

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАРБАМИДА КАК ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Кыргызский Национальный Университет им. Ж.Баласагына, Бишкек, ул. Фрунзе, 547

Теоретическая схема построения устройств молекулярной электроники включает в себя отдельные молекулы в качестве активных элементов интегральной схемы, расположенные на молекулярном субстрате. Управление и передача информации осуществляется за счет возбуждения электронных переходов в молекулах квантами излучения или электронами. При этом предполагается, что молекулярные системы с их дискретными уровнями энергии идеально подходят в качестве основных логических элементов. Однако далеко не каждая молекулярная система удовлетворяет следующим требованиям к логическим элементам электронных устройств.

1). Логически элемент должен характеризоваться высокой надежностью срабатывания при подаче управляющего воздействия. В системе одна молекула – один квант это в принципе невозможно из-за относительной малой вероятности перехода молекулы в возбужденное состояние. Можно попытаться преодолеть эту трудность, воздействуя на молекулу сразу большим числом квантов. Но в этой ситуации не будет соблюдаться другое важное требование, рассмотренное ниже.

2). Средняя мощность реакции элемента должна быть соизмерима со средней мощностью воздействия, т. е. КПД преобразования сигнала отдельным элементом должен быть близок к единице. В противном случае вероятность срабатывания элемента при объединении элементов в цепь будет уменьшаться по мере удаления от начала цепи. Необходимо отметить, что в больших биоорганических молекулах КПД преобразования может быть очень высоким, в частности, в некоторых белках квантовый выход флуоресценции приближается к единице.

3). Реакция элемента при его возбуждении должна быть однозначной. В общем случае для отдельных молекул это требование также не выполняется. При возбуждении одного из состояний многоатомной молекулы, его дезактивация может происходить как за счет различных внутримолекулярных процессов, так и за счет передачи возбуждения на другие молекулы.

4). Элемент должен переводиться управляющим воздействием в любое необходимое состояние и находиться в нем достаточно долгое (до следующего воздействия) время. Это требование для сравнительно простых молекул не выполняется: если переходом в возбужденное состояние можно управлять, то обратный переход происходит спонтанно, либо за счет плохо управляемого индуцированного механизма. Время жизни возбужденных состояний молекул τ также весьма мало (10^{-5} - 10^{-12} с). Хотя для больших биоорганических молекул время жизни, например, триплетных состояний, может достигать десятков секунд.

Из сказанного выше можно заключить, что практически невозможно создать преобразующее информацию устройство, если в качестве элементной базы для него используется отдельные органические молекулы со сравнительно небольшим числом атомов. Однако, как будет показано ниже, более сложные специфические биоорганические молекулы или их комплексы позволяют, в принципе, формировать молекулярные системы для переработки информации. К тому же возможно построение электронных устройств за счет параллельного включения отдельных достаточно больших молекул, как это происходит при функционировании нервных клеток мозга, то есть путем использования целых молекулярных ансамблей в качестве процессоров.

Для иллюстрации возможности создания электронного устройства в виде комплекса нескольких органических молекул приведем разработку Центра Молекулярной

электроники фирмы IBM в Питтсбурге. Исследователям этого центра удалось сконструировать базовый для компьютерных систем элемент типа «И», из которого можно построить все другие необходимые логические элементы- триггеры, счетчики и, в итоге, всю вычислительную систему. Основным активным элементом этого вентиля является молекула порфирина (к группе порфиринов относятся такие важнейшие пигменты, как гемоглобины). Порфирины – важный класс органических молекул, содержащих в своей структуре ион металла; такие молекулы играют определяющую роль во многих биологических процесса переноса энергии. Порфирин – один из существенных химических компонентов хлорофилла, вещества, которое обеспечивает преобразование растениями солнечного света, воздуха и воды в целый ряд комплексных органических соединений, из которых состоит растение.

С точки зрения архитектуры молекулярный вентиль идентичен типичному полупроводниковому вентилю: у него два входа (А и В) и один выход (С) (рис.1). Входы состоят из молекул красителя цианина, соединенных с молекулами хинона; узловой молекулой ячейки является молекула порфирина; выходом служит молекула другого красителя – хромофора. Линейные размеры структуры молекулярного вентиля составляют менее одной сотой от размеров наименьшего теоретически возможного аналогичного полупроводникового вентиля.

В то время как на выходы полупроводникового вентиля подаются электрические импульсы, входные сигналы молекулярного вентиля представляют собой импульсы света, генерируемые лазером (Л1). Входная молекула цианина (1) поглощает испущенный лазером фотон и в результате приобретает электрон. Этот электрон перемещается из цианиновой молекулы через хиноновую (2) в молекулу порфирина (3). Если в молекулу порфирина попадает один добавочный электрон, это не производит никакого эффекта, но если в нее поступают сразу два электрона – по одному от каждого входа - она вытолкнет электрон выходную молекулу хромофора. Этот электрон изменяет частоту, на которой выходная молекула – хромофор поглощает фотоны. Состояние выходной молекулы можно идентифицировать лазером (Л2): если свет поглощается – это одно состояние, если отражается – другое.

В системах, содержащих большое количество вентилях, выход одного вентиля будет, возможно, соединен со входом другого. В этих случаях выходная молекула хромофора не нужна; также лишней станет и молекула цианина во втором вентиле, с которым соединен первый. Будет иметь место простой перенос электрона с выхода с одного вентиля на вход другого. В качестве «проводов», соединяющих два вентиля, будут применяться молекулы «органического металла» на основе полиацетилена.

Основная трудность при рассмотрении возможности использования отдельных молекул и молекулярных ансамблей в качестве средств хранения, передачи и переработки информации заключается в том, что, как правило, реальные предложения по схемотехнике, основанной на молекулярных элементах, в настоящее время отсутствуют. В литературе описываются лишь теоретические, умозрительные модели подобных устройств. Как видно из приведенного выше примера, молекулярные устройства – это твердые тела, построенные из отдельных органических молекул, связанных между собой слабыми вандерваальсовыми силами. При этом в самих молекулах обычно реализуется более сильная ковалентная связь. По сути, такие комбинации молекул представляют собой образования типа молекулярных кристаллов, поэтому ниже будут описаны возможные варианты таких молекулярных ансамблей и технологии их синтеза в линейном, планарном и объемном вариантах.

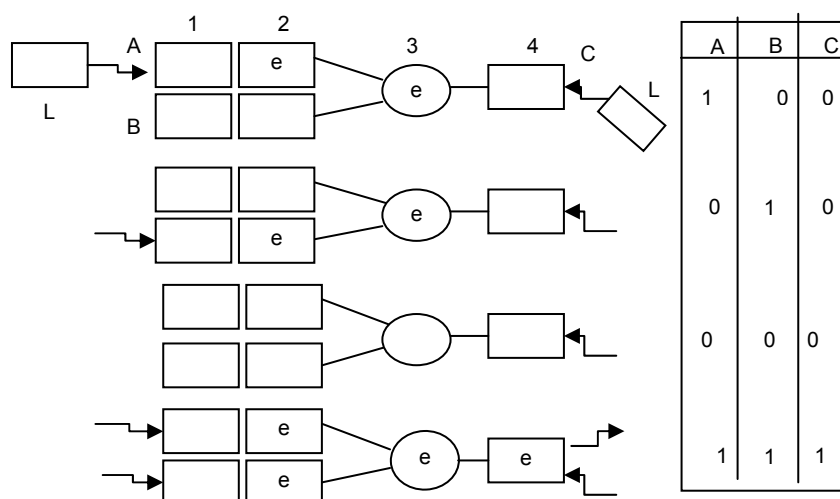


Рис.1. Различные ситуации на входах (А и В) и выходе (С) молекулярного вентиля, а также таблица, иллюстрирующая логическую схему работы вентиля.

Изучено комплексообразование мочевины с неорганическими солями как молекулярные кристаллы. Устойчивость комплексов молекул мочевины объясняется наличием водородной связи между водородом NH_2 групп и кислородом соседних молекул мочевины.

Было также установлено наличие гексагональной структуры мочевины, в которой С-оси располагаются указанные каналы. В эти каналы и внедряются молекулы-гости. Единственная возможность размещения парафина в канале состоит в том, что он укладывается в растянутой форме в просвет канала. Диаметр канала составляет около $5 \text{ \AA}$ и способен, таким образом, включить нормальную парафиновую цепь.

Мочевина включает в себя столько посторонних молекул, что гексагональная плоскость решетки полностью заполняется. При этом между концами углеводородов сохраняется расстояние $2,4 \text{ \AA}$ (вандерваальсовское расстояние). Эти пустые промежутки являются лишь потребителями энергии при образовании соединения, так как на их участке не выделяется теплота присоединения.

Строение комплекса, имеющего в элементарной ячейке 6 молекул мочевины, представлено на рис.2. Молекулы могут сближаться до того расстояния, на котором их электронные сферы будут только соприкасаться, но не проникать друг в друга. Это расстояние, как известно, называется вандерваальсовским расстоянием. Вандерваальсовские радиусы атомов и атомных групп в большинстве случаев больше определены физическими методами.

Таблица 1 Межатомные расстояния

Мочевинно-углеводородные комплексы	
C-O	$1,28 \text{ \AA}$
C-N	$1,33 \text{ \AA}$
$\text{N}_1\text{-N}_1'$	$2,30 \text{ \AA}$
$\text{N}_1\text{-H...O}_2$	$2,93 \text{ \AA}$
$\text{N}_1\text{-H...O}_3$	$3,04 \text{ \AA}$

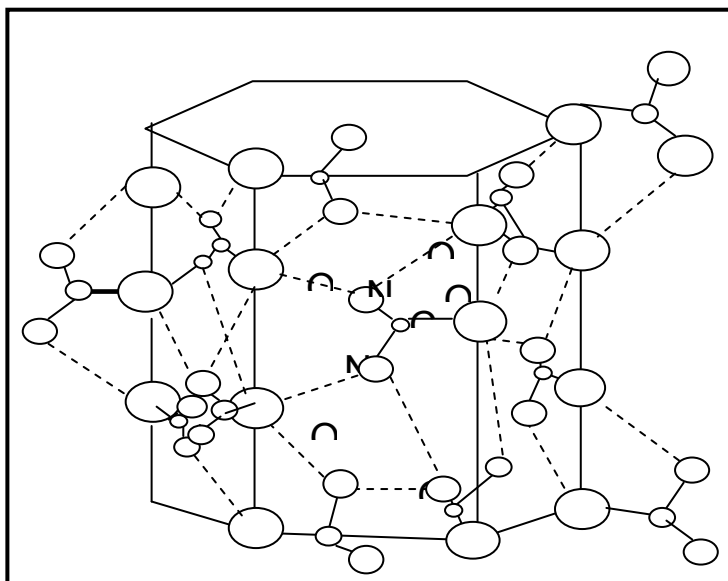


Рис. 2 Направление водородных связей мочевины, Н - углеводородного комплекса или включающая решетку мочевины.

Каждый атом кислорода водородно связан с четырьмя атомами азота и каждый азот – с двумя атомами кислорода. Водородные связи, которые, по существу, компланарны с молекулами мочевины, бывают двух видов. Более короткие связи, обозначенные, $N_1-H \dots O_2$ и $N_1-H \dots O_4$, равны $\sim 2,93 \text{ \AA}$, а более длинные $N_1-H \dots O_3$, и $N_1-H \dots O_5$ равны $3,04 \text{ \AA}$.

Длины связей и межмолекулярные расстояния, включая водородные связи, для комплекса мочевины–углеводород и для тетрагональной мочевины приведены в таблице 1.

Н-связи между водородом NH_2 групп и кислородом соседних молекул мочевины в значительной степени обуславливают устойчивость комплекса. Кроме того, на устойчивость комплекса влияют силы вандерваальсовского взаимодействия молекул и мочевины и углеводорода.

На основании полученных данных для образования соединений типа $MeX_{2.n}CO(NH_2)_2$ инициатором является сама кристаллическая структура мочевины. Установлено, что мочевины, образующая комплексы с неорганическими солями сохраняет устойчивость молекулярных кристаллов.

Литература:

1. Сулайманкулов К. Соединение карбамида с неорганическими солями. Издательство «Илим», Фрунзе, 1971, - 224 с.