

Ladungstransport und Leitfähigkeitsschalten von redoxaktiven Azulen-Derivaten

Florian Schwarz⁺, Michael Koch⁺, Georg Kastlunger⁺, Heinz Berke,^{*} Robert Stadler,^{*} Koushik Venkatesan^{*} und Emanuel Lörtscher^{*}

Abstract: Azulen (Az) ist ein nicht-alternierender aromatischer Kohlenwasserstoff, der aus einem elektronenreichen Ring mit fünf und einem elektronenarmen Ring mit sieben Gliedern besteht. Diese Elektronenverteilung führt zu einer intrinsischen Redoxaktivität. Durch Variieren der Befestigungspunkte der beiden elektrodenverbindenden Substituenten am Az-Zentrum wird der Einfluss der Redoxfunktionalität auf den Ladungstransport untersucht. Die Leitfähigkeit des 1,3-Az-Derivats ist dabei mindestens eine Größenordnung geringer als die der 2,6-Az- und 4,7-Az-Derivate, in Übereinstimmung mit Resultaten der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Außerdem weist nur 1,3-Az eine ausgeprägt nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie mit Hysterese auf, was durch einen spannungsabhängigen Schaltvorgang ausgelöst wird. Die DFT-Ergebnisse zeigen weiter, dass das LUMO einerseits am nächsten bei der Fermi-Energie der Elektroden liegt, andererseits aber nur bei den 2,6- und 4,7-Az-Derivaten den aktiven Ladungskanal darstellt, während das 1,3-Az-Derivat bei niedriger Spannung das HOMO und bei hoher Spannung das LUMO+1 verwendet. Im Gegenzug schafft das lokalisierte, nur schwach gekoppelte LUMO des 1,3-Az einen zusätzlichen, langsamen Transportkanal für Elektronenhopping, das für den spannungsinduzierte Schaltvorgang aufgrund der Besetzung eines einzelnen Molekülorbitals (MO) verantwortlich ist.

Die Kontrolle des Ladungstransports im Nanometerbereich ist eine wissenschaftliche Herausforderung, die genaue Kenntnisse der ihm zugrundeliegenden Transportmechanismen erfordert. Funktionale molekulare Verbindungen, in denen der Ladungstransport intrinsischen Kontrollmechanismen unterliegt, sind vielversprechende Kandidaten für solche Anwendungen, weil sich bei ihnen die Leitfähigkeit mittels

der chemischen Struktur beeinflussen lässt. Hierzu bieten sich die diskreten MOs, deren energetischer Abstand von der Fermi-Energie E_F der Elektroden justierbar ist, eine variable Konjugation der molekularen Grundstruktur selber oder die einstellbare, elektronische Ankopplung an die Elektroden an. Darüber hinaus stehen mit Konformationsänderungen, Ausbildung und Aufbrechen chemischer Bindungen sowie der Änderung der Ladungs- oder Spinzustände weitere molekular-intrinsische Mechanismen zur Verfügung, mittels derer möglicherweise eine Änderung der Leitfähigkeit oder eine Hysterese über einen äußerlichen Stimulus ausgelöst werden könnte.

Naphthalin ($C_{10}H_8$) ist ein alternierender, bicyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, bei welchem die Transporteigenschaften in Abhängigkeit der verschiedenen Bindungsstellen durch Quanteninterferenz(QI)-Regeln bestimmt werden. Zwischen symmetrieerlaubten und -verbotenen Transportpfaden besteht ein Leitfähigkeitsunterschied von mehr als einer Größenordnung.^[1] In Azulen (Az), dem nichtalternierenden Isomer von Naphthalin, wird die Berechenbarkeit der QI-Effekte allerdings noch diskutiert.^[2] Darüber hinaus weist Az aber zusätzliche elektronische Eigenschaften auf, die aufgrund der elektronenziehenden und -schiebenden Untersysteme eine Kontrolle des Transports ermöglichen: In nicht-substituierten Az ist der Fünfferring reich an Elektronen, während der Siebenering arm an Elektronen ist, was zu einer partiellen Ladungsübertragung führt damit die Hückelsche $4n+2$ Regel für Aromatizität erfüllt wird. Daraus resultiert ein großes Dipolmoment von $\mu = 0.8\text{--}1.08\text{ D}^{[3]}$ und die beschriebene Redoxaktivität.

Hier beschreiben wir die Synthese, experimentelle Transportmessungen und theoretische Modellierung von drei Az-Derivaten, in denen die räumliche Ausrichtung des Az-Redoxzentrums bezüglich des Transportpfades zwischen zwei Elektroden eines molekularen Kontakts (Schema 1) variiert wird. Für die Transporteigenschaften wird erwartet, dass die unterschiedlichen Ausrichtungen des Dipolmoments und der elektronenreichen und -armen Teilgruppen bezüglich des Feldgradienten zu großen topologischen Asymmetrien für Elektronen- und Lochtransportregime führen (die Hintergrundinformationen (SI) enthalten eine detaillierte theoretische Untersuchung zum Einfluss des Dipolmoments). Die Variationen werden mittels Synthese kontrolliert indem die zwei elektrodenverbindenden Substituenten an variable Knotenpunkte des Az-Zentrums angehängt werden. In 1,3-Az (**1**) setzt man die Seitenverbindungen, die den Transport in der Junction ermöglichen, an den Fünfferring, sowie in 4,7-Az (**2**) an den Siebenering. In der verbleibenden dritten rationalen Variation werden die Ankergruppen an die beide Ringe in

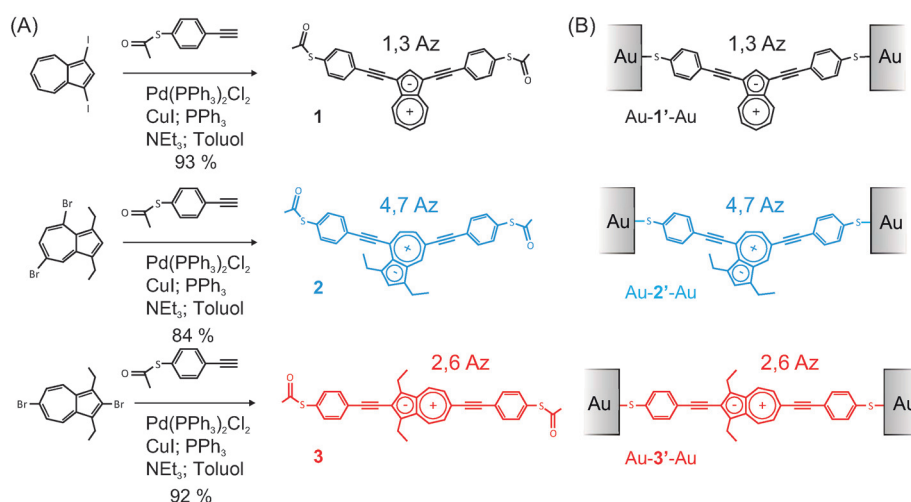
[*] Dr. F. Schwarz,^[+] Dr. E. Lörtscher
Science and Technology Department, IBM Research – Zürich
Säumerstrasse 4, 8803 Rüschlikon (Schweiz)
E-Mail: eml@zurich.ibm.ch

Dr. M. Koch,^[+] Prof. H. Berke, Dr. K. Venkatesan
Chemie Departement, University of Zurich
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Schweiz)
E-Mail: hberke@chem.uzh.ch
venkatesan.koushik@chem.uzh.ch

Dr. G. Kastlunger,^[+] Dr. R. Stadler
Institut für Theoretische Physik, TU Wien – Vienna University of Technology
Wiedner Hauptstrasse 8–10, Wien 1040 (Österreich)
E-Mail: robert.stadler@tuwien.ac.at

[+] Diese Autoren trugen zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit bei.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605559> zu finden.



Schema 1. A) Vereinfachte Synthesewege zur Herstellung der Az-Derivate **1**, **2** und **3**, die entsprechend zu den Transportverbindungen B) Au-1'-Au , Au-2'-Au und Au-3'-Au führen. Details befinden sich in den Hintergrundinformationen.

den 2,6-Positionen angebracht (**3**). Als Verankerung zu den Gold-Elektroden werden Acetyl-geschützte Schwefelterminierungen verwendet, wobei die Schutzgruppen bei Kontakt mit der Metalloberfläche *in situ* abgespalten werden, sodass entsprechend die Transportverbindungen Au-1'-Au , Au-2'-Au , und Au-3'-Au (Schema 1) entstehen. Weil **2** und **3** zu Polymerisierung neigen wenn die 1- und 3-Positionen des Az nicht geblockt sind, wurden hierzu Ethylgruppen angebracht. In allen Verbindungen zeigen zyklische Voltammogramme klar abgegrenzte und reversible Oxidationswellen auf, die der Oxidation des Fünferings des zentralen Az-Zentrums zugeschrieben werden (die Resultate der entsprechenden synthetischen, ^1H -, ^{13}C -NMR-, IR-, elementaren, optischen und elektrochemischen Analysen befinden sich in den SI).

Die Transporteigenschaften der Verbindungen **1'**–**3'** wurden mittels mechanisch-kontrollierter Bruchkontakte bei kryogenen Temperaturen in einer Ultrahochvakuumkammer untersucht. Abbildung 1 A zeigt eine Übersicht von mindestens 300 Strom-Spannungs-Kurven (I – V), die bei 50 K während mehr als 60 Öffnungs- und Schließvorgängen^[4] (ohne Datenauswahl) aufgezeichnet wurden. Die Farbskala dieser Dichteplots gibt dabei die Häufung einzelner I – V -Datenpunkte wieder. Da das Ziel des Messvorgangs eine große mechanische Manipulation des Elektrodenabstands ist, um alle möglichen Konfigurationen des molekularen Kontakts zu erfassen, wurden auch solche I – V -Charakteristika erfasst, die nahe bei direkten Au–Au-Verbindungen gemessen wurden, aber noch von Au–Au-Quantenpunktkontakten (QPC) entfernt sind und dadurch weniger molekulare Signaturen tragen (siehe die weißen punktierten Linien für die QPC-Daten in Abbildung 1 und die Diskussion dazu in den SI).

Die statistisch wahrscheinlichsten Strompegel werden nun mittels Stromhistogrammen, welche bei beliebigen Spannungen extrahiert werden, bestimmt (Abbildung 1B). Werden die oben erwähnten Hochstrom- I – V -Kurven nicht berücksichtigt (dargestellt durch die transparenten Balken), so zeigen sich klare Häufungspunkte, speziell für **2'** und **3'**.

Mittels dieser können wiederum einzelne I – V -Kennlinien in den Rohdaten (Abbildung 1 A) identifiziert werden, die jeweils die statistisch wahrscheinlichsten Transportcharakteristika repräsentieren (hellgrüne Linien in Abbildung 1 A), ohne die Notwendigkeit von statistischen Mittelungen. Betrachtet man die Hauptspitzen der Stromhistogramme, so findet man die Abfolge $I_{\text{Au-1'-Au}} \leq I_{\text{Au-2'-Au}} \approx I_{\text{Au-3'-Au}}$. Hierbei ist aufgrund des ausgeprägten nichtlinearen Verhaltens von **1'** der relative Unterschied für kleine Spannungswerte größer als für höhere Spannungen.

In der Literatur finden sich nur Daten für Einzelmolekülmessungen von Az-Derivaten mit Thiochrom-Anbindungen, welche

Tabelle 1: Die statistisch jeweils wahrscheinlichste Leitfähigkeit, G , für die Verbindungen Au-1'-Au , Au-2'-Au und Au-3'-Au , extrahiert aus allen Datensätzen bei Spannungen von ± 0.24 V, ± 0.50 V bzw. ± 1.00 V.

	G bei ± 0.24 V	G bei ± 0.50 V	G bei ± 1.00 V
Au-1'-Au	$3.5 \times 10^{-6} G_0$	$7.1 \times 10^{-5} G_0$	$1.8 \times 10^{-3} G_0$
Au-2'-Au	$2.1 \times 10^{-3} G_0$	$4.9 \times 10^{-3} G_0$	$1.2 \times 10^{-2} G_0$
Au-3'-Au	$2.1 \times 10^{-3} G_0$	$7.5 \times 10^{-3} G_0$	$4.1 \times 10^{-2} G_0$

zudem nur bei einem fixen Spannungswert (250 mV) und unter Umgebungsbedingungen statistisch bestimmt wurden.^[2] Die gemessenen Leitfähigkeitswerte lagen in dieser Arbeit insgesamt eine Größenordnung tiefer als unsere Daten bei ähnlicher Spannung von 240 mV. Die angegebenen Werte für 1,3-Az und 2,6-Az waren zudem in den Experimenten vielmal kleiner als für 4,7-Az, im Widerspruch zu GW-Berechnungen mit Breitbandelektroden und unter der Annahme, dass E_F bei -1.5 eV liegt, welche einen Leitfähigkeitstrend von $G_{1,3\text{-Az}} > G_{2,6\text{-Az}} \approx G_{4,7\text{-Az}}$ erzielen.^[2] Die Tatsache, dass in unseren eigenen UHV-Tieftemperaturexperimenten die Leitfähigkeitswerte konsistent höher liegen als bei Umgebungsmessungen, lässt sich einer schwächeren Elektronen-Phonon-Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen und den kovalent bindenden Thiolankergruppen zuschreiben. Die großen relativen Abweichungen zwischen den Ergebnissen der zwei Experimente innerhalb der Molekülverbindungen legen eine umfassende theoretische Analyse nahe, die das angelegte Feld und realistische Zustandsdichten für die Elektroden berücksichtigt.

Dementsprechend wurden numerische Berechnungen mit Greenschen Funktionen innerhalb eines DFT-Ansatzes (NEGF-DFT) durchgeführt. Die dabei erzielten Transmissionsfunktionen und I – V -Kurven sind in Abbildung 2 A bzw. 2 B abgebildet, während Tabelle 2 die von den I – V -Kurven abgeleiteten Leitfähigkeiten auflistet. Die Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment: **1'** weist

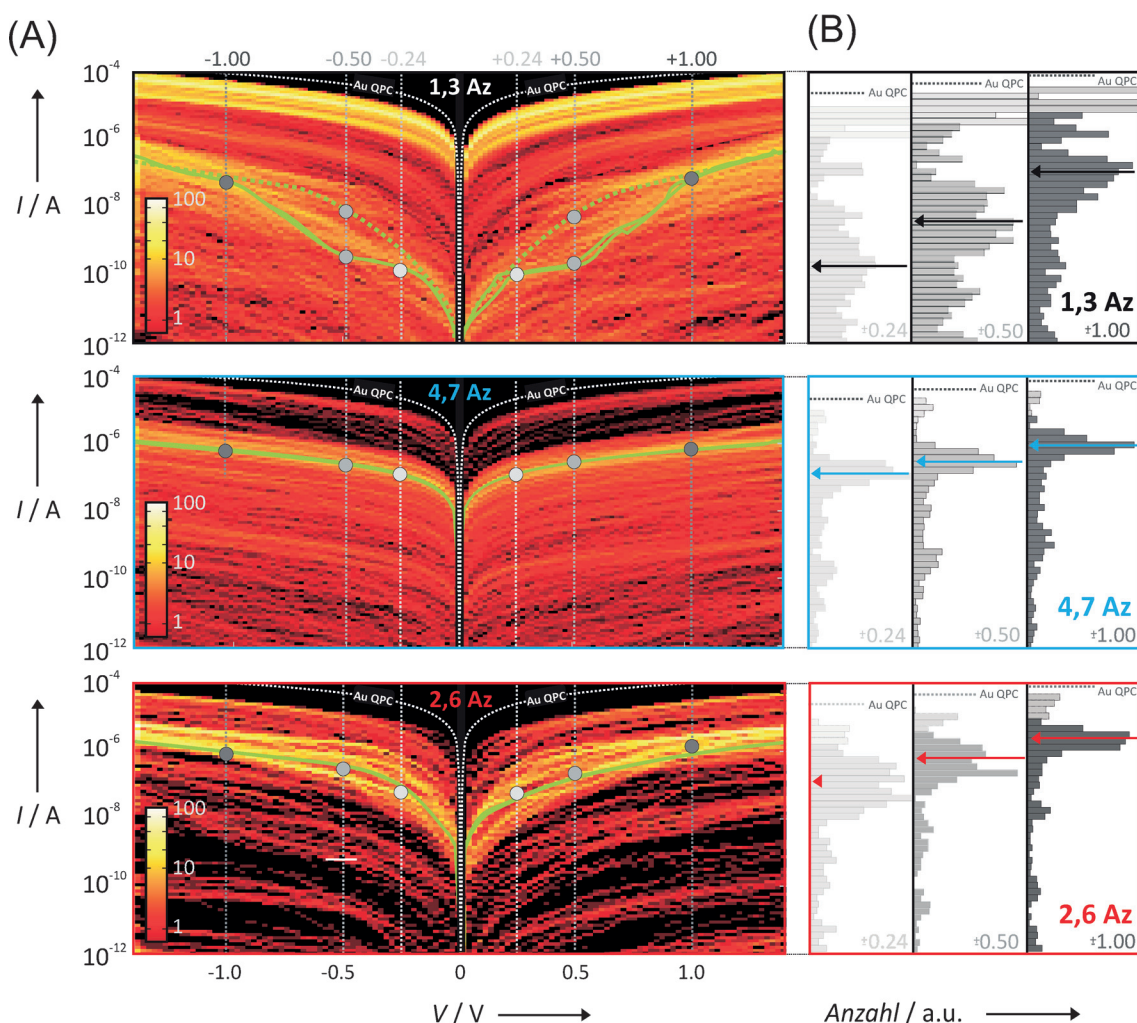


Abbildung 1. A) I - V -Statistiken über mindestens 60 Öffnungs- und Schließvorgänge, aufgezeichnet für **1'**–**3'** bei einer Temperatur von 50 K. B) Histogramme, die durch Extrahierung des Stroms, I , aus dem ganzen Datensatz (ohne Datenselektion oder Filterung) bei Spannungen, V , von ± 0.24 , ± 0.50 bzw. ± 1.0 V erstellt wurden. Die Farbkodierung der Kurven zeigt die am stärksten vorherrschenden Einmolekül-Stromspitzen, deren Werte in Leitfähigkeitswerte in Tabelle 1 umgerechnet wurden.

Tabelle 2: Berechnete Leitfähigkeiten für Au-**1'**-Au, Au-**2'**-Au und Au-**3'**-Au bei Spannungen von ± 0.24 V, ± 0.50 V bzw. ± 1.00 V.

	G bei ± 0.24 V	G bei ± 0.50 V	G bei ± 1.00 V
Au- 1' -Au	$1.6 \times 10^{-4} G_0$	$3.4 \times 10^{-4} G_0$	$3.1 \times 10^{-2} G_0$
Au- 2' -Au	$5.0 \times 10^{-2} G_0$	$8.1 \times 10^{-2} G_0$	$8.1 \times 10^{-2} G_0$
Au- 3' -Au	$3.6 \times 10^{-2} G_0$	$4.3 \times 10^{-2} G_0$	$2.7 \times 10^{-2} G_0$

gegenüber **2'** und **3'** deutliche Unterschiede auf, mit einem nichtlinearen Transportverhalten, das durch NEGF-DFT qualitativ reproduziert werden kann. Die theoretisch berechnete Leitfähigkeit ist für alle Verbindungen ungefähr eine Größenordnung höher, was mit der bekannten Bandlückenproblematik der DFT und den idealisierten Verbindungskonfigurationen erklärt werden kann. Abbildungen 2C bis 2E zeigen, wie sich die MO-Eigenenergien mit der Spannung verändern.^[5] In allen drei Systemen ist das molekulare LUMO (in Abbildung 2F,H) am nächsten zu E_F und sollte dementsprechend den Hauptbeitrag zum Strom liefern.

Dies trifft auch für **2'** und **3'** zu, bei denen das molekulare LUMO über das ganze Molekül delokalisiert ist und eine starke Kopplung mit den Elektroden aufweist. Das stark lokalisierte LUMO von Verbindung **1'** trägt allerdings nicht zum Stromfluss bei. Zudem weist die Transmissionsfunktion ein Minimum in der Nähe von E_F auf (Abbildung 2A), was die relativ tiefen Werte der Leitfähigkeit des Au-**1'**-Au-Systems sowohl im Experiment wie in der Theorie erklärt, wenn man sie mit den Werten für Au-**2'**-Au und Au-**3'**-Au vergleicht.

Die Vorgehensweise in unseren Experimenten erlaubt es nun aber nicht nur, die Leitfähigkeit eines Moleküls statistisch zu bestimmen, sondern ermöglicht auch eine Bestimmung der nichtlinearen Transporteigenschaft als Funktion der Spannung unter Einbezug einzelner I - V -Charakteristika (hellgrüne Kurven in Abbildung 1A). Wie beschrieben, treten bei **1'** fast stufenartige Merkmale in der Nähe von 0.2 V, 0.5 V und 1.0 V auf, während bei **2'** und **3'** die I - V -Kennlinien eher monoton glatt verlaufen. Eine genauere Betrachtung (Abbildung 3A) offenbart ein hysteretisches

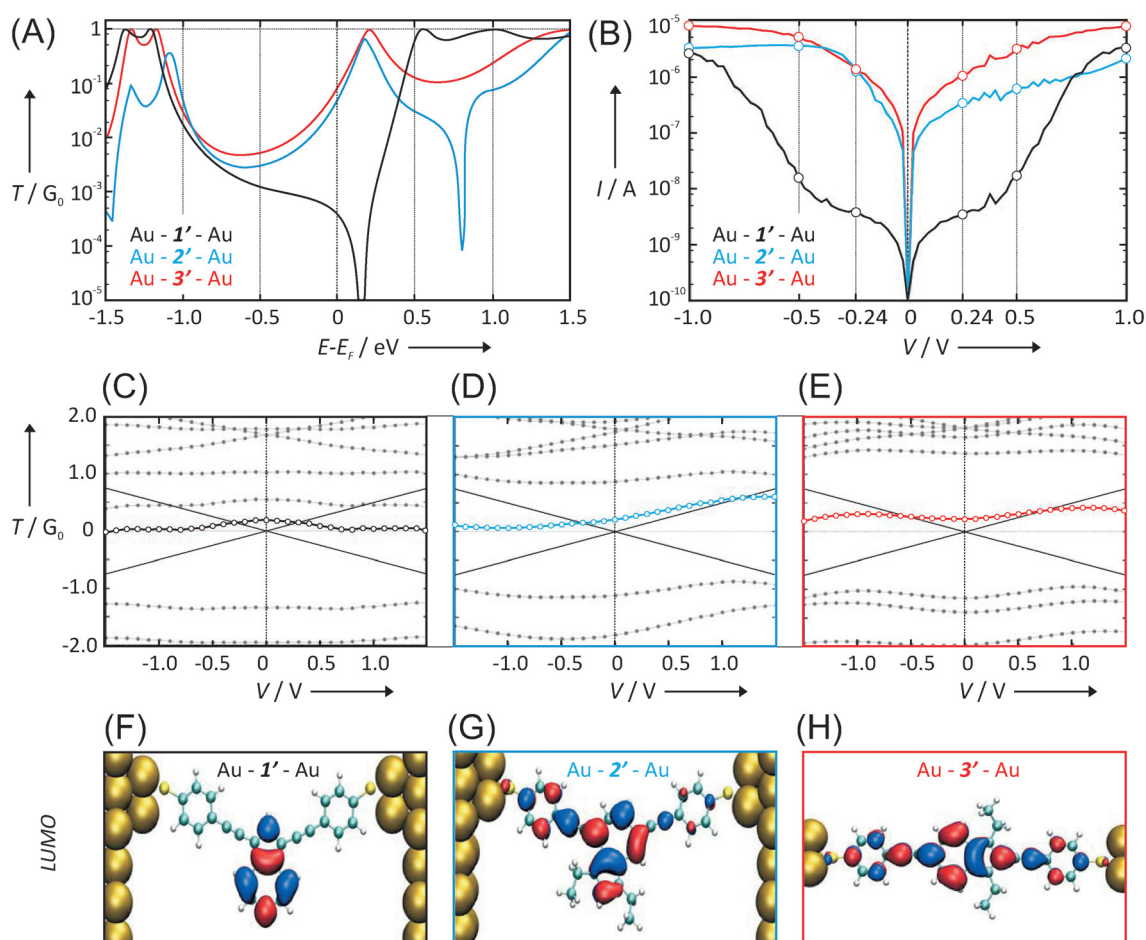


Abbildung 2. A) Nullspannungstransmission, T , als Funktion der Energie, $E-E_F$, für Au-1'-Au (schwarz), Au-2'-Au (blau) und Au-3'-Au (rot) mit NEGF-DFT berechnet. B) Errechnete spannungsabhängige I - V -Kurven für die ungeladenen Verbindungen. C–E) Spannungsabhängige Entwicklung der Eigenenergie aller MOs in einer Bandbreite von ± 2 eV um E_F , die eine Diagonalisierung des molekularen Teilraums im Transport-Hamiltonian ergab. F–H) Räumliche Darstellung der molekularen LUMOs.

Verhalten in einigen I - V -Kennlinien (schwarze und dunkelgraue Kurven, ca. 5 % aller Kurven), das einen kontinuierlichen Übergang von einer Linie mit tieferer zu einer Linie mit höherer Leitfähigkeit beschreibt, deren Kreuzungspunkte typischerweise bei ungefähr $\pm(0.85\text{--}1.00)$ V liegen, ein Verhalten welches einen Gegensatz zu den fast identischen Vor- und Rückwärtslinien der Mehrheit der Kurven (grau punktierte Kurven) darstellt.

Dass Spin-Freiheitsgrade oder das Entstehen bzw. Aufbrechen von spezifischen chemischen Bindungen innerhalb des Moleküls zu derartigen Schaltmechanismen führen, kann bei den Az-Derivaten aufgrund ihrer chemischen Natur ausgeschlossen werden. So bleiben im Prinzip nur noch zwei mögliche Mechanismen für die Hysterese: mechanische Konformationsänderungen, die Übergänge zwischen zwei stabilen Konformeren ermöglichen, oder eine Aufladung der Verbindung. In den Hintergrundinformationen wird gezeigt, dass metastabile Konformere aus DFT-Sicht nicht existieren können und dadurch die zweite These vorab plausibler erscheint. Nachfolgend wird das experimentell beobachtete Verhalten der I - V -Kurven mit einem Zwei-Kanal-Modell erklärt,^[6] in dem die Leitfähigkeit durch einen „schnellen“ ko-

härenten Tunnelkanal durch die delokalisierten MOs und einen „langsamen“ Hoppingkanal durch ein lokalisiertes MO bestimmt wird, was zu einem Leitfähigkeitschalten zwischen einem neutralen und einem geladenen Zustand sowie der Hysterese führt (Abbildung 3D):

Als einziges der untersuchten Az-Derivate weist **1'** ein lokalisiertes, transportrelevantes MO (LUMO) auf, während **2'** und **3'** keine lokalisierten Grenzorbitale aufweisen, sodass eine Aufladung deshalb nur bei **1'** möglich ist. Die I - V -Kurven und die Transmissionsfunktionen für die neutrale und geladene Verbindung wurden mit einem Zwei-Kanal-Modell^[6] simuliert, das mit NEGF-DFT kombiniert wurde, um die kohärenten Tunnelvorgänge für den „schnellen“ Kanal mit den DFT-basierten Hopping-Raten nach der Marcus-Theorie^[7] für den „langsamen“ Kanal zu kombinieren (Abbildung 3B,C).

Der Hopping-Pfad führt hierbei zu einer vorübergehenden Aufladung der Verbindung **1'** aufgrund des kompetitiven Verhaltens zwischen den Raten des Redoxprozesses und der experimentellen Spannungsveränderung.^[8,9] Die Übereinstimmung der experimentellen (Abbildung 3A) und simulierten Kurven (Abbildung 3B) ist beeindruckend: Während

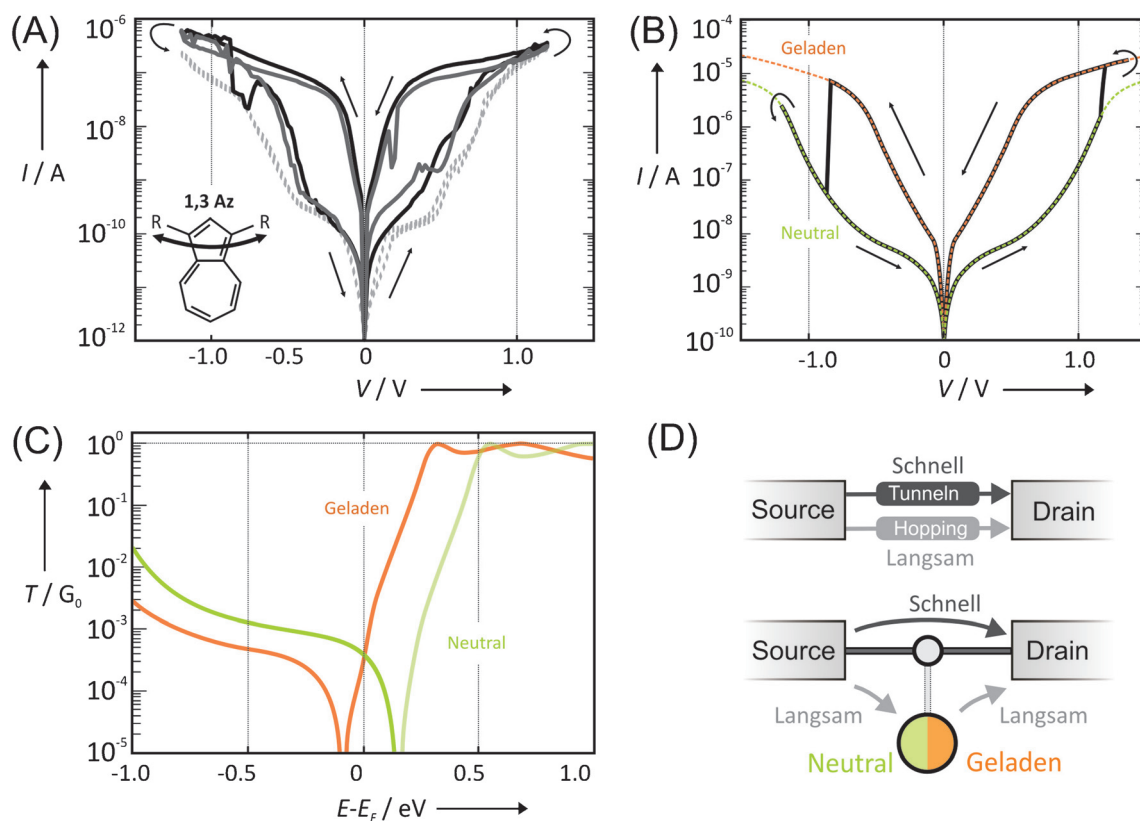


Abbildung 3. A) Vergleich der hysteretischen (schwarze und dunkelgraue Kurven) mit den nicht-hysteretischen (punktiert, hellgraue Kurven) I - V -Kurven, die experimentell in ausgewählten Zyklen für **1'** gefunden wurden. Bezogen auf den Bias, V , umfasst die Hysterese symmetrisch die Werte von 20 mV bis $\pm (0.8-1.0)$ V. Pfeile zeigen die Durchlaufrichtung bei der Spannungsvariation an. B) Simulierte I - V -Kurven (unter Annahme einer Temperatur von $T = 50$ K, $V_{\max} = 1.5$ V, $nV = 60$ und $\Delta t = 4$ ms sowie folgenden Hopping-Parametern für den „langsamen“ Kanal: $\Delta G^0 = -0.196$ eV, $\lambda = 0.126$ eV, $\Gamma = 2 \times 10^{-8}$, $dt = 0.004$ ms, $n = 1000$) zeigen eine Hysterese zwischen den neutralen (hellgrün) und den geladenen Linien (orangefarben). C) Mit NEGF-DFT berechnete Transmissionsfunktionen für die geladene (orangefarben) und die neutralen (hellgrün) 1,3-Az-Verbindung. D) Vereinfacht dargestellter Transportmechanismus mit einem schnellen, kohärenten Tunnelkanal und einem langsamen, inkohärenten Hopping-Kanal.

die neutralen I - V -Kurven der NEGF-DFT-Simulationen (grün in Abbildung 3B,C) noch immer mit den experimentellen nicht-hysteretischen Kurven (hellgraue punktierte Linien in Abbildung 3A) übereinstimmen, schaffen die theoretischen Resultate für die geladene Verbindung eine Obergrenze für die I - V -Kurvenschaft (orangefarben in Abbildung 3B,C) und ermöglichen desweiteren ein hysteretisches Schaltverhalten zwischen den neutralen und geladenen Kurven mittels des vorgeschlagenen Transportmechanismus. Zudem weist das funktionale Verhalten der auf diese Weise berechneten I - V -Kurven bezüglich der Schaltspannung und der Spannungsdifferenz eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen hysteretischen Kurven auf (schwarze und dunkelgraue Kurven in Abbildung 3A) (die SI enthalten zusätzliche theoretische und experimentelle Daten). Das lokalisierte LUMO von **1'** liefert deshalb aufgrund seiner schwachen Kopplung mit den Elektroden eine molekular intrinsische, spannungsinduzierte Funktionalität in dieser Verknüpfung mit zwei Festkörperelektroden. Das Auftreten und funktionelle Verhalten der Schaltsprünge und der Hysterese hängen offensichtlich empfindlich von der Kopplungsstärke ab, deren Amplitude für das LUMO von **1'** um einen Faktor 2 kleiner bestimmt wurde als für das HOMO des organome-

tallischen Molybdän-Derivats aus Ref. [8]. Dies könnte eine Erklärung sein, weshalb die Hysterese im Au-**1'**-Au-System zwar regelmäßig, aber im Vergleich zum organometallischen System deutlich weniger häufig (ca. 5 %) beobachtet werden kann.^[8] In den hier untersuchten rein organischen Verbindungen ist der spannungsinduzierte molekulare Zwei-Kanal-Ladungsmechanismus grundsätzlich neu und unterscheidet sich konzeptionell von Einzelmolekül-Schaltmechanismen,^[10] die entweder redoxbasiert sind oder durch Licht^[11] oder elektromechanisch^[12] ausgelöst werden oder auf Konformationsänderungen durch ein elektrisches Feld beruhen.^[13a,b]

Zusammenfassend wurden erfolgreich drei Bisalkinyl-azulen(Az)-Derivate konzipiert und synthetisiert, die kovalent über Thioacetat-Gruppen an Goldelektroden angekoppelt werden und Einzelmolekülmessungen erlauben. In den drei Verbindungen wurde der Transportweg durch das Az-Zentrum durch das variable Anbringen der Ankersubstituenten über die 1,3-, 4,7- oder 2,6-Position systematisch verändert. Die statistische Auswertung des Transports ergibt folgende Stromfolge: $I_{1,3-Az} < I_{4,7-Az} \approx I_{2,6-Az}$, in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen. Dabei treten einzig in 1,3-Az I - V -Kurven auf, die ein spannungsinduziertes Leitfähigkeitsschalten und damit einhergehend Hysterese zeigen. Dieses

Verhalten lässt sich durch einen Zwei-Kanal-Transportmechanismus über einen delokalisierten „schnellen“ Tunnelkanal für die Leitfähigkeit und einen lokalisierten „langsamen“ Hopping-Kanal für den Schaltvorgang und die durch einen stark lokalisierten Zustand nahe der Fermi-Energie ermöglichte Hysterese erklären. Unsere Studie zeigt, dass Az-Derivate von großem Interesse als Bausteine für Speicheranwendung oder neuromorphe Systeme in nanoelektronischen Anwendungen der nächsten Generation sein könnten.

Experimentelles

Transportmessungen wurden mit einem Hewlett-Packard Parameter Analysator des Typs 4156B und einem statistischem Messverfahren durchgeführt.^[4,14] Für die DFT-Rechnungen wurde ein NEGF-Formalismus^[15] zur Beschreibung des Elektronentransports bei endlicher Spannung und unter Verwendung des GPAW-Codes^[16] mit einem Abstand von 0.18 Å für das Realraumgitter, das den Potentialenergieterm im Hamiltonian beschreibt, und eine Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)-Parametrisierung des Funktionalen für Austausch und Korrelation (XC) verwendet. Aufgrund des hohen Rechenaufwands für diese eher großen Verbindungen wurde eine lineare Kombination der atomaren Orbitale (LCAO)^[17] auf einem einzelnen Zeta-Niveau mit Polarisationsfunktion (SZP) als Basis-Satz und nur einem *k*-Punkt in der unreduzierbaren Brillouin-Zone in der Streuregion verwendet.

Danksagung

Wir danken G. Puebla-Hellmann, V. Schmidt und F. Evers für wissenschaftliche Diskussionen und M. Tschudy, U. Drechsler und Ch. Rettner für technische Unterstützung. Ebenso danken wir W. Riess, B. Michel und A. Curioni für ihre fortwährende Unterstützung. Wir danken ferner dem SNF NRP 62 (406240-126142), dem FWF (P27272), VSC (70671) der ÖAW, dem Springer Verlag und der GÖCH.

Stichwörter: Azulen · Hopping · Ladungstransport · Molekulare Schalter · Redoxaktivität

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11781–11786
Angew. Chem. **2016**, 128, 11956–11961

- [1] M. Taniguchi, M. Tsutsui, R. Mogi, T. Sugawara, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11426–11429.
- [2] a) J. Xia, B. Capozzi, S. Wei, M. Strange, A. Batra, J. Moreno, R. J. Amir, E. Amir, G. C. Solomon, L. Venkataraman, L. M. Campos, *Nano Lett.* **2014**, 14, 2941–2945; b) R. Stadler, *Nano Lett.* **2015**, 15, 7175–7176.
- [3] a) A. G. J. Anderson, B. M. Stecker, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 941–946; b) H. J. Tobler, H. Bauer, H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* **1965**, 18, 239.
- [4] E. Lörtscher, H. B. Weber, H. Riel, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 176807.
- [5] G. Kastlunger, R. Stadler, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 035418.
- [6] a) A. Migliore, A. Nitzan, *ACS Nano* **2011**, 5, 6669–6685; b) A. Migliore, A. Nitzan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9420–9432.
- [7] G. Kastlunger, R. Stadler, *Phys. Rev. B* **2015**, 91, 125410.
- [8] F. Schwarz, G. Kastlunger, F. Lissel, C. Egler-Lukas, S. N. Semenov, K. Venkatesan, H. Berke, R. Stadler, E. Lörtscher, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, 11, 170–176.
- [9] G. Kastlunger, R. Stadler, *Chemical Monthly*, **2016**, accepted.
- [10] S. J. van der Molen, P. Liljeroth, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, 22, 133001.
- [11] W. R. Browne, B. L. Feringa, *Chimia* **2010**, 64, 398–403.
- [12] F. Meng, Y.-M. Hervault, Q. Shao, B. Hu, L. Norel, S. Rigaut, X. Chen, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3023.
- [13] a) B. K. Pathem, S. A. Claridge, Y. B. Zheng, P. S. Weiss, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, 64, 605–630; b) A. S. Blum, J. G. Kushmerick, D. P. Long, C. H. Patterson, J. C. Yang, J. C. Henderson, Y. Yao, J. M. Tour, R. Shashidar, B. R. Ratna, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 167–172; c) E. Lörtscher, J. W. Ciszek, J. Tour, H. Riel, *Small* **2006**, 2, 973–977; d) V. Meded, A. Bagrets, A. Arnold, F. Evers, *Small* **2009**, 5, 2218–2223.
- [14] F. Schwarz, G. Kastlunger, F. Lissel, H. Riel, K. Venkatesan, H. Berke, R. Stadler, E. Lörtscher, *Nano Lett.* **2014**, 14, 5932–5940.
- [15] a) M. Brandbyge, J.-L. Mozos, J. Taylor, K. Stokbro, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 165401; b) Y. Xue, S. Datta, M. A. Ratner, *Chem. Phys.* **2002**, 281, 151–170; c) A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 335–339.
- [16] a) J. J. Mortensen, L. B. Hansen, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 035109; b) J. Enkovaara et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, 22, 253202.
- [17] A. H. Larsen, M. Vanin, J. J. Mortensen, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 195112.

Eingegangen am 8. Juni 2016

Online veröffentlicht am 24. August 2016