

Kommunikation zwischen “Magneten” in Molekülen

Chemische Kontrolle des offenschaligen Charakters in gekoppelten Spin-Systemen

Bodo Alexander Voigt, Carmen Herrmann, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg

Kurzgefasst

- Magnetische Moleküle können Vorteile haben für die effiziente Verarbeitung, Speicherung und den Transport von Information auf kleinster Skala im Rahmen der Spintronik. Sie sind auch für zahlreiche weitere wichtige Abwendungen wie zum Beispiel Katalyse und künstliche Photosynthese wichtig.
- Ziel ist es, verlässliche Vorhersagen / Simulationen ihres Verhaltens durchzuführen, und Zusammenhänge zwischen ihrer chemischen Struktur und ihren Eigenschaften zu verstehen.
- Dazu werden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie Singulett-Diradikale untersucht, die im Grundzustand zwei antiferromagnetisch gekoppelte Magnetzentren besitzen. Durch relativ kleine Änderungen der chemischen Struktur können sich bei diesen Molekülen die Bindungslängen deutlich ändern. Das ist eine große Herausforderung für die Dichtefunktionaltheorie.
- Die Dichtefunktionaltheorie hat Schwächen, ist aber die einzige Theorie, die im Moment in der Lage ist, überhaupt die untersuchten Diradikale basierend auf den ersten Prinzipien der Quantentheorie zu beschreiben. Daher beabsichtigen wir in diesem Projekt zunächst, herauszufinden, welche der bestehenden Varianten dieser Theorie am besten geeignet ist, die Strukturen korrekt zu beschreiben. Darauf aufbauend wollen wir dann zuverlässigere Vorhersagen und ein besseres Verständnis ermöglichen.

Wichtige Ziele der Chemie sind das Verständnis und die Kontrolle von Reaktionen, Dynamik, Ladung, Spin und Energie in molekularen und supramolekularen Systemen. Gleichzeitig ist es eine der größten aktuellen technologischen Herausforderungen, Funktion auf der Nanoskala zu kontrollieren, ein Gebiet, das oft als Nanotechnologie bezeichnet wird. Transistoren sind heute bereits so klein, dass ihre reproduzierbare Herstellung schwierig sein kann. Elektronische und spintronische Bauteile, die aus Molekülen aufgebaut sind, könnten in Kombination mit Kontrolle ihrer Selbstassemblierung helfen, solche Probleme zu umgehen, indem sie eine reproduzierbare Anordnung von Atomen auf der Nanoskala

bieten. Diese Systeme können weiterhin durch chemische Kontrolle (also die Variation von chemischen Strukturen wie Substituenten oder Liganden) in ihren Eigenschaften sehr fein eingestellt werden, und bieten möglicherweise Zugang zu neuen Funktionen (wie zum Beispiel bestimmten Schaltmechanismen oder Interferenzeffekten), die traditionelle Bauteile nicht zulassen. Außerdem bieten Studien von Molekülen im Rahmen der Elektronik und Spintronik oft Erkenntnisse über ihre Eigenschaften unter sehr ungewöhnlichen Bedingungen (wie Stromfluss), die für die Grundlagenforschung hochinteressant sind. Es ist daher offensichtlich, dass die Chemie einen wichtigen Beitrag zur Nanotechnologie leisten kann, einem Gebiet an der Grenze zwischen Physik, Chemie und Ingenieurwissenschaften.

Eine sehr interessante potentielle Anwendung der molekularen Spintronik sind molekulare Spinketten [1,2], bei denen Untereinheiten mit ungepaarten Elektronen (“Spinzentren” oder “magnetische Zentren”) durch verbrückende Elemente verknüpft sind, so dass die Spinzentren miteinander wechselwirken können (siehe Abbildung 1). Wenn nun an einem Ende der Kette die Ausrichtung eines Spinzentrums geändert wird, setzt sich durch die Kopplung der Spins untereinander entlang der Kette fort, so dass Informationstransfer möglich ist. Auch die Wechselwirkung mit der (Metall-)Oberfläche, auf die diese Ketten in der Regel aufgebracht sind, ist hier wichtig, steht aber in diesem Projekt nicht im Vordergrund.

Ziel dieses Projekts ist es vielmehr, die Wechselwirkung der Moleküleinheiten untereinander zu verstehen. Zu diesem Zweck konzentrieren wir uns auf Singulett-Diradikale, d.h. Moleküle mit zwei Spinzentren (die je ein oder mehrere ungepaarte Elektronen enthalten), wobei die magnetischen Momente der Spinzentren antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Diese können elektronisch in zwei Formen vorliegen, offen- und geschlossenschalig (siehe Ab-

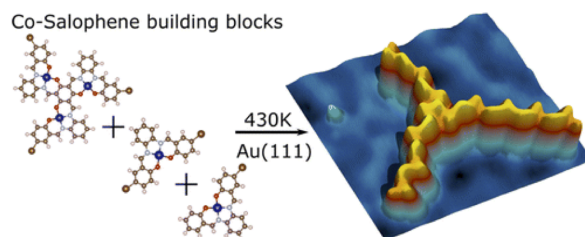


Abbildung 1: Selbstorganisierte Ketten spinpolarisierter Moleküle auf einer Metalloberfläche, die im Rastertunnelmikroskop untersucht wurden, und die für Nanospintronik-Anwendungen relevant sein könnten [2].

bildung 2), die sich dann jeweils in unterschiedlichen Strukturparametern wie Bindungslängen äußern. Vorherzusagen, welche der Formen dominant ist und wie folglich die Molekülstruktur aussieht, ist für aktuelle Elektronenstrukturmethoden wie die Dichtefunktionaltheorie eine Herausforderung. Wir wollen durch den Vergleich mehrerer genäherter Ansätze für das Austausch–Korrelationsfunktional innerhalb dieser Theorie herausfinden, ob es aktuell eine Methode gibt, solche Strukturen zuverlässig für einen breiten Bereich strukturell diverser Diradikale vorherzusagen. Wir können dabei auf Vorarbeiten aus dem Projekt hhc00015, “Verständnis und Kontrolle der Kommunikation in komplexen nanoskopischen Systemen”, zurückgreifen.

WWW

<https://www.chemie.uni-hamburg.de/ac/herrmann>

Weitere Informationen

- [1] DiLullo, A.; Chang, S.-H.; Baadji, N.; Clark, K.; Klöckner, J.-P.; Prosenc, M.-H.; Sanvito, S.; Wiesendanger, R.; Hoffmann, G.; Hla, S.-W. Molecular Kondo Chain *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3174-3179.
- [2] Bazarnik, M.; Bugenhagen, B.; Elsebach, M.; Sierda, E.; Frank, A.; Prosenc, M. H.; Wiesendanger, R. Toward tailored all-spin molecular devices *Nano Lett.* **2016**, *16*, 577-582.
- [3] Dong, S., et al. Extended Bis (benzothia) quinoximethanes and Their Dications: From Singlet Diradicaloids to Isoelectronic Structures of Long Acenes *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 9462-9466.

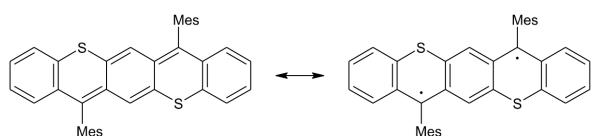


Abbildung 2: Beispiel für ein organisches Diradikal, bei dem zwei verschiedene elektronische Konfigurationen dominant sein können, die sich dann wiederum in verschiedenen Molekülstrukturen (insbesondere Bindungslängen) niederschlagen [3].