

НАНОСЕНСОРИ (ФІЗИКА, МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЯ)

NANOSENSORS (PHYSICS, MATERIALS, TECHNOLOGY)

PACS CODES: 36.40. ± C, 52.40.HF, 52.40.MJ; УДК 539.27 ; 539.42

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛА И СПИРОПИРАНА В СЕНСОРИКЕ И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

*А. В. Дмитриев***, *П. А. Кондратенко**, *А. В. Глушков****, *Ю. М. Лопаткин***

*Национальный авиационный университет, пр. Космонавта Комарова, 1, Киев, 03680

**Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, 40007

***Одесский государственный экологический университет, Одесса, 65009

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛА И СПИРОПИРАНА В СЕНСОРИКЕ И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

А. В. Дмитриев, П. А. Кондратенко, А. В. Глушков, Ю. М. Лопаткин

Аннотация. Предложены и исследованы молекулярные структуры на основе замещенных молекул дифенила и спиропирана как возможные молекулярные элементы в сенсорной и наноэлектронике.

Ключевые слова: наноэлектроника, молекулярные элементы, молекулы дифенила и спиропирана

МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ДИФЕНІЛА І СПІРОПІРАНА У СЕНСОРИЦІ ТА НАНОЕЛЕКТРОНИЦІ

А. В. Дмитрієв, П. О. Кондратенко, О. В. Глушков, Ю. М. Лопаткин

Анотація. Запропоновані та досліджені молекулярні структури на основі заміщених молекул дифеніла і спіропірана як можливі молекулярні елементи в сенсорній та наноелектроніці.

Ключові слова: наноелектроника, молекулярні елементи, молекули дифеніла та спіропірана

POSSIBILITIES OF APPLICATION OF MOLECULAR ELEMENTS ON BASIS OF DIPHENYL AND SPIROPYRAN IN SENSORS AND NANOELECTRONICS

A. V. Dmitriev, P. A. Kondratenko, A. V. Glushkov, Yu.M.Lopatkin

Abstract. The molecular structures on the basis of the substituted molecules of diphenyl and spiropyran are proposed and studied including the possible applications as the molecular elements in the sensor and nano-electronics.

Keywords: nanoelectronics, molecular elements, molecules of diphenyl and spiropyran

1. Введение

Экстраполяция закона Мура об увеличении производительности запоминающих систем на сравнительно недалекое будущее приводит к противоречию с реальными возможностями полупроводниковой планарной технологии, которые зависят от принципиальных физических ограничений. Поэтому в настоящее время ведутся интенсивные поиски других возможностей для создания электронных схем, в частности молекулярных переключающих элементов [1–8]. Создание таких элементов важно и для создания элементной базы сенсорных устройств. Наличие огромного количества органических соединений, которые могут быть рассмотрены для использования в молекулярной электронике, ставит задачу создания эффективных и экономичных инструментов отбора. В настоящей работе предложены и исследованы молекулярные структуры на основе замещенных молекул дифенила и спиропирана в перспективе как возможные молекулярные элементы в сенсорной и наноэлектронике.

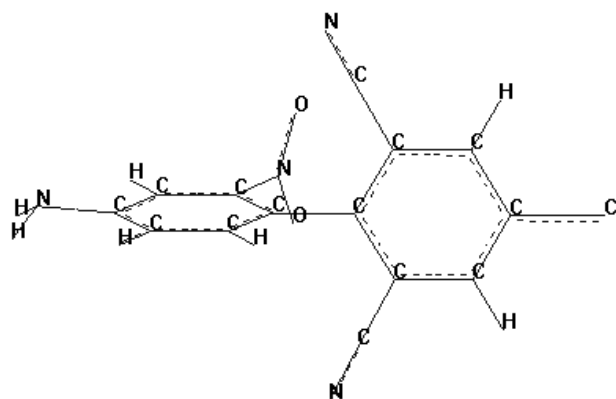
2. Дифенилы

Известно (см., напр., [3,5–10]), что, используя внешние воздействия, можно управлять переносом заряда через молекулу. При этом следует учитывать, что процессы переноса на молекулярном уровне являются вероятностными. Поэтому стабильно работающий молекулярный элемент должен содержать группу, по меньшей мере, из 10-ти одинаково ориентированных молекул.

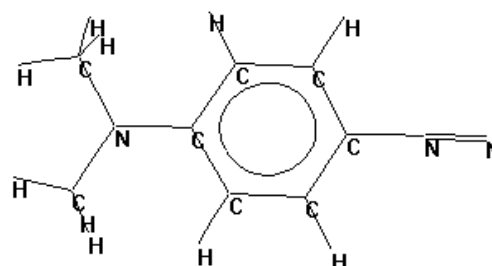
Теоретические исследования с использованием современных квантово-химических методов (моделирование проводилось в программной среде HyperChem; оптимизация геометрической структуры молекулы осуществлялась с помощью полуэмпирического метода MNDO/d [1]) позволили в определенной мере изучить ключевые механизмы процессов переключения в молекулярных элементах. В частности, удалось создать молекулярную структуру на основе дифенила с взаимно перпендикулярной ориентацией фенильных колец в основном состоянии. При этом сопряжение между π -электронными системами практически отсутствует, что исключает возможность переноса электрона вдоль молекулярной цепи.

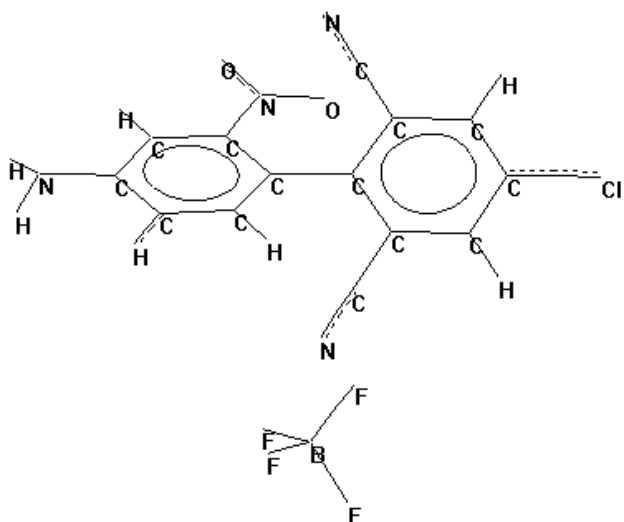
Используя различные внешние воздействия, можно менять угол между фенильными плоскостями, увеличивая тем самым вероятность переноса электрона вдоль молекулярной цепи. Таким образом, появляется проводимость молекулярного элемента. В частности, известно, что во внешнем электрическом поле изменяется зарядовое состояние атомов в молекуле, изменяется взаимодействие между заместителями и фенильными кольцами, вследствие чего угол между кольцами меняется. Разворот колец относительно друг друга приводит к изменению сопряжения между π -системами колец, и, таким образом, к изменению проводимости молекулы. Еще более заманчивые перспективы открываются в связи с возможными применениями селективных лазерных воздействий и инициируемые ими новыми эффектами типа эффекта Сциларда-Чалмерса и др. (см., напр., [8,9]).

Манипулирование зарядовыми состояниями атомов в молекуле в зависимости от прикладываемого к контактам напряжения позволяет управлять переносом заряда через молекулу. Нами предлагается молекулярная структура, — молекула дифенила с заместителями — в которой в основном состоянии фенильные кольца перпендикулярны друг другу, т.е. отсутствует сопряжение, а, следовательно, и проводимость:



В модельных экспериментах внешнее электрическое поле организовано катионом и анионом соли диазония, между которыми и помещается исследуемая молекула:





В отсутствии внешнего электрического поля угол между фенильными плоскостями составляет 90° . Оптимальная геометрия между фенильными кольцами при различной полярности поля: А) угол $94,4^\circ$ (рис. 1,а) и Б) угол $86,6^\circ$ (рис. 1.б). Данные по зависимости энергии связи в молекуле дифенила от угла между фенильными кольцами приведены в таблице 1.

Табл. 1

Зависимость энергии связи в молекуле дифенила от угла между фенильными кольцами (экстремальные значения энергий отмечены полужирным шрифтом)

<i>A</i>		<i>B</i>		$(\cos^2\varphi)$
86	-5756,9719	86	-5830,2605	0,004866
87	-5857,0023	87	-5830,2620	0,002739
88	-5857,02887	88	-5830,2580	0,001218
89	-5857,05156	89	-5830,2487	0,000305
90	-5857,0700			0
91	-5857,0853			0,000305
92	-5857,0964			0,001218
93	-5857,1036			0,002739
94	-5857,1068			0,004866
95	-5857,1061			0,007596
96	-5857,1015			0,010926

Проводимость будет пропорциональной $(\cos^2\varphi)$ — квадрату интеграла перекрытия волновых функций π -МО фенильных ядер. Исследование всевозможных структур дифенила и других молекул с целью получения максимально возможного угла поворота — следующая задача.

Результаты исследований геометрической структуры молекул дифенила показывают, что они способны плавно изменять структуру во внешнем электрическом поле. Следовательно, они могут быть использованы в аналоговых устройствах.

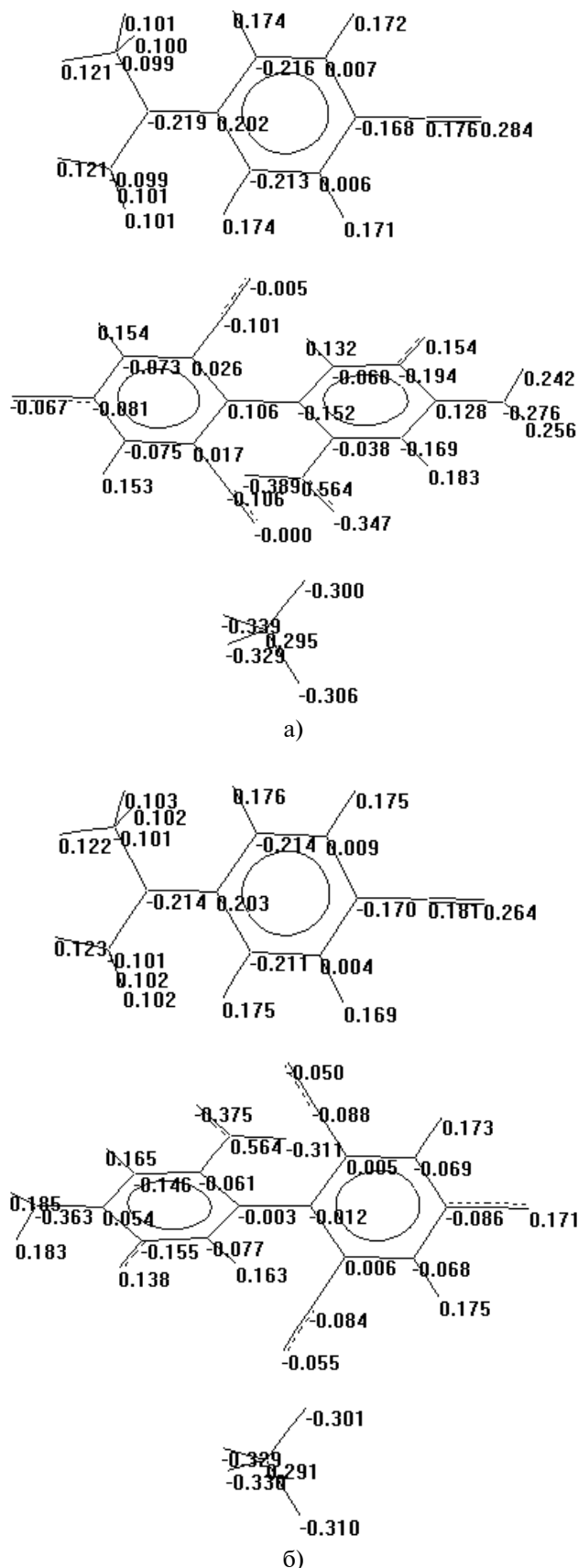
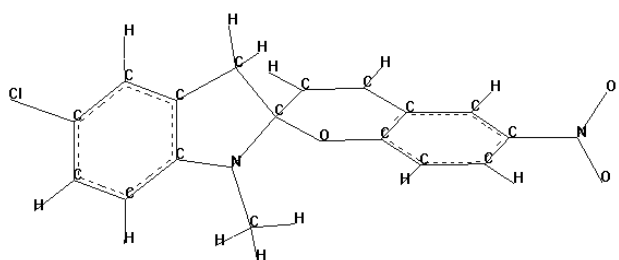


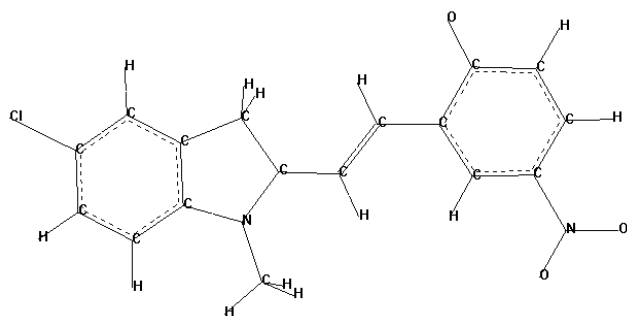
Рис. 1. Молекула дифенила с распределением зарядов по атомам под влиянием внешнего электрического поля различной полярности

3. Спиропираны

При выборе спиропиранов в качестве объекта исследования мы обратили внимание на фотохромные процессы в этих молекулах. Спиропираны очень актуальны на сегодняшний день, о чем свидетельствуют данные о синтезе новых и использование известных соединений этого ряда [2–4]. Известно, что в основном состоянии молекулы спиропирана имеют структуру:



в которой молекулярные орбитали центрального атома углерода имеют sp^3 -гибридизацию, вследствие чего плоскости левой и правой части молекулы взаимно перпендикулярны. Под воздействием УФ излучения молекула диссоциирует по связи C–O, вследствие чего становится плоской с сильным сопряжением между π -электронными системами левой и правой части молекулы:



Наличие сильного сопряжения между π -электронными системами приводит к смещению спектра поглощения в видимую область (рис. 2) [5].

Излучением жёлтого участка спектра (неактивного для исходной формы) фотоиндуцированную форму спиропирана переводят в исходное состояние. При физическом фотохромизме время изомеризации составляет порядка 10^{-6} – 10^{-10} с.

Изомеризация, разрывы и образование новых связей обеспечивают химический фотохромизм. В результате изменяются физические, в том числе, электрические свойства

молекул. У всех спиропиранов плоскости циклов взаимно перпендикулярны, что препятствует прохождению тока через молекулу. Раскрытие гетероцикла, приводящее к образованию проводящей формы молекулы, является обратимым [5,6], что очень важно для создания переключателей. Характеристическое время протекания элементарной стадии химической реакции – фемтосекунды.

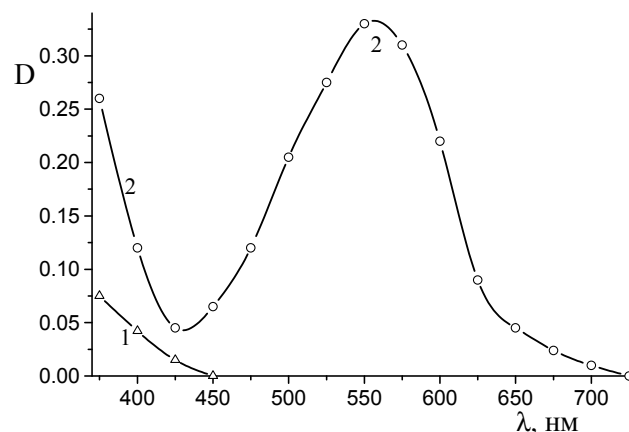


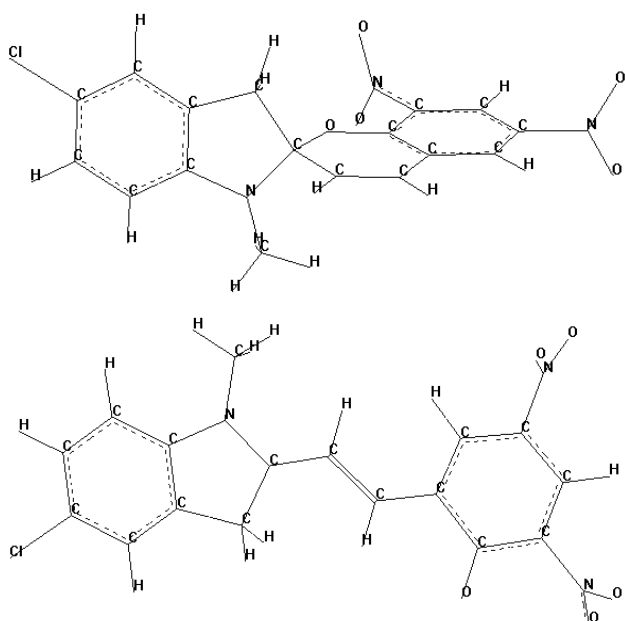
Рис. 2. Спектр поглощения спиропирана (1) и его фотоиндуцированной формы (2)

Рассмотренная в работе молекула спиропирана проявила себя более эффективно, чем дифенил в аналогичной ситуации. В этом случае внешнее воздействие приводит к изменению гибридизации ($sp^3 \rightarrow sp^2$) атомных орбиталей центрального атома углерода, вследствие чего молекула приобретает плоскую единую сопряжённую проводящую конфигурацию электронной системы, что способствует прохождению электрического заряда. Снятие внешнего поля приводит к релаксации структуры молекулы к основному состоянию, то есть используется возможность перехода между двумя термодинамически устойчивыми состояниями под воздействием электрического поля или света.

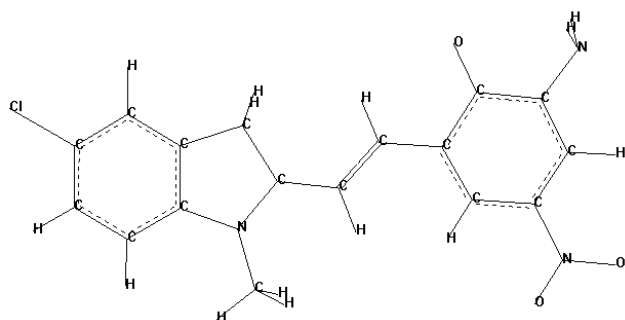
Энергия связи атомов в объёмной молекуле с sp^3 -связью – 3982,4454 ккал/моль, а во второй (плоской, с sp^2 -связью) – 3965,5490 ккал/моль (разность 16,8964 ккал/моль = 0,73 эВ). Соответственно, для анионов: –4028,3160 и –4030,7928 ккал/моль (разность –2,4768 ккал/моль = –0,11 эВ).

Таким образом, при захвате молекулой спиропирана электрона вероятность того, что она останется объёмной при комнатной температуре пропорциональна $\exp(-0,11/0,025) = 0,012$.

Появление в молекуле спиропирана заместителя $-\text{NO}_2$ приводит к значениям энергии связи атомов в молекуле для объемной и плоской молекул, соответственно, $-4134,5778$ и $-4114,3778$ ккал/моль (разность $20,2$ ккал/моль = $0,88$ эВ), а для анионов $-4193,9310$ и $-4193,0430$ ккал/моль (разность $0,901$ ккал/моль = $0,039$ эВ), соответственно.



Для наших целей, фактически, результат отрицательный, поскольку с приобретением электрона вероятность перестроиться из объёмной формы в плоскую при комнатной температуре составляет $0,2$. Существенно лучший результат получен при использовании в качестве заместителя $-\text{NH}_2$:



В этом случае энергии связи молекулы с sp^3 -связью в нейтральном и анионном состояниях $-4146,4539$ и $-4193,6632$ ккал/моль; а у молекулы с sp^2 -связью $-4135,2882$ и $-4198,5993$ ккал/моль, соответственно.

Энергетический барьер между объёмной и плоской молекулами составляет $11,1657$ ккал/моль ($0,48$ эВ), что обуславливает существова-

ние молекулы спиропирана исключительно в объёмной форме.

Энергетический барьер между объёмным и плоским анионами $-4,9361$ ккал/моль ($-0,214$ эВ), вследствие чего будет наблюдаться резкое возрастание соотношения количества анионов молекул с sp^2 -связью и sp^3 -связью:

$$\frac{n_2}{n_3} = \exp\left(\frac{0,214}{0,025}\right) = 5218.$$

Таким образом, молекула спиропирана с заместителем NH_2 является наиболее перспективным молекулярным переключателем, управляемым электрическими импульсами.

4. Заключение

В работе предложены и исследованы молекулярные структуры на основе замещенных молекул дифенила и спиропирана как возможные молекулярные элементы в сенсорной и наноэлектронике. Приведённые результаты представляют, на наш взгляд, большой интерес с точки зрения потенциальных применений в молекулярной электронике. Фактически, мы имеем молекулы-переключатели, которые в основном состоянии имеют объёмную конфигурацию, в которой плоскости циклов взаимно перпендикулярны, а, следовательно, сопротивление прохождению тока максимально. При подаче электрического импульса и поглощении электрона молекула приобретает плоскую проводящую конфигурацию. При исчезновении заряда молекула переходит в первоначальное состояние. Время реакции на внешнее воздействие будет определяться временем разворота молекулы, то есть эффект можно использовать для создания молекулярного переключателя или молекулярной линии задержки [6]. Использование на этом этапе селективных лазерных воздействий также может быть использовано для управления искомыми молекулярными элементами. Очевидно, представляет также интерес изменение электронной конфигурации молекулы при переходе между стационарными состояниями. В любом случае, очевидно, молекулярная наноэлектроника станет продуктивной, когда фундаментальные механизмы зарядового транспорта будут поняты более глубоко, чем в настоящее время. К таким фундаментальным вопросам относится и рассмотренный нами аспект модификации

транспорта носителей при изменении геометрии молекул.

Литература

1. Theil W., Voityuk A. Extension of MNDO to d Orbitals: Parameters and Results for the Second-Row Elements and for the Zinc Group // *Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100, № 2. – P. 616–626.
2. Алексеенко Ю. С., Лукьянов Б. С., Утенышев А. Н., Муханов Е. Л., Клецкий М. Е., Ткачев В. В., Кравченко Н. Н., Минкин В. И., Алдошин С. М. Фото и термохромные спираны. 24*. Новые фотохромные спиропираны на основе 2,4-дигидроксиизофталялевого альдегида // *Химия гетероциклических соединений (Латвия)*. – 2006. – № 6. – С. 919–929.
3. Lukyanov B. S., Metelitsa A. V., Alekseenko Y. S., Lukyanova M. B., Mukhanov E. L., Borisenko N. I., Bezugliy S. O. Photochromism of the Spiropyran Thin Solid Films // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2005. – Vol.431. – P.351–356.
4. Lukyanov B. S., Alekseenko Yu.S., Mukhanov E. L., Lukyanova M. B., Metelitsa A. V., Khalanskij K. N., Tkachev V. V., Ryashin O. N. Spiroyrans containing the reactive substituents in the 2H-chromene moiety//*International Journal of Photoenergy*. – 2007. – ID10583. – P.1–11.
5. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А., Фотохромизм и его применение. — М.: Химия, 1977. — 279 с.
6. Кондратенко П. О., Фотохімічна дія світла. — К.: ВПЦ «Київський університет», 2005. — 401 с.
7. Glushkov A. V., Kondratenko P. A., Lepikh Ya.I. , Fedchuk A. P., Svinarenko A. A., Lovett L., Electrodynamical and quantum — chemical approaches to modelling the electrochemical and catalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors// *International Journal of Quantum Chemistry*. — 2009. — Vol.109,N14. — P.3473–3481.
8. Glushkov A. V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S. V., Spectroscopy of cooperative laser-electron nuclear effects in multiatomic molecules// *Molecular Physics (UK)*. — 2008. — Vol.106. — N9. — P.1257–1260.
9. Glushkov A. V., Malinovskaya S. V., Khetselius O.Yu., Loboda A. V., Monte-Carlo quantum chemistry of biogene amines. Laser and neutron capture effects// *Theory and Applications of Computational Chemistry (AIP)*. — 2009. — Vol.1102. — P.175–187.

Работа представлялась на 4-тій Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-4) (з виставкою розробок та промислових зразків сенсорів), Україна, Одеса, 28 червня — 2 липня 2010р.