

MOLEKULÁRIS SZINTŰ ESZKÖZÖK SZEREPE NAPJAINKBAN

Csehi András, Halász Gábor

Debreceni Egyetem, Információ Technológia Tanszék

Vibók Ágnes

Debreceni Egyetem, Elméleti Fizikai Tanszék

Köztudott, hogy a molekulák pozitív töltésű nehéz atommagokból és a magok terében mozgó könnyű elektronokból épülnek fel. Az alapvető kölcsönhatások közül az elektromágneses kölcsönhatás játszik domináns szerepet belső szerkezeti felépítésükben. Míg az elektronok elemi részecskék, az atommagot alkotó protonok és neutronok további alkotórészekre bonthatók. Ezen szubatomi részecskék világa már az atommag- és részecskefizika tárgykörébe tartozik, ahol az elektromágneses kölcsönhatás helyett a gyenge és erős kölcsönhatások dominálnak. A molekulák világából a nagyobb mérettartományok felé kilépve pedig az tapasztalható, hogy a klasszikus fizika törvényszerűségei kezdenek érvényesülni, az elektromágneses kölcsönhatás mellett a gravitáció jelentősége egyre nő.

Sok molekulából álló rendszerek vizsgálatok (például oldatok) a klasszikus fizikai leírás még nagyon jó közelítésnek bizonyul, azonban ha a moleku-

lák belső szerkezetére vagyunk kíváncsiak, a megfelelő pontosság érdekében elengedhetetlen a kvantummechanikai megközelítés. Az elektronok és magok mérettartományában olyan effektusok lépnek fel, amelyek a klasszikus fizika eszköztárával értelmezhetetlenek.

A kvantummechanika 1925-ös megszületését követően robbanásszerű változások következtek az atomi részek fizikájában. Kiderült, hogy a kötött stacionárius kvantumrendszerek csak jól meghatározott állapotokban létezhetnek, diszkrét energiaspektrummal rendelkeznek, amelyek a rendszert jellemző időtől független Schrödinger-egyenlet megoldásával kaphatók meg. Néhány egyszerű esettől eltekintve (így a molekulák esetében is) a Schrödinger-egyenlet analitikusan nem oldható meg. Az elmúlt két évtized ugrásszerű számítástechnikai fejlődése következtében azonban már viszonylag nagy rendszerek numerikus megoldása is hatékonyan kivitelezhetővé vált.

Az elméleti leírás eszköztárának bővülésével párhuzamosan a kísérleti apparátus is óriási fejlődésen ment keresztül, elegendő ha csak a spektroszkópiai módszerek kifinomulására és a lézerek fejlődésére gondolunk. A molekulákban lejátszódó magdinamikai folyamatok szabályozásáért és monitorozásáért *Ab-*

A 2013. évi Magyar Fizikus Vándorgyűlésen elhangzott előadás írott változata.

Az írás a TÁMOP-4.2.2.C-11/1/KONV-2012-0001 projekt keretében valósult meg az Európai Unió és az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával.

med Zewail 1999-ben Nobel-díjat kapott (pumpapróba-kísérlet kidolgozása). A molekulán belüli elektronok dinamikájának megfigyelése pedig az attoszekundumos lézerek megjelenésével válik lehetővé.

Napjainkra tehát mind az elméleti, mind pedig a kísérleti eszközök eljutottak arra a szintre, hogy a molekulák szabályozott deformációja, orientációja, dinamikai viselkedése szimulálhatóvá és kivitelezhetővé vált, mintegy teret nyitva ezzel a molekuláris szintű eszközök fejlődésének.

Elméleti háttér

A molekulák elméleti kvantummechanikai vizsgálata az 1927-ben kidolgozott Born–Oppenheimer (BO) közelítésen alapul [1]. A közelítés lényege a következő: mivel az atommagok tömege 3–4 nagyságrenddel nagyobb az elektronokénál, ezért a magok sokkal lassabban mozognak az elektronoknál, így a két részecskerendszer mozgása szétválasztható. Ez annyit jelent, hogy a teljes rendszer (magok + elektronok) stacionárius Schrödinger-egyenlete szeparálható, külön az elektronrendszer és külön a magrendszer Schrödinger-egyenletére. Belátható, hogy az elektron Schrödinger-egyenlet sajátenergiái játszik a potenciális energia szerepét a magok Schrödinger-egyenletében.

A BO közelítés keretében tehát megoldjuk az elektron Schrödinger-egyenletet a magok sok-sok rögzített elrendeződése esetén és a kapott sajátenergiákat az adott geometriai pontokhoz rendeljük. Ezáltal a magkoordináták számával megegyező dimenziójú potenciálisenergia-felületeket kapunk a magkoordináták függvényeként (az alapállapot és a kívánt számú gerjesztett állapot felületeit). Mivel ezek a felületek szerepelnek potenciális energiaként a magok Schrödinger-egyenletében, a magok dinamikájának vizsgálata során rajtuk történik a maghullámfüggvények időbeni propagálása (fontos megjegyezni, hogy a magok dinamikájának kvantumos leírása elkerülhetetlen, kváziklasszikus módszerek nem adnak pontos választ, hiszen az alább részletezendő molekuláris kapcsolók elektronállapotainak kereszteződése erős kvantummechanikai effektust eredményez a rendszerben).

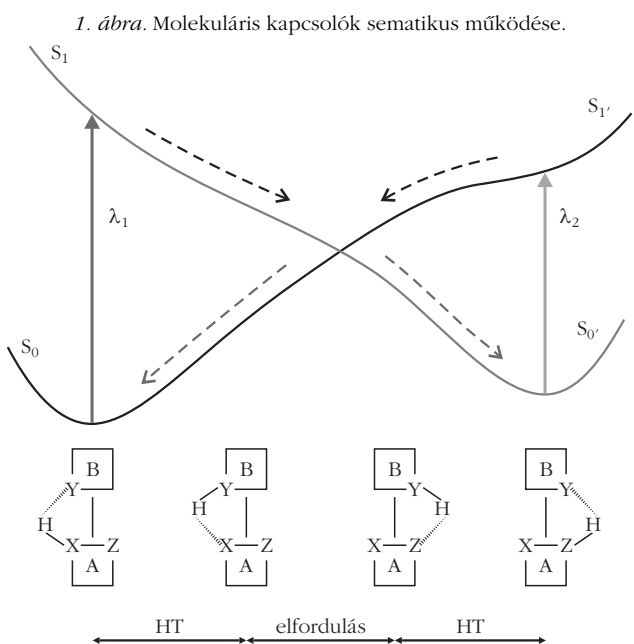
A szimulációk során két fő kihívással kell megbirkózni: (i) Az atommagok dinamikája nagyon érzékeny az imént említett potenciális energiafelületek minőségére, ezért az elérhető legpontosabb elektronenergiákat kell meghatároznunk nagy számú geometriai elrendeződéshez. Ezek számításához ma már számos kvantumkémiai programcsomag áll rendelkezésünkre (MOLPRO [2], TURBOMOLE [3], GAUSSIAN [4] stb.). (ii) Nehézséget okoz, hogy sokatomos rendszerekben a szabadsági fokok nagy száma miatt a hullámfüggvény integrálása túlságosan időigényes. A magdinamika meglehetősen pontos leírását adja a Heidelbergi Egyetemen kifejlesztett és széleskörben alkalmazott MCTDH (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree) módszer [5], amely akár 25–30 szabadsági fokkal rendelkező rendszerek leírására is alkalmas egyszerre több, csatolt

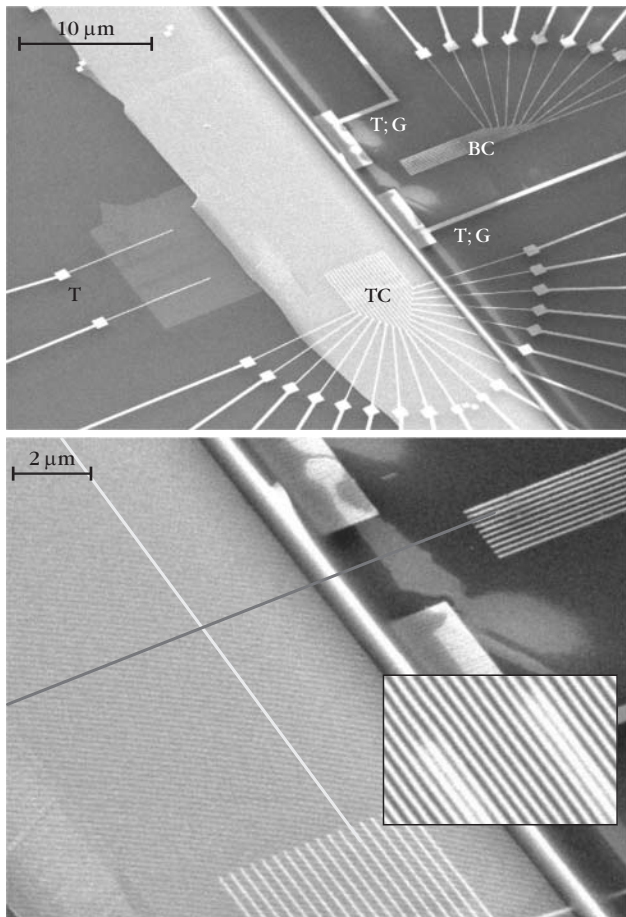
(egymást keresztező) energiafelületen. Ennél nagyobb rendszerek (óriásmolekulák vagy környezetbe ágyazott kisebb molekulák) dinamikai leírása is megvalósítható a 2005-ben kidolgozott három effektív módus módszer [6] segítségével, amely a jellemző releváns szabadsági fokok mellett három effektív szabadsági fokkal veszi figyelembe a rendszer többi részét.

Molekuláris eszközök

A legegyszerűbb molekuláris eszköz egy olyan molekula, amely két stabil izomerrel rendelkezik és ezen stabil állapotok között szabályozott módon valamilyen külső hatással (lézerfényvel történő besugárzás, elektromosság alkalmazása stb.) oda-vissza billenthető. Az ilyen tulajdonságú rendszereket molekuláris kapcsolóknak nevezzük [7]. A bistabilitás mellett fontos elvárás még a kapcsoló molekulákkal szemben, hogy többszöri besugárzás (kapcsolás) hatására se disszociáljanak. Működésüket sematikusan az 1. ábra mutatja be [8]: a bal oldali izomert λ_1 hullámhosszú lézerrel megvilágítva a rendszer alapállapotból gerjesztett állapotba kerül, majd pedig a gerjesztett állapot energiefelületén az ott jelen lévő gradiensviszonyoknak megfelelően elindul a hullámcsomag vándorlása, miközben a molekula geometriája ennek megfelelően deformálódik. Jelen példában kezdetben egy hidrogénatom vándorol az A molekularész X atomjától a B molekularész Y atomjához, miközben a rendszer hullámcsomagja elindul a lejtőn lefelé. Az A és B rész 180 fokos elfordulása után egy újabb hidrogéntranszferrel (HT) a hidrogénatom visszakerül az A-ra, de már annak Z atomjához kötődve.

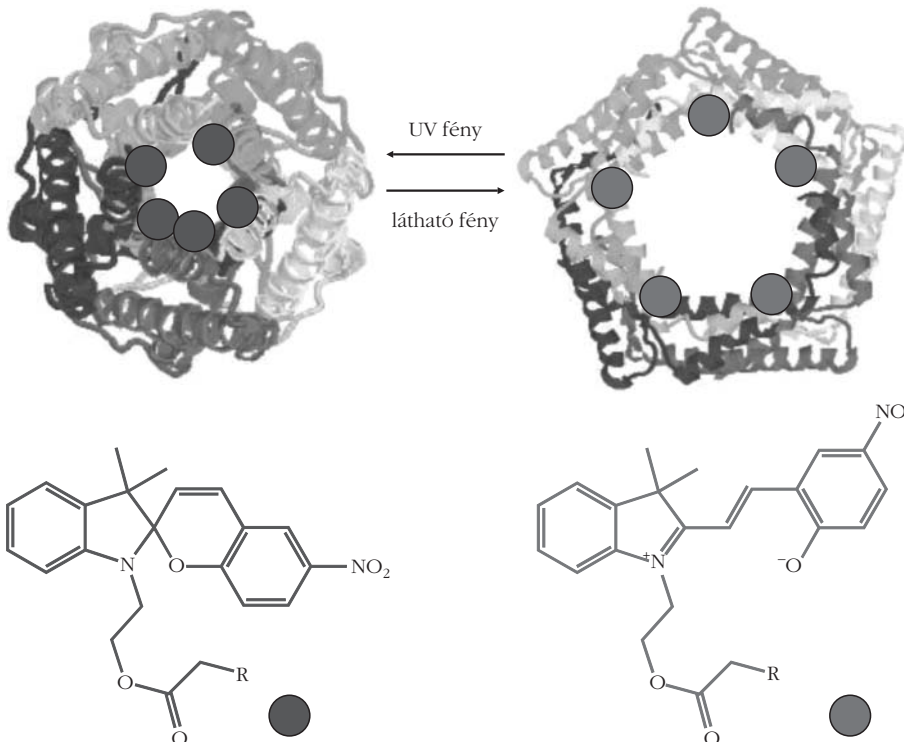
Látható, hogy az alap- és gerjesztett állapotok energiaprofiljainak kiemelt szerepe van a kapcsolási folyamatban: (i) Követelmény, hogy S_0 és S_1 keresztezzék egymást A és B közel merőleges elfordulása esetén.





2. ábra. 160 kbit tárolására alkalmas molekuláris áramkör (*Nature* 445 (2007) 414).

3. ábra. Molekuláris szelep alapelve (*Nature Nanotechnology* 1 (2006) 25).



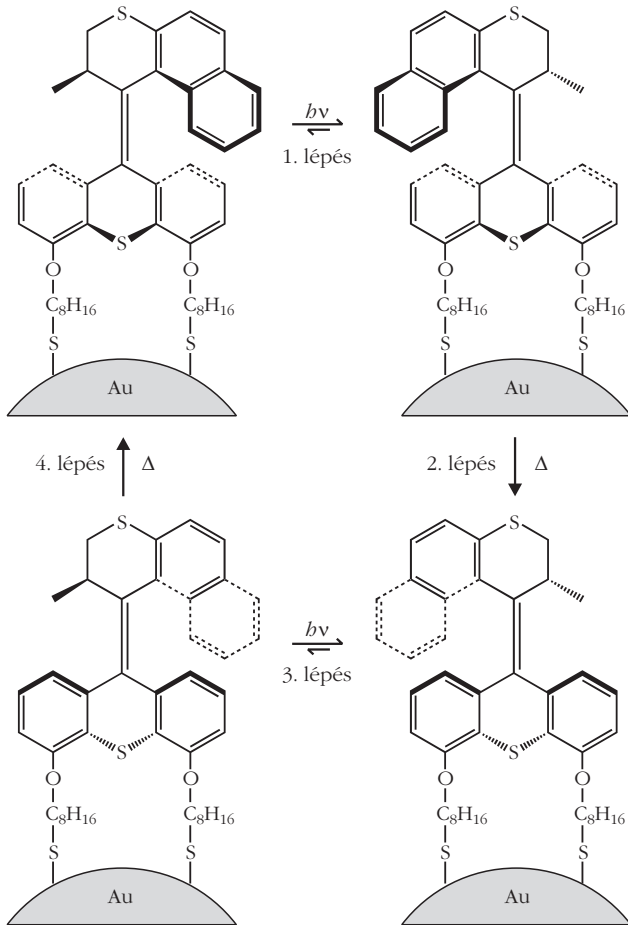
(ii) S_1 -nek a keresztezés pontjában minimuma kell, hogy legyen. A fordított irányú kapcsolás λ_2 hullámhosszú lézerrel valósítható meg ($\lambda_1 \neq \lambda_2$). A kereszteződés nagyon fontos szerepet tölt be, hiszen sugárzásmentes legerjesztődést, ezáltal pedig gyors (femtosekundumos) kapcsolást tesz lehetővé. Ennek megfelelően az elméleti vizsgálatok során ilyen keresztezési pontok (valójában multi-dimenziós felületek kereszteződése) keresése kiemelt fontosságú és nagy kihívást jelent.

A molekuláris kapcsolók fenti jellemzőik alapján kétállapotú tárolókként lehetőséget biztosítanak elemi bitek és ezáltal információ tárolására molekuláris szinten. Ilyen irányú elméleti elektronszerkezeti vizsgálatokat végzett *A. L. Sobolewski* a közelmúltban [9, 10, 11], illetve csoportunk is a Debreceni Egyetemen [8, 12], amelynek eredményeképpen számos kinolinszármarék kapcsoló tulajdonságára derült fény.

Green és munkatársai kimagasló kísérleti eredményeket értek el a molekuláris szintű információátvitel területén [13]. 2006-ban sikeresen előállítottak egy 160 kbit információ rögzítésére alkalmas eszközt, amelynek pásztázó elektronmikroszkópos képe a 2. ábrán látható. Kiderült, hogy a leghatékonyabb elrendezést az egymásra merőleges, nagyon sűrűn elhelyezett nanovezetékekből álló tömbök jelentik. Ezáltal kialakítható egy olyan molekuláris áramkör, amelynek minden egyes csomópontjában egy – elektromos árammal kapcsolható – molekula van elhelyezve (esetükben ez a bistabil [2]rotaxane rendszer volt). Szilícium, titán és platina nanovezetékeket használva 10^{11} bit/cm² sűrűséget sikerült előállítaniuk, amely a szerzők számításai szerint megegyezik a 2020-ra várható DRAM-ok bitsűrűségével.

Áramkörük ugyan nem volt teljesen hibamentes, azonban a használható csomópontokban sikerült többszöri beírást és kiolvasást megvalósítaniuk. Az elért sűrűség makroszkálára történő kiterjesztése jelentheti majd az elkövetkező évek egyik nagy kihívását.

A molekuláris szintű eszközök kutatásának egy másik jelentős és talán legismertebb képviselője *Ben L. Feringa*. A Gröningeni Egyetem professzorának vezetésével kimagasló eredmények születtek a molekuláris nanotechnológia, molekuláris elektronika és a kontrollált molekuláris dinamika területén. 1991-ben publikáltak elsőként olyan molekuláris kapcsolóról, amelyben a kiralitás fény segítségével változtatható. Később kiderült, hogy ez a rendszer szabályozott körülmények között



4. ábra. Molekuláris motor arany felületen (*Annu. Rev. Phys. Chem.* 60 (2009) 407).

képes kétirányú forgómozgás végzésére, valamint elemi információtárolásra is alkalmas.

Feringa és munkatársai elsőként állítottak elő fényvel vezérelhető molekuláris motorokat, majd pedig ezeket továbbfejlesztve mikrométeres tartományba eső objektumok szabályozható forgatását is megvalósították. A Philips céggel együttműködve jelentős fejlesztéseket végeztek a folyadékkristályos kijelzők és optoelektronikai eszközök területén, felhasználva azt a tényt, hogy optikai anyagok törésmutatója külső hatásra szintén változtatható. A folyadékkristályok orientációjának módosításával hangolható a törésmutató, ezáltal pedig az optikai jel alakja, ami az optikai adatfeldolgozás optimalizálását teszi lehetővé.

A BioMaDe csoport segítségével (ami egy olyan nanotechnológia vállalat, amely a tudományos alap-kutatás ipari innovációját segíti) egy olyan fehérjeláncból felépülő molekuláris szelepet szintetizáltak, amely elektromágneses sugárzás vagy pH-változás hatására működtethető. Mint azt a 3. ábra mutatja, a szelep nyitása látható fényvel, zárása pedig ultraibolya-sugárzással történik. A fehérjeláncba spiropirán kapcsoló molekulákat ágyaztak be (sötétebb és világosabb szürke korongok), amelyek UV-sugárzás hatására átalakulnak az elektromosan töltött formából (világos szürke) semleges hidrofób formába (sötét szürke). A hidrofobicitásban bekövetkező változás a

fehérjelánc bezárulását eredményezi. Látható fényvel a folyamat megfordítható, a szelep kinyílik.

A molekuláris szelepek kiemelt szerepet kapnak az élő szervezet transzportfolyamatainak szabályozásában. A sejtek falába építve őket külsőleg szabályozható a be-, illetve kiáramló anyag mennyisége, lehetőség nyitva ezáltal az orvostudomány számára a gyógyszerek felszívódásának irányításában.

A 4. ábra egy aranyfelülethez kapcsolt molekuláris motor egyszerűsített működési sémáját mutatja be.

Maga a motor lényegében egy alkil-tiol lábakkal arany nanorészecskéhez rögzített alkén vegyület. A kettős rögzítésnek köszönhetően az alkén molekula alsó állórésze fixen tartható, amíg a felső rotorrész a forgómozgást végzi. Az álló- és forgórészt egy kettős szénkötés kapcsolja össze.

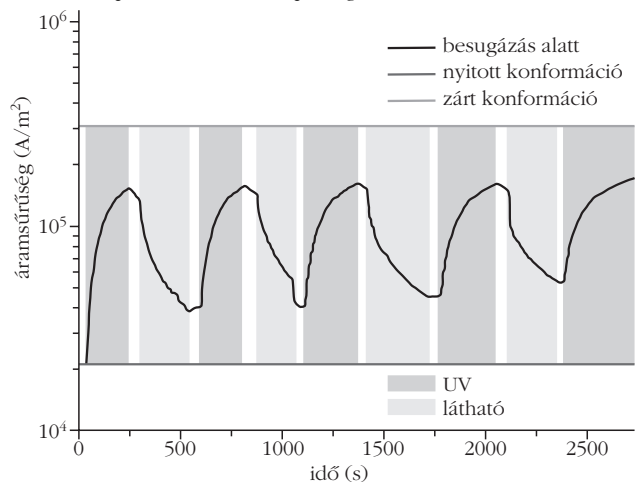
A forgási folyamat négy fő lépésből áll, két cisz-transz izomerizációból (1. és 3. lépés), illetve az őket követő termikusan gerjesztett konformációs változásokból (2. és 4. lépés). Ez utóbbiak fontos szerepet játszanak a rendszer visszafordulásának megakadályozásában. Az imént leírt folyamatot Feringa egy 2005-ös munkájában közölte először [14], amelyben NMR spektroszkópiai vizsgálatokkal sikerült bizonyítani, hogy a fenti rendszer több egymást követő teljes fordulat végzésére képes.

A molekuláris eszközök utolsó alkalmazása – amiről említést szeretnénk tenni – az elektromos vezetőképesség kapcsolhatósága. 2008-ban *Kronemeijer* és társai készítettek egy molekuláris áramkört, amelyben diáril-etén molekulák konformációjának kapcsolásával változtatni tudták a körben folyó áram sűrűségét (5. ábra). Ez az alkalmazási lehetőség alapvető fontosságú a molekuláris áramkörök, illetve a magasabb szintű eszközök fejlesztésében.

Összegzés

A tudomány és technika mára elérte azt a szintet, hogy számos, a hétköznapijainkban nélkülözhetetlené vált eszköz, mint például áramkörök, információtá-

5. ábra. Kapcsolható vezetőképesség (*Adv. Mater.* 20 (2008) 1467).



rolók stb. már a molekulák mérettartományában is megvalósultak. Ezen miniatürizálási folyamatnak kétségkívül jelentős szerepe lesz a jövőben, kiemelten az informatikában, ahol az adattárolási sűrűség csakis a mikrovilág felé haladva növelhető.

Irodalom

1. M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84 (1927) 457.
2. H. J. Werner et al.: *MOLPRO, a Package of ab initio Programs.* (<http://www.molpro.net>)
3. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989). 165
4. M. J. Frisch et al., *Gaussian Dev. Version, Revision H.01* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
5. H. D. Meyer, U. Manthe, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990) 73.
6. L. S. Cederbaum, E. Gindensperger, I. Burghardt, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 113003.
7. B. L. Feringa: *Molecular Switches.* Wiley-VCH, 2001.
8. A. Csehi, L. Illés, G. J. Halász, Á. Vibók, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 18048.
9. A. L. Sobolewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1243.
10. L. Lapinski, M. J. Nowak, J. Nowacki, M. F. Rode, A. L. Sobolewski, *Chem. Phys. Chem.* 10 (2009) 2290.
11. M. F. Rode, A. L. Sobolewski, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 11879.
12. A. Csehi, C. Woywod, G. J. Halász, Á. Vibók, *Cent. Eur. J. Phys.* 11 (2013) 1141.
13. J. E. Green et al., *Nature* 445 (2007) 414.
14. R. A. van Delden et al., *Nature* 437 (2005) 1337.