

# Næsten usynlig: elektronik på atomniveau

Små ændringer i et molekyles elektroniske struktur kan have store konsekvenser for dets evne til at lede strøm. Vi har i forskellige systemer udnyttet, at ved at ændre på et molekyles konjugation, dvs. den måde alternerende dobbeltbindinger er placeret på, kan man skrue op og ned for dets ledningsevne. Man har med andre ord opnået en molekylær kontakt.

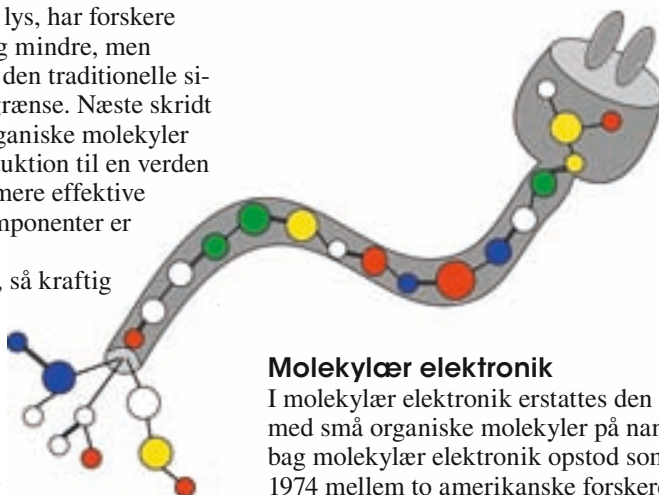
Af Stine T. Olsen, Mogens Brøndsted Nielsen  
og Kurt V. Mikkelsen, Kemisk Institut,  
Københavns Universitet

Hvordan designer man molekylære tænd-sluk kontakter? Siden de første elektriske komponenter så dagens lys, har forskere arbejdet på at gøre elektronikken mindre og mindre, men samtidig også mere kraftfuld. Dog nærmer den traditionelle silicium-baserede fabrikationsteknik sig en grænse. Næste skridt i udviklingen er at erstatte silicium med organiske molekyler - molekylær elektronik er hermed en introduktion til en verden af nye muligheder med f.eks. hurtigere og mere effektive computere, hvor de klassiske elektriske komponenter er skiftet ud med molekyler.

Forestil dig; din mobil så tynd som papir, så kraftig som en supercomputer, muligheden for at folde dit tv sammen og tage med på farten og biosensorer, der afslører neurodegenerative sygdomme som Alzheimers og Parkinson. Alt dette og mere til kan blive en realitet, hvis forskerne knækker koden til forståelsen og anvendelsen af molekylær elektronik.

Hidtil har de elektroniske komponenter været baseret på silicium, hvilket har sat sine begrænsninger. De hårde uorganiske siliciumkomponenter har begrænset brugen til ikke-fleksible elektriske komponenter såsom traditionelle fladskærme og smartphones. Ydermere sætter den uorganiske opbygning begrænsning i forhold til brugen i biologiske systemer, idet kroppen oftest vil kunne forventes at frastøde disse, og hermed ikke være egnet til medicinal brug og diagnosticering.

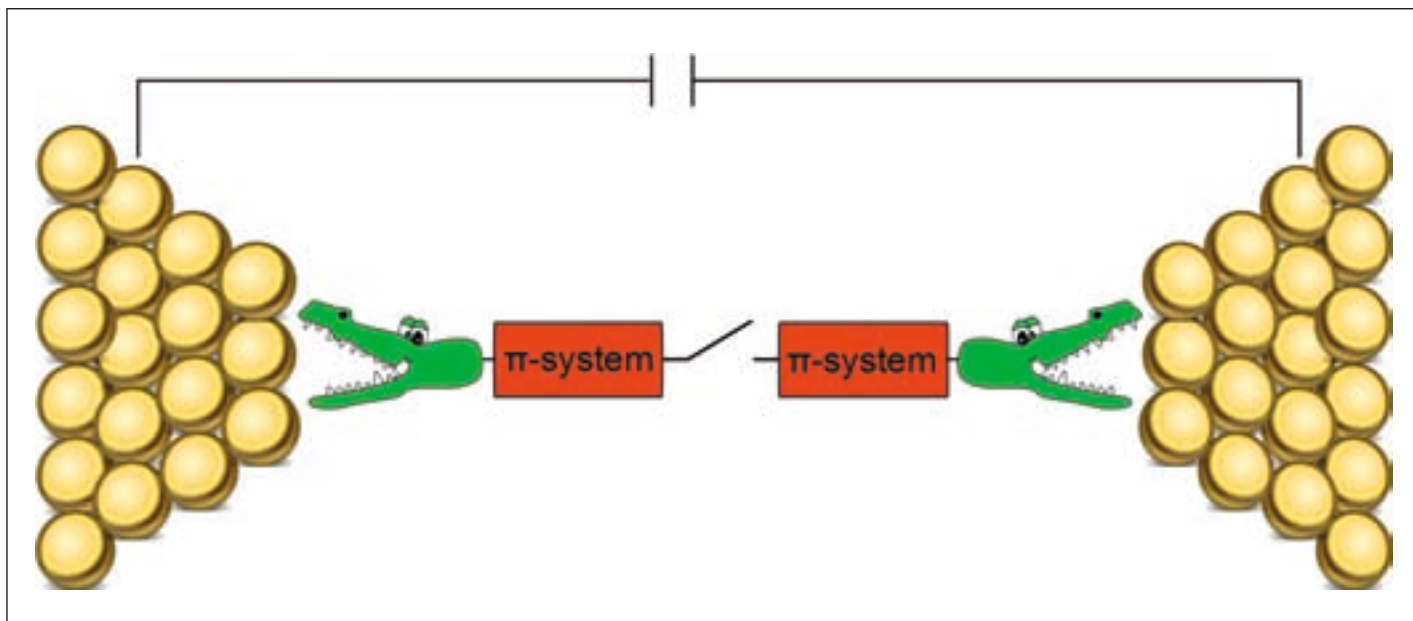
Foruden den begrænsede anvendelse er siliciumteknologien ved at nå sit maksimale udbytte. I mere end 50 år har vi oplevet en eksponentiel udvikling inden for de elektriske komponenter, hvor antallet af transistorer på en chip ca. er blevet fordoblet hvert andet år. I praksis har dette betydet, at man ca. hvert andet år har kunnet skifte sin computer ud til en nyere model med omtrent dobbelt så meget processorkraft for næsten samme pris. Denne udvikling er bedre kendt som Moores lov. I dag fremstilles der elektriske kredsløb ned i størrelsesordenen af 10 nanometer, men denne udvikling sætter naturlovene snart en stopper for, hvis ikke den traditionelle siliciumteknologi erstattes med en ny.



## Molekylær elektronik

I molekylær elektronik erstattes den traditionelle siliciumteknik med små organiske molekyler på nanometerstørrelse [1]. Ideen bag molekylær elektronik opstod som et tankeeksperiment i 1974 mellem to amerikanske forskere, Mark A. Ratner og Ari Aviram, som tænkte, at et enkelt passende funktionaliseret molekyle fanget mellem to metalelektroder kunne fungere som ensretter for strømmen [2]. Ved at introducere organiske molekyler kan forskellige elektriske komponenter opnås, der, foruden at være mindre end de oprindelige, også besidder nye fordelagtige egenskaber. Tag f.eks. den nye OLED-teknologi (Organic Light-Emitting Diode), som muliggør fleksible skærme.

Molekylær elektronik er dog langt fra fuldt kommercielt tilgængeligt, da forskningen stadig byder på mange basale udfordringer. Design af en såkaldt molekylær kontakt har været vores fokus. En organisk molekylær kontakt, som illustreret i figur 1, består af et organisk molekyle kemisk bundet vha. to "molekylære krokodillenæb" til to metalelektroder, ofte guld. Ved at skabe en spændingsforskel mellem de to elektroder vil molekylet kunne agere som en ledning, hvorigennem en strøm kan løbe. Ved at påvirke molekylet med en ydre stimulans, som f.eks. kan resultere i en isomeriseringsreaktion, ønsker vi at ændre ledningsevnen fra f.eks. høj til lav, og tilbage igen. Dette er præcis den egenskab, en almindelig elektrisk kontakt har. Vi er da i stand til at kunne tænde og slukke for strømmen i



Figur 1. Skematisk illustration af en molekylær kontakt. Molekylet er kemisk bundet til elektroderne vha. "molekylære krokodillennæb", der oftest svarer til svovlgrupper. Ved at påvirke molekylet med en ydre stimulus kan ledningsevnen ændres fra høj til lav og omvendt, og molekylet agerer derved som en kontakt.

en molekylær kontakt ved reversibelt at ændre molekylets egenskaber. Molekylet bliver selve kontakten. Spørgsmålet er dog, hvordan molekylet skal modificeres for at opnå henholdsvis en lav og høj ledningsevne?

### Molekylære ledninger - hvilke molekyler?

Det første spørgsmål er dog, hvilke molekyler der er mest optimale som ledninger? Strøm er elektroner, der vandrer gennem molekylet. Det er kendt, at elektroner bedre kan skubbes igennem

konjugerede molekyler end gennem alifatiske forbindelser. Lineært konjugerede molekyler har alternerende dobbelt- og enkeltbindinger, og  $\pi$ -elektronerne er delokaliserede ud over hele molekylet. Effekten af mange dobbeltbindinger i konjugation kan erkendes ved, at molekylet bliver farvet. Mens ethylen og butadien absorberer i det ultraviolette område, absorberer caroten, som kendes fra gulerødder, i det synlige område. Men det er ikke ligegyldigt, hvordan dobbeltbindingerne er placeret i forhold til hinanden langs en kæde, se figur 2.

Såkaldt kryds-konjugerede dobbeltbindinger giver ikke effektiv delokalisering af  $\pi$ -elektronerne, og sådanne molekyler absorberer ved omkring det samme maksimum som butadien uafhængigt af, hvor mange dobbeltbindinger der sættes på rad og række. Tilsvarende leder krydskonjugerede molekyler strøm meget ringere end lineært konjugerede molekyler. En ændring i molekylets konjugation og hermed dets  $\pi$ -system, kan derved anvendes med henblik på at lave en molekylær kontakt.

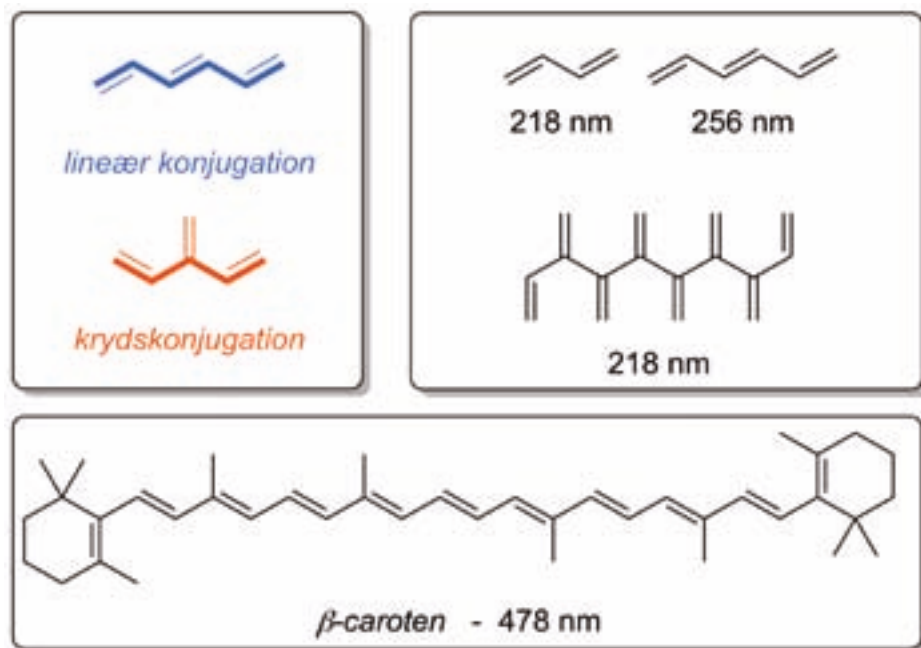
### Molekylære kontakter

Design af molekyler, der er i stand til at ændre deres konjugation og derved ledningsevne ved en ydre påvirkning, er en attraktiv tilgang til at lave molekylære kontakter. Vi har både eksperimentelt og teoretisk succesfuldt demonstreret molekylære kontakter ved blandt andet at udnytte ændringen af konjugationen i molekylet ved:

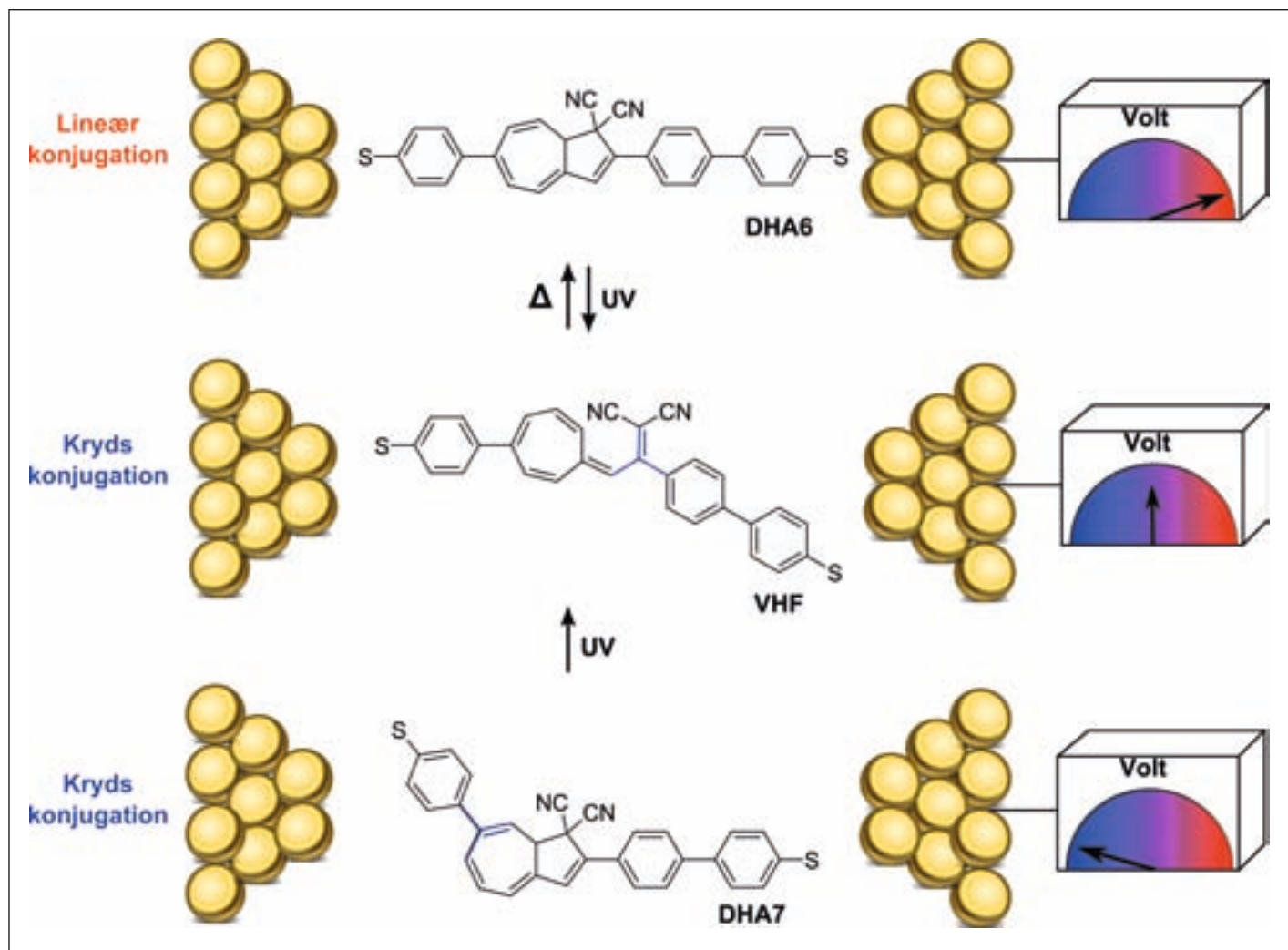
- 1) lys-induceret isomerisering af en fotokontakt og
- 2) ved at skubbe på ladningsfordelingen i et molekyle med en elektrondone-rende og elektronaccepterende enhed i konjugation.

### Lysstyret kontakt

Et molekyles konjugation og derved ledningsevne kan ændres vha. lys ved en såkaldt fotokontakt. Dihydroazulen, DHA, en lovende fotokontakt inden for solenergilagring, kan ved lysabsorption ringåbne i en elektrocyklisk reaktion til sin vinylheptafulven-form, VHF, som over tid termisk vender tilbage til DHA. ►



Figur 2. Placeringen af dobbeltbindingerne i et molekyle er af stor betydning, da lineært konjugerede molekyler (blå) skubber elektroner bedre igennem molekylet end krydskonjugerede (rød). Bølgelængderne svarende til de laveste-energi-absorptioner er angivet.



Figur 3. Fotokontakten DHA6 er i stand til at agere som molekylær kontakt for strøm. DHA-formen leder strømmen, hvorimod VHF slukker for strømmen. Dette skyldes et brud i konjugationen, når DHA6 ringåbner til VHF.

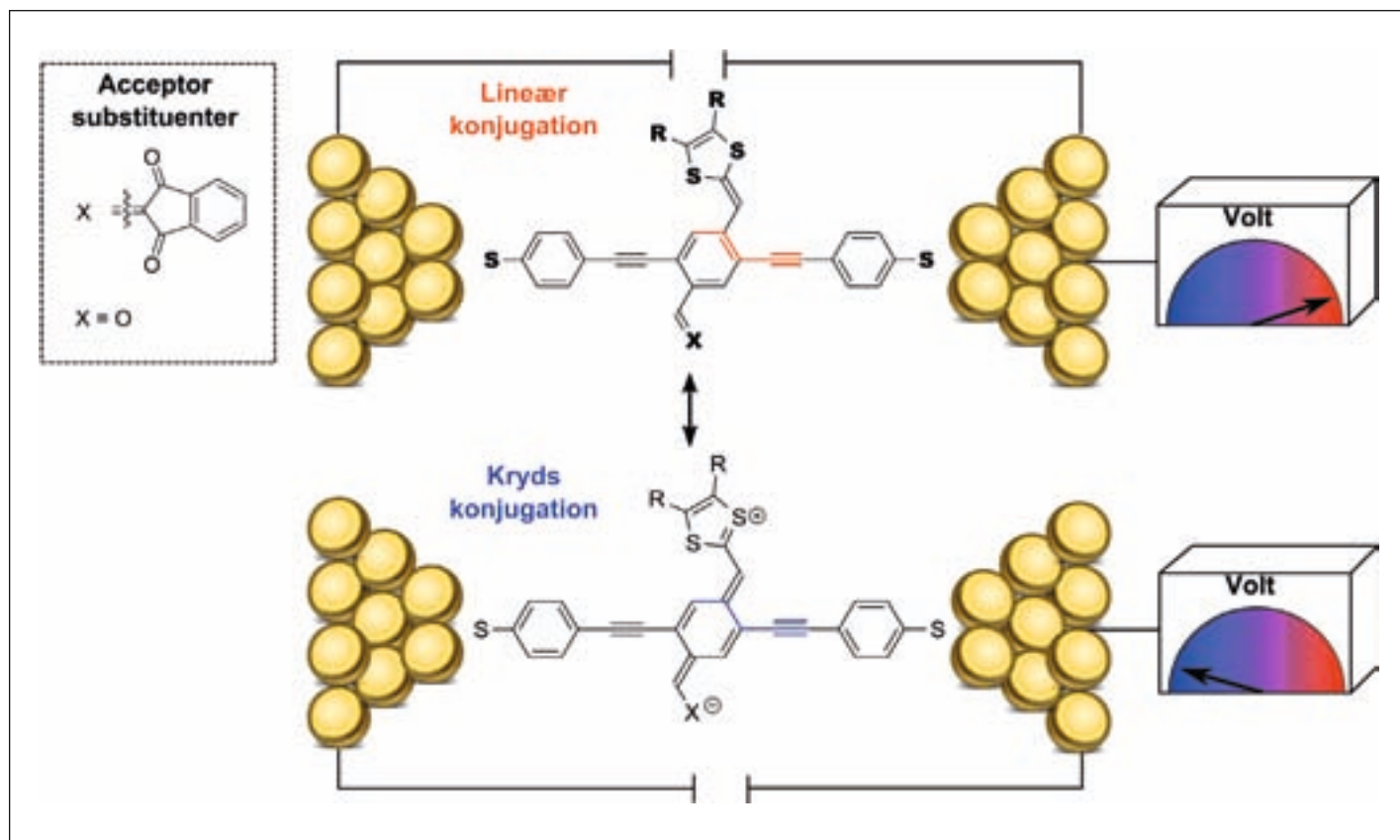
Ved at indbygge DHA i en molekylær ledning med svovl-endergrupper fås en lys-kontrolleret fotokontakt, forbindelsen DHA6, figur 3 (6-tallet henviser til den position på den syvleddede ring, hvor substituenten sidder). Dette molekyle vil ved lyspåvirkning skifte fra sin fuldt lineært konjugerede DHA-form til sin VHF-form, der har et brud i konjugationen, krydskonjugation [3]. Dette motiverede os til at studere dette molekyles ledningsevne i samarbejde med forskellige grupper. Vi forventede, at DHA-formen ville have lille modstand og VHF-formen stor modstand. I opløsning fandt vi, at DHA6 kunne åbnes til VHF, som over tid vendte tilbage til DHA6 eller til en isomer af DHA6, nemlig DHA7, hvor substituenten på den syvleddede ring er flyttet en position.

Fra eksperimentelle ledningsevnestudier af molekylet spændt imellem to guld-elektroder (såkaldte break-junction-studier) fandt vi som forventet, at DHA6 havde en høj ledningsevne sammenlignet med sin krydskonjugerede VHF-form. Isomeriseringen af DHA6 over i DHA7, som fandt sted i opløsning, fandt dog ikke sted i junction. Vi målte efterfølgende ledningsevnen af DHA7 (fremstillet rent som denne isomer) og observerede, at denne isomer faktisk leder strømmen ringere end VHF-formen. Endvidere fandt vi, at efter en ring-åbnings/luknings-cyklus blev DHA7 omdannet til den mere stabile DHA6. Den dårlige ledningsevne af DHA7 kan forklares dels ved, at der er krydskonjugation i "strømretningen" og dels ved ikke-planaritet af den syvleddede ring i DHA.

## Kontakt styret ved ladningsdelokalisering

En anden fremgangsmåde til at ændre et molekyles konjugation og dermed dets ledningsevne er gennem brug af forskellige substituer, der kan påvirke ladningsfordelingen. På den molekylære ledning oligo (phenyl ethynlen), OPE3, påsatte vi donorenheden dithiafulven, DTF, og en acceptorenhed, enten i form af et aldehyd eller indan-1,3-dion, se figur 4 [4]. Molekylets resonansformer vil da bestå af en lineært konjugeret form og en krydskonjugeret form. Vi tænkte, at hvis den ene af disse resonansformers bidrag til resonanshybridet kunne fremmes ift. den andens, ville molekylet måske kunne agere som en kontakt. Begge donor-acceptor-molekyler blev studeret vha. *break-junction*-metoden, og ligeså blev to lineært konjugerede reference-molekyler, en ren OPE3 uden substituer samt en OPE3 med kun en dithiafulven-enhed.

Eksperimenterne viste, at de donor-acceptor substituerede OPE3-ledninger både udviste en høj samt en lav ledningsevne, hvilket vi ud fra teoretiske beregninger tillagde de to forskellige konjugationer af resonansformerne. Referencemolekylerne udviste kun en høj ledningsevne i størrelsesorden med den høje ledningsevne for de donor-acceptor substituerede molekyler. At donor-acceptor molekylerne enten viser en høj ledningsevne eller en lav, tilskrives vi små variationer i molekylets omgivelser fra måling til måling, små variationer som vil fremme den ene resonansform frem for den anden. Dvs. ved at variere lidt på det elektriske felt, som molekylet er påvirket af, skiftes der



Figur 4. Molekylær kontakt skabt ved brud i konjugation, som resultat af "favorisering" af forskellige resonansformer ved små variationer i det miljø, som molekylet er i.

imellem de to former. Det svarer lidt til, når visse molekylers absorptionsmaksimum påvirkes af opløsningsmidlets polaritet - solvatochromisme - en egenskab som netop donor-acceptor-molekyler med en elektronisk charge-transfer-overgang udviser.

### Konklusion

Skræddersyning af molekyler til at fungere som de komponenter, vi kender fra traditionel elektronik, såsom strømledere, ensrettere, kontakter og transistorer, er en attraktiv tilgang til at opfylde Moores lov, omend en molekylær computer ikke lige er om hjørnet. Mens vores fokus har været at forstå og kunne kontrollere det enkelte molekyles egenskaber, er et andet vigtigt felt inden for molekylær elektronik at få molekylerne samlet på den rigtige måde i et device. Der er så sandelig adskillige udfordringer, der skal overkommes, før molekylære computere kan realiseres. Men på denne vej skulle vi gerne opnå en masse fundamental viden om molekylers egenskaber.

### Tak til

Vores kollegaer og internationale samarbejdspartnere, hvis navne er nævnt i reference 3 og 4.

E-mail:

Stine T. Olsen: stine.stump@gmail.com

Kurt V. Mikkelsen: kmi@chem.ku.dk

### Referencer

1. K. Jennum, M. Brøndsted Nielsen, "Design and Synthesis of Organic Molecules for Molecular Electronics" i *Organic Synthesis and Molecular Engineering* (Red. M. Brøndsted Nielsen), John Wiley & Sons, **2014**, pp. 46-75.
2. A. Aviram, M. A. Ratner, "Molecular rectifiers", *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277-283.
3. C. Huang, M. Jevric, A. Borges, S. T. Olsen, J. Hamill, J.-T. Zheng, Y. Yang, A. Rudnev, M. Baghernejad, P. Broekmann, A. U. Petersen, T. Wandlowski, K. V. Mikkelsen, G. C. Solomon, M. Brøndsted Nielsen, W. Hong, "Single-molecule detection of dihydroazulene photo-thermal reaction using break junction technique," *Nat. Commun.* **2017**, 8:15436.
4. H. Lissau, R. Frisenda, S. T. Olsen, M. Jevric, C. R. Parker, A. Kadziola, T. Hansen, H. S. J. van der Zant, M. Brøndsted Nielsen, K. V. Mikkelsen, "Tracking Molecular Resonance Forms of Donor-Acceptor Push-Pull Molecules by Single-Molecule Conductance Experiments," *Nat. Commun.* **2015**, 6:10233.

## Pipettecenteret

Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

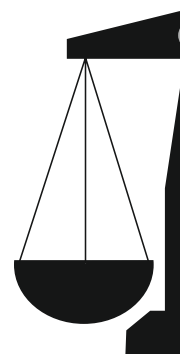
Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



### Pipettecenteret

Skovkanten 41 · 4700 Næstved  
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49  
Email: nielslindgaard@stofanet.dk  
www.pipettecenteret.dk



Modtag nyhedsbrevet fra

**KEMIFOKUS**

- tilmeld dig på [www.kemifokus.dk](http://www.kemifokus.dk)