

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

Кафедра радиотехники и
электродинамики

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ
студента физического факультета 4 курса 422 группы
Уткина Ильи Сергеевича
по направлению 03.03.03 «Радиофизика»
профиль «Физика и техника электронных средств»

Тема работы:

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЯ
М. РИДА и Д. ТУРА**

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

Молекулярная электроника – одно из самых перспективных направлений в современной науке, главной задачей которого является создание электронных элементов, размеры которых близки к размерам молекул. Недавние успехи молекулярной электроники дают основание считать, что в недалеком будущем такие элементы должны найти многочисленные области применения. Одна из основных проблем, которую изначально пыталась решить молекулярная электроника – это миниатюризация компьютеров. И хотя создание электронного нанокomпьютера до сих пор остаётся не до конца решённой задачей, молекулярная электроника существенно продвинулась в создании деталей такого компьютера, а именно проводящих элементов и переключателей, представленных органическими молекулами.

Для успешного развития молекулярной электроники требуется решение следующих задач:

- 1) теоретическое обоснование физических принципов функционирования электронных устройств;
- 2) исследование, анализ и синтез новых молекул, способных хранить, передавать и преобразовывать информацию;
- 3) развитие методов организации молекул в супрамолекулярный ансамбль или молекулярное электронное устройство.

Одной из важных задач молекулярной электроники на сегодняшний день является создание таких электронных элементов, как, например, молекулярные переключатели.

Цель данной работы – изучить принцип действия молекулярного переключателя, предложенного М. Туром и Д. Ридом (Т-М).

Для этого были решены следующие задачи:

1. Методом молекулярного моделирования определена структура переключателя Т-М в основном и возбуждённом состояниях;
2. Выполнен расчёт электронных спектров переключателя Т-М в основном и возбуждённом состояниях;

3. Определено изменение заряда (по Малликену) на атомах переключателя в случае его электронного возбуждения;

4. Определён угол поворота молекулярных фрагментов переключателя при электронном возбуждении.

ВКР состоит из двух разделов, общий объём работы – 25 стр. Названия разделов: 1 – Основные достижения в создании элементов молекулярной электроники (обзор литературы); 2 – Структура и оптические спектры молекулярного переключателя М. Рида и Д. Тура.

Структура и электронные спектры молекулярного переключателя М. Рида и Д. Тура

Молекулярная структура и геометрические характеристики

Синтезированный по специальной методике молекулярный переключатель Рида и Тура построен из цепочки длиной 14 нм, элементарной ячейкой (звеном) которой является молекула бензол-1,4-дителиолата. Для того, чтобы построить такую цепочку, необходимо последовательно соединить не менее 1000 молекул бензол-1,4-дителиолата. Собственно звено состоит из трёх бензольных колец, к среднему из которых присоединены группы NO_2 и NH_2

Особенностью структуры этой молекулы является способность, во-первых, захватывать электроны в результате воздействия, например, приложенного напряжения, во-вторых, удерживать их некоторое время, и, наконец, принимать исходную молекулярную структуру после прекращения внешнего воздействия. Таким образом, данный процесс является обратимым химическим процессом.

При наложении поля бензольные кольца молекулы вращаются друг относительно друга по связи C-C , при этом сопротивление меняется, и система начинает пропускать ток. При снятии поля молекула раскручивается в обратную сторону и возвращается в исходное состояние.

Представляет интерес рассмотреть и изучить структурные параметры, которые меняются при наложении поля. В табл. 1 приведены некоторые, наиболее характерные длины и углы бензол-1,4-дитиолата до и после внешнего воздействия, а также их изменение.

Табл. 1. Значения длин связей (Å) и углов (град) бензол-1,4-дитиолата до/и после внешнего воздействия, а также их изменение (в скобках)

Угол		Связь			
C2C3C17C16	120.2/147.5 (-27.3)				
C13C14C25C24	130.6/149.6 (-19.0)				
C21C22S30H31	176.3/179.6 (-3.3)				
O36N25O36	124.1/127.5 (-3.4)	N25O36	1.25/1.22 (0.03)	C12N25	1.46/1.48 (-0.02)
C12N25O37	117.5/117.3 (0.2)				
H33N32H34	114.2/116.0 (-1.8)	C15N32	1.38/1.34 (0.04)	N32H34	1.01/1.01
C15N32H34	116.7/122.4 (-5.7)				
C22S30H31	96.9/97.8 (-0.9)	C22S30	1.78/1.72 (0.06)	S30H31	1.34/1.35 (-0.01)

Наибольшие структурные изменения бензол-1,4-дитиолата после воздействия на него электрическим полем, связаны с поворотом бензольных

колец друг относительно друга – 27.3 и 19.0 град. Длины связей изменяются очень мало – максимальное изменение $\Delta=0.06 \text{ \AA}$ наблюдается для связи CS.

Заряды по Малликену

Принцип действия переключателя основан на способности бензол-1,4-дитиолата захватывать электроны в результате воздействия, например, приложенного напряжения. Поэтому целесообразно посмотреть, каким образом перераспределяются заряды на атомах в случае изменения заряда молекулы на 2 заряда электрона.

Для решения этой задачи рассмотрим изменение заряда на атомах, вычисленных по Малликену, представляющего эффективный заряд, определяемый как разность между зарядом ядра и полной электронной заселённостью атома.

В табл. 2 приведены эффективные заряды на атомах бензол-1,4-дитиолата до и после внешнего воздействия, приводящего к захвату 2-х электронов.

Табл. 2. Значения зарядов по Малликену бензол-1,4-дитиолата до и после внешнего воздействия, а также их изменение

№ атома	До	После
1	C -0.089594	C -0.078690
2	C -0.082014	C -0.078820
3	C 0.070462	C 0.069482
4	C -0.104852	C -0.080644 (0.024208)
5	C -0.089301	C -0.077011
6	C -0.079823	C -0.034882
7	H 0.090059	H 0.172584
8	H 0.091364	H 0.151397
9	H 0.084033	H 0.138070
10	H 0.086358	H 0.169035

11	H 0.086717	H 0.180551
12	C 0.203002	C 0.208439
13	C -0.139475	C -0.084365
14	C 0.044596	C 0.084702
15	C 0.285842	C 0.337378
16	C -0.156136	C -0.153527
17	C 0.050777	C 0.133076 (0.082299)
18	H 0.136834	H 0.187586
19	H 0.092946	H 0.158987
20	C -0.091953	C -0.056504
21	C -0.104750	C -0.084299
22	C -0.086019	C -0.081473
23	C -0.099681	C -0.076368
24	C -0.115135	C -0.099315
25	C 0.010589	C 0.049847
26	H 0.101025	H 0.171470
27	H 0.105110	H 0.190716 (0.085606)
28	H 0.089553	H 0.173538 (0.083985)
29	H 0.111526	H 0.173197 (0.061671)
30	S 0.024665	S 0.334673 (-0.310008)
31	H 0.062543	H 0.124544 (0.062001)
32	N -0.672840	N -0.623861 (0.048979)
33	H 0.267473	H 0.336993 (0.06952)
34	H 0.271329	H 0.322773 (0.051444)
35	N 0.342056	N 0.346856 (0.0048)
36	O -0.394398	O -0.296681 (0.097717)
37	O -0.402887	O -0.309453 (0.093434)
Sum of Mulliken	0.00000	2.00000

Наибольшие изменения заряда наблюдаются на атомах S (30) и O (36, 37), а также на атомах Н (27 и 28) бензольного кольца

Электронные спектры

В табл. 3 приведены электронные спектры поглощения и значения энергий и сил осцилляторов наиболее интенсивных полос поглощения бензол-1,4-дитиолата до внешнего воздействия.

Значения энергий E (эВ, нм) и сил осцилляторов f электронных переходов бензол-1,4-дитиолата до внешнего воздействия

№	E (эВ)	E (нм)	F
1	3.54	350	0.06
2	4.11	301	0.10
3	4.24	292	0.06
4	4.30	288	0.47
5	4.44	279	0.08
6	4.70	264	0.25
7	5.76	215	0.06
8	5.83	213	0.16
9	6.41	193	0.10
10	6.45	192	0.16
11	6.49	191	0.15
12	6.58	188	0.11
13	6.61	187	0.14
14	7.03	176	0.11
15	7.09	175	0.14
16	7.55	164	0.12
17	7.59	163	0.16

Огибающая спектра поглощения бензол-1,4-дитиолата до внешнего воздействия имеет три максимума, длин волн которых лежат в области ~ 290, 190 и 160 нм.

В табл. 4 приведены электронные спектры поглощения и значения энергий и сил осцилляторов наиболее интенсивных полос поглощения бензол-1,4-дитиолата после внешнего воздействия.

Значения энергий E (эВ, нм) и сил осцилляторов f электронных переходов бензол-1,4-дитиолата после внешнего воздействия

№	E (эВ)	E (нм)	F
1	1.09	1130	0.06
2	1.82	680	0.51
3	2.13	582	0.10
4	2.20	562	0.21
5	2.37	524	0.15
6	2.72	456	0.11
7	3.68	336	0.14
8	4.21	294	0.09
9	5.72	217	0.12
10	7.00	177	0.11
11	7.28	170	0.47

Спектр поглощения бензол-1,4-дитиолата после внешнего воздействия имеет четыре полосы поглощения, максимумы которых лежат в области ~ 680, 336, 217 и 170 нм. Основное отличие от спектра поглощения бензол-1,4-дитиолата до воздействия – появление в спектре широкой полосы поглощения в длинноволновой области.

Основные результаты и выводы:

1. Ознакомились с основными достижениями и развитием в молекулярной электронике.
2. Изучили структуру молекулярного переключателя М. Рида и Д.Тура и особенности структуры молекулы бензол-1,4-дитиолата.
3. Рассмотрели и изучили структурные параметры, которые меняются при наложении поля на молекулу бензол-1,4-дитиолата. В таблице привели изменения характеристик: длины и углы бензол-1,4-дитиолата до и после внешнего воздействия, а также их изменение.
4. Получили электронные спектры поглощения и значения энергий и сил осцилляторов наиболее интенсивных полос поглощения бензол-1,4-дитиолата до внешнего воздействия и после.

Список цитируемой литературы

1. Агринская Н.В. Молекулярная электроника. Учебное пособие. СПб.: СПбГПУ, 2004. – 109 с.
2. Aviram A., Rather M.A. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 20, P.277.
3. Aviram, A., Ratner, M. A. Molecular rectifiers // Chemical Physics Letters. 1974. V. 29(2). P. 277-283. DOI: 10.1016/0009-2614(74)85031-1
4. Берд Р. Явления переноса: Пер. с англ. М.: Химия, 1974. – 688 с.
5. Плотников Г.С., Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники. М.: Физический факультет МГУ. 2000. – 164 с.
6. Поуп М., Свенберг В., Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир. 1985. Т. 1. – 534 с.
7. Корсунский, В.М. Наноэлектронная элементная база информатики.. – URL: <http://www.intuit.ru/studies/courses/12176/1169/lecture/24925?page=3>

8. Лозовский, В. Н. Нанотехнологии в электронике: учебное пособие / В. Н. Лозовский, Г. С. Константинова, С. В. Лозовский. СПб.: Лань, 2008. – 327 с.
9. Будущее технологии – молекулярная электроника // Зарубежная радиоэлектроника. 1988. № 1. с. 73.
10. Рамбиди, Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. М.: Физматлит, 2008. – 454 с.
11. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. М.: Техносфера, 2010. – 350 с.
12. Ткалич, В. Л. Физические основы наноэлектроники: учебное пособие / В. Л. Ткалич, А. В. Макеева, Е. Е. Оборина. – СПб: Изд-во СПбГУ ИТМО, 2011. – 83 с.
13. Усанов, Д. А. Физические основы наноэлектроники: учебное пособие / Д. А. Усанов, А. В. Скрипаль. – Саратов: Изд-во СГУ, 2013. – 128 с.
14. Федоров, А. В. Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур: учебное пособие / А. В. Федоров. – СПб: Изд-во СПбГУ ИТМО, 2009. – 195 с.
15. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003. – 335 с.
16. Цаплин, А. И. Фотоника и оптоинформатика: учебное пособие / А. И. Цаплин. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2012. – 399 с.
17. Чурилов, А. Б. Введение в наноэлектронику: учебное пособие / А. Б. Чурилов. – Ярославль: Изд-во Ярославского ГУ, 2002. – 132 с.
18. Шелованова, Г. Н. Актуальные проблемы современной электроники и наноэлектроники: курс лекций / Г. Н. Шелованова. – Красноярск : Изд-во ИПК СФУ, 2009. – 220 с.
19. Шишкин, Г. Г. Наноэлектроника. Элементы, приборы, устройства: учебное пособие / Г. Г. Шишкин, И. М. Агеев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 408 с.
20. Щука, А. А. Наноэлектроника: учебное пособие / А. А. Щука, под ред. А. С. Сигова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 342 с.