خواص ترابرد الکترونی یک زنجیرهٔ چند مولکولی فتالوسیانین مس

حسن ربانی*، محمد مردانی، حمیده وحید؛
دانشگاه شهرکرد، دانشکده علوم

چکیده

در این تحقیق با استفاده از روش تابع گرین در رهیافت تنگابست به بررسی ترابرد الکترونی یک سامانهٔ چند مولکولی فتالوسیانین مس متصل دو هادی فلزی پرداخته شده است. نتایج نشان می‌دهد که در گاف‌های این سامانه چگالی حالت‌های الکترونی مستقل از تعداد مولکول‌ها یا طول سامانه رفتار می‌کند. همچنین افزایش طول سامانه علاوه بر کاهش رسانش تونل‌زنی، باعث ظهور دره‌ها و قله‌هایی در گاف‌های طیف رسانش می‌شود و بسته به مقدار انرژی الکترون ورودی به‌خصوص در لبهٔ گاف‌ها، تونل‌زنی الکترونی راحت‌تر صورت می‌گیرد. ظهور دره‌ها به‌دلیل وجود تداخل ویران‌گر توابع موج الکترونی در مسیرهای حلقوی است. در حالی‌که پیدایش قله‌ها را می‌توان به ایجاد شبه‌حالت‌های جدید در داخل گاف انرژی سامانه به‌دلیل وجود اتم‌های مس مربوط دانست.

مقدمه

فتالوسیانین‌های فلزی گروهی از ترکیبات هستند که به‌علت داشتن خواص غیرعادی چون پایداری شیمیایی و دمایی، خاصیت نامحلولی در مایعات، خواص رنگ‌دانه‌ای بالا، خواص کاتالیزوری، هدایت الکتریکی و امثال این‌ها، پژوهش‌های جهانی را به خود جذب کرده‌اند. این مواد در زمینه‌های نقاشی و صنعت رنگ، جوهرهای چاپ، منسوجات، کاتالیزورها، باتری‌ها، سلول‌های سوختی، مواد رسانا و نیم‌رسانا، زمینه‌های دارویی، حسگرهای گازی، بسپارها، روان کننده‌ها در دمای زیاد، شیمی تحلیلی و غیره کاربرد دارند [۱]. در حالت‌جامد مولکولی، فتالوسیانین مس یک نیم‌رسانای آلی با پایداری زیاد با گسترهٔ وسیعی از کاربردها مثل دیودهای نورگسیل، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی، ترانزیستورهای لایهٔ نازک و حتی قطعات تک مولکولی است [۲]. خواص این دستگاه‌ها که در مقیاس نانو قرار دارند، در سال‌های اخیر بسیار بررسی شده است [۳].

در دهه‌های اخیر پیشرفت در فن‌آوری نانو بررسی‌های بسیاری را در ترابرد الکترونی ساختارهای نانو نظیر سیم‌های کوانتومی، نقطه‌های کوانتومی و مولکول‌ها به خود جذب کرده است. در چنین سامانه‌های کوچک، رفتار الکترونی از اصول مکانیک کوانتومی پیروی می‌کند و مدل‌بندی آن به دقتی در سطوح اتمی نیازمند است.

واژه‌های کلیدی: ترابرد الکترونی، تنگابست، تابع گرین، فتالوسیانین مس
دریافت ۹۲/٤/۲۲ پذیرش ۹۳/٤/۳

***نویسنده مسئول** hasan.rabbani@gmail.com

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-11-02]

از ترکیب نظریهٔ ترابرد مکانیک کوانتومی با ابزارهای تعیین ساختارهای الکترونی بر پایهٔ اربیتال‌های اتمی، دست‌یابی به جزئیات ساختار نواری و طیف اتمی امکان‌پذیر است [٤]. یکی از روش‌های پرکابرد برای محاسبهٔ رسانش یک نانوقطعه، روش تابع گرین است که در گستره‌ای وسیعی از دستگاه‌های متصل به ترمینال‌ها، از نقطه‌های کوانتومی گرفته تا قطعات دوبعدی، نه‌تنها برای بررسی خواص ترابرد الکترونی بلکه خواص دیگری نظیر دینامیک فونونی و ترابرد گرمایی استفاده می‌شود [٥]، [٦].

در این مقاله با استفاده از روش تابع گرین در رهیافت تنگابست و به‌کمک تقریب نزدیک‌ترین همسایه به بررسی ویژه مقادیر انرژی، چگالی حالت‌ها و ضریب عبور الکترونی سامانه‌های شامل یک، دو، سه و چهار مولکول فتالوسیانین مس می‌پردازیم. برای این منظور، ابتدا در بخش بعدی با معرفی هامیلتونی سامانه در رهیافت تنگابست، فرمول‌بندی مورد نیاز را برای محاسبهٔ خواص ترابردی سامانه مورد نظر فراهم می‌کنیم. سپس در بخش‌های بعدی با ارائهٔ نتایج محاسبات عددی به تحلیل آن‌ها می‌پردازیم.

فرمول‌بندی

هامیلتونی یک سامانهٔ منزوی در رهیافت تنگابست با در نظر گرفتن تقریب نزدیک‌ترین همسایه بدین‌صورت است:

$$H_W = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i=1}^{N-1} \beta_{i,j} (|i\rangle\langle j| + h.c.), \qquad (١)$$

که در آن N تعداد اتم‌ها، ε_i انرژی جای‌گاهی اتم‌ها و $\beta_{i,j}$ انرژی پرش بین دو جای‌گاه اتمی i و j است. در صورتی که سامانه به دو هادی ورودی و خروجی متصل شود، هامیلتونی برهمکنش سامانهٔ مولکولی و هادی ورودی (خروجی) بدین‌صورت بیان می‌شود:

$$H_{WL(R)} = \beta_{WL(R)} (|0(N+1)\rangle\langle I(J)| + h.c.), \qquad (٢)$$

که در آن $\beta_{WL(R)}$ انرژی پرش الکترون بین آخرین (اولین) اتم در هادی ورودی (خروجی) و اتم شمارهٔ I (J) مربوطه در سامانه است. هامیلتونی هادی ورودی (خروجی) وقتی‌که به‌صورت زنجیرهٔ سادهٔ اتمی در نظر گرفته شود، با در نظر گرفتن انرژی جای‌گاهی صفر برای اتم‌های آن، بدین‌صورت است:

$$H_{L(R)} = \beta_{L(R)} \sum_i (|i\rangle\langle i+1| + h.c.), \qquad (٣)$$

که در آن $\beta_{L(R)}$ انرژی پرش بین نزدیک‌ترین اتم‌ها در هادی چپ (راست) است. به‌کمک روابط (١) تا (٣) هامیلتونی کل سامانهٔ مولکولی متصل به دو هادی ورودی و خروجی چنین نوشته می‌شود:

$$H = H_L + H_{WL} + H_W + H_{WR} + H_R. \qquad (٤)$$

با استفاده از رابطهٔ بالا، وارون تابع گرین سامانهٔ مرکزی در حضور هادی‌ها چنین است:

$$G_W^{-1} = G_{0W}^{-1} - H_{WL} G_L H_{LW} - H_{WR} G_R H_{RW}, \qquad (٥)$$

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-11-02]

که در آن $G_{0W} \equiv (\varepsilon I - H_W)^{-1}$ و $G_{L(R)} \equiv (\varepsilon I - H_{L(R)})^{-1}$ به‌ترتیب تابع گرین‌های مربوط به دستگاه منزوی و هادی سمت چپ (راست) هستند. در این‌جا منظور از ε انرژی الکترون ورودی است. بنا بر این، ضریب عبور الکترونی به‌کمک رابطهٔ (۵) هنگامی که الکترون به اتم I ام سامانه مرکزی وارد و از اتم J ام آن خارج می‌شود، بدین‌صورت به‌دست می‌آید [۳]، [۷]:

$$T(\varepsilon) = 4\,\mathrm{Im}\sum_L \mathrm{Im}\sum_R \left|G_{W,IJ}\right|^2, \qquad (۶)$$

که در آن $G_{W,IJ}$ درایهٔ سطر I ام و ستون J ام ماتریس تابع گرین سامانه در حضور هادی‌ها است. همچنین $\sum_{L(R)}$ خود انرژی سامانه به‌دلیل وجود هادی چپ (راست) است که وقتی هادی زنجیره‌ای اتمی (هادی فلزی) باشد، به‌کمک این رابطهٔ محاسبه می‌شود [۳]، [۷]:

$$\sum_{L(R)} = \frac{\beta_{WL(R)}^2}{2\beta_{L(R)}^2}\left(\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - 4\beta_{L(R)}^2}\right). \qquad (۷)$$

همچنین چگالی حالت‌های الکترونی نیز باعناصر قطری توابع گرین با این رابطهٔ قابل محاسبه است:

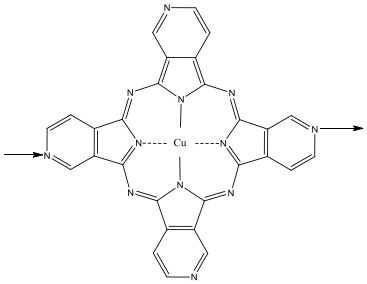
$$\mathrm{DOS}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\,\mathrm{tr}\,G_W, \qquad (۸)$$

در بخش بعد با استفاده از روابط بیان شده به بررسی ویژه مقادیر انرژی، چگالی حالت‌ها و ضریب عبور سامانه‌های یک، دو، سه و چهار مولکولی فتالوسیانین مس می‌پردازیم و نتایج را به بسپار n مولکولی تعمیم می‌دهیم. در تمام محاسبات انرژی جایگاهی اتم کربن را به‌عنوان مبدأ انرژی برابر با صفر، انرژی جایگاهی نیتروژن را برابر با $\varepsilon_N = -۲/۹۵\mathrm{eV}$ [۸] و انرژی جایگاهی مس را برابر با ε_{Cu}=۰/۷۵eV در نظر می‌گیریم [۹]. همچنین برای انرژی‌های پرش الکترون در پیوندهای یگانه و دوگانهٔ کربن ـ کربن به‌ترتیب مقادیر $-۲/۹۵\mathrm{eV}$ و $-۳/۲٤\mathrm{eV}$، در مورد کربن ـ نیتروژن رتیب مقادیر $-۲/۳٦\mathrm{eV}$ و $-۳/۲٤\mathrm{eV}$ [۸]، در مورد پیوند کربن ـ هیدروژن مقدار $\beta_{CH} = -۰/۱\mathrm{eV}$ و بالاخره برای پیوند نیتروژن ـ مس مقدار $\beta_{NCu} = -۳\mathrm{eV}$ را قرار می‌دهیم [۱۰]. همچنین انرژی‌های پرش الکترون دراتصال‌ها ـ بین اتم‌های هادی‌ها با اتم‌های مولکول فتالوسیانین مس ـ صرفه‌نظر از مکان اتصال برابر با $\beta_{0,I} = \beta_{J,N+1} = -۳/۰۹\mathrm{eV}$ فرض شده است. در نهایت انرژی پرش الکترون در هادی‌ها نیز به‌صورت میانگین انرژی‌های پرش الکترون در پیوندهای یگانه و دوگانهٔ اتم‌های کربن یعنی مقدار $\beta_{L(R)} = -۳/۰۹\mathrm{eV}$ در نظر گرفته شده است.

محاسبات عددی و نتایج

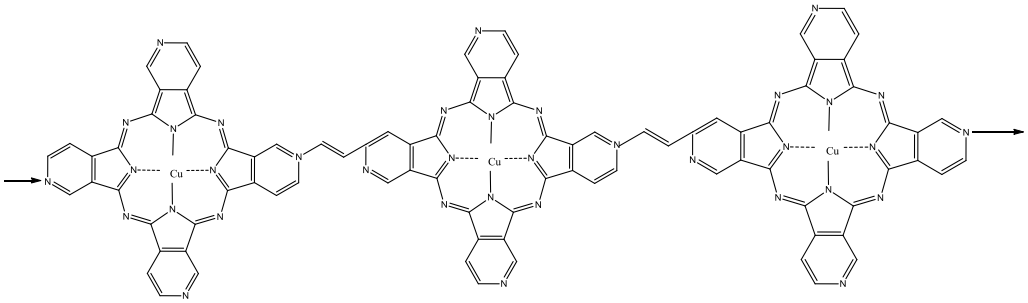
شکل ۱، یک مولکول فتالوسیانین مس را نشان می‌دهد که به دو هادی ورودی و خروجی از مکان‌های مشخص شده متصل است. مولکول فتالوسیانین مس دیگری می‌تواند به‌کمک یک گروه فاصله‌انداز از طریق جایگاهی که هادی خروجی در شکل ۱ قرار دارد به مولکول اول متصل شود و هادی خروجی در جایگاه اتمی متناظر با جایگاه اولیه‌اش در مولکول دوم قرار گیرد.

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-11-02]



شکل ۱. ساختار مولکول فتالوسیانین مس متصل شده به هادی‌های ورودی و خروجی

به دلیل کمبود فضا بین این دو مولکول فتالوسیانین برای اتصال به یک‌دیگر، گروه‌های فاصله‌انداز بین آن‌ها قرار می‌گیرند [۱۱] که در این پژوهش از زنجیرهٔ دو اتمی استیلنی استفاده شده است. به‌روش مشابه سامانه‌های چندمولکولی نیز قابل شکل‌گیری هستند. به‌عنوان مثال، شکل ۲ ساختار یک سامانه سه مولکولی را نشان می‌دهد.



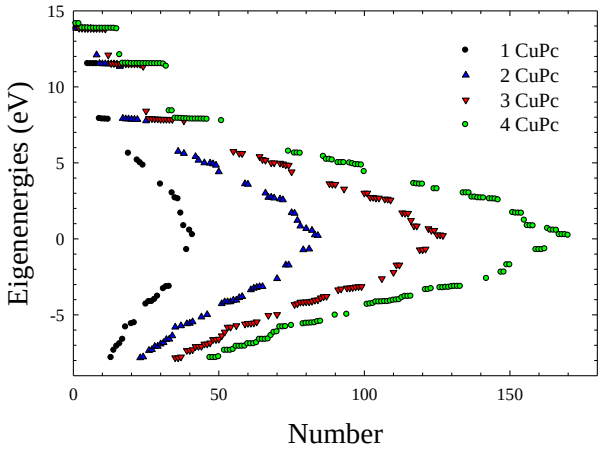
شکل ۲. ساختار یک سامانه سه مولکولی فتالوسیانین مس متصل به دو هادی ورودی و خروجی

با پیدا کردن صفرهای دترمینان وارون تابع گرین سامانه می‌توان ویژه مقادیر انرژی این سامانه‌ها را محاسبه کرد. شکل ۳ ویژه مقادیر انرژی را به‌صورت تابعی از تعداد اتم‌ها برای سامانه‌های یک، دو، سه و چهار مولکولی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود بازهٔ ویژه مقادیر انرژی برای هر چهار سامانهٔ یک، دو، سه و چهار مولکولی فتالوسیانین مس، در محدودهٔ انرژی از ۷/۵eV- تا حدود ۱٤eV قرار دارد. با افزایش طول سامانه یا تعداد مولکول‌ها، دیده می‌شود که در بعضی از نواحی انرژی پیوسته شده و در بعضی دیگر گاف وجود دارد. از نمودار مربوط به سامانه چهار ملکولی می‌توان فهمید که برای این سامانه‌ها تعدادی گاف انرژی وجود دارد. در ناحیهٔ مثبت انرژی، یک گاف کوچک حول انرژی ۳eV قرار دارد. گاف‌های دیگر نیز به‌ترتیب در بازه‌های eV [۱۲/۱,۱۳/۸]، eV [۵/۷,۷/۷] و ۳eV[۸/٤,۱۱/] واقع هستند. در ناحیهٔ منفی انرژی، گاف‌های کوچکتری حول انرژی‌های ٤/٤eV- و ۲/۵eV- وجود دارد. با افزایش تعداد مولکول‌ها، تعداد ویژه مقادیر انرژی در ناحیه‌های مجاز بیشتر شده و به‌صورت پیوستار در می‌آیند به‌گونه‌ای که گاف‌های سامانه مشخص‌تر می‌شود.

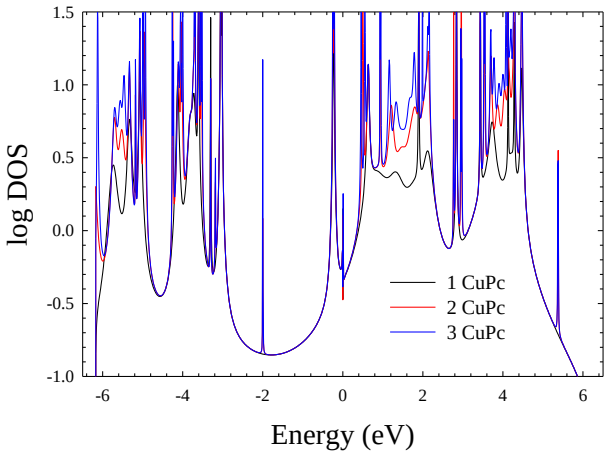
در ادامه با استفاده از روابط بخش قبل، چگالی حالت‌های الکترونی سامانه‌های بررسی شده را با در نظر گرفتن اتصال هادی‌های ورودی و خروجی در ناحیهٔ مجاز انرژی مربوط به هادی‌ها محاسبه می‌کنیم. در شکل ۴ نمودار چگالی حالت‌های الکترونی بر حسب انرژی، برای سه سامانهٔ یک، دو و سه ملکولی نشان داده شده

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-11-02]

است. از مقایسهٔ نمودارها بر می‌آید که در هر گاف، مستقل از تعداد مولکول‌ها، منحنی DOS مربوط به هر سه سامانه بر هم منطبقند و رفتار یکسانی دارند. این رفتار به خود انرژی‌های سامانه بخاطر وجود هادی‌های یکسان و فقدان انرژی مجاز در این مناطق ممنوعه بر می‌گردد



شکل ۳. نمودار ویژه مقادیر انرژی برای سامانه‌های منزوی یک، دو، سه و چهار مولکولی فتالوسیانین مس



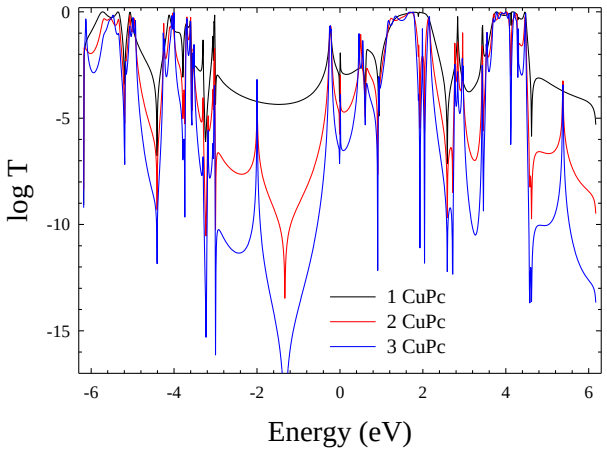
شکل ۴. (آنلاین رنگی) لگاریتم چگالی حالت‌های الکترونی سامانه‌های شامل یک، دو و سه مولکول فتالوسیانین مس متصل شده به دو هادی فلزی، بر حسب انرژی

برای بررسی بهتر فرآیند رسانش، نمودار ضریب عبور الکترونی را برحسب انرژی برای همان سه سامانهٔ یک، دو، سه مولکولی فتالوسیانین مس در شکل ۵ رسم کرده‌ایم. از مقایسهٔ نمودارهای ۴ و ۵ مشاهده می‌شود در مناطقی که چگالی حالت‌های هر سه سامانه بر هم منطبق است، ضریب عبور الکترونی رفتار تونل‌زنی دارد. در سامانه‌های شامل تعداد مولکول بیش‌تر، به‌علت افزایش تعداد شبه انرژی‌ها در ناحیهٔ مجاز، تعداد نوسان‌های ضریب عبور الکترونی افزایش یافته و به‌علت همپوشانی این شبه انرژی‌ها، قله‌ها بیش‌تر تقویت می‌شوند. شایان ذکر است با توجه به محدودهٔ نوار انرژی هادی‌ها ($[-۶/۱۸,۶/۱۸]eV$)، تنها قسمتی از طیف سامانه که در این بازه قرار دارد، قابل مشاهده است. بنا بر این، تعداد گاف‌ها و قله‌های چگالی‌حالت‌ها و ضریب عبور مربوط به سامانه‌های منفرد بیش از آن چیزی است که در نمودارها مشاهده می‌شود. قله‌های تیزی در داخل گاف‌های

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-11-02]

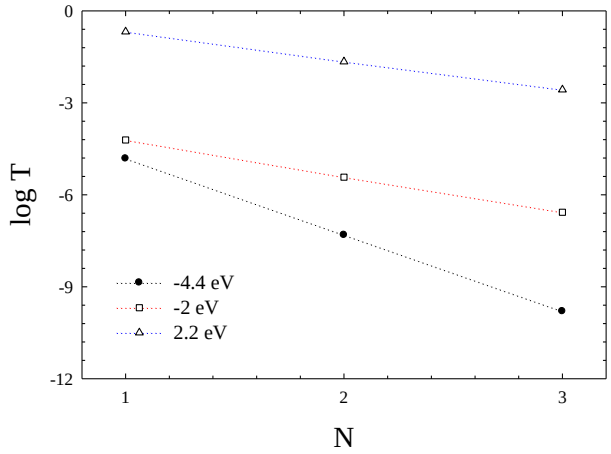
انرژی (مثلاً در انرژی ۲eV-) دیده می‌شود که دلیل آن را می‌توان به شبه حالت‌های الکترونی جایگزیده واقع در این ناحیه که معمولاً توسط ناخالصی‌ها (در اینجا اتم مس یا نیتروژن) ایجاد می‌شوند، نسبت داد. تغییرات رسانش در بازهٔ گاف اصلی نسبت به افزایش تعداد مولکول‌ها از نظر کاربردی مورد توجه است. در واقع چنین رفتاری کلیدی مولکولی دو طرفه را پیشنهاد می‌کند. بدین معنی که با تغییر ولتاژ گیت روی یک چند پار فتالوسیانین مس می‌توان طیف الکترونی را به‌سمت چپ و راست نوار انرژی هادی‌ها جابه‌جا کرد و بنا بر این با تغییرات ولتاژ گیت از ناحیهٔ عایق به ناحیهٔ رسانشی و بالعکس سوئیچ کرد. تعدد گاف‌های موجود در طیف این مولکول، آن را از نظر کاربردی بسیار مورد توجه قرار می‌دهد. به‌خصوص که اندازهٔ این گاف‌ها از مقدار کم (دهم الکترون ولت) تا مقدار چشمگیری (چند الکترون ولت) را پوشش می‌دهد. در واقع این تنوع در ادوات نیمه-هادی بسیار حائز اهمیت است. با استفاده از این خاصیت می‌توان با مهندسی شرایط آزمایشگاهی طیف وسیعی از خصلت‌ها یا گذارهای فلزی، نیمه‌رسانا تا عایق را انتظار داشت. همچنین ایجاد حالت‌های جای‌گزیده در بعضی گاف‌ها را می‌توان به‌عنوان تراز تله، برای کاهش انرژی فوتون‌ها یا فونون‌ها در گذارهای جذب و نشر اپتیکی یا حرارتی تعبیر کرد.

برای مقایسهٔ قدرت تونل‌زنی در این گاف‌ها و به‌دست آوردن نتیجه برای الیگومر فتالوسیانین مس، انرژی‌های ۲eV-، ۴/۴eV- و ۲/۲eV را در نظر گرفته و نمودار لگاریتم ضریب عبور الکترونی بر حسب تعداد مولکول‌های سامانه را رسم می‌کنیم. این نمودار در شکل ۶ نشان داده شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، با اضافه شدن تعداد مولکول‌ها به سامانه ضریب عبور الکترونی کاهش می‌یابد. با توجه به این‌که این انرژی‌ها در محدودهٔ گاف‌های منحنی انتخاب شده‌اند و سازوکار رسانش در این ناحیه‌ها تونل‌زنی است، بدیهی است که با افزایش طول سامانهٔ مرکزی رسانش به‌صورت نمایی کاهش می‌یابد یا به‌عبارت دیگر لگاریتم آن بر حسب طول سامانهٔ مرکزی خطی است [۱۲].



شکل ۵. (آنلاین رنگی) لگاریتم ضریب عبور الکترونی سامانه‌های شامل یک، دو و سه مولکول فتالوسیانین مس متصل شده به دو هادی‌های فلزی، بر حسب انرژی

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-11-02]



شکل ۶. لگاریتم ضریب عبور الکترونی بر حسب تعداد ملکول‌های سامانهٔ مرکزی در سه انرژی واقع در سه گاف مختلف

نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از روش تابع گرین در رهیافت تنگابست، به بررسی ترابرد الکترونی زنجیرهٔ چند مولکولی فتالوسیانین مس که به دو زنجیرهٔ اتمی ساده متصل است، پرداخته شد. نتایج نشان می‌دهند که در ساختار نواری این سامانه چند گاف چشمگیر وجود دارد که در آن‌ها به‌دلیل غیرصفر بودن چگالی حالت‌ها برای هادی‌ها و فقدان انرژی مجاز در این مناطق ممنوعه برای سامانهٔ مرکزی منزوی، چگالی حالت‌های الکترونی سامانهٔ مرکزی متصل، مستقل از تعداد مولکول‌های سامانه رفتار می‌کند. بنا بر این در این نواحی سازوکار رسانش تونل‌زنی است و با افزایش تعداد مولکول‌ها در سامانه یا به‌عبارت دیگر افزایش طول سامانهٔ مرکزی، رسانش به‌صورت نمایی کاهش می‌یابد. با توجه به پهن‌شدگی شبه حالت‌های سامانهٔ مرکزی که در نزدیکی گاف قرار دارند، تونل‌زنی الکترون در ابتدا و انتهای گاف راحت‌تر صورت می‌پذیرد. از نقطه نظر کاربردی می‌توان به کنترل رسانش با تغییر تعداد مولکول‌ها در سامانهٔ مرکزی اشاره کرد. از این قابلیت معمولاً برای کنترل جریان و طراحی کلیدها، حس‌گرها و ادوات مولکولی استفاده می‌شود. هم‌چنین تعدد و تنوع گاف‌های زنجیرهٔ مولکولی فتالوسیانین مس از نظر کاربردی این مولکول را همانند قطعات نیمه رسانا در مقیاس مولکولی مهم می‌سازد.

منابع

1. M. J. Cook, Pure Appl. Chem. 71 (1999) 2145.

2. N. Marom, O. Hod, G. E. Scuseria and L. Kronik, J. Chem. Phys., 128 (2008) 164107.

3. S. Datta, "Electronic Transport in Mesoscopic Systems", Cambridge University Press (1997).

4. Y. J. Ko, M. Shin, J. S. Ha and K. W. Park, ETRI Journal 22 (2000) 19.

5. Y. Mou, et,al, Chin. Phys. B 20 (2011) 097201.

6. M. Mardaani and H. Rabani and M. Keshavarz, Physica E 44 (2012) 1342.

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-11-02]

7. M. Mardaani and K. Esfarjani, Chem. Phys. 10 (2005) 1016.

8. H. Yamada and K. Iguchi Adv. Conden. Matt. Phys. 2010 (2010) 380710.

9. H. Rosner and R. Hayn, Physica B 230-232 (1997) 889.

10. B. E. Kohler, J Chem. Phys. 93 (1990) 5838.

11. S. Chen, "Design, Synthesis, and Structural of Porphyrin-Based Organic Materials", PhD thesis, University of Georgia, Athens (2002).

12. M. Mardaani and H. Rabani and A. Esmaeili, Solid State Commun. 151 (2011) 928.

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-11-02]