

N° d'ordre : 7098

THÈSE

Présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

par

Christophe KRZEMINSKI

Structure électronique et transport dans une
jonction moléculaire.

Soutenue le 30 novembre 2001 devant la commission d'examen.

Membres du jury :	G.	COULON	Président
	J.-P.	BOURGOIN	Rapporteur
	P.	LAMBIN	Rapporteur
	J.	CORNIL	Examineur
	C.	DELERUE	Directeur de thèse

*A ma famille,
A mes amis,*

"Le bonheur se mesure à celui que l'on est capable de donner aux autres ... "

JEAN-NOËL DECARPIGNY

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Électronique et de Microélectronique du Nord, dans l'équipe de Physique Théorique, dirigée par Monsieur CHRISTOPHE DELERUE. C'est tout naturellement à ce dernier que j'adresse mes premiers remerciements, tant pour m'avoir accueilli au sein de son équipe que pour avoir encadré mon travail de DEA puis de thèse durant ces quatre années.

Je remercie Madame G. COULON d'avoir accepté la présidence du jury chargé de juger ce travail.

Messieurs J.-P. BOURGOIN et P. LAMBIN ont accepté la délicate tâche d'être les rapporteurs de mon travail. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma plus sincère gratitude.

Monsieur le Professeur J. CORNIL me fait également un grand honneur en participant au jury.

GUY ALLAN mérite aussi toute ma reconnaissance pour avoir co-encadré cette thèse et m'avoir beaucoup aidé grâce à ses nombreuses connaissances. Les fonctions de GREEN ont toujours été beaucoup plus "simples" grâce à son aide.

Je remercie DOMINIQUE VUILLAUME d'avoir été à l'origine des calculs sur la diode moléculaire et pour nos nombreuses discussions sur les aspects expérimentaux. J'en profite pour remercier aussi R. M. METZGER, professeur à l'université Alabama pour son aide sur la diode moléculaire.

DIDIER STIEVENARD et BRUNO GRANDIDIER qui n'ont pas craint de se lancer sur la caractérisation des fils moléculaires nTVs à l'aide du STM. Leurs résultats m'ont poussé à réaliser de nombreuses simulations qui je l'espère seront poursuivies. Je remercie aussi l'équipe de J. RONCALI à Angers pour leurs conseils sur les nTVs.

ARNAUD DEVOS et ISABELLE DEVOS pour m'avoir transmis un peu de leur expérience respective.

Quatre ans, c'est long... Et pourtant, ces quatre années ont passé à très grande vitesse, sans doute grâce à ceux qui ont participé à l'ambiance dans laquelle j'ai baigné. En premier lieu, j'aimerais remercier toute l'équipe de physique : Florence, Marie, Catherine, Dominique, Thierry, Jean-Philippe ... et mes collègues thésards, ceux qui m'ont précédé : Xavier, Laurent, Maxime, Bernard, ceux qui me talonnent Stéphane et Yann-Michel et ceux pour qui il leur reste un peu de temps Vincent, Thomas, Philippe, Dimitri et les phillips'men Arafat et Mohammed. Aurais-je oublié quelq'un ? euh ma mémoire commence à me faire défaut... Ah oui, tous les collègues d'ISEN qui étaient proches de mon bureau et qui m'ont permis de boire un café, de manger du gâteau... : les SSYiens, PVA (son célèbre, je hais résonne encore), Manu (edu), Marie, Anne-Marie, Stéphane et David et les informaticiens Manu (edr), Laurent, Arnaud, Dominique sans oublier mon administrateur préféré Jean-Michel.

Finalement, je remercie le C.N.R.S et la région Nord-Pas de Calais pour leur soutien financier au travers de la bourse de thèse BDI.

Table des matières

Introduction	13
1 Une introduction à l'électronique moléculaire	17
1.1 Concepts et naissance de l'électronique moléculaire .	17
1.1.1 La diode moléculaire .	18
1.1.2 Les fils moléculaires	19
1.1.3 Les circuits moléculaires . .	21
1.2 Les premières expériences...	22
1.2.1 Les expériences en milieux aqueux .	22
1.2.2 Les couches moléculaires . .	23
1.3 Le second souffle de l'électronique moléculaire	25
1.3.1 Imager des molécules à l'aide du STM	25
1.3.2 Déplacer, fabriquer avec l'aide du STM	26
1.3.3 Spectroscopie I-V de molécules .	27
1.4 Nanoélectrodes pour étudier les molécules .	30
1.4.1 Les électrodes co-planaires . .	30
1.4.2 La technique des nanopores .	31
1.4.3 La méthode des jonctions brisées .	32
1.5 Le premier composant moléculaire ?	33
1.6 Conclusions de ce chapitre . .	34
2 Théorie du transport à travers une molécule	39

TABLE DES MATIÈRES

2.1	Le formalisme de Bardeen	39
2.1.1	Formule du courant	40
2.1.2	Matrice de couplage pour une barrière isolante .	41
2.2	Formalisme de diffusion	42
2.2.1	Description du formalisme de diffusion .	42
2.2.2	Application aux fils moléculaires : travaux de Mujica .	45
2.3	La théorie de Landauer	49
2.3.1	La formule de Landauer	49
2.3.2	La méthode E.S.Q.C	53
2.4	Un cadre plus général ? .	55
2.4.1	La formule de Wingreen et Meier	55
2.4.2	Quelques applications du formalisme	58
2.5	Description du modèle mis en oeuvre .	59
2.5.1	L'hypothèse de molécules physisorbées	59
2.5.2	La démarche de calcul des différents termes	59
2.6	Caractéristique électrique pour un système à un niveau .	63
2.7	Conclusions	66
3	Calcul autocohérent de la structure électron ...	69
3.1	Présentation des différentes méthodes	69
3.1.1	Comment résoudre l'équation de Schrödinger ?	69
3.1.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité .	71
3.1.3	Les liaisons fortes .	74
3.2	Introduction de l'autocohérence dans les liaisons fortes	77
3.2.1	Pourquoi l'autocohérence ?	77
3.2.2	Ecrantage et autocohérence	77
3.2.3	Description du programme	79
3.3	Détermination des paramètres de liaisons fortes	79

TABLE DES MATIÈRES

3.3.1	Les jeux de paramètres existants .	79
3.3.2	La démarche de calcul	81
3.3.3	L'ensemble des paramètres	83
3.3.4	Test de l'ajustement sur quelques exemples .	84
3.4	Réponse d'une molécule à un champ électrique . .	86
3.4.1	Présentation de la configuration . . .	86
3.4.2	Résultats et discussions : le dipôle .	88
3.4.3	Résultats et discussions : les niveaux électroniques .	90
3.5	Conclusions .	93
4	Les thiénylènevinylènes, des fils moléculaires ?	97
4.1	Synthèse et caractérisation d'oligothiophènevinylènes . .	97
4.1.1	L'approche oligomère	97
4.1.2	La synthèse de longues molécules... .	98
4.1.3	Caractérisation optique et électrochimique des nTVs en solution . .	99
4.1.4	Caractérisation des nTVs par microscopie tunnel .	103
4.1.5	Conclusions sur les propriétés de ces molécules	106
4.2	Structure électronique des thiénylènevinylènes . .	106
4.2.1	Rappel des méthodes et hypothèses préalables. .	106
4.2.2	Structure électronique des nTVs .	107
4.2.3	Structure de bandes du polymère . .	110
4.2.4	Spectre optique théorique de ces molécules	113
4.2.5	Discussion de l'influence du désordre rotationnel	116
4.2.6	Interprétation des mesures électrochimiques .	117
4.3	Transport électronique au sein de ces fils moléculaires .	120
4.3.1	Description de la jonction .	120
4.3.2	Quelques rappels sur le courant... .	121
4.3.3	Les termes de couplage .	121

4.3.4	Perturbation de la structure électronique due à la charge transmise .	123
4.3.5	Variation des niveaux sous champ électrique .	125
4.3.6	Quelques caractéristiques théoriques I-V des nTVs .	128
4.3.7	Deux régimes de transport différents .	130
4.4	Conclusions	131
5	C₁₆H₃₃Q-3CNQ, une diode moléculaire ?	135
5.1	La problématique .	135
5.1.1	Comment vérifier le principe d'Aviram et Ratner ?	135
5.1.2	Un seul candidat émerge : la molécule C ₁₆ H ₃₃ -Q-3CNQ	136
5.1.3	Le problème en question	142
5.2	Structure électronique de C ₁₆ H ₃₃ -Q-3CNQ	143
5.3	Propriétés électroniques d'une couche de C ₁₆ H ₃₃ -Q-3CNQ	152
5.3.1	Hypothèses sur la géométrie du système	152
5.3.2	Modification de l'autocohérence pour une couche moléculaire	152
5.3.3	Dipole pour une couche de C ₁₆ H ₃₃ -Q-3CNQ	154
5.3.4	Charges dans la jonction après l'ajout des électrodes	155
5.4	Transport électronique avec des électrodes d'aluminium	162
5.5	Transport électronique avec des électrodes d'or	168
5.5.1	Protocole expérimental	168
5.5.2	Densité d'états de l'or	169
5.5.3	Les caractéristiques I-V	169
5.6	Conclusions	173
6	Influence du couplage électron-phonon	177
6.1	Introduction	177
6.2	Calcul de la transmission en présence de phonons .	178
6.2.1	Hamiltonien du système	178
6.2.2	Résolution de l'équation de Schrödinger	182

TABLE DES MATIÈRES

6.2.3	La transmission	185
6.2.4	Quelques résultats	186
6.3	Calcul du courant	189
6.3.1	Formalisme autocohérent pour le calcul des distributions	189
6.3.2	Les applications	194
6.4	Quelques conclusions	200
Conclusion		203
A Calcul de la formule de Landauer		205
A.1	Partition en deux sous-systèmes	205
A.2	Courant partiel	206
A.3	Somme des deux courants	208
A.4	Calcul de différents termes	208
B La technique de décimation		211
B.1	La technique de décimation	211
B.2	Les deux métaux	213
B.2.1	Cas de l'aluminium	213
B.2.2	Cas de l'or	215
C Structure électronique : tableau récapitulatif		217

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

La loi de MOORE

Depuis quarante ans, la réduction de la taille des composants a été le véritable moteur de la révolution dans le traitement de l'information. En effet, cette intégration de plus en plus poussée a permis d'améliorer sans cesse la performance des circuits intégrés. La loi de MOORE prédisant le doublement tous les 18-24 mois du nombre de transistors sur une puce a toujours été vérifiée par l'industrie. Cette miniaturisation est basée sur la diminution de la brique élémentaire constituant ces circuits, à savoir le transistor. Aujourd'hui les transistors ont une longueur de grille qui mesure 180 nanomètres. Pourtant d'ici une dizaine d'années de nombreuses limites vont se dresser et empêcher la poursuite de cette miniaturisation des transistors conventionnels à effet de champ. Les premières limites sont d'ordre technologique (dissipation thermique, problèmes d'inter-connexions...) et d'ordre physique. De plus, les phénomènes quantiques à cette échelle vont venir perturber sérieusement le fonctionnement du transistor. Les secondes limites sont financières car le coût des unités de production explose face à cette miniaturisation de plus en plus poussée. Face à de tels défis, de nombreuses alternatives sont explorées afin de poursuivre cette miniaturisation à des coûts raisonnables. L'idée commune de ces alternatives est d'utiliser les phénomènes quantiques qui existent à ces échelles pour réaliser ces nouveaux composants.

Les deux alternatives

La première alternative, qui est la plus développée, est de créer de nouveaux composants beaucoup plus petits mais toujours à partir de semiconducteurs traditionnels en utilisant les phénomènes d'effet tunnel, de confinement et de blocage de COULOMB présents à cette échelle. Il est envisagé de réaliser à partir de nanostructures semiconductrices des mémoires et des transistors à un électron pour un horizon récent 2005-2010. L'avantage primordial de cette alternative est qu'elle reste en partie compatible avec les technologies traditionnelles à tel point que l'on envisage des circuits hybrides où cohabiteraient nouvelle et ancienne technologies. L'autre alternative est radicalement différente. Elle est basée sur des recherches plus en amont. Il s'agit de l'électronique moléculaire qui propose d'utiliser des molécules comme constituants de composants. Les molécules seraient en quelque sorte les briques naturelles et ultimes à l'échelle nanométrique. Le principal avantage des molécules sur les nanostructures est qu'elles sont faciles à produire de manière identique et en quantité très importante. Les problèmes fondamentaux à résoudre sont ici plus importants, et c'est pourquoi on n'espère d'éventuelles applications de ces recherches qu'à long terme.

Le cadre

Le cadre de la thèse s'inscrit dans cette démarche de réaliser des composants à partir de molécules organiques. Au niveau expérimental, les recherches se concentrent pour trouver des molécules capables de reproduire des fonctions électroniques élémentaires. Il s'agit principalement de trouver les meilleurs candidats de fils et de diodes moléculaires. Ainsi des efforts particuliers sont fait pour réaliser des dispositifs à base de nano-électrodes afin de mesurer et de tester la caractéristique d'une molécule isolée. Un autre axe concerne les méthodes et les techniques d'assemblages et d'auto-organisation des molécules. Pour réaliser des composants, il sera nécessaire d'aligner et d'assembler un nombre gigantesque de molécules et les techniques actuelles ne sont pas adaptées. De plus, il est nécessaire de vérifier si les propriétés électriques des molécules individuelles sont conservées lorsqu'on les assemble. Enfin, le dernier axe de recherche s'attache à développer de nouvelles architectures qui permettent de prendre en compte la spécificité des molécules. Ainsi des architectures tolérantes aux défauts ont été proposées.

La thèse

L'intérêt que suscite l'électronique moléculaire est donc important. Cependant les mécanismes de transport dans les molécules restent mal connus et sont fort débattus. La description du transport au niveau théorique dans les systèmes moléculaires est un problème difficile. Pourtant des connaissances théoriques sont primordiales afin d'interpréter les caractéristiques électriques expérimentales obtenues. Nous nous sommes fixés comme objectif d'étudier le transport dans différents exemples de jonctions métal/molécule(s)/métal avec un modèle aussi réaliste que possible. Mais une résolution exacte de ce problème est impossible à cause de la nature du système. Ces jonctions sont en effet des systèmes hors-équilibre où les interactions électron-électron et électron-phonon sont importantes. Des approximations sont donc nécessaires pour mener à bien ce projet. Dans un premier temps, nous avons étudié les relations qui existent entre la structure électronique de la molécule et les propriétés électriques de la jonction dans le cadre de la diffusion élastique. Nous nous sommes attachés, dans ce cas précis, à décrire précisément la structure électronique de la jonction et ses variations en fonction du potentiel appliqué. Ensuite, dans un second temps, nous avons étudié les effets inélastiques sur le transport en introduisant l'effet des vibrations et en décrivant de manière plus simplifiée la structure électronique de la jonction.

Le plan

La première partie de ce manuscrit correspond à une étude bibliographique des principaux résultats en électronique moléculaire au niveau expérimental et théorique. Dans le premier chapitre, nous discutons des principaux concepts qui ont permis sa naissance ainsi que les principales avancées expérimentales. Nous montrons toute la diversité de l'électronique moléculaire au travers des nombreuses molécules étudiées, des techniques expérimentales mises en oeuvre et des caractéristiques obtenues. Nous montrons aussi les progrès importants réalisés pour réussir à adresser électriquement une molécule individuelle. Dans le second chapitre, nous faisons un bilan des théories décrivant le transport électronique au travers d'une jonction métal/molécule/métal. A chaque fois nous détaillons le formalisme général puis son application à la jonction métal/molécule/métal. Nous profitons de ce chapitre pour détailler à la fin l'ensemble du modèle de transport que nous avons utilisé au cours de la thèse.

La seconde partie décrit les principaux résultats obtenus. Dans le troisième chapitre, après une brève présentation des méthodes de calcul de structure électronique, nous présentons la réalisation d'une méthode autocohérente de calcul de structure électronique de molécules en liaisons fortes. Ce calcul est en effet indispensable pour étudier le transport. Les quatrième et cinquième chapitres décrivent les applications de l'ensemble des méthodes numériques développées à deux exemples très différents de molécules. La première classe de molécule étudiée est une famille de candidats de fils moléculaires, les thiénylènevinylènes. Ces molécules sont parmi les plus longs oligomères jamais synthétisés et possèdent une largeur de bande interdite faible. Ces propriétés en font des candidats sérieux comme fils moléculaires. Après une rapide présentation des résultats expérimentaux connus sur ces molécules, nous détaillons les résultats théoriques c'est-à-dire la structure électronique et les caractéristiques électriques associées. Nous montrons qu'effectivement ces molécules sont de bons candidats comme fils moléculaires à condition d'appliquer un potentiel suffisamment important sur la molécule pour obtenir un effet tunnel résonant. La deuxième catégorie de molécule étudiée $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ est un candidat de diode moléculaire selon le principe d'AVIRAM et RATNER. De nombreux résultats expérimentaux tendent à confirmer le caractère rectificateur de cette molécule. Nous montrons ensuite grâce à nos simulations que le caractère rectificateur de cette molécule n'est pas dû ici au principe d'AVIRAM et RATNER mais à la dissymétrie engendrée par la présence d'une chaîne aliphatique au sein de la molécule. Enfin dans le chapitre six, nous discutons l'influence du couplage électron-phonon sur les propriétés électriques des deux systèmes étudiés à l'aide d'un modèle simplifié.

Chapitre 1

Une introduction à l'électronique moléculaire

Ce chapitre décrit les concepts qui ont permis la naissance de l'électronique moléculaire et les principales avancées au niveau expérimental. Le développement de l'électronique moléculaire est fortement lié à l'amélioration de l'ensemble des techniques de fabrication et de caractérisation électrique. Le problème majeur est de réussir à connecter électriquement une ou plusieurs molécules. A chaque nouvelle technique, des résultats importants sur la compréhension du transport sont obtenus. Nous détaillons les deux voies disponibles jusqu'à une certaine époque pour étudier le transport électronique dans des molécules. Les molécules étaient alors étudiées soit en milieu aqueux soit en monocouches. Ensuite, nous montrons que l'invention du STM a provoqué une révolution et un nouvel élan dans le domaine, permettant de nombreuses découvertes. Enfin, au vu des différents dispositifs récents présentés, l'électronique moléculaire est devenue une des voies majeures de développement des nanotechnologies.

1.1 Concepts et naissance de l'électronique moléculaire

*Un nouveau
domaine : les
nano-technologies*

C'est FEYNMAN qui dans son célèbre discours [1, 2] lance en 1959 l'idée que la miniaturisation va donner lieu à l'émergence d'un nouveau domaine où le développement des techniques ainsi que celui des sciences fondamentales comme la physique, la chimie et la biologie seraient intimement liées. Bien que le mot *nano-technologies* n'apparaisse pas directement à cette époque, il s'agit bien dans l'esprit de FEYNMAN d'utiliser toutes les nouvelles possibilités offertes par la miniaturisation de nombreuses technologies à l'échelle atomique. FEYNMAN pense que cette révolution touchera principalement l'électronique avec "des fils de quelques dizaines ou centaines d'atomes" et "des circuits de quelques nanomètres" ou "d'utiliser les lois de la mécanique quantique pour réaliser des fonctions"... Pour l'époque, ce concept révolutionnaire paraissait fantaisiste. Mais finalement avec le recul et le développement des nanotechnologies et de l'électronique moléculaire, ces idées commencent à devenir réalité.

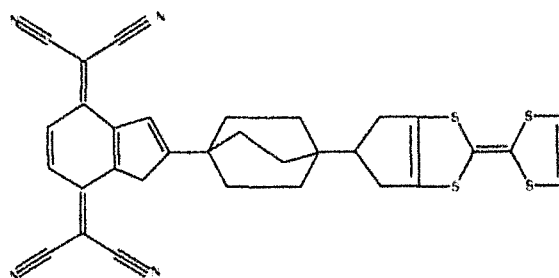


FIG. 1.1: Prototype de diode moléculaire proposé par A. AVIRAM et M. A. RATNER avec les groupements tétrathiofulvalène (comportant les atomes de soufre) et tétracyanoquinodiméthane (comportant les atomes d'azote). Il faut noter que cette molécule, pour l'instant, n'a jamais été synthétisée.

Et un nouveau concept !

La véritable naissance de l'électronique moléculaire date des années 1970. En effet, c'est à cette époque que l'on suggère l'idée révolutionnaire d'utiliser des molécules spécifiques pour réaliser des composants. Nous sommes pourtant loin à cette époque d'avoir épuisé les possibilités de la micro-électronique et d'être aux limites de la loi de MOORE puisque la création du premier processeur ne se fera qu'en 1971. Ce concept va rencontrer un écho favorable et deux composants moléculaires majeurs vont être proposés : la diode moléculaire et le fil moléculaire. Ces deux composants pourraient ensuite servir de base pour réaliser des circuits.

1.1.1 La diode moléculaire

La structure D- σ -A

En 1974, A. AVIRAM et M. A. RATNER publient dans un article théorique, une idée révolutionnaire [3]. Ils suggèrent qu'une molécule qui possède une structure du type D- σ -A serait une diode mais à l'échelle moléculaire. La structure D- σ -A décrit une molécule possédant un groupement donneur (D) et un autre accepteur (A) à chaque extrémité, les deux groupements étant reliés entre eux par un ligand saturé (σ). Le groupement donneur correspond à une partie organique qui aurait tendance à transférer des électrons et serait caractérisé par une énergie d'ionisation faible. Tandis que pour le groupement accepteur c'est le contraire, il a tendance à accepter les électrons c'est à dire qu'il possède une grande affinité. Par exemple, dans le prototype de diode moléculaire proposé par A. AVIRAM et M. A. RATNER (Figure 1.1), le groupement donneur est réalisé à partir de la molécule de tétrathiofulvalène (TTF), le groupement accepteur à l'aide du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), et le pont isolant σ par les trois liaisons méthylène. L'analogie entre cette molécule et la jonction p-n couramment utilisée en électronique est frappante : les groupements accepteur et donneur permettent de reproduire au niveau moléculaire une sorte de zone de charge d'espace, la partie isolante permettant d'éviter l'interaction entre les deux groupements.

L'origine de l'asymétrie

Pour décrire le transfert électronique dans cette structure, il est nécessaire de considérer les niveaux d'énergie importants, susceptibles de participer aux mécanismes de transport. Comme on suppose qu'il n'y a pas d'interaction directe entre le groupement accepteur et le donneur, il faut considérer le premier état vide et le premier état plein de chaque groupement (Figure 1.2). Si on applique un potentiel positif au niveau

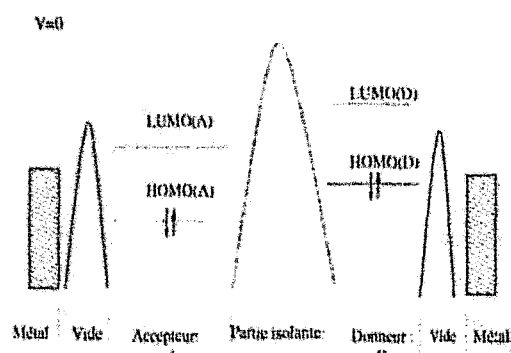


FIG. 1.2: Schéma en énergie à potentiel nul selon le principe d'AVIRAM et RATNER. Seuls les états HOMO et LUMO de chaque groupement sont considérés.

de l'électrode de droite, un transfert d'électron par effet tunnel peut avoir lieu entre le LUMO¹ du groupement accepteur vers le HOMO² du groupement donneur à travers la partie isolante (Figure 1.3). Une très petite chute de potentiel doit être appliquée (correspondant à une faible tension de seuil) pour commencer à avoir du courant tunnel. Par contre dans l'autre sens, il est nécessaire d'appliquer un potentiel négatif beaucoup plus important pour commencer à avoir un courant du HOMO du donneur vers le LUMO de l'accepteur (Figure 1.4). Théoriquement donc le courant électronique est beaucoup plus important dans le sens du groupement accepteur vers le groupement donneur entraînant une caractéristique fortement asymétrique (Figure 1.5).

Une confirmation ?

Avant d'arriver à une éventuelle confirmation expérimentale du principe d'AVIRAM et RATNER, il faudra attendre une vingtaine d'années. Les techniques expérimentales n'étant pas prêtes à l'époque pour relever un tel défi [4]. Ce n'est qu'à partir de 1993, que des effets de rectifications dans des couches moléculaires de γ -(n-hexadécyl) quinolinium tri-cyanoquinodiméthanide ($C_{16}H_{33}$ -Q-3CNQ) sont observés [5-7]. Néanmoins, il subsiste des doutes que la molécule $C_{16}H_{33}$ -Q-3CNQ soit vraiment un candidat de diode moléculaire au sens d'AVIRAM et RATNER comme nous le verrons un peu plus loin dans le chapitre cinq.

1.1.2 Les fils moléculaires

C'est la découverte du premier polymère conducteur à base d'acétylène qui va suggérer l'idée que des molécules pourraient avoir des propriétés conductrices et permettraient de réaliser l'équivalent d'un fil mais à l'échelle moléculaire [8,9]. F. CARTER, l'un des autres "pères" de l'électronique moléculaire essaie de répondre à la question laissée sans réponse par AVIRAM et RATNER : comment adresser électriquement la diode moléculaire ?

¹Lowest Unoccupied Molecular Orbital

²Highest occupied Molecular Orbital

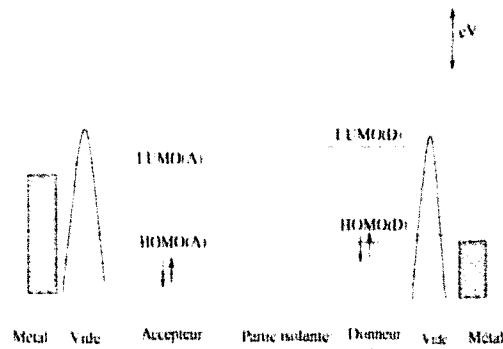


FIG. 1.3. Schéma en énergie à potentiel positif. Un courant par effet tunnel du LUMO de l'accepteur vers le HOMO du donneur a lieu.

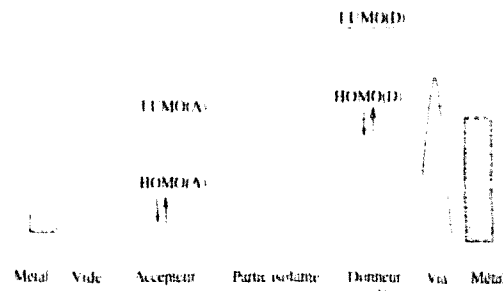


FIG. 1.4. Schéma en énergie à potentiel négatif. Un courant par effet tunnel du HOMO du donneur vers le LUMO de l'accepteur a lieu.

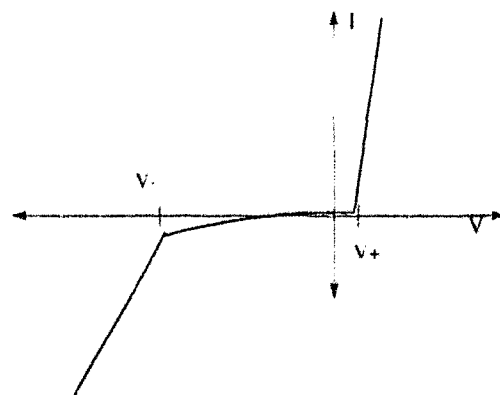


FIG. 1.5. La caractéristique théorique est fortement asymétrique et relativement équivalente à celle d'une jonction p-n. Les seuils correspondant aux différents effets tunnel à travers la molécule sont asymétriques. Il est nécessaire d'appliquer une tension négative bien plus importante pour atteindre V_- .

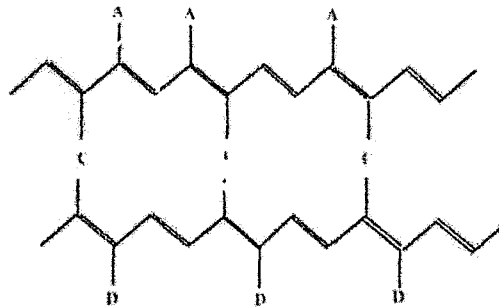


FIG. 1.6. Principe du fil moléculaire selon CARTER : il propose de relier les groupements accepteurs (A sur le dessin) et donneurs (D) de la diode moléculaire par des chaînes de polyacéthylène et par des groupements π (présenté par C).

Le polyacéthylène

Pour cela, il propose de relier les groupements accepteur et donneur de la diode d'AVIRAM et RATNER par ces chaînes de polyacéthylène [10]. Il est même envisagé d'adresser électriquement plusieurs diodes en même temps (Figure 1.6). Il serait donc possible selon F. CARTER de réaliser des composants électroniques avec une densité inégalable de l'ordre de $10^{14}/\text{cm}^2$. Malheureusement, le transport dans les chaînes de polyacéthylène se fait par l'intermédiaire de solitons. Le soliton est une distortion non-linéaire des liaisons dans les molécules qui peut se propager dans ces chaînes. Le seul problème est que ces quasi-particules ne peuvent se propager qu'à une vitesse relativement petite (inférieure à celle du son) et conduirait à une électronique relativement lente, beaucoup plus lente que l'électronique classique. F. CARTER destine donc surtout l'électronique moléculaire pour réaliser des mémoires. La vitesse étant moins critique pour ce type de composants serait compensée par la quantité phénoménale d'informations mémorisables. Actuellement, de nombreuses recherches ont lieu afin d'obtenir d'autres candidats de fils moléculaires beaucoup moins fragiles que le polyacéthylène et meilleurs conducteurs [11-13].

1.1.3 Les circuits moléculaires

L'approche "bottom-up"

Ces deux concepts définis, de nombreuses recherches ont été poussées pour réaliser ces deux composants moléculaires.

En effet, l'approche pronée en électronique moléculaire est fortement inspirée de méthodes propres aux chimistes : l'approche "bottom-up". Celle-ci consiste à utiliser des briques de base pour réaliser des fonctions plus complexes, des composants. Elle s'oppose à la démarche suivie en électronique qui consiste à réduire de plus en plus la taille du composant élémentaire, le transistor, pour réaliser des circuits de plus en plus complexes. L'étude des fils moléculaires et des diodes moléculaires constitue une étape car, en point de mire se trouvent les circuits moléculaires qui pourraient par exemple être fabriqués par un assemblage de ces deux composants. Par exemple, tout récemment, il a été proposé de créer des fonctions logiques AND et XOR à l'aide d'assemblages de films moléculaires, de diodes moléculaires, et de nanotubes [14]. Ces fonctions permettraient de concevoir un additionneur et toutes les autres opérations aujourd'hui réalisées en technologies CMOS.

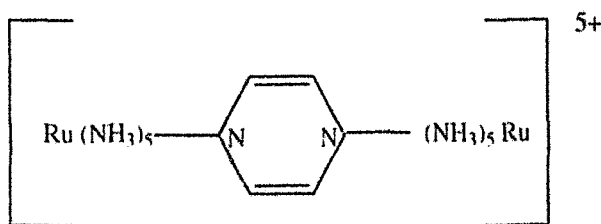


FIG. 1.7: Formule du Creutz-Taube ion synthétisé pour étudier le transfert électronique intramoléculaire.

Des alternatives

Néanmoins, cette approche qui consiste à assembler des molécules réalisant des fonctions électroniques élémentaires est fortement critiquée car il est très difficile de connecter ensemble ces molécules [15]. De plus, il n'est pas évident que les interactions ne vont pas perturber fortement les caractéristiques individuelles des molécules. Il existe donc une autre voie qui suggère d'utiliser plutôt toute la richesse de la chimie pour synthétiser des molécules qui auraient ou reproduiraient de nouvelles fonctions électroniques [16,17].

1.2 Les premières expériences...

Avant de pouvoir réaliser des jonctions métal/molécule individuelle/métal, il s'est donc écoulé une vingtaine d'années. Pendant ces deux décennies, des efforts particuliers ont été effectués par les chimistes pour synthétiser ces nouvelles molécules du type D-σ-A [18]. Aux difficultés de synthétiser ces molécules, s'ajoute l'impossibilité à l'époque d'adresser électriquement une molécule unique. Par contre, le fait que l'on puisse caractériser plus facilement la réponse électrique d'un nombre important de molécules va être exploité.

1.2.1 Les expériences en milieux aqueux

La première approche consiste à étudier les molécules plongées dans un solvant. L'électronique moléculaire rejoint donc la chimie pour former un nouveau domaine. En effet, il est possible de caractériser le transport en solution en étudiant les réactions d'oxydo-réduction par des mesures de voltamétrie et les effets d'excitation par des mesures d'absorption optique. Si la réaction se passe au niveau d'une même molécule, nous voyons que réaction et transfert intramoléculaire deviennent équivalents.

Les composés à valence mixte

De nouvelles molécules donneur-ligand-accepteur, dites composés à valence mixte sont synthétisées [19]. Ce sont des complexes organo-métalliques qui contiennent deux atomes métalliques et qui possèdent des degrés d'oxydation différents. Grâce à ces molécules, il est maintenant beaucoup plus facile d'interpréter le transfert électronique, celui-ci se faisant sans ambiguïté entre les deux centres actifs des molécules. TAUBE remplace donc les groupements accepteur et donneur par des ions ruthénium et synthétise ainsi l'ion représenté sur la figure (1.7) [20].

Outre le fait de se révéler stable et d'être facilement oxydable, un transfert de charges est bien observé entre les deux ions ruthénium lorsque la molécule se trouve partiellement oxydée. D'autres molécules ont été synthétisées pour atteindre une distance de 24 Å entre les atomes métalliques, distance obtenue en intercalant 5 groupements phényl entre les deux atomes de ruthénium [21]. Même dans ce cas, un transfert électronique est observé. Celui-ci ne peut être attribué au recouvrement des deux fonctions d'ondes des ions métalliques car ces derniers sont trop éloignés. En réalité, c'est le couplage électronique réalisé par les groupements phényl entre les deux sites qui permet le transfert électronique [22] entre les deux centres. Les groupements phényl jouent donc le rôle de fil moléculaire entre les deux ions ruthénium.

Les caroviologens

Les travaux de LEHN en chimie supramoléculaire "qui ont abouti" à un prix NOBEL en 1988 ont aussi abordé le transfert électronique en solution [23]. En effet, des caroviologens (sorte de fils moléculaires avec une longue chaîne de polyène et des groupements pyridine de chaque côté, ont été insérés dans une membrane de molécules isolantes (molécule à base de hexadécylphosphate) afin de vérifier par des expériences d'électrochimie si les caroviologens se comportent effectivement comme des fils moléculaires (des canaux électroniques). Il s'agit donc d'une des premières approches pour tester le concept de fil moléculaire.

Les protéines

Enfin, d'autres molécules, plus grandes et appartenant au domaine du vivant ont été étudiées notamment les protéines [24]. Il est montré qu'une variation de plus de 20 Å de la distance entre les centres accepteur et donneur dans des protéines entraîne une diminution par un facteur 10^{12} du taux de transfert électronique. Les protéines forment donc une barrière uniforme limitant l'effet tunnel. L'importance du transfert électronique et de l'effet tunnel au niveau biologique est ainsi démontré ³.

1.2.2 Les couches moléculaires

La réalisation des couches

La seconde approche consiste à réaliser des couches moléculaires auto-organisées par la technique de LANGMUIR-BLODGETT ou par greffage chimique. Les couches moléculaires doivent être très bien organisées car du désordre entraîne des modifications de conductivité. On évapore ensuite au dessus de la couche une seconde électrode métallique pour réaliser le contact. C'est probablement l'étape la plus difficile à réaliser même encore aujourd'hui. En effet il ne faut pas que des atomes de métal diffuse trop dans la couche moléculaire car cela amène alors de nombreux courts-circuits. Il est important aussi que la résistance de contact ne soit pas trop grande, ce qui fausserait les mesures de conductivité des couches.

Des bons isolants

MANN et KUHN ont réussi à étudier l'effet tunnel dans des films ordonnés de chaînes d'alcane déposées par la technique de Langmuir-Blodgett [26]. Ils ont montré que les couches de chaînes aliphatiques peuvent former de bons isolants. D'autres études ont abouti aux mêmes conclusions [27,28]. Ce travail a été amélioré en greffant une monocouche de n-alkyltrichlorosilane sur un substrat de silicium. Des conductivités semblables à celles

³Tout récemment, des expériences en milieu aqueux ont permis de mettre en évidence un transfert de trou par percolation entre certaines bases de l'ADN [25].

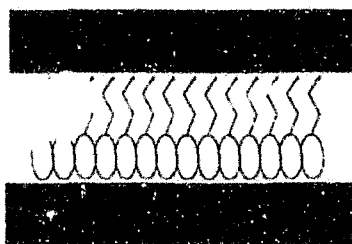


FIG. 1.8. Schéma d'une jonction métal/couche moléculaire/métal.

de cristaux de polyéthylène ont été mesurées. Le fait que ces chaînes possèdent une barrière tunnel élevée de l'ordre de 4.5eV en fait un bien meilleur isolant au niveau nanométrique que le dioxyde de silicium [29].

*Des effets à un
électron*

FISCHER et al ont réussi à mesurer des caractéristiques I-V où des effets à un électron sont observés [30]. Des hétérostructures organiques ont été fabriquées à base de phthalocyanine de palladium octasubstituée et d'un composé à base de pérylène. Les électrodes déposées sont à base d'or et les caractéristiques I-V sont mesurées à basse température (4.2 K). Les paquets que l'on observe sur la figure (1.9) sont caractéristiques d'un transport par effet tunnel résonant à travers les niveaux, ici vraisemblablement le HOMO des molécules. De plus comme l'hétérostructure est symétrique, la caractéristique est globalement symétrique. Par contre, en désymétrisant l'hétérostructure (en insérant des couches de pérylène uniquement d'un côté des électrodes), des effets de rectification sont remarqués.

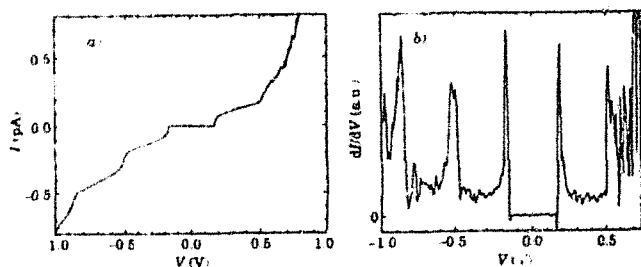


FIG. 1.9. Caractéristiques I-V obtenues par Fischer et al pour des couches de phthalocyanine.

*Des effets de
rectification*

Grâce à l'amélioration de la technique de dépôt de l'électrode supérieure, des effets de rectification sont observés dans des couches moléculaires d'un candidat de diode moléculaire $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ adsorbées entre des électrodes de magnésium et d'argent. Il est difficile pourtant d'attribuer le phénomène de rectification à la molécule à cause des deux métaux différents employés pour réaliser les électrodes [5, 31]. D'autres études ont aussi obtenu des effets de rectification avec cette fois des électrodes d'aluminium de chaque côté [6, 7].

*Des effets
d'hystérésis*

Des résultats très récents montrent que des effets plus fins peuvent être aussi caractérisés à l'aide de monocouches. En effet une mémoire réversible a été réalisée par Collier et al [32]. La caractérisation électrique d'une monocouche avec des molécules [2]caténane a donné lieu à des phénomènes d'hystérésis. La jonction est composée d'une monocouche mixte formée à partir de molécules de [2]caténane insérées avec des phospholipides entre une contre-électrode de poly-silicium dopé n et une autre électrode supérieure métallique

formée par une fine couche de titane puis un dépôt épais d'aluminium [33]. Le fin film de titane est censé protéger la monocouche lors de l'évaporation de l'aluminium. Lorsqu'un potentiel de +2V est appliqué, la jonction se comporte comme un circuit ouvert, peu de courant est mesuré. Par contre, si on applique un potentiel négatif de -2V, la jonction se comporte comme un circuit fermé et un courant plus important est mesuré. De plus, si on applique une tension faible de l'ordre de 0.1V, l'état du système peut être lu. La jonction se comporte donc comme un interrupteur reconfigurable. Cet effet est expliqué par des changements de conformation induits sur la molécule de [2]caténane par la réduction ou l'oxydation. Les deux conformations suggérées auraient en effet des propriétés électroniques différentes, ce qui expliquerait les deux états réversibles électriques obtenus. Des résultats similaires ont été obtenus par la même méthode avec une [3]caténane [33]. Le domaine des couches moléculaires est un vaste domaine (seules les expériences les plus marquantes ont été présentées). Il est toujours en progression comme l'illustrent les expériences récentes de COLLIER et al. Nous verrons un peu plus loin que les monocouches feront l'objet de nombreuses expériences à l'aide de sonde locale.

1.3 Le second souffle de l'électronique moléculaire

C'est la réalisation du STM⁴ qui va donner un second souffle à l'électronique moléculaire [34,35]. En effet, le STM correspond à une électrode métallique de dimension nanométrique qui peut être déplacée facilement (grâce à un piézoélectrique) au dessus d'une molécule. Il se révèle un outil très efficace et polyvalent pour étudier les molécules [36,37]. Il est en effet possible d'imager, de déplacer et enfin de caractériser électriquement des molécules à l'aide d'un STM. Le STM est aussi un outil intéressant dans l'approche "bottom-up" où l'on cherche à assembler des molécules pour réaliser des composants.

1.3.1 Imager des molécules à l'aide du STM

*Substrat
métallique*

Une application naturelle du STM est l'observation de molécules adsorbées sur une surface métallique. Pour imager, une tension constante entre la pointe métallique du STM et le substrat métallique est appliquée. Si l'on ajuste la position verticale de la pointe du STM afin de mesurer un courant constant, on a ainsi accès aux variations verticales de la pointe et ainsi une indication de la géométrie de la molécule adsorbée (Figure 1.10). L'un des systèmes les plus étudiés est le benzène seul [38] ou co-adsorbé avec du CO sur une surface de ruthénium Ru(111) [39]. Des systèmes ordonnés sont obtenus dans ce dernier cas. Le STM a montré que la forme du réseau bidimensionnel dépendait fortement de la concentration relative en CO. D'autres molécules, un peu plus grandes comme le naphthalène ou les phtalocyanines ont été imagées [40,41]. Le STM permet donc d'étudier avec précision les sites d'adsorption de la molécule et de déterminer parfois la conformation de la molécule adsorbée [42]. Néanmoins, l'interprétation des images est toujours difficile car le STM ne montre pas directement les positions atomiques des atomes de la molécule mais reflète plus la structure électronique de la molécule adsorbée.

⁴Scanning Tunneling Microscopy

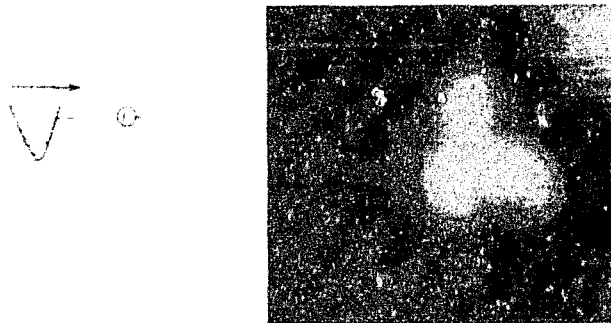


FIG. 1.10 La première figure décrit le principe de l'imagerie STM tandis que la seconde figure est une image STM [49] de la molécule HB95 (en jaune sur l'image) (composée de trois fils moléculaire séparés entre eux de 120°) sur une surface de $\text{Si}(100)(2 \times 1)$. La surface occupée par la molécule HB95 est de 25 \AA^2 .

Substrat silicium

La plupart des travaux en imagerie par effet tunnel concernent les molécules adsorbées sur des surfaces métalliques ou du graphite. Pourtant ce sont surtout les surfaces semiconductrices qui sont utilisées au niveau de la microélectronique. L'étude de molécules adsorbées ou chimisorbées à la surface du silicium commence à se développer. La chimisorption de petites molécules comme l'éthylène [43], le cyclopentène [44] et le benzène [45] sur la surface de silicium $\text{Si}(100) (2 \times 1)$ a été étudiée. Différentes réactions ont été identifiées et les mécanismes réactionnels ont été largement débattus [46]. De plus il est possible d'utiliser la très forte réactivité de cette surface afin de mettre en évidence des isomères. En effet, les isomères (cis-2-butène et trans-2-butène) du propylène [47] ont été imagés car ces isomères donnent des conformations géométriques différentes lors de la chimisorption. Actuellement des recherches ont lieu afin de greffer et d'étudier des fils moléculaires simples [48] et des fils moléculaires à plusieurs branches (Figure 1.10) [49].

1.3.2 Déplacer, fabriquer avec l'aide du STM

Des atomes

Très vite, après l'obtention d'images à la résolution atomique d'atomes et de molécules, est venue l'idée de les manipuler avec la pointe du STM. En effet il existe une interaction faible composée de forces électrostatiques et de type Van Der Waals entre la pointe et l'objet imagé [50]. Cette interaction peut servir à déplacer et à fabriquer des nanostructures. L'une des premières manipulations contrôlées d'atomes est à mettre au crédit d'EIGLER et SCHWEITZER qui arrivent à positionner très précisément des atomes de xénon sur une surface de nickel à très basse température [51]. Les atomes de xénon sont déplacés en rapprochant fortement la pointe de l'atome puis en la déplaçant latéralement (Figure 1.11). Des petites structures constituées de quelques atomes ont été réalisées. Ces mêmes atomes de xénon peuvent aussi être transférés verticalement d'une manière réversible entre la pointe du STM et la surface de nickel [52]. Ces études vont aboutir à la formation de nanostructures très élaborées toujours par la même équipe [53]. La nanostructure la plus surprenante est un cercle réalisé avec 48 atomes de fer [54] (Figure 1.11) ou des atomes de cobalt [55] sur une surface de cuivre $\text{Cu}(111)$.

Aux molécules ...

De la manipulation des atomes à la manipulation de molécules adsorbées sur une surface, il n'y a qu'un pas à franchir. Des résultats importants dans ce domaine ont été obtenus. STIPE et al ont montré qu'il est possible de faire effectuer à l'acétylène des rotations en excitant avec le STM les modes de vibrations des liaisons C-H de la molécule [56]. L'importance des processus inélastiques dans le déplacement des molécules est ici soulignée. Ensuite HLA et al ont montré que l'assemblage de molécules à l'aide d'un STM était possible. En enlevant l'atome d'iode dans deux molécules de C_6H_5I , puis en rapprochant les deux groupement phényl, une molécule de biphenyl a été synthétisée [57]. Cette réaction réalisée par le STM a eu lieu à 20 K alors que généralement la réaction se déroule à 180 K. Cette manipulation permet d'espérer des résultats encore plus importants dans l'approche "bottom-up". Tout récemment, des molécules de taille importante ont été manipulées montrant que l'adsorption de molécules sur une surface peut induire des restructurations au niveau atomique de cette surface [58]. Enfin la manipulation de certaines parties de la molécule peut donner lieu à de profonds changements dans la caractéristique I-V [59,60]. On peut espérer pour le développement des nanotechnologies que ces expériences considérées aujourd'hui comme de véritable "tours de force" soient dans un futur proche beaucoup plus aisées et effectuées couramment [50].

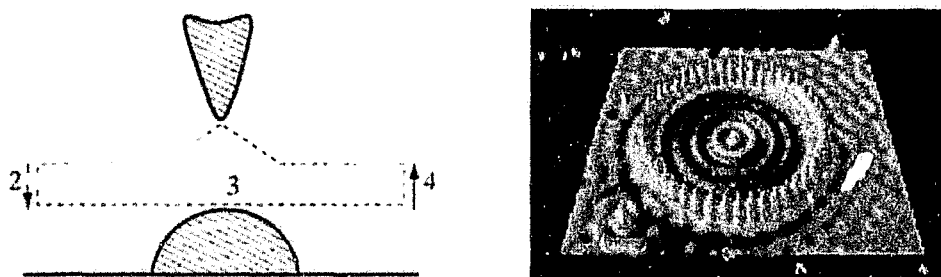


FIG. 1.11: Principe de manipulation d'un atome ou d'une molécule par STM et imagerie d'une nanostructure réalisée par l'équipe d'EICLER.

1.3.3 Spectroscopie I-V de molécules

Il n'était possible, jusqu'à présent, d'accéder aux propriétés électroniques que d'un nombre important de molécules. Les molécules étaient étudiées soit dans un solvant par électrochimie, soit en couches moléculaires entre deux électrodes métalliques. Le STM permet maintenant d'adresser la caractéristique électronique *individuelle* d'une molécule. En effet, en plaçant la pointe au dessus d'une molécule, et en faisant varier le potentiel, il est possible de mesurer le courant passant dans la jonction. Le STM permet ainsi de réaliser localement un contact électrique.

Spectroscopie du C_{60}

Deux régimes
tunnel différents

La molécule de C_{60} a été le sujet de nombreuses expériences. En effet, sa taille la rend beaucoup plus facilement manipulable et observable en STM. JOACHIM et al ont mesuré le courant tunnel à température ambiante et à très faible polarisation (50 meV) à travers un ou plusieurs C_{60} adsorbés sur une surface d'or(110). Lorsque la pointe est loin de la molécule, un régime tunnel est observé. Le courant augmente exponentiellement en fonction de la distance entre la pointe et le C_{60} mais reste relativement faible. Par contre,

en rapprochant fortement la pointe du C_{60} , une forte augmentation du courant est alors mesurée. Cette augmentation est interprétée par la distortion des niveaux électroniques par la pression exercée par la pointe. A partir d'une certaine distance, la conductance, elle, n'augmente plus, le régime ballistique est atteint [61].

Spectroscopi

D'autres mesures à 4.2K et à 300K sur le C_{60} ont été réalisées par D. PORATH et al. Les molécules de C_{60} sont adsorbées sur une surface d'or recouverte d'un mince film amorphe de carbone et d'hydrogène [62, 63]. A basse température, des effets de blocage de Coulomb ainsi que des paliers ont été observés. Ces derniers peuvent être reliés à un effet tunnel résonant à travers des niveaux discrets de la molécule. Les états autour du gap sont complètement résolus et une levée de dégénérescence des niveaux HOMO et LUMO est observée. Cette levée de dégénérescence est expliquée par la perturbation engendrée par le passage de l'électron dans la molécule ou l'application du champ électrique et/ou par un effet JAHN-TELLER. Par contre, à 300 K, les niveaux sont beaucoup moins résolus.

Spectroscopie de monocouche de thiols

Les thiols sont des molécules possédant une ou plusieurs liaisons -SH qui ont la propriété de réagir avec l'or de manière covalente. Elles forment facilement des couches auto-organisées gréffées sur une surface d'or. Comme nous allons le voir, ces molécules ont fait l'objet d'intenses recherches [12, 64].

Des fils moléculaires

Des candidats de fils moléculaires (1,4-di(phénylène-éthynylène)-benzotioacétate) insérés dans les défauts d'une couche auto-organisée de dodécane-thiol ont été étudiés. Les fils moléculaires insérés sont 7 Å plus grands que les molécules composant la couche. Les images STM montrent des molécules isolées dans la couche beaucoup plus grandes que celles qui les entourent (Figure 1.12). Grace aux différences de hauteur de barrière apparente mesurées par le STM entre les deux différentes espèces de molécules, il est possible de vérifier que les fils moléculaires ont une conductivité plus grande que celles des dodécane-thiol [65].

Décroissance exponentielle du courant

D'autres couches mixtes ont été fabriquées par le même groupe avec uniquement des chaînes aliphatiques de décane-thiol et de dodécane-thiol. La différence de hauteur topographique entre les deux types de molécules mesurée en STM diffère de celle normalement attendue. Cette différence peut être interprétée par le fait que le courant décroît exponentiellement dans les chaînes d'alcane ($I \propto e^{-\gamma d}$ où d est la longueur de la chaîne aliphatique). Le coefficient γ caractérisant cette décroissance est estimé à 1.2 \AA^{-1} [66]. Ce résultat est en accord avec une expérience récente de mesure I-V à l'aide d'un AFM⁵ comportant une pointe conductrice sur différentes couches constituées par des thiols possédant des chaînes aliphatiques de longueur différente [67]. Il faut noter que le coefficient γ du courant dans les chaînes est inférieur à celui du vide qui est estimée à $\gamma = 2.33 \text{ \AA}^{-1}$.

Symétrie ou asymétrie ?

Enfin, les caractéristiques I-V sous ultra-vide et à température ambiante d'une couche moléculaire de α, α' -xylyl dithiol gréffées sur l'or ont été étudiées. Les courbes I-V sont symétriques par rapport au potentiel appliqué ce qui est a priori surprenant car la jonction est asymétrique. Cette symétrie est interprétée par le fait que le potentiel appliqué

⁵Atomic Force Microscopy

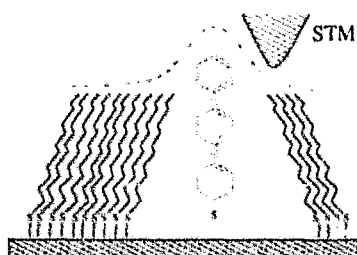


FIG. 1.12: Mesure de la conductivité d'un fil moléculaire inséré dans les défauts d'une couche isolante de dodécane-thiol.

par la pointe entraîne une variation symétrique des niveaux de la molécule [68]. Par contre DHIRANI et al observent des effets de rectification pour l'oligo(phényléthynylbenzène-thiol), alors que pour le dodecane-thiol, 4-phényléthynylbenzène-thiol aucun effet semblable n'est observé [69]! Les mêmes conclusions ont été obtenues pour des couches sur une surface Au(111) et Ag(111). La symétrie ou l'asymétrie des caractéristiques I-V sur des monocouches de thiols est aussi étudiée par ROSINK [70]. En effet, ces auteurs ont réalisé de la spectroscopie STM sur des monocouches avec de petites molécules comportant des groupements thiol à une extrémité et des groupements phényl (sur lequel des groupements NH_2 ou $-\text{CHO}$ sont présents). Un soin particulier a été pris pour rester dans un régime tunnel non résonant. L'asymétrie de certaines caractéristiques I-V a été interprétée par le fait que la molécule agit comme une barrière trapézoïdale à cause de son moment dipolaire permanent.

Spectroscopie spatiale d'un fil moléculaire

A l'aide d'un STM, une caractérisation du transport tunnel à travers un fil moléculaire a été menée [71]. Pour réaliser cette expérience, une molécule relativement grande a été utilisée, "le lander"⁶ comprenant un fil moléculaire constitué de plusieurs cycles aromatiques auxquels on est venu greffer des substituants (le 3,5 di-tert-butylphényl). Ces substituants servent à éloigner la partie correspondant au fil moléculaire de la surface. Cette molécule est ensuite adsorbée sur une double marche métallique d'une surface de cuivre Cu(100). Le STM est alors utilisé comme une seconde électrode permettant d'acquérir la hauteur de barrière apparente le long de la molécule adsorbée sur la double marche. La polarisation du STM est suffisamment faible pour être en régime tunnel non résonant à travers la molécule. Les mesures indiquent que le coefficient de décroissance exponentiel est faible et vaut 0.4 \AA^{-1} . La barrière tunnel associée à ce fil est elle aussi faible (164 meV).

⁶7,8,16,18-tétra(3',5'-di-tert-butylphényl) benzo[1",2"-k :4"-k" difluoranthène]

1.4 Nanoélectrodes pour étudier les molécules

D'autres alternatives au STM ont été recherchées pour mesurer la caractéristique I-V d'une molécule. En effet, le STM est un formidable outil pour l'électronique moléculaire permettant de nombreuses caractérisations. Bien que d'importants résultats aient été obtenus, il est nécessaire d'améliorer les qualités de la jonction réalisée, par exemple sa symétrie. Il est aussi nécessaire de disposer d'électrodes métalliques nanométriques immobiles, stables, avec des distances très bien contrôlées pour pouvoir envisager une électronique à base de molécules. Grace aux recherches menées pour réaliser des nanoélectrodes, trois voies principales ont émergé.

1.4.1 Les électrodes co-planaires

Les nanotubes

La méthode des électrodes lithographiées consiste à évaporer sur un substrat plan des électrodes métalliques séparées d'une distance très petite. Les techniques de lithographie actuelles permettent de réaliser des distances de l'ordre de 5 à 10 nm. Ce système peut être utilisé pour caractériser des molécules de grande taille (Figure 1.13). Ce dispositif est donc fortement associé à l'étude des propriétés électriques des nanotubes. Par exemple, la conductivité de nanotubes de carbone joignant ces deux électrodes a été mesurée à l'aide de ces dispositifs [72-75]. Même pour une distance de 140 nm entre les deux électrodes, un courant est mesuré à travers le nanotube. De plus le nanotube peut être conducteur ou semi-conducteur suivant sa géométrie [76]. Suite à ces expériences, la possibilité d'utiliser des nanotubes comme fils moléculaires [77] ou comme diode moléculaire [78] est envisagée. De plus, si l'on utilise une électrode de commande, les nanotubes semiconducteur isolés peuvent être utilisés comme transistor à effet de champ [79] à température ambiante. Les nanotubes métalliques sont eux des transistors à un électron à température ambiante à l'aide du blocage de COULOMB. Les nanotubes sont aujourd'hui les candidats les plus affirmés pour pouvoir un jour être introduits en électronique à la place du silicium à condition de réussir à réduire le bruit [80]. Enfin il a été suggéré que des réseaux de nanotubes pourraient être utilisés pour réaliser un circuit électronique, une mémoire RAM [81]. Actuellement la conductivité de l'ADN est explorée l'aide de ces mêmes dispositifs composés d'électrodes co-planaires [82].

Les phénomènes physiques

Les montages à base d'électrodes coplanaires peuvent non seulement être utilisés pour réaliser des circuits électroniques avec des nanotubes mais aussi permettent d'étudier des effets physiques intéressants. En effet, PARK et al ont réussi à insérer un C_{60} entre des jonctions brisées à très basse température (1.5K) [83]. La distance entre les deux électrodes est un peu supérieure à la taille du C_{60} . Une tension de commande est appliquée sur le substrat, formant le plus petit transistor jamais réalisé. Un effet nouveau est observé : le transport électronique dans le C_{60} est couplé avec un déplacement du centre de masse du C_{60} entre les deux électrodes. Cette excitation de 5meV peut être expliquée par un simple modèle électrostatique où la molécule de C_{60} est faiblement physisorbée aux électrodes et

[†]Random Access Memory

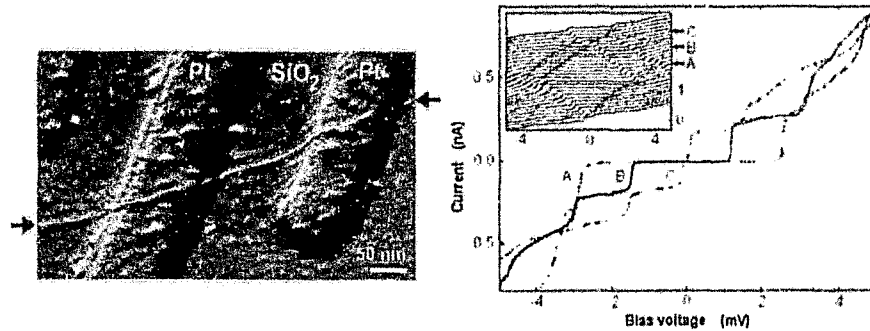


FIG. 1.13: Schéma d'un nanotube sur des électrodes coplanaires et les caractéristiques I-V associées.

oscille. D'autres phonons seraient mis en jeu notamment celui à 35 meV qui correspond au premier mode de phonons interne du C_{60} . Il n'y a pas que l'influence des phonons qui peut être étudiée mais aussi la supraconductivité de systèmes à dimensionnalité réduite. En effet, des phénomènes de supraconductivité dans des nanotubes [84] et l'ADN [85, 86] ont été récemment observés.

1.4.2 La technique des nanopores

De petites monocouches

La technique des nanopores consiste à fabriquer des trous de petites dimensions dans une membrane de nitrure de silicium qui est située au-dessus d'une électrode métallique. Les pores sont ensuite remplis des molécules que l'on cherche à étudier. Une seconde électrode métallique est ensuite évaporée pour réaliser le contact électrique. Le nombre de molécules adressées est beaucoup plus petit, de l'ordre d'un millier, ce qui permet d'éviter les problèmes de défauts obtenus dans les couches moléculaires de grandes extensions latérales. L'avantage est aussi d'avoir un taux beaucoup plus faible de jonctions possédant des courts-circuits [87].

La résistance différentielle géante

Des mesures ont été réalisées sur des molécules de 1-4 phénylène diisocyanide [88] et 2' amino-4-éthynylphényl-4'-éthynylphényl-5'-nitro-1-benzènedithiol [89]. Dans le cas de la première molécule, une caractéristique symétrique est obtenue. Par contre, dans le cas de la seconde molécule, la caractéristique est asymétrique et une forte résistance différentielle est observée à 60K à une polarisation de plus de deux volts. L'origine de cette résistance différentielle pourrait venir de la structure électronique de la molécule [90, 91]. D'autres études expérimentales sont menées afin d'essayer de confirmer ces effets de résistance différentielle par d'autres méthodes expérimentales comme le STM [92, 93]. Dans ce cas, cette molécule pourrait servir de base à la réalisation d'oscillateur et d'autres circuits.

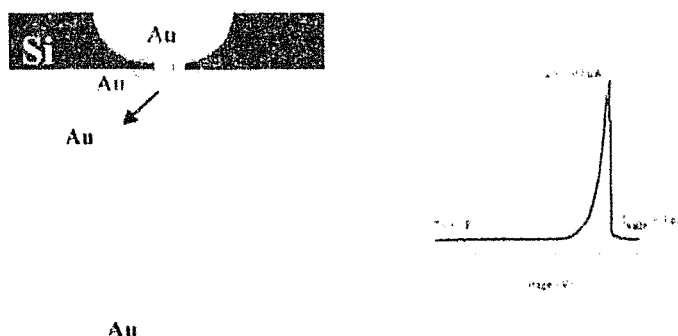


FIG. 1.14. Résistance différentielle géante mesurée par Reed et al.

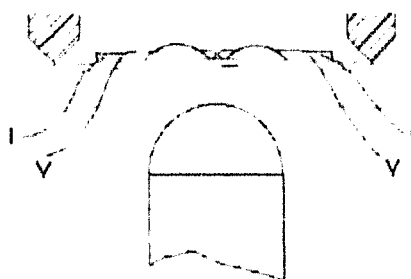


FIG. 1.15. Schéma représentant le dispositif de jonctions brisées.

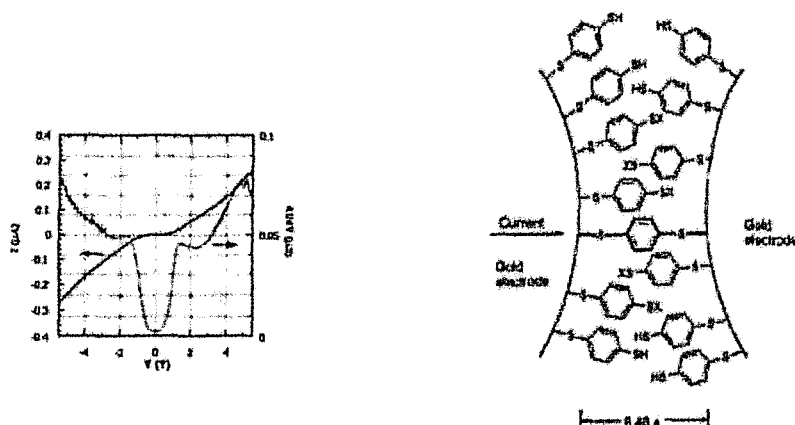
1.4.3 La méthode des jonctions brisées

Le dispositif

La troisième alternative est basée sur la méthode récente dite des jonctions brisées. Un fil (généralement de l'or) est lithographié sur un substrat flexible. Puis, à l'aide d'une perturbation mécanique, on vient casser le fil. Au niveau de la cassure, qui est de taille nanométrique, on dispose d'un espace dans lequel on peut déposer des molécules qui proviennent d'une solution. Ensuite, grâce à des actionneurs piézoélectriques on peut rapprocher les deux électrodes métalliques pour qu'elles rentrent en contact avec la molécule comme le montre la figure (1.15). La précision obtenue sur le déplacement et la stabilité est bien meilleure que celle du STM. Le seul inconvénient est que l'on ne connaît pas le nombre de molécules entre les deux électrodes.

Les différentes expériences

REED et al ont réussi à mesurer la conductance du benzène-1,4-dithiol greffé sur les électrodes d'or [94]. Une résistance relativement faible de 22 M Ω a été mesurée et des paliers dans la caractéristique I-V ont été observés. Une étude théorique a ensuite montré que les paliers observés étaient reliés à la structure électronique de la molécule [95]. Cette expérience a été reprise par une autre équipe et appliquée sur d'autres molécules comme le dodécane-thiol et un composé à base de thiophène, le dithioacétate terthiophène (α,ω ,T3) [96,97]. Le dodécane-thiol composé en grande partie d'une chaîne aliphatique se montre bien isolant à faible tension. Par contre dans le cas du composé T3, qui est un candidat de fil moléculaire, des caractéristiques symétriques ou asymétriques avec plusieurs transitions ont été observées.



1.16: Mesure I-V d'une molécule de benzene-1,4-dithiol dans un dispositif de jonctions brisées.

1.5 Le premier composant moléculaire ?

Un nouvelle architecture

La réalisation d'un circuit à base de molécules est l'un des objectifs principaux de l'électronique moléculaire. Un circuit moléculaire a été fabriqué par COLLIER et al [98]. Il est basé sur l'architecture Teramac développée par un industriel [99]. Cette architecture est nouvelle dans le sens où elle tolère des composants défectueux jusqu'à environ trois pour cent. Elle est basée sur des programmes informatiques qui permettent d'identifier les composants défectueux et de charger en mémoire une architecture logique. Cette architecture permet, ensuite, de connecter les ressources intactes. Ce type d'architecture est idéal pour l'électronique moléculaire dans le sens où il n'est pas envisageable de réaliser un ensemble de composants parfaits à cent pour cent à base de techniques d'auto-assemblage...

Le circuit

Pour réaliser ce circuit, une monocouche de molécules de rotaxane a été fabriquée. Chaque monocouche est connectée par deux électrodes en aluminium. La première électrode est oxydée et il y a une petite barrière tunnel formée par l'oxyde d'aluminium. Au niveau de l'interface entre la seconde électrode et la monocouche est déposée une fine barrière en titane. Un courant tunnel résonant est mesuré si une petite différence de potentiel est appliquée. Les niveaux vides de la molécule de rotaxane sont en effet très proches du niveau de Fermi de l'aluminium. Par contre, lorsqu'un potentiel positif important est appliqué, la molécule de rotaxane est oxydée de manière irréversible. Plus aucun courant tunnel n'est observé à faible polarisation. Cet effet peut être utilisé pour configurer l'état de la porte logique moléculaire : passant ou bloqué. Grâce à ces deux états possibles pour ces portes logiques, des fonctions AND et OR ont été réalisées. La différence de courant qui correspond aux états passant et bloqué est de l'ordre d'un facteur 15. Ce circuit réalise donc un circuit programmable équivalent au PROM⁸. Il est déjà implémenté en technologie CMOS⁹ mais serait ici réalisable en électronique moléculaire par des techniques beaucoup moins onéreuses.

⁸Programmable Read Only Memory

⁹Complementary Metal-Oxide-Semiconductor (technology)

1.6 Conclusions de ce chapitre

Une nouvelle orientation

Une nouvelle orientation est en train de prendre forme en électronique moléculaire. En effet, le circuit moléculaire réalisé par l'équipe de Williams [98] permettrait de réaliser des portes logiques avec finalement des techniques peu chères. On envisage donc de remplacer certains procédés de fabrication (techniques ultra-vide) par des techniques propres à l'électronique moléculaire pour diminuer le coût de fabrication des circuits intégrés. L'optique n'est plus ici de réaliser un composant nanométrique pour poursuivre la première loi de Moore mais de diminuer le coût de fabrication des composants électroniques qui lui augmente inexorablement (seconde loi de Moore).

Et les dispositifs à une molécule ?

Au niveau de l'électronique à base d'une seule molécule, des progrès substantiels ont été réalisés. Avec le développement de nouveaux systèmes de mesure, les caractérisations électriques de molécules isolées sont plus accessibles. Il est clair, au vu des résultats obtenus que les propriétés électriques de la jonction métal/molécule/métal dépendent fortement de la structure électronique de la molécule. Pourtant, il est difficile d'attribuer les effets de résistance différentielle et les effets de rectification à la molécule seule. Il subsiste toujours un doute (problèmes d'interface, de défauts ou de mauvais contact électrique) sur l'origine physique des effets observés.

Vers une meilleure compréhension des résultats obtenus ?

Une réponse à ce problème peut venir de la simulation numérique. En effet, nous disposons aujourd'hui de suffisamment de puissance de calcul pour essayer de simuler au plus près les dispositifs expérimentaux. Il est possible de montrer théoriquement que les effets observés seraient bien dus à la structure électronique de la molécule. Les simulations permettent aussi de mettre en évidence les phénomènes de transport mis en jeu et ainsi de proposer de nouvelles molécules aux propriétés électriques intéressantes pour l'électronique moléculaire.

Bibliographie

- [1] R. FEYNMAN. *There's Plenty of Room at the Bottom*, APS annual meeting, dec 1959 Caltech, Engineering and Science. (1960).
- [2] [http :/nano.xerox.com/nanotech/feynman.htm](http://nano.xerox.com/nanotech/feynman.htm).
- [3] A. AVIRAM et M. A. RATNER. *Chem. Phys. Letters* **29**, 277 (1974).
- [4] R. M. METZGER et C. A. PANETTA, *New. J. Chem.*, **15**, 209 (1991).
- [5] A. S. MARTIN, J. R. SAMBLES et G. J. SHWILL, *Phys. Rev. Letters*, **88**, 218 (1993).
- [6] R. M. METZGER, B. CHEN, U. HÖPFNER, M. V. LAKSHMIKANTHAM, D. VUILLAUME, T. KAWAI, X. WU, H. TACHIBANA, T. V. HUGHES, H. SAKURAI, J. W. BALDWIN, C. HOSH, M. P. CAVA et M. P. BREHMER, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10455 (1997)
- [7] D. VUILLAUME, B. CHEN et R. M. METZGER, *Langmuir*, **15**, 4011 (1999)
- [8] A. G. MACDIARMID et A. J. HEEGER, *Synthetic Metals*, **1**, 101. (1980).
- [9] W. P. SU, J. R. SCHRIEFFER et A. J. HEEGER, *J. Chem. Phys.*, **73**, 946 (1980).
- [10] F. L. CARTER, *Molecular electronic devices*, Dekker, 51 (1982).
- [11] J. RONCALI, *Chem. Rev.*, **97**, 173 (1997).
- [12] J. TOUR, *Chem. Rev.*, **96**, 537 (1996).
- [13] J. TOUR, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 791 (2000).
- [14] J. C. ELLENBOGEN et J. C. LOVE, *Proceedings of the IEEE* **88** , 386 (2000).
- [15] P. BALL, *Nature* **406**, 118 (2000).
- [16] C. JOACHIM, J. K. GIMZEWSKI et A. AVIRAM, *Nature*, **408**, 541 (2000).
- [17] J. TOUR et M. REED, *Pour la Science*, **274**, 78 (2000).
- [18] R. M. METZGER, C. A. PANETTA, N. E. HEIMER, A. M. BHATTI, E. TORRES, G. F. BLACKBURN, S. K. TRIPATHY et L. A. SAMUELSON, *Journal of Molecular Electronics*, **2**, 119 (1986).
- [19] H. TAUBE, *Science*, **226**, 1036 (1984).
- [20] C. CREUTZ et H. TAUBE, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3988 (1969).
- [21] C. PATOUX, J-P. LAUNAY, M. BELEY, S. CHODOROWSKI-KIMMES, J-P. COLLIN, S. JAMES et J-P SAUVAGE, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3717 (1998).
- [22] S. LARSSON, *Chemical Physics Letters*, **90**, 136 (1982).
- [23] J.-M. LEHN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 89 (1988).
- [24] C. C. MOSER, J. M. KESKE, K. WARNCKE, R. S. FARID et P. L. DUTTON. *Nature*, **355**, 796 (1992).
- [25] B. GIESE, J. AMAUDRUT, A.-K. KÖHLER, M. SPORMANN et S. WESSELY, *Nature*, **412**, 318 (2001).
- [26] B. MANN et H. KUHN, *J. Apply. Phys.*, **42**, 4398 (1971).
- [27] E. E. POLYMEROPOULOS, *J. App. Phys.*, **48**, 2404 (1977).
- [28] E. E. POLYMEROPOULOS et J. SAGIV, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1836 (1978).
- [29] C. BOULAS, J. V. DAVIDOVITS, F. RONDELEZ, et D. VUILLAUME, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4797 (1996).
- [30] C. M. FISCHER, M. BURGHARD, S. ROTH et K. V. KLITZING, *Europhys. Lett.*, **28**, 129 (1994).
- [31] N. J. GEDDES, J. R. SAMBLES, D. J. DAVID, W. G. PARKER, D. J. SANDMAN, *J. Apply. Phys. Lett.*, **56**, 1916 (1990).

- [32] C. P. COLLIER, G. MATTERSTEIG, E. W. WONG, Y. LUO, K. BEVERLY, J. SAMPAIO, F. M. RAYMO, J. F. STODDART et J. R. HEATH, *Science*, **289**, 1172 (2000)
- [33] E. W. WONG, C. P. COLLIER, M. BEHLORADSKY, F. M. RAYMO, J. F. STODDART et J. R. HEATH, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5831 (2000)
- [34] G. BINNING, H. ROHRER, Ch. GERBER et E. WEIBLL, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
- [35] G. BINNING et H. ROHRER, *Rev. Mod. Phys.*, **59**, 57 (1987).
- [36] J. GIMZEWSKI, *Physics World*, 29 (1998).
- [37] J. GIMZEWSKI et C. JOACHIM, *Science*, **283**, 1683 (1999).
- [38] P. S. WEISS et D. M. EIGLER, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3139 (1993).
- [39] H. OHYANE, R. J. WILSON, S. CHIANG et C. M. MATE, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2398 (1988).
- [40] V. M. HALLMARK, S. CHIANG, J. K. BROWN et Ch. WOLL, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 48 (1991).
- [41] J. GIMZEWSKI et R. MOLLER, *Phys. Rev. B*, **36**, 1284 (1987).
- [42] T. A. JANG, R. R. SCHLITTLER et J. GIMZEWSKI, *Nature*, **386**, 396 (1997)
- [43] A. J. MAINE, A. R. AVERY, J. KNALL, T. S. JONES, G. A. D. BRIGGS et W. H. WEINBERG, *Surf. Sci.* **284**, 247 (1993)
- [44] R. J. HAMERS, J. S. HOUTS, S. LEE, H. B. LIU, J. SHAN, *J. Phys. Chem.* **101**, 1489 (1997).
- [45] G. P. LOPINSKI, D. J. MOFFATT et R. A. WOLKOW, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 305 (1998).
- [46] R. A. WOLKOW, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **50**, 413 (1999).
- [47] G. P. LOPINSKI, D. J. MOFFATT, D. D. M. WAYNER et R. A. WOLKOW, *Nature*, **392**, 909 (1998)
- [48] B. GRANDIDIER, J. P. NYS, D. STIEVENARD, C. KRZEMINSKI, C. DELEFUE, P. FRERE, P. BLANCHARD et J. RONCALLI, *Surface Science*, **473**, 1 (2001).
- [49] B. GRANDIDIER, manuscrit en préparation
- [50] S. GAUTHIER, *Applied Surface Science*, **164**, 84 (2000).
- [51] D. M. EIGLER et E. K. SCHWEIZER, *Nature*, **344**, 524 (1990).
- [52] D. M. EIGLER, C. P. LUTZ et W. E. RUDGE, *Nature*, **352**, 600 (1991).
- [53] <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html>
- [54] M. F. CROMMIE, C. P. LUTZ et D. M. EIGLER, *Science*, **262**, 219 (1993).
- [55] H. C. MANOHARAN, C. P. LUTZ et D. M. EIGLER, *Nature*, **403**, 512 (2000)
- [56] B. C. STIPE, M. A. REZAEI et W. HO, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1263 (1998).
- [57] S-W HUA, L. BARIELS, G. MEYER et K-H. RIEDER, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 277 (2000).
- [58] M. SCHUNACK, L. PETERSEN, A. KUHNLE, E. LAEGSGAARD, I. STENSGAARD, I. JOHANNSEN et F. BESENBACHER, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 456 (2001).
- [59] F. MORESCO, G. MEYER, K-H. RIEDER, H. TANG, A. GOURDON, et C. JOACHIM, *App. Phys. Lett.*, **78**, 307 (2001).
- [60] F. MORESCO, G. MEYER, K-H. RIEDER, H. TANG, A. GOURDON, et C. JOACHIM, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 672 (2001).
- [61] C. JOACHIM, J. K. GIMZEWSKI, R. R. SCHLITTLER, C. CHAVY, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2102 (1995).
- [62] D. PORATH et O. MILLO, *J. Apply. Phys. Lett.*, **81**, 2241 (1997).
- [63] D. PORATH, Y. LEVI, M. TARABIAH, et O. MILLO, *Phys. Rev. B* **112**, 558 (1990).
- [64] R. G. NUZZO, L. H. DUBOIS et D. L. ALLARA, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 9829 (1997).
- [65] L. A. BUMM, J. J. ARNOLD, M. T. CYGAN, T. D. DUNBAR, T. P. BURGIN, L. JONES, D. L. ALLARA, J. M. TOUR, P. S. WEISS, *Science*, **271**, 1705 (1996).
- [66] L. A. BUMM, J. J. ARNOLD, T. D. DUNBAR, D. L. ALLARA, et P. S. WEISS, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8122 (1999).
- [67] D. J. WOLD et C. D. FRISBIE, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5549 (2001)
- [68] S. DATTA, W. TIAN, S. HONG, R. REIFFENBERGER, J. I. HENDERSON, C. P. KUBIAK, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2530 (1997).

- [69] A. DHIRANI, P.-H. LIN, P. GUYOT-SIONNEST, R. W. ZEHNER et L. R. SITA, *J. Chem. Phys.*, **106**, 5249 (1997).
- [70] J. J. W. M. ROSINK, M. A. BLAUW, L. J. GEERLIGS, E. VAN DER DRIFT et S. RADELAAR, *Phys. Rev. B*, **62**, 10459 (2000).
- [71] V. J. LANGLAIS, R. R. SCHLITTLER, A. GOURDON, C. JOACHIM et J. K. GIMZEWSKI, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2809 (1999)
- [72] C. DEKKER, *Physics Today*, **22** (May 1999)
- [73] <http://www.mb.tn.tudelft.nl/nanotubes.html>
- [74] M. BOCKRATH, D. H. COBDEN, P. L. MCEUEN, N. G. CHOPRA, A. ZETTL, A. THESS et R. E. SMALLEY, *Science* **275**, 1922 (1997).
- [75] H. W. CH. POSTMA, M. DE JONGE, Z. YAO et C. DEKKER, *Phys. Rev. B* **62**, R10653 (2000).
- [76] J.-C. CHARLIER et Ph. LAMBIN, *Phys. Rev. B*, **57**, R15037 (1998).
- [77] S. J. TANS, M. H. DEVORET, H. DAI, A. THESS, R. E. SMALLEY, L. J. GEERLIGS et C. DEKKER, *Nature*, **386**, 474 (1997).
- [78] Z. YAO, H. W. CH. POSTMA, L. BALENTS et C. DEKKER, *Nature*, **402**, 273 (1999).
- [79] S. J. TANS, A. R. M. VERSCHUEREN et C. DEKKER, *Nature*, **393**, 49 (1998).
- [80] A. ZETTL, *La recherche*, **52**, 332, (juin 2000)
- [81] T. RUECKES, K. KIM, E. JOSELEVICH, G. Y. TSENG, C-L CHEUNG et C. M. LIEBER, *Science*, **28**, 94 (1999).
- [82] D. PORATH, A. BEZRYADIN, S. DE VRIES et C. DEKKER, *Nature*, **403**, 635 (2000).
- [83] H. PARK, J. PARK, A. K. L. LIM, E. H. ANDERSON, A. P. ALIVISATOS, et P. L. MCEUEN, *Nature*, **407**, 57 (2000).
- [84] A. YU. KASUMOV, R. DEBLOCK, M. KOCIK, B. REULET, H. BOUCHIAT, I. I. KHODOS, Yu. B. GORBATOV, V. T. VOLKOV, C. JOURNET et M. BURGHARD, *Science*, **284**, 1508 (1999).
- [85] M. KOCIK, A. YU. KASUMOV, S. GUÉRON, B. REULET, V. T. VOLKOV, D. V. KLINOV et H. BOUCHIAT, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2416 (2001).
- [86] A. YU. KASUMOV, M. KOCIK, S. GUÉRON, B. REULET, V. T. VOLKOV, D. V. KLINOV et H. BOUCHIAT, *Science*, **291**, 280 (2001).
- [87] C. ZHOU, M. R. DESHPANDE, M. A. REED, L. JONES et J. M. TOUR, *App. Phys. Lett.*, **71**, 611 (1997).
- [88] J. CHEN, L. C. CALVET, M. A. REED, D. W. CARR, D. S. GRUBISHA et D. W. BENNETT, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 741 (1999).
- [89] J. CHEN, M. A. REED, A. M. RAWLETT et J. M. TOUR, *Science*, **286**, 1550 (1999).
- [90] J. M. SEMINARIO, A. G. ZACARIAS et J. M. TOUR, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3015 (2000).
- [91] M. DI VENTRA, S.-G. KIM, S. T. PANDELILES et N. D. LANG, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 288 (2001).
- [92] Z. J. DONHAUSER, B. A. MAANTOOTH, K. F. KELLY, L. A. BUMM, J. D. MONNELL, J. J. STAPLETON, D. W. PRICE JR., A. M. RAWLETT, D. L. ALLARA, J. M. TOUR et P. S. WEISS, *Science* **292**, 2303 (2001).
- [93] F.-R. F. FAN, J. YANG, S. M. DIRK, D. W. PRICE, D. KOSYNKIN, J. M. TOUR et A. J. BARD, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2454 (2001)
- [94] M. A. REED, C. ZHOU, C. J. MULLER, T. P. BURGIN, et J. M. TOUR, *Science* **278**, 252 (1997).
- [95] M. DI VENTRA, S. T. PANDELILES et N. D. LANG, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 979 (2000).
- [96] C. KERGUERIS, *thèse de l'université d'Orsay* (1998).
- [97] C. KERGUERIS, J-P BOURGOIN, S. PALACIN, D. ESTEVE, C. URBINA, M. MAGOGA et C. JOACHIM, *Phys. Rev. B*, **59**, 12505 (1999).
- [98] C. P. COLLIER, E. W. WONG, M. BELOHRADSKY, F. M. RAYNO, J. F. STODDART, P. J. KUEKES, R. S. WILLIAMS et J. R. HEATH, *Science*, **285**, 391 (1999).
- [99] J. R. HEATH, P. J. KUEKES, G. S. SNIDER et R. S. WILLIAMS, *Science*, **280**, 1716 (1998).



Chapitre 2

Théorie du transport à travers une molécule

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les principales expériences destinées à étudier le transport électronique au sein d'une molécule. Ce nouveau chapitre présente différents formalismes destinés à décrire le transport à travers une jonction métal/molécule/métal. A chaque fois, nous présentons la méthode générale pour décrire le transport puis les différentes approximations pour pouvoir appliquer ce formalisme au transport à travers une molécule. Nous montrons les différences qui peuvent exister entre ces formalismes. Dans un premier temps, nous exposons la théorie de BARDEEN, à l'origine destinée à décrire le transport à travers un isolant mais qui a été étendue à d'autres domaines comme la microscopie tunnel. Comme la théorie de BARDEEN est une théorie de perturbation, il est souvent nécessaire d'aller au delà pour traiter le transport dans une molécule. Ainsi, nous introduirons le formalisme de diffusion et les travaux de MUJICA sur les fils moléculaires associés. Ensuite, nous présentons la formule de LANDAUER qui a permis de décrire avec succès le transport dans des systèmes mésoscopiques. La formule de LANDAUER est utilisée par la méthode E.S.Q.C pour décrire le transport dans une jonction moléculaire. Enfin, à l'aide d'un formalisme de KELDYSH nous montrons que l'on peut retrouver la formule de LANDAUER dans un formalisme de fonctions de GREEN hors-équilibre en considérant que les électrons n'interagissent pas au niveau de la molécule. Dans une dernière partie, nous détaillons le cadre général du modèle de transport utilisé au cours de cette thèse en s'appuyant sur les résultats des sections précédentes. A l'aide de ce modèle, nous étudions un système très simplifié de jonctions à savoir un niveau moléculaire situé entre deux électrodes métalliques. Ce système permet de décrire qualitativement les principaux aspects de la caractéristique électrique d'une jonction moléculaire.

2.1 Le formalisme de Bardeen

L'approche de BARDEEN était à l'origine destinée à expliquer de manière simple l'effet tunnel élastique observé entre deux électrodes métalliques séparées par un oxyde [1]. Au fil des années, ce formalisme a été appliqué pour explorer de nouveaux domaines comme la microscopie tunnel et le transport dans des molécules. Dans un premier temps, nous allons donc présenter les différentes formulations du courant obtenues sans détailler la forme des matrices de couplage. Puis, dans une seconde partie, nous exposons ces matrices de couplage dans le cas d'une barrière isolante.

2.1.1 Formule du courant

BARDEEN cherche à calculer le courant à travers un isolant. Il considère deux états électroniques $|i\rangle$ et $|j\rangle$ appartenant à chacune des deux électrodes. La probabilité par unité de temps de transfert d'un électron entre les états considérés de chaque côté, à travers la barrière isolante est donnée en perturbation au premier ordre par la règle d'or de Fermi (Figure 2.1) :

$$P_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j) f_i (1 - f_j) \quad (2.1)$$

Cette probabilité est donc proportionnelle à la valeur de l'élément de la matrice de transfert T_{ij} (où plus communément appelée matrice de couplage). Elle dépend aussi des distributions de Fermi (f_i et f_j) des deux états dans les électrodes métalliques. En effet, pour qu'il y ait un courant, il faut que l'état $|i\rangle$ soit occupé à droite et l'état $|j\rangle$ soit inoccupé à gauche. Si nous multiplions cette probabilité par la charge élémentaire de l'électron, puis si nous sommes sur tous les états $|i\rangle$ de l'électrode de droite, nous obtenons le courant électronique de la gauche vers la droite à température nulle.

$$\vec{J}_G = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i,j} |T_{ij}|^2 f(E_i) (1 - f(E_j - eV)) \delta(E_i - E_j) \quad (2.2)$$

Le terme $\delta(E_i - E_j)$ traduit la conservation de l'énergie et la nature élastique du transport. Nous retrouvons ici la formule de TERSOFF et HAMANN qui a été appliquée en microscopie tunnel [2.3]. Le courant est donc une fonction non-linéaire du potentiel appliqué à travers la fonction de distribution de Fermi et la matrice de couplage T_{ij} . Nous verrons un peu plus loin que le terme T_{ij} dépend de la forme des barrières dans la jonction. Dans la limite où le potentiel appliqué est faible, le terme T_{ij} n'en dépend plus. Nous pouvons alors montrer que le courant suit une loi linéaire du potentiel appliqué :

$$\vec{J}_G = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V \sum_{i,j} |T_{ij}|^2 \delta(E_F - E_i) \delta(E_F - E_j) \quad (2.3)$$

À une température non nulle, le courant global est égal à la différence entre le courant vers la droite et celui vers la gauche. En remplaçant les sommes sur les états des électrodes par des intégrales des densités d'états ($\sum_i \equiv \int \rho_i dE$), et en tenant compte du spin, le courant total circulant dans la jonction est donné par la formule de HARRISON [4] :

$$\vec{J} = \vec{J}_G - \vec{J}_D = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |T_{ij}|^2 (f_i(E_F) - f_j(E_F - eV)) \rho_j \rho_i dE \quad (2.4)$$

Le courant tunnel dans la jonction dépend donc de la densité d'états dans chaque électrode mais aussi de la forme des coefficients de la matrice de couplage. Tout le problème consiste donc à exprimer cette matrice de couplage. Suivant la nature du milieu entre

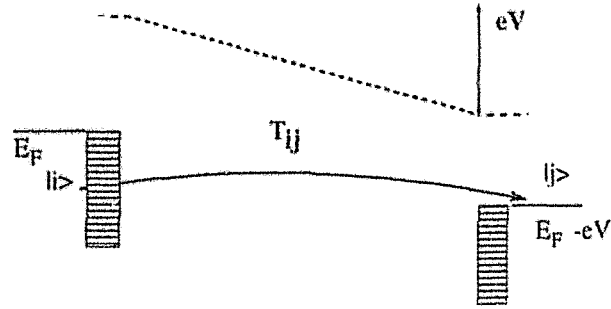


FIG. 2.1: Schéma représentant la probabilité de transfert d'un électron d'une électrode à l'autre dans l'hypothèse de BARDEEN.

les deux électrodes isolant, molécule ... l'expression des éléments de cette matrice sera relativement différente.

2.1.2 Matrice de couplage pour une barrière isolante

BARDEEN, dans le cas d'un isolant entre deux conducteurs, calcule les coefficients T_{ij} de la manière suivante : l'espace est divisé en trois régions. Les deux premières régions représentent les électrodes, la troisième la région intermédiaire constituée par l'isolant. Les solutions de l'équation de Schrödinger sont connues lorsque les deux premières régions sont isolées :

$$H_1 \Psi_{1i} = E_{1i} \Psi_{1i} \quad \text{et} \quad H_2 \Psi_{2j} = E_{2j} \Psi_{2j} \quad (2.5)$$

H_1 et H_2 correspondent respectivement à l'hamiltonien de chaque électrode isolée. On suppose ensuite que les deux fonctions d'onde obtenues constituent de bonnes fonctions d'essai dans la région intermédiaire. Pour cela, on écrit que la solution dans la zone intermédiaire est une combinaison linéaire dépendante du temps des fonctions Ψ_{1i} , Ψ_{2j} :

$$\Psi = \sum_i a_i(t) \Psi_{1i} e^{-iE_{1i}t} + \sum_j b_j(t) \Psi_{2j} e^{-iE_{2j}t} \quad (2.6)$$

En reportant cette fonction d'essai dans l'équation de Schrödinger, on obtient que la forme des termes T_{ij} est donnée par l'équation :

$$T_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_{12}} \left[\Psi_{1i} \nabla \Psi_{2j}^* - \Psi_{2j} \nabla \Psi_{1i}^* \right] ds_{12} \quad (2.7)$$

S_{12} correspond à une surface quelconque dans la région intermédiaire séparant les régions 1 et 2. Cette expression est relativement difficile à évaluer, même si les fonctions d'onde sont de forme simple [5]. Si la distance entre les deux électrodes devient importante, on peut montrer que ce terme adopte l'expression suivante :

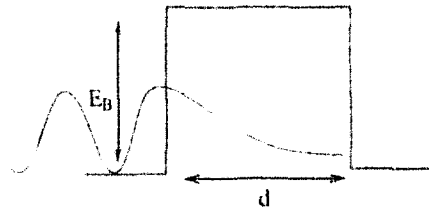


FIG. 2.2: Représentation de la barrière associée au potentiel de couplage lorsque l'on a une jonction métal/isolant/métal.

$$T_{ij} = a_{ij} e^{-kd} \quad \text{avec} \quad k = \sqrt{\frac{2mE_B}{\hbar}} \quad (2.8)$$

où a_{ij} est une constante, d la distance inter-électrode et E_B correspond à l'énergie de la barrière. Cette formule correspond en réalité à l'approximation WKB (WENTZEL, KRAMERS, BRILLOUIN), qui décrit la transmission à travers une barrière carrée (Figure 2.2). On obtient donc que le courant dans la jonction varie exponentiellement selon la loi e^{-2kd} en fonction de l'épaisseur associée à l'isolant.

Afin de clore cette partie, nous pouvons préciser que le formalisme de BARDEEN qui a été très utilisé dans de nombreux domaines comme la microscopie tunnel, est beaucoup moins répandu pour décrire le transport dans une jonction métal/molécule/métal. Les cas où le comportement électrique d'une jonction moléculaire se réduit à un simple isolant sont rares. L'une des études qui a attiré notre attention est le travail de BARRAUD et al qui ont cherché à décrire le transport dans des films de LANGMUIR-BLODGETT de porphyrine avec le formalisme de BARDEEN [6].

2.2 Formalisme de diffusion

Le principal inconvénient du formalisme proposé par BARDEEN est d'être basé sur une technique de perturbation au premier ordre. Pour s'affranchir des limites d'un raisonnement en perturbation et traiter l'effet de la structure électronique sur les propriétés électriques de la jonction, il est nécessaire d'utiliser le cadre général de la théorie de la diffusion. Celle-ci est basée sur un formalisme de fonctions de GREEN que nous allons présenter.

2.2.1 Description du formalisme de diffusion

La forme général de l'hamiltonien

Dans le cadre de la diffusion, l'hamiltonien H du système s'écrit sous la forme :

$$H = H_0 + V \quad (2.9)$$

où H_0 correspond à l'hamiltonien décrivant chacune des parties de la jonction (les deux électrodes et la molécule) prises de manière isolée. Les états propres de cet hamiltonien

sont supposés théoriquement facilement accessibles. V est le potentiel de couplage entre la molécule et les deux électrodes. Il faut remarquer que la méthode est générale et qu'aucune forme précise n'a été donnée à H_0 et à V . Le formalisme de diffusion est basé sur l'utilisation des fonctions de GREEN.

Introduction des fonctions de Green

Pour déterminer la structure électronique du système perturbé, il est pratique d'introduire les deux opérateurs G_0 et G . G (G_0) correspond à la fonction de GREEN retardée du système (respectivement non) perturbé [7,8]. L'opérateur de GREEN s'exprime facilement quand l'hamiltonien correspondant a été diagonalisé. Par exemple, si $|\Psi_k^0\rangle$ et E_k^0 sont respectivement les vecteurs propres et les valeurs propres de H_0 , alors la composante de G_0 pour les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$ s'exprime comme :

$$\langle i|G_0(E)|j\rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{\langle i|\Psi_k^0\rangle \langle \Psi_k^0|j\rangle}{E - E_k^0 + i\eta} \quad (2.10)$$

Généralement l'hamiltonien H_0 est exprimé dans une base d'orbitales atomiques sous la forme d'une matrice. La fonction de GREEN s'exprime en notation matricielle comme :

$$G_0(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H_0 + i\eta} \quad (2.11)$$

La fonction de GREEN G du système perturbé peut alors être déterminée à partir de G_0 et de V . En effet si nous définissons G de manière matricielle en fonction de H :

$$G(E) = \frac{1}{E - H} \quad (2.12)$$

Celle-ci se développe en notant I la matrice unité :

$$(E - H_0 - V)G = I \quad (2.13)$$

plus précisément en :

$$(E - H_0)(I - G_0V)G = I \quad (2.14)$$

qui est équivalent à :

$$\boxed{G = [I - G_0 \cdot V]^{-1} G_0 = G_0 + G_0 V G} \quad (2.15)$$

La fonction de GREEN du système perturbé s'exprime donc de manière exacte en fonction de G_0 et de V à l'aide de l'équation de DYSON (2.15). La fonction G déterminée, il est facile d'accéder à la structure électronique de l'hamiltonien H . En effet, l'une des propriétés intéressantes de l'opérateur de GREEN est que la partie imaginaire de sa trace est reliée à la densité d'états :

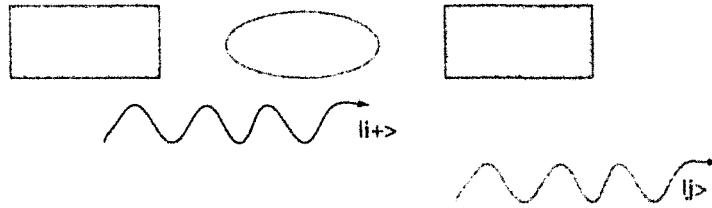


FIG. 2.3: Représentation des parties de la jonction et les fonctions d'ondes utilisées pour décrire le courant le courant de la gauche vers la droite

$$G = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{|\Psi_k \rangle \langle \Psi_k|}{E - E_k + i\eta} \quad (2.16)$$

En prenant la partie imaginaire de la trace de cette fonction de GREEN, nous obtenons l'équation suivante :

$$Im[Tr(G)] = - \sum_k \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\eta}{(E - E_k)^2 + \eta^2} = -\pi \sum_k \delta(E - E_k) \quad (2.17)$$

Ce qui donne la relation entre la densité d'état $n(E)$ et la fonction de GREEN G :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} Im[tr(G)] \quad (2.18)$$

Courant dans le formalisme de diffusion

La structure électronique de l'hamiltonien déterminée, nous allons maintenant décrire le transport dans le cadre de ce formalisme [9]. Nous cherchons à calculer le courant circulant de la gauche vers la droite dans une jonction métal/molécule(s)/métal. L'électron diffusé à travers la jonction (de l'électrode gauche à travers la molécule) est décrit par une fonction d'onde qui est une fonction propre $|i+ \rangle$ de l'hamiltonien total H (Figure 2.3). $|i+ \rangle$ est un état qui se propage de la gauche vers la droite diffusé par la molécule. Cet état est détecté après diffusion dans l'état $|j \rangle$ loin du centre de diffusion. Cet état $|j \rangle$ se trouve dans l'électrode de droite et se propage vers la droite. Lorsqu'un courant est mesuré, l'électron diffusé est détecté dans l'état final $|j \rangle$ qui lui n'a pas subi l'influence du potentiel de couplage V . $|j \rangle$ est une fonction propre de l'hamiltonien H_0 . La probabilité pour qu'il y ait un effet tunnel de l'état $|i+ \rangle$ vers $|j \rangle$ à travers la molécule vaut :

$$P = |\langle j|i+ \rangle|^2 \quad (2.19)$$

Le courant tunnel est donc donné par le produit du nombre d'électrons détecté par unité de temps dans l'état $|j \rangle$ et de la charge e :

$$J = e \frac{d}{dt} |\langle j|i+ \rangle| \quad (2.20)$$

En utilisant la généralisation de LIPPMANN [10, 11] du théorème d'EHRENFEST [12], il est possible de montrer que le courant tunnel peut s'écrire (si on néglige les effets de température) :

$$J = 2 \frac{\pi e}{\hbar} \sum_{j,i} | \langle j | V | i+ \rangle |^2 \delta(E_j - E_i) \quad (2.21)$$

La somme est réalisée sur tous les niveaux entre les deux niveaux de FERMÍ en tenant compte du spin. Cette équation (2.21) ressemble fortement à la règle d'or de FERMÍ utilisée par BARDEEN. A la différence près ici, $|i+ \rangle$ est un état propre du système perturbé alors que dans la théorie de BARDEEN $|i \rangle$ est un état propre du système non perturbé.

$|i+ \rangle$ fonction d'onde de l'état diffusé, peut être reliée à l'état $|i \rangle$ précédemment défini par l'équation de LIPPMAN-SCHWINGER :

$$|i+ \rangle = |i \rangle + G_0 \cdot V |i+ \rangle \quad (2.22)$$

En utilisant cette dernière équation, il est possible d'exprimer $|i+ \rangle$ en fonction uniquement de $|i \rangle$ et de G :

$$|i+ \rangle = [I + G \cdot V] |i \rangle \quad (2.23)$$

Nous pouvons maintenant exprimer le terme inconnu dans l'expression du courant (2.21) $T_{ij} = | \langle j | V | i+ \rangle |$ qui est en fait une composante de l'opérateur de diffusion T . En utilisant l'équation (2.23), nous pouvons montrer que l'opérateur de diffusion T s'exprime en notation matricielle comme :

$$\boxed{T = V + VGV} \quad (2.24)$$

Nous voyons ici la principale différence par rapport au formalisme de BARDEEN. L'opérateur de diffusion est composé du terme de couplage V mais aussi d'un autre bien plus complexe VGV . Ce second terme est négligé lorsque nous faisons un simple traitement en perturbation au premier ordre. Un traitement en perturbation n'est donc pas recommandé dans le cas d'une jonction moléculaire car c'est ce second terme qui permet de décrire l'effet tunnel résonant à travers un niveau de la molécule.

2.2.2 Application aux fils moléculaires : travaux de Mujica

Le formalisme de diffusion a été utilisé par MUJICA et al pour étudier de manière générale un fil moléculaire entre deux électrodes métalliques [13]. Ce paragraphe détaille donc ces travaux.

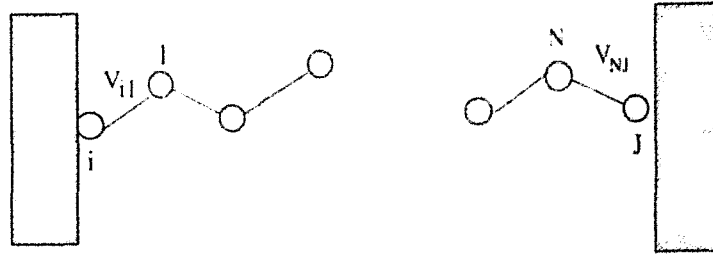


FIG. 2.4: Représentation du modèle de fil moléculaire couplé aux électrodes selon Mujica.

Description de l'hamiltonien

Dans cette approche, les électrodes métalliques sont considérées comme des réservoirs d'électrons caractérisés par des quasi-continus de niveaux. La molécule est vue comme un fil moléculaire à N sites identiques. L'hamiltonien du système est composé de deux parties : H^0 est l'hamiltonien correspondant aux trois régions isolées et V est un potentiel qui représente la perturbation entraînée par la création de la jonction. Seuls le premier et le dernier atome de la molécule sont couplés aux électrodes, par l'intermédiaire de V_{i1} et de V_{NJ} . V_M représente un potentiel interne au fil moléculaire (Figure 2.4).

$$H = H^0 + V \quad \text{où} \quad (2.25)$$

$$H^0 = \sum_{i=-\infty}^{+\infty} E_i^0 |i\rangle\langle i| + \sum_{\alpha=1}^N E_\alpha^0 |\alpha\rangle\langle \alpha| + \sum_{j=-\infty}^{+\infty} E_j^0 |j\rangle\langle j| \quad (2.26)$$

$$V = \sum_i V_{i1} |i\rangle\langle 1| + V_M + \sum_j V_{NJ} |N\rangle\langle j| + c.c \quad (2.27)$$

Calcul de la transmission

Dans le cas particulier traité par MUJICA, l'expression de l'opérateur de diffusion est fortement simplifiée par la forme adoptée pour décrire les couplages :

$$T_{ij} = V_{i1} G_{1N} V_{NJ} \quad (2.28)$$

MUJICA suppose la molécule suffisamment grande pour que le couplage direct entre les deux électrodes (V_{ij}) soit négligeable. Il ne reste plus que le second terme dépendant de la fonction de GREEN de la molécule. Ce terme décrit la diffusion de l'électron par la structure électronique de la molécule. Pour calculer le courant il reste donc à calculer la fonction de GREEN du système en interaction.

La technique de partitionnement

La principale difficulté pour calculer la fonction de GREEN du système en interaction vient du fait que l'on a un nombre infini d'états au niveau des deux électrodes. MUJICA

utilise la technique de partitionnement de LÖWDIN pour se ramener à un problème de dimension finie [14].

$$H = \left[\begin{array}{ccc|ccc} E_{i1}^0 & & 0 & V_{i11} & & \\ & \ddots & & \vdots & & 0 \\ 0 & & E_{i\infty}^0 & V_{i\infty 1} & & \\ \hline V_{1i1} & \cdots & V_{1i\infty} & H_M & V_{Nj1} & \cdots & V_{Nj\infty} \\ \hline & & & V_{j1N} & E_{jN}^0 & & \\ & 0 & & \vdots & & \ddots & \\ & & & V_{j\infty j} & & & E_{j\infty N}^0 \end{array} \right] \quad (2.29)$$

Il peut s'écrire formellement comme une matrice-bloc où chaque bloc diagonal représente un sous-système de la jonction et les termes non-diagonaux les interactions entre les deux électrodes (1) et (2) et le fil moléculaire (M).

$$H = \left[\begin{array}{c|c|c} H_1 & H_{1M} & 0 \\ \hline H_{M1} & H_M & H_{M2} \\ \hline 0 & H_{2M} & H_2 \end{array} \right] \quad (2.30)$$

En appliquant la technique de partitionnement, on exprime \widetilde{H}_M qui correspond à l'hamiltonien du film moléculaire dans l'espace vectoriel $H_1 \otimes H_M$ ou $H_2 \otimes H_M$. On montre alors que seul le premier et le dernier terme diagonal de l'hamiltonien du fil moléculaire \widetilde{H}_M sont changés, ce qui est normal puisque seul le premier atome et le dernier sont couplés aux électrodes métalliques.

$$(\widetilde{H}_M)_{11} = (H_M)_{11} - \Sigma_1(E) = E_1^0 - \sum_{i=-\infty}^{+\infty} \frac{V_{i1}^2}{E_i^0 - E + i\eta} \quad (2.31)$$

de même :

$$(\widetilde{H}_M)_{NN} = (H_M)_{NN} - \Sigma_N(E) = E_N^0 - \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \frac{V_{Nj}^2}{E_j^0 - E + i\eta} \quad (2.32)$$

Ces deux termes sont donc modifiés par rapport à l'hamiltonien original avec un terme de self-énergie ($\Sigma_1(E)$ ou $\Sigma_N(E)$). Ces deux self-énergies représentent un couplage effectif c'est à dire la modification à apporter aux termes de l'hamiltonien du fil moléculaire due aux interactions avec les niveaux électroniques des électrodes. Finalement, on remarque que la technique de partitionnement de LÖWDIN permet de transformer le problème de l'inversion d'une matrice infinie par un calcul de somme. La somme est infinie mais elle est calculable analytiquement ou numériquement. La fonction de GREEN du fil moléculaire en interaction est obtenue en inversant cet hamiltonien effectif.

$$(E - \widetilde{H}_M + i\eta)^{-1} = G_{ij} \quad 1 \leq i, j \leq N \quad (2.33)$$

Description des self-énergies

La self-énergie a un rôle primordial pour connaître le couplage effectif aux deux continnum d'énergie. En faisant tendre effectivement $\eta \rightarrow 0$, on peut distinguer la partie réelle et la partie imaginaire de la self-énergie :

$$\Sigma_K(E) = \Lambda_K(E) - i\Delta_K(E) \quad \text{où} \quad (2.34)$$

$$\Delta_K(E) = \pi \sum_{p=-\infty}^{+\infty} V_{Kp}^2 \delta(E - E_p^0) \quad \text{et} \quad (2.35)$$

$$\Lambda_K(E) = \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta_K(E') dE'}{(E - E')^2} \quad (2.36)$$

Les parties réelle et imaginaire vont induire des changements différents dans la structure du fil moléculaire. Le terme réel lui va avoir tendance à décaler les niveaux d'énergie du fil moléculaire. $\Lambda_K(E)$ a donc une influence importante sur la position des résonances possibles pour le transport à travers les niveaux de la molécule. L'autre terme imaginaire, lui, va élargir les niveaux électroniques et la densité d'états associée. $\Delta_K(E)$ va donc décrire la hauteur et la largeur spectrale des résonances. On observe donc que le couplage de la molécule avec les électrodes va considérablement changer la structure électronique de la molécule et par conséquent le transport. Nous retrouvons ici les résultats bien connus du couplage d'un niveau avec un quasi-continnum [15]. Finalement en reprenant l'équation (2.21), il est possible d'obtenir la formule de MUJICA qui décrit la conductance à travers un fil moléculaire à N sites :

$$g = \frac{2e^2}{\pi\hbar} |G_{N1}|^2 \Delta_1(E_F) \Delta_N(E_F) \quad (2.37)$$

Il n'est pas possible d'aller plus loin sans donner une description de la structure électronique des électrodes. Pour cela MUJICA et co-auteurs utilisent le formalisme de NEWS-ANDERSON pour décrire les self-énergies [16, 17].

Les résultats obtenus

Bien que la méthode soit relativement simple, celle-ci a donné des résultats importants et souligné de nombreux effets physiques. L'influence de la conformation des fils moléculaires sur les caractéristiques I-V est discutée [18] ainsi que le désordre [19] et les vibrations [20]. La description des couplages au niveau des électrodes a été améliorée pour prendre en compte plus d'interactions entre le fil et les électrodes [21]. En améliorant le formalisme, MUJICA et al ont montré l'influence du blocage de COULOMB dans la forme des caractéristiques théoriques [22] pour des fils moléculaires. Enfin, des efforts ont lieu pour mieux décrire le potentiel autocohérent dans la jonction [23]. Après avoir détaillé la théorie de la diffusion et son application au transport à travers une jonction moléculaire, nous allons aborder une autre théorie, à savoir la théorie de LANDAUER.

2.3 La théorie de Landauer

Avec l'amélioration des techniques micro-électroniques, les expériences de transport où les porteurs diffusent de manière cohérente le long du système se sont multipliées. Une théorie du transport prenant en compte les effets d'interface, de mémoire de phase était devenue nécessaire. La théorie de LANDAUER tente de réaliser ce souhait en décrivant le transport électronique dans les systèmes mésoscopiques [24-28]. Le point important de la théorie de LANDAUER est que le conducteur est vu comme un potentiel diffuseur qui va transmettre une partie des électrons et réfléchir l'autre partie. Dans une première partie, nous allons expliciter la formule de LANDAUER et ses généralisations à température non nulle. Enfin, nous détaillerons l'approche de P. SAUTET et C. JOACHIM qui ont implémenté la méthode E.S.Q.C¹ pour décrire le transport dans les molécules dans l'approche de LANDAUER [29-39].

2.3.1 La formule de Landauer

Pour un conducteur ballistique...

On considère un dispositif relativement fréquent dans les nanotechnologies qui peut décrire de nombreuses expériences. Un conducteur encadré par deux grands contacts électriques. Ces contacts sont considérés au niveau théorique comme des réservoirs d'électrons (Figure 2.5). Les réservoirs ont des propriétés équivalentes à celles du corps noir en optique, c'est à dire que les électrons sortant sont caractérisés par la distribution électronique à l'équilibre de FERMI qui existe au loin dans les réservoirs. Tous les phénomènes dissipatifs, irréversibles ont lieu au niveau des réservoirs. La distribution d'électrons hors-équilibre se thermalise par l'intermédiaire des collisions, des diffusions inélastiques qui ont lieu dans les réservoirs. Par contre, au niveau du conducteur, le transport est *ballistique* c'est à dire cohérent et élastique. Nous supposons de plus qu'il n'y a pas de réflexion, de diffusion en interne. Le conducteur est *parfait*, la probabilité qu'un électron soit transmis d'une extrémité à une autre vaut 1.

Théoriquement si la dimension du conducteur est plus petite que la longueur de relaxation alors la résistance du conducteur est nulle. D'où vient alors la résistance du système ? La résistance ici provient des effets d'interface entre le conducteur et les contacts. En effet, dans le réservoir de nombreux modes de propagation existent ce qui n'est pas le cas du conducteur qui lui ne possède qu'un nombre restreint de modes sous l'effet du confinement.

En effet, pour calculer cette résistance, nous faisons l'hypothèse suivante : les électrons peuvent sortir du conducteur vers le contact sans réflexion. Par contre, du contact vers le conducteur les réflexions sont nombreuses. On considère un mode particulier du système à une dimension $|i(k)\rangle$ occupé selon la fonction de distribution $f_i(E)$ (k est le vecteur d'onde à une dimension). Sachant qu'un gaz d'électrons libres avec n électrons par unité de longueur se déplaçant à une vitesse v transporte un courant égal à nev et que la densité

¹E.S.Q.C. : Electron Scattering in Quantum Chemistry.

électronique de cet état $|i(k)\rangle$ pour un conducteur de longueur L est $\frac{1}{L}$, on peut alors exprimer le courant transporté par cet état $|i(k)\rangle$:

$$\vec{J}_G = \frac{e}{L} \sum_i v f_i(E) = \frac{e}{L} \sum_i \frac{\delta E}{\hbar \delta k} f_i(E) \quad (2.38)$$

Si nous transformons la somme sur les états $|i\rangle$ par une intégrale dans l'espace des k :

$$\sum_k \rightarrow 2(\text{spin}) \cdot \frac{L}{2\pi} \int dk \quad (2.39)$$

nous obtenons que :

$$\vec{J}_G = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(E) dE \quad (2.40)$$

et en considérant un nombre de mode $N(E)$, le courant devient :

$$\vec{J}_G = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} N(E) f_i(E) dE \quad (2.41)$$

En supposant un nombre constant de modes, et en considérant les potentiels électrochimiques μ_D, μ_G de chaque électrode, le courant se simplifie en :

$$\vec{J}_G = \frac{2e^2}{h} N \left[\frac{\mu_G - \mu_D}{e} \right] \quad (2.42)$$

en posant que la différence des potentiels électrochimiques est égale à la différence de potentiel appliqué eV , la résistance de la jonction vaut :

$$G_c^{-1} = \frac{\vec{J}_G}{V} = \frac{h}{2e^2 N} = \frac{12.9k\Omega}{N} \quad (2.43)$$

La résistance de contact évolue inversement avec le nombre de modes. La résistance théorique de contact d'un conducteur ballistique avec un seul mode n'est pas négligeable puisqu'elle est de $12.9k\Omega$.

Formule à température non nulle

L'importance de la théorie de LANDAUER réside en deux points importants. La première différence est qu'il existe une résistance d'interface indépendante de la longueur L du conducteur. La seconde déviation est que la conductance ne décroît plus linéairement avec la largeur W de l'échantillon. Par contre, elle décroît en fonction du nombre de modes du conducteur. Un conducteur de petite dimension (mésoscopique) ne satisfait plus la

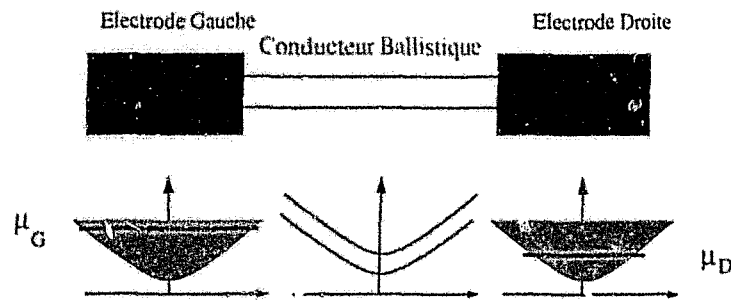


FIG. 2.5: Configuration d'un conducteur ballistique avec quelques modes relié à deux réservoirs d'électrons. Chaque réservoir est défini par son potentiel électrochimique.

loi de conduction $G = \frac{e^2 W}{L}$. Considérons maintenant un conducteur relié à deux larges contacts. Si maintenant le conducteur n'est plus *parfait* ($T \neq 1$), il y a une probabilité T pour que l'électron injecté à une extrémité du conducteur soit transmis jusqu'à l'autre extrémité. Il y a donc aussi une probabilité $(1 - T)$ pour que l'électron soit réfléchi par le conducteur. Nous soulignons ici que l'on ne décrit pas du tout la barrière, celle-ci peut être une simple barrière très localisée ou alors le résultat d'un potentiel beaucoup plus compliqué. La formule pour la conductance à température nulle devient :

$$G = \frac{2e^2}{h} NT \tag{2.44}$$

Si le conducteur devient ballistique, c'est à dire la transmission $T \rightarrow 1$ alors on retrouve l'expression de la conductance à l'équation (2.43).

Nous pouvons maintenant dériver la formule de LANDAUER à température non nulle en faisant un bilan des différents courants dans le système. Nous posons que la transmission de jonction vaut T (figure 2.6). Comme le montre la figure (2.7), le fait d'avoir une température non nulle, nous oblige à introduire 4 courants différents. Nous notons le nombre de modes N .

Le courant *par unité d'énergie* qui arrive au niveau de l'électrode de gauche vers celle de droite $\vec{J}_G(E)$ vaut :

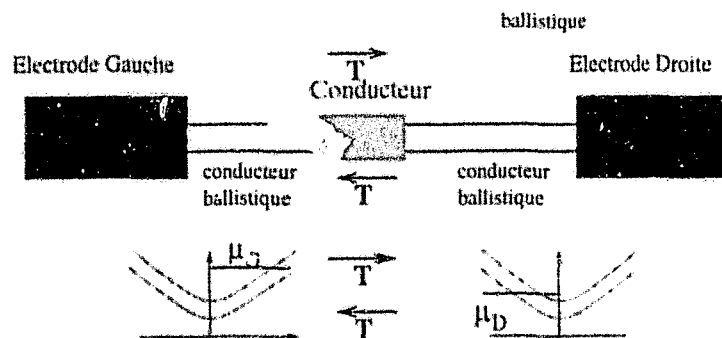


FIG. 2.6: Configuration d'un conducteur ballistique avec quelques modes relié à deux réservoirs d'électrons. Chaque réservoir est défini par son potentiel électrochimique.

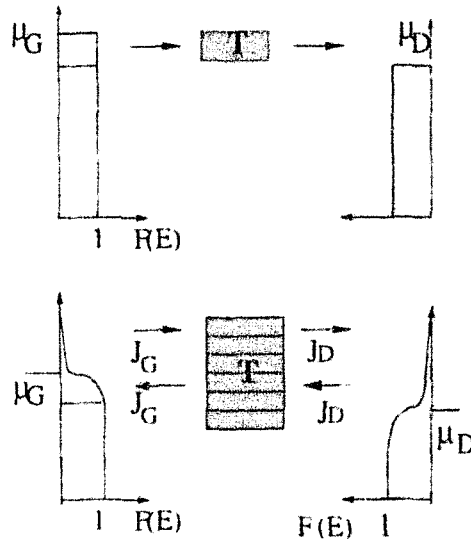


FIG. 2.7. Courant à température nulle dans la jonction puis à température non nulle

$$\vec{J}_G(E) = \frac{2e}{h} N f_L(E) \quad (2.45)$$

de même celui qui sort de celle droite dirigé vers celle de la gauche $\overleftarrow{J}_D(E)$:

$$\overleftarrow{J}_D(E) = \frac{2e}{h} N f_R(E) \quad (2.46)$$

Le courant qui sort de l'électrode de droite est composé du courant qui provient de la gauche et qui a été transmis par le conducteur et le courant de droite qui a été réfléchi :

$$\vec{J}_D(E) = T \vec{J}_G(E) + (1 - T) \overleftarrow{J}_D(E) \quad (2.47)$$

En faisant le même raisonnement pour le courant qui sort de l'électrode de gauche :

$$\overleftarrow{J}_G(E) = (1 - T) \vec{J}_G(E) + T \overleftarrow{J}_D(E) \quad (2.48)$$

le courant global à travers la jonction vaut :

$$J(E) = \vec{J}_D(E) - \overleftarrow{J}_G(E) = \vec{J}_D(E) - \overleftarrow{J}_D(E) \quad (2.49)$$

en intégrant sur l'énergie et en notant $\hat{T}(E) = N(E)T(E)$

$$J = \frac{2e}{h} \int \hat{T}(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE \quad (2.50)$$

Nous obtenons avec l'équation (2.50) la formule de LANDAUER qui est utilisée pour décrire le transport dans de nombreux systèmes mésoscopiques.

Lien entre le formalisme de Bardeen et celui de Landauer

La description du transport électronique est relativement différente entre le formalisme de BARDEEN et celui de LANDAUER. Pourtant, il est possible de faire des connections entre les deux approches pour qu'elles aboutissent à une formulation équivalente du transport dans la jonction. En effet, si nous posons que la transmission dans la formule de LANDAUER est régie par l'équation suivante, nous obtenons alors la formule de HARRISON (2.4).

$$\bar{T}(E) = 4\pi |T_{ij}|^2 \rho_j \rho_i \quad (2.51)$$

Tout le problème au niveau de la théorie de LANDAUER consiste donc à calculer la transmission dans le cas d'une molécule quelconque entre deux électrodes. Deux groupes de recherches utilisent une approche similaire qui consiste à évaluer la transmission en calculant les coefficients des fonctions d'ondes transmises avec l'équation de SCHRÖDINGER. Nous n'allons présenter ici que la méthode E.S.Q.C qui est la plus développée aujourd'hui. Les travaux de l'autre équipe sont détaillés dans les références suivantes [40-43].

2.3.2 La méthode E.S.Q.C

La méthode E.S.Q.C² calcule donc la transmission d'un électron à travers une molécule [29]. La molécule est vue comme une impureté qui brise l'invariance par translation des deux électrodes. L'interaction directe entre les deux électrodes est remplacée par un couplage indirect avec la molécule. Le système métal/molécule/métal est modélisé comme une chaîne ... AAAAMAAA... à une dimension infinie où A est une cellule qui représente plusieurs atomes de l'électrode métallique tandis que M correspond à la molécule insérée. Chaque cellule comporte les orbitales des N atomes pris en compte pour les atomes des électrodes et N_M pour la molécule.

L'hamiltonien

L'hamiltonien du système H est décrit par la méthode de HÜCKEL étendu (une méthode proche des liaisons fortes) avec des interactions entre atomes premiers voisins. Les interactions ainsi que les recouvrements S_{ij} sont paramétrés. La fonction d'onde totale du système est exprimée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques non orthogonales $|s_{nj}\rangle$.

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=-\infty}^{-1} \sum_{i=1}^N C_{ni} |s_{ni}\rangle + \sum_{i=1}^{N_M} C_{0i} |s_{0i}\rangle + \sum_{n=1}^{+\infty} \sum_{j=1}^N C_{nj} |s_{nj}\rangle \quad (2.52)$$

Pour résoudre l'équation de SCHRÖDINGER, une projection est réalisée pour passer d'un hamiltonien exprimé dans l'espace comportant les deux électrodes plus la molécule à un hamiltonien effectif exprimé dans le sous-espace des deux électrodes uniquement.

²E.S.Q.C : Electron Scattering in Quantum Chemistry, diffusion électronique en chimie quantique



FIG. 2.8: Représentation schématique de l'onde entrante et sortante de la molécule pour définir les matrices de diffusion et de transfert.

Les coefficients de la fonction d'onde sont obtenus de proche en proche (de manière récursive) en utilisant des propagateurs spatiaux. L'avantage de cette méthode est que l'on n'a pas besoin de connaître la fonction d'onde infinie, complète du système.

La transmission

Pour exprimer la transmission, la notion de matrice de diffusion $S(E)$ est utilisée. Elle permet d'exprimer l'amplitude des ondes sortant de la molécule en fonction de l'amplitude des ondes entrantes (Figure 2.8) :

$$\begin{bmatrix} C \\ B \end{bmatrix} = S(E) \begin{bmatrix} A \\ D \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

En réalité pour pouvoir faire le lien avec les propagateurs spatiaux, il est nécessaire d'introduire la matrice de transfert T qui, elle, décrit la relation entre les amplitudes d'ondes de droite en fonction de celles de gauche :

$$\begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} = T(E) \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

Les éléments de chacune des deux matrices sont liés par des relations simples. On peut montrer que la matrice de transfert T est reliée aux propagateurs spatiaux utilisés qui permettent d'obtenir les coefficients des fonctions d'ondes³.

Les résultats

L'utilisation de la méthode ESQC a donné beaucoup de résultats appliqués à de nombreuses molécules. À l'origine destinée à étudier les défauts dans les polymères [29], la méthode a été améliorée pour calculer des images théoriques en microscopie à effet tunnel [31]. Le système composé du benzène sur une électrode de platine(111) a été étudié [30]. D'autres études ont permis de mieux interpréter certains aspects expérimentaux comme par exemple le cas du C_{60} [32]. Enfin, la méthode a permis d'étudier le transport dans des candidats de fils moléculaires [34-36, 38, 39]. Pour l'instant, la principale limite de la méthode est qu'elle n'est pas autocohérente car elle ne prend pas en compte de manière exacte la réponse de la molécule en fonction du potentiel appliqué. Elle n'est donc valable a-priori que pour de faibles valeurs de potentiel appliqué au niveau de la jonction.

³Plus de détails se trouvent dans la référence 26

2.4 Un cadre plus général ?

La théorie de LANDAUER est basée sur l'approximation que les électrons n'interagissent pas au niveau de la jonction. Cette théorie est-elle encore valable lorsque les corrélations électroniques deviennent importantes ? WINGREEN et MEIER ont tenté de répondre à cette question. Pour cela, ils ont repris un formalisme de transport qui est basé sur les fonctions de GREEN hors-équilibre de KELDYSH [44–47]. Dans un premier temps, nous allons exposer les différentes hypothèses et la formule générale du courant à travers une jonction. Puis nous montrerons dans quelles limites nous pouvons retrouver la formule de LANDAUER. Enfin, nous présenterons les quelques travaux qui ont essayé de mettre en oeuvre cette technique pour décrire le transport au niveau d'une jonction moléculaire.

2.4.1 La formule de Wingreen et Meier

WINGREEN et MEIER considèrent un problème ayant une géométrie équivalente à celui de LANDAUER. Le système non-perturbé est composé de deux contacts et d'une région intermédiaire où les électrons interagissent (Figure 2.9). Au temps t ($t = -\infty$), chaque région est isolée et caractérisée par son potentiel chimique μ_G , et μ_D . Au fur et à mesure que la région intermédiaire se couple aux deux électrodes, si $\mu_G > \mu_D$, un courant J de l'électrode de gauche vers celle de droite commence à s'établir. WINGREEN et MEIER expriment le courant permanent qui s'établit dans la jonction.

L'hamiltonien

L'hamiltonien décrivant la jonction est exprimé dans le langage de la seconde quantification. $c_{k\alpha}^\dagger$ ($c_{k\alpha}$) est un opérateur de création (destruction) qui crée (détruit) un électron avec un moment k dans le canal α dans l'électrode de droite ou de gauche. $\{d_n^\dagger\}$ et $\{d_n\}$ sont des opérateurs de création et de destruction sur une base complète d'orbitales dans la zone d'interaction.

$$H = \sum_{k,\alpha \in G,D} \epsilon_{k\alpha} c_{k\alpha}^\dagger c_{k\alpha} + H_{int}(\{d_n^\dagger\}; \{d_n\}) + \sum_{k,\alpha \in G,D} (V_{k\alpha,n} c_{k\alpha}^\dagger d_n + c.c) \quad (2.55)$$

L'hamiltonien correspond à la situation expérimentale où les deux contacts métalliques sont reliés au système mésoscopique. Comme les contacts sont métalliques, les interactions entre les électrons dans le métal sont fortement écrantées : les électrons peuvent être considérés comme des particules indépendantes. Ce n'est pas le cas dans la région intermédiaire où l'écrantage est moins efficace. La forme de l'hamiltonien de la zone d'interaction $H_{int}(\{d_n^\dagger\}; \{d_n\})$ est relativement quelconque, celui-ci pouvant inclure des interactions de type électron-électron ou électron-phonon.

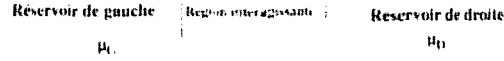


FIG. 2.9. Schéma de la jonction modélisée par Wingreen et Meier

Le courant

Afin de ne pas obscurcir le discours, nous ne présenterons pas ici la démonstration de cette équation (vu le nombre de fonctions de GREEN à introduire). La démonstration de l'équation fondamentale est décrite dans la référence [48]. Seule la démarche est présentée dans ce paragraphe. En écrivant l'équation d'HEISENBERG :

$$i\hbar \frac{\partial Q}{\partial t} = [Q, H] \quad (2.56)$$

Le courant total en relation avec l'hamiltonien ci-dessus s'exprime comme :

$$J = \frac{ie}{\hbar} \sum_{k,\alpha \in G} (V_{k\alpha,n} \langle c_{k\alpha}^\dagger d_n \rangle - V_{k\alpha,n}^* \langle d_n^\dagger c_{k\alpha} \rangle) \quad (2.57)$$

En utilisant la définition $G_{n,k\alpha}^<(t) \equiv i \langle c_{k\alpha}^\dagger d_n(t) \rangle^<$ d'une nouvelle fonction de GREEN introduite la première fois par KELDYSH (celle-ci est décrite physiquement comme une fonction de corrélation d'électrons [25]) et en prenant ensuite la transformée de FOURIER de cette fonction de GREEN, une formulation du courant indépendante du temps est obtenue :

$$J = \frac{e}{\hbar} \sum_{k,\alpha \in G} \int_{-\infty}^{+\infty} [V_{k\alpha,n} G_{k\alpha,n}^<(E) - V_{k\alpha,n}^* G_{n,k\alpha}^<(E)] \frac{dE}{2\pi} \quad (2.58)$$

Tout le problème consiste à exprimer ces deux fonctions de GREEN en fonction d'autres fonctions de GREEN qui ne dépendent que de la région interagissante. MEIER et WINGREEN ont démontré que le courant à travers la région vaut en notation matricielle :

$$J = \frac{ie}{2\hbar} \int \text{tr} \{ [f_G(E)\Gamma^G - f_D(E)\Gamma^D] (G^r - G^a) \} + \text{tr}(\Gamma^G - \Gamma^D) G^< dE \quad (2.59)$$

où G^r et G^a sont respectivement la fonction de GREEN retardée et avancée de la région intermédiaire en présence des électrodes. G^a est complexe conjugué de G^r . Γ^G et Γ^D sont les matrices de couplage entre le système mésoscopique et chacune des électrodes. La

[<] $\langle A \rangle$ correspond à la valeur moyenne de la grandeur physique A en question. Si l'on note ρ l'opérateur densité du système, cette valeur moyenne est donnée par $\langle A \rangle = \text{tr}(\rho A)$ [49]

matrice de couplage à gauche Γ^G s'exprime en fonction des potentiels de couplage et de la densité d'états ϱ_α dans chaque canal α^5 :

$$\Gamma_{n,m}^G = 2\pi \sum_{\alpha \in G} \varrho_\alpha(E) V_{\alpha,n}(E) V_{\alpha,m}^*(E) \quad (2.60)$$

Nous avons explicité tous les termes de l'équation décrivant le courant à l'aide des fonctions de GREEN de KELDYSH. Le courant à travers la région d'interaction dépend donc de la densité d'états et la fonction d'occupation dans cette région. En effet, la densité d'état locale est proportionnelle à la diagonale de la différence $G^r - G^a$; tandis que $G^<$ est le produit de la densité d'état et de l'occupation [44, 48, 50]. Il faut remarquer que les trois fonctions de GREEN de la région doivent être calculées en présence des électrodes. A notre connaissance, il n'existe pas de travaux ayant cherché à implémenter *de manière exacte* cette formule pour le calcul du transport à travers une molécule. vue la complexité pour exprimer $G^<$ est possible d'obtenir une formulation plus simple du courant dans le cas où les électrons interagissent si on prend comme hypothèse que les couplages à droite et à gauche sont proportionnels [48, 50].

Lien avec le formalisme de Landauer

Prenons finalement la même hypothèse que LANDAUER : les électrons n'interagissent pas au niveau du conducteur mésoscopique. La formule (2.59) est alors grandement simplifiée. WINGREEN et MEIER ont montré que $G^<$ pouvait s'exprimer à l'aide de l'équation de DYSON en fonction de G^r et de G^a généralisant ainsi la formule de LANDAUER :

$$J = \frac{2e}{h} \int [f_G - f_D] \text{tr} \{ G^a \Gamma^D G^r \Gamma^G \} dE \quad (2.61)$$

Nous retrouvons une formulation du courant à travers la jonction tout à fait équivalente à celle de LANDAUER en supposant les électrons indépendants. L'avantage, par rapport à la première formulation de LANDAUER, est que la transmission est décrite en fonction de différents opérateurs exprimant les propriétés électroniques de la jonction. En effet, la transmission $T(E)$ ne dépend que des matrices de couplage à droite et à gauche et de la fonction GREEN retardée de la molécule.

$$T(E) = \text{tr} \{ G^a \Gamma^D G^r \Gamma^G \} \quad (2.62)$$

Dans le cas d'électrons indépendants, il n'est pas nécessaire d'utiliser un formalisme de fonctions de GREEN hors-équilibre, nous avons démontré cette formule dans le cadre de la diffusion en annexe A. Une autre approche a aussi été développée par DATTA [25].

⁵ Γ^D est défini de façon similaire

2.4.2 Quelques applications du formalisme

L'application de ce formalisme a surtout été réalisé par le groupe de DATTA [51-53] pour étudier de manière théorique la caractéristique I-V de thiols greffés sur une électrode d'or. Le but étant de comparer les calculs théoriques avec des mesures réalisées en spectroscopie STM. Un cluster comportant la molécule plus quelques atomes des électrodes est créé. La structure électronique de cet amas est calculée à l'aide de la méthode de HÜCKEL étendu. La conductance de la jonction est ensuite calculée avec l'aide de l'équation (2.61). Un effort particulier est fait pour prendre en compte l'effet du potentiel électrostatique. Le calcul n'est pas autocohérent mais les niveaux électroniques de la molécule dépendent du potentiel appliqué par l'intermédiaire d'un paramètre η . La fonction de GREEN de la molécule dépend donc du potentiel appliqué. Ce paramètre est ajusté pour reproduire les caractéristiques expérimentales ou est estimé par des considérations géométriques au niveau de la jonction. L'introduction de cet effet a permis d'expliquer les effets de rectification observés lorsqu'on déplace une pointe STM au-dessus des molécules et les effets de résistance différentielle négative [53].

Des calculs similaires sur la même molécule et avec le même formalisme ont été effectués en améliorant la description des couplages [54] et en insistant sur l'importance de la position des niveaux d'énergie par rapport au niveau de Fermi des électrodes [55]. Des travaux ont été menés afin d'utiliser ce même formalisme avec une structure électronique calculée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité. Le transport pour une molécule de C₆₀ a été étudié [56,57] ainsi que des composés à base de thiols [58-62]. Enfin, les connections entre ce formalisme et celui de MUGICA ont été soulignées [63].

2.5 Description du modèle mis en oeuvre

L'objectif de ce paragraphe est de présenter le modèle utilisé pour décrire le transport dans une jonction métal/molécule/métal. L'idée est d'insister sur les aspects nouveaux et les hypothèses sous-jacentes. Nous avons cherché à implémenter la formule de LANDAUER avec une expression de la transmission décrite par la méthode de WINGREEN et MEIER dans l'approximation des électrons indépendants. En effet, le principal avantage de ce formalisme est de pouvoir prendre en compte les effets du potentiel extérieur et du potentiel image de manière relativement simple. La principale contre-partie est que l'usage des fonctions de Green entraîne des calculs et "des astuces numériques" plus importantes.

2.5.1 L'hypothèse de molécules physisorbées

Nous avons étudié le transport dans le cas où les molécules étaient physisorbées sur des surfaces métalliques. Cette situation correspond à de nombreuses situations expérimentales comme par exemple une couche moléculaire déposée sur électrode métallique par la technique de LANGMUIR-BLODGETT. Si la molécule est faiblement couplée au niveau des électrodes, nous pouvons alors négliger le transfert de charges entre la molécule et les

électrodes. Les niveaux électroniques de la molécule physisorbées peuvent être généralement reliés à ceux de la molécule isolée comme nous le verrons un peu plus loin. Enfin, avant d'aborder un peu plus en détail le courant, il faut avoir en mémoire les hypothèses de la théorie de LANDAUER : le transport est cohérent et élastique au niveau de la molécule. Les électrons participant au transport sont considérés comme indépendants. Les effets inélastiques dus aux vibrations sont négligés. L'effet des phonons sur la caractéristique électrique sera discuté de manière générale dans le sixième chapitre.

2.5.2 La démarche de calcul des différents termes

Pour calculer le courant, nous avons implémenté l'équation suivante décrivant le courant élastique dans la théorie de LANDAUER à travers la jonction métal/molécule/métal :

$$J = \frac{2e}{h} \int [f_G - f_D] \text{tr} \{ G_M^l \Gamma^D G_M^r \Gamma^G \} dE \quad (2.63)$$

Nous présentons la manière de calculer les différents termes et les matrices G_M^a , Γ^D , G_M^r , Γ^G qui composent cette formulation du courant.

Calcul des fonctions de distribution

Les fonctions f_G et f_D sont les fonctions d'occupation respectivement de l'électrode de gauche et de droite. Celles-ci sont données par les fonctions de FERMI sachant que l'électrode de gauche est à la masse et le potentiel est appliqué sur l'électrode de droite :

$$f_G(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} \quad \text{et} \quad f_D(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F - eV}{kT}}} \quad (2.64)$$

où k est la constante de Boltzmann, T est la température, e est la valeur absolue de la charge de l'électron, E_F correspond au niveau de FERMI.

Détermination de la fonction de Green de la molécule

Afin de calculer la fonction de GREEN retardée de la molécule en présence des électrodes G_M^r , il est nécessaire de calculer la structure électronique de la molécule isolée. Nous décrivons l'ensemble de l'hamiltonien H_M en liaisons fortes dans une base d'orbitales atomiques. Cet hamiltonien est ensuite diagonalisé pour obtenir les valeurs propres E_n et les vecteurs propres $|\Psi_n\rangle$ de la molécule. Nous ne détaillerons pas plus ici le calcul de la structure électronique de la molécule, celle-ci faisant l'objet du chapitre suivant. La fonction de GREEN retardée correspondant à la molécule isolée $G_M^{0,r}$ est écrite dans la base des orbitales atomiques [8] :

Fonction de
Green de la
molécule isolée

$$\langle i | G_M^{0,r}(E) | j \rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle i | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | j \rangle}{E - E_n + i\eta} \quad (2.65)$$

où $|i\rangle$ et $|j\rangle$ sont deux orbitales atomiques.

Une manière simple et générale pour prendre en compte l'effet des électrodes est d'utiliser l'équation de DYSON (2.15) que nous avons déjà vue dans le cadre de la diffusion pour calculer la fonction de GREEN du système couplé. Mais pour appliquer cette équation, il est nécessaire au préalable de connaître la fonction de GREEN des deux électrodes métalliques isolées.

Fonction de Green des électrodes métalliques

Pour calculer la fonction de GREEN de surface d'une des électrodes métalliques, nous procédons de la manière suivante. La structure électronique est calculée à l'aide d'un hamiltonien en liaisons fortes. Les paramètres de liaisons fortes sont ajustés pour reproduire le mieux possible la structure de bandes en LDA^b du métal. Enfin la fonction de GREEN de surface ou de volume est obtenue par la technique de décimation (voir annexe B). Nous avons calculé à la fois la fonction de GREEN de surface de l'électrode métallique de droite g_D^r et de gauche g_G^r .

Equation de Dyson

Afin de pouvoir appliquer l'équation de DYSON, nous créons ensuite la fonction de GREEN du système électrode-molécule-électrode découplé à partir des fonctions de GREEN des deux électrodes g_D^r et g_G^r et de la molécule isolée $G_M^{0,r}$. Celle-ci adopte la forme suivante :

$$G^{0,r} = \begin{bmatrix} g_G^r & 0 & 0 \\ 0 & G_M^{0,r} & 0 \\ 0 & 0 & g_D^r \end{bmatrix} \quad (2.66)$$

Nous obtenons que l'opérateur de GREEN s'exprime sous la forme d'une matrice comportant trois blocs différents dans la base d'orbitales composées des orbitales atomiques de l'électrode de gauche, de la molécule et de l'électrode de droite.

Nous définissons aussi les matrices de couplages, respectivement V_G (V_D) qui sont composées des potentiels de couplage entre les orbitales atomiques de l'électrode de gauche et les orbitales de la molécule (entre les orbitales de la molécule et les orbitales atomiques de l'électrode de droite)⁷. Dans la même base d'orbitales décrivant la fonction de GREEN du système complet, la matrice de couplage V s'exprime comme

$$V = \begin{bmatrix} 0 & V^G & 0 \\ (V^G)^t & 0 & V^D \\ 0 & (V^D)^t & 0 \end{bmatrix} \quad (2.67)$$

En pratique, afin de limiter la taille des matrices utilisées, nous utilisons le fait que les potentiels de couplage V_G et V_D décroissent fortement en fonction de la distance. Ainsi la molécule n'est réellement couplée qu'avec quelques atomes des surfaces métalliques.

Nous avons détaillé la forme de la fonction de GREEN retardée du système total isolé $G_{0,r}^>$ et celle de la matrice de couplage V . Nous pouvons tenir compte de manière exacte

^bLocal Density Approximation

La forme exacte des coefficients de couplage est discutée au chap 4

de la perturbation V sur la fonction de GREEN à l'aide de l'équation de DYSON :

$$G^r = G^{0,r} + G^{0,r} V G^r \quad \text{ou plutôt} \quad G^r = (I - G^{0,r} V)^{-1} G^{0,r} \quad (2.68)$$

Nous obtenons la fonction de GREEN de la molécule couplée en identifiant le bloc correspondant à la molécule dans la matrice G^r . Enfin, la fonction de GREEN avancée de la molécule G_M^a est déterminée en prenant le complexe conjugué de la matrice G_M^r .

Détermination des matrices de couplage

La forme de la matrice de couplage entre la molécule et l'électrode de gauche est donnée par l'équation suivante :

$$\Gamma_{n,m}^G = 2\pi \sum_{\alpha \in G} \rho_{\alpha}(E) V_{\alpha,n}^G(E) V_{\alpha,m}^{G*}(E) \quad (2.69)$$

où α est un index désignant les orbitales atomiques au niveau de l'électrode de gauche et (n,m) désignent celles de la molécule. L'équation dépend donc de la densité d'état ρ_{α} dans l'électrode de gauche ainsi que de la matrice de couplage V^G . La densité d'états $\rho_{\alpha}(E)$ au niveau de l'électrode de gauche est obtenue à l'aide de la fonction de GREEN de la surface de gauche g_G^r :

$$\rho_{\alpha}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{\text{tr}(g_G^r)\} \quad (2.70)$$

Le calcul des termes $V_{\alpha,n}^G$ est détaillé au chapitre 4.

L'ensemble du modèle de transport a été présenté ainsi que la démarche pour calculer les principaux termes. Nous allons exposer le cas très simple où un niveau moléculaire se trouve entre deux électrodes métalliques afin d'y puiser quelques éléments très importants nécessaires à l'interprétation de la caractéristique d'une molécule beaucoup plus compliquée.

2.6 Caractéristique électrique pour un système à un niveau

Nous étudions maintenant le modèle de jonction moléculaire le plus simple possible à savoir un niveau moléculaire situé de manière symétrique entre deux électrodes métalliques. En effet, dans le cas d'un système à un niveau, l'équation (2.61) se simplifie fortement puisque les fonctions de GREEN sont de simples scalaires :

$$J = \frac{2e}{h} \int [f_G - f_D] G_M^a \Gamma^D G_M^r \Gamma^G dE \quad (2.71)$$

Nous considérons un niveau électronique ϵ_0 subissant le potentiel moyen appliqué au niveau de la jonction soit $V/2$. La fonction de GREEN retardée associée à ce niveau s'exprime par [25] :

$$G_M^r(E) = \frac{1}{E - \epsilon_0 - e\frac{V}{2} - \Sigma^r(E)} \quad (2.72)$$

où la self-énergie est décrite de manière générale par :

$$\Sigma^r(E) = \sum_{k,\alpha \in G,D} \frac{|V_{0,k\alpha}|^2}{E - E_k + i\eta} \quad (2.73)$$

Nous pouvons identifier la partie réelle de cette self-énergie $\Lambda(E) = \text{Re}[\Sigma^r(E)]$

et la partie imaginaire :

$$\text{Im}[\Sigma^r(E)] = -\pi \sum_{k,\alpha \in G,D} |V_{0,k\alpha}|^2 \delta(E - E_k) \quad (2.74)$$

En comparant le second terme de l'équation avec la définition des coefficients de couplage (2.60), nous pouvons exprimer ensuite la partie imaginaire de la self-énergie en fonction de $\Gamma(E)$ égale à la somme des couplages $\Gamma(E) = \Gamma^D(E) + \Gamma^G(E)$:

$$\text{Im}[\Sigma^r(E)] = -\frac{1}{2}\Gamma(E) \quad (2.75)$$

En utilisant les deux relations précédentes la fonction de GREEN du niveau s'exprime comme :

$$G_M^r(E) = \frac{1}{E - \epsilon_0 - (eV/2) - \Lambda(E) + i(\Gamma(E)/2)} \quad (2.76)$$

Dans le cas où la densité d'états dans les électrodes et les couplages sont constants en énergie, la partie réelle $\Lambda(E)$ s'annule, et la transmission s'écrit de la manière suivante :

$$T(E) = \frac{\Gamma^D \Gamma^G}{(E - \epsilon_0 - (eV/2))^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.77)$$

Nous voyons que la transmission : associée à ce niveau moléculaire correspond à une lorentzienne (Figure 2.10). Celle-ci atteint sa valeur maximale lorsque l'énergie est égale à la position relative du pic $\tilde{\epsilon}_0 = \epsilon_0 - e\frac{V}{2}$ en fonction du potentiel, où elle atteint sa valeur maximale⁸. Par contre la transmission diminue fortement et tend vers zéro lorsque l'énergie s'écarte de la position relative du pic. Nous pouvons réécrire la transmission avec la fonction spectrale $A(E)$:

$$T(E) = \frac{\Gamma^D \Gamma^G}{\Gamma^D + \Gamma^G} A(E) \quad \text{où} \quad A(E) = \frac{\Gamma}{(E - \tilde{\epsilon}_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.78)$$

Le courant à température nulle est obtenu en intégrant cette transmission :

$$J = \frac{2e}{h} \frac{\Gamma^D \Gamma^G}{\Gamma^D + \Gamma^G} \int_{E_f}^{E_f - eV} A(E) dE \quad (2.79)$$

Le courant dans la jonction s'écrit pour un potentiel positif comme :

$$J = \frac{4e}{h} \frac{\Gamma^D \Gamma^G}{\Gamma^D + \Gamma^G} \left[\tan^{-1} \left(\frac{E_f - \epsilon_0 - (eV/2)}{\Gamma/2} \right) - \left[\tan^{-1} \left(\frac{E_f - \epsilon_0 + (eV/2)}{\Gamma/2} \right) \right] \right] \quad (2.80)$$

Il est intéressant de regarder la forme de la caractéristique prédite par l'équation (2.80). Nous avons choisi le cas où le niveau moléculaire est situé à -4.7 eV soit 0.5 eV en dessous des niveaux de FERMİ positionné eux à -4.2 eV. Les coefficients de couplage sont symétriques et valent respectivement $\Gamma^G = \Gamma^D = 50$ meV. La caractéristique obtenue est représentée au niveau de la figure (2.10).

Deux zones différentes peuvent être distinguées sur cette caractéristique. La première correspond au cas où la position relative du pic se trouve en dehors de la zone d'énergie $[E_f, E_f - eV]$. Nous avons dans ce cas la transmission et le courant associé qui sont très faibles. Il s'agit typiquement du cas où la polarisation est inférieure à un volt au niveau de la figure (2.10). Par contre, pour un potentiel supérieur à un volt, le pic de transmission se trouve dans l'intervalle de potentiel, une brusque augmentation du courant est obtenue. Au fur et à mesure que le potentiel appliqué devient important, la transmission est totalement intégrée et le courant devient constant (2.10).

Nous pouvons obtenir une expression analytique du courant total lorsque la transmission a été totalement intégrée. En effet, pour V grand, l'intégrale $\int A(E) dE$ de la fonction spectrale vaut 2π et le courant total associé au niveau moléculaire vaut :

$$J(\infty) = \frac{2e}{h} \frac{\Gamma^D \Gamma^G}{\Gamma^D + \Gamma^G} \quad (2.81)$$

⁸Celle-ci est égale à un dans le cas particulier où $\Gamma_D = \Gamma_G = \Gamma/2$.

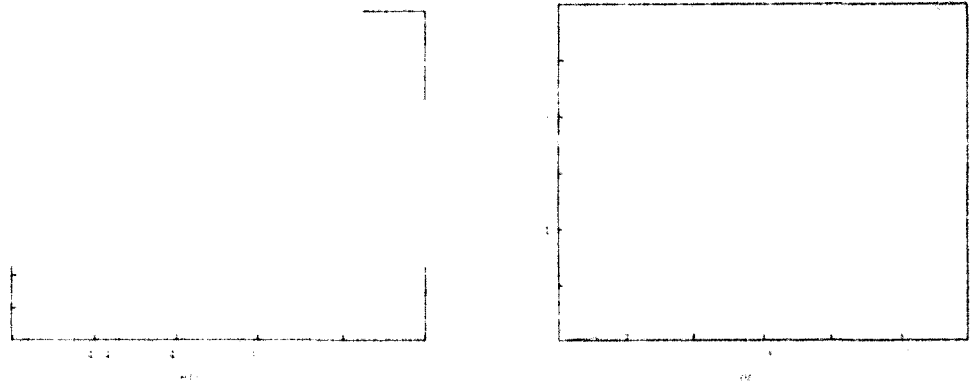


FIG. 2.10: Tracé de la transmission dans le cas d'un niveau situé à -4.7eV à potentiel nul avec l'aide de l'équation (2.77). Les coefficients de couplage valent respectivement $\Gamma^G = \Gamma^D = 50\text{ meV}$. La seconde figure correspond à la caractéristique électrique associée à cette transmission calculée à l'aide de l'équation (2.80).

Cette équation prédit le courant de saturation observé de $12.17\mu\text{A}$ au niveau de la figure (2.10) dans le cas où $\Gamma^G = \Gamma^D = 50\text{ meV}$.

Nous avons décrit la caractéristique dans le cas d'un système simple où un niveau moléculaire est couplé à deux électrodes métalliques dont la densité d'états est constante. Grâce à cet exemple, nous avons dégagé deux conclusions importantes qui vont guider notre démarche dans les chapitres suivants.

La première remarque est que, dans le cas où sous l'effet du potentiel, un niveau moléculaire entre dans la zone d'énergie entre les deux niveaux de FERMÍ des deux électrodes, un pic de courant est observé qui correspond à un effet tunnel résonant à travers ce niveau. Il est donc *primordial* pour décrire ces résonances de connaître à la fois les positions et les variations en fonction du potentiel de ces niveaux moléculaires dans la jonction.

La seconde conclusion est qu'il est important de bien décrire les potentiels de couplage entre les orbitales de la molécule et celles des électrodes car nous avons vu que, dans ce système à un niveau, la valeur du courant dépendait très fortement de ces couplages. Par contre la forme générale de la caractéristique ne dépend pas fortement de ces couplages.

2.7 Conclusions

Nous avons présenté les différents formalismes de transport disponibles pour décrire le transport électronique dans une jonction métal/molécule/métal. Nous avons montré qu'au delà des différences dans les hypothèses postulées et de la description du mécanisme, il était possible de faire des connections entre ces différents formalismes et que l'on pouvait aboutir dans une certaine mesure à une formulation du transport relativement équivalente. Le modèle de transport que nous avons adopté a aussi été exposé.

Nous avons montré qu'une majeure partie du travail consiste à calculer la structure électronique des différentes parties de la jonction moléculaire. L'objet du prochain chapitre est de faire un bilan des différentes méthodes de calcul de structure électronique et d'exposer la méthode que nous avons utilisée. Nous montrerons qu'il est important de réaliser un calcul autocohérent de la structure électronique de la molécule en fonction du potentiel appliqué et d'autres perturbations.

Bibliographie

- [1] J. BARDEEN, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 57 (1961).
- [2] J. TERSOFF et D. R. HAMANN, *Phys. Rev. Lett.* , **25**, 1998 (1983).
- [3] J. TERSOFF, *Phys. Rev. B*, **41**, 1235 (1990).
- [4] W. A. HARRISON, *Phys. Rev.*, **123**, 85 (1961).
- [5] A. MARTIN-RODERO, F. FLORES et N. H. MARCH, *Phys. Rev. B.*, **38**, 10047 (1988).
- [6] A. BARRAUD, P. MILLIE et I. YAKIMENKO, *J. Chem. Phys.* **105**, 6972 (1996).
- [7] E. N. ECONOMOU, *Green's fonction in Quantum Physics p53*, Springer Verlag, (1979).
- [8] J. N. DECARPIGNY, *Revue Phys. Appl.*, **15**, 661 (1980).
- [9] G. DOYEN, D. DRAKOVA et M. SCHEFFIER, *Phys. Rev. B*, **47**, 9778 (1993).
- [10] B. A. LIPPMANN, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 11 (1965).
- [11] B. A. LIPPMANN, *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 135 (1965).
- [12] P. EHRENFEST, *Z. Phys.*, **45**, 455 (1927).
- [13] V. MUJICA, M. KEMP et M. A. RAINER, *J. Chem. Phys.*, **101**, 6849 (1994).
- [14] P. O. LOWDIN, *J. Math. Phys.* **3**, 969 (1962).
- [15] G. D. MAHAN, *Many Particle Physics p256*, Plenum Press, New York, (1981).
- [16] V. MUJICA, M. KEMP et M. A. RAINER *J. Chem. Phys.*, **101**, 6856 (1994).
- [17] D. M. NEWNS, *Phys. Rev.*, **178**, 178 (1961).
- [18] V. MUJICA, A. NIZAN, Y. MAO, W. DAVIS, M. KEMP, A. ROIDBERG et M. A. RATNER, *Electron Transfert : From Isolated Molecules to Biomolecules p403*, John Wiley and Sons, (1999)
- [19] M. KEMP, A. ROIDBERG, V. MUJICA, T. WANIA et M. A. RATNER, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8349 (1996).
- [20] M. OLSON, Y. MAO, T. WINDUS, M. KEMP, M. A. RAINER, N. LEON et V. MUJICA, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 941 (1998).
- [21] S. YALIKARI et M. A. RAINER, *J. Chem. Phys.*, **109**, 5036 (1998).
- [22] V. MUJICA, M. KEMP, A. ROIDBERG et M. A. RATNER, *J. Chem. Phys.*, **104**, 7296 (1996).
- [23] V. MUJICA, A. E. ROIDBERG et M. RAINER, *J. Phys. Chem.*, **112**, 6334 (2000).
- [24] Y. IMRY, *Introduction to Mesoscopic Physics*, Oxford University Press, (1997).
- [25] S. DATTA, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, (1995).
- [26] Y. IMRY et R. LANDAUER, *Reviews of Modern Physics*, **71**, S306 (1999)
- [27] R. LANDAUER, *J. Phys. :Condens. Matter*, **1**, 8099 (1989).
- [28] P. W. ANDERSON, D. J. THOULESS, E. ABRAHMS et D. S. FISHER, *Phys. Rev. B*, **22**, 3519 (1980).
- [29] P. SAUJEL et C. JOACHIM, *Phys. Rev. B*, **38**, 12238 (1988).
- [30] P. SAUJEL et M.-L. BOCQUET, *Phys. Rev. B*, **53**, 4910 (1996).
- [31] M.-L. BOCQUET, *thèse de E.N.S Lyon*, (1996).
- [32] C. JOACHIM, J. K. GIMZEWSKI, R. R. SCHLITTLER et C. CHAVY, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2102 (1995).
- [33] C. JOACHIM et J.F. VINCESA, *Europhysics Letters*, **33**, 635 (1996)
- [34] M. MAGOGA, *thèse de l'université de Toulouse 3*, (1999).

- [35] M. MAGOGA et C. JOACHIM, *Phys. Rev. B*, **56**, 4722 (1997).
- [36] M. MAGOGA et C. JOACHIM, *Phys. Rev. B*, **57**, 1820 (1998).
- [37] M. MAGOGA et C. JOACHIM, *Phys. Rev. B*, **59**, 16011 (1999).
- [38] C. KERGUERIS, *thèse de l'université d'Orsay*, (1998).
- [39] C. KERGUERIS, J.-P. BOURGOIN, S. PALACIN, D. ESTEVE, C. URBINA, M. MAGOGA et C. JOACHIM, *Phys. Rev. B*, **59**, 12505 (1999).
- [40] E. EMBERLY et G. KIRCZENOW, [http :/www.foresith.org/Conferences/MNT6/Papers/Emberly/index.html](http://www.foresith.org/Conferences/MNT6/Papers/Emberly/index.html)
- [41] E. EMBERLY et G. KIRCZENOW, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5205 (1998).
- [42] E. EMBERLY et G. KIRCZENOW, *Phys. Rev. B*, **58**, 10911 (1998).
- [43] E. EMBERLY et G. KIRCZENOW, *Phys. Rev. B*, **60**, 6028 (1998).
- [44] L. V. KELDYSH, *Sov. Phys.-JETP*, **20**,1018 (1965).
- [45] C. CAROLI, R. COMBESCOT, P. NOZIÈRES et D. SAINT-JAMES, *J. Phys. C*, **4**, 916 (1971).
- [46] C. CAROLI, R. COMBESCOT, D. LEDERER, P. NOZIÈRES et D. SAINT-JAMES, *J. Phys. C*, **4**, 2598 (1971).
- [47] P. DANIELEWICZ, *Annals of Physics*, **152**,239 (1984).
- [48] A.-P.JAUHO, N. S. WINGREEN et Y.MEIER *Phys. Rev. B*, **50**, 5528 (1994).
- [49] R. BALIAN, *Cours de physique statistique de l'école polytechnique*,(1982).
- [50] Y. MEIER et N. S. WINGREEN, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2512 (1992).
- [51] M. P. SAMANTA, W. TIAN, S. DATTA, J. I. HENDERSON et C. P. KUBIAK, *Phys. Rev. B*, **53**, R7626 (1996).
- [52] W. TIAN, S.DATTA, S. HONG, R. REINFENBERGER, J. I. HENDERSON et C. P. KUBIAK, *J. Chem. Phys.* **109**, 2874 (1998).
- [53] Y. XUE, S.DATTA, J. I. HENDERSON et C. P. KUBIAK, *Phys. Rev. B*, **50**, R7852 (1999).
- [54] S. N. YALIKARI, M. KEMP et M. A. RATNER, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3428 (1999).
- [55] S. YALIKARI, A. E. ROITBERG, C. GONZALEZ, V. MUJICA et M. A. RATNER, *J. Phys. Chem.*, **111**, 6997 (1999).
- [56] J. TAYLOR, H. GUO et J. WANG, *Phys. Rev. B*, **63**, R121104 (2001).
- [57] J. TAYLOR, H. GUO et J. WANG, *Phys. Rev. B*, **63**, 245407 (2001).
- [58] M. DI VENTRA, S. T. PANDEILES et N. D. LANG, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 979 (2000).
- [59] M. DI VENTRA, S. T. PANDEILES et N. D. LANG, *App. Phys. Lett.*, **76**, 3448 (2000).
- [60] M. DI VENTRA, S. T. PANDEILES et N. D. LANG, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 288 (2001).
- [61] J. M. SEMINARIO, A. G. ZACARIAS et P. A. DEROSA, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 791 (2001).
- [62] P. A. DEROSA et J. M. SEMINARIO, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 471 (2001).
- [63] L. E. HALL, J. R. REIMERS, N. S. HUSH et K. SILVERBROOK, *J. Chem. Phys.*, **112**, 1510 (2000).

|

Chapitre 3

Calcul autocohérent de la structure électronique de molécules

Avant de pouvoir calculer une caractéristique électrique d'une jonction métal/molécule/métal, il est nécessaire de calculer la structure électronique de la molécule et ceci de la manière la plus fine possible. C'est précisément l'objectif de ce chapitre. Dans un premier temps, nous présentons les différentes méthodes disponibles de calcul de structure électronique et plus spécialement la théorie de la fonctionnelle de densité et le formalisme des liaisons fortes. Nous expliquons les principaux avantages d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de densité pour l'optimisation de molécules et le calcul de structure électronique. Nous discutons les raisons de notre choix d'utiliser principalement les liaisons fortes pour le transport. Ainsi, nous présentons les termes supplémentaires qu'il est nécessaire de considérer afin de rendre la méthode des liaisons fortes autocohérente pour traiter le transport. Enfin, nous exposons la détermination et les valeurs obtenues des paramètres que nous avons utilisés pour calculer la structure électronique de nombreuses molécules organiques. Sur quelques exemples bien précis, nous montrons les qualités et les défauts de la méthode implémentée.

3.1 Présentation des différentes méthodes

3.1.1 Comment résoudre l'équation de Schrödinger ?

Résoudre l'équation de SCHRÖDINGER d'une manière générale pour un système microscopique est un problème insoluble car il appartient à la catégorie des problèmes à N corps. La plupart des résolutions se font de manière approchée avec des méthodes numériques plus ou moins lourdes. De plus, il existe de nombreuses méthodes numériques reposant sur des degrés d'approximation plus ou moins grands. Nous pouvons classer ces méthodes en trois catégories différentes [1].

La première catégorie concerne les méthodes dites ab initio, c'est à dire obtenues à partir des premiers principes de la mécanique quantique. L'ensemble des termes de l'hamiltonien dans ces méthodes sont calculés sans paramètre. Deux méthodes ab-initio sont prédominantes au niveau de la chimie quantique : HARTREE-FOCK avec Interaction de Configuration et la DFT¹. La méthode HARTREE-FOCK utilise l'hamiltonien exact mais

¹Density Functional Theory

fait une approximation sur la fonction d'onde. En effet, on suppose dans cette méthode que la fonction d'onde dans son état fondamental peut être décrite par un déterminant de SLATER bâti à partir d'un ensemble de fonctions mono-électroniques. Comme les résultats en HARTREE-FOCK ne sont pas assez précis, on utilise alors la méthode dite "d'interaction de configuration" qui améliore la description de la fonction d'onde en utilisant plusieurs déterminants de SLATER. Le principal désavantage est qu'il est nécessaire de prendre un nombre très élevé de déterminants si l'on veut obtenir des résultats plus précis. Les calculs deviennent alors inapplicables à de grandes molécules. Nous avons donc utilisé tout au long de la thèse comme autre méthode ab-initio, la DFT qui est beaucoup moins gourmande en temps de calcul et qui est souvent utilisée de nos jours en chimie quantique.

Ensuite la seconde classe comporte les méthodes "semi-empiriques". Globalement, ce sont des méthodes qui utilisent des potentiels, des interactions paramétrées pour décrire l'hamiltonien. Ces paramètres sont déterminés suivant deux approches. La première approche consiste à essayer de reproduire le maximum de résultats donnés par les méthodes dites "ab initio". C'est celle que nous allons adopter quelques pages plus loin. Néanmoins, ce n'est pas la seule puisqu'une seconde méthode prend le contrepied de la première, en considérant que les méthodes ab-initio sont finalement loin d'être parfaites. Il vaut mieux alors ajuster les paramètres directement sur des résultats expérimentaux. Le principal avantage des hamiltoniens paramétrés est que les calculs sont beaucoup allégés. Les méthodes "semi-empiriques" peuvent approcher dans certains cas la qualité des résultats obtenus par des méthodes ab-initio. De plus, les paramètres sont généralement transférables permettant l'étude d'autres systèmes. En pratique, la chimie quantique dispose de nombreuses méthodes semi-empiriques AM1, PM3, ZINDO... Toutes ont des ressemblances plus ou moins importantes avec la méthode des liaisons fortes surtout utilisée en physique des solides. Les différences se trouvent dans les paramétrisations adoptées et dans le traitement des recouvrements des fonctions d'ondes. Nous n'avons pas utilisé ces méthodes pour le calcul de structure électronique. Non pas qu'elles ne produisent pas pour certaines d'excellents résultats, mais nous avons besoin d'une méthode unique pour calculer la structure électronique des électrodes métalliques ou semi-conductrices de la molécule. Nous voulions aussi intégrer l'influence du champ électrostatique au niveau de la structure électronique. Finalement, nous avons développé une méthode basée sur les liaisons fortes que nous décrivons un peu plus loin.

Enfin, la troisième catégorie concerne les méthodes dites "empiriques" où l'on peut regrouper les champs de forces, les potentiels de LENNARD-JONES. Ces méthodes peuvent servir à optimiser de très grandes structures, à modéliser les interactions faibles entre des molécules ... La validité des résultats obtenus dépend beaucoup du champs de forces utilisés. Généralement ces méthodes sont beaucoup moins précises que celles des deux premières catégories et la transférabilité du champs de forces est restreinte à une classe limitée de problèmes.

Les différentes catégories de méthode présentées, nous détaillerons un peu plus les deux méthodes qui seront utilisées le long de la thèse : la DFT et les liaisons fortes.

3.1.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Le théorème d'Hohenberg et Kohn

Les méthodes basées sur la fonctionnelle de densité tirent leur origine du théorème de HOHENBERG et KOHN [2] qui dit que l'énergie totale de l'état fondamental d'un système de fermions est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ . Toutes les propriétés du système peuvent être obtenues à partir de la connaissance de cette fonctionnelle. De plus, cette fonctionnelle est minimale quand ρ correspond à la densité de l'état fondamental. Mais le théorème de HOHENBERG et KOHN ne dit pas comment déterminer cette fonctionnelle.

De la DFT à la LDA

Pour implémenter d'une manière pratique ce théorème, KOHN et SHAM représentent le système de particules en interaction par un système artificiel de particules sans interaction de même densité ρ et de même énergie :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] \quad (3.1)$$

où $T_0[\rho]$ désigne la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système N électrons sans interaction. Le troisième terme représente l'énergie potentielle de HARTREE tandis que V_{ext} est le potentiel dû aux noyaux. $E_{xc}[\rho]$ contient toutes les contributions à N corps de l'énergie totale, en particulier les énergies d'échange et de corrélation ainsi que les corrections au terme d'énergie cinétique dues à l'interaction électron-électron. L'équation (3.1) est exacte et à la base de toutes les méthodes dérivées de la fonctionnelle de densité.

Une solution variationnelle, utilisée par KOHN et SHAM [3] permet de dériver un système d'équation de SCHRÖDINGER à une particule ayant la forme :

$$\left[-\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \psi_k(\vec{r}) \quad (3.2)$$

La relation entre la densité de charge et les fonctions d'ondes électroniques $|\psi_k\rangle$ est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{k \\ \text{occupées}}} |\psi_k(\vec{r})|^2 \quad (3.3)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation de l'équation (3.2) lui est défini par la relation :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.4)$$

L'ensemble de ces trois équations doit être résolu de manière autocohérente. Jusqu'à présent la formulation que nous venons de donner est exacte, aucune approximation n'a été utilisée. De plus, le terme d'échange et de corrélation qui est la partie inconnue de l'hamiltonien a été repoussé dans le plus petit terme V_{xc} . Tout l'intérêt de la méthode vient ensuite du fait que ce terme est approximé en considérant que :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (3.5)$$

où ϵ_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz d'électrons de densité uniforme $\rho(r)$. Il s'agit de l'approximation de la densité locale (LDA)² qui donne son nom à la méthode. Ce terme d'échange et de corrélation est souvent estimé pour un gaz d'électrons homogène à l'aide de calculs de type Monte-Carlo quantique [4].

Le logiciel DMOL

L'implémentation sous forme numérique de l'ensemble des équations de LDA existe depuis quelques années. Le choix de logiciels commerciaux ou publics implémentant la LDA est très large. Ici, la totalité des calculs LDA sur des molécules a été réalisée à l'aide du logiciel DMOL [5, 6]. Il s'inscrit dans l'ensemble de la suite de logiciel Cérius² qui permet de faire de nombreux calculs en physique et en chimie.

Les bases

Le logiciel DMOL est original par son type de base utilisé pour décrire les fonctions ψ_k [7]. À l'instar d'autres logiciels, celui-ci n'utilise pas des fonctions d'ondes gaussiennes mais des fonctions de base numériques obtenues en résolvant les équations atomiques en DFT. Différentes qualités de bases sont disponibles en passant de la base minimale à celle comportant le plus de degrés de liberté. La base minimale comporte l'ensemble des orbitales occupées de l'atome neutre. Il est possible de doubler le nombre de fonctions de base en utilisant l'option DN (Double Numérique) l'équivalent pour des bases gaussiennes à l'option DC. Enfin, la base la plus adaptée pour des calculs et qui a été très majoritairement utilisée dans la thèse est la base DNP. Elle utilise des fonctions de polarisation et a des qualités équivalentes à celles d'une base de fonctions gaussiennes du type 6-31G** [8]. Le choix de la base est primordial. Ce choix a une grande influence pour le calcul des transferts de charges, des dipôles, et de la polarisabilité.

Les fonctionnelles

Différentes fonctionnelles sont disponibles pour réaliser les calculs. La fonctionnelle VWN [9]³ correspond à une expression analytique du potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} dans l'approximation LDA. Néanmoins d'autres fonctionnelles ont été développées pour tenter d'améliorer les résultats donnés en LDA. BECKE a montré qu'il est possible de prendre en compte les inhomogénéités du gaz d'électrons libres en considérant les corrections de gradient de la densité [10]. La fonctionnelle perd alors son caractère local. Une des approximations est la GGA⁴. De nombreuses fonctionnelles existent. Probablement l'une des plus utilisées est la fonctionnelle BLYP⁵ [11]. L'avantage de faire un calcul GGA est que les liaisons faibles ainsi que les énergies de réaction et de dissociation sont

²Local Density Approximation

³VWN - VOSKO WILK NUSAIR

⁴Generalized Gradient Approximation

⁵BLYP - BECKE LEE YANG PARR

mieux décrites [12]. Le revers est que les calculs sont plus lourds qu'en LDA. Nous voyons donc que la méthode perd un peu de son caractère universel puisque à chaque fonctionnelle va correspondre un résultat différent. D'une manière générale (sauf dans quelques cas particuliers), les calculs sont faits en LDA avec la fonctionnelle VWN.

La grille

Comme il faut procéder à des intégrations numériques pour calculer les différents termes de l'hamiltonien, une grille d'intégration existe. Il est possible de choisir la qualité de la grille sachant qu'il y a un subtil compromis entre le temps de calcul et la convergence à trouver [13]. Nous conseillons de ne pas descendre en dessous de la qualité médium comme grille d'intégration car en deçà, les effets numériques commencent à se faire sentir de manière plus importante.

Les applications

Ce que l'on peut faire...

DMOL permet de réaliser principalement trois types de calculs :

- Calculer de manière autocohérente l'énergie totale ainsi que la structure électronique d'une molécule quelconque.
- Minimiser l'énergie totale de la molécule afin d'obtenir son "état fondamental", c'est à dire la conformation qui correspond à l'énergie totale la plus basse possible.
- Calculer certains spectres caractéristiques de la molécule sous l'effet d'une perturbation comme le spectre de vibrations ou le spectre optique.

Avec quelle précision ?

Le principal avantage de la LDA est qu'elle permet de n'exclure aucun atome de la classification périodique, c'est donc une méthode très générale [1]. De plus, elle peut décrire de nombreuses liaisons : covalentes, métalliques, ioniques... Elle permet d'obtenir de meilleurs résultats pour les grosses molécules et les systèmes étendus au niveau des géométries, des énergies de vibration, des énergies de dissociation par rapport à un simple calcul en Hartree-Fock [14]. Généralement les longueurs de liaison ainsi que les fréquences de vibration sont données à quelques pour cent par rapport à l'expérience. On estime aussi que les énergies d'affinité et d'ionisation qui correspondent aux états chargés de la molécule sont de bonne qualité en LDA [12]. Par contre, le problème est qu'elle n'est pas faite pour traiter les états excités et elle a tendance à sous-estimer très fortement le gap⁶, la largeur de bande interdite entre les états vides et les pleins. La LDA n'est donc pas recommandée d'une manière générale pour traiter les excitations. Une des solutions pour corriger ce défaut est d'introduire un décalage constant (méthode des ciseaux) entre les états vides et occupés. Toutefois, des méthodes apparaissent pour corriger ce défaut comme la méthode GW [15]. Néanmoins l'utilisation de GW est tellement lourde qu'elle reste limitée à des systèmes de taille très réduite.

Pour quels types de calcul ?

Nous avons fait le bilan de l'ensemble des nombreuses qualités de la LDA et de son principal défaut. Pratiquement, nous avons utilisé DMOL pour optimiser la géométrie et la structure électronique des molécules qui nous intéressaient. Néanmoins, les calculs en LDA sont beaucoup trop lourds pour le transport. Il existe des travaux qui utilisent des calculs autocohérents en LDA pour la caractéristique I-V de molécules [16,17], seulement

⁶Nous désignerons la largeur de bande interdite par la dénomination anglaise gap.

les molécules étudiées sont très petites (de l'ordre de 10 atomes maximum). Il faut en effet calculer la structure électronique de la molécule pour chaque polarisation de la caractéristique. De plus, la prise en compte du potentiel extérieur de manière autocohérente dans un code de LDA n'est pas une tâche facile [18]. Il est primordial de trouver un compromis précision/temps de calcul. C'est la raison principale qui nous a poussé à utiliser une méthode de liaisons fortes autocohérente avec une paramétrisation basée sur la LDA. Ainsi nous pouvons vérifier que la structure électronique calculée en liaisons fortes est proche de celle en LDA tout en allégeant la quantité de calculs.

3.1.3 Les liaisons fortes

Présentation de la méthode

La méthode des liaisons fortes est basée sur l'approximation C.L.O.A qui décrit les fonctions d'ondes de la molécule comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\Psi = \sum_{i,\alpha} c_{i,\alpha} \phi_{i,\alpha} \quad (3.6)$$

où $\phi_{i,\alpha}$ est l'orbitale α de l'atome i en position R_i . En principe, la somme devrait se faire sur une base complète d'orbitales atomiques. Mais généralement, la base d'orbitales atomiques utilisée est minimale c'est à dire réduite aux orbitales de valence. Par exemple, pour le carbone, l'azote et l'oxygène, on utilise les orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ et pour l'hydrogène uniquement l'orbitale $1s$. Les énergies propres de la molécule sont alors données par l'équation séculaire :

$$\det|H - ES| = 0 \quad (3.7)$$

où H est la matrice de l'hamiltonien dans la base des fonctions atomiques $\phi_{i,\alpha}$:

$$H_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i,\alpha} | H | \phi_{j,\beta} \rangle \quad (3.8)$$

et S est la matrice de recouvrement :

$$S_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i,\alpha} | \phi_{j,\beta} \rangle \quad (3.9)$$

L'approximation des liaisons fortes consiste à négliger les recouvrements entre orbitales :

$$\langle \phi_{i,\alpha} | \phi_{j,\beta} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta} \quad (3.10)$$

Paramétrisation de l'hamiltonien

La matrice décrivant l'hamiltonien contient deux types de termes :

- les termes diagonaux ou intra-atomiques $H_{i,\alpha;i,\alpha} : \langle \phi_{i,\alpha} | H | \phi_{i,\alpha} \rangle$ qui décrivent l'énergie de l'orbitale α de l'atome i dans le système.
- les termes inter-atomiques $H_{i,\alpha;j,\beta}$ correspondent eux, au cas où les deux atomes i et j sont différents. Généralement, seuls les termes entre premiers, seconds voire mais c'est plus rare, troisièmes voisins sont conservés. Les éléments restants sont ensuite simplifiés à l'aide de l'approximation à deux centres qui consiste à négliger l'effet du potentiel de tout atome différent de i et j sur l'élément de matrice $\langle \phi_{i,\alpha} | H | \phi_{j,\beta} \rangle$ comme dans le cas d'une molécule diatomique [19]. En appliquant la méthode de SLATER-KOSTER, il est possible d'exprimer ces éléments inter-atomiques à l'aide d'un nombre limité de paramètres indépendants. Par exemple, pour des atomes décrits par une base (s, p) , les différentes interactions ne sont plus composées que de quatre termes (Figure 3.1) :

$$V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi} \quad (3.11)$$

où σ (resp. π) désigne une orbitale p dirigée suivant (resp. perpendiculaire à) la liaison. Quelques termes d'interactions sont donnés dans le tableau suivant en fonction des cosinus directeurs (l, m, n) de la liaison entre les deux atomes. Les autres interactions entre orbitales sont obtenues par permutation cyclique (Tableau 6.1).

H_{ij}	Expression du terme inter-atomique
H_{ss}	$V_{ss\sigma}$
H_{sp_x}	$lV_{sp\sigma}$
$H_{p_x p_x}$	$l^2 V_{pp\sigma} + (1 - l^2) V_{pp\pi}$
$H_{p_x p_y}$	$lm V_{pp\sigma} - lm V_{pp\pi}$

(3.12)

TAB. 3.1: Expression des paramètres intra-atomiques de liaisons fortes en fonction des paramètres d'interaction et des cosinus directeur de la liaison.

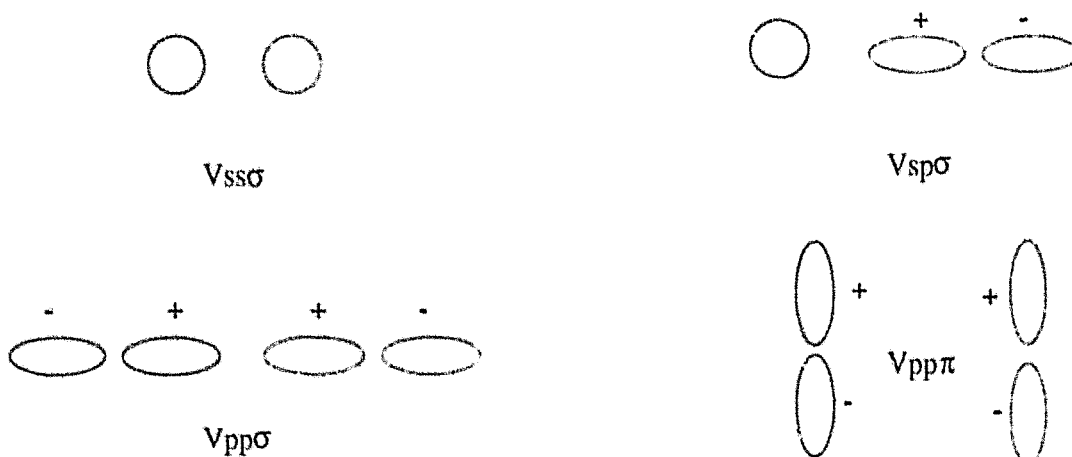


FIG. 3.1: Représentation schématique des termes d'interactions à deux centres selon SLATER.

Les paramètres de Harrison

Les liaisons fortes peuvent être utilisées d'une manière empirique avec la paramétrisation universelle fort répandue de HARRISON. Elle donne l'expression des potentiels d'interactions entre premiers voisins [20]. Cette paramétrisation a été obtenue par des ajustements sur la structure de matériaux divers [21] :

$$V_{ss\sigma} = -\frac{10}{d^2} \quad V_{sp\sigma} = -\frac{10.8}{d^2} \quad V_{pp\sigma} = -\frac{16.9}{d^2} \quad V_{pp\pi} = -\frac{4.8}{d^2} \quad (3.13)$$

Les termes sont exprimés en eV. Ils sont inversement proportionnels au carré de la distance interatomique. La distance d entre les deux atomes est exprimée en Angströms. Généralement ces paramètres donnent une bonne idée de la structure électronique du matériau et de la séparation des niveaux. Néanmoins, pour obtenir des résultats un peu plus précis, il est nécessaire d'affiner un peu plus ces valeurs comme on le verra un peu plus loin.

Qualités de la méthode

La principale qualité de la méthode est sa simplicité. Avec quelques paramètres, nous pouvons décrire la structure électronique de molécules très compliquées. De plus, nous ne sommes pas limités à des très petites molécules comme en LDA. Par exemple, à notre connaissance, la plus grande molécule qui a été étudiée en liaisons fortes est une partie de bactérie. La résolution de sa structure électronique dans une base minimale a donné lieu à une diagonalisation d'une matrice d'ordre 13800 [22]. De plus, cette simplicité permet une interprétation beaucoup plus facile des résultats obtenus en comparaison avec les méthodes dites "ab initio".

L'autre qualité est la diversité des systèmes que les liaisons fortes permettent d'étudier. Par exemple, il est possible de l'utiliser, pour des problèmes aussi divers que les molécules organiques [23], les nanotubes [24-26], les semiconducteurs [27], les défauts dans les semiconducteurs [28], les métaux de transition [29], les matériaux inorganiques complexes [30]...

3.2 Introduction de l'autocohérence dans les liaisons fortes

3.2.1 Pourquoi l'autocohérence ?

Un calcul de liaisons fortes simple donne la structure électronique, c'est à dire les niveaux électroniques, les fonctions d'onde et les charges atomiques. Dans le cas d'un calcul simple, la structure électronique calculée n'est pas autocohérente. En effet, l'hamiltonien en liaisons fortes ne dépend pas de la répartition des électrons. Il prédit donc les mêmes fonctions d'onde et les niveaux d'énergies pour n'importe quel état de charge du système. Nous allons illustrer sur trois cas l'importance de réaliser un calcul autocohérent.

Le premier cas correspond au cas où les molécules sont constituées d'atomes différents. Il existe alors des transferts de charges qui peuvent être importants. Ces transferts de charge et la modification des potentiels coulombiens associés vont à leur tour modifier l'ensemble de la structure électronique. La molécule en quelque sorte réagit et va avoir tendance à écranter (à diminuer) une partie du potentiel coulombien conduisant finalement à des transferts de charge moins importants.

Le second correspond au cas où l'on ajoute un électron ou un trou : du fait de l'interaction de COULOMB entre cette charge et le nuage électronique, les niveaux électroniques vont être décalés en énergie. La charge supplémentaire va se délocaliser sur la molécule afin de réduire cette interaction répulsive et ainsi toutes les charges atomiques vont être modifiées. Dans le troisième, où l'on applique un potentiel extérieur sur la molécule, l'autocohérence est aussi nécessaire. En effet, celui-ci va perturber la structure électronique de la molécule, des transferts de charge vont avoir lieu et venir modifier l'ensemble des potentiels coulombiens de la molécule isolée. Ces mêmes potentiels vont finalement écranter l'effet du potentiel extérieur sur la molécule. Il est donc nécessaire de prendre en compte la réponse de la molécule aux perturbations.

3.2.2 Ecrantage et autocohérence

La méthode des liaisons fortes peut être rendue autocohérente de manière simple équivalente à un calcul de type HARTREE [31, 32]. Les charges sont supposées ponctuelles. De plus, nous adoptons une démarche souvent utilisée à savoir que les termes inter-atomiques sont supposés indépendants de la charge. Seuls les termes intra-atomiques dépendent de la charge sous la forme :

$$H_{i\alpha,i\alpha} = H_{i\alpha,i\alpha}^0 - e \sum_{j=1}^N (Q_j - Q_j^0) \gamma_{ij} - eV_{ext}(i) \quad (3.14)$$

où Q_j est la charge électronique de l'atome j , Q_j^0 correspond à la charge de l'atome neutre j . $V_{ext}(i)$ est le potentiel électrostatique extérieur exercé sur la molécule. $\gamma_{ij}(Q_j - Q_j^0)$ correspond lui au potentiel coulombien vu par l'atome i et créé par l'excès de charge

sur l'atome j . Globalement, le sens de l'équation (3.14) est simple : le potentiel vu par un électron sur l'atome i est composé du potentiel répulsif créé par tous les autres et le potentiel extérieur. Si tous les atomes sont neutres et qu'il n'y a pas de potentiel extérieur, on retrouve que le terme intra-atomique est celui de l'atome isolé $H_{ia,ia} = H_{ia,ia}^0$.

Le terme γ_{ij} dans l'expression du potentiel coulombien (Eq 3.14) est décrit de la manière suivante : si les deux atomes sont différents ($i \neq j$), alors il décroît en fonction de l'inverse de la distance inter-atomique R_{ij} . Si par contre $i = j$, (on a en fait le même atome) γ_{ij} est alors égal à U_0/ϵ^2 (où U_0 est le terme de coulomb intra-atomique, sa valeur ici est fixé à 10 eV). Nous avons donc décrit γ_{ij} par l'équation suivante parce qu'elle tend vers les deux types de termes suivant la valeur de R_{ij} et que de plus elle a l'avantage de faciliter la convergence :

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + \frac{\epsilon^4}{\epsilon_0^2}}} \quad (3.15)$$

Nous avons donc pris en compte la dépendance de certains termes de l'hamiltonien en fonction de l'état de charge de la molécule. Pour arriver à avoir une convergence il est nécessaire d'écrire la dépendance des charges par rapport aux variations de l'hamiltonien. Pour exprimer la dépendance de la charge atomique nette ΔQ_j en fonction des termes intra-atomiques, nous faisons une approximation linéaire

$$\Delta Q_i = \sum_j \chi_{ij} \Delta E_j \quad \text{avec} \quad \chi_{ij} = \frac{\partial Q_i}{\partial E_j} \quad (3.16)$$

La dépendance de la charge en fonction de l'hamiltonien est décrite par l'intermédiaire de la matrice χ_{ij} , qui est la matrice des susceptibilités. Cette dernière est obtenue de manière numérique en regardant la variation de charges entraînée par une petite variation sur l'hamiltonien. Nous avons donc deux systèmes d'équations qui sont couplés. Pour les résoudre, nous allons procéder de manière itérative. Nous introduisons l'entier n qui désigne l'itération. Puis nous linéarisons le système d'équations, pour cela nous écrivons que la valeur du terme intra-atomique (resp. de la charge) à l'itération $n + 1$ est donnée en fonction de celle à l'itération n par :

$$\begin{aligned} H_{ia,ia}^{n+1} &= H_{ia,ia}^n + \Delta E_i \\ Q_i^{n+1} &= Q_i^n + \Delta Q_i \end{aligned} \quad (3.17)$$

En combinant les deux équations (3.14) et (3.16), nous pouvons obtenir la variation des termes intra-atomiques qu'il faut appliquer pour l'itération suivante. En notation matricielle, cela donne

$$\Delta E^{n+1} = (I - \gamma\chi)^{-1} [\epsilon\gamma(Q^n - Q^0) - \epsilon V_{ext} + E^0 - E^n] \quad (3.18)$$

I , γ , χ sont des matrices carrées, d'ordre le nombre d'atomes N de la molécule. Tandis que ΔE , Q^n , Q^0 , V_{ext} , E^0 , E^n sont des vecteurs de dimension N . E^0 et E^n représentent la diagonale de l'hamiltonien (les termes intra-atomiques) respectivement à l'itération 0 et à l'itération n .

Dans l'équation (3.18), la matrice $(I - \gamma\chi)^{-1}$ correspond, en réalité, à l'inverse de la matrice diélectrique en liaisons fortes. Nous aboutissons finalement à une équation qui permet de prendre en compte l'écrantage au niveau atomique du potentiel extérieur et des interactions coulombiennes. En effet, les variations des termes intra-atomiques de l'hamiltonien ne vont subir qu'une petite partie de ces potentiels puisque ceux-ci sont réduits par la matrice diélectrique.

3.2.3 Description du programme

Nous présentons maintenant l'implémentation pratique de la méthode autocohérente. Le schéma du programme qui a été réalisé est présenté sur la figure (3.2). Nous procédons de la manière suivante : dans un premier temps, nous calculons la structure électronique non-autocohérente, ce qui va nous fixer certaines valeurs d'initialisation pour le processus itératif. Eventuellement, si l'on dispose d'une solution qui a déjà convergée, il est possible de l'utiliser afin d'accélérer la convergence. Enfin, la boucle d'autocohérence consiste à calculer les susceptibilités à l'aide de l'équation (3.16) puis les variations des termes intra-atomiques avec l'équation (3.18). Puis nous re-calculons le nouvel hamiltonien avec la structure électronique associée. Lorsque le calcul a convergé, nous obtenons alors la structure électronique autocohérente.

3.3 Détermination des paramètres de liaisons fortes

Un calcul de liaisons fortes nécessite des paramètres. Dans un premier temps, nous allons faire un bilan des jeux de paramètres disponibles puis nous détaillerons la démarche pour calculer ces paramètres. Enfin, nous présenterons les paramètres obtenus.

3.3.1 Les jeux de paramètres existants

Il est possible de paramétriser de manière empirique la méthode des liaisons fortes suivant les lois de HARRISON [20]. Ils permettent de donner des résultats qualitatifs et d'avoir une idée de la structure électronique de la molécule. Néanmoins, en général, les résultats obtenus sont un peu éloignés des résultats LDA [33]. D'autres paramétrisations pour les liaisons (C-C) [34], (C-C, C-H, H-H) [35-37] ont été déterminées et publiées. Ces paramètres ont été ajustés de manière à reproduire les énergies totales, les configurations, les fréquences de vibrations de certaines molécules. Lorsque nous les avons testés, nous n'avons pas vu de grande amélioration par rapport aux paramètres de HARRISON pour la structure électronique. Il faut reconnaître que ce n'était pas l'objectif primordial de

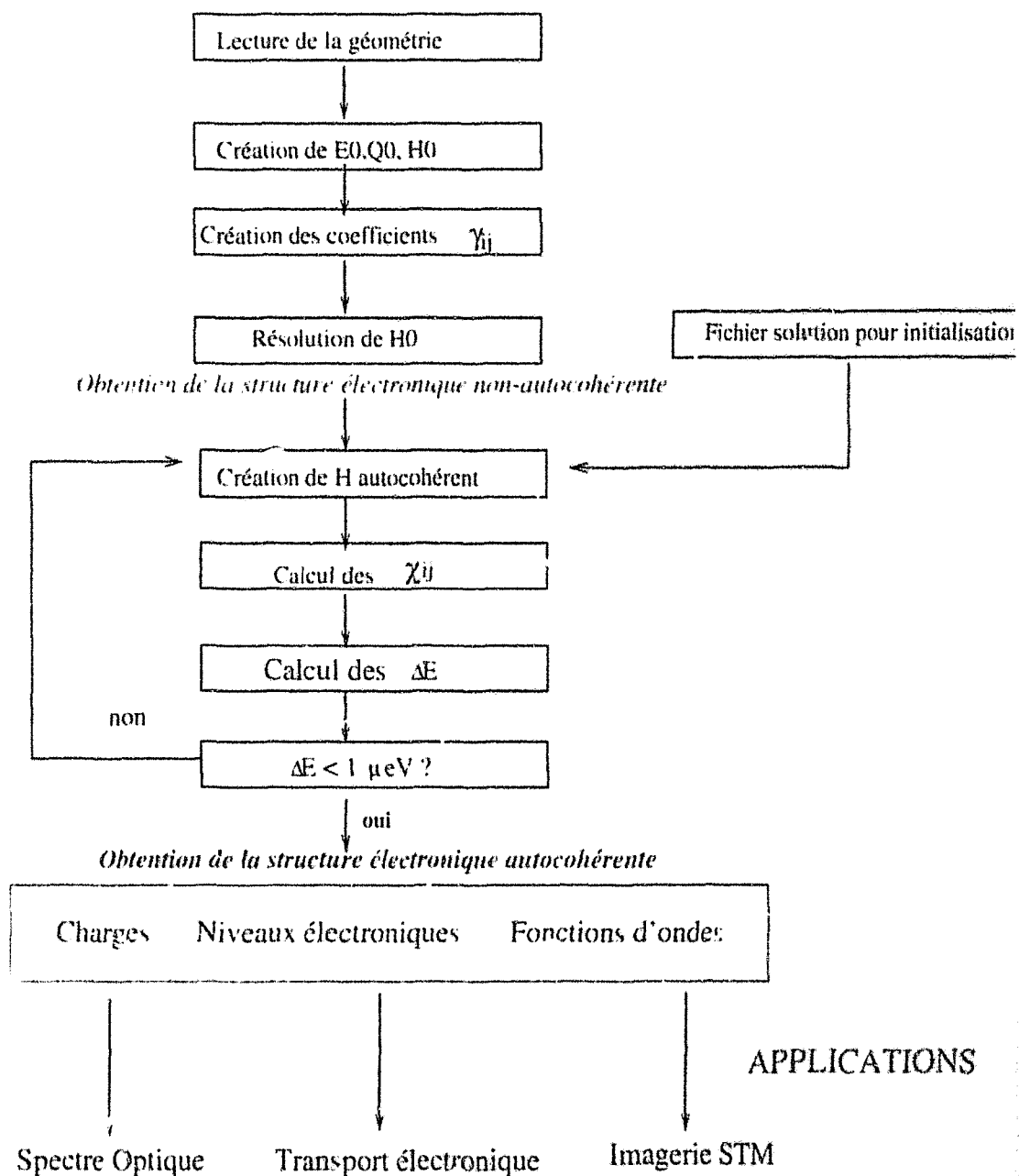


FIG. 3.2: Schéma représentant l'organigramme du programme permettant le calcul de la structure électronique d'une molécule en liaisons fortes de manière autocohérente.

ces travaux. Les plus intéressants étaient probablement ceux de la référence [37] où les structures électroniques de molécules simples comme éthylène et l'acétylène... étaient bien données mais les transferts de charge n'étaient pas bons. Finalement, comme les paramètres disponibles dans la littérature ne sont pas adaptés à notre problème, il a été nécessaire d'en déterminer d'autres.

3.3.2 La démarche de calcul

Notre objectif est d'avoir un seul jeu de paramètres permettant de calculer la structure électronique de molécules quelconques en liaisons fortes. Il n'est pas question, en effet, de déterminer un jeu de paramètres pour chaque molécule étudiée. Nous allons donc ajuster ces paramètres sur les propriétés de quelques molécules puis nous supposons que ces paramètres sont transférables c'est à dire qu'ils sont applicables à d'autres. Pour les obtenir nous avons adopté la démarche suivante. Dans un premier temps, nous avons optimisé la géométrie puis calculé la structure électronique de petites molécules en LDA (fonctionnelle : VWN, base : DNP V4.0, grille : fine) présentant les liaisons que l'on voulait décrire. Les niveaux électroniques en LDA sont les niveaux à un électron tandis que les charges sont celles données par la définition de MÜLLIKEN [38]. Dans le cas des liaisons C-C et C-H, nos molécules références sont le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène. Ensuite, nous avons cherché les paramètres des liaisons fortes qui minimisaient la variance définie par l'équation suivante :

$$\chi = \sum_{i=1}^{lumo} (E_i^{TB} - E_i^{LDA})^2 + K^2 \sum_{i=1}^N (Q_i^{TB} - Q_i^{LDA})^2 \quad (3.19)$$

On minimise cette variance qui comporte la somme des différences entre les niveaux électroniques calculés en LDA et en liaisons fortes ainsi que les différences des charges entre les deux méthodes. Comme, les différences de charges (en électron) sont plus faibles que celle en énergies (en eV) il faut mettre un facteur K (=10) afin que les deux aspects soient pris en compte au cours de la minimisation. Une difficulté importante est de tenir compte du dernier aspect de la structure électronique à savoir les fonctions d'ondes (la nature des états). En effet, au cours de la minimisation de la variance, il est possible que des états de nature différente soient intervertis et correspondent à un minimum pour la variance. Pour résoudre cette difficulté, nous avons choisi des molécules très simples (Figure 3.3) ayant très peu de niveaux. De plus elles possèdent beaucoup de symétries et donc des états dégénérés. Il est possible de forcer le respect de l'ordre de la dégénérescence des niveaux en imposant des pénalités très fortes sur la variance lorsque l'ordre n'est pas respecté. Nous avons pris des précautions importantes pour que sur ces molécules, la nature des états soit respectée. Nous avons finalement obtenu les paramètres des atomes C, H et des liaisons C-C, C-H ainsi que les liaisons C-N, C-O, N-O, C-S, N-H, O-H.

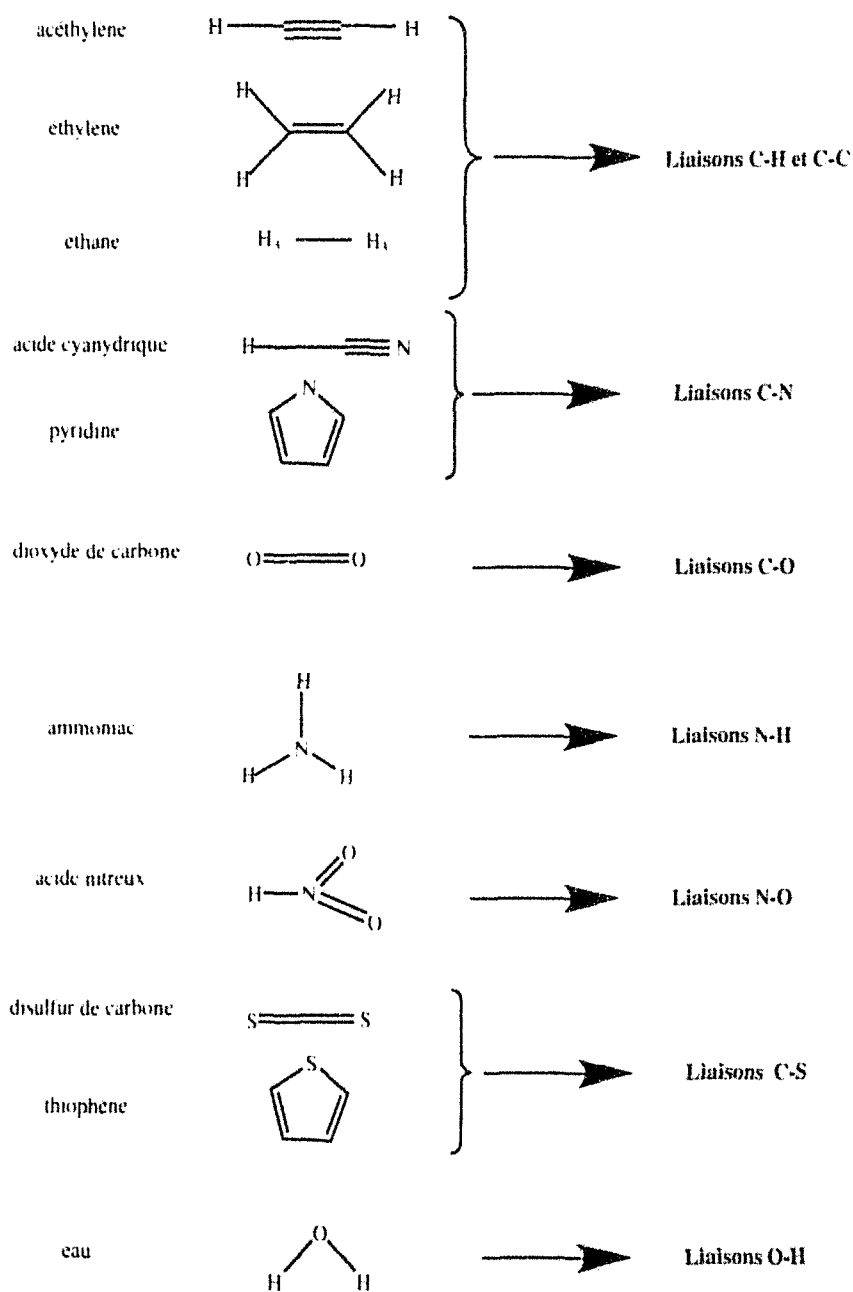


FIG. 3.3 Résumé des différentes petites molécules utilisées pour ajuster les paramètres de liaisons fortes sur la structure électronique calculée en LDA.

3.3.3 L'ensemble des paramètres

L'ensemble des paramètres utilisés au cours de la thèse pour calculer la structure électronique de molécules sont regroupés dans les deux tableaux (3.2) et (3.3).

Le premier tableau (3.2) résume l'ensemble des paramètres intra-atomiques des différents atomes formant l'ensemble des molécules étudiées. Les énergies sont référencées de telle manière que les énergies d'ionisation et d'affinité données par le programme de liaisons fortes ne soient pas trop éloignées de celles obtenues en LDA.

Elément	Niveau E_s	Niveau E_p
C	-14.57	-5.67
N	-12.17	-7.97
O	-16.17	-8.77
S	-16.77	-9.07
H	-2.07	

TAB. 3.2: Table des paramètres intra-atomiques de liaisons fortes en eV.

Les liaisons chimiques pouvant être formées à partir de ces cinq atomes sont nombreuses. Le tableau ci-dessous (3.3) illustre les paramètres à deux centres de différentes liaisons chimiques exprimées en eV.

Intéraction	$V_{ss\sigma}$	$V_{sp\sigma}$	$V_{pp\sigma}$	$V_{pp\pi}$	d_0
C-C	-2.85	+2.93	+3.70	-1.90	1.54
C-N	-2.90	+3.68	+5.23	-2.00	1.54
C-O	-3.62	+4.96	+5.31	-2.00	1.54
C-S	-3.78	+4.80	+4.60	-2.10	1.54
N-O	-3.32	+4.50	+4.55	-1.98	1.54
C-H	-5.50	+6.90			1.07
N-H	-7.54	+6.03			1.07
O-H	-6.96	+3.66			1.07

TAB. 3.3: Table des paramètres inter-atomiques de liaisons fortes.

Nous avons conservé, au niveau des termes d'interaction, la loi d'HARRISON selon laquelle les termes sont inversement proportionnels au carré inverse de la distance interatomique. Par exemple, $V_{ss\sigma}$ s'exprime pour une liaison de longueur d suivant le tableau par :

$$V_{ss\sigma}(d) = V_{ss\sigma} \frac{d_0^2}{d^2} \quad (3.20)$$

La longueur de référence d_0 est exprimée en Angströms.



FIG. 3.4 Comparaison entre les niveaux électroniques obtenus en LDA et en liaisons fortes pour la molécule d'éthylène (C_2H_4)

3.3.4 Test de l'ajustement sur quelques exemples

Il n'est pas question de présenter l'ensemble des calculs réalisés pour ajuster les paramètres. Nous tentons de persuader le lecteur à l'aide de quelques exemples que l'accord obtenu au niveau des propriétés des molécules ajustées est de bonne qualité. Pour cela, nous allons prendre un exemple parmi les nombreuses molécules de la figure (3.3) : l'éthylène et HCN.

Pour l'éthylène

La figure (3.4) représente les niveaux électroniques de l'éthylène en LDA et en liaisons fortes, après obtention des paramètres par minimisation par moindres carrés. Les erreurs restantes après la minimisation de la variance sont faibles. La différence principale se situe au niveau du gap où la différence est de 0.56 eV. La nature des états donnée par les deux méthodes est équivalente. Au niveau du gap, les états sont des états π correspondant aux états liant et anti-liant de la double liaison carbone-carbone. Les transferts de charges entre le carbone et l'hydrogène sont donnés dans le tableau (3.4). L'accord entre les deux méthodes au niveau des charges est très bon, l'erreur étant inférieure à 3%.

Méthode	Carbone	Hydrogène
LDA	-0.56e	+0.28e
TB	-0.52e	+0.26e

TAB. 3.4: Comparaison entre les charges (en électron) de Mülliken obtenues en LDA et les charges calculées en liaisons fortes pour la molécule d'éthylène (C_2H_4).

Pour HCN

Dans le cas de la molécule HCN, seuls les termes concernant la liaisons C-N ont été ajustés puisque les termes pour le carbone et l'hydrogène ont déjà été déterminés. Les niveaux électroniques obtenus sont similaires dans le cas des deux méthodes (Figure 3.5). L'écart restant après la minimisation entre les deux gaps est faible : 0.43eV. Enfin, au niveau des transferts de charge ceux-ci sont plus importants en liaisons fortes qu'en LDA (cf Table 3.5). Néanmoins, l'ordre entre les atomes est respecté puisque c'est l'azote qui capte le plus d'électrons alors que c'est l'atome d'hydrogène qui en perd le plus. Ces transferts de charges aboutissent à la formation d'un dipole qui en module vaut 1.25 ua (unités atomiques) en LDA pour 1.71 ua en liaisons fortes. Le dipole en liaisons fortes est

Méthode	Carbone	Azote	Hydrogène
LDA	-0.14e	-0.18e	+0.31e
TB	-0.21e	-0.25e	+0.46e

TAB. 3.5: Comparaison entre les charges (en électron) de Mulliken obtenues en LDA et les charges calculées en liaisons fortes pour la molécule d'HCN.

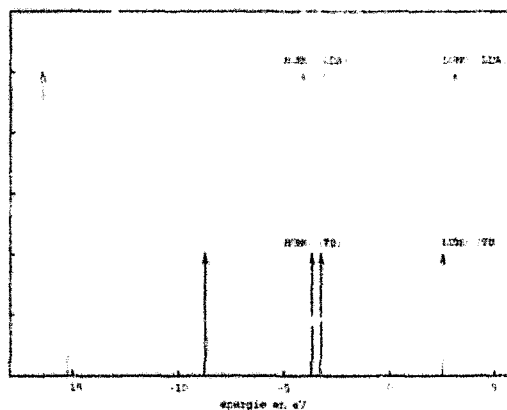


FIG. 3.5: Comparaison entre les niveaux électroniques obtenus en LDA et en liaisons fortes pour la molécule HCN.

un peu surestimé. Finalement, les ajustements réalisés ont permis d'avoir des paramètres qui décrivent la structure électronique de ces molécules simples avec un bon accord global avec la LDA, notre référence. Nous avons ensuite utilisé ces paramètres pour calculer la structure électronique de molécules plus compliquées (cf Annexe C).

3.4 Réponse d'une molécule à un champ électrique

Nous avons montré à l'aide de quelques exemples qu'il était possible d'obtenir des structures électroniques en liaisons fortes en bon accord avec celles calculées en LDA. Maintenant, il reste à vérifier un point très important pour le transport : les variations de la structure électronique sous l'effet d'un champ électrique extérieur sont-elles bien données par la méthode des liaisons fortes autocohérente ? Nous comparons donc sur quelques molécules test les variations des propriétés électroniques en liaisons fortes à celles obtenues en LDA en fonction du potentiel appliqué.

3.4.1 Présentation de la configuration

Les molécules étudiées sont principalement des candidats de fils et de diodes moléculaires. Nous prenons quatre molécules différentes. Deux molécules, l'azulène et le tétracène, peuvent être considérées au premier abord comme des fils moléculaires. Tandis que les deux autres, le quinolinium tricyanoquinodimethanide (Q-3CNQ) et le 3,5 dinitrobenzyl 7-(1-oxohexylamino)-pyren-2-ylcarbamate (OHAPy-C-DNB) sont respectivement des molécules du type D- π -A et D- σ -A⁷. Ces deux molécules sont des candidats de diode moléculaire au sens d'AVIRAM et RATNER [39, 40]. Ces quatre molécules représentent globalement un échantillon et possèdent chacune un panel de propriétés électroniques largement différentes. Les conformations de ces molécules ont été obtenues de la manière suivante : nous avons optimisé en LDA (VWN, DNP V4.0, Médium) les géométries des trois premières molécules : l'azulène, le tétracène et Q-3CNQ. L'azulène et le tétracène appartiennent au groupe de symétrie C_{2v} . OHAPy-C-DNB, est trop grande pour être optimisée par un calcul LDA dans un temps raisonnable, nous l'avons donc optimisée à l'aide de la méthode AM1. La géométrie relaxée des deux diodes n'a elle aucune symétrie particulière. Le tableau (3.6) résume la structure des jonctions étudiées. L'origine des potentiels électrostatiques est définie à une distance de 2Å à l'extrémité gauche de chaque molécule. De même pour chaque molécule, la seconde référence est présente à 2 Å de l'autre extrémité droite et correspond au potentiel $V_{i,rt}$. Le potentiel dans la jonction est donné par l'expression : $V_{i,rt}(z) \approx -E \cdot z_i$ où z_i est la coordonnée de l'atome i le long de l'axe z . Chaque molécule étant de longueur différente, le même potentiel appliqué de 1 Volt à chacune des bornes de ces molécules ne correspond pas au même champ électrique (Tableau 3.6).

⁷A et D sont respectivement des groupements accepteur et donneur tandis que π et σ correspondent à un pont à base de liaisons π ou de liaisons covalentes σ

Molécule	Distance en Å	Champs Electrique en (mV/Å)
Azulène	11.4	88
Tétracène	15.5	64
Q-3CNQ	17.4	57
OHAPy-C-DNB	21.6	46

TAB. 3.6: Résumé des distances de la jonction et des champs électriques résultant dans la jonction pour un potentiel de 1V pour les différentes molécules étudiées.

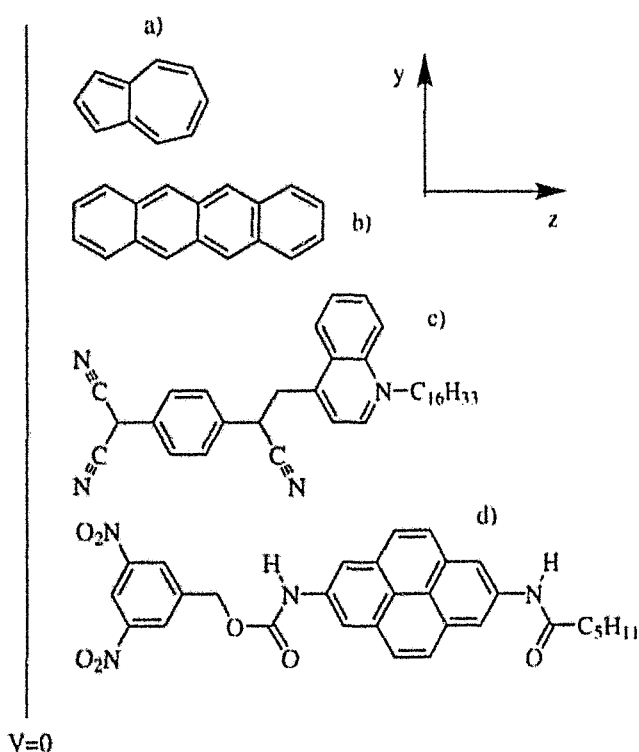


FIG. 3.6: Géométrie de la jonction et structure moléculaire de l'azulène, du tétracène, de $C_{16}H_{33}$ -Q-3CNQ, et finalement de OHAPy-C-DNB. La ligne à gauche de la molécule définit l'origine des potentiels.

3.4.2 Résultats et discussions : le dipôle

La première propriété caractéristique que nous pouvons étudier en fonction du potentiel est le dipole électrostatique. En effet, au lieu de tracer et de regarder indépendamment chaque charge atomique, il est beaucoup plus facile d'étudier le dipôle qui lui fait le bilan de l'ensemble des transferts de charges sur toute la molécule. Celui-ci est défini de la manière suivante en liaisons fortes :

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N (Q_i - Q_i^0) \vec{R}_i \quad (3.21)$$

où la somme englobe tous les atomes i de la molécule. Q_i (respectivement Q_i^0) représente la charge de l'atome (neutre) i . \vec{R}_i correspond aux coordonnées de l'atome i . Généralement les charges ainsi que les coordonnées sont exprimées en unités atomiques. Pour exprimer la valeur du dipôle en DEBYES, il faut multiplier sa valeur en unités atomiques par 2.538. Avant de regarder la dépendance du dipôle en fonction du potentiel, regardons ses valeurs à champ nul.

Molécule	Dipole (LDA)	Dipôle (TB)
Tétracène	0	0
Azulène	0.94	2.00
OHAPy-C-DNB	5.6	6.4
Q-3CNQ	18	21

TABLE 3.7 Résumé des modules des dipôles en Debyes obtenus à champ nul pour les différentes molécules.

Nous observons globalement que les liaisons fortes permettent de reproduire la tendance décrite par la LDA. En effet, le tétracène ne possède pas de moment permanent. L'azulène possède un petit dipôle permanent orienté selon son axe principal. Ceci vient du fait que c'est une molécule non-alternée [41]. Quant aux deux diodes moléculaires, la présence de groupements donneur et accepteur au sein des molécules entraîne de forts transferts de charges et les dipôles calculés sont très importants. A chaque fois, le dipôle estimé en liaisons fortes est un peu plus important que celui obtenu en LDA. Néanmoins l'ordre de grandeur est en très bon accord. De plus, nous aboutissons à la même relation entre la nature des molécules et les valeurs des dipôles permanents.

Regardons maintenant les variations en fonction du potentiel appliqué un peu plus en détail. Sur la figure (3.7) sont représentées les variations de la composante selon l'axe z du dipôle des molécules d'azulène, de tétracène et de Q-3CNQ. Les autres composantes selon x et y pour ces molécules sont négligeables par rapport à celle suivant z . Nous observons des variations linéaires du dipôle en fonction du potentiel appliqué. Au premier ordre le dipôle \vec{P} s'exprime en fonction du champ électrique \vec{E} par

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (3.22)$$

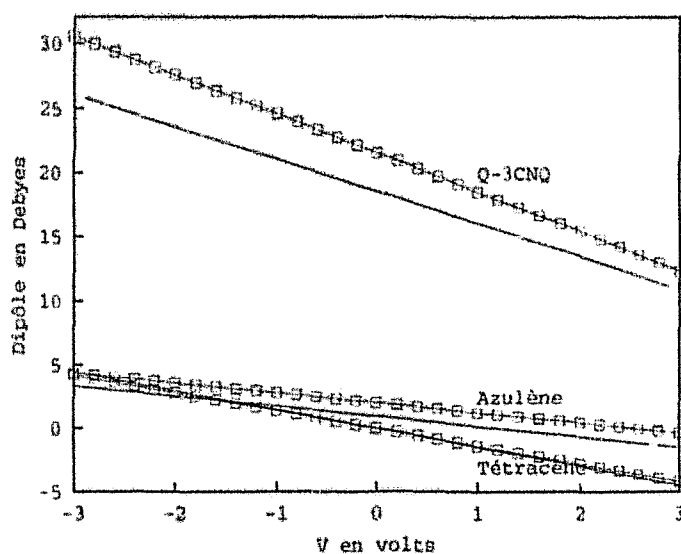


FIG. 3.7: Variation en fonction du potentiel de la composante P_z du dipôle pour les molécules d'azulène, de tétracène, et Q-3CNQ. Les calculs en liaisons fortes correspondent au symbole : \square tandis que les calculs LDA sont en trait plein.

où α est la polarisabilité de la molécule. Globalement, les variations du dipôle sont en très bon accord avec celles calculées en LDA. Ce qui veut dire que les transferts de charges induits par le potentiel appliqué sont ici bien décrits en liaisons fortes.

Pour la molécule OHAPy-C-DNB, la conformation de la molécule n'est pas du tout plane. le dipôle a plusieurs composantes. Nous avons représenté la variation des composantes du dipôle suivant l'axe x et l'axe z (Figure 3.8). Ici encore, les variations sont bien données en liaisons fortes bien que la molécule soit très compliquée car elle comporte de nombreux atomes (C, H, N, O) ainsi que de nombreuses liaisons différentes. Les différences entre la LDA et les liaisons fortes proviennent surtout de la légère surestimation pour le dipôle permanent à champ nul. Nous remarquons que les variations de la composante selon x sont plus faibles que celles suivant z, ce qui traduit que la polarisabilité transverse (α_{xz}) de la molécule est inférieure à celle suivant son axe principal α_{zz} . La composante suivant y qui n'est pas représentée varie aussi beaucoup moins fortement.

Pour conclure ce paragraphe, nous avons montré que l'introduction de l'autocohérence permettait de bien décrire les transferts de charges au niveau de la molécule. Les moments dipolaires permanents sont bien décrits en liaisons fortes quoique un peu surestimés par rapport à un calcul LDA. Au niveau des variations en fonction du potentiel appliqué, la concordance entre les liaisons fortes et la LDA est très bonne sur l'échantillon des molécules étudiées.

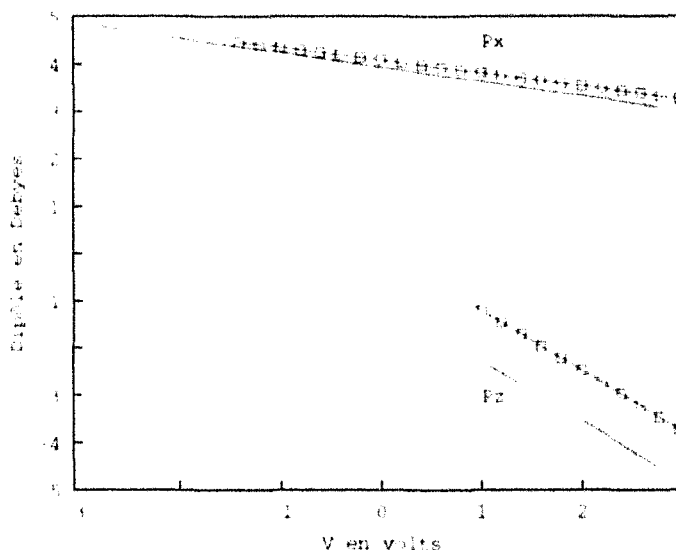


FIG. 3.8: Variation en fonction du potentiel de la composante P_x , et P_z du dipôle pour la molécule $OHAP\gamma$ -C-DNB. Les calculs en liaisons fortes correspondent au symbole \square tandis que les calculs LDA sont en trait plein.

3.4.3 Résultats et discussions : les niveaux électroniques

D'une manière générale, nous obtenons que la variation des niveaux électroniques est quasi-linéaire en fonction du potentiel appliqué (les effets non-linéaires sont très faibles) :

$$\epsilon_0(V) = \epsilon_0 - \eta e V \quad (3.23)$$

Cette équation constitue une bonne approximation de la variation du niveau électronique $\epsilon_0(V)$ en fonction du potentiel.

Le cas du tétracène est représenté sur la figure (3.9). Les valeurs du gap HOMO-LUMO ainsi que ses variations en fonction du potentiel sont confondues en LDA et en liaisons fortes. Les niveaux varient de manière linéaire avec une pente $\eta = \frac{1}{2}$ en fonction du potentiel. Cette variation était attendue du fait de la symétrie de la molécule. Pour les niveaux supérieurs au LUMO et les niveaux inférieurs au HOMO, les variations sont aussi bien données, à part les séparations en énergie qui sont un peu sous-estimées en liaisons fortes. Mais globalement l'accord LDA et les liaisons fortes sur le tétracène est très bon. Il faut souligner qu'avec une méthode [42,43] simplifiée basée sur un hamiltonien de type HUBBARD [44] les variations données en liaisons fortes étaient nettement moins bonnes et le gap HOMO-LUMO du tétracène se réduisait en fonction du potentiel appliqué. Nous n'observons pas du tout ce phénomène pour des tensions appliquées raisonnables que ce soit en liaisons fortes ou en LDA.

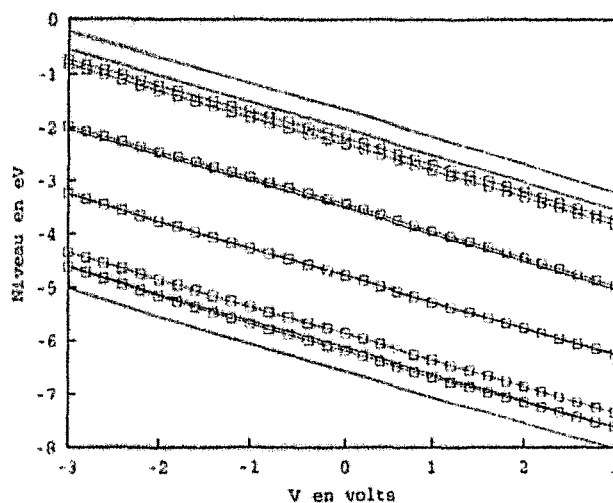


FIG. 3.9: Variation en fonction du potentiel des niveaux autour du HOMO et du LUMO du tétracène. Les calculs en liaisons fortes correspondent au symbole \square tandis que les calculs LDA sont en trait plein.

Dans le cas, de Q-3CNQ (Figure 3.10) les variations sont également bien données. En dépit de la forte asymétrie de la molécule, des résultats similaires au cas du tétracène sont obtenus. En effet, η est égal à 0.48 pour le HOMO et à 0.50 pour le LUMO en liaisons fortes (respectivement 0.44 et 0.45 en LDA). Les pentes obtenues sont donc proches de 0.5. Ceci est dû aux états HOMO et LUMO de la molécule qui sont complètement délocalisés le long de la molécule et donc le potentiel moyen vu par chaque état est $\frac{V_{\text{ext}}}{2}$. La délocalisation observée des états π autour du gap sur les deux groupements accepteur et donneur est due au fait que les deux groupements sont reliés par une liaisons π . Bien sûr, l'HOMO est un peu plus localisé sur le donneur tandis que le LUMO l'est plus sur l'accepteur, ce qui entraîne de petites déviations par rapport à la pente 0.5. Globalement, c'est la délocalisation des états qui va être le paramètre déterminant pour la variation des niveaux dans le cas de cette molécule.

Enfin, pour OHAPy-C-DNB, les résultats sont complètement différents (Figure 3.12). En effet, la présence du pont σ entre les groupements donneur et accepteur va entraîner des variations particulières des niveaux électroniques. En effet, le HOMO est localisé sur le site accepteur de la molécule alors que le LUMO, au contraire, se trouve sur le groupement donneur (Figure 3.12). Comme les états sont localisés dans des régions différentes, ils ne vont pas subir le même potentiel. Ainsi, comme le groupement donneur est très proche de l'électrode qui est à potentiel nul, la dépendance au niveau du potentiel du HOMO est plus faible que celle du LUMO. Et globalement, tous les états π localisés sur le donneur vont varier beaucoup moins vite que ceux localisés sur le groupement accepteur. Nous avons donc finalement deux "blocs" de niveaux qui varient de manière indépendante en fonction du potentiel. Tous les effets obtenus en LDA sont bien décrits en liaisons fortes. Ainsi la réduction du gap HOMO-LUMO est équivalente à celle obtenue en LDA, bien que l'on sous-estime un peu la valeur en liaisons fortes du gap à potentiel nul. La variation un peu particulière du niveau LUMO+2 est en fait le résultat du croisement d'un état localisé sur le donneur avec un autre sur l'accepteur qui varie plus vite en fonction du potentiel.

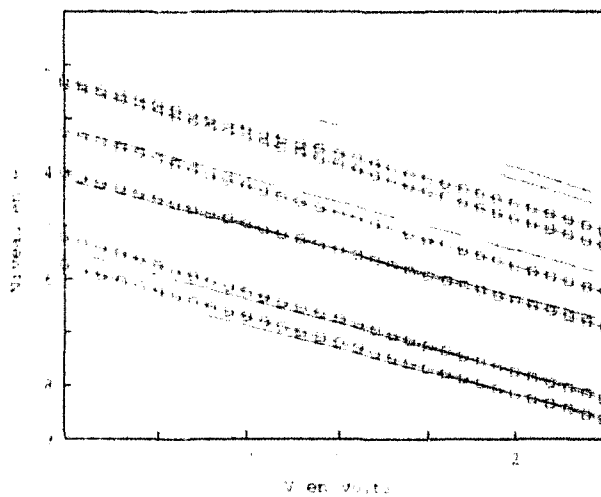


FIG. 3.10: Variation en fonction du potentiel des niveaux autour du HOMO et du LUMO de Q-3CNQ. Les calculs en liaisons fortes correspondent au symbole \square tandis que les calculs LDA sont en trait plein

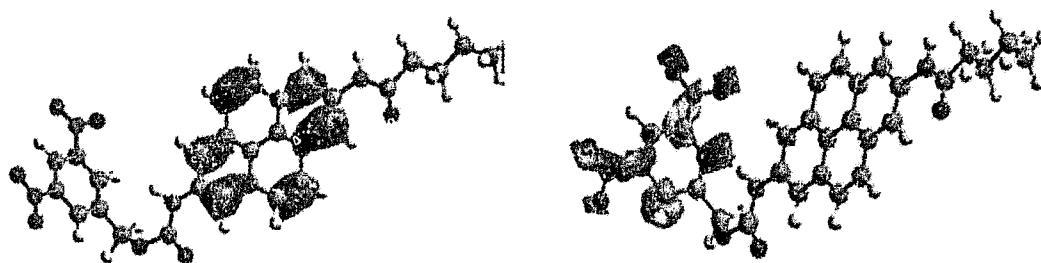


FIG. 3.11: Niveau HOMO et LUMO de la molécule OHAPy-C-DNB. On remarque il s'agit d'un résultat important que les états sont localisés sur chacun des groupements. Cette molécule est donc compatible avec le principe d'AMIRAM et RATNER.

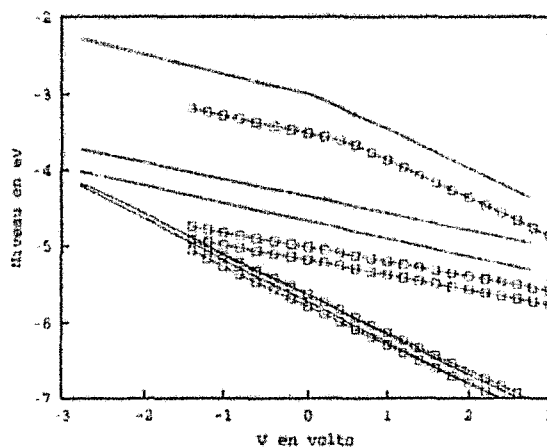


FIG. 3.12: Variation en fonction du potentiel des niveaux autour du HOMO et du LUMO de OHAPy-C-DNB. Les calculs en liaisons fortes correspondent au symbole \square tandis que les calculs LDA sont en trait plein.

Globalement, nous avons montré que l'on ne peut pas négliger l'effet du potentiel sur la variation des niveaux électroniques de la molécule contrairement à l'hypothèse faite dans certains travaux [45]. Des potentiels importants (plusieurs volts) peuvent être appliqués aux bornes d'une molécule. Néanmoins, les niveaux électroniques varient de manière quasi-linéaire (pour des potentiels raisonnables) en fonction du potentiel appliqué. Prendre une pente égale à $\frac{1}{2}$, comme dans de nombreux travaux [46], est une approximation qui peut être très bonne par exemple dans le cas d'une jonction où la molécule est symétrique et d'états π voisins du gap délocalisés. Néanmoins, dans le cas où la molécule se complique légèrement (pas de symétrie au niveau de la conformation, niveaux voisins du gap plus localisés ou enfin molécule possédant une partie isolante) un calcul autocohérent devient obligatoire.

3.5 Conclusions

En conclusion, nous avons présenté les deux méthodes que nous avons utilisées au cours de la thèse à savoir la LDA et les liaisons fortes. Nous avons aussi montré qu'il était possible de rendre facilement autocohérente la méthode des liaisons fortes et qu'avec des paramètres ajustés, il était possible d'approcher les résultats obtenus avec la LDA. Enfin, nous avons illustré sur quelques exemples qu'il était souvent nécessaire de réaliser un calcul autocohérent pour déterminer la structure électronique d'une molécule sous un champ électrique.

Tous les outils nécessaires étant disponibles, les deux chapitres suivants vont aborder la question qui nous intéresse, à savoir, les relations qui existent entre la structure électronique et le transport électronique au sein d'une jonction réalisée par cette molécule. Ainsi, dans le chapitre suivant, nous allons étudier une famille de molécules, les thiénylènevinylènes, destinées à être des fils moléculaires. Puis nous exposerons les résultats obtenus sur une molécule tout à fait différente qui est un candidat de diode moléculaire : la molécule $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$.

Bibliographie

- [1] J. BERNHOLC, *Physics Today*, 30, (sept 1999)
- [2] P. HOHENBERG et W. KOHN, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [3] W. KOHN et L. J. SHAM, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
- [4] D. M. CEPERLEY et B. J. ADLER, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [5] DMOL 96.0/4.0.0 User guide.
- [6] B. DELLEY, *New Journal of Chemistry*, **16**, 1103 (1992).
- [7] B. DELLEY, *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990)
- [8] B. DELLEY, *J. Chem. Phys.* **94**, 7245 (1991).
- [9] S. VOLKO, L. WILK et M. NUSAIR, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [10] A.D. BECKE, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547 (1988).
- [11] R. G. PARR et W. YANG, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989).
- [12] http://server.ccl.net/cca/documents/dft/dft-overview/dft_dft.shtml.
- [13] J. BAKER, J. ANDZELM, A. SCHEINER et B. DELLEY, *J. Chem. Phys.* **101**, 8894 (1994).
- [14] J. ANDZELM et E. WIMMER, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1280 (1992).
- [15] M. ROHLFING et S. G. LOUIE *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1959 (1999).
- [16] N. D. LANG et Ph. AVOURIS, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 3515 (1998).
- [17] M. DI VENTRA, S. T. PANDELLES et N. D. LANG, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 979 (2000).
- [18] N. NAKAOKA, K. TADA, H. FUJITA et K. WATANABE, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 979 (2000).
- [19] J.C. SLATER et G.J. KOSTER, *Phys. Rev.*, **94**, 1498 (1954)
- [20] W.A. HARRISON, *Electronic Structure and The Properties of Solids, The Physics of the Chemical Bond.*, New York - Freeman (1980)
- [21] W. A. HARRISON, *Surface Science*, **209**, 298 (1994).
- [22] T. KOSLOWSKI, *J. Chem. Phys.* **110**, 12233 (1999)
- [23] A. DEVOS, *thèse de l'université de Lille1*, (1997).
- [24] J.-C. CHARLIER et Ph. LAMBIN, *Phys. Rev. B*, **57**, R15037 (1998).
- [25] V. MEUNIER et Ph. LAMBIN, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5588 (1998).
- [26] V. MEUNIER, P. SENEI, et Ph. LAMBIN, *Phys. Rev. B*, **60**, 7792 (1999).
- [27] M. LANNOO et J. BOUGOIN, *Point Defects in semiconductors*, Springer-Verlag (1981).
- [28] C. DELERUE, *thèse de l'université de Lille1*, (1989).
- [29] G. ALLAN, *Surface Science*, **209**, 319 (1994).
- [30] M. LASSALE, *thèse de l'université de Lille1*, (2000).
- [31] M.LANNOO, *Phys. Rev. B*, **10**, 2544 (1974).
- [32] M.LANNOO et P. FRIEDEL, *Atomic and electronic structure of surfaces*, Springer-Verlag (1991).
- [33] C. KRZEMINSKI, *Rapport de DEA de sciences des matériaux*
- [34] C. H. XU, C. Z. WANG, C. T. CHAN et K. M. HO, *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, 6047 (1992)
- [35] D. PORZAG, Th. FRAUENHEIM, Th. KÖHLER G. SEIFERT et R. KASHNER, *Phys. Rev. B*, **51**, 12947 (1995)

- [36] B. N. DAVIDSON et W. E. PICKETT, *Phys. Rev. B*, **49**, 11253 (1994)
- [37] A. P. HORSFIELD, P. D. GOODWIN, D. G. PETTIFOR et A. P. SUTTON, *Phys. Rev. B*, **54**, 15773 (1996)
- [38] R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955)
- [39] R. M. METZGER, B. CHEN, U. HÖPFNER, M. V. LAKSHMIKANTHAM, D. VUILLAUME, T. KAWAI, X. WU, H. TACHIDANA, T. V. HUGHES, H. SAKURAI, J. W. BALDWIN, C. HOSH, M. P. CAVA et M. P. BREHMER, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10455 (1997)
- [40] A. C. BRADY, B. HODDER, A. S. MARTIN, J. R. SAMBLES, C. P. EWELS, R. JONES, P. R. BRIDDON, A. M. MUSA, C. A. PANETTA et D. L. MATTERN *J. Mater. Chem.*, **9**, 2271 (1999).
- [41] J. MARCH, *J. advanced Organic Chemistry*, John Wiley and Sons : New-York, 1992 ; p49.
- [42] G. TREBOUX, P. LAPSTUN et K. SILVERBROOK, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8978 (1998)
- [43] G. TREBOUX, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9823 (2000)
- [44] HUBBARD, *J. Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **276**, 238 (1963)
- [45] *Molecular Electronics : Science and Technology*, édité par A. AVIRAM et R. RATNER ; New-York Academy of Sciences : New-York, (1998).
- [46] Y. XUE, S. DATTA, J. I. HENDERSON et C. P. KUBIAK, *Phys. Rev. B*, **59**, R7852 (1999).

Chapitre 4

Les thiénylènevinylènes, une famille de fils moléculaires ?

Dans les chapitres précédents nous avons présenté les différentes techniques de calcul utilisées pour la modélisation des propriétés électroniques et de transport dans des molécules. Nous pouvons maintenant nous intéresser à un premier exemple de molécules intéressantes pour l'électronique moléculaire : les thiénylènevinylènes. Ces oligomères ont été synthétisés puis caractérisés afin de valider le concept important de fil moléculaire. Dans une première partie, nous présenterons la synthèse et la caractérisation de ces molécules par des méthodes d'optique, d'électrochimie, et de microscopie à effet tunnel. D'après leurs principales propriétés nous montrerons que ces molécules semblent être de bons candidats de fils moléculaires. Dans une seconde partie, nous présenterons le calcul des propriétés électroniques de ces molécules en les comparant aux résultats expérimentaux. L'objectif est de valider la structure électronique obtenue afin d'étudier les propriétés de transport. Nous montrerons qu'il existe un bon accord entre la structure électronique obtenue et les expériences d'absorption optique et d'oxydo-réduction. Enfin, nous calculerons les propriétés de transport de ces molécules.

4.1 Synthèse et caractérisation d'oligothiophènevinylènes

4.1.1 L'approche oligomère

Conduire avec des molécules ?

C'est la découverte de la forte conductivité du polyacétylène dopé qui a lancé l'idée que des matériaux constitués de molécules organiques pouvaient être de bons conducteurs [1]. Cependant les polymères conducteurs ne sont pas très stables et sont très réactifs avec l'oxygène de l'atmosphère [2]. Vu les applications potentielles de ces polymères conducteurs, de nombreuses recherches ont été menées afin d'obtenir des polymères beaucoup moins sensibles à l'oxygène. Le polythiophène (PT) illustre ces recherches puisque c'est le premier polymère conducteur stable vis à vis de l'oxygène, tout du moins sous forme neutre [3] (Figure 4.1). Pourtant parallèlement à ces recherches sur les polymères, on a eu une montée en puissance de l'étude des oligomères conjugués, tant sur le plan fondamental que sur le plan appliqué [4].

Des polymères conducteurs aux oligomères

Ce développement des recherches sur les oligomères est expliqué par trois raisons principales. La première est que la synthèse chimique et la structure bien définie de ces composés permettent d'atteindre des degrés de pureté importants. De plus, la manipulation de ces oligomères est aisée pour réaliser des films et des couches. Ces deux qualités leur ouvrent donc la voie de la microélectronique. Ensuite, à une échelle beaucoup plus petite, au niveau des nanotechnologies, il est envisagé d'utiliser ces oligomères comme fils moléculaires. En effet, ces molécules possèdent une structure chimique bien définie, une longueur voisine de 100 Å, une délocalisation optimale des liaisons π ainsi qu'une solubilité suffisante pour permettre une mise en forme par des procédés classiques. Enfin, la dernière raison est que les mécanismes de transport au sein des oligomères sont très débattus. Par exemple, tout récemment des effets supraconducteurs ont été observés sur des cristaux organiques d'anthracène, de tétracène et de pentacène [5] mettant en évidence les effets de corrélations électroniques qui peuvent exister dans ces matériaux conducteurs. Ces expériences sont en accord avec des travaux théoriques [6]. Les oligomères apparaissent comme des composés intéressants pour la modélisation des propriétés électroniques des matériaux organiques.

4.1.2 La synthèse de longues molécules...

La longueur de conjugaison effective

Récemment de nombreux oligomères à base de thiophène, phénylènevinylène, phényl-éthylènevinylène ont été synthétisés. Très vite, en étudiant ces composés, il a été observé que le gap de ces molécules diminuait lorsque le nombre de monomères augmente (ce qui était l'objectif recherché), et que cette décroissance du gap était approximativement linéaire en fonction de l'inverse du nombre de monomères. Mais après un nombre compris entre cinq et dix monomères, la diminution commence à saturer très rapidement pour aboutir à un gap constant. La longueur correspondante est appelée la longueur effective de conjugaison. Celle-ci est différente pour chaque oligomère. Elle indique la taille maximale où l'on tire encore parti de l'agrandissement de la chaîne au niveau des propriétés électroniques. Cette longueur effective de conjugaison est expliquée par un confinement des états π introduit par du désordre rotationnel ou par un couplage de plus en plus faible des niveaux aromatiques. Cette saturation limite l'utilisation de ces oligomères comme fils moléculaires et des recherches ont donc lieu pour trouver des oligomères possédant la longueur de conjugaison effective la plus grande possible.

Les nTVS

C'est la principale raison qui a poussé une équipe du laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques (IMMO) à synthétiser puis à caractériser une famille d'oligomères : les thiénylènevinylènes (nTVs). Ceux-ci ont en effet été peu étudiés et le polymère réalisé à partir de ces motifs, le polythiénylènevinylène (PTV), présente une largeur de bande interdite de l'ordre de 1.80 eV inférieure de 0.40 eV par rapport à celle du polyéthylène simple (Figure 4.1). On peut donc s'attendre à ce que ces oligomères possèdent un gap plus faible que les oligomères précédents. De plus, la présence des liaisons π entre les deux cycles de thiophène du PTV, conduit à une meilleure délocalisation électronique et permet de limiter le désordre rotationnel.



FIG. 4.1: Formules chimiques et différences entre le polythiophène (PT) et le polythiophènevinylène (PTV).

La synthèse

L'objectif ici n'est pas de présenter toute la synthèse en détail mais de montrer les problèmes et les solutions apportées pour réussir à synthétiser d'aussi longues molécules. La description de toutes les étapes de la synthèse se trouve dans la référence [7]. Des travaux ont déjà eu lieu dans les années 1970 pour synthétiser des oligomères à base de thiénylènevinylènes [8,9]. Tous ont été confrontés au fait que la solubilité des molécules diminuait en fonction de la longueur de la chaîne. Ce manque de solubilité a empêché l'étude des propriétés optiques et électrochimiques pour des chaînes supérieures à 7 cycles. Une première tentative pour briser cette limite consiste à insérer une chaîne n-héxyl sur les positions $\alpha-\omega$ des groupements thiophène terminaux. Ces synthèses basées sur des réactions de formylation de WITTING-HORNER et enfin de couplage de McMURRY ont permis l'obtention d'octamères et même de décimères [10,11]. La solubilité apportée par ces chaînes d'alcane a permis pour la première fois d'analyser le comportement électrochimique des nTVs. Ces résultats encourageants ont amené de nouveaux efforts pour augmenter encore la solubilité de ces molécules. Des chaînes d'alcane ont donc été introduites directement au niveau du motif, c'est-à-dire au niveau des carbones 3 et 4 du thiophène. Le motif de base des nTVs étudiés ici est donc le 3,4-dihexylthiophène qui correspond à la molécule 2TV sur la figure (4.2). Une stratégie originale de synthèse des nTVs a été développée basée sur la double oléfinatation de WITTING-HORNER d'un dicarboxaldéhyde à l'aide d'un phosphonate issu du monoaldéhyde du dimère. Cette approche permet ainsi d'accroître la longueur de quatre unités TV à chaque itération [7,12]. Sur la figure (4.2) sont représentés les différents oligomères synthétisés. Il a été possible d'atteindre l'hexadécamère qui a une taille estimée de 96 Å, valeur proche de l'objectif recherché (100 Å).

4.1.3 Caractérisation optique et électrochimique des nTVs en solution

Spectre optique

Les spectres d'absorption optique des molécules nTVs plongées dans un solvant CH_2Cl_2 ont été mesurés afin de mieux connaître leur structure électronique. La figure (4.3) représente les spectres d'absorption des oligomères 4, 8 et 16 TV. Un large pic correspondant à priori aux transitions entre les états proches du gap est observé pour tous les oligomères. Dans chaque cas, on a une structure vibronique fine au niveau de ce spectre indiquant que la structure des molécules doit rester relativement plane et rigide même pour les chaînes les plus longues. La séparation entre les deux maxima pour chaque molécule est de l'ordre de 0.15-0.17 eV; ce qui est cohérent avec le couplage entre la structure électronique et un mode de phonon correspond aux vibrations des liaisons $\text{C}=\text{C}$. Néanmoins, la structure vibronique est moins résolue par rapport à certains analogues des nTVs notamment le 3,4-dibutylthiophène [11].

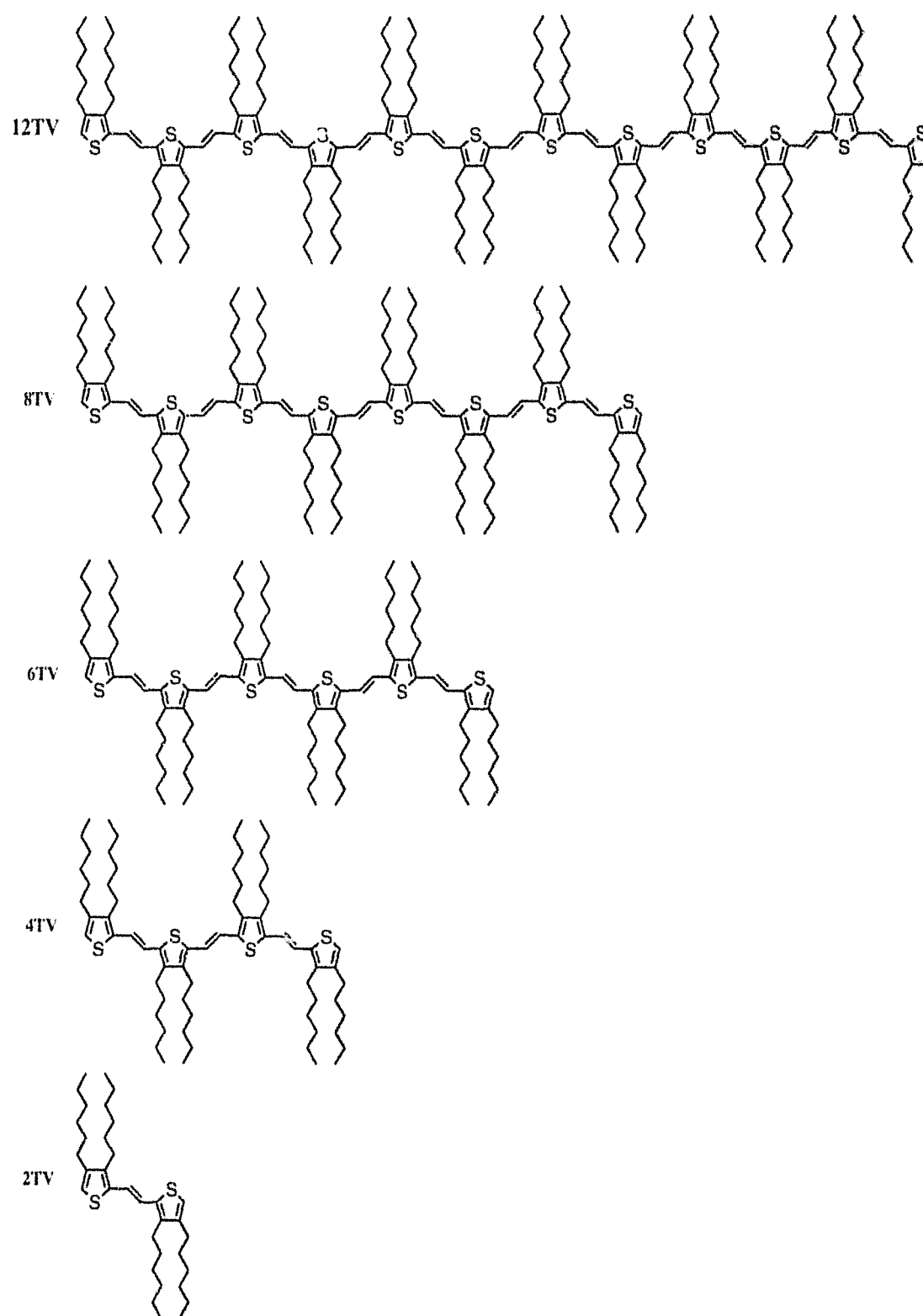


FIG. 4.2: Formules chimiques des différents oligomères nTV s synthétisés par l'équipe de l'université d'Angers. Les oligomères qui sont représentés vont du 2TV en passant par le 12TV. Le 16TV a aussi été synthétisé mais n'est pas représenté.

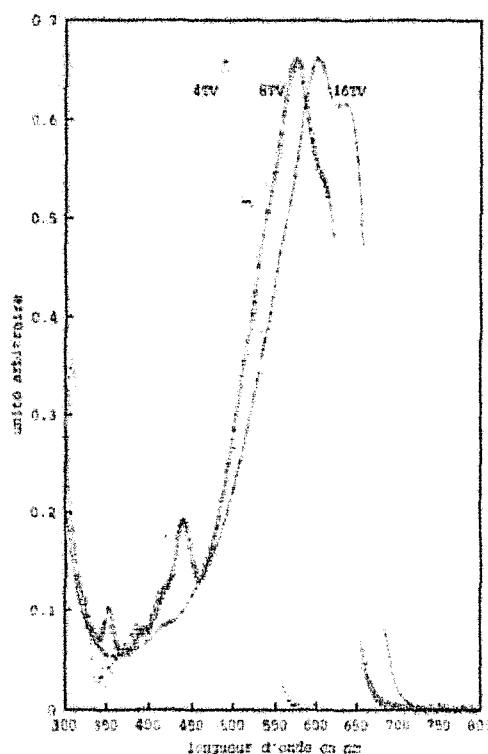


FIG. 4.3: Spectre d'absorption optique pour différents nTVs.

Molécule	λ_{0-0} (nm)	ΔE_{opt} (eV)
2TV	375	3.30
4TV	518	2.39
6TV	583	2.12
8TV	611	2.00
12TV	632	1.95
16TV	638	1.93

TAB. 4.1: Mesure d'absorption sur les nTVs dans CH_2Cl_2 . λ_{0-0} correspond au maximum de la première transition, et ΔE_{opt} est l'énergie correspondante.

Cette différence peut être expliquée par le fait que les chaînes d'alcane introduisent un désordre vibrationnel au niveau des liaisons π . Les données expérimentales principales concernant ces mesures d'absorption sont résumées dans le tableau (4.1). L'extension de la chaîne conjuguée entraîne bien un décalage vers des longueurs d'onde plus grandes du maximum de la première transition λ_{0-0} et une diminution du gap optique (ΔE_{opt}) associé. Ainsi, pour le plus grand oligomère, (16TV), λ_{0-0} atteint la plus grande valeur observée (638) nm pour un oligomère π conjugué de structure homogène. Il faut souligner que pour des films réalisés avec ces oligomères, des valeurs de largeur de bande interdite encore plus faibles ont été mesurées, atteignant une valeur de 1.56 eV pour un film à base de 16TV.

Mesures électrochimiques

L'augmentation de la solubilité des nTVs a permis d'étudier leurs propriétés électrochimiques en fonction de la taille de ces oligomères. Des mesures de voltamétrie cyclique ont donc été réalisées avec ces molécules en solution dans CH_2Cl_2 . A la fois l'oxydation

et la réduction des molécules ont été étudiées. Au niveau de l'oxydation deux vagues de réduction irréversibles sont observées pour l'oligomère 2TV. La première oxydation aboutit à la formation d'un film polymère. Par contre les oxydations deviennent réversibles à partir du 4TV. La diminution de l'interaction coulombienne entraîne l'apparition de nouvelles vagues d'oxydation. A partir du 6TV, les deux premières vagues coalescent en une vague unique tandis qu'apparaît une troisième vague réversible correspondant à la formation du radical trication. Finalement, pour le 16TV on va jusqu'à déceler la formation d'un hexacation. Les différents seuils d'oxydation observés en voltamétrie cyclique sont résumés dans la table (4.2).

Molécule	$E^{\circ}ox1$	$E^{\circ}ox2$	$E^{\circ}ox3$	$E^{\circ}ox4$	$E^{\circ}ox5$	$E^{\circ}ox6$
2TV	0.99	1.32				
4TV	0.62	0.82				
6TV	0.53	0.59	1.13			
8TV		0.51	0.84	0.95		
12TV		0.57		0.62	0.99	
16TV		0.45		0.51	0.73	1.01

TAB. 4.2: Potentiels d'oxydation des nTVs observés en voltamétrie cyclique, à température ambiante, dans CH_2Cl_2 ($2.10^{-3}M$)/ Bu_4NPF_6 (0.2M), $v = 100mV.s^{-1}$, réf Ag/AgCl.

La table (4.3) rassemble les valeurs des potentiels correspondant aux différentes étapes de réduction. Le 4TV présente une vague de réduction non réversible à -1.70 V. Avec l'allongement du système π conjugué, cette vague devient plus réversible et se déplace vers les potentiels positifs. De plus, le transfert devient biélectronique à partir du 8TV. Quant au 12TV, il présente une seconde vague de réduction réversible à -1.63V. Les valeurs du gap électrochimique (4.3), évaluées à partir de la différence ($E^{\circ}ox1-E^{\circ}red1$) montrent aussi une réduction du gap similaire à celle obtenue pour le gap optique.

Quelques conclusions

La caractérisation à la fois par des méthodes optiques et électrochimiques a permis de montrer que le gap des nTVs diminuait en fonction du nombre de cycles de l'oligomère. De plus, leur longueur effective de conjugaison est très importante, une réduction du gap est encore observée entre le 12TV et le 16TV. On peut estimer que la saturation est repoussée pour ces molécules jusqu'à un nombre compris entre 16 à 20 monomères.

Molécule	$E^{\circ}red1$	$E^{\circ}red2$	$\Delta E_{el}(eV)$	$\Delta E_{opt}(eV)$
4TV	-1.70		2.32	2.39
6TV	-1.58		2.11	2.12
8TV	-1.50		2.01	2.00
12TV	-1.50	-1.63	1.97	1.95

TAB. 4.3: Potentiels de réduction des nTVs observés en voltamétrie cyclique, à température ambiante, dans CH_2Cl_2 ($2.10^{-3}M$)/ Bu_4NPF_6 (0.5M), $v = 100mV.s^{-1}$, réf Ag/AgCl, (a : vague à deux électrons). Les deux dernières colonnes résume le gap électrochimique et rappelle le gap optique.

4.1.4 Caractérisation des nTVs par microscopie tunnel

Les oligomères nTVs et surtout le 4TV ont été étudiés à l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord (IEMN) à l'aide de la microscopie à effet tunnel [13]. Cette technique a permis de caractériser un peu plus en détail les propriétés (longueur, géométrie, structure électronique) de ces molécules, et leur adsorption sur une surface et la possibilité de les utiliser comme fils moléculaires.

Protocole expérimental

L'observation des oligomères nTVs a été réalisée à l'aide d'un STM en ultra-vide. Un substrat de silicium (100) a été choisi pour observer l'adsorption de ces molécules. Ce substrat est chauffé afin d'être terminé par une surface de Si(100) reconstruite (2*1). Cette surface est faite de rangées de dimères. Sur ces rangées de dimères, il est possible de greffer de manière covalente les 4TV. L'oligomère 4TV en poudre a été évaporé en le chauffant à une température comprise entre 150-180°. Le processus d'évaporation est suffisamment court (quelques secondes) pour n'obtenir qu'une couverture partielle de la surface.

Image STM des nTVs

L'image (4.4) montre l'adsorption de quelques molécules 4TV sur la surface de silicium. De longues rangées avec une corrugation faible peuvent être observées le long de la diagonale de l'image. Ces rangées correspondent aux rangées de dimères des atomes de silicium. Sur ces dimères, les oligomères apparaissent comme de longues tâches allongées. Sur cette figure, elles semblent physisorbées de manière quelconque sans direction préférentielle par rapport aux rangées de dimères. Bien que plusieurs configurations soient observées, les tâches ont à peu près la même longueur, soit $25 \pm 3 \text{ \AA}$ proche de la valeur théorique de 22 Å entre les deux carbones à chaque extrémité. Les tâches observées correspondent aux atomes de carbone sp^2 et σ^* soufre engagés dans les liaisons π au centre de la molécule. En effet, les chaînes héxyl sont beaucoup trop courtes 9 Å et, de plus, elles sont très "isolantes" (l'état HOMO de la chaîne héxyl est environ 4eV en dessous du sommet de bande de valence du silicium [14, 15]). Elles ne participent donc pas au courant tunnel. Ainsi, les chaînes héxyl des nTVs ne peuvent être imagées aux potentiels généralement appliqués et seul le centre des molécules est observé. Pourtant bien que ces chaînes n'apparaissent pas directement, elles semblent jouer un rôle très important sur l'adsorption de ces molécules. Si on enlève ces chaînes d'alcane, les oligomères réagissent alors fortement avec la surface et se dissocient [13].

Influence du potentiel sur les images

Afin de mieux montrer l'influence des chaînes d'alcane sur l'adsorption des molécules, des images obtenues à différentes polarisations négatives sont représentées à la figure (4.5). Les images 4.5 (a) et (b) ont été enregistrées de manière simultanée avec deux potentiels différents. Les images sont très différentes et montrent qu'elles dépendent fortement du potentiel appliqué. En effet, pour un potentiel suffisamment négatif, les molécules sont visibles tandis qu'avec un potentiel faible, la plupart des molécules disparaissent et seules

quelques-unes restent visibles. Cet effet est interprété par le fait que le dernier état plein de la molécule doit se trouver entre 0.6 eV et 1.4 eV en dessous du sommet de la bande de valence du silicium (Figure 4.6) [13,16]. Pour un potentiel suffisamment négatif, l'électron peut passer par effet tunnel résonant de la bande de valence du silicium vers le niveau de Fermi de la pointe via le HOMO du 4TV. Par contre, à faible polarisation, seuls les états proches du niveau de FERMÍ du semiconducteur contribue au courant tunnel. Ces états positionnés dans le gap du semiconducteur correspondent aux états de surface associés aux dimères de silicium. Une image enregistrée à potentiel négatif faible ne montre que les dimères de la surface. En effet, observons les trois dimères de silicium au centre des figures 4.5(a) et (b). Une telle disposition de quelques dimères de silicium orientée de manière perpendiculaire aux rangées de dimères a déjà été observée [17,18]. Ces dimères sont situés dans le même plan que les molécules car ils sont très brillants et, on continue d'observer cette brillance même lorsque l'on applique une tension plus faible contrairement à ce qui est observé pour les molécules.

La physisorption...

Sur l'image (4.4), nous avons vu que les molécules étaient orientées de manière quelconque par rapport aux rangées de dimères. Certaines indications permettent d'appuyer l'hypothèse que ces molécules seraient physisorbées. Sur l'image 4.5(a), il est possible de voir plusieurs tâches floues (indiquées par des flèches) correspondant au déplacement de molécules avec la pointe STM. Ces déplacements entraînés indiqueraient que les 4TV sont faiblement adsorbées sur la surface de silicium. Les chaînes d'alcane ayant toutes les liaisons saturées ne réagissent pas avec la surface et sont repoussées. Elles empêcheraient ainsi toute réaction avec les autres atomes de carbone du centre de la molécule avec la surface. Enfin, bien que la plupart des molécules paraissent physisorbées, quelques-unes restent brillantes en fonction du potentiel. Dans ce cas, ces quelques molécules doivent avoir réagi plus fortement avec la surface, avec des liaisons entre les parties conjuguées et les dimères de la surface de silicium.

Quelques conclusions

La microscopie STM a permis l'étude de l'adsorption d'oligomères 4TV sur une surface Si(100)(2*1). La présence des chaînes héxyl au niveau de ces molécules est très importante car elle permet la physisorption de ces molécules laissant leur structure de fils moléculaires intacte. De plus, la microscopie indique que les états électroniques (HOMO) qui permettent l'imagerie de la molécule sont délocalisés le long du centre de la molécule alors que les chaînes d'alcane sont isolantes et ne participent pas à l'effet tunnel. D'autres études sont en cours afin de mieux connaître les propriétés spectroscopiques de ces molécules et d'étudier le transport au niveau expérimental.

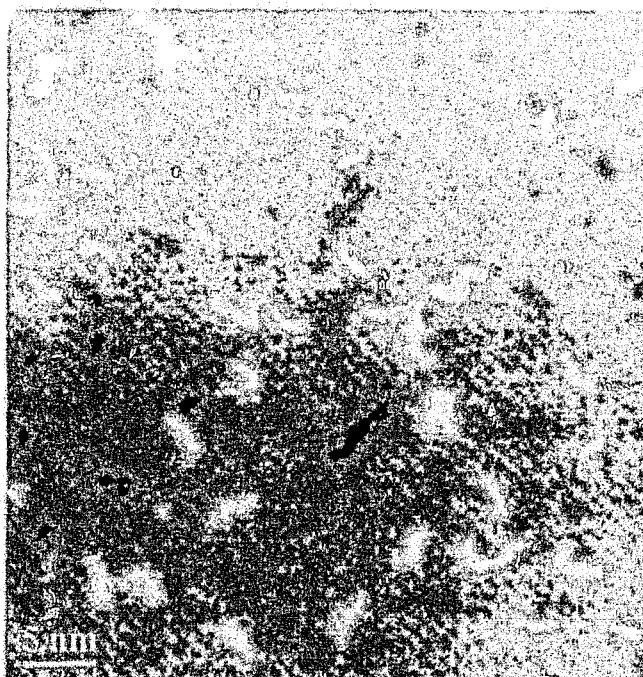


FIG. 4.4: Images STM d'une surface de Si(100) après déposition des oligomères 4TV. Le potentiel appliqué est de $-2.1V$ avec un courant tunnel de $60pA$. L'échelle des niveaux de gris qui correspond au déplacement vertical de la pointe au-dessus de la surface va de 0 (noir) à 2.6 \AA (blanc).

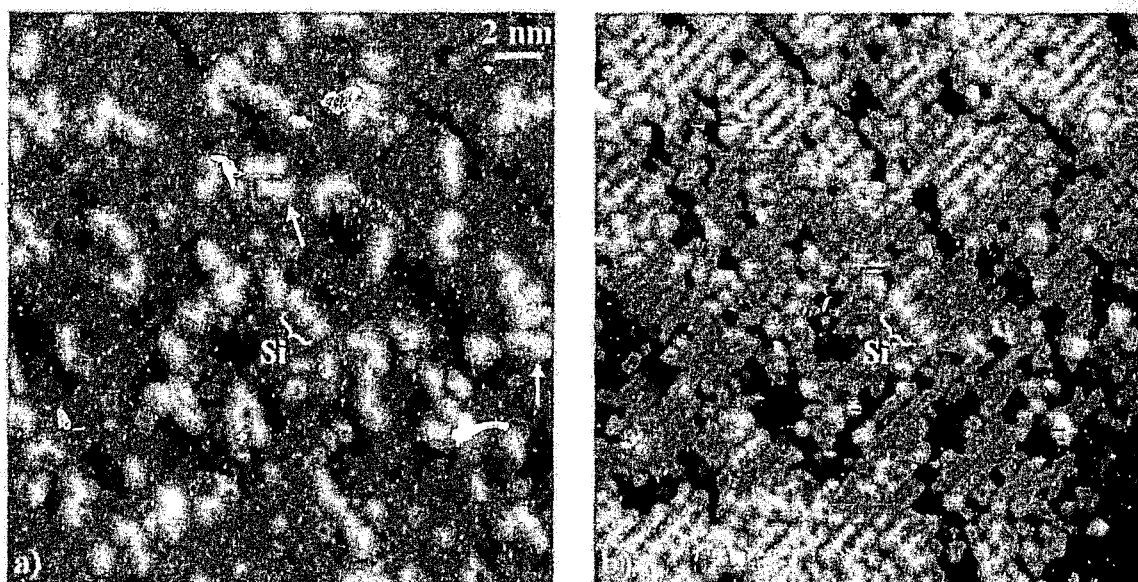


FIG. 4.5: Images STM d'une surface de Si(100) après déposition des oligomères 4TV en fonction du potentiel de la pointe. Le potentiel appliqué est de $-2.1V$ en (a) et $-1.3V$ en (b). Les molécules "floues" sont indiquées par des flèches. Trois dimères de silicium positionnés au dessus de la surface peuvent être observés au centre de chaque image.

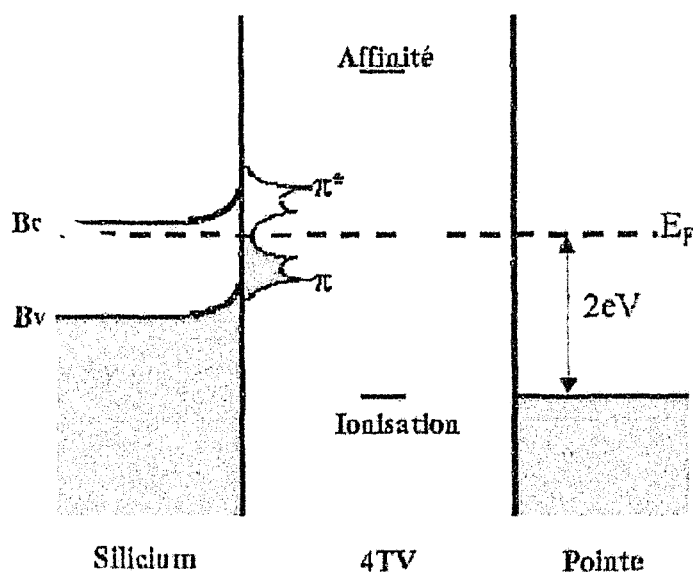


FIG. 4.6: Schéma des principaux niveaux d'énergie participant à l'effet tunnel dans la jonction silicium/molécule/viae/métal. B_c et B_v correspondent respectivement au sommet de bande de conduction et de valence. Le niveau de Fermi du semi-conducteur est dénoté par E_f .

4.1.5 Conclusions sur les propriétés de ces molécules

Des oligomères à base de thiénylènevinylène, atteignant pour les plus grands une taille approchant les 100 Å, ont été synthétisés. L'étude de leurs propriétés électroniques a montré que la saturation du gap était repoussée avec ce type de molécules beaucoup plus loin jusqu'à un nombre de cycles estimé à 16-20. Les nTVs dépassent jusqu'à présent tous les autres systèmes avec le plus faible gap optique mesuré pour un oligomère (1.93 eV pour le 16TV). Leur grande taille, leur stabilité et leurs propriétés électroniques intéressantes font de ces molécules de très sérieux candidats de fils moléculaires.

4.2 Structure électronique des thiénylènevinylènes.

4.2.1 Rappel des méthodes et hypothèses préalables.

Contrairement aux nombreux oligomères comme les oligothiophènes [19], les oligophénylènevinylènes [20] ou les oligoanilines [21], les propriétés électroniques des nTVs n'ont jamais été étudiées théoriquement. Nous présentons ici une analyse théorique de la dépendance des propriétés électroniques des nTVs en fonction de la longueur de la chaîne. Nous avons fait des calculs en LDA en utilisant la base double numérique (DNP) de DMOL. Tous les résultats LDA de ce chapitre sont basés sur la fonctionnelle de Vosko et al [22]. L'utilisation d'une autre fonctionnelle [23] ne donne que des différences minimales (2 meV pour le gap du thiophène). À cause de la taille de ces oligomères, nous avons réduit

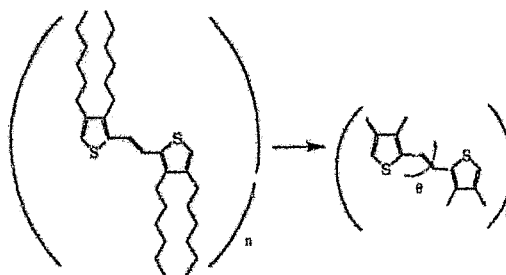


FIG. 4.7: Modification apportée au nTVs pour les calculs théoriques, seul un groupement méthyl a été conservé sur chaque chaîne d'alcane.

les chaînes hexyl en de simples groupes méthyl (Figure 4.7). Nous avons vérifié que cette approximation ne changeait ni la nature, ni les énergies des différents états autour du gap. Grâce à cette approximation, nous avons pu étudier l'octamère (8 cycles) en LDA. Pour le thiophène, le 2TV et le 3TV, une optimisation de la géométrie est effectuée en minimisant l'énergie totale en LDA en fonction des coordonnées atomiques. Nous avons obtenu que les conformations sont pratiquement planes (ce point est discuté un peu plus loin) et que la géométrie des différents groupements est identique. La géométrie des oligomères nTVs pour ($n > 3$) a été construite en répliquant la géométrie plane du motif initial. Enfin, avant d'aborder les principaux résultats, il faut se souvenir que les énergies de bande interdite à un électron calculées en LDA (donc, à cause de notre ajustement des paramètres aussi en liaisons fortes) sont généralement sous-estimées par rapport au gap optique expérimental. Il est nécessaire d'utiliser des techniques plus évoluées comme Hartree-Fock+Interaction de Configuration, TDDFT (Time Dependant DFT), GW+équation de Bethe-Salpeter pour obtenir une bonne estimation du gap optique. Pour s'affranchir de ces problèmes d'une manière simple en LDA, un décalage constant est généralement appliqué entre les états occupés et les états vides.

4.2.2 Structure électronique des nTVs

Le gap électronique des nTVs

Le gap calculé pour les différents oligomères en LDA et en liaisons fortes est représenté à la figure (4.8). Les deux méthodes donnent des valeurs très proches. Maintenant si nous comparons les gaps calculés avec les valeurs expérimentales, nous retrouvons bien que le gap optique est sous-estimé par les deux méthodes. En appliquant un décalage de 1.2 eV, nous obtenons un accord correct entre la théorie et l'expérience (de l'ordre de 0.2 eV). Une correction de 1.2 eV est une valeur raisonnable et comparable à d'autres travaux [24]. Au-delà de toute correction, les variations en fonction de la longueur de la chaîne, sont bien décrites par les deux méthodes. Le gap calculé en liaisons fortes est bien donné par la formule (4.1) incluant la correction de 1.2eV. La limite du gap donnée par cette formule est proche de la valeur expérimentale obtenue pour le 16 TV : 1.93eV. L'exposant obtenu (1.12) caractérise la délocalisation croissante suivant la longueur de la chaîne. Un exposant compris entre 1 et 2 est aussi obtenu dans les nanostructures de silicium [25].

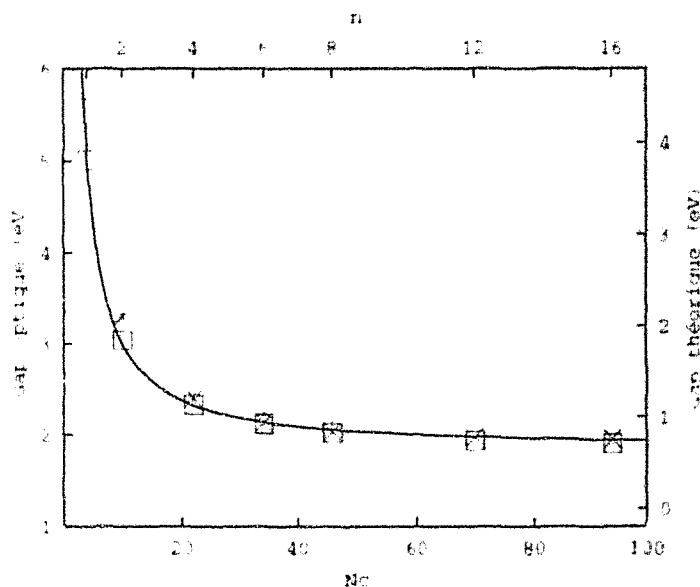


FIG. 4.8. Figure résumant les différents gaps. Le gap expérimental optique des nTVs est représenté par des (\times). Il est tracé en fonction du nombre de carbones sp^2 $N_c = 6n - 2$ où n est le nombre de cycles de thiophène. Les gaps LDA sont représentés par des (+) et liaisons fortes par des (\square). Les gaps calculés sont décalés de 1.2eV (échelle à droite) par rapport aux valeurs expérimentales (échelle à gauche). La ligne continue est un ajustement des gaps en liaisons fortes en utilisant la loi $1.85 + 14.96.N_c^{-1/2}$ en eV.

$$E_G^{TB} = 1.85 + \frac{14.96}{N_c^{1/2}} \text{ eV} \quad (4.1)$$

Les états électroniques

Les deux méthodes théoriques confirment le fait qu'expérimentalement le gap des oligomères décroît rapidement lorsque le nombre de cycles augmente. Cet effet est dû à la délocalisation progressive des états électroniques autour du gap. Les états HOMO et LUMO du 8TV sont représentés sur la figure (4.9). Nous remarquons que ce sont des états π délocalisés le long des carbones sp^2 formant la molécule. Au fur et à mesure que la taille augmente, les cycles se couplent, augmentant la délocalisation et réduisant le gap. Au bout d'un certain nombre la diminution du gap avec la délocalisation devient négligeable. Les énergies des états calculés en LDA proches du gap sont représentées sur la figure (4.10). Des résultats similaires sont obtenus en liaisons fortes. L'évolution des états HOMO et LUMO est symétrique, ce qui implique une délocalisation équivalente pour chaque état. Ce résultat montre qu'en principe ces molécules permettraient de conduire des trous ou des électrons à condition auparavant d'effectuer un dopage n ou p. Mais il faudrait étudier l'effet du dopage sur la conformation de la molécule.

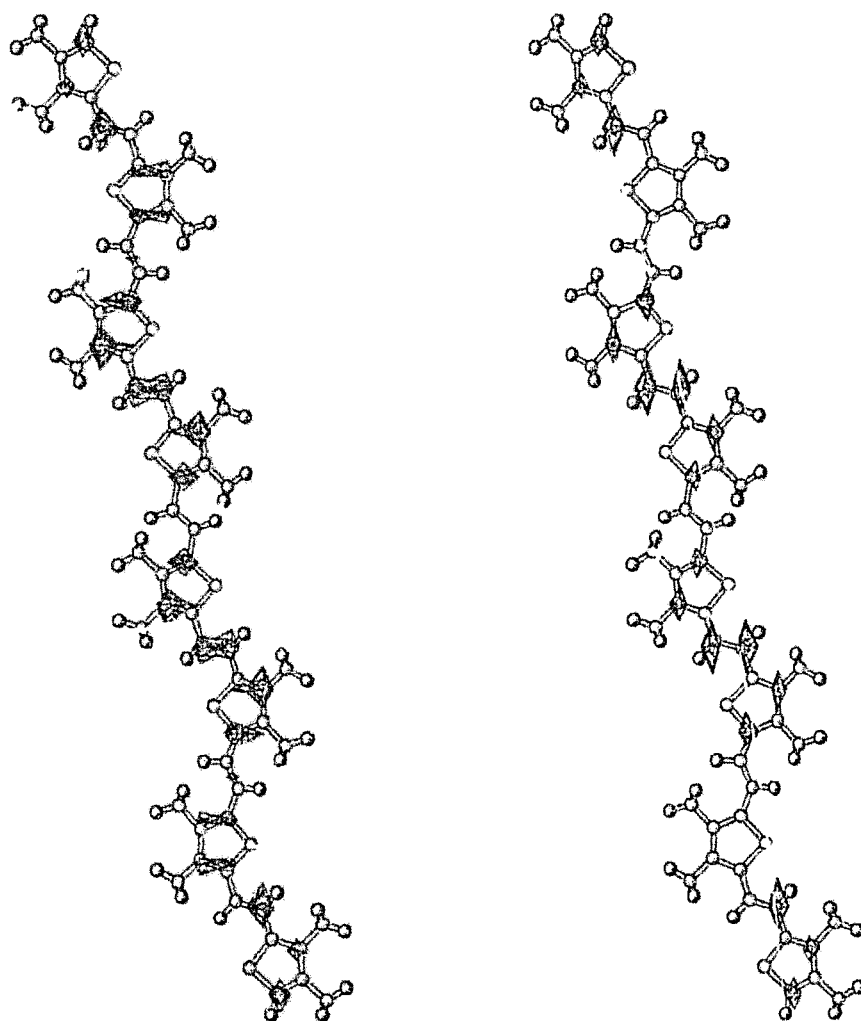


FIG. 4.9: Représentation des états HOMO, LUMO en LDA du 8TV. Nous observons la délocalisation des états le long de la molécule.

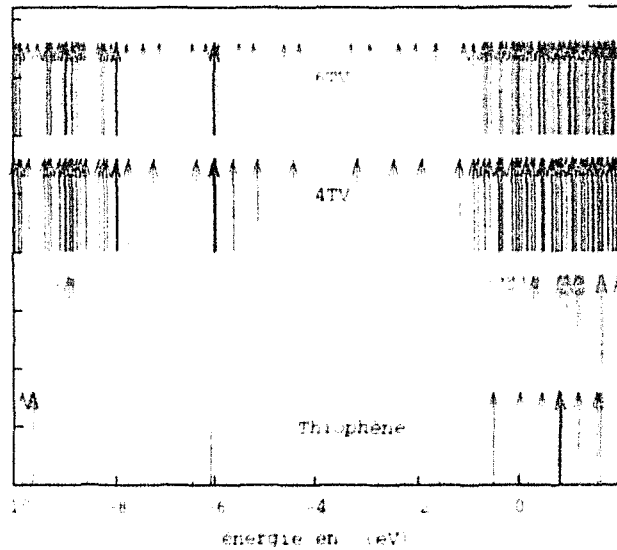


FIG. 4.10: Niveaux électroniques du thiophène au 6TV calculés en LDA. On observe une diminution du gap et l'apparition de nouveaux niveaux au fur et à mesure que la taille de la chaîne augmente.

4.2.3 Structure de bandes du polymère

Introduction de fonctions de Bloch

Il est intéressant de connaître la structure électronique en liaisons fortes du polymère réalisé avec le motif de base des n TVs. Le fait de rendre la chaîne périodique entraîne l'utilisation de fonctions d'ondes de Bloch Ψ_k comme base :

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikna} \phi_\alpha(r - r_n) \quad (4.2)$$

où a correspond à la longueur de la cellule élémentaire soit 11.38 \AA et k est un vecteur appartenant au réseau réciproque $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$. n indique le numéro de maille et α est une des orbitales de l'atome appartenant à maille.

Interprétation de la la structure de bandes

La structure de bandes de la chaîne polymère est représentée figure (4.11). Parmi toutes les bandes, les plus intéressantes à étudier correspondent à la dernière bande pleine (Bande de Valence) et la première vide (Bande de Conduction). Ce sont ces deux bandes d'états qui vont conditionner en majeure partie les propriétés de transport du polymère. On peut vérifier, en examinant les états propres associés à ces deux bandes, qu'elles correspondent à des états π et ont par conséquent, une large dispersion en énergie. Celle-ci est cohérente avec une grande délocalisation des états associés.

Une manière simple d'interpréter la structure de bandes du polymère autour du gap peut se faire dans l'approximation de la masse effective. Nous supposons une dispersion

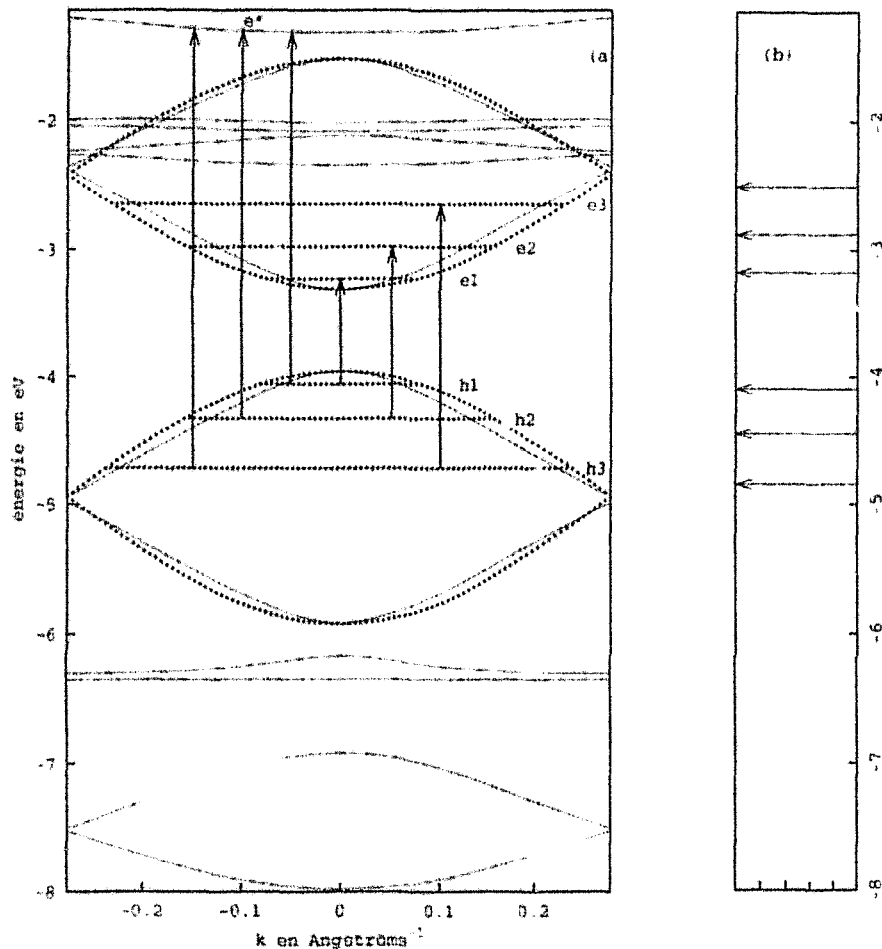


FIG. 4.11: Figure a) : structure de bandes du polymère infini calculée en liaisons fortes (les bandes de conduction ne sont pas décalées). Les courbes en pointillés correspondent à un ajustement des bandes de valence et de conduction par une loi en cosinus. Les niveaux d'électrons et de trous sont déduits pour le GTV à partir d'un simple modèle en bande s. Ces niveaux sont représentés en pointillé. Enfin, les flèches correspondent aux principales transitions optiques. Figure b) sont représentés les niveaux réels calculés en liaisons fortes pour le GTV. L'accord entre l'estimation et le calcul est bon.

parabolique des bandes en fonction du vecteur d'onde. Cette approximation est très utilisée pour interpréter de manière qualitative la structure de bandes de nombreux matériaux. Ici, elle peut être aussi utilisée dans le cas d'un polymère :

$$\begin{cases} E_c(k) = E_c^0 + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} k^2 \\ E_v(k) = E_v^0 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} k^2 \end{cases} \quad (4.3)$$

où E_c^0 et E_v^0 sont les sommets de bande de conduction et de valence. m_e^* et m_h^* correspondent eux, respectivement à la masse effective associée à l'électron et au trou. L'ajustement de ces quatre paramètres permet de reproduire le comportement des deux bandes (Figure 4.12). Les deux masses effectives sont obtenues à l'aide de la courbure de bande pour k proche de zéro à l'aide de l'équation suivante :

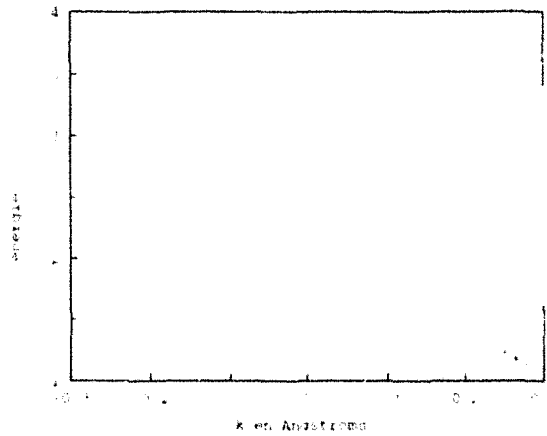


FIG. 4.12: Ajustement des bandes de valence et de conduction (+) à l'aide d'un modèle de masse effective (trait plein)

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / d^2 k} \quad (4.4)$$

Nous aboutissons à une masse effective d'électron qui vaut $m_e^* = 0.123m$ et pour le trou de $m_h^* = 0.120m$. Ces valeurs de masse effective sont comparables à celles obtenues sur d'autres fils moléculaires [26]. L'ajustement réalisé n'est cependant valable que pour des valeurs de k faibles.

Une autre façon d'interpréter cette structure peut venir d'un simple modèle en liaisons fortes. En effet, il est possible d'ajuster les deux bandes de valence et de conduction à l'aide de deux fonctions à base de cosinus (Figure 4.11) :

$$\begin{cases} E_v(k) = -2.42 \pm 0.89 \cos(\frac{ka}{2}) \\ E_c(k) = -4.94 \pm 0.98 \cos(\frac{ka}{2}) \end{cases} \text{ avec } k \in [-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}] \quad (4.5)$$

L'ajustement réalisé est meilleur qu'en masse effective. De plus, il est possible de donner une signification physique à ces deux équations. En effet, avec une bonne approximation, chaque état propre d'un thiophène n'interagit qu'avec l'état correspondant des thiophènes voisins. Ce qui donne en liaisons fortes, une dispersion en énergie équivalente à celle obtenue pour la bande s d'un modèle de chaîne linéaire. Le paramètre de maille de la chaîne linéaire a une taille égale à la moitié de la taille de la cellule élémentaire et amène un repliement de bandes. Le fait que l'on puisse ajuster ces quatre bandes avec un modèle de chaîne linéaire infinie est très important car on va pouvoir en effet en déduire une estimation des niveaux des oligomères à partir des deux bandes du polymère. En effet, si on suppose que la bande de conduction et de valence sont indépendantes, nous pouvons utiliser les niveaux d'énergie quantifiés et les fonction d'ondes normalisées correspondant à une chaîne finie de N sites. Ceux-ci sont donnés par [27, 28]

$$E_{at} + 2\beta \cos(\frac{p\pi}{N+1}) \quad 1 \leq p \leq N \quad (4.6)$$

$$\Psi_p = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{np\pi}{N+1}\right) |n\rangle \quad (4.7)$$

où β est le paramètre d'interaction entre deux sites voisins de la chaîne linéaire.

Ces solutions peuvent être appliquées à notre cas précis pour déterminer les niveaux de l'oligomère à partir des paramètres ajustés du polymère. Nous obtenons les états d'électrons $E(e_p)$ et de trous $E(t_p)$ donnés par :

$$\begin{cases} E(e_p) = -2.42 - 0.89 \cos\left(\frac{p\pi}{N+1}\right) \\ E(t_p) = -4.94 + 0.98 \cos\left(\frac{p\pi}{N+1}\right) \end{cases} \quad (4.8)$$

Certains de ces niveaux sont représentés sur la figure (4.11 a) ($p=1,2,3$) pour l'oligomère 6TV calculé avec les équations (4.8). Ils sont en accord avec ceux issus du calcul direct en liaisons fortes (figure 4.11 b). L'accord est très bon même si de nombreux effets ont été négligés dans ce modèle, comme le couplage entre les bandes. Ils proviennent en réalité d'une seule bande pour les trois états p_z . Ce modèle simple nous permettra de mieux appréhender les propriétés optiques de ces molécules.

4.2.4 Spectre optique théorique de ces molécules

Expression du coefficient d'absorption optique

La structure électronique étant établie par deux méthodes différentes, nous pouvons commencer l'étude des propriétés optiques de ces molécules et notamment l'absorption optique. Pour cela, nous allons d'abord exprimer l'expression du coefficient d'absorption optique dans le cas général. Nous considérons un rayonnement électromagnétique de faible amplitude de pulsation ω et de vecteur d'onde \vec{q} définie par le potentiel vecteur :

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i(\omega t - \vec{q}\vec{r})} \quad (4.9)$$

Ce rayonnement agit sur les électrons de la molécule. Les transitions assistées par phonons ne sont pas considérées ici. La probabilité pour que l'électron passe d'un état initial Ψ_i à un état final Ψ_f est donnée par la règle d'or de FERMI [25] :

$$W_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | \frac{\hbar e}{2mc} \vec{A}_0 e^{i\vec{q}\vec{r}} \nabla | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - |E_f - E_i|) \quad (4.10)$$

Dans l'approximation dipolaire, $e^{i\vec{q}\vec{r}}$ est remplacé par 1 car l'onde électromagnétique est supposée avoir une grande longueur d'onde par rapport à l'extension des fonctions d'onde. On peut en déduire le coefficient d'absorption optique α qui est proportionnel au rapport entre l'énergie E absorbée par volume unitaire dans l'unité de temps et le flux incident ϕ :

$$\alpha(\hbar\omega) \approx \frac{E_f}{\phi} \times \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c A_0^2 \omega} \sum_{i,j} |\langle \Psi_j | \Omega_0 | \Psi_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E_j - E_i)) \quad (4.11)$$

où Ω_0 est la matrice de couplage optique et vaut : $\vec{A}_0 \cdot \vec{p}$. Le calcul des termes de cette matrice Ω_0 est réalisé en approximant les orbitales atomiques par des gaussiennes. Cet aspect est détaillé dans les références [25, 29].

Interprétation des spectres d'absorption optique

Le coefficient d'absorption établi, nous pouvons nous intéresser aux valeurs prises par ce coefficient pour les nTVs. La figure (4.13) montre que les transitions calculées sont en bon accord avec les spectres expérimentaux. En particulier nous arrivons à expliquer l'origine des deux bandes larges observées. Cependant, pour les plus grands oligomères, l'énergie de la bande supérieure est un peu sous-estimée par les liaisons fortes. Il faut noter que la correction de 1.2 eV au paragraphe précédent est incorporée. Chaque bande est composée de plusieurs transitions qui augmentent lorsque le nombre de cycles dans l'oligomère croît. Les transitions les plus intenses dans le cas de l'oligomère 6TV (identifiées par des labels, peuvent être facilement interprétées par le modèle de chaîne finie à une dimension. En effet, on remarque que la première bande n'est composée que des transitions de $E(t_p) \rightarrow E(e_p)$. Les transitions $E(t_p) \rightarrow E(e_m)$ où $p \neq m$ ne sont pas visibles sur la figure (4.13) parce qu'elles sont pratiquement interdites. En effet, les fonctions d'ondes correspondant à ces états propres sont données par :

$$\begin{aligned} |\psi_t^i\rangle &= \sum_{l=1,n} a_l^t |\phi_l^t\rangle \\ |\psi_e^m\rangle &= \sum_{l=1,n} a_l^m |\phi_l^e\rangle \end{aligned} \quad (4.12)$$

où i correspond à l'indice du groupe thiénylènevinylène, $|\phi_l^t\rangle$ et $|\phi_l^e\rangle$ sont les orbitales moléculaires du site l correspondant respectivement à la bande de valence (t) et à la bande de conduction (e). Il est important de souligner que les coefficients (a_l^p ou a_l^m) ne dépendent pas de la bande (e) ou (t) parce que dans le cas d'une chaîne linéaire à couplage constant, les vecteurs propres ne dépendent pas de l'amplitude du couplage (4.7). Pour caractériser la transition $E(t_p) \rightarrow E(e_m)$, nous devons écrire l'élément de la matrice de couplage optique :

$$\langle \psi_p^t | \Omega_0 | \psi_m^e \rangle = \sum_{i,j=1,n} a_j^{p*} a_i^m \langle \phi_j^t | \Omega_0 | \phi_i^e \rangle \quad (4.13)$$

La principale contribution de l'équation (4.13) vient des éléments de matrice entre les orbitales $|\phi_i^t\rangle$ et $|\phi_j^e\rangle$ localisés sur le même site c'est à dire $i = j$. En utilisant le fait que $A = \langle \phi_i^t | \Omega_0 | \phi_j^e \rangle$ est indépendant du site par symétrie de translation, on obtient que :

$$\langle \psi_p^t | \Omega_0 | \psi_m^e \rangle \approx A \sum_{i=1,n} a_i^{p*} a_i^m = A \delta_{p,m} \quad (4.14)$$

où $\delta_{p,m} = 1$ si $p = m$, sinon 0. La dernière égalité (4.14) qui résulte du fait que les

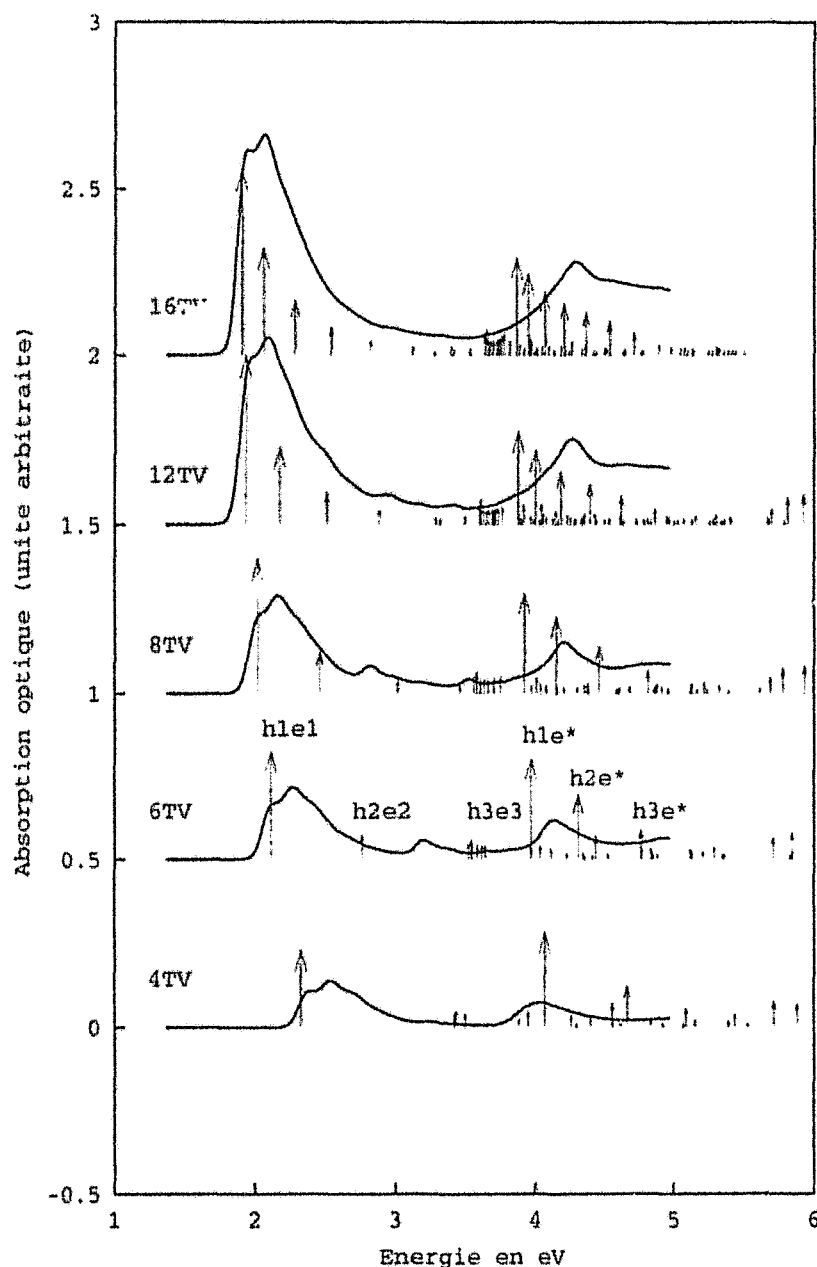


FIG. 4.13: En traits pleins sont représentés les différents spectres d'absorption expérimentaux des oligomères nTV s dans CH_2Cl_2 . Les transitions optiques théoriques calculées en liaisons fortes sont représentées par des flèches. La hauteur de chaque flèche est proportionnelle à l'amplitude de la transition. Au niveau du 6TV, des indices permettent de représenter les transitions principales afin de faire le lien avec la structure de bande de l'oligomère infini.

vecteurs propres sont orthonormés entre eux explique la règle de sélection $p = m$. Une conclusion équivalente peut être obtenue dans l'approximation de la masse effective [30]. Des analogies existent donc pour ce système avec les règles de transitions optiques dans des hétérojonctions à base de semiconducteurs [30].

Nous avons jusqu'à présent décrit la première bande de transition. La seconde bande est associée à des transitions à partir d'états (t_p) vers les états e^* (Figures 4.13 et 4.11). Ces états e^* sont composés d'orbitales σ et π sur chaque groupe de thiophène. Ces états, un peu plus haut en énergie, ont une énergie constante ce qui signifie qu'ils sont très peu couplés entre cycles voisins. Au niveau du polymère, ils donnent lieu à une bande quasi-plate. Nous sommes arrivés aux limites de la comparaison entre la théorie et les spectres expérimentaux parce que les transitions ne peuvent pas être identifiées dans le spectre expérimental. L'élargissement des pics observés peut être dû à un couplage des électrons avec les modes de phonons de la molécule. D'autres sources d'élargissement peuvent aussi provenir de l'interaction de la molécule avec le solvant ou du désordre rotationnel.

4.2.5 Discussion de l'influence du désordre rotationnel

Il reste à étudier l'influence du désordre rotationnel sur les propriétés électroniques. Nous avons calculé la structure électronique du 2TV lorsque l'on tournait l'un des groupes thiophène de la molécule par rapport à l'autre. L'angle de torsion est défini sur la figure (4.7), l'angle zéro correspondant à la conformation plane. L'optimisation de la géométrie du 2TV en LDA a donné une conformation quasi-plane. La variation de l'énergie totale en fonction de l'angle θ est seulement de quelques meV pour les angles faibles comme le montre la figure (4.14). L'accroissement de l'énergie totale est de 330 meV à 90° mais seulement de 46 meV à 30° . Une détermination précise de l'angle de torsion est clairement aux limites de la méthode. Malgré cette incertitude nos calculs montrent qu'une conformation plane est favorable puisqu'elle autorise une délocalisation maximale des états de conduction et de valence.

Il est intéressant de comparer les nTVs avec les résultats obtenus sur d'autres oligomères. Dans le cas du bithiophène, un angle de 30° est obtenu par des calculs ab-initio [31] et 26° avec une méthode semi-empirique (AM1) [19]. Des angles importants de torsion ont été prédits pour trois bases de la polyaniline : léocomeraldine, émeraldine, et la pernigraniline [21]. Une conformation plane a été prise pour des calculs sur des oligophénylènevinylènes en accord avec des expériences de fluorescence sur le stilbène [32] mais en désaccord avec de la diffraction d'électrons qui donnent un angle de 30° [33]. A la température ambiante, les fluctuations thermiques vont induire des variations de l'angle de la conformation de l'ordre de 20° . De plus, la géométrie de la molécule va être profondément influencée par les interactions de la molécule avec son environnement. Par exemple, une conformation plus plane est généralement favorisée à l'état solide à cause des effets d'encombrement stérique [34]. Les variations du gap calculées en LDA et en liaisons fortes sont représentées sur la figure (4.14). Une augmentation du gap en fonction de l'angle de torsion est obtenue pour les deux méthodes avec cependant des variations prédites en liaisons fortes plus faibles qu'en LDA. Cet effet était attendu puisque le couplage entre les

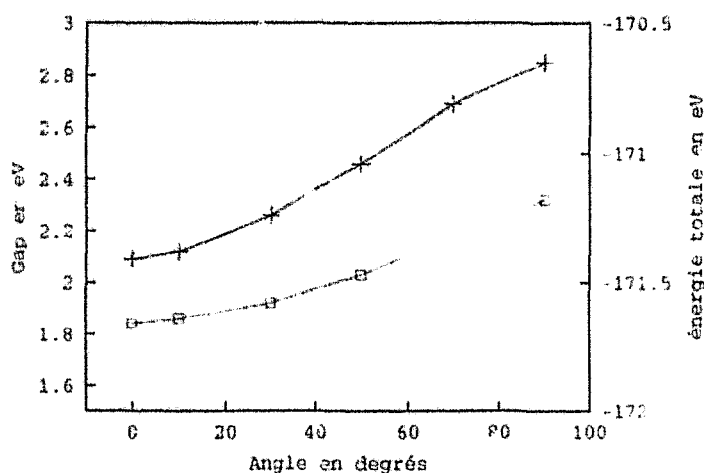


FIG. 4.14: Variation du gap optique et de l'énergie totale de la conformation pour le 2TV en fonction de l'angle θ de torsion. Les deux courbes supérieures concernent les variations du gap en liaisons fortes (\square) et en LDA (+) associées avec l'échelle de gauche. La courbe inférieure est l'énergie totale associée avec l'échelle de droite.

groupements thiophène diminue. Une évolution similaire a été obtenue pour le biphenyl, le bipyrrrole, et le bithiophène [35]. Finalement nous pouvons conclure que pour les nTVs l'influence de l'angle de torsion sur les propriétés optiques est faible et qu'une torsion de 30° n'entraîne qu'une faible augmentation du gap de l'ordre de 0.2 eV.

4.2.6 Interprétation des mesures électrochimiques

Jusqu'à présent, nous n'avons pas étudié les effets électrostatiques induits par l'ajout d'une charge supplémentaire sur les nTVs. Les potentiels d'ionisation I et l'affinité A des différentes molécules ont donc été calculés en LDA en calculant l'énergie totale pour les états de charge +1, 0, -1 de la molécule libre. Ceux-ci sont définis à l'aide des différences d'énergie totale de la molécule chargée :

$$\begin{cases} I = E[0] - E[+1] \\ A = E[-1] - E[0] \end{cases} \quad (4.15)$$

où E est l'énergie totale de la molécule en fonction de son état de charge. Nous définissons le gap de quasi-particules E_{qp} comme la différence entre l'affinité et l'ionisation :

$$E_{qp} = |A - I| \quad (4.16)$$

Ce gap de quasi-particules peut être relié au gap à une particule E_G que nous avons calculé jusqu'à présent à l'aide de l'équation :

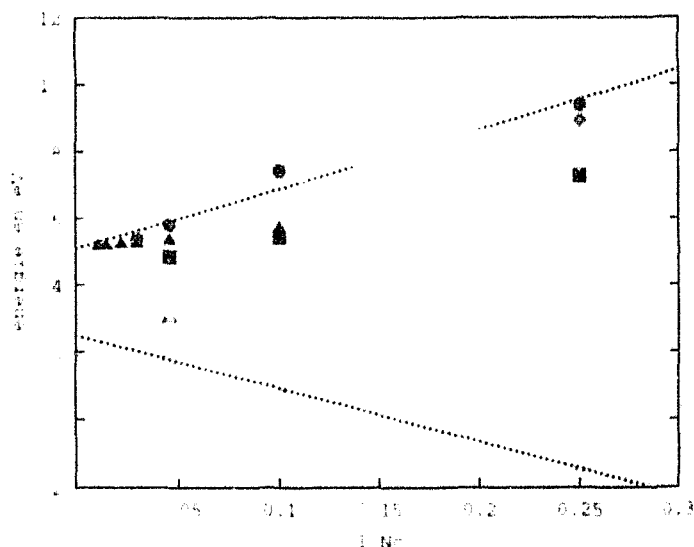


FIG. 4.15. Nous avons représenté les valeurs d'ionisation par des symboles pleins et les valeurs d'affinité par les mêmes symboles mais vides. L'affinité et l'ionisation des nTVs calculées en LDA dans le vide en fonction de N_c (nombre de carbone sp^2 dans la molécule) sont données par \circ ; ces mêmes quantités ont été calculées dans un solvant (Δ). Les mesures de potentiel de réduction et d'oxydation (\square). L'ionisation du thiophène en phase gazeuse est reporté (\diamond). Les lignes en pointillé correspondent à l'ajustement par une loi linéaire des énergies d'ionisation et d'affinité théorique en fonction de $\frac{1}{N_c}$.

$$A - I = E_G + U_0 \quad (4.17)$$

où U_0 est l'énergie de COULOMB. Cette énergie provient en grande partie de la perturbation engendrée sur le nuage électronique par une charge supplémentaire. Nous avons reporté l'affinité et l'ionisation des nTVs sur la figure (4.15). En retranchant la valeur du gap à une particule que nous avons calculé précédemment, il est possible d'obtenir la valeur de U_0 en fonction de la taille de la molécule. L'énergie coulombienne U_0 est très importante sur de petites molécules (4.6 eV pour le thiophène), diminue (2.13 eV pour le 6TV) et commence à devenir négligeable sur les molécules avoisinant les 10 nm comme le 16TV. Pour les molécules plus grande, la différence entre l'affinité et l'ionisation devient très proche de la largeur du gap à un électron.

L'ionisation et l'affinité théoriques sont approximativement des fonctions inversement proportionnelles du nombre N_c de carbone sp^2 dans la molécule (Figure 4.15). Dans le cas du thiophène, l'accord entre la valeur théorique de l'ionisation obtenue (9.4 eV) et la valeur expérimentale en phase gazeuse (8.95) est bon [36]. Pour les nTVs nous ne disposons pas de ces valeurs mais des valeurs de potentiel d'oxydation et de réduction en phase liquide. Nous les avons comparées avec les valeurs de potentiel de réduction et d'oxydation décrits au début du chapitre. Comme ces valeurs sont données en fonction du potentiel de référence de l'électrode Ag/AgCl, nous avons suivi une démarche largement adoptée dans la littérature [35, 37] à savoir que la valeur zéro, par rapport au couple Ag/AgCl, correspond à 4.7eV par rapport au vide. Si nous étudions la variation des valeurs

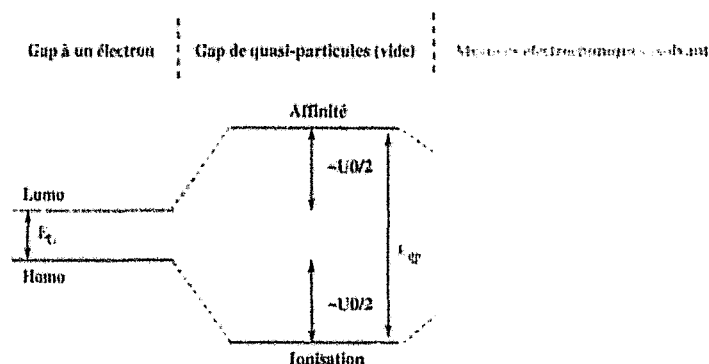


FIG. 4.16: Schéma en énergie représentant les relations entre les niveaux à un électron et les niveaux de quasi-particules.

expérimentales en fonction de $1/N_c$, ceux-ci ont une dépendance plus faible et la valeur du gap électrochimique est beaucoup plus petite que la valeur théorique. Nous attribuons ces différences aux effets de solvatation induits par le solvant CH_2Cl_2 .

Pour le vérifier nous avons fait des calculs en LDA en incluant une modélisation de l'écrantage réalisé par le solvant avec COSMO (Continuum Solvation Model). COSMO est un modèle de solvatation dans lequel la molécule forme une cavité entourée par un diélectrique continu de permittivité ϵ qui représente le solvant [38-40]. La figure (4.15) montre que la théorie et l'expérience sont en très bon accord lorsque les effets de solvatation sont inclus et que l'énergie coulombienne est en grande partie écrantée (réduite) par les interactions avec le solvant.

La figure (4.16) résume les différences qui peuvent exister entre les valeurs de largeur de bande interdite en fonction des expériences et du milieu dans lequel se trouve la molécule.

4.3 Transport électronique au sein de ces fils moléculaires.

Bien que les mesures de caractéristiques électriques n'existent pas pour l'instant, il est intéressant de poursuivre l'étude sur ces molécules en calculant les caractéristiques I-V de chaque oligomère nTVs isolé entre des électrodes métalliques. Le calcul permettra de valider partiellement le modèle de transport adopté sur des systèmes simples et de comparer les résultats obtenus à d'autres travaux portant sur des fils moléculaires.

4.3.1 Description de la jonction

Nous avons choisi des électrodes en aluminium métalliques parfaitement planes. Les molécules nTVs avec une conformation plane sont placées de manière parfaitement symétrique par rapport aux deux électrodes (Figure 4.17). La distance entre les électrodes d'aluminium et le premier atome de carbone de chaque oligomère est de 3.2 Å, distance compatible avec notre hypothèse de départ, à savoir que les molécules étaient physisorbées sur les électrodes. Nous avons supposé que la molécule n'est couplée qu'avec les deux atomes les plus proches afin de limiter la taille de la fonction de GREEN utilisée ainsi que le temps de calcul. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les termes de couplage diminuent rapidement. Les fonctions de GREEN de surface à droite et à gauche ont été calculées en liaisons fortes avec la technique de décimation. La densité d'état de surface de l'aluminium est représentée à la figure (4.18), elle n'est constituée que d'états *s* et *p* au voisinage du niveau de Fermi qui lui est situé à -4.2eV. La densité d'état *s* étant très faible par rapport à la densité d'état *p*, les couplages entre la molécule et la surface vont se faire par les intermédiaires des états *p* de la surface d'aluminium. On retrouve une densité d'états quasi parabolique avec un bon accord avec la LDA (cf Annexe B).

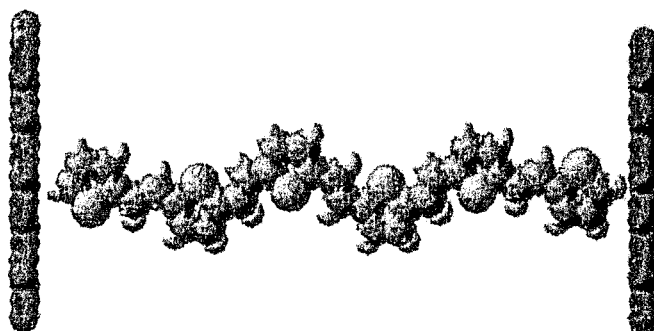


FIG. 4.17 Géométrie de la jonction idéale aluminium/nTVs/aluminium. L'oligomère entre les deux électrodes est le 6TV

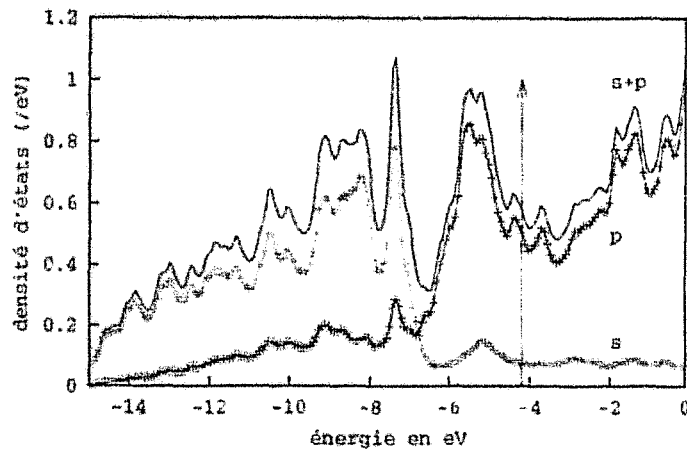


FIG. 4.18: Densité d'états de surface (100) d'aluminium calculée en liaisons fortes. La flèche donne la position du niveau de Fermi de l'aluminium.

4.3.2 Quelques rappels sur le courant...

Nous cherchons à calculer le courant élastique dans une jonction Al/nTVs/Al à l'aide de la formule de LANDAUER (4.18) :

$$J = \frac{2e}{h} \int d\epsilon [f_G - f_D] \text{tr} \{ G^a \Gamma^D G^r \Gamma^G \} \quad (4.18)$$

Nous allons maintenant détailler deux aspects que nous n'avions pas pu traiter au second chapitre à savoir la description des coefficients de couplage Γ^D et Γ^G et la prise en compte de la perturbation engendrée par la charge transmise sur la structure électronique de la molécule.

4.3.3 Les termes de couplage

La forme des matrices de couplage entre la molécule et l'électrode de gauche (Γ^G) est donnée par l'équation :

$$\Gamma_{n,m}^G = 2\pi \sum_{\alpha \in G} g_{\alpha}(E) V_{\alpha,n}^G(E) V_{\alpha,m}^{G*}(E) \quad (4.19)$$

Nous cherchons maintenant à calculer l'élément de couplage ($\langle i | V^G | j \rangle$) qui existe entre une orbitale atomique $|j\rangle$ appartenant à la molécule et une orbitale des électrodes $|i\rangle$. Les termes de couplage sont calculés en utilisant des lois empiriques. Ici, comme nous étudions le cas de molécules physisorbées, l'interaction entre les atomes de la molécule et ceux de la surface est faible. Les paramètres de liaisons fortes doivent être adaptés [41]. La démarche adoptée est analogue à celle de CHEN [42, 43] (microscopie STM). CHEN a montré qu'il était possible de déterminer les termes de la matrice de couplage à partir d'une règle de dérivation des fonctions d'onde dans la région intermédiaire.

Matrice de couplage de CHEN			
V_{Ij}	Valeur	Etat	Fonction d'onde
$V_{s,j}$	$A\Psi_{1j}$	Ψ_{1s}	$C \frac{1}{k\rho} e^{-k\rho}$
$V_{p_z,j}$	$A \frac{\delta\Psi_{1j}}{\delta z}$	Ψ_{1p_z}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{1}{k\rho^2} \right] e^{-k\rho} \cos \theta$
$V_{p_x,j}$	$A \frac{\delta\Psi_{1j}}{\delta x}$	Ψ_{1p_x}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{1}{k\rho^2} \right] e^{-k\rho} \sin \theta \cos \phi$
$V_{p_y,j}$	$A \frac{\delta\Psi_{1j}}{\delta y}$	Ψ_{1p_y}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{1}{k\rho^2} \right] e^{-k\rho} \sin \theta \sin \phi$

$$\text{avec } A = C \frac{2\pi\hbar^2}{km} \quad (4.20)$$

où l'indice j désigne les orbitales $j = s, p_x, p_y, p_z$ et k est défini par l'approximation WKB.

Par exemple, si nous considérons l'élément de couplage entre une orbitale s et une orbitale p_z de la molécule, nous obtenons à l'aide du tableau $V_{s,p_z} = A\Psi_{1z}$. Cette expression se développe en utilisant l'expression de la fonction d'onde Ψ_{1z} donnée par le tableau :

$$V_{s,p_z} = C \frac{2\pi\hbar^2}{km} \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{1}{k\rho^2} \right] e^{-k\rho} \cos \theta \quad (4.21)$$

Il faut noter que ces termes sont connus à une constante près C . Pour déterminer cette constante, une technique simple est appliquée : quand la distance diminue entre les deux atomes telle qu'une liaison chimique est formée, alors on doit retrouver les paramètres de liaisons fortes décrivant l'interaction entre les différentes orbitales. La constante C est donc déterminée de manière à satisfaire cette dernière condition.

Pour illustrer les valeurs obtenues pour ces paramètres, nous avons tracé ces derniers pour un atome des électrodes métalliques couplé à un autre atome de la molécule. Lorsque nous faisons varier la distance entre les deux atomes ρ , nous observons bien une décroissance exponentielle des potentiels de couplage (Figure 4.19 a). A des distances compatibles avec des molécules physisorbées ($\rho \sim 3 \text{ \AA}$), les potentiels de couplage ont des valeurs maximales d'une centaine de meV. Sur la seconde figure (Figure 4.19 b), nous avons tracé leurs variations en fonction de l'énergie du niveau moléculaire E associé au couplage. Nous observons une légère augmentation des coefficients de couplage au fur et à mesure que la barrière décroît, compatible avec l'approximation WKB ($k = \sqrt{\frac{2m(E - E_F)}{\hbar}}$).

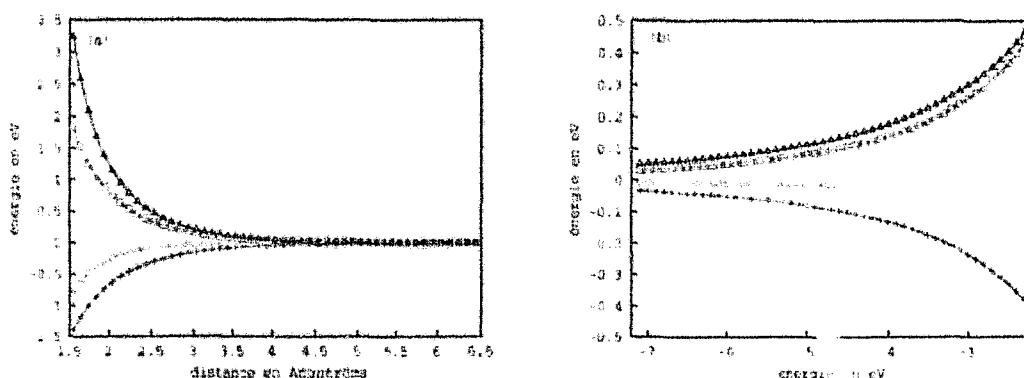


FIG. 4.19: Variation des termes de couplage (V_{asa} (+), V_{spa} (\square), V_{ppa} (Δ), V_{ppn} (\circ)) suivant la loi de CHEN. La figure a) représente leurs variations en fonction de la distance entre les deux atomes. La figure b) représente les variations en fonction de l'énergie de barrière (la référence étant prise au niveau de FERMI de l'aluminium).

4.3.4 Perturbation de la structure électronique due à la charge transmise

Nous avons montré au second chapitre l'importance de bien positionner les niveaux moléculaires par rapport au niveau de FERMI des électrodes dans une jonction moléculaire. En effet, la position du pic de résonance au niveau de la caractéristique électrique dépend directement de la position du niveau moléculaire. Ainsi nous avons pris en compte l'énergie coulombienne introduite par la charge supplémentaire (correspondant à la charge transmise) et l'écrantage réalisé de cette énergie par les électrodes métalliques.

Gap de pseudo-particules

Nous nous trouvons dans le cas où les potentiels de couplage sont fortement inférieur au potentiel coulombien. Comme nous avons montré que l'ajout d'une charge supplémentaire perturbe fortement la structure électronique de la molécule et provoque une augmentation du gap. Nous devons donc considérer le gap de quasi-particules lorsque l'on calcule la caractéristique électrique de la molécule et non pas le gap à un électron. La démarche adoptée pour prendre en compte de manière simple ce phénomène est la suivante : les niveaux à un électron obtenus en liaisons fortes à potentiel nul sont décalés de telle manière que les positions du HOMO et du LUMO correspondent respectivement à l'énergie d'ionisation et à l'affinité calculée en LDA.

Ecrantage par l'intermédiaire du potentiel image

La charge électronique supplémentaire présente sur la molécule va entraîner une réponse des électrons dans le métal. La description de ce phénomène se fait à l'aide de la méthode des charges images. Dans le cas d'une charge entre deux plans métalliques parallèles, l'énergie potentielle en un point z s'écrit [44,45] :

*Quelques rappels
sur le potentiel
image*

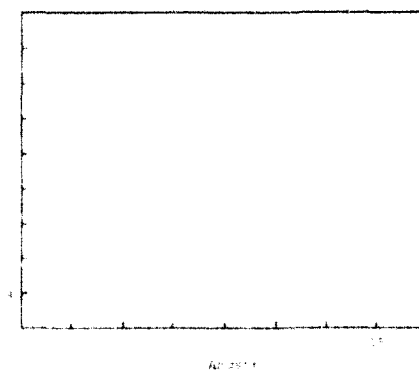


FIG. 4.20. Représentation du potentiel image vu par une charge se déplaçant suivant le long de axe principal d'un oligomère BTM placé entre deux électrodes métalliques d'aluminium se trouvant à -20 \AA et à $+20 \text{ \AA}$

$$U_{image}(z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{e^2}{4z} - \frac{e^2}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{nL}{n^2L^2 - z^2} - \frac{1}{nL} \right) \right] \quad (4.22)$$

où l'origine est prise au niveau de la première électrode métallique et L est la position de la seconde électrode. Nous avons représenté au niveau de la figure (4.20) le potentiel image entre deux électrodes métalliques séparées de 30 \AA .

*Influence sur
l'affinité et
l'ionisation*

Ce potentiel image va avoir une influence importante sur les énergies d'affinité et d'ionisation considérées pour le transport. Au premier ordre en perturbation, la self-énergie correspondant à cet effet vaut pour l'électron Σ_e et le trou Σ_t supplémentaire :

$$\Sigma_e = \frac{\langle \Psi_{Lumo} | U_{image}(z) | \Psi_{Lumo} \rangle}{2}$$

$$\Sigma_t = \frac{\langle \Psi_{Homo} | U_{image}(z) | \Psi_{Homo} \rangle}{2}$$

et l'affinité \tilde{A} et l'ionisation \tilde{I} en présence du potentiel image deviennent en prenant A et I positifs :

$$\tilde{A} = A + \Sigma_e \quad (4.25)$$

$$\tilde{I} = I - \Sigma_t \quad (4.26)$$

Par exemple, dans le cas de la molécule BTM entre les deux électrodes d'aluminium, nous obtenons des valeurs de self-énergie pour l'électron $\Sigma_e = 0.50eV$ et pour le trou $\Sigma_t = 0.52eV$. Globalement, le gap de pseudo-particules pour le BTM diminue passant de 3.16 eV à une valeur de 2.14 eV en tenant compte des électrodes métalliques. Nous voyons que ces dernières ont une grande importance diminuant fortement l'énergie électrostatique

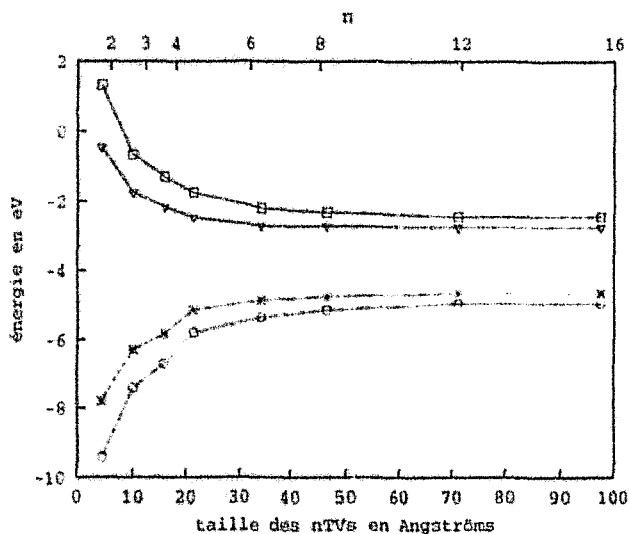


FIG. 4.21: Représentation de l'influence du potentiel image sur l'ionisation et l'affinité des différents oligomères nTVs. L'affinité est représentée par des (□) alors que la prise en compte du potentiel image donne la courbe avec des (▽). L'ionisation est représentée avec des (○) et celle incluant le potentiel image par des (*).

due au confinement. Les électrodes métalliques jouent finalement un rôle équivalent au solvant en électrochimie en écrantant une partie de l'interaction coulombienne. La figure (4.21) résume l'influence du potentiel image sur les niveaux d'ionisation. Il faut souligner que cette influence est grande sur de très petites molécules comme le thiophène ou le 2TV. Par contre, elle diminue fortement pour aboutir à une correction faible pour les grands oligomères comme le 12TV et le 16TV. Le positionnement final des niveaux électroniques HOMO et LUMO du 6TV est représenté sur la figure (4.22).

4.3.5 Variation des niveaux sous champ électrique

Afin de pouvoir calculer la caractéristique I-V des différents oligomères, il faut calculer leur structure électronique en liaisons fortes pour chaque point de la caractéristique I-V. Nous avons fait ce calcul pour le 6TV et le résultat est représenté à la figure (4.22). Nous avons représenté dans chaque cas les variations des deux premiers niveaux vides (LUMO et LUMO+1) et les deux derniers pleins (HOMO et HOMO-1). Nous observons que les variations des niveaux sont globalement linéaires avec une pente (η) égale à $\eta = \frac{1}{2}$ pour les 4 états. Cette pente est une conséquence de la délocalisation de ces états sur l'ensemble de la molécule au niveau des cycles thiophène et de la symétrie de l'ensemble de la jonction. Cette pente a aussi été obtenue par un calcul autocohérent pour les différents nTVs avec $n \leq 6$. Bien sûr, si nous disymétrisons la jonction en insérant du vide d'un côté ou d'un autre des électrodes, nous obtenons alors une pente $\eta \neq \frac{1}{2}$. Ce résultat semble en tout cas être général pour les fils moléculaires puisque nous avons déjà obtenu cette même pente pour le tétracène. Nous avons d'ailleurs utilisé ce résultat pour les grands oligomères où un calcul autocohérent pour chaque potentiel demande beaucoup de temps. Ainsi nous avons supposé dans le cas du 12TV, que les niveaux électroniques ϵ_i étaient aussi donnés par l'équation suivante :

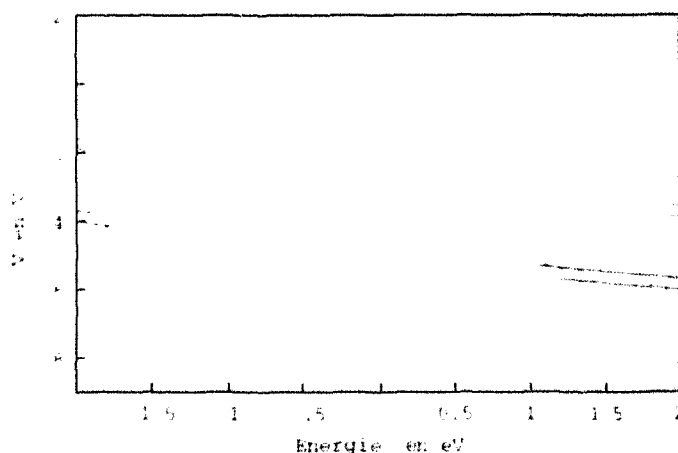


FIG. 4.22: Variation des états HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 (en trait plein) en fonction du potentiel appliqué sur les électrodes métalliques. La variation des niveaux de Fermi des électrodes de droite et de gauche en fonction du potentiel est tracée en pointillé. L'électrode de droite est la référence de potentiel.

$$\epsilon_i(V) = \epsilon_i(0) - \eta eV \quad \text{où} \quad \eta = \frac{1}{2} \quad (4.27)$$

Cette variation particulière peut être un peu mieux comprise en regardant en détail le potentiel autocohérent dans la jonction. En effet, nous avons calculé le potentiel autocohérent dans la jonction Al/6TV/Al pour trois polarisations différentes : -2V, 0V, +2V (Figure 4.23). Seul le potentiel des atomes de carbone a été représenté. Le potentiel autocohérent à 0 V correspond au potentiel interne créé par les différents transferts de charges entre les atomes de carbone, de soufre et d'hydrogène. Lorsqu'un potentiel extérieur est appliqué sur la molécule, des transferts de charge vont apparaître afin d'essayer de diminuer l'effet du champ appliqué. Ainsi, le potentiel autocohérent pour les deux tensions non nulles est profondément perturbé. Mais le potentiel autocohérent reste finalement proche de l'idéalisation suivante suggérée par DATTA [46] en considérant la molécule comme un diélectrique de constante $\epsilon > 1$ (Figure 4.24). Il est donc bien évident au vu de la figure (4.24) que le potentiel moyen réellement appliqué sur la molécule n'est que $\frac{1}{2}$ d'où la pente associée. Finalement, nous obtenons ici des formes de potentiel autocohérent équivalentes à celles de la référence [47]. Cependant nous n'avons pas eu besoin d'introduire une valeur de constante diélectrique pour la molécule car elle est calculée par la méthode autocohérente des liaisons fortes.

Étudions les seuils de croisement entre les différents états de la molécule 6TV et les niveaux de Fermi des deux électrodes (Figure 4.22). Nous observons qu'il ne peut y avoir résonance qu'avec le HOMO et le HOMO-1. Les autres états, et notamment les premiers états vides ne vont donc pas participer au courant dans cette gamme de potentiel. Comme la pente vaut $\frac{1}{2}$ les non linéarités sont très faibles), les seuils des résonances ont les mêmes valeurs pour des potentiels positifs ou négatifs. Pour le HOMO, la résonance se passe à un potentiel de $\pm 1.2V$ tandis que pour le HOMO-1 le potentiel est un peu plus négatif de l'ordre de $\pm 1.6V$.

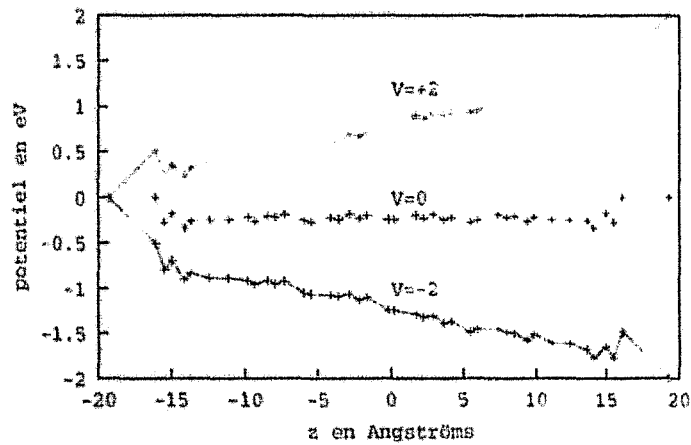


FIG. 4.23: Représentation du potentiel autocohérent au sein de la molécule 6TV à potentiel nul et pour les deux valeurs extrêmes de potentiel : $-2V$, $+2V$.

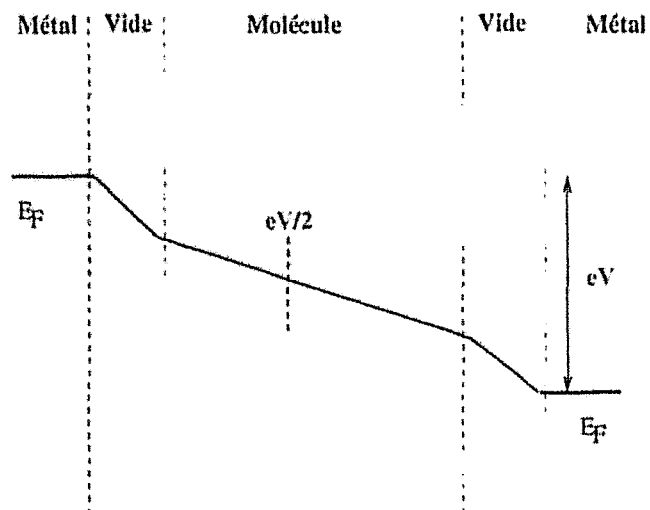


FIG. 4.24: Illustration de la répartition du potentiel dans une jonction avec un fil moléculaire en négligeant le potentiel interne du aux transferts de charges.

4.3.6 Quelques caractéristiques théoriques I-V des nTVs

La transmission

Avant d'aborder la description des différentes caractéristiques I-V obtenues, nous analysons la transmission $T(E)$ dans la théorie de LANDAUER. Celle-ci est donnée dans le formalisme de WINGREEN et MEIER que nous utilisons par :

$$T(E) = \text{tr}\{G^a \Gamma^D G^r \Gamma^G\} \quad (4.28)$$

La transmission à potentiel nul pour la molécule 6TV est représentée sur la figure (4.25). Autour du niveau de FERMI des électrodes, nous observons un minimum dans la transmission qui est dû à l'absence de niveaux électroniques de la molécule capable de diffuser l'électron. La transmission est non nulle au niveau du gap par la présence d'une densité d'états très faible. En effet, l'élargissement des niveaux électroniques (0.1-0.2 eV) engendré par le couplage des niveaux électroniques avec ceux des électrodes crée une densité non nulle au niveau du gap. Par contre, en face d'un niveau de la molécule, nous avons un maximum de transmission correspondant à une résonance entre les états électroniques des électrodes et le niveau de la molécule. Dans le cas d'une résonance la transmission est inférieure à 1. Comme nous avons fait l'hypothèse de molécules physisorbées, une part importante de la résistance importante provient des contacts.

Nous soulignons aussi que la transmission n'est pas symétrique contrairement à d'autres travaux [26] car la transmission des états vides est supérieure à celle des états pleins. Cette asymétrie résulte de la forme des potentiels de couplage utilisés pour les molécules physisorbées qui ne sont pas constants en énergie mais sont proportionnels à e^{-kd} où $k = \sqrt{\frac{2m(F-E)}{\hbar}}$ (approximation WKB). Ils possèdent donc une loi de variation équivalente à une barrière carrée par rapport au vide. Plus le niveau est profond, plus le couplage et la transmission sont faibles. Néanmoins, cette dépendance n'empêchera pas que le courant soit dû ici à une diffusion uniquement par les états HOMO et HOMO-1 car il faut une tension beaucoup plus importante pour avoir un effet tunnel résonant avec le LUMO.

Les caractéristiques I-V

Pour obtenir le courant, il suffit d'intégrer les variations de cette transmission en fonction du potentiel tout en prenant en compte les différentes distributions de FERMI des deux électrodes. La caractéristique I-V théorique pour le 6TV est donnée par la figure (4.26). Nous obtenons une caractéristique symétrique reliée à la symétrie des couplages et à la variation des niveaux électroniques. Elle possède deux transitions abruptes autour de $\pm 1.2V$ et $\pm 1.6V$. Ces résonances correspondent aux différents seuils que l'on avait détecté (Figure 4.22). La première transition correspond donc à un effet tunnel résonant avec le HOMO de la molécule, la seconde avec le HOMO-1. Après chaque résonance, nous avons un palier où le courant augmente légèrement. Cette augmentation légère est causée par la diminution de l'une des barrières. La seconde caractéristique concerne l'oligomère 12TV. Dans ce cas nous obtenons une caractéristique I-V avec plus de transitions car avec l'allongement de la molécule plus de niveaux électroniques peuvent participer au transport.

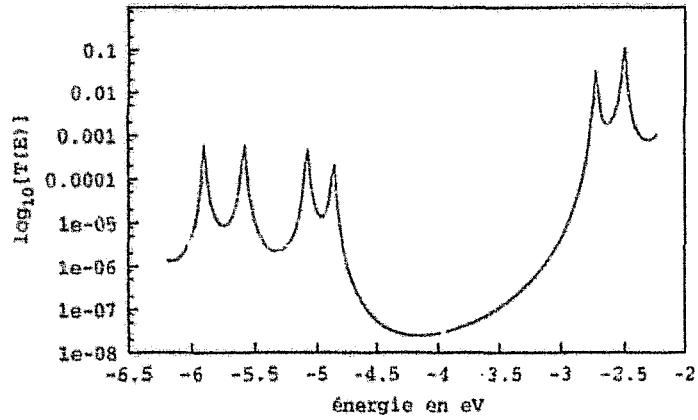


FIG. 4.25: Représentation de la transmission pour une jonction Al/6TV/Al à potentiel nul pour une gamme d'énergie égale à $\pm 2\text{eV}$ par rapport au niveau de Fermi de l'aluminium.

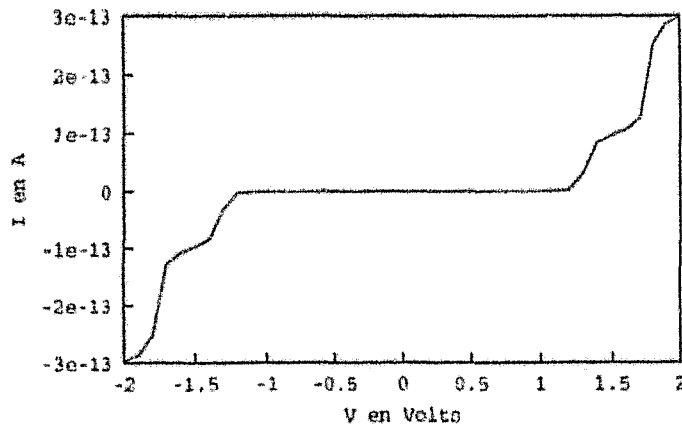


FIG. 4.26: Caractéristique I-V d'une jonction Al/6TV/Al.

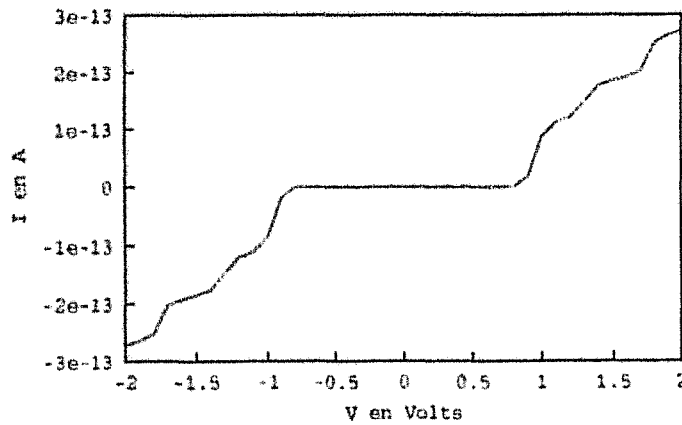


FIG. 4.27: Caractéristique I-V d'une jonction Al/12TV/Al.

En conclusion, nous avons présenté deux exemples de caractéristiques I-V obtenues pour deux oligomères nTVs. Ces caractéristiques sont symétriques et présentent de nombreuses transitions correspondant à un effet tunnel résonant à travers ces niveaux. Comme nous ne disposons pas des caractéristiques I-V expérimentales de ces molécules entre des nano-électrodes, nous ne pouvons pas pousser plus loin l'analyse.

4.3.7 Deux régimes de transport différents

En résumant les propriétés des caractéristiques I-V obtenues sur les différents oligomères, nous pouvons identifier deux régimes différents de transport.

Le premier est l'effet tunnel non résonant à travers la molécule ¹. Nous avons tracé le courant pour les différents oligomères pour un potentiel voisin de 0V (Figure 4.28). Nous observons que pour les oligomères les plus grands (lorsque les variations du gap deviennent négligeables), le courant décroît exponentiellement en fonction de la longueur d de l'oligomère suivant la loi :

$$I = 1.7 \cdot 10^{-15} e^{-\gamma d} \quad \text{avec} \quad \gamma = 0.140 \text{ \AA}^{-1} \quad (4.29)$$

L'exposant γ obtenu (0.140 \AA^{-1}) correspond à une barrière faible par comparaison avec le vide (l'exposant caractérisant la décroissance du courant tunnel dans le vide est 2.33 \AA^{-1}). La valeur obtenue est du même ordre de grandeur que celle obtenue (0.222 \AA^{-1}) pour le même type d'oligomère avec une méthode différente, la méthode E.S.Q.C [26]. Cet écart peut provenir des différences de structure électronique éventuelles et du fait que le niveau de FERMİ de l'électrode métallique n'est pas ici au milieu du gap de la molécule à potentiel nul. Néanmoins, la conclusion importante est qu'il n'est pas envisageable d'utiliser ce régime de transport pour de longs oligomères puisque pour le 16TV atteignant une longueur de 100 Å, le courant estimé est de l'ordre de 10^{-21} A pour 0.1V, qui est nettement trop faible pour être détecté et utilisé pour des fonctions électroniques. L'effet tunnel non résonant n'est donc pas le régime de transport adapté pour utiliser ces molécules comme fils moléculaires.

Le second régime est l'effet tunnel résonant à travers les niveaux électroniques de la molécule ². Il est calculé en appliquant un potentiel plus important (supérieur à 1V). Nous avons tracé sur la même figure (4.28) le courant correspondant à cet effet tunnel résonant, pour les oligomères où il est possible de l'observer c'est à dire pour les nTVs où $n \geq 4$. Le courant reporté sur la figure (4.28) correspond au premier palier observé pour chaque caractéristique, c'est à dire pour l'effet tunnel à travers le HOMO de chaque molécule. Nous observons que celui-ci ne suit pas une loi exponentiellement décroissante en fonction de la distance contrairement au premier régime à faible polarisation. Le fait que le courant tunnel ne dépende plus de la distance montre que l'on a atteint le régime ballistique, et que la résistance observée provient majoritairement des contacts avec les électrodes. Le courant

¹dénoté en anglais courant "through space current"

²dénoté en anglais, "through bonds current"

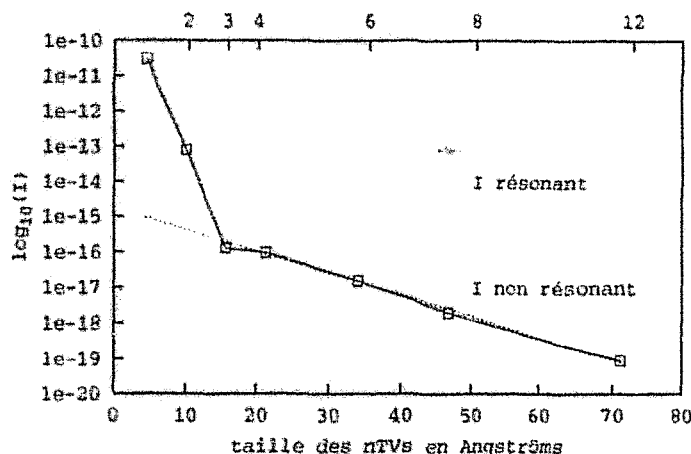


FIG. 4.28: Tracé illustrant les deux régimes de transport. Les points représentés par des \square représentent le courant non résonant pour une tension de $+0.1V$ pour les différents oligomères du thiophène au 12TV. L'ajustement du courant tunnel non résonant pour les oligomères les plus grands (le gap ne varie plus alors) donne une loi exponentielle avec un coefficient $\gamma = 0.140 \text{ \AA}^{-1}$. Les croix (+) représentent le courant résonant à travers le niveau HOMO de l'oligomère.

moyen théorique pour un fil de 100 \AA est de l'ordre de $0.1pA$ pour $1.1V$, à la limite pour pouvoir être détecté et utilisé expérimentalement pour adresser des circuits moléculaires. Mais, il est quand même 8 ordres de grandeur au dessus du courant non-résonant pour la même distance. L'effet tunnel résonant à l'aide de ces fils moléculaires est une piste à étudier au niveau expérimental pour pouvoir transmettre le courant électronique à travers des distances de quelques nanomètres. Une des voies suggérées pour obtenir un courant tunnel résonant plus important serait de greffer ces molécules afin de diminuer la résistance de contact au niveau des électrodes.

4.4 Conclusions

Nous avons étudié la structure électronique et le transport tunnel à travers des candidats de fils moléculaires : les thiénylènevinylènes. Nous nous sommes intéressés au transport dans ces molécules et nous avons obtenu les caractéristiques I-V de ces fils moléculaires. Nous avons aussi montré qu'il était possible d'avoir un régime tunnel résonant à travers les niveaux de ces molécules si l'on appliquait une tension suffisante (environ $1V$). Le régime de tunnel non résonant pour des tensions petites (inférieure à $1V$) ne peut pas être utilisé sur des distances importantes, bien que la barrière présentée par la molécule soit faible. Tout le problème consiste maintenant à essayer de mesurer les caractéristiques électriques pour ces molécules entre deux électrodes afin de confirmer ces prédictions théoriques et d'étudier si les diffusions inélastiques ne vont pas fortement diminuer les distances adressables par ces molécules. Nous allons maintenant nous intéresser à un autre élément fondamental pour l'électronique moléculaire, la diode. Il ne s'agit plus de conduire du courant sur quelques nanomètres mais d'avoir une caractéristique fortement asymétrique afin de pouvoir réaliser des circuits moléculaires. Donc nous avons étudié la molécule $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ qui est un candidat majeur de diode moléculaire.

Bibliographie

- [1] C. K. KIANG, C. R. FINCHER, Y. W. PARK, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, S. C. GAU et A. J. MACDIARMID, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977)
- [2] H. SHIRAKAWA, *Handbook of Conducting Polymers*, M. Dekker, 197 (1998)
- [3] G. TOURILLON, F. GARNIER, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2289 (1983).
- [4] J. RONCALLI, *Chem. Rev.*, **97**, 173 (1997)
- [5] J. H. SCHÖN, C. KLOC et B. BATLOGG, *Nature*, **406**, 702 (2000).
- [6] A. DEVOS, *thèse de l'université de Lille1*, (1997).
- [7] I. JESTIN, *Thèse de l'université d'Angers*, (1998)
- [8] G. KOSSMEHL et Ber. BUNSENGES, *Phys. Chem.*, **83**, 417 (1979)
- [9] J. NAKAYAMA et T. FUJIMORI, *Heterocycles*, **32**, 991 (1991).
- [10] E. ELANDALOUSSI, P. FRERE et J. RONCALLI, *J. Chem. Commun.*, 301 (1997).
- [11] E. ELANDALOUSSI, P. FRERE, P. RICHOMME, J. ORDUNA, J. GARIN et J. RONCALLI, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10774 (1997).
- [12] I. JESTIN, P. FRERE, N. MERCIER, E. LEVILLAIN, D. STIEVENARD et J. RONCALLI, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8150 (1998).
- [13] B. GRANDIDIER, J. P. NYS, D. STIEVENARD, C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, P. FRERE, P. BIANCHARD et J. RONCALLI, *Surface Science*, **473**, 1 (2001).
- [14] C. BOUTAS, J. V. DAVIDOVITS, F. RONDELEZ, et D. VUILLAUME, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4797 (1996).
- [15] D. VUILLAUME, C. BOUTAS, J. COLLET, G. ALLAN et C. DELERUE, *Phys. Rev. B*, **58**, 16491 (1998).
- [16] C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, G. ALLAN, V. HAGUET, D. STIEVENARD, P. FRERE, E. LEVILLAIN et J. RONCALLI, *J. Chem. Phys.*, **111**, 6643 (1999).
- [17] Y. W. MO, J. KLEINER, M. B. WEBB et M. G. LAGALLY, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1998 (1991).
- [18] Y. W. MO, J. KLEINER, M. B. WEBB et M. G. LAGALLY, *Surf. Sci.*, **248**, 313 (1991).
- [19] J. CORNIL, D. BELJONNE et J. L. BRÉDAS, *J. Chem. Phys.*, **103**, 834 (1995).
- [20] J. CORNIL, D. BELJONNE et J. L. BRÉDAS, *J. Chem. Phys.*, **103**, 842 (1995).
- [21] J. LIBERT, J. CORNIL, D. A. DOS SANTOS et J. L. BRÉDAS, *Phys. Rev. B*, **56**, 8638 (1997).
- [22] S. VOSKO, L. WILK et M. NUSAIR, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [23] J. P. PERDEW et Y. WANG, *Phys. Rev. B*, **94**, 1498 (1992).
- [24] R. O. JONES et O. GUNNARSSON, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689 (1989).
- [25] J. P. PROOT, C. DELERUE et G. ALLAN, *App. Phys. Lett.*, **61**, 1948 (1992).
- [26] M. MAGOGA, *Thèse de l'université de Toulouse*, (1999)
- [27] Y. AOKI et A. IMAMURA, *J. Chem. Phys.*, **103**, 9726 (1995).
- [28] P-E. LIPPENS, *Thèse de l'université de Lille1* (1985)
- [29] M. DELERUE, *Thèse de l'université de Lille1*, (1989)
- [30] G. BASTARD, *Wave Mechanics applied in Semiconductor Heterostructure* (Les éditions de Physique, Les Ulis, France, 1988)
- [31] C. QUATTROCCHI, R. LAZZARONI et J. L. BRÉDAS, *Chem. Phys. Lett.*, **208**, 120 (1993).

- [32] L. H. SPLANGER, R. VAN ZEE et T. S. ZWIER, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6077 (1987).
- [33] M. TROETTEBERG, E. B. FRANTSEN, F. C. MIJLHOFF et A. J. HOECKSTRA, *J. Mol. Struct.*, **26**, 57 (1975).
- [34] J. MAO, J. E. FISCHER, F. E. KARASZ et M. J. WINOKUR, *J. Phys. Chem.*, **98**, 712 (1993).
- [35] J. L. BRÉDAS, G. B. STREET, B. THÉMANS et J. M. ANDRÉ, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1323 (1985).
- [36] G. HERZBERG, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New-York, 1976)
- [37] F. LOHMANN, *Z. Naturforsch. Teil A*, **22**, 843 (1967).
- [38] A. KLAMT et G. SCHÜRMANN, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, **5**, 799 (1993).
- [39] J. TOMASI et M. PERSICO, *Chem. Rev.*, **94**, 2027 (1994).
- [40] *Céarius² User guide*, Molecular Simulation Inc (San Diego, 1997)
- [41] X. DE LA BROISE, *thèse de l'université de Lille1*, (1998).
- [42] C. J. CHEN, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 319 (1988).
- [43] C. J. CHEN, *introduction to scanning tunneling microscopy*, (1993).
- [44] E. TEAGUE, *Journal of Research of the National Bureau of Standard*, **91**, 171 (1986).
- [45] V. SAHNI, *Progress in Surface Science*, **54**, 115 (1997).
- [46] W. TIAN, S. DATTA, S. HONG, R. REINFENBERGER, J. I. HENDERSON et C. P. KUBIAK, *J. Chem. Phys.*, **109**, 2874 (1998).
- [47] V. MUJICA, A. E. ROIDBERG et M. RATNER, *J. Phys. Chem.*, **112**, 6834 (2000).



Chapitre 5

C16H33Q-3CNQ, une diode moléculaire ?

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié une famille de fils moléculaires, les thiénylènevinylènes. Nous nous intéressons maintenant à la molécule C₁₆H₃₃-Q-3CNQ, qui est un candidat sérieux de diode moléculaire selon le principe d'AVIRAM-RATNER. Dans un premier temps, nous décrivons les difficultés et les succès rencontrés pour vérifier de manière expérimentale le principe d'AVIRAM-RATNER. Nous montrons que le seul candidat véritable qui se dégage de toutes ces expériences est la monocouche de C₁₆H₃₃-Q-3CNQ. Nous posons ensuite la question suivante : Les effets de rectification observés sur C₁₆H₃₃-Q-3CNQ ont-ils véritablement comme origine le principe d'AVIRAM-RATNER ? Ainsi pour répondre à cette interrogation, nous calculons les propriétés électroniques de la molécule isolée. Nous montrons que le principe d'AVIRAM et RATNER ne peut pas s'appliquer à C₁₆H₃₃-Q-3CNQ. Nous calculons les propriétés électroniques de cette molécule en monocouche et nous présentons les propriétés électrostatiques comme la constante diélectrique et la répartition du potentiel. Enfin, nous étudions les propriétés de transport des dispositifs expérimentaux. Nous montrons l'influence de la chaîne aliphatique de la molécule sur les phénomènes de rectification observés et nous discutons l'influence des différents problèmes technologiques (oxyde, diffusion du métal) sur les caractéristiques observées.

5.1 La problématique

5.1.1 Comment vérifier le principe d'Aviram et Ratner ?

Dans le premier chapitre, nous avons exposé le principe d'AVIRAM et RATNER [1] qui suggère qu'une molécule du type D-σ-A pourrait avoir une réponse électrique fortement asymétrique. Cette dernière constituerait une diode à l'échelle moléculaire. La simplicité de ce concept théorique contraste avec sa difficile mise en oeuvre expérimentale. METZGER et al ont synthétisés, durant la période 1981-1991, de nombreuses molécules D-σ-A. Les couches réalisées à l'aide de ces molécules par la technique de LANGMUIR-BLODGETT n'ont montré aucune rectification claire [2-4]. En effet, les difficultés pour réaliser des couches moléculaires sans défaut sont nombreuses. Les couches, pourtant de bonne qualité, sont souvent inexploitable à cause de mauvais contacts électriques ou de courts-circuits lors de la métallisation de la seconde électrode. Pourtant, en 1990, GEDDES et al ont observé qu'une monocouche de DDOP-C-BHTCNQ¹ (Figure 5.1) entre une électrode de platine et une autre de magnésium avait des propriétés rectificatrices [5]. Cependant l'effet rectificateur observé était vraisemblablement dû à un effet SCHOTTKY entre le magnésium et le

¹DDOP-C-BHTCNQ : dodecylloxyphenylcarbamate du 2-bromo-5 (2'hydroxyethoxy) tetracyanoquino-dimethane

groupement tetracyanoquinodimethane (TCNQ). La formation d'un sel $Mg^{2+}/(TCNQ)^{-2}$ est a-priori responsable de cet effet SCHOTTKY [6]. En 1990, des effets de rectifications similaires sont observés pour une structure Ag/Mg/ une ou plusieurs monocouches de C₁₆H₃₃-Q-3CNQ /Pt (Figure 5.1) ² [7-9]. Cependant, par rapport aux expériences de GEDDES, des améliorations ont été apportées qui donnent une grande importance aux résultats observés. En effet, lorsqu'une monocouche isolante d'acide carboxylique est incorporée entre l'électrode de magnésium et le groupement (TCNQ), les effets de rectification persistent. La couche isolante empêchant toute formation du sel $Mg^{2+}/(TCNQ)^{-2}$, les effets de rectification observés sont probablement d'origine moléculaire. Mais l'utilisation de deux électrodes aux travaux de sortie différents peut entraîner une caractéristique I-V asymétrique. Un courant supérieur est toujours observé dans une jonction métal/isolant/métal quand un potentiel positif est appliqué sur l'électrode qui a le plus faible travail de sortie. Ce même effet a d'ailleurs été utilisé par l'équipe de REED pour obtenir un effet de rectification avec des couches à base de thiols [10]. Néanmoins ce résultat très prometteur a profondément influencé le domaine et C₁₆H₃₃-Q-3CNQ est devenu un candidat sérieux de diode moléculaire. Le paragraphe suivant décrit les différentes expériences qui ont été menées afin d'étudier les propriétés rectificatrices de cette molécule. Il faut souligner qu'en parallèle à ces nouvelles caractérisations, un autre candidat de diode est apparu : la molécule OHAPy-C-DNB (Figure 5.1) ³ où le sens de rectification est inversé par rapport au principe d'AVIRAM et RATNER [11]! Néanmoins, il est très difficile d'interpréter ces mesures car plusieurs métaux différents sont utilisés pour les contacts (argent et magnésium pour le contact avec ensuite un eutectique Ga/In puis un fil d'or) et plusieurs effets SCHOTTKY peuvent être présents.

5.1.2 Un seul candidat émerge : la molécule C₁₆H₃₃-Q-3CNQ

De toutes les tentatives pour obtenir une diode moléculaire au sens d'AVIRAM et RATNER, la molécule C₁₆H₃₃-Q-3CNQ se révèle être le meilleur candidat. Une étude détaillée des propriétés de la molécule et des propriétés électriques de la monocouche s'impose. Nous allons donc décrire la mise en oeuvre de la caractérisation électrique de ces molécules [12, 13].

La molécule

La molécule C₁₆H₃₃-Q-3CNQ est représentée sur la figure (5.2). Le groupement Quinolinium (Q) à droite correspond au groupement donneur tandis que celui à gauche est le groupement accepteur, le tricyanoquinodiméthanide (TCNQ). TCNQ est un excellent accepteur qui a une affinité importante de 3.3 eV en phase gazeuse [14]. Le groupement quinolinium est un donneur moins fort que le tétrathiofulvalène (TTF) mais il permet une synthèse bien plus simple de la molécule [14]. Au-delà des groupements accepteur et donneur, elle présente plusieurs différences par rapport à celle initialement proposée par AVIRAM et RATNER. En effet, le pont σ avec trois carbones dans la molécule originale a été remplacé par un pont π à base d'éthylène dans Q-3CNQ. Il s'agit d'une modification

²C₁₆H₃₃-Q-3CNQ correspond à ω -(n-hexadécyl), quinolinium, tricyanoquinodiméthanide

³OHAPy-C-DNB = 3,5 dinitrobenzyl 7-(1-oxohexylamino)-pyren-2-ylcarbamate

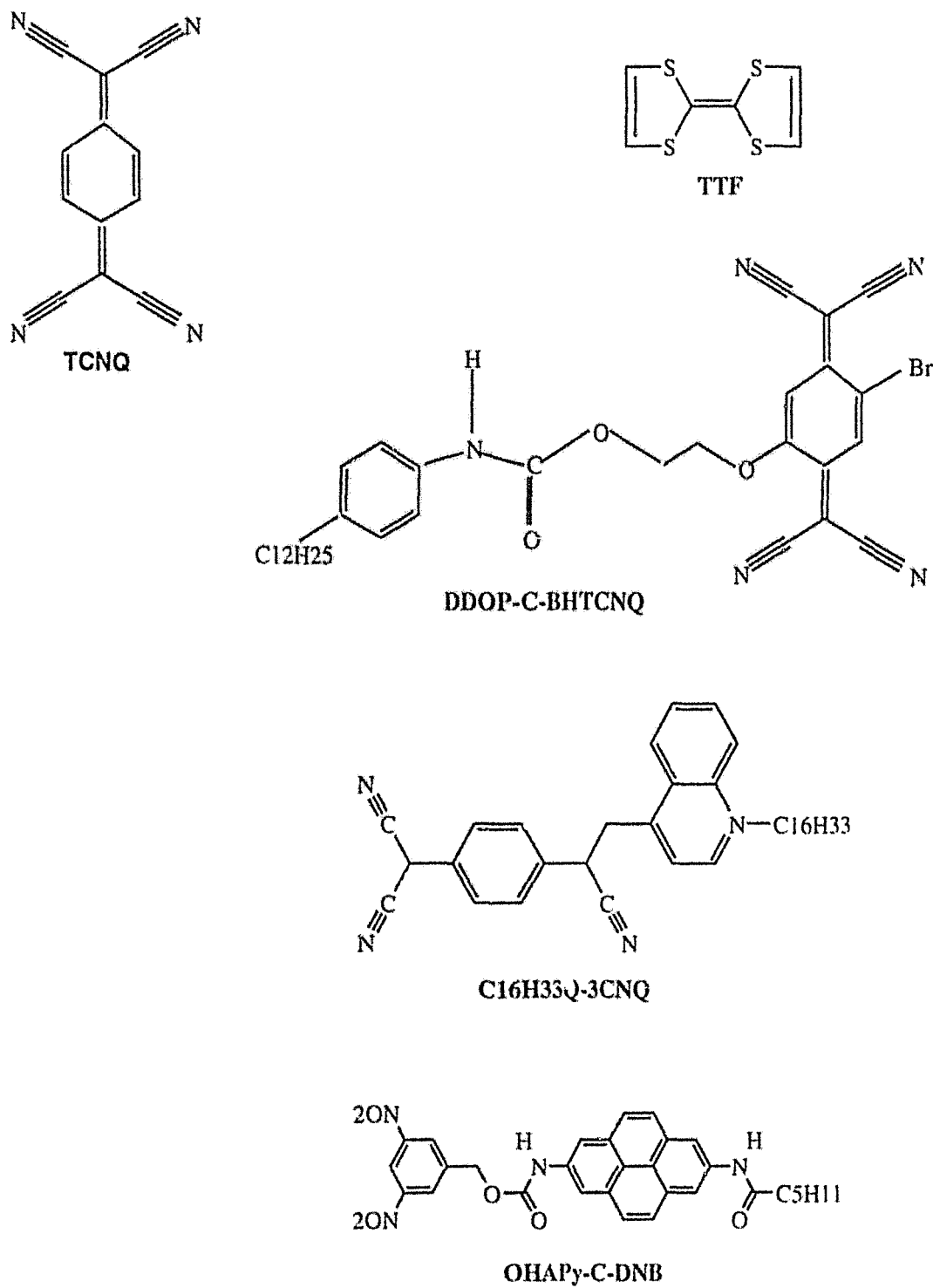


FIG. 5.1: Figure montrant les formules chimiques des différents candidats de diode moléculaire successifs ainsi que la formule des groupements TTF et TCNQ.

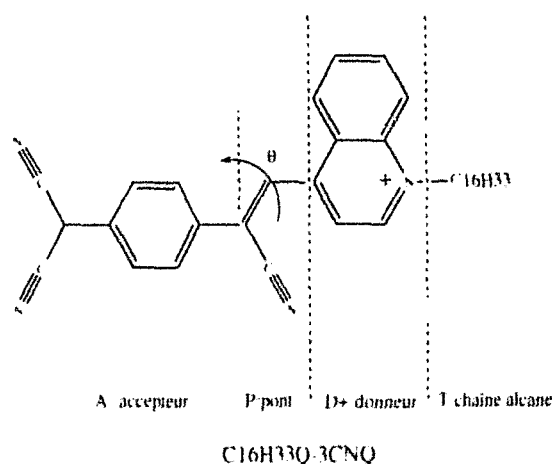


FIG. 5.2. Représentation de la structure chimique de l'état fondamental de la molécule C₁₆H₃₃-Q-3CNQ. L'angle θ correspond à l'angle entre les plans correspondant au groupement donneur et à l'accepteur est représenté sur la figure.

très importante mais comme il existe un angle de torsion entre les deux groupements, la conjugaison entre les deux groupements est supposée réduite. Une autre modification apportée par rapport à la proposition originale est la présence de la chaîne aliphatique C₁₆H₃₃ liée au groupement donneur. Cette chaîne est nécessaire pour la formation du film de LANGMUIR-BLODGETT car elle correspond à une partie hydrophobe, l'autre partie de la molécule étant hydrophile. Elle va permettre la formation d'un film auto-organisé au contact avec l'eau.

Description de la fabrication de la structure

Les couches moléculaires de C₁₆H₃₃-Q-3CNQ sont réalisées sur des électrodes d'aluminium par la technique de LANGMUIR-BLODGETT. Une surface d'aluminium est plongée dans l'eau avant d'y mettre les molécules. Celle-ci est hydrophile par la présence inévitable d'une couche d'oxyde mince. Les molécules C₁₆H₃₃-Q-3CNQ dans une solution de CH₂Cl₂ sont mises en contact avec de l'eau puis transférées sur l'électrode à une vitesse de 10 mm·min⁻¹ avec une pression de 25 mN·m⁻¹. Plus de détails sur la réalisation des films sont précisés à la référence [12]. L'existence d'un oxyde d'aluminium sur l'électrode de base permet d'avoir un rendement de transfert excellent, proche de 100%. Les films sont donc du type Z : le groupement accepteur est proche de l'électrode de base en aluminium et la chaîne d'alcane est orientée vers la surface libre avec un angle d'environ 45° (Figure 5.3). La hauteur de la couche mesurée en ellipsométrie est de 22 Å ± 2Å. Une contre-électrode en aluminium est ensuite évaporée au dessus de la couche en protégeant celle-ci par un masque situé à quelques centaines de μm. L'ensemble est porté à 77K (à une large distance de la source d'aluminium) et à une évaporation très lente (~1Å·s⁻¹) afin de minimiser les défauts introduits par cette évaporation. Il faut souligner que contrairement aux expériences précédentes, les deux électrodes sont réalisées avec le même métal afin d'éviter une autre source d'asymétrie.

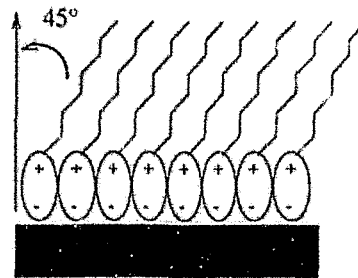


FIG. 5.3: Représentation schématique de la couche moléculaire de $C_{16}H_{33}\text{-Q-3CNQ}$ obtenue par la technique de LANGMUIR-BLODGETT.

Bilan des mesures I-V

Le principe de réalisation des hétérostructures $\text{Al}/C_{16}H_{33}\text{-Q-3CNQ}/\text{Al}$ exposé, nous détaillons les caractérisations électriques de ces dispositifs. Lors d'une mesure électrique, l'électrode de base qui est proche de l'accéteur est à la masse tandis que le potentiel est appliqué sur l'électrode de droite (proche de la chaîne d'alcane). Afin de minimiser les phénomènes d'hystérésis, les mesures partent du potentiel nul et un cycle entier des potentiels positifs vers les négatifs est effectué. Sur les 72 échantillons mesurés, 37 étaient des courts-circuits avant la moindre caractérisation. Ces courts-circuits observés sont expliqués par un désordre moléculaire au niveau des groupements méthyle terminaux. Ceci entraîne que l'électrode supérieure est déposée sur une surface non plane. De plus, il doit y avoir un peu d'espace entre chaque chaîne d'alcane (la partie hydrophile de la molécule a un encombrement stérique plus important $\sim 50\text{\AA}^2$). L'oxyde d'aluminium peut alors croître dans ces interstices, entraînant ainsi de nombreux courts-circuits. De nombreux échantillons sont devenus des courts-circuits à la suite des mesures I-V. Seuls 17 échantillons ont pu être réellement exploités et ont pu subir de nombreux cycles jusqu'à $\pm 1.8\text{V}$. Ces 17 échantillons présentent des résistances élevées au moins supérieure à $1\text{M}\Omega$. Différents comportements ont été identifiés se regroupant en trois catégories différentes :

*Jonction à seuil
de rectification
positif*

La figure (5.4) montre une caractéristique I-V typique avec un large courant pour des potentiels positifs et un courant très faible pour une polarisation négative. Un ratio caractérisant cette rectification est défini (PRR) par :

$$PRR = \frac{J(V^+)}{J(V^-)}$$

où $J(V^+)$ est le courant pour un potentiel positif donné et $J(V^-)$ est le courant pour le même potentiel opposé. Dans le cas de cette caractéristique, un ratio important (~ 18) est obtenu pour un potentiel de 1.5V . Des 17 échantillons, seuls 5 ont montré ce comportement avec un ratio compris entre 3 et 18 pour des potentiels élevés. Le seuil où le courant augmente fortement est compris pour ces échantillons entre $0.8\text{-}1.3\text{V}$.

Une analyse plus fine montre que la jonction suit un régime ohmique entre -0.3V et $+0.3\text{V}$. En régime inverse, le courant suit une loi exponentielle à partir de -0.5V . Dans le régime direct, c'est à dire pour des potentiels positifs, nous observons cette même variation dans deux intervalles distincts. La seule différence est que la pente est plus élevée dans le cas du second intervalle. Une étude en fonction du temps a montré que des effets de relaxation étaient présents. Après un temps assez long le courant mesuré décroît et le ratio

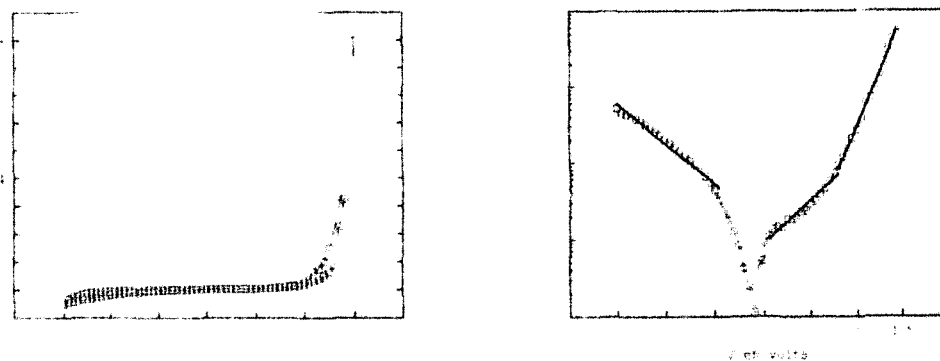


FIG. 5.4: Caractéristiques I-V typiques d'une rectification à seul positif de la jonction $AL/AL_2O_3/C_{16}H_{33}Q-3CNQ/AL_2O_3/AL$. La jonction a une structure AL (électrode de base)/ $A-\pi-D-T/AL$ (contre-électrode). Le potentiel est appliqué sur la contre-électrode, l'électrode de base étant reliée à la masse. La première figure montre la caractéristique dans une échelle linéaire tandis que la seconde figure montre une échelle semi-logarithmique. Le tracé dans l'échelle permet d'identifier trois plages de potentiels où le courant suit une loi $\ln(I) \propto V$.

PRR tend vers 1 [13]. Cet effet peut éventuellement être expliqué par des réarrangements de molécules dans la couche ou par le piégeage de porteurs au niveau des oxydes. Enfin, il faut noter que ces 5 caractéristiques I-V sont a priori en accord avec le principe d'AVIRAM-RATNER avec un courant préférentiel dans le sens du donneur vers l'accepteur.

Jonction à seul de rectification négatif

Sur les 17 jonctions, 4 ont montré un comportement complètement différent. En effet, le courant est beaucoup plus important pour un potentiel négatif. Nous avons à la figure (5.5), une situation complètement inversée par rapport à la précédente. Un ratio de rectification négative peut être défini de manière équivalente :

$$NRR = \frac{J(V^-)}{J(V^+)}$$

Les ratios obtenus sont plus petits que ceux précédemment : 1.5-4. De plus, la caractéristique I-V suit une loi $\ln(I) \propto V^{0.4}$ pour chaque polarité. A polarisation faible, il n'y a plus de régime ohmique. Dans ce cas-ci, le sens de rectification observé est contraire au principe d'AVIRAM-RATNER avec un courant de l'accepteur vers le groupement donneur.

Jonction symétrique

Finalement, la majeure partie des caractéristiques observées, soit 8 au total sur 17, appartient à la catégorie des jonctions symétriques. Elles ont une caractéristique I-V symétrique pour la gamme de potentiel observée ou alors des ratios de rectification relativement faibles (PRR ou NRR) < 2. Des valeurs aussi faibles ne sont pas une preuve claire d'un phénomène de rectification. Les caractéristiques I-V présentent de manière similaire au premier cas un régime ohmique pour les faibles tensions et une loi $\ln(I) \propto V$ pour les tensions où $|V| > 0.3 - 0.5V$.

La figure (5.6) résume les mesures de résistance en fonction des trois types de jonctions. La dispersion des mesures est importante. Deux catégories ont des résistances finalement assez proches. Les jonctions asymétriques en inverse présentent une résistance inférieure d'une décade par rapport aux jonctions qui ont un comportement symétrique (S) ou asymétrique en direct (R+).

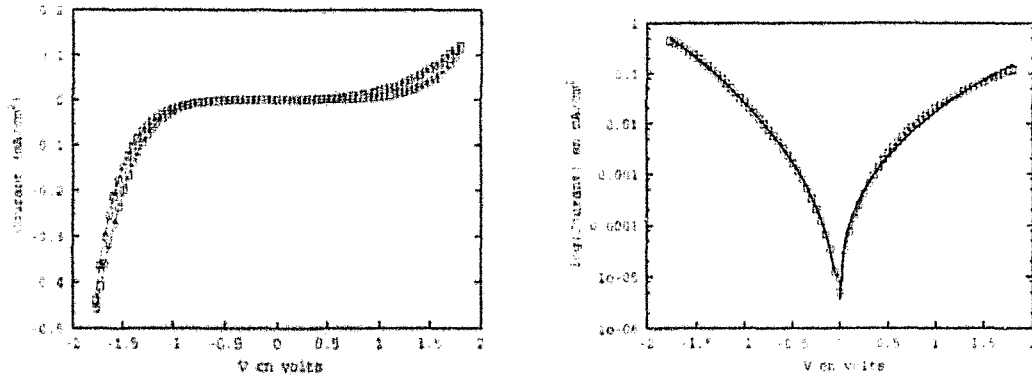


FIG. 5.5: Caractéristiques I - V typiques d'une rectification à seuil négatif de la jonction $AL/AL_2O_3/C_{10}H_{33}-Q-3CNQ/AL_2O_3/AL$. La jonction a une structure AL (electrode de base)/ $A-\pi-D-T/AL$ (contre-électrode). Le potentiel est appliqué sur la contre-électrode, l'électrode de base étant reliée à la masse. La première figure montre la caractéristique dans une échelle linéaire tandis que la seconde figure montre une échelle semi-logarithmique. Le tracé dans l'échelle permet d'identifier que le courant suit une loi $\ln(I) \propto V^\alpha$ où $\alpha \simeq 0.5$ (en réalité $\alpha = 0.39$ pour $V < 0$ et $\alpha = 0.43$ pour $V > 0$).

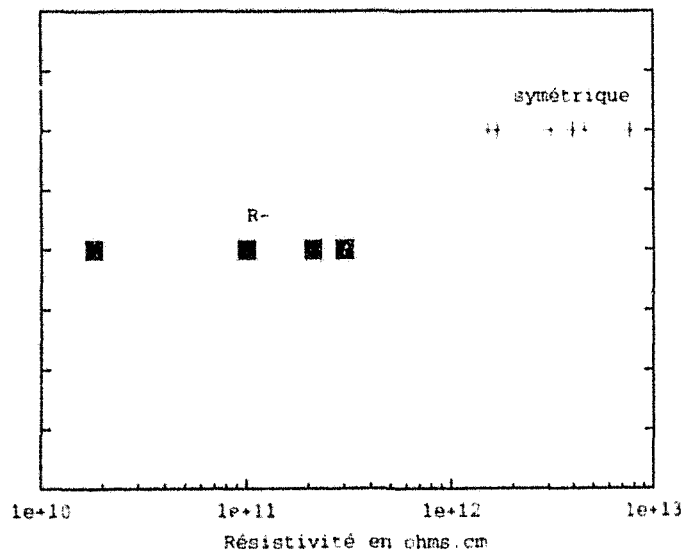


FIG. 5.6: Comparaison entre les résistances mesurées entre les trois classes différentes d'échantillons. R^+ (R^-) correspond respectivement aux jonctions présentant un seuil de rectification positif (négatif). Les résistances ont été calculées à partir de la dérivée première de la courbe I - V autour du potentiel égal à $+1.5V$ pour les jonctions dites R^+ et symétrique et $-1.5V$ pour les autres jonctions du type R^- .

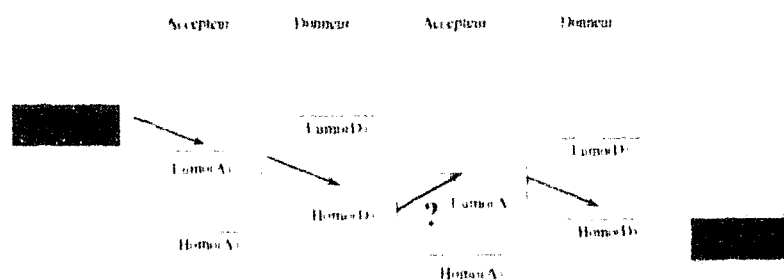


FIG. 5.7: Problème du principe d'AVIRAM et RATNER s'il existe un sens préférentiel de l'accepteur vers le donneur, il est difficile d'expliquer les phénomènes de rectification sur des systèmes multicouches.

5.1.3 Le problème en question

Ce bilan des caractéristiques I-V obtenues nous interpelle et permet de nous poser plusieurs questions. La première est probablement la plus importante : les asymétries observées sont-elles dues au principe d'AVIRAM-RATNER ? En effet, quelques caractéristiques, dans le sens prévu par ce principe ont été obtenues. Une majeure partie des travaux ont donc uniquement interprété ces caractéristiques à l'aide du mécanisme d'AVIRAM-RATNER [7, 8, 12]. Néanmoins, comment expliquer alors les rectifications dans le sens inverse ? De plus, il est inquiétant que finalement les conditions expérimentales (épaisseur d'oxyde, désordre) influencent et changent aussi facilement le sens de rectification alors que la barrière pour avoir un courant inverse selon AVIRAM-RATNER est très importante. Enfin, dans les expériences de ASHWELL et al [8], des effets de rectification sont observés sur des dispositifs composés de plusieurs monocouches de $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$. Or, dans le cas de plusieurs monocouches, il y a forcément un transfert d'un électron de l'accepteur vers le donneur entre chaque monocouche (Figure 5.7) qui est a priori très défavorable. Toutes ces remarques nous ont incité à étudier les propriétés électroniques et de transport de $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ afin de vérifier si le principe d'AVIRAM-RATNER peut réellement s'appliquer à cette molécule.

5.2 Structure électronique de $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$

L'objectif de cette section est de présenter les calculs de structure électronique de $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$. Il est primordial, en effet, de vérifier si la structure électronique de la molécule correspond au schéma proposé par AVIRAM-RATNER avant d'étudier les propriétés de transport.

Les méthodes employées

Nous avons utilisé à la fois la LDA et la GGA pour réaliser l'optimisation de la conformation de la molécule et calculer ensuite sa structure électronique. Les calculs ont été faits avec la même base (DNP), grille (Médium) que les études précédentes. Nous avons mené le calcul en LDA à l'aide de la fonctionnelle VWN [15] et en GGA avec la fonctionnelle P91 [16]. La raison principale qui nous a poussé à faire à la fois nos calculs en LDA et en GGA est que la conformation obtenue a une importance sur le modèle de transport (Ce point sera discuté un peu plus loin). Nous avons donc vérifié que les résultats donnés par les deux méthodes sont proches et aboutissent aux mêmes conclusions. Seuls les résultats GGA seront présentés. Nous avons aussi comparé les résultats GGA à ceux obtenus en liaisons fortes autocohérentes.

La conformation

Une approximation

La molécule $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ est trop grande pour pouvoir être optimisée entièrement en GGA ou en LDA. Comme nous nous intéressons ici uniquement aux propriétés électroniques, nous avons utilisé l'approximation courante [17-19] qui consiste à réduire la chaîne $C_{16}H_{33}$ en une chaîne plus courte, à savoir C_3H_5 . Cette approximation est raisonnable si seuls les états électroniques autour du gap sont étudiés. Il sera évident un peu plus loin que cette approximation n'est plus valable pour le transport. Dans ce cas, afin d'obtenir la molécule $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ entière, nous attacherons à $C_3H_5Q-3CNQ$, la chaîne d'alcane manquante optimisée de manière séparée. L'état fondamental de $C_3H_5Q-3CNQ$ avec les différents paramètres géométriques est représenté à la figure (5.8). Le paramètre géométrique important dans cette configuration est l'angle de torsion entre les groupes accepteur et donneur. Cet angle θ est représenté sur la figure (5.2). Nous avons obtenu une valeur pour le calcul en GGA de 24.4° , qui correspond à un angle relativement faible par rapport à d'autres études où un angle plus important était obtenu (51.6°) avec la méthode semi-empirique AM1 [19].

La structure électronique

Les niveaux électroniques...

Les niveaux électroniques de $C_3H_5Q-3CNQ$ calculés en GGA et en liaisons fortes sont représentés sur la figure (5.9). Les deux états HOMO et LUMO sont fortement séparés des autres niveaux. Les gaps à un électron obtenus en GGA et en liaisons fortes sont très proches et valent respectivement 0.88 eV et 0.70 eV. Des valeurs de gap à un électron aussi faibles sont au premier abord suprenantes car chaque groupement séparé de la molécule possède un gap important. Le fait que les niveaux HOMO et LUMO soient fortement séparés des autres nous indique qu'ils vont jouer un rôle primordial au niveau du transport.

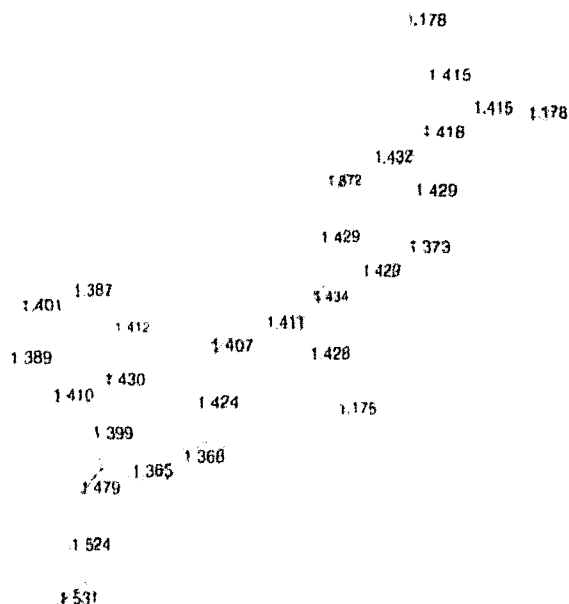


FIG. 5.8: Conformation correspondant à l'état fondamental de C₁₆H₃₃Q-3CNQ après optimisation en GGA

Globalement il y a un bon accord entre les deux techniques au niveau des états électroniques autour du gap.

La nature des états associés à ces niveaux

Les états HOMO et LUMO ne sont pas du tout localisés sur chacun des deux groupements. Comme le montre la figure (5.10), la densité électronique est délocalisée sur l'ensemble des liaisons π de la molécule même au niveau des atomes d'azote⁴. Cette délocalisation permet d'expliquer en partie la faible valeur du gap à un électron obtenu car comme les niveaux électroniques π de chaque groupement sont fortement couplés, on aboutit à une réduction du gap importante par rapport à ceux des groupements isolés. Mais la faible largeur de bande interdite est aussi due au caractère donneur et accepteur des deux groupements couplés.

Bien sur, comme nous le verrons un peu plus loin, la délocalisation n'est pas parfaite, en ce sens que la fonction d'onde de chaque niveau est un peu plus localisée sur l'un des groupements. Néanmoins, la délocalisation obtenue est importante et entraîne que nous ne pouvons pas découpler les groupements accepteur et donneur. Ainsi, il n'est pas possible de réaliser un schéma équivalent à celui d'AVIRAM et RATNER. Le principe d'AVIRAM et RATNER n'est donc pas *aplicable*, en tout cas pour la conformation obtenue à la fois en GGA et en LDA(VWN)⁵.

⁴l'insertion d'un atome d'azote peut donner lieu à un état fortement localisé comme dans le cas de la pyridine où l'état HOMO en LDA (VWN) est un état de paire libre

⁵nous avons vérifié que même pour la configuration obtenue en AM1 par KWON et co-auteurs [19], les états HOMO et LUMO sont délocalisés alors que l'angle θ est beaucoup plus important (51.6°).

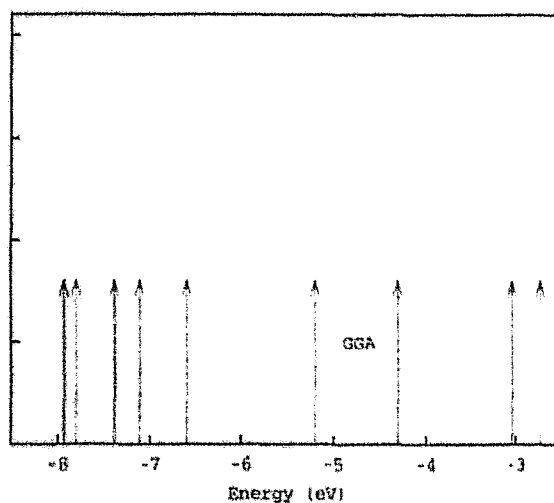


FIG. 5.9: Comparaison des niveaux électroniques autour du gap de la molécule $C_3H_5Q-3CNQ$ obtenues par un calcul en GGA et en liaisons fortes.

Quelle est
l'origine de cette
délocalisation ?

Avant de poursuivre, il est important de comprendre l'origine de cette délocalisation. En effet, au lieu d'utiliser un pont σ comme AVIRAM et RATNER le suggéraient, la molécule $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ a ses groupements donneur et accepteur reliés par un simple groupement éthyl. Il en résulte une conjugaison importante entre les deux groupements qui est l'origine de cette délocalisation. Cette délocalisation est d'autant plus importante que l'angle de torsion entre les deux groupements, pour la conformation calculée, est faible. Il est donc nécessaire de vérifier si le résultat que nous avons obtenu est général et si effectivement un angle plus important n'entraîne pas des états plus localisés.

Influence de la conformation

Nous avons calculé en liaisons fortes la répartition de la densité électronique $|\Psi|^2$ sur les différentes parties de la molécule en fonction de l'angle θ entre les groupements accepteur et donneur.

Le HOMO

La figure (5.11) montre la répartition du HOMO sur l'ensemble de la molécule. Il est fortement localisé pour un angle faible sur le groupement accepteur, comme le suggérait la représentation du HOMO en GGA. Néanmoins, il reste une partie non négligeable qui se trouve sur le pont π et sur le donneur. Lorsque l'angle augmente, une faible variation de la répartition est obtenue qui tend à localiser un peu plus le HOMO sur le groupement accepteur TCNQ.

Le LUMO

Au niveau du LUMO (Figure 5.12), pour des angles faibles, celui-ci est quasiment réparti de manière égale entre les deux groupements accepteur et donneur. Une variation de l'angle θ induit une plus grande variation de la répartition électronique et l'état LUMO se localise plus sur le donneur. Mais l'influence n'est pas assez forte pour bloquer complètement la délocalisation. Celle-ci est suffisamment importante pour conclure finalement que le principe d'AVIRAM et RATNER ne peut pas s'appliquer à la molécule $C_3H_5Q-3CNQ$.

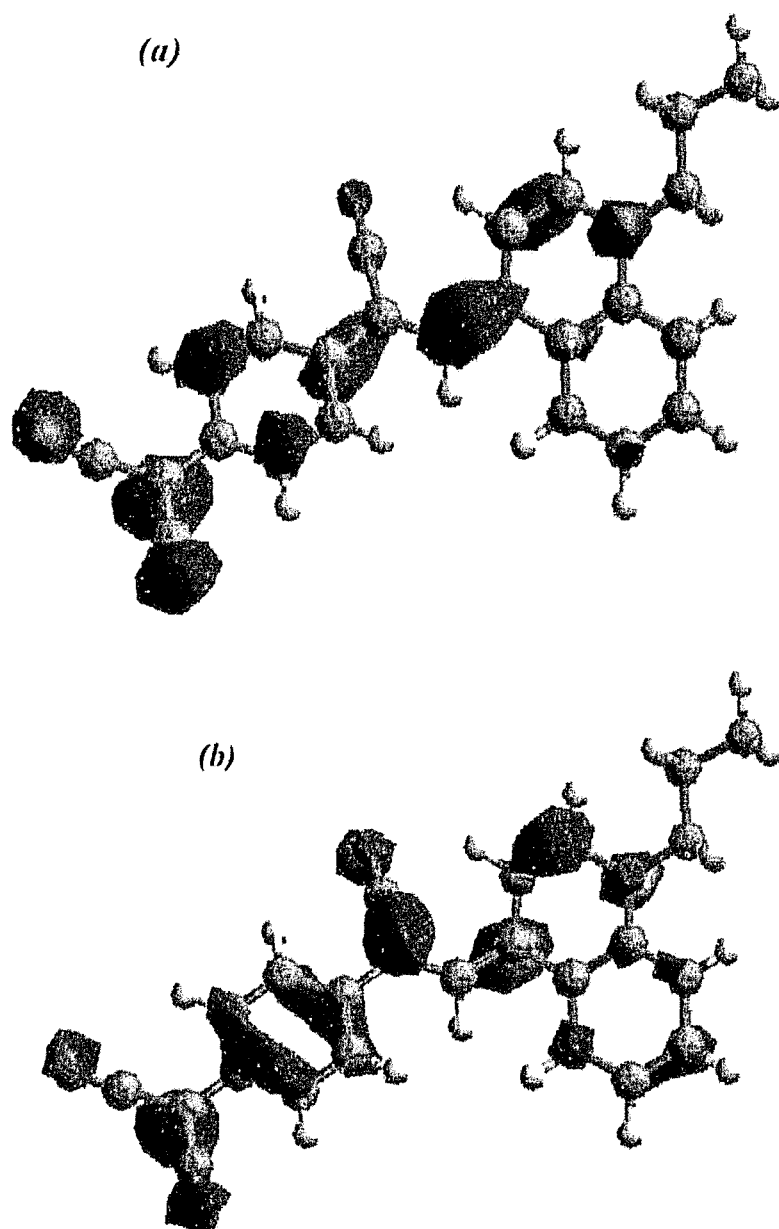


FIG. 5.10: Représentation du HOMO a) et du LUMO b) de $C_3H_5Q-3CNQ$ en GGA. La surprise majeure est la délocalisation de ces deux états sur l'ensemble de la molécule. Nous ne retrouvons pas du tout une structure du type AVIRAM et RATNER avec des états localisés sur chacun des côtés de la molécule.

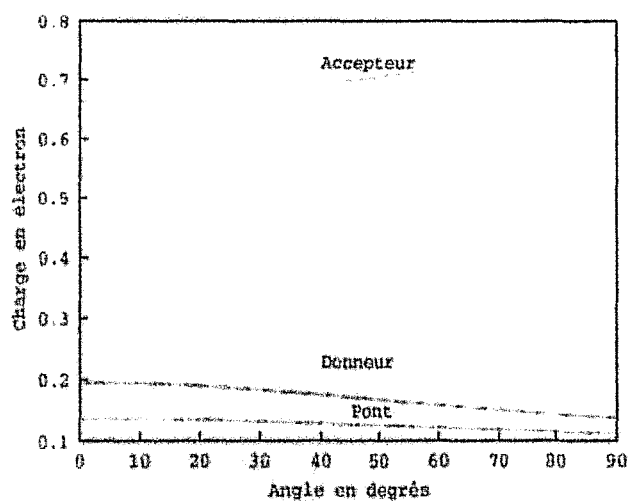


FIG. 5.11: Variation de la répartition électronique du HOMO selon les différentes parties de la molécule en fonction de l'angle θ .

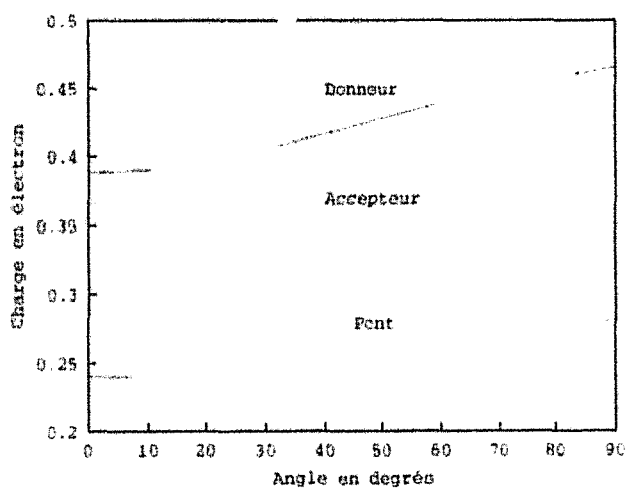


FIG. 5.12: Variation de la répartition électronique du LUMO selon les différentes parties de la molécule en fonction de l'angle θ .

Le moment dipolaire

Le dipôle théorique

Du fait de la présence d'un groupement accepteur et d'un donneur, la molécule $C_3H_5Q-3CNQ$ possède un dipole permanent. Parmi tous les atomes de la molécule, ce sont les atomes d'azote qui sont le siège des transferts de charge les plus importants. Les charges des différents atomes d'azote obtenues en GGA et en liaisons fortes sont résumées dans le tableau (5.1). Nous retrouvons partiellement l'image du transfert d'un électron du groupement donneur vers le groupement accepteur (Figure 5.2). En fait, la réalité est plus complexe, le transfert de charges se fait principalement entre les atomes de carbone vers l'atome d'azote environnant à l'exception de celui du groupement quinolinium qui reste pratiquement neutre. Notre étude aboutit finalement à un dipole qui vaut respectivement 20.97 Debyes (26.6 Debyes) en GGA (en liaisons fortes). Il s'agit d'une valeur gigantesque⁶ qui correspond au dipole formé par un électron et un trou séparé de ~ 10 Å. Le dipôle est orienté du groupement TCNQ vers le quinolinium légèrement décalé par rapport à l'axe principal de la molécule. Il est difficile de comparer ce résultat obtenu avec d'autres estimations théoriques du dipole car la dispersion des valeurs théoriques est très importante ([10.3 - 52.2] Debyes) [19]. Le dipole dépend en effet fortement de la conformation.

Comparaison avec l'expérience

Des expériences ont été menées afin de mesurer le dipôle expérimental de la molécule $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ [12]. Des mesures de la constante diélectrique d'une solution diluée de $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ ont été réalisées en fonction de la température. L'interprétation des mesures donne une valeur de 43 Debyes avec une barre d'erreur importante de l'ordre de ± 8 Debyes. L'écart entre la valeur expérimentale et les valeurs théoriques est donc important. Celui-ci n'est pas dû à la partie de chaîne d'alcane manquante. En effet, même si des transferts de charges importants ont lieu entre les hydrogènes et les carbones, appartenant à la chaîne aliphatique, aucun dipôle n'est présent du fait de sa géométrie. En réalité, pour expliquer cette différence, il faut tenir compte de l'influence du solvant. En effet, comme la molécule $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ n'est soluble que dans un solvant polaire, les mesures ont lieu dans le dichlorométhane. Les valeurs calculées du dipôle correspondent à la molécule isolée dans le vide.

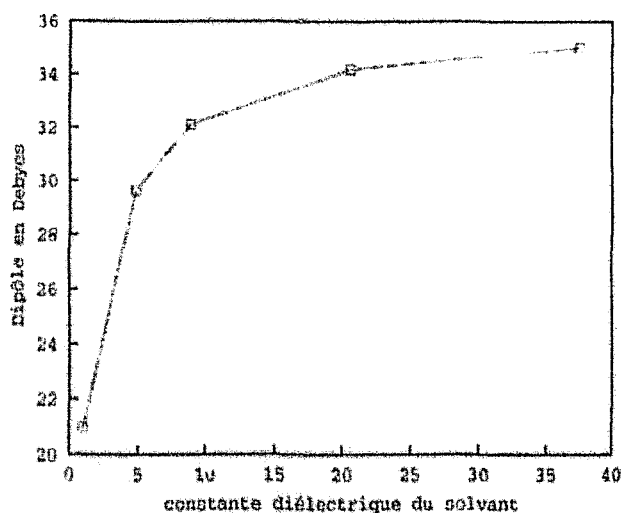
L'influence du solvant

Afin de mesurer l'influence du solvant sur le dipôle de la molécule, nous avons mené des calculs en GGA avec le module COSMO qui modélise le solvant par une cavité autour de la molécule. Les valeurs du dipôle de la molécule augmentent fortement en fonction de la constante diélectrique comme le suggère la figure (5.13). Cet effet peut être interprété à l'aide de la théorie de ONSAGER [20]. Le dipôle sature pour de grandes valeurs de la constante diélectrique et atteint une valeur pratiquement constante de 35 Debyes. Lorsque l'effet de la polarisation induite par le solvant est introduit, l'ordre de grandeur du dipôle théorique est en meilleur accord avec celui expérimental bien qu'il reste sous-estimé. Nous pouvons néanmoins conclure que la molécule $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ possède un dipôle important qui va engendrer des interactions dipolaires lorsque les molécules sont en couche. Enfin, ce dipôle a des conséquences importantes sur les méthodes de calculs. En effet, un calcul en liaisons fortes non-autocohérent donne des valeurs de dipôle irréalistes, très largement supérieures à la valeur expérimentale car l'écrantage au sein de la molécule réduit les transferts de charges de manière importante.

⁶On dit de la molécule d' H_2O qu'elle possède un dipole gigantesque, il n'est pourtant que de 1.85 Debyes en LDA

Localisation de l'atome d'azote	Charge en GGA	Charge en liaisons fortes
Groupe quinolinium	-0.098e	+0.14e
Pont π	-0.263e	-0.36e
Groupe TCNQ	-0.220e	-0.35e

TAB. 5.1: Table présentant les charges des atomes d'azote en GGA et en liaisons fortes.

FIG. 5.13: Variation du dipôle de la molécule $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ en fonction de la constante diélectrique du solvant.

Le spectre d'absorption optique

Afin de valider la structure électronique obtenue, nous cherchons à comparer le spectre optique expérimental avec celui obtenu en liaisons fortes. Le spectre d'absorption a été calculé à l'aide de l'approximation du moment dipolaire déjà utilisé dans le cas des oligomères nTVs. Comme le gap optique est fortement sous-estimé, nous avons choisi de décaler (ici de 1.5eV) les états excités comme dans le cas des nTVS. Le spectre d'absorption obtenu en liaisons fortes est représenté sur la figure (5.14). Le premier pic, fortement séparé de tous les autres, correspond à la transition HOMO→LUMO. Il est surprenant au premier abord que la transition HOMO→LUMO soit autorisée. C'est l'une des conséquences de la délocalisation des états HOMO et LUMO. En effet, si les deux états étaient véritablement localisés sur chacun des deux groupements, il n'y aurait pas de recouvrement des fonctions d'ondes et l'intensité serait nulle. Mais dans le cas de $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$, cette transition n'est pas nulle. Au niveau expérimental, la molécule possède une fine bande d'absorption optique dans le bleu qui n'est pas observée dans les composés D- σ -A⁷. La théorie permet d'éclairer l'origine de la première bande d'absorption observée pour $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$. Enfin, la seconde raie (de plus grande intensité) obtenue en liaisons fortes est formée des trois transitions : HOMO-1→LUMO, HOMO→LUMO+3, HOMO→LUMO+4. Globalement, nous obtenons une bonne concordance générale entre l'allure des deux spectres en tenant compte de la correction. Il est difficile d'aller plus loin dans la comparaison entre le spectre expérimental et le spectre théorique à cause du fort élargissement des autres

⁷Dans le cas de OHAPy-C-DNB, récent candidat de diode moléculaire que l'on a aperçu au chapitre 3 est une véritable structure D- σ -A, ses états HOMO et LUMO sont localisés sur chacun des groupements et l'intensité de la transition HOMO→LUMO calculée en liaisons fortes est négligeable.

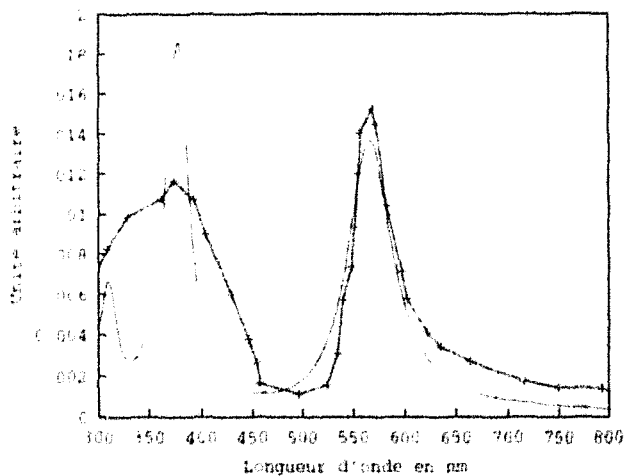


FIG. 5.14: Comparaison entre le spectre d'absorption expérimental(+) de la molécule C₁₆H₃₃-Q-3CNQ ([14]) et le spectre calculé en liaisons fortes (trait plein). Les transitions théoriques sont convoluées à l'aide d'une lorentzienne de largeur 0.1 eV.

pics expérimentaux. Le solvant a une grande influence sur les propriétés optiques⁸ et il est difficile d'obtenir une meilleure résolution.

Influence du champ électrique

Avant de conclure cette partie, il est intéressant de rappeler ici certains résultats sur la dépendance des propriétés électroniques de C₁₆H₃₃-Q-3CNQ en fonction du potentiel appliqué. Nous nous intéressons uniquement à la partie active de la molécule soit Q-3CNQ. Les variations du dipôle en fonction du potentiel en liaisons fortes et en LDA sont tracées au niveau de la figure (5.15). Ces variations sont importantes, le dipôle peut varier d'une dizaine de Debyes pour 3V appliqué. Nos résultats sont en accord avec d'autres travaux [21] portant sur la molécule DEMI⁹ (composé proche de C₁₆H₃₃-Q-3CNQ comportant le groupement TCNQ). Dans ce travail, une variation quasi-linéaire du dipôle a été obtenue en fonction du champ électrique avec la méthode INDO. Les variations des états HOMO et LUMO en LDA sont représentées à la figure (5.15). Les niveaux varient aussi de manière linéaire. De plus, la variation est la même quelque soit la nature du milieu. Nous obtenons une pente équivalente $\eta = \frac{1}{2}$ qui est la conséquence de la délocalisation des deux états. Si les niveaux avaient été localisés sur chacun des groupements, chaque niveau n'aurait pas subi le même potentiel et nous aurions une figure proche de celle obtenue au chapitre 3 pour la molécule OHAPy-C-DNB. Comme les niveaux HOMO et LUMO varient de manière équivalente, nous ne pouvons pas expliquer les effets de rectification observés.

⁸La molécule est d'ailleurs sujette au solvatochromisme (décalage vers les grandes longueurs d'ondes des pics d'absorption en fonction de la constante diélectrique croissante du solvant [22])

⁹4-[1-cyano-3-(diéthylamino)-2-propénylidène]-2,5-cyclohexadiène-1-ylidènepropanedinitrile

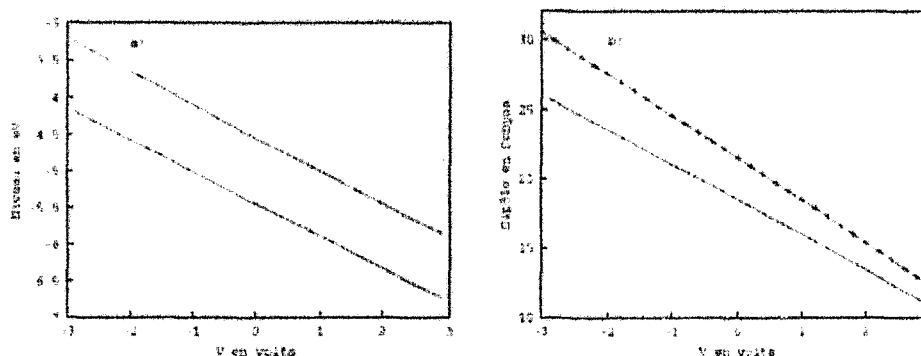


FIG. 5.15: La figure a) montre la dépendance des niveaux HOMO et LUMO calculés en LDA en fonction du potentiel appliqué aux bornes de $Q-3CNQ$. Les variations sont linéaires et équivalentes pour le HOMO et pour le LUMO. La figure b) montre la forte variation du dipôle de $Q-3CNQ$ en fonction du potentiel appliqué en LDA (+) et en liaisons fortes.

Quelques conclusions

L'étude des propriétés électroniques de $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ nous a permis de tirer quelques résultats importants. Il n'est pas possible de découpler les groupements accepteur et donneur de $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ parce que les états autour du gap sont délocalisés sur les deux groupements. Il est donc impossible d'appliquer le principe d'AVIRAM et RATNER même dans le cas où la conformation est a priori défavorable à la délocalisation. Cette conclusion est importante car l'origine des phénomènes de rectification devient pour le moment inconnue. Aucune piste ne permet de dire (pour l'instant) que $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ est une diode moléculaire. Nous allons donc maintenant chercher à obtenir les propriétés électroniques d'une molécule de $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ au sein d'une couche moléculaire.

5.3 Propriétés électroniques d'une couche de C₁₆H₃₃Q-3CNQ

La molécule C₁₆H₃₃Q-3CNQ possède un moment dipolaire permanent important qui va générer des interactions dipôle/dipôle considérables au niveau des couches de molécules. Il est donc important de déterminer les modifications apportées à la structure électronique de la molécule par la formation de la couche. Nous considérons qu'il n'y a pas de liaisons chimiques entre les molécules de la couche. Mais nous traitons d'une manière fine les interactions électrostatiques engendrées par la couche. La connaissance de la répartition du potentiel électrostatique dans la jonction est nécessaire pour aller plus loin dans l'interprétation des caractéristiques électriques.

5.3.1 Hypothèses sur la géométrie du système

Les interactions entre molécules peuvent modifier la géométrie de la molécule. Il est difficile de déterminer par un calcul ab-initio l'état fondamental de la couche réalisée avec C₁₆H₃₃Q-3CNQ. Nous avons donc idéalisé la couche en considérant un réseau rectangulaire à deux dimensions, où la molécule a comme conformation celle obtenue en GGA pour la molécule isolée. Les molécules sont orientées de manière perpendiculaires aux deux surfaces métalliques avec la chaîne aliphatique inclinée de 45°. L'aire de la maille du réseau est de 58.5 Å² proche de la surface minimale mesurée dans les isothermes de pression lors de la formation par LANGMUIR-BLODGETT (50 Å²). Nous avons choisi une maille rectangulaire de paramètre a=9Å et b=6.5 Å. Ces paramètres ont été choisis afin d'être compatibles avec l'encombrement stérique expérimental de la couche et la conformation théorique. La couche idéalisée correspond donc à une couche compacte de C₁₆H₃₃Q-3CNQ avec des distances compatibles avec des interactions de type VAN DER WAALS entre les molécules.

5.3.2 Modification de l'autocoherence pour une couche moléculaire

Comme un calcul en LDA serait bien trop lourd à mettre en oeuvre, nous allons uniquement travailler en liaisons fortes. La structure électronique de la molécule en liaisons fortes est en effet en bon accord avec celle obtenue en GGA.

Présentation du problème

Jusqu'à présent nous avons supposé que seuls les termes intra-atomiques dépendaient de la charge et du potentiel extérieur. Nous rapporons ici l'équation (3.14) que nous avons utilisée :

$$H_{i\alpha,i\alpha} = H_{i\alpha,i\alpha}^0 - e \sum_{j=1}^N (Q_j - Q_j^0) \gamma_{ij} - e V_{ext}(i)$$

où le terme γ_{ij} est donné par :

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + \frac{e^4}{U_0^2}}}$$

Maintenant, nous cherchons à obtenir la structure électronique d'une molécule insérée au sein d'une couche de molécules. Il est nécessaire de prendre en compte l'interaction de chaque atome de la molécule avec l'ensemble des autres atomes des molécules du réseau. Le terme γ_{ij} qui permet d'exprimer le potentiel ressenti par l'atome i créé par l'atome j dans tous les mailles de coordonnées (k, l) vaut :

$$\gamma_{ij} = \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \sum_{l=-\infty}^{l=+\infty} \frac{1}{\sqrt{(R_i - R_{j(k,l)})^2 + \frac{e^4}{U_0^2}}} \quad (5.1)$$

Somme d'EWALD

Le calcul de cette somme est réalisée par la technique dite des sommes d'EWALD [23] [24]. L'astuce consiste à passer dans le réseau réciproque. Dans le cas d'un réseau à deux dimensions situé dans le plan xOy , cette somme vaut :

$$\gamma_{ij} = -\frac{2\pi\rho_{ij}}{S} + \frac{2\pi}{S} \sum_{n,m \neq 0} \frac{1}{\|\vec{K}_h\|} \exp \left[-\rho_{ij} \cdot \|\vec{K}_h\| + \vec{K}_h \cdot \vec{R}_{ij} \right] \quad (5.2)$$

où S correspond à la surface de la maille élémentaire, \vec{R}_{ij} est le vecteur joignant les deux atomes considérés au sein de la molécule. ρ est une constante :

$$\rho_{ij} = \sqrt{(z_j - z_i)^2 + \frac{e^4}{U_0^2}} \quad (5.3)$$

et \vec{K}_h est un vecteur appartenant au réseau réciproque et ayant comme forme :

$$\vec{K}_h = n \cdot \frac{2\pi}{a} \cdot \vec{x} + m \cdot \frac{2\pi}{b} \cdot \vec{y} \quad (5.4)$$

où a et b sont les paramètres du réseau direct.

En pratique, la série converge rapidement, il suffit de prendre une dizaine de termes (correspondant à une dizaine de mailles m et n) pour obtenir une convergence très poussée. Une fois l'ensemble des termes de cette matrice connu, il est possible de calculer la structure électronique d'une molécule au sein de sa propre couche.

5.3.3 Dipôle pour une couche de C₁₆H₃₃-Q-3CNQ

La résolution de l'hamiltonien va nous permettre de calculer les propriétés électroniques de la molécule au sein de la couche. Peu de changements ont été obtenus pour les niveaux électroniques autour du gap par rapport à la molécule isolée. Par contre, comme les interactions dipole-dipole sont prises en compte, l'écrantage est ici très différent de celui d'une molécule isolée. Ce sont principalement les propriétés électrostatiques liées aux transferts de charges entre les atomes de la molécule (charges, dipôle) qui vont être modifiées.



FIG. 5.16: Schéma du réseau de dipôles ne possédant qu'une seule composante suivant l'axe Oz.

Au niveau analytique

Nous considérons un réseau plan avec une molécule possédant un dipôle permanent μ_0 uniquement selon l'axe Oz (Figure 5.16) et une polarisabilité α . Le dipôle de la molécule dans la couche μ est différent de celui de la molécule isolée μ_0 . Il est donné par la relation :

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot E \quad (5.5)$$

où E est le champs total créé par tout le réseau de molécules s'exerçant sur la molécule en question. Dans l'approximation dipolaire, chaque molécule à une distance R_i contribue au champs exercé sur la molécule par $E_i = -\frac{\mu_i}{R_i^3}$. Nous obtenons alors la relation suivante pour le dipôle :

$$\mu = \mu_0 - \alpha \cdot \mu \sum_i \frac{1}{R_i^3} \quad (5.6)$$

Si l'on pose $\sum_i \frac{1}{R_i^3} = \Sigma$, nous obtenons que le dipôle de la molécule dans la couche vaut

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \alpha \cdot \Sigma} \quad (5.7)$$

Le dipôle de la molécule dans la monocouche est donc écranté ($1 + \alpha \cdot \Sigma > 1$) en partie par les interactions dipolaires. Plus la couche sera compacte ou plus la molécule sera polarisable, meilleur sera cet écrantage.

Au niveau numérique

Afin de vérifier ce modèle simplifié, nous avons tracé l'intensité du dipôle de C₁₆H₃₃-Q-3CNQ calculé en liaisons fortes en fonction de l'aire de la maille du réseau direct (Figure 5.17). Lorsque les molécules se rapprochent, le dipôle de la molécule diminue fortement. Par exemple, si on se place à la valeur de 58.5Å², le dipôle de la molécule dans la couche est réduit d'un facteur 2.6 par rapport au dipôle de la molécule isolée. Par contre, pour une maille importante, les interactions dipole-dipole entre molécules sont négligeables et le dipôle converge vers la valeur obtenue pour la molécule isolée dans le vide (27 Debyes en liaisons fortes).

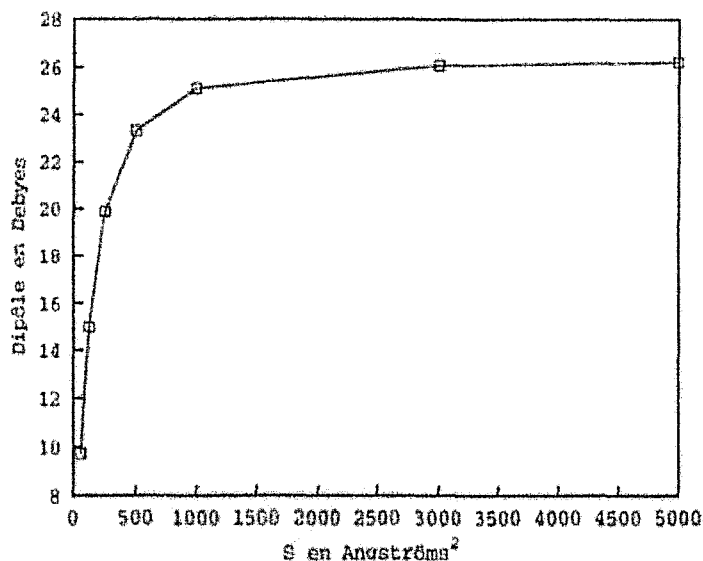


FIG. 5.17: Dipôle de la molécule (\square) en fonction de l'aire du réseau de la monocouche. Le dipôle converge lentement vers la valeur correspondant au dipôle de la molécule isolée dans le vide. La réduction importante du dipôle est due à l'écrantage supplémentaire entraîné par les interactions dipôle-dipôle.

5.3.4 Charges dans la jonction après l'ajout des électrodes

Le problème : calcul de la charge au niveau des électrodes

En présence des deux électrodes et à potentiel nul, des charges opposées vont apparaître sur les électrodes métalliques afin d'annuler exactement la chute de potentiel créé par la couche dipolaire. Il est nécessaire de calculer ces charges de surface en fonction du potentiel appliqué. Formellement, nous devons résoudre l'équation de POISSON en même temps que l'équation de SCHRÖDINGER :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (5.8)$$

$$\nabla V = 4\pi\rho \quad (5.9)$$

Nous n'allons pas résoudre de manière numérique l'équation de POISSON pour calculer ces charges. Nous profitons de la structure particulière de la jonction pour présenter une résolution analytique à l'aide d'un modèle de capacités planes.

L'approximation des capacités planes

Nous considérons un système métal/molécule/métal, où les électrodes sont traitées de manière classique. Vues des électrodes, pour ce calcul, nous pouvons négliger l'aspect ponctuel des charges atomiques de la monocouche et les remplacer par des plans de charge. La charge surfacique associée à ces plans correspond à la charge atomique divisée par la surface du réseau S . La couche moléculaire correspond donc à un ensemble de plans chargés, chacun portant une charge différente. Nous essayons ensuite d'aboutir à un système équivalent

de capacités planes en série en insérant des plans fictifs de charge. Ainsi, chaque plan de charges est remplacé par deux plans de charge infiniment proche telle que la somme des charges reste inchangée. En effet, comme le montre la figure (5.18), nous avons introduit un plan de charge fictif $+Q$ en face de l'électrode métallique de gauche portant la charge opposée. Ce plan est infiniment proche du plan de charge Q_1 . Ceci permet d'obtenir une première capacité plan de charge $+Q$. La charge du plan réel qui était Q_1 est ensuite ajusté afin que localement la somme des charges reste identique à la configuration initiale soit $-Q+Q_1$. Cette procédure va être réalisée plusieurs fois afin d'aboutir à un ensemble de capacités en série comme le montre la figure (5.18).

Pour un potentiel V appliqué, nous pouvons maintenant exprimer la charge Q au niveau des électrodes :

$$V = \sum_{i=1}^N C_i^{-1} \cdot Q_i \quad (5.10)$$

où la capacité plan s'exprime en unités CGS¹⁰ par l'expression :

$$C_i = \frac{S}{4\pi d_i} \quad (5.11)$$

où d_i est la distance entre chaque plan de charges consécutif et S la surface de la maille élémentaire. Nous notons z_{min} la position de l'électrode de gauche et z_{max} celle de droite. En développant la formule (5.10), de nombreux termes vont s'annuler pour aboutir à une formule simple entre la charge Q , la composante selon l'axe principal du dipôle de la molécule P et de la chute de potentiel aux bornes de la couche :

$$V = \frac{4\pi}{S} [Q \cdot (z_{max} - z_{min}) - P] \quad (5.12)$$

La charge s'exprime donc comme :

$$Q = \frac{1}{z_{max} - z_{min}} \left[\frac{V}{4\pi} - \frac{P}{S} \right] \quad (5.13)$$

La jonction est équivalente à une capacité à la différence près qu'il existe une charge non nulle sur les électrodes métalliques à 0V. Cette charge dépend de l'intensité du moment dipolaire par unité de surface.

¹⁰ $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$ en unités CGS

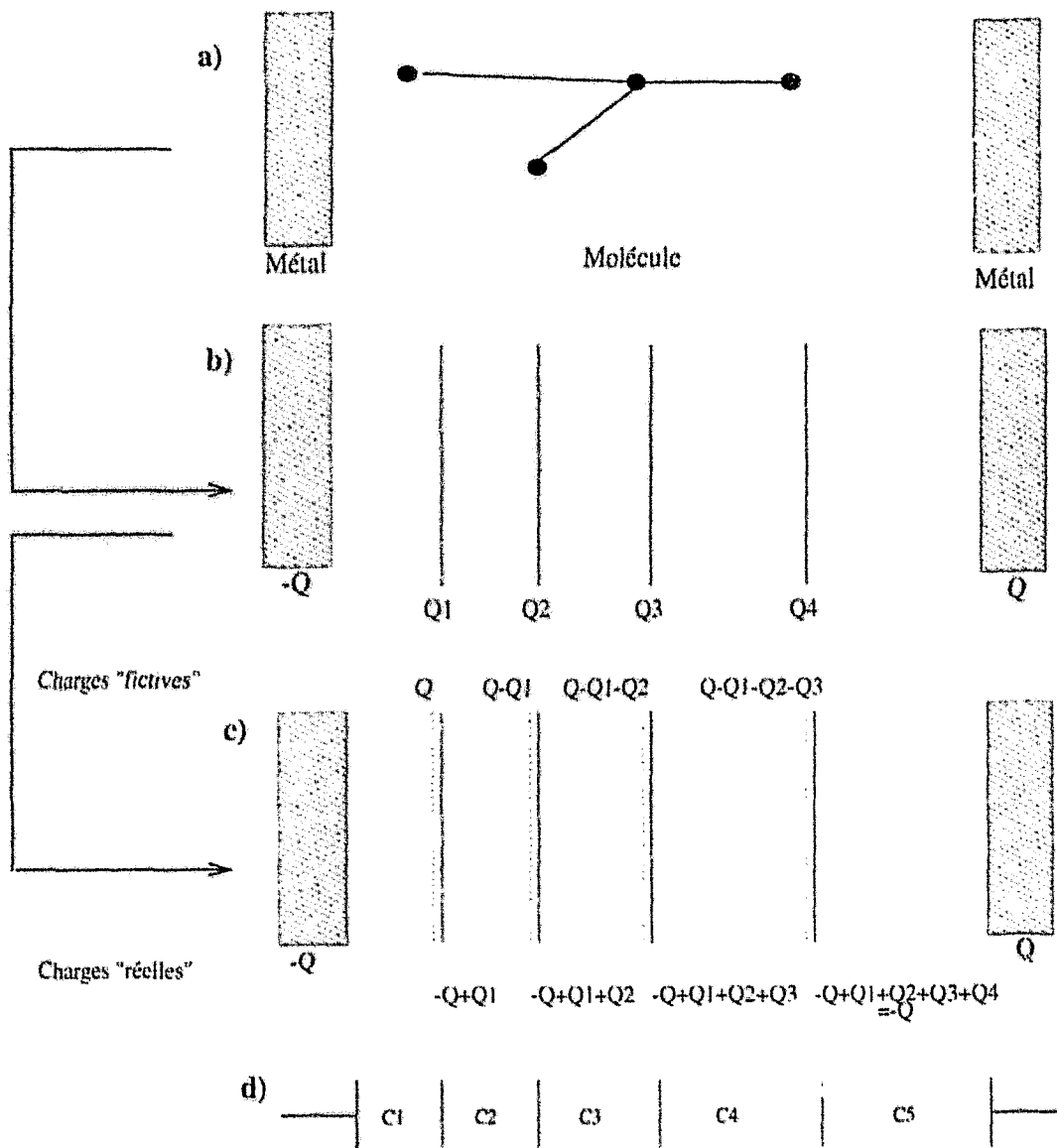


FIG. 5.18: Passage d'une couche moléculaire à un ensemble de capacités planes. La figure a) représente une couche moléculaire avec en figure b) les plans de charge associés. La figure b) montre bien qu'il n'est pas possible pour l'instant de considérer des capacités en série. En insérant des plans de charges fictifs (en pointillé), nous pouvons maintenant considérer des capacités en série. Il faut remarquer que localement la somme des charges portées par le plan fictif et par le plan réel reste identique à la charge initiale.

Autocohérence

Les charges sur les électrodes métalliques créent un potentiel extérieur au niveau du point z qui est donné par :

$$V_{ext}(z) = 4\pi \left[\frac{z - z_{min}}{z_{max} - z_{min}} \right] \left[\frac{V}{4\pi} - \frac{\cdot}{S} \right] \quad (5.14)$$

L'hamiltonien est ensuite diagonalisé en tenant compte des potentiels coulombiens sur chaque atome calculés à l'aide des sommes d'EWALD. Ceci donne accès aux différentes charges atomiques et aux niveaux électroniques de la molécule dans la couche en fonction du potentiel. L'autocohérence est obtenue lorsque les charges atomiques et les charges au niveau des électrodes (calculées avec le système de capacités planes) sont compatibles avec le potentiel calculé.

Variation du potentiel électrostatique dans la jonction

Le dipôle

Lorsque la couche moléculaire est en regard des deux électrodes, le dipôle de la molécule augmente à cause des charges images. Ceci résulte de l'attraction entre les charges du dipôle et celles au niveau des électrodes. Nous obtenons une valeur de 19 Debyes à 0V, inférieure à la valeur de 27 debyes pour la molécule isolée.

Le potentiel électrostatique

Nous avons tracé sur la figure (5.20) le potentiel électrostatique total moyen auto-cohérent dans la jonction métal/C₁₆H₃₃-Q-3CNQ /métal. Même à 0V, le potentiel montre de grandes variations. Nous avons ici un potentiel très différent de celui d'un fil moléculaire (chapitre précédent). Pour comprendre la forme de ce potentiel, il faut se souvenir qu'il a deux contributions principales, l'une créée par le dipôle de la molécule et l'autre par les électrodes pour annuler la différence de potentiel induite (Figure 5.19). Le potentiel total, au niveau de l'électrode de gauche, est fortement influencé par les transferts de charge des premiers atomes d'azotes du groupement accepteur et du dernier atome d'azote du groupement Quinolinium. Par contre, au milieu de la partie active de la molécule, le potentiel total est relativement plat. Le potentiel total est presque linéaire dans la chaîne d'alcane C₁₆H₃₃. Cette variation linéaire résulte du potentiel créé par les électrodes.

Quand un potentiel de +2 Volts est appliquée à la diode, la chute de potentiel est inégalement répartie. En effet, le potentiel extérieur perturbe très peu le potentiel interne au niveau de Q-3CNQ, il est en grande partie écranté. Par contre, la majeure partie de la chute de potentiel se trouve au niveau de la chaîne aliphatique. Ces différences de comportements électrostatiques peuvent être expliquées en terme de constante diélectrique. En effet, la partie active Q-3CNQ est caractérisée par une constante diélectrique importante du fait de son petit gap alors que la chaîne aliphatique possède un gap important et une constante diélectrique beaucoup plus faible [25]. Ce phénomène va avoir une importance particulière pour expliquer les phénomènes de rectification. En effet, la chaîne d'alcane disymétrise fortement la répartition du potentiel dans la jonction et il est probable que cela entraîne des asymétries dans la caractéristique I-V.



FIG. 5.19: Représentation schématique de la variation du potentiel. Le potentiel total (figure de droite) est représenté par la somme des deux potentiels de gauche.

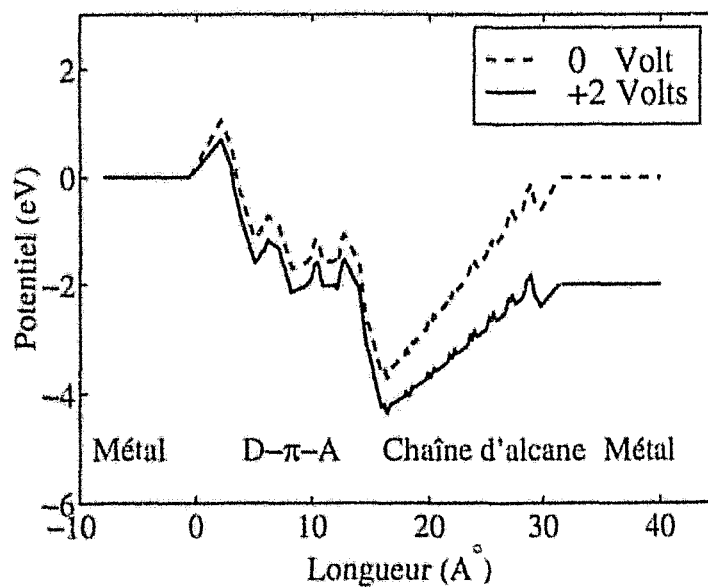


FIG. 5.20: Énergie potentielle autocohérente dans la jonction métal/ $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ /métal à 0V et à 2V. Le potentiel est une valeur moyenne dans la cellule unité.

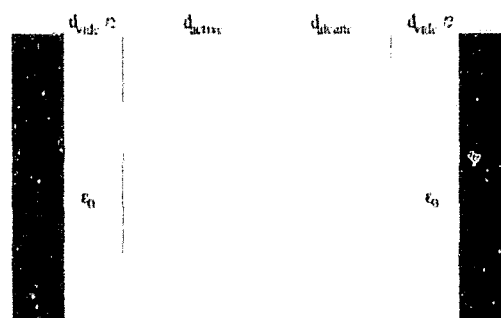


FIG. 5.21: Système diélectrique équivalent à la jonction moléculaire de $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$

Variation des niveaux électroniques de la couche en fonction du potentiel

Nous obtenons une variation linéaire des niveaux électroniques de la molécule dans la couche en fonction du potentiel appliqué. Néanmoins, l'information importante se trouve au niveau de la pente η qui caractérise la variation des niveaux par rapport au potentiel. La variation de la pente η en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique est représentée sur la figure (5.23). Pour $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$, cette pente vaut $\eta = 0.21$ car les états HOMO et LUMO sont localisés sur la partie Q-3CNQ qui est proche de l'électrode à la masse. Comme une large partie du potentiel appliqué se répartit au niveau de la chaîne d'alcane (Figure 5.20), les niveaux varient faiblement en fonction du potentiel. Par contre, si nous supprimons la chaîne aliphatique et réalisons un calcul sur une couche moléculaire de Q-3CNQ alors une pente $\eta = 0.49$ est obtenue. Celle-ci est très proche de 0.5 parce que le potentiel est réparti de manière quasiment symétrique au niveau de la molécule. Nous montrons ici que la chaîne aliphatique ajoutée à la molécule pour réaliser le film par la technique de LANGMUIR-BLODGETT a un rôle important au niveau des propriétés électroniques et qu'il est *impossible* de la négliger si l'on veut étudier le transport dans cette molécule.

Nous interprétons de manière simple la variation de η en fonction de la longueur de la chaîne. Pour cela, nous caractérisons chaque partie de la couche moléculaire comme un milieu diélectrique homogène. Le système est composé de trois milieux différents à savoir le vide (de constante diélectrique relative 1 et de longueur totale d_{vide}), la partie active Q-3CNQ (ϵ_π , d_π), et la chaîne aliphatique (ϵ_{alcane} , d_{alcane}) comme le montre la figure (5.21). La constante diélectrique globale de la couche en fonction de d_{alcane} est obtenue en identifiant la constante diélectrique relative associée à la capacité (Figure 5.22).

Pour obtenir la constante diélectrique de la partie active ϵ_π , nous avons ajusté cette constante sur la valeur de la constante diélectrique pour une monocouche de Q-3CNQ. La valeur ϵ_π est finalement égale à 10. Nous avons ajusté ensuite la constante diélectrique de la chaîne aliphatique afin de reproduire les variations observées sur la figure (5.22). La valeur obtenue (1.6) est au premier abord un peu faible. En effet, les valeurs expérimentales mesurés sur des monocouches composées de chaînes aliphatiques sont de l'ordre de 2.0-2.5 mais pour une monocouche comportant une molécule pour 20 \AA^2 [26]. Un calcul pour cette configuration spécifique donne une constante diélectrique théorique de 2.1 qui est alors très proche de la valeur expérimentale.

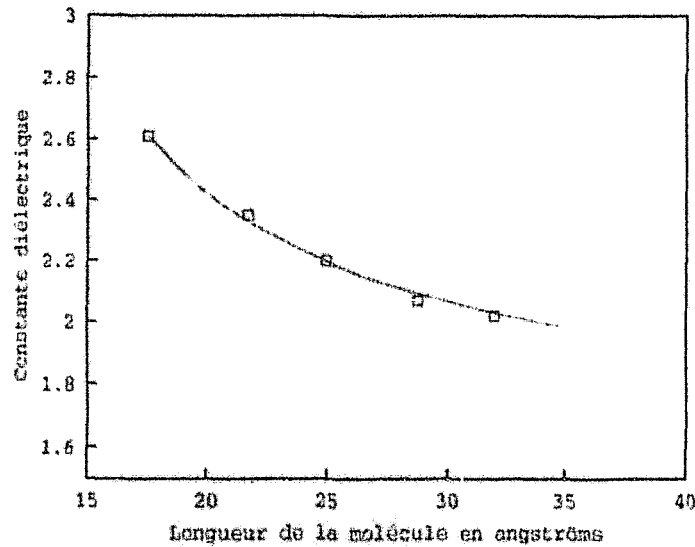


FIG. 5.22: Constante diélectrique équivalente associée à la jonction en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique. Les points correspondent à les valeurs obtenues par calcul tandis que le trait continu correspond à l'ajustement réalisé.

Nous exprimons le potentiel moyen vu par les états électroniques. En effet, la capacité équivalente de cette jonction vaut :

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot S}{d_{vide} + \frac{d_{\pi}}{\epsilon_{\pi}} + \frac{d_{alcano}}{\epsilon_{alcano}}} \quad (5.15)$$

La charge surfacique sur les électrodes en fonction du potentiel appliqué V s'exprime :

$$\sigma = \frac{\epsilon_0}{d_{vide} + \frac{d_{\pi}}{\epsilon_{\pi}} + \frac{d_{alcano}}{\epsilon_{alcano}}} \cdot V \quad (5.16)$$

Le potentiel moyen vu au milieu de la partie active vaut :

$$V_{mol} = \int_0^{\frac{d_{vide}}{2}} \frac{\sigma}{\epsilon_0} dz + \int_{\frac{d_{vide}}{2}}^{\frac{d_{\pi} + d_{vide}}{2}} \frac{\sigma}{\epsilon_{\pi}} dz \quad (5.17)$$

Finalement nous obtenons la pente de variation des niveaux HOMO, LUMO de Q-3CNQ en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique :

$$\eta = \frac{V_{mol}}{V} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_{\pi} \cdot d_{alcano}}{\epsilon_{alcano} (d_{\pi} + d_{vide} \cdot \epsilon_{\pi})}} \quad (5.18)$$

Cette équation explique relativement bien la dépendance de la pente η en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique (Figure 5.23). Elle montre que la pente η ne peut

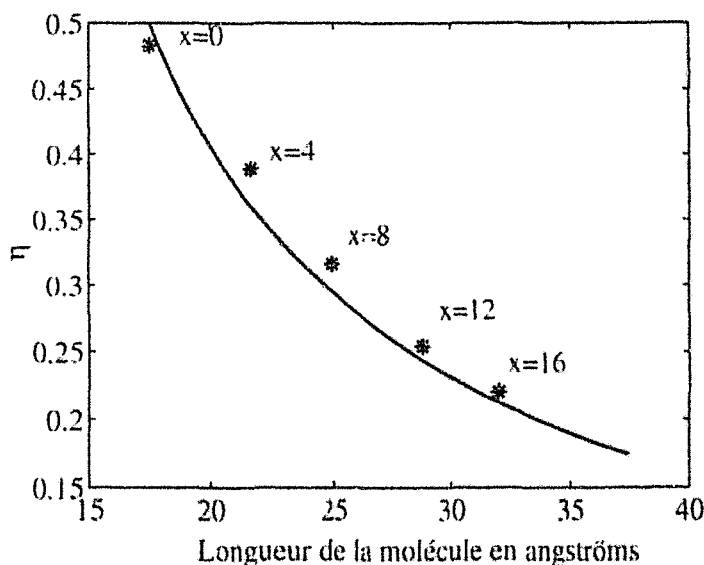


FIG. 5.23: Tra.é des variations de η en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique liée à la partie active Q-3CNQ. Les points correspondent aux résultats numériques fournis par le calcul en liaisons fortes tandis que le tracé correspond à l'estimation donnée par l'équation (5.18).

être égale à $\frac{1}{2}$ qu'en l'absence de cette chaîne. Elle indique aussi le fait que plus la chaîne aliphatique sera longue, plus faible sera le paramètre η .

5.4 Transport électronique avec des électrodes d'aluminium

Nous présentons dans cette section les résultats théoriques obtenus pour une jonction Al/C₁₆H₃₃-Q-3CNQ/Al. De plus, nous comparons les résultats obtenus entre C₁₆H₃₃-Q-3CNQ et la même molécule sans chaîne aliphatique Q-3CNQ. Avant d'aborder les caractéristiques I-V, nous décrivons le positionnement des niveaux de la molécule par rapport aux électrodes et les différentes situations que nous avons considérées.

Schéma en énergie

Nous discutons maintenant le positionnement des niveaux électroniques de la molécule par rapport au niveau de FERMÍ des électrodes. L'approximation naturelle consiste à aligner les niveaux électroniques des différents systèmes par rapport au vide. Les états HOMO et LUMO de la molécule sont fixés par rapport au travail de sortie de l'aluminium (4.2eV) par leur affinité (A) et leur ionisation (I). Nous avons calculé ces deux valeurs en GGA (A=2.7 eV et I=6.9 eV) pour la molécule C₁₆H₃₃-Q-3CNQ quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique. Nous devons, comme au chapitre précédent, prendre en compte l'interaction entre la charge supplémentaire et la charge image induite par les électrodes. Nous obtenons en liaisons fortes que $\Sigma_e = 0.53eV$ et $\Sigma_t = 0.62eV$ pour C₁₆H₃₃-Q-3CNQ¹¹. Les niveaux de la molécule sont ensuite placés en appliquant un décalage constant à tous les états vide (occupés), de telle manière que la position du LUMO (HOMO) soit donnée par $A + \Sigma_e$ ($I - \Sigma_t$). La figure (5.24) montre que dans le cas de l'alignement par

¹¹Dans le cas de la molécule Q-3CNQ sans chaîne aliphatique, comme elle est beaucoup plus courte, les self-energies valent $\Sigma_e = 0.90eV$ et $\Sigma_t = 0.97eV$

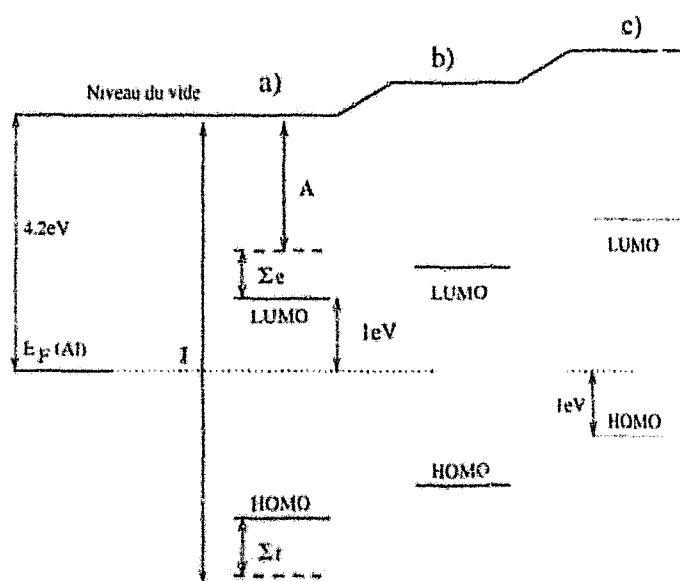


FIG. 5.24: Schéma présentant les différentes configurations étudiées. La configuration a) correspond aux cas des molécules physisorbées. Afin de prendre en compte, les effets dus à l'oxyde, nous avons considéré deux autres configurations b) et c).

rapport au vide (configuration a), le niveau LUMO est plus proche du niveau de FERMÍ que le HOMO.

En réalité, nous avons dû introduire deux configurations supplémentaires (figure 5.24). Celles-ci permettent, comme on le verra un peu plus loin, de discuter la diversité des caractéristiques électriques expérimentales. Il est clair que l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 vient perturber les propriétés électroniques du système. L'alignement des niveaux peut être influencé par les distributions de charges présentes au niveau de l'oxyde entre les électrodes d'aluminium et la monocouche [27]. Le principal effet entraîné par cette distribution de charges est un décalage rigide des niveaux de la molécule par rapport aux niveaux de FERMÍ des électrodes. De manière à étudier un maximum de situations expérimentales, nous avons considéré la configuration b) correspondant à un niveau de FERMÍ de l'aluminium au milieu du gap HOMO- LUMO et une troisième situation (configuration c) symétrique de la première où c'est le HOMO qui est le plus proche du niveau de FERMÍ des électrodes.

Les caractéristiques I-V

Les caractéristiques I-V ont été calculées comme précédemment avec la formule de LANDAUER. Les caractéristiques calculées pour la jonction $Al/C_{16}H_{33}-Q-3CNQ/Al$ sont représentées sur la figure (5.25) pour les cas correspondant aux trois diagrammes en énergie différents. Nous remarquons que pour les trois situations, des caractéristiques fortement asymétriques sont obtenues. Cette asymétrie est due à la pente $\eta = 0.21$ des niveaux HOMO et LUMO en fonction du potentiel appliqué.

Configuration a)

Dans la configuration a), une augmentation brutale du courant vers -1.1V est observée. Cette brusque augmentation est causée par l'effet tunnel résonant entre l'état LUMO de la molécule et le niveau de FERMÍ de l'électrode de droite comme le montre la figure (5.26). L'état HOMO est trop éloigné des deux niveaux de FERMÍ pour pouvoir

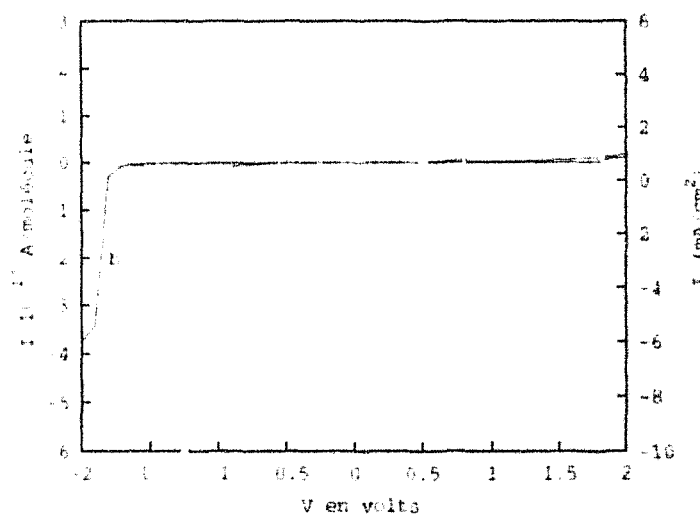


FIG. 5.25: Figure résumant les différentes caractéristiques obtenues par les trois configurations différentes a) b) et c) par une jonction $Al/C_{16}H_{33}Q-3CNQ$.

contribuer au courant. Il faudrait appliquer un potentiel de $+3.7V$ pour espérer obtenir une brusque augmentation du courant provoquée par un effet tunnel résonant avec le HOMO. Nous obtenons un courant en sens inverse de celui qui serait observé si le principe d'AVIRAM et RATNER pouvait s'appliquer.

Configuration b)

La caractéristique b) correspond au cas où les niveaux HOMO et LUMO sont symétriques à $0V$ par rapport au niveau de FERMI des deux électrodes. Nous observons que les résonances ont lieu de manière symétrique pour chaque niveau pour un potentiel de $1.8V$ (Figure 5.27). Par contre, dans la caractéristique I-V, seul le courant dû au LUMO est observé car celui-ci a une transmission bien supérieure¹². Nous obtenons une caractéristique relativement similaire à celle de la configuration a) avec un seuil arrivant pour un potentiel un peu plus important.

Configuration c)

Afin de pouvoir expliquer les asymétries en inverse, il est nécessaire de considérer la configuration c) où le HOMO est plus proche du niveau de FERMI. Dans cette configuration, une résonance avec le HOMO a lieu pour un potentiel de $+1.1V$ (Figures 5.25, 5.28).

Influence de la chaîne

Des phénomènes de rectification pour les trois configurations sont mis en évidence. Tous ont pour origine l'asymétrie du potentiel induit par la chaîne aliphatique. En effet dans le cas d'une jonction $Al/Q-3CNQ/Al$, les caractéristiques I-V obtenues sont pratiquement symétriques (Figure 5.29). Les seuils correspondant à l'effet tunnel avec le LUMO dans le cas a) et HOMO dans le cas c) sont symétriques. Cette symétrie résulte du fait que la pente η est proche de 0.5 . En réalité, si nous étudions l'amplitude des paliers, une petite dissymétrie existe alors que dans le cas des molécules nTVs nous avons une courbe parfaitement symétrique au niveau des seuils et des amplitudes. Ces dissymétries résultent des différences entre les couplages à droite et à gauche (un tel effet a déjà été mis en évidence par d'autres études [28]). Néanmoins, il est clair au niveau théorique que seule la chaîne aliphatique va introduire des effets rectificateurs importants.

¹²il faut se souvenir que la transmission n'est pas symétrique et qu'au chapitre précédent dans le cas des nTVs le HOMO a une transmission inférieure au LUMO

5.4. TRANSPORT ÉLECTRONIQUE AVEC DES ÉLECTRODES D'ALUMINIUM 165

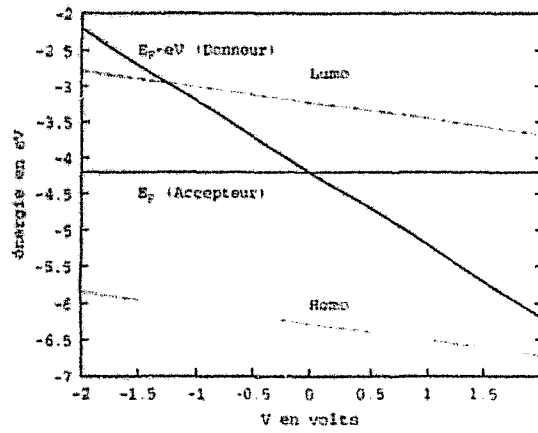


FIG. 5.26: Variation des niveau HOMO, LUMO en fonction du potentiel pour la configuration a).

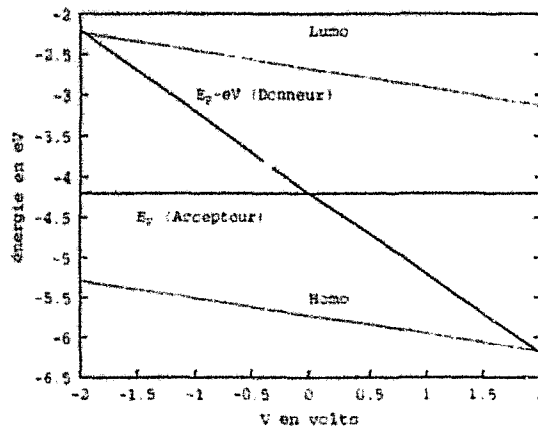


FIG. 5.27: Variation des niveau HOMO, LUMO en fonction du potentiel pour la configuration b).

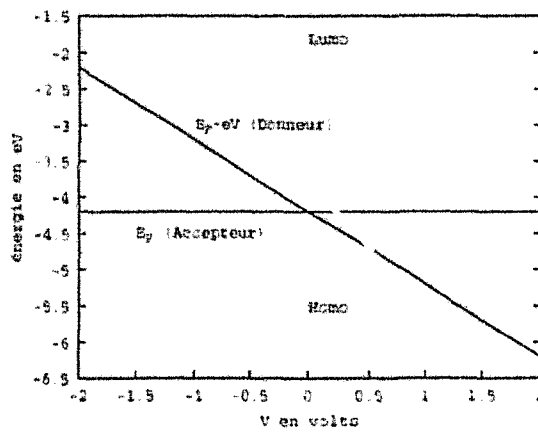


FIG. 5.28: Variation des niveau HOMO, LUMO en fonction du potentiel pour la configuration c).

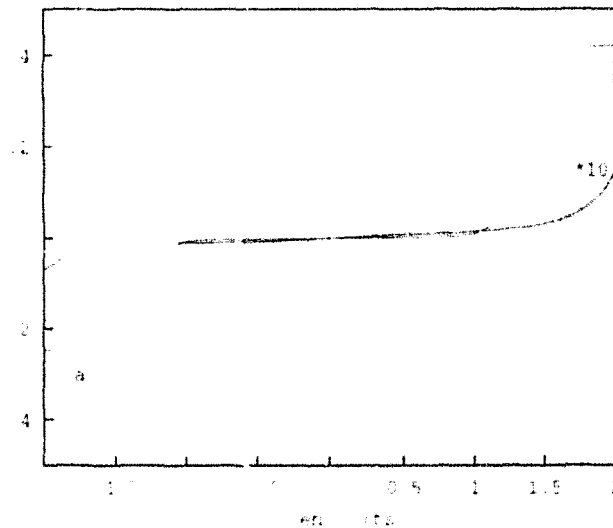


FIG. 5.29. Figure résumant les différentes caractéristiques obtenues pour les trois configurations différentes a) b) et c) pour une jonction $Al/Q-3CNQ/Al$.

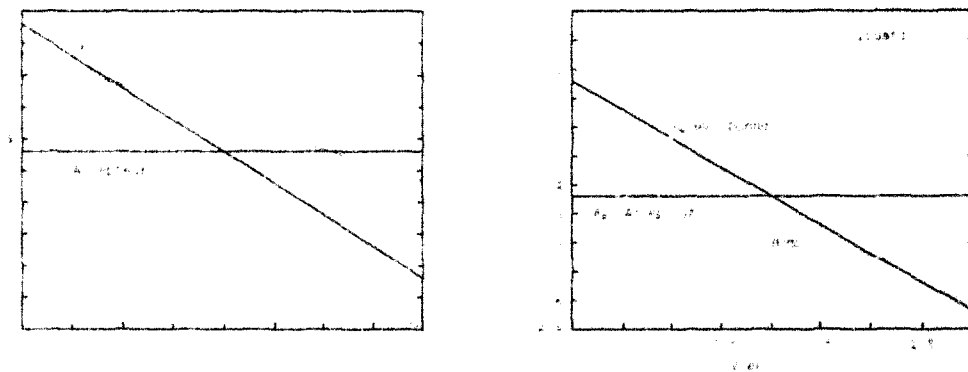


FIG. 5.30. Schéma représentant les variations des niveaux électroniques de $Q-3CNQ$ en fonction du potentiel appliqué dans la situation a) et c). Le cas b est moins intéressant car on n'est pas en régime tunnel résonnant aucun niveau ne vient croiser un niveau de FERMÍ.

Quelques Conclusions

Il est difficile de faire des comparaisons directes avec l'expérience du fait de la variabilité des résultats obtenus. Pourtant nous montrons que les effets rectificateurs observés ne sont pas dus au principe d'AVIRAM et RATNER. Ce dernier n'est pas applicable à cause de la délocalisation des niveaux HOMO et LUMO sur la partie active (Q-3CNQ) de la molécule. Nous démontrons que la chaîne aliphatique disymétrise le potentiel dans la jonction et rend les caractéristiques fortement asymétriques. De plus, nos résultats illustrent la grande sensibilité du sens de rectification à la position des niveaux électroniques par rapport au niveau de FERMI. Il est possible que des charges ou des couches dipolaires présentes à l'interface (au niveau de l'oxyde Al_2O_3 présent sur les électrodes) perturbent la position des niveaux et modifient ainsi le sens de rectification. Enfin, nous expliquons les nombreuses caractéristiques I-V relativement symétriques par le fait qu'une partie du potentiel appliqué est perdu au niveau de cet oxyde et que la tension réellement appliquée au niveau de la molécule est trop faible pour atteindre un régime tunnel résonant. Dans ce cas-ci, l'asymétrie sera faible, il sera alors difficile de classer la caractéristique électrique.

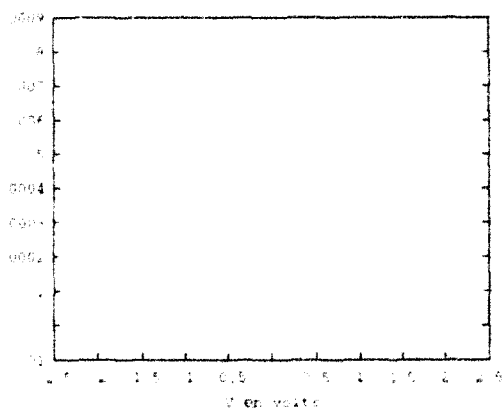


FIG. 5.31- Caractéristique $I-V$ expérimentale mesurée sur une monocouche de $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ avec des électrodes d'or. La surface de l'électrode est de $0,283 \text{ mm}^2$.

5.5 Transport électronique avec des électrodes d'or

Tout récemment des mesures réalisées avec des électrodes d'or ont permis de s'affranchir en partie des problèmes rencontrés avec l'aluminium. Cette section présente ces résultats récents et les simulations numériques associées.

5.5.1 Protocole expérimental

Le problème de l'or

L'utilisation d'un métal noble comme l'or permet d'éviter les problèmes liés à la présence d'oxyde. L'utilisation de l'or a été aussi tardive parce que qu'il diffuse facilement. Généralement, avant de déposer l'électrode métallique supérieure, le système composé de la monocouche sur la surface métallique est placée à une température de 77K. Il s'agit de la méthode adoptée pour réaliser des hétérostructures avec les électrodes d'aluminium. Mais dans le cas de l'or, l'exposition de la couche à une vapeur de ce métal la détruisait irrémédiablement [29]. Une nouvelle méthode a permis de limiter la diffusion des atomes d'or et de pouvoir réaliser une électrode supérieure [30]. L'évaporation se fait sous une faible pression d'argon ($4 \cdot 10^{-3}$ Torr). Le flux direct de la source d'or vers la monocouche est bloqué, obligeant les atomes d'or à être diffusés plusieurs fois avant de pouvoir se déposer sur la monocouche.

Les résultats

Nous allons résumer les principaux résultats expérimentaux. Des tests préliminaires sur des monocouches d'acide carboxylique $C_{19}H_{39}COOH$ entre des électrodes d'or ont montré qu'aucun effet de rectification n'était visible et les caractéristiques $I-V$ étaient symétriques. Par contre, avec des monocouches de $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$, 18 échantillons sur 58 sont rectificateurs dans le sens direct, alors que les 40 autres sont court-circuités. Aucune rectification en inverse n'est obtenue, contrairement aux expériences avec des électrodes d'aluminium. L'objectif est donc ici de vérifier que la théorie développée à la section précédente est compatible avec ces résultats récents [29,31]

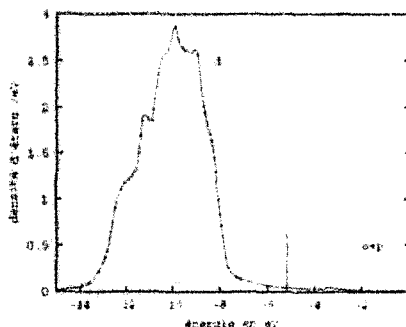


FIG. 5.32: Densité d'état d'une surface d'or obtenue par la technique de décimation en liaisons fortes. La position du niveau de Fermi est indiquée par une flèche.

5.5.2 Densité d'états de l'or

Nous avons calculé la fonction de GREEN de la surface d'Or(100). Nous avons adopté la même démarche que pour le calcul des fonctions de GREEN de l'aluminium. Nous avons utilisé la technique de décimation avec des paramètres de l'hamiltonien en liaisons fortes obtenus par un ajustement sur la structure de bandes du cristal en LDA (cf Annexe B). La densité d'états obtenue en liaisons fortes est représentée à la figure (5.32). Au voisinage du niveau de FERMI, qui est situé à -5.2 eV, la densité d'états n'est constituée que d'états s et p . Les états d de l'Or n'arrivent qu'un peu plus loin, 2.5 eV en dessous du niveau de FERMI. Nous avons donc simplifié le calcul en ne considérant pas les états d dans les fonctions de GREEN. Ceci permet d'alléger les calculs et évite l'implémentation de l'expression des couplages de CHEN entre les états d des électrodes et les états s , p de la molécule.

5.5.3 Les caractéristiques I-V

Caractéristique pour une chaîne aliphatique

Avant de présenter les caractéristiques électriques de $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$, nous étudions une monocouche d'une simple chaîne aliphatique $C_{19}H_{40}$ puisque nous disposons de résultats expérimentaux portant sur $C_{19}H_{39}COOH$. En fait, nous faisons une simplification en omettant le groupement carboxylique de $C_{19}H_{39}COOH$ en ne gardant que la majeure partie de la molécule, à savoir la chaîne aliphatique $C_{19}H_{40}$. Le gap de quasi-particules de la molécule est très important, nous obtenons une affinité de $A = +1.60$ eV et une ionisation de $I = -8.27$ eV. Même en tenant compte des self-énergies dues au potentiel image ($\Sigma_r = 0.41$ eV et $\Sigma_t = 0.44$ eV), les niveaux de quasi-particules sont loin du niveau de FERMI du métal. Compte tenu de l'effet du potentiel sur les niveaux électroniques, aucun effet tunnel résonant n'est possible comme le montre la figure (5.33). La figure (5.33) est caractéristique d'un effet tunnel non résonant au travers de la molécule. Les résultats sont en accord avec la caractéristique mesurée ¹³.

¹³On remarque ici qu'il ne faut pas mal interpréter les résultats de la section précédente. En effet, une chaîne aliphatique seule n'entraîne pas d'asymétrie I-V, la jonction étant symétrique.

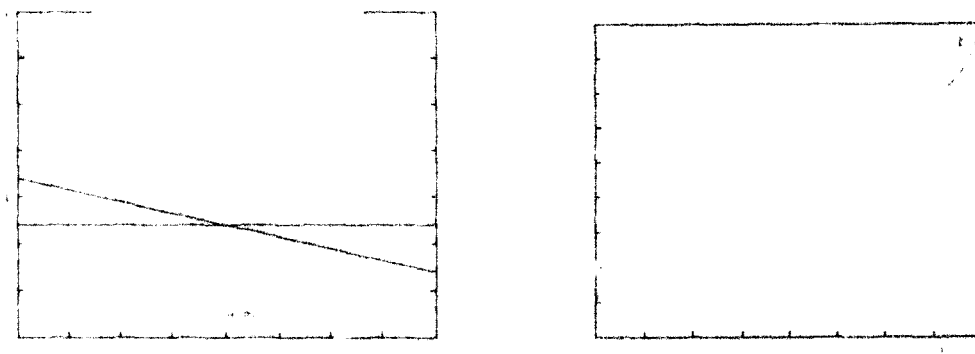


FIG. 5.33: Variation des niveaux électroniques de la chaîne aliphatique $C_{16}H_{33}$ en fonction du potentiel appliqué par rapport au niveau de FERMI (figure a) et caractéristique I-V associée sur la figure b).

Caractéristique de $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$

*Rectification
 $V > 0$*

L'obtention de la caractéristique I-V de la molécule $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ est relativement immédiate. En effet, tous les résultats obtenus de la section précédente peuvent être transposés. Seules les fonctions de GREEN de surface et la position du niveau de FERMI sont changées. De plus, comme les interfaces sont propres car l'or est peu réactif, nous avons considéré uniquement le cas où les niveaux électroniques sont alignés sur celui du vide. Si nous reprenons la variation des niveaux électroniques avec cette fois le niveau de FERMI de l'or, nous prédisons effectivement un effet rectificateur pour un potentiel positif à cause d'un effet tunnel résonant à travers le HOMO de la molécule. La caractéristique I-V calculée confirme ceci puisqu'un pic de courant est observé pour une tension de 1.1V. De plus, nous obtenons un faible courant pour un potentiel négatif. Ce courant commence à augmenter vers -2V car le LUMO commence à se rapprocher du niveau de FERMI. En résumé, nous confirmons qu'au niveau théorique un effet rectificateur est observé pour un potentiel positif. Néanmoins il ne s'agit en aucun cas d'une confirmation du principe d'AVIRAM et RATNER. En réalité c'est la chaîne aliphatique qui disymétrise la jonction. Néanmoins, nous devons faire face à un autre problème. Alors que dans le cas d'électrodes d'aluminium, les niveaux de courant calculés étaient en accord avec ceux mesurés, nous prédisons des courants environ mille fois inférieur à ceux mesurés pour la monocouche entre deux électrodes d'or. Il faut souligner qu'au niveau théorique l'amplitude n'a pas beaucoup bougé, c'est au niveau expérimental que les amplitudes mesurées sont mille fois supérieures.

*La diffusion de
l'or.*

Bien sur, les barrières entre les électrodes et les molécules sont mal connues et la dépendance des termes de couplage est exponentielle. Mais en réduisant la distance entre la molécule et les électrodes, il n'est pas possible de gagner un facteur 1000. Aussi, nous proposons une explication différente. Il faut se souvenir, en effet, que l'or a des propriétés de diffusion importantes. De plus, il existe un espace entre les chaînes aliphatiques car celles-ci adoptent normalement un réseau de surface de 20\AA^2 alors qu'ici, à cause de l'encombrement stérique de la partie active, le réseau est de 50\AA^2 . Nous proposons donc que de l'or (lors de la formation de l'électrode métallique supérieure) a diffusé dans la couche moléculaire. Ceci est équivalent à une situation où la chaîne aliphatique de la molécule serait plus

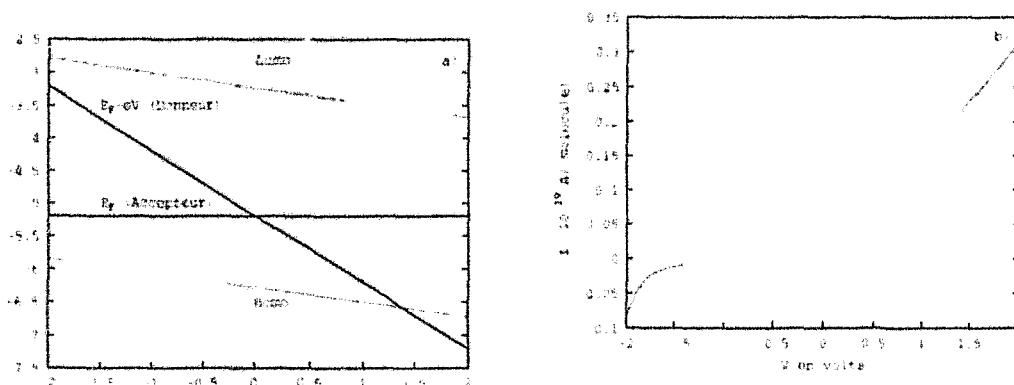


FIG. 5.34: La figure a) représente les variations des niveaux électroniques de $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ en fonction du potentiel appliqué et la caractéristique $I-V$ (figure b) associée.

courte. Une amplitude correcte est obtenue pour la jonction $Au/C_8H_{17}Q-3CNQ/Au$ ce qui correspondrait à une diffusion de l'or sur une longueur de 4\AA en tenant compte de l'angle de 45° au niveau de la chaîne. Cette hypothèse est réaliste bien que la procédure expérimentale ait été conçue pour éviter au maximum la diffusion de l'or.

Décroissance du courant

Afin de mieux illustrer, l'effet isolant de la chaîne aliphatique, nous avons tracé le courant tunnel résonant en fonction de la longueur de la molécule. Nous obtenons une décroissance exponentielle du courant. Cette décroissance est caractérisée par l'exposant γ qui vaut ici 1.24\AA^{-1} en bon accord avec des valeurs expérimentales obtenues en spectroscopie STM [32, 33]. La chaîne aliphatique dans notre système va donc apporter un effet rectificateur à la structure mais aussi présenter une barrière importante limitant fortement le courant associé à l'effet tunnel. Cette barrière limite les applications de l'effet redresseur. En effet, l'utilisation d'une structure dissymétrique qui posséderait un groupement π et une partie aliphatique ne correspond pas la diode moléculaire idéale. Le caractère rectificateur et la décroissance du courant sont des phénomènes indissociables car plus la longueur de la chaîne aliphatique sera courte, plus le courant mesuré sera grand mais moins l'effet rectificateur sera important. Le compromis à trouver est donc pour le moins subtil.

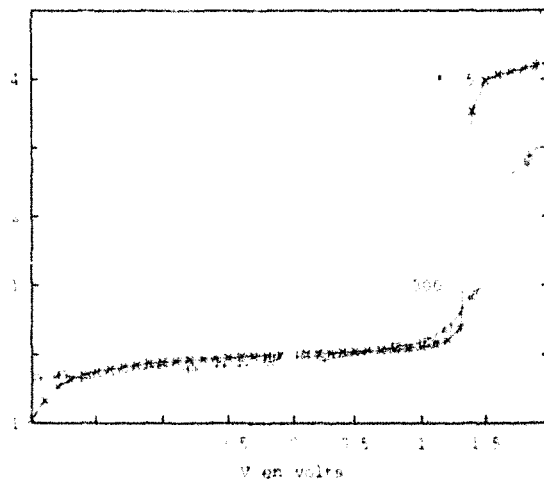


FIG. 5.35. Bilan des trois caractéristiques I-V. Les courants sont représentés respectivement par des (\square) pour le courant expérimental, des (+) pour C₁₆H₃₃Q-3CNQ, et des (\times) pour C₈H₁₇Q-3CNQ.

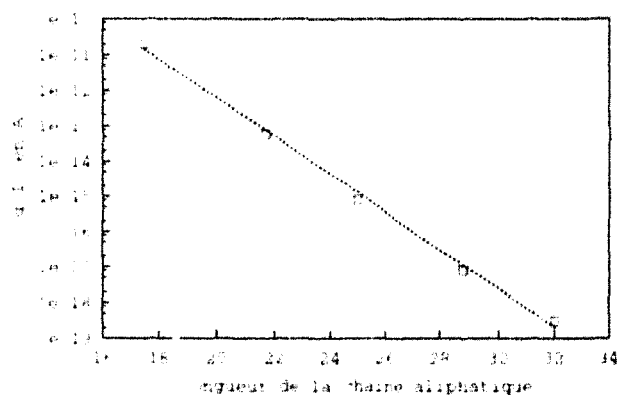


FIG. 5.36. Décroissance du courant tunnel résonnant en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique. La courbe en pointillé correspond à l'ajustement par une loi exponentielle avec un coefficient $\gamma = 1.24 \text{ \AA}^{-1}$.

5.6 Conclusions

En conclusion, nous avons montré que $C_{16}H_{33}\text{-Q-3CNQ}$ n'est pas une véritable diode moléculaire au sens d'AVIRAM et RATNER. En effet, les états HOMO et LUMO sont délocalisés sur l'ensemble de la partie active de la molécule. Cette délocalisation provient de l'utilisation d'un pont π au lieu d'un pont σ comme indiqué par la théorie. En réalité, la mise en oeuvre d'un calcul autocohérent a permis de montrer que la chaîne aliphatique greffée sur la partie active de la molécule était responsable des asymétries observées. En effet, la chaîne aliphatique disymétrise la répartition du potentiel appliqué dans la jonction, entraînant des asymétries au niveau du courant. De plus, nos résultats illustrent la grande sensibilité du sens de rectification à la position des niveaux électroniques par rapport au niveau de FERMI. Dans le cas de jonctions composées d'électrodes d'or, la comparaison avec les résultats expérimentaux est un plus aisé. Nous prédisons un sens de rectification en accord avec celui observé. Nous suggérons que les forts niveaux de courants mesurés sont dus à la pénétration de l'or dans la monocouche.

Bibliographie

- [1] A. AVIRAM et M. A. RAINER, *Chem. Phys. Letters* **29**, 277 (1974).
- [2] R. M. METZGER, C. A. PANETTA, N. E. HEIMER, A. M. BHATTI, E. TORRES, G. F. BLACKBURN, S. K. TRIPATHY et L. A. SAMUELSON, *Journal of Molecular Electronics*, **2**, 119 (1986).
- [3] R. M. METZGER et C. A. PANETTA, *New J. Chem.* **15**, 209 (1991)
- [4] R. M. METZGER et C. A. PANETTA, *Synthetic Metals* **41-43**, 1407 (1991)
- [5] N. J. GEDDES, J. R. SAMBLES, D. J. DAVIDS et W. G. SANDMAN, *Appl. Phys. Letters*, **56**, 1916 (1990).
- [6] N. J. GEDDES, J. R. SAMBLES, D. J. JARVIS et W. G. SANDMAN, *Appl. Phys. Letters*, **71**, 756 (1992).
- [7] G. J. ASHWELL, J. R. SAMBLES, A. S. MARTIN, W. G. PARKER et M. SZABLEWSKI, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1374 (1990).
- [8] A. S. MARTIN, J. R. SAMBLES, et G. J. ASHWELL, *Phys. Rev. Letters*, **88**, 218 (1993).
- [9] N. J. GEDDES, J. R. SAMBLES, et A. S. MARTIN, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **5**, 305 (1995).
- [10] C. ZHOU, M. R. DESHPANDE, M. A. REED, L. JONES et J. M. TOUR, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 611 (1997)
- [11] A. C. BRADY, B. HODDER, A. S. MARTIN, J. R. SAMBLES, C. P. EWELS, R. JONES, P. R. BRIDDON, A. M. MUSA, C. A. PANETTA et D. L. MATHERN, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2271 (1999).
- [12] R. M. METZGER, B. CHEN, U. HOPENER, M. V. LAKSHMIKANTHAM, D. VUILLAUME, T. KAWAI, X. WU, H. TACHIBANA, T. V. HUGHES, H. SAKURAI, J. W. BALDWIN, C. HOSH, M. P. CAVA et M. P. BREHMER, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10455 (1997).
- [13] D. VUILLAUME, B. CHEN et R. M. METZGER, *Langmuir*, **15**, 4011 (1999)
- [14] R. M. METZGER, *Mater. Sci. Eng. C*, **3**, 277 (1995).
- [15] S. VOJKO, L. WILK et M. NUSAIR, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980)
- [16] DMOL 96 0/4.0.0 User guide
- [17] A. BROO et M. C. ZERNER, *Chemical Physics*, **196**, 407 (1995).
- [18] A. BROO et M. C. ZERNER, *Chemical Physics*, **196**, 423 (1995).
- [19] O. KWON, M. L. MCKEE et R. M. METZGER, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 321 (1999).
- [20] L. ONSAGER, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
- [21] M. SZABLEWSKI, P. R. THOMAS, A. THORNTON, D. BLOOR, G. H. CROSS, J. M. J. A. K. HOWARD, M. MALAGOLI, F. MEYERS, J.-L. BRÉDAS, W. WENSELEERS et E. GOOVAERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3141 (1997).
- [22] J. W. BALDWIN, B. CHEN, S. C. STREEL, V. V. KONOVALOV, H. SAKURAI, T. V. HUGHES, C. S. SIMPSON, M. V. LAKSHMIKANTHAM, M. P. CAVA, L. D. KISPERT et R. M. METZGER, *J. Chem. Phys. B*, **103**, 4269 (1999).
- [23] P. P. EWALD, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **54**, 253 (1921)
- [24] M. P. TOSI, *Solid State Physics* p107, **16**, (1964).
- [25] D. VUILLAUME, C. BOULAS, J. COLLET, G. ALLAN, C. DELERUE, *Phys. Rev. B*, **58**, 16491 (1998).
- [26] A. UTMAN, *An Introduction To Ultrathin Organic films : From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic, San Diego, 1991)
- [27] R. I. R. BIYTH, S. A. SARDAR, F. P. NEIZER et M. G. RAMSEY, *J. App. Phys. Lett.*, **77**, 1212 (2000).
- [28] L. E. HENRICKSON, A. J. GLICK, G. W. BRYANT et D. F. BARBI, *Phys. Rev. B*, **50**, 4482 (1994).

- [29] R. M. METZGER, T. XU et I. R. PETERSON, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **40**, 1749 (2001).
- [30] N. OKAZAKI et J. R. SAMBLES, *Extended Abstracts, International Symposium on Organic Molecular Electronics, Nagoya, Japan*, **66** (2000)
- [31] R. M. METZGER, T. XU et I. R. PETERSON, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7280 (2001).
- [32] L. A. BUMM, J. J. ARNOLD, T. D. DUNBAR, D. L. ALLARA, et P. S. WEISS, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8122 (1999).
- [33] D. J. WOLD et C. D. FRISBIE, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5549 (2001).

|

Chapitre 6

Influence du couplage électron-phonon

Nous avons étudié jusqu'à présent le transport élastique dans différents systèmes moléculaires à l'aide du formalisme de LANDAUER. Nous l'avons appliqué à des candidats de fils moléculaires (les thiénylènevinylènes) et à la diode $C_{10}H_{33}Q-3CNQ$. Il serait donc intéressant d'étudier l'influence des vibrations atomiques (des phonons) sur la caractéristique électrique de ces deux systèmes. Il s'agit d'un problème complexe que nous allons aborder à l'aide de modèles simples. Nous avons adopté la démarche des travaux de BONCA et al. pour calculer la transmission en présence de phonons. Les systèmes étudiés sont décrits à l'aide d'un modèle de chaîne linéaire en liaisons fortes. Pour calculer une caractéristique $I-V$ à l'aide de cette transmission, nous avons implémenté la théorie récente développée par EMBERLY et al pour décrire le transport inélastique et aller au delà de la théorie de LANDAUER. Les différentes distributions hors-équilibre sont calculées de manière autocohérente en tenant compte du principe de PAULI. Il est important de souligner au lecteur que les résultats exposés dans ce chapitre sont des résultats préliminaires, dans le sens que seuls les systèmes électroniques à un niveau sont exposés. D'autres calculs sont en cours sur des systèmes à deux niveaux électroniques en présence de phonons afin d'étudier un système proche de celui adopté par AVIRAM et RATNER.

6.1 Introduction

Le couplage électron-phonon est un phénomène dont l'influence sur les propriétés électroniques des jonctions nanométriques ne cesse de s'affirmer [1]. Nous avons, en effet, décrit dans le premier chapitre des expériences récentes qui ont permis de révéler l'importance du couplage électron-phonon au niveau du transport dans certains systèmes mésoscopiques [2-5].

Au niveau théorique, il n'existe que quelques travaux qui ont cherché à décrire l'influence des phonons sur le comportement électrique de composants. Ces études remontent au développement des hétérojonctions à base de puits quantiques. JONSON calcule à l'aide d'un modèle d'électrons libres la transmission effective d'une hétérojonction en présence de phonons [6]. Il montre l'importance de la température, de la fréquence du phonon et de la valeur du couplage électron-phonon sur l'élargissement de la transmission. D'autres techniques ont été mises en oeuvre pour calculer la transmission en présence de phonons comme les liaisons fortes [7,8]. Ces techniques permettent de montrer l'importance du premier pic de transmission inélastique à côté de celui purement élastique. Avec le développement de l'électronique moléculaire, les travaux théoriques au niveau des matériaux organiques se sont multipliés. Des modèles théoriques ont été proposés pour interpréter les effets

inélastiques sur des expériences à basse température avec le STM [9–11]. Leur objectif est de calculer la répartition spatiale du courant inélastique pour une molécule adsorbée sur une surface. D'autres études ont aussi cherché à déterminer l'influence des vibrations sur la transmission d'une jonction métal/fil moléculaire/métal [12–15]. Des recherches ont été poussées afin d'aller au delà du calcul de la transmission. Yu et al ont développé un formalisme de transport dépendant du temps [16, 17]. Dans ce formalisme, un paquet d'ondes est introduit dans la jonction et son évolution dans le temps est calculée à l'aide de l'équation de SCHRÖDINGER dépendante du temps. Ces auteurs ont montré que le mode de transport (polaron, électron libre) dépendait fortement de la fréquence du phonon.

De nouvelles méthodes ont été développées pour décrire l'effet des vibrations au niveau du transport. Il serait intéressant d'utiliser ces méthodes pour analyser l'influence du couplage électron-phonon sur les propriétés électriques des molécules que nous avons précédemment étudiées. Dans un premier temps, nous allons décrire la démarche permettant de calculer la transmission en présence de vibrations. Puis nous détaillerons la méthode pour calculer le courant inélastique à l'aide de cette transmission. Enfin, nous pourrions appliquer ce formalisme à l'étude du transport inélastique pour un fil et une diode moléculaire.

6.2 Calcul de la transmission en présence de phonons

L'approche utilisée ici pour calculer la transmission est une méthode de diffusion à plusieurs canaux. Cette section a pour objectif d'établir l'équation qui régit la transmission dans le cas d'une molécule à un niveau électronique en présence de phonons. Dans un premier temps, nous décrirons l'hamiltonien de ce système dans le langage de la seconde quantification. Ensuite nous présenterons la démarche de BONCA qui permet de résoudre l'équation de SCHRÖDINGER dans un espace variationnel. La démarche exposée est similaire à celle utilisée dans des travaux récents par NESS et al [13–15] et par EMBERLY et al [18].

6.2.1 Hamiltonien du système

Le système idéal que l'on se propose d'étudier est composé de deux électrodes métalliques constituant des réservoirs d'électrons et une molécule au milieu composée d'un seul site (Figure 6.1). L'hamiltonien total décrivant le système se compose de cinq parties différentes :

$$H = H_G + H_D + H_M + H_{GM} + H_{MD} \quad (6.1)$$

où H_G et H_D correspondent respectivement à l'hamiltonien de l'électrode de gauche et de droite, H_M à celui de la molécule. H_{GM} et H_{MD} sont les termes qui permettent de coupler la molécule aux électrodes.

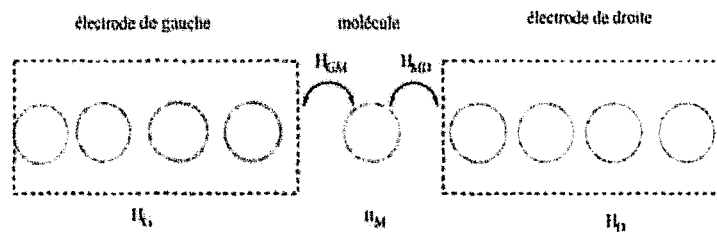


FIG. 6.1: Représentation de la jonction et des différents termes de l'hamiltonien associé.

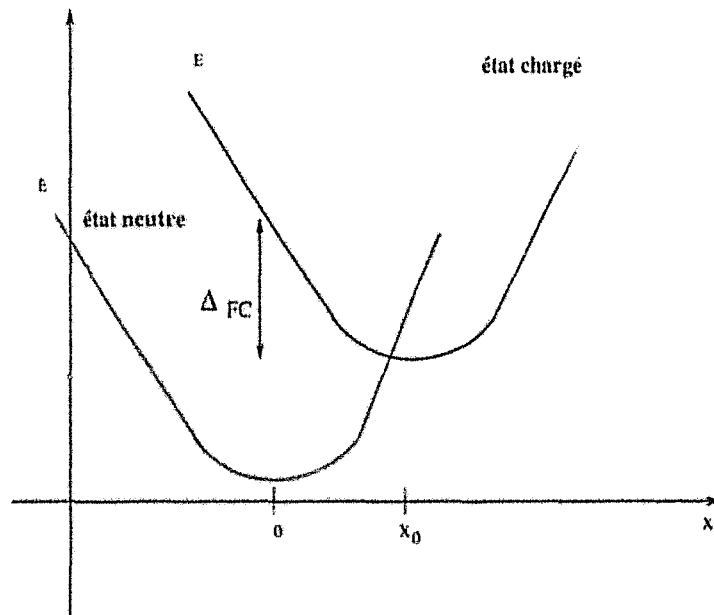


FIG. 6.2: Représentation du décalage de FRANCK-CONDON. La molécule dans un état neutre peut être vue comme un oscillateur à l'équilibre. Sous l'effet de la charge supplémentaire, la molécule relaxe alors vers une autre position d'équilibre. L'énergie de relaxation atomique après la transition verticale correspond au décalage de FRANCK-CONDON.

Hamiltonien de la molécule

L'hamiltonien électronique du système est décrit en liaisons fortes. La molécule est caractérisé par un site d'énergie ϵ_0 avec un opérateur de création électronique associé d^+ . On suppose que les électrons de la molécule interagissent avec un mode de déplacement atomique correspondant à un spectre discret de phonons caractérisé par une pulsation ω_0 . Chaque phonon au niveau du site est créé par l'opérateur a^+ . Le couplage électron-phonon est linéaire en fonction du déplacement atomique et il est caractérisé par γ_0 . L'hamiltonien de la molécule en tenant compte des phonons s'écrit donc comme :

$$H_M = \epsilon_0 d^+ d + \gamma_0 d^+ d(a + a^+) + \hbar\omega_0 a^+ a \quad (6.2)$$

Il est possible d'interpréter simplement cet hamiltonien, si l'on trace l'énergie totale de la molécule en fonction de la coordonnée réduite X . Dans le cas où le système est neutre, le minimum d'énergie correspond à la valeur nulle pour la coordonnée réduite X .

$$E_{neutre}(X) = E_{neutre}(0) + \frac{1}{2}M\omega_0^2 X^2 \quad (6.3)$$

Par contre, lorsque la molécule est chargée, la position d'équilibre n'est plus en $X = 0$ mais en $X_0 = \frac{V}{M\omega_0^2}$ (Figure 6.2).

$$E_{charge}(X) = E_{charge}(0) - VX + \frac{1}{2}M\omega_0^2 X^2 \quad (6.4)$$

Sachant que la coordonnée réduite s'exprime en fonction de a et a^+ :

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_0}}(a + a^+) \quad (6.5)$$

nous avons :

$$\gamma_0 = -V \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_0}} \quad (6.6)$$

Nous pouvons introduire le concept de décalage de FRANCK-CONDON noté Δ_{FC} qui est représenté au niveau de la figure (6.2). Celui correspond à l'énergie de relaxation atomique suite à la transition verticale vers l'état chargé :

$$\Delta_{FC} = \frac{1}{2}M\omega_0^2 X_0^2 = \frac{V^2}{2M\omega_0^2} \quad (6.7)$$

la valeur de γ_0 peut être relié au Δ_{FC} par :

$$\gamma_0 = \sqrt{\Delta_{FC} \hbar\omega_0} \quad (6.8)$$

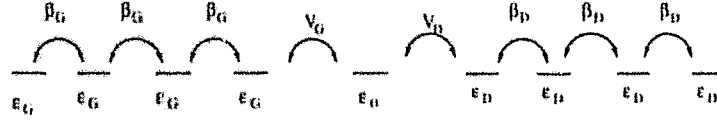


FIG. 6.3: Représentation des deux chaînes semi-infinies et leurs paramètres ainsi que le site correspondant à la molécule.

Nous allons par la suite exprimer la valeur du couplage électron-phonon à partir de la valeur du décalage de FRANCK-CONDON

Hamiltonien des électrodes

Les électrodes sont modélisées comme des chaînes linéaires semi-infinies avec une seule orbitale par site d'énergie ϵ_G (ϵ_D) pour l'électrode de gauche (de droite). Chaque site est couplé avec son premier voisin à l'aide d'un terme d'interaction qui vaut β_G pour l'électrode de gauche (β_D pour celle de droite). On ne considère les phonons qu'au niveau de la molécule, aucun phonon n'est présent au niveau des électrodes. Les deux hamiltoniens décrivant les électrodes s'expriment comme :

$$H_G = \sum_{n=-\infty}^{-1} \epsilon_G c_n^\dagger c_n + \beta_G (c_n^\dagger c_{n-1} + c_{n-1}^\dagger c_n) \quad (6.9)$$

$$H_D = \sum_{n=1}^{+\infty} \epsilon_D c_n^\dagger c_n + \beta_D (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}) \quad (6.10)$$

Hamiltonien de couplage

Le site électronique est couplé aux électrodes par l'intermédiaire des termes H_{GM} et H_{MD} . V_G et V_D sont les couplages aux premiers voisins entre chaque extrémité de la molécule et les électrodes métalliques :

$$H_{GM} = V_G (d^\dagger c_{-1} + c_{-1}^\dagger d) \quad (6.11)$$

$$H_{MD} = V_D (d^\dagger c_1 + c_1^\dagger d) \quad (6.12)$$

Le couplage du site avec les électrodes est purement électronique, aucun terme du type électron-phonon n'est considéré ici. La description de l'hamiltonien représentant la jonction est terminée. Nous allons maintenant le résoudre afin de pouvoir décrire les propriétés de transport de la jonction.

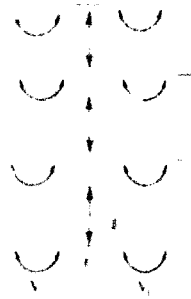


FIG. 6.4 Schéma de BONCA et TRUGMAN représentant l'espace variationnel qui est utilisé. Les chaînes semi-infinies représentant les électrodes et le site électronique de la molécule sont présents. Les différents modes de phonons du site et les couplages entre modes sont détaillés.

6.2.2 Résolution de l'équation de Schrödinger

L'approche de Bonca et Trugman

L'approche de BONCA et TRUGMAN consiste à transformer ce problème à N corps (un électron et plusieurs phonons) en un problème beaucoup plus simple mais avec plusieurs canaux de transmission [19–21]. Chaque canal de transmission correspond à un état vibratoire de la molécule. Ce problème à N corps est représenté dans un espace variationnel relativement large où le nombre de phonons N_{ph} accessibles est fixé. L'équation de SCHRÖDINGER est ensuite résolue dans cet espace pour un seul électron. La résolution de ce problème est exacte, si l'on agrandit suffisamment l'espace variationnel (si on augmente le nombre de niveaux de phonons N_{ph}) pour qu'il y ait convergence.

Ce problème peut être représenté de manière graphique (Figure 6.4). Le canal n sur la figure correspond à un électron se propageant dans la jonction avec la molécule dans l'état de n phonons. Un électron incident au niveau de l'électrode de gauche dans le canal n peut être diffusé par la molécule de manière élastique ou inélastique. Les canaux sont connectés de manière horizontale par les termes d'interaction électronique au premier voisin et de manière verticale par le couplage électron-phonon au niveau de la molécule. La molécule est ensuite laissée dans un état où m phonons sont présents.

La fonction d'onde

Avec cette image du problème en tête, nous pouvons construire la fonction d'onde du système à une particule avec plusieurs canaux $|\Psi(E_{tot})\rangle$ où E_{tot} est l'énergie du système électron-phonon :

$$|\Psi(E_{tot})\rangle = \sum_{l,n} \alpha_{l,n} |l, n\rangle + \sum_n \gamma_n |d, n\rangle \quad (6.13)$$

où la base utilisée pour décrire la fonction d'onde est :

$$|l, n\rangle = c_l \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (6.14)$$

$$|d, n \rangle = d^+ \frac{(a^+)^n}{\sqrt{n!}} |0 \rangle \quad (6.15)$$

$|0 \rangle$ correspond à l'état vide du système. Enfin, nous soulignons qu'aucune séparation du type BORN-OPPENHEIMER n'est faite entre les degrés de liberté de l'électron et du phonon au niveau de la fonction d'onde.

La conservation de l'énergie

Nous écrivons ici que l'énergie totale du système est conservée lors du processus de diffusion, c'est à dire :

$$E_{tot} = E + \sum_n n \hbar \omega_0 = E' + \sum_m m \hbar \omega_0 \quad (6.16)$$

E est l'énergie de l'électron avant diffusion, alors que n phonons de fréquence ω_0 sont présents au niveau de la molécule. E' est l'énergie de l'électron diffusé (celui peut être transmis ou réfléchi) avec une distribution de m phonons. En présence d'un processus *élastique*, le nombre initial de phonons est conservé $n = m$ et ainsi $E = E'$. Dans le cas d'un processus *inélastique* $n \neq m$, l'énergie de l'électron initiale est différente de l'énergie de l'électron sortant.

Obtention des coefficients de la fonction d'onde

Pour connaître la transmission de la jonction, il est nécessaire d'obtenir la fonction d'onde de l'électron transmis et plus particulièrement les coefficients $\alpha_{l,n}$, γ_n . Ceux-ci s'obtiennent en projetant l'équation de SCHRÖDINGER sur les états de base :

$$H\Psi(E_{tot}) = E_{tot}|\Psi(E_{tot}) \rangle \quad (6.17)$$

Projection sur les états des électrodes

Nous projetons l'équation de SCHRÖDINGER dans un premier temps sur les états des deux électrodes $l \in \left\{ \{-\infty, 2\} \text{ ou } \{2, +\infty\} \right\}$. En utilisant le fait que de nombreux termes sont nuls et l'équation (6.16), nous obtenons un système de deux équations correspondant à chacune des chaînes linéaires :

$$\begin{cases} \alpha_{l,n} \epsilon_G + \beta_G (\alpha_{l+1,n} + \alpha_{l-1,n}) = E \alpha_{l,n} \\ \alpha_{l,n} \epsilon_D + \beta_D (\alpha_{l+1,n} + \alpha_{l-1,n}) = E' \alpha_{l,n} \end{cases} \quad (6.18)$$

Les solutions de ce système sont des ondes de BLOCH se propageant dans les deux sens. Nous supposons que l'électron est introduit au niveau de l'électrode de gauche alors que la molécule a n phonons et repart en laissant m phonons comme dans le cas de la figure (6.4). La forme des coefficients correspondant à des ondes de BLOCH se propageant au niveau des électrodes de droite et de gauche s'expriment comme :

$$\begin{cases} \alpha_{l,m} = e^{+ik_n^G la} \cdot \delta_{n,m} + r_m \cdot e^{-ik_n^G la} & l \leq -2 \\ \alpha_{l,m} = t_m \cdot e^{+ik_n^D la} & l \geq 2 \end{cases} \quad (6.19)$$

avec comme amplitude les coefficients de transmission t_m et de réflexion r_m . En reportant dans les équations précédentes, nous obtenons les relations de dispersion au niveau des électrodes :

$$\begin{cases} E = \epsilon_G + 2\beta_G \cos(k_n^G a) \\ E' = \epsilon_D + 2\beta_D \cos(k_n^D a) \end{cases} \quad (6.20)$$

Projection sur les sites des électrodes couplés à la molécule

En projetant sur les deux sites où $l = -1, +1$ et en utilisant le fait que les coefficients $\alpha_{-1,m}$ et $\alpha_{+1,m}$ doivent avoir la même forme que précédemment pour que les équations de propagation restent valables, nous obtenons que les coefficients de transmission t_m et de réflexion r_m s'expriment en fonction du coefficient de la fonction d'onde de la molécule comme :

$$\begin{cases} t_m = \gamma_m \frac{V_D}{\beta_D} \\ r_m = -\delta_{n,m} + \gamma_m \frac{V_G}{\beta_G} \end{cases} \quad (6.21)$$

Projection sur les sites des électrodes couplés à la molécule

Enfin, la dernière projection est réalisée sur le site de la molécule. L'équation obtenue est la suivante :

$$\gamma_m(\epsilon_0 + m\hbar\omega) + M_0(\gamma_{m-1}\sqrt{m} + \gamma_{m+1}\sqrt{m+1}) + \alpha_{-1,m}V_G + \alpha_{+1,m}V_D = E\gamma_m \quad (6.22)$$

Grace aux résultats précédents nous pouvons enlever la dépendance par rapport aux coefficients d'ondes des électrodes. On obtient alors une équation ne faisant intervenir que les coefficients γ_m :

$$\gamma_m(\epsilon_0 + m\hbar\omega + \frac{V_G^2}{\beta_G} e^{+ik_n^G a} + \frac{V_D^2}{\beta_D} e^{+ik_n^D a} - E) + M_0(\gamma_{m-1}\sqrt{m} + \gamma_{m+1}\sqrt{m+1}) = 2iV_G \sin(k_n^G a)\delta_{n,m} \quad (6.23)$$

Nous obtenons l'équation de la molécule isolée en présence de self-énergie. Nous pouvons réécrire formellement cette équation en notation matricielle qui dépend de l'énergie E et des self-énergies $\Sigma^D(E)$ et $\Sigma^G(E)$. :

$$\left[E - H_M - \Sigma^D(E) - \Sigma^G(E) \right] |\gamma(E)\rangle = |s(E)\rangle \quad (6.24)$$

où les self-énergies sont des matrices diagonales :

$$\begin{cases} \Sigma^G(E) = \frac{V_G^2}{\beta_G} e^{+ik_m^G l a} \\ \Sigma^D(E) = \frac{V_D^2}{\beta_D} e^{+ik_m^D l a} \end{cases} \quad (6.25)$$

$s(E)$ représente le terme de source (correspondant à l'électron injecté), il n'a qu'une seule composante :

$$|s(E)\rangle = 2iV_G \sin(k_n^G a) \quad (6.26)$$

et $|\gamma(E)\rangle$ est la matrice des coefficients γ_m . L'équation (6.24) va nous permettre de calculer les coefficients des fonctions d'ondes en fonction de l'énergie de l'électron incident et d'avoir accès ainsi à la transmission.

6.2.3 La transmission

Maintenant que nous connaissons les coefficients de la fonction d'onde de l'électron diffusé, il est possible de montrer à l'aide de l'équation de LIOUVILLE que le courant vers la droite au niveau de l'atome de la chaîne l est égal à :

$$j_m^D(E) = \frac{2e}{i\hbar} \langle l|H|\rho\rangle|l\rangle \quad (6.27)$$

où ρ est un état de BLOCH transmis ($\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$) et l'hamiltonien H se résume au niveau de l'électrode de droite à $\langle l|H|l+1\rangle = \beta_D$. Nous avons :

$$j_m^D(E) = \frac{2e}{i\hbar} \left\{ \langle l|H|\rho\rangle|l\rangle - \langle l|\rho H|l\rangle \right\} = \frac{2e}{i\hbar} \left\{ \beta_D \alpha_{l+1,m} \alpha_{l,m}^* - \beta_D \alpha_{l,m} \alpha_{l+1,m}^* \right\} \quad (6.28)$$

où plus simplement :

$$j_m^D(E) = \frac{2e}{\hbar} \text{Im}(\alpha_{l,m}^* \beta_D \alpha_{l+1,m}) \quad (6.29)$$

en utilisant la forme des coefficients de l'onde de BLOCH à droite :

$$j_m^D(E) \propto 2\beta_D |t_{n,m}(E)|^2 \sin(k_m^D a) \quad (6.30)$$

et en notant le courant incident $j_n^G(E)$, nous pouvons définir la transmission effective comme :

$$T_{G \rightarrow D}^{n,m}(E) = \frac{j_m^D(E)}{j_n^G(E)} \quad (6.31)$$

ce qui donne en détaillant l'expression pour la transmission d'un électron de l'état à n phonons vers celui à m :

$$T_{G \rightarrow D}^{n,m}(E) = |t_{n,m}(E)|^2 \frac{\beta_D \sin k_m^D a}{\beta_G \sin k_n^G a} \quad (6.32)$$

et de même pour la réflexion :

$$R_G^{n,m}(E) = |r_{n,m}(E)|^2 \frac{\sin k_m^G a}{\sin k_n^G a} \quad (6.33)$$

6.2.4 Quelques résultats

Afin d'illustrer un peu plus l'effet des phonons sur la transmission, nous allons étudier un système relativement proche des thiénylènevinylènes. En effet, nous avons vu dans le cas d'un système Al/nTVs/Al que le niveau HOMO est délocalisé sur l'ensemble de la molécule. De plus ce niveau participe majoritairement au transport. Ce système est assimilable à un système fictif à un seul niveau. Nous avons cherché à simuler ce système en présence de phonons et en adoptant la paramétrisation suivante :

Paramètres	Valeur
ϵ_G, ϵ_D	-4.2eV
β_G, β_D	-5.0eV
ϵ_0	-4.7eV
ω_0	120 meV
N_{ph}	5
V_G, V_D	-0.2eV

TAB. 6.1. Expression des paramètres de l'hamiltonien pour un système approchant la jonction Al/nTVs/Al

La bande s représentant les électrodes est relativement large (10 eV) centrée sur -4.2 eV, énergie qui correspondrait au niveau de FERMI de l'aluminium. Le site est faiblement couplé aux deux électrodes puisque la valeur du couplage n'est que de 200 meV. Enfin la valeur de la pulsation ω_0 est compatible avec un mode de vibrations d'une double liaison $C = C$ à 1000 cm^{-1} .

Avant de passer au calcul de la transmission, il est nécessaire d'éclaircir le choix de l'état initial de phonons. Normalement, nous devrions considérer tous les états de phonons avec la distribution de bosons associée :

$$n_{\omega_0} = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}) - 1} \quad (6.34)$$

Comme nous considérons des phonons optiques d'énergie relativement importante $\omega_0 > 100\text{meV}$, la probabilité qu'un ou plusieurs phonons soit présents dans l'état initial est très

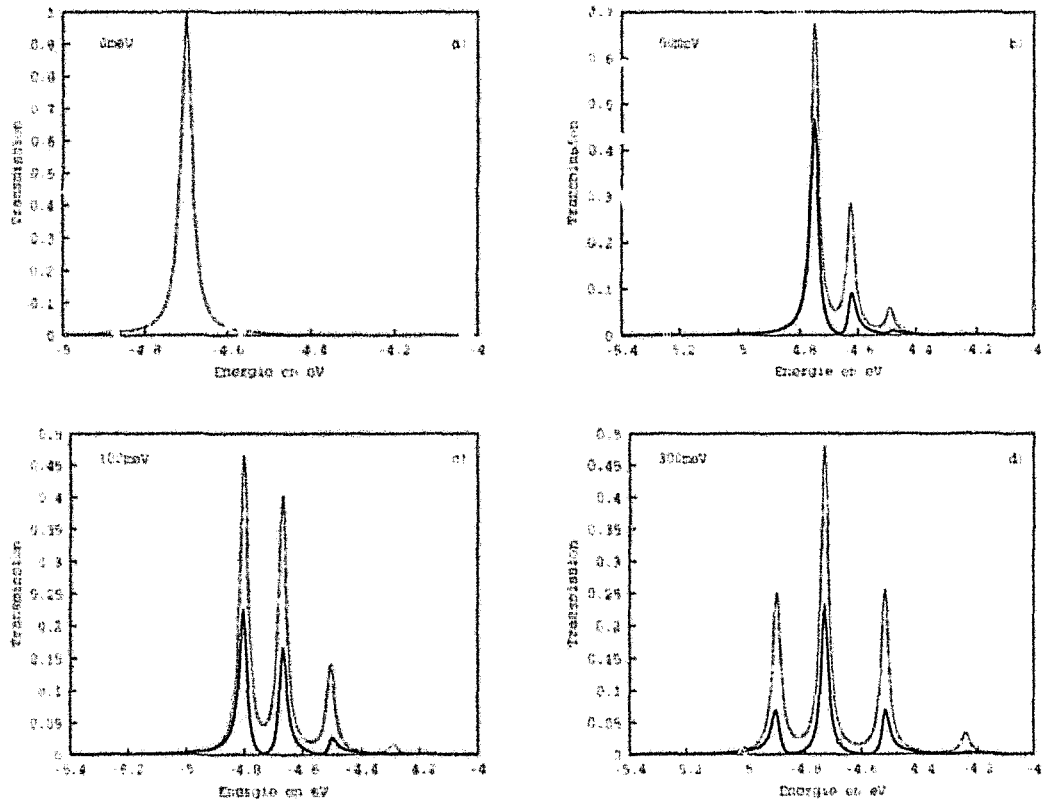


FIG. 6.5: Variation de la transmission pour un niveau moléculaire couplé à deux chaînes métalliques semi-infinies en fonction de l'énergie incidente de l'électron et pour plusieurs valeurs du décalage de Δ_{FC} . Nous observons que plus le couplage électron-phonon est important, plus des pics inélastiques apparaissent. De plus, il est clair que la partie uniquement élastique (la courbe en noir) diminue et que les contributions inélastiques augmentent. Sur la figure a) comme le Δ_{FC} est nul, la transmission totale est égale à la transmission élastique.

faible. Une très bonne approximation consiste finalement à prendre comme état initial, l'état à zéro phonon. L'énergie totale du système E_{tot} est égale à l'énergie cinétique de l'électron incident E . Nous pouvons calculer la transmission globale en fonction de l'énergie de l'électron incident :

$$T_{G \rightarrow D}(E) = \sum_m |t_m(E)|^2 \frac{\beta_D \sin k_m^D a}{\beta_G \sin k_0^G a} \quad (6.35)$$

Sur les figures suivantes (6.5), nous avons représenté la transmission en fonction de l'énergie incidente de l'électron E , pour plusieurs valeurs du paramètre de FRANCK-CONDON (Δ_{FC}).

Le polaron

Afin de pouvoir interpréter les différents pics de transmission, il est intéressant d'introduire le concept de polaron. Un polaron est un état électronique couplé à différents phonons. L'électron et les phonons sont localisés sur le même site. Ces états très localisés se produisent dans la limite où les coefficients de couplage (V_G et V_D) tendent vers 0. Les différents niveaux $\epsilon(m)$ de ce système sont donnés par :

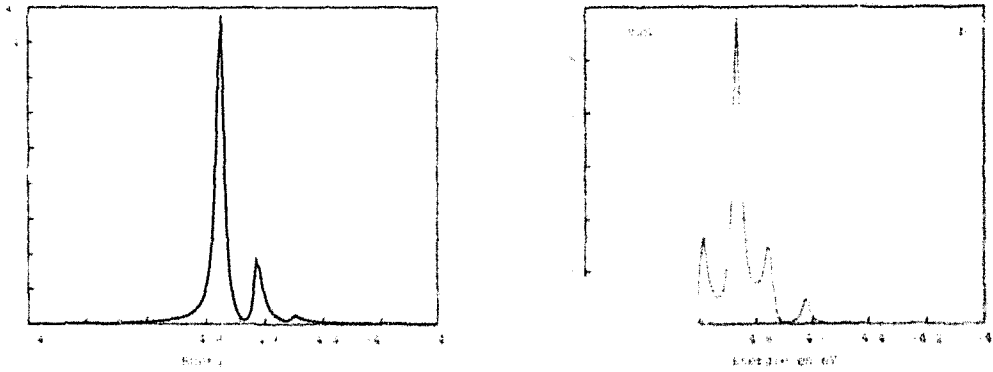


FIG. 6.6. Tracé de la transmission en fonction de l'énergie de l'électron sortant dans le cas d'un Δ_{FC} de 50meV. La première figure représente la partie élastique dans que la seconde figure la partie inélastique uniquement.

$$\epsilon(m) = \epsilon_0 - \Delta_{FC} + m\hbar\omega_0 \quad (6.36)$$

La transmission élastique

La figure (6.5) a) représente la transmission dans le cas où le décalage de FRANCK-CONDON est nul. Dans ce cas précis, les niveaux de phonons ne sont pas couplés avec le niveau électronique et on n'observe que le pic de transmission élastique qui est centré à -4.7 eV. Bien que le système soit proche de celui de la jonction Al/nTVs/Al, il y a quelques différences entre cette transmission et celle représentée pour le 6TV (Figure 4.25). Ces différences sont dues au fait que nous ne considérons ici qu'un seul niveau. De plus, la description des potentiels de couplage et la densité aux niveaux des électrodes très simplifiée entraîne une transmission calculée plus importante. Néanmoins, les similitudes sont suffisamment nombreuses pour que l'étude des effets inélastiques soit pertinente.

Et les effets inélastiques

La figure (6.5) b) représente la transmission lorsque le couplage électron-phonon est faible ($\gamma_0 = 50meV$). De petites différences sont présentes. En effet, des pics supplémentaires correspondant à différents états de phonons apparaissent. Le pic principal de transmission à environ -4.8 eV d'amplitude 0.7 correspond au pic élastique précédent. Les deux pics suivants décalés de $\hbar\omega_0$ et $2\hbar\omega_0$ par rapport au pic élastique correspondent à des états électroniques où des phonons ont été émis. Nous retrouvons ici un système qui est proche du polaron avec des niveaux donnés par l'équation (6.36).

Il peut paraître surprenant que chaque pic soit composé d'une partie élastique et inélastique. Il faut se souvenir que nous avons tracé ici la transmission en fonction de l'énergie incidente E . Pour bien comprendre l'effet des vibrations il est intéressant de regarder la transmission en fonction de l'énergie E' de l'électron en sortie (Figure 6.6 a) et b)). Nous retrouvons dans le cas de figure 6.6 a) exactement la même transmission élastique en sortie que celle en entrée. L'électron est diffusé par les différents niveaux de manière élastique. Par contre, pour la figure 6.6 b), au niveau inélastique, la situation est différente. Nous observons de nombreux pics (5 en tout) qui correspondent à des processus de diffusion inélastique. Considérons le pic le plus important situé vers -4.9 eV. Il correspond à la diffusion inélastique de l'électron entrant vers -4.8 eV qui après avoir

cédé l'énergie correspondant à la création d'un phonon soit 0.120 eV sera diffusé vers -4.9 eV. Il s'agit du principal processus inélastique ici. Les deux autres pics beaucoup plus petits à gauche correspondent aux processus où deux et trois phonons sont émis pour la même énergie incidente. Nous voyons donc que le pic de transmission (en entrée) situé à -4.8 eV d'amplitude 0.7 correspond en sortie à un processus de diffusion élastique et à trois processus inélastiques (dont un principal). Il est clair maintenant que si l'on veut décrire d'une manière générale un processus de transmission celui-ci doit être défini par le couple (E, E') .

En reprenant l'étude de la transmission en observant les figures 6.5 c) et 6.5 d), nous observons que la partie inélastique de la transmission augmente avec le couplage électron-phonon. De nombreuses résonances associées à différents états de phonons apparaissent. Les amplitudes des résonances sont aussi profondément modifiées. Le pic "élastique" se décale vers des énergies plus basses à cause du décalage de FRANCK-CONDON et son amplitude diminue fortement.

Les résultats que nous obtenons sur ce système modèle sont similaires à ceux obtenus par WINGREEN et al. [8] par une méthode de fonctions de GREEN. Nous avons montré que des processus de diffusion élastique et inélastique peuvent coexister. Les processus inélastiques peuvent engendrer des modifications importantes sur la caractéristique électrique d'un système moléculaire. Tous ces résultats nous ont poussé à déterminer le courant pour cette transmission à travers la jonction.

6.3 Calcul du courant

L'étude précédente nous a permis de montrer l'importance et l'influence du couplage électron-phonon sur la transmission. Afin d'aller un peu plus loin, nous allons intégrer une extension récente de la formule de LANDAUER pour calculer la caractéristique I-V en présence de processus inélastiques. La démarche adoptée s'inspire des travaux de EMBERLY et KIRCZENOW [18].

6.3.1 Formalisme autocohérent pour le calcul des distributions

Le problème

Lorsque nous calculons le courant élastique à partir de la formule de LANDAUER pour un système à deux électrodes, le principe de PAULI n'intervient pas. L'expression du courant en tenant compte des états occupés dans chacune électrode devient :

$$J = \frac{2e}{h} \int [T_{G \rightarrow D}(E)F_G(1 - F_D) - T_{D \rightarrow G}(E)F_D(1 - F_G)]dE \quad (6.37)$$

Comme $T_{G \rightarrow D}$ est égal à $T_{D \rightarrow G}$ et l'équation se simplifie. Nous retrouvons la formule de LANDAUER pour une diffusion élastique :

$$J = \frac{2e}{h} \int [T_{G \rightarrow D}(E)(F_G - F_D)] dE \quad (6.38)$$

Dans le cas où le transport est inélastique, l'électron d'énergie incidente E peut maintenant subir une collision inélastique et interagir avec un autre électron diffusé lui élastiquement à l'énergie E' . Il faut tenir compte du principe d'exclusion de PAULI lorsque l'on traite le courant inélastique. De plus, les états vides à une énergie E' ne sont pas donnés par $1 - f(E')$ où f est la distribution de FERMI à l'équilibre (sauf pour les électrons qui viennent des réservoirs). Nous sommes en présence de diffusion inélastique et les fonctions de distribution sont hors-équilibre et différent des distributions de FERMI. Nous allons expliquer la démarche qui permet de calculer ces distributions hors-équilibre dans le cadre de la théorie de LANDAUER tout en tenant compte du principe d'exclusion

Expression des fonctions de distribution

La principale idée pour exprimer les fonctions de distribution hors-équilibre des électrons qui participent au transport est la suivante : pour être cohérent avec la théorie de LANDAUER, on considère que les processus de transport élastique n'interfèrent pas entre eux. Mais un processus élastique se produisant à une énergie E peut interagir avec tous les autres électrons diffusés de manière inélastique dans le même état (c'est à dire provenant d'une énergie E' et diffusé inélastiquement à une énergie E).

Définition des fonctions de distribution

Nous introduisons quatre distributions hors-équilibre au niveau de l'électrode de droite à une énergie E' , l'état initial est caractérisé par n phonons et l'état final par n phonons (dans le cas où aucun n'a été émis ou détruit) ou par m phonons :

- la distribution au niveau de l'électrode de droite des électrons diffusés de manière élastique vers l'électrode de gauche : $f_{+,el}^{(n,n)D}(E')$.
- la distribution au niveau de l'électrode de droite des électrons diffusés de manière inélastique vers l'électrode de gauche (l'état final de phonons étant m) : $f_{+,inel}^{(n,m)D}(E')$.
- la distribution au niveau de l'électrode de droite des électrons réfléchis de manière élastique vers l'électrode de droite : $f_{-,el}^{(n,n)D}(E')$.
- la distribution au niveau de l'électrode de droite des électrons diffusés de manière inélastique vers l'électrode de droite (l'état final de phonons étant m) : $f_{-,inel}^{(n,m)D}(E')$.

La distribution incidente

Afin de déterminer les distributions hors-équilibre pour les électrons *transmis* dans l'électrode de droite et dans le même esprit que la théorie de LANDAUER, nous supposons que la distribution des électrons incidents au niveau de l'électrode de gauche est bien donnée par la distribution de FERMI :

$$F_G = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - \mu_G}{kT}} \quad (6.39)$$

Les probabilités de transmission

Pour exprimer les distributions, nous considérons qu'un électron peut être diffusé de manière élastique vers un état d'énergie E avec une probabilité $T_{G \rightarrow D}^{n,n}(E, E)$ ou de manière inélastique vers un état d'énergie E' avec une probabilité de transmission $T_{G \rightarrow D}^{n,m}(E, E')$.

La probabilité
d'occupation

Comme un nombre important de processus peuvent aboutir au même état final pour l'électron, le principe d'exclusion de PAULI doit être pris en compte. Pour incorporer ce principe dans le calcul des distributions, nous devons considérer la probabilité de l'état final inoccupé. Pour les processus élastiques, la probabilité que l'état final à une énergie E' soit vide vaut :

$$p_{el}^{vide}(E') = 1 - \sum_m f_{+,inel}^{(n,m)D}(E') - \sum_m f_{-,inel}^{(n,m)D}(E') \quad (6.40)$$

De même pour les processus inélastiques, la probabilité que l'état soit vide est donnée en sommant cette fois-ci sur toutes les distributions :

$$p_{inel}^{vide}(E') = 1 - f_{+,el}^{(n,n)D}(E_{E'}) - f_{-,el}^{(n,n)D}(E') - \sum_m f_{-,inel}^{(n,m)D}(E') - \sum_{k \neq m} f_{+,inel}^{(n,k)D}(E') \quad (6.41)$$

La distribution d'électrons transmise va pouvoir s'exprimer à l'aide de ces probabilités multipliés par la transmission et la distribution de FERMI de l'électrode de gauche F_G et d'un coefficient de proportionnalité $c(E)$ ¹. Effectivement nous écrivons :

$$f_{+,el}^{(n,n)D}(E') = c(E') F_G(E') T_{G \rightarrow D}^{n,n}(E', E') p_{el}^{vide}(E') \quad (6.42)$$

$$f_{+,inel}^{(n,m)D}(E') = c(E) F_G(E) T_{G \rightarrow D}^{n,m}(E, E') p_{inel}^{vide}(E') \quad (6.43)$$

De même pour les distributions des électrons *réfléchis* au niveau de l'électrode de droite, nous devons considérer comme distribution d'électrons incidents la distribution de FERMI de droite $F_D(E)$. De plus la probabilité qu'un électron incident soit réfléchi de manière élastique et inélastique est donnée cette fois-ci par $R_D^{n,m}(E, E')$. Aux niveaux des probabilités d'occupation, il n'y a que celle correspondant aux processus inélastiques qui est modifiée :

$$p_{inel}^{vide}(E') = 1 - f_{+,el}^{(n,n)D}(E') - f_{-,el}^{(n,n)D}(E') - \sum_{k \neq m} f_{+,inel}^{(n,k)D}(E') - \sum_m f_{-,inel}^{(n,m)D}(E') \quad (6.44)$$

En notant pour les électrons incidents de droite la constante de proportionnalité $d(E)$, nous pouvons de la même façon écrire que les distributions élastiques et inélastiques d'électrons réfléchis pour l'électrode de droite :

$$f_{-,el}^{(n,n)D}(E') = d(E') F_D(E') R_D^{n,n}(E', E') p_{el}^{vide}(E') \quad (6.45)$$

¹Ce coefficient de proportionnalité sera déterminé un peu plus loin en imposant la conservation des particules.

$$f_{\pm,inel}^{(n,m)D}(E') = d(E)F_D(E)R_D^{n,m}(E, E')\rho_{inel}^{rad}(E') \quad (6.46)$$

Nous avons exprimé la forme des quatre fonctions de distribution hors-équilibre au niveau de l'électrode de droite. D'une manière similaire, nous pouvons définir quatre autres fonctions de distribution ($f_{+,el}^{(n,n)G}(E')$, $f_{-,el}^{(n,n)G}(E')$, $f_{+,inel}^{(n,m)G}(E')$, $f_{-,inel}^{(n,m)G}(E')$) pour l'électrode de gauche². Les équations donnant leurs expressions sont équivalentes à celles déjà exposées.

Les coefficients
de proportionnalité

Nous avons déterminé les 8 fonctions de distributions qui décrivent l'ensemble des processus possibles au niveau du transport de la jonction. Il reste seulement à obtenir les coefficients de proportionnalité $c(E)$ et $d(E)$ qui sont pour l'instant inconnus. Pour les déterminer, il suffit d'imposer la conservation de l'électron. Cette règle de conservation équivaut à poser que la distribution de FERMÍ pour une électrode est égale à la somme des distributions des électrons réfléchis et transmis qui arrivent au niveau de l'électrode de gauche :

$$F_G(E) = f_{+,el}^{(n,n)D}(E) + f_{-,el}^{(n,n)G}(E) + \sum_m f_{+,inel}^{(n,m)D}(E) + \sum_m f_{-,inel}^{(n,m)G}(E) \quad (6.47)$$

Dans cette équation, comme $c(E)$ se factorise, on obtient finalement

$$c(E) = \frac{1}{A_{el} + A_{inel} + B_{el} + B_{inel}} \quad (6.48)$$

$$A_{el} = T_{G \rightarrow D}^{n,n}(E, E) \left[1 - \sum_m f_{+,inel}^{(n,m)D}(E) - \sum_n f_{-,inel}^{(n,m)D}(E) \right] \quad (6.49)$$

$$B_{el} = R_G^{n,n}(E, E) \left[1 - \sum_m f_{+,inel}^{(n,m)G}(E) - \sum_m f_{-,inel}^{(n,m)G}(E) \right] \quad (6.50)$$

$$A_{inel} = \sum_m T_{G \rightarrow D}^{n,m}(E, E') \left[1 - f_{+,el}^{(n,n)D}(E') - f_{-,el}^{(n,n)G}(E') - \sum_m f_{-,inel}^{(n,m)D}(E') - \sum_{k \neq m} f_{+,inel}^{(n,k)D}(E') \right] \quad (6.51)$$

$$B_{inel} = \sum_m R_G^{n,m}(E, E') \left[1 - f_{+,el}^{(n,n)G}(E') - f_{-,el}^{(n,n)D}(E') - \sum_m f_{+,inel}^{(n,m)G}(E') - \sum_{k \neq m} f_{-,inel}^{(n,k)G}(E') \right] \quad (6.52)$$

De la même façon $d(E)$ peut être obtenu par des équations tout à fait similaires.

² Dans le cas des distributions de l'électrode de gauche, le + désigne un électron transmis de la gauche vers la droite tandis que le - correspond à un électron provenant de la gauche et réfléchi

Résolution autocohérente

Nous avons réussi à exprimer les différents équations exprimant les distributions autocohérentes pour les électrodes de gauche et de droite. L'unique problème est que nous aboutissons à un système d'équations non-linéaires. Pour résoudre ce problème, il faut mettre en oeuvre une méthode autocohérente. En effet, dans le cas du transport élastique nous connaissons la forme des fonctions de distribution qui sont données par les distributions de FERMI. Nous résolvons de manière itérative ce problème en initialisant les fonctions de distribution à la valeur des distributions élastiques et en annulant les distributions inélastiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{(+,el)}^{(n,n)D}(E) = \frac{F_G(E)T_{G \rightarrow D}^{n,n}(E,E)}{T_{G \rightarrow D}^{n,n}(E,E)+R_G^{n,n}(E,E)} \\ f_{(-,el)}^{(n,n)D}(E) = \frac{F_D(E)T_D^{n,n}(E,E)}{T_{D \rightarrow G}^{n,n}(E,E)+R_D^{n,n}(E,E)} \\ f_{(+,el)}^{(n,n)G}(E) = \frac{F_D(E)T_{D \rightarrow G}^{n,n}(E,E)}{T_{G \rightarrow D}^{n,n}(E,E)+R_D^{n,n}(E,E)} \\ f_{(-,el)}^{(n,n)G}(E) = \frac{F_G(E)R_G^{n,n}(E,E)}{T_{G \rightarrow D}^{n,n}(E,E)+R_G^{n,n}(E,E)} \\ f_{(\pm,inel)}^{(n,m)D}(E) = 0 \\ f_{(\pm,inel)}^{(n,m)G}(E) = 0 \end{array} \right. \quad (6.53)$$

Ensuite les deux coefficients $c(E)$ et $d(E)$ sont calculés ce qui permet ensuite de déterminer les nouvelles fonctions de distribution dans les électrodes de droite et de gauche (Équations 6.42, 6.45, 6.45, 6.46). Cette étape est itérée jusqu'à la convergence de l'ensemble des fonctions de distribution.

Le courant

Nous avons montré au second chapitre que le courant de la gauche vers la droite (donc pour un électron allant de la droite vers la gauche) est relié à la fonction de distribution par :

$$I_G = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} f_g(E) dE \quad (6.54)$$

où ici $f(E)$ vaut :

$$f_g = f_{(+,tot)}^G(E) = f_{(+,el)}^{(n,n)G}(E) + \sum_m f_{(+,inel)}^{(n,m)G}(E) \quad (6.55)$$

De même I_D vaut :

$$I_D = -\frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} f_{+,tot}^D(E) dE \quad (6.56)$$

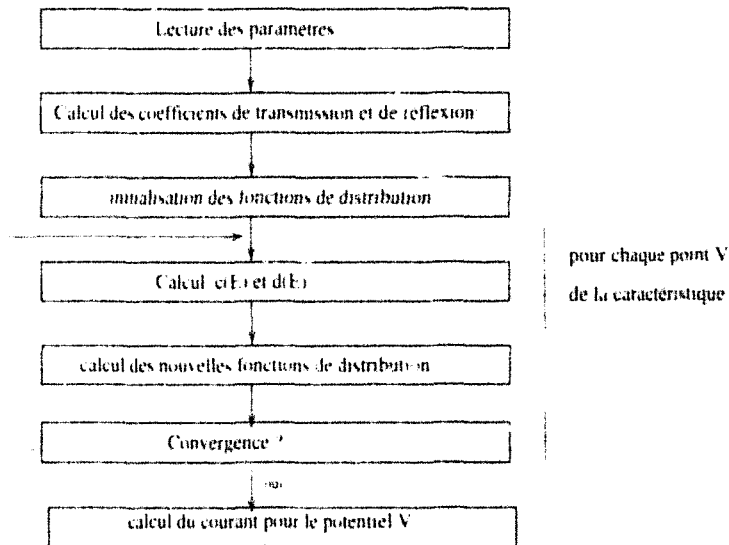


FIG. 6.7. Organigramme présentant l'ensemble du programme pour le calcul de la caractéristique I-V d'un système modèle en présence de phonons.

avec

$$f_{i+1, tot}^D(E) = f_{i+1, tot}^{(n,n)}(E) + \sum_m f_{i+1, tot}^{(n,m)}(E) \quad (6.57)$$

Le courant total I_{tot} correspond à la somme des deux courants :

$$I_{tot}(V) = I_C(V) + I_D(V) \quad (6.58)$$

L'organigramme ci-dessus décrit l'ensemble de la procédure réalisée afin d'obtenir les distributions autocohérentes et le courant pour chaque point de la caractéristique I-V.

6.3.2 Les applications

Nous allons essayer maintenant d'appliquer le formalisme précédent pour étudier l'influence du couplage électron-phonon sur deux systèmes différents. Dans un premier temps, nous allons étudier un modèle de fil moléculaire ajusté sur les propriétés des thiénylènevinylènes puis dans une seconde partie un système proche de la molécule $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$.

Cas du fil moléculaire

Les hypothèses

Afin d'obtenir un système proche des thiénylènevinylènes, nous reprenons les paramètres précédents. Comme nous étudions maintenant l'évolution des propriétés électriques de la jonction en fonction du potentiel, il est important de fixer une loi de variation du niveau électronique en fonction du potentiel appliqué. Nous utilisons le résultat du quatrième chapitre

$$\epsilon_0(V) = \epsilon_0 - \eta eV \quad \text{où} \quad \eta = \frac{1}{2} \quad (6.59)$$

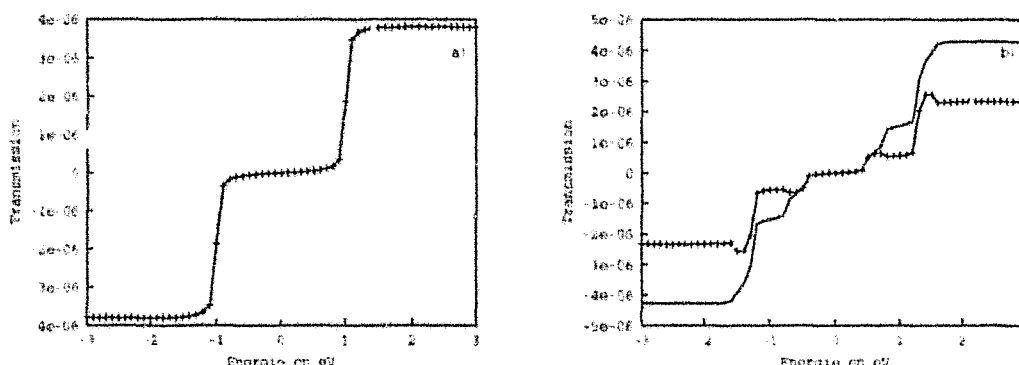


FIG. 6.8: Comparaison entre la caractéristique du fil sans l'influence des phonons figure a) et avec un Δ_{FC} de 300 meV (figure b). Dans le cas de la figure b), le courant représenté avec des (+) correspond au courant élastique, tandis que le courant en trait plein est le courant total.

Un cas simple

De manière à bien comprendre les phénomènes de transport inélastique et leur influence sur la caractéristique électrique, nous allons considérer pour l'instant un espace où un seul niveau de phonon est accessible ($N_{ph}=1$). Nous exposerons à la fin de cette section résultat dans le cas où le nombre de phonons est important. Nous avons tracé sur la figure (6.8) a) la caractéristique I-V dans le cas où le décalage de FRANCK-CONDON est nul. Nous obtenons une caractéristique I-V classique avec un pic de courant à ± 1 Volt associé à l'effet tunnel résonnant élastique avec le niveau électronique de la molécule. Le courant inélastique dans ce cas précis est rigoureusement nul, le courant total est égal au courant élastique. Lorsque le Δ_{FC} est nul, aucun couplage electron-phonon n'est présent, il ne peut pas y avoir d'effet inélastique. Il est intéressant de regarder maintenant comment les effets inélastiques vont modifier cette caractéristique.

Si nous prenons maintenant un système avec un Δ_{FC} important (300 meV)³ la forme de la caractéristique électrique est profondément modifiée (figure (6.8) b)). Le pic qui correspondrait à l'effet tunnel à travers le niveau électronique est maintenant très structuré et s'étend sur une plage de potentiel beaucoup plus importante (pratiquement 1 Volt). Les petits pics associés aux différents paliers sont caractéristiques d'effet tunnel mais dans ce cas des processus inélastiques sont présents.

Transmission dans ce cas simple

Pour mieux comprendre l'origine de ces différents pics, il faut étudier la transmission. La transmission en fonction de l'énergie (E) de l'électron incident puis celle en fonction de l'énergie (E') de l'électron sortant est représentée sur l'ensemble des trois figures suivantes (Figure 6.9). Ces transmissions sont tracées pour un potentiel de +2 Volts. La transmission en fonction de l'énergie incidente (figure (6.9) a) présente deux pics chacun étant constitué d'une contribution élastique et inélastique. Le pic principal situé vers -5.8eV correspond au niveau électronique du site ϵ_0 décalé en énergie par le Δ_{FC} et le potentiel appliqué. Le second pic situé à -5.4 eV correspond au niveau associé avec le premier état de phonon.

³Comme on le verra un peu plus loin, dans le cas de $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$, nous avons obtenu que l'énergie de relaxation totale était de 421 meV en GGA lorsque la molécule est chargée positivement (tous les modes de vibrations sont alors inclus). La valeur de 300 meV constitue donc une valeur raisonnable pour des molécules comportant une dizaine d'atomes. [22]

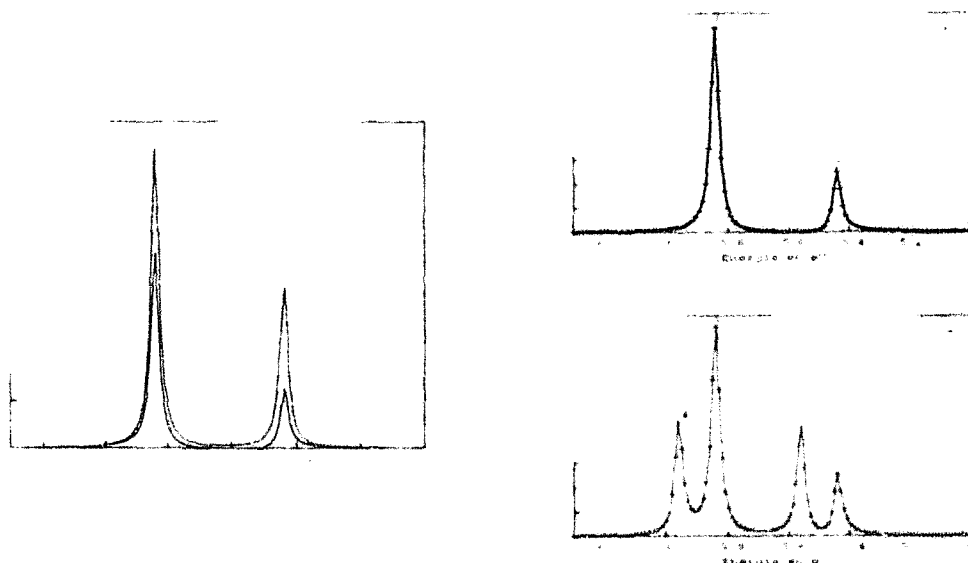


FIG. 6.9: Tracé de la transmission en fonction de l'énergie incidente (figure a)) et en fonction de l'énergie en sortie (figures b) et c)). Pour la figure a), le trait plein au dessus correspond à la transmission totale tandis que le trait inférieur à la transmission uniquement élastique. Au niveau de la figure b), nous avons tracé la transmission purement élastique en fonction de l'énergie de sortie. Sur la figure c), la transmission totale est représentée (élastique et inélastique) en fonction de l'énergie de sortie.

En réalité si nous observons maintenant la transmission totale en fonction de l'énergie de l'électron en sortie, nous ne sommes pas en présence de 2 pics mais de 4 pics qui correspondent à 4 processus différents (Figure 6.9) c). Le premier pic vers la droite est un pic élastique. Ce pic correspond à un effet tunnel élastique (pic 1) avec le premier niveau de phonon (l'électron incident avec une énergie ressort avec cette même énergie). Juste à coté se trouve cette fois le pic inélastique (pic 2) où l'électron incident à une énergie de -5.4eV se retrouve diffusé à une énergie vers -5.6eV car un phonon a été créé au niveau de la molécule. Au niveau du second pic "élastique" de la figure (6.9 a), nous retrouvons le même phénomène puisqu'il existe un transport élastique vers -5.8eV (pic 3) et un autre pic (pic 4) pour un électron incident à -5.8eV et diffusé vers -6eV car un phonon a été émis. Ces quatre processus de transport présents dans la caractéristique sont résumés sur la figure (6.10).

Interprétation

L'image des différents processus en tête, il est plus facile d'interpréter la caractéristique électrique. Le premier palier vers $\pm 0.5\text{V}$ purement élastique correspond à la transmission avec le premier niveau de phonon. Un autre pic est rapidement accessible vers $\pm 0.8\text{V}$ qui contribue cette fois uniquement au courant inélastique. Entre -0.8V et -1.1V le courant reste constant et correspond à la plage où aucun pic de transmission n'est présent. Ensuite vers -1.2V , une augmentation du courant élastique traduit la transmission élastique à travers le site électronique. Ce pic correspond au pic élastique principal et qui est fortement diminué ici en présence de phonons. Enfin vers -1.7V , le dernier processus inélastique peut avoir lieu. Nous avons réussi à retrouver l'influence des 4 canaux de

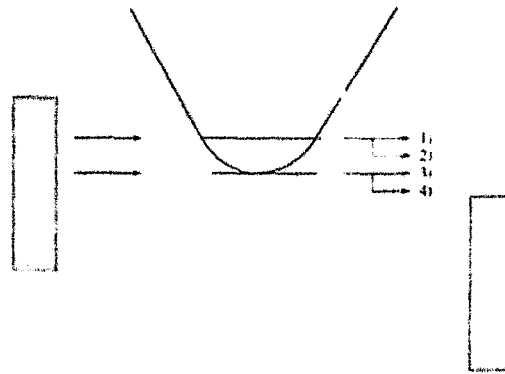


FIG. 6.10: Représentation du site électronique couplé à un niveau de phonons. Les différents processus élastiques (a et c) et inélastiques (b et d) entrant en compte dans la formation du courant total sont représentés et correspondent aux différents pics observés à la figure (6.9).

conduction différents au niveau de la caractéristique. Il est intéressant de montrer aussi que la présence d'un seul niveau de phonon modifie fortement le système étudié et la caractéristique associée.

Nous pouvons faire deux remarques importantes sur cette caractéristique. La première est qu'une légère diminution du courant élastique est obtenue lorsqu'un canal inélastique commence à contribuer au courant. Ceci vient du principe de PAULI et de la compétition entre les processus élastiques et inélastiques. Ce même effet a été décrit par les auteurs du formalisme [18]. La seconde remarque est que le courant global final entre la première caractéristique purement élastique et la seconde reste identique. En réalité, la présence des phonons modifie la répartition en énergie de la transmission mais pas la valeur finale du courant.

Le cas à
plusieurs niveaux
de phonons

Nous avons exposé les effets engendrés par la présence d'un seul phonon au niveau des propriétés électroniques du fil moléculaire. Nous allons discuter maintenant le cas où un nombre important de phonons est pris en compte. La caractéristique du fil moléculaire dans un système où 5 niveaux de phonons sont présents ($N_{ph}=5$) est représentée sur la figure (6.11). Nous avons donc cinq niveaux correspondant au même mode. Les niveaux sont assez nombreux pour que le système variationnel soit convergé.

Les effets observés sont importants. Lorsqu'un potentiel relativement faible (inférieur à 1 volt) est appliqué, seuls les différents canaux élastiques contribuent au courant. Puis pour une polarisation suffisante pour permettre l'apparition de phénomènes inélastiques, le courant inélastique augmente fortement. Il devient même supérieur au courant élastique. Cet effet est confirmé si l'on observe la transmission de la jonction en sortie en fonction de E' . En effet, les pics de transmission élastique sont situés à des énergies plus proches du niveau de FERMİ et leurs amplitudes sont beaucoup plus importantes (6.12). Par contre les processus inélastiques ont des amplitudes plus faibles mais les processus sont plus nombreux. Ils entraînent un fort élargissement au niveau de la caractéristique électrique et les différents processus ne sont pas identifiables séparément lorsque l'on observe la caractéristique. Mais finalement, même lorsque le nombre de niveaux de phonons augmente, nous retrouvons un courant final, après avoir intégré tous les processus, égal à celui purement élastique (Figures 6.8 a) et 6.11).

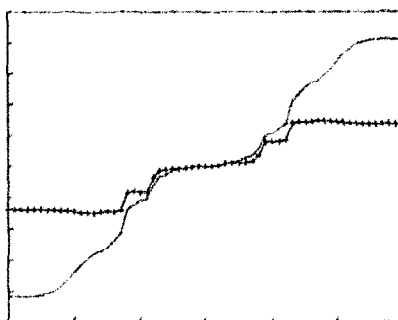


FIG. 6.11 Caractéristique I - V du fil moléculaire où $N_{ph} = 5$ avec un décalage de Δ_{FC} qui vaut 300meV . Le courant total ainsi que la partie uniquement élastique (+) est représenté

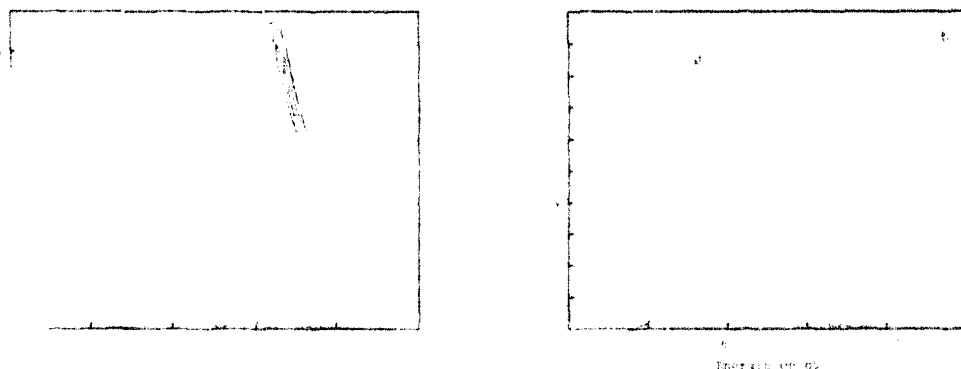


FIG. 6.12: Tracé de la transmission en fonction de l'énergie en sortie (figure a). La figure a) représente la partie élastique tandis que la figure b) représente la partie inélastique. La partie inélastique est relativement compliquée à cause des nombreux processus possibles.

Cas de la diode moléculaire

La
paramétrisation

Nous cherchons maintenant à étudier l'influence des phonons sur les propriétés électriques de la molécule $C_{16}H_{33}\text{-Q-3CNQ}$ entre deux électrodes d'or. Nous reprenons la même démarche que pour les fils moléculaires avec une paramétrisation différente. Nous considérons toujours des phonons de pulsation $\omega_0 = 120\text{meV}$ en considérant que 5 états sont accessibles. Par contre l'origine des bandes s métalliques (ϵ_G, ϵ_D) est placée au niveau de FERMİ de l'or soit -5.2eV et la position du site électronique à potentiel nul est situé à -6.2eV (elle correspond à la position du HOMO de la molécule $C_{16}H_{33}\text{-Q-3CNQ}$ physisorbée).

Ainsi pour obtenir un effet rectificateur, nous avons imposé que le site variait en fonction du potentiel comme les niveaux de la molécule $C_{16}H_{33}\text{-Q-3CNQ}$:

$$\epsilon_0(V) = \epsilon_0 - \eta eV \quad \text{où} \quad \eta = 0.21 \quad (6.60)$$

Les
caractéristiques

Les différentes caractéristiques calculées sont représentées sur la figure (6.13).

La première caractéristique correspond à la situation où le couplage électron-phonon est nul. Nous obtenons effectivement une caractéristique électrique qui est fortement asymétrique avec un pic de courant vers $+1\text{V}$ qui correspond à un effet tunnel avec le niveau électronique du site. Nous obtenons une caractéristique similaire à celle obtenue avec la jonction $\text{Au}/C_{16}H_{33}\text{-Q-3CNQ}/\text{Au}$. La principale différence est que nous ne pouvons pas modéliser la décroissance exponentielle du courant dans la chaîne aliphatique avec un seul niveau. Nous pourrions juste comparer les formes des caractéristiques, les amplitudes du courant n'étant pas du tout comparables.

La seconde caractéristique montre l'influence des vibrations lorsque le Δ_{FC} est de 300meV . Une valeur de 300meV pour le Δ_{FC} constitue une valeur raisonnable puisque dans le cas de $C_{16}H_{33}\text{-Q-3CNQ}$, nous avons obtenu que l'énergie de relaxation totale était de 421meV en GGA lorsque la molécule est chargée positivement (tous les modes de vibrations sont alors inclus). L'effet rectificateur est conservé mais la transition observée au niveau de la caractéristique élastique est fortement élargie par les différents processus qui cohabitent. Ce résultat est intéressant car il s'agit d'une explication possible pour interpréter les différences entre la caractéristique expérimentale et celle calculée au cinquième chapitre. Au niveau expérimental, aucune saturation du courant n'est observée pour un potentiel de $+1.5\text{V}$. Dans notre formalisme simplifié, nous observons toujours cette saturation pour un potentiel de $+1.2\text{V}$ dans le cas purement élastique. Par contre, au niveau inélastique, à cause des phonons, nous prédisons un fort élargissement et la saturation est repoussée pour un potentiel de $+2.5\text{V}$. De plus, il est clair que comme nous considérons ici que quelques niveaux phonons avec la même fréquence, la saturation serait encore plus repoussée si l'on introduisait d'autres modes de phonons comme les vibrations des liaisons C-H. Cette saturation ne peut donc pas être observée au niveau expérimental car la tension à appliquer serait trop importante ⁴ à température ambiante à cause des phonons.

⁴On peut aller rarement au-dessus de 2V sans claquer une jonction avec une couche $C_{16}H_{33}\text{-Q-3CNQ}$

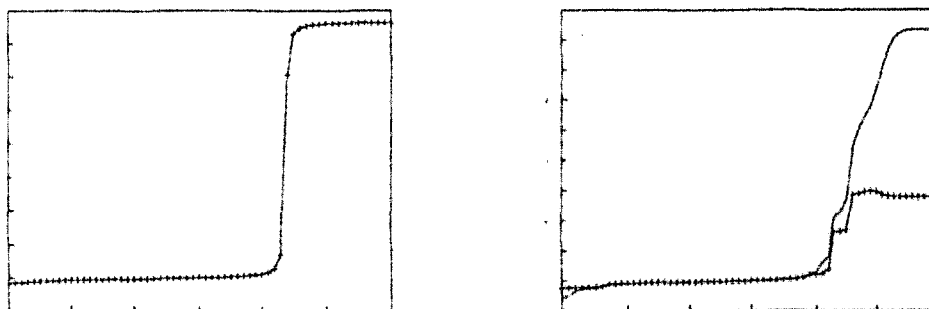


FIG. 6.13: Différentes caractéristiques pour le modèle de diode moléculaire. Le courant total est représenté par un trait plein tandis que le courant purement élastique est lui identifié par des (+). La figure a) est tracée dans le cas où le Δ_{Fc} est nul, nous obtenons une caractéristique élastique ayant une forme proche de celle obtenue pour $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ dans le cas d'une jonction $Au/C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$. La caractéristique b) est tracée pour un Δ_{Fc} valant 300 meV, avec cinq modes différents de phonons accessibles.

6.4 Quelques conclusions

Nous avons discuté à l'aide de modèles simples comportant un seul niveau électronique en présence de phonons l'influence que pourrait avoir les vibrations sur les systèmes moléculaires réels à savoir les thiénylènesvinylènes et la diode $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$. Nous avons montré que la présence des phénomènes inélastiques modifient profondément les propriétés électriques de la jonction et qu'il est important de ne pas les négliger. Les vibrations vont aussi avoir tendance à modifier fortement la forme de la caractéristique électrique. En effet, les phénomènes inélastiques vont rendre plus complexe l'interprétation des caractéristiques électriques en élargissant fortement les résonances dues aux niveaux électroniques de la molécule.

Enfin, grâce à ce travail préliminaire, nous ouvrons la voie à une étude plus complexe sur des systèmes à deux niveaux électroniques localisés en présence de vibrations, similaires au système de diode moléculaire proposé par AVIRAM et RATNER afin de vérifier si effectivement un transport inélastique important entre les deux niveaux peut avoir lieu.

Bibliographie

- [1] H. PARK, J. PARK, A. K. L. LIM, E. H. ANDERSON, A. P. ALIVISATOS, et P. L. MCEUEN, *Nature*, **407**, 57 (2000).
- [2] B. C. STIPE, M. A. REZAEI, et W. HO, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1263 (1998).
- [3] I. R. HAHN, H. J. LEE et W. HO, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1914 (2000).
- [4] J. GAUDIOSO, L. J. LAUHON et W. HO, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1918 (2000).
- [5] N. LORENTE, M. PERSSON, L. J. LAUHON et W. HO, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2593 (2001).
- [6] M. JONSON, *Phys. Rev. B*, **39**, 5924 (1989).
- [7] J. A. STOVNENG, E. H. HAUGE, P. LIPAVSKY et V. SPICKA, *Phys. Rev. B*, **44**, 13595 (1991).
- [8] N. S. WINGREEN, K. W. JACOBSEN et J. W. WILKINS, *Phys. Rev. B*, **40**, 11834 (1989).
- [9] N. MINGO et K. MAKOSHI, *Surf. Science*, **438**, 261 (1999).
- [10] N. MINGO et K. MAKOSHI, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3694 (2000).
- [11] N. LORENTE, M. PERSSON, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2997 (2000).
- [12] Z. G. YU, D. L. SMITH, A. SAXENA et A. R. BISHOP, *Phys. Rev. B*, **56**, 6494 (1997).
- [13] H. NESS et A. J. FISHER, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 452 (1999).
- [14] H. NESS et A. J. FISHER, *App. Surf. Sci.*, **162**, 613 (2000).
- [15] H. NESS, A. SHEVLIN et A. J. FISHER, *Phys. Rev. B*, **63**, 125422 (2001).
- [16] Z. G. YU, D. L. SMITH, A. SAXENA et A. R. BISHOP, *J. Phys. Condens. Matter*, **11**, 7 (1999).
- [17] Z. G. YU, D. L. SMITH, A. SAXENA et A. R. BISHOP, *Phys. Rev. B*, **59**, 16001 (1999).
- [18] E. G. EMBERLY et G. KIRCZENOW, *Phys. Rev. B*, **61**, 5740 (2000).
- [19] J. BONCA et S. A. TRUGMAN, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2566 (1995).
- [20] J. BONCA et S. A. TRUGMAN, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4874 (1997).
- [21] K. HAULE et J. BONCA, *Phys. Rev. B*, **59**, 13087 (1999).
- [22] A. DEVOS, *thèse de l'université de Lille1*, (1997).

Conclusion

Le problème posé

Le calcul du courant dans une jonction métal/molécule(s)/métal est un problème difficile à cause de la complexité de l'interaction qui existe entre la molécule et les deux surfaces métalliques. Cette interaction va influencer le positionnement des niveaux électroniques de la molécule par rapport aux niveaux de FERMÍ des électrodes métalliques et la valeur des potentiels de couplage. Cette complexité provient aussi des perturbations engendrées par le champ électrique appliqué et la charge transmise sur la structure électronique de la molécule. Enfin d'autres phénomènes interviennent sur les propriétés électriques comme les vibrations qui par l'intermédiaire du couplage électron-phonon, vont apporter une contribution inélastique au courant.

Le modèle adopté

Afin de résoudre ce problème, nous avons décidé d'étudier dans un premier temps le transport élastique dans des systèmes moléculaires. D'un bilan sur la théorie du transport, nous avons extrait la théorie la plus reconnue à savoir celle de LANDAUER exprimée dans un formalisme de fonctions de GREEN. Pour résoudre cette équation de manière générale, nous avons développé une méthode numérique où les différentes fonctions de GREEN du système sont calculées en liaisons fortes. L'un des aspects importants a consisté à développer une méthode de liaisons fortes autocohérente afin de calculer la structure électronique d'une molécule quelconque en présence d'un champ électrique et d'électron supplémentaire. Nous avons montré la nécessité de réaliser un calcul autocohérent sur quelques exemples. Finalement la méthode globale que nous proposons offre une description d'une bonne partie des effets physiques qui interviennent et les techniques utilisées sont relativement simples et éprouvées. Les temps de calcul pour obtenir une caractéristique électrique sont raisonnables (quelques dizaines de minutes pour une molécule simple). Elle permet aussi d'étudier des systèmes où la molécule a une taille importante, ce qui est difficilement réalisable dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

Les deux systèmes

Grâce à ce modèle, nous avons étudié le transport dans une famille de fils moléculaires, les thiénylènevinylènes. Nous avons montré qu'il existait un bon accord général entre les calculs de structure électronique et les différents résultats expérimentaux (absorption optique, voltamétrie). Les structures électroniques calculées ont facilité l'interprétation d'images réalisées en microscopie tunnel de ces fils moléculaires adsorbés sur une surface de silicium (100)(2*1). En étudiant le transport, nous avons proposé que ces molécules pouvaient atteindre un régime tunnel résonant à condition d'appliquer un potentiel raisonnable.

L'étude du transport pour l'autre système à savoir le candidat de diode moléculaire $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$ nous a révélé quelques surprises. Alors qu'au niveau expérimental, les nombreuses asymétries observées tendaient à confirmer le principe d'AVIRAM et RATNER, nous avons montré que la structure électronique de la molécule n'était en aucun cas compatible avec ce principe. Les états électroniques autour du gap sont délocalisés sur l'ensemble de la partie active de la molécule. Nous avons montré que la chaîne aliphatique de la molécule rajoutée à la partie active pour former des films de LANGMUIR-BLODGETT était responsable de l'asymétrie des caractéristiques électriques. Ensuite, nous avons discuté l'importance de la position des niveaux de la molécule par rapport au niveau de FERMÍ des électrodes d'aluminium pour le sens de rectification observé. Enfin, nous avons proposé que dans le cas d'électrode à base d'or, la diffusion de ce métal pourrait avoir une grande influence sur la valeur de courant mesuré.

Influence des phonons

Comme nous avons négligé l'influence des vibrations moléculaires sur le transport, nous avons étudié l'influence du couplage électron-phonon sur les deux systèmes étudiés (les thiénylènesvinylènes, et $C_{16}H_{33}-Q-3CNQ$) en les assimilant à des systèmes à un niveau électronique. Les diffusions inélastiques sont en effet un phénomène dont il faut tenir compte. Nous avons montré sur quelques exemples la compétition qui peut exister entre les processus élastiques et inélastiques. L'élargissement introduit par les phonons au niveau des résonances dans les caractéristiques électriques est important. Les résultats obtenus montrent que le courant inélastique peut représenter une partie importante du courant global.

Perspectives théoriques

Les prolongements théoriques de ces travaux sont nombreux. Il serait intéressant d'étudier le transport dans un système à deux niveaux localisés en présence de phénomènes inélastiques car nous avons montré que la molécule OHAPy-C-DNB correspondait à un schéma de type AVIRAM et RATNER. Cette étude permettait de montrer la possibilité d'un transport inélastique comme suggéré par AVIRAM et RATNER. D'autres prolongements sont possibles. En effet, l'étude que nous avons faite du transport pourrait être étendue à des systèmes où les molécules sont chimiquement gréffées sur des électrodes d'or ou de silicium. Dans ce cas précis, il faudrait modifier notre méthode pour calculer de manière autocohérente la position des niveaux de la molécules gréffée par rapport à ceux des électrodes. Enfin, le développement d'un outil pour simuler l'imagerie STM de molécules sur des surfaces de silicium serait une application très proche des travaux précédents.

Perspectives expérimentales

Au niveau expérimental, une étude systématique pour vérifier l'asymétrie des caractéristiques d'une jonction où la molécule entre les deux électrodes est composée d'une partie aromatique et d'une chaîne aliphatique serait souhaitée. De plus, avec une molécule équivalente possédant la même partie aromatique mais comportant deux chaînes aliphatiques de même longueur de chaque côté, la caractéristique devrait être cette fois symétrique. Même si les obstacles pour parvenir à cette vérification sont périlleux (les sources d'asymétrie sont nombreuses), cette expérience permettrait de confirmer nos prédictions théoriques.

Annexe A

Calcul de la formule de Landauer

Dans cette annexe, nous nous proposons de démontrer la formule de LANDAUER exprimée dans un formalisme de fonctions de GREEN. Cette expression a été utilisée tout le long de la thèse afin de décrire le transport dans une jonction moléculaire. La démonstration générale de WINGREEN et MEIER dont les principaux résultats ont été exposés au second chapitre utilise le formalisme de fonctions de GREEN hors-équilibre de KELSDYSH¹. Nous présentons ici une démonstration basée sur le formalisme de diffusion qui est plus facilement accessible.

A.1 Partition en deux sous-systèmes

La jonction moléculaire est composée de deux électrodes métalliques (équivalentes à des réservoirs d'électrons) et d'une molécule (vue comme un potentiel diffuseur). Les électrons qui participent au transport sont injectés au niveau des réservoirs. La fonction d'occupation des fonctions d'ondes diffusées est égale à la fonction d'occupation du réservoir dont elles sont issues.

Il est possible de décomposer le système total en deux sous-systèmes. L'un contient les fonctions d'ondes des électrons injectés par le réservoir 1 (se propageant vers le réservoir 2) ainsi que les fonctions d'ondes diffusés par la molécule (c'est à dire réfléchies et retournant au réservoir 1, ou transmises et absorbées par le réservoir 2) ; l'autre système contient de la même manière tous les fonctions d'ondes issues de l'injection d'électrons à partir du réservoir 2. Dans chaque sous-système, un courant s'établit. Le courant total correspond à la somme des courants partiels I_a et I_b qui sont calculés dans chaque sous-système :

$$I = I_a + I_b \tag{A.1}$$

¹Y. MEIER et N. S. WINGREEN, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2512 (1992).

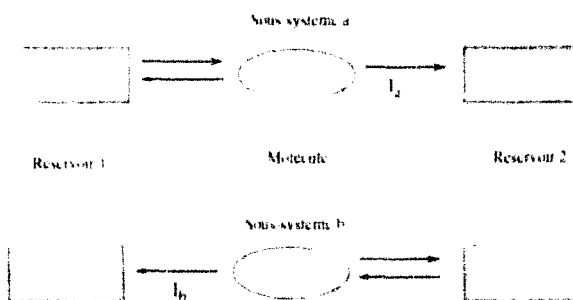


FIG. A 1. Schéma décomposant la jonction moléculaire en deux sous-systèmes

A.2 Courant partiel

Étudions d'abord le courant partiel I_a . Celui-ci correspond à la quantité de charges qui par unité de temps sont diffusées par la molécule et arrivent du réservoir 2 :

$$I_a = -\frac{\partial Q_2}{\partial t} \quad (\text{A.2})$$

où Q_2 est la quantité de charges contenues dans la région 2.

Plaçons nous dans le cadre des liaisons fortes avec une base orthogonale d'orbitales atomiques. Notons $|\phi_{1r}\rangle$, $|\phi_{Ml}\rangle$, $|\phi_{2r}\rangle$ respectivement l'ensemble des orbitales du réservoir 1, de la molécule, et du réservoir 2 lorsque le système est découplé. La charge Q_2 est égale à la valeur moyenne de l'opérateur densité ρ_a du sous-système a multipliée par la charge de l'électron :

$$Q_2 = -e \sum_i \langle \phi_{2r} | \rho_a | \phi_{2r} \rangle \quad (\text{A.3})$$

L'évolution de cette opérateur densité est régie par l'équation de LIOUVILLE :

$$i\hbar \frac{\partial \rho_a}{\partial t} = [H, \rho_a] \quad (\text{A.4})$$

où H est l'hamiltonien total du système. Celui-ci se décompose en deux termes :

$$H = H^0 + V \quad (\text{A.5})$$

où H^0 est l'hamiltonien du système découplé :

$$H^0 = \begin{bmatrix} H_1^0 & 0 & 0 \\ 0 & H_M & 0 \\ 0 & 0 & H_2^0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad V = \begin{bmatrix} 0 & V_{1M} & 0 \\ V_{1M}^* & 0 & V_{2M}^* \\ 0 & V_{2M} & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.6})$$

L'opérateur densité s'écrit d'une manière générale comme :

$$\rho_a = \begin{bmatrix} \rho_{a11} & \rho_{a1M} & \rho_{a12} \\ \rho_{aM1} & \rho_{aMM} & \rho_{aM2} \\ \rho_{a21} & \rho_{a2M} & \rho_{a22} \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

Nous pouvons maintenant écrire que :

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{a22}}{\partial t} = \{V_{2M}\rho_{aM2} + H_2^0\rho_{a22} - \rho_{a2M}V_{2M}^* - \rho_{a22}H_2^0\} \quad (\text{A.8})$$

En régime permanent, la dérivée totale de ρ_{a22} s'annule. En effet, les charges qui arrivent de la molécule dans le réservoir 2 sont compensées par celles qui sortent du réservoir 2. La partie transférée de la molécule vers l'électrode 2 est donc :

$$\{V_{2M}\rho_{aM2} - \rho_{a2M}V_{2M}^*\} \quad (\text{A.9})$$

En tenant compte des équations (A.1) (A.2) (A.9), nous obtenons finalement l'expression du courant partiel I_a (le facteur 2 tient compte du spin) :

$$I_a = \frac{2e}{i\hbar} \sum_i \langle \phi_{2i} | V_{2M}\rho_{aM2} - \rho_{a2M}V_{2M}^* | \phi_{2i} \rangle \quad (\text{A.10})$$

où encore :

$$I_a = \frac{2e}{i\hbar} \sum_i \langle \phi_{2i} | [V, \rho_a] | \phi_{2i} \rangle \quad (\text{A.11})$$

où V permet de coupler les deux réservoirs à la molécule. L'opérateur densité ρ_a a pour expression :

$$\rho_a = \sum_k |\Psi_a^k\rangle f_G(E_k) \langle \Psi_a^k| \quad (\text{A.12})$$

où $|\Psi_a^k\rangle$ est un vecteur propre du sous-système a couplé, E_k son énergie propre et $f_G(E_k)$ la fonction d'occupation du réservoir 1 à l'énergie E_k . En insérant l'équation (A.12) dans l'équation (A.11), nous obtenons :

$$I_a = \frac{2e}{i\hbar} \sum_i \sum_k \left\{ \langle \phi_{2i} | V | \Psi_a^k \rangle f_G(E_k) \langle \Psi_a^k | \phi_{2i} \rangle - c.c \right\} \quad (\text{A.13})$$

A.3 Somme des deux courants

De la même manière nous pouvons exprimer le courant I_b qui correspond à un électron provenant du réservoir 2 diffusé par la molécule et arrivant au niveau du réservoir 1.

$$I_b = -\frac{2e}{i\hbar} \sum_j \sum_k \left\{ \langle \phi_{1j} | V | \Psi_k^b \rangle f_D(E_k) \langle \Psi_k^b | \phi_{1j} \rangle - c.c \right\} \quad (\text{A.14})$$

(le signe - est dû à la direction opposée de transfert). Or, dans le cas particulier où $f_D(E_k) = f_G(E_k)$, le courant total I doit être nul car il n'y a plus de déséquilibre entre les populations des deux réservoirs. Ceci implique que $I_b = -I_a$ d'où finalement :

$$\sum_j \left\{ \langle \phi_{1j} | V | \Psi_k^b \rangle \langle \Psi_k^b | \phi_{1j} \rangle - c.c \right\} = \sum_i \left\{ \langle \phi_{2i} | V | \Psi_k^a \rangle \langle \Psi_k^a | \phi_{2i} \rangle - c.c \right\} \forall k \quad (\text{A.15})$$

On en déduit l'expression du courant total I :

$$I = \frac{2e}{i\hbar} \sum_i \sum_k \left\{ \langle \phi_{2i} | V | \Psi_k^a \rangle (f_G(E_k) - f_D(E_k)) \langle \Psi_k^a | \phi_{2i} \rangle - c.c \right\} \quad (\text{A.16})$$

A.4 Calcul des différents termes

Nous cherchons maintenant à calculer les différents termes de l'équation (A.16) à l'aide du formalisme de diffusion. Ainsi, nous introduisons les fonctions de GREEN du système découplé G^0 :

$$G^0(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H^0 + i\eta} \quad \text{où} \quad G^0 = \begin{bmatrix} G_1^0 & 0 & 0 \\ 0 & G_M^0 & 0 \\ 0 & 0 & G_2^0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.17})$$

et celles du système couplé :

$$G = \begin{bmatrix} G_1 & G_{1M} & G_{12} \\ G_{M1} & G_M & G_{M2} \\ G_{M3} & G_{2M} & G_2 \end{bmatrix} \quad (\text{A.18})$$

obtenue à partir de G^0 par l'équation de DYSON (A.19).

$$G(E) = G^0(E) + G^0(E)V G(E) \quad (\text{A.19})$$

De plus, nous introduisons l'opérateur central de la théorie de la diffusion T qui est donné en notation matricielle par :

$$T = V + VGV \quad (\text{A.20})$$

Les fonctions $|\Psi_k^a\rangle$ qui correspondent aux fonctions propres du sous-système a) couplé peuvent s'exprimer à l'aide des orbitales atomiques du système découplé $|\phi_k\rangle$. Dans le cas du sous-système a, nous ne considérons que la diffusion des électrons provenant du réservoir 1, qui sont telles que : $|\phi_{1k}\rangle \neq 0$, $|\phi_{Mk}\rangle = 0$, $|\phi_{2k}\rangle = 0$.

Le terme $\langle \phi_{2i}|V|\Psi_k^a\rangle$ se simplifie en :

$$\langle \phi_{2i}|V|\Psi_k^a\rangle = \langle \phi_{2i}|T|\phi_{1k}\rangle \quad (\text{A.21})$$

Nous utilisons le fait que dans le cadre de la diffusion $V|\Psi_k^a\rangle = T|\phi_k\rangle$ ². De plus comme seul $|\phi_{1k}\rangle \neq 0$, il ne reste que le terme T_{21} qui vaut :

$$T_{21} = V_{2M}G_M V_{1M}^* \quad (\text{A.22})$$

$$\langle \phi_{2i}|V|\Psi_k^a\rangle = \langle \phi_{2i}|T_{21}|\phi_{1k}\rangle \quad (\text{A.23})$$

Le second terme à déterminer est le produit scalaire $\langle \Psi_k^a|\phi_{2i}\rangle$. Celui-ci est obtenu en utilisant l'équation de LIPPMAN-SCHWINGER :

$$|\Psi_k^a\rangle = |\phi_k\rangle + G^0 T|\phi_k\rangle \quad (\text{A.24})$$

Le produit scalaire devient :

$$\langle \Psi_k^a|\phi_{2i}\rangle = \langle \phi_{1k}|T_{21}^* G_2^{0*}|\phi_{2i}\rangle \quad (\text{A.25})$$

où

$$T_{21}^* = V_{1M}G_M^* V_{2M}^* \quad (\text{A.26})$$

En remplaçant les différents termes et en introduisant le complexe conjugué, nous obtenons :

$$I = \frac{2e}{i\hbar} \sum_k (f_G(E_k) - f_D(E_k)) \{ \langle \phi_{1k}|T_{21}^* [G_2^{0*} - G_2^0] T_{21}|\phi_{1k}\rangle \} \quad (\text{A.27})$$

²E. N. ECONOMOU, *Green's fonction in Quantum Physics*, Springer Verlag, p58 (1979).

La différence entre les deux fonctions retardée et avancée est reliée à la densité d'états de l'électrode de droite :

$$G_2^0 - G_2^{0*} = -2i\pi n_2(E) \quad (\text{A.28})$$

le courant devient :

$$I = \frac{4\pi e}{h} \sum_k (f_G(E_k) - f_D(E_k)) \{ \langle \phi_{1k} | T_{21}^* n_2 T_{21} | \phi_{1k} \rangle \} \quad (\text{A.29})$$

Il est naturel de faire apparaître une intégrale sur l'énergie car les niveaux d'énergie E_k forment un continuum d'énergie :

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int (f_G(E) - f_D(E)) \sum_k \delta(E - E_k) \{ \langle \phi_{1k} | T_{21}^* n_2 T_{21} | \phi_{1k} \rangle \} \quad (\text{A.30})$$

En utilisant que :

$$\delta(E - E_k) \langle \phi_{1k} | = \langle \phi_{1k} | n_1(E) \quad (\text{A.31})$$

nous avons :

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int dE (f_G(E) - f_D(E)) \text{Tr} \{ n_1 T_1^* n_2 T_{21} \} \quad (\text{A.32})$$

et en développant les termes T_{21} et T_{12} :

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int dE (f_G(E) - f_D(E)) \text{Tr} \left\{ n_1 V_{M1} G_M^* V_{2M}^* n_2 V_{2M} G_M V_{1M}^* \right\} \quad (\text{A.33})$$

En utilisant le fait que la trace est invariante par permutation circulaire et que V est hermitique, nous obtenons la formule de WINGREEN et MEIER qui est l'expression de la formule de LANDAUER dans un formalisme de fonctions de GREEN.

$$I = \frac{2e}{h} \int [f_G - f_D] \text{tr} \{ G^a \Gamma^D G^r \Gamma^G \} dE \quad (\text{A.34})$$

où nous avons défini les matrices de couplage Γ^G et Γ^D :

$$\Gamma^G = 2\pi n_1 V_{M1} V_{M1}^* \quad (\text{A.35})$$

$$\Gamma^D = 2\pi n_2 V_{2M} V_{2M}^* \quad (\text{A.36})$$

Annexe B

La technique de décimation

L'objectif de cette annexe est de présenter la technique de décimation qui permet d'accéder aux fonctions de Green de volume et de surface des électrodes métalliques exprimées en liaisons fortes. Nous présentons ensuite les paramètres que nous avons obtenus pour les deux métaux considérés à savoir l'aluminium et l'or. L'approche présentée est celle de GUINEA et al. ¹. Une autre approche basée sur l'équation de DYSON existe ².

B.1 La technique de décimation

Nous cherchons à calculer la fonction de GREEN G de notre système qui peut être définie de manière générale par :

$$(E - H)G = I \quad (\text{B.1})$$

où E est l'énergie de notre système, H l'hamiltonien et I est la matrice unité. Nous définissons l'index α (α') qui désigne une orbitale atomique de métal considéré. L'index m désigne le plan considéré. Les valeurs prises par cet index vont de 0 (correspond au plan de surface) jusqu'à l'infini. Nous considérons un vecteur k parallèle à la surface. Nous notons $G_{m,m'}(k, E)$ la matrice pour les plans (m, m') comportant les différentes composantes des différentes orbitales atomiques : La projection de l'équation (B.1) au niveau des plans m et 0 donne les équations suivantes :

$$E \cdot G_{m,0} - \sum_{m'} H_{m,m'} G_{m',0} = \delta_{m,0} \quad (\text{B.2})$$

En utilisant le fait que les interactions n'ont lieu qu'entre plans proches voisins et en supposant que la surface ne subit aucune relaxation, l'équation (B.2) prend la forme :

¹F. GUINEA, J. SANCHEZ-DEHESEA et F. FLORES, *J. Phys. C. :Solid State Phys.*, **16**, 6499 (1983).

²M. LANNOO et P. FRIEDEL, *Atomic and electronic structure of surfaces*, Springer-Verlag, p43 (1991)

$$\begin{aligned} [E - H_{(0)}]G_{(0)} - H_{(1)}G_{(1)} &= I \\ -H_{(1)}G_{(m-1)} + (E - H_{(0)})G_{(m)} - H_{(1)}G_{(m+1)} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

où $H_{m,m'} = H(m - m')$ et $G(m)_{m,0}$. Nous pouvons simplifier ces équation sous la forme :

$$\begin{aligned} WG_{(0)} + \tau_1 G_{(1)} &= I \\ \tau_2 G_{(m-1)} + WG_{(m)} + \tau_1 G_{(m+1)} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

où la forme des termes W , τ_1 et τ_2 est évidente.

En considérant les équation suivantes qui proviennent du développement de la seconde équation de (B.4) :

$$\begin{aligned} \tau_2 G_{(0)} + WG_{(1)} + \tau_1 G_{(2)} &= 0 \\ \tau_2 G_{(2)} + WG_{(3)} + \tau_1 G_{(4)} &= 0 \\ \tau_2 G_{(4)} + WG_{(5)} + \tau_1 G_{(6)} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

nous obtenons que :

$$\begin{aligned} G_{(1)} &= -W^{-1}(\tau_2 G_{(0)} + \tau_1 G_{(2)}) \\ G_{(3)} &= -W^{-1}(\tau_2 G_{(2)} + \tau_1 G_{(4)}) \\ G_{(5)} &= -W^{-1}(\tau_2 G_{(4)} + \tau_1 G_{(6)}) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Ces équations peuvent être utilisées pour éliminer G_1, G_3, G_5, \dots des équations. Cette procédure aboutit à :

$$\begin{aligned} (W - \tau_1 W^{-1} \tau_2)G_0 - (\tau_1 W^{-1} \tau_1)G_2 &= I \\ -(\tau_2 W^{-1} \tau_2)G_0 + (W - \tau_2 W^{-1} \tau_1 - \tau_1 W^{-1} \tau_2)G_2 - (\tau_1 W^{-1} \tau_1)G_4 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

En définissant les matrices suivantes :

$$\begin{aligned} W'_a &= W - \tau_1 W^{-1} \tau_2 \\ W'_b &= W - \tau_2 W^{-1} \tau_1 - \tau_1 W^{-1} \tau_2 \\ \tau'_1 &= -\tau_1 W^{-1} \tau_1 \\ \tau'_2 &= -\tau_2 W^{-1} \tau_2 \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

nous retrouvons les équations (B.4) avec ces nouvelles interactions renormalisées. Cette procédure peut être renouvelée en donnant à chaque étape p de nouvelles interactions renormalisées en fonction des matrices obtenues à l'étape $p - 1$. Il est clair que $\tau_1'^p$ et $\tau_2'^p$

mesure l'interaction effective entre le plan 0 et le plan 2^{p+1} . Cette interaction va diminuer fortement au cours des différentes itérations pour aboutir au bout de p_0 étapes à ce que $\tau_1^{p_0}$ et $\tau_2^{p_0}$ soient négligeables. $W_s^{p_0}$ et $W_b^{p_0}$ sont alors les matrices effectives de (E-H) respectivement pour la surface et le volume. Ceci permet enfin d'accéder à la fonction de GREEN de surface ou de volume pour une énergie E et un vecteur k donné. Pour obtenir la fonction de GREEN finale, il suffit ensuite de prendre une somme pondérée sur quelques vecteurs de la zone de BRILLOUIN.

B.2 Les deux métaux

Les deux types de métaux que nous avons considérés au cours de la thèse pour former les électrodes métalliques sont l'aluminium et l'or. Ces deux cristaux possèdent une maille cubique face centrée caractérisée par un paramètre cristallin 4.05Å pour l'aluminium et 4.08Å pour l'or. Afin d'obtenir la fonction de GREEN associée à la surface métallique, nous devons paramétriser notre hamiltonien en liaisons fortes. Nous avons donc calculé la structure de bandes de ces deux métaux à l'aide du logiciel CASTEP qui permet de réaliser un calcul LDA (VWN) avec une base d'ondes planes. Puis nous avons cherché à ajuster ces deux structures de bandes avec un hamiltonien en liaisons fortes.

B.2.1 Cas de l'aluminium

Les paramètres en liaisons fortes de l'aluminium qui permette de reproduire la structure de bandes LDA de ce cristal sont résumés dans le tableau (B.1). La structure de bandes et la densité d'états en liaisons fortes sont représentées respectivement sur les figures (B.1) et (B.2).

Paramètre	Valeur en eV	Paramètre	Valeur en eV
E_S	-8.660		
E_P	-0.367		
$V_{SS\sigma}^1$	-0.510	$V_{SS\sigma}^2$	-0.030
$V_{SP\sigma}^1$	+1.030	$V_{SP\sigma}^2$	+0.000
$V_{PP\sigma}^1$	+1.797	$V_{PP\sigma}^2$	-0.653
$V_{PP\pi}^1$	+0.040	$V_{PP\pi}^2$	+0.694

Tab. B.1: Paramètres de liaisons fortes aux premiers et seconds voisins (en eV) pour l'aluminium. Uniquement les états s et p ont été considérés.

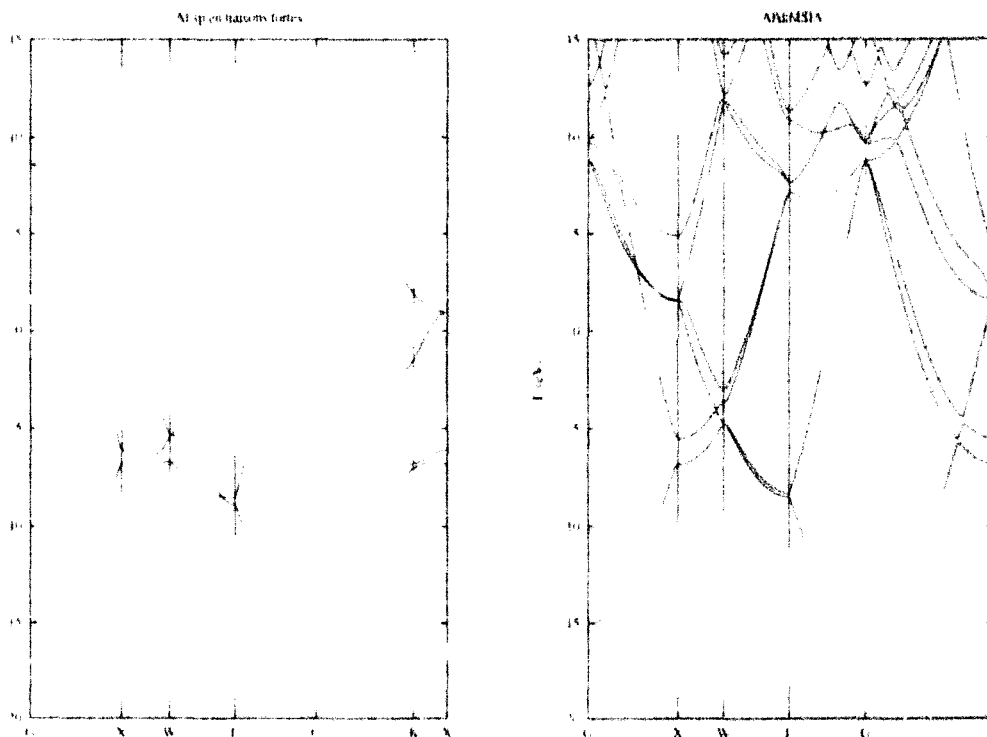


FIG. B.1: Comparaison entre la structure de bande de l'aluminium obtenue en liaisons fortes après ajustement des différents paramètres et la structure de bande obtenue en LDA.

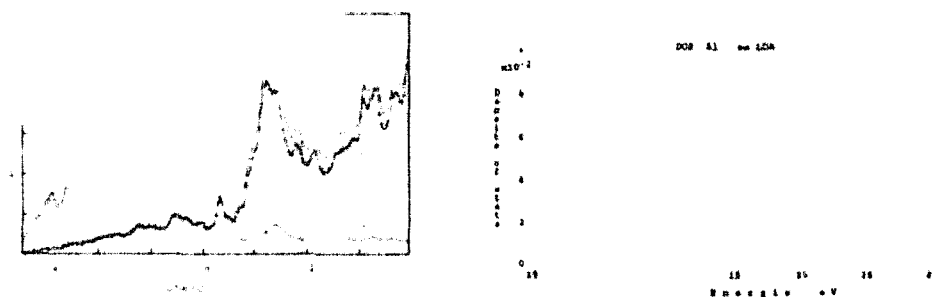


FIG. B.2: Densité d'états de surface de l'aluminium en liaisons fortes et en LDA.

B.2.2 Cas de l'or

Les paramètres de liaisons fortes de l'or en cherchant à reproduire la structure de bande de ce cristal en LDA sont résumés dans le tableau (B.2). L'accord obtenu entre les deux structures de bande (B.3) est très bon pour les bandes situés autour du niveau de FERMI. La densité d'états obtenue est caractéristique d'un métal de transition avec les états d fortement localisés en énergie et séparés des états s et p .

E_S	-05.062		
E_P	+05.027		
E_{DE}	-09.935		
E_{DT}	-10.086		
$V_{SS\sigma}^1$	-0.942	$V_{SS\sigma}^2$	-0.025
$V_{SP\sigma}^1$	+1.487	$V_{SP\sigma}^2$	-0.213
$V_{SD\sigma}^1$	+0.670	$V_{SD\sigma}^2$	+0.000
$V_{PP\sigma}^1$	+2.682	$V_{PP\sigma}^2$	-0.006
$V_{PP\pi}^1$	-0.157	$V_{PP\pi}^2$	+0.000
$V_{PD\sigma}^1$	+0.616	$V_{PD\sigma}^2$	+0.000
$V_{PD\pi}^1$	-0.250	$V_{PD\pi}^2$	+0.000
$V_{DD\sigma}^1$	-0.672	$V_{DD\sigma}^2$	+0.000
$V_{DD\pi}^1$	+0.365	$V_{DD\pi}^2$	+0.000
V_{DDd}^1	-0.074	V_{DDd}^2	+0.000

TAB. B.2: Paramètres de liaisons fortes en eV pour l'or. Les états s , p et d ont été considérés.

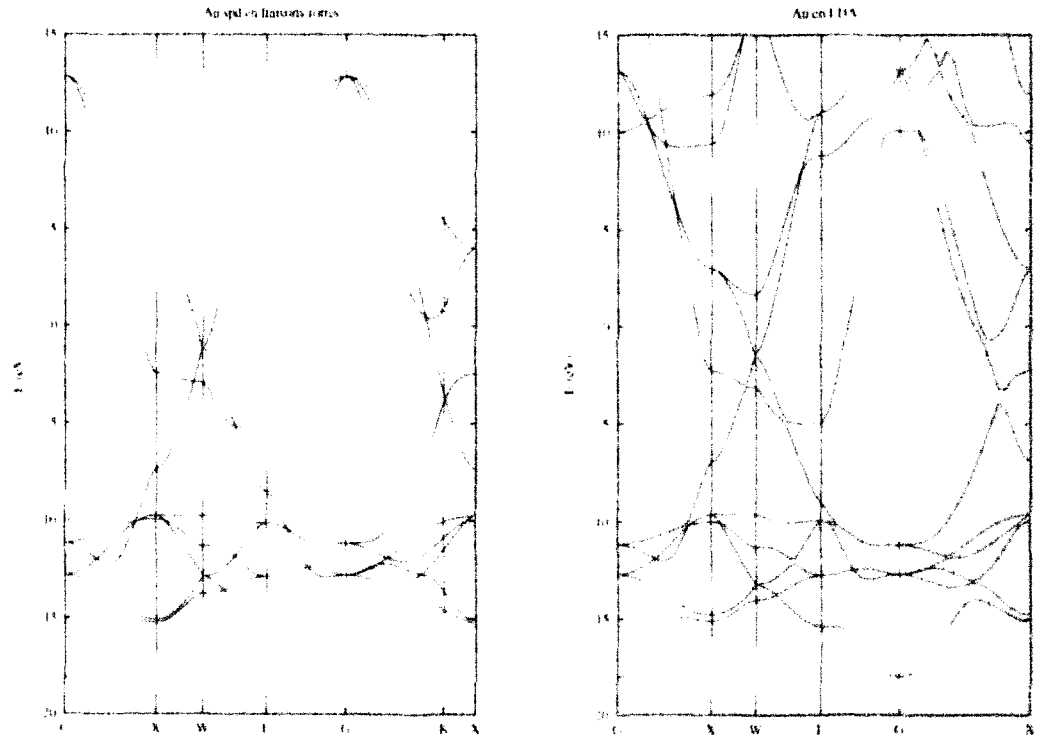


FIG. B.3: Comparaison entre la structure de bande de l'or obtenue en liaisons fortes après ajustement des différents paramètres et la la structure de bande obtenue en LDA.

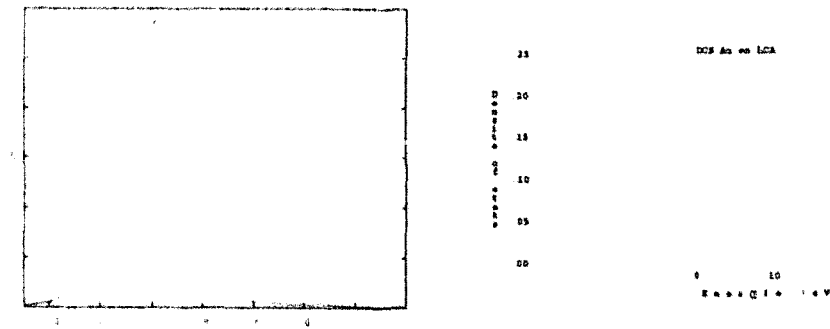


FIG. B.4 Densité d'états de surface de l'or en liaisons fortes et en LDA.

Annexe C

Structure électronique : tableau récapitulatif

Le tableau de la page suivante résume les caractéristiques suivantes :

- G_{pe} : groupe caractérisant la conformation utilisée.
- G_{LDA} : gap LDA en eV de la molécule.
- G_{TB} : gap en liaisons fortes et en eV.
- A_{LDA} : affinité en LDA et en eV.
- A_{TB} : affinité en liaisons fortes et en eV.
- I_{LDA} : énergie d'ionisation en LDA et en eV.
- I_{TB} : énergie d'ionisation en liaisons fortes et en eV.
- D_{LDA} : Dipôle de la molécule en LDA et en Debyes.
- D_{TB} : Dipôle de la molécule en liaisons et en Debyes.

Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont décrits au chapitre 3. L'affinité et l'ionisation en liaisons fortes ont été calculées à l'aide de l'état transitoire de SLATER. Les résultats LDA ont été obtenus à l'aide du logiciel DMOL³ v3.9 avec les paramètres suivants¹ :

- fonctionnelle : VWN
- Base : DNP, All electron, V4.00
- Grille : Medium

¹sauf pour ceux signalés par ² où la base est du type DND

Molécule	Gpc	G_{LDA}	G_{TB}	A_{LDA}	A_{TB}	I_{LDA}	I_{TB}	D_{LDA}	D_{TB}
C^2H_6	D2h	8.46	9.68	+2.312	+4.76	-11.94	-12.04	²	-
C^2H_4	D3d	5.67	5.11	+2.07	+2.91	-11.33	-10.29		
C^2H_2	D4h	6.71	6.17	+3.66	+2.95	-13.67	-11.39	-	-
HCN	C4v	7.85	6.83	+2.27	+1.97	-14.19	-13.76	3.00	3.42
CO_2	D4h	8.50	6.12	+3.95	+1.43	-14.33	-12.63	-	-
H_2O	D4h	6.80	7.96	+2.31	+4.94	-13.71	-12.12	1.85	2.41
HNO_2	C2v	3.94	3.40		-0.44	-12.76	-11.46	2.43	3.09
CS_2	D4h	3.90	3.96	-0.25	-1.19	-10.41	-12.47		
Benzène	D6h	5.14	4.67	+1.34	+1.97	-9.67	-8.71	-	-
Azulène	C2v	2.07	1.84	-0.68	-1.30	-7.83	-6.97	0.93	2.00
Thiophène	C2v	4.54	3.79	+1.37	+1.50	-9.46	-8.75	0.34	1.92
Pyridine	C2v	3.96	4.39	+0.86	-0.16	-9.82	-9.22	2.20	2.21
2TV	C2v	2.05	1.84	+1.35	-0.92	-9.40	-6.19		
4TV	C2v	1.16	1.13	-0.67	-2.12	-7.42	-5.31		
6TV	C2v	1.03	0.92	-1.75	-2.59	-5.79	-5.00		
8TV	C2v	0.98	0.82	-2.2	-2.84	-5.36	-4.84		
12TV	C2v		0.73						
16TV	C2v		0.70						
Naphtalène	C2v	3.11	2.83	-0.05	+0.16	-8.17	-7.68		
Anthracène	C2v	1.97	1.88	-0.96	-0.68	-7.31	-6.92		
Tétracène	C2v	1.28	1.33	-1.55	-1.20	-6.76	-6.45	-	-
Coranulène	C5v	2.93	2.72	-1.04	-0.61	-7.96	-7.33	2.34	5.22
Triphénylène	D3h	3.43	3.11	-0.49	-0.03	-7.85	-7.05		
Pyrène	D2h	2.54	2.14	-0.78	-0.48	-7.52	-6.77		
Coronène	D6h	2.77	2.45	-0.98	-0.68	-7.36	-6.70	-	-
Pyracylène	C2v	0.36	0.43	-2.30	-1.65	-7.40	-6.75	2.55	4.88
Q - 3C'NQ	C1	0.89	0.70	-2.66	-2.91	-6.93	-6.89	21.28	26.31
OHAPyCDNB	C1	0.96	0.78					5.62	6.71
Adénine ³	Cs	3.88	3.48	+0.68	+0.54	-8.50	-8.24	2.37	2.15
Guanine ³	Cs	3.95	3.38	+0.8	+0.59	-8.09	-7.91	6.90	6.98
Thymine ³	Cs	3.80	3.37	+0.36	+0.20	-9.64	-8.74	4.27	5.43
Cytosine ³	Cs	3.70	3.42	+0.65	-9.02	+0.49	-8.75	6.37	7.75

²Le - signifie que le dipole de l'état fondamental de la molécule est nul³Communication privée d'Isabelle Devos

Communications

Articles

1. " Theoretical characterization of the electronic properties of extended thienylenevinylene oligomers "
C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, G. ALLAN, V. HAGUET, D. STIEVENARD, P. FRERE, E. LEVILLAIN, J. RONCALI , *Journal of Chemical Physics* 111, 6643 (1999).
2. " Effect of alkyl substituents on the adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si(100) surface "
B. GRANDIDIER, J.P. NYS, D. STIEVENARD, C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, P. FRERE, E. LEVILLAIN, J. RONCALI, *Surface Science*, 473, 1 (2000).
3. " Tight binding description of the electronic response of a molecular device to an applied voltage"
C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, G. ALLAN, *J. Chem. Phys. B*, 105, 6321 (2001).
4. " Theory of rectification of a molecular monolayer"
C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, G. ALLAN, D. VUILLAUME, R. METZGER, *Phys. Rev. B*, 64, 085405 (2001).

Communications Orales

1. " Scannelling tunneling microscopy of conjugated oligomers on gold "
C. DELERUE, C. KRZEMINSKI, V. HAGUET, B. GRANDIDIER, J.P. NYS, D. STIEVENARD, G. ALLAN, P.FRERE, J. RONCALI, ASCIN-5, Aix en Provence, juillet 1999.
2. " Les thienylènevinylènes, des fils moléculaires? "
C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, G. ALLAN, SEMAT, Mont-Saint-Odile octobre 1999.
3. " Etude STM de l'interaction de molécules dérivées du thiophène avec une surface de Si(100)-2*1".
D. STIEVENARD, C. KRZEMINSKI, V. HAGUET, B. GRANDIDIER, J.P. NYS, G. ALLAN, C. DELERUE, P.FRERE, J. RONCALI, Colloque Electronique et Nanotechnologies Moléculaires, Paris, 27-28 octobre 1999
4. " Electronic structure and rectifying behavior of Al/C₁₆H₃₃-Q-3CNQ /Al junctions "
G. ALLAN, C. KRZEMINSKI, D. VUILLAUME, R. METZGER, Material Research Society Fall Meeting, Boston (USA), Decembre 1999.
5. " Scanning Tunneling microscopy of conjugated oligomers on Si(100)".
D. STIEVENARD, C. KRZEMINSKI, V. HAGUET, B. GRANDIDIER, J.P. NYS, G. ALLAN, C. DELERUE, P.FRERE, J. RONCALI , Material Research Society Fall Meeting, Boston(USA), Decembre 1999.
6. " Effect of alkyl substituents on the adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si(100) surface "
B. GRANDIDIER, J.P. NYS, D. STIEVENARD, C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, P.FRERE, E. LEVILLAIN, J. RONCALI, AVS, octobre 2000

7. " $C_{16}H_{33}$ -Q-3CNQ , une diode moléculaire? "
C. DELERUE, C. KRZEMINSKI, G. ALLAN, D. VUILLAUME, 7^e Journées de la Matière Condensée, Poitiers Aout 2000.
8. " $C_{16}H_{33}$ -Q-3CNQ une diode moléculaire? "
G. ALLAN, C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, D. VUILLAUME,

Publications

1. " Théorie du transport électronique d'une diode moléculaire à base de quinolinium-tricyanoquinodiméthanide "
C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, G. ALLAN, D. VUILLAUME, Paris
2. " $C_{16}H_{33}$ -Q-3CNQ , a molecular diode? " Symposium on "Electron Transport on the Molecular Scale", C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, G. ALLAN, D. VUILLAUME, Dresde, 23-24 février 2001

Theoretical characterization of the electronic properties of extended thienylenevinylene oligomers

C. Krzeminski, C. Delerue,^{*)} G. Allan, V. Haguet, and D. Stiévenard
*Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, Département Institut Supérieur d'Electronique
du Nord, 41 boulevard Vauban, 59046 Lille Cédex, France*

P. Frère, E. Levillain, and J. Roncali
*Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, Université d'Angers, 2 Bd Lavoisier,
49045 Angers, France*

(Received 20 April 1999; accepted 9 July 1999)

We present semiempirical tight binding calculations on thienylenevinylene oligomers up to the hexadecamer stage ($n=16$) and *ab initio* calculations based on the local density approximation up to $n=8$. The results correctly describe the experimental variations of the gap versus size, the optical spectra, and the electrochemical redox potentials. We propose a simple model to deduce from the band structure of the polymer chain the electronic states of the oligomers close to the gap. We analyze the evolution of the gap as a function of the torsion angle between consecutive cells: the modifications are found to be small up to a $\sim 30^\circ$ angle. We show that these oligomers possess extensive π -electron delocalization along the molecular backbone which makes them interesting for future electronic applications such as molecular wires. © 1999 American Institute of Physics.
[S0021-9606(99)31937-1]

I. INTRODUCTION

On the microelectronic road map, one approach for the conception of nanodevices is the "bottom-up" one, which consists of arranging individual atoms or molecules to get a given function. This kind of approach has been strongly developed thanks to the scanning tunneling microscope which offers the possibility of both observation and manipulation of single atoms or molecules (for a recent review, see Ref. 1). Among the infinite possibilities of synthetic organic chemistry, linearly π -conjugated systems with multianometer dimensions offer very exciting opportunities due to their potential use as molecular wires in nanoelectronic devices.

Such a purpose requires stable linear π -conjugated systems combining optimal π -electron delocalization with approaching the present limit of nanolithographic techniques, i.e., the 100 Å regime. In this context extended π -conjugated oligomers based on phenyleneethynylene and thiopheneethynylene have been proposed as potential molecular wires.^{2,3} However, all these structures exhibit a more or less rapid saturation of the effective conjugation length and hence of the highest occupied molecular orbital–lowest unoccupied molecular orbital (HOMO–LUMO) gap due to excessive π -electron confinement related to structural factors such as aromatic resonance energy or as rotational disorder.⁴ Consequently, the width of the gap converges toward a limiting value for chain lengths significantly shorter than a maximum chain dimension.

Although the first members of oligomers of the thienylenevinylene oligomers (n TVs) have been known for several years,^{5,6} their lack of solubility did not allow either the synthesis of longer oligomers or the detailed analysis of their

electronic and electrochemical properties. As shown recently, the introduction of solubilizing alkyl chains at the 3 or 3 and 4 positions of the thiophene allows the synthesis of highly extended n TVs (up to the hexadecamer stage, $n=16$) with chain dimensions close to the present limits of the nanolithography (~ 10 nm).⁷ Owing to their recent emergence as a new class of extensively π -conjugated oligomers, n TVs have not been subject to theoretical works, in sharp contrast to parent series of conjugated oligomers such as oligothiophenes, oligophenylenevinylenes, or oligoanilines.^{8–10}

This work presents a theoretical analysis of the chain length dependence of the electronic properties of n TVs involving 1–16 thiophene rings. We discuss the nature of the states, the optical properties, and the ionization energies of the oligomers and the theoretical results are then compared to the available experimental data.

II. CALCULATIONS

The atomic and electronic structure of molecules or solids can be calculated by various techniques which rely on different degrees of approximation. *Ab initio* configuration-interaction techniques are extremely powerful to predict spectroscopic properties but cannot be applied to molecules containing a large number of atoms like n TVs. Thus we have performed *ab initio* calculations based on the local density approximation (LDA)¹¹ using the DMOL code.¹² For the computation, we use a double numerical basis set (two atomic orbitals for each occupied orbital in the free atom) together with polarization functions (2*p* for H and 3*d* for S and C). All the results presented in this paper are based on the spin-density functional of Vosko *et al.*¹³ Results obtained

*Electronic mail: delerue@isen.fr

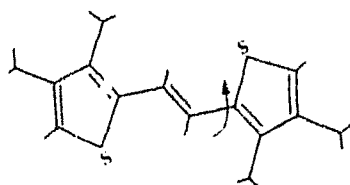


FIG. 1. Molecular structure of 2TV and definition of the dihedral angle investigated in this work.

with another functional¹⁴ show only minor differences (1–2 meV on the gap of thiophene). To save computational workspace, the hexyl groups are replaced by methyl groups (Fig. 1). We check that this does not change the nature and the energy of the electronic states of interest, i.e., close to the gap. For thiophene, 2TV, and 3TV, an optimization of the geometry is performed by minimization of the total energy with respect to the atomic coordinates.¹² We obtain that the molecules are almost planar (this point is discussed in Sec. III) and that the geometry of the different groups are almost identical. Thus, for longer n TVs ($n > 3$), we have just replicated identical cells to build planar molecules without optimization of the geometry.

Because of computational limits, we are able to apply LDA calculations only up to $n = 8$. For longer chains, a simpler approach is required. This is achieved by using a self-consistent tight binding calculation which is a semiempirical technique close to the simple Hückel theory. C and S atoms are represented by one s and three p atomic orbitals, and H atoms by one s orbital. The elements of the Hamiltonian matrix, restricted to first nearest-neighbor interactions and to two-center integrals, are written in terms of a small number of parameters (15) following the rules of Ref. 15. First nearest-neighbor interactions depend on the interatomic distance following Harrison's rules.¹⁶ For the sake of consistency with LDA calculations, we apply the following procedure to determine the parameters. First, we calculate in LDA the electronic structure of simple molecules: methane, ethane, ethylene, acetylene, and CS_2 . Then the parameters are determined by a fit of the LDA electronic structure using a least-squares minimization technique. The charge transfers between the atoms are also adjusted on those obtained in LDA using a Mulliken analysis.^{12,17} The calculation is made self-consistent by adding to the diagonal matrix elements charge-dependent Coulomb terms.¹⁸ Details on the calculations and on the tight binding parameters are given in the Appendix.

Let us discuss the respective limits of LDA and tight binding calculations. LDA techniques are very powerful for predicting ground state properties of molecules or solids¹⁹ but, strictly speaking, are not applicable to excited states. Actually, one-electron gaps calculated in LDA are usually too small compared to experimental optical gaps.^{19,20} Thus a correction is usually applied to LDA gaps corresponding to a rigid shift of the unoccupied states with respect to occupied ones (the so-called scissor operator). The correction results from a change of the exchange–correlation potential through the gap (correlation effects) and also, for finite systems like molecules, from electrostatic effects and Coulomb interac-

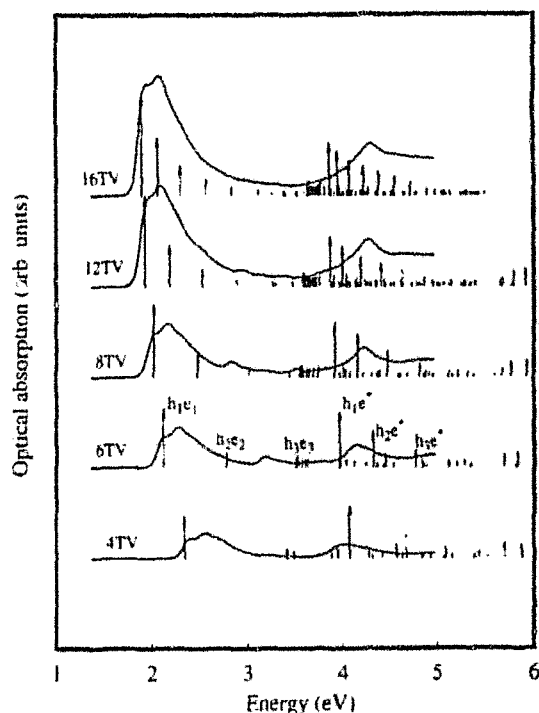


FIG. 2. Experimental UV-visible absorption spectra of various n TVs recorded in CH_2Cl_2 . Theory optical transition energies calculated in tight binding (arrows). The height of the arrows is proportional to the oscillator strengths.

tion between the electron and the hole in the excited state.^{20,21} It is often assumed that this correction does not depend too much on the size of the chain, i.e., that the variations of the gap are well predicted in LDA.²¹ Recent calculations on the gap of silicon nanocrystallites tend to confirm this statement.²¹ Finally, the same underestimation of the gap is expected here in tight binding because the parameters are adjusted on the electronic structure of small molecules calculated in LDA.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The synthesis and characterization of the optical and electrochemical properties of the oligomers have been described elsewhere.⁷ Figure 2 reproduces typical UV-visible absorption spectra recorded in CH_2Cl_2 for 4TV, 6TV, 8TV, 12TV, and 16TV. In each case, the spectrum exhibits a well-resolved vibronic fine structure indicative of the persistence of a relatively planar and rigid geometry even for longest chains. From the spectra we define the optical gap by the maximum of the lowest transition which we report in Fig. 3 versus N_c , the number of sp^2 carbons in the molecule ($N_c = 6n - 2$). Chain extension leads to a shift of the maximum absorption corresponding to a narrowing of the gap. It reaches 1.95 eV for $N_c = 94$ ($n = 16$), the smallest ever reported value for a π -conjugated oligomer of homogeneous chemical structure. A representation of the gap with respect to $1/N_c$ (or $1/n$) is common in the literature²¹ but in our case it is a good approximation only for small chains because the gaps saturate for large N_c .⁷ A saturation, corresponding to a limit of the effective conjugation length, is reported for all

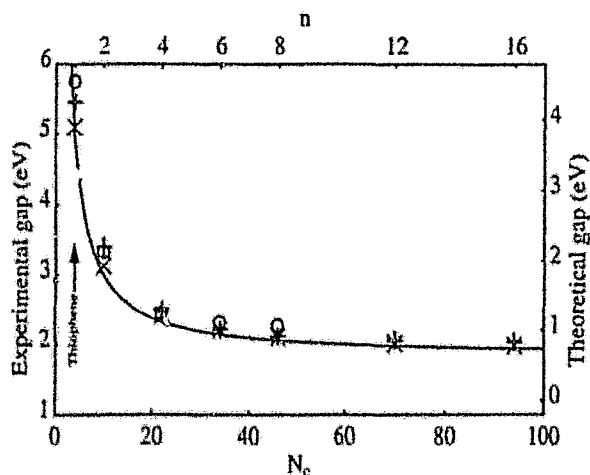


FIG. 3. Experiments: optical gaps of n TVs in solution (+) vs the number of sp carbons $N_c = 6n - 2$. The optical gap of thiophene in solution is from Ref. 22. Theory: gaps calculated in LDA (O) and in tight binding (X). The calculated gaps are shifted 1.2 eV upward compared to experimental data (scale on the right). The line is a fit of the tight binding gaps using $1.85 + 14.96/N_c^{1.12}$ (in eV)

the series of oligomers studied up to now.²⁴ Meier *et al.*²⁴ have suggested that this limit is reached when the bathochrom shift (or redshift) of λ_{max} resulting from the lengthening of the chain is smaller than 1 nm. The shift of 6 nm that we measure between 12TV and 16TV shows that the limit is close to $n = 16$ but it is not yet reached. The comparison with other oligomer series shows that n TVs have the longest limit of effective conjugation as well as the smallest gap.⁷ It remains to compare the variations of the gap with those predicted by the theory.

Gaps calculated in LDA and in tight binding are plotted in Fig. 3. The results obtained by the two techniques are reasonably close, which is remarkable considering the simplicity of the tight binding calculation. As discussed above, we need to take into account the underestimation of the gap by the LDA. Applying an upward shift of 1.2 eV (Fig. 3) to the theoretical gaps, we obtain a correct agreement between theory and experiments (within ~ 0.2 eV): thus the experimental variations of the gap are well described by the theory. 1.2 eV is a reasonable and common value for the gap correction.²⁰ The tight binding gap is well approximated in electron volts by $1.85 + 14.96/N_c^{1.12}$ including the shift of 1.2 eV. The limit (1.85 eV) is the band gap energy of the polymer (polythienylenevinylene) calculated in tight binding (+1.2 eV), in good agreement with the experimental values of the order of 1.80 eV.²⁵ An exponent (1.12) between 1 and 2 is commonly obtained in semiconductor quantum dots.²⁶

Figure 4 shows the densities of LDA eigenstates from thiophene to 6TV. Similar results are obtained in tight binding. We see that the evolution of the HOMO and LUMO states is almost symmetrical, which implies an efficient delocalization of both states. This is confirmed by the analysis of the molecular orbitals showing that these electronic states mainly derive from the interactions between π orbitals along the whole molecule. These results show that in principle efficient electron or hole conductivity could be achieved in

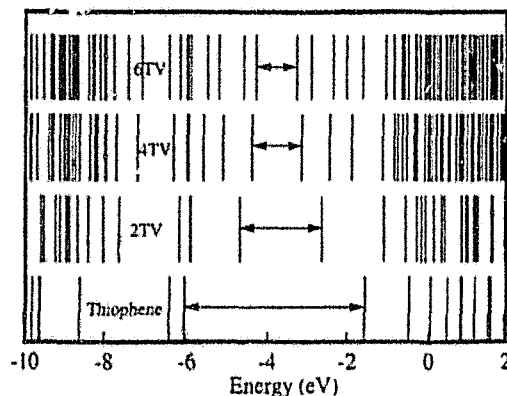


FIG. 4. Electronic states calculated in LDA from thiophene to 6TV. The gap is represented by arrows.

n TVs providing that the n - or p -type doping is realized (but to conclude the effect of the charge carriers on the conformation of the molecule should be analyzed).

Figure 5 shows the electronic band structure of the polymer chain calculated in tight binding. The highest occupied band and the lowest unoccupied one (π bands) have a large dispersion in energy which is consistent with an efficient delocalization of the states. Interestingly, the energies of these conduction (ϵ_c) and valence (ϵ_h) bands are reasonably well represented by simple cosine laws:

$$\epsilon_c = 3.65 - 0.89 \cos(ka/2), \quad (1)$$

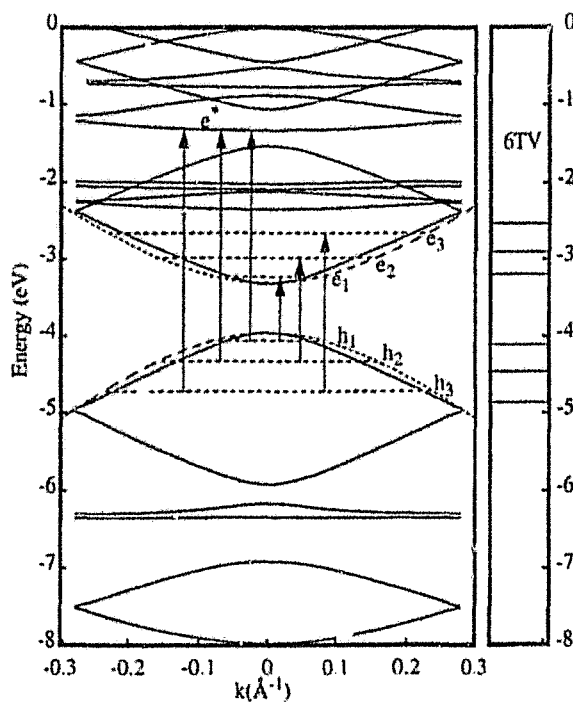


FIG. 5. Left: band structure of polythienylenevinylene calculated in tight binding (the conduction bands are not shifted). Dashed curves: fits of the highest occupied band and the lowest unoccupied band by a cosine law. The horizontal dashed lines are the electron and hole states calculated for 6TV using the simple model of π bands. The vertical arrows correspond to the main optical transitions: right: some electron and hole states of 6TV

$$\epsilon_h = 1.13 + 0.98 \cos(ka/2), \quad (2)$$

where k is the wave vector and a is the length of the translational unit cell which contains two thiophenevinylene groups (the energies are given in electron volts and they do not include the shift of 1.2 eV). Formulas (1) and (2) are equivalent to the tight binding dispersion laws of a linear chain with one orbital in a unit cell of length $a/2$ (corresponding here to one orbital in each thiophenevinylene group) and with a constant coupling only between nearest-neighbor orbital. From this we can deduce a simple way to calculate the electronic states of the oligomers close to the gap. The main assumption is that the two bands are independent. Then the electronic states of n TV are modeled by the eigenstates of the Hamiltonian of the finite linear chain containing n orbitals. This is equivalent to the well-known analytical Hückel theory for polyenes.²¹ The solutions of such problem being analytic, we obtain immediately:

$$\epsilon(e_p) = 3.65 - 0.89 \cos\left[\frac{p\pi}{n+1}\right], \quad (3)$$

$$\epsilon(h_p) = 1.13 + 0.98 \cos\left[\frac{p\pi}{n+1}\right], \quad (4)$$

where e_p (h_p) represents the electron (hole) states and p is an integer index such that $1 \leq p \leq n$. Some electron and hole states ($p = 1, 2, 3$) of 6TV calculated with Eqs. (3) and (4) are represented in Fig. 5 (horizontal dashed lines); they agree relatively well with those obtained with the full tight binding calculation (the box on the right-hand side of Fig. 5). The agreement is mainly qualitative because many effects are left out in the model such as the coupling between the two bands. But this kind of simple model can be particularly helpful to investigate different problems related to n TVs (like optical properties discussed below).

We have also calculated the optical absorption of n TVs in tight binding. Working within the so-called dipole approximation, the intensity of the absorption is proportional to the momentum matrix elements between initial and final electronic states.²⁸ The optical matrix elements are computed like in Ref. 29. Phonon-assisted transitions are not considered in our calculations. Figure 2 shows that the calculated transitions agree relatively well with the experiments. In particular we can explain the origin of the two broad bands in the absorption spectra (however, the energy of the upper band seems to be slightly underestimated by the calculations for large n). Note that this agreement is obtained when a correction of 1.2 eV is applied to the gap. Each absorption band is indeed composed of several transitions whose number increases with n . The most intense transitions, identified by labels in Fig. 2 and by arrows in Fig. 5 in the particular case of 6TV can be easily interpreted using the results of the analytical Hückel theory for polyenes.²¹ The lowest absorption band is composed of transitions $h_p \rightarrow e_p$. The transitions $h_p \rightarrow e_m$ with $p \neq m$ are not visible in Fig. 2: they are almost dipole forbidden for the following reasons. The eigenfunctions $|\psi_p^h\rangle$ and $|\psi_m^e\rangle$ corresponding, respectively, to the states h_p and e_m can be written

$$|\psi_p^h\rangle = \sum_{i=1,n} a_i^h |\varphi_i^h\rangle, \quad (5)$$

$$|\psi_m^e\rangle = \sum_{i=1,n} a_i^m |\varphi_i^e\rangle, \quad (6)$$

where i is the index of the thiophenevinylene group. $|\varphi_i^h\rangle$ and $|\varphi_i^e\rangle$ are the effective orbitals on the site i corresponding, respectively, to the valence (h) and conduction (e) bands. It is important to point out that the coefficients (a_i^h or a_i^m) in Eqs. (5) and (6) do not depend on the band (e or h) because, in the case of a linear chain of identical orbitals with a constant coupling between the nearest neighbors, the eigenstates do not depend on the strength of the coupling. To characterize the transition $h_p \rightarrow e_m$, we must write the matrix element of the momentum

$$\langle \psi_p^h | p | \psi_m^e \rangle = \sum_{i=1,n} a_i^{h*} a_i^m \langle \varphi_i^h | p | \varphi_i^e \rangle, \quad (7)$$

The main contributions in Eq. (7) come from the momentum matrix elements between orbitals $|\varphi_i^h\rangle$ and $|\varphi_i^e\rangle$ localized on the same site, i.e., when $i = j$. Using the fact that $A = \langle \varphi_i^h | p | \varphi_i^e \rangle$ independent of the site i by translational symmetry, we obtain:

$$\langle \psi_p^h | p | \psi_m^e \rangle = A \sum_{i=1,n} a_i^{h*} a_i^m = A \delta_{pm}, \quad (8)$$

where $\delta_{pm} = 1$ if $p = m$, 0 otherwise. The last equality in Eq. (8) which results from the orthonormality of the eigenstates explains the selection rule $p = m$. The same conclusion could be obtained using the effective mass theory which has been extensively used in the field of semiconductor heterostructures.³⁰

The second absorption band (Fig. 1) is associated with transitions from the states h_p to states (e^*) composed of s and p_n orbitals localized on each thiophene group. These latter states have a constant energy which means that there is almost no coupling between states localized on neighbor groups. They give rise to a flat band in the case of the polymer (Fig. 5). A more detailed comparison between theory and experiments is difficult because individual transitions cannot be identified in the experimental absorption spectra (Fig. 1). The broadening of the peaks may result from the coupling of the electrons to vibration modes. This interpretation is supported by the presence of several equidistant replica of the lowest transition.⁷ The separation of 0.15–0.2 eV could be associated with stretching modes of the double bonds in the conjugated system. Other sources of broadening could be the interactions of the molecule with the solvent as well as some rotational disorder.

In order to investigate the possible effect of the rotational disorder on the gap, we have calculated the electronic structure of 2TV when a thiophene group is twisted with respect to the remainder of the molecule. The torsion angle is defined in Fig. 1, the zero angle corresponding to a planar conformation. We have already mentioned that the optimized geometry of 2TV corresponds to an almost planar conformation. Because the torsion potential is very flat between -10° and $+10^\circ$ with variations in energy of only a few millielec-

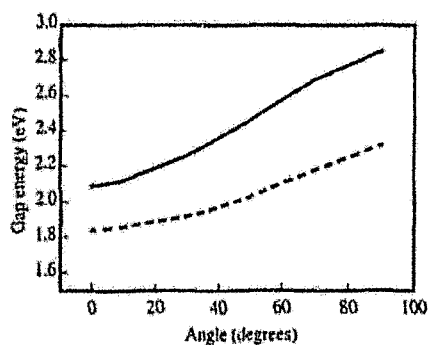


FIG. 6. Gap (continuous line: LDA, dashed line: tight binding) of 2TVs with respect to the torsion angle.

iron volts a precise determination of the torsion angle is clearly beyond the accuracy of such calculation. However, in spite of this uncertainty on the position of the energy minimum, our calculations support that n TVs are a favorable case to get a planar conformation which allows a maximum delocalization of the electron and hole states. It is interesting to compare with other conjugated oligomers. In the case of bithiophene, a $\sim 30^\circ$ angle between the two rings is calculated from *ab initio* calculations³¹ and $\sim 26^\circ$ from the semiempirical restricted Hartree-Fock Austin Model 1 (AM1).⁸ High-torsion angles are also predicted in the case of three base forms of polyaniline, i.e., leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline.¹⁰ A planar conformation has been assumed in the case of AM1 calculations on oligo(phenylenevinylene)s,⁹ in agreement with some fluorescence studies on stilbene³² but in disagreement with electron diffraction experiments which give an angle of $\sim 30^\circ$.³³

The increase in the total energy of 2TV is 0.33 eV at 90° but is only 46 meV at 30° . Thus, at room temperature, the thermal fluctuations can probably induce angle variations of the order of 20° . Obviously the geometry is also controlled by the interactions of the molecule with its environment: For example, planar conformation of oligomers is usually favored in the solid state because of packing effects.³⁴ Figure 6 shows that the gap energy increases with the torsion angle (tight binding calculations predict a smaller increase than

LDA). This is the expected result since the coupling between π orbitals of opposite groups is decreasing. A similar evolution of the gap has been obtained for biphenyl, bipyrrrole, and bithiophene.³⁵ However, the influence of the angle fluctuations on the optical properties is small: A torsion angle of 30° gives a shift of only ~ 0.2 eV of the gap of 2TV (Fig. 6).

Cyclic voltammetric experiments have also been performed and analyzed in Ref. 7. The oxidation and reduction potentials of various n TVs ($n=4-12$) are plotted versus $1/N_c$ in Fig. 7. We compare these potentials to the ionization potentials and the electron affinities calculated for the free molecules. They are obtained in LDA by computing the total energy of the molecules in the $+1$, 0 , -1 charge states. The calculated ionization potential of thiophene is in good agreement with the experimental one measured in the gas phase.³⁶ The experimental oxidation and reduction potentials are given with respect to the Ag/AgCl reference. In order to make quantitative comparisons to free-molecule values, we follow the procedure commonly adopted in the literature:^{23,37} we take the zero of the Ag/AgCl scale to be 4.7 eV with respect to vacuum. The calculated ionization potentials and electron affinities are approximately linear functions of $1/N_c$. This behavior mainly reflects the variation of the Coulomb energy associated with the ionization of the molecule. The measured oxidation and reduction potentials have a smaller dependence on $1/N_c$. We attribute the difference between experimental and theoretical potentials to solvation effects. To check this, we have performed LDA calculations including the conductor-like screening model (COSMO).^{12,38} COSMO is a continuum solvation model where the solute molecule forms a cavity within the dielectric continuum of permittivity ϵ that represents the solvent. It provides a good approximation of the electrostatic contribution to the solvation energy.^{12,38} Figure 7 shows that theory and experiments agree well when solvation effects are included.

In conclusion, we have presented theoretical studies on thienylenevinylene oligomers. LDA and tight binding calculations gives results in agreement with the experiments for the gap versus size, for the optical properties and for the electrochemical redox potentials. We propose a simple model of the electronic structure and of the optical spectra of

TABLE I. Tight-binding parameters following the notations of Slater and Koster—Ref. 15. All the energies are in electron volts. The first nearest-neighbor interactions are given for an interatomic distance d_0 .

Atomic levels	C-C interactions	C-H interactions	C-S interactions
Carbon $E_s = -14.57$ $E_p = -5.67$	$(ss\sigma) = -2.85$	$(ss\sigma) = -5.50$	$(ss\sigma) = -3.78$
Sulfur $E_s = -16.77$ $E_p = -9.07$	$(sp\sigma) = 2.93$	$(sp\sigma) = 6.90$	$(sp\sigma) = 4.80$
Hydrogen $E_s = -2.07$	$(pp\sigma) = 3.70$		$(pp\sigma) = 4.60$
	$(pp\pi) = -1.90$		$(pp\pi) = -2.10$
	$d_0 = 1.54 \text{ \AA}$	$d_0 = 1.07 \text{ \AA}$	$d_0 = 1.56 \text{ \AA}$

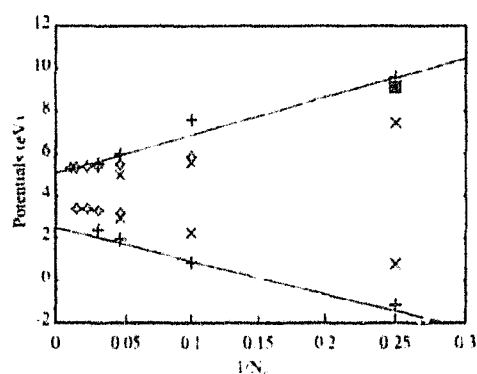


FIG. 7. Electron affinities (lower +) and ionization potentials (upper x) of n TVs in the gas phase calculated in LDA vs $1/N_c$, where N_c is the number of sp^2 carbons in the molecule, same quantities calculated for the molecules in the solvent (x), experimental reduction potentials (lower +), and oxidation potentials (upper x). Experimental ionization energy of thiophene in the gas phase—Ref. 36 (■). Solid lines—linear fit of the gas phase electron affinities and ionization potentials vs $1/N_c$.

the oligomers which can be particularly useful for further studies. We predict a small effect of the rotational disorder on the electronic structure and we obtain an efficient delocalization of the electronic states close to the gap. Combined theoretical and experimental results support that n TVs are good candidates to be used as molecular wires.

ACKNOWLEDGMENTS

The "Institut d'Electronique et de Microelectronique du Nord" and "Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques" are respectively acknowledged as is the "Unité Mixte 9929 et 6501 du Centre National de la Recherche Scientifique."

APPENDIX

The tight binding eigenfunctions ψ_k of energy E_k are written as linear combinations of atomic orbitals $\chi_{i\alpha}$ (i is the atomic index and α is the orbital index $s, p_x, p_y,$ or p_z):

$$\psi_k = \sum_{i,\alpha} a_{i\alpha}^k \chi_{i\alpha} \quad (\text{A1})$$

From this we calculate the number of electrons M_i on the i th atom as

$$M_i = \sum_{k,\alpha} |a_{i\alpha}^k|^2, \quad (\text{A2})$$

where the sum over k is restricted to occupied states (including spin). The atomic population M_i are in general different from the neutral-free-atom values Z_i , i.e., each atom bears a net charge. The self-consistency is incorporated in a simple manner following Ref. 18. We assume that only the diagonal terms of the Hamiltonian matrix are charge dependent. They are written¹⁸ (in atomic units):

$$H_{i\alpha,i\alpha} = H_{i\alpha,i\alpha}^0 + \sum_j (M_j - Z_j) \gamma_{ij} \quad (\text{A3})$$

with

$$\gamma_{ij} = (R_{ij}^2 + U^{-2})^{-1/2} \quad (\text{A4})$$

R_{ij} is the distance between atoms i and j . U is the intra-atomic Coulomb energy and the quantities $H_{i\alpha,i\alpha}^0$ define the s and p atomic levels in the molecule. The nondiagonal matrix elements are restricted to first nearest-neighbor interactions and to two-center integrals. They are written in terms of a small number of parameters following the rules of Slater and Koster.¹⁵ These parameters, fitted on the LDA electronic structure of small molecules, are given in Table I. Following Ref. 16 they depend on the interatomic distance d as $(d_0/d)^2$ where d_0 is also given in Table I. The intra-atomic Coulomb energy U is equal to 10 eV for all the atoms.

- ¹J. Ginzewski, *Phys. World* **11**, 29 (1998)
- ²D. L. Pearson, J. S. Schumm, and J. M. Tour, *Macromolecules* **27**, 2348 (1994)
- ³R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, and J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **61**, 6906 (1996)
- ⁴J. Roncali, *Chem. Rev.* **97**, 173 (1997)
- ⁵G. Kossmehl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 417 (1979); G. Kossmehl, M. Hartel, and G. Manecke, *Makromol. Chem.* **131**, 15 (1970)
- ⁶J. Nakayama and T. Fujimori, *Heterocycles* **32**, 991 (1991)
- ⁷E. Elandalousi, P. Frere, P. Richomme, J. Garn, and J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10774 (1997); J. Jestin, P. Frere, P. Blanchard, and J. Roncali, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 942 (1998); J. Jestin, P. Frere, N. Mercier, F. Levillain, D. Szevenard, and J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8150 (1998)
- ⁸J. Cornil, D. Beljonne, and J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.* **103**, 842 (1995)
- ⁹J. Cornil, D. Beljonne, and J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.* **103**, 834 (1995)
- ¹⁰J. Libert, J. Cornil, D. A. dos Santos, and J. L. Bredas, *Phys. Rev. B* **56**, 8638 (1997)
- ¹¹P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, *ibid.* **140**, A1133 (1965)
- ¹²CI-3 User Guide, Molecular Simulations Inc., San Diego, 1997
- ¹³S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980)
- ¹⁴J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992)
- ¹⁵J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954)
- ¹⁶W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980)
- ¹⁷R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955)
- ¹⁸M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **10**, 2544 (1974); M. Lannoo and J. Bourgoin, in *Point Defects in Semiconductors*, edited by M. Cardona (Springer, New York, 1981), Vol. 1
- ¹⁹H. Burke and E. K. U. Gross, in *Density Functionals: Theory and Applications*, edited by D. Foubert (Springer, Berlin, 1996)
- ²⁰R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989)
- ²¹C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan (unpublished)
- ²²A. F. Diaz, J. Crowley, J. Baryon, G. P. Gardini, and J. B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.* **121**, 355 (1981)
- ²³J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, and R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6555 (1983)
- ²⁴H. Meier, U. Stalmach, and H. Kolshorn, *Acta Polym.* **48**, 379 (1997)
- ²⁵S. Yamada, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1448; J. Barker, *Synth. Met.* **32**, 43 (1989); H. Heckhardt, L. W. Shacklette, K. Y. Jen, and R. L. Eisenbaumer, *J. Chem. Phys.* **91**, 1303 (1989)
- ²⁶J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1948 (1992)
- ²⁷A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory* (Wiley, New York, 1961); C. A. Coulson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **169**, 413 (1939); C. A. Coulson and H. C. Longuet-Higgins, *ibid.* **192**, 16 (1947)
- ²⁸D. L. Dexter, in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1958), Vol. 6, p. 360
- ²⁹J. Pett, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **33**, 8595 (1986)
- ³⁰G. Bastard, in *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1988)
- ³¹C. Quattrocchi, R. Lazzaroni, and J. L. Bredas, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 120 (1993)

- ¹²L. H. Spangler, R. Van Zee, and T. S. Zwier, *J. Phys. Chem.* **91**, 6077 (1987).
- ¹³M. Trötteberg, E. B. Frantsen, F. C. Mijhoff, and A. J. Hoekstra, *J. Mol. Struct.* **26**, 57 (1975).
- ¹⁴G. Mao, J. E. Fischer, F. E. Karasz, and M. J. Winokur, *J. Phys. Chem.* **98**, 712 (1993).
- ¹⁵J. L. Brédas, G. B. Street, B. Thémans, and J. M. André, *J. Chem. Phys.* **83**, 1323 (1985).
- ¹⁶G. Herzberg, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1976).
- ¹⁷F. Lohmann, *Z. Naturforsch. Teil A* **22**, 843 (1967).
- ¹⁸A. Klamt and G. Schürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **5**, 799 (1993); J. Tomasi and M. Persico, *Chem. Rev.* **94**, 2027 (1994).

1



ELSEVIER

Surface Science 473 (2001) 1-7

SURFACE SCIENCE

www.elsevier.nl/locate/susc

Effect of alkyl substituents on the adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si(1 0 0) surface

B. Grandidier ^{a,*}, J.P. Nys ^a, D. Stiévenard ^a, C. Krzeminski ^a, C. Delerue ^a,
P. Frère ^b, P. Blanchard ^b, J. Roncali ^b

^a Département ISEN, Institut d'Électronique et de Microélectronique du Nord, IEMN, CNRS, UMR 8520, 41 Bd Vauban,
F-59046 Lille Cédex, France

^b Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, CNRS UMR 6501, Université d'Angers, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers, France

Received 13 April 2000; accepted for publication 7 November 2000

Abstract

The adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si(100) surface has been investigated using scanning tunneling microscopy. The mode of substitution of the thiophene ring exerts a strong influence on the adsorption configurations and the images of the oligomer based on 3,4-dihexyl thiophene are highly voltage dependent. We discuss the influence of the alkyl chains on the adsorption process and on the appearance of the molecules in the scanning tunneling microscopy images. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Molecule-solid reactions; Surface chemical reaction; Scanning tunneling microscopy; Silicon

1. Introduction

π -Conjugated oligomers are subject to intense research activity due among others to their potential use as molecular wires in future molecular electronic devices [1]. For example, the characterization of the electron transfer through short chain oligothiophenes connected to metallic electrodes has been reported [2]. As microelectronics technology is based on the use of silicon substrates, there is an increasing need to link organic molecules to the existing silicon technology.

The optimization of the electronic transfer between the molecules and the silicon surface implies a detailed understanding of the nature of the interface between the molecules and the silicon surface.

In recent years, adsorption of unsaturated organic molecules on the Si(100) surface in ultra high vacuum (UHV) has been studied and has revealed the possibility to attach molecules to the surface in a controlled manner [3,4]. Indeed, the silicon (100) surface is made up of silicon dimer rows. The bonding between the two adjacent Si atoms of a dimer can be described in terms of a strong σ and a weak π bonds. Due to the ease of the π bond cleavage, unsaturated organic molecules can chemisorb to the silicon surface by reactions similar to the reactions of cycloaddition, involving purely organic molecules in organic

*Corresponding author. Tel.: +33-3-2030-4054; fax: +33-3-2030-4057.

E-mail address: grandidier@isen.iemn.univ-lille1.fr (B. Grandidier).

chemistry. These reactions lead to the creation of strong covalent bonds between the molecules and the silicon surface, resulting in the formation of a well-defined interface.

As shown in recent work, thienylenevinylene oligomers (*n*TVs) form a new class of π -conjugated oligomers of particular interest as molecular wires since they exhibit the largest effective conjugation and hence smallest highest occupied molecular orbital (HOMO) LUMO gap among extended oligomers with chain length in the 10 nm regime [5,6]. Since *n*TVs contain unsaturated double bonds, cycloadditions reactions with the Si(100) surface may be expected and would allow a good connection of these organic chains with the silicon surface. However, formation of bonds can occur on the entire length of the oligomers and thus could affect the π -electronic delocalization in the structure.

To gain a better understanding of the *n*TVs interaction with the Si(100) surface, we have studied the adsorption of 4TV oligomers. Since reactions of the silicon surface with this molecules

are expected, two different 4TVs have been synthesised: the unsubstituted 4TV (Fig. 1a) and the 4TVH, where the positions 3 and 4 of the thiophene rings are substituted with hexyl chains (Fig. 1b). While both oligomers have the same electronic structure [5–7], this substitution inhibits the dimerization process [8]. Thus the substitution should only have an effect on the interactions of the molecules with their physical and chemical environment. We have used the scanning tunneling microscope (STM) to observe the different arrangements of the 4TV and 4TVH molecules after their adsorption on the Si(100) (2×1) surface. We show that the hexyl chains play a key role in the adsorption mechanism of the *n*TV molecules: 4TVs react strongly with the surface whereas 4TVHs interact weakly keeping the conjugation of the oligomer almost intact.

2. Experimental

To check if the evaporation process does not alter the oligomers, they are first characterized by UV-VIS spectroscopy in solution, then in the solid state, where they are adsorbed on glass. They are finally dissolved to measure again their UV-VIS absorption in solution. Fig. 2 shows the electronic absorption spectra obtained for the 4TV oligomers in a CH_2Cl_2 solution before and after the evaporation. Both spectra show the same peaks and this

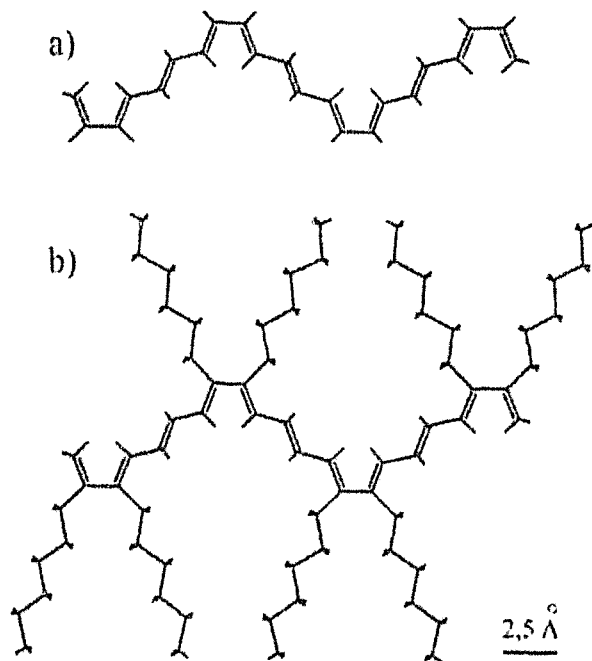


Fig. 1 (a) Chemical structure of 4TV oligomers and (b) 4TV-H oligomers bearing hexyl chains at the β positions of the thiophene rings.

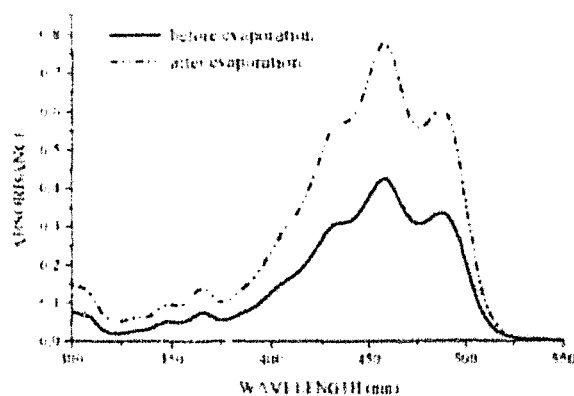


Fig. 2 Electronic absorption spectra of the 4TV in a CH_2Cl_2 solution measured before and after the evaporation

result indicates clearly that 4TVs can be evaporated without a modification of their structure.

Observations of the oligomers are performed with a STM in an UHV system. The n-type (5 Ωcm) Si(100) wafers are resistively heated to 600°C for 12 h to degas the sample, cleaned by heating at 900°C and flashing at 1280°C for several seconds. Prior to the adsorption of the molecules on the Si surface, the surface is observed in STM to check its cleanness and the defect densities, which has to be small in comparison with the dose of molecules adsorbed on the surface. The 4TVs oligomers are deposited into a Mo crucible, which is transferred into an homemade evaporator in UHV. Before the deposition process, the oligomer powder is outgassed by heating for several hours. The evaporation process is controlled by a quartz crystal microbalance. During deposition, the distance between the evaporation source and the substrate was 3 cm. The source temperature is measured by a (Tungstene-Rhenium) thermocouple in close contact with the crucible. The evaporation temperatures of 4TVH and 4TV range from 150°C to 180°C. The substrate temperature is kept at room temperature during the deposition. The base pressure in the evaporation chamber is around 2×10^{-9} Torr during the deposition and the deposition process lasted only a few seconds to get submonolayer coverages. At the end of the deposition, the sample was immediately transferred to the STM chamber, where the base pressure is below 5×10^{-11} Torr. After the transfer of the sample, a mass spectrometer was used in the evaporation chamber to check the absence of decomposition products such as thiophene moieties or alkanes.

3. Results and discussion

Fig. 3 shows the Si(100) (2×1) surface after the adsorption of 4TV. The silicon dimers are visible, forming rows of grey bean shaped. On top of these rows, two different types of bright features can be seen. Feature A can be described as a rounded protusion, whereas feature B has an oval shape with the direction of elongation parallel to the Si=Si dimer bonds.

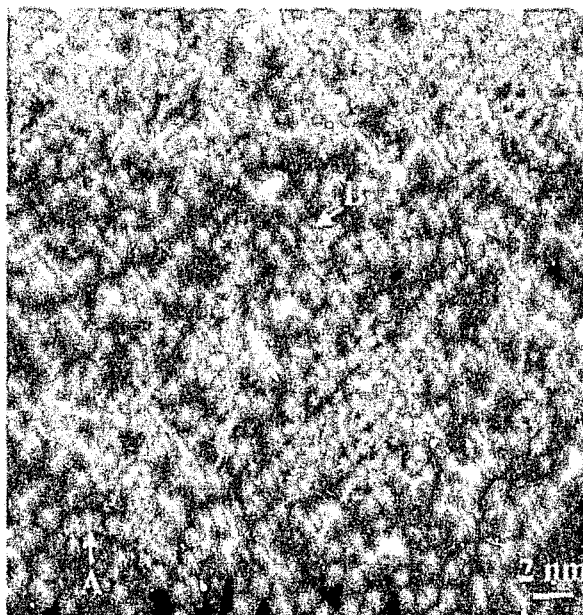


Fig. 3. STM image of the Si(100) surface after deposition of 4TV oligomers. The image was acquired with a sample bias of -2.0 V and a tunneling current of 60 pA. Two different types of protusions, labelled A and B, can be seen. The grey scale ranges from 0 (black) to 3.2 Å (white).

To characterize more accurately the adsorption sites of both features, we show, in Fig. 4, a high resolution STM image of the Si(100) surface obtained after the adsorption of the molecules. In this image, the Si atoms of the dimers are resolved separately. Their precise location allows the determination of the A and B feature adsorption sites. The type A feature appears to be centered over a single Si atom of a dimer. The B type feature is localized over a single dimer unit. Although adsorbates associated with the B features can be seen isolated, they tend to form arrays extending in a direction parallel to the dimer bonds, as shown more clearly in Fig. 3.

From the dimension of the 4TV given in Fig. 1, it is clear that the features A and B do not have the expected size of 2.5 nm in the (100) plane. Furthermore, the heights of features A and B are respectively 1.7 and 1.3 Å and thus a vertical positioning of the oligomers is ruled out. Alkenes react with a high probability with the Si(100) surface by reactions of additions. As the 4TV oligomers contain C=C bonds in the thiophene

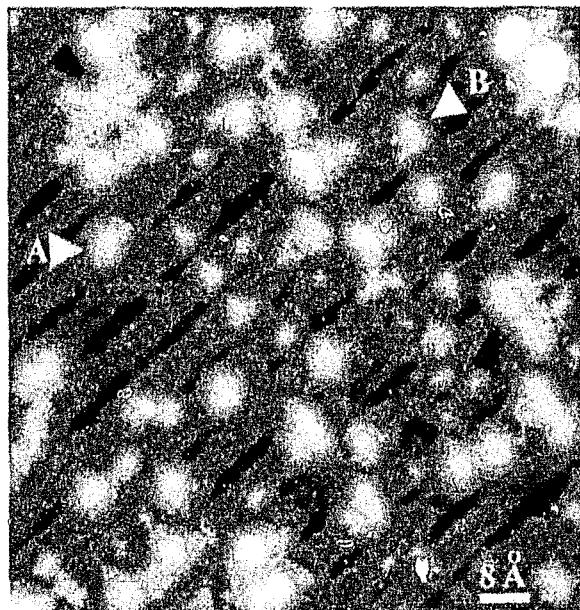


Fig. 4. High resolution STM image of the Si(100) surface after deposition of 4TV oligomers. The image was acquired with a sample bias of -2.0 V and a tunneling current of 40 pA.

rings and between the thiophene rings, they are likely to react with the Si=Si dimers [9,10]. Figs. 3 and 4 clearly show that the oligomers have lost their structure by reacting with the surface. Since the features A and B can be found isolated, it is highly probable that the oligomers are broken. Therefore the interaction between 4TVs and the Si(100) surface leads to a dissociation of the molecule.

While the adsorption of 4TV oligomers gives features with a small size, the adsorption of 4TVH oligomers is quite different. A low coverage STM image of the Si(100) surface after the deposition of 4TVH is shown in Fig. 5. Fine rows with a small corrugation can be seen extending along the main diagonal of the image. They correspond to the Si dimer rows. On top of the rows, the oligomers appear as elongated features. From this figure, they seem to be adsorbed randomly on the surface with no peculiar orientation in regard to the Si dimer rows. Even though many conformations are observed, the features have all almost the same lengths. Using the dimer rows as a template, we find a length of 25 ± 3 Å, close to the 22 Å calculated distance between the outermost side car-

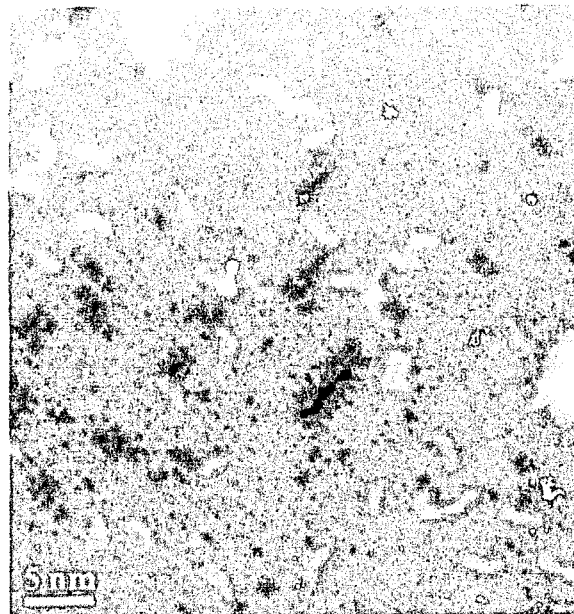


Fig. 5. STM image of the Si(100) surface after deposition of 4TVH oligomers. The image was acquired with a sample bias of -2.7 V and a tunneling current of 60 pA. The grey scale ranges from 0 (black) to 2.6 Å (white).

bon atoms of the conjugated chain. As the hexyl chains are much shorter (~ 9 Å), the features observed in Fig. 5 correspond to the backbones of the 4TVH oligomers. This result is in agreement with previous STM investigations of alkylated oligothiophenes adsorbed on graphite, where only the oligothiophene backbone was imaged [11].

Due to their saturation, alkanes form an insulator layer, when they adsorb on the silicon surface. From photoconductivity experiments of self-assembled monolayers of long alkanes chains, deposited on the silicon surface, it was found that the HOMO of alkanes containing between 12 and 18 carbon atoms was 4 eV below the top of the silicon valence band [12]. At a negative sample voltage V_0 , electrons tunnel from the valence band states of the semiconductor and the states of the molecules, if these states are lying in the energy range eV_0 . As the difference between the top of the valence band and the HOMO of the alkanes increases when the alkane length decreases [13], this state for a hexyl chain is lying much below eV_0 , at a voltage of -2.0 V. Therefore, it does not contribute to the tunneling current. The hexyl chains cannot be imaged

in the voltage range commonly used while tunneling on semiconductors.

Although the alkyl chains do not appear in the STM images, it was shown that they played a role in the arrangement of decithiophenes adsorbed on graphite [11]. In our case, it is clear from the comparison between Figs. 3 and 5 which were acquired with the same sample voltage, that 4TV and 4TVH do adsorb in a different manner. While the 4TV appear as small adsorbates on the surface, the 4TVH are lying on the surface. Since the difference of structure between both molecules comes from the substitution of alkyl chains to the thiophene rings, we thus conclude that the difference of appearance in the STM images is caused by the alkyl chains.

To better understand the influence of the alkyl chains on the molecular arrangement of 4TVH, we have acquired STM images with different negative sample biases. Fig. 6(a) and (b) were acquired simultaneously with two different voltages. A brief comparison between Fig. 6(a) and (b) reveals that the observation of the 4TVH oligomers in the STM images is highly voltage dependent. At sufficient high negative voltages, the molecules are visible, whereas at lower voltages, most of the molecules disappear and, only for a few molecules, their brightest part still remains visible. The calculated affinity and ionization energies of 4TV oligomers are respectively -1.75 and -5.79 eV [7]. The optical gap of 4TVH was found to be 2.4 eV [5,6]. Depending of the degree of coupling between

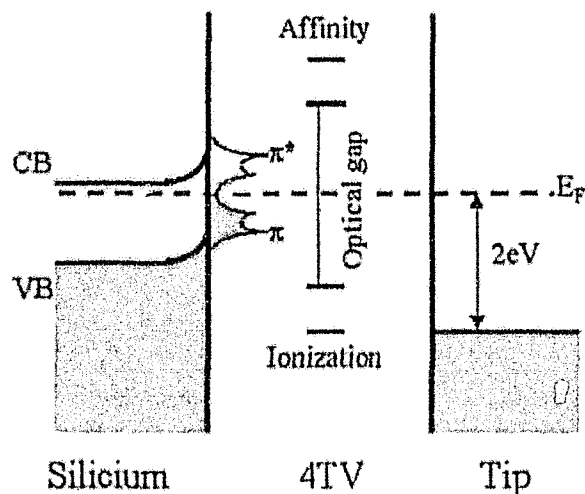


Fig. 7. Schematic view of the energy diagram for semiconductor-molecule-vacuum-metal tunneling. CB and VB correspond to the conduction and valence band of the semiconductor. The semiconductor Fermi level is denoted E_F .

the molecules and the surface, the HOMO of the 4TVH is thus positioned between 0.6 and 1.4 eV below the top of the silicon valence band, resonant with the occupied states of this band, as shown in Fig. 7. At high negative voltages, the electrons can then tunnel from the occupied states of the semiconductor and the HOMO of the oligomers to the empty states of the tip, thus allowing the appearance of the oligomers. Alternatively, at low negative voltages, only the states close from the Fermi level of the semiconductor can contribute to the tunneling current. These states, positioned in the

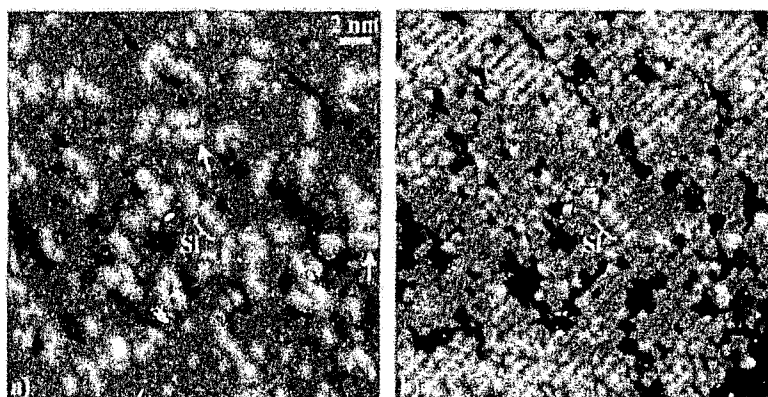


Fig. 6. Voltage dependent STM images of the Si(100) surface after deposition of 4TVH oligomers. The sample bias was in (a) -2.1 V and in (b) -1.3 V. The arrows indicate some fuzzy molecules. Three Si dimers positioned on top of the surface can be seen in the center of both images.

silicon bulk gap, correspond only to the surface states associated with the Si dimers of the surface and therefore an STM image acquired at low negative voltages shows mainly the Si dimers of the surface. To emphasize this phenomenon, we can focus on the small row of ad-dimers [14,15] seen in the center of Fig. 6(a) and (b), and perpendicular to the Si dimers rows of the surface. These dimers are lying on the surface and are thus positioned on the same plane as the molecules. They are bright in Fig. 6(a) and, in spite of the reduced voltage in Fig. 6(b), keep their brightness, in clear contrast with what can be observed for the molecules.

The electronic interaction between a molecule and a conductive electrode leads to the extension of the electrode wave functions into the molecule. As a result, the molecular levels are broadened. This high degree of broadening allows the appearance of molecules, adsorbed on metals, at low voltages through a virtual resonance tunneling process [16]. As far as the Si(100) surface is concerned, surface states are lying in the gap of the material and these states would allow a coupling with a broadened HOMO state. As most of the molecules does not appear at low biases, their HOMO state is therefore not coupled with the surface states in the band gap. We believe that the primary reason for the disappearance of the molecules, at low voltages, is caused by the alkyl chains. The dissociation of hexyl chains, which are saturated compounds like ethane, is not expected. As the hexyl do not bond to the Si(100) surface, steric hindrance prevents the oligomer backbone from reacting with the surface.

The weak interaction between 4TVH oligomers and the Si surface is supported by the observation of fuzzy oligomers, pointed by an arrow in Fig. 6(a). Such fuzzyness can be attributed to the displacement of the oligomers with the STM tip, which indicates a small interaction between the oligomers and the silicon surface.

While most of the oligomers seem to be physisorbed, a few oligomers show a very bright part at both voltages. Their interaction with the surface may be stronger. In this case, the hexyl chains would not isolate the entire backbone from the surface, allowing the unsaturated part of the oligo-

mer to react with the Si dangling bonds. As a result, the observation of different adsorption configurations suggests that the arrangement of the hexyl chains is random but sufficient to prevent the 4TVH oligomers from forming a well ordered layer.

4. Conclusion

The molecular arrangement of 4TV and 4TVH oligomers adsorbed on the Si(100) surface has been studied by STM. While the adsorption of 4TV oligomers on the Si(100) surface leads to the dissociation of the molecules, 4TVH keeps their structure intact after adsorption. This different behavior can be attributed to the steric effect of the hexyl chain which prevents the direct interaction of the π -conjugated system with the Si atoms. Thus, substitution of the thiophene rings by alkyl chains provides a possible way to position the oligomer with its main axis parallel to the surface, while isolating the conjugated backbone. In the frame of using such oligomers as molecular wires, the adsorption of 4TVH is interesting since the hexyl chains allow the molecules to preserve extended π -electronic delocalization. Furthermore, due to the low intrinsic solubility of the rigid conjugated chains, the synthesis of longer n TV oligomers, up to the decamer stage, required their substitution with alkyl chains. Therefore, the substitution with alkyl chains of longer n TV oligomers is very beneficent for their synthesis as well as for their use as potential molecular wires on the silicon surfaces. However the configuration adopted by the chains on the surface can vary from one oligomer to another and may make it difficult to selectively connect one end of the molecule to the surface. There is thus a need to substitute this end with functional groups capable of selectively react with the surface silicon atoms.

References

- [1] R.E. Martin, F. Diederich, *Angew Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 1350.
- [2] C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 12505.
- [3] J.S. Hovis, H. Liu, R. J. Hamers, *Surf. Sci.* 402–404 (1998) 1.

- [4] I.S. Hovis, H. Liu, R. Hamers, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6873.
- [5] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 147.
- [6] I. Jestin, P. Frère, N. Mercier, E. Levillain, D. Stiévenard, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 8150.
- [7] C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, V. Haguët, D. Stiévenard, P. Frère, E. Levillain, J. Roncali, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 6643.
- [8] E. Levillain, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1999) 8760.
- [9] H. Liu, R.J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 7593.
- [10] R. Konecny, D.J. Doren, *Surf. Sci.* 417 (1998) 169.
- [11] T. Kischbaum, R. Azumi, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *New J. Chem.* 241 (1999) 23.
- [12] C. Boulas, J.V. Davidovits, F. Rondelez, D. Vuillaume, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4797.
- [13] D. Vuillaume, C. Boulas, J. Collet, G. Allan, C. Delerue, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 16491.
- [14] Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb, M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 1998.
- [15] Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb, M.G. Lagally, *Surf. Sci.* 248 (1991) 313.
- [16] J.K. Gimzewski, T.A. Jung, M.T. Cuberes, R.R. Schlitter, *Surf. Sci.* 386 (1997) 101.

Tight Binding Description of the Electronic Response of a Molecular Device to an Applied Voltage

C. Krzeminski, C. Delerue,* and G. Allan

Institut d'Electronique et de Microelectronique du Nord, Département Institut Supérieur d'Electronique du Nord, 41 boulevard Vauban, 59046 Lille Cédex, France

Received: April 4, 2001

We analyze the effect of an external electric field on the electronic structure of molecules which have been recently studied as molecular wires or diodes. We use a self-consistent tight binding technique that provides results in good agreement with *ab initio* calculations and that may be applied to a large number of molecules. The voltage dependence of the molecular levels is mainly linear with slopes intimately related to the electronic structure of the molecules. We emphasize that the response to the applied voltage is an important feature that governs the behavior of a molecular device.

Introduction

Recent measurements of single molecule transport properties^{1–3} represent important contributions to the eventual realization of molecular electronics. This is accompanied by an increasing theoretical effort to understand the relationship between the electronic structure of the molecules and the current–voltage (*I*(*V*)) characteristic. Until recently, most of the calculations based on tight binding (TB) or *ab initio* methods¹ did not explicitly include the effect of the applied voltage on the electronic structure of the molecules. This is a severe drawback since several volts can be applied to the electrodes in contact with a single molecule. In some cases,⁴ the energy of the molecular electronic levels is approximated by a linear function of the voltage, but its slope is not calculated or is approximated by $1/2$. An approach to overcome these limitations has been proposed^{5,6} recently on the basis of a Hubbard Hamiltonian⁷ and has been applied to the azulene molecule⁴ and to polyacene wires.⁶ However, the Hubbard Hamiltonian is a model Hamiltonian that only gives qualitative predictions. On the other hand, *ab initio* methods cannot be easily applied to complex systems. Thus, there is a need for simpler methods that correctly predict the response of the molecules and the dependence of the electronic levels as function of the applied bias. This is a prerequisite to calculate the *I*(*V*) characteristics of a molecular device. In this paper, we present self-consistent TB calculations of various molecules. We study the evolution of the dipole and of the electronic levels with the voltage. We obtain results in good agreement with *ab initio* calculations in the local density approximation (LDA). This is a good test of our method and allows one to extend it to large systems. We conclude that our self-consistent TB technique is a promising approach to study the transport properties in a molecular device and that it may be applied to a wide range of systems.

Calculations

The molecules considered in this work are shown in Figure 1. To compare with previous results,^{5,6} we study tetracene and azulene molecules as prototypes of molecular wires. The

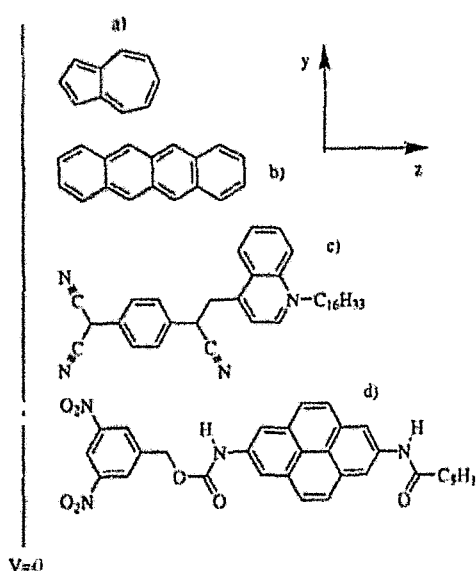


Figure 1. Molecular structure of (a) azulene, (b) tetracene, (c) C₁₆H₁₃Q-3CNQ, (d) OHAPy-C-DNB. The line at the left side of the molecules defines the zero of the potential.

calculations are also applied to quinolinium tricyanoquinodimethanide (Q-3CNQ) and to 3,5-dinitrobenzyl 7-(1-oxohexylamino)-pyren-2-ylcarbamate (OHAPy-C-DNB) which are respectively D- π -A and D- σ -A molecules. D and A are respectively electron donor and acceptor. π and σ are respectively "pi" and "sigma" bridges. These two molecules are intensively studied to make molecular diodes.^{8–10} The electronic structure of all the molecules is obtained in LDA and in TB. In LDA, we use the DMOL code¹¹ with a double numerical basis set (two atomic orbitals for each occupied orbital in the free atom) together with polarization functions (2p for H, 3d for N, O, and C). The exchange–correlation energy is approximated by the density functional of ref 12. The self-consistent TB technique is presented in another publication¹³ where we calculate the electronic structure of thienylenevinylene oligomers, showing a good agreement with LDA calculations and experiments. C, N, O atoms are represented by one s and three p atomic orbitals, and H atoms are represented by one s orbital.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: Christophe.Delerue@isen.fr; fax: (33)-3-20-30-40-51.

TABLE 1: TB Parameters in Electron Volts^a

interactions	-O	N-H	N-O	C-N	O-H
(ssσ)	3.62	-7.54	-3.32	-2.90	-6.96
(spσ)	+4.96	6.01	+4.50	+3.68	3.66
(ppσ)	+5.31		+4.55	+5.23	
(ppπ)	-2.00		-1.98	-2.00	
d0	1.54	1.07	1.54		1.07

atomic levels	N	O
Es	-12.17	-16.17
Ep	-7.97	-8.77

The first nearest-neighbor interactions are given for an interatomic distance d_n (Å)

The nondiagonal terms of the Hamiltonian matrix H are restricted to first nearest-neighbor interactions and to two-center integrals. They depend on the interatomic distance following Harrison's rules.¹³ The self-consistency is incorporated in the diagonal terms H_{ii} (α is the orbital index, i is the atomic index).

$$H_{ii} = H_{ii}^0 - \sum_j Q_j \sqrt{R_{ij}^2 + d^2} - eV_{\text{ext}}(i) \quad (1)$$

where H_{ii}^0 define the atomic levels, U is the intra-atomic Coulomb energy, R_{ij} is the distance between atoms i and j , and Q_j is the net charge on the atom j . The TB parameters are determined by a fit of the LDA electronic structure of simple molecules.¹³ The parameters for C-C and C-H interactions are given in ref. 13, those for C-N, N-H, C-O, N-O interactions are in Table 1. The self-consistency is obtained with an usual iterative method which is converged when the atomic charges Q_i in eq 1 correspond to the charges calculated from the eigenstates of the Hamiltonian. V_{ext} in eq 1 is the electrostatic potential resulting from the applied electrostatic field, which, for simplicity, is assumed homogeneous, corresponding to a situation where the electrodes would be far from the molecule. Obviously, to calculate the $I(V)$ curve, we should consider the chemical and electrostatic interactions between the molecule and the electrodes. This can be done in TB, but this is beyond the scope of the present paper.

Results and Discussions

The applied electric field E is parallel to the long axis (z) of the molecules (Figure 1). The origin of the electrostatic potential ($V_{\text{ext}} = 0$) is defined at 2 Å from the left side of the molecules. Thus $V_{\text{ext}}(z) = -Ez$, where z is the coordinate of the atom i along the axis z . All the results presented in this paper are plotted as a function of the electrostatic potential at 2 Å from the right side of the molecules. Equivalently, a bias of 1 V e corresponds to an applied electric field of 88, 64, 57, and 46 mV/Å, respectively, for azulene, tetracene, Q-3CNQ, and OHAPy-C-DNB (the interelectrode distance is 11.4, 15.5, 17.4, and 21.6 Å, respectively). We plot in Figure 2 the voltage dependence of the dipole moment of the four molecules. Azulene has a small permanent dipole moment resulting from its nonalternant character.¹⁴ Q-3CNQ is characterized by a large dipole moment due to charge transfer between acceptor and donor sites. OHAPy-C-DNB have weaker acceptor and donor characters. We see that the agreement with LDA is good. In particular, the overall magnitude and the slopes of the curves (or the polarizabilities) agree well. It means that the charge transfers induced by the applied bias are correctly described. In ref. 5, the dipole moment of azulene was not calculated, but equivalently the

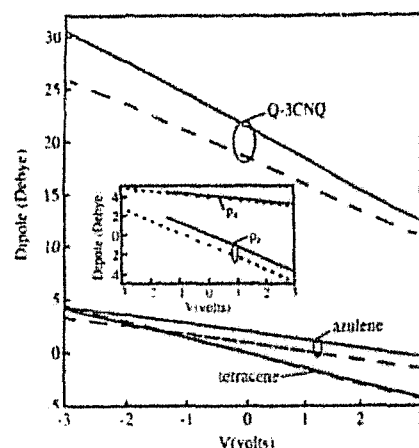


Figure 2. Voltage dependence of the dipole moments along the axis z (straight lines: TB; dashed lines: LDA). Inset: dipole moments along z and x axes for OHAPy-C-DNB.

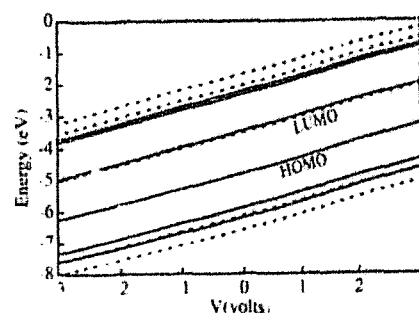


Figure 3. Voltage dependence of the energy levels of tetracene (straight lines: TB; dashed lines: LDA).

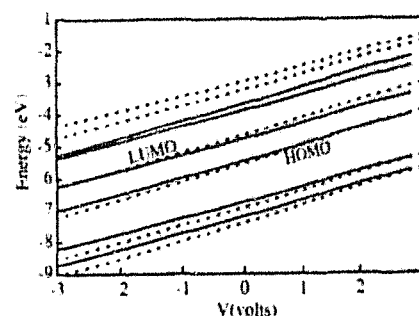


Figure 4. Voltage dependence of the energy levels of Q-3CNQ (straight lines: TB; dashed lines: LDA).

charge on the five-membered ring was plotted as a function of the voltage. Between -3 and +3 V, a variation of this charge of 0.5 e is reported to be compared with our much smaller value of 0.3 e.

We present in Figure 3 the voltage dependence of the energy levels of tetracene. A very good agreement is obtained with LDA results, which was not the case with the Hubbard Hamiltonian.⁶ The variation of the levels is mainly linear, with a slope 1/2 as expected from the symmetry of the molecule. Despite an asymmetric atomic structure, quite similar results are obtained for Q-3CNQ (Figure 4) with a slope 0.52 for the highest occupied orbital (HOMO) level and 0.49 for the lowest unoccupied orbital (LUMO) level in TB (respectively, 0.56 and 0.55 in LDA). This is a consequence of the delocalization of these orbitals over the whole molecule, which results from an efficient coupling between acceptor and donor sites through the π bridge. The situation is completely different in the case of

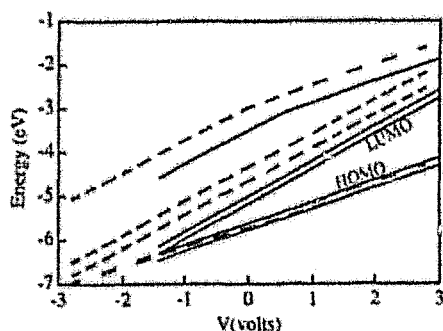


Figure 5. Voltage dependence of the energy levels of OHAPy-C-DNB (straight lines: TB; dashed lines: LDA).

OHAPy-C-DNB (Figure 5) because the σ bridge leads to a much smaller coupling between the acceptor and donor parts. Therefore, the HOMO is mainly localized on the acceptor site and the LUMO is mainly localized on the donor site. As the donor site is closer to $z = 0$ where the origin of the potential is defined, the voltage dependence is smaller for the HOMO than for the LUMO. All these important tendencies are predicted similarly in LDA and TB, even if TB calculations underestimate the HOMO–LUMO gap as compared to LDA in the case of OHAPy-C-DNB. Thus, even if Q-3CNQ and OHAPy-C-DNB are donor–acceptor molecules, their electrical characteristics will completely differ because of different voltage dependence of the levels.

We have also studied the effect of an applied voltage on other molecules such as thienylenevinylene oligomers¹³ and the γ -hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide ($C_{16}H_{33}Q$ -3CNQ, Figure 1). The response is also linear between -3 and $+3$ V, and the agreement between TB and LDA remains good. The case of $C_{16}H_{33}Q$ -3CNQ is interesting because it differs from Q-3CNQ only by the replacement of an hydrogen atom by an hexadecyl group. Thus, the HOMO and the LUMO are almost the same in the two molecules. However, their voltage dependence in $C_{16}H_{33}Q$ -3CNQ is characterized by a much smaller slope (~ 0.2) because a large part of the voltage drop takes place in the long $C_{16}H_{33}$ group which is weakly polarizable, while the HOMO and the LUMO are localized in the remaining part

of the molecule. Once again, we expect completely different $I(V)$ curves for these two molecules despite their important similarities.

Conclusion

We have presented a self-consistent TB method to study the response of molecules to an electric field. Our work justifies for a broad range of molecules the hypothesis of a linear dependence of the molecular levels with respect to an applied voltage,⁴ even up to several volts. The self-consistent TB method provides a simple approach to calculate this dependence with enough accuracy. It represents a good compromise between model Hamiltonians and ab initio calculations. It will be useful to simulate more complex systems, to calculate the charging energy of molecules,¹⁴ and to predict the $I(V)$ characteristics of molecular devices.

References and Notes

- (1) *Molecular Electronics: Science and Technology*; Aviram, A., Ratner, M., Eds.; New York Academy of Sciences: New York, 1998.
- (2) Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science* 1997, 278, 252.
- (3) Ohnishi, H.; Kondo, Y.; Takayanagi, K. *Nature* 1998, 395, 780.
- (4) Xue, Y.; Datta, S.; Hong, S.; Reifenberger, R.; Henderson, J. I.; Kubiak, C. P. *Phys. Rev. B* 1999, 59, R7852.
- (5) Treboux, G.; Lapstun, P.; Silverbrook, K. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 8978.
- (6) Treboux, G. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9223.
- (7) Hubbard, J. *Proc. R. Soc. London Ser. A* 1963, 276, 238.
- (8) Ashwell, G. J.; Sambles, J. R.; Martin, A. S.; Parker, W. G.; Szablewski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 1374.
- (9) Metzger, R. M.; Chen, B.; Höpfner, U.; Lakshminathan, M. V.; Vuillaume, D.; Kawai, T.; Wu, X.; Tachibana, H.; Hughes, T. V.; Sakurai, H.; Baldwin, J. W.; Hosh, C.; Cava, M. P.; Brehmer, L.; Ashwell, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10455.
- (10) Brady, A. C.; Hodder, B.; Scott Martin, A.; Roy Sambles, J.; Eweis, C. P.; Jones, R.; Briddon, P. R.; Musa, A. M.; Panetta, C. A.; Mattern, D. L. *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 2271.
- (11) *Cerius² User Guide*; San Diego: Molecular Simulations Inc., 1997.
- (12) Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200.
- (13) Krzeminski, C.; Delerue, C.; Allan, G.; Haghet, V.; Stévenard, D.; Levillain, E.; Roncali, J. *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 6643.
- (14) Harrison, W. A. *Electronic Structure and the Properties of Solids*; Freeman: San Francisco, 1980.
- (15) March, J. *Advanced Organic Chemistry*; John Wiley and Sons: New York, 1992; p 49.

Theory of electrical rectification in a molecular monolayer

C. Krzeminski, C. Delerue,* G. Allan, and D. Vuillaume

Institut d'Electronique et de Microelectronique du Nord, L'apartement Institut Supérieur d'Electronique du Nord, 41 boulevard Vauban, 59046 Lille Cédex, France

R. M. Metzger

Laboratory for Molecular Electronics, Department of Chemistry, University of Alabama, P.O. Box 870336, Tuscaloosa, Alabama 35487-0336

(Received 13 February 2001; published 2 August 2001)

The current-voltage characteristics in Langmuir-Blodgett monolayers of γ -hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethamide ($C_{16}H_{33}Q-3CNQ$) sandwiched between Al or Au electrodes is calculated, combining *ab initio* and self-consistent tight-binding techniques. The rectification current depends not only on the position of the LUMO and HOMO relative to the Fermi levels of the electrodes as in the Aviram-Ratner mechanism, but also on the profile of the electrostatic potential which is extremely sensitive to where the electroactive part of the molecule lies in the monolayer. This second effect can produce rectification in the direction opposite to the Aviram-Ratner prediction.

DOI: 10.1103/PhysRevB.64.085405

PACS number(s): 85.65.+h

I. INTRODUCTION

Molecular electronics has gained large-scale interest in recent years. A promising system is the electrical rectifier based on suitably engineered molecules. At the origin of this idea, Aviram and Ratner¹ proposed in 1974 to use $D-\sigma-A$ molecules, where D and A are, respectively, an electron donor and an electron acceptor, and σ is a covalent "sigma" bridge. Electrical rectification was observed only recently, in particular in Langmuir-Blodgett (LB) multilayers or monolayers of γ -hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethamide ($C_{16}H_{33}Q-3CNQ$, **1**, Fig. 1) sandwiched between metallic electrodes.²⁻⁶ Even if these results represent an important progress to achieve molecular electronics, the physical mechanism responsible for the rectification is not clear. One critical issue is to know if the Aviram-Ratner model can be applied to **1**, because it is a $D(+)-\pi-A(-)$ molecule.⁵ On the theoretical side, these molecular diodes are complex systems, characterized by large and inhomogeneous electric fields, which result from the molecular dipoles⁵ in the layer, the applied bias, and the screening induced by the molecules themselves and the metallic electrodes. A theoretical treatment of these effects is presently lacking, as most of the theoretical works ignore the effect of the electric field or, in the best cases, only consider the application of an external electric field on isolated molecules.^{7,8} Thus it requires a self-consistent resolution of the quantum-mechanical problem, including the molecules and the electrodes. Our aim in this paper is to present such a theory, and its application to the systems experimentally studied in Refs. 3, 4 and 6. Combining *ab initio* and semiempirical calculations, we show that the direction of easy current flow (rectification current) depends not only on the position of the HOMO and LUMO, relative to the Fermi levels of the metal electrodes before bias is applied, but also on their shift after the bias is applied: this situation is more complex than the Aviram-Ratner mechanism, and can provide a rectification current in the opposite direction. We calculate that the electrical rectifica-

tion results from the asymmetric profile of the electrostatic potential across the system. We obtain that the $C_{16}H_{33}$ tail plays an important role in this asymmetry, and we predict a more symmetric $I(V)$ curve in the case of molecules with a small alkyl chain. Quite generally, our work emphasizes the importance of the electrostatic potential profile in a molecular system and suggests that this profile could be chemically designed to build new devices.

II. ELECTRONIC STRUCTURE AND POTENTIAL

To calculate the electronic structure and the geometry of the free molecules (gas phase), we have performed *ab initio* calculations, using the DMOL code¹⁰ in the local-density approximation (LDA) with the functional of Ref. 11, and in the generalized gradient approximation (GGA) of Ref. 12. The two approximations give very close results. We use a double numerical basis set (two atomic orbitals for each occupied orbital in the free atom), together with polarization functions

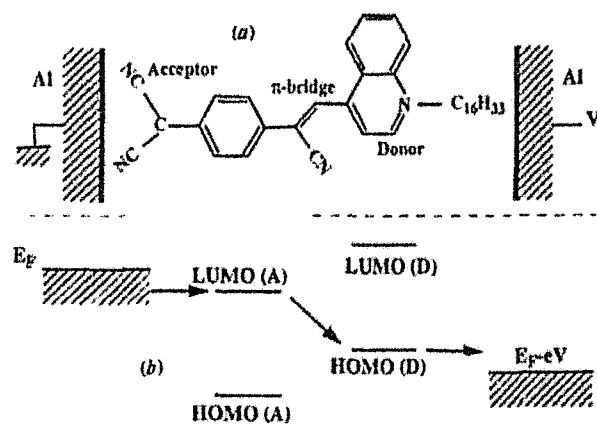


FIG. 1 Top (a): Schematic representation of $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ and of the diode. Bottom (b): The Aviram-Ratner mechanism for molecular rectification (Ref. 1)

($2p$ for H, and $3d$ for N and C). As the molecular diode is a complex system, which cannot be treated in LDA, we have developed self-consistent tight-binding (TB) calculations, as described in Ref. 13. We start from the GGA optimized geometries. C and N atoms are represented by one s and three p atomic orbitals, and H atoms by one s orbital. The diagonal terms of the Hamiltonian matrix are charge dependent^{13,14} (in atomic units),

$$H_{i\alpha,i\alpha}^0 = H_{i\alpha,i\alpha}^0 - \sum_j Q_j / \sqrt{R_{ij}^2 + (e^2/U_0^2)} - eV_{\text{ext}}(i), \quad (1)$$

where α is the orbital index, i and j are atomic indices (j runs over all the atoms of the system), Q_j is the net charge on atom j , R_{ij} is the distance between atoms i and j , U_0 is the intra-atomic Coulomb energy and the quantities $H_{i\alpha,i\alpha}^0$ define the s and p atomic levels. $V_{\text{ext}}(i)$ is the potential induced by the charges on the electrodes. It is calculated using a self-consistent solution of the Schrödinger and Poisson equations, with the boundary condition imposed by the applied bias. The second term in Eq. (1) is evaluated using the method of Ewald,¹⁵ taking into account the two-dimensional periodicity of the LB film. The molecules are ordered on a $9 \times 6.5 \text{ \AA}$ rectangular lattice, corresponding to a molecular area of 58.5 \AA^2 , close to the experimental value of $\sim 50 \text{ \AA}^2$.³ The molecules are inclined by 45° , as measured experimentally.³ Chemical interactions between molecules are supposed to be negligible. The LB film is sandwiched between two planar Al or Au electrodes, which we put at 3.2 \AA from the edges of the molecule, a reasonable value for molecules in weak interaction with a metallic surface.¹⁶ We applied our calculations to **1**, but also to molecules with a smaller alkyl chain or without alkyl chain (Q-3CNQ, **2**) for reasons which will become clear later. As expected, the electronic structure close to the gap does not depend on the length of the alkyl chain for the free molecules. We predict a large dipole moment of $21 D$ in LDA and $27 D$ in TB. The general results in LDA and in TB are quite similar, and agree with recent calculations.¹⁷

Figure 1 describes the original Aviram-Ratner mechanism^{1,5} for a $D-\sigma-A$ molecule. The electronic states are supposed to be totally localized either on the D side or on the A side. The HOMO (D) and LUMO (D) are high in energy, compared to, respectively, the HOMO (A) and LUMO (A). Therefore a current can be established at relatively small positive bias, such that the Fermi level at the A side is higher than LUMO (A), and the Fermi level at the D side is lower than HOMO (D), providing that the electrons can tunnel inelastically through the σ bridge. Thus we expect an asymmetric $I(V)$ curve with an important rise of the current at positive bias above a given threshold (the electrode at A side is grounded, as in the experiments).^{3,4,6} In the case of our $D(+)-\pi-A(-)$ molecules (**1** and **2**), LDA and TB calculations show that the HOMO and the LUMO are strongly delocalized on the whole molecule. Even if the HOMO is more localized on the A part and the LUMO on the D part, the extension of the wave functions on the opposite side exceeds 30%. Thus the two parts of the molecules cannot be decou-

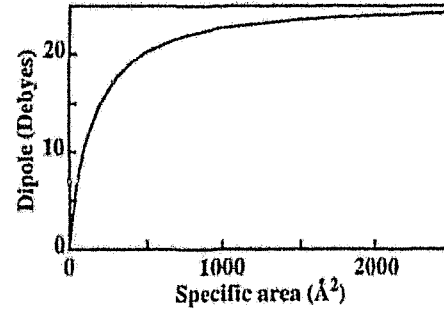


FIG. 2. Evolution of the dipole moment of $C_{16}H_{13}Q-3CNQ$ in a monolayer without electrode as a function of the molecular area.

pled, as in the original Aviram-Ratner model. This is obviously due to the π bridge between the donor and acceptor sites.

Because of the large dipole of the free molecule ($27D$ in TB), electrostatic interactions play an important role in the LB film. We plot in Fig. 2 the intensity of the dipole, when we vary the molecular area in a free monolayer without a metallic electrode. At a molecular area of 58.5 \AA^2 , the dipole is screened by a factor 2.6, due to the Coulomb interaction between the parallel dipoles. When the metallic electrodes are included, the dipole moment is enhanced, because of the attractive interaction between the charges in the dipole and those induced in the electrodes. We obtain a final dipole of $19D$ in the diode at zero bias. This dipole layer gives rise to a built-in potential between the two sides of the film, as shown in Fig. 3, where we plot the average electrostatic potential in the system. In the presence of the electrodes and at zero bias, opposite charges appear on the electrodes (5.8×10^{-3} electrons/ \AA^2), so that the induced potential drop exactly cancels the one created by the dipole layer. When a bias is applied to the diode, the HOMO and the LUMO energies become linear functions of the voltage (V), with the same slope (η) for the two levels (Fig. 4), which is another consequence of their delocalization. Indeed, if the two states were localized at opposite sides of the molecule, the energy of the

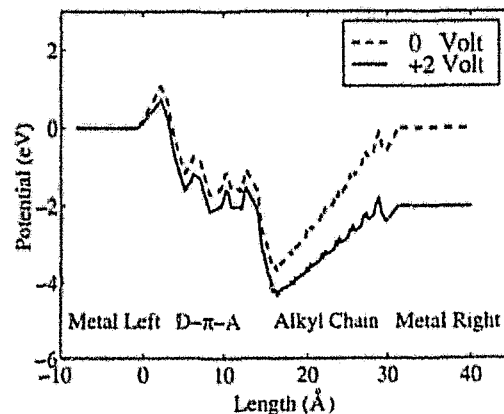


FIG. 3. Electrostatic potential in the metal $|C_{16}H_{13}Q-3CNQ$ film $|$ metal system at zero bias (dashed line) and at $+2 V$ (straight line). The potential is defined as an average value in a lattice unit cell.

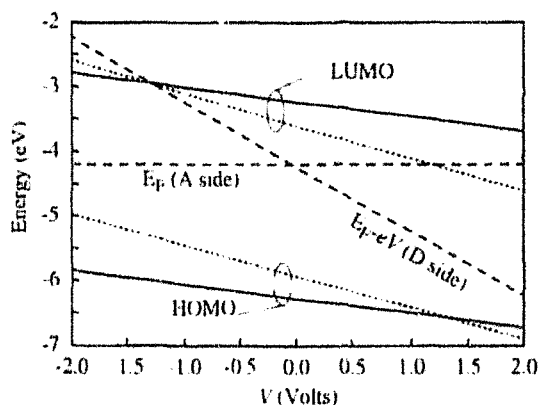


FIG. 4. Evolution of the LUMO and HOMO energies (relative to the vacuum level) as a function of the applied bias (straight lines: C₁₆H₁₃Q-3CNQ, dotted lines: Q-3CNQ). At zero bias, the molecular levels and the metal Fermi levels are as shown for case (a) of Fig. 6. The crossings of the LUMO and HOMO energies with the Fermi levels (dashed lines) correspond to current thresholds in the $I(V)$ characteristics.

state closer to the grounded electrode would vary less than the other. For example, it was shown recently on $D-\sigma-A$ molecules that the HOMO-LUMO gap is strongly distorted by the electric field,⁷ because the two states are localized on different sites. In contrast, in our case of a $D-\pi-A$ molecule, the gap is almost independent of the applied voltage.

The slope η , obtained from the self-consistent calculation, strongly depends on the length of the alkyl chain (Fig. 5). It can be estimated by comparing the center of the chromophore of the molecule with the molecular length. Thus, for Q-3CNQ, $\eta = 0.49$ (close to $\frac{1}{2}$), because the potential drop is symmetrically shared in the molecule, while for molecule **1** it is 0.21 (close to $\frac{1}{4}$), because the states are localized in the Q-3CNQ part, close to the grounded electrode, whereas a large part of the potential drop takes place in the alkyl chains, which have a small polarizability due to their

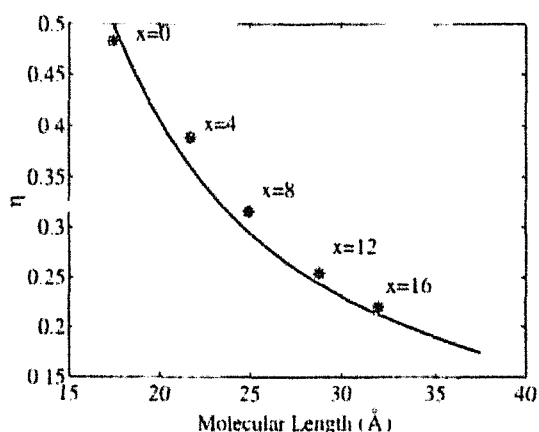


FIG. 5. Variation of η with the length of the molecules C₁₆H₁₃Q-3CNQ (* full self-consistent tight-binding calculation; straight line: simple dielectric model). η is the slope of the linear dependence of the HOMO and the LUMO energies with respect to the applied voltage.

large gap.¹⁸ This important effect is particularly striking in Fig. 3, where we compare the electrostatic potential in the system at zero bias and at +2 V. The voltage drop in the molecular layer, and thus the factor η , can be simulated, using a simple dielectric model, where the different parts of the structure are described by a dielectric medium. We consider three regions: the vacuum gaps between the molecules and the metal electrodes, the Q-3CNQ part, and the alkyl chain, with respective widths d_{vacuum} , d_{π} , d_{alkyl} , and respective dielectric constants 1, ϵ_{π} , and ϵ_{alkyl} . We obtain easily

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_{\pi} d_{\text{alkyl}}}{\epsilon_{\text{alkyl}} (d_{\pi} + d_{\text{vacuum}} \epsilon_{\pi})}} \quad (2)$$

This equation explains well the dependence of η with the length of the alkyl chain (Fig. 5). The best fit is obtained with $\epsilon_{\pi} = 10.0$ and $\epsilon_{\text{alkyl}} = 1.6$, in agreement with the fact that the alkyl chains have a small polarizability. Measurements on monolayers of alkyl chains between metal electrodes give values of ϵ_{alkyl} between 2.0 and 2.5, but for a density of one molecule per surface of 20–22 Å² (Ref. 19) (compared to 58.5 Å² in our case). Our calculations for such a monolayer with a molecular area of 20 Å² gives $\epsilon_{\text{alkyl}} \approx 2.1$, in agreement with the experiments.

III. CALCULATION OF THE CURRENT

The current intensity is calculated using the Landauer formula,²⁰

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)] \text{Tr} \{ G^d(\epsilon) \Gamma^R(\epsilon) G^r(\epsilon) \Gamma^L(\epsilon) \} d\epsilon, \quad (3)$$

where $f_L(\epsilon)$ and $f_R(\epsilon)$ are the Fermi-Dirac distribution functions in the left and right leads, respectively. $G^{l,r,d}(\epsilon)$ are the retarded and advanced Green's functions of the molecule, and the $\Gamma^{L,R}(\epsilon)$ are matrices that describe the coupling of the molecule to the electrodes.²⁰ The Green's functions of the semi-infinite metal electrodes are calculated in TB,²¹ using the decimation method.²² The hopping matrix elements between metal orbitals (γ) and molecular orbitals (β) are restricted to the interactions with metal atoms of the top surfaces. They are written

$$V_{\gamma\beta}(d) = \frac{S_{\gamma\beta}(d)}{S_{\gamma\beta}(d_0)} V_{\gamma\beta}^H(d_0), \quad (4)$$

where d is the interatomic distance, d_0 is the sum of the covalent radii of the two atoms, and $V_{\gamma\beta}^H(d_0)$ is the hopping integral, calculated from Harrison's rules²³ at the interatomic distance d_0 . $S_{\gamma\beta}(d)$ is the hopping matrix element, as calculated by Chen²⁴ to study the current in a scanning tunneling microscope. The advantages of expression (4) are: (i) at small distance d close to d_0 , the couplings are close to Harrison's values, which give a good description of the chemical interactions;²³ (ii) at larger distances ($d \gg d_0$), the exponential dependence of the hopping integrals with d is correctly described by the expressions given by Chen.²⁴ For a given

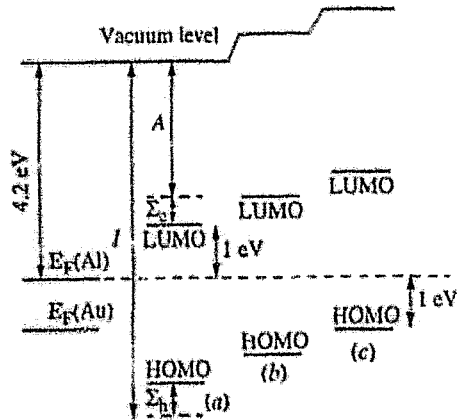


FIG. 6. Three possible schemes for the position of the molecular energy levels with respect to the Fermi level of the leads at zero bias. I and A are, respectively, the ionization energy and the electron affinity of the isolated molecules. Σ_h and Σ_e account for the reduction of the charging energy in the diode due to the screening by the electrodes.

bias, we calculate the self-consistent electronic structure and the Green's functions of the molecule in the LB film. The Green's functions of the whole system are calculated by coupling the molecules to the leads.

IV. RESULTS FOR Al ELECTRODES

Let us consider the case of Al electrodes. We need to discuss the problem of the position of the molecular levels with respect to the Fermi level of the electrodes at zero bias. We have considered three situations (a), (b), and (c), which are summarized in Fig. 6. The first situation (a) corresponds to the vacuum level alignment, a common approximation for physisorbed molecules. The HOMO and LUMO energy levels are fixed, with respect to the metal work function (4.2 eV), by the ionization potential I and the electron affinity A , respectively. A and I include the charging energy of the molecule, corresponding to its ionization when the current flows through the molecule. We have calculated these values in LDA ($I=6.9$, $A=2.7$ eV for 1 and 2).²⁵ But, for an ionized molecule in the diode, we must also consider the screening by the electrodes, i.e., the interaction energy between the charge (one electron in the LUMO ψ_e or a hole in the HOMO ψ_h) and the image charges induced in the electrodes. This is given fairly accurately, in first-order perturbation theory, by $\Sigma_{e(h)} = \langle \psi_{h(e)} | V_{\text{ind}} | \psi_{h(e)} \rangle / 2$, where V_{ind} is the electrostatic energy of a charge between two metallic electrodes. We obtain in TB $\Sigma_e = 0.53$ eV and $\Sigma_h = 0.62$ eV for 1 and 2, respectively, 0.90 and 0.97 eV for 2). We fix the molecular levels by applying a rigid shift to all unoccupied (occupied) states, such that the LUMO (HOMO) level position is given by $A + \Sigma_e (I - \Sigma_h)$. Figure 6 (case a) shows that the Fermi level is closer to the LUMO level than the HOMO. In fact, the vacuum level alignment does not occur in many metal-organic systems.²⁷ In our case, the alignment may be influenced by charge distributions in the thin Al oxide, which is unavoidably present between the Al electrodes and the

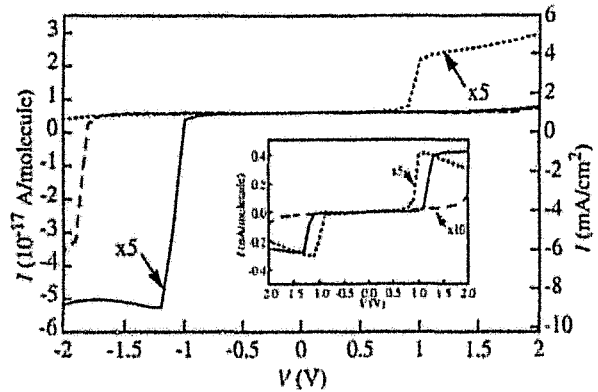


FIG. 7. Calculated $I(V)$ characteristics of Al|C₁₆H₁₁Q-3CNQ|Al for the three configurations of the molecular levels, with respect to the Fermi level of the electrodes, as defined in Fig. 6 [straight line: (a); dashed line: (b); dotted line: (c)]. Insets: same for Al|Q-3CNQ|Al.

monolayer.⁴ The main effect is a rigid shift of the whole set of molecular energy levels.²⁷ Thus, in order to investigate a broad range of possible experimental situations, we have considered a second situation (b) corresponding to the Al Fermi level at the middle of the HOMO-LUMO gap and, a third situation (c), symmetric to the first one, where the Al Fermi level is closer to the LUMO level.

The calculated $I(V)$ characteristics are plotted in Fig. 7 for molecule 1, with its long alkyl chain. In the level configuration (a), we predict an asymmetric $I(V)$ curve with a forward behavior at negative bias, contrary to the Aviram-Ratner situation. The onset of the current at -1.1 V corresponds to the resonance of the LUMO level with the Fermi level of the $D(+)$ -side electrode, as shown in Fig. 4. The electrical rectification arises from the asymmetric profile of the electrostatic potential across the system, leading to $\eta \neq \frac{1}{2}$. The resonance of the LUMO with the Fermi level of the $A(-)$ -side electrode could only occur at high positive bias (3.7 V). In configuration (b), the resonance with the LUMO shifts to a more negative voltage (-1.8 V) but there is an additional onset at $+1.8$ V, corresponding to the resonance with the HOMO level (almost invisible in Fig. 7 because the transmission coefficient is small). Finally, in configuration (c), only this latter resonance is possible at $+1.0$ V, giving rise to a rectification at positive bias. The situation is completely different in the case of Q-3CNQ (inset of Fig. 7), where $\eta \approx \frac{1}{2}$. If a Fermi level of an electrode energetically reaches some molecular level at a given bias, the same effect occurs symmetrically with the Fermi level of the other electrode at the opposite bias (Fig. 4). This leads to—almost²⁸—symmetric $I(V)$ curves for the three configurations (a), (b), and (c).

Experimental studies³⁻⁵ have been made on molecules 1 with a long alkyl chain: some Al [monolayer] Al devices show (i) a rectification at positive bias and relatively low current,⁴ (ii) some have symmetrical $I(V)$ curves, and (iii) some have relatively high currents and rectification at negative bias.⁴ The calculations presented here would make case (i) correspond to configuration (c), where the HOMO level is

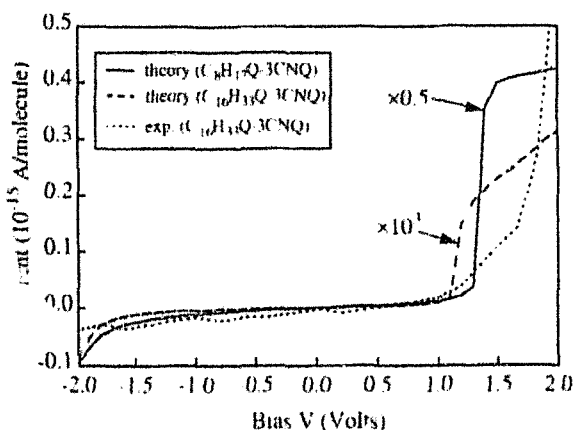


FIG. 8. Experimental (Ref. 6) and calculated current-voltage curves of molecular diodes with Au electrodes

close to the metal Fermi level, and case (iii) correspond to configuration (a), where the LUMO level crosses the Fermi level of the Al electrode with bias applied to it. All this experimental variability is either due to molecules turning upside down after film deposition and before measurement,³ or it is due to nonuniform charges in the thin Al oxide.⁴

V. RESULTS FOR Au ELECTRODES

Recent experiments⁶ have been performed on LB films of the same molecules but using oxide-free Au electrodes. All the operating devices (not short circuited) are rectifying at positive bias with a threshold at $\sim +1.6$ V (Fig. 8). The main difference between Au and Al electrodes comes from the metal work function (respectively, 5.3 and 4.2 eV). Shifting the zero bias Fermi level at -5.3 eV, we can just transpose the results of Fig. 4, from which we calculate the voltages for the resonance between the HOMO-LUMO levels and the Fermi levels. As oxide charges cannot be invoked in the case of Au electrodes, we have only considered the situation (a) where levels are aligned with respect to the vacuum level. We obtain in this case a rectification at positive bias ($+1.24$ V) in agreement with the experiments, corresponding to the resonance of the HOMO with the Fermi level at the D(+)-side electrode [situation close to the case (c) for Al]. The resonance with the Fermi level at the A(-)-side only occurs at -4.6 V.

We compare in Fig. 8 one typical experimental $i(V)$

curve⁶ with the calculated one for $\text{Au}[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Q}-3\text{CNQ}]\text{Au}$. As discussed above, the theory predicts a rectification at positive bias, in agreement with the experiments. But we have been obliged to multiply the calculated current by a factor 10^3 to be on the experimental scale. Recent works show that the amplitude of the current is very sensitive to the nature of the interface between the metal and the molecules.²⁹ However, we have checked that there is no way to explain this factor by reducing the distance between the molecules and the electrodes. Thus one possible explanation is that some metal of the top Au electrode deposited on the LB film has slightly diffused in the molecular layer. This is equivalent to a reduction of the length of the alkyl chain, which acts as a barrier for the tunneling of the electrons. Figure 8 shows that a correct magnitude of the current is obtained for $\text{Au}[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Q}-3\text{CNQ}]\text{Au}$, or equivalently for a diffusion of gold over a length of ~ 4 Å (taking into account the tilting of the molecules). This is quite realistic with gold electrodes, even if the experimental procedure of Ref. 6 has been designed to avoid at maximum the diffusion of the metal. The theory predicts a saturation of the current at high voltage, which is not observed experimentally as the experimental threshold ($\sim +1.6$ V) is at higher voltage. We must add that the steplike dependence of the calculated current would be broadened by taking into account the interactions between the molecules or the coupling to molecular vibrations. On the experimental side, the application of high bias starts to degrade the molecular diode.⁶

VI. CONCLUSION

In conclusion, we have presented detailed calculations of the $i(V)$ characteristics in a LB film of $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Q}-3\text{CNQ}$ sandwiched between two Al or Au electrodes. We show the importance to include Coulomb interactions and screening effects in a self-consistent manner. Inescapable conclusions are that the placement of the electroactive part of the molecule within the gap between metal electrodes is very important, and that an important experimental issue in the future will be to control the band alignment at the organic-metal interface.

ACKNOWLEDGMENT

The Institut d'Electronique et de Microelectronique du Nord is UMR 8520 of CNRS.

*Email address: Christophe.Delerue@isen.fr

¹A. Aviram and M. Ratner, Chem. Phys. Lett. 29, 277 (1974).

²G. J. Ashwell, J. R. Sambles, A. S. Martin, W. G. Parker, and M. Szablewski, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1374 (1990); A. S. Martin, J. R. Sambles, and G. J. Ashwell, Phys. Rev. Lett. 70, 218 (1993).

³R. M. Metzger, B. Chen, U. Hoptner, M. V. Lakshminantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosh, M. P. Cava, L. Brehmer, and C. J. Ashwell, J. Am. Chem. Soc. 119, 10455 (1997).

⁴D. Vuillaume, B. Chen, and R. M. Metzger, Langmuir 15, 4011

(1999); B. Chen and R. M. Metzger, J. Phys. Chem. B 103, 4447 (1999).

⁵R. M. Metzger, J. Mater. Chem. 9, 2027 (1999); 10, 55 (2000).

⁶R. M. Metzger, T. Xu, and I. R. Peterson, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 40, 1749 (2001).

⁷A. C. Brady, B. Hodder, A. S. Martin, J. R. Sambles, C. P. Ewels, R. Jones, P. R. Briddon, A. M. Musa, C. A. Panetta, and D. L. Mattern, J. Mater. Chem. 9, 2271 (1999).

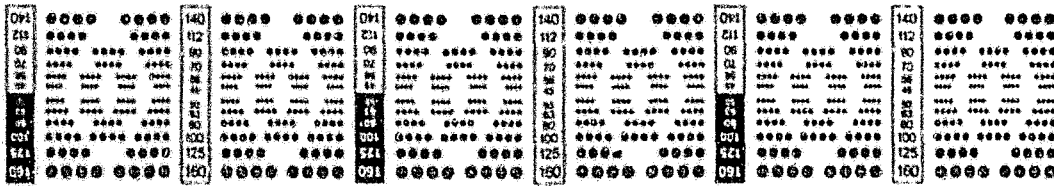
⁸G. Treboux, P. Lapstun, and K. Silverbrook, J. Phys. Chem. B 102, 8978 (1998).

⁹G. Treboux, J. Phys. Chem. B 104, 9823 (2000).

- ¹⁰ *Amirius² User Guide*, (Molecular Simulations, Inc., San Diego, 1997).
- ¹¹ S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- ¹² J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13 244 (1992).
- ¹³ C. Krzeminski, C. Deferue, G. Allan, V. Haghet, D. Stévenard, E. Levillain, and J. Roncali, *J. Chem. Phys.* **111**, 6643 (1999).
- ¹⁴ M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **10**, 2544 (1974).
- ¹⁵ P. P. Ewald, *Ann. Phys. (Leipzig)* **54**, 253 (1921).
- ¹⁶ N. Koch, L.-M. Yu, V. Parente, R. Lazzaroni, R. L. Johnson, G. Leising, J.-J. Pireaux, and J.-L. Brédas, *Synth. Met.* **101**, 438 (1999).
- ¹⁷ O. Kwon, M. L. McKee, and R. Metzger, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 321 (1999).
- ¹⁸ D. Vuillaume, C. Boulas, J. Collet, G. Allan, and C. Deferue, *Phys. Rev. B* **58**, 16 491 (1998).
- ¹⁹ A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic, San Diego, 1991).
- ²⁰ Y. Meir and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2512 (1992).
- ²¹ Tight-binding parameters for Al and Au have been fitted on a LDA band structure.
- ²² F. Guinea, J. Sanchez-Dehesa, and F. Flores, *J. Phys. C* **16**, 6499 (1983).
- ²³ W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
- ²⁴ C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford University Press, New York, 1993).
- ²⁵ S. N. Yaliraki, M. Kemp, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3428 (1999).
- ²⁶ Additional screening comes from the polarization of the surrounding molecules. A calculation of the transverse polarizability of the molecules in LDA shows that this effect is small.
- ²⁷ H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.* **11**, 972 (1999).
- ²⁸ The small asymmetry comes from the fact that the right and left sides of the molecule couples differently to the Al electrodes.
- ²⁹ M. Di Ventura, S. T. Pantelides, and N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 979 (2000).

1

FIN



MIRE ISO N° 1
NF Z 43-007

AFNOR
Cedex 7 - 92080 PARIS-LA-DÉFENSE

