

## Understanding the mechanism of wave functions Interference in the benzene molecule with the help of electron occupation number

M. Mardaani<sup>1</sup>  
H. Rabani<sup>2</sup>  
F. Moghadasi<sup>3</sup>

Received: 2015.3.14

Accepted: 2015.5.19

### Abstract

*In this paper, we investigate the electronic conductance and occupation number of a benzene molecule which is connected to two simple metallic leads via ortho, meta, and para connections. We study the effect of some factors such as the position of lead connections, the dimerization strength and applied voltage on behavior of electronic occupation number for different electron paths. The calculation reveals the high sensitivity of the occupation number on these factors.*

*The average value of occupation number for two electron paths in benzene molecule shows that the path with more number of double bond contributes more in determination of the conductance behavior.*

**Keywords:** Benzene, Conductance, Occupation number, Dimerization.

---

<sup>1</sup> Assistant Professor of Physics, Shahrekord University, mohammad-m@sci.sku.ac.ir

<sup>2</sup> Assistant Professor of Nanotechnology Research Center, Shahrekord University

<sup>3</sup> M. Sc. Physics Student, Shahrekord University

## فهم ساز و کار تداخل توابع موج در مولکول بنزن به کمک محاسبه عدد اشغال الکترونی

محمد مردانی<sup>۱</sup>

حسن ربانی<sup>۲</sup>

فاطمه مقدسی<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۲۳

تاریخ تصویب: ۹۴/۲/۲۹

### چکیده

در این مقاله، در هیافت تنگ بست و به روش تابع گرین به محاسبه رسانش و عدد اشغال الکترونی یک مولکول بنزن پرداخته ایم، که به صورت اتصال های آرتو، متا و پارا به دو هادی فلزی ساده متصل شده است. اثر عواملی همچون محل اتصال هادی ها، قدرت دوپارش و اعمال ولتاژ، را روی مقدار عدد اشغال الکترونی در مسیرهای ممکن عبور الکترون بررسی کرده ایم. نتایج محاسبات

<sup>۱</sup> استادیار فیزیک، دانشگاه شهر کرد؛ mohammad-m@sci.sku.ac.ir

<sup>۲</sup> استادیار مرکز پژوهشی فناوری نانو، دانشگاه شهر کرد

<sup>۳</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه شهر کرد

۴۰ / فهم ساز و کار تداخل توابع موج در مولکول بنزن به کمک محاسبه عدد اشغال الکترونی

حساسیت نسبتاً زیاد مقدار عدد اشغال را به این عوامل نشان می‌دهد. محاسبه مقدار میانگین عدد اشغال مربوط به دو مسیر حرکت الکترون در مولکول بنزن نشان می‌دهد مسیری که تعداد بیشتری پیوند دوگانه دارد، سهم بیشتری در تعیین مقدار رسانش دارد.

**واژه‌های کلیدی:** بنزن، رسانش الکترونی، عدد اشغال، ضریب دو پارش.

## ۱. مقدمه

در فن آوری نانو، ترکیبات کربنی دسته مهم و شاخصی را به خود اختصاص می‌دهند که به نانو ساختارهای کربنی مشهورند. این مواد کربنی خصوصیات فیزیکی - شیمیایی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند و نقش گسترده‌ای در فن آوری‌های نوین و پیشرفته دارند. در این میان، خواص الکترونی بنزن و نیز کاربرد آن در صنعت الکترونیک بسیار مورد توجه است [۱]. بنزن متعلق به خانواده هیدروکربن‌ها است که هر مولکول آن با شش اتم کربن و شش اتم هیدروژن یک آرایش حلقوی را تشکیل می‌دهد [۲]. از مهمترین خصوصیات مولکول‌های حلقوی وقوع پدیده تداخل کوانتومی در آن‌ها است که منجر به کنترل و مهندسی جریان در مقیاس مولکولی می‌شود [۳-۵]. مطالعات نظری و تجربی نشان می‌دهند که تداخل کوانتومی باعث می‌شود مقدار رسانش الکترونی در یک مولکول بنزن به محل اتصال هادی‌ها وابسته باشد [۱]. همچنین رسانش مولکول بنزن به تغییرات میدان خارجی و قدرت دو پارش (اختلاف انرژی پرش الکترون در پیوندهای یگانه و دوگانه کربن-کربن) بسیار حساس است. این امر موجب استفاده این مولکول در ادوات الکترونیکی مولکولی شده است. به طور مثال می‌توان از یک مولکول بنزن که به دو هادی از جنس طلا متصل شده است، یک ترانزیستور ساخت که با نوع سیلیکونی آن که در مدارهای رایانه‌ای استفاده می‌شود یکسان، ولی در مقیاسی بسیار کوچک‌تر عمل کند [۶].

در این مقاله سعی می شود با محاسبه رسانش و چگالی حالت های محلی الکترونی یک مولکول بنزن و محاسبه عدد اشغال الکترونی روی اتم های آن، ساز و کار و نقش تداخل های توابع موج الکترونی را تبیین و سهم مسیرهای مختلف در بروز این پدیده ها را به طور کمی و کیفی توضیح دهیم. بدین منظور از روش تابع گرین در رهیافت تنگ بست در تقریب نزدیک ترین همسایه و همچنین رهیافت لاندائور در رژیم پاسخ خطی بهره می گیریم.

## ۲. فرمول بندی

هامیلتونی یک مولکول بنزن منزوی در رهیافت تنگ بست و تقریب همسایگان اول با چشم پوشی از اثر اتم های هیدروژن چنین است [۷]:

$$H_M = \sum_{i=1}^6 \varepsilon_C |i\rangle \langle i| + \sum_{i=1}^6 (\beta_{i,i+1} |i\rangle \langle i+1| + h.c.), \quad (1)$$

که در آن انرژی جایگاهی الکترون هر اتم کربن و  $\beta_{i,i+1}$  انرژی پرش الکترون بین جایگاه های متوالی در بنزن است که می تواند دو مقدار  $\beta_s$  را برای پیوند یگانه و  $\beta_d$  را برای پیوند دوگانه کربن-کربن اختیار کند. هامیلتونی هر هادی نیز که می تواند از جایگاه های متفاوت به مولکول وصل شود، به صورت زیر بیان می شود:

$$H_L = \sum_i \varepsilon_L |i\rangle \langle i| + \beta_L (|i\rangle \langle i+1| + |i+1\rangle \langle i|), \quad (2)$$

که در آن  $\varepsilon_L$  و  $\beta_L$  به ترتیب انرژی های جایگاهی و پرش الکترون در هادی ها هستند. مقدار  $i$  برای هادی سمت چپ از  $-\infty$  تا صفر و برای هادی سمت راست 7 تا  $\infty$  تغییر می کند. سرانجام هامیلتونی اتصال حلقه بنزن با هادی ها نیز چنین است:

$$H_{ML} = \beta_{ML} (|0\rangle \langle 1| + |J\rangle \langle 7| + h.c.), \quad (3)$$

که در آن  $\beta_{ML}$  انرژی پرش الکترون بین مولکول بنزن و هر هادی است. در این جا فرض شده است که یکی از هادی ها به اتم شماره ۱ و دیگری به اتم شماره  $J$  متصل است (شکل ۱). حال عناصر وارون تابع گرین حلقه بنزن در حضور هادی ها را این گونه

می نویسیم:

$$(G^{-1})_{i,j} = (G_0^{-1})_{i,j} - \sum_L (\delta_{i,1} + \delta_{i,J}), \quad (4)$$

که در آن  $G_0$  تابع گرین نانوحلقه‌ی منزوی و  $\Sigma_L$  تابع خود انرژی این نانو حلقه به دلیل وجود هر هادی است که با رابطه زیر داده می‌شود:

$$\Sigma_L = \frac{\beta_{ML}^2}{\beta_L} \exp(ika_L), \quad (5)$$

که در آن  $k$  عدد موج الکترون و  $a_L$  ثابت شبکه هادی‌ها است. در پایان ضریب عبور الکترونی و سهم چگالی حالت‌ها از اتم  $i$ ، به ترتیب از روابط زیر به دست می‌آید [۸]:

$$T(\varepsilon) = \left| 2 \operatorname{Im} \Sigma_L G_{i,j} \right|^2, \quad (6)$$

$$\operatorname{LDOS}_i(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{ii}(\varepsilon), \quad (7)$$

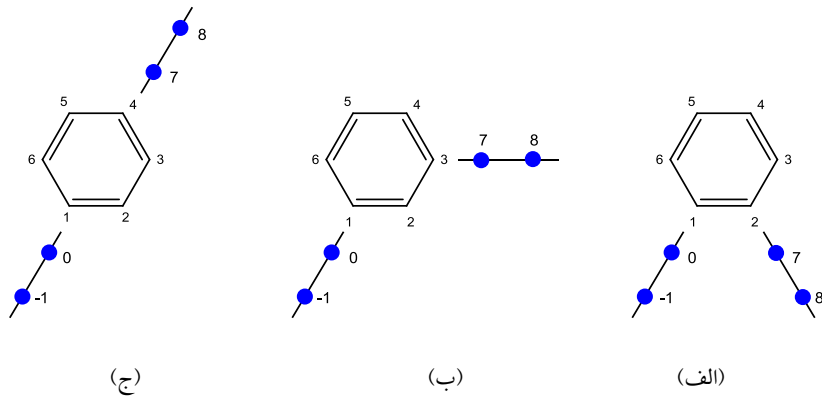
و عدد اشغال الکترونی برای اتم  $i$  نیز با انتگرال زیر محاسبه می‌گردد [۹-۱۰]:

$$n_i = 2 \int_{\varepsilon_L - 2\beta_L}^{\varepsilon} \operatorname{LDOS}_i(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (8)$$

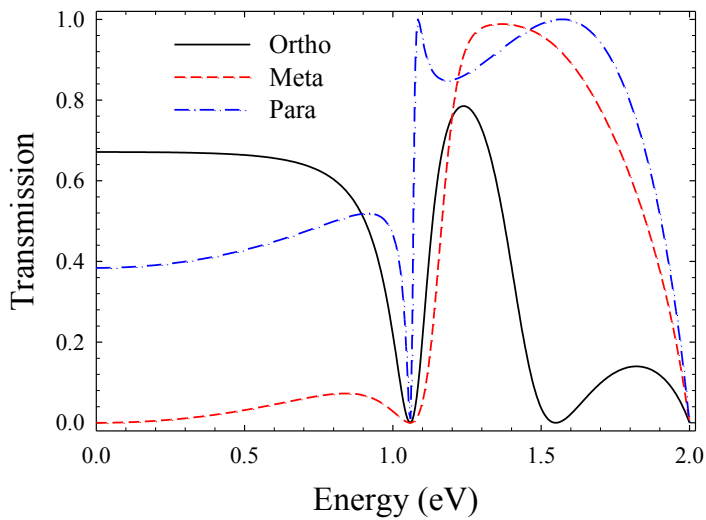
که در آن ضریب ۲ به خاطر تبهگنی اسپینی وارد شده است. این کمیت، مقدار چگالی الکترونی را در جایگاه  $i$  ام انرژی  $\varepsilon$  نشان می‌دهد. این جایگاه خود می‌تواند با اعمال یک ولتاژ خارجی کنترل گردد.

### ۳. نتایج محاسبات عددی

حال به محاسبه عدد اشغال روی تک تک اتم‌های یک مولکول بنزن در سه حالت ارتو، متا و پارا می‌پردازیم (شکل ۱). این کار می‌تواند به ما کمک کند که سهم دو مسیر مختلف الکترونی را در ظهور پدیده‌های شدید و ضد شدید در طیف رسانش به طور کمی و کیفی بررسی کنیم. بدین منظور ابتدا باید محل وقوع این پدیده‌های تداخلی را در طیف انرژی مشخص کرد. بنابراین با ترسیم تابع ضریب عبور الکترونی بر حسب انرژی الکترون ورودی مکان آن‌ها را تعیین می‌کنیم. در محاسبات خود، انرژی جایگاهی الکترون روی اتم‌های کربن حلقه‌ی بنزن و هادی‌ها را صفر، انرژی‌های پرش الکترون بین پیوندهای یگانه و دوگانه کربن-کربن را به ترتیب  $0.8 \text{ eV}$  و  $1.2 \text{ eV}$ ، انرژی پرش الکترون بین اتم‌های مجاور در هادی‌ها را  $1 \text{ eV}$  و در نهایت انرژی پرش الکترون در اتصال‌های مولکول و هر هادی را  $0.9 \text{ eV}$  در نظر می‌گیریم.



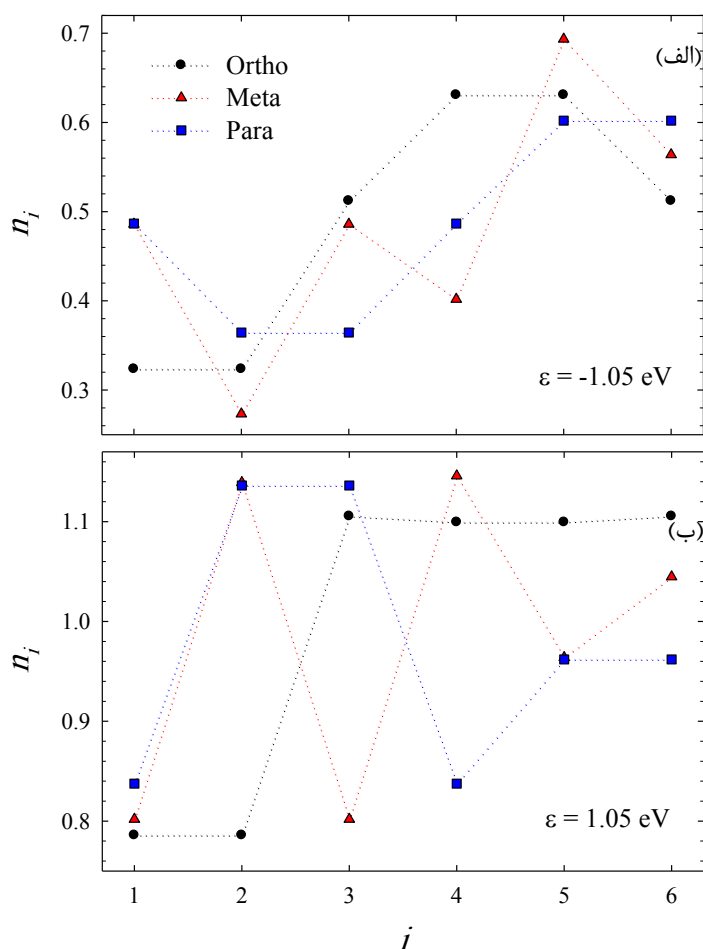
شکل ۱. اتصال دو هادی ساده به یک حلقه بنزن در حالت‌های (الف) ارتو (ب) متا (ج) پارا. اعداد، شماره جایگاه‌های اتمی را در مولکول و لبه هادی‌ها نشان می‌دهد.



شکل ۲. ضریب عبور الکترونی یک حلقه بنزن برحسب انرژی در اتصال‌های ارتو، پارا و متا.

شکل ۲ ضریب عبور الکترونی را برحسب انرژی برای موارد اتصال ارتو، متا و پارا نشان می‌دهد. از آنجا که تابع ضریب عبور نسبت به انرژی صفر متقارن است، نمودارها تنها در انرژی‌های مثبت رسم شده‌اند. دیده می‌شود که برای تمامی موارد دو افت و خیز شدید

موسوم به تشدید فانو [۱۱]، در انرژی‌های حدود  $\pm ۱.۰۵ \text{ eV}$  در نمودار ضریب عبور وجود دارد. دلیل آن فیزیک متفاوت مسیرهای الکترون در حلقه است که این موضوع در ادامه به کمک عدد اشغال مورد بحث قرار خواهد گرفت. با تغییر محل اتصال هادی‌ها در مولکول، مقدار رسانش الکترونی در انرژی صفر تغییر چشم‌گیری پیدا می‌کند که در مورد ارتو بیشترین و برای متا کمترین مقدار را اختیار می‌کند.



شکل ۳. عدد اشغال الکترونی روی اتم  $i$ ام در حلقه بنزن برای موارد اتصال ارتو، متا و پارا در دو انرژی (الف)  $\epsilon = -۱.۰۵ \text{ eV}$  و (ب)  $\epsilon = ۱.۰۵ \text{ eV}$ .



حال مقدار عدد اشغال الکترونی اتم‌ها را در بازه انرژی منتهی به نقاط ضد تشدید به دست می‌آوریم. در شکل‌های ۳ (الف) و (ب) مقدار عدد اشغال الکترونی روی اتم  $i$ ام برای موارد ارتو، متا و پارا (شکل ۱) و در دو انرژی  $\pm 1.05\text{eV}$  رسم شده است. مشاهده می‌کنیم در انرژی  $1.05\text{eV}$  کمترین سهم چگالی الکترونی در موارد مختلف اتصال هادی‌ها مربوط به اتم‌هایی است که به هادی‌ها متصل هستند، ولی در انرژی  $-1.05\text{eV}$  این گونه نیست. به عبارت دیگر در این انرژی، چگالی الکترونی اتم‌های اتصال، شدیداً با تغییر مکان الکترودها تغییر می‌کند. از مقایسه منحنی‌های مربوط به این دو انرژی ملاحظه می‌شود که بسته به مقدار انرژی سهم مسیرهای بالا و پایین در رسانش الکترونی می‌تواند متفاوت باشد. در واقع دو عامل تعداد پیوندهای یگانه و دو گانه در طول مسیر و انرژی الکترون ورودی تفاوت فیزیک بین دو مسیر موجود در حلقه برای الکترون را ایجاد می‌کند. در جدول ۱، میانگین عدد اشغال دو مسیر الکترون در حلقه بنزن برای اتصال‌های ارتو، متا و پارا به ازای دو انرژی  $\pm 1.05\text{eV}$  آورده شده است. با مقایسه این اعداد دیده می‌شود که سهم مسیری که تعداد پیوندهای دو گانه در آن بیشتر است، در رسانش الکترونی بالاتر است زیرا قدرت انتقال الکترون در پیوند دو گانه بیشتر از پیوند یگانه است. در این قسمت سعی بر این است که وابستگی میانگین عدد اشغال الکترونی برای دو مسیر الکترونی در مولکول بنزن را به قدرت دوپارش (تفاوت انرژی‌های پرش پیوندهای یگانه و دو گانه) بررسی کنیم. شکل ۴ این وابستگی را برای اتصال‌های ارتو، متا و پارا به ازای انرژی صفر نشان می‌دهد. پارامترهای عددی مورد نیاز همانند قبل در نظر گرفته شده‌اند. در شکل ۴ ملاحظه می‌شود که مقدار میانگین عدد اشغال الکترونی به طور قابل توجهی به مقدار قدرت دوپارش وابسته است. دیده می‌شود که برای تمام اتصال‌ها، الکترون بیشتر از مسیری عبور می‌کند که دارای پیوند دو گانه بیشتری است. تفاوت دو مسیر در مورد ارتو از همه بیشتر و با افزایش قدرت دوپارش محسوس‌تر است. همچنین برای مورد پارا این تفاوت از همه کمتر است به طوری که در مقادیر پایین قدرت دوپارش عملاً تفاوتی بین اعداد اشغال مربوط به دو مسیر وجود ندارد. می‌توان در پایان ضریب پاسخ چگالی





الکترونی مربوط به هر مسیر بنزن را که به صورت زیر تعریف می‌شود، در حضور اختلاف پتانسیل  $\Delta V$  به دست آورد:

$$\chi = \frac{\Delta n}{\Delta V} = \frac{\sum_i n_i - \sum_i n_i^0}{\Delta V} \quad (9)$$

که در آن

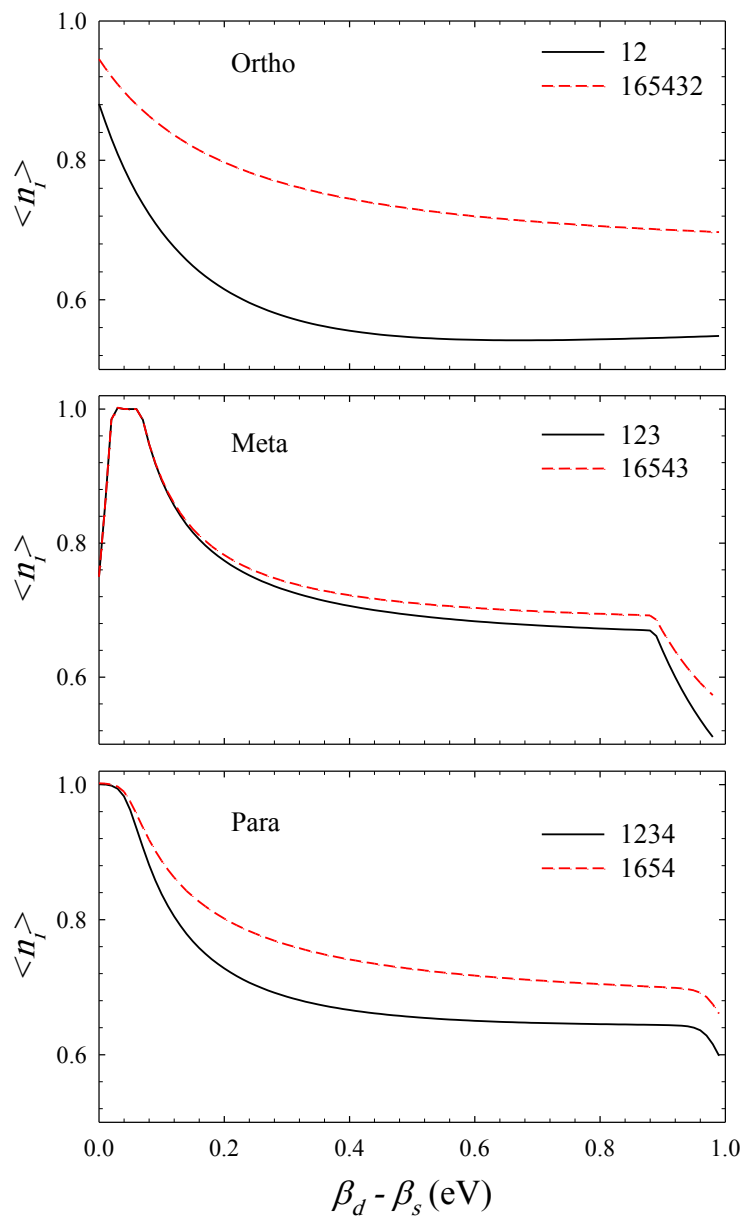
$$n_i = 2 \int_{\varepsilon_L - 2\beta_L}^{\varepsilon_L + eV_i} \text{LDOS}_i(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \text{و} \quad n_i^0 = 2 \int_{\varepsilon_L - 2\beta_L}^{\varepsilon_L} \text{LDOS}_i(\varepsilon) d\varepsilon,$$

در رابطه (۹) منظور از سیگما، جمع روی اعداد اشغال اتم‌های هر مسیر است. در نوشتن این روابط فرض شده که الگوی اعمال پتانسیل بر روی اتم‌ها به صورت خطی باشد. بدین معنا که اتم شماره ۱ ولتاژ صفر و اتم متصل به هادی دیگر ولتاژ  $\Delta V$  را احساس کرده و پتانسیل اعمالی بر اتم‌های بین آن‌ها به صورت خطی بین این دو مقدار تعیین شود که برای اتم  $i$  مقدار  $V_i$  فرض شده است. برای ولتاژ  $\Delta V = 1V$ ، نتایج محاسبه ضریب پاسخ الکترونی برای مسیرهای مختلف در موارد اتصال ارتو، متا و پارا در جدول ۲ آمده است. بیشترین و کمترین مقدار ضریب پاسخ برای مسیرهای الکترونی در مولکول بنزن به ترتیب مربوط به مسیر طولانی‌تر در اتصال متا و کمترین آن مربوط به مسیر کوتاه‌تر در اتصال ارتو است. به طور کلی می‌توان گفت که این ضریب برای مسیرهای کوتاه‌تر مقدار کمتری می‌شود.

### جدول ۱. میانگین عدد اشغال دو مسیر الکترون در حلقه بنزن برای موارد اتصال ارتو،

متا و پارا به ازای دو انرژی  $\pm 1.05 \text{ eV}$ .

نوع اتصال	مسیر	در $-1.05 \text{ eV}$	در $1.05 \text{ eV}$
ارتو	۱۶۵۴۳۲	۰/۴۸	۰/۹۸
ارتو	۱۲	۰/۳۲	۰/۷۸
متا	۱۶۵۴۳	۰/۵۲	۰/۹۴
متا	۱۲۳	۰/۴	۰/۹۰
پارا	۱۲۳۴	۰/۴۲	۰/۹۶
پارا	۱۶۵۴	۰/۵۴	۰/۸۸



**شکل ۴.** میانگین عدد اشغال اتمی به ازای انرژی صفر بر حسب قدرت دوپاراش، برای مسیرهای مختلف الکترونی در حلقه بنزن برای موارد اتصال ارتو، متا و پارا.

**جدول ۲.** ضریب پاسخ دو مسیر الکترونی در بنزن برای موارد اتصال ارتو، متا و پارا.

نوع اتصال	مسیر	$\chi(V^{-1})$
ارتو	۱۶۵۴۳۲	۱٫۳
ارتو	۱۲	۰٫۷
متا	۱۶۵۴۳	۱٫۴
متا	۱۲۳	۰٫۹۶
پارا	۱۲۳۴	۱٫۱۸
پارا	۱۶۵۴	۱٫۰۸

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله به کمک روش تابع گرین در رهیافت تنگابست، عدد اشغال الکترونی اتم‌های مولکول بنزنی را که به صورت اتصال‌های ارتو، متا و پارا به دو هادی فلزی ساده متصل شده است، مورد بررسی قرار دادیم. این کمیت برای فهم ساز و کار تداخل‌های سازنده و ویرانگر - که از تفاوت فیزیک دو مسیر ممکن الکترونی مولکول ناشی می‌شود - در ظهور پدیده‌های تشدید و ضد تشدید در طیف رسانش مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با نزدیک شدن هادی‌های ورودی و خروجی به هم، در نزدیکی انرژی صفر رسانش بیشتری داریم. همچنین وجود مسیرهای متفاوت برای حرکت الکترون‌ها در حلقه بنزن باعث ایجاد پدیده ضد تشدید در نمودار رسانش می‌شود. مقدار عدد اشغال الکترون به مقدار انرژی الکترون، نوع اتصال هادی‌ها و مقدار قدرت دوپارش بسیار حساس است. میانگین این عدد برای مسیرهایی که شامل تعداد بیشتری پیوند دو گانه باشد، مقدار بیشتری دارد و نشان می‌دهد مسیر مربوطه نقش بیشتری در رسانش ایفا می‌کند. اعمال ولتاژ به مولکول بنزن باعث افزایش عدد اشغال الکترون‌ها در مسیرهای متفاوت حرکت الکترون می‌شود و مقدار آن به محل اتصال هادی‌ها وابسته است.

## ۵- منابع

- [1] T. Markussen, R. Stadler, and K.S. Thygesen; *Nano Lett.* **10** (2010) 4260.
- [2] R.T. Morrison and R.N. Boyd; “*Organic Chemistry*”; Allyn & Bacon; 2nd Edition (1967).
- [3] R. Stadler, M. Forshaw, and C. Joachim, *Nanotechnology* **14** (2003) 138.
- [4] R. Stadler, S. Ami, M. Forshaw, and C. Joachim, *Nanotechnology* **15** (2004) 115.
- [5] T.A. Papadopoulos and I. M. Grace; *Phys. Rev. B* **74** (2006) 193306.
- [۶] پردل. ا، شاه‌طهماسبی. ناصر، مقاله‌نامه کنفرانس فیزیک ایران، ماده چگال: فیزیک محاسباتی ۲۲۰۱ (۱۳۹۰).
- [7] H. Rabani and M. Mardaani; *Solid State Sciences* **14** (2012) 1100.
- [8] M. Mardaani and K. Esfarjani; *Physica E* **25** (2004) 119.
- [9] M. Mardaani and H. Rabani; *Superlattices and Microstructures* **59** (2013) 155.
- [10] S. Datta; “*Electronic Transport in Mesoscopic Systems*”; Cambridge University Press. Cambridge (1995).
- [11] T.A. Papadopoulos, I.M. Grace, and C.J. Lambert; *Phys. Rev. B* **74** (200) 193306.