به نام خدا

یازدهمین کنفرانس فیزیک آماری ماده چگال نرم و سیستم های پیچیده

مطالعه نظری پدیده های اتلافی/انتقالی انرژی الکترونی محلی در سامانه مولکولی فلوئوروراسیل با استفاده از قانون خطی شار–نیرو

صفری ، رضا*؛ بلادی، فاطمه سادات

دانشکده علوم پایه دانشگاه قم

مقدمه

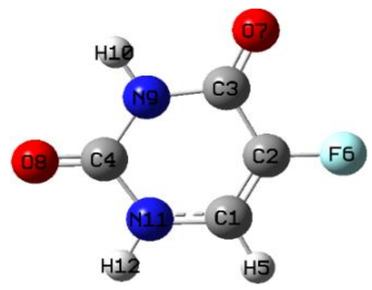
با استفاده از قانون پدیده شناختی شار-نیرو (دیدگاه خطی انزاگر) می‌توان به مطالعه پدیده های گرمابرقی، انتقالی و اتلافی در سامانه‌های توده‌ای، نانو و مولکولی پرداخت [۳-۱].
از دیدگاه ترمودینامیک آماری غیرتعادلی، موقعیت تعادلی یک سامانه‌ی مولکولی توسط آنتروپی آن ارزیابی می‌شود. معمولاً، شارش آنتروپی ($\dot{S}$) به صورت رابطه زیر تعریف می‌شود.

$$\dot{S} = \sum_{i=1}^{n} (\frac{\partial S}{\partial \alpha_i})\dot{\alpha} = \sum_i \vec{X}_i \vec{J}_i$$

براساس اصل برگشت‌پذیری میکروسکوپی برای سامانه‌های نزدیک تعادل، می‌توان رابطه‌ی بین نیرو و شارمزدوج را به صورت خطی در نظر گرفت. به عبارت دیگر:

$$\vec{J}_i^{\alpha} = \sum_k \sum_{\beta} L_{ik}^{\alpha\beta} \cdot X_k^{\beta}$$

با توجه به اهمیت مطالعه‌ی نظری ضرایب پدیده‌شناختی اتلافی-انتقالی در سامانه های مولکولی اثر میدانی، در این پژوهش به این موضوع پرداخته شد. در این راستا، ضرایب پدیده-شناختی اتلافی-انتقالی برای سامانه مولکولی فلوئوروراسیل(داروی ضدسرطان) محاسبه شد. در شکل۱ ساختار شیمیایی فلوئوروراسیل نشان داده شده است.



شکل1-ساختار مولکولی فلوئوروراسیل.

ضرایب پدیده شناختی انتقالی/اتلافی

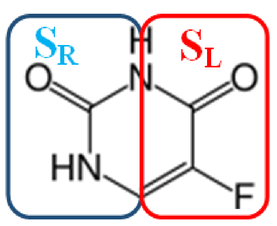
در اثر اعمال میدان‌الکتریکی خارجی (EF) بر سامانه‌های مولکولی برخی از خواص ساختاری و الکترونی سامانه تغییر می‌کند. به همین دلیل ممکن است که برخی از پدیده‌های شبه اتلافی-انتقالی درون مولکولی (مانند اثرات شبه ژول، شبه فوریه، شبه سیبک و شیه پلتیه) در سامانه پدیدار شوند. به منظور بررسی ضرایب پدیده‌شناختی انتقالی/اتلافی درون مولکولی، سامانه مولکولی اثرمیدانی فلوئوروراسیل، شکل۱، در نظر گرفته شد. سپس، میدان الکتریکی خارجی با شدت‌های مختلف (F_x) در راستای محور $\pm x$ بر این سامانه مولکولی اعمال شد. همچنین، بر اساس قانون خطی شار-نیرو پدیده‌شناختی (دیدگاه انزاگر) می‌توان نوشت:

$$J \propto \nabla k_x \approx (L_x)F_x \qquad \nabla k_x = k(F_x) - k(0)$$

که ضریب پدیده شناختی L_x معیاری از مجموع میزان اتلاف و انتقال انرژی الکتریکی در اثر اعمال میدان الکتریکی (نیرو) در راستای محور $\pm x$ است. از آنجایی که هدف در این پژوهش محاسبه کوانتومی (غیرترمودینامیکی) L_x برای سامانه مولکولی اثر میدانی فلوئوروراسیل (در دمای ثابت) است، از اینرو، فرض می شود که شار j_x متناظر با شار (گرادیان) انرژی جنبشی سامانه است. به عبارت دیگر

$$L_D(\pm x) \equiv \frac{L(+x)+L(-x)}{2} \qquad L_T(\pm x) \equiv \frac{L(+x)-L(-x)}{2}$$

که در آن ∇K_{x_x} گرادیان نرژی جنبشی است و به صورت $J_x = (L_x)F_x$ تعریف می شود که در آن $k(F_x)$ انرژی جنبشی الکترونی در حضور و $k(0)$ انرژی جنبشی الکترونی در غیاب میدان الکتریکی خارجی است. همانطورکه ذکرشد، از ضریب‌پدیده شناختی L_x می‌توان جهت‌پیش‌بینی میزان اتلاف (به عنوان یک تابع متقارن نسبت به جهت میدان اعمالی همانند اثر اتلافی ژول) و میزان انتقال (به عنوان تابع پادمتقارن نسبت به جهت میدان اعمالی همانند اثر انتقالی پلتیه) انرژی الکترونی در سامانه‌های مولکولی اثرمیدانی استفاده نمود .با توجه به این خاصیت می توان یک سامانه مولکولی را بخش بندی نمود.



شکل2- سامانه مولکولی فلوئوروراسیل و بخش‌بندی شده به بخش‌های شبه درون‌مولکولی سمت راست و سمت چپ.

روش انجام محاسبات و تحلیل نتایج

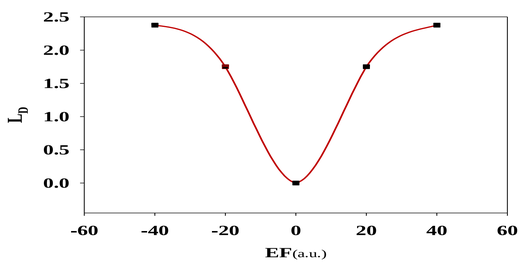
در این مقاله، اثر میدان الکتریکی خارجی بر خواص الکترونی مولکول فلوئوروراسیل، شکل ۱، با استفاده از نظریه‌ی تابعیت چگالی (DFT)و در سطح نظری B3LYP/6-311G* مورد مطالعه محاسباتی قرار گرفت. همچنین، از نظریه‌ی کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM)به منظور بررسی پاسخ هر اتم به میدان اعمالی استفاده شد.

از آنجایی که در اثر اعمال میدان خارجی تبادل بار و انرژی میان بخشهای درون مولکولی S_L و S_R انجام می پذیرد (شبه نیم رسانای درون مولکولی) از اینرو با استفاده از روابط (۶-۴) می توان نوشت

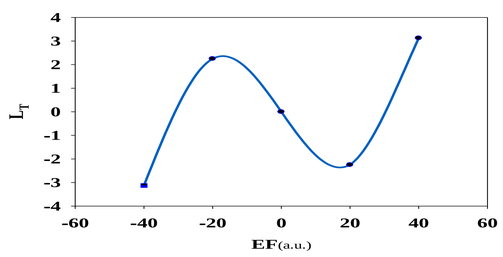
$$I_D \equiv \left[\frac{\nabla k(S_L,S_R,+x)/\vec{F}_{elec} + \nabla k(S_L,S_R,-x)/\vec{F}_{elec}}{}\right]$$

$$I_T = \left[\frac{\nabla k(S_L,S_R,+x)/\vec{F}_{elec} - \nabla (S_L,S_R,-x)/\vec{F}_{elec}}{}\right]$$

برخی از نتایج به دست آمده در شکل‌های ۳و۴ نشان داده شده است.

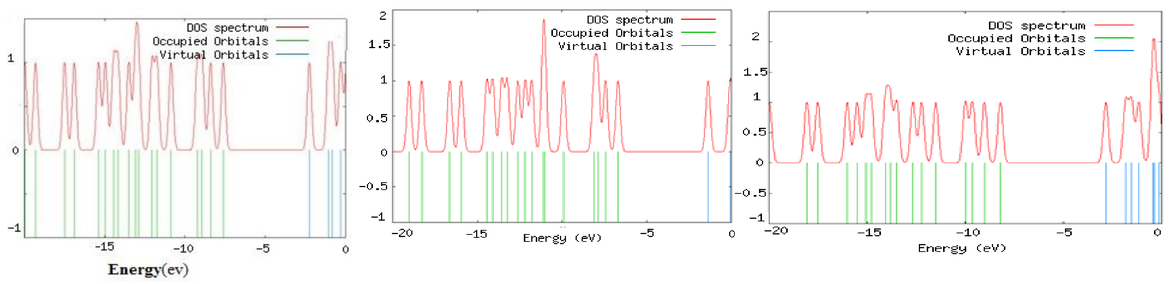


شکل3-ضریب پدیده‌شناختی انتقالی برای مولکول فلوئوروراسیل.



شکل4- ضریب پدیده‌شناختی اتلافی برای مولکول فلوئوروراسیل.

معمولاً، از آنجا که تعداد حالت‌های الکترونی در یک سامانه مولکولی زیاد است، برای بیان تعداد این حالت‌ها از مفهوم چگالی حالات (DOS) استفاده می‌شود. ازاین‌رو، اثر میدان‌الکتریکی خارجی بر چگالی حالات مولکول فلوئوروراسیل مطالعه و بررسی شد. برخی از نتایج به دست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل5-اثر میدان‌های الکتریکی خارجی بر چگالی حالت (DOS) مولکول فلوئوروراسیل.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، با استفاده از قانون خطی پدیده‌شناختی (قانون شار-نیرو) به محاسبه‌ی ضرایب پدیده‌شناختی اتلافی و انتقالی در مولکول فلوئوروراسیل پرداخته‌شد. تحلیل نتایج نشان داد که ضریب پدیده شناختی اتلافی به طور تقریباً خطی به شدت میدان اعمالی وابسته است. درصورتی که ضریب پدیده شناختی انتقالی به صورت غیرخطی به شدت میدان اعمالی وابسته است. این موضوع می تواند ریشه در پاسخ غیرخطی DOS سامانه به میدان اعمالی باشد. انتظار می رود با استفاده از این ضرایب پدیده شناختی بتوان تخمینی بر بازده یا میزان کارائی یک سامانه اثرمیدانی درون‌مولکولی زد. از آنجائی که بازتوزیع انرژی میان درجات آزادی الکترونی و ارتعاشی از عوامل مهم در بروز پدیده های انتقالی-اتلافی سامانه‌های مولکولی است، بنابراین، در مطالعات بعدی، به چگونگی محاسبه سهم شیوه‌های ارتعاشی در این پدیده ها پرداخته خواهد شد.

مراجع

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

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

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

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