

University of Groningen

Molecular conductance

Valkenier-van Dijk, Elisabeth Hendrica

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2011

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Valkenier-van Dijk, E. H. (2011). *Molecular conductance: synthesis, self-assembly, and electrical characterization of alpha-conjugated wires and switches*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

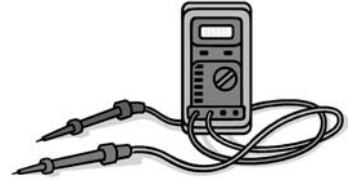
Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

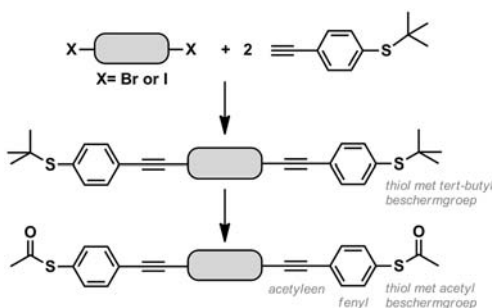
Dit proefschrift gaat over het geleiden van elektrische stroom door moleculen. Dat koperdraad stroom geleidt, weten we al sinds de eerste elektrische experimenten. We hebben ook geleerd dat we onszelf tegen deze stroom kunnen



Figuur 1 Multimeter.

beschermen door de koperdraden in te pakken in een plastic, zoals we zien bij elektriciteitskabels aan apparatuur en in gebouwen. Dit plastic geleidt geen stroom. Het is echter mogelijk om met dezelfde atomaire elementen (koolstof en waterstof) moleculen en plastics te maken die wél stroom kunnen geleiden of zelfs stroom kunnen opwekken uit zonne-energie (organische zonnecellen). De moleculen in deze materialen zijn herkenbaar aan de combinatie van dubbele en enkele bindingen tussen de koolstofatomen die het skelet van het molecuul vormen. Dit noemen we π -conjugatie.

Voor het bestuderen van elektrische geleiding door moleculen hebben we series langwerpige π -geconjugeerde moleculen gemaakt: moleculaire stroomdraadjes van ongeveer twee miljoenste millimeter groot. In deze series variëren we steeds het middenstuk van het molecuul, terwijl de uiteinden in al onze moleculaire draadjes dezelfde structuur hebben: verbonden aan het middenstuk zitten acetylenegroepen (drievoudige bindingen, die het molecuul vrij star maken) met daaraan fenyngroepen (benzeenringen), met aan de uiteinden een zwavelatoom (thiolgroepen). We hebben al deze moleculen op dezelfde manier gebouwd uit onderdelen, waarbij we het (steeds verschillende) middenstuk koppelen met de

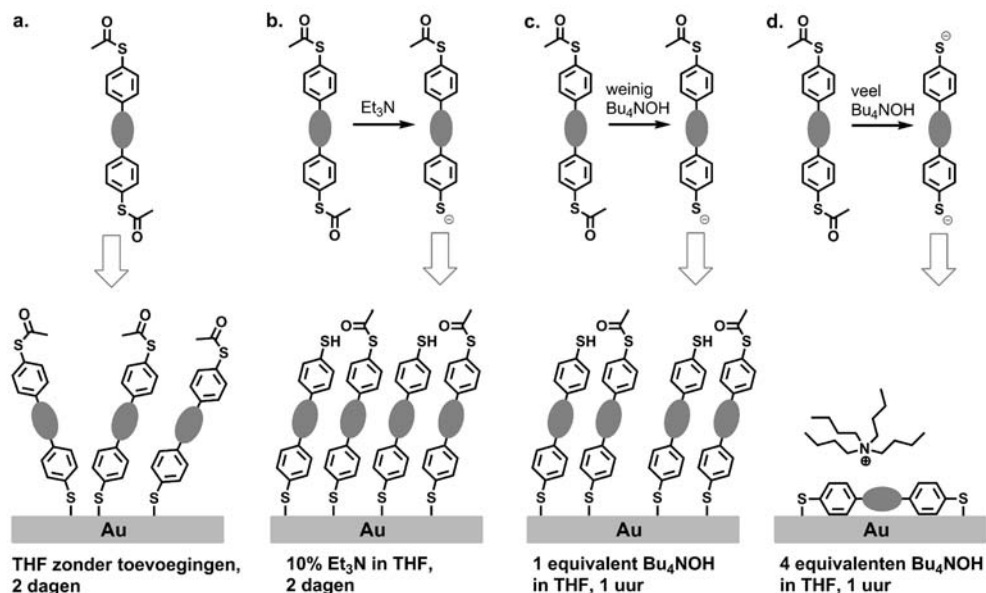


Figuur 2 Schema voor de synthese van moleculaire stroomdraadjes. De bindingen tussen de koolstofatomen zijn getekend, maar de atomen zelf niet. Het grijze middenstuk is verschillend voor elk draadje.

acetylenen, waaraan de fenyngroepen met *tert*-butylgroepen beschermde zwavelatomen vast zitten. In een laatste stap verwisselen we deze beschermgroepen van de zwavelatomen door acetylgroepen, die gemakkelijker van de thiolen af te halen zijn als we moleculen willen verbinden met elektrodes. De beschermgroepen zijn noodzakelijk om te voorkomen dat de moleculen oxideren aan lucht,

waardoor ze met hun twee thiol-eindgroepen aan elkaar zouden komen te zitten en zo onoplosbare polymeren vormen, waar we niets meer mee kunnen doen.

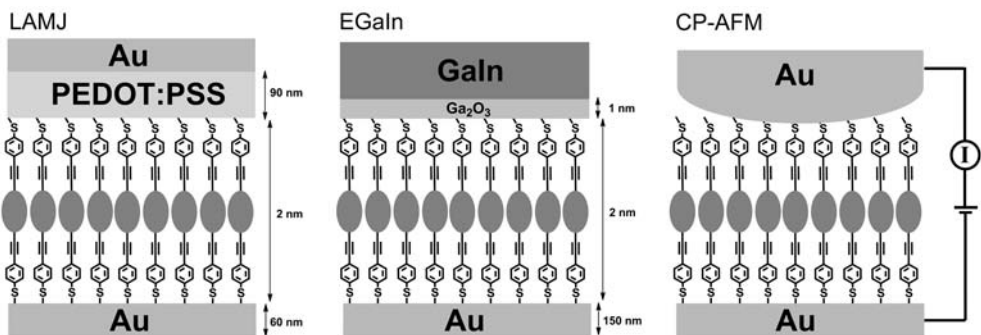
Voor het verbinden van de moleculen aan de gouden elektrodes maken we gebruik van de sterke binding die zwavelatomen aangaan met goud. Moleculen met thiol-eindgroepen kunnen zichzelf vanuit een oplossing op een goudoppervlak naast elkaar staand organiseren tot lagen van slechts één molecuul dik, die we monolagen of SAMs noemen. Als er nog acetylbeschermgroepen op de thiolen zitten, dan vormen zich wel monolagen, maar de moleculen staan niet maximaal dicht naast elkaar: er blijven gaten over in de SAM. Om deze gaten te kunnen vullen en zo een dichte SAM te krijgen, moeten we de acetylbeschermgroep van één van beide thiolen afhaken. Zo vormt zich een negatief geladen zwavelaatom aan het molecuul dat erg snel met goud reageert en daardoor de laatste gaatjes vult met dit soort moleculen. We hebben ontdekt dat we dit ontschermen kunnen bereiken door triethylamine toe te voegen aan de oplossing van de moleculaire stroomdraadjes en dat het vormen van dichtgepakte SAMs ongeveer twee dagen duurt. Het is mogelijk om sneller SAMs te maken door gebruik te maken van het



Figuur 3 Vorming van SAMs op een goud oppervlak. De moleculaire draadjes worden eerst opgelost in het oplosmiddel THF. Als we daar een goud oppervlak inleggen, vormt zich gedurende twee dagen wel een laagje, maar de moleculen staan niet maximaal dicht naast elkaar (situatie a.). Als we aan deze oplossing van draadjes in THF triethylamine (Et₃N) toevoegen, vormen zich in twee dagen tijd wel dichtgepakte SAMs van hoge kwaliteit (situatie b.). Voor het sneller vormen van laagjes, kunnen we tetrabutylammonium hydroxide gebruiken (situatie c.). Als we daarvan echter te veel toevoegen, dan gaan de moleculen plat op het goud liggen (situatie d.).

reactievere tetrabutylammonium hydroxide. Dit haalt binnen een paar seconden de acetyl-beschermgroepen van de thiolen, waarna zich in ongeveer één uur tijd een SAM vormt. Het is echter belangrijk niet te veel tetrabutylammonium hydroxide toe te voegen, want dan worden de acetylgroepen verwijderd van beide thiolen en binden deze beide aan het goud, waardoor de moleculen plat gebonden liggen op het goud. Dit laatste maakt het meten van de geleiding tussen beide uiteinden van het molecuul onmogelijk.

Nadat we de moleculaire stroomdraadjes hadden gemaakt en onderzocht hadden hoe deze verbonden konden worden aan de goudelektrodes, konden we de geleiding van de moleculen gaan bestuderen. Hiervoor hebben we samengewerkt met verschillende groepen die daar experts in zijn, maar allemaal met verschillende technieken deze geleidingsmetingen doen. Het is namelijk mogelijk om geleidingsmetingen te doen aan één enkel molecuul, maar ook aan honderden of miljarden moleculen tegelijk en daarvan toch iets te leren over de geleiding per molecuul.

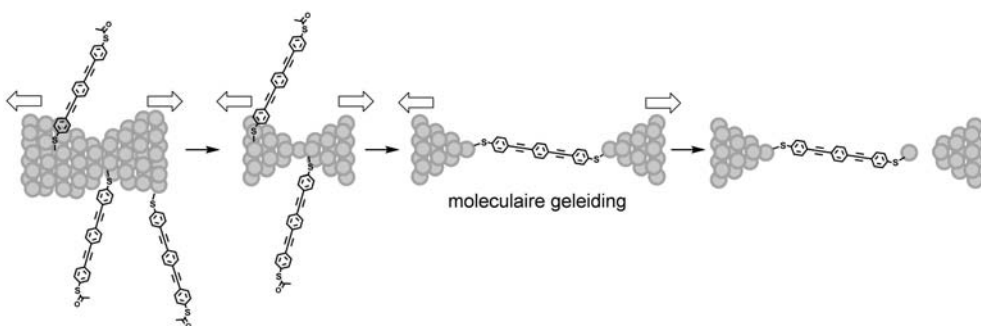


Figuur 4 Methoden voor de meting van geleiding door vele moleculen parallel. Eerst wordt een SAM gevormd op een goud oppervlak (de bodemelektrode). Daarna wordt de topelektrode op de SAM aangebracht. In LAMJ is deze topelektrode het polymeer PEDOT:PSS, met daarop nog een extra laagje goud om het meten handiger te maken. De topelektrode in EGaIn juncties bestaat uit de vloeibare legering van gallium en indium, met een dun laagje galliumoxide. In CP-AFM juncties is de (van een laagje goud voorziene) tip van de atoomkrachtmicroscoop het de bovenste elektrode.

Voor het meten van de geleiding door miljarden moleculen tegelijk wordt eerst een SAM gevormd op een goudoppervlak (de ene elektrode). Het is hierbij cruciaal dat de moleculen in de SAM allemaal netjes rechtop staan en er geen gaten in de laag zitten. Vervolgens moet de tweede elektrode worden aangebracht op de bovenkant van de SAM. Daarvoor is een zacht materiaal nodig om te voorkomen dat de bovenste elektrode door de SAM heengaat en zo rechtstreeks contact maakt met de bodemelektrode. Een mogelijk materiaal is het geleidende polymeer PEDOT:PSS,

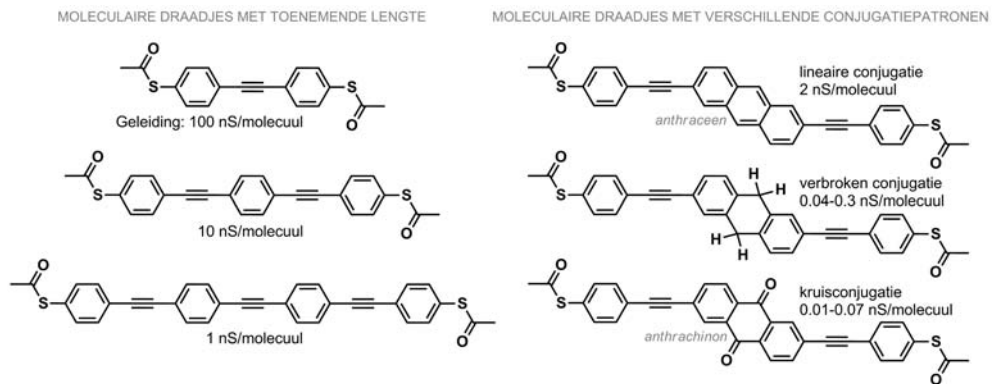
dat als suspensie in water wordt aangebracht. Nadat het water is verdampt blijft een laagje polymeer over waarop goud kan worden aangebracht. Dit wordt gebruikt in de techniek die we afkorten als LAMJ. Een alternatief materiaal is de (bij kamertemperatuur vloeibare) legering van gallium en indium, EGaIn. De topelektrode kan ook gevormd worden door de tip van een atoomkrachtmicroscop (CP-AFM). Zo'n tip kan vergeleken worden met de naald van een platenspeler. Het is belangrijk dat deze tip van een laagje goud is voorzien en dat hij maar heel losjes op de SAM duwt. Op deze manier kan de stroom door een paar honderd naast elkaar staande moleculen worden gemeten.

De geleiding van een enkel molecuul kan worden gemeten door een heel klein contact tussen de twee goudelektrodes te maken, in aanwezigheid van de moleculaire stroomdraadjes (die her en der met hun thiol-eindgroepen aan het goud vastzitten). De twee elektrodes worden vervolgens uit elkaar getrokken, waarbij het aantal goudatomen dat de twee verbindt afneemt, totdat ook het laatste atoom in de breekjunctie loslaat. Dan is er een kans dat het molecuul dat in de buurt zat van dit laatste atoom nog aan beide elektrodes vastzit. Zo kan de geleiding door dit molecuul worden gemeten. Bij het verder uit elkaar trekken van de elektrodes van de breekjunctie laat het molecuul op een gegeven moment los en verdwijnt de geleiding. Doordat we hier te maken hebben met een kans om de geleiding van een enkel molecuul te meten is het belangrijk deze meting honderden of duizend keren te herhalen. Als een bepaalde geleidingswaarde dan heel vaak gemeten wordt, wordt deze beschouwd als de meest waarschijnlijke waarde voor de geleiding van een molecuul.



Figuur 5 Door de breekjunctie steeds verder te openen in aanwezigheid van moleculaire stroomdraadjes, is er een kans op de vorming van een goud-molecuul-goud contact. Op dat moment kan de geleiding van het molecuul worden gemeten.

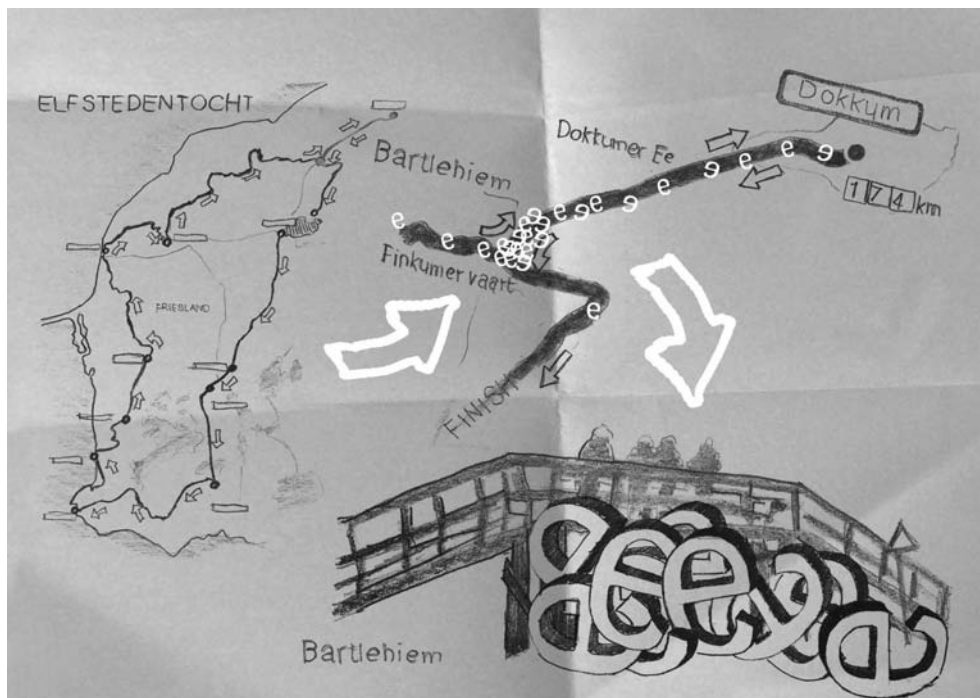
Het meten van de geleiding van series π -geconjugeerde moleculaire stroomdraadjes heeft ons geleerd dat de geleiding exponentieel afneemt als het draadje langer wordt. Dit effect is het sterkste bij metingen aan een enkel molecuul en metingen met CP-AFM, waarbij in beide gevallen de moleculen direct verbonden zijn aan twee goudelektrodes. De metingen met LAMJ gaven dezelfde trend, maar dan minder sterk. Ondergeschied aan de lengteafhankelijkheid is het energieniveau van de hoogste met elektronen gevulde moleculaire orbitaal (HOMO). Hoe hoger de HOMO ligt in energie, hoe groter de moleculaire geleiding.



Figuur 6 Twee series moleculaire stroomdraadjes. De geleidingswaarden zijn gemeten in goud-molecuul-goud juncties.

Een andere strategie om moleculaire geleiding te beïnvloeden berust op de π -conjugatie van de moleculen. De moleculaire geleiding is een stuk lager als we het patroon van enkele en dubbele bindingen tussen de koolstofatomen (*lineaire conjugatie*) verbreken. Dat kan door koolstofatomen zonder dubbele bindingen te gebruiken (*verbroken conjugatie*), of door middel van *kruisconjugatie*. In dit laatste geval maken we een driesprong en zijn beide kanten van het molecuul linear geconjugueerd met de zijweg maar niet met elkaar. In de praktijk bereiken we dit door een anthrachinongroep in te bouwen in onze moleculaire stroomdraadjes. In deze anthrachinongroep vormen de dubbelgebonden zuurstofatomen de zijweg die het molecuul kruisgeconjugueerd maken. De lage geleiding door dit kruisgeconjugueerde moleculaire draadje wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een effect dat we kwantuminterferentie noemen. De elektronen die door het draadje gaan kunnen we beschouwen als deeltjes, maar ook als golven. Een manier om naar deze kwantuminterferentie te kijken is als volgt: een deel van deze golven neemt de zijweg (naar het zuurstofatoom), maar komt erachter dat deze doodloopt

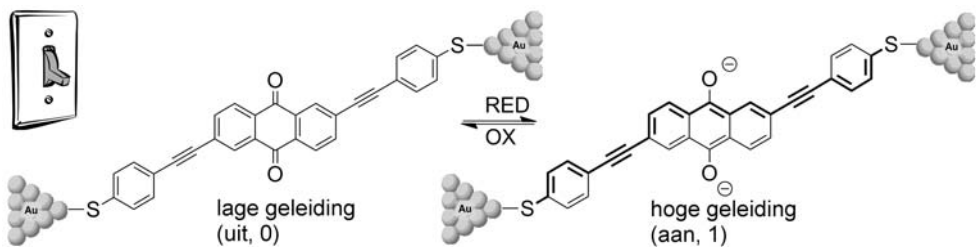
en moet rechtsomkeert maken. Hierbij komen ze echter weer heengaande golven tegen en deze doven elkaar uit. Hierdoor loopt er netto maar heel weinig stroom van de ene elektrode naar de andere.



Figuur 7 Kwantuminterferentie in de elektrische geleiding van kruisgeconjugeerde moleculen is te vergelijken met het schaatsen van de elfstedentocht. Bij Bartlehiem moeten alle schaatsers linksaf slaan om in Dokkum de tiende stempel te halen. Vanuit Dokkum schaatsen ze hetzelfde stuk weer terug richting Bartlehiem. Nu weten schaatsers dat ze opnieuw bij Bartlehiem angekommen, door moeten schaatsen richting de finish in Leeuwarden, in plaats van terug richting Franeker. Bovendien zullen ze hun uiterste best doen om niet tegen elkaar op te botsen. Elektronen die echter net zo'n route moeten volgen door het molecuul (een zijweg in en vervolgens dat stukje weer terug), zijn minder intelligent. Ze kunnen op het stukje tweerichtingsverkeer naar Dokkum tegen elkaar aanbotsen en als ze al vanuit Dokkum terugkomen bij Bartlehiem, dan is het nog maar de vraag of ze weten dat ze dan naar Leeuwarden moeten in plaats van naar Franeker. Al met al zal het een flinke chaos worden met veel valpartijen en zullen slechts weinig elektronen de finish in Leeuwarden weten te bereiken.

De kruisgeconjugeerde anthrachinogroep zorgt dus voor een lage geleiding. Het mooie van de anthrachinogroep is echter dat we deze kunnen schakelen. Het moleculaire anthrachinondraadje kan in een oplossing worden gereduceerd met behulp van elektrochemie of door toevoeging van een chemische reductor. Daarbij worden twee elektronen toegevoegd aan het molecuul, waardoor de kruisgeconjugeerde anthrachinogroep verandert in een lineair geconjugeerde

anthraceengroep. Deze groep kan vervolgens weer terug worden geschakeld naar de originele anthrachinongroep door oxidatie. We verwachten zo snel te kunnen schakelen tussen een lage en een hoge geleiding door middel van het toevoegen en verwijderen van elektronen. Deze lage en hoge geleiding, kun je beschouwen als respectievelijk een "0" en een "1" en daarmee dus als een bit in een computer. Dit principe zouden we echter kunnen gebruiken om een stap verder te gaan en complete elektronische schakelingen in elektronica te vervangen door π -geconjugeerde moleculen. In dit proefschrift hebben we daarvoor de basisprincipes onderzocht en we hebben een moleculaire elektronische schakelaar ontwikkeld.



Figuur 8 Een moleculaire elektronische schakelaar, gebonden aan goudelektrodes.

