به نام خدا

یازدهمین کنفرانس فیزیک آماری ماده چگال نرم و سیستم های پیچیده

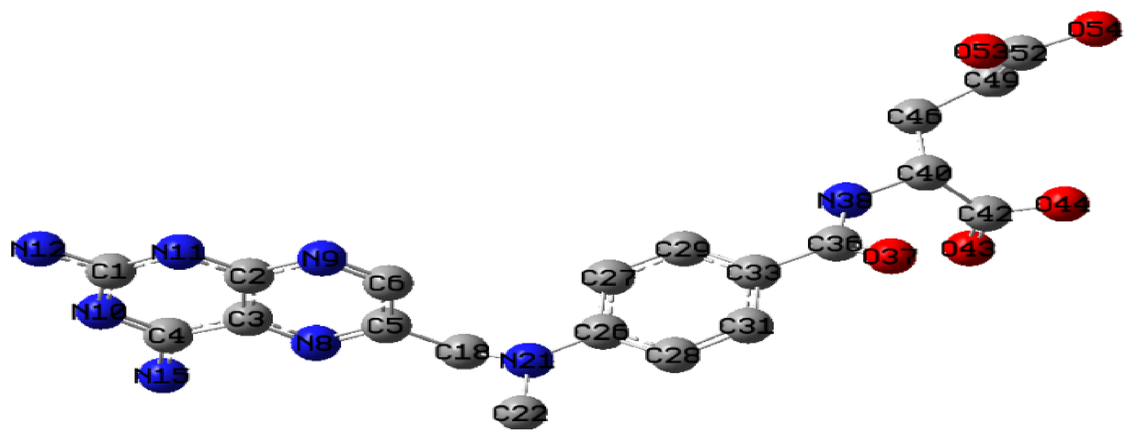
ضرایب پدیده شناختی درون مولکولی متقارن/پادمتقارن در سامانه مولکولی متوترکسات

صفری ، رضا*؛ بلادی، فاطمه سادات

دانشکده علوم پایه دانشگاه قم

مقدمه

دانش مکانیک آماری (تعادلی و غیرتعادلی) می تواند توصیفگر بسیاری از پدیده های ترمودینامیکی-کوانتومی در مقیاس مولکولی باشد.به عنوان مثال، تلفیق دانش مکانیک آماری و دانش مکانیک کوانتومی توانسته است افق‌های تازه‌ای را به روی پدیده شناختی سامانه های اتمی-مولکولی بگشاید که قبل از آن چنین امکانی ممکن و میسر نبود [۲-۱]. مشخص است که مطالعه بنیادی و پدیده‌شناختی اثرات متقابل جریان الکتریکی و جریان گرما (پدیده های اتلافی-انتقالی)، به دلیل تاثیر بر عملکرد قطعات و مدارات در ابعاد نانومتری و مولکولی، حائز اهمیت است [۵-۳]. از اینرو، به نظر می رسد توصیف پدیده های اتلافی-انتقالی در مقیاس اتمی-مولکولی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. از اینرو، در این پژوهشبراساس پاسخ یک سامانه مولکولی-اثرمیدانی (مانند مولکول متوترکسات،شکل ۱) به میدان الکتریکی خارجی، کمیتی تحت عنوان ضریب پدیده شناختی درون‌مولکولی محاسبه شد. در این راستا، ابتدا حوزه یا بستر هر اتم در مولکول با استفاده از نظریه کوانتومی اتمها در مولکولها (QTAIM)مشخص شد[۵].در ادامه، ضرایب پدیده شناختی درون مولکولی متقارن/پادمتقارن برای سامانه مولکولی متوترکسات محاسبه و بررسی شد.

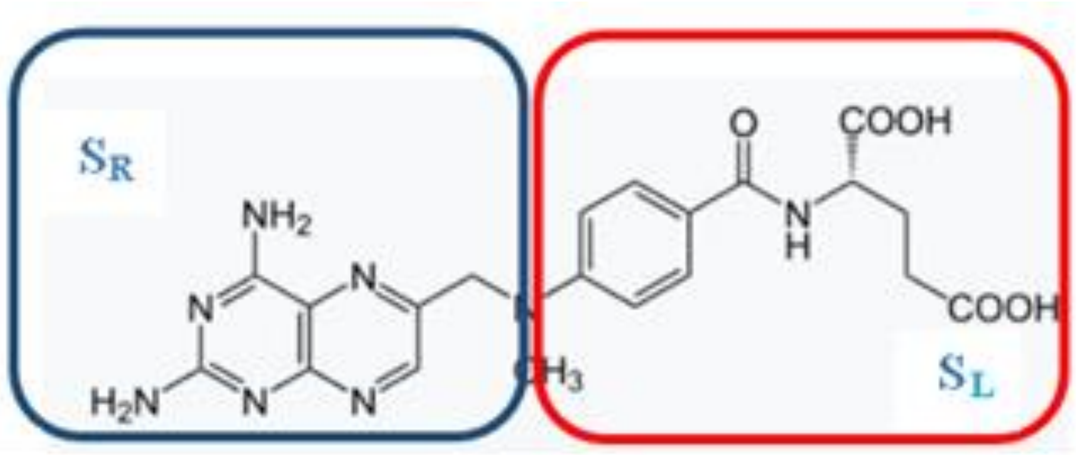


شکل۱– ساختار مولکولی متوترکسات.

ضرایب پدیده شناختی متقارن/پادمتقارن درون مولکولی

در این پژوهش، با استفاده از QTAIMو براساس تحلیل چگونگی باز توزیع چگالی (بار) و انرژی الکترونی در سامانه مولکولی اثرمیدانی متوترکسات در اثراعمال میدان خارجی، کمیتی تحت عنوان ضریب پدیده شناختی (متقارن و پادمتقارن) درون‌مولکولی (L^M)برای این مولکول محاسبه شد. در این راستا، جزئیات پاسخ هر حوزه اتمی به میدان الکتریکی خارجی اعمالی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. ازآنجایی که یک سامانه مولکولی اثرمیدانی در میدان الکتریکی خارجی را می‌توان همانند یک نیمه‌رسانای دارای بخشهای nو pدرون مولکولی در نظر گرفت که در اثر اعمال میدان بار (چگالی) و انرژی میان این بخشهای درون مولکولی مبادله می شود. از اینرو، به منظور توصیف ضریب پدیده شناختی درون‌مولکولی در مولکول مورد مطالعه، این سامانه ی مولکولی به دو بخش اصلی راست(S_R) و چپ (S_L)بخش‌بندی شد، شکل۲. مشخص است که در اثر اعمال میدان‌الکتریکی خارجی (EF)، امکان تبادل بار و انرژی میان بخشهای درون مولکولی S_R و S_Lفراهم می شود. در این شرایط امکان بروز و ظهور پدیده ای اتلافی و انتقالی (همانند اثرات گرمابرقی) درون مولکولی وجود دارد. به علاوه، براساس قانون خطی نیرو-شار، رابطه نیرو $(\bar{X})$ و شار ترمودینامیکی مزدوج آن $(\bar{J})$ به صورت رابط است $\mathbf{J}_i = \sum_k \mathbf{L}_{ik} \cdot \mathbf{X}_k$ که در آن $\bar{L}$ضریب پدیده شناختی است.

ازاینرو، در این پژوهش قانون خطی نیرو-شار برای پدیده‌شناختی درون‌مولکولی به صورت زیر درنظر گرفته شد.



شکل2- سامانه مولکولی متوترکسات و بخش‌بندی شده به بخش‌های شبه‌گرمابرقی درون‌مولکولی مختلف.

$$L^M_{asym}(\pm x) \equiv \frac{L^M(+x) - L^M(-x)}{2}$$

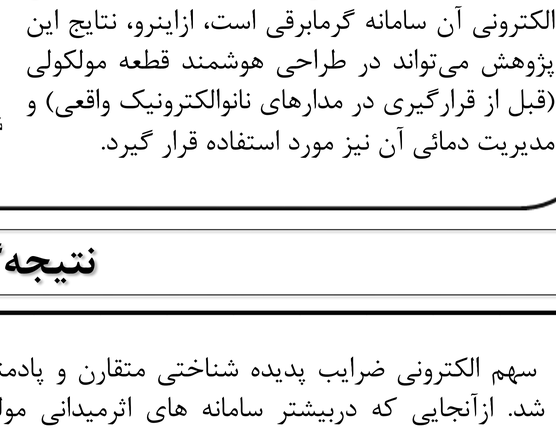
$$L^M_{sym}(\pm x) \equiv \frac{L^M(+x) + L^M(-x)}{2}$$

روش انجام محاسبات و تحلیل نتایج

در این مقاله، اثر میدان الکتریکی خارجی بر خواص الکترونی مولکول،(شکل ۱) با استفاده از نظریه‌ی تابعیت چگالی (DFT)و در سطح نظری B3LYP6-311*G(D)مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، از نظریه‌ی کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM)به منظور بررسی پاسخ هر اتم به میدان اعمالی استفاده شد.بر اساس QTAIM، چگالی الکترونی $\rho(\Omega)$ انرژی الکترونی $E_{elec}(\Omega)$ بار اتمی و انرژی جنبشی $K_{elec}(\Omega)$ هر بستر اتمی (Ω)در یک سامانه مولکولی اثرمیدانی قابل محاسبه است. به علاوه، بر اساس رفتار تابع موج الکترونی (wfn)به‌دست‌آمده از ساختار بهینه شده مولکولی(در شدت میدان‌های‌الکتریکی مختلف) جزئیات اثر میدان بر بخشهای درون مولکولی سمت راست (S_R)و سمت چپ (S_L) مولکول متوترکسات تجزیه و تحلیل شد. برخی از نتایج به دست آمده در جدول۱گزارش و در شکل ۳ نشان شده است.

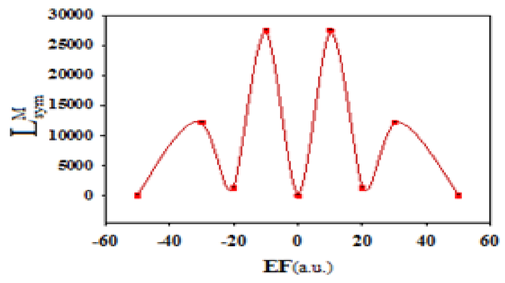
جدول1-اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی با شدت بر انرژی الکترونی و انرژی جنبشی بخشهای درون مولکولی سمت راست و سمت چپ مولکول متوترکسات.

EF	S_R		S_L	
$\vec{\mathcal{E}}_{elec}$	E_{elec,S_R}	K_{elec,S_R}	E_{elec,S_L}	K_{elec,S_R}
۰	-۵۹۷/۶۷	۵۹۵/۴۲	-۸۹۰/۹٤	۸۸۷/۵۹
۱۰	-۵۹۷/۶۷	۵۹۵/۴۲	-۸۹۰/۵۸	۸۸۷/۲۲
۲۰	-۵۹۷/۳۸	۵۹۱/۸۲	-۸۸۹/۷۹	۸۸۱/٤۵
۵۰	-۵۹۷/۸۵	۵۹۵/٤۶	-۸۹۰/۵٤	۸۸۷/۰۰

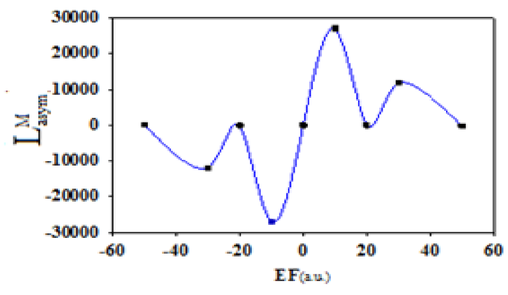


شکل۳– نقشه راه چگالی الکترونی (راست) و انرژی جنبشی(چپ) محلی مولکول متوترکسات در غیاب و حضور میدان‌الکتریکی خارجی (EF).

تحلیل نتایج بدست آمده از QTAIM نشان داد که الگوی نقشه راه (ریخت‌شناسی) چگالی الکترونی و انرژی جنبشی الکترونی محلی مولکول متوترکسات در ارتباط با ویژگی‌های میدان اعمالی و خواص الکترونی بسترهای اتمی موجود در سامانه مولکولی متوترکسات می‌باشد. به علاوه، تحلیل نتایج نشان داد که ضرایب پدیده شناختیL^M_{asym} و L^M_{sym} برای سامانه مولکولی متوترکسات به طور غیرخطی به ویژگی های میدان اعمالی (مانند شدت میدان) وابسته است. معمولا، بازده الکترونی یک قطعه مولکولی اثرمیدانی در مدیریت دمایی آن نقش بسزایی دارد[۶-۴]. به عنوان مثال، در بسیاری از ادوات گرمابرقی کسر $\eta \equiv (L_{Joule(zym)} / L_{Peltier(azym)})$ بیان کننده معیاری (تخمینی) از بازده یا میزان کارائی الکترونی آن سامانه گرمابرقی است، ازاینرو، نتایج این پژوهش می‌تواند در طراحی هوشمند قطعه مولکولی (قبل از قرارگیری در مدارهای نانوالکترونیک واقعی) و مدیریت دمائی آن نیز مورد استفاده قرار گیرد.



شکل4- ضریب پدیده‌شناختی متقارن برای مولکول متوترکسات



شکل5- ضریب پدیده‌شناختی پادمتقارن برای مولکول متوترکسات

نتیجه‌گیری

سهم الکترونی ضرایب پدیده شناختی متقارن و پادمتقارن درون‌مولکولی برای مولکول متوترکسات محاسبه شد. ازآنجایی که دربیشتر سامانه های اثرمیدانی مولکولی، پدیده های اتلافی (مانند ژول) یک تابع زوج (متقارن) و گرماهای انتقالی (مانند پلتیه) یک تابع فرد (پادمتقارن) نسبت به تغییر جهت میدان اعمالی است، بنابراین،پیش‌بینی می شود که نسبت L^M_{asym}/L^M_{sym}معیاری از کارایی وعملکرد قطعه مولکولی اثرمیدانی باشد. از اینرو، با استفاده از این ضرایب پدیده شناختی درون مولکولی می‌توان تخمینی از بازده و میزان کارائی یک سامانه اثرمیدانی درون‌مولکولی زد.

مراجع

[1] K. S Førlan, T. Førlan and S. K Rattkje; "*Irreversible Thermodynamics: Theory and Applications*"; Wiley, UK (1998).

[2] R. Zwanzig; "*Nonequilibrium Statistical Mechanics*"; Oxford University Press, New York (2001).

[3] K. Iniewski; "*Nanoelectronics: Nanowires, Molecular Electronics, and Nanodevices*"; McGraw-Hill (2010).

[4] C. F. Matta and R. J. Boyd; "*The Quantum Theory of Atoms in Molecules*"; Wiley, Weinheim (2007).

[5] R. Safari and H. Sabzyan; "Local Energy Dissipation/Transition in Field Effect Molecular Nanoelectronic Systems: A Quantum Mechanical Methodology"; *Commun. Theor. Phys.* **71** (2019) 441.

[6] O. Breitenstein and M. Langenkamp, "*Lock-in Thermography—Basics and Use for Functional Diagnostics of Electronic Components*", Springer: Berlin. (2003).