

7 Molekulare Elektronik

Die Molekulare Elektronik befasst sich gegenwärtig mit der Untersuchung organischer molekularer Materialien im Hinblick auf ihre Eignung für Speicherung, Weiterleitung und Verarbeitung von Informationen. Eine technische Anwendung mit stärkerer Miniaturisierung im Vergleich zu den anorganischen Halbleitern ist sehr erstrebenswert. Es ist fraglich, ob dieses Ziel erreicht werden kann.

7.1 Molekulare Leiter

Das Polymer Polyacetylen und die aus acht Isopreneinheiten zusammengesetzte (in Karotten vorkommende) Substanz β -Carotin (vgl. Kapitel 6) gehören zu den molekularen Leitern, bei denen in einer Kohlenstoffkette Einfachbindungen und Doppelbindungen alternieren. Für die Leitfähigkeit solcher Polyene in Kettenrichtung sind Defekte erforderlich, die z.B. durch Zusatz eines Oxydationsmittels wie FeCl_3 (Dotierung mit Elektronendonator) oder das Aufbrechen einer Doppelbindung erzeugt werden können. Dotiertes Polyacetylen erreicht eine Leitfähigkeit, die nur eine Größenordnung unter der guter metallischer Leiter liegt.

Organische Metalle sind kristalline Verbindungen, die aus einem Elektronen-Donator- und einem Elektronen-Akzeptor-Teil meist in Stapeln angeordnet sind. Es ergibt sich in Stapelrichtung eine Leitfähigkeit, wenn ein Ladungstransport durch Überlappung der π -Orbitale benachbarter Moleküle zustande kommt. Das Radikalanionensalz Dicyanochinondiimin (DCNQI) verhält sich mit einigen metallischen Substituenten wie ein Metall-ähnlicher Halbleiter oder eindimensionaler Leiter. Mit CH_3 -Gruppen an diesen Positionen erreicht die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen die des Kupfers bei Raumtemperatur. Offensichtlich kommt es zu vermehrten Inter-Stapel-Ladungstransfer zwischen dem Cu und den CN-Gruppen. Abbildungen sind aus Haken und Wolf: Molecular Physics.

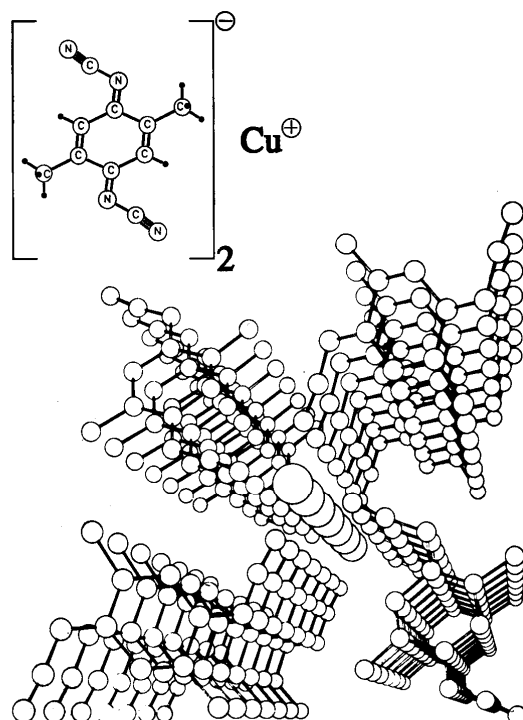


Fig. 21.1. The crystal structure of the radical-anion salt 2,5 dimethyl- dicyanoquinone-diimine (DCNQI), with copper as its inorganic partner. In the centre of the picture, a chain of Cu ions can be seen; they are, however, not responsible for the metallic conductivity of the material. Around them are four stacks of the organic partner molecules. Conductivity takes place along these stacks. The stacks are joined together via -CN groups through the central Cu, so that the one-dimensionality is somewhat reduced. [After P. Erk, S. Hünig, J.U. v. Schütz, H.P. Werner, and H.C. Wolf, *Angew. Chem.* **100**, 286 (1988)]. The molecular structure diagram at the upper left shows the H atoms as dots only

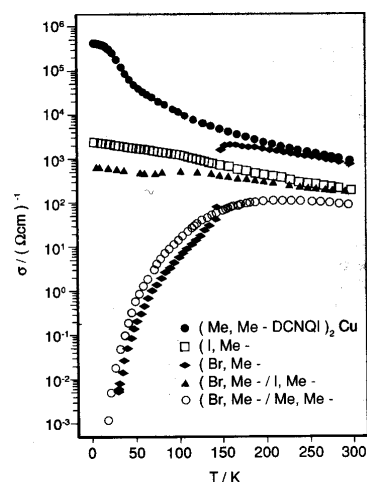


Fig. 21.2. The temperature-dependent electrical conductivity of some Cu salts of DCNQI. The compounds differ in the nature of the substituents on the DCNQI molecules; cf. Fig. 21.1. Me- refers to a -CH₃ group (methyl), while I or Br are iodine or bromine atoms as substituents in place of the methyl groups; compare the molecular structure in Fig. 21.1. The crystal structures are very similar in each case. The conductivity ranges from that of an organic metal even down to very low temperatures (uppermost curve) to that of a metal-like semiconductor (the two lowest curves; one of them is for an alloy). [From H.C. Wolf, *Nachr. Chem. Techn.* **37**, 350 (1989)]

7.2 Molekulare Schalter

Photochromie liegt vor, wenn ein Molekül im Zustand A durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge λ_A in den Zustand B umgewandelt und durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge λ_B in den Zustand A zurückkehrt. Ein solches bistabiles Molekül mit zwei Valenzisomeren (π -Bindung wird unter Ringschluss in σ -Bindung umgewandelt) ist das Thiophenfulgid. Der Ringzustand enthält eine Kette konjugierter Doppelbindungen, die farbig ist und zu einem Transport von Energie (z.B. gerichteter Transport von Anregungsenergie zwischen Donator und Akzeptor von Energie) dienen kann.

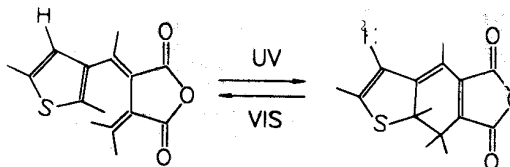
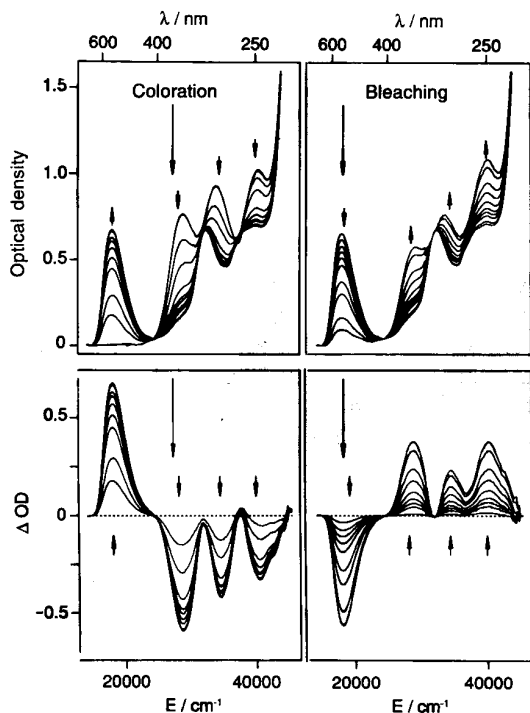


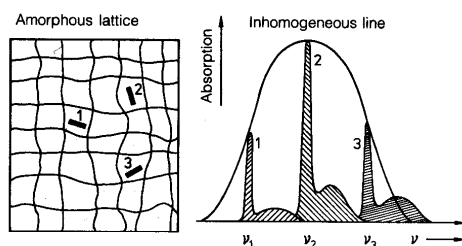
Fig. 21.4. Molecules as switches: the thiophene fulgide molecule is photochromic and can be reversibly switched between the two valence-isomeric configurations shown. (The dashes on C atoms in the figure indicate CH_3 groups)

All figures on this page were taken from Haken and Wolf: Molecular Physics.

Fig. 21.5. Colouration and bleaching of the thiophene fulgide molecule (in solution), as shown in Fig. 21.4. *Upper part:* the optical density. *Lower part:* changes in the optical density through the effect of light with the wavelength indicated by the arrows. [From H.C. Wolf, Nachr. Chem. Techn. 37, 350 (1989)]

7.3 Molekulare Speicher

Fig. 21.9. The inhomogeneous broadening of molecular spectral lines in a matrix; this is the basis for the phenomenon of hole-burning. In an amorphous matrix, the electronic excitation energies and thus the transition frequencies of molecules are distributed over a range of energies, because the individual molecules have differing local environments (*left side*). Each individual configuration has a particular absorption spectrum, consisting of a zero-phonon line and phonon sidebands. The overall absorption is a superposition of all these individual absorption spectra (*right side*). [After D. Haarer, Angew. Chem. 96, 96 (1984)]



Der aussichtsreichste Prozess zur Herstellung eines molekularen Speichers ist das Verfahren des "Lochbrennens" (*hole burning*). Es basiert auf dem Unterschied zwischen homogener und inhomogener Verbreiterung einer Spektrallinie. Die homogene Verbreiterung wird durch die Lebensdauer der Zustände bestimmt, die an dem Übergang beteiligt sind. Zusätzlich zur homogenen tritt die inhomogene Verbreiterung auf, die durch eine Bewegung

des Teilchens (Doppler-Verbreiterung), unterschiedliche zwischenmolekulare oder Wirt-Gast-Wechselwirkungen oder andere Mechanismen verursacht werden kann. Eine experimentell zugängliche Definition von homogener und inhomogener Verbreiterung ist: In eine inhomogen verbreiterte Spektrallinie kann man durch intensive Einstrahlung (z.B. durch Lasereinstrahlung) ein Loch brennen, dessen Breite der natürlichen Linienbreite entspricht. Dieses Lochbrennen hat seine Ursache in einer partiellen Sättigung der Spektrallinie. Wenn durch die Einstrahlung jedoch eine Umlagerung einer Bindung im Molekül verursacht wird, handelt es sich um ein photochemisches Lochbrennen. Dazu gehört auch die Photoisomerisierung, siehe nächste Seite.

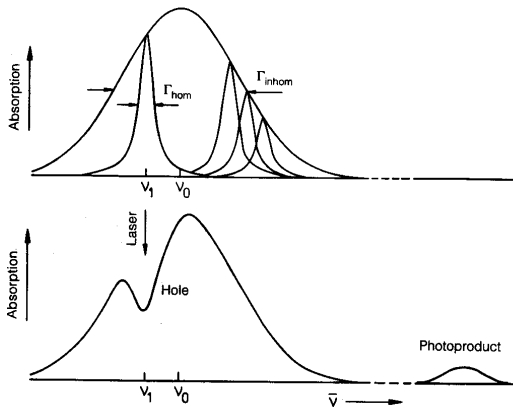


Fig. 21.10. Photochemical hole-burning: laser light of a narrow bandwidth is used to irradiate an inhomogeneously broadened spectral line. This burns a hole into the absorption line, having the width of the laser bandwidth or the homogeneous linewidth Γ_{hom} of the individual molecules. The absorption line of the photoproduct appears at some other point in the spectrum. [After S. Völker, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 499 (1989)]

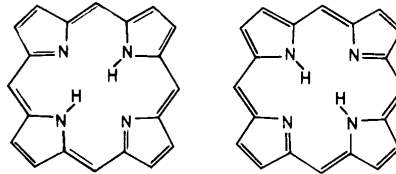


Fig. 21.11. In the porphine molecule (free base form), the two central H atoms can be switched back and forth between two configurations by the action of light (photoisomerisation). In solid solutions, this leads to a "hole" in the absorption spectrum. Optical hole-burning with organic molecules was first investigated in this system. The photoisomerisation is observed only at low temperatures; at room temperature, the central protons can move freely between the two configurations, as can be demonstrated by proton spin resonance experiments

All figures on this page were taken from Haken and Wolf: *Molecular Physics*.

7.4 Spektroskopie einzelner Moleküle

Bei der molekularen Elektronik sollen einzelne Moleküle gezielt angesprochen werden. Dazu ist es wünschenswert, solche einzelnen Moleküle in kondensierter Phase spektroskopisch untersuchen zu können. Das ist inzwischen mit mehreren Methoden gelungen. Ein Beispiel ist die Fluoreszenzanregung einzelner Pentacen-Moleküle (5 Benzol-Ringe, die über jeweils zwei C-Atome mit dem Nachbarn zu einer Kette verbunden sind).

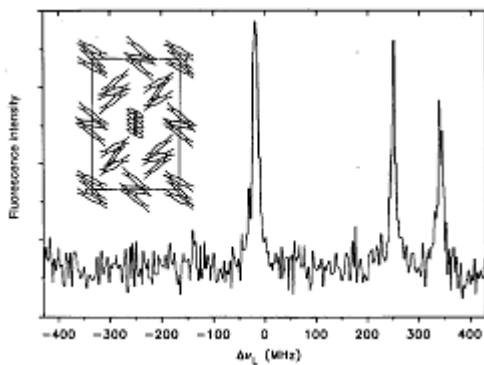


Fig. 21.14. The fluorescence excitation spectrum of three individual pentacene molecules in *p*-terphenyl, showing the crystal structure of the host as an inset. The abscissa value 0 MHz corresponds to a wavelength of 592.362 nm. The fluorescence intensity is plotted as a function of the wavelength of the extremely narrow-band excitation light. Kindly provided by C. Bräuschle and Th. Basché

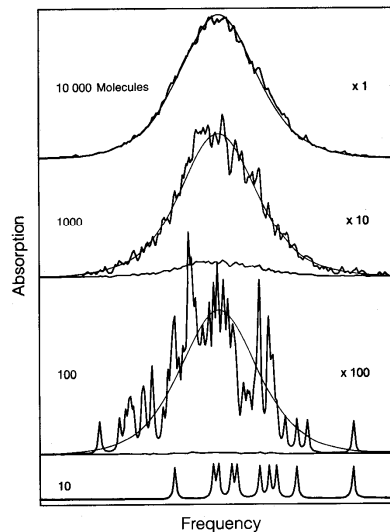


Fig. 21.12. The simulated absorption spectra of N molecules in a disordered matrix. As N decreases from 10000 to 10, the integral absorption also decreases; this is the reason for the magnification factors shown at the right. The ratio of homogeneous to inhomogeneous linewidths has been assumed here to be 1:40. In reality, for glass matrices it has values of $1 \cdot 10^2$ to $1 \cdot 10^5$ at homogeneous linewidths of 10^{-1} to 10^{-3} cm^{-1} and an inhomogeneous linewidth of 10^3 cm^{-1}

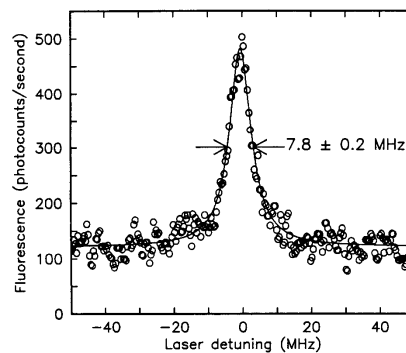


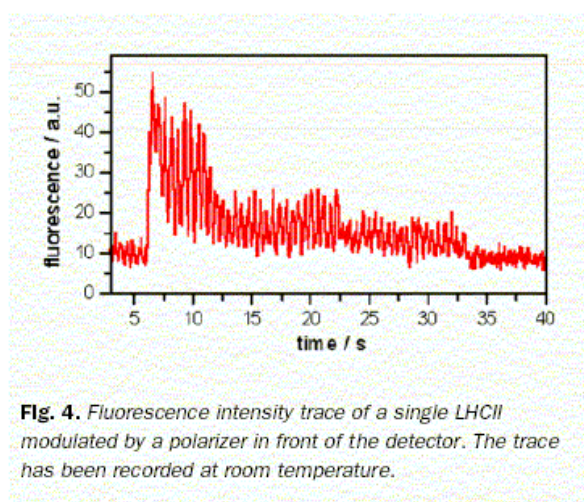
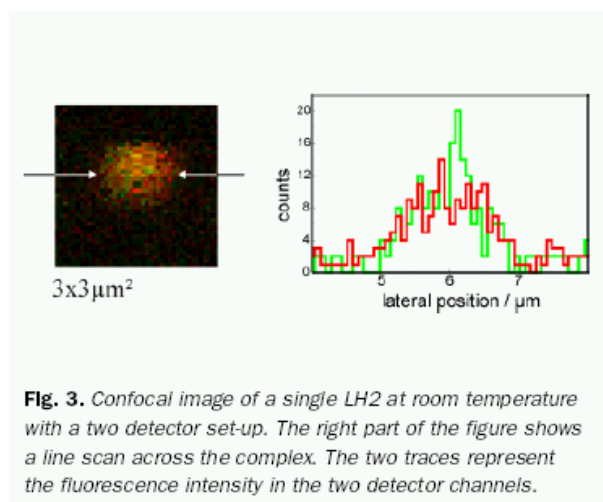
Fig. 21.13. The fluorescence excitation spectrum of a single pentacene molecule in a thin *p*-terphenyl crystal at 1.5 K, concentration $8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol} = 1.7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. The centre, at 0 MHz, corresponds to an absorption wavelength of 592.407 nm. From W.P. Amrose, Th. Basché, and W.E. Moerner, *J. Chem. Phys.* **95**, 7150 (1991). See also W.E. Moerner and Th. Basché, *Angew. Chem.* **105**, 537 (1993)

7.5 Single molecule polarization measurement on a light harvesting complex

Carsten Tietz, Uwe Gerken, Fedor Jelezko and Jörg Wrachtrup: Polarization Measurements on Single Pigment-Protein Complexes, Single Mol. 1 (2000) 1, 67-72

Individual antenna complexes from different photosynthetic units have been investigated by single molecule spectroscopy. In such energy transfer systems the polarization of the fluorescence emission gives valuable information about the nature of the emitting state, which is not readily available with other methods like fluorescence excitation or emission spectroscopy. The peripheral antenna light harvesting complex from purple bacterium *Rhodospseudomonas Acidophila* shows predominantly linear polarized fluorescence emission at low temperature, whereas at room temperature the fluorescence is randomly polarized. This is attributed to the fact, that at low temperature in the fluorescence emitting state the excitation energy is localized mainly on 4-5 chromophores. Analysis of the fluorescence emission of single peripheral antenna complexes of green plants indicate that for trimers of this species more than one Chlorophyll is responsible for the final fluorescence emission, which points towards a weak intermonomer coupling in the complex.

Answering how many molecules finally receive the excitation energy provides a way to understand how nature optimizes transfer among different units of the photosynthetic apparatus. From the time averaged isotropic fluorescence polarization of LH2 it can be concluded, that a rapid randomization of trapping sites in the B850 occurs. At low temperature an inhomogenous distribution of eigenenergies around 200 cm^{-1} has been found. Possibly fluctuations at room temperature result in larger eigenenergy variations with a concomitant trapping at random sites in the ring. Stepwise photobleaching in LHCII trimers suggests, that there is weak intermonomer coupling in this system. Although up to five molecules could be responsible for fluorescence emission in LHCII monomers, a single step is found in photobleaching. Possibly trap formation in a system of coupled chlorophylls explains this observation.



The figures above were taken from the reference given at the top of this page.