

## Модель молекулярного переключателя на основе молекулы пероксида водорода

А.Г. Малащенко<sup>1</sup>, Т.Н. Сакун<sup>2</sup>, П.А. Кондратенко<sup>2</sup>, Ю.М. Лопаткин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

<sup>2</sup> Национальный авиационный университет, пр. Космонавта Комарова, 1, 03680 Киев, Украина

(Получено 18.07.2013; опубликовано online 31.01.2014)

Выявлена существенная зависимость вида потенциальной поверхности молекулы  $H_2O_2$  и высоты барьера при вращении фрагментов молекулы вокруг O–O-связи от величины внешнего электрического поля, вид которой позволяет рассматривать молекулу пероксида водорода в качестве модели электронного переключателя, что может представлять интерес для молекулярной электроники.

В работе показано, что молекула пероксида имеет два хорошо различимых устойчивых состояния с достаточно длительным временем жизни и хорошо управляема для возможного перевода её в любое из двух чётко определяемых состояний системы. Эти свойства молекулы могут быть использованы для моделирования наноэлектронных цепей.

**Ключевые слова:** Молекулярный переключатель, Нанофизика, Потенциальная поверхность, Энергетическая структура, Влияние электрического поля.

PACS numbers: 31.15. – p +, 31.15.Ct +, 33.15.Dj +,  
33.15.Hp +, 33.20.Sn

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач современной нанофизики является создание молекулярных структур, обладающих новыми физическими свойствами, а также поиск структур, которые в результате самоорганизации приобретают необходимые исследователю свойства. При этом уменьшение их размеров может приводить к появлению новых свойств или функций (например, они могут быть перспективными для создания элементов электронных схем таких, как транзисторы, переключатели, ячейки памяти и т.д.) и, как минимум, не должно приводить к потере имеющихся.

В качестве ячейки памяти может использоваться любой тип устройств, обладающий достаточным быстродействием, масштабируемостью и надёжностью для обеспечения работы процессора и других быстрых компонентов компьютера. Эти устройства могут содержать элементы, способные изменять своё сопротивление в зависимости от величины пропущенного через них тока, изменять фазовое состояние вещества с кристаллического на аморфное и обратно, изменять дипольный момент под воздействием температуры и внешнего электрического поля (сегнетоэлектрические ячейки памяти FRAM) и т. д. [1]

Естественно, эти технологии не лишены своих проблем и недостатков. Например, интенсивность выходного сигнала при считывании зависит от заряда конденсатора, который по мере уменьшения размеров конденсатора также уменьшается. В результате ячейки FRAM должны иметь размер не менее 100 нм. Разработчики микросхем активно работают над решением этих проблем [2].

Молекула, которая может существовать в двух или более устойчивых формах, между которыми возможны обратимые переходы при внешнем воздействии – нагревании, освещении, действии химических веществ, магнитном или электрическом воздействии – может выполнять функции молекулярного переключателя. Любое изменение свойств молекулы-переключателя при внешнем воздействии выража-

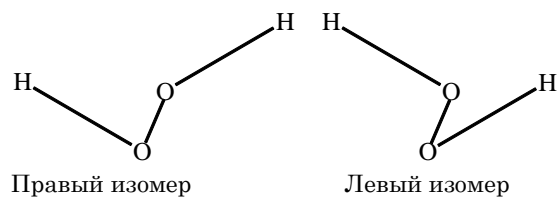
ется в появлении сигнала определённой природы – оптической, электрической и др. [3].

Основная цель исследований в области молекулярной электроники – создание переключателей и транзисторов на основе одной молекулы. Данная работа тоже посвящена этой важной проблеме.

Чтобы обеспечить надёжную работу элемента, управляющее воздействие должно безотказно переводить молекулу в нужное состояние. В связи с этим, необходимо подбирать такие молекулы, которые имеют не менее двух хорошо различимых устойчивых состояний с достаточно длительным временем жизни. Эти молекулы должны быть хорошо управляемыми для возможного перевода их в любое из двух чётко определяемых состояний системы [4].

В данной работе отдаётся предпочтение подходу, связанному с самоорганизацией молекул. Атомы сами "знают", как им удобнее расположиться в молекуле. Наша задача выяснить, при каких условиях, какие образуются конфигурации или конформации молекулы, наиболее благоприятные для выполнения ею задуманной исследователем задачи. Другими словами, мы должны выяснить возможности молекулы, чтобы наилучшим способом их использовать для решения задач молекулярной электроники.

Модельной молекулой для такого класса соединений может выступать перекись водорода, существующая в двух структурных формах:



Для практических целей можно использовать более сложные перекиси, в которых один или оба атома водорода заменены на алкильные, арильные или другие заместители.

## 2. ОБЪЕКТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования является молекула перекиси водорода  $H_2O_2$ . В промышленности перекись водорода в основном получают электрохимическими методами. Пероксид водорода можно получить также воздействием атомарного водорода на кислород. Химические свойства пероксида водорода хорошо известны [5-7]. Однако, многие физические свойства этого соединения изучены недостаточно.

Для проведения исследований мы использовали квантово-химические расчёты (метод AM1 [8]).

Проводя квантово-химические исследования, мы увидели, что при сильном (взрывном, поскольку необходимо преодолеть барьер в 23,69 эВ) сжатии воды также образуются молекулы  $H_2O_2$ . Это вызвано свойством насыщения ковалентных связей [9]. Поэтому при возникновении связи между атомами кислорода двух молекул воды вынуждены удалиться по одному атому водорода от каждой из взаимодействующих молекул  $H_2O$ .

Перекись водорода образуется также при радиационном облучении воды, приводящему к её гомолитической диссоциации ( $H_2O \rightarrow OH + H$ ).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

При встрече двух OH-радикалов возможно образование как синглетного, так и триплетного состояний. Синглетное состояние даст связующую потенциальную поверхность, а триплетное – разрыхляющую (рис. 1).

Пересечение этих двух состояний будет соответствовать энергии диссоциации  $\Delta E$  O–O-связи в молекуле  $H_2O_2$ . Она составляет по нашим расчётам 2,3 эВ (в литературе 2,18 эВ).

Если возбуждение молекулы  $H_2O_2$  релаксирует через  $T_1$ -состояние, то она непременно диссоциирует на два OH-радикала. Следовательно, ультрафиолетовое облучение ( $\lambda = 170 \div 265$  нм) способно вызвать диссоциацию молекулы пероксида водорода.

Сравнение полученных нами результатов с литературными данными приводится в табл. 1.

Следует отметить, что приведённые в табл.1 данные получены для свободной молекулы (газ). Если же молекулу пероксида водорода поместить в воду, параметры молекулы существенно изменятся: длина связи O–H 0,99 Å, O–O – 1,294 Å, угол H–O–O –

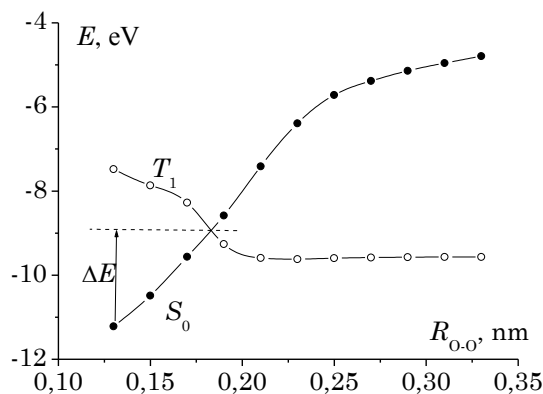


Рис. 1 – Потенциальные поверхности состояний  $S_0$  и  $T_1$  пероксида водорода в зависимости от длины O–O-связи

108,5°, двугранный угол 92,8°, заряды на атоме H + 0,25e, на атоме O – 0,25e.

Итак, в водном окружении двугранный угол существенно уменьшился по сравнению со свободной молекулой. Заряды на атомах заметно выросли. Следовательно, увеличился дипольный момент молекулы.

Такой же эффект наблюдается при помещении свободной молекулы  $H_2O_2$  во внешнее электрическое поле. Итак, взаимодействуя при участии водородных связей, молекулы воды создают в окрестности  $H_2O_2$  локальное электрическое поле, изменяя геометрическую структуру молекулы и зарядовое состояние атомов в молекуле.

Следует отметить, что величина дипольного момента пероксида водорода достигает максимума в оптимальной геометрии молекулы. Изменение длины O–O-связи в любую сторону приводит к уменьшению дипольного момента молекулы. Это положительный фактор, если считывание информации из ячейки памяти производится по величине дипольного момента молекулы.

Мы уже обратили внимание на тот факт, что молекула пероксида водорода имеет две устойчивые конформации – правую и левую. Исследование зависимости энергии связи от величины двугранного угла показало, что обе конформации имеют одну и ту же энергию (рис. 2). Следовательно, при достаточно высокой температуре, когда быстро устанавливается термодинамическое равновесие, вероятность существования двух конформаций одинакова.

Таблица 1 – Физические характеристики молекулы  $H_2O_2$

№	Параметр	Литературные данные	Расчёт AM1
1	Длина O–O, нм	0,149	0,12991
2	Длина H–O, нм	0,097	0,098336
3	Угол HOO	~ 100°	106,072°
4	Двугранный угол	~ 95°	125,49°
5	Энергия связи O–O, кДж/моль	210 214	221
6	Энергия связи H–O, кДж/моль	468	385
7	Полосы поглощения, нм	290-185	264.3 ( $f = 0.0007$ ) 197.6 ( $f = 0.0014$ ) 173.4 ( $f = 0.0287$ )
8	Дипольный момент $\mu, D$	2,1	1.4272

Дипольный момент молекулы всегда направлен по биссектрисе двугранного угла, начиная со средней точки между атомами кислорода.

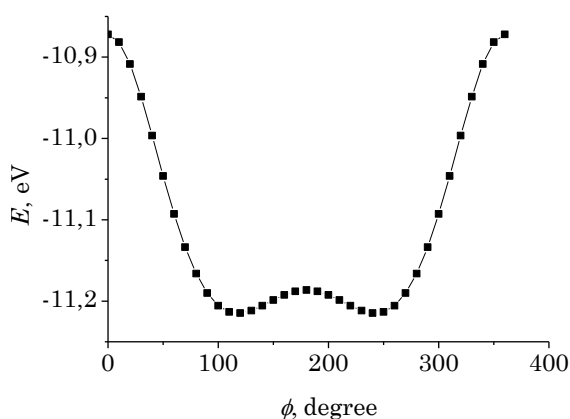


Рис. 2 – Зависимость энергии связи в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  от величины двугранного угла

Величина барьера между двумя конформациями в  $\text{H}_2\text{O}_2$  маленькая, но она может быть существенной для алкил- или арилпероксидов.

Теперь рассмотрим влияние внешнего электрического поля на форму потенциальной поверхности при вращении одного фрагмента вокруг оси  $\text{O}-\text{O}$ . Направим внешнее электрическое поле параллельно направлению дипольного момента молекулы. При этом на величину собственного дипольного момента накладывается наведённый диполь поляризации молекулы. Как следствие, форма потенциальной поверхности существенно деформируется (рис. 3).

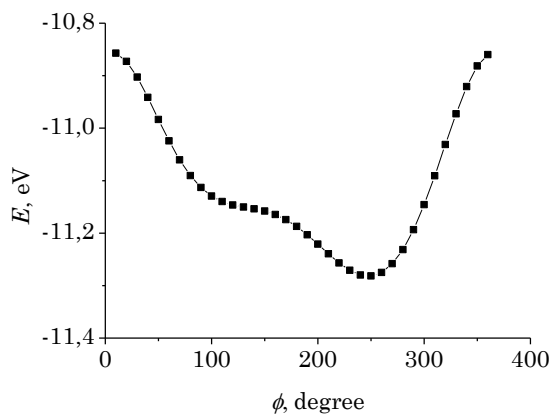


Рис. 3 – Зависимость энергии связи в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  от величины двугранного угла в присутствии внешнего электрического поля  $E = 0,005$  а.е.

Потенциальная яма для одной конформации оказывается достаточно глубокой, чтобы все молеку-

лы имели одинаково ориентированные дипольные моменты.

При наложении поля противоположной полярности первая яма станет глубокой, а вторая мелкой. При этом поменяется и конформация молекулы (левая на правую и наоборот). Следовательно, можно записывать информацию и считывать ее как по направлению дипольных моментов молекул, так и по направлению закручивания конформации.

Если для этих же целей использовать несимметричные замещённые пероксиды с закреплёнными на электродах заместителями, тогда внешнее электрическое поле следует прикладывать перпендикулярно связи закреплённого заместителя с атомом кислорода. Такое направление поля позволит изменять конформацию и направление дипольного момента молекулы, хотя результирующий дипольный момент будет меньшим, чем в описанном выше случае с молекулой перекиси водорода.

#### 4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведённых исследований:

- показано, что поглощение молекулой пероксида водорода ультрафиолетового излучения обеспечит диссоциацию молекулы на два  $\text{OH}$ -радикала с высоким квантовым выходом, поскольку нижнее триплетное состояние молекулы является диссоциативным;

- показано, что молекула пероксида имеет два хорошо различимых устойчивых состояния с достаточно длительным временем жизни и хорошо управляема для возможного перевода её в любое из двух чётко определяемых состояний системы; эти свойства молекулы позволяют её рассматривать как модель молекулярного переключателя, весьма простого и малых размеров, и использовать для моделирования наноэлектронных цепей;

- определена энергия активации конформационного перехода молекулы (0,3 ккал/моль) в отсутствие внешнего электрического поля;

- выявлена существенная зависимость вида потенциальной поверхности молекулы и высоты барьера от величины электрического поля, вид которой позволяет рассматривать молекулу пероксида водорода в качестве модели электронного переключателя, что может представлять интерес для молекулярной электроники;

- показано, что известная нестабильность пероксида водорода в присутствии катализаторов обусловлена образованием комплексов, включающих две молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и катализатор, в котором обеспечивается обмен атомами водорода между молекулами с образованием нестабильной молекулы  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ .

Время реакции предложенной ячейки памяти на внешнее воздействие будет определяться временем разворота фрагментов молекулы (т.е.  $\sim 10^{-12}$  с).

## The Model of the Molecular Switch Based on a Molecule of Hydrogen Peroxide

A.G. Malashenko<sup>1</sup>, T.N. Sakun<sup>2</sup>, P.A. Kondratenko<sup>2</sup>, Yu.M. Lopatkin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine*

<sup>2</sup> *National Aviation University, 1, Cosmonaut Komarov prosp., 03680 Kiev, Ukraine*

It was identified the essential dependence of the potential surface shape of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecule and the barrier height during rotation of the molecule fragments around the O–O-bond on the external electric field. Its form allows to consider the hydrogen peroxide molecule as a model of the electronic switch which may be of interest to molecular electronics.

It is shown that the peroxide molecule has two well-defined steady states with a sufficiently long lifetime and it is well managed for a possible transference to either of the two well-defined states of the system. These properties of molecules can be used for the modeling of nanoelectronic circuitry.

**Keywords:** Molecular switch, Nanophysics, Potential surface, Energy structure, Influence of electric field.

## Модель молекулярного перемикача на основі молекули пероксиду водню

А.Г. Малащенко<sup>1</sup>, Т.М. Сакун<sup>2</sup>, П.А. Кондратенко<sup>2</sup>, Ю.М. Лопаткін<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна*

<sup>2</sup> *Національний авіаційний університет, пр. Космонавта Комарова, 1, 03680 Київ, Україна*

Виявлена суттєва залежність вигляду потенціальної поверхні молекули H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і висоти бар'єру при обертанні фрагментів молекули навколо O–O-зв'язку від величини зовнішнього електричного поля, вигляд якої дозволяє розглядати молекулу пероксиду водню як модель електронного перемикача, що може становити інтерес для молекулярної електроніки.

У роботі показано, що молекула пероксиду має два добре помітних стійких стани з досить тривалим часом життя і добре керована для можливого переведення її в будь-який з двох чітко визначених станів системи. Ці властивості молекули можуть бути використані для моделювання наноелектронних ланцюгів.

**Ключові слова:** Молекулярний перемикач, Нанofізика, Потенціальна поверхня, Енергетична структура, Вплив електричного поля.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Всё о Hi-Tech. Типы оперативной памяти, [http://all-ht.ru/inf/pc/mem\\_ozu.html](http://all-ht.ru/inf/pc/mem_ozu.html) [Электронный ресурс].
2. В. Шурьгина, *Электроника НТБ* №6, 36 (2008).
3. Словари и энциклопедии на Академике, <http://dic.academic.ru/dic.nsf/nanotechnology/69/молекулярный> [Электронный ресурс].
4. A. Prasanna de Silva, D.B. Fox, T.S. Moody, S.M. Weir, *Trends in Biotechnol.* **19**, 29 (2001).
5. Н.С. Ахметов, *Общая и неорганическая химия* (Москва: Высшая школа, 2001).
6. *Химия и технология перекиси водорода* (Ред. Г.А. Серышева) (Л.: Химия, 1984).
7. *The chemistry of peroxides* (Ed. S. Patai) (Wiley: New York: 1983).
8. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
9. П.О. Кондратенко, *Фотохімічна дія світла* (К.: ВПЦ «Київський університет»: 2005).