

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и
электродинамики

Тема работы:

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЯ
НА ОСНОВЕ ПСЕВДОРОТАКСАНА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ
РАБОТЫ

студента физического факультета 4 курса 422 группы

Саяпина Кирилла Александровича

по направлению 03.03.03 «Радиофизика»

Профиль «Физика и техника электронных средств»

Научный руководитель

Профессор, д. ф.-м. н.

Г.Н. Тен

15.05.2017

Зав. кафедрой радиотехники и
электродинамики

Профессор, д. ф.-м. н.

О.Е. Глухова

15.05.2017

Саратов 2017

Введение

В 2016 году Нобелевская премия по химии была вручена Ж-П Соважу, Д.Ф.Стоддарту и Б.Л. Феринге «за дизайн и синтез молекулярных машин».

Понятие «молекулярная машина» практически идентично по своему смыслу понятию «молекулярное устройство». Согласно определению, данному другим нобелевским лауреатом Жан-Мари Лена, это «структурно организованные и функционально интегрированные химические системы», а «молекулярная машина» – это «устройство, в котором реализация функции происходит в результате механического перемещения компонентов относительно друг друга» [1].

Актуальность. Молекулярная электроника является привлекательной альтернативой полупроводниковым приборам на основе кремниевых технологий. Одним из главных её достоинств является низкая цена. Супрамолекулярные машины могут стать основой современной микроэлектроники. Возможны три подхода, позволяющие в действительности реализовать идею «молекулярной машины»:

- 1) перемещение одной молекулы относительно другой, не связанных между собой ковалентной связью;
- 2) перемещение фрагмента одной и той же молекулы относительно неподвижной центральной части;
- 3) перемещение молекулы по отношению к какому-либо внешнему объекту за счёт реализации первых двух подходов.

Реализация первого подхода требует синтеза и исследования перемещений друг относительно друга механически сцепленных молекул.

Цель. Провести исследование оптическими методами работы молекулярной структуры (псевдоротаксана), которую можно использовать в качестве молекулярного переключателя.

Для реализации данной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить оптическими методами структуру псевдоротаксана. Для этого методом молекулярного моделирования необходимо построить и оптимизировать структуру составляющих элементов псевдоротаксана – кольцевой молекулярной структуры и линейной молекулы, играющей роль стержня.
2. Выбрать в качестве подвижной части супрамолекулярного объекта-ротаксана циклическую молекулу, состоящую из 8 бензольных колец и двух кетонных связей $C=O$. Оптимизировать структуру и вычислить электронный спектр поглощения.
3. В качестве неподвижной части супрамолекулярного объекта взять молекулу, содержащую 4 сочленённых бензольных кольца с двумя гетероатомами азота. Выполнить оптимизацию структуры и рассчитать электронный спектр.
4. Сравнить геометрические и оптические характеристики циклической молекулы и молекулы-стержня. Сделать выводы о возможности использования данного супрамолекулярного объекта в качестве молекулярного переключателя.

Научная новизна. Предложена новая молекулярная структура псевдоротаксана, которая может использоваться в качестве молекулярного переключателя. Получены электронные спектры поглощения, позволяющие определять состояние, в котором находится молекулярная система.

Структура и объём работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, 3-х глав, заключения и списка литературы, включающего в себя 95 наименований. Работа изложена на 49 листах машинописного текста, содержит 23 рисунка, 5 таблиц.

Основное содержание работы. Во введении обоснована актуальность исследования супрамолекулярных структур и электронных устройств на их основе. Дано определение молекулярной машины, а также приведены основные идеи, позволяющие реализовать её на практике. Определены предметы, цель, задачи и методы проводимого исследования.

В первой главе проведён обширный обзор литературы, освещающей основные проблемы и вопросы супрамолекулярной химии и молекулярной электроники. Дано определение молекулярной электроникой (молетроники) как научного направления, перед которым стоят те же задачи, что и перед традиционной электроникой, но при этом для их решения используются молекулярные принципы конструирования [2].

В настоящее время можно выделить два основных направления в молекулярной электронике [3]:

- органическая электроника. Прикладная область научных исследований и разработок, направленная на создание молекулярных материалов и их использование для создания электронных устройств. [3, 4].

- молекулярная электроника в более узком смысле этого понятия. Область фундаментальных научных исследований, занимающаяся поиском новых принципов обработки информации с помощью молекулярных устройств, фрагментов молекул; разработкой аналога электронно-дырочного перехода и транзистора на основе отдельно взятой молекулы [5].

Для соединения молекулярных элементов могут использоваться следующие материалы: квантовые точки, наночастицы в виде стержней или тетраподов, углеродные нанотрубки, квантовые проволоки, различные графеновые структуры.

Вторая глава посвящена описанию принципа действия молекулярных машин и переключателей ротаксанового, псевдоротаксанового и катенанового типов.

Катенан представляет собой соединение из нескольких (двух и более) кольцевых молекул, продетых одна через другую, аналогично цепи. Таким образом, связь между циклами осуществляется за счёт не химических, а механических сил (нольэлектронная, или топологическая связь).

Псевдоротаксан представляет собой одно или несколько макроциклических соединений, нанизанных на осевую молекулу. На одном конце осевой молекулы может находиться специальная блокирующая группа — так называемый стоппер, в то время как второй конец свободно проходит через макроцикл; либо же оба конца осевой молекулы являются свободными.

Ротаксаны являются псевдоротаксанами, имеющими на обоих концах осевой молекулы специальный фиксатор (стоппер), препятствующий соскальзыванию макроциклического соединения с этой молекулы.

Существует множество способов управления нековалентными межмолекулярными взаимодействиями в молекулярных машинах и переключателях. Их можно разделить на три группы:

1. Варьирование природы взаимодействующих субстратов.
2. Изменение состава среды системы.
3. Воздействие внешних факторов при постоянстве состава среды и природы взаимодействующих субстратов системы. При этом внешние воздействия должны приводить не к разрыву или образованию ковалентных связей, а лишь к изменению силы межмолекулярного нековалентного взаимодействия. Это условие достаточно легко соблюдается благодаря большой разнице энергий ковалентного и межмолекулярных взаимодействий.

Наиболее перспективным способом управления является третий вариант. Объясняется это тем, что, помимо простоты осуществления, появляется возможность обратимого изменения межмолекулярных взаимодействий.

В качестве внешних воздействий могут применяться:

1. изменение рН. При изменении кислотности среды происходит дискретное

изменение энергии нековалентных взаимодействий — от преобладания сил связывания до отталкивания.

2. Изменение температуры среды. Непрерывное увеличение температуры приводит к непрерывному снижению свободной энергии связывания за счет увеличения вклада энтропийного фактора. При этом можно непрерывно изменять нековалентное взаимодействие от сильного связывания до несвязывания. Это вызовет движение компонентов системы относительно друг друга. Обратным уменьшением температуры до исходного значения можно вызвать обратное движение и вернуть систему в исходное состояние.

3. Электронный перенос. Как и при изменении кислотности среды, происходит дискретное изменение энергии взаимодействий. При электронном переносе можно перевести систему из одного состояния в другой, при обратном переносе — вернуть в исходное. В свою очередь, различают следующие виды переноса:

3.1. Фотоиндуцированный;

3.2. Электрохимический;

3.3. Происходящий в результате окислительно-восстановительной реакции (ОВР).

С точки зрения практической реализации молекулярных устройств более привлекательными представляются фотоиндуцированный и электрохимический электронные переносы, поскольку они достаточно просто реализуемы и не сопровождаются изменением состава раствора.

В третьей главе описывается предложенная в качестве молекулярного переключателя структура псевдоротахсана и приводятся рассчитанные с помощью программно-вычислительного пакета Gaussian электронные спектры поглощения её составляющих элементов.

В качестве стержня была использована молекула, состоящая из трёх молекулярных фрагментов - двух бензольных колец, расположенных по краям, и четырёх сочлененных колец, образованных четырьмя бензольными кольцами, два из которых содержат в качестве гетероатома азот.

А в качестве кольца была выбрана молекула, состоящая из 8 бензольных колец, два из которых имеют в качестве заместителей гидроксильные группы, способные образовывать водородную связь $\text{OH}\dots\text{N}$ с молекулой-стержнем.

Сравнение геометрических параметров «кольца» и «стержня» показывает, что «кольцо» может скользить вдоль стержня, то есть данная молекулярная система образует псевдоротаксан.

Для определения состояния «кольца» относительно «стержня» наиболее целесообразно использовать спектральные методы, в частности электронные спектры поглощения.

Электронные спектры поглощения «стержня» и «кольца» псевдоротаксана

Согласно результатам расчёта, электронный спектр «стержня» имеет три полосы поглощения – одну средней интенсивности в области 432 нм, и две сильной интенсивности в области 277 и 183 нм.

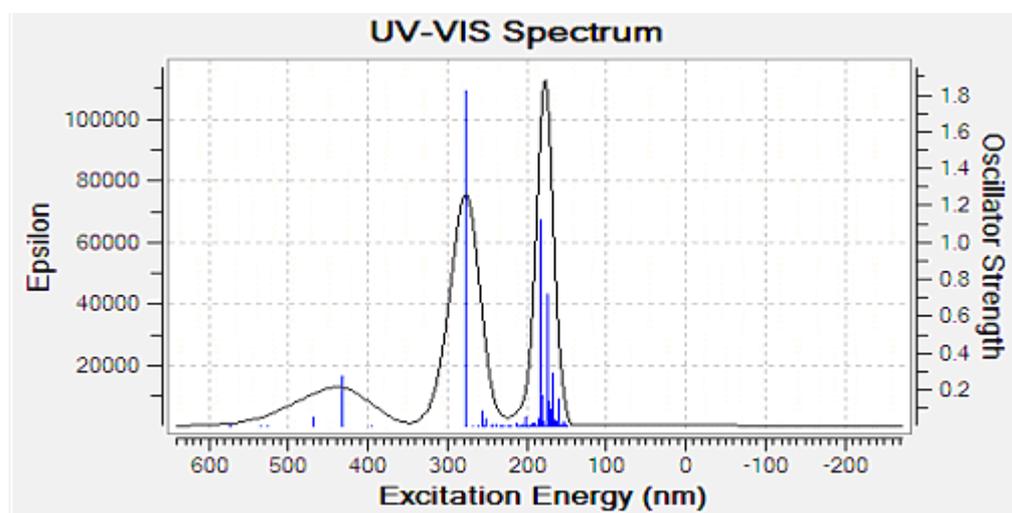


Рис. 1. Электронный спектр поглощения «стержня»

Спектр поглощения «кольца» имеет так же, как и «стержень», три полосы поглощения, максимумы которых лежат в области 838, 356 и 266 нм.

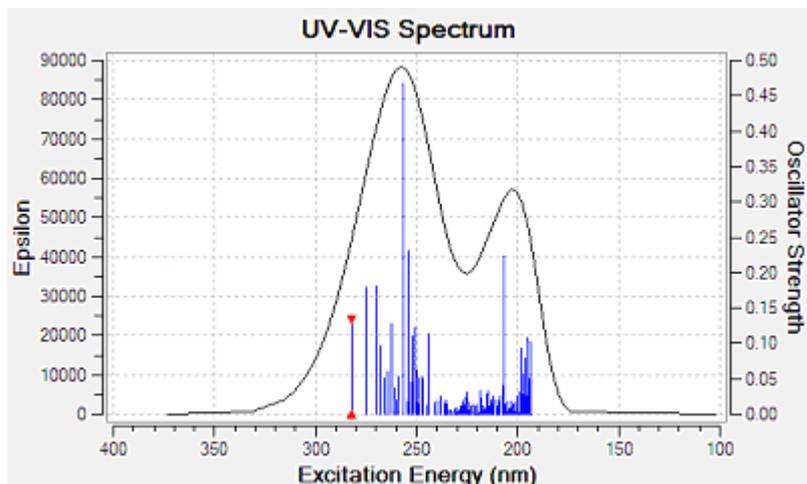


Рис. 2. Электронный спектр поглощения «кольца» псевдоротахсана.

При реакции, например, с кислотой, происходит изменение заряда «стержня». При этом спектр поглощения изменится, и полосы поглощения стержня в кислой среде имеют максимумы в области 443, 264 и 183 нм.

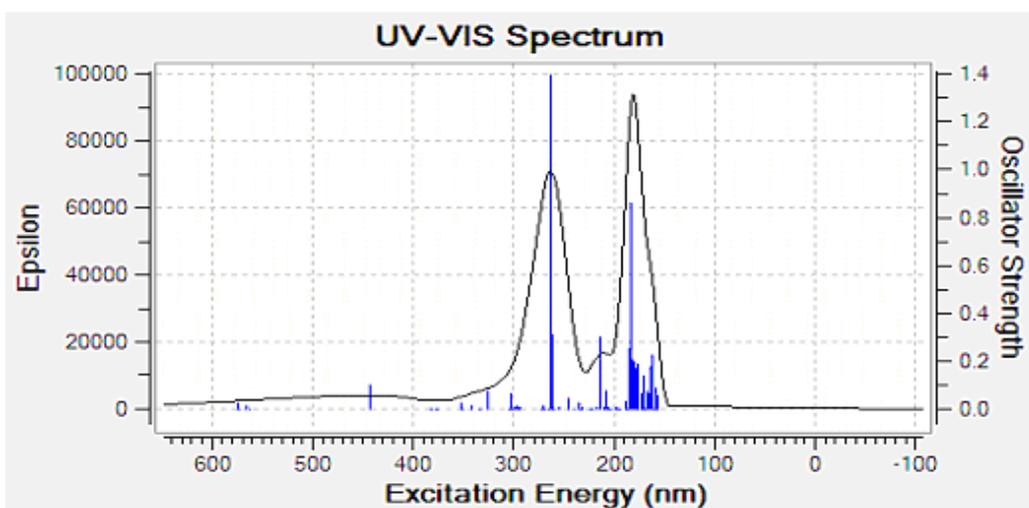


Рис. 3. Электронный спектр поглощения «стержня» в кислой среде

Результат влияния кислой среды на электронный спектр «стержня» можно определить по появлению новой линии в области 454 нм, которой не было ранее ни в спектре «стержня», ни в спектре «кольца» до переноса заряда на «стержень» в кислой среде.

Выводы.

1. В данной работе был рассмотрен принцип действия молекулярного переключателя на основе псевдоротахсана, где в качестве «кольца» была использована молекулярная структура, состоящая из 6 бензольных колец, два из которых содержат кетонные группы C=O.

2. Определены геометрические параметры используемых молекулярных составляющих псевдоротахсана.

3. Вычислены электронные спектры трёх структур – «стержня» и «кольца» до воздействия кислоты на среду, в которой находится псевдоротахсан, а также «стержня» после воздействия на него кислоты, что приводит к переносу заряда и смещению «кольца» относительно «стержня».

4. Сравнение электронных спектров всех трёх молекулярных структур показало, что после смещения «кольца» относительно «стержня», в электронном спектре «стержня» появляется полоса поглощения в области 213 нм, что подтверждает факт «переключения».

Библиографический список

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы/Пер. с англ, под ред. В.В.Власова, А.А.Варнека. - Новосибирск, 1998. Гл.8.
2. Разумов В. Ф. / Молекулярная электроника – проблемы и перспективы / В. Ф. Разумов. - Известия РАН. Серия физическая, 2012. – Т. 76, № 2. - С. 223–226.
3. Симон Ж. Молекулярные полупроводники (Пер. с англ.)/ Симон Ж., Андре Ж.Ж. - Москва: Мир, 1988. - 344 с.

4. Ed. Jean Pierre Farges. Organic conductors: fundamentals and applications / Ed. Jean Pierre Farges. - N.Y.: Publ. Dekker, 1994. - 854 c.
5. Introduction to Molecular Electronics / Ed. Petty M.C., Bryce M.R., Bloor G.D. - London: Oxford Univ. Press, 1995. - 367 c.