

University of Groningen

## Light-Controlled Conductance Using Molecular Switches

Kudernác, Tibor

**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:*

2007

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

*Citation for published version (APA):*

Kudernác, T. (2007). *Light-Controlled Conductance Using Molecular Switches*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. 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.

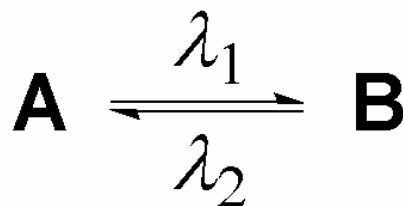
Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

# Samenvatting

De ontwikkeling van elektronische apparatuur op nanometerschaal (miljardste meter), opgebouwd uit moleculaire componenten, is een grote uitdaging. Elektronica en informatiedragers met nanodimensies vereisen moleculaire bouwstenen, waarbij de omzetting tussen twee vormen van een molecuul extern aangestuurd moet kunnen worden. Moleculaire elektronica biedt veel mogelijkheden, aan de hand van moleculen die nieuwe operaties kunnen ondergaan die niet mogelijk zijn met conventionele halfgeleidertechnologie. Wellicht het meest elementaire deel van een moleculair apparaat is een molecuul dat geschakeld kan worden tussen twee toestanden van lage en hoge geleiding, wat wil zeggen dat deze aan- en uitgeschakeld kan worden.

Licht is een zeer aantrekkelijke vorm van externe aansturing voor zo'n schakel vanwege het aansturingsgemak, snelle responstijden en de compatibiliteit met gecondenseerde fasen. Optisch-elektronische schakelaars bieden nieuwe functionaliteit aan moleculaire elektronica, zolang de schakeleigenschappen behouden blijven als deze gebonden is aan een metaaloppervlak. Echter, interacties tussen de moleculen en een substraat kunnen de levensduur van de aangeslagen toestand van de moleculen zeer verkorten.

Fotochrome moleculaire schakelaars zijn verbindingen die reversibele lichtgeïnduceerde transformaties ondergaan tussen twee toestanden met duidelijk verschillende absorptiespectra (Schema 1). De twee isomeren hebben verschillende moleculaire geometrieën en fysische eigenschappen zoals hydrofobiciteit, redoxchemie etc. Het voordeel van fotochrome systemen ligt in hun aansturingsgemak, reversibiliteit en korte responstijden. Dit biedt de mogelijkheid om de locale en bulkeigenschappen van een moleculair systeem te veranderen aan de hand van bestraling. De veelzijdigheid van fotochrome moleculaire systemen heeft geleid tot hun toepassing in onder andere moleculaire geheugenapparatuur, moleculaire elektronica, *smart surfaces* en in de controle van supramoleculaire organisaties.

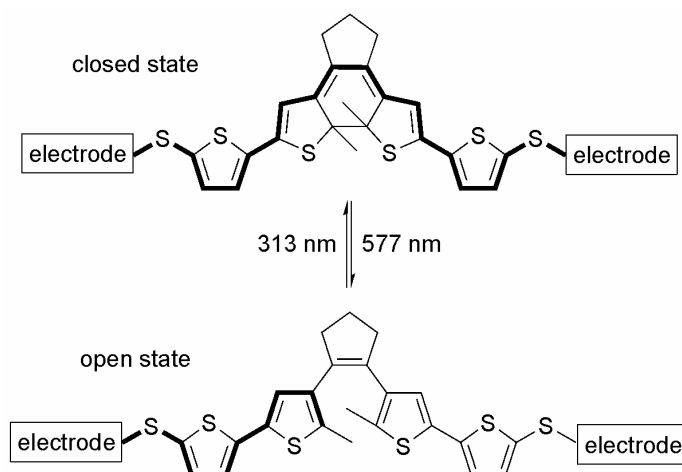


**Schema 1** Een optische moleculaire schakelaar die in twee verschillende vormen voorkomt, waarvan elk afzonderlijk beïnvloed kan worden met licht van specifieke golflengte.

Vooraf diarylethenen zijn veelbelovende lichtgeschakelde moleculen, vanwege de uitstekende reversibele stabiliteit van de lichtgeïnduceerde interconversie tussen de twee

## Samenvatting

isomere vormen. Deze twee vormen hebben elk verschillende eigenschappen voor ladingtransport. Zulke moleculen zijn goede kandidaten voor gebruik in moleculaire elektronica, waarbij moleculen gebonden zijn aan metalen contacten en waarbij door deze moleculen een elektrische stroom loopt (Schema 2).



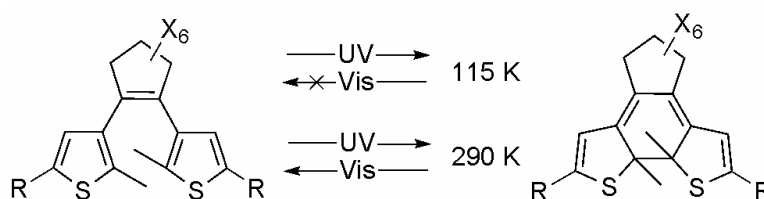
**Schema 2** Een fotochrome moleculaire schakelaar tussen twee elektroden in de gesloten en open toestand. Gedurende bestraling met 577 nm licht zal het molecuul van de gesloten naar de open vorm schakelen. Het molecuul kan teruggeschakeld worden naar de gesloten vorm door bestraling met UV licht van 313 nm.

In dit proefschrift wordt de ontwikkeling beschreven van lichtgeschakelde elektronische moleculaire componenten gebaseerd op diarylethenen. In hoofdzaak draait het om fundamentele aspecten die opheldering vereisen voordat een volledig functionerend apparaat gemaakt kan worden. De speerpunten van dit onderzoek zijn: de synthese van de moleculaire componenten, fundamentele aspecten aangaande lichtgestimuleerde omzetting (bijvoorbeeld reversibiliteit, robuustheid, efficiëntie), de invloed van het verankeren van de moleculen aan een oppervlak op hun lichtgestuurde reactiviteit, de invloed die verschillende oppervlakken hebben op de ordening van moleculaire deeltjes en elektrische geleiding op moleculair niveau. Tenslotte wordt een antwoord gegeven op de vraag: kan stroomgeleiding geschakeld worden door één enkel molecuul?

De eerste poging tot lichtgeïnduceerde schakeling van geleiding via een enkel molecuul wordt behandeld in Hoofdstuk 2. Twee afzonderlijke technieken (MCBJ en STM) worden gebruikt om de veranderingen in de geleiding van individuele moleculen tijdens bestraling te volgen. De MCBJ sluit individuele diaryletheenmoleculen met geschikte

verankeringsgroepen in tussen twee elektroden. Metingen van de geleiding tonen een enorm verschil in de eigenschappen van ladingtransport tussen de gesloten en open vorm van het molecuul. Een schakelende geleiding van een individueel molecuul onder invloed van licht kan bestudeerd worden aan de hand van de weerstand. Echter, alleen de schakeling van de beter geleidende gesloten vorm naar de open vorm kan gevolgd worden. Dit is de belangrijkste beperking van de lichtgeïnduceerde schakeling van diaryletheenmoleculen wanneer deze door middel van chemisorptie aan goudoppervlakken zijn verankerd. Metingen met behulp van STM en MCBJ bevestigen het verschil in eigenschappen van ladingtransport van de verschillende isomeren van diarylethenen, evenals het irreversibele schakelgedrag van goudverankerde moleculen.

Hoofdstuk 3 behandelt de synthese van nieuwe diaryletheenderivaten die in staat zijn tot chemisorptie op goudoppervlakken. Verscheidene nieuwe derivaten zijn gemaakt met behulp van verschillende synthetische strategieën. Vervolgens zijn de fotochrome eigenschappen van de gesynthetiseerde moleculen bestudeerd in oplossing bij kamertemperatuur. Een typerende reversibele schakeling voor diarylethenen is waargenomen voor alle derivaten. Fotoschakelingsexperimenten bij lage temperaturen wijzen op een sterke temperatuursafhankelijkheid van het ringopeningsproces; daarentegen is de temperatuur van de ringsluiting onafhankelijk van de gemeten temperatuur (Schema 3). De onderdrukking van de fotochemische ringopening bij lage temperatuur wordt in detail behandeld, met de nadruk op de betrokken thermische activeringsbarrière. De sterke temperatuursafhankelijkheid van de ringopening impliceert dat de variatie in temperatuur gebruikt zou kunnen worden voor het beïnvloeden van het fotochrome schakelgedrag van diarylethenen.



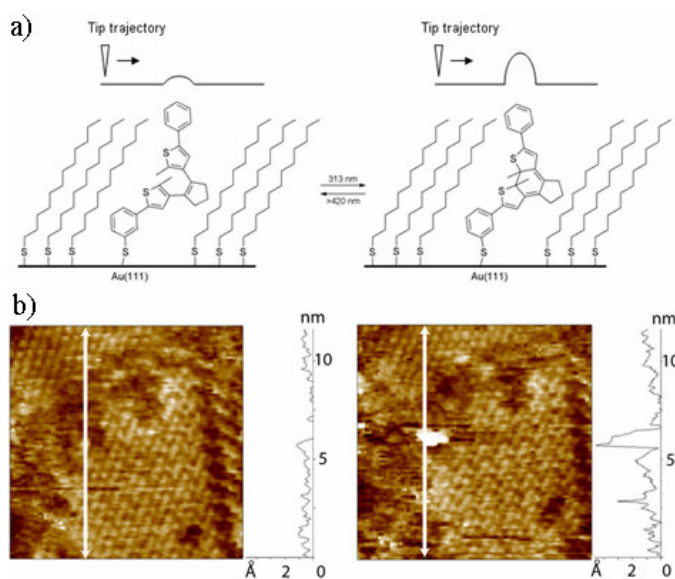
**Schema 3** Het ring openingsproces in diarylethenen wordt onderdrukt bij verlaging van de temperatuur; dit leidt tot de volledige afwezigheid van de fotoreactie onder een cut-off temperatuur. Daarentegen heeft het teruggaande ringsluitingsproces geen significante temperatuursafhankelijkheid boven 115 K. Reversibiliteit van het fotoproces kan dus bepaald worden via de temperatuur.

Hoofdstuk 4 richt zich op de fotochrome eigenschappen van SAMs van diarylethenen op oppervlakken van gouden nanodeeltjes en bulk goudelektroden. Beide benaderingen lijken

## Samenvatting

belangrijke methoden om snel het schakelgedrag van de fotochrome moleculen te bestuderen. De belangrijkste conclusie is dat het schakelgedrag van de diarylethenen sterk beïnvloed wordt door de spacer, die de centrale schakeleenheid met het goudoppervlak verbindt. Afhankelijk van de spacer wordt uni- (thienyl spacer) of bidirectioneel (fenyl spacer) gedrag waargenomen. Even belangrijk is het onderzoek naar de redoxeigenschappen van de SAMs en de mogelijkheden voor niet-destructieve uitlezing.

Reversibele lichtgeïnduceerde schakeling van de geleiding van een individueel molecuul wordt beschreven in Hoofdstuk 5. Het molecuul, dat zijn fotochrome eigenschappen behoudt na chemisorptie op goud (Chapter 4), is bestudeerd aan de hand van STM. Een gemengde monolaag van het schakelmolecuul en dodecaanthiol wordt gevormd op een goudoppervlak dat als elektrode dient (Figuur 1). Een STM-tip wordt gebruikt als tweede elektrode terwijl deze het oppervlak scant. Bestraling van de fotochrome moleculen die geïnserteerd zijn in een isolerende matrix van alkaanthiolen, heeft een modulatie in de geleiding tot gevolg, die waar te nemen is als het verschil in hoogte van de tip. Schakeling in beide richtingen (van de open naar de gesloten vorm en omgekeerd) wordt waargenomen voor individuele moleculen. De reversibiliteit en de optische origine van dit fenomeen is bevestigd met behulp van statistische analyse van een groot aantal schakelhandelingen.



**Figuur 1** Karakterisatie van een gemengde monolaag van schakelaars en dodecaanthiol door middel van STM. a) Schema van het traject van een tip die over de geopende (links) en de gesloten (rechts) vorm van het molecuul beweegt. b) De hiermee corresponderende

*STM-beelden van een enkele schakelaar in de geopende (links) en de gesloten (rechts) vorm ingebed in een monolaag van dodecaanthiol op goud.*

Tenslotte richt Hoofdstuk 6 zich op moleculaire monolagen die spontaan gevormd worden op het grensvlak van een atomair vlakke ondergrond en een oplossing van fotochrome moleculen gebaseerd op N-salicylideenaniline. Het effect van een systematische variatie in substraten op de geometrie van de SAMs wordt behandeld. Het polymorfe gedrag dat aanwezig is op Au(111) kan gerationaliseerd worden door de substraatgeïnduceerde intermoleculaire interacties in overweging te nemen. Dit suggereert dat een vereenvoudigd beeld van de gescheiden effecten van molecuul-molecuulinteracties en molecuul-substraatinteracties niet altijd genoeg is om de *self-assembly* eigenschappen van organische moleculen aan het grensvlak van de vloeibare en de vaste fase te beschrijven.