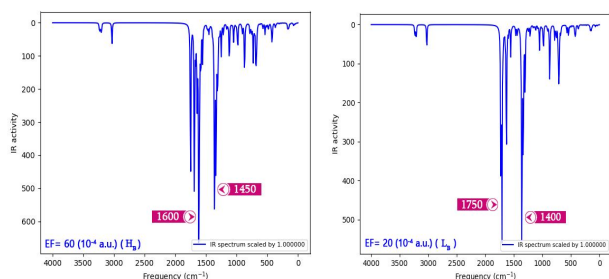
$$\tau = \exp(-\beta L) \quad (5)$$

$$\beta = \left(\frac{2m^* \alpha \phi}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

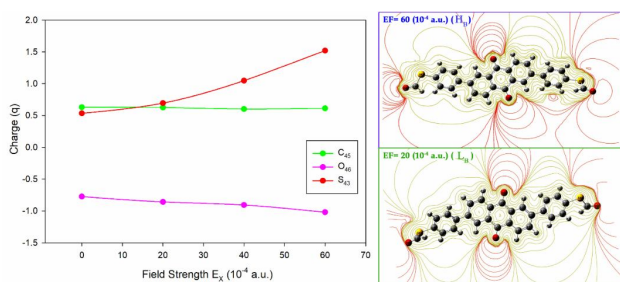
در این جا، τ ضریب عبور الکترون از طریق مولکول، β ضریب کاهش نفوذ الکترونی در راستای طول مولکول (L) می باشد. بعلاوه، ضریب



شکل 4. نمودار تغییرات چگالی حالات الکترونی (DOS) برای کلید مولکولی مورد مطالعه در دو شدت میدان اعمالی (برای وضعیت میدان پایین/خاموش و برای وضعیت میدان بالا/روشن) برای کلید مولکولی (M).



شکل 5. نمودار طیف ارتعاشی (IR) کلید مولکولی مورد مطالعه (M) در دو وضعیت میدان پایین/خاموش و وضعیت میدان بالا/روشن).



شکل 6. اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی بر نیروهای الکترواستاتیکی محلی (ESE) (راست) و بار الکترونی برخی بسترهای اتمی شاخص (چپ) کلید مولکولی مورد مطالعه (M).

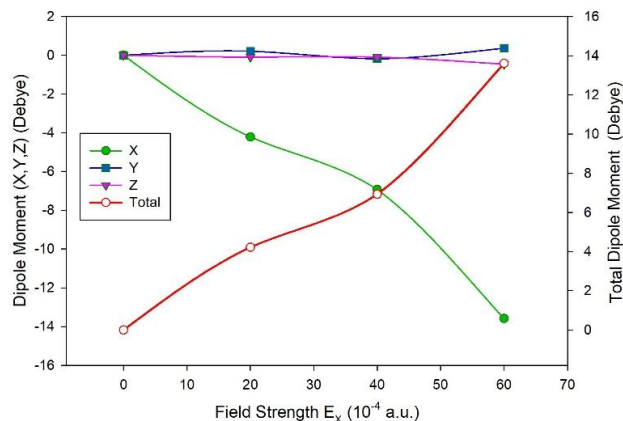
قرار گرفت. سپس، با استفاده از AIM برخی از خواص الکترونی بسترهای اتمی این کلید مولکولی (نظیر چگالی الکترونی، لاپلاسین چگالی الکترونی، بارهای اتمی و انرژی بسترهای اتمی) محاسبه شد، شکلهای (6 و 7).

به علاوه، تحلیل نتایج AIM نشان داد که اثر میدان اعمالی بر بسترهای اتمی مهم نظیر اکسیژن، گوگرد و کربن در این کلید مولکولی (M) نشان داد پاسخ بسترهای اتمی گوگرد به وضوح بیشتر از سایر بسترهای اتمی دیگر، نظیر اکسیژن و کربن، می باشد، شکل (6). به نظر می رسد، بسترهای اتمی گوگرد قطب اصلی تبادل بار و انرژی درون

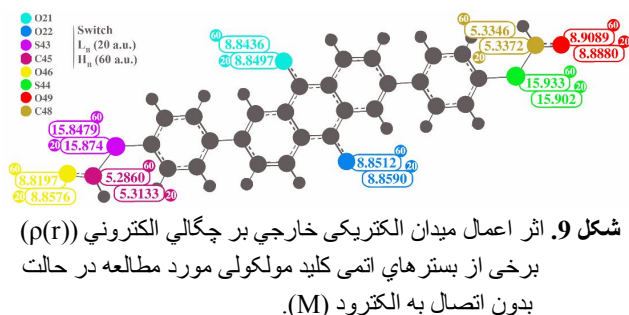
معمولاً، کاهش مقادیر گاف انرژی میان اوربیتالهای مرزی نشان دهنده کوتاهتر شدن سد پتانسیل عبور الکترون است [9 و 21]. همانطور که از شکل (2) برمی آید، شکل (گسترش فضائی) و انرژی اربیتالهای مولکولی مرزی به صورت محسوسی وابسته به شدت میدان اعمالی است. این ویژگی بیانگر پاسخ قابل رصد و قابل اندازه گیری کلید مولکولی مورد مطالعه به شدت (راستا) میدان اعمالی است. تحلیل نتایج تکمیلی (برای خلاصه نگاری این نتایج در مقاله ذکر نشده است) نشان داد که توزیع بار و گسترش فضایی اربیتالهای مرزی کلید مولکولی مورد مطالعه علاوه بر راستای میدان اعمالی (x) در راستاهای دیگر (مانند راستای y) نیز تغییر می نماید که این موضوع می تواند بیانگر بازتوزیع بار و انرژی موازی و عمودی درون مولکولی در اثر اعمال میدان اعمالی باشد.

به علاوه، اعمال میدان الکتریکی بر این کلید مولکولی (M) می تواند منجر به جدایی مراکز بار مثبت و منفی در ساختار آن شده و در نتیجه تغییر در مولفه های قطبش پذیری و ممان الکتریکی به عنوان معیارهایی از پاسخ مولکول (کلید مولکولی) به میدان بررسی شد، شکل (3). بر اساس نتایج بدست آمده، ممان دوقطبی الکتریکی کل با افزایش میدان الکتریکی افزایش می یابد، شکل (3). انتظار می رود، این موضوع در ارتباط با چگونگی ساز و کار گسترش زنجیره پیوند π -مزدوج در طول کلید مولکولی در اثر اعمال میدان باشد. به علاوه، اثر میدان بر کلید مولکولی نشان داد که علاوه بر خواص الکترونی (مانند چگالی حالات الکترونی، DOS)، خواص ارتعاشی این کلید مولکولی (مانند بسامدهای ارتعاشی، IR) نیز پاسخ مشهودی به میدان اعمالی از خود نشان می دهند، شکلهای (4 و 5).

به علاوه، اعمال میدان الکتریکی خارجی بر کلید مولکولی مورد مطالعه می تواند منجر به باز توزیع درون مولکولی بار و انرژی در آن شود. مطالعه سازوکار تبدلات بار/انرژی درون مولکولی قطعات مولکولی می تواند کمک شایانی در پیش بینی کارایی آنها در مدارهای نانو داشته باشد. از این رو، با استفاده از نظریه کوانتومی اتم در مولکول (AIM)، تابع موج الکترونی به دست آمده از ساختارهای کلید مولکولی مورد مطالعه (M) در هر شدت میدان اعمالی مورد مطالعه کوانتومی



شکل 3. نمودار تغییرات ممان دوقطبی الکتریکی در شدت میدان الکتریکی مختلف برای کلید مولکولی مورد مطالعه در حالت منزوی (M).



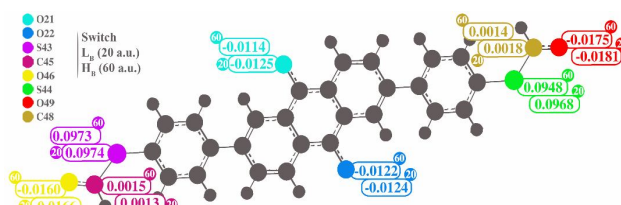
حوزه های بار و انرژی مشهودتر و زیادت است. برخی از این نتایج در ادامه گزارش شده اند، شکل های (7-9) و جدول (1 و 2). تحلیل نتایج به دست آمده از شکل های (7-9) و جداول (2 و 1) نشان داد که سامانه های مولکولی اثر میدانی مورد مطالعه را می توان به نواحی یا بخش های درون مولکولی دهنده الکترون (n -مانند) و بخش های درون مولکولی گیرنده الکترون (p -مانند) تقسیم بندی نمود و نقش هر بخش در سازوکار انتقال بار و انرژی درون مولکولی را بررسی نمود. این بخش بندی درون مولکولی پذیري با استفاده از نظریه AIM و براساس قابلیت جمع پذیری خواص اتمی ($A_{\text{Molecule}} = \sum_{\Omega}^{\text{All Atoms}} A(\Omega)$) امکان پذیر است. به علاوه، اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی بر چگالی الکترونی ($\rho(r)$) برخی از بسترهای اتمی شاخص/مهم کلید مولکولی مورد مطالعه در شکل زیر نشان داده شده است، شکل (10).

نمودار I-V و سازوکار کلیدزنی

در این پژوهش، از نظریه لاندائور جهت محاسبه (پیش بینی) میزان هدایت الکتریکی کلید مولکولی در دو حالت بدون اتصال به الکترود (M) و متصل به الکترود (Au-M-Au) استفاده شد. بررسی های صورت گرفته نشان داد با افزایش شدت میدان الکتریکی اعمالی به

$K(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\rho(r)$
		$EF = 20 \times 10^{-4} \text{ a.u. } (L_B)$
		$EF = 60 \times 10^{-4} \text{ a.u. } (H_B)$

شکل 7. الگوهای چگالی الکترونی ($\rho(r)$)، لاپلاسی چگالی الکترونی ($\nabla^2\rho(r)$) و انرژی جنبشی الکترونی ($K(r)$) برای کلید مولکولی مورد بررسی (M) در شدت میدان های الکتریکی اعمالی مختلف.



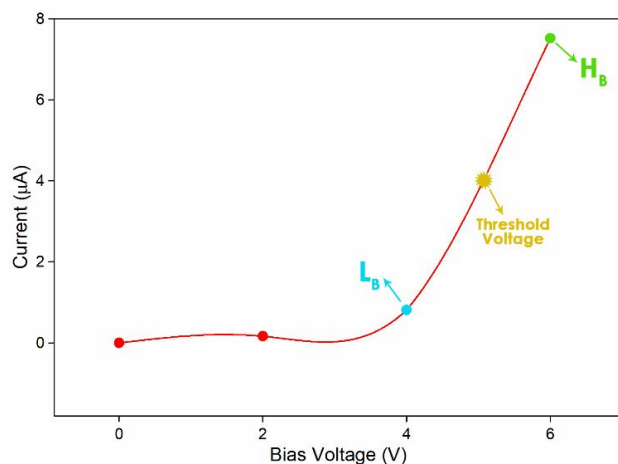
مولکولی در این کلید مولکولی (M) باشد. همچنین، اثر میدان الکتریکی بر چگالی الکترونی ($\rho(r)$)، لاپلاسی چگالی الکترونی ($\nabla^2\rho(r)$)، انرژی جنبشی الکترونی ($K(r)$) بسترهای اتمی کلیدمولکولی (M) مورد مطالعه نشان داد، اثر اعمال میدان های بالاتر از $60 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$ بر تغییرات

جدول 1. اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی بر انرژی ویریل/پتانسیل، $v(r)$ برخی از بسترهای اتمی کلید مولکولی (M) مورد مطالعه، برای وضعیت میدان پایین L_B و برای وضعیت میدان بالا H_B

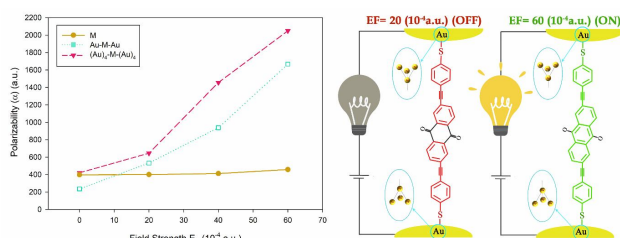
		$v(r)$							
وضعیت کلید	میدان	O21	O22	S43	C45	O46	S44	O49	C48
L_B	20	150.29	150.29	795.036	74.784	150.469	795.045	150.48	74.812
H_B	60	150.28	150.259	795.011	74753	150.453	795.05	150.47	74.814

جدول 2. اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی بر انرژی جنبشی ($K(r)$)، برخی از بسترهای اتمی کلید مولکولی (M) مورد مطالعه

		$K(r)$							
وضعیت کلید	میدان	O21	O22	S43	C45	O46	S44	O49	C48
L_B	20	75.141	75.143	397.56	37.398	75.226	397.57	75.322	37.415
H_B	60	75.138	75.123	397.55	37.384	75.218	397.57	75.226	37.414



شکل 11. نمودار جریان-ولتاژ کلید مولکولی مورد مطالعه در حالت بدون الکترون (M) برای وضعیت میدان پایین/ L_B و برای وضعیت میدان بالا/ H_B .

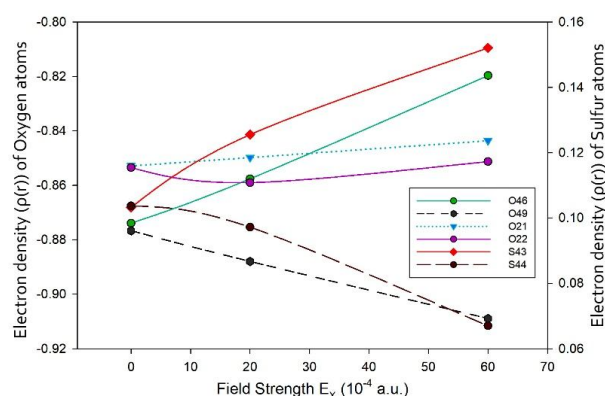


شکل 12. نحوه ی قرارگیری کلید مولکولی در مدار پیشنهادی (راست) و نمودار قطبش پذیری (چپ).

$Au-M-Au$ و $(Au)_4-M-(Au)_4$ نشان داد که با افزایش شدت میدان (خاصه میدان های با شدت بیشتر از 60×10^{-4} a.u.) جریان الکتریکی (مقاومت الکتریکی) مدار افزایش (کاهش) قابل ملاحظه ای یافته و کلید مولکولی در وضعیت روشن (ON) قرار می گیرد، شکل (12). به علاوه، اثر الکترون باعث تغییر خواص الکترونی و ارتعاشی این کلید مولکولی می شود. این تغییرات می تواند ناشی از مشارکت الکترونیهای آزاد اتم های فلزی طلا در سازوکار انتقال بار و انرژی در کلید مولکولی مورد مطالعه نیز باشد.

همانطور که از شکل (12) بر می آید، اثر میدان اعمالی بر قطبش پذیری کل (به عنوان نمادی از پاسخ کلیدمولکولی به میدان اعمالی) برای سامانه مولکولی $(Au)_4-M-(Au)_4$ مشهودتر از سایر سامانه های مولکولی مورد مطالعه است. به علاوه، اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی بر انرژی اربیتالهای مرزی (HOMO/LUMO)، سد عبور الکترونی، نمودار جریان-ولتاژ (I-V)، چگالی حالات الکترونی (DOS) و بسامدهای ارتعاشی (IR) کلید مولکولی مورد مطالعه ($Au-M-Au$) در دو وضعیت روشن/خاموش بررسی شد، شکلهای (13-16).

به علاوه، پژوهشهای تکمیلی نشان داد که تغییر در انرژی جنبشی، بارهای اتمی و چگالی الکترونی اتمهای فلزی طلا به ویژه در شدت میدانهای اعمالی بالا قابل ملاحظه و مشهود است. این موضوع می تواند به دلیل انجام سازوکارهای مبادله بار درون خوشه ای (میان اتمهای طلا) و



شکل 10. اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی بر چگالی الکترونی ($\rho(r)$) برخی از بسترهای اتمی مهم کلید مولکولی مورد مطالعه در حالت منزوی (M).

60×10^{-4} a.u. عبوری از سامانه مولکولی مورد مطالعه (M) به طور قابل ملاحظه ای افزایش یافته و انتظار می رود که در این حالت کلید مولکولی در وضعیت روشن (ON) قرار گیرد.

همچنین، همانطور که از شکلهای (4-10) بر می آید، با افزایش شدت میدان الکتریکی اعمالی (خاصه در ناحیه H_B) اثر اعمال میدان بر خواص الکترونی و خواص ارتعاشی این کلید مولکولی (M) مشهودتر است (هرچند، اثر میدان بر خواص الکترونی این کلید مولکولی به مراتب مشهودتر از خواص ارتعاشی آن است). پیش بینی، می شود عملکرد کلیدزنی این کلید مولکولی (M) هنگام اعمال میدان الکتریکی خارجی با جابجایی الکترونهای π -مزدوج در امتداد خط اتصال دو قطب اصلی، یعنی اکسیژن 49 و اکسیژن 46 (اکسیژنهای قرار گرفته در طول ساختار) صورت می پذیرد، شکلهای (1) و (11). تحلیل نتایج بدست آمده نشان می دهد در شدت میدان های اعمالی کمتر از 60×10^{-4} a.u.، مقاومت الکتریکی سامانه مولکولی چشمگیر بوده و این عامل سبب می شود تا کلید مولکولی (M) در وضعیت خاموش قرار گیرد، شکل (11). همچنین، با افزایش شدت میدان اعمالی و در میدان های الکتریکی بالاتر از 60×10^{-4} a.u. جریان الکتریکی سامانه به طور محسوسی افزایش یافته و در نتیجه در این حالت کلید مولکولی (M) در وضعیت روشن قرار می گیرد.

اثر الکترون

به منظور بررسی اثر الکترون، سامانه مولکولی (M) به نانو الکتروندهای فلزی اتم طلا متصل گردید ($Au-M-Au$)، شکل (12). سپس، با استفاده از نظریه AIM و نظریه تابعیت چگالی DFT در سطح نظری $B3LYP/6-31G^*$ و با استفاده از مدل شبه پتانسیل LANL2Z به مطالعه از اساس این کلیدمولکولی ($Au-M-Au$) پرداخته شد. به عنوان مثال، تحلیل نتایج بدست آمده از AIM نشان داد گروه های تیول (S-H) محل اصلی تبادل بار و انرژی در ساختار مورد مطالعه می باشند، شکل (6). لذا این گروه ها می توانند به عنوان قطب/محل اصلی اتصال نانو الکتروندهای فلزی اتم طلا در نظر گرفته شوند. همچنین، اعمال میدان الکتریکی خارجی بر این کلید مولکولی پس از اتصال به الکترون

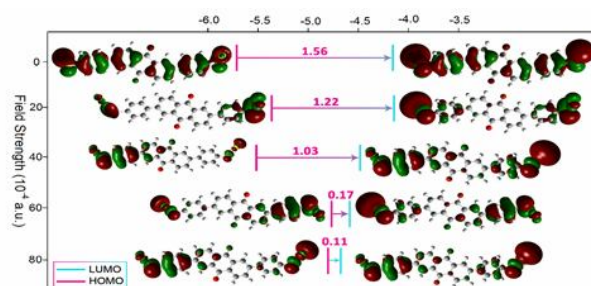
برون خوشه‌ای (میان خوشه طلا و مولکول) باشد.

نتیجه گیری

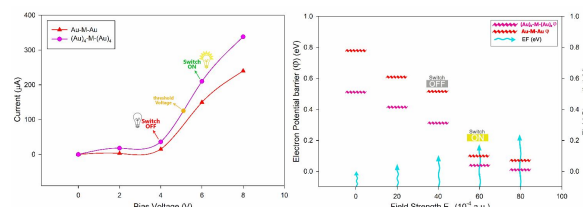
در این پژوهش، اثر میدان الکتریکی بر خواص الکترونی-ارتعاشی یک کلید مولکولی اثرمیدانی، با استفاده از روش نظریه های و DFT و AIM و براساس روش محاسباتی B3LYP/6-31G* مورد مطالعه قرار گرفت. در این راستا، با استفاده از اطلاعات کوانتومی سامانه (بدون استفاده از روشهای عددی مانند روشهای تابع گرین، GF) به پیش بینی رفتار هدایت الکتریکی (نمودار I-V) این کلیدمولکولی پرداخته شد. تحلیل نتایج بدست آمده نشان داد اعمال میدان الکتریکی خارجی می تواند منجر به جدائی بارهای اتمی، تغییر گسترش فضایی الکترونی (ESE) و کاهش گاف انرژی (HLG) و به تبع آن افزایش هدایت الکتریکی سامانه مولکولی مورد مطالعه شود. به علاوه تحلیل نتایج بدست آمده نشان داد که اعمال میدان الکتریکی خارجی می تواند باعث مبادله بار و انرژی میان بسترهای اتمی مختلف و به تبع آن تغییر در انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل (ویرال) سامانه مولکولی مورد مطالعه گردد. به علاوه، اثر میدان الکتریکی بر ساختار مورد مطالعه نشان داد که در میدان های الکتریکی اعمالی بالاتر از 60×10^{-4} a.u. به علت جابجایی الکترون های π -مزدوج در طول مولکول صورت پذیرفته و در این حالت کلید مولکولی در وضعیت روشن (ON) قرار می گیرد. به علاوه، تحلیل نتایج به دست آمده نشان داد که الکترودهای طلا نقش بسزایی در توزیع محلی بار و انرژی (لاپلاسی) درون مولکولی و به تبع آن نمودار I-V این کلید مولکولی دارند.

مراجع

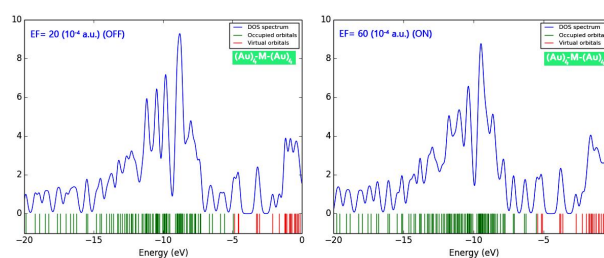
- 1) P. T. Mathew, F. Fang, Engineering 4 (2018) 760.
- 2) J. Philippe, S. Campidelli, P. Chenevier, V. Derycke, A. Filoramo, M.F. Goffman, Chimia (Aarau) 64 (2010) 414.
- 3) M. Ratner, Nature Nanotechnology 8 (2013) 378.
- 4) I. Kaur, S. Yadav, S. Singh, Nano Materials Basic Concepts and Applications 222 (2015) 99.
- 5) J. Chen, W. Wang, J. Klemic, M.A. Reed, B.W. Axelrod, D.M. Kaschak, A.M. Rawlett, D.W. Price, S.M. Dirk, J.M. Tour, D.S. Grubisha, D.W. Bennett, Ann. N Y Acad. Sci. 960 (2002) 99.
- 6) M.D. Ward, J. Chem. Educ. 78 (2001) 321.
- 7) N. Xin, J. Guan, C. Zhou, X. Chen, C. Gu, Y. Li, M. A. Ratner, A. Nitzan, Nat. Rev. Phys. 1 (2019) 211.
- 8) C. Jia, B. Ma, N. Xin, X. Guo, Acc. Chem. Res. 48 (2015) 2565.
- 9) Nano and Molecular Electronics Handbook; W. Wang, T. Lee, M. A. Reed,; CRC Press, Boca Raton, 2007.
- 10) P.T. Mathew, F. Fang, Engineering 4 (2018) 760.



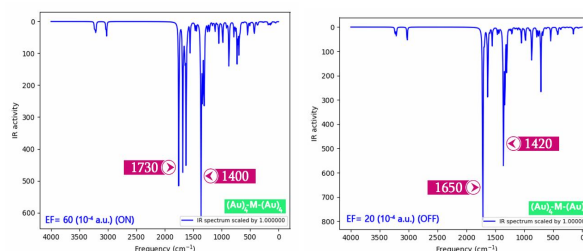
شکل 13. نمودار تغییرات سطوح انرژی اوربیتال های مرزی (هومو، لومو، برحسب eV) و شکاف انرژی برای کلید مولکولی در حالت متصل به الکتروده (Au-M-Au) در شدت میدان های اعمالی مختلف.



شکل 14. اثر میدان الکتریکی خارجی بر سدپتانسیل عبور الکترونی (راست) و نمودار جریان-ولتاژ (چپ) برای کلید مولکولی پیشنهادی.



شکل 15. اثر اعمال میدان الکتریکی بر نمودار چگالی حالات الکترونی (DOS) برای کلید مولکولی متصل به الکتروده ((Au)₄-M-(Au)₄) در دو وضعیت روشن/خاموش.



شکل 16. اثر اعمال میدان الکتریکی بر نمودار طیف ارتعاشی IR کلید مولکولی متصل به الکتروده ((Au)₄-M-(Au)₄) در دو وضعیت روشن/خاموش.



- 17) A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V.B. Engelkes, C.D. Frisbie, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1881.
- 18) *Molecular Switches*; Feringa, B.L.; Wiley, Weinheim, 2007.
- 19) M. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, *et al.*, Gaussian 98, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1998.
- 20) B. Friedrich, D. Yang, G. Schonbohm, R.W.F. Bader, *Atoms in Molecules (AIM)*, McMaster University, Canada, 2000.
- 21) W. Lin, J. Li, W. Wang, S.D. Liang, D.X. Yao, *Scientific Reports* 8 (2018) 1674.
- 11) J. Nero, F.M. Souza, R. Capaz, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7 (2010) 503.
- 12) Y. Li, K. Xu, X. Sun, *Instrument. Sci. Technol.* 48 (2020) 518.
- 13) H. Audi, V. Viero, *et al.*, *Nanoscale* 12 (2020) 10127.
- 14) *Atoms in Molecules*; R. F. W. Bader; Oxford University, U.K., 1995.
- 15) C.F. Matta, R.J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Wiley, Weinheim, 2007.
- 16) F. Noelia, M.L. Ana, Á.C. Luis, R. María, P. Andres, C. Juan, *Nanoscale* 3 (2011) 4003.