

Molekulární přepínače

Proč?

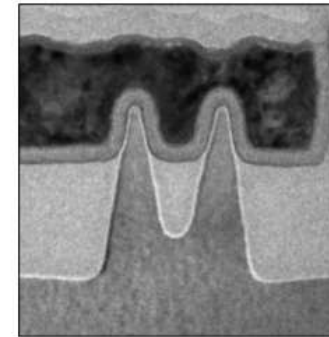
Stavba počítačů vyžaduje stále menší komponenty a stále rychlejší procesory. Hlavní výrobci čipů očekávají že brzo bude dosaženo hranice rozlišitelnosti pro křemíkové čipy, která je cca 14 nm. Tato hranice je dána **fyzikálními příčinami** - při menších rozměrech dochází k **tunelování elektronů mezi vodiči**.

A právě **molekulární přepínače** jsou prvky umožňující stavbu rychlejších a účinnějších procesorů v minimálních dosažitelných rozměrech. **Jejich stavba vyžaduje přístup „bottom up“** a spočívá v manipulaci s objekty na molekulární úrovni.

Molekulární přepínače obvykle tvoří jednotlivé molekuly , které mohou být říditelně překlápěny mezi dvěma stabilními stavy. Podnětem k přepnutí může být elektrický signál, změna v teplotě nebo chemickém prostředí, světelný signál.

Minimum Feature Size Moore Law

	22 nm Node	14 nm Node	Scale
Transistor Fin Pitch	60 nm	42 nm	.70x
Transistor Gate Pitch	90 nm	70 nm	.78x
Interconnect Pitch	80 nm	52 nm	.65x

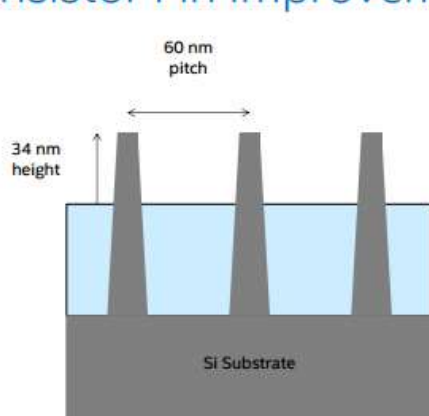


22 nm 1st Generation Tri-gate Transistor

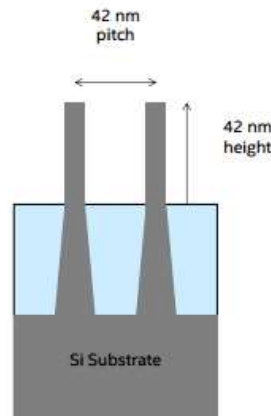


14 nm 2nd Generation Tri-gate Transistor

Transistor Fin Improvement

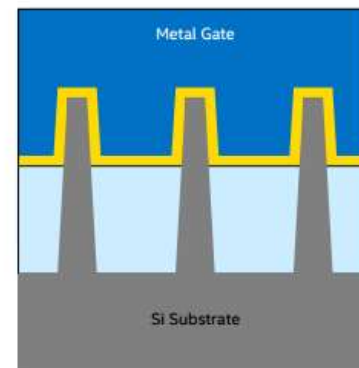


22 nm Process

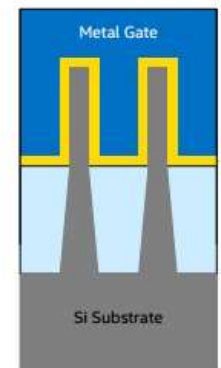


14 nm Process

Transistor Fin Improvement



22 nm 1st Generation Tri-gate Transistor

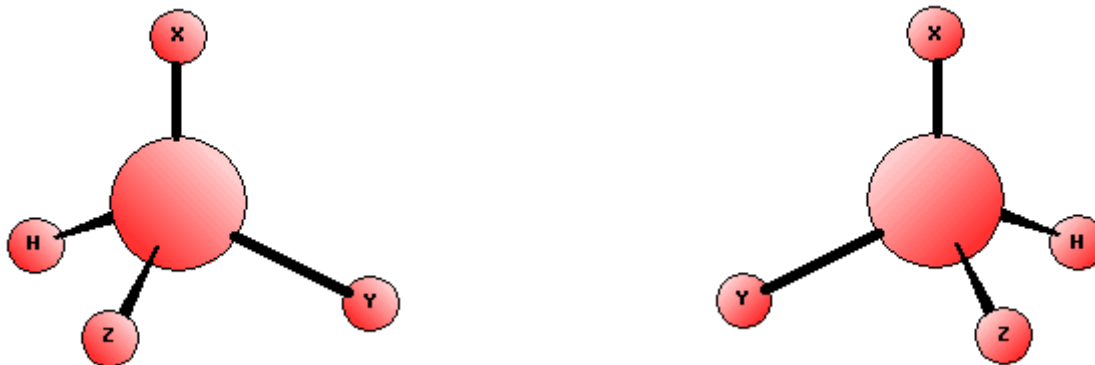


14 nm 2nd Generation Tri-gate Transistor

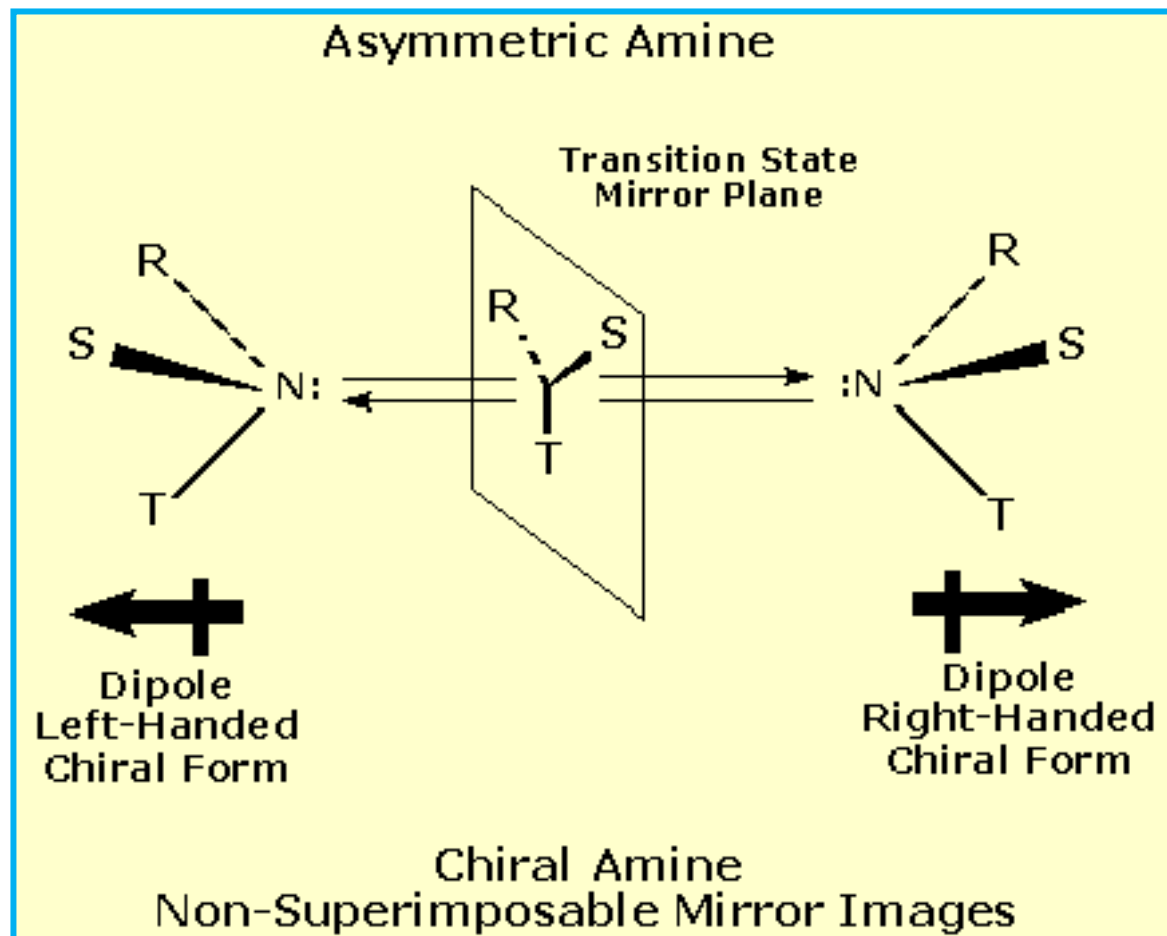
Molekulární přepínače

Molekulární přepínače jsou charakterizovány těmito vlastnostmi :

- Jde o objekty o **velikosti molekul – tj. malé.**
- Přepínač má **dva základní stavy** charakterizované tím, že jde o vzájemné zrcadlové obrazy a tím že se liší v optických nebo elektrických vlastnostech.
- Molekula má chirální vlastnosti. Jako **chirální** se označuje takový objekt, který není totožný se svým zrcadlovým obrazem, nemá střed ani rovinu symetrie, avšak **může mít rotační osu symetrie**. Vztah mezi objektem a jeho obrazem je podobný jako vztah mezi levou a pravou rukou.
- Oba energetické stavy zaručují stabilitu ale i reversibilitu.
- Přepínací časy jsou v řádu femtosekund (10^{-15} s). Tedy jaké je frekvence změn?

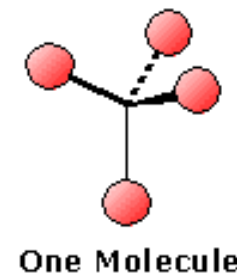
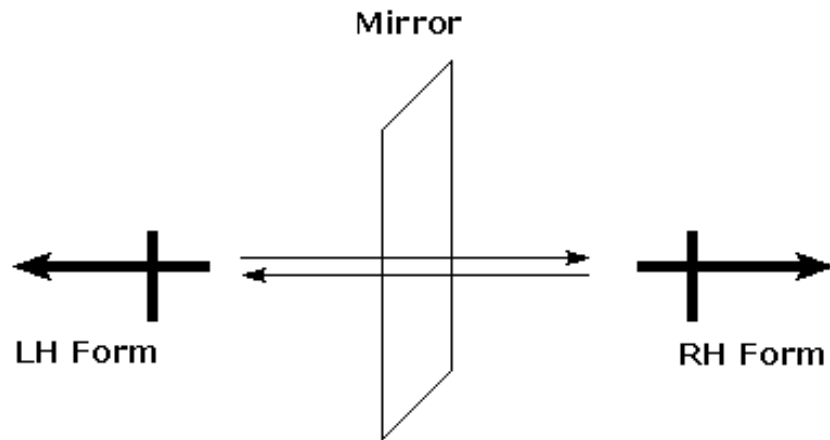


Molekulární přepínač



Jak přepínat přepínače?

- Přepínač je přepínán působením světla, změny pH nebo změnou elektrického pole (tj. ovládacím tranzistorem)



Two Chiral States = Binary Pair

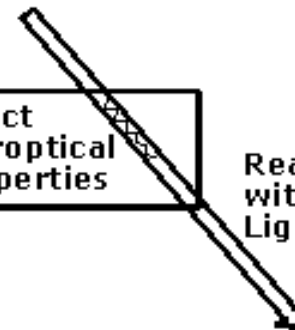
	1
	0

Control
Dipole
Vector

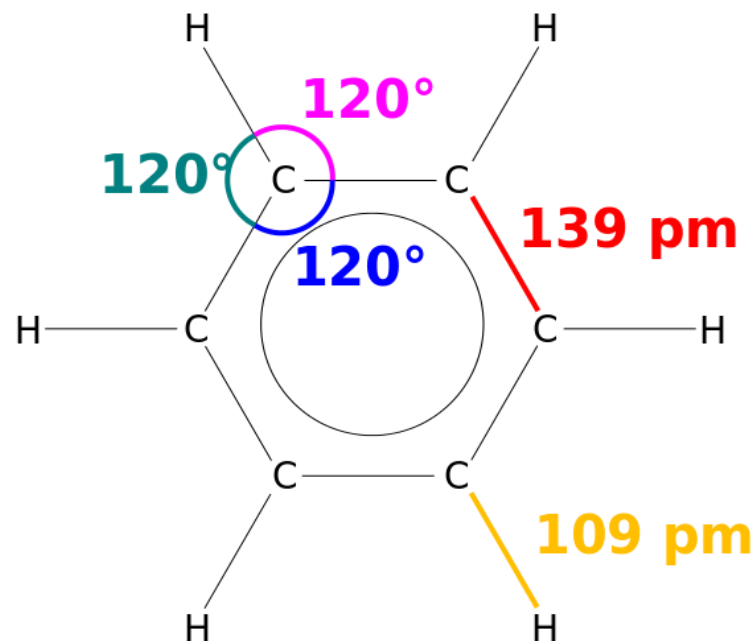
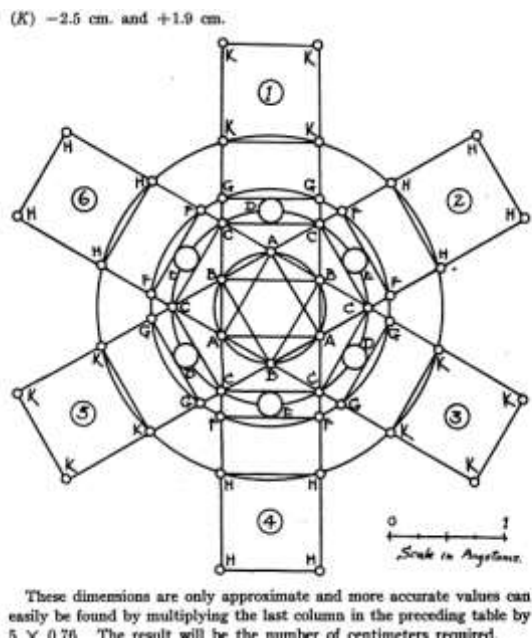
Determine
Chirality

Effect
Chiroptical
Properties

Read Data
with
Light Beam



Velikosti molekul

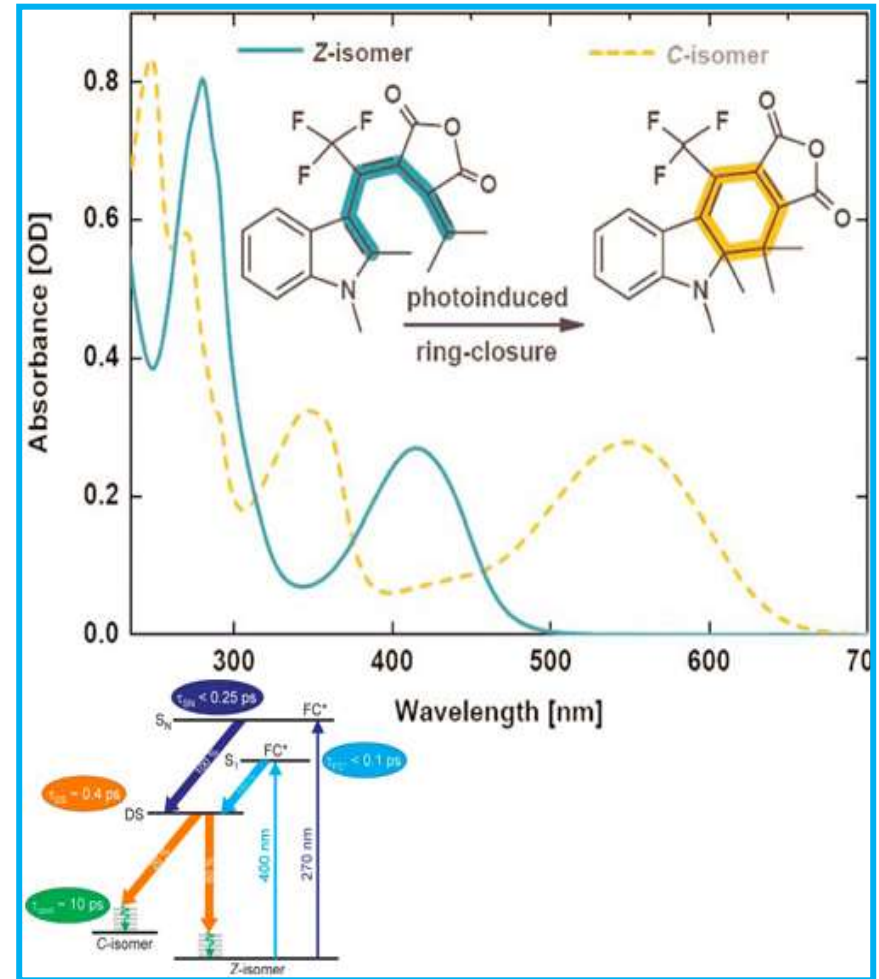


Morse JK. Atomic Lattices and Atomic Dimensions. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 1927 Apr;**13**(4):227–232.

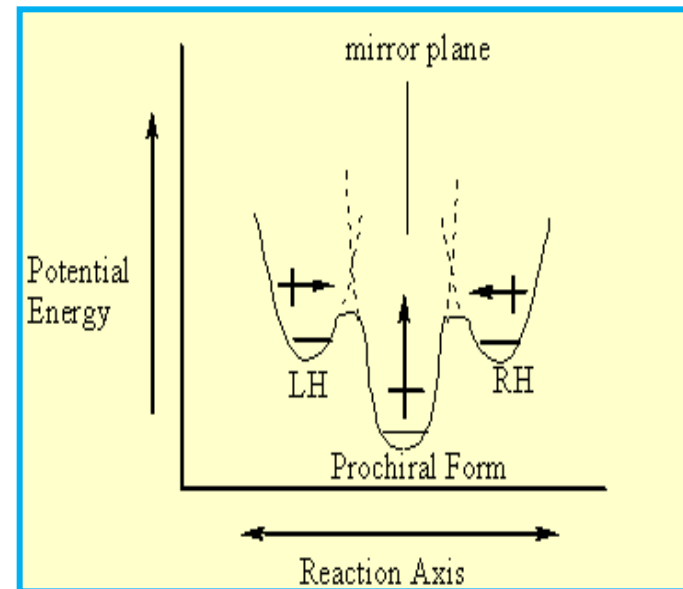
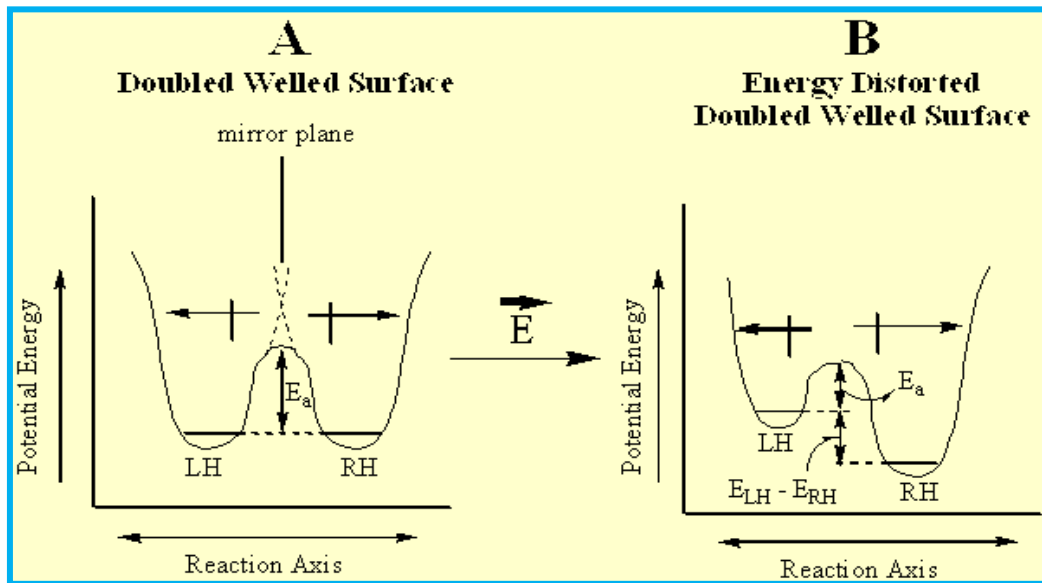
<https://en.wikipedia.org/wiki/Benzene>

Molekulární přepínače

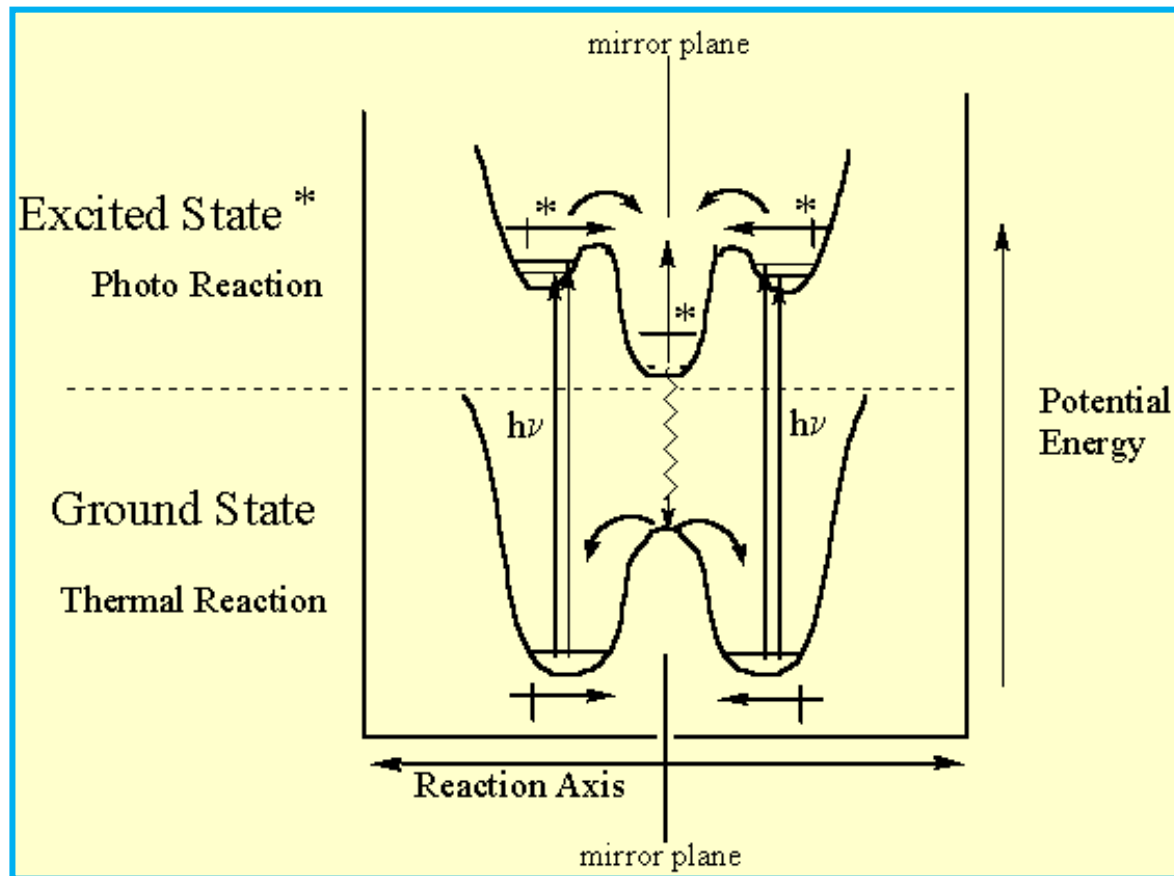
- Příklad fotoindukovaného přechodu mezi dvěma izomery organického barviva s otevřeným a uzavřeným řetězcem.
- Energetické schéma procesu přepínání ve spodní části obrázku ukazuje excitaci viditelným nebo UV světlem a následný přechod.
- Oba stavy se liší závislostí absorpance na vlnové délce.
- Proces přepínání probíhá v pikosekundových časových intervalech.



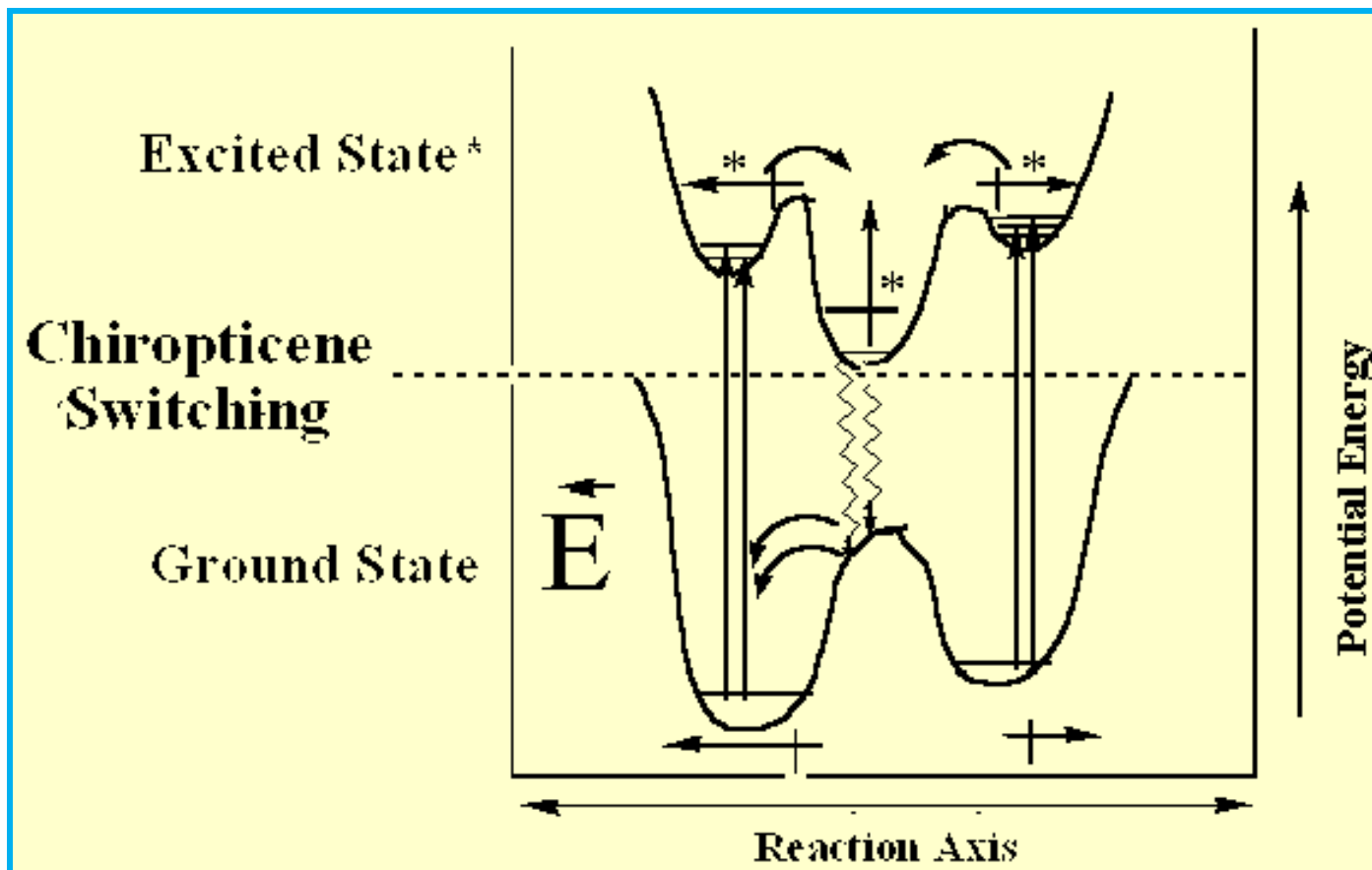
Molekulární přepínače



Molekulární přepínače



Molekulární přepínače

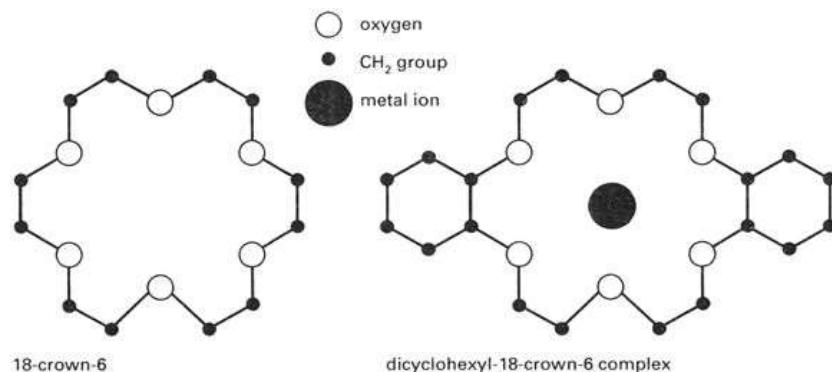
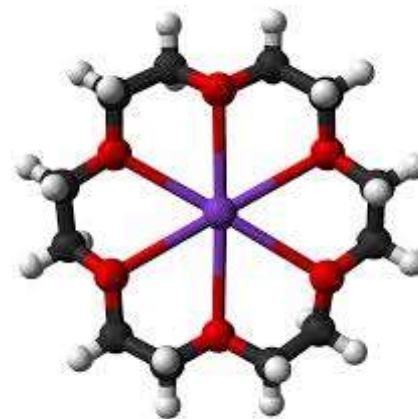


Molekulární přepínače

Jedna z možností :

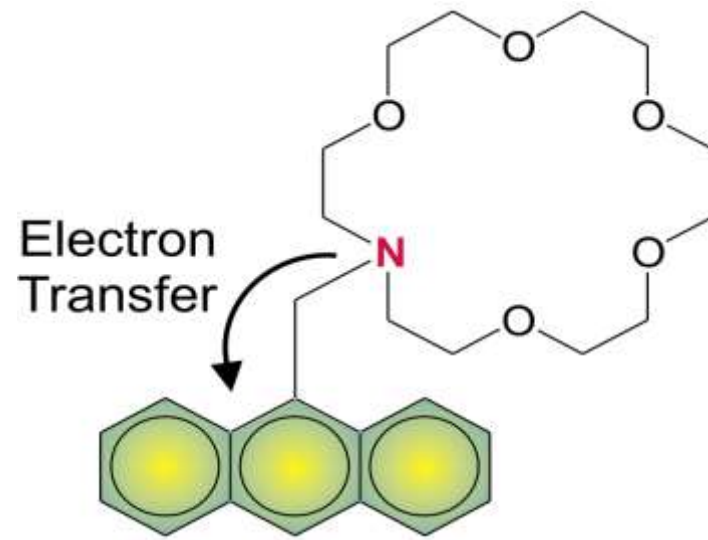
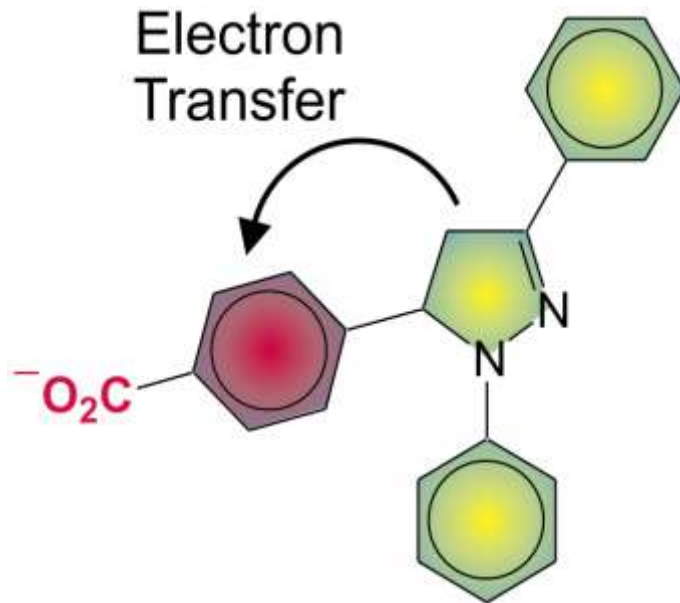
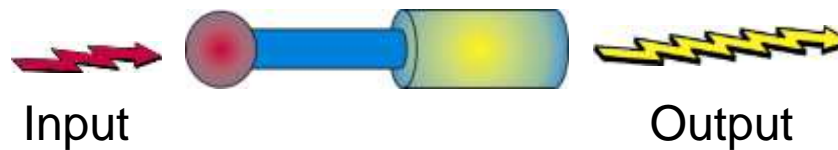
Cyklické étery - cyklické sloučeniny obsahující 5 -6 éterových skupin. Jsou vysoce stabilní a silně se váží na kladné ionty. Jako molekulární přepínače se uplatňují makrocyclické polyétery, zvané crowny.

Dokáží velmi silně vázat kationty. **Reagují na spouštěč**, kterým může být světlo nebo změna pH drastickou změnou afinity k některým iontům, což se projeví jako výrazná změna elektrické vodivosti.



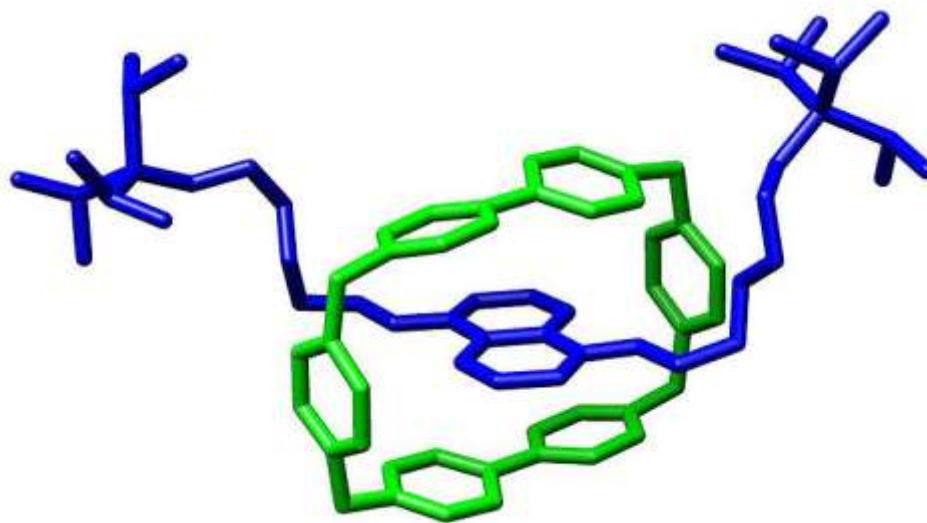
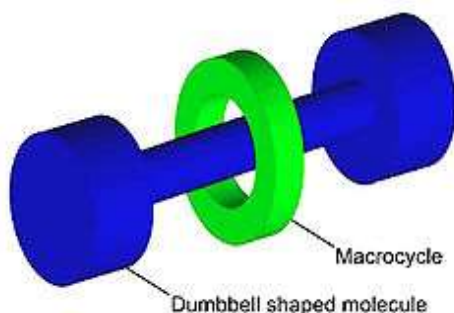
Molekulární přepínače

- Přepnutí lze realizovat i chemickou cestou



Molekulární přepínače

- Další možnost : **Rotaxany** - sloučeniny s molekulou ve tvaru činky na níž se může pohybovat další cyklická molekula. Polohu této molekuly lze měnit např. změnou pH, elektrickým proudem a molekula funguje jako přepínač se dvěma krajními stabilními polohami.



Názvosloví

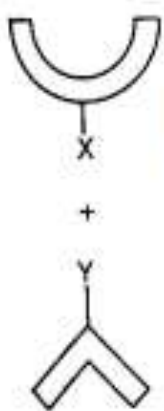
Molekulární chemie

kovalentně vázané formace

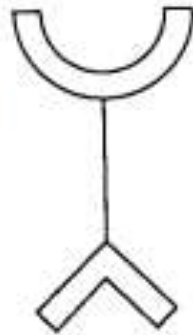


Supramolekulární chemie

nekovalentně vázané formace



**kovalentní
syntéza**

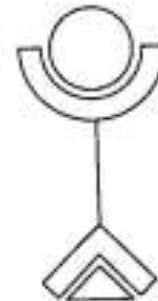


receptor



substrát

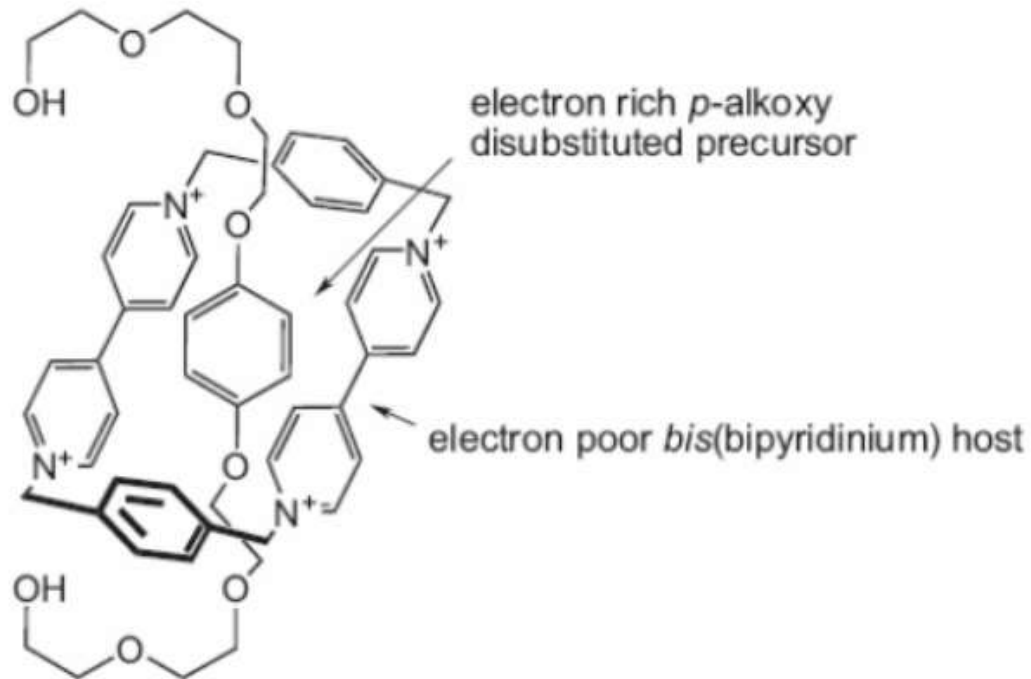
**nekovalentní
syntéza**



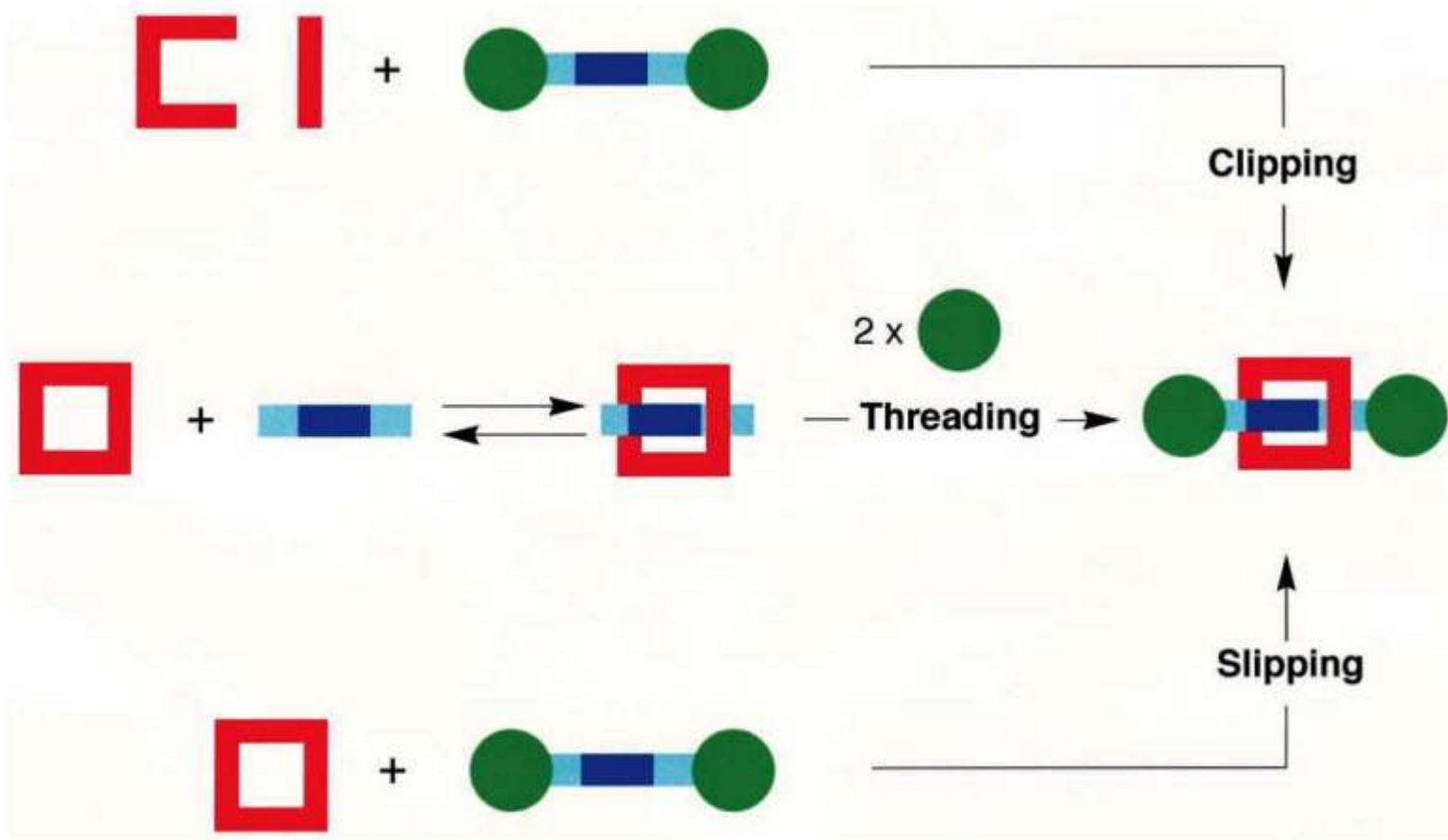
**komplex
supramolekula**

Jen slabé vazby – vodíkové můstry, van der Waals,

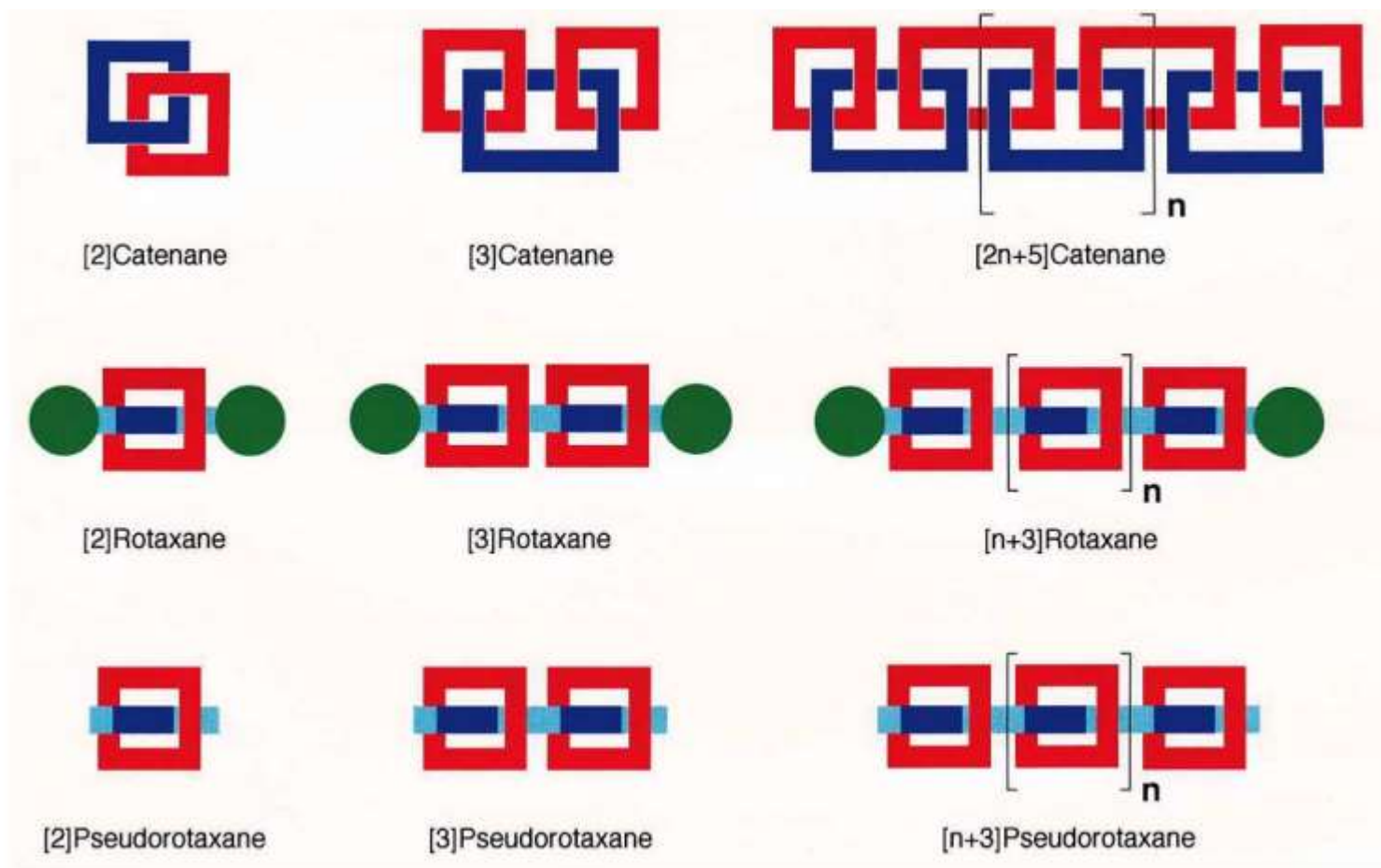
Katenany a Rotaxany



Rotaxany a jejich supramolekulární polymer



Rotaxany - názvosloví



Pilarareny



P[5]A



P[6]A



P[7]A



P[8]A

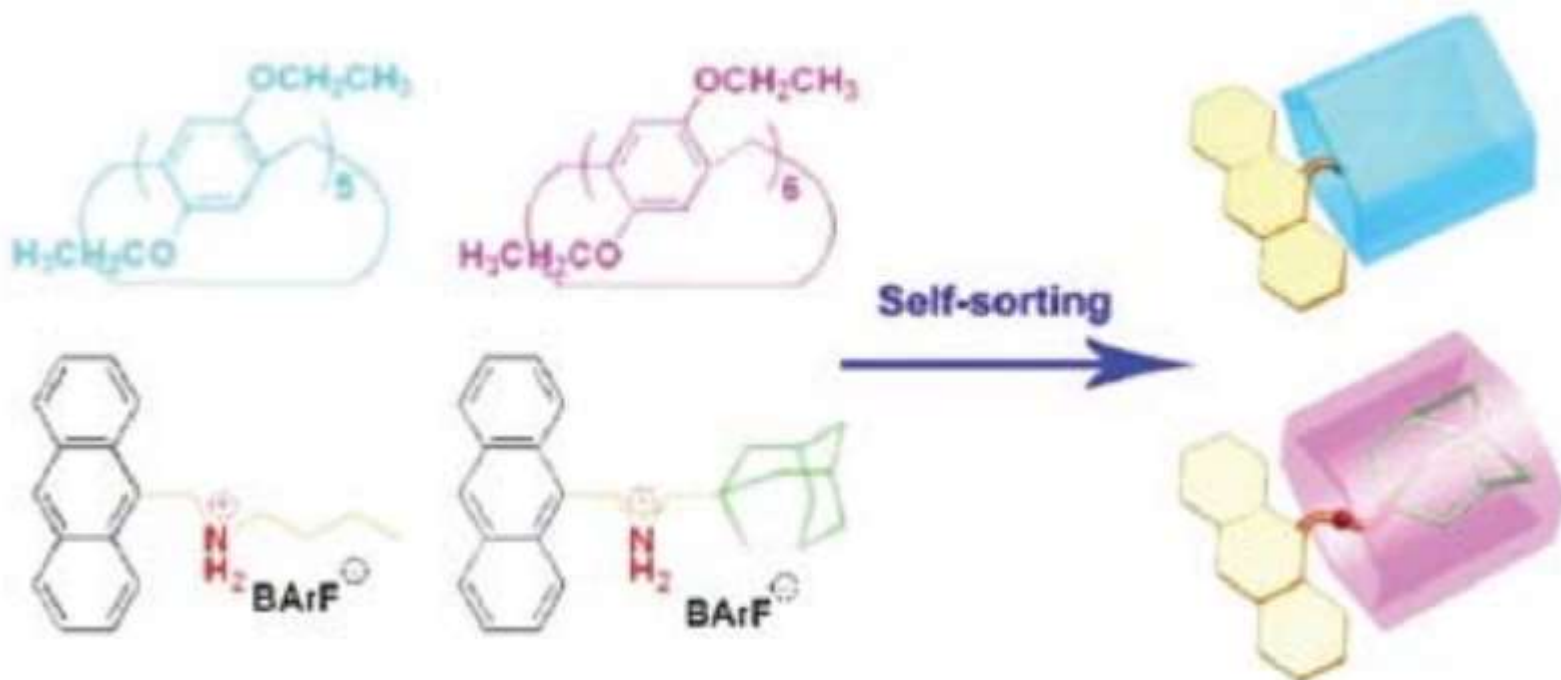


P[9]A

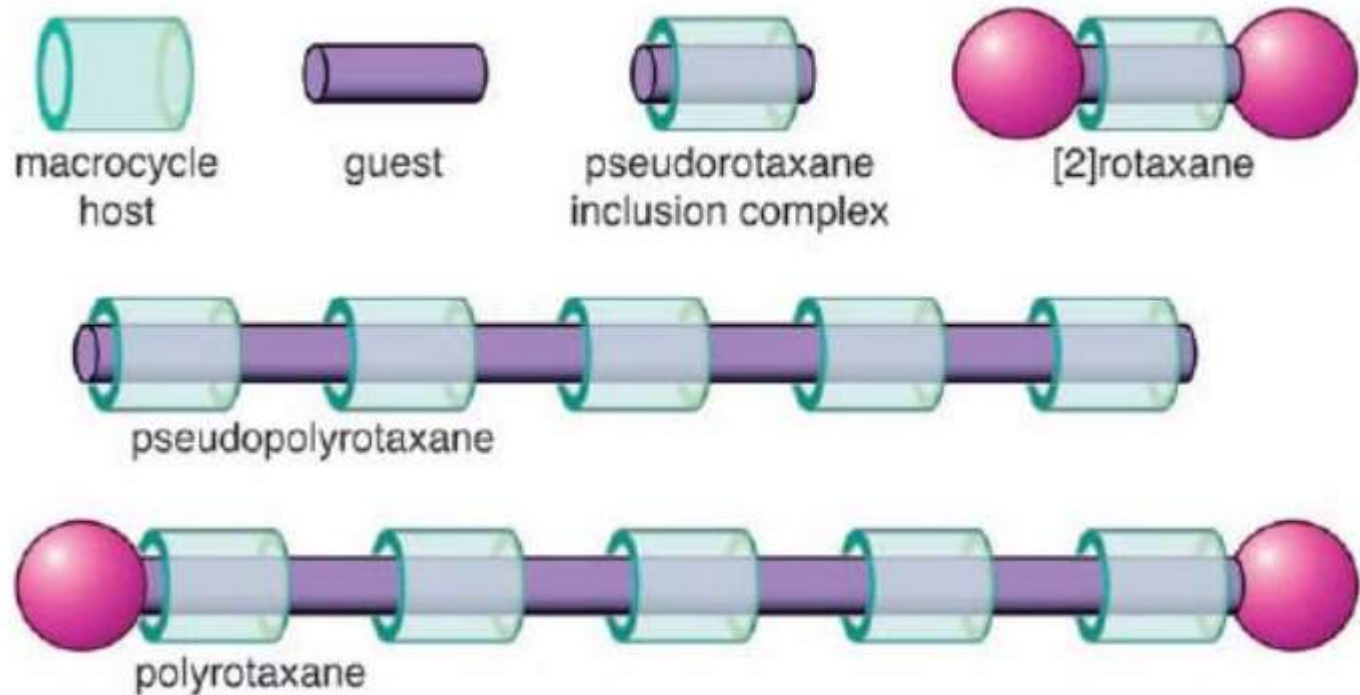


P[10]A

Pilarareny a z nich supramolekulární polymery

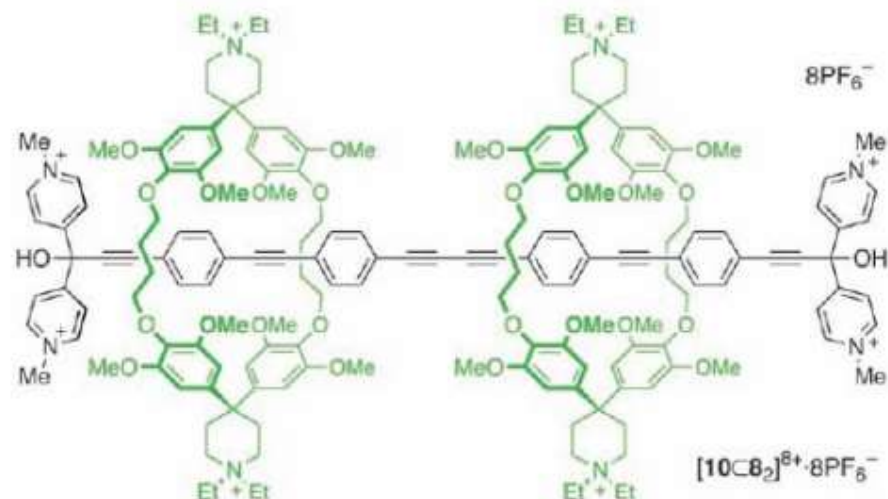
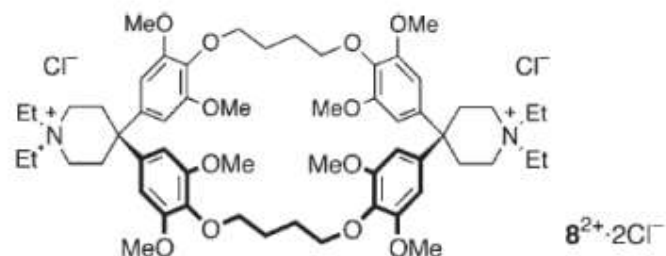
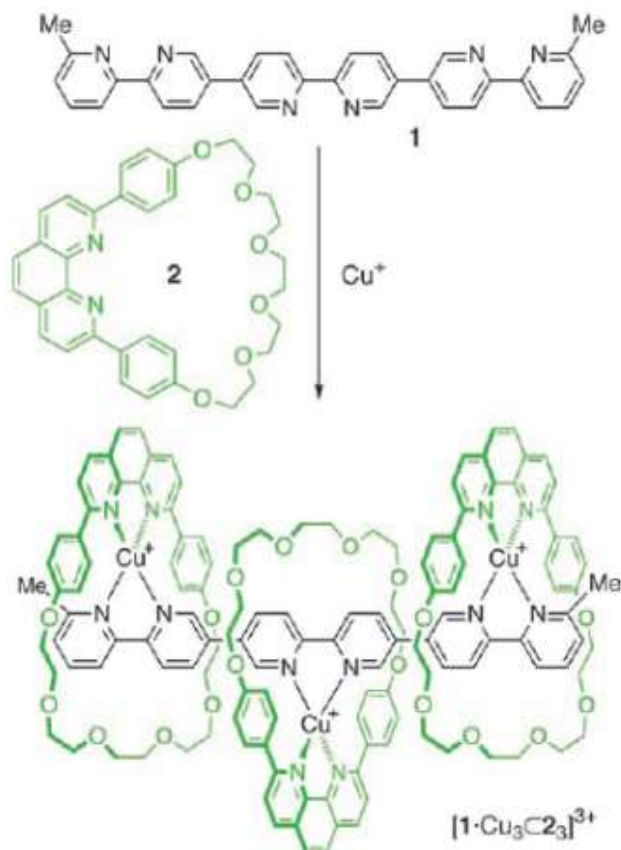


Receptory neutrálních molekul



Receptory neutrálních molekul

- Izolované molekulární drátky (vodiče?)

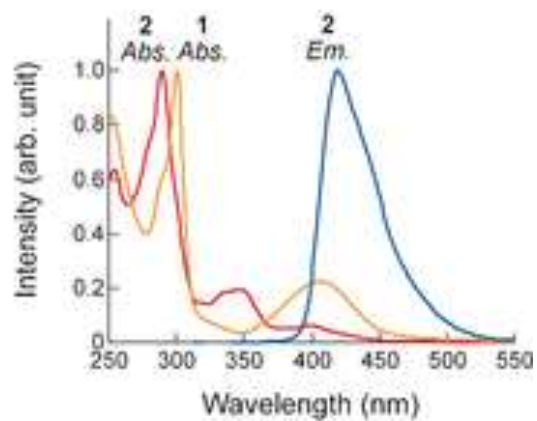
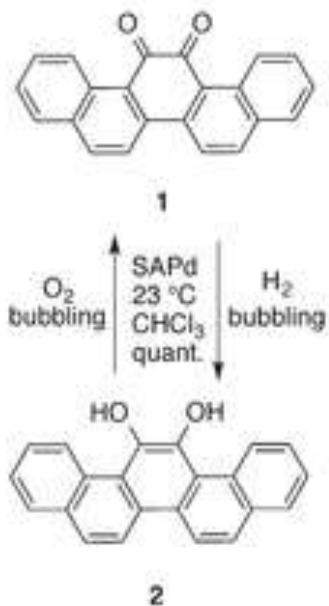


Molekulární přepínače

Fotochromní přepínače jsou molekuly, které mohou být opticky přepínány mezi dvěma isomery (molekuly složené ze stejných atomů ale s rozdílnou strukturou), které se podstatně liší v optických vlastnostech.

K jejich ovládní může být použit laditelný laser, který mění jejich absorbanci, stáčení roviny polarizace nebo intenzitu luminiscence.

Fotochromní přepínače



Chemické přepínání



Under visible light



UV irradiation
(365 nm)



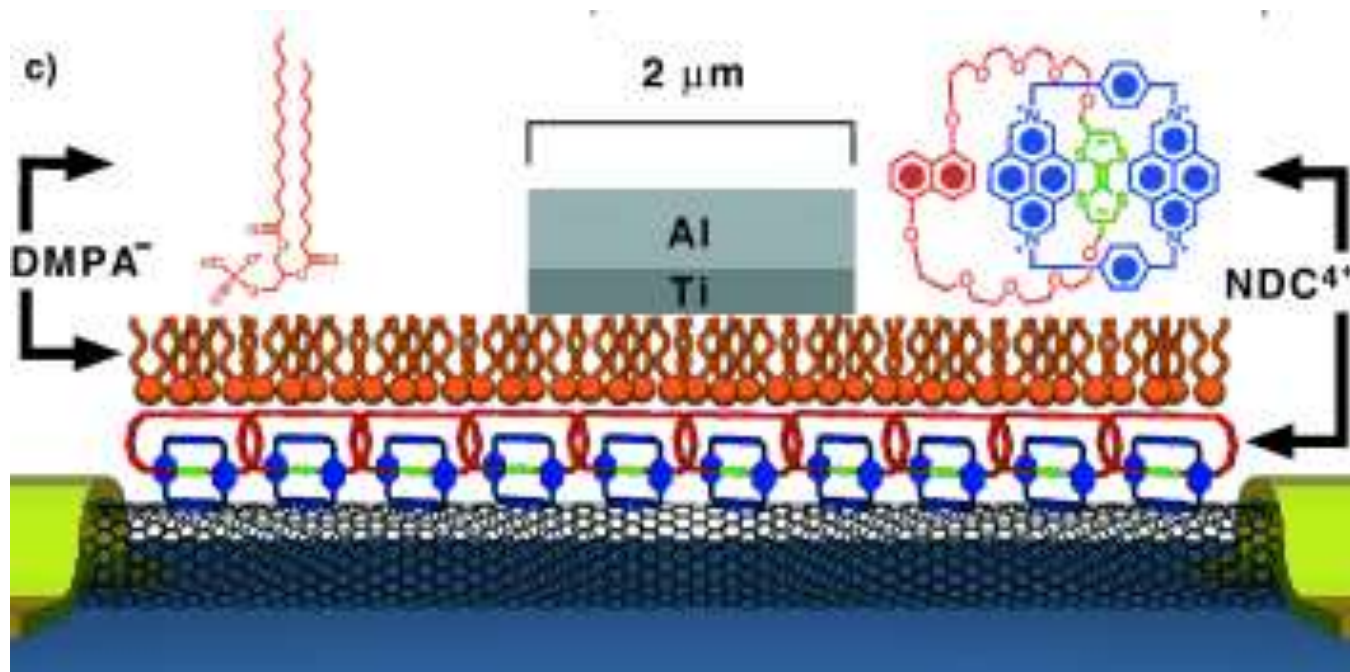
Molekulární přepínače

V současné době je známa řada **jednomolekulárních přepínačů**. Moderní metody skenovací mikroskopie využívající možnost manipulovat s molekulami prostřednictvím hrotu sondy výrazně rozšířily experimentální možnosti.

Objevila se také **možnost využívat uhlíkových struktur**: např. přepínač založený na rotující molekule uzavřené v uhlíkové nanotrubicce umožňuje průtok proudu pouze v jednom směru, v opačném směru je průtok uzavřen. **Vývoj elektroniky na bázi grafénu prodělává rychlý rozvoj.**

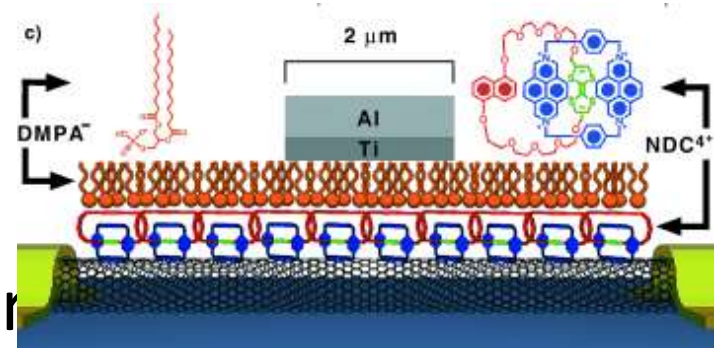
carbon nanotube

- two-terminal molecular switch tunnel junctions (MSTJs) which incorporate a semiconducting, single-walled carbon nanotube (SWNT) as the bottom electrode. The nanotube interacts noncovalently with a monolayer of bistable, nondegenerate [2]catenane tetracations, self-organized by their supporting amphiphilic dimyristoylphosphatidyl anions which shield the mechanically switchable tetracations from a two-micrometer wide metallic top electrode.



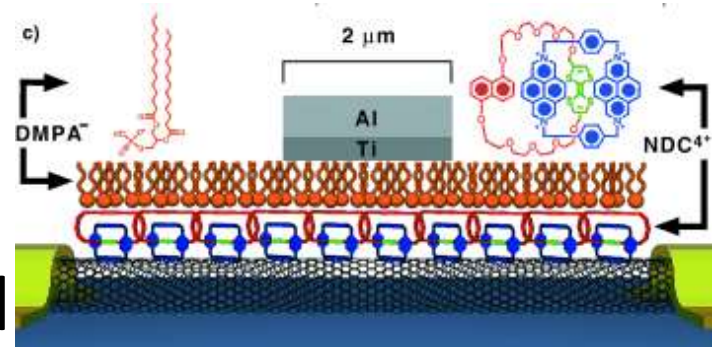
A schematic representation of an SWNT-MSTJ device.

1



- SWNTs revealed that they were tubes,
- First, they had to be long ($\approx 20 \mu\text{m}$) and straight to allow for the top electrode alignment. Second, we selected for low resistivity, ohmic, semiconducting SWNTs by carrying out room-temperature, voltage-gated transport measurements on them.
- Typical resistances for a $15 \mu\text{m}$ segment of a SWNT were $\approx 0.1 \text{ M}\Omega$

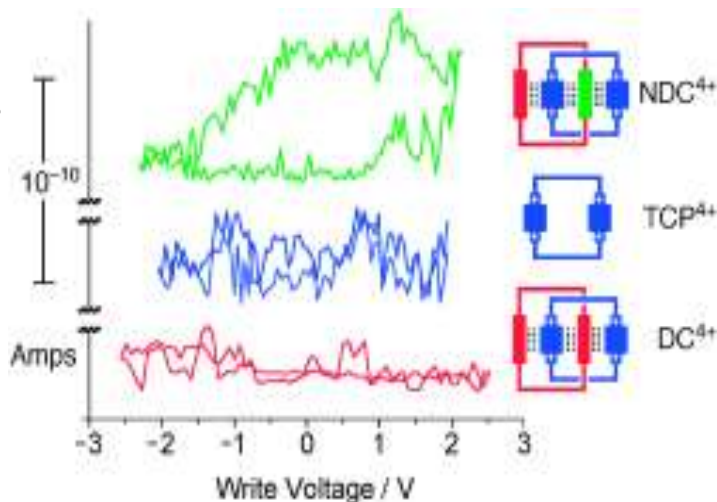
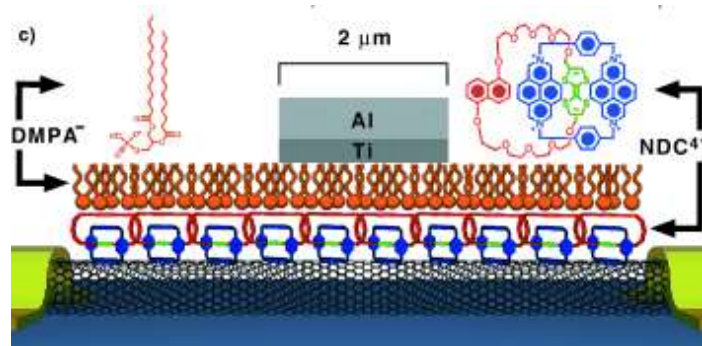
2



- catenane tetracations formed Langmuir–Blodgett (LB) films.
- a monolayer coverage of the [2]catenane NDC^{4+} on a SWNT typically decreases the SWNT conductivity by a factor of five,
- dimyristoylphosphatidyl (DMPA^-) anions
- For both the LB films and the transferred monolayers, features of the $\text{NDC}^{4+}/\text{DMPA}^-$ lipid film revealed characteristic supramolecular domains

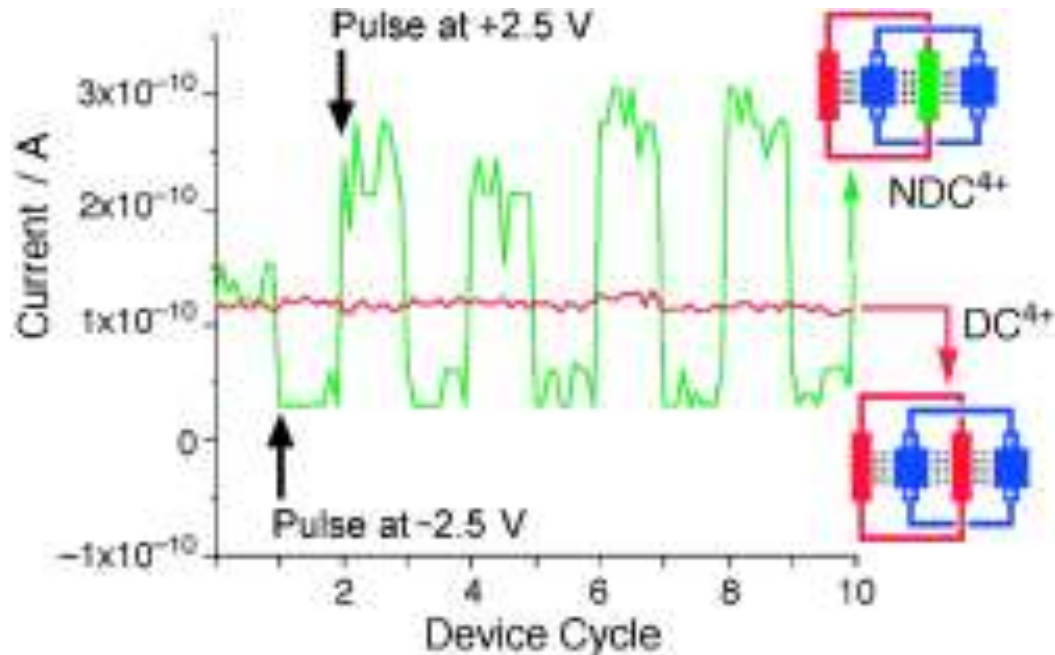
3

- top electrode consisting of 20 nm Ti and 400 nm Al was deposited
- *the non-degenerate [2]catenane NDC4+(green), the tetracationic cyclophane TCP4+(blue), and the degenerate [2]catenane DC4+(red). The read voltage for these three traces was 100 mV.*



Stabilita zařízení

- *Device cycling for the nondegenerate [2]catenane NDC^{4+} (green) contrasted with the lack of cycling for the degenerate [2]catenane DC^{4+} (red). In both cases, V_{read} was 100 mV, V_{open} was +2.5 V, and V_{close} was -2.5 V.*



Molekulární přepínače

Kromě čistě molekulárních přepínačů se objevila i možnost využívat specifických vlastností některých nanočástic:

Přepínače s nanočásticemi z určitého materiálu, jehož optické vlastnosti mohou být řízeny optickým signálem. Tento signál vyvolává fázovou změnu a ta má za následek měřitelnou změnu optických vlastností. Jako příklad lze uvést **tenkou vrstvu z bistabilních částic galia**. Excitace vrstvy laserem vede ke změně odrazivosti vrstvy. Zajímavé je, že nový stav je stabilní ačkoli má vyšší energii než stav původní.

Molekulární přepínače

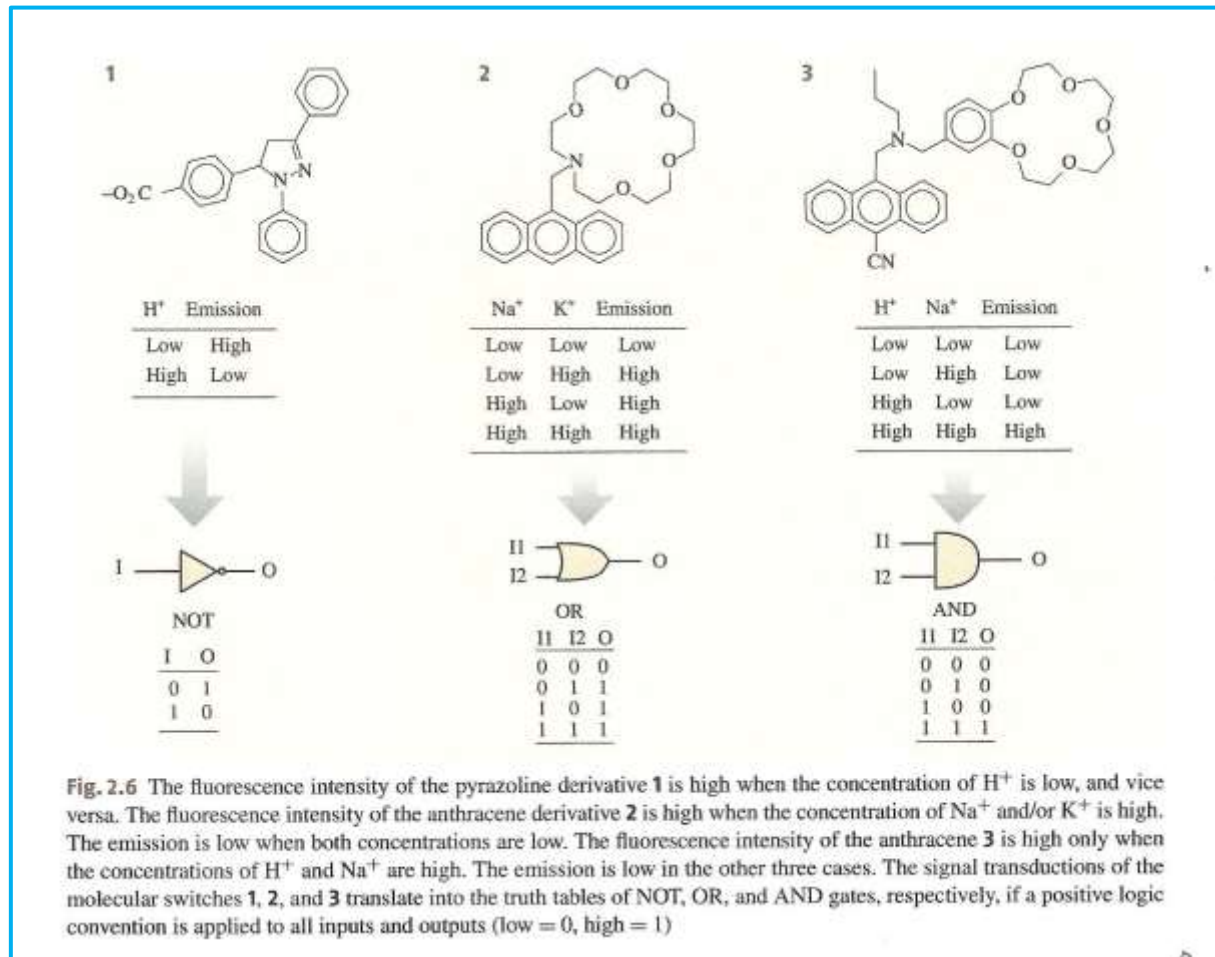
Molekulární přepínače se využívají jako prvky logických obvodů. Příklad:

1. Derivát pyrazolinu mění intenzitu fluorescence v závislosti na koncentraci H^+

2. Derivát antracenu mění intenzitu fluorescence v závislosti na koncentraci Na^+ a /nebo K^+

3. Antracenen dosahuje vysoké intenzity fluorescence jen když současně jsou vysoké koncentrace H^+ a Na^+ .

V obr. Je naznačeno jaké logické členy realizují.



Realizace

- Logický obvod realizovaný laserovým zdrojem 563 nm, detektorem a třemi molekulárními přepínači, jejichž stavy jsou řízeny třemi nezávislými zdroji UV světla.

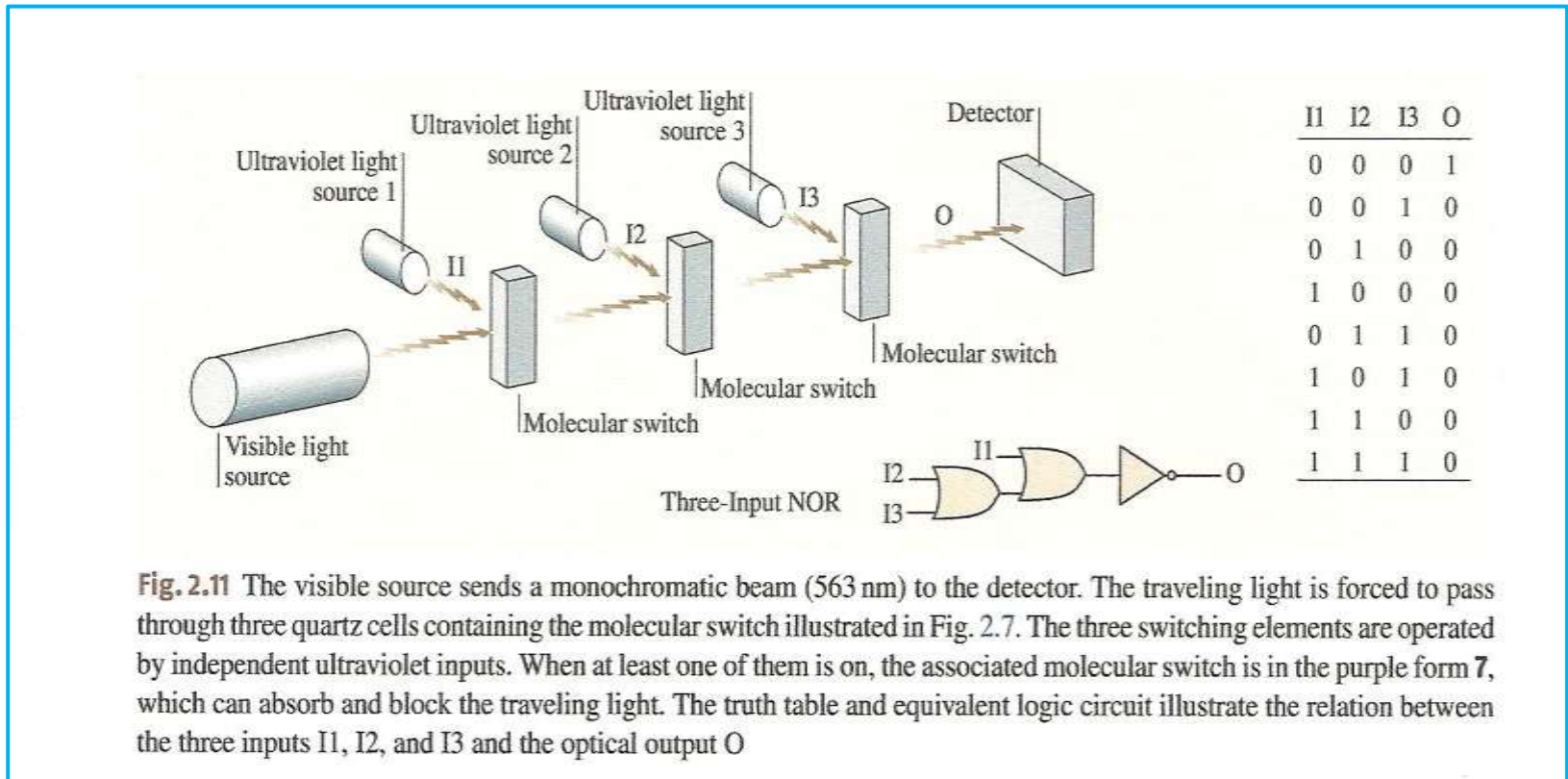


Fig. 2.11 The visible source sends a monochromatic beam (563 nm) to the detector. The traveling light is forced to pass through three quartz cells containing the molecular switch illustrated in Fig. 2.7. The three switching elements are operated by independent ultraviolet inputs. When at least one of them is on, the associated molecular switch is in the purple form 7, which can absorb and block the traveling light. The truth table and equivalent logic circuit illustrate the relation between the three inputs I1, I2, and I3 and the optical output O