

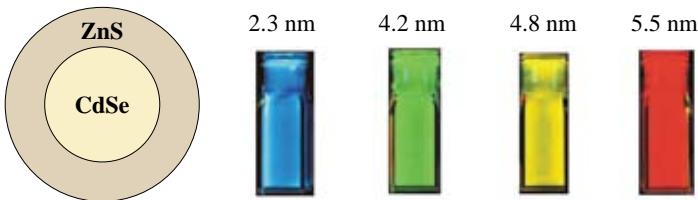
כימיה וננוטכנולוגיה: אלקטרוניקה מולקולרית

מאת פרופ' אברהם ניצן



התלויים בתכונות החומר ברמה המולקולרית, היא אחד המרכיבים החשובים של מדע זה [2]. יסודה של ההבטחה הגלומה במחקר זה הוא בעובדה שמולקולות הן מרכיבי

המבנה של הטבע, ותכנון התקנים ברמה מולקולרית הולך למעשה בעקבות התפתחותן של מערכות חיות. יכולתם של עלים לקלוט אנרגייה, יכולת ההתכווצות של שרירים, יכולת אגירת האנרגייה של שומנים ויכולת החשיבה של המוח – הן כולן דוגמאות לפעילות הטבע ברמה המולקולרית ומקור השראה למאמצינו בתחום האלקטרוניקה המולקולרית.



תמונה 1: צבעם של חלקיקי "core-shell", המורכבים מסלניד הקדמיום עם מעטפת של אבץ גפרי תלוי בגודלם. גודל החלקיקים נופל בתחום שבין 2.3 ל-5.5 ננומטרים [1].

המחקר הטכנולוגי בתחום האלקטרוניקה המולקולרית מתרכז כיום בגלאים (sensors), שילוב גלאים עם קוצבים רפואיים, מסכי תצוגות (displays), חומרים "חכמים" שאופן תגובתם תלוי בגירוי שהם מקבלים, מנועים מולקולריים, התקנים לוגיים והתקני זיכרון, טרנזיסטורים מולקולריים ומערכות מולקולריות לתמסורת אנרגייה. האלקטרוניקה המולקולרית מבקשת לבנות התקנים כאלה במערכות המבוססות על מולקולה אחת או על מערכים מולקולריים (molecular arrays), כהתקנים בודדים או כחלק מרשת.

תקציר

מאמר זה הוא סקירה של המחקר בתחום הננו, שבה יודגש תחום האלקטרוניקה המולקולרית. הפוטנציאל הטמון בשימוש במולקולות כרכיבים חשמליים היה המניע למחקר אינטנסיבי – הן ניסיוני והן תאורטי – בתחום זה, מחקר שהוליד הבנות חדשות ברמה הבסיסית. מאמר זה עוסק בשאלות הבסיסיות האלה: מהי המוליכות החשמלית של מולקולה ומהם הגורמים המשפיעים עליה? כיצד מולקולה מוליכת זרם חשמלי מגיבה לקרינת אור ובאיזו מידה היא מתחממת? איזו מולקולה יכולה לשמש מוליך ובאילו תנאים תתפקד מולקולה כמבודד? תשובות לשאלות כאלה מאפשרות למצוא דרכים לשלוט בתכונות של מגעים מולקולריים – תנאי הכרחי לפיתוח התקנים מולקולריים בעלי ערך טכנולוגי.

הקדמה

רבים העוסקים במחקר הכימיה מוצאים את עצמם לפתע במרכזה של פעילות במחקר הננו, ואין הדבר מפתיע, שהרי "ננו" הוא סדר הגודל של מולקולה, וכימיה הרי היא מדע המולקולות. מבחינה זו כל מדעני הכימיה חוקרים ומלמדים "ננו". אולם המונח "מדע ננו" כפי שהשתרש בשנים האחרונות צר יותר ומתרכז בתופעות שבהן גודל מערכת משפיע באופן איכותי על תכונותיה (דוגמה בולטת לכך מוצגת בתמונה 1, המראה מערכות של חלקיקים קולואידיים, במקרה זה חלקיקים בעלי מבנה "תוך-מעטפת" ["core-shell"] שצבעם נגזר מגודל החלקיקים (בלבד), ועיקרו אינו מסתכם רק בגודל המערכת הנחקרת אלא בחיבור שבינה ובין העולם המקרוסקופי. השאיפה לשליטה בתהליכים שבהם חומר, אנרגייה ואינפורמציה עוברים מרמת הננו לרמה שבה אנו מתפקדים היא לבו של תחום המחקר המוכר היום כמדע הננו. האלקטרוניקה המולקולרית, העוסקת בהתנהגות האלקטרונית וכן בהתקנים ושימושים הנגזרים ממנה,

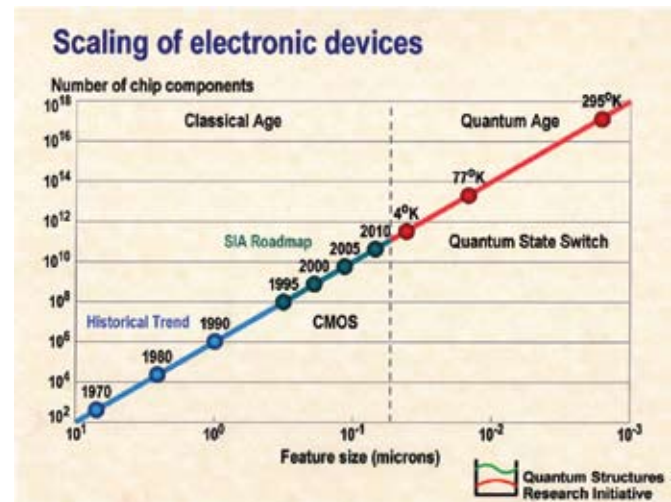


לצפות שמבנה המערכת יקבע במידה רבה את תכונותיה של המערכת ואת השימוש שנוכל לעשות בה.

מדע וטכנולוגיה של מגעים מולקולריים

הפוטנציאל הטכנולוגי הטמון בשימוש במולקולות כרכיבים חשמליים הוא מניע חשוב ביותר למחקר זה, אולם העבודה האינטנסיבית בתחום העלתה שאלות בסיסיות הקשורות להתנהגותן של מערכות מולקולריות בתנאים רחוקים משיווי משקל. מאמר זה, המבוסס על מאמר שכתבתי בעבר [2-3] עם פרופ' מרק רטנר מאוניברסיטת נורת'ווסטרן בארצות הברית, עוסק בשאלות הבסיסיות האלו: מהי המוליכות החשמלית של מולקולה ומהם הגורמים המשפיעים עליה? כיצד מולקולה מוליכת זרם חשמלי מגיבה לקרינת אור ובאיזו מידה היא מתחממת? איזו מולקולה יכולה לשמש מוליך ובאילו תנאים תתפקד מולקולה כמבודד? תשובות לשאלות כאלה מאפשרות למצוא דרכים לשלוט בתכונות של מגעים מולקולריים – תנאי הכרחי לפיתוח התקנים מולקולריים בעלי ערך טכנולוגי (תמונה 3 מדגימה את הקשר בין צרכים טכנולוגיים לשאלות הבסיסיות האלה). השלב הראשון בכל פיתוח טכנולוגי הוא בניית מערכת בעלת תכונות רצויות. יציבות המערכת שנבנתה, האפשרות לאפיין אותה מבחינת מבנה והרכב, וכמובן תכונות ההולכה שלה והיכולת לשלוט בהן הם מאפיינים שחשיבותם הטכנולוגית ברורה, אולם השאלות שביסודם של מאפיינים אלה הן מתחום המדע הבסיסי: תפקודו של מגע מולקולרי נגזר בעיקר מתכונות ההולכה שלו, כלומר הצורה שבה הזרם העובר דרכו תלוי במתח החשמלי שבין קצותיו. השאלה כיצד תכונות המולקולה (ושל הקשר בין המולקולה לעולם המקרוסקופי) קובעות את תכונות ההולכה של ההתקן שהיא חלק ממנו היא השאלה הבסיסית המרכזית בתחום המחקר הזה. יציבותו של מגע הולכה מולקולרי נקבעת במידה רבה על ידי מידת החימום שאליה מגיעה המולקולה כאשר עובר דרכה זרם אלקטרוני, וזו נקבעת על ידי המאזן בין העברת אנרגייה אלקטרונית לתנודות של גרעיני האטומים במולקולה (התחממות) מחד ובין הולכת חום מהמולקולה אל סביבתה (התקררות) מאידך. חימום והולכת חום הם תכונות

נוסף על היתרון המתבקש מעבודה בסקלת הגדלים של הטבע, האלקטרוניקה המולקולרית זוכה לעניין רב בגלל ההתקדמות הרבה באמצעי המחשוב ובדרישותיו. תופעה שצפה לראשונה מור (Moore), ומכונה כיום "חוק מור", היא שמספר הטרנזיסטורים שאפשר לצופף על שטח נתון של שבב סיליקון הוכפל בשלושים השנים האחרונות כל 18 חודשים (תמונה 2). ברור שבכל טכנולוגיה נתונה תופעה כזו לא תוכל להימשך ללא הגבלה. מעגלים אלקטרוניים שבהם מולקולות בגודל 1 nm יחליפו טרנזיסטורים קונבנציונליים גדולים בהרבה, יכולים להרחיק עד מאוד את המועד שבו ההתפתחות הטכנולוגית בכיוון זה תאולץ להיעצר בגלל מגבלות פנימיות של המערכת.

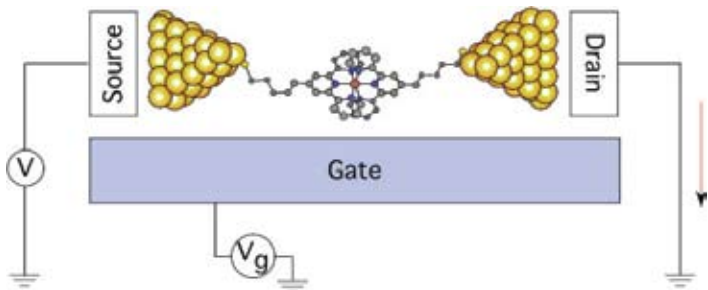


תמונה 2: התפתחות מחקר הננו. השינוי בצפיפות הטרנזיסטורים על שבב סיליקון (חוק Moore).

בעיה מרכזית ראשונה בדרך ליצירתם של התקנים ננו-אלקטרוניים מולקולריים היא בנייתם. לא אעסוק כאן בנושא חשוב זה, אך אזכיר שכימיה סינתטית היא אחד העיסוקים העיקריים של הכימיה, ובמרוצת הדורות אכן הצליחה ליצור כל דבר – החל מצבע הארגמן וכלה בגומי סינתטי, מניילון ועד ויאגרה. הבעיות הקשות בהכנת מבנים המתבססים על תכונותיהן של מולקולות יחידות אינן בהכנת המולקולה אלא בשליטה במבנה כולו, שבו המולקולה מקשרת בין חלקים אחרים של המערכת. הגיוני

זרם? המצאת מיקרוסקופ המנהור האלקטרוני (1983) על ידי Binnig ו-Rohrer ממעבדות IBM שבציריך היא ללא ספק האירוע החשוב ביותר עד כה בהתפתחות המדעית והטכנולוגית בתחום הננו. פעולתו של מיקרוסקופ זה מבוססת על מעבר זרם מנהור אלקטרוני בין קצהו של חוד מתכתי אטומי ובין משטח מוליך, והוא מסוגל להבחין באטומים או במולקולות על פני המשטח בזכות העובדה שהזרם העובר תלוי במולקולה הספוחה שבין החוד למשטח. נוסף על כך החוד האטומי יכול לשמש לדחיפה פיזית של אטומים או מולקולות על פני המשטח. וכך מיקרוסקופ המנהור האלקטרוני מאפשר לנו להבחין במבנה הטבעי בסקלת האורך של אטום או מולקולה יחידים (כפי שמעידות אלפי תמונות הממלאות את דפי הספרות העולמית המתעדת תחום זה מאז המצאתו) וגם ליצור מבנים מולקולריים על ידי הזזת אטומים יחידים או מולקולות יחידות. בהקשר של המאמר הנוכחי, מנגנון הפעולה של מכשיר זה הוא ההוכחה שמולקולה ספוחה יכולה לשמש תווך להעברת אלקטרונים, כלומר מוליך חשמלי.

חשוב לציין שטכנולוגיית ההכנה של מגעי מוליכות מולקולריים כבר עברה את השלב הראשוני הזה של "הוכחת הקיום". המגעים המולקולריים הנחקרים כיום בכמה מעבדות בעולם כבר נראים כמו גשרי מוליכות רגילים שבהם מולקולה אחת או יותר מקשרות בין קתודה לאנודה מתכתיות (source and drain) בשפה המקובלת במחקר הטרנזיסטורים; (ראו תמונה 4), לפעמים בנוכחות אלקטרודה שלישית הנקראת שער (gate) והמשמשת לוויסות המצב החשמלי של המולקולה. יש לציין שהחומרים המכונים "מולקולריים" הם ברובם המכריע מבודדים: אנו משתמשים בגומי או בפלסטיק לציפוי



תמונה 4: סקיצה של מגע מוליכות מולקולרי [5]

יציבות כיצד תנועות מולקולריות מושפעות מתהליך ההולכה? בכמה תחמם המולקולה **אפיון**

תפקוד מה קובע את תכונות ההולכה החשמלית של מולקולה? **שליטה** כיצד חכונות ההולכה של מולקולה מושפעות משדות חיצוניים (חשמלי, מגנטי, שדה קרינה ועוד)?

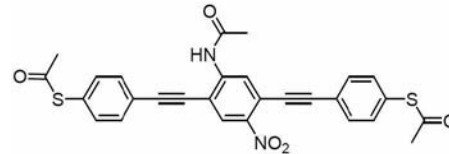
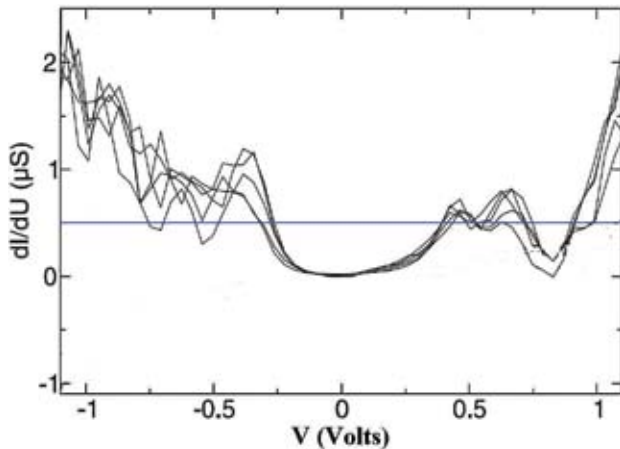
תמונה 3: צרכים טכנולוגיים מעוררים שאלות בסיסיות

מוכרות בעולם המיקרוסקופי, אבל ברמה המולקולרית הם מעלים שאלות חדשות ומרתקות בנושא מעבר האנרגיה בין התנועות האלקטרוניות והגרעיניות במולקולה שדרכה עוברים אלקטרונים [4]. מעניין שגם הדרך החשובה ביותר לאפיון המבנה שהתקבל בהכנת המגע המולקולרי (אפיון כזה מתחיל בבדיקה אם המולקולה באמת התמקמה במקום שיועד לה) משתמשת באותה השפעה הדדית בין התנועות האלקטרוניות והגרעיניות: מעבר האנרגיה בין אטומי המולקולה והאלקטרונים שעוברים דרכה משפיע על תלות הזרם במתח באופן הניתן למדידה רגישה (בשליטה הנקראת "ספקטרוסקופיית לחול לא אלסטי"; ראה בהמשך) שמספקת אינפורמציה רבת ערך על המקום והאוריינטציה של המולקולות במגע.

לבסוף, על מגע מולקולרי בעל תפקוד שימושי להיות ניתן לשליטה. אפשר כמובן לשלוט בתכונות המגע על ידי יצירת מבנה מתאים, אבל השליטה הדרושה היא כזו הניתנת להיעשות בזמן אמת. אפשר להשיג מידה מסוימת של שליטה על ידי אותות חשמליים – מגע מולקולרי על פי הגדרתו נועד להגיב לאותות כאלה – ואפשר להביא בחשבון שליטה באמצעות שדות חיצוניים. קרינה אופטית היא אפשרות חשובה אחת; שדה מגנטי הוא אפשרות אחרת. הבנת הדרך שבה מולקולה רחוקה משיווי משקל תגיב לשדות כאלה היא נושא למאמץ מחקרי עכשווי ניכר.

הולכה מולקולרית

השאלה הפשוטה ביותר והחשובה ביותר בתחום האלקטרוניקה המולקולרית היא בנושא ההולכה: האם מולקולה המקשרת בין שתי אלקטרודות יכולה להעביר



תמונה 5: מוליכות דיפרנציאלית (נגזרת של הזרם לפי המתח) של מולקולה יחידה [הנראית מימין] בין אלקטרודות זהב, מבנה שהתקבל במגע שבירה [6]. הקווים השחורים מתקבלים ממגעים שונים ומדגימים את חוסר ההדירות המאפיין ניסיונות הנעשים על מולקולה אחת. הקו הכחול מתאר את ההתנהגות המצופה ממוליך מקרוסקופי המקיים כרגיל את חוק Ohm - מוליכות שאינה תלויה במתח.

החשובה ביותר היא רמת פֶרְמִי, גודל אופייני למתכת מסוג מסוים שבטמפרטורת האפס המוחלט היא הרמה המאוכלסת הגבוהה ביותר במתכת זו. כאשר שתי מתכות מצויות במגע, אלקטרונים יכולים לעבור מרמות מאוכלסות של מתכת אחת לרמות ריקות של האחרת, אולם אפילו כאשר שתי המתכות נמצאות במרחק קטן זו מזו, אלקטרונים יכולים לעבור מאחת לאחרת, וזאת גם כאשר יש ביניהן ריק. זהו תהליך החלחול שהוזכר למעלה, שקיומו מוסבר על ידי מכניקת הקוונטים. כאשר בין המתכות מצויה מולקולה (או מולקולות), תהליך החלחול משתנה שינוי מהותי ומושפע מהמבנה האלקטרוני של המולקולה.

התאוריה מלמדת שאלקטרונים יכולים לעבור דרך מולקולות באחת משלוש דרכים: בראשונה התנועה היא בליסטית, כלומר דומה לתנועתו של חלקיק חופשי במרחב, ללא הפרעות. ההולכה בצינוריות פחמן או ב"מקלות ננו" (nanorods) - שרשרות קצרות של אטומי מתכת (ולאחרונה גם חצאי מוליכים כמו ניטריד הגליום או סיליקון) - היא לעתים כזו. תנועה בליסטית כזו מאפיינת מעבר דרך מוליכים שאורכם קצר מהמרחק האופייני שבין הפרעות הנגרמות מפגמים במבנה, מהתנגשויות עם אי-ניקיונות ומאינטראקציה עם התנועה הגרעינית. בדרך השנייה המוליכות הנצפית בניסיון היא תהליך שבו האלקטרון עובר מן הקתודה לאנודה בשרשרת קפיצות עוקבות דרך אתרים סמוכים בגשר המולקולרי שבהם הוא יכול לשהות בין הקפיצות. זהו מנגנון ההולכה הרגיל בתווכים מקרוסקופיים, והוא מתרחש בהרבה מוליכים לא מתכתיים (למשל חצאי

חופי מתכת מוליכים כדי לבודדס. למרות זאת בתנאים המתאימים אלקטרונים יכולים לעבור דרך מולקולות כפי שיוסבר להלן.

נוסף על ההתקנים דמויי מיקרוסקופ המנהור נעשית עבודה חשובה ב"מגעי שבירה", שבהם מולקולות מחברות שני קצוות שהתקבלו משבירת חוט מתכת דק. תמונה 5 מראה את תלות המוליכות החשמלית במתח הנצפית במגע כזה עם המולקולה המופיעה בתמונה. יש לשים לב לשתי תופעות: ראשית, המוליכות תלויה חזק במתח, והתלות מזכירה ספקטרום אופטי שבו עליות וירידות בתחום מתחים מסוים. התנהגות זו שונה שינוי מהותי מהתנהגותו של מוליך מקרוסקופי רגיל (הקו האופקי הכחול), שבו הזרם מתנהג ביחס ישר למתח, כלומר המוליכות היא קבועה; שנית, לניסיונות שונים תוצאות שונות (המתוארות על ידי הקווים השחורים). זוהי התנהגות אופיינית של מגעים המכילים מולקולה אחת - מבנה מגע אחד שונה במקצת מזה של האחר אפילו כשהוכנו בצורות שוות. הופעת "רעש" כחלק חשוב של התצפית הניסיונית מאפיינת ניסיונות בתחום זה.

התאוריה של הולכה מולקולרית

תהליכים אלקטרוניים בכל סוגי החומר תלויים ב"מבנה האלקטרוני" של התווך המדובר. מבנה זה מוגדר על ידי רמות האנרגיה שבהן יכול להיות אלקטרון ועל ידי אכלוסן. במקרה של מולקולה, הרמות האלה בדידות ומיקומן המדויק על ציר האנרגיה קובע את תכונות המולקולה. במתכות מקרוסקופיות יש מספר עצום של מצבים, והאנרגיה



למעלה מאפיינים את המעבר דרך התווך המולקולרי, שהוא משותף לשני התהליכים. תמונה (a6) מראה את תלות הזרם הנמדד במגע מולקולרי באורך המולקולה המוליכה, ותמונה (b6) מראה תוצאה דומה לתהליך העברת האלקטרון. בשני המקרים אנו רואים מעבר מתלות חזקה (אקספוננציאלית) באורך, המאפיינת מעבר במנגנון החלחול, לתלות חלשה הדומה לתלות של מוליך קלסי רגיל ומאפיינת מעברים במנגנון הקפיצות. התאוריה (תמונה (c6)) אכן מאששת את התפיסה הזו.

השפעת הסביבה

תכונותיהן של מולקולות כמוליכי זרם נגזרות לא רק ממבנה המולקולה ומהדרך שבה היא מתחברת לאלקטרודות אלא גם מהשפעות סביבתיות. למעשה המעבר ממוליכות במנגנון המנהור למוליכות בקפיצות קורה בגלל הצימוד בין המולקולה לסביבתה, משום שמנגנון הקפיצות דורש אנרגייה והסביבה היא המקור לאנרגייה זו. ביטוי ניסיוני מובהק לכך הוא העובדה שמוליכות במנגנון המנהור אינה תלויה חזק בטמפרטורה (התלות החלשה הנצפית נובעת מהשפעת הטמפרטורה על מבנה המערכת), ולעומת זאת המוליכות במנגנון הקפיצות גדלה כשהטמפרטורה עולה. אבל העניין הגדול ביותר הוא באפשרות להשתמש בצימוד בין המולקולה המוליכה לסביבתה לאפיון תכונות ההולכה של המולקולה, ובמידת האפשר – לשליטה בהן.

במאמר זה לא אכנס לפרטים בדבר תופעות הקשורות בהשפעת הסביבה, אך אביא לכך כמה דוגמאות. אתרכז במיוחד בשתי תופעות: ספקטרוסקופיית החלחול הלא אלסטי, שכבר נאמר עליה שהיא היום שיטת האיפיון החשובה ביותר לתכונותיהם של מגעי מוליכות מולקולריים, וההתנהגות הנובעת מההשפעה ההדדית של התכונות החשמליות והאופטיות של מגעים כאלה.

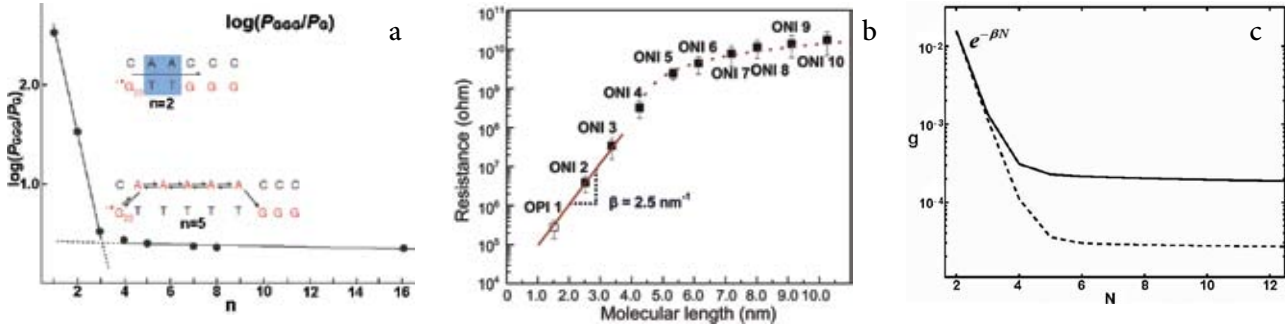
אתחיל בתופעת החלחול הלא אלסטי. תמונה 7 מסבירה את מהות התופעה. משמאל מוצגת סכמה של המגע המולקולרי: שני המלבנים מימין ומשמאל מייצגים את האלקטרודות, והמבנה שביניהם – את רמות האנרגייה של המולקולה המוליכה. בשיטת ההצגה המקובלת הכיוון האנכי מייצג את האנרגייה, והפרבולה מראה את האנרגייה

מוליכים ופולימרים מוליכים אלקטרונית) כאשר אורכם גדול מהמרחק שבין ההפרעות לתנועה. בתהליך כזה המטען יכול לעבור דרך ארוכה לאורך הגשר המולקולרי.

הדרך השלישית למעבר אלקטרון דרך מולקולה היא מנגנון המנהור. במנגנון זה האלקטרון אינו מאכלס למעשה את הגשר המולקולרי אלא עובר דרך המולקולה בלי לשהות בה. מנגנון העברה כזה, המכונה לעתים "חילוף-על" (super-exchange), יכול להיות חשוב במקרים שבהם אנרגיית האלקטרון אינה מספיקה כדי לאכלס את הגשר המולקולרי ואילו מרחק המעבר עצמו (אורך המוליך המולקולרי) אינו גדול.

שלוש הדרכים האלה למעבר אלקטרוני דרך מולקולות נבדלות זו מזו בתלותן באורך המולקולה. במעבר בליסטי המוליכות אינה תלויה באורך המוליך, ואילו בתהליך הקפיצות היא יורדת בפרופורצייה הפוכה לאורך זה. לעומת זאת במנגנון חלוף-העל היא יורדת ירידה חריפה, בתלות אקספוננציאלית, עם עליית אורך המוליך, ונעשית זניחה במנגנון זה באורכים גדולים מ-2-3 ננומטרים. זוהי ההתנהגות הטיפוסית של הרבה מוליכים אורגניים במתחים נמוכים.

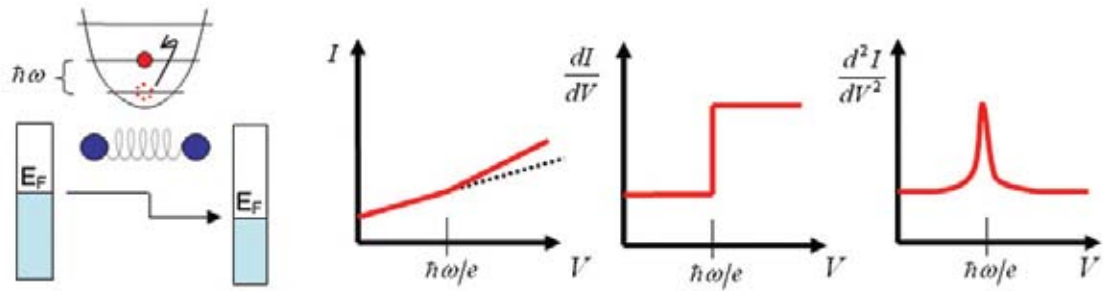
חשוב לציין ששלושת המנגנונים האלו היו ידועים עוד לפני התצפיות הראשונות של מוליכות מולקולרית כתהליכים המאפיינים את התופעה של העברת אלקטרוני במולקולות. בתופעה זו המערכת המולקולרית אינה קשורה למוליכים מתכתיים ואין עובר דרכה זרם חשמלי. במקום זה האלקטרון עובר בין אזורים שונים בתוך המערכת. תהליכים מסוג זה נקראים תהליכי חמצון-חיזור והם חלק ניכר מכלל התופעות הכימיות, ובהן תהליכים בעלי חשיבות קריטית במדעי החיים, הכימיה, הפיזיקה וההנדסה, כגון תהליך הפוטוסינתזה מחד ותהליכי קורוזיה מאידך. רודי מרכוס, שפרסם את עבודתו על התאוריה של תהליכים כאלה בשנת 1955 [7], קיבל פרס נובל על עבודה זו בשנת 1992. ההבדל העקרוני בין תהליכי מעבר אלקטרון כאלה ובין תופעת ההולכה החשמלית המולקולרית הוא באופי מצב האלקטרון לפני המעבר דרך התווך המולקולרי ואחריו: בתהליכי העברת אלקטרון האלקטרון עובר בין שני אזורים הממוקמים במרחב המולקולרי, למשל בין שני אטומים, ואילו בתהליכי הולכה האלקטרוני חופשיים לנוע במוליכים המתכתיים לפני מעבר זה ואחריו. המנגנונים שתוארו



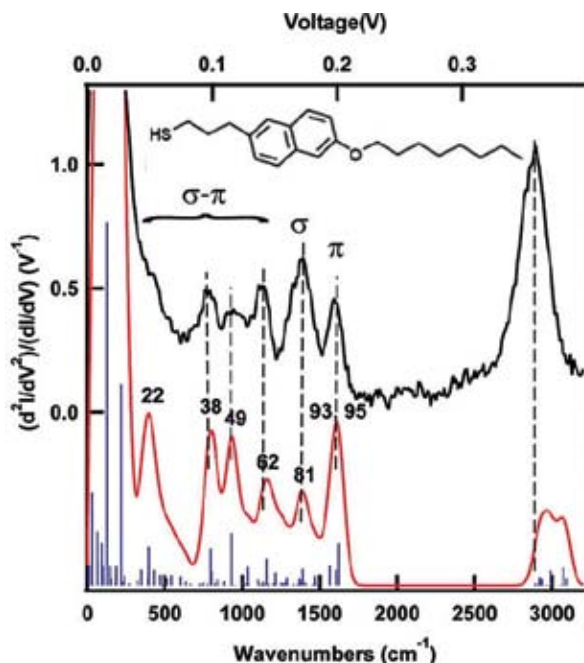
תמונה 6: (a) - יעילות מעבר אלקטרון בין שני אתרים על מולקולת DNA כפונקצייה של המרחק ביניהם [8]. (b) - ההתנגדות (ההופכי של המוליכות) במגע מולקולרי כפונקצייה של אורך המולקולה המחברת בין שתי האלקטרודות המתכתיות [9]. (c) - המוליכות g כפונקצייה של אורך המוליך המולקולרי (מבוטא על ידי מספר האתרים N) במודל [10], שבו ההולכה על ידי מנהור מתחרה בהולכת קפיצות. שני הקווים בתמונה מתייחסים לחוזקי צימוד שונים בין המולקולה לסביבתה התרמית. התמונות (הלקוחות מן המאמרים המקוריים) משתמשות בדרכי הצגה שונות, ובפרט תמונה (b), המראה את ההתנגדות, ואילו תמונה (c) מראה את המוליכות שהיא הגודל ההופכי (מוליכות = (התנגדות)⁻¹), אך גם כך אפשר להתרשם מהדמיון האיכותי הגדול בין התוצאות.

והגרעינים במולקולה גורם לכך שהאלקטרון יכול תוך כדי מעברו לאבד אנרגייה על ידי מסירתה לאוסילטור. התנאי לתהליך כזה הוא שלאקטרון תהיה מספיק אנרגייה: עליו לאבד לא פחות מ- $\hbar\omega$ (המינימום שיכול לקחת האוסילטור) ועדיין להיות מסוגל להיכנס למצבים ריקים באלקטרודה הקולטת (כפי שמדגים החץ השבור בתמונה השמאלית). הפועל היוצא מכך הוא שפיזור לא אלסטי שמעורבת בו תנועה אטומית בתדירות ω יכול לקרות רק כאשר מתקיים התנאי $eV \geq \hbar\omega/e$, כלומר רק כאשר האלקטרון יכול לאבד אנרגייה $\hbar\omega$ ועדיין להישאר עם אנרגייה מעל רמת פרמי של המתכת הקולטת. בהצגת הזרם כפונקצייה של המתח אופי החלחול משתנה אפוא במתח $V = \hbar\omega/e$, ומופע ניסיוני אופייני הוא זה הנראה בשלושת הפגלים הימניים של תמונה 7, המראים היבטים של תופעה זו שמהותה היא שינוי המוליכות (כלומר הנגזרת של הזרם לפי המתח) בנקודת המתח הזו. תמונה של הנגזרת השנייה של הזרם לפי המתח כנגד המתח עצמו (תמונה 8) מראה כמה שיאים במתחים המתאימים לתדירויות השונות של המערכת - זהו ספקטרום החלחול הלא אלסטי המכיל אינפורמציה על אותן תנועות אטומיות המשפיעות על תהליך החלחול, ובראש ובראשונה עדות לכך שהמולקולה אכן משתתפת בתהליך זה. ביטוי אחר לתופעה זו מתקבל במגעים תלת-אלקטרודיים

האלקטרונית של המולקולה כפונקצייה של הקואורדינטה האטומית. העובדה שתלות זו היא פרבולית אומרת שתנועת האטומים במולקולה היא במתכונת של אוסילטור הרמוני, והקפיץ המופיע בתמונה משמש תזכורת נוספת לכך. מכניקת הקוונטים אומרת שרמות האנרגייה של קפיץ כזה הן בדידות, ומופיעות במרווחים של $\hbar\omega$: \hbar הוא קבוע מספרי (הקבוע של פלנק) ו- ω שהיא תדירות תנודת הקפיץ. נוסף על כך יש לשים לב לאזורים הכחולים והלבנים של המלבנים המייצגים את האלקטרודות. מצבים באנרגיות נמוכות, כלומר באזורים הכחולים, מלאים באלקטרונים, ואלה שבאזורים הלבנים הם ריקים. מהנאמר למעלה נובע שהגבול האנרגטי בין שני האזורים הוא רמת פרמי של המתכת. המצב שבו רמות פרמי של שתי האלקטרודות הנראות בתמונה שונות זו מזו מייצג מתח חשמלי V ביניהן, המקיים את המשוואה $eV = E_{FL} - E_{FR}$, שבה e הוא מטען האלקטרון ו- E_{FR}, E_{FL} הן רמות פרמי של האלקטרודות השמאלית והימנית, בהתאמה. אלקטרונים יכולים לעבור רק ממצבים מלאים במתכת אחת אל מצבים ריקים במתכת האחרת. במצב הנראה בתמונה האלקטרונים שואפים לעבור מרמות מלאות של המתכת השמאלית לרמות ריקות המצויות מולן בסולם האנרגטי במתכת הימנית, וזה מקור הזרם הנוצר במגע בהשפעת המתח בין האלקטרודות. אולם הצימוד בין תנועות האלקטרונים



תמונה 7: חלחול לא אלסטי: משמאל לימין: (1) הבסיס הפיזיקלי לתופעה (ראו בגוף המאמר); (2), (3), (4) התנהגות הזרם כפונקצייה של המתח - שינוי השיפוע מודגש כשינוי מדרגה בנגזרת הראשונה, וכשיא בנגזרת השנייה.

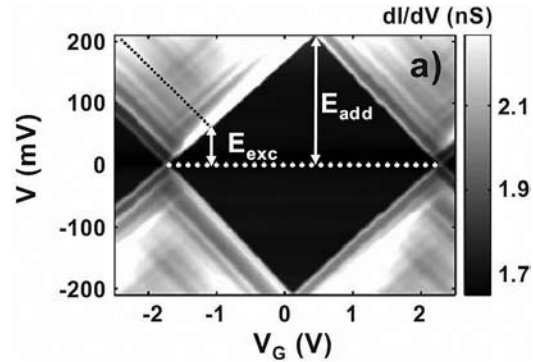
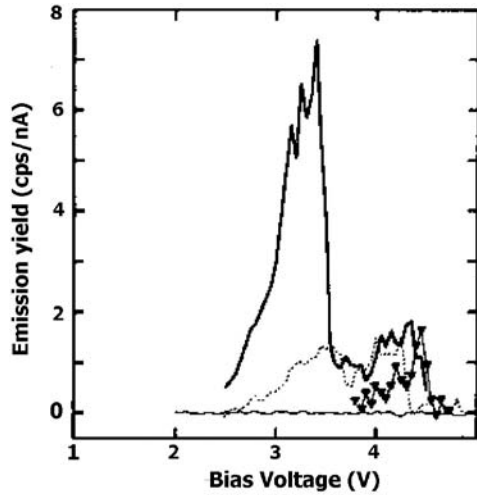


תמונה 8: ספקטרום חלחול לא אלסטי ניסיוני (שחור) ומחושב (אדום) דרך המולקולה הנראית בתמונה. הקווים הכחולים מראים את התדירויות והעצמות שהחישוב מנבא בשביל תרומות של אופני תנודה שונים של המולקולה לסיגנל החלחול הלא אלסטי. החישוב התאורטי מאפשר גם להבין אילו מצבים אלקטרוניים (σ , π) תורמים לסיגנל הנצפה [11].

האינטראקציה בין חומר (אטומים, מולקולות) לשדה הקרינה הייתה מאז ומתמיד מקור חשוב להבנת מבנה החומר ותכונותיו. שיטות ספקטראליות שונות המבוססות

כמו זה הנראה בתמונה 4. אלקטרודת השער אינה מעבירה זרם אל המולקולה, אבל הפוטנציאל החשמלי שבה גורם להזזת מיקום הרמות האלקטרוניות שלה יחסית לרמות פרמי של אלקטרודות ה-source וה-drain. בכל פעם שרמה מולקולרית נמצאת ב"חלון" שבין רמות פרמי של האלקטרודות הזרם גדל בצורה משמעותית, וכאשר רמה מולקולרית עוזבת את החלון הזרם יורד. במישור המתואר במערכת הצירים $V(=V_{sd})/V_g$ התנהגות זו מתבטאת בדיאגרמת ה"יהלומים" (שם מקובל בקרב החוקרים בתחום) שבתמונה 9, שבה האזורים הכהים הם אלה שבהם המוליכות היא זניחה, והבהירים הם אזורי המוליכות הגבוהה. באחרונים, ליד הקווים המפרידים בין האזורים, אנו רואים קווים מקבילים נלווים - אינדיקציה לכך שהמעבר בין הולכה זניחה לגבוהה מושפע מדרגות חופש נוספות - התנודות של גרעיני האטומים במולקולה.

תופעת החלחול הלא אלסטי איננה הביטוי היחיד לעובדה שהצימוד בין התנועות האלקטרונית והגרעינית מביא למעבר אנרגייה ביניהן. ביטוי אחר לכך היא תופעת ההתחממות של המולקולה (כלומר תנודות חזקות יותר של גרעיני האטומים) בהשפעת זרם האלקטרונים, שיכולה להביא אף לידי פירוק המולקולה. המשמעות החשובה שיש לכך ליציבותם של מגעי מוליכות מולקולריים הובילה למחקר אינטנסיבי הן של תופעת ההתחממות והן של תכונות הולכת החום דרך מולקולות. מאמר זה לא ידון בנושא זה, אולם הדוגמה שאביא למטה מן התחום האופטי דווקא מראה גישה ניסיונית לנושא - דרך למדוד את מידת ההתחממות של המולקולה.



תמונה 9: חלחול לא אלסטי רזונטיבי (המילה "רזונטיבי" בהקשר הנוכחי מציינת שרמות אלקטרוניות של המולקולה נמצאות בקרבת רמות פרמי של האלקטרודות) דרך המולקולה oligophenylenevinylene, בין אלקטרודות זהב עם תחמוצת האלומינים (Al_2O_3) כאלקטרודת שער. התמונה מראה את המוליכות הנמדדת כפונקצייה של המתחים V (source-drain) ו- V_g (gate). המוליכות גבוהה יותר באזורים הבהירים יותר [12].

תמונה 10: פליטת אור ממולקולות 9-10 דיכלורו-אנתרצן (DCA), המצויות בין אלקטרודות של מיקרוסקופ מנהור אלקטרוני, כפונקצייה של המתח בין האלקטרודות [13]. הקו המלא, המראה מקסימום בולט במתח של כ-3.2 וולט הוא ממערכת המכילה DCA בכמות של חצי שכבה מולקולרית, ואילו הקו המנוקד הוא ממערכת המכילה עשירית מכמות זו. הקו המעטור במשולשים מראה את הפליטה הנצפית ממגע שאינו מכיל מולקולות. האלקטרודות בניסוי זה מצופות ב-Indium Tin Oxide (ITO) – מוליך שקוף המבוסס על תחמוצות אינדיום ובדיל – שחשיבותו בניסיון זה היא בכך שבניגוד למוליך מתכתי הוא אינו גורם לדעיכה לא קרינתית של מולקולות מעוררות. בניסיון דומה שבו משתמשים באלקטרודות מתכתיות לא נצפית פליטת אור (הקו הכמעט אופקי בתחתית התמונה).

על בליעת אור, פליטתו (פלווארסנציה) ופיזורו פותחו כדי לנצל את העובדה שמדידתה של עצמת אור כפונקצייה של אורך הגל לפני שעבר אינטראקציה עם חומר ולאחריה מכילה כמות אדירה של מידע רלוונטי להבנת המבנה וההתנהגות של החומר. אפשר לצפות ששיטות ספקטראליות אלה תשמשנה גם במחקר במגעי מוליכות, ואולם הגאומטרייה של מגעים אלה (מולקולה בעלת ממדים ננומטריים בין שתי מתכות מקרוסקופיות) היא אתגר ניסיוני רציני למאמצים אלה, ורק בשנים האחרונות היו פריצות דרך בתחום זה. יש לציין שבגאומטרייה של מגעי מוליכות יש גם יתרונות לא קטנים, הבאים לידי ביטוי בעיקר במקרים שבהם אפשר להשתמש בחלקיקי מתכת קטנים כאלקטרודות. בחלקיקים כאלה נוצרות בהשפעת שדה הקרינה תנודות אלקטרומגנטיות הנקראות פלאסמונים שעירורן מביא לידי כך ששדה הקרינה שמרגישה המולקולה מוגבר בפקטור גדול יחסית לשדה המקורי. עדות מוקדמת לצימוד שבין מולקולה מוליכה לשדה הקרינה נראית בתמונה 10: קבוצתו של אורי צשנובסקי מאוניברסיטת תל-אביב מצאה שמולקולה שדרכה עובר זרם בקונפיגורציה מיקרוסקופ חלחול אלקטרוני פולטת אור [13].

בזמן האחרון הצליחו המדענים האלה, בשיתוף עם יורם זלצר מאותה אוניברסיטה, להדגים שימוש חדשני ומעניין בתופעות המשלבות הולכה חשמלית ואינטראקציה אופטית: מדידת הטמפרטורה של מולקולות בתוך מגע המוליכות תוך כדי תהליך ההולכה. חשוב לומר שמה שאנו מכנים כאן "טמפרטורה" אינו בהכרח זהה לגודל המוכר לנו בחיים המקרוסקופיים. הטמפרטורה המקרוסקופית היא תכונת שיווי משקל של מערכת, וכאן אנו בודקים בבירור מערכת שאינה בשיווי משקל. למרות זאת מדידות מושכלות יכולות לספק אינפורמציה על מידת ההתחממות של המערכת הנצפית. בניסיון [14] שתוצאותיו מוצגות בתמונה 11 השתמשו

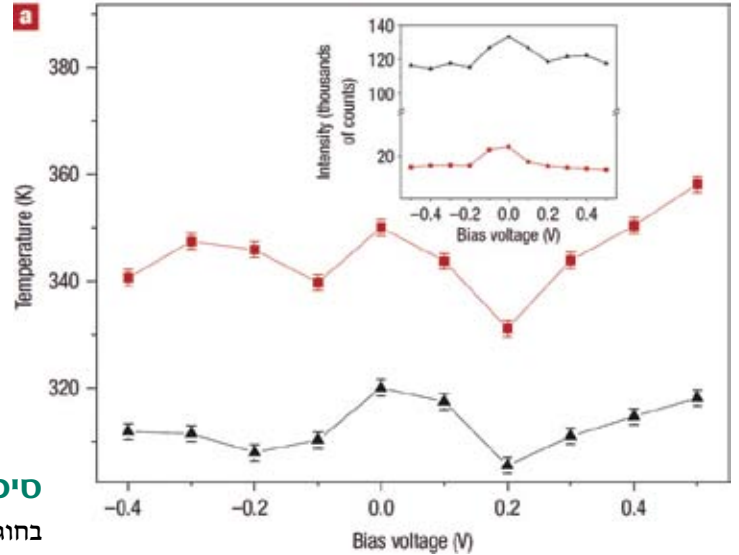
באפס המוחלט לא יכול להתקיים פיזור מסוג anti-Stokes היות שתנודות הגרעינים נמצאות באנרגייה הנמוכה ביותר ואינן יכולות למסור אנרגייה לשדה הקרינה. ההפתעה בתמונה 11 היא שהטמפרטורה הנמדדת בדרך זו אינה עולה באופן הומוגני עם עליית המתח (והזרם העובר דרך המולקולה) ומראה כביכול קירור באזורי מתח מסוימים. התאוריה מראה שאכן קיימת אפשרות, לכאורה אנטי-אינטואיטיבית, לקרר אופני תנודה מולקולריים על ידי מעבר זרם דרך המולקולה [15].

סיכום

בחוגים שונים מדובר על ננוטכנולוגיה כעל "הרעיון הגדול הבא", ואנו רואים גידול עצום בעניין המסחרי בכל האספקטים של מדע הננו, כולל אלקטרוניקה מולקולרית. האפשרויות שהוזכרו למעלה: מכונות מולקולריות, דיודות מולקולריות פולטות אור, טרנזיסטורים מולקולריים, מתגים, מחשבים וגלאים מולקולריים מסוגים שונים, הן רק מקצת הרעיונות שהועלו בשנים האחרונות בתחום. גם אם רק חלק מאפשרויות אלה תתגשמה, ההשפעה על החברה שבה אנו חיים תהיה גדולה ביותר. הדרך להגשמתן לא תהיה קלה, וודאי שלא מהירה, אולם חלק מהתגליות בתחום זה כבר עבר משלב המחקר המדעי אל שלב הפיתוח הטכנולוגי. גם מהבחינה המדעית הטהורה תחום המחקר הזה מוסיף להציב בפנינו אתגרים מרתקים הן בתחום הסניטזה והבנייה של מבנים מולקולריים מורכבים, הן בשאלת המעקב אחרי תכונות מולקולריות כגון הולכת חשמל וחום, שעד לפני זמן קצר נמדדו רק בהקשרן המקרוסקופי, והן באספקטים התאורטיים של התנהגות מולקולרית בסביבה מסוג שונה ובתנאי שפה שלא נחקרו עד כה. מאמר זה ניסה להסביר לקורא חלק מהבעיות האלה ואת המצב הקיים בתהליך המתמשך של פתרוןן.

המחבר מודה לפרופ' מרק רטנר על שיתוף פעולה פורה ומהנה במחקר האלקטרוניקה המולקולרית.

[רשימת המקורות מובאת במלואה באתר האקדמיה].



תמונה 11. הטמפרטורה האפקטיבית הנמדדת בשיטת פיזור הרמאמן (ראה בגוף המאמר) במולקולת '4,4 ביפניל דיתיל הנתונה בין אלקטרודות כסף כפונקצייה של המתח בין האלקטרודות [14]. הקווים השונים מתארים את הטמפרטורה הנמדדת בשביל שני אופני תנודה גרעיניים, אחת בתדירות 1582 cm^{-1} (משולשים שחורים) והשנייה בתדירות 1083 cm^{-1} (מרובעים אדומים). פיזור הרמאמן נעשה באמצעות לייזר המייצר אור באורך גל של 532 ננומטר. הפיזור האלסטי של אור זה באמצעות אותה מערכת מוצג כפונקצייה של המתח בציור הפנימי. התלות הנראית בציור זה חייבת להיות מובאת בחשבון באנליזה של התוצאות הניסיוניות.

החוקרים בתופעה הנקראת פיזור ראמאן, שהוא האנלוג האופטי של החלחול הלא אלסטי שתיארנו למעלה. קרן אור הפוגעת במערכת מולקולרית מתפזרת, והפיזור יכול להיות אלסטי או לא – במקרה השני חלק מאנרגיית האור הופנה לעירור של תנודה גרעינית והאור יוצא באנרגייה נמוכה יותר (אורך גל ארוך יותר); בשפה המקצועית תהליך כזה נקרא פיזור "stokes", או לחלופין אנרגייה קיימת בתנודה הגרעינית יכולה לעבור לאור שיצא במקרה זה באנרגייה גבוהה מזו שבה נכנס (באורך גל קצר יותר – תהליך פיזור מסוג "anti-Stokes"). היחס בין עצמות מרכיבי הפיזור האלה נותן אינדיקציה על טמפרטורת המולקולה, למשל



רשימת מקורות

1. B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, et al., *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 9463 (1997).
2. A. Nitzan and M. Ratner, *Science* 300, 1384 (2003).
3. M. Ratner and A. Nitzan, *Bulletin of the Israel Chemical Society*, 3 (2003).
4. M. Galperin, M. A. Ratner, and A. Nitzan, *J. Phys.: Cond. Mat.* 19, 103201 (2007).
5. J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, et al., *Nature* 417, 722 (2002).
6. H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, et al., *Chemical Physics* 281, 113 (2002).
7. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24, 966; 979 (1956).
8. B. Giese, J. Amdrut, A.-K. Kohler, et al., *Nature* 412, 318 (2001).
9. S. H. Choi, C. Risko, M. C. R. Delgado, et al., *Journal of the American Chemical Society* 132, 4358 (2010).
10. D. Segal, A. Nitzan, W. B. Davis, et al., *J. Phys. Chem. B* 104, 3817 (2000).
11. A. Troisi, J. M. Beebe, L. B. Picraux, et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104, 14255 (2007).
12. E. A. Osorio, K. O'Neill, N. Stuhr-Hansen, et al., *Advanced Materials* 19, 281 (2007).
13. E. Flaxer, O. Sneh, and O. Chesnovsky, *Science*, 262, 2012 (1993).
14. Z. Ioffe, T. Shamai, A. Ophir, et al., *Nature Nanotech.* 3, 727 (2008).
15. M. Galperin, K. Saito, A. V. Balatsky, et al., *Physical Review B* 80, 115427 (2009).