

dann auch große Systeme mit komplizierter Elektronenstruktur genau berechnen.

Literatur

- 1) H. Stoll, Chem. Phys. Lett. 1992, 191, 548–552.
- 2) C. Hampel, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 1996, 104, 6286–6297.
- 3) H. Stoll, B. Paulus, P. Fulde, J. Chem. Phys. 2005, 123, 144108.
- 4) S.A. Maurer, D.S. Lambrecht, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, J. Chem. Phys. 2013, 138, 014101.
- 5) F. Neese, A. Hansen, D. G. Liakos, J. Chem. Phys. 2009, 131, 064103.
- 6) M. Kobayashi, H. Nakai, J. Chem. Phys. 2009, 131, 114108.
- 7) N. Flocke, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 2004, 121, 10935–10944.
- 8) D. G. Federov, K. Kitaura, J. Chem. Phys. 2004, 121, 2483–2490.
- 9) O. Masur, D. Usvyat, M. Schütz, J. Chem. Phys. 2013, 139, 164116.
- 10) J. Friedrich, M. Dolg, J. Chem. Phys. 2008, 129, 244105.
- 11) C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, J. Chem. Phys. 2013, 139, 134101.
- 12) J. Zhang, M. Dolg, J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 2992–3003.
- 13) Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 2005, 109, 5656–5667.
- 14) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. 2010, 132, 154104.
- 15) M. Ziolkowski, B. Jansík, T. Kjærgaard, P. Jørgensen, J. Chem. Phys. 2010, 133, 014107.
- 16) W. Li, P. Piecuch, J. Phys. Chem. A 2010, 114, 6721–6727.
- 17) Z. Rolik, L. Szegedy, I. Ladjánszki, B. Ladóczki, M. Kállay, J. Chem. Phys. 2013, 139, 094105.
- 18) J. Friedrich, E. Perlt, M. Roatsch, C. Spickermann, B. Kirchner, J. Chem. Theory Comput. 2011, 7, 843–851.
- 19) C. Hättig, W. Klopper, A. Köhn, D. P. Tew, Chem. Rev. 2012, 112, 4–74.
- 20) T. B. Adler, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 2011, 135, 144117.
- 21) J. Friedrich, D. P. Tew, W. Klopper, M. Dolg, J. Chem. Phys. 2010, 132, 164114.
- 22) J. Friedrich, K. Walczak, J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 408–417.

Joachim Friedrich, Jahrgang 1977, ist seit dem Jahr 2011 Juniorprofessor an der TU Chemnitz. Er studierte an der Universität in Bonn Chemie und promovierte im Jahr 2007 an der Universität zu Köln in theoretischer Chemie. Es folgte ein vierjähriger Postdocaufenthalt in Köln, mit Kurzzeitaufenthalten in Oslo und Karlsruhe. Die Juniorprofessur wurde 2013 positiv evaluiert. joachim.friedrich@chemie.tu-chemnitz.de



Molekulare Elektronik und Spintronik

◆ Halbleitertransistoren haben heute nur noch eine Gate-Länge von wenigen Nanometern – eine enorme Herausforderung für ihre Fertigung. Schon seit den 1950er Jahren gab es Vorschläge, stattdessen Moleküle als reproduzierbare elektronische Bauteile kleinster Dimension zu verwenden. Die Entwicklung dieser molekularen Elektronik ist maßgeblich durch eine theoretische Arbeit aus den 1970er Jahren beeinflusst,¹⁾ die einen Mechanismus für Moleküle als Gleichrichter vorschlägt. Erste Experimente an Einzelmolekülen begannen in den späten 1990er Jahren. Seither gibt es deutliche Fortschritte in der Kontrolle und Interpretation der Messungen. Grundsätzlich wird dabei ein einzelnes Molekül von zwei Elektroden kontaktiert (Break Junctions, Abbildung 1) und der resultierende Strom als Funktion der angelegten Spannung und äußerer Parameter wie einer Gatespannung gemessen. Eine weitere wichtige Methode, die mehr strukturelle Kontrolle aber kein Anlegen einer Gatespannung ermöglicht, ist das Rastertunnelmikroskop.

Das ursprüngliche Versprechen, konventionelle Elektronik auf sehr kleiner Skala zu ersetzen, hat die molekulare Elektronik bisher nicht eingelöst, und es hat sich eine gewisse Ernüchterung eingestellt. Aktuell bewegt sich das Feld vom reinen Nachbauen konventioneller Schaltelemente weg und zielt stattdessen auf die Besonderheiten von Molekülen, insbesondere auf Quanteneffekte und die Feinjustierbarkeit ihrer Eigenschaften über die chemische Struktur. Daraus ergeben sich Forschungsfelder wie die molekulare Optoelektronik, Quanteninterferenzeffekte, molekulare Spintronik, mechanische Kontrolle über Ladungstransport in Molekülen, Schwingungseffekte, molekulare Thermoelektrik und molekulare Schalter.^{2,3)} Außerdem liefern neue experimentelle und theoretische Methoden Erkenntnisse über die

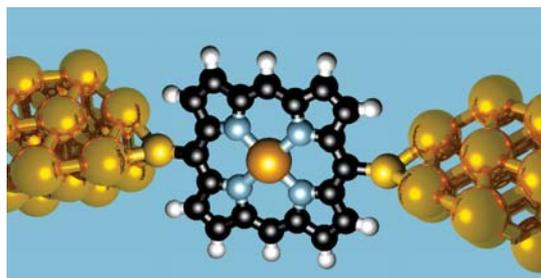


Abb. 1. Molecular Junction, bei der zwei Goldelektroden ein Dithiolatmolekül kontaktieren.

grundlegenden Eigenschaften von Molekülen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, die weit über das Feld hinausreichen. Es wurde auch gezeigt, dass aus Leitwerten von Molekülen auf Elektronentransferraten zu schließen ist und umgekehrt,⁴⁾ sowie unter bestimmten Umständen auf die Austauschspinkopplung in verbrückten Diradikalen (Abbildung 2, S. 326).^{5,6)}

Für die theoretische Beschreibung des kohärenten Tunnelns durch Moleküle hat sich ein Standardansatz durchgesetzt, der auf Nichtgleichgewichts-Greensfunktionen basiert^{7–9)} und meist in Verbindung mit der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (KS-DFT) verwendet wird. Dieser Ansatz brachte viele Erkenntnisse, ist aber quantitativ und zum Teil auch qualitativ verbesserungsfähig. Darüber hinaus erfordern einerseits experimentelle Fortschritte eine Weiterentwicklung der Theorie, andererseits kann die Theorie neue Experimente vorschlagen.

Evaluation und Verbesserung etablierter theoretischer Ansätze

◆ Ein entscheidender Punkt, um die quantitative Zuverlässigkeit einer Methode zu beurteilen, ist die Extrapolation auf unendlich große Basissätze. Für die oben beschriebene Standardmethode können aus großen Basissätzen unphysikalisch hohe Leitwerte resultieren.^{10,11)} Reuter et al. schlugen als Ursache vor,¹²⁾ dass der Strom zwar durch die Grenzfläche zwischen (erweiter-

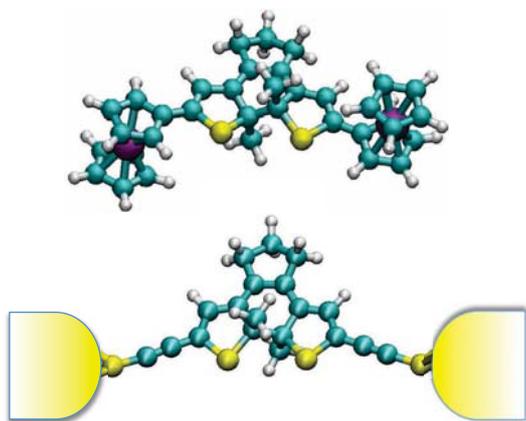


Abb. 2. Kugel-Stab-Modelle einer photoschaltbaren Brücke zwischen zwei Spinzentren (oben) und zwischen zwei Elektroden (unten). Wenn Licht eine C-C-Bindung bricht, nehmen sowohl der Leitwert als auch die antiferromagnetische Austauschkopplung in solchen Systemen deutlich ab.

tem) Molekül und Elektrode berechnet werden soll, diese Grenzfläche aber in der Berechnung nicht im dreidimensionalen kartesischen Raum definiert wird, sondern durch überlappende atomzentrierte Basisfunktionen (ähnlich wie in der Populationsanalyse¹³⁾). Stattdessen sollte den Autoren zufolge die Aufteilung in Molekül und Elektrode schon auf der Stufe der Operatoren erfolgen, also bevor diese als Matrizen in einer atomzentrierten Basis dargestellt werden. In der Praxis werden in der molekularen Elektronik und Spintronik allerdings oft eher kleine bis mittelgroße atomzentrierte Basissätze verwendet, zum Beispiel von Double-Zeta-Qualität mit Polarisationsfunktionen. Das Problem dürfte also für die meisten publizierten Berechnungen zumindest qualitativ selten Konsequenzen haben.

Einen weit größeren Einfluss als der Basissatz hat oft das Austausch-Korrelationsfunktional. Etablierte Funktionale neigen dazu, den Leitwert von Molekülen um eine Größenordnung oder mehr zu überschätzen.¹⁴⁾ Dies wird der Selbstwechselwirkung zugeschrieben. Die GW-Näherung zeigt hier deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment.¹⁵⁾ Diese Greensfunktions-basierte Methode ist so konstruiert, dass die HOMO- und LUMO-Energien dem Ionisierungspotenzial

oder der Elektronenaffinität entsprechen; sie berücksichtigt zudem den Spiegelladungseffekt der Elektroden. Jin et al. zeigten, dass die GW-Näherung selbst bei sehr subtilen Substituenteneffekten die richtigen relativen Leitwerte für Moleküle liefert und die absoluten Werte nur um den Faktor Zwei unterschätzt.¹⁶⁾ Sowohl DFT als auch eine Näherung an GW, DFT+ Σ , beschreiben weder die absoluten noch die relativen Werte korrekt. Für einen Satz von Molekülen mit größerer struktureller Variation und entsprechend breiter gestreuten Leitwerten zeigten dagegen Darancet et al., dass die DFT+ Σ -Näherung gute absolute und relative Übereinstimmung mit dem Experiment liefert.¹⁷⁾

Bei diesen Vergleichen ist zu berücksichtigen, dass es „den“ Leitwert für ein Molekül unter gegebenen Bedingungen nicht gibt, sondern vielmehr im Experiment die häufigsten Werte einer durchaus breiten statistischen Verteilung angegeben werden. Diese Verteilung resultiert aus den strukturellen Fluktuationen des Moleküls und des Adsorptionsplatzes, so dass Benchmarkberechnungen an einzelnen Molekülstrukturen vorsichtig zu interpretieren sind. Dank theoretischer Entwicklungen lässt sich aus diesen Fluktuationen aber auch Nutzen ziehen. Beispielsweise können die Form der Verteilungskurven mit Größen wie der Molekül-Elektroden-Kopplung und der relativen energetischen Lage der Molekülorbitale zur Fermi-Energie der Elektroden in Verbindung gebracht werden.¹⁸⁾

Beschreibung neuer Experimente

◆ Die Gruppen von Ron Naaman am Weizmann-Institut und von Helmut Zacharias in Münster wiesen im Jahr 2011 experimentell nach, dass DNA-Doppelstrang-Monolagen auf Gold(111)-Oberflächen mit zirkular polarisiertem Licht zu Spinpolarisierung von photoemittierten Elektronen führen. Ein ähnliches Verhalten tritt bei der Elektronentransmission dieser Moleküle

im leitenden Rasterkraftmikroskop auf. Angesichts der kleinen Spin-Bahn-Kopplung in DNA war dieses Verhalten unerwartet. Verschiedene theoretische Ansätze wurden entwickelt, die sich auf die untypisch große Spin-Bahnkopplung in gebogenen kohlenstoffbasierten Strukturen wie chiralen Kohlenstoffnanoröhren konzentrieren. Gersten et al. merkten an,¹⁹⁾ dass in diesen Ansätzen unplausible Annahmen nötig sind, um Effekte von der gemessenen Größenordnung zu erhalten. Sie schlagen stattdessen eine Theorie vor, in der neben den Molekülen auch die Oberfläche eine entscheidende Rolle spielt. Sie vergleichen den Spinfiltereffekt mit Beobachtungen spinpolarisierter Photoelektronenemission von reinen Metalloberflächen – hier ist der Effekt weniger stark ausgeprägt – und argumentieren, dass Moleküle den Effekt verstärken, wenn deren Chiralität zu der des zirkular polarisierten Lichts passt. Demnach ist sowohl die Bahndrehimpulsselektivität einer chiralen Struktur nötig, als auch die Spin-Bahn-Kopplung des Oberflächenmaterials. Mit diesen Annahmen lässt sich die Größenordnung der beobachteten Effekte erklären. Neue Messungen auf Aluminiumoberflächen dagegen sind ein Test für die neue Theorie: Sie sind mit ihr nur dann konsistent, wenn das elektrische Feld an der Molekül-Aluminium-Grenzfläche zu einer Rashba-Spin-Bahn-Kopplung führt.

Eine weitere Arbeit stammt aus der molekularen Optoelektronik. Vor kurzem maß die Gruppe von Richard Berndt in Kiel erstmals die strominduzierte Lichtemission von Molekülen im Rastertunnelmikroskop (RTM), bei der die Spitze das Molekül kontaktierte. Dabei wurde ein unerwarteter Verlauf der Lichtemission in Abhängigkeit des Spitzen-Molekülabstands bei negativer Spannung beobachtet. Dies führte zu einer erweiterten theoretischen Beschreibung dieses Phänomens: Lü et al. entwickelten und implementierten eine Theorie, derzufolge die Lichtemission von Molekülen und Atomen im Kontakt mit der RTM-

Spitze durch Ladungs- und Stromfluktuationen verursacht wird.²⁰⁾ Dies ist konsistent mit etablierten Theorien für das Tunnel-Regime (also ohne Kontakt). Die berechneten Daten stimmen gut mit dem Experiment überein.

Vorschläge für das Experiment

◆ Schwingungs-inelastische Elektronentunnelspektroskopie (IETS) ist eine Methode, bei der Peaks in der zweiten Ableitung von Strom-Spannungskurven Rückschlüsse darauf erlauben, welche Schwingungsmoden am stärksten zur inelastischen Streuung der tunnelnden Elektronen beitragen. Bisher wurden hier im Experiment nur Grundsicherungen beobachtet. Lykkebo et al. erweiterten die theoretische Beschreibung der IETS-Spektroskopie um Prozesse höherer Ordnung.²¹⁾ Sie zeigten so, dass beim Elektronentransport durch molekulare Brücken, bei denen Quanteninterferenz eine Rolle spielt, auch Oberschwingungen zum Spektrum beitragen, manchmal sogar stärker als die entsprechende Grundsicherung. Für solche Moleküle – zum Beispiel kreuzkonjugierte Verbindungen – wurden bisher noch keine IETS-Spektren gemessen. Lykkebo et al. schlagen vor, die erhöhte Empfindlichkeit dieser Systeme für inelastische Effekte auszunutzen, um mit den IETS-Spektren die Struktur von Molekül-Elektroden-Grenzflächen aufzuklären.

Ausblick

◆ Die Beschreibung von Ladungs- und Spintransport durch Moleküle ist eine der komplexesten Aufgaben der theoretischen Chemie, da sie hier ein offenes System im Nichtgleichgewicht beschreiben muss. Für die Beschreibung eines Moleküls in Wechselwirkung mit einer Elektrode oder Metalloberfläche könnten Einbettungs-Methoden [siehe Trendbericht Theoretische Chemie 2012, *Nachr. Chem.* 2013, 61, 320] eine Rolle spielen.

Was den Elektronentransport angeht, sind etablierte Ansätze, die mit First-Principles-basierten Elektronenstrukturmethoden kombinierbar sind, auf bestimmte, wenn auch wichtige Grenzfälle beschränkt, zum Beispiel auf kohärentes Tunneln im Steady-State oder thermisch aktiviertes Hopping. Eine allgemeine Theorie oder zumindest eine solide Vorhersage des Transportmechanismus stehen hier noch aus.

Weitere Herausforderungen ergeben sich aus der Vielfalt und Schnelligkeit der Experimententwicklungen. Berechnungen zur mechanischen Kontrolle von Molekülen in Break Junctions oder im Rastertunnelmikroskop zum Beispiel werden entweder als Serie von beschränkten Molekülstrukturoptimierungen²²⁾ oder als Moleküldynamiksimulation unter externen Kräften durchgeführt.²³⁾ Während die erste Methode gerade bei flexiblen Molekülen wichtige Konformationen vernachlässigen kann, erlauben es die Rechnerressourcen bei der zweiten in der Regel nicht, eine hinreichend langsame Zuggeschwindigkeit zu simulieren. Trotzdem bieten beide Methoden wertvolle Einsichten in die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Molekülen.

Weitere Aufgaben für die Theorieentwicklung finden sich in praktisch allen Bereichen der molekula-

ren Elektronik wie kohärenter Kontrolle, Dissipation und Dekohärenz sowie in der Kombination höchster räumlicher und zeitlicher Auflösung im Rastertunnelmikroskop (siehe auch die Beiträge zur Quantendynamik in den Trendberichten 2012 und 2010, *Nachr. Chem.* 2013, 61, 325 und *Nachr. Chem.* 2011, 59, 288).

Literatur

- 1) A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* 1974, 29, 277.
- 2) M. A. Ratner, *Nat. Nanotechnol.* 2013, 8, 378.
- 3) S. V. Aradhya, L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.* 2013, 8, 399.
- 4) A. Nitzan, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 2677.
- 5) M. L. Kirk, D. A. Shultz, D. E. Stasiw, D. Habel-Rodriguez, B. Stein, P. D. Boyle, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 14713.
- 6) C. Herrmann, J. Elmsiz, *Chem. Commun.* 2013, 49, 10456.
- 7) K. S. Thygesen, *Phys. Rev. B* 2006, 73, 035309.
- 8) Y. Xue, S. Datta, M. A. Ratner, *Chem. Phys.* 2001, 281, 151.
- 9) M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, K. Stokbro, *Phys. Rev. B* 2002, 65, 16540.
- 10) C. Herrmann, G. C. Solomon, J. E. Subotnik, V. Mujica, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 024103.
- 11) A. Beste, V. Meunier, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 154713.
- 12) M. G. Reuter, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 2013, 139, 114104.
- 13) A. E. Clark, E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* 2003, 93, 384.
- 14) M. Koentopp, C. Chang, K. Burke, R. Car, *J. Phys.: Condens. Matter* 2008, 20, 083203.
- 15) M. Strange, K. S. Thygesen, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 746.
- 16) C. Jin, M. Strange, T. Markussen, G. C. Solomon, K. S. Thygesen, *J. Chem. Phys.* 2013, 139, 184307.
- 17) P. Darancet, J. R. Widawsky, H. J. Choi, L. Venkataraman, J. B. Neaton, *Nano Lett.* 2012, 12, 6250.
- 18) P. D. Williams, M. G. Reuter, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 5937.
- 19) J. Gersten, K. Kaasbjerg, A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* 2013, 139, 114111.
- 20) J.-T. Lü, R. B. Christensen, M. Brandbyge, *Phys. Rev. B* 2013, 88, 045413.
- 21) J. Lykkebo, A. Gagliardi, A. Pecchia, G. C. Solomon, *ACS Nano* 2013, 7, 9183.
- 22) M. Frei, S. V. Aradhya, M. Koentopp, M. S. Hybertsen, L. Venkataraman, *Nano Lett.* 2011, 11, 1518.
- 23) I. Franco, C. B. George, G. C. Solomon, G. C. Schatz, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 2242.

Carmen Herrmann ist seit dem Jahr 2011 W2-Professorin für theoretische Chemie am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg. Sie studierte Chemie in Erlangen und Grenoble, und promovierte nach ihrer Diplomarbeit bei Bernd A. Hess in Bonn und Jena sowie an der ETH Zürich bei Markus Reiher über die Extraktion (lokaler) Information aus korrelierten Quantensystemen. Während ihrer Postdoczeit an der Northwestern University bei Mark A. Ratner arbeitete sie im Bereich molekulare Elektronik/Spintronik. Ein weiterer Postdocaufenthalt führte sie zu Victor Batista nach Yale. Ihre Forschungsinteressen sind molekulare Spintronik und Elektronik, molekularer Magnetismus und Schwingungsspektroskopie. Als verbindendes Element liegt ein besonderes Interesse auf dem Konzept der elektronischen Kommunikation durch molekulare Brücken.
carmen.herrmann@chemie.uni-hamburg.de

