

بررسی و مقایسه خواص الکترونی و تراپردی پنتاسین و پرفلوروپنتاسین

راحله پیلهور شهری*، زهرا آدینه

گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

دریافت: 1397/07/22 ویرایش نهایی: 1397/04/12 پذیرش: 1398/04/31

چکیده

در این پژوهش خواص الکترونی و تراپردی برای دو مولکول پنتاسین و پرفلوروپنتاسین با استفاده از محاسبات اصول اولیه بر مبنای نظریه تابعی چگالی و تابع گرین غیر تعادلی انجام شد. نتایج نشان داد که جایگزینی فلئور به جای هیدروژن در پنتاسین باعث کاهش گاف HOMO-LUMO در حدود 0/2 الکترون ولت می‌شود که قابل مقایسه با نتایج دیگران است. بیشترین مشارکت چگالی حالت‌ها حول انرژی فرمی برای هر دو مولکول مربوط به اربیتال $2p$ کربن است. محاسبات تراپرد الکترونی برای هر دو مولکول پنتاسین و پرفلوروپنتاسین در اتصال طلا(111)/مولکول/طلا(111) بررسی گردید و ضریب تراپرد الکترونی در بایاس بین صفر تا دو ولت و منحنی جریان ولتاژ برای هر دو مولکول محاسبه و مقایسه شد. ضریب تراپرد الکترونی برای هر دو سامانه، شامل قله‌های تشدید است که این قله‌ها عمدتاً مربوط به قله‌های HOMO و LUMO مولکول‌ها می‌باشد. میزان جریان به‌جز در محدوده کوچکی حول یک ولت، در سامانه طلا/پنتاسین/طلا در مقایسه با سامانه طلا/پرفلوروپنتاسین/طلا بیشتر است، به‌طوری که در ولتاژ 2V اختلاف دو جریان به‌حداکثر میزان خود یعنی $5\mu A$ می‌رسد.

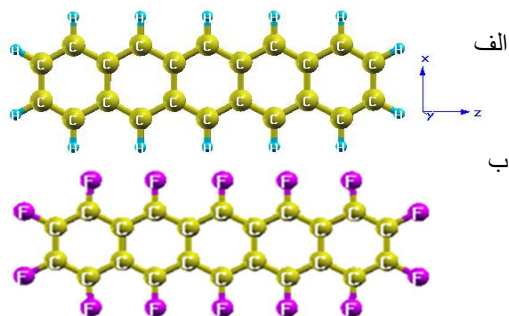
کلیدواژگان: پنتاسین، پرفلوروپنتاسین، خواص الکترونی و تراپردی، ضریب عبور، منحنی جریان-ولتاژ، الکترونیک مولکولی، تابع گرین غیرتعادلی

مقدمه

که به دانشمندان اجازه داده‌است تا حرکت الکترون در یک تک مولکول را مورد بررسی قرار دهند [5]. یکی از جدیدترین کارهای تجربی در این زمینه، در ژولای 2018 توسط تاناکا و همکاران انجام شد که رسانش الکتریکی یک تک مولکول فلز-آلی بین دو الکتروود طلا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه‌گیری شد [6].

در بین مواد آلی، پنتاسین به‌دلیل تحرک بالای حامل‌ها، به‌طور گسترده‌ای در قطعات الکترونیک از جمله ترانزیستور اثر میدان [8,9]، دیودهای نور گسیل [10,11]، سلول‌های فوتوولتایی [12] و شیرهای اسپینی آلی [13] مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تک‌بلورهای

مولکول‌های مواد آلی به‌دلیل کاربرد در ادوات اپتو الکترونیک توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌است. در این میان دانشمندان تلاش‌های زیادی انجام داده‌اند تا به‌الکترونیک در مقیاس مولکولی دست یابند [1,2]. اگرچه مطالعات الکترونیک مولکولی پیشینه‌ای در حدود چهل سال دارد، اما در دهه اخیر به‌یک حقیقت تجربی مبدل شده است [3-7]. از حدود یک دهه اخیر پیشرفت‌هایی در زمینه میکروسکوپ روبشی الکتروشیمیایی (SECM)، میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) رخ داده



شکل 1. نمای طرح‌واره از الف) مولکول پنتاسین، ب) مولکول پرفلوروپنتاسین.

اگرچه پژوهش‌های نظری و تجربی زیادی روی خواص پنتاسین و کاربرد آن انجام شده است [17-23]، اما پرفلوروپنتاسین کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. دلگادو و همکاران برای بررسی اثر جایگزینی فلئور در پنتاسین و تتراسین، خواص الکترونی و ساختاری این ترکیبات را به صورت نظری و تجربی مورد بررسی قرار دادند. ایشان دریافتند جایگزینی فلئور به جای هیدروژن باعث باریک شدن گاف HOMO-LUMO می‌شود [24]. در مرجع [25] اثر جایگزینی برخی هالوژن‌ها مثل F, Cl, Br به جای یک و دو هیدروژن پنتاسین، روی خواص ساختاری، گشتاور دو قطبی، انرژی یونیزاسیون و الکترون‌خواهی با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شده است. افزودن این ناخالصی‌ها در حالی که تحرک بالای پنتاسین را حفظ می‌کند، باعث قطبیت و در نتیجه افزایش حلالیت این ماده می‌شود.

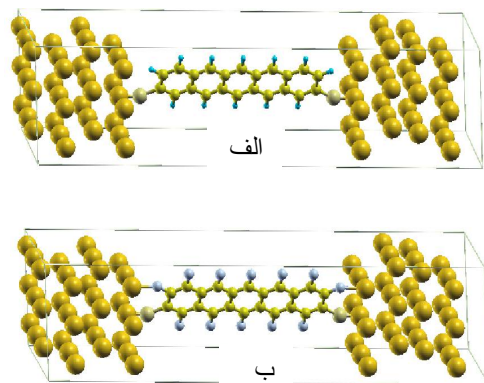
اتصال $p-n$ نقش مهمی در ادوات الکترونیک دارد، پرفلوروپنتاسین می‌تواند در کنار پنتاسین کاندیدای پیشنهادی برای یک اتصال $p-n$ باشد. ساکاماتو و همکاران نیز ساخت و مشخصه‌یابی ترانزیستور آلی اثر میدان را بر پایه پرفلوروپنتاسین به عنوان نیم‌رسانای نوع n و پنتاسین به عنوان نیم‌رسانای نوع p انجام دادند [26]. اگرچه خواص الکترونی و ساختاری پرفلوروپنتاسین و پنتاسین قبلاً محاسبه شده است، اما تا

پنتاسین تحرک $35\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ گزارش شده است که نسبت به سایر نیم‌رساناهای آلی تحرک بسیار بالایی است [14]. پنتاسین ($C_{22}H_{14}$) جزء هیدروکربن‌های معطر چند حلقه‌ای است و از پنج حلقه بنزن به هم جوش‌خورده خطی تشکیل شده است که در شکل 1 نشان داده شده است. پنتاسین مثل یک نیم‌رسانا نوع p عمل می‌کند. نیم‌رساناهای نوع p آن دسته موادی هستند که در اتصال به فلزات که نوعاً انرژی فرمی بالاتر از 4 الکترون ولت دارند، الکترون از دست می‌دهند. به عبارت دیگر باید انرژی یونشی IP بزرگ‌تر از 4 الکترون ولت داشته باشند. از آنجا که در مولکول‌ها انرژی یونش با منفی انرژی بالاترین تراز مولکولی پر شده برابر است، بنابراین می‌توان به طور خلاصه مولکول‌های نوع p را با عبارت $IP = -\epsilon_{HOMO} > 4\text{eV}$ معرفی کرد. متأسفانه مواد نوع p پایداری محیطی کمی دارند. مشکل دیگری که در ساخت ادوات الکترونیکی بر پایه پنتاسین وجود دارد، غیر قابل حل بودن در حلال‌های رایج است که باعث می‌شود هزینه‌های ساخت افزایش یابد. وارد کردن جایگزین‌هایی قطبی مثل فلئور به جای هیدروژن، باعث افزایش حلالیت آن در حلال‌های آلی می‌شود. از سوی دیگر پژوهشگران نشان داده‌اند که جانشینی هیدروژن با هالوژن‌ها از جمله فلئور باعث می‌شود پنتاسین به نیم‌رسانای نوع n تغییر یابد، به عبارت دیگر پذیرنده الکترون باشد [15,16]. برای این دسته از مواد برابر با منفی پایین‌ترین تراز مولکولی اشغال نشده است، باید بسیار بزرگ باشد. پرفلوروپنتاسین یک نیم‌رسانای نوع n می‌باشد که از جایگزینی هیدروژن‌ها در پنتاسین با فلئور به دست می‌آید (شکل 1).

کنون خواص ترابرد الکترونی پرفلوروپنتاسین انجام نشده است. لذا با توجه به اهمیت این مواد در الکترونیک مولکولی، در این پژوهش به بررسی تأثیر جایگزینی فلئوئر به جای هیدروژن روی خواص الکترونی و تراپردی پنتاسین، پرداخته می‌شود.

روش محاسبات

در این پژوهش خواص الکترونی با استفاده از محاسبات اصول اولیه بر مبنای نظریه تابعی چگالی با کد *SIESTA* [27] انجام شده است. خواص ترابرد الکترونی با استفاده از فرمالیزم تابع گرین غیر تعادلی در کد *SMEAGOL* [28-30] محاسبه شده است. برای تابعی تبادل همبستگی از تقریب چگالی موضعی *LDA* [31] استفاده شده است. در بررسی خواص الکترونی شامل اندازه گاف HOMO-LUMO، از تابعی *GGA* نسخه *PBE* [32] نیز استفاده شد. پایه زتای دوگانه برای توصیف ساختار الکترونی، الکترون‌های ظرفیت مولکول‌ها به کار رفته است، در حالی که برای الکترون‌های s الکترودهای طلا از مجموعه پایه تک‌زتایی استفاده گردید که قبلاً دقت آن بررسی شده است [33-34] و توازن خوبی بین دقت و هزینه‌های رایانه‌ای برقرار می‌باشد. انرژی قطع موج تخت برای شبکه بندی فضای حقیقی 300 ریبرگ در نظر گرفته شد. برای مولکول منفرد تصویرهای آینه‌ای با فاصله حداقل 10 آنگستروم در نظر گرفته شد که برای جلوگیری از برهمکنش مولکول‌های مجاور مناسب می‌باشد. محاسبات خودسازگار روی چگالی بار با شرط همگرایی 10^{-4} انجام شد. برای هر دو مولکول پنتاسین و پرفلوروپنتاسین واهلش ساختاری با استفاده از روش شیب همیوگ تا رسیدن به تلورانس نیروی 0,01 الکترون ولت بر آنگستروم انجام شد.

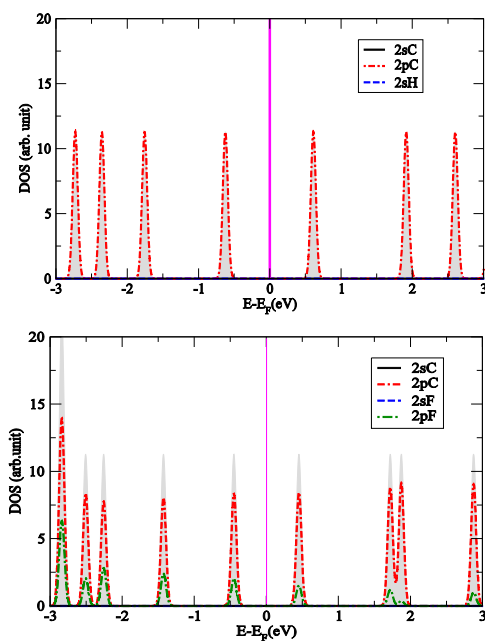


شکل 2. نمای طرح‌واره از سامانه الف) طلا - پنتاسین-طلا، ب) طلا - پرفلوروپنتاسین-طلا.

در این پژوهش خواص الکترونی با استفاده از محاسبات اصول اولیه بر مبنای نظریه تابعی چگالی با کد *SIESTA* [27] انجام شده است. خواص ترابرد الکترونی با استفاده از فرمالیزم تابع گرین غیر تعادلی در کد *SMEAGOL* [28-30] محاسبه شده است. برای تابعی تبادل همبستگی از تقریب چگالی موضعی *LDA* [31] استفاده شده است. در بررسی خواص الکترونی شامل اندازه گاف HOMO-LUMO، از تابعی *GGA* نسخه *PBE* [32] نیز استفاده شد. پایه زتای دوگانه برای توصیف ساختار الکترونی، الکترون‌های ظرفیت مولکول‌ها به کار رفته است، در حالی که برای الکترون‌های s الکترودهای طلا از مجموعه پایه تک‌زتایی استفاده گردید که قبلاً دقت آن بررسی شده است [33-34] و توازن خوبی بین دقت و هزینه‌های رایانه‌ای برقرار می‌باشد. انرژی قطع موج تخت برای شبکه بندی فضای حقیقی 300 ریبرگ در نظر گرفته شد. برای مولکول منفرد تصویرهای آینه‌ای با فاصله حداقل 10 آنگستروم در نظر گرفته شد که برای جلوگیری از برهمکنش مولکول‌های مجاور مناسب می‌باشد. محاسبات خودسازگار روی چگالی بار با شرط همگرایی 10^{-4} انجام شد. برای هر دو مولکول پنتاسین و پرفلوروپنتاسین واهلش ساختاری با استفاده از روش شیب همیوگ تا رسیدن به تلورانس نیروی 0,01 الکترون ولت بر آنگستروم انجام شد.

در بررسی خواص ترابرد، سامانه در سه بخش بررسی می‌گردد. الکتروند چپ و راست که شامل صفحات

است. چگالی حالت‌های کل نیز، در هر دو شکل به صورت سایه خاکستری رنگ مشخص شده است. در این شکل انرژی فرمی روی صفر با خط عمودی نشان داده شده است. اولین قله، قبل از انرژی فرمی در انرژی بین 0 و -1 الکترون ولت، قله HOMO و اولین قله، بعد از انرژی فرمی در بازه انرژی 0 و 1 الکترون ولت، قله LUMO می‌باشد. همان‌طور که از شکل 3 مشاهده می‌شود، بیشترین مشارکت در چگالی حالت‌های الکترونی حول انرژی فرمی برای هر دو مولکول، مربوط به اربیتال‌های p کربن می‌باشد. در پرفلوروپنتاسین، اربیتال p فلورین نیز در چگالی حالت‌های قله‌های HOMO و LUMO نقش دارد. سهم اربیتال‌های s کربن، هیدروژن و فلورین در بازه نشان داده شده در چگالی حالت‌های کل، ناچیز است.



شکل 3. چگالی حالت‌های جزئی الف) مولکول پنتاسین، ب) مولکول پرفلوروپنتاسین. سایه خاکستری رنگ، چگالی حالت‌های کل را نشان می‌دهد

جریان در یک سامانه در مقیاس اتمی با استفاده از رابطه لانداور-بوتیکر محاسبه می‌شود [36]:

1

$$I(V_b) = \frac{e}{h} \int dE T(E, V_b) [f_L(E, V_b) - f_R(E, V_b)]$$

در این رابطه e با الکترون، h ثابت پلانک، $f_{L(R)}(E, V_b)$ تابع توزیع فرمی-دیراک الکترون‌ها در انرژی E و در بایاس V_b مربوط به الکتروود چپ (راست) می‌باشد. T ضریب عبور است که از معادله زیر به دست می‌آید [36]:

2

$$T = Tr [\Gamma_L G_M^\dagger \Gamma_R G_M]$$

که

$$\Gamma_{L(R)} = i (\Sigma_{L(R)} - \Sigma_{L(R)}^\dagger) \quad 3$$

الف

جفت شدگی مولکول با الکتروودهای چپ (راست) را نشان می‌دهد و

$$G_M = [(E - i\eta) - (H_M + \Sigma_L + \Sigma_R)]^{-1} \quad 4$$

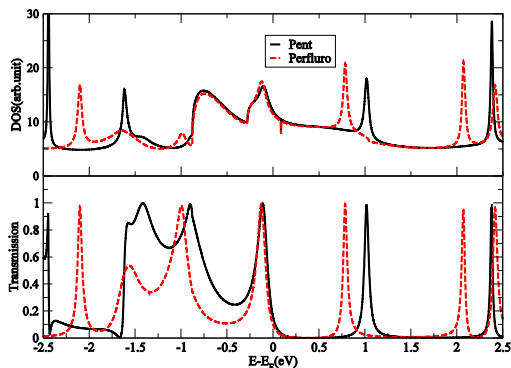
تابع گرین ناحیه پراکندگی می‌باشد. در این روابط، $\Sigma_{L(R)}$ خودانرژی الکتروود چپ (راست) و H_M هامیلتونی مولکول در ناحیه پراکندگی می‌باشد.

نتایج و بحث

در ابتدا خواص الکترونی مولکول‌های پنتاسین و پرفلوروپنتاسین مورد بررسی قرار گرفت. نمودار چگالی حالت‌های الکترونی جزئی و کلی هر دو مولکول در شکل 3-الف و 3-ب آورده شده است. در شکل 3-الف مشارکت اربیتال‌های $2s$ و $2p$ کربن و $1s$ هیدروژن در چگالی حالت‌های پنتاسین و در شکل 3-ب مشارکت اربیتال‌های $2s$ و $2p$ کربن و $2s$ و $2p$ فلورین در چگالی حالت‌های پرفلوروپنتاسین رسم شده

شده برای هر دو مولکول با تابع هیبریدی B3LYP نسبت به نتایج LDA و GGA بهبود یافته است [24] اما مقادیر انرژی HOMO محاسبه شده برای پنتاسین برابر با 4/96- [37] و 4/8- الکترون ولت [38] گزارش شده است که با مقدار تجربی 6/59- الکترون ولت [24] اختلاف زیادی دارد. علاوه بر محدودیت تقریب‌های تبدلی-همبستگی، یکی دیگر از دلایل اختلاف ویژه مقادیر کوهن-شم با مقادیر تجربی در مولکول‌های کوچک مثل پنتاسین و پرفلوروپنتاسین، خطای خود انرژی می‌باشد که با تصحیح خودانرژی می‌توان مقادیر انرژی کوهن-شم دقیق‌تری را به دست آورد [39].

پس از بررسی خواص الکترونی، هر دو مولکول مطابق شکل 2 بین صفحات (111) طلا توسط اتصال دهنده سولفور قرار می‌گیرند و خواص ترابرد الکترونی آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. چگالی حالت‌های ناحیه پراکندگی (EMPDOS) و ضریب ترابرد الکترونی بایاس صفر برای هر دو مولکول پنتاسین و پرفلوروپنتاسین در شکل 4-الف و 4-ب آورده شده است.



شکل 4. الف) چگالی حالت‌های ناحیه پراکندگی و ب) ضریب ترابرد الکترونی بایاس صفر برای دو سامانه طلا-پنتاسین-طلا و طلا-پرفلوروپنتاسین-طلا.

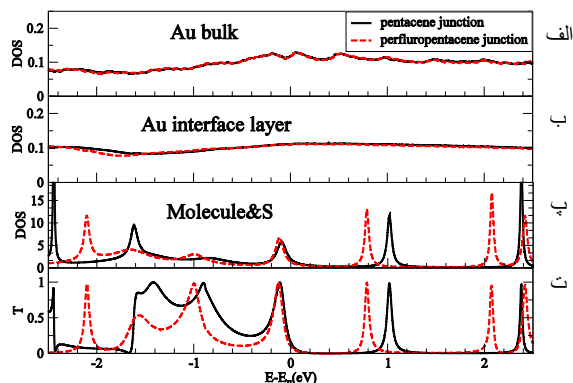
همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود، ضریب ترابرد بایاس صفر، یک تابع هموار نیست و قله‌های تشدید قابل مشاهده است. همچنین محل قله‌ها در ضریب

جدول 1. مقادیر ϵ_{HOMO} انرژی بالاترین تراز اشغال شده، ϵ_{LUMO} پایین‌ترین تراز اشغال نشده و انرژی گاف برای پنتاسین $C_{22}H_{14}$ و پرفلوروپنتاسین $C_{22}F_{14}$ محاسبه شده در پژوهش حاضر و مقایسه با نتایج نظری [21] و تجربی [16] دیگران.

مولکول	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	ϵ_{gap} (eV) کار-حاضر	ϵ_{gap} (eV) کاردیگران
$C_{22}H_{14}$	GGA:-3,87	GGA:-2,63	GGA:1,24	GGA:1,1
	LDA:-4,02	LDA:-2,80	LDA:1,22	UVvis:2,07
$C_{22}F_{14}$	GGA:-4,70	GGA:-3,67	GGA:1,02	GGA:-
	LDA:-4,85	LDA:-3,82	LDA:1,03	UVvis:1,95

مقادیر انرژی بالاترین تراز مولکولی اشغال شده ϵ_{HOMO} ، پایین‌ترین تراز مولکولی اشغال نشده ϵ_{LUMO} و گاف HOMO-LUMO که برابر با اختلاف دو ویژه مقدار کوهن-شم یعنی $(\epsilon_{gap} = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})$ می‌باشد، برای هر دو مولکول در جدول 1 خلاصه شده است. نتایج جدول 1 نشان می‌دهد، اندازه گاف HOMO-LUMO با جایگزینی فلئور به جای هیدروژن حدود 0/2 الکترون ولت با هر دو تابعی LDA و GGA کاهش یافته است که قابل مقایسه با مقدار 0/2 الکترون ولت، گزارش شده توسط دلگادو و همکاران است [24]. همچنین اندازه گاف HOMO-

LUMO در محاسبات LDA و GGA در ستون چهارم جدول 1 تفاوت ناچیزی با یکدیگر از مرتبه صدم الکترون ولت دارند. از مقایسه دو ستون آخر جدول 1 مشاهده می‌شود که اگرچه گاف محاسبه شده برای دو مولکول به دلیل محدودیت‌های تابع تبدلی-همبستگی و خطای خود انرژی، در مقایسه با مقادیر تجربی گزارش شده در ستون آخر جدول 1، حدود 50% کم تخمین زده شده است، اما نسبت به کار نظری مشابه با تابعی GGA حدود 10% به مقدار تجربی نزدیک‌تر شده است. در اینجا اشاره می‌شود که اختلاف ویژه مقادیر کوهن-شم با مقادیر تجربی تنها برای تقریب‌های LDA و GGA نیست بلکه حتی تابعی‌های هیبریدی نیز از این قاعده مستثنی نیستند. به عنوان مثال اگرچه اندازه گاف محاسبه



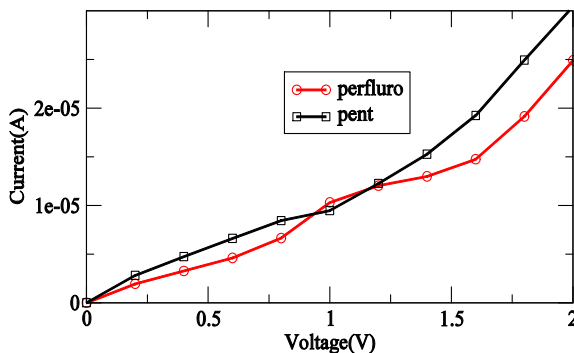
شکل 5. الف) چگالی حالت‌های یک اتم طلا در حالت پوک‌ای، ب) چگالی حالت‌های یک اتم طلا در لایه سطحی، پ) چگالی حالت‌های پنتاسین و پرفلوروپنتاسین به همراه اتصال‌دهنده سولفور، ت) ضریب تراپردی بایاس صفر برای دو سامانه طلا/پنتاسین/طلا و طلا/پرفلوروپنتاسین/طلا.

از مقایسه شکل‌های 5-پ و 5-ت واضح است که مشارکت عمده در قله‌های تراپردی بایاس صفر حول انرژی فرمی، مربوط به حالت‌های *HOMO* و *LUMO* مولکول می‌باشد. در نمودار ضریب تراپردی بایاس صفر در تشابه با چگالی حالت‌های مولکول به همراه سولفور، قله‌های *HOMO* برای دو مولکول بر روی هم واقع شده‌اند و قله *LUMO* پرفلوروپنتاسین نسبت به قله مشابه در پنتاسین با اختلاف حدود 0/2 الکترون ولت به انرژی فرمی نزدیک‌تر است.

برای بررسی خواص تراپردی تحت تأثیر ولتاژ بایاس، ضریب تراپردی برای ولتاژهای بین صفر تا 2 ولت برای هر دو مولکول در شکل 6 آورده شده است. در این شکل‌ها خطوط عمودی پنجره بایاس را نشان می‌دهند. در بایاس صفر انرژی فرمی الکتروود چپ و راست بر یکدیگر منطبق هستند. با اعمال ولتاژ به اندازه V_b ، حالت‌های الکتروود سمت چپ به اندازه $+eV_b/2$ و حالت‌های الکتروود سمت راست به اندازه $-eV_b/2$ جابه‌جا می‌شود، یعنی انرژی فرمی الکتروود سمت چپ در محدوده انرژی‌های مثبت و انرژی فرمی الکتروود سمت راست در محدوده انرژی‌های منفی قرار می‌گیرد.

تراپردی، با طرح کلی قله‌ها در چگالی حالت‌ها همخوانی دارد. مقایسه ضریب تراپردی بایاس صفر برای پنتاسین و پرفلوروپنتاسین نشان می‌دهد که اگرچه در بازه 0/25- تا 0/25 الکترون ولت حول انرژی فرمی دو نمودار تقریباً مشابه هستند، به‌ویژه اولین قله، قبل از انرژی فرمی واقع در انرژی 0/12- الکترون ولت برای هر دو مولکول بر روی هم واقع شده است، اما اولین قله، بعد از انرژی فرمی مربوط به پرفلوروپنتاسین به اندازه 0/2 الکترون ولت به سمت انرژی‌های پایین‌تر جابه‌جا شده است که مربوط به گاف کوچک‌تر پرفلوروپنتاسین در مقایسه با پنتاسین می‌باشد. برای بررسی دقیق‌تر این مطلب، از آنجا که ضریب تراپردی ارتباط مستقیم با چگالی حالت‌های ناحیه پراکندگی دارد، چگالی حالت‌های ناحیه پراکندگی به تفکیک برای یک اتم طلا در لایه‌های عمقی (لایه چهارم) در شکل 5-الف، یک اتم طلا در لایه سطحی اتصال به مولکول (لایه اول) در شکل 5-ب، و برای مولکول پنتاسین و پرفلوروپنتاسین به همراه سولفور در شکل 5-پ رسم شده است تا بتوان به راحتی بین آن‌ها و قله‌های موجود در ضریب تراپردی بایاس صفر (شکل 5-ت) ارتباط برقرار نمود. چگالی حالت‌های مربوط به حالت پوک‌ای برای هر دو اتصال تقریباً بر یکدیگر منطبق هستند. قبلاً بیان شد، علت افزودن لایه‌های طلا در قسمت میانی، استتار اثرات چگالی بار ناحیه میانی است تا مانع نفوذ این اثرات به الکتروودها شوند، لذا تغییرات چگالی حالت‌های طلای پوک‌ای در دو اتصال پنتاسین و پرفلوروپنتاسین یکسان است. در شکل 5-ب، چگالی حالت‌های اتم طلا در لایه سطحی اتصال به مولکول، به جز یک افت در محدوده انرژی 1/6- تقریباً تابع همواری است و اختلاف جزئی در اتصال پنتاسین و پرفلوروپنتاسین مشاهده می‌شود.

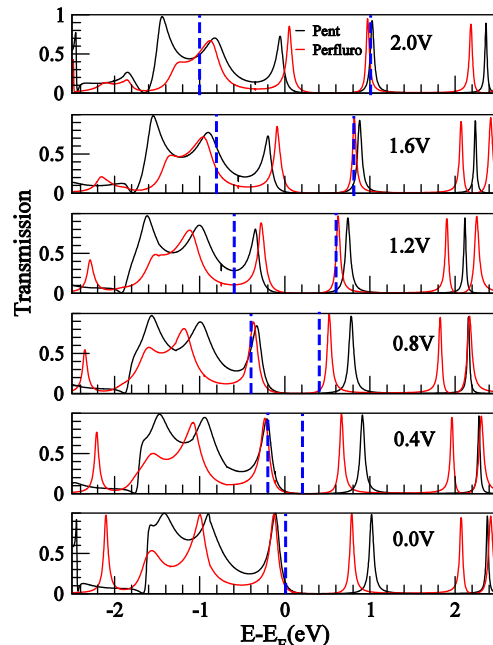
کوچکی حول ولتاژ 1 ولت، در بقیه ولتاژها بین 0-2 ولت جریان عبوری از پنتاسین نسبت به پرفلوروپنتاسین بیشتر است به‌گونه‌ای که در بایاس 2 ولت حدود 5 میکروآمپر جریان پنتاسین بیش از پرفلوروپنتاسین می‌باشد.



شکل 7. نمودار جریان بر حسب ولتاژ بین 0 تا 2 الکترون ولت برای سامانه طلا/پنتاسین/طلا و طلا/پرفلوروپنتاسین/طلا.

نتیجه گیری

در این پژوهش خواص الکترونی و تراپردی پنتاسین و پرفلوروپنتاسین در سامانه طلا(111)/مولکول/طلا(111) با استفاده از نظریه تابعی چگالی به همراه تابع گرین غیر تعادلی، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی خواص الکترونی مولکول منفرد نشان می‌دهد گاف پنتاسین در حدود 0/2 الکترون ولت نسبت به پرفلوروپنتاسین بزرگ‌تر است که قابل مقایسه با میزان 0/2 الکترون ولت گزارش شده در مرجع [24] می‌باشد. بررسی خواص ترابرد الکترون نشان داد، ضریب ترابرد الکترونی یک تابع هموار نیست و قله‌های آن به‌طور عمده نشأت گرفته از چگالی حالت‌های مولکول‌ها می‌باشد. دو قله *HOMO* پنتاسین و پرفلوروپنتاسین در ضریب ترابرد بایاس صفر بر یکدیگر واقع شده‌اند، درحالی‌که قله *LUMO* پرفلوروپنتاسین نسبت به *LUMO* پنتاسین به‌انرژی فرمی نزدیک‌تر است که مربوط به گاف کوچک‌تر پرفلوروپنتاسین می‌باشد. بررسی جریان برحسب ولتاژ در بازه 0-2 ولت برای



شکل 6. تحول ضریب ترابرد در سامانه طلا/پنتاسین/طلا و طلا/پرفلوروپنتاسین/طلا در ولتاژهای بین 0 تا 2 الکترون ولت. خط‌های عمودی مشخص‌کننده پنجره بایاس هستند.

همان‌طور که از شکل 6 پیداست با افزایش ولتاژ بایاس ابتدا قله *HOMO* و سپس *HOMO-1* به تدریج وارد پنجره بایاس می‌شوند. اگرچه قله *LUMO* مربوط به پرفلوروپنتاسین در ولتاژ صفر در انرژی‌های پایین‌تری نسبت به قله مشابه در پنتاسین واقع شده است، اما با افزایش ولتاژ بایاس و تحول ضریب ترابرد، تقریباً قله *LUMO* هر دو مولکول بر یکدیگر منطبق می‌شوند که این جابه‌جایی مربوط به پدیده انتقال بار می‌باشد. از آنجا که سطح زیر منحنی ضریب ترابرد در پنجره بایاس، متناسب با جریان عبوری از سامانه است، لذا با افزایش ولتاژ بایاس، سطح زیر منحنی افزایش می‌یابد. در نتیجه در نمودار جریان ولتاژ که در شکل 7 رسم شده است، یک روند افزایشی جریان برحسب ولتاژ، برای هر دو مولکول مشاهده می‌شود. همچنین دیده می‌شود که با ورود قله *HOMO-1* به‌داخل پنجره بایاس، در نمودار جریان ولتاژ، یک پله ایجاد شده است. به‌جز بازه

processed 6, 13-bis (triisopropylsilylethynyl) pentacene organic thin film transistors, *Applied Physics Letters* **91**(2007) 1-3.

[9] J. Anthony, the Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors, *Angewandte Chemie International Edition* **47** (2008) 452-483.

[10] B.B. Jang, S.H. Lee, Z.H. Kafafi, Asymmetric pentacene derivatives for organic light-emitting diodes, *Chemistry of Materials* **18** (2006) 449-457.

[11] M.A. Wolak, B.B. Jang, L.C. Palilis, Z.H. Kafafi, Functionalized pentacene derivatives for use as red emitters in organic light-emitting diodes, *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 5492-5499.

[12] B.P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, J.S. Poortmans, Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15** (2007) 659-676.

[13] R. Pilevarshahri, I. Rungger, T. Archer, S. Sanvito, N. Shahtahmassebi, Spin transport in higher n-acene molecules, *Physical Review B* **84** (2011) 174437, 1-6.

[14] O.D. Jurchescu, J. Baas, T.T.M. Palstra, Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene, *Applied Physics Letters* **84** (2004) 3061-3063.

[15] H. Chen, I. Chao, Toward the rational design of functionalized pentacene: reduction of the impact of functionalization on the reorganization energy, *ChemPhysChem* **7** (2006) 2003-2007.

[16] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, and S. Tokito, Perfluoropentacene: high-performance p-n junctions and complementary circuits with pentacene, *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004) 8138-8140.

[17] J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, A. Orpella, M. Vetter, R. Alcubilla, Pentacene

پنتاسین و پرفلوروپنتاسین نشان می‌دهد به جز بازه کوچکی حول ولتاژ 1 ولت، جریان در اتصال طلا/پنتاسین/طلا نسبت به طلا/پرفلوروپنتاسین/طلا بیشتر است. این اختلاف در 2 ولت به بیشترین مقدار خود یعنی 5 میکروآمپر می‌رسد.

مرجع‌ها

[1] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, Molecular-Scale Electronics: from concept to function, *Chemical Reviews* **116** (2016) 4318-4441.

[2] S.J. van der Molen, R. Naaman, E. Scheer, J.B. Neaton, A. Nitzan, D. Natelson N.J. Tao, H. van der Zant, M. Mayor, M. Ruben, M. Reed, M. Calame, Visions for a molecular future, *Nature Nanotechnology* **8** (2013) 385-389.

[3] E. Lortscher, Wiring Molecules into Circuits, *Nature Nanotechnology* **8** (2013) 381-384.

[4] S.M. Lindsay, M.A. Ratner, Molecular transport junctions: clearing mists, *Advanced Materials* **19** (2007) 23-31.

[5] F. Chen, N.J. Tao, Electron transport in single molecules: from benzene to graphene, *Accounts of Chemical Research* **42** (2009) 573-573.

[6] Y. Tanaka, Y. Kato, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi, M. Akitaet, Doping of Polyynes with an organometallic fragment leads to highly conductive metallapolyynes molecular wire, *Journal of the American Chemical Society* **140** (2018)10080-10084.

[7] F. Chen, X.L. Li, J. Hihath, Z.F. Huang, N.J. Tao, Effect of anchoring groups on single-molecule conductance: comparative study of thiol-, amine-, and carboxylic-acid-terminated molecules, *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 15874-15881.

[8] S.K. Park, T.N. Jackson, J.E. Antony, D.A. Mourey, High mobility solution

- [26] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, Perfluoropentacene: High-Performance p-n junctions and complementary circuits with pentacene, *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004) 8138-8140.
- [27] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** (2002) 2745-2779.
- [28] A.R. Rocha, V.M. Garcia-Suarez, S.W. Bailey, C.J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, Towards molecular spintronics, *Nature Materials* **4** (2005) 335-339.
- [29] A.R. Rocha, V.M. Garcia-Suarez, S.W. Bailey, C.J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes, *Physical Review B* **73** (2006) 085414, 1-22.
- [30] I. Rungger, S. Sanvito, Algorithm for the construction of self-energies for electronic transport calculations based on singularity elimination and singular value decomposition, *Physical Review B* **78** (2008), 035407, 1-13.
- [31] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* **23** (1981) 5048-5079.
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* **77** (1996) 3865-3868.
- [33] C.D. Pemmaraju, I. Rungger, S. Sanvito, Ab initio calculation of the bias-dependent transport properties of Mn12 molecules, *Physical Review B* **80** (2009) 104422, 1-9.
- [34] I. Rungger, X. Chen, U. Schwingenschlogl, S. Sanvito, Finite-bias electronic transport of molecules in a water solution, *Physical Review B* **81** (2010), 235407, 1-9.
- thin-film transistors on polymeric gate dielectric: device fabrication and electrical characterization, *Journal of Non-Crystalline Solids* **617** (2004) 338-340.
- [18] H. Yanagisawa, T. Tamaki, M. Nakamura, K. Kudo, Structural and electrical characterization of pentacene films on SiO₂ grown by molecular beam deposition, *Thin Solid Films* **398** (2004) 464-465.
- [19] A. El Amrani, B. Lucas, A. Moliton, Electrical characterizations of a pentacene-based thin film transistor under optical excitation, *The European Physical Journal Applied Physics* **41** (2008) 19-28.
- [20] L. Diao, C.D. Frisbiea, D.D. Schroepfer, P.P. Ruden, Electrical characterization of metal/pentacene contacts, *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 014510, 1-8.
- [21] R.G. Endres, C.Y. Fong, L.H. Yang, G. Witte, Ch. Woll, Structural and electronic properties of pentacene molecule and molecular pentacene, *solid Computational Materials Science* **29** (2004) 362-370.
- [22] L.D. Betowski, M. Enlow, L. Riddick, D.H. Aue, Calculation of Electron Affinities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Solvation Energies of Their Radical Anion, *The Journal of Physical Chemistry A* **110** (2006) 12927-12946.
- [23] T.P. Nguyen, J.H. Shim, J.Y. Lee, Density Functional Theory Studies of Hole Mobility in Picene and Pentacene Crystals, *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) 11301-11310.
- [24] M.C.R. Delgado, K.R. Pigg, S. Filho, N. E. Gruhn, et al., Impact of perfluorination on the charge-transport Parameters of oligoacene crystals, *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 1502-1512.
- [25] D.U. Gong-He, R. Zhao-Yu, P. Guo, J.M. Zheng, Halopentacenes: Promising Candidates for Organic Semiconductors, *Chinese Physics Letters* **26** (2009) 1-4.

- Resistances, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 16274-16286.
- [38] J.E. Anthony, J. Gierschner, C.A. Landis, S.R. Parkin, J.B. Sherman, R.C. Bakus, A new functionalization strategy for pentacene, *Chemical Communications* (2007) 4746-4748.
- [39] C.D. Pemmaraju, T. Archer, D. Sanchez-Portal, S. Sanvito, Atomic-orbital-based approximate self-interaction correction scheme for molecules and solids, *Physical Review B* **75** (2007) 045101, 1-16.
- [35] C. Toher, I. Rungger, S. Sanvito, Simulating STM transport in alkanes from first principles, *Physical Review B* **79** (2009) 205427, 1-14.
- [36] S. Datta, *Electron Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, (1995).
- [37] I. Kaur, W. Jia, R.P. Kopeski, S. Selvarasah, M.R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G.P. Miller, Substituent Effects in pentacenes: Gaining Control over HOMO–LUMO Gaps and Photo oxidative