

## KONDUKTIVITAS MOLEKULER SISTEM BIPHENYL

LIU KIN MEN\* DAN SETIANTO

*Departemen Fisika,  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran  
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363*

\*email : liu@phys.unpad.ac.id

**Abstrak.** Konduktansi molekul bahan organik sedang dipelajari secara luas dan dikembangkan untuk teknologi elektronik molekuler yang difokuskan pada perangkat molekul tunggal. Disini kami mengamati efek dari berbagai rantai ikatan karbon-karbon (C-C) di antara sistem bifenil terhadap nilai konduktansi molekulnya. Fungsi Green non-equilibrium (NEGF) diimplementasikan dalam metode Tight-Binding (gDFTB) dan digunakan untuk menyelidiki transfer elektroniknya. Akibatnya, ikatan C-C dengan hibridisasi  $sp^2$  memiliki konduktansi tertinggi daripada orbital hibrid  $sp^3$  dan  $sp^1$  karena celah energi HOMO-LUMO paling sempit.

**Kata kunci :** konduktansi molekuler, bifenil, NEGF

**Abstract.** Molecular conductance of organic materials are widely studied and developed for molecular electronic technologies focusing on single-molecule devices. We observed the effect of various carbon-carbon (C-C) bonds chain in between biphenyl system on its molecular conductance. The non-equilibrium Green's function (NEGF) implemented in density functional tight binding (gDFTB) is used to investigate the transport properties. As result, the C-C bond with  $sp^2$  hybridization has highest conductance than  $sp^3$  and  $sp^1$  hybrid orbitals due to the narrowest HOMO-LUMO energy gap.

**Keywords :** molecular conductance, biphenyl, NEGF

### 1. Pendahuluan

Pengembangan perangkat dan teknologi elektronik khususnya dalam bidang elektronik molekul tunggal telah dieksplorasi dalam berbagai aspek. Topik penelitian yang paling menarik adalah mengeksplorasi transportasi elektronik dari bahan-bahan yang memiliki sistem terkonjugasi seperti fenil, graphene, karbon nanotube, fullerene, dll. Dalam bidang perangkat elektronik molekuler, konsep dasar aliran arus pada tingkat molekuler merupakan persyaratan penting untuk memahami perpindahan muatan melalui molekul tunggal ke wilayah logam kontak. Secara khusus, hal itu tergantung pada interaksi antara molekul dan logam, orientasi molekul [1], celah energi HOMO-LUMO divais dan panjang molekul. Mekanisme kompleks ini dapat dipelajari dengan menggunakan pendekatan mekanika kuantum. Dalam konteks level molekuler dan sistem biologis, pendekatan kuantum telah terbukti berhasil sebagai alat ilmiah[2]. Untuk merancang perangkat elektronik molekuler, kami menggunakan molekul dalam bentuk sistem bifenil dengan beragam ikatan C-C di antaranya untuk mengeksplorasi dan memahami konduktansinya. Beberapa ilmuwan telah menyelidiki konduktansi dalam banyak sistem organik [3, 8, 9, 11] dan secara teoritis [4, 5, 6, 10, 20]. Unit penghubung molekul mempengaruhi efisiensi tunneling pada sambungan logam-molekul-logam menggunakan mikroskop kekuatan atom (CP-AFM) [7]. Meskipun teknik eksperimental telah memberikan informasi yang akurat tentang proses permukaan, penyelidikan detail pada struktur elektronik dengan metode teoretis berdasarkan

teori fungsional kerapatan (DFT) juga merupakan hal yang penting. Banyak studi teoritis berdasarkan DFT yang terkait sistem terisolasi telah dilakukan. Beberapa hasil memiliki hasil yang baik dengan data eksperimen. Studi-studi ini berhasil memprediksi sifat-sifat sistem yang kompleks seperti geometri molekulnya [2, 12, 13, 14, 15]. Dalam makalah ini, kami menyelidiki struktur elektronik dari semua sistem menggunakan metode kerapatan fungsional Tight-Binding (DFTB) dengan parameter Slater-Köster[16] dan fungsi Green Non-equilibrium (NEGF) yang telah diterapkan ke dalam metode DFTB (disebut gDFTB) [17] untuk perhitungan transportasi elektronik dan menghasilkan arus elektronik molekuler dari model-model ini.

### Teori Konduktansi Molekuler

Dalam perangkat elektronik molekuler, konduktansi molekul tunggal adalah kuantitas fisik yang didefinisikan:

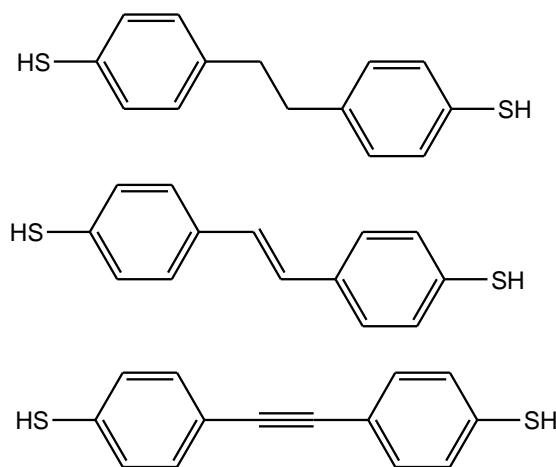
$$G = I/V \quad (1)$$

di mana  $I$  adalah arus yang mengalir melalui ke molekul tunggal dan bergantung pada tegangan yang diterapkan ( $V$ ) dari kontak logam. Ada banyak teknik percobaan untuk mengukur kuantitas ini secara langsung [3, 8, 9, 11]. Teknik yang paling populer adalah metode eksperimen Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) dan metode Scanning Tunneling Microscope (STM). Untuk tujuan membangun perangkat elektronik pada tingkat molekuler, langkah penting lainnya adalah kemampuan untuk mengukur dan mengendalikan arus listrik melalui molekul tunggal. Karakteristik arus-tegangan ( $I-V$ ) sangat berguna untuk memahami proses transportasi elektronik dan juga untuk menentukan konduktansi molekul perangkat. Secara teoritis, arus dapat digambarkan dalam konteks formalisme Landauer-Buttiker [21] yang menghubungkan probabilitas transmisi  $T$  ( $E, V$ ) dari sebuah elektron yang memiliki energi  $E$ :

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_1}^{\mu_2} dE T(E, V) [f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2)] \quad (2)$$

di mana  $\mu_1$  dan  $\mu_2$  adalah potensial elektrokimia dalam dua kontak yang dapat diperkirakan dengan  $\mu_1 = E_f - \eta$  eV dan  $\mu_2 = E_f + (1 - \eta)$  eV. Faktor  $\eta$  menggambarkan perbedaan potensial elektrostatik yang dibagi antara dua kontak logam.  $T$  ( $E, V$ ) dihitung dari tingkat energi molekuler dan koplingnya ke kontak dan  $f$  ( $E$ ) adalah fungsi distribusi Fermi.

Dalam teori orbital molekul, elektron dianggap menempati orbital molekul yang menyebar ke seluruh semua inti dalam molekul mulai dari tingkat energi terendah mengikuti prinsip Pauli. Karena hanya elektron valensi yang terlibat dalam ikatan, orbital atom yang ditempati oleh setiap elektron valensi saja yang menyumbang orbital molekul. Dengan demikian, orbital molekul dapat dilihat sebagai kombinasi linear dari semua orbital atom yang ditempati oleh elektron valensi (kombinasi linear orbital atom, LCAO). Dalam penelitian kami, kami menggunakan molekul bifenil seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1 di bawah ini:

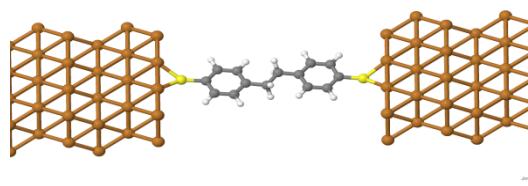


**Gambar 1.** Biphenyldithiols dengan variasi rantai ikatan C-C

Biphenyl adalah gugus fungsional dengan rumus  $(C_6H_5)_2$  di mana keenam atom karbon tersusun dalam struktur cincin siklik. Tiol adalah organosulfur yang mengandung gugus ikatan karbon (-C-SH) dalam kasus ini.

## 2. Metode Penelitian

Geometri untuk semua molekul dan permukaan dioptimalkan dengan metode rapat fungsional Tight-Binding (DFTB) [2]. Adsorpsi semua molekul pada permukaan logam dioptimalkan oleh teori fungsional kerapatan ab-initio (DFT-Siesta) yang menggunakan teknik gradien terkonjugasi. Dalam kasus ini, kami menggunakan bentuk fungsional pertukaran-korelasi PBE dari pendekatan gradien umum (GGA) [22]. Kami menerapkan set basis dengan skema fungsi difus untuk permukaan Tembaga [23]. Cu [111] memiliki unit sel permukaan (4x4) dan geometri berulang yang terdiri dari enam lapisan. Perhitungan kami mencakup langkah-langkah sebagai berikut: Pertama-tama adalah optimasi struktur permukaan Cu [111] dengan k-point [4 4 1]. Langkah selanjutnya adalah mendapatkan struktur molekul terisolasi yang stabil dengan SCC Tolerance  $10^{-6}$  dan Max Force Component  $10^{-5}$ . Setelah itu, kami mengoptimalkan jarak molekul dan kontak Cu [111] yang menghasilkan panjang ikatan S-Cu sekitar 2,25 Å dan atom S berada di lokasi tengah permukaan. Kemudian kami menambahkan kontak Cu[111] lainnya yang berfungsi sebagai sumber tegangan (bias) untuk membentuk perangkat elektronik molekuler dengan dua sistem terminal yaitu kontak-molekul-kontak seperti yang ditunjukkan di bawah ini:



**Gambar 2.** Model molecular electronic device

Terakhir, kami menerapkan metode fungsi Green Non equilibrium untuk menghitung karakteristik tunneling sistem dan I-V dengan kode gDFTB.

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### a. Geometri molekul

Tabel 1 adalah hasil perhitungan parameter molekuler untuk semua sistem yang diperoleh dengan menggunakan DFTB. Panjang molekul system1 dan system2 adalah sekitar 13 Å dan system3 hanya selisih 0,3 Å lebih panjang dari yang lain.

**Tabel 1.** Optimasi geometri molekul sistem

Molecule	hybridization type	molecule length (Å)
System1	sp <sup>3</sup>	12.926
System2	sp <sup>2</sup>	12.938
System3	sp <sup>1</sup>	13.226

Nilai celah energi HOMO-LUMO masing-masing adalah 3,90 eV, 2,48 eV dan 2,88 eV untuk system1, system2 dan system3 secara berurutan juga ditunjukkan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Energy gap of isolated system

Molecules	HOMO-LUMO gap (eV) DFTB	gap (eV) DFT
System1	3.90	3.89
System2	2.48	2.81
System3	2.88	3.04

#### b. Konduktansi Molekul

Dalam keadaan kesetimbangan, tingkat energi molekul (molekul terisolasi) melebar dan bergeser setelah dikaitkan ke kontak logam Cu [111]. Hal ini terkait kekuatan kopling ke kontak yaitu hibridisasi yang kuat atau lemah dengan fungsi gelombang logam yang terdelokalisasi [24, 26]. Setelah itu, muatan elektron dimungkinkan berpindah dari atau ke molekul. Energi Fermi dari Cu [111] dalam perhitungan ini adalah -3,625 eV.

**Tabel 3.** Konduktansi Molekuler

Molecules	Conductance G (S)
System1	0,62 nS
System2	1,21 µS
System3	0,67 µS

Konduktansi molekul diberikan pada Tabel 3. Pada tegangan bias rendah (0 hingga 0,5 volt), system2 memiliki konduktansi tertinggi yaitu 1,21 µS karena memiliki nilai celah energi HOMO-LUMO yang terkecil yang hanya 2,48 eV.

#### 4. Kesimpulan

Telah dilakukan perhitungan konduktansi molekuler sistem bifenil dengan berbagai rantai ikatan karbon-karbon (C-C). Hasilnya, ikatan C-C dengan hibridisasi  $sp^2$  memiliki konduktansi tertinggi daripada orbital hibrid  $sp^3$  dan  $sp^1$  karena celah energi HOMO-LUMO paling sempit.

#### Daftar Pustaka

1. T. S. Rufael, J. D. Batteas and C. M. Friend: *Surf. Sci.* 384 (1997) 156 -157.
2. Th. Frauenheim et al. *Phys. Stat. Sol. (b)* 217, 41 (2000)
3. M. Mayor, H. Weber, et al : *Angew. Chem., Int. Ed.* 42, 5834 (2003)
4. P. Rocheleau and M. Ernzerhof : *J. Chem. Phys.* 130, 184704 (2009)
5. G. C. Solomon, D. Q. Andrews, et al: *J. Chem. Phys.* 129, 024901 (2008)
6. A. Pecchia, Th. Niehaus, et al : *Physica E* 19 (2003) 139 – 144
7. Alexei V. Tivanski, et al : *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 12, 2005
8. Leif et al. : *Science* Vol. 323 (2009)
9. J. Repp et al. : *NaturePhysics Lett.* (2010)
10. Galperin et al. : *Science* 319, 1056-1060 (2008)
11. Venkataraman et al. : *Nature Lett.* Vol. 442, 904-907 (2006)
12. U. Schwingenschlögl, C. Schuster : *Chem. Phys. Lett.* 435 (2007) 100-103
13. W.T. Geng et al. : *Thin Solid Films* 464-465 (2004) 379-383
14. G. R. Hutchison et al.: *Phys. Rev. B* 68, 035204 (2003)
15. Zoppi et al.: *Phys Rev B* 78, 165204 (2008)
16. [http://www.dftb.org/parameters/download/mio/mio\\_1\\_1/](http://www.dftb.org/parameters/download/mio/mio_1_1/)
17. A. Pecchia et al.: *Physica E* 19 (2003) 139-144
18. [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Benzene\\_Representations.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Benzene_Representations.svg)
19. R. E. Siregar : *Fisika Kuantum, Atom dan Molekul* (2008)
20. Pauly et al. : *Phys. Rev. B* 77, 155312 (2008)
21. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic System*, Cambridge University Press, Cambridge, UK 1997
22. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
23. Garcia-Gil et al. *Physical Review B*. 79, 0754441 (2009)
24. Ferdows Zahid et al : *Electrical Conduction through Molecules*, Academic Press (2003)
25. Richard L. McCreery : *Chem. Matter.* 2004, 16, 4477-4496.
26. L. K. Men, Setianto, Energi Total Keadaan Eksitasi Atom Litium dengan Metode Variasi, *Jurnal Ilmu dan Inovasi Fisika* Vol. 01 No. 01 (2017) p. 6-10