



بررسی رفتار سویچ قابل برگشت در سیم مولکولی ۴-(۶-۴-کلروفنیل)-۴-فنیل-۳-دی-آزا- بای-سیکلو[۳.۱.۰]هگز-۳-ان-۲-ایل)-۲-نیتروفنول: یک مطالعه DFT

ایوب کنعانی*، داود عاجلو، حمزه کیانی

دانشگاه دامغان، گروه شیمی، دامغان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۲/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۵/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۶/۱۹

چکیده

تکنیک تابع گرین غیر تعادلی، ترکیب شده با تئوری تابع چگالی برای بررسی خواص ترابرد در ترکیب ۴-(۶-۴-کلروفنیل)-۴-فنیل-۳-دی-آزا-بای-سیکلو[۳.۱.۰]هگز-۳-ان-۲-ایل)-۲-نیتروفنول به عنوان سویچ مولکولی استفاده شد. این مولکول می تواند با تابش اشعه ماوراء بنفش و یا مرئی به دو فرم مختلف (ایزومر بسته و باز) تبدیل شود. مشخصات I-V، نسبت روشن-خاموش، ضریب ترابرد الکترونی و توزیع فضایی از اوربیتال های مولکولی برای دو فرم باز و بسته بررسی شد. منشا فیزیکی رفتار سوچینگ بر اساس تفاوت در ساختار ژنومتری، موقعیت و اندازه اوربیتال های HOMO و LUMO و اختلاف انرژی HOMO-LUMO توضیح داده شد. نتایج تئوری به روشنی آشکار کرد که یک رفتار سوچی از روی حالت روشن (مقاومت کم) به حالت خاموش (مقاومت بالا) وجود دارد، وقتی که فرم باز به فرم بسته تغییر می کند. همچنین ما اثر تغییر جنس الکتروند Y (Y=Au, Ag, Pt) بر روی خاصیت ترابرد الکترونی را بررسی کردیم. امیدواریم که نتایج پژوهش حاضر یک نقشه راه جدید برای طراحی ابزار های مولکولی هموار کند.

واژه های کلیدی: سویچ مولکولی نوری، DFT، تابع گرین غیر تعادلی، ۳-دی-آزا-بای-سیکلو[۳.۱.۰]هگز-۳-ان

۱. مقدمه

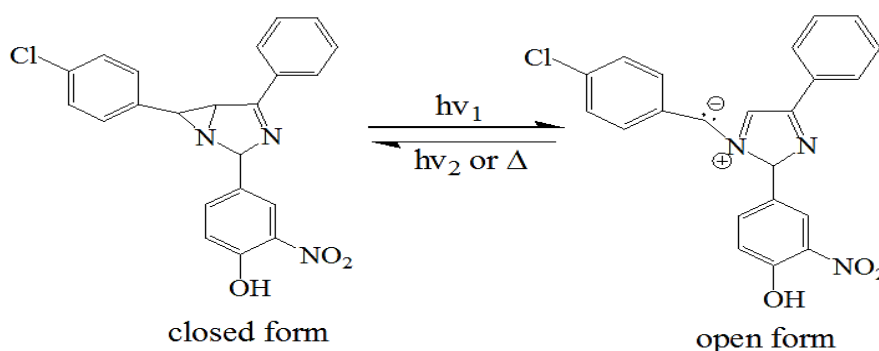
مولکول هایی که خاصیت برگشت پذیری از خودشان نشان می دهند، تحولی که در اثر نور تحمیل می شود و دو ایزومر مختلف با طیف جذبی متفاوت ظاهر می شود را فتوکروم می نامند و پدیده مربوط به آن را فتوکرومیسم می نامند [۱-۲]. این فرایند یک رویکرد مناسب برای توسعه ابزارهایی مانند عینک حساس به نور [۲]، حافظه وری با چگالی بالا [۳]، دستگاه های فوتونی مولکولی [۴]، برنامه های کاربردی حسگرهای نوری [۵] و سویچ های نوری [۶] فراهم می آورد. فرایند فتوکرومیسم در ترکیب ۴-(۶-۴-کلروفنیل)-۴-فنیل-۳-دی-آزا-بای-سیکلو[۳.۱.۰]هگز-

*عهده دار مکاتبات: ایوب کنعانی

نشانی: دانشگاه دامغان، گروه شیمی، دامغان، ایران

تلفن: ۰۹۱۵۵۱۹۶۳۸۹، پست الکترونیک: E-mail: a.kanaani@yahoo.com

۳-ان-۲-ایل)-۲-نیترو فنول در شکل ۱ نشان داده شده است [۷]. با محدودیت های فیزیکی امروزی در ساخت میکرو الکترونیک مبتنی بر نیمه هادی، دستگاه های الکترونیکی مولکولی به عنوان کاندیدای مناسب برای الکترونیک نانومتری در نظر گرفته می شوند [۸]. در طول ۱۰ سال گذشته، استفاده از تکنیک های تجربی برای توصیف و دستکاری مولکولهای منفرد، مانند میکروسکوپ تونل زنی روبشی [۹-۱۰]، میکروسکوپ نیروی اتمی [۱۱]، تکنیک های ساخت خلاقانه [۱۲] و غیره، بسیاری از دستگاه های مولکولی با ویژگی های مختلف طراحی و اندازه گیری شده اند [۹-۱۴].



شکل ۱. ساختار شیمیایی مربوط به باز و بسته شدن ترکیب عنوان

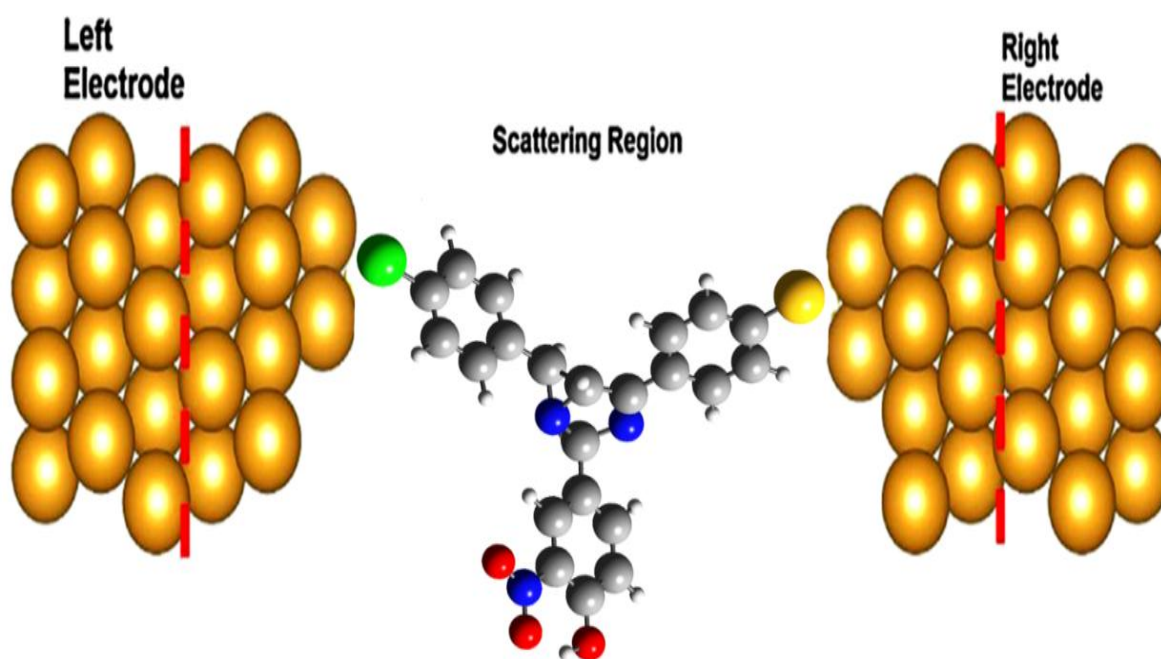
بسیاری از خواص فیزیکی جدید، مانند مقاومت منفی دیفرانسیل (NDR)، اثرات حافظه، خواص سوئیچی و غیره، در سیستم های مختلف از جمله ترکیبات آلی، نانولوله های کربنی، DNA و غیره یافت می شوند. در همین حال، توسعه کار نظری به درک کار اساسی دستگاه های مولکولی کمک کرده است [۱۵-۲۰]. در میان این دستگاه ها، سوئیچ مولکولی بسیار جلب توجه می کند چرا که آن ها نقش اساسی در هر طراحی مدرن از مدارهای منطقی و حافظه را بازی می کند.

درک سوئیچ مولکولی اینگونه بدست می آید که یک مولکول با دو حالت پایدار، دو حالت رسانایی مختلف (هدایت کم و زیاد)، که می تواند به صورت برگشت پذیر به یکدیگر تبدیل شوند در پاسخ به محرک های محیطی، مانند کنترل مکانیکی [۲۰]، واکنش اکسایش [۲۱] و برانگیختگی فتونی [۲۲]. در این میان، سوئیچ نوری از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است به دلیل یک محرک با امکان آدرس دهی بالا، زمان پاسخ سریع و همچنین طیف گسترده ای از فازهای تغلیظ شده [۲۳]. در این راستا، سوئیچ فتوکرومیک بر اساس آزوبنزن-دی آریل اتن بر اساس سوئیچ مولکولی و به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند [۲۳-۲۷]. مکانیسم برای این سوئیچ های نوری به طور عمده بر تغییرات ساختاری ناشی از نور، واکنش باز شدن حلقه و واکنش ایزومریزاسیون در اثر پل مولکولی است. به تازگی، ما [۲۸] مکانیسم دیگری را بر اساس انتقال هیدروژن در پل مولکولی گزارش کرده ایم. همچنین در کار قبلی، رفتار سوئیچ مولکولی ترکیب فوتوکرومیک ۲-(۱'و۱-بای فنیل)-۴-ایل-۲-متیل-۶-۴-نیترو فنیل (۴-نیترو فنیل)-۴-فنیل-۳و۱-دی آزا بای سیکلو [۳,۱,۰] هگزا-۳-ان بررسی شد [۲۹]. فرم بسته را می توان به فرم باز با تابش نور ماوراء بنفش (UV) در طول موج ۳۰۰ نانومتر تبدیل کرد. نور منجر به افزایش هدایت الکتریکی با ضریب 10^3 شده است. این دو فرم می توانند در محدوده دمایی گسترده ای پایدار بمانند و می توانند به یکدیگر تبدیل شوند که با این رفتار می تواند آن را به عنوان یک نامزد خوب برای سوئیچ مولکولی نوری معرفی کرد.

در کار حاضر، از فرمالیسم تابع گرین غیر تعادلی (NEGF) همراه با نظریه تابعی چگالی (DFT) برای بررسی هدایت مولکولی ترکیب استفاده شد.

۲. محاسبات

محاسبات برای کار حاضر شامل ۲ پروسه اصلی است. اولین مرحله بهینه کردن ساختار ترکیب عنوان با یک گروه SH به عنوان عامل اتصال دهنده با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۳ [۳۰] با تابع تبادل همبستگی B3LYP [۳۱] با مجموعه پایه ++G(d,p) ۳۱۱-۶ انجام شد. مثبت بودن همه اعداد موج ارتعاشی محاسبه شده تایید می کند که هندسه ساختارها در کمینه انرژی بر روی سطح انرژی پتانسیل واقع شده است. بر اساس نتایج تجربی در مورد خودسازگاری تک لایه ها (SAMs)، به طور کلی پذیرفته شده است که اتم های هیدروژن بر سطوح فلزی به خوبی متصل نمی شوند [۳۲-۳۳]. بنابراین ما یک سیستم دو پروبی ساختیم که اتم هیدروژن یک ترمینال از ساختار بهینه شده حذف و به جای آن اتم گوگرد اضافه شد و قسمت باقی مانده بین دو سطح فلزی موازی ساندریچ شده است. مدل سازی تنظیمات اتصال مولکولی به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است. سیستم اتصال به سه منطقه تقسیم شد: الکتروود سمت چپ، الکتروود سمت راست و منطقه پراکنندگی مرکزی. منطقه مرکزی نیز شامل بخش هایی از الکتروودها است به طوری که بتوان اثر غربالگری را در محاسبات گنجانند.



شکل ۲. شماتیکی از اتصالات مولکولی مورد استفاده در محاسبات

شایع ترین سطح (۱ ۱ ۱) Y [۳۴-۳۵] با شرایط مرزی متناوب (۳ × ۳) مورد استفاده قرار گرفت. سوپر سل ۳ × ۳ به اندازه کافی بزرگ است که از هر گونه تعامل با مولکول ها در یک سوپر سل با سوپر سل بعدی جلوگیری شود [۲۸-۲۹]. اتم گوگرد و کلر در موقعیت راس سایت توخالی

از مثلث فلز Y و فاصله عمودی بین اتم‌های گوگرد و کلر با سطح Y (طلا، نقره و پلاتین) به ترتیب در مقادیر $1/9 \text{ \AA}$ ، $2/0 \text{ \AA}$ ، $2/81 \text{ \AA}$ ، $2/3 \text{ \AA}$ و $2/7 \text{ \AA}$ و $2/4 \text{ \AA}$ در نظر گرفته شده است [۳۶-۴۰].

محاسبات ترابرد با استفاده از نرم افزار ATK 2/0 انجام شد. ساختار اتصال مولکولی Y(1 1 1)-molecule-Y(1 1 1) با توجه به محدودیت منابع محاسباتی بهینه نشدند. از آنجا که واحد سوئیچینگ از منطقه الکتروود Y دور است، ما معتقدیم که اثر بهینه سازی ساختار جزئی است. تابع تبادل همبستگی پر دو-بورگ-ارنزهوف (PBE) که با تقریب اصلاحی گرادیان (GGA) ترکیب شده استفاده شد. یک سازش بسیار خوبی از نتایج شبیه سازی نظری با اندازه گیری های تجربی وجود دارد [۴۱]. اتم‌های Y به وسیله مجموعه پایه‌ای زتای یگانه قطبیده (SZP) و سایر اتم‌ها توسط مجموعه پایه‌ای زتای دوگانه قطبیده (DZP) استفاده شد. برای توصیف منطقه بریلوئن تعداد نقاط K در فضای وارون توسط روش منخارست پک $2 \times 2 \times 100$ انتخاب شد [۴۲]، انرژی قطع ۲۰۰ ریدبرگ برای یک پارچه سازی شبکه انتخاب شد. ولتاژ بایاس از ۰/۰ تا ۲/۰ در دمای ۳۰۰ کلون اسکن شد. هدایت در دستگاه با استفاده از فرمول لاندائور-بوتیکر محاسبه شد.

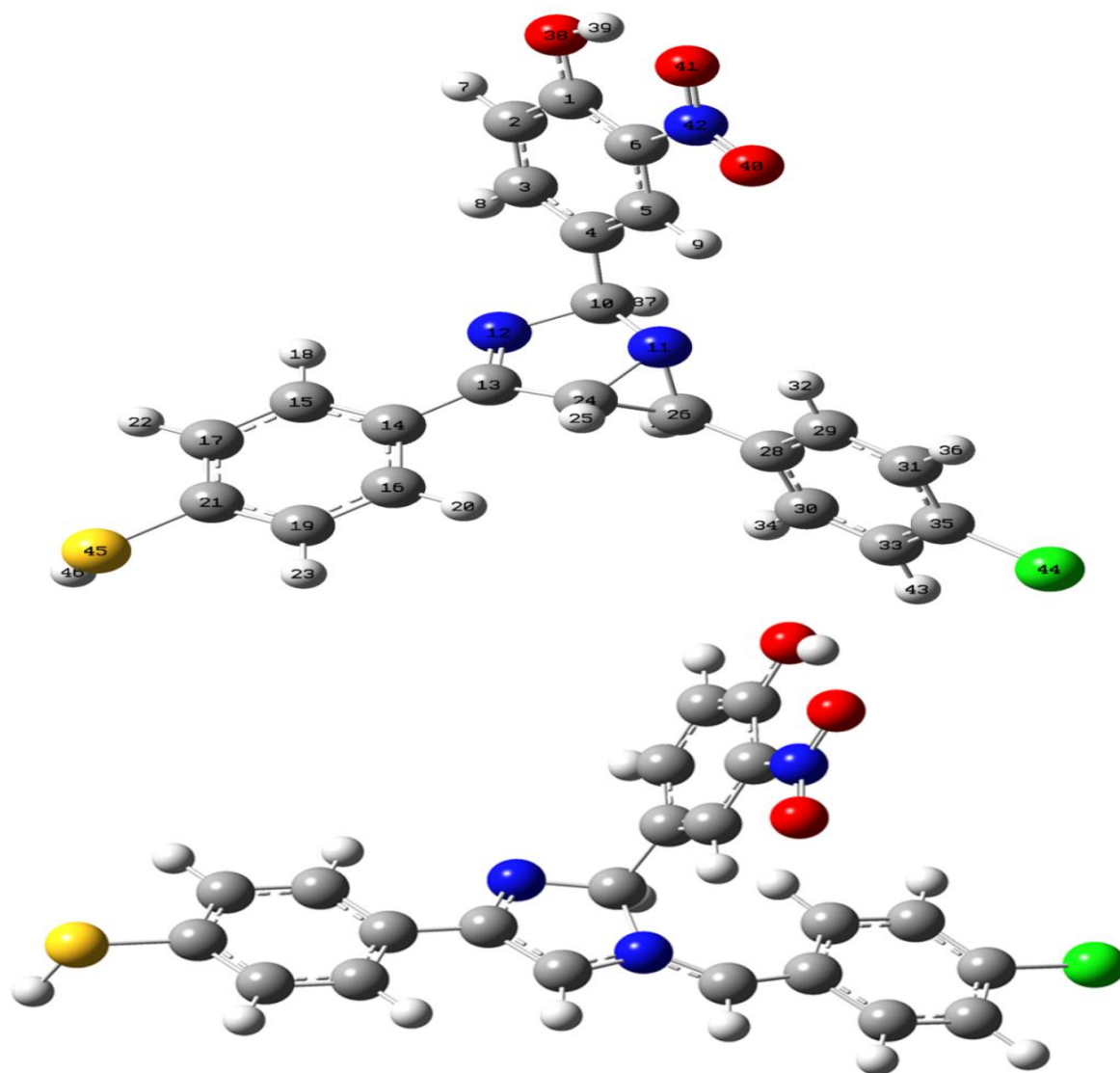
$$I = \frac{2e}{h} \int T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE$$

که در این معادله e بار الکترون، h ثابت پلانک، T(E, V) تابع ترابرد در انرژی E تحت ولتاژ بایاس V و F(E-μL(R)) تابع توزیع فرمی-دیراک با پتانسیل الکتروشیمیایی μL(R) برای الکتروود چپ و راست.

۳. نتایج و تجزیه و تحلیل داده‌ها

۳-۲. بهینه سازی ساختار

پارامترهای ساختار بهینه شده برای ترکیب عنوان در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p) محاسبه شد و تعدادی از این پارامترهای ساختاری (\AA , °) برای هر دو فرم باز و بسته در جدول شماره ۱ بر اساس شماره طرح داده شده در شکل ۳ لیست شده است. منشا فیزیکی رفتار سوئیچ به چند عامل نسبت داده می‌شود. اولین عامل تغییر در طول موثر مزدوج برای این دو ایزومر است. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، زاویه دو زاویه‌ای φ بین چهار اتم متصل به هم، که مربوط به مزدوج شدن و هم پوشانی الکترون‌های π است [۴۳]، برای فرم بسته $147/7^\circ$ و برای فرم باز $166/3^\circ$ است. این نشان می‌دهد که طول موثر مزدوج برای فرم بسته کاهش می‌یابد و یک رابطه مستقیم بین هدایت الکتریکی و طول موثر مزدوج از سیم مولکولی وجود دارد [۴۴]. فرایند فتوکرومیسم برای ترکیبات ۳-دی‌آزایسیکلو[۳,۱,۰]هگز-۳-ان‌ها به شکافته شدن برگشت پذیر فتوشیمیایی پیوند C-N در واحد آزیریدین نسبت داده می‌شود که منجر به افزایش نسبی طول مزدوج های π در فرم باز می‌شود (تشکیل یک گونه زوئیترونیک).



شکل ۳. ساختار بهینه شده ترکیب برای فرم باز و بسته ترکیب مورد بحث در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p)

جدول ۱. پارامترهای ساختار بهینه شده ترکیب عنوان

Parameters	close	open	Parameters ^a	close	open
Bond lengths (Å)					
C _f -C ₁₀	۱/۵۲۲	۱/۵۲۵	C _{۲۶} -C _{۲۸}	۱/۴۹۰	۱/۴۳۹
C ₁₀ -N ₁₁	۱/۴۸۴	۱/۵۱۸	C _{1۳} -C _{۲۴}	۱/۴۷۲	۱/۴۲۲
C ₁₀ -N _{1۲}	۱/۴۷۱	۱/۴۳۹	C _{1۳} -C _{1۴}	۱/۵۰۰	۱/۴۷۷
N _{1۲} -C _{1۳}	۱/۲۸۳	۱/۳۱۲	C _{1۴} -C _{1۵}	۱/۴۰۴	۱/۴۰۲
N ₁₁ -C _{۲۴}	۱/۴۷۰	۱/۳۶۲	C _{1۴} -C _{1۶}	۱/۴۰۲	۱/۴۰۱
N ₁₁ -C _{۲۶}	۱/۴۶۴	۱/۳۳۵	C _{۲۸} -C _{۲۹}	۱/۳۹۹	۱/۴۱۴
			C _{۲۸} -C _{۳۰}	۱/۳۹۹	۱/۴۱۸

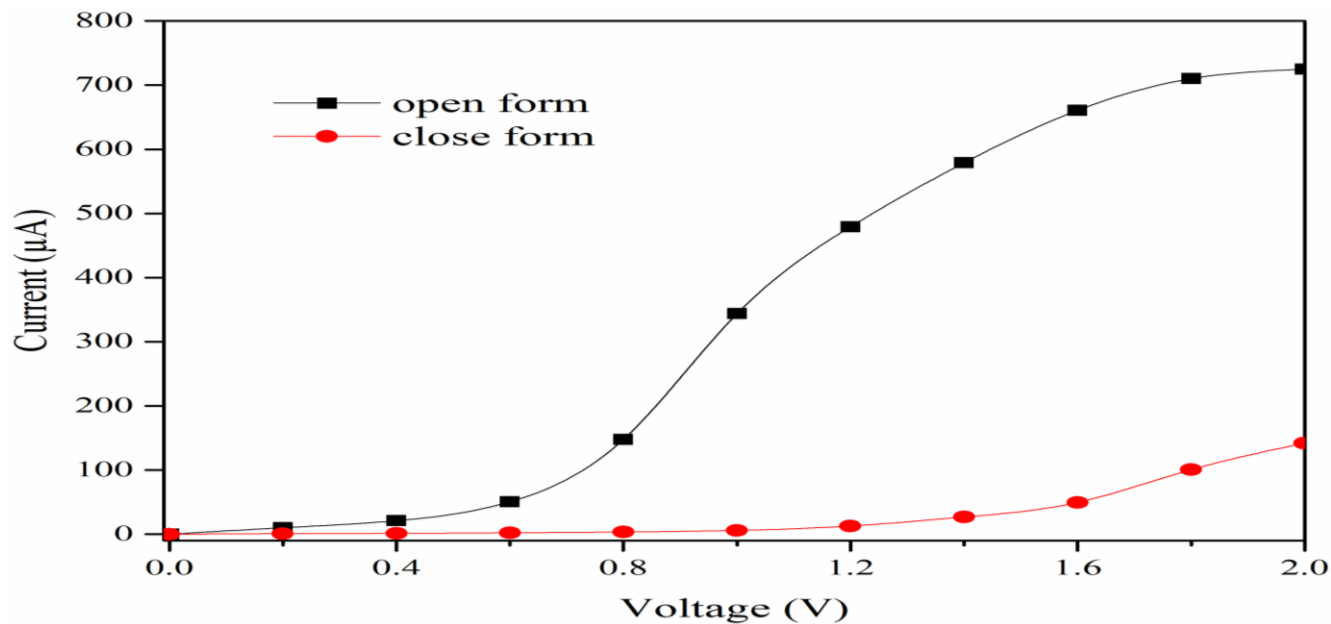
Bond angles (°)					
A(۴,۱۰,۱۱)	۱۱۱/۸	۱۱۱/۸	A(۱۱,۲۶,۲۸)	۱۱۸/۲	۱۳۰/۹
A(۴,۱۰,۱۲)	۱۱۰/۳	۱۰۹/۸	A(۲۶,۲۸,۲۹)	۱۲۱/۸	۱۲۷/۸
A(۱۰,۱۱,۲۴)	۱۰۴/۶	۱۰۵/۱	A(۲۶,۲۸,۳۰)	۱۱۹/۴	۱۱۵/۶
A(۱۰,۱۱,۲۶)	۱۱۳/۹	۱۲۸/۰	A(۱۲,۱۳,۱۴)	۱۲۳/۷	۱۲۱/۹
A(۱۰,۱۲,۱۳)	۱۰۸/۷	۱۰۶/۸	A(۲۴,۱۳,۱۴)	۱۲۳/۶	۱۲۵/۰
A(۱۲,۱۳,۲۴)	۱۱۲/۸	۱۱۳/۱	A(۱۳,۱۴,۱۵)	۱۲۰/۳	۱۱۹/۵
			A(۱۳,۱۴,۱۶)	۱۲۰/۶	۱۲۱/۶
Dihedral angles (°)					
D(۳,۴,۱۰,۱۲)	-۴۸/۸	-۷۳/۹	D(۱۰,۱۱,۲۴,۱۳)	۰/۵	۵/۲
D(۳,۴,۱۰,۱۱)	-۱۶۹/۶	۱۶۸/۴	D(۱۱,۲۶,۲۸,۲۹)	۱۴/۵	۴/۰
D(۴,۱۰,۱۲,۱۳)	-۱۱۹/۵	-۱۱۴/۷	D(۱۱,۲۶,۲۸,۳۰)	-۱۶۶/۳	-۱۷۴/۷
D(۴,۱۰,۱۱,۲۴)	۱۱۹/۷	۱۱۲/۶	D(۱۲,۱۳,۱۴,۱۵)	-۱۰/۴	۳/۴
D(۴,۱۰,۱۱,۲۶)	-۱۷۵/۰	-۶۶/۳	D(۱۲,۱۳,۱۴,۱۶)	۱۶۹/۳	-۱۷۶/۶
D(۱۰,۱۲,۱۳,۱۴)	۱۷۷/۴	۱۷۷/۹	D(۲۴,۱۳,۱۴,۱۶)	-۱۰/۲	۴/۸
D(۱۰,۱۲,۱۳,۲۴)	-۳/۱	-۳/۴	D(۲۴,۱۳,۱۴,۱۵)	۱۷۰/۰	-۱۷۵/۱۹

۳-۲. جریان - ولتاژ (I-V)

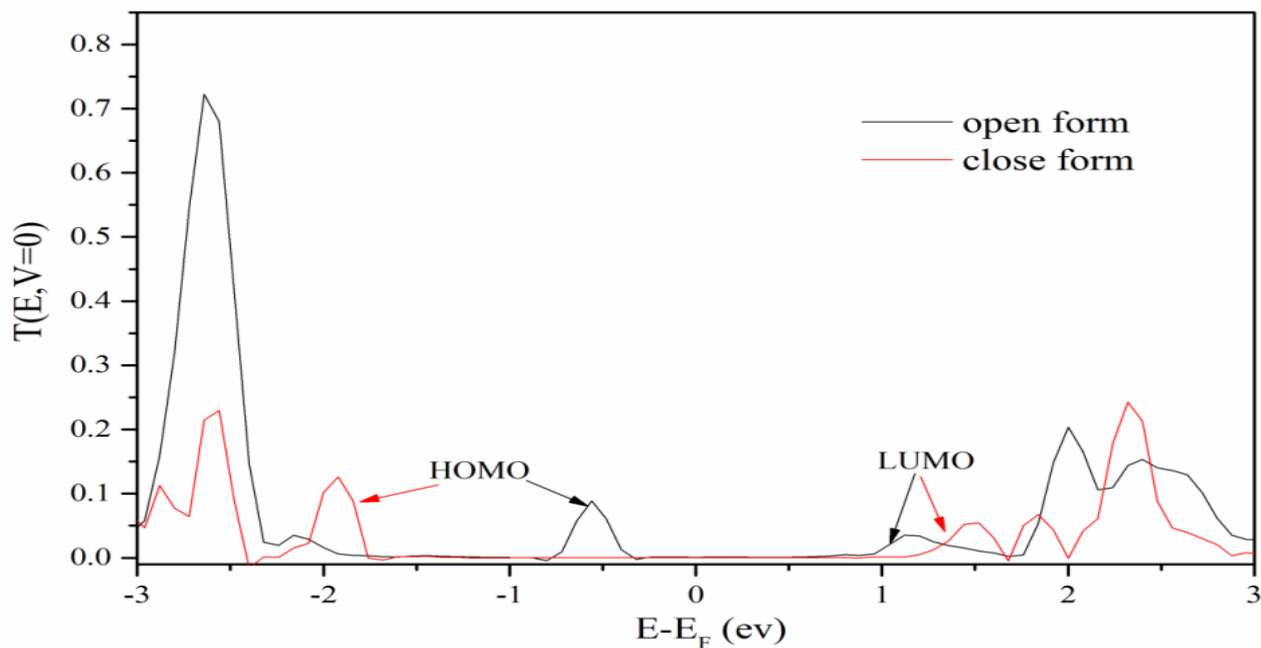
منحنی‌های جریان-ولتاژ (I-V) محاسبه شده برای سیم مولکولی با ایزومرهای مختلف تحت ولتاژ بایاس مختلف ۰/۰ تا ۲/۰ ولت در شکل ۴ نشان داده شده است. این را باید اشاره کرد که در هر یک از بایاس‌ها، جریان به طور مداوم تحت شرایط غیر تعادلی تعیین می‌شود. رفتار سوئیچینگ به طور واضح در شکل ۴ دیده می‌شود که جریان فرم باز در هر بایاس بیشتر از جریان در فرم بسته است، به طور مثال جریان محاسبه شده در ولتاژ ۱/۰ برای فرم‌های باز و بسته به ترتیب در حدود ۳۴۴ μA و ۶ μA است. وقتی که فرم باز به فرم بسته تغییر می‌کند، می‌توان پیش بینی کرد که یک رفتار سوئیچی از روی حالت روشن (مقاومت کم) به حالت خاموش (مقاومت بالا) وجود دارد.

این تفاوت قابل توجه در شدت جریان برای هر دو فرم باز و بسته را می‌توان توسط فرمالیسم لاندائو-بوتیکر [۴۵] درک کرد البته با در نظر گرفتن احتمال ضریب ترابرد برای الکترون‌ها در محدوده پراکندگی مرکزی سیم مولکولی. وابستگی انرژی برای طیف ترابرد در صفر بایاس برای تمام سیستم‌های در نظر گرفته شده، محاسبه و در شکل ۵ نمایش داده شده است. به وضوح قابل مشاهده است که طیف ترابرد برای دو فرم ایزومری به طور قابل توجهی با یکدیگر متفاوت هستند و این مقدار برای فرم باز بیشتر از فرم بسته است. در محاسبات ما، سطح متوسط فرمی، که مقدار متوسط پتانسیل شیمیایی الکترودهای چپ و راست است، بر روی صفر تنظیم شده است. از معادله ۱ ما می‌توانیم انتظار داشته باشیم که تنها الکترون‌هایی که انرژی آن‌ها در محدوده نزدیک به سطح فرمی E_F باشند نقش اساسی در جریان کل دارند. همانطور که در شکل ۵ دیده می‌

شود، اگر تمرکز کنیم بر روی جالب‌ترین منطقه یعنی در اطراف سطح E_F فرمی، متوجه تفاوت مهم در انتقال خواهیم شد. ضرایب انتقال برای فرم باز، بزرگ تر از فرم بسته در منطقه انرژی $[3.0, 0, -3.0, 0 \text{ eV}]$ است.



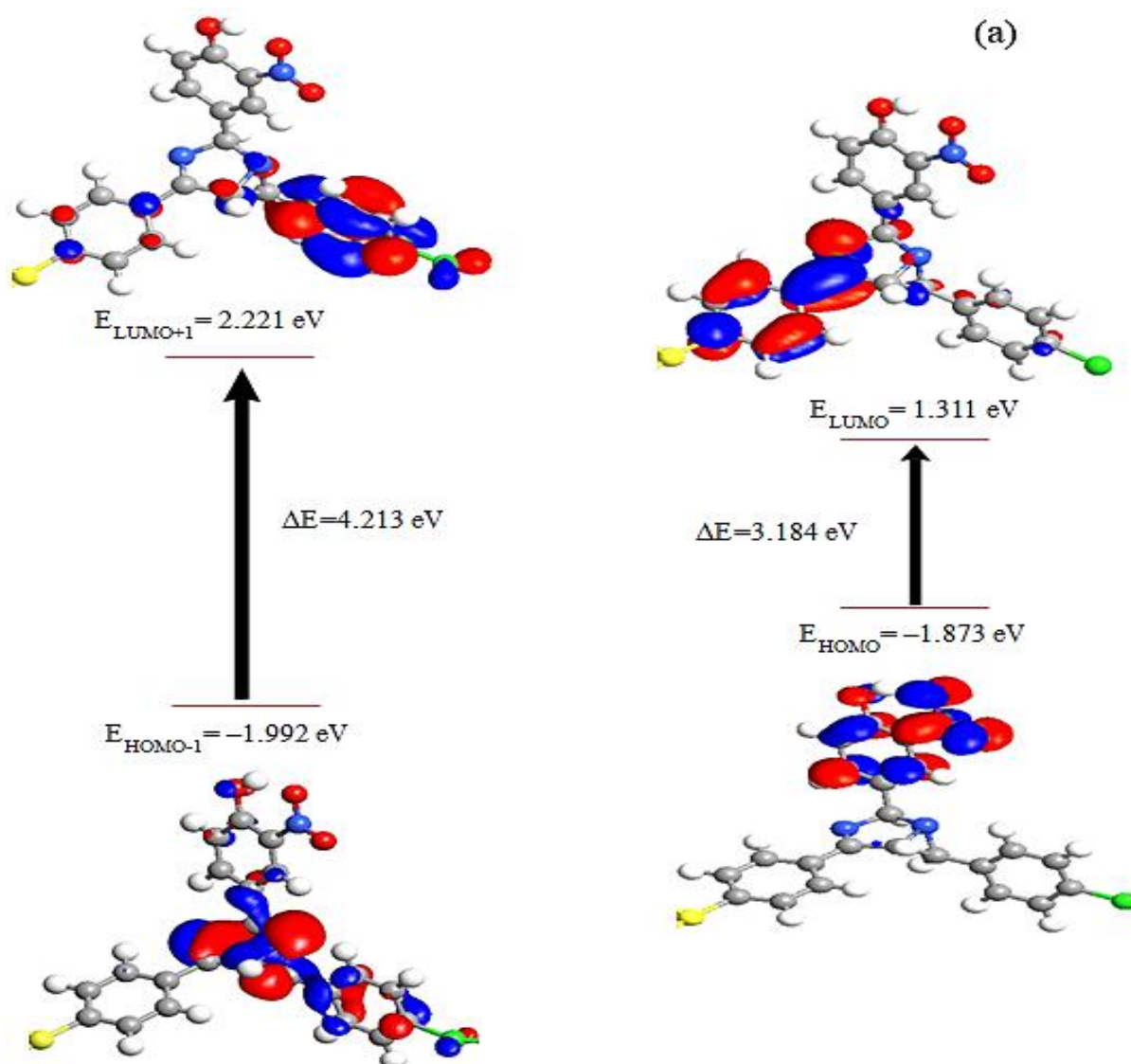
شکل ۴. ویژگی های I-V از سویچ مولکولی برای دو فرم متفاوت از ترکیب مورد بحث



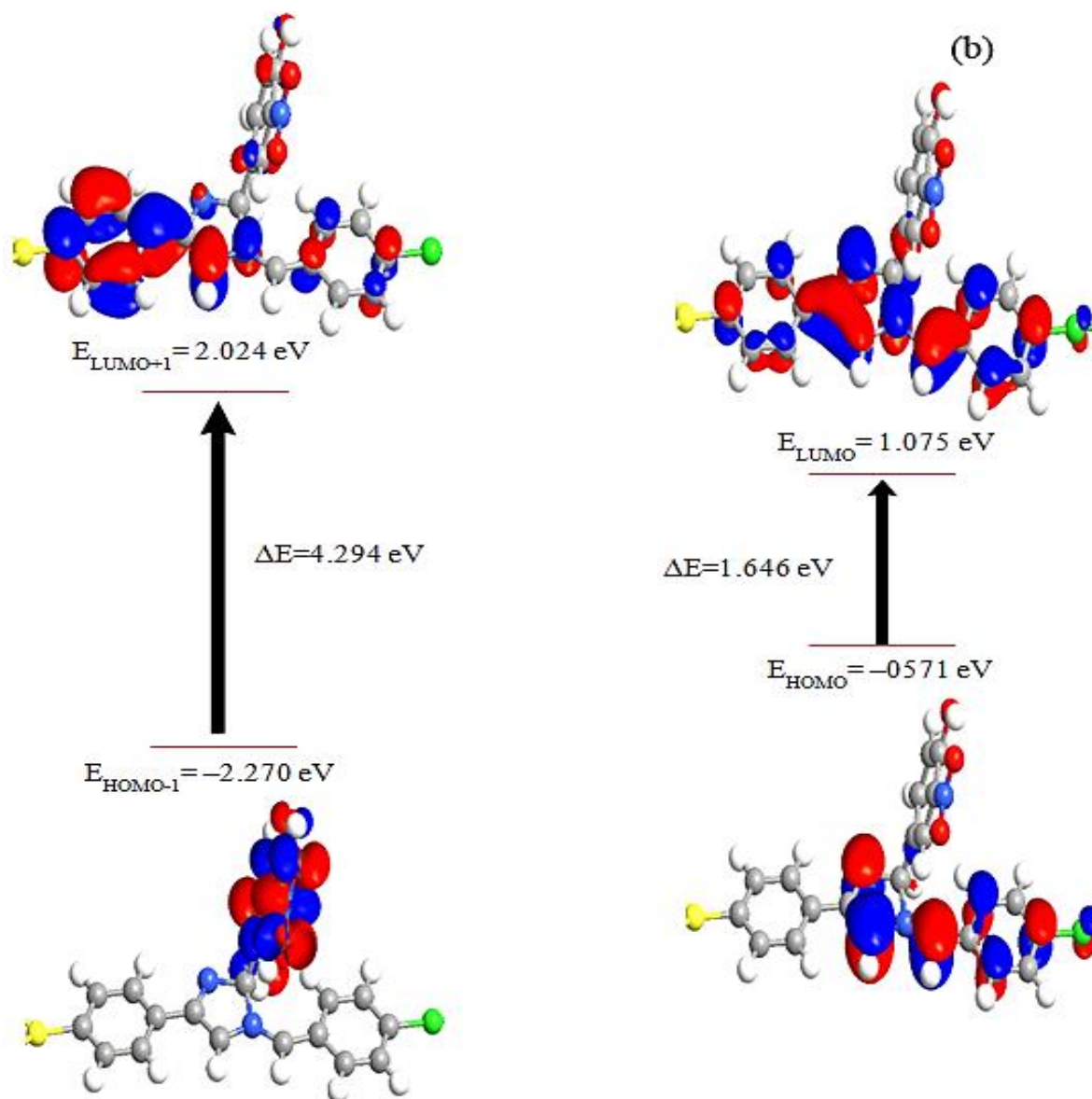
شکل ۵. طیف ترابرد برای سویچ مولکولی در بایاس صفر

۳-۳. فاصله انرژی بین اوربیتال های HOMO - LUMO

از حالات توزیع فضایی هامیلتونی خودسازگار بینی مولکولی (MPSH) که ویژه مقادیر مولکولی شامل تعامل مولکول الکترون هستند این نتیجه به طور واضح تر دیده می شود [۴۶]. سطوح انرژی HOMO و LUMO برای فرم باز و بسته به ترتیب -0.571 و $1/0.75$ الکترون ولت، و $-1/873$ و $1/311$ الکترون ولت است. بنابراین اختلاف انرژی بین HOMO-LUMO برای فرم باز کوچکتر از این مقادیر برای فرم بسته است. به عنوان نتیجه ضریب تراورد کوچک و بزرگ تر بودن اختلاف انرژی بین HOMO-LUMO برای ساختار فرم بسته نشان می دهد که هدایت در این فرم کمتر از فرم باز کمتر است. توزیع فضایی حالات MPSH مربوط به HOMO، LUMO، HOMO-1 و LUMO+1 برای فرم های بسته و باز در شکل ۶ ارائه شده است.



شکل ۶. الف) توزیع فضایی حالت های MPSH (HOMO, LUMO, HOMO-1, LUMO+1) برای فرم بسته



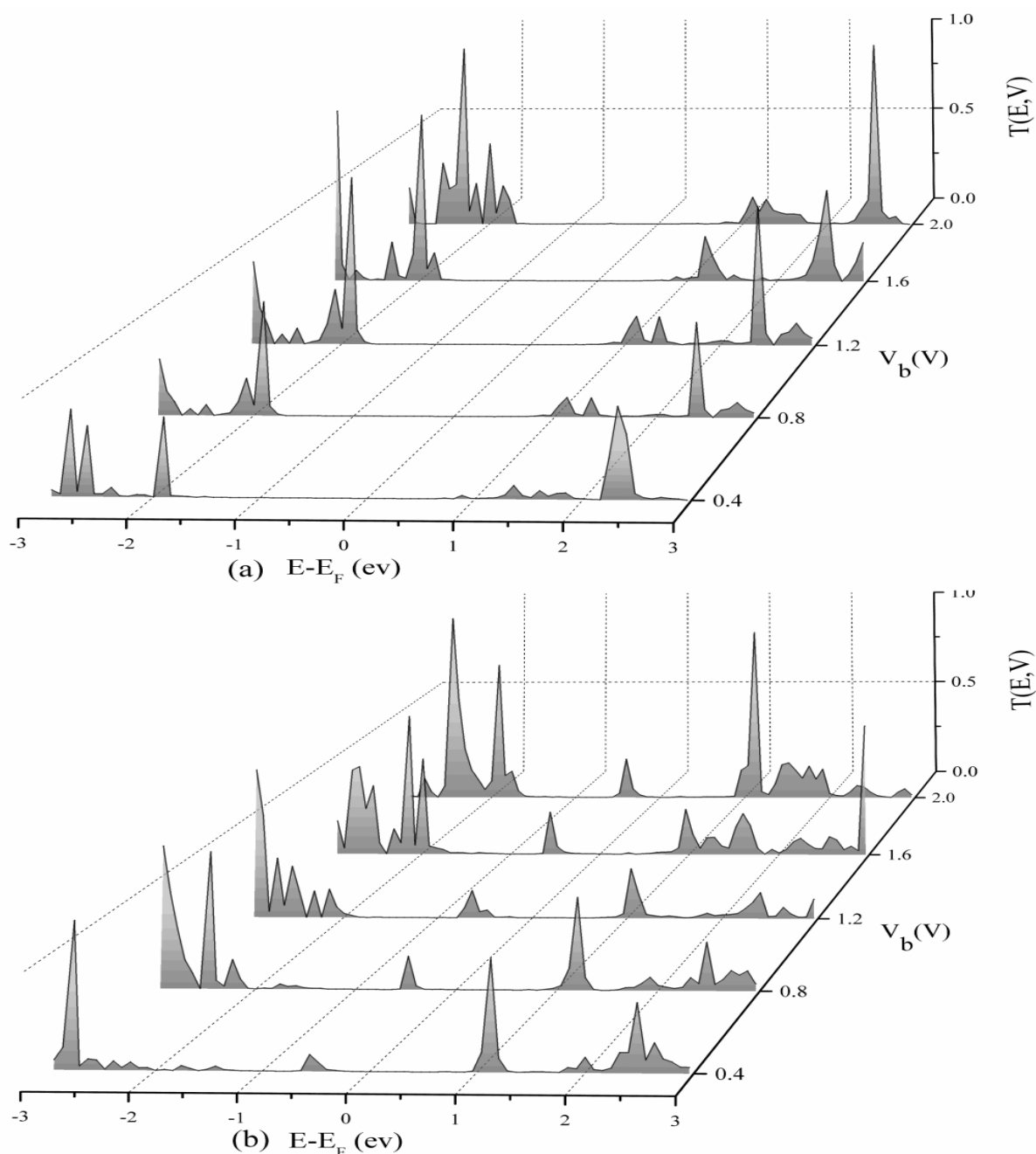
شکل ۶. (ب) توزیع فضایی حالت‌های MPSH (HOMO, LUMO, HOMO-1, LUMO+1) برای فرم باز

همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، هم HOMO و هم LUMO در فرم باز وزن (اندازه) بیشتری دارند و همچنین غیر مستقر هستند، در حالی که برای فرم بسته این دو هم وزن کمتری دارند و هم مستقر هستند. از آنجا که اوربیتال‌های HOMO و LUMO غیر مستقر هستند، این اوربیتال‌ها ارائه دهنده کانال اصلی برای حمل و نقل الکترونیکی را برای فرم باز فراهم می‌کنند و منجر به کاهش سد انرژی برای انتقال الکترون می‌شوند.

۳-۴. تأثیر ولتاژ خارجی بر طیف تراپد

علاوه بر این سیر تغییرات منحنی‌های انتقال با بایاس خارجی می‌تواند به ما در درک میان میزان تغییرات در میان زوج الکترودها و مولکول و ویژگی‌های I-V سیستم کمک کند. به این ترتیب، وابستگی ولتاژ به تابع انتقال مورد مطالعه قرار گرفت. وابستگی بایاس به ویژگی‌های انتقال، T(E, V)، در بایاس‌های ۰/۴، ۰/۸، ۱/۲، ۱/۱، ۶۶ و ۲/۰ ولت برای هر دو فرم باز و بسته در شکل ۷ نمایش داده شده است.

همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، می‌توان نتیجه گرفت که پیک‌های ترابرد با افزایش ولتاژ بایاس، نزدیک سطح انرژی فرمی E_F می‌شوند، در حالی که در فرم باز بیشتر پیک‌های مربوط به ترابرد HOMO به تدریج وارد پنجره بایاس می‌شوند با افزایش ولتاژ بایاس سطح انتگرالی زیر نمودار ترابرد افزایش می‌یابند. بدین ترتیب، جریان در رفتار سویچی نیز افزایش می‌یابد. به هر حال سطح زیر پیک در فرم باز همواره بزرگتر از فرم بسته می‌باشد. علاوه بر این سطح انرژی HOMO و LUMO در فرم باز نسبت به فرم بسته بسیار نزدیک تر به سطح انرژی فرمی E_F هستند. به عنوان نتیجه، ترابرد در فرم باز حتی در حضور پنجره بایاس همیشه بیشتر از فرم بسته است.



شکل ۷. طیف‌های ترابرد تحت بایاس‌های مختلف، (a) برای فرم بسته و (b) برای فرم باز (ولت ۲/۰ - ۰/۴)

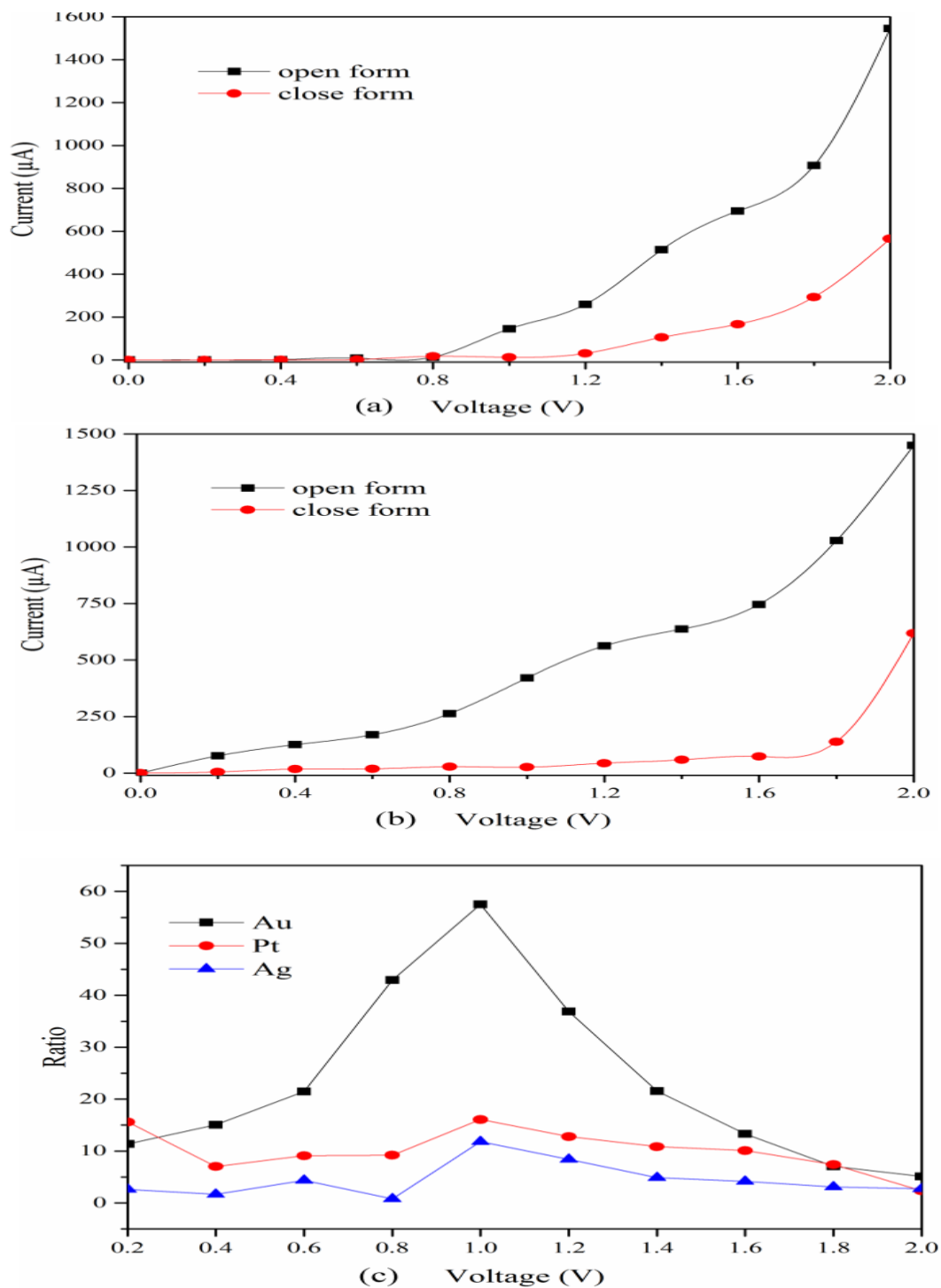
در اتصالات مولکولی که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، در بایاس صفر و بایاس اعمالی، سطح فرمی به ترتیب برای فرم باز و بسته نزدیک به سطوح HOMO و LUMO است. این سیستم‌ها اتصالات مبتنی بر HOMO برای فرم باز و اتصال مبتنی بر LUMO نامیده می‌شوند که می‌توان تشخیص داد ارتفاع و موقعیت پیک‌های انتقالی به ولتاژ بایاس اعمالی مرتبط هستند.

۳-۵. تاثیر الکتروود بر رفتار دوگانه

علاوه بر این، انتقال الکترون از طریق دستگاه‌های مولکولی را می‌توان با مواد الکتروود (طلا، پلاتین و نقره) به منظور بررسی بهبود عملکرد سوئیچ کنترل کرد. شکل‌های ۴ و ۸ منحنی‌های I-V را برای مولکول مورد بحث با الکترودهای مختلف نشان می‌دهد. از این شکل‌ها می‌توان مشاهده کرد که رفتار سوئیچی به طور واضحی با تغییر الکتروود تغییر می‌کند. جریان برای فرم باز با جایگزین شدن پلاتین با طلا افزایش می‌یابد و جریان در فرم باز بدون توجه به نوع الکتروود، همواره بزرگتر از فرم بسته است. وقتی که فرم بسته تحت تابش نور فرابنفش به فرم باز سوئیچ می‌کند، می‌توان پیش‌بینی کرد که مولکول از حالت خاموش به حالت روشن تغییر می‌کند. به منظور بررسی تغییرات هدایت در اثر تابش نور، ما کمیت نسبت جریان را بصورت I_{open}/I_{closed} تعریف کردیم. نمودارهای نسبت جریان در مقابل بایاس برای این موارد در شکل ۸ رسم شده است. از شکل ۸ می‌توان استنباط کرد که بهترین عملکرد رفتار سوئیچینگ مربوط به الکتروود طلا می‌باشد و بیشترین نسبت جریان در ولتاژ ۱/۰ برابر با ۵۷/۳ می‌باشد.

۴. نتیجه گیری

خواص ترابرد الکترونی ترکیب به عنوان سوئیچ مولکولی نوری با دو ساختار مختلف (باز و بسته) توسط فرمالیسم تابع گرین غیر تعادلی ترکیب شده با DFT بررسی شد. ضریب ترابرد الکترونی، مشخصات I-V، نسبت روشن-خاموش و توزیع فضایی از اوربیتال‌های MPSH مربوط به اشکال مختلف محاسبه شده و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند. منحنی‌های I-V نشان می‌دهند که جریان برای فرم باز بزرگتر از فرم بسته است. منشا فیزیکی رفتار سوئیچینگ بر اساس موقعیت اوربیتال‌های HOMO و LUMO، اختلاف انرژی HOMO-LUMO و تفاوت در ساختار ژئومتری که ناشی از تفاوت در طول موثر رزونانس است، توضیح داده شد. علاوه بر این، خاصیت ترابرد الکترونی برای ابزار مولکولی را می‌توان با تغییر الکتروود (طلا، پلاتین و نقره) کنترل کرد. بهترین عملکرد سوئیچینگ در الکتروود طلا با ماکزیمم ۵۷/۳ در نسبت روشن به خاموشی در بایاس ۱/۰ ولت اتفاق می‌افتد.



شکل 8. ویژگی‌های I-V محاسبه شده برای سویچ مولکولی با الکترودهای (a) نقره (b) پلاتین (c) نسبت جریان برای سویچ مولکولی با الکترودهای مختلف

5. مراجع

[1] H. Rau, H., Durr, H., Bouas-Laurent, H., Photochromism: Molecules and Systems, Elsevier Science, (1990).
 [2] Crano, J.C., Flood, T., Knowles, D., Kumar, A. and Van Gemert, B., Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses. *Pure and applied chemistry*, 68(7) (1996) 1395-1398.

- [3] Dvornikov, A.S., Malkin, J. and Rentzepis, P.M., Spectroscopy and kinetics of photochromic materials for 3D optical memory devices. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(27) (1994) 6746-6752.
- [1] Dürr, H. and Bouas-Laurent, H. eds., *Photochromism: molecules and systems*. Gulf Professional Publishing (2003).
- [2] J.C. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar, B. Van Gemert, *Pure Appl. Chem.*, 68 (1996) 1395.
- [3] Dvornikov, A.S., Malkin, J. and Rentzepis, P.M., Spectroscopy and kinetics of photochromic materials for 3D optical memory devices. *The Journal of Physical Chemistry*, 9(27) (1994) 6746 -6752.
- [4] Willner, I., Rubin, S., Shatzmiller, R. and Zor, T., Reversible light-stimulated activation and deactivation of alpha.-chymotrypsin by its immobilization in photoisomerizable copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19) (1993) 8690-8694.
- [5] Winkler, J.D., Deshayes, K. and Shao, B., Photodynamic transport of metal ions. *Journal of the American Chemical Society*, 111(2) (1989)769 -770.
- [6] Pu, S., Zhang, F., Xu, J., Shen, L., Xiao, Q. and Chen, B., Photochromic diarylethenes for three-wavelength optical memory. *Materials Letters*, 60(4) (2006) 485-489.
- [7] Kiyani, H., Pourmousavi, S.A., Farahani, M. and Mahmoodi, N.O., Synthesis of 1, 3-diazabicyclo [3.1. 0] hex-3-ene system under microwave irradiation. *Journal of Taibah University for Science*, 7(2) (2013) 72-78.
- [8] Heath, J.R. and Ratner, M.A., Molecular electronics (2003).
- [9] Halbritter, A., Csonka, S., Mihaly, G., Jurdik, E., Kolesnychenko, O.Y., Shklyarevskii, O.I., Speller, S. and van Kempen, H., Transition from tunneling to direct contact in tungsten nanojunctions. *Physical Review B*,68(3) (2003) 35417-35427.
- [10] Reed, M.A., Zhou, C., Muller, C.J., Burgin, T.P. and Tour, J.M., Conductance of a molecular junction. *Science*, 278(5336) (1997) 252-254.
- [11] Smit, R.H.M., Noat, Y., Untiedt, C., Lang, N.D., van Hemert, M.V. and Van Ruitenbeek, J.M., Measurement of the conductance of a hydrogen molecule. *Nature*, 419(6910) (2002) 906-909.
- [12] Csonka, S., Halbritter, A., Mihály, G., Shklyarevskii, O.I., Speller, S. and Van Kempen, H., Conductance of Pd-H nanojunctions. *Physical review letters*, 93(1) (2004) 16802-16812.
- [13] Xu, B. and Tao, N.J., Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science*, 301(5637) (2003) 1221-1223.
- [14] Nazin, G.V., Qiu, X.H. and Ho, W., Visualization and spectroscopy of a metal-molecule-metal bridge. *Science*, 302(5642) (2003) 77-81.
- [15] Girard, Y., Kondo, M. and Yoshizawa, K., Theoretical study of a neutral, doubly protonated, and doubly deprotonated porphyrin dithiolate used as a molecular switch. *Chemical physics*, 327(1) (2006) 77-84.
- [16] Shi, X., Zheng, X., Dai, Z., Wang, Y. and Zeng, Z., Changes of coupling between the electrodes and the molecule under external bias bring negative differential resistance. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(8) (2005) 3334-3339.
- [17] Kondo, M., Tada, T. and Yoshizawa, K., Wire-length dependence of the conductance of oligo (p-phenylene) dithiolate wires: a consideration from molecular orbitals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(42) (2004) 9143-9149.
- [18] Nozaki, D. and Yoshizawa, K., Molecular orbital engineering of single-molecular light emission. *Chemical physics letters*, 394(1) (2004) 194-197.
- [19] Taylor, J., Brandbyge, M. and Stokbro, K., Conductance switching in a molecular device: The role of side groups and intermolecular interactions. *Physical Review B*, 68(12) (2003) 21101-21112.
- [20] Quek, S.Y., Kamenetska, M., Steigerwald, M.L., Choi, H.J., Louie, S.G., Hybertsen, M.S., Neaton, J.B. and Venkataraman, L., Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction. *Nature nanotechnology*, 4(4) (2009) 230-234.

- [21] Pati, R. and Karna, S.P., Current switching by conformational change in a π - σ - π molecular wire. *Physical Review B*, 69(15) (2004) 155419-155429.
- [22] Emberly, E.G. and Kirczenow, G., The smallest molecular switch. *Physical review letters*, 91(18) (2003) 188301-188312.
- [23] Irie, M., Diarylethenes for memories and switches. *Chemical Reviews*, 100(5) (2000) 1685-1716.
- [24] van der Molen, S.J., Kudernac, T. and Jonkman, H.T., 672 de Jong, JJD; Bowden, TN; van Esch, J.; Feringa, BL; van Wees, 673 BJ One-Way Optoelectronic Switching of Photochromic Molecules 674 on Gold. *Phys. Rev. Lett*, 91 (2003) 207402-207412.
- [25] Staykov, A. and Yoshizawa, K., Photochemical reversibility of ring-closing and ring-opening reactions in diarylperfluorocyclopentenes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(9) (2009) 3826-3834.
- [26] Zhang, C., Du, M.H., Cheng, H.P., Zhang, X.G., Roitberg, A.E. and Krause, J.L., Coherent electron transport through an azobenzene molecule: A light-driven molecular switch. *Physical review letters*, 92(15) (2004) 158301-158322.
- [27] Zhang, C., He, Y., Cheng, H.P., Xue, Y., Ratner, M.A., Zhang, X.G. and Krstic, P., Current-voltage characteristics through a single light-sensitive molecule. *Physical Review B*, 73(12) (2006) 125445-125455.
- [28] Kanaani, A., Ajloo, D., Kiyani, H., Ghasemian, H., Vakili, M. and Feizabadi, M., Molecular structure, spectroscopic investigations and computational study on the potential molecular switch of (E)-1-(4-(2-hydroxybenzylideneamino) phenyl) ethanone. *Molecular Physics*, (2016) 1-17.
- [29] Kanaani, A., Ajloo, D., Kiyani, H., Shaheri, F. and Amiri, M., Synthesis, molecular structure, spectroscopic investigations and computational study of a potential molecular switch of 2-([1, 1'-biphenyl]-4-yl)-2-methyl-6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1, 3 diazabicyclo [3.1. 0] hex-3-ene. *Journal of Chemical Sciences*, 128(8) (2016) 1211-1221.
- [30] Frisch, M., Trucks, G.W., Schlegel, H., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery Jr, J.A., Vreven, T.K.K.N., Kudin, K.N., Burant, J. and Millam, J.M., Gaussian 03, revision c. 02; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2004) .
- [31] Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2) (1988) 785-798.
- [32] Cao, Y., Ge, Q., Dyer, D.J. and Wang, L., Steric effects on the adsorption of alkylthiolate self-assembled monolayers on Au (111). *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(16) (2003) 3803-3807.
- [33] Sellers, H., Ulman, A., Shnidman, Y. and Eilers, J.E., Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 115(21) (1993) 9389-9401.
- [34] Geng, W.T., Nara, J. and Ohno, T., Adsorption of benzene thiolate on the (111) surface of M (M= Pt, Ag, Cu) and the conductance of M/benzene dithiolate/M molecular junctions: a first-principles study. *Thin Solid Films*, 464 (2004) 379-383.
- [35] Kondo, H., Nara, J., Kino, H. and Ohno, T., Transport properties of a biphenyl-based molecular junction system—the electrode metal dependence. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(6) (2009) 64220-64230.
- [36] Ke, S.H., Baranger, H.U. and Yang, W., Contact atomic structure and electron transport through molecules. *The Journal of chemical physics*, 122(7) (2005) 74704-74704.
- [37] Parashar, S., Srivastava, P. and Pattanaik, M., Effect of electrode materials on transport properties of asymmetric biphenyl molecular junctions. *Solid State Communications*, 191 (2014) 54-58.
- [38] Messori, L., Abbate, F., Marcon, G., Orioli, P., Fontani, M., Mini, E., Mazzei, T., Carotti, S., O'Connell, T. and Zanello, P., Gold (III) complexes as potential antitumor agents: solution chemistry and cytotoxic properties of some selected gold (III) compounds. *Journal of Medicinal Chemistry*, 43(19) (2000) 3541-3548.

- [39] Lamble, G.M., Brooks, R.S., Ferrer, S., King, D.A. and Norman, D., Surface structural determination for a weakly ordered and a disordered phase of Cl on Ag (111). *Physical Review B*, 34(4) (1986) 2975.
- [40] Alyea, E.C., Ferguson, G., Malito, J. and Ruhl, B.L., Crystal and molecular structures of bis (μ -chloro) bis [o-(dimesitylphosphino)-3, 5-dimethylbenzyl] dipalladium (II) acetone solvate, [Pd (P (mes) 2C₆H₂ (CH₃) 2CH₂) Cl] 2. cntdot. 2 (CH₃COCH₃), and its platinum analog [Pt (P (mes) 2C₆H₂ (CH₃) 2CH₂) Cl] 2. cntdot. 2 (CH₃COCH₃). Cyclometalated complexes of the bulkiest known phosphine trimesitylphosphine. *Organometallics*, 8(5) (1989) 1188-1191.
- [41] Zhang, G.P., Hu, G.C., Li, Z.L. and Wang, C.K., Theoretical Studies on Protonation-Induced Inversion of the Rectifying Direction in Dipyrimidinyl–Diphenyl Diblock Molecular Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(5) (2012) 3773-3778.
- [42] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12) (1976) 5188-5198.
- [43] Staykov, A., Nozaki, D. and Yoshizawa, K., Theoretical study of donor- π -bridge-acceptor unimolecular electric rectifier. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(31) (2007) 11699-11705.
- [44] Marsella, M.J., Wang, Z.Q. and Mitchell, R.H., Backbone photochromic polymers containing the dimethyldihydropyrene moiety: Toward optoelectronic switches. *Organic letters*, 2(19) (2000) 2979-2982.
- [45] Datta, S., *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press (1997).