

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.

Zhrnutie

Nesmierna výzva súčasnej aplikovanej vedy je vývoj elektronických zariadení na úrovni niekoľkých nanometrov, použitím syntetických molekúl. Oblasť molekulárnej elektroniky ponúka enormný potenciál vďaka syntetickým molekulám, ktoré ponúkajú nové vlastnosti, absentujúce v súčasnej semikonduktorovej technológii. Základnou súčasťou molekulárnych zariadení sú molekuly, ktoré môžu byť “prepínané” medzi stavom s vyššou vodivosťou a nižšou vodivosťou, tzv. ON/OFF spínanie.

Svetlo je v tomto prípade vhodným externým stimulom pre tento typ zariadení, pretože sa vyznačuje jednoduchosťou použitia a rýchlosťou odpovede systému na daný stimul. Optoelektronické zariadenia preto ponúkajú nové možnosti a aplikácie pre molekulárnu elektroniku, za predpokladu že chemicky naviazané na kovových povrchoch nestrácajú svoju optoaktivitu. Pririodzene, interakcia medzi molekulami a povrchom, môže znížiť životnosť vzbudeného stavu daných molekúl a teda brániť ich fotoaktivite.

Fotochromické molekulové spínače patria do skupiny chemických zlúčenín, ktoré sú schopné obojstrannej fotoindukovanej transformácie medzi dvoma stabilnými stavmi (Schéma 1), pričom absorpčné spektrá sú zreteľne odlišné. Dve izoméne formy sa prejavujú rozdielnou molekulárnou geometriou a fyzikálnymi vlastnosťami ako napríklad rozdielnou hydrofobicitou, alebo rozdielnou redox chémiou. Veľkou výhodou fotochromických systémov je jednoduchá adresovateľnosť, reverzibilitnosť a rýchla odpovede na daný stimul. To ponúka možnosť zmeniť nie len lokálne, ale aj makroskopické vlastnosti molekulárneho systému pomocou svetla. Samozrejme rôznorodá povaha fotochromických molekulárnych systémov ponúka ich využitie v molekulárnych pamäťových médiách, molekulárnej elektronike, inteligentných povrchoch, alebo pri kontrole supramolekulárnej organizácie a v mnohých iných oblastiach.

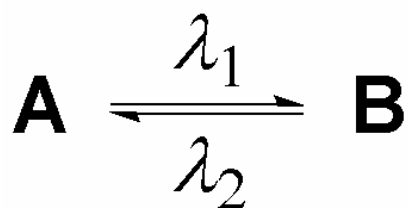


Schéma 1 Optický molekulárny spínač môže existovať v dvoch rozdielnych formách, pričom každá z foriem môže byť selektívne získaná po ožiarení svetlom s rozdielnou vlnovou dĺžkou.

Diaryletény sú zvlášť vhodné syntetické fotochromické molekuly, pretože sa vyznačujú vysokou odolnosťou voči neželaným vedľajším reakciám, zatiaľčo svetlom indukované transformácie medzi dvoma izoménnymi formami, vedú k rozdielnym elektrónovým

vlastnostiam. Tieto chemické molekuly sú obzvlášť vhodné pre využitie v molekulárnej elektronike. Umiestnené medzi dvoma kovovými elektródami sú schopné kontrolovať prenos elektrického náboja (Schéma 2).

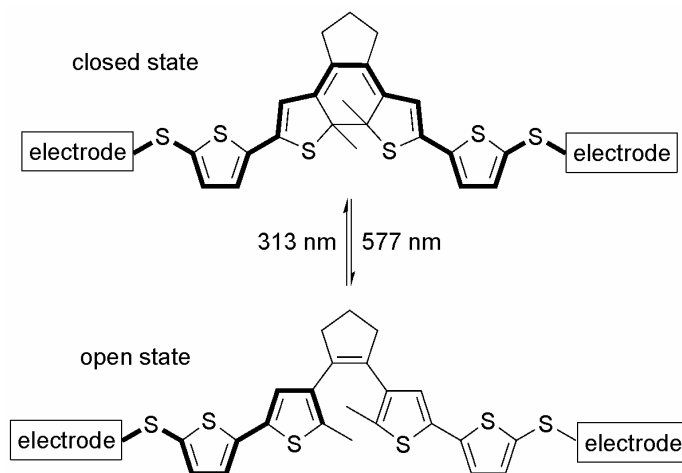


Schéma 2 Fotochromický molekulárny spínač medzi dvoma elektródami vo svojej otvorenej (open state) a uzatvorenej (closed state) forme. Pri ožiarení svetlom o vlnovej dĺžke 577 nm, molekula prejde zo zatvorenej do otvorenej formy. Tá istá molekula môže byť prejsť z otvorenej do zatvorenej formy použitím svetla s vlnovou dĺžkou 313 nm.

Tieto tézy pojednávajú o pokrok vo vývoji svetlom spínacích elektronických zariadení založených na diaryleténových fotochromických molekulách. Základným zreteľom bolo pochopenie fundamentálnych vlastností daných spínačov, vzhľadom na budúci možný vývoj funkčných zariadení založených na diaryleténoch. Základnými otázkami tohto výskumu boli: syntetická dostupnosť, následné fotochemické vlastnosti (reverzibilita, odolnosť voči únave), vplyv povrchu na ukotvenie molekuly na daný povrch a na reverzibilitu spínacích procesov, efekt rôznych povrchov na "samo-organizáciu" molekúl, transport elektrického náboja cez molekulu, a najdôležitejšie; môžu byť elektrické vlastnosti kontrolované jedinou molekulou?

Kapitola 2 popisuje kontrolu vodivostných vlastností založenú na svetelnom spínaní individuálnych molekúl. Dve nezávislé techniky (MCBJ a STM) boli použité na sledovanie zmien vodivosti jednotlivých molekúl počas ožarovania. MCBJ metóda umožňuje sledovať jednu molekulu umiestnenú medzi nano-elektrodami. Merania vodivosti ukázali veľké zmeny kondaktivity medzi otvorenou a uzatvorenou formou molekuly. Zmeny vodivosti počas ožarovania boli merané pomocou zmeny odporu daného systému. Nevýhodou

Zhrnutie

systému je že iba spínanie z viac vodivej, zatvorenej formy do menej vodivej, otvorenej formy bolo možné, čo poukazuje na dôležité limity v používaní fotoaktívnych látok naviazaných na kovových povrchoch. STM merania podporili MCBJ merania a potvrdili rozdiely medzi vlastnosťami transportu náboja v rozdielnych izomérnych formách diaryleténov a taktiež ireverzibilné vlastnosti spínania molekuly naviazanej na povrchu zlata.

Kapitola 3 sa zameriava na syntézu nových derivátov diaryleténov schopných chemického viazania sa na zlatých povrchoch. Niekoľko nových derivátov bolo pripravených pomocou rôznych syntetických stratégií. Následne fotochemické vlastnosti nových derivátov boli študované v roztokoch pri izbovej teplote. Charakteristické vratné spínanie, typické pre tento druh molekúl bolo dokázané pre všetky študované deriváty. Merania pri nízkych teplotách, ale poukázali na silnú závislosť procesu otvárania zatvorenej cyklickej formy diaryleténového spínača na teplote, pričom proces cyklizácie nie je teplotne závislý (Schéma 3). Obmedzenie tohto procesu je detailne diskutované a poukazuje na existenciu teplotnej aktivačnej bariéry.

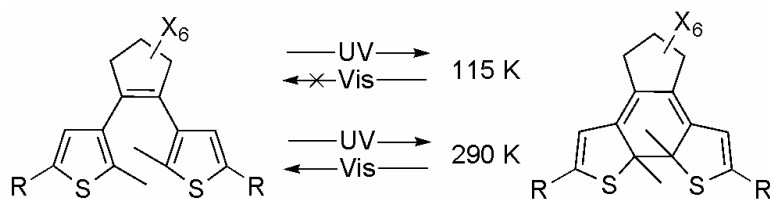
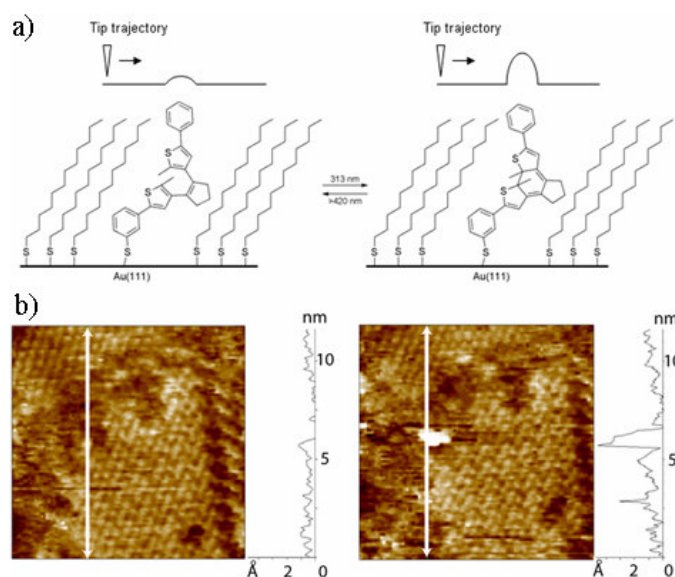


Schéma 3 Proces cyklizácie pre diaryleténové spínače je blokovaný pri nízkych teplotách. Na druhej strane, opačný proces otvorenia cyklizovaného spínača je teplotne nezávislý v meranom teplotnom rozsahu.

Kapitola 4 sa zameriava na vlastnosti monovrstiev diaryleténov na zlatom povrchu, konkrétne na povrchu nanočastíc a taktiež na makroskopických zlatých elektródach. Oba prístupy poskytujú kľúčové metódy k rýchlemu odhadu spínacích vlastností fotochromických zlúčenín viazaných na povrchoch. Základný poznatok z týchto meraní je vysoká závislosť spínacích vlastností na charaktere reťazca spájajúceho centrálne spínaciu jednotku so zlatým povrchom. V závislosti na reťazci, bolo pozorované jednosmerné (pre tiofén), alebo dvojsmerné (pre benzén) spínanie.

Reverzibilná kontrola vodivosti, realizovaná použitím individuálnych fotochromických molekúl, je opísaná v kapitole 5. Molekuly ktoré si ponechávajú svoje vlastnosti aj po chemickom naviazaní na zlatý povrch boli študované pomocou STM. Zmiešaná monovrstva spínacích molekúl a dodekántiolu bola vytvorená na plochom zlatom povrchu

(Obrázok 1) slúžiacom ako elektróda. STM hrot (tip), skenujúci povrch, bol použitý ako druhá elektróda. Ožiarenie fotochromických spínačov, nachádzajúcich sa v alkeniolovom matrice, má za následok zmeny vo vodivosti, čo sa odráža vo vzdialenosti STM hrotu od zlatého povrchu. Spínanie v oboch smeroch (z otvorenej formy do uzatvorenej formy a naopak) bolo potvrdené pre individuálne molekuly a reverzibilita a optická povaha tohto javu bola taktiež potvrdená štatistickou analýzou viacerých spínaní.



Obrázok 1 STM charakteristika zmiešanej monovrstvy spínača a dodekántiolu. a) Schéma trajektórie tipu cez otvorenú (na ľavo) a zatvorenú (v pravo) formu. b) Zodpovedajúce STM obrázky jednotlivých spínačov v otvorenej (v ľavo) a zatvorenej (v pravo) forme inkorporovaných v dodekántiolovej monovrstve na zlatom povrchu.

Spontánne formovanie molekulárnych monovrstiev, na rozhraní atomicky rovných povrchov a roztoku N-salicylidénanilínov, sú opísané v poslednej, šiestej kapitole. Efekt rôznych substrátov na geometriu monovrstvy bol systematicky skúmaný. Výskyt polymorfizmu na zlate Au (111) je racionalizovaný ako dôsledok intermolekulových repulzívnych síl, ktoré sú priamim dôsledkom interakcií molekúl so substrátom. Tento objav naznačuje že zjednodušené nazeranie na individuálne efekty interakcií medzi molekulami a interakcií medzi molekulou a substrátom nie su dostatočné na pochopenie procesov prebiehajúcich na kvapalnom a tuhom rozhraní.