



HAL
open science

**Matrice de diffusion en interaction de configuration.
Résonances orbitales et électronique moléculaire
quantique**

Mathilde Portais

► **To cite this version:**

Mathilde Portais. Matrice de diffusion en interaction de configuration. Résonances orbitales et électronique moléculaire quantique. Physique Quantique [quant-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013. Français. NNT: . tel-00957409

HAL Id: tel-00957409

<https://theses.hal.science/tel-00957409>

Submitted on 10 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *29 novembre 2013* par :

MATHILDE PORTAIS

**Matrice de diffusion en interaction de configuration.
Résonances orbitales et électronique moléculaire
quantique**

JURY

FRANÇOISE REMACLE	Directeur de Recherche
VINCENT ROBERT	Professeur d'Université
LEONHARD GRILL	Professeur d'Université
JEAN PIERRE LAUNAY	Professeur d'Université
FERNAND SPIEGELMAN	Directeur de recherche
CHRISTIAN JOACHIM	Directeur de recherche

École doctorale et spécialité :

SDM : Physicochimie théorique - COP 01

Unité de Recherche :

CEMES

Directeur de Thèse :

Christian JOACHIM

Rapporteurs :

Françoise REMACLE et Vincent ROBERT

Remerciements

Après presque 4 années passées dans le cadre agréable du CEMES je souhaite remercier le directeur du laboratoire, Alain Claverie, de m'y avoir accueillie, ainsi que tous ceux qui travaillent à son bon fonctionnement.

Je remercie tout les membres du jury pour le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à l'examen de mon travail de thèse. Merci tout d'abord aux deux rapporteurs, Françoise Remacle et Vincent Robert, pour leur lecture attentive de ce manuscrit, leurs rapports détaillés et leurs remarques constructives. Merci également à Jean-Pierre Launay qui a accepté la présidence du jury, à Fernand Spiegelman qui a bien voulu remplir le rôle d'examineur bien qu'il ait été prévenu tardivement, et à Leonhard Grill qui a fait le voyage depuis l'Autriche pour assister à ma soutenance.

Je remercie bien sûr mon directeur de thèse, Christian Joachim, qui a accepté de travailler avec moi dès mon stage de Master, et ce avec son enthousiasme habituel. Merci pour toutes ces discussions animées, et pour la liberté dont j'ai pu disposer dans mon travail tout au long de ma thèse.

Et puis merci également à tous ceux que j'ai pu côtoyer au laboratoire pendant ces années. Les collègues du bureaux, Fabien, Wojtek, Sandra, qui ont supporté tous les petits bruits que je peux faire en travaillant, mon humeur les jours où tout va mal comme les jours où la joie déborde un peu trop... Anne-Laure et Marie pour les coups de mains administratifs, et qui m'ont fait me sentir un peu moins seule en tant qu'exilée bretonne au CEMES. Et bien sûr je n'oublie pas tous ceux avec qui j'ai passé du temps en discussions plus ou moins sérieuses, dans les bureaux, à la pause, aux soirées doctorants, au pub...

Et enfin, je remercie tous ceux avec qui j'ai passé mon temps en dehors du labo. Je ne peux pas citer tout le monde, mais un grand merci à tous les copains Toulousains! Et bien évidemment, à la famille : tous ceux qui ont pensé à moi en cette fin novembre, les frangines, les tatas, les tontons, les zines, les zins, les gramp's... Et puis un bouchic "plus plus plus" à ceux qui ont traversé la France pour venir à ma soutenance : mon père, Catherine, Sylvie, Thierry, Tante Nana, Pat, mon grand frère Pierrot, et puis ma Mômman.

Mathilde

Table des matières

Introduction	5
1 Méthodes de calcul du courant tunnel et différentes descriptions d'une jonction moléculaire	15
1.1 Introduction	15
1.2 Méthodes de calcul du courant tunnel et de ses variations	18
1.2.1 Transmission de charges et courant dans une jonction tunnel	18
1.2.2 Le courant depuis la probabilité moyenne de transfert d'électrons	22
1.2.3 Le courant en partant des taux de transition entre états propres des électrodes	26
1.2.4 Le courant à partir du coefficient de transmission	29
1.2.5 Le formalisme NEGF : le courant depuis les fonctions de Green hors équilibre	33
1.3 Différents modèles pour décrire la structure électronique du système	35
1.3.1 Méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques . .	37
1.3.2 Théorie de la fonctionnelle densité	38
1.3.3 Méthode de Hartree Fock	41
1.3.4 Méthode d'interaction de configurations	44
1.4 Conclusion	47
2 Matrice de diffusion et coefficient de transmission en base de déterminants	55
2.1 Introduction	55
2.2 Modélisation d'un transfert de charge à travers une jonction moléculaire contenant des électrons localisés.	56
2.3 Bases de déterminants de Slater et Hamiltoniens effectifs	59

2.3.1	Pour la transmission d'électrons	59
2.3.2	Pour la transmission de trous	60
2.3.3	Forme générale du Hamiltonien	63
2.4	Calcul de la matrice de diffusion	65
2.5	Interprétation des éléments de la matrice $\mathbf{s}(E)$	72
2.6	Paramètres utilisés dans les applications	74
2.7	Effets du traitement multi-électronique sur des systèmes simples	76
2.7.1	Peut on comparer un modèle mono-électronique et un modèle multi-électronique dans un calcul de diffusion ?	76
2.7.2	Application à un système à 2 OM	78
2.7.3	Application à un système à 4 OM	85
2.8	Conclusion	89
3	Coefficient de transmission total : interférences entre états de diffusion d'électrons et de trous	93
3.1	Introduction	93
3.2	Interférence dans des systèmes mono-électroniques simples	95
3.2.1	Interférence destructive entre deux chemins différents	95
3.2.2	Interférences constructives entre deux chemins identiques	99
3.2.3	Interférence dans le gap entre orbitales de type HOMO et orbitales de type LUMO :	100
3.3	Calcul du coefficient de transmission total électron-trou	101
3.4	Interférences dans un système multi-électronique	104
3.4.1	Cas simple d'interférences destructives dans le gap entre diffusion d'électrons et diffusion de trous	105
3.4.2	Deux types différents d'interférences dans un système multi-électronique	107
3.4.3	Application à un cas étudié expérimentalement	109
3.5	Conclusion	112
4	Décroissance exponentielle de la transparence électronique d'un fil moléculaire avec sa longueur	119
4.1	Introduction	119
4.2	Étude mono-électronique de la décroissance exponentielle et résultats expérimentaux	121
4.2.1	Chaîne périodique mono-électronique de longueur N_l	121

TABLE DES MATIÈRES

4.2.2	Résultats expérimentaux	127
4.3	Système modèle utilisé pour les calculs multi-électroniques	129
4.4	Traitement multi-électronique du système figure 4.9	133
4.4.1	Effets dans bords dans un système multi-électronique :	133
4.4.2	Coefficients de transmission CI-ESQC pour un fil de longueur 30 contenant 30 électrons localisés	135
4.5	Conclusion	141
5	Un exemple de molécule porte logique	147
5.1	Introduction	147
5.2	Raisonnement logique	148
5.2.1	Portes logiques simples	148
5.2.2	Réalisation de portes logiques	150
5.2.3	Le calcul quantique hamiltonien	153
5.3	Le dinitro-cyclobutadiène : modélisation et portes logiques mono- électroniques	155
5.3.1	Modélisation du système π	155
5.3.2	Portes logiques mono-électroniques	159
5.4	Porte logique multi-électronique	163
5.4.1	Premier jeu de paramètres \mathcal{P} , portes logiques en résonance	163
5.4.2	Premier jeu de paramètres \mathcal{P} , portes logiques en intégration	167
5.4.3	Deuxième jeu de paramètres \mathcal{P}' avec des orbitales plus éten- dues, portes logiques en résonance	169
5.5	Conclusion	172
	Conclusion	175

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

Depuis l'apparition des premiers dispositifs électroniques, l'enjeu a toujours été à la miniaturisation et à la diminution du coût énergétique de leur fonctionnement. Chacune des étapes qui ont permis de faire évoluer ces dispositifs a été l'occasion de développements théoriques importants. Ainsi dès les années 20 la compagnie de téléphone Bell, qui utilise alors des tubes à vide pour amplifier les signaux téléphoniques afin de les transporter sur de longues distances, cherche à remplacer ceux-ci par une technologie moins encombrante et énergivore pour pouvoir continuer à développer son réseau. En 1947 John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain proposent en réponse à ce problème le transistor basé sur les matériaux semi-conducteurs [1]. Ceux-ci sont considérablement plus petits que les tubes à vide, ils utilisent également moins d'énergie, et produisent moins de chaleur. Grâce à la taille de ces nouveaux composants, il est possible de créer des circuits bien plus complexes qu'auparavant contenant beaucoup plus d'éléments. Mais cette complexité implique également la présence de connexions extrêmement nombreuses, qui limitent fortement la taille minimale potentielle des circuits, et fait exploser la puissance nécessaire à leur fonctionnement. Ainsi, si la technologie à base de semi-conducteurs a permis de faire un grand pas en avant dans la miniaturisation et la complexification des circuits, des limites pratiques apparaissent rapidement. Parallèlement à ceci, commence donc à se développer une autre idée, qui consiste à faire de "l'ingénierie moléculaire". Au lieu d'utiliser des matériaux ayant des propriétés électroniques bien établies, et d'essayer de les réduire en taille, il s'agit de construire des systèmes en se basant sur leur structure moléculaire précise pour que ceux-ci présentent des propriétés électroniques particulières [2]. Une branche de l'ingénierie moléculaire qui s'est largement développée depuis et qui est aujourd'hui un sujet de recherche très actif est l'électronique moléculaire.

Les débuts de l'électronique moléculaire sont plus concrètement marqués en 1974

par Arieh Aviram et Mark A. Ratner qui proposent une molécule, qui connectée entre deux électrodes, remplit la fonction de diode [3]. Son principe de fonctionnement repose sur la présence dans la molécule de deux groupements chimiques distincts, où l'un des groupements donneur d'électrons, est en interaction avec une des électrodes, et l'autre accepteur d'électrons, est en interaction avec la seconde électrode. C'est la première fois qu'apparaît l'idée d'utiliser les propriétés de transport à travers une molécule unique pour remplir la fonction d'un composant électronique.

Cependant à cette époque, les techniques pour pouvoir réaliser une telle diode ne sont pas encore disponibles. C'est principalement l'invention du microscope à effet tunnel (STM) par IBM [4] dans le début des années 80 qui permettra de véritablement passer au stade expérimental de l'électronique moléculaire [5]. En effet, ce microscope permet de contacter une molécule déposée sur une surface avec une pointe métallique afin de réaliser une jonction moléculaire dans laquelle la surface et la pointe jouent le rôle d'électrodes, et d'en étudier les propriétés de transport électronique.

Mais il faudra encore attendre le milieu des années 90 pour pouvoir observer expérimentalement un effet de redressement du courant par une molécule unique du type de celle proposée par A. Aviram et M.A. Ratner [6]. En effet des modifications s'avéreront nécessaires pour la rendre fonctionnelle. D'une part il faut déjà connecter cette molécule à des électrodes en deux points précis. Il se pose donc un problème technique de connexion ponctuelle entre une molécule, constituée de quelques atomes, et des électrodes qui doivent permettre une mesure à l'échelle macroscopique (par exemple la surface et la pointe en STM). Pour cela il a fallu ajouter à la diode moléculaire imaginée par A. Aviram et M. Ratner une queue amphiphile à l'une de ses extrémités. Ainsi il est possible de former un film de Langmuir–Blodgett qui est ensuite déposé sur une surface/électrode, ce qui permet de contrôler l'orientation des molécule et donc les points de connexion. De plus pour qu'une telle diode fonctionne il faut qu'il y ait des états électroniques de la molécule bien localisés sur chaque groupement, donneur et accepteur, afin que ceux ci soient bien séparés spatialement du point de vue des électrons, tout en permettant le passage du courant entre les deux. Cette fois il s'agit d'un problème plus fondamental qui demande de relier la composition de la jonction moléculaire ainsi formée, électrode-molécule-électrode, au courant la traversant. Pour le cas de la diode proposée par A. Aviram et M.A. Ratner, les groupements se sont révélés trop

peu couplés, et il a fallu introduire entre eux une partie liante π -conjuguée avec encombrement sphérique pour permettre le transfert des électrons. Un composant simple comme une diode pose donc déjà des problèmes de conception lorsqu'il est réalisé avec une seule molécule. Les phénomènes de transport sont dans ce cas dominés par la structure électronique de la molécule, et également des électrodes qui ne peuvent plus être considérées simplement comme la source et le drain passifs du système, mais font partie intégrante de celui-ci.

La théorie a donc dû être développée pour prédire et comprendre les mesures de courant dans les jonctions moléculaires. Les premières théories sur les barrières tunnels métal-isolant-métal avaient déjà été présentées à la fin des années 60, entre autres par J. Bardeen [7] et R. Landauer [8]. Elles ont depuis été développées pour prendre en compte, avec divers degrés d'approximation, différents effets intervenant dans le transport de charges dans une jonction : champs électrostatique [9–12], dynamique des noyaux [13, 14], interactions électron-phonon [15–19] ou encore interactions électron-électron [20–24]. Ces méthodes, temporelles ou en diffusion, ont effectivement aidé au développement de l'électronique moléculaire, et il est à présent possible de fabriquer des diodes [25–27], des interrupteurs [28, 29], ou encore des transistors [30–32]. Cependant aucune de ces méthodes n'est exacte, et elles ont chacune leurs limitations. En particulier toutes reposent sur une représentation du transfert de charge qui consiste en une particule effective plongée dans un champ moyen dû à la présence des autres électrons. Ainsi les effets à plusieurs particules, qui entrent forcément en jeu lorsqu'une charge traverse une jonction moléculaire, ne peuvent être estimés qu'en moyenne. Mais avec l'augmentation de la précision des résultats expérimentaux, il paraît de plus en plus clair que les effets de corrélation entre électrons peuvent dans certains cas avoir une grande importance. Ainsi il existe des exemples d'images STM dites dI/dV (dérivée du courant mesuré par rapport à la tension appliquée) obtenues en balayant une molécule avec la pointe, qui ne correspondent pas aux prévisions théoriques [33]. Dans l'exemple cité, l'image effectuée à une différence de tension donnée entre la pointe et la surface semble être la superposition de plusieurs images calculées pour d'autres différences de tension par les théories à une particule effective.

Or l'électronique moléculaire continue de se développer, et pour miniaturiser davantage les circuits il n'est plus possible de se contenter de miniaturiser ses différents

composants. En effet si ces composants sont interconnectés à moins de ~ 20 nm environ les uns des autres, des interférences quantiques entre les charges qui les traversent seront susceptibles d'apparaître. Dans ces conditions les lois classiques des circuits ne sont plus valables [34]. La taille est donc limitée par cette distance critique, et pour la dépasser, une solution est de concevoir des molécules qui réalisent une fois placées entre des électrodes la fonction du circuit électronique tout entier [35]. Dans le cas par exemple de fonctions logiques, il est possible d'encoder les entrées de la fonction dans la conformation d'une molécule et de mesurer une sortie via le courant tunnel la traversant, ou sa dérivée par rapport à la tension appliquée [36, 37]. Mais pour concevoir une jonction moléculaire telle que le courant mesuré entre les électrodes pour une différence de tension donnée réponde à une fonction logique des entrées, les calculs théoriques préalables à la synthèse de la molécule doivent être les plus précis possibles, la moindre erreur pouvant faire disparaître la porte logique espérée. Alors mal évaluer les effets d'interactions électron-électron dans ce type de système où les particules sont confinées dans de très petits volumes paraît largement dommageable. Actuellement, un effort particulier est donc fait pour mieux prendre en compte ces effets [38, 39].

Le but de cette thèse est d'améliorer les techniques de calculs de courant tunnel en y incluant de manière la plus exacte possible le fait que la jonction moléculaire ne contient pas une particule effective, mais un grand nombre d'électrons indiscernables interagissant entre eux. Ici, la jonction tunnel sera donc traitée en interaction de configurations, technique de calcul qui permet de traiter l'échange et la corrélation entre toutes les particules prises en compte dans le système sans négliger ou moyenner aucune de ces interactions.

Dans le premier chapitre de cette thèse, les principales techniques de calcul du courant tunnel sont rappelées. Celles-ci consistent toutes, quelques soient les formalismes et les arguments utilisés, à relier l'intensité du courant mesurée à l'échelle macroscopique aux phénomènes temporels quantiques se déroulant dans la jonction moléculaire. Différentes manières de décrire cette jonction au niveau quantique sont donc également présentées, en mettant l'accent sur le traitement des interactions entre électrons. Le second chapitre expose la technique de calcul développée au cours de cette thèse qui permet de calculer dans une approche multi-électronique le coefficient de transmission de la jonction, quantité traduisant sa transparence vis à vis d'une charge incidente, et qui est proportionnelle à dI/dV . Cette méthode est une

généralisation en interaction de configurations de la méthode "Electron Scattering Quantum Chemistry" (ESQC) introduite dans les années 90 [40]. Deux premiers exemples simples illustrent les conséquences de ce traitement multi-électronique sur la compréhension des mécanismes responsables du courant tunnel. Les chapitres suivants, 3 à 5, présentent des utilisations de cette technique de calcul, appelée CI-ESQC, pour des problèmes connus de mesure de dI/dV : les interférences du coefficient de transmission dans le gap électronique d'une molécule, la décroissance exponentielle de ce coefficient avec la longueur de la molécule, et enfin la conception d'une molécule porte logique. Finalement une conclusion permettra de résumer les résultats présentés dans cette thèse, et de discuter des perspectives de développement de CI-ESQC, ainsi que de futures applications possibles pour cette méthode.

Bibliographie

- [1] W. Shockley, J. Bardeen, and W. Brattain. The first transistor. *Bell Laboratories (Dec. 16, 1947)*, 1947.
- [2] A.R. Von Hippel. *Molecular science and the molecular engineering*. Technology Press Books in Science and engineering. Published jointly by the Technology Press of M.I.T. and J. Wiley, 1959.
- [3] A. Aviram and M.A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29(2) :277–283, 1974.
- [4] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 126(1) :236–244, 1983.
- [5] A. Aviram, C. Joachim, and M. Pomerantz. Evidence of switching and rectification by a single molecule effected with a scanning tunneling microscope. *Chemical physics letters*, 146(6) :490–495, 1988.
- [6] R.M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M.V. Lakshminantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V Hughes, H. Sakurai, et al. Unimolecular electrical rectification in hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide. *Journal of the American Chemical Society*, 119(43) :10455–10466, 1997.
- [7] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters*, 6(2) :57–59, 1961.
- [8] R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 1(3) :223–231, 1957.
- [9] M. Cahay, M. McLennan, S. Datta, and M.S. Lundstrom. Importance of space-charge effects in resonant tunneling devices. *Applied physics letters*, 50(10) :612–614, 1987.

-
- [10] F. Rana, S. Tiwari, and D.A. Buchanan. Self-consistent modeling of accumulation layers and tunneling currents through very thin oxides. *Applied physics letters*, 69(8) :1104–1106, 1996.
- [11] A. Nitzan and M.A. Ratner. Electron transport in molecular wire junctions. *Science*, 300(5624) :1384–1389, 2003.
- [12] V. Mujica, A.E. Roitberg, and M.A. Ratner. Molecular wire conductance : Electrostatic potential spatial profile. *The Journal of Chemical Physics*, 112 :6834, 2000.
- [13] T. Seideman and H. Guo. Quantum transport and current-triggered dynamics in molecular tunnel junctions. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 2(03) :439–458, 2003.
- [14] A.A. Demkov, X. Zhang, and D.A. Drabold. Towards a first-principles simulation and current-voltage characteristic of atomistic metal-oxide–semiconductor structures. *Physical Review B*, 64(12) :125306, 2001.
- [15] N. Sergueev, A.A. Demkov, and H. Guo. Inelastic resonant tunneling in c_{60} molecular junctions. *Physical Review B*, 75(23) :233418, 2007.
- [16] H. Ness and A.J. Fisher. Quantum inelastic conductance through molecular wires. *Physical review letters*, 83(2) :452, 1999.
- [17] S. Monturet. *Effets inélastiques dans les courants électroniques à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2008.
- [18] M. Paulsson, T. Frederiksen, and M. Brandbyge. Modeling inelastic phonon scattering in atomic-and molecular-wire junctions. *Physical Review B*, 72(20) :201101, 2005.
- [19] M. Galperin, M.A. Ratner, and A. Nitzan. Molecular transport junctions : vibrational effects. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(10) :103201, 2007.
- [20] M. Galperin and A. Nitzan. Negf-hf method in molecular junction property calculations. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1006(1) :48–67, 2003.
- [21] H. Ness, L.K. Dash, and R.W. Godby. Generalization and applicability of the landauer formula for nonequilibrium current in the presence of interactions. *Physical Review B*, 82(8) :085426, 2010.
- [22] Y. Wang, J. Wang, H. Guo, and E. Zaremba. Many-electron effects on ballistic transport. *Physical Review B*, 52(4) :2738, 1995.

BIBLIOGRAPHIE

- [23] F.M. Toyama and Y. Nogami. Effect of a trapped electron on the transmission characteristic of a quantum wire. *Physics Letters A*, 196(3) :237–241, 1994.
- [24] L.I. Malysheva and A.I. Onipko. Linear and nonlinear resonant tunneling through a minimal-size resonant structure in quantum molecular wires. *Physical Review B*, 46(7) :3906, 1992.
- [25] A.S. Martin, J.R. Sambles, and G.J. Ashwell. Molecular rectifier. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :218–221, Jan 1993.
- [26] I. Díez-Pérez, J. Hihath, Y. Lee, L. Yu, L. Adamska, M.A. Kozhushner, I.I. Oleynik, and N. Tao. Rectification and stability of a single molecular diode with controlled orientation. *Nature chemistry*, 1(8) :635–641, 2009.
- [27] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hänisch, F. Weigend, F. Evers, H.B. Weber, and M. Mayor. A single-molecule diode. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(25) :8815–8820, 2005.
- [28] R. Baer and D. Neuhauser. Phase coherent electronics : a molecular switch based on quantum interference. *Journal of the American Chemical Society*, 124(16) :4200–4201, 2002.
- [29] C.P. Collier, G. Mattersteig, E.W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, and J.R. Heath. A [2] catenane-based solid state electronically reconfigurable switch. *Science*, 289(5482) :1172–1175, 2000.
- [30] H. Song, Y. Kim, Y.H. Jang, H. Jeong, M.A. Reed, and T. Lee. Observation of molecular orbital gating. *Nature*, 462(7276) :1039–1043, 2009.
- [31] W. Liang, M.P. Shores, M. Bockrath, J.R. Long, and H. Park. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature*, 417(6890) :725–729, 2002.
- [32] J. Park, A.N. Pasupathy, J.I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J.R. Petta, M. Rinkoski, J.P. Sethna, H.D. Abruña, P.L McEuen, et al. Coulomb blockade and the kondo effect in single-atom transistors. *Nature*, 417(6890) :722–725, 2002.
- [33] W.H. Soe, H.S. Wong, C. Manzano, M. Grisolia, M. Hliwa, X. Feng, K. Müllen, and C. Joachim. Mapping the excited states of single hexa-peri-benzocoronene oligomers. *ACS nano*, 6(4) :3230–3235, 2012.
- [34] M Magoga and C Joachim. Conductance of molecular wires connected or bonded in parallel. *Physical Review B*, 59(24) :16011, 1999.

- [35] C. Joachim, J.K. Gimzewski, and A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408(6812) :541–548, 2000.
- [36] R. Stadler, S. Ami, C. Joachim, and M. Forshaw. Integrating logic functions inside a single molecule. *Nanotechnology*, 15(4) :S115, 2004.
- [37] S. Ami, M. Hliwa, and C. Joachim. Molecular ‘or’and ‘and’logic gates integrated in a single molecule. *Chemical physics letters*, 367(5) :662–668, 2003.
- [38] M. Vérot, S. A Borshch, and V. Robert. Importance of a multiconfigurational description for molecular junctions. *Chemical Physics Letters*, 519 :125–129, 2012.
- [39] D. Toroz, M. Rontani, and S. Corni. Visualizing electron correlation by means of ab initio scanning tunneling spectroscopy images of single molecules. *The Journal of chemical physics*, 134 :024104, 2011.
- [40] P. Sautet and C. Joachim. Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach. *Physical Review B*, 38(17) :12238, 1988.

Chapitre 1

Méthodes de calcul du courant tunnel et différentes descriptions d'une jonction moléculaire

1.1 Introduction

Avec l'apparition du STM, la réalisation de dispositifs électroniques à l'échelle moléculaire a pu être réellement envisagée, et il est devenu nécessaire d'améliorer la précision des calculs de conductance pour les jonctions moléculaires. De nombreux théoriciens ont cherché à améliorer ces techniques de calcul, soit en travaillant sur les formules permettant de relier la conductance d'une jonction tunnel à ses propriétés à l'échelle atomique, soit en proposant des manières de modéliser la jonction tunnel qui permettent de prendre en compte les paramètres importants vis à vis de la conductance.

Formellement, il doit exister une relation mathématique qui permet à partir des éléments composant une jonction tunnel de calculer sa conductance lorsque la position des atomes ainsi que leur environnement sont parfaitement connus. Cependant malgré toutes les avancées qui ont pu être faites, cette formule reste inaccessible car une telle jonction est extrêmement complexe, et quand bien même ce ne serait pas le cas, la puissance de calcul nécessaire à son application serait trop importante pour nos moyens actuels. Il faut donc utiliser des modèles simplifiés de la réalité pour décrire la jonction et le courant la traversant.

La figure 1.1 est une représentation schématique d'une jonction tunnel et du dispositif de mesure du courant à travers cette jonction. La conductance de la jonction moléculaire mesurée par ce dispositif dépend de nombreux paramètres. Certains comme la capacité des condensateurs formés par les deux réservoirs [1, 2] ainsi que la résistance [3, p.50-57] due au passage progressif du régime boltzmanien, au niveau des réservoirs, vers le régime balistique, à l'extrémité des électrodes, sont extérieurs à la jonction moléculaire. Pour calculer la résistance due à la jonction, il faut relier l'intensité du courant passant entre les deux électrodes lorsqu'une différence de potentiel V leur est appliquée, aux propriétés microscopiques de celle-ci. Mais comment calculer le nombre moyen d'électrons transférés d'une électrode à l'autre par unité de temps sachant que cela résulte de l'évolution temporelle à l'échelle de la femtoseconde de phénomènes électroniques individuels [4, 5] ? Et avant même de répondre à cette question, un prérequis est déjà de connaître les propriétés de la jonction du point de vue d'une charge individuelle, ce qui est également loin d'être trivial.

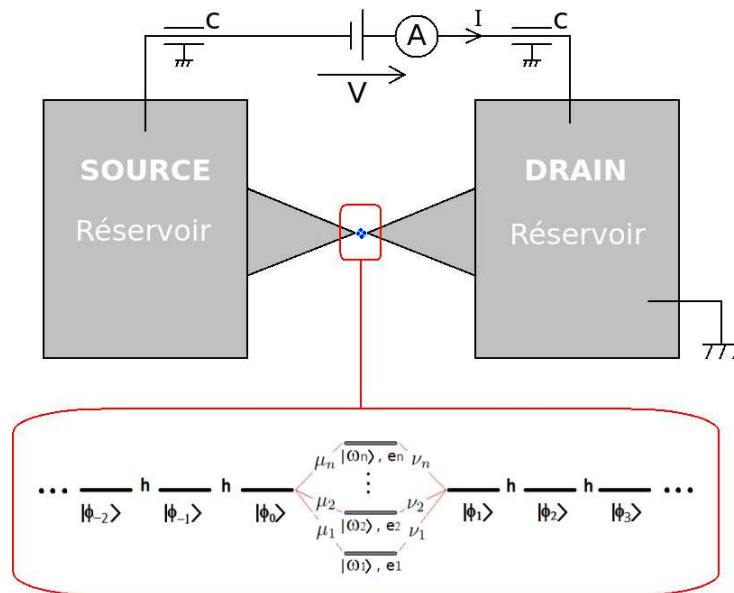


FIGURE 1.1: Représentation schématique d'un dispositif de mesure de la conductance d'une jonction moléculaire. Au niveau de la jonction, les électrodes peuvent être représentées comme des fils périodiques d'états localisés, et la molécule par ses états propres.

En fait, dans le calcul du courant tunnel, 2 aspects peuvent être examinés séparément :

- établir le lien entre la conductance de la jonction tunnel et ses propriétés microscopiques
- déterminer ces propriétés de manière la plus exacte possible tout en contrôlant les coûts de calcul engendrés.

Les différentes techniques de calculs de conductance tunnel peuvent être utilisées avec différentes modélisations de la jonction, et il existe donc un grand nombre de possibilités pour calculer la conductance d'un système donné, celles-ci correspondant à divers degrés d'approximation. Pour avoir un aperçu de ces techniques de calcul, nous allons donc nous intéresser séparément aux différentes manières de relier la conductance aux propriétés quantiques du système (partie 1.2), et aux différents modèles de calcul de ces propriétés quantiques (partie 1.3). Les exemples exposés dans ce chapitre ne constituent cependant pas une liste exhaustive des méthodes existantes étant donné leur diversité.

Dans la première partie, 4 manières différentes d'aborder le calcul du courant tunnel sont présentées. Le premier formalisme s'appuie sur l'évolution temporelle du système, tandis que le second évalue le courant tunnel traversant la jonction à l'aide des taux de transition entre les électrodes. Les deux derniers sont les plus utilisés actuellement : le formalisme de Landauer qui évalue le courant comme la partie transmise d'un flux incident, et le formalisme des fonctions de Green hors équilibre, basé sur l'évolution temporelle du système, mais dans l'espace de Fourier associé. Nous nous intéresserons ensuite à la modélisation de la jonction moléculaire, et plus particulièrement aux interactions entre les électrons qui occupent le système. Le traitement exact de m électrons ayant chacun d degrés de liberté requiert de traiter m^d degrés de liberté non indépendants ce qui devient très vite irréalisable. Les méthodes présentées ici vont du traitement le plus simple des effets multi-électroniques, au plus complet actuellement utilisé. La méthode de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) considère un unique électron plongé dans un potentiel semi-empirique représentant l'effet des autres électrons. Dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) une seule particule effective est également considérée mais le potentiel dû aux électrons est calculé de manière auto-cohérente et peut rendre compte des effets d'échange et de corrélation. Vient ensuite la méthode Hartree-Fock (HF) qui prend en compte l'échange entre les électrons présents dans le système, son état étant décrit par un déterminant de Slater, et finalement la

méthode multi-électronique d'interaction de configurations (CI) dans laquelle l'état du système est décrit comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

1.2 Méthodes de calcul du courant tunnel et de ses variations

1.2.1 Transmission de charges et courant dans une jonction tunnel

Dans cette partie, la transmission de charges entre les deux réservoirs de la jonction représentée figure 1.1 est considérée. A l'échelle de la jonction moléculaire, les électrodes sont supposées être représentables par une chaîne à une dimension périodique semi-infinie d'états (électrodes à un canal de conduction). Entre ces électrodes est située une zone "défaut", la molécule, où la périodicité de translation est brisée, et qui est donc susceptible de diffuser les porteurs de charge. Toutes les techniques de calcul développées dans la suite se généralisent à des cas où les électrodes contiennent plusieurs canaux de conduction [6], ainsi qu'aux cas où il y a plus de deux électrodes enserrant la jonction tunnel [7].

Pour qu'un courant s'établisse dans ce système, une différence de potentiel V doit être appliquée entre les deux réservoirs de manière à ce que, pour une même énergie E , il y ait sur une des électrodes un état propre occupé par un électron, et sur l'autre un état propre vide. Dans la suite l'électrode de droite sera systématiquement à la masse tandis que l'électrode de gauche portera un potentiel $-V$. Cette orientation implique que le réservoir de gauche est considéré comme la source de charges tandis que le réservoir de droite est le drain.

Il existe évidemment un grand nombre de mécanismes possibles pour le transfert d'une charge dans une jonction tunnel impliquant différents nombres d'électrons. Ici les 2 types de transfert les plus probables, qui sont également les plus simples, sont décrits : transmission d'un électron ou transmission d'un trou. Bien que la réalité soit plus complexe (voir chapitre suivant), pour donner une compréhension simple de ces mécanismes, la jonction est considérée dans l'approximation de Hartree Fock à température nulle : la molécule est constituée de N orbitales, dont les plus basses en énergies sont occupées par m électrons et les électrodes sont remplies d'électrons

jusqu'à leur niveau de Fermi (figure 1.2).

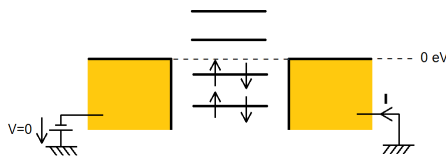


FIGURE 1.2: Représentation d'une jonction moléculaire où les électrodes sont représentées sous forme d'un continuum d'états propres, et la molécule sous forme d'orbitales moléculaires occupées par m électrons.

Dans les paragraphes qui suivent et tout au long de cette thèse, des mécanismes de transfert de charge sont décrits, et pour cela la notion d'occupation d'une orbitale par une particule est très souvent utilisée. Nous souhaitons dès maintenant avertir le lecteur que ce terme ne doit pas être compris comme une occupation réelle de l'orbitale, mais comme une occupation virtuelle, dans le sens où la particule a la possibilité d'occuper cette orbitale.

Transmission d'un électron : C'est le cas le plus simple de transfert de charge, un électron est transmis d'une électrode à l'autre via la molécule. Si une différence de potentiel $V > 0$ est appliquée au système figure 1.2, le niveau de Fermi de l'électrode de gauche augmente de $|e|V$. Si $|e|V$ devient plus grand que l'énergie de la première orbitale vide (LUMO) de la molécule, certains des électrons de l'électrode de gauche auront la même énergie que cette orbitale, et pourront donc être transférés dans un état vide de l'électrode de droite par l'intermédiaire de la molécule (figure 1.3). Cela se traduit par un déplacement d'électrons de la gauche vers la droite et l'apparition d'un courant positif.

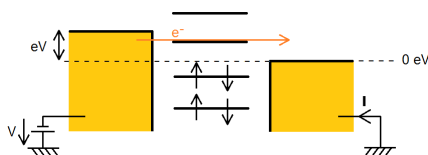


FIGURE 1.3: Jonction moléculaire soumise à une différence de potentiel entre l'électrode de droite (à la masse) et l'électrode de gauche ($-V$), $V > 0$.

Transmission d'un trou : Ce mécanisme consiste quant à lui en un déplacement collectif des électrons. Dans le système figure 1.4 une différence de potentiel négative est appliquée aux bornes de la jonction. Si cette différence de potentiel est suffisamment importante, le niveau de Fermi de l'électrode de gauche sera inférieur à l'énergie de la dernière orbitale occupée (HOMO) et certains des électrons de la molécule auront suffisamment d'énergie pour aller occuper un état vide de l'électrode de gauche (fig 1.4a). Cela va laisser un trou sur la molécule que vont pouvoir remplir les électrons de l'électrode de droite qui ont la bonne énergie (fig 1.4b). Le trou va donc passer dans l'électrode de droite, et la molécule revenir dans son état initial (fig 1.4c). Ce déplacement collectif d'électrons est en fait équivalent au déplacement d'une absence d'électron interprétée comme une particule effective de charge $+e$: un trou, noté h^+ . Le courant induit par ce transfert de charge est cette fois négatif.

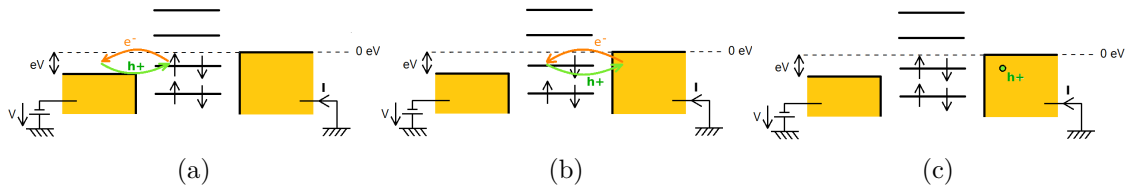


FIGURE 1.4: *Jonction moléculaire soumise à une différence de potentiel entre l'électrode de droite (à la masse) et l'électrode de gauche ($-V$).*

Il y a donc des transferts de charges dans la jonction moléculaire, et l'intensité du courant I qui la traverse est définie comme la charge totale transférée de l'électrode de gauche à l'électrode de droite par unité de temps :

$$I = |e| \frac{d\langle N_e \rangle}{dt} - |e| \frac{d\langle N_h \rangle}{dt} \quad (1.1)$$

où $\langle N_e \rangle(t)$ est le nombre moyen d'électrons transférés de droite à gauche au temps t , et $\langle N_h \rangle(t)$ le nombre moyen de trous transférés de droite à gauche au temps t .

Pour calculer cette grandeur, une solution est d'étudier l'évolution temporelle de l'état d'une particule individuelle initialement située sur l'électrode de gauche, électron ou trou, afin de pondérer le temps moyen entre deux événements "arrivée d'une charge incidente" sur les électrodes. L'évolution de l'état d'une particule s'exprime

généralement à travers sa probabilité d'occuper un état donné. Si à $t = 0$ elle occupe l'état $|i\rangle$ situé sur l'électrode de gauche, la probabilité qu'elle occupe l'état $|f\rangle$ de l'électrode de droite au temps t sachant que H est le Hamiltonien du système est :

$$P(t) = \left| \langle f | e^{iHt/\hbar} | i \rangle \right|^2 \quad (1.2)$$

L'occupation statistique de la jonction s'exprime quant à elle par les fonctions de Fermi et les densités d'états de chacune des électrodes, ainsi que par τ le temps moyen entre deux événements "transfert d'une charge".

Par définition, la conductance se déduit de l'intensité du courant puisqu'elle est donnée par sa dérivée par rapport à V la tension appliquée entre les électrodes lorsque $V = 0$:

$$G = \left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0} \quad (1.3)$$

Dans la suite de cette partie sont donc présentées des techniques de calcul qui permettent d'obtenir les états des particules dans une jonction qui est ouverte du fait de la présence des réservoirs, et qui incluent la statistique du système.

Il est à noter que la différence de potentiel V appliquée entre les électrodes est généralement très faible sous peine de sortir du régime tunnel, mais induit tout de même la présence d'un champ électrostatique susceptible d'influer sur les propriétés électroniques de la jonction. Cette action sur le système est difficile à modéliser, elle demande la résolution auto-cohérente d'une équation de Poisson [8–11], calcul technique qui n'est pas notre propos dans cette thèse. Dans les méthodes qui suivent le système étudié est donc considéré à l'équilibre, la différence de potentiel appliquée n'apparaissant que dans l'intervalle d'énergie définissant les charges qui sont susceptibles d'être transférées à travers le système. Cependant chacune de ces méthodes peut être corrigée pour prendre en compte l'effet de la différence de potentiel entre les électrodes.

1.2.2 Le courant depuis la probabilité moyenne de transfert d'électrons

L'idée première pour évaluer le courant tunnel traversant une jonction consiste donc à regarder l'évolution temporelle du système : des charges incidentes partent de l'électrode gauche, comment traversent-elles, ou pas, la jonction ?

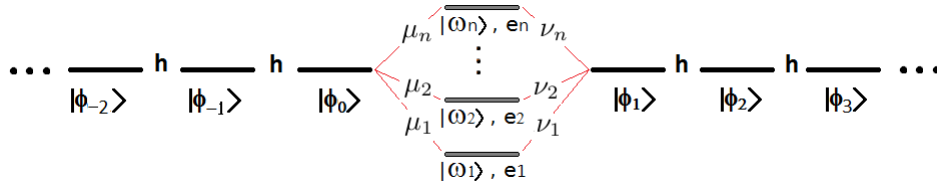


FIGURE 1.5: Représentation d'une jonction tunnel moléculaire. Chaque électrode est représentée par une chaîne périodique d'états localisés, et la molécule par ses états propres.

Dans un article de 1997 [12] H. Fisher et A.J. Ness proposent une méthode pour calculer le taux de transfert de charge grâce à la valeur moyenne de l'occupation de l'état final $|f\rangle$ appartenant à l'électrode de droite sachant que le système est préparé dans l'état initial $|i\rangle$ appartenant à l'électrode de gauche. Le système étudié peut être représenté comme dans la figure 1.5. La zone défaut est représentée par les états de la molécule $\{\omega_i\}_{i=1..N}$ et ses couplages aux électrodes, $\{\mu_i\}_{i=1..N}$ à gauche et $\{\nu_i\}_{i=1..N}$ à droite. Les électrodes sont représentées par des états localisés, et il n'y a pas de différence de potentiel appliquée entre elles. Le transfert d'un électron individuel est étudié. Un état de l'électrode de gauche est choisi comme état initial et un état de l'électrode de droite est choisi comme état final, c'est-à-dire comme état pour lequel l'occupation au cours du temps est calculée. Dans le papier original de H. Ness et A.J. Fisher, ces états sont considérés comme des états localisés des électrodes, par exemple $|i\rangle = |\phi_{-2}\rangle$ et $|f\rangle = |\phi_4\rangle$, cependant rien dans le développement des calculs ne l'impose.

La probabilité d'occupation de l'état $|f\rangle$ est notée $P(t)$ et s'exprime par la formule (1.2). Cette quantité, qui est une fonction presque périodique oscillante dans le temps, ne peut pas directement renseigner sur la manière dont est transmis l'électron lorsque l'électrode de droite est connectée à une source et l'électrode de gauche à un drain. En fait H. Ness et A.J. Fisher l'utilisent pour calculer la probabilité de

transfert électronique en moyennant cette probabilité $P(t)$ sur un temps τ à l'aide d'une fonction de poids en exponentielle décroissante :

$$\bar{P}(\tau) = \frac{\int_0^{+\infty} P(t)e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{+\infty} e^{-t/\tau} dt} \quad (1.4)$$

Pour justifier l'introduction de la fonction de poids, les auteurs évoquent la décroissance adiabatique de la perturbation due au couplage entre les électrodes via la zone défaut. Cette décroissance a été introduite en 1950 par B.A. Lippman et J. Schwinger [13] pour étudier l'évolution temporelle d'un système comportant deux parties initialement non couplées, qui le deviennent à $t = t_0$ du fait d'une perturbation. Une autre explication à l'introduction de cette exponentielle décroissante est que τ représente le temps moyen durant lequel un électron est susceptible d'occuper l'état $|f\rangle$ de l'électrode de droite avant de se faire drainer dans le réservoir correspondant.

H. Ness et A.J. Fisher transforment ensuite l'expression de $\bar{P}(\tau)$ grâce aux fonctions de Green pour faire apparaître l'énergie des électrons incidents. $\tilde{G}_{fi}(E)$ est la transformée de Fourier de la fonction de Green à une particule du système entre $|i\rangle$ et $|f\rangle$:

$$G_{fi}(t) = -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\langle f|e^{iHt/\hbar}|i\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{2\pi\hbar} \tilde{G}_{fi}(E)e^{-iEt/\hbar} \quad (1.5)$$

où $\theta(t)$ est la fonction de Heaviside. En substituant $P(t)$ dans (1.4) à l'aide de (1.5) et en utilisant le développement de Fourier de la distribution de Dirac, il vient :

$$\bar{P}(\tau) = \eta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{2\pi} |\tilde{G}_{fi}(E + i\eta)|^2, \quad \eta = \frac{\hbar}{2\tau} \quad (1.6)$$

Dans ce calcul, il n'y a aucune condition sur l'énergie E d'un électron pour qu'il puisse occuper les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$. En fait, la statistique d'occupation électronique des électrodes impose que seuls les électrons dont l'énergie se situe entre le potentiel chimique de l'électrode (du réservoir) de gauche, et le potentiel chimique de l'électrode (du réservoir) de droite vont participer au courant tunnel. En effet, pour qu'un transfert de charge soit possible, il faut un état occupé à gauche et un état vide à droite. Si μ_d et μ_g sont les potentiels chimiques associés aux réservoirs

de droite et de gauche, l'expression de $\bar{P}(\tau)$ pour une température nulle devient en réalité :

$$\bar{P}(\tau) = \eta \int_{\mu_d}^{\mu_g} \frac{dE}{2\pi} \left| \tilde{G}_{fi}(E + i\eta) \right|^2 \quad (1.7)$$

Si la température est différente de 0K il faudra faire intervenir les fonctions de Fermi des électrodes pour rendre bien compte du remplissage de leurs niveaux électroniques :

$$f_{g,d}(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - \mu_{g,d})/k_B T}} \quad (1.8)$$

Pour $E < \mu_i$, l'état $|i\rangle$ est toujours occupé car il y a une source infinie d'électrons sur la droite, et à gauche le drain permet de vider l'état $|f\rangle$ en permanence. $\bar{P}(\tau)$ est donc le nombre moyen d'électrons transmis de droite à gauche pendant un temps τ . Le courant est alors égal à

$$I = e \frac{\bar{P}(\tau)}{\tau} = 2 \frac{e\eta^2}{h} \int_{\mu_d}^{\mu_g} dE \left| \tilde{G}_{fi}(E + i\eta) \right|^2 \quad (1.9)$$

Dans cette expression du courant, il apparaît que celui-ci est en fait principalement caractérisé par le temps τ qui détermine la vitesse moyenne de transfert des électrons, tandis que la probabilité de transfert moyenne apparaît davantage comme un poids. Ceci est logique : une estimation du courant s'obtient à partir du temps moyen entre deux événements de transfert, mais pour qu'elle soit exacte, il faut prendre en compte que la probabilité de transfert n'est pas de 1 pour chacun de ces événements.

(1.9) permet d'obtenir la conductance qui vaut :

$$G = \frac{2e^2}{h} \eta^2 \left| \tilde{G}_{fi}(E_f + i\eta) \right|^2 \quad (1.10)$$

où E_f est l'énergie de Fermi des électrodes pour une différence de potentiel nulle entre celles-ci.

Ce modèle est valable pour le transfert de n'importe quelle charge à partir du moment où il est possible de calculer la fonction de Green correspondante. Ainsi, même si le raisonnement précédent se focalise sur le transfert d'électrons, il est possible de calculer le courant tunnel pour des transferts de trous, ou pour le système dans

un état de superposition électron-trou.

Pour une petite différence de tension, $\bar{P}(\tau)$ est en fait à peu près proportionnel à la conductance tunnel, et des techniques approchées de calcul de cette conductance à partir de l'évolution temporelle du système entre un état initial et un état final ont été développées. Ainsi dans un article de 2011 [14], N. Renaud & al développent un calcul reposant exactement sur le même principe, où l'état initial et l'état final sont non plus des états localisés mais des états propres des électrodes. Cela demande une modélisation légèrement différente du système par rapport à la figure 1.5 qui permet de ne considérer dans le calcul que l'état propre d'énergie E de chaque électrode entre lesquels le transfert est étudié. Le modèle associé est donné figure 1.6.

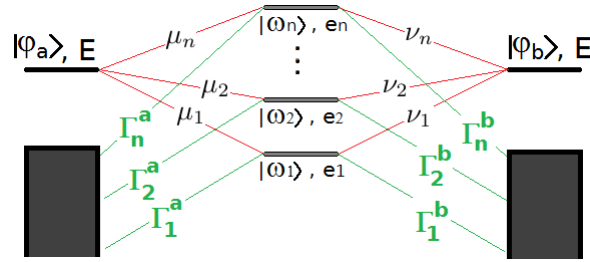


FIGURE 1.6: Modèle de la jonction moléculaire dans l'article de N.Renaud & al [14]

La perturbation d'un état $|\omega_i\rangle$ du système central (partie défaut) par le couplage effectif $\Gamma_i^{a,b}$ aux continus est traduite dans le Hamiltonien par une énergie supplémentaire $E + i\frac{\Gamma_i^a + \Gamma_i^b}{2}$ pour les états du défaut [15] :

$$H = \begin{bmatrix} E & \mu_1 & \dots & \mu_n & 0 \\ \mu_1 & e_1 + E + i\frac{\Gamma_1^a + \Gamma_1^b}{2} & & 0 & \nu_1 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \mu_n & 0 & & e_n + E + i\frac{\Gamma_n^a + \Gamma_n^b}{2} & \nu_n \\ 0 & \nu_1 & \dots & \nu_n & E \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

Lorsque beaucoup d'états du défaut d'énergies proches interagissent avec les électrodes, des termes hors diagonaux dus à la perturbation des électrodes peuvent éventuellement apparaître dans le Hamiltonien effectif. Cependant l'important ici

est que la base dans laquelle on écrit le Hamiltonien contient seulement deux états, $|\phi_a\rangle$, $|\phi_b\rangle$ pour décrire les deux électrodes.

$\bar{P}(\tau)$ est défini cette fois-ci comme le module au carré de la valeur moyenne de $\langle\phi_b|e^{iHt/\hbar}|\phi_a\rangle$ et non plus comme la valeur moyenne de $|\langle\phi_b|e^{iHt/\hbar}|\phi_a\rangle|^2$. En effet, cette nouvelle manière de définir la probabilité de transfert électronique permet de prendre en compte des effets d'interférences entre les différents états de la base, effets négligés dans l'approche de H. Fisher et A.J. Ness.

Une expression analytique de $\bar{P}(\tau)$ peut alors être facilement obtenue, et si les $\Gamma_i^{a,b}$ sont petits devant les énergies e_i , cette probabilité de transfert apparaît comme proportionnelle au carré de Ω_{eff} , la fréquence effective d'oscillation entre ϕ_a et ϕ_b , i.e la fréquence ayant le poids le plus important dans l'expression de $\langle\phi_b|e^{iHt/\hbar}|\phi_a\rangle$. Ce développement permet donc d'estimer la conductance de la jonction grâce à la fréquence effective d'oscillation entre les états propres d'énergie E des électrodes et ce dans un modèle ne contenant que 2 états en plus des états du défaut. Cette idée a entre autre été utilisée dans la conception de portes logiques moléculaires puisque sur des systèmes simples, la fréquence d'oscillation effective s'exprime simplement en fonction des paramètres du Hamiltonien [16–19]. Par exemple, il est possible de concevoir un système tel que, pour une certaine énergie E , l'annulation de l'un des éléments de couplage du Hamiltonien (qui en pratique se fait par exemple en éloignant un atome métallique de la molécule [19]) induit une conductance nulle, alors que si ce même élément de couplage est non nul, la conductance est forte. Ce système devient alors une porte suiveuse ou l'entrée est à 0 quand le couplage est nul, et à 1 quand le couplage est non nul, et la sortie est la conductance.

1.2.3 Le courant en partant des taux de transition entre états propres des électrodes

Un autre formalisme a été proposé par John Bardeen en 1960 qui cherchait alors à évaluer la conductance d'une jonction tunnel contenant un isolant, c'est-à-dire deux électrodes séparées par une barrière de potentiel [20] (voir aussi [21]). Pour cela il considère le transfert d'un électron entre l'état initial $|i\rangle = |\psi_n\rangle$, un état propre de l'électrode de gauche (énergie ϵ_n) et le continuum formé par les états $|f\rangle = |\varphi_k\rangle$, états propres de l'électrode de droite. $a_k(t) = \langle\varphi_k|e^{iHt}|\psi_n\rangle$ est le coefficient de la fonction d'onde du système selon l'état φ_k . L'écriture de l'équation de Schrödinger

dépendante du temps permet d'obtenir une expression de $|a_k(t)|^2$ au premier ordre de perturbation (la dépendance de $a_k(t)$ en $a_{k'}(t)$ pour $k \neq k'$ est négligée) :

$$|a_k(t)|^2 = \frac{4\sin^2(t(E_k - \epsilon_n)/2\hbar)}{(E_k - \epsilon_n)^2} |\langle \varphi_k | H - H_g | \psi_n \rangle|^2 \quad (1.12)$$

où E_k est l'énergie de φ_k , ϵ_n , l'énergie de ψ_n , H est le Hamiltonien de la jonction, et H_g le Hamiltonien de l'électrode de gauche. $H - H_g$ est donc la perturbation de l'électrode de gauche par l'électrode de droite.

Le taux de transition entre l'état ψ_n et les états du continuum de l'électrode de droite s'écrit alors :

$$\frac{d}{dt} \sum_k |a_k(t)|^2 = \frac{d}{dt} \left(\sum_k \frac{4\sin^2(t(E_k - \epsilon_n)/2\hbar)}{(E_k - \epsilon_n)^2} |\langle \varphi_k | H - H_g | \psi_n \rangle|^2 \right) \quad (1.13)$$

Seuls les états φ_k d'énergie E_k suffisamment proche de ϵ_n sont supposés avoir un couplage non négligeable à ψ_n , ce qui permet d'appliquer la règle d'or de Fermi sur l'électrode de droite et de transformer par continuité la somme sur les k en intégrale sur E , $\sum_k \rightarrow \int dE \rho_d(E) \approx \rho_d(\epsilon_n) \int dE$. L'expression précédente prend alors la forme approchée :

$$\frac{d}{dt} \sum_k |a_k(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{M}(\epsilon_n)|^2 \rho_d(\epsilon_n) \quad (1.14)$$

où

$$|\mathcal{M}(\epsilon_n)|^2 = \frac{1}{N_{\epsilon_n}} \sum_{k/|E_k - \epsilon_n| \ll \frac{2\hbar}{t}} |\langle \varphi_k | H - H_g | \psi_n \rangle|^2 \quad (1.15)$$

Avec N_{ϵ_n} le nombre d'états de l'électrode de droite accessibles pour l'électron initialement dans ψ_n .

Le courant peut alors être obtenu à l'aide des probabilités d'occupations des états propres de l'électrode de gauche $f_g(E)$ et de l'électrode de droite $f_d(E)$.

En effet, le passage d'un électron de l'état ψ_n (énergie E_n) de l'électrode de gauche vers l'électrode de droite sera possible si ψ_n est un état statistiquement occupé, et si l'état de même énergie à droite est un état statistiquement vide. Le taux de transition entre l'état ψ_n et l'électrode de droite est donc :

$$f_g(\epsilon_n)(1 - f_d(\epsilon_n)) \frac{2\pi}{\hbar} \rho_d(\epsilon_n) |\mathcal{M}(\epsilon_n)|^2 \quad (1.16)$$

Mais 1.14 exprime également le taux de transition du continuum formé par l'électrode de droite vers l'état ψ_n . Or pour qu'un électron puisse venir occuper l'état d'énergie ϵ_n de l'électrode de gauche, celui-ci doit être statistiquement vide, et l'état d'énergie correspondante à droite doit être statistiquement occupé. Le taux de transition entre le continuum de gauche et l'état ψ_n est donc :

$$f_d(\epsilon_n)(1 - f_g(\epsilon_n)) \frac{2\pi}{\hbar} \rho_d(\epsilon_n) |\mathcal{M}(\epsilon_n)|^2 \quad (1.17)$$

Le courant peut donc s'exprimer sous la forme :

$$\begin{aligned} I &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_n [f_d(\epsilon_n)(1 - f_g(\epsilon_n)) - f_g(\epsilon_n)(1 - f_d(\epsilon_n))] \rho_d(\epsilon_n) |\mathcal{M}(\epsilon_n)|^2 \\ &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_n [f_d(\epsilon_n) - f_g(\epsilon_n)] \rho_d(\epsilon_n) |\mathcal{M}(\epsilon_n)|^2 \end{aligned} \quad (1.18)$$

Par passage au continu, la somme sur les états de droite et de gauche devient une intégrale : , $\sum_n = \int d\epsilon \rho_g(\epsilon)$:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int d\epsilon [f_d(\epsilon) - f_g(\epsilon)] \rho_d(\epsilon) \rho_g(\epsilon) |\mathcal{M}(\epsilon)|^2 \quad (1.19)$$

La conductance s'obtient alors directement :

$$G = \frac{2\pi e^2}{\hbar} [f_d(E_f) - f_g(E_f)] \rho_d(E_f) \rho_g(E_f) |\mathcal{M}(\epsilon)|^2 \quad (1.20)$$

Si les densités d'états des deux électrodes sont prises constantes : $\rho_g(\epsilon) = \rho_d(\epsilon) = \frac{1}{2\pi}$, les expressions précédentes deviennent :

$$I = \frac{e}{\hbar} \int d\epsilon [f_d(\epsilon) - f_g(\epsilon)] |\mathcal{M}(\epsilon)|^2 \quad (1.21)$$

$$G = \frac{e^2}{\hbar} [f_d(E_f) - f_g(E_f)] |\mathcal{M}(\epsilon)|^2 \quad (1.22)$$

Du fait des approximations utilisées ici, il n'y a pas ici de temps moyen des événements de transfert qui apparaît dans l'expression du courant puisqu'il s'exprime uniquement en fonction des paramètres du hamiltonien et de la statistique de remplissage électronique des électrodes. Par ailleurs, puisque les deux méthodes doivent donner un résultat équivalent, il pourrait être intéressant de chercher la valeur du paramètre τ de la partie précédente qui permet d'égaliser les deux expressions du courant, de manière à obtenir une expression de ce temps moyen directement en fonction des paramètres du Hamiltonien.

Ce formalisme a été appliqué au cas du STM par J.Tersoff et D.R.Hamann en 1983 [22, 23]. En modélisant la pointe par un potentiel sphérique simple, ils montrent que la conductance du système est proportionnelle à la densité d'états locale de la surface. Une fois de plus grâce à un certain nombre d'approximations, une estimation particulièrement simple de la conductance tunnel est obtenue, qui a par ailleurs été utilisée pendant très longtemps pour interpréter les images STM des surfaces de semi-conducteurs. Cependant il faut être prudent avec ce résultat car les approximations sur lesquelles il repose ne sont pas toujours valables.

Le formalisme initial de J.Bardeen a par la suite été développé pour pouvoir s'appliquer aux jonctions tunnels qui nous intéressent ici, c'est à dire les jonctions contenant une molécule [24].

En effet si celui-ci a initialement été conçu pour s'appliquer à des jonctions vides, il peut s'adapter au cas des jonctions contenant des états électroniques. L'idée consiste à calculer les taux de transition de l'électrode de gauche vers la molécule, et de la molécule vers l'électrode de droite, ainsi que la population de la molécule n_m obtenue par résolution de l'équation différentielle qui relie $\frac{dn_m}{dt}$ à $n_m(t)$ et aux taux de transition.

Cette approche permet donc de prédire le courant tunnel à travers une jonction de manière simple, mais est cependant assez rarement utilisée lorsque une haute précision du calcul est nécessaire. En effet l'approximation au premier ordre dans le calcul des $a_k(t)$ est une approximation forte qui induit une erreur substantielle quelle que soit la précision avec laquelle le système est décrit.

1.2.4 Le courant à partir du coefficient de transmission

Dès 1957, Rolf Landauer s'intéresse également à la conductance de systèmes constitués de deux électrodes reliées à une source d'électrons et un drain, avec un "défaut" localisé entre ces électrodes susceptible de diffuser un électron incident [25, 26] (voir aussi [3]). Plutôt que de calculer l'évolution temporelle des états de la jonction il part du principe que le courant, bien qu'il soit dû à des phénomènes individuels quantiques, doit en tant que variable macroscopique vérifier la loi classique $V = RI$. Il considère un système {source, électrode, défaut, électrode, drain} soumis à une petite différence de potentiel V , et qui a atteint un état permanent. Un courant constant s'est donc établi dans ce système, et si par exemple V est positif, ce courant

consiste en un flux d'électrons allant de la gauche vers la droite. La conductance est alors évaluée grâce à la transparence de la jonction pour un électron incident. Toute la résistance du système est supposée se trouver aux bornes du défaut, les électrodes étant elles considérées balistiques.

Dans son article de 1957, les calculs effectués par Landauer sont en réalité classiques en dehors de l'utilisation des fonctions de Fermi pour décrire l'occupation des électrodes. En effet il s'agit de résoudre l'équation de transport pour des électrons se déplaçant dans le système, soumis à un champ non uniforme car dépendant de la présence du défaut à priori résistant, et au niveau duquel se crée une accumulation de charges.

Cependant, plus que la résolution de cette équation, l'élément important de la théorie de Landauer, qui découle directement de l'idée d'assimiler le courant à la réponse diffusive à un flux incident de charges, est la forme sous laquelle sont écrits le courant et la conductance. Cette forme se comprend sans détailler les aspects quantitatifs des calculs.

Pour simplifier, dans un premier temps la température est considérée nulle. Les électrodes sont donc remplies d'électrons jusqu'à leur potentiel chimique $\mu_{g,d}$, et l'électrode de droite est à la masse, donc $\mu_d = E_f$ et $\mu_g = E_f + |e|V$ où E_f est l'énergie de Fermi de l'électrode de droite. Selon R. Landauer le courant s'exprime alors comme le courant que transporterait un canal de conduction balistique pondéré par la transparence de la partie diffusive de la jonction vis-à-vis des charges incidentes. L'intensité du courant s'exprime donc comme :

$$I = \frac{2e}{h} \int_{E_f}^{E_f+|e|V} T(E) dE \quad (1.23)$$

où $T(E)$ est appelé coefficient de transmission de la jonction. Ce facteur exprime la transparence de la jonction pour un électron qui arrive sur le système. Cette expression fait apparaître le quantum de conductance $\frac{2e^2}{h}$ qui correspond à la conductance d'un seul canal quantique balistique, multipliée par 2 afin de prendre en compte les deux orientations de spin possibles. Cette conductance vient du fait que le long d'un tel canal un seul mode de conduction existe, contrairement à ce qui se passe au niveau de la source et du drain où, étant donné leur taille, un très grand nombre de modes peuvent se propager. La forme du courant est très similaire à celle

obtenue dans la partie précédente dans le cas de densités d'états constantes dans les électrodes, à la différence près que le facteur devant l'intégrale valait simplement $\frac{e}{h}$ car la multiplicité de spin n'était pas prise en compte.

L'expression de la conductance de la jonction s'obtient facilement à partir de (1.23) :

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E) \quad (1.24)$$

Une expression similaire du courant s'obtient si la température est non nulle, (1.24) restant valable. La seule différence est que l'occupation des états des électrodes doit être caractérisée par des fonctions de Fermi $f_d(E)$ et $f_g(E)$ et non plus simplement par les potentiels chimiques μ_d et μ_g :

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} [f_d(E) - f_g(E)] T(E) dE \quad (1.25)$$

Ici la conductance est donc exprimée en fonction du coefficient de transmission, coefficient qui apparaîtra de nouveau dans l'autre théorie actuellement très utilisée, basée sur les fonctions de Green hors équilibre (NEGF) (partie 1.2.5).

Le rapport avec l'évolution temporelle des états de la jonction n'apparaît pas clairement ici contrairement aux deux techniques précédentes. Cependant il a été montré par G.Doyen en 1993 que l'expression du courant obtenue par Landauer peut se retrouver à partir de l'évolution temporelle du système en un état initial et un état final bien précis. Pour de plus amples informations voir la référence [27].

La méthode la plus utilisée pour calculer ce coefficient de transmission est le calcul de la matrice de diffusion, plus connue sous le nom de matrice de "scattering". Pour calculer cette matrice, le système est considéré sans différence de potentiel entre les électrodes, chacune d'entre elles étant modélisée par une chaîne périodique semi-infinie d'orbitales atomiques. Ce système est représenté figure 1.7, le défaut étant représenté par ses orbitales moléculaire (OM). Ce sont les états propres de ce système qui nous intéressent.

S'il n'y avait pas de défaut mais simplement une chaîne périodique infinie, les états propres seraient des ondes planes se propageant vers la gauche ou la droite (chaque valeur propre ayant une dégénérescence de 2, le sens de propagation est libre). En

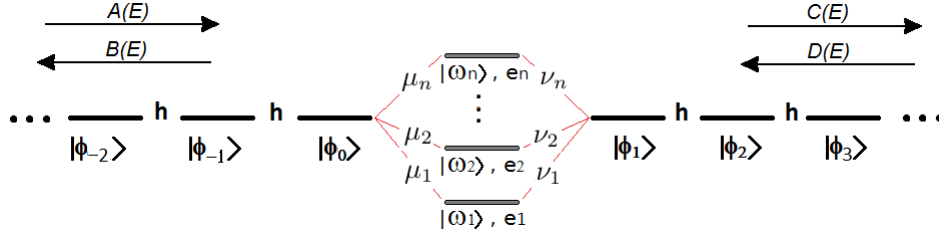


FIGURE 1.7

la présence d'un défaut, ces états propres sont bien sûr modifiés. Cependant, loin de ce défaut ils seront peu perturbés, ce qui permet de les écrire sous la forme d'un mélange d'une onde plane se propageant vers la droite, et d'une onde plane se propageant vers la gauche avec des amplitudes A et B à droite, et C et D à gauche. Ce sont ces amplitudes qui sont représentées sur la figure 1.7. Pour obtenir la probabilité qu'un électron arrivant de gauche atteigne l'électrode de droite, C est calculé en fonction de A lorsque $D = 0$ de manière à se placer dans la situation où une onde plane incidente (équivalent à un état propre de l'électrode de gauche isolée) arrive par la gauche sur le défaut, et une onde plane émergente (équivalent à un état propre de l'électrode de droite isolée) repart par la droite. La méthode ESQC ("Electron Scattering Quantum Chemistry") repose sur ce principe [28].

L'idée est de calculer la matrice de diffusion $\mathbf{s}(E)$ qui exprime le vecteur $\begin{bmatrix} C \\ B \end{bmatrix}$ (amplitudes des ondes émergentes), en fonction du vecteur $\begin{bmatrix} A \\ D \end{bmatrix}$ (amplitudes des ondes incidentes) écrits dans une base d'états localisés. Celle ci se calcule à l'aide de propagateurs spatiaux obtenus en écrivant l'équation de Schrödinger stationnaire pour l'état propre d'énergie E . Le principe de la méthode étant utilisé et donc expliqué dans le chapitre 3, il ne sera pas détaillé ici. Une fois cette matrice calculée, le coefficient de transmission s'exprime comme $T(E) = |\frac{1}{s_{11}}|^2$.

L'intérêt de cette méthode de calcul de diffusion est qu'elle permet de calculer directement le coefficient de transmission, et donc la conductance de la jonction, sans passer au préalable par le calcul du courant. De plus, si la partie suivante propose une autre manière de calculer ce coefficient de transmission, car celle présentée ici n'est pas unique, la matrice de scattering reste, à mes yeux du moins, la manière la plus "visible" de le calculer, c'est-à-dire que la physique sous-jacente aux calculs

est réellement apparente et compréhensible, sans être noyée dans ces calculs, ce qui est un risque inhérent à la complexification des théories.

Pour ces raisons, tous les calculs de coefficients de transmissions présentés dans cette thèse sont basés sur la méthode ESQC. Cependant l'ensemble de ce travail aurait très bien pu être réalisé dans le formalisme des fonctions de Green hors équilibre appliqué au cas élastique, rappelé si après.

1.2.5 Le formalisme NEGF : le courant depuis les fonctions de Green hors équilibre

Le principal défaut qui a pu être reproché au formalisme de Landauer est qu'il ne permet pas de traiter des phénomènes inélastiques. Cette limitation est en réalité moins contraignante qu'il n'y pourrait paraître à première vue, car la notion d'élastique dépend de ce qui est considéré comme appartenant au système et n'interdit donc pas de traiter des échanges d'énergie entre particules si elles font partie de celui-ci. De plus certains Hamiltoniens effectifs permettent de prendre en compte des effets inélastiques extérieurs. Cependant, il peut paraître souhaitable d'avoir une théorie qui prenne en compte directement ces effets inélastiques sans que cela dépende de la qualité du Hamiltonien. Celle qui est actuellement la plus utilisée pour le calcul du courant tunnel est la théorie de Y.Meir et N.S.Wingreen [29].

Historiquement la motivation principale de Y.Meir et N.S.Wingreen était d'inclure les interactions entre électrons dans le calcul, exprimant ainsi une tendance alors nouvelle qui n'a cessé de se développer depuis et qui est également le fil directeur de cette thèse.

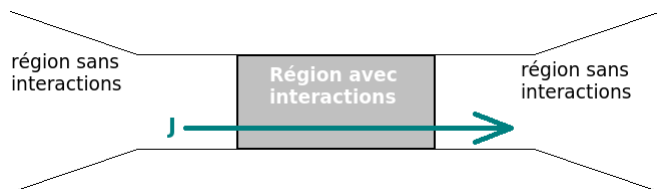


FIGURE 1.8: *Système modèle dans la théorie de N.S. Wingreen et Y. Meir.*

Le système considéré est constitué de deux régions asymptotiques sans interaction, et d'une zone intermédiaire avec interactions entre électrons, et éventuellement d'autres phénomènes inélastiques comme les interactions électrons-phonons (figure

1.8). L'utilisation de zones sans interactions se justifie par le fait que les électrodes sont généralement métalliques avec des électrons délocalisés, quasi-libres, et dans ces systèmes les interactions d'un électron, ou d'un trou avec les autres électrons se traduisent très bien par un champ moyen [30].

A $t = -\infty$, les trois zones constituant le système sont considérées non couplées entre elles, chacune ayant atteint son propre équilibre. Cet état d'équilibre permet de définir les potentiels chimiques μ_g et μ_d . Le couplage est ensuite établi entre les différentes parties, et si $\mu_g \neq \mu_d$, un courant s'établit, celui-ci atteignant un état d'équilibre au bout d'un certain temps.

Le point de départ des calculs est l'expression du courant entre la zone intermédiaire et l'électrode de droite :

$$J = \frac{ie}{\hbar} \sum_{k \in d} \left(V_{k,n} \langle c_k^\dagger d_n \rangle - V_{k,n}^* \langle d_n^\dagger c_k \rangle \right) \quad (1.26)$$

où c_k est l'opérateur de destruction pour un électron dans l'état k de l'électrode de droite, d_n est l'opérateur de destruction pour un électron dans l'état n de la zone avec interaction, et $V_{k,n}$ le couplage entre l'état k de l'électrode et l'état n de la zone centrale. Ceci est l'équivalent en seconde quantification du courant de probabilité réel déduit de l'évolution temporelle de la jonction, et qui permet également de retrouver la formule de Landauer (1.23).

En transformant cette expression à l'aide des fonctions de Green dans le formalisme de Keldysh, et en effectuant la même opération pour le courant entre la zone intermédiaire et l'électrode de gauche, N.S. Wingreen et Y.Mier arrivent à l'expression :

$$J = \frac{ie}{2\hbar} \int \left\{ \text{tr} \left(\left[f_g(E) \Gamma^g(E) - f_d(E) \Gamma^d(E) \right] (G^r(E) - G^a(E)) \right) \right. \\ \left. + \text{tr} \left(\left[\Gamma^g(E) - \Gamma^d(E) \right] G^<(E) \right) \right\} dE \quad (1.27)$$

où les $f_{d,g}$ sont les fonctions de Fermi des électrodes, $\Gamma_{g,d}$ sont les matrices de couplages entre la zone intermédiaire et les électrodes, $G^{a,r}$ sont les fonctions de Green retardée et avancée, et $G^<$ la fonction de Green définie par L. Keldysh : $G_{n,k}^< = i \langle c_k^\dagger d_n \rangle$.

L'expression du courant dépend donc comme précédemment de l'occupation des électrodes et des propriétés locales de la zone intermédiaire. Les fonctions de Green permettent de calculer ces propriétés pour la zone intermédiaire non pas isolée, mais en présence des électrodes. En effet grâce aux matrices de couplage, ainsi qu'aux self-énergies qui apparaissent dans le calcul des fonctions de Green retardée

1.3 Différents modèles pour décrire la structure électronique du système

et avancée, la perturbation due aux électrodes, ainsi que les effets inélastiques peuvent être pris en compte (même si ce n'est pas de manière exacte, mais de manière moyennée du point de vue de la particule diffusée) .

Dans le cas où il n'y a pas d'effets inélastiques dans la zone intermédiaire, l'expression précédente se simplifie et devient :

$$\begin{aligned} J &= \frac{e}{h} \int [f_g(E) - f_d(E)] \operatorname{tr} \left(G^a(E) \Gamma^d(E) G^r(E) \Gamma^g(E) \right) dE \\ &= \frac{e}{h} \int [f_g(E) - f_d(E)] \operatorname{tr} \left(tt^\dagger \right) dE \end{aligned} \quad (1.28)$$

L'expression ainsi obtenue est de la même forme que celle de R. Landauer et permet de retrouver une expression du courant en fonction d'un coefficient de transmission $T(E) = \operatorname{tr} \left(tt^\dagger \right) = \operatorname{tr} \left(G^a(E) \Gamma^d(E) G^r(E) \Gamma^g(E) \right)$.

Un Hamiltonien qui inclut les effets inélastiques donnera dans la théorie de Landauer des résultats équivalents au calcul NEGF avec un Hamiltonien élastique et des self-énergies qui contiennent les effets inélastiques. L'avantage de l'utilisation des fonctions de Green est en fait qu'elles permettent de bien dissocier les deux types d'interactions qui apparaissent séparément dans le calcul. Si la théorie de Landauer, qui se développe dans l'espace réel, permet d'avoir une bonne compréhension des mécanismes de transmission, les calculs NEGF dans l'espace réciproque donnent une meilleure vision du rôle de chaque type d'interaction.

Il existe donc plusieurs techniques permettant de calculer le courant tunnel à travers une jonction moléculaire en partant des propriétés microscopiques de cette jonction. Reste à présent à déterminer ces propriétés, ce qui peut également être fait par de nombreuses techniques dont la partie suivante donne un aperçu.

1.3 Différents modèles pour décrire la structure électronique du système

Dans chacune des techniques précédentes, une matrice Hamiltonienne décrivant le système est utilisée dans les calculs, mais à aucun moment il n'a été précisé comment est obtenue cette matrice, et quels paramètres du système elle prend concrètement en compte. Les théories précédentes peuvent en fait s'appliquer à différents modèles de description du système. Il existe donc de nombreuses manières de calculer une

conductance tunnel, car chaque théorie précédente (la liste n'étant en elle même pas exhaustive) peut s'associer à plusieurs descriptions du système.

Le Hamiltonien complet de la jonction contenant m électrons et N noyaux est [31] :

$$H(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_m, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^m \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^m \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (1.29)$$

où les M_A sont les masses des noyaux, et les Z_A leurs numéros atomiques.

Il est difficile de déterminer l'état du système à partir de cet Hamiltonien car il dépend de nombreuses variables non indépendantes. Cependant, les noyaux étant bien plus lourds que les électrons, leurs mouvements sont également bien plus lent. Partant de cette réflexion, M. Born et R. Oppenheimer montrent que l'on peut découpler en première approximation le mouvement des électrons de celui du noyaux [32].

Dans le cadre du courant tunnel, la molécule placée entre les deux électrodes est généralement considérée comme fixe, et ce sont les propriétés de son nuage électronique qui sont étudiées. Dans la suite, les noyaux seront donc considérés comme fixes, et le Hamiltonien devient :

$$H(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n; \underbrace{\vec{R}_1 \dots \vec{R}_M}_{\text{paramètres}}) \approx -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + Cst \quad (1.30)$$

Si ce Hamiltonien est déjà plus simple, il dépend encore de nombreuses variables et peut rarement être utilisé tel quel, d'autres approximations sont nécessaires. Pour comprendre ces approximations deux parties sont différenciées dans le Hamiltonien précédent, la partie mono-électronique dans laquelle les coordonnées d'un seul électron interviennent, $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$, et la partie bi-électronique où les coordonnées de deux électrons sont impliquées, $\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$.

Cette partie a pour but de donner un aperçu de l'ensemble des méthodes utilisées pour la description d'une jonction tunnel, en se limitant à la description de l'état électronique du système, donc dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les positions des noyaux intervenant simplement comme des paramètres géométriques.

Les méthodes présentés ici vont du plus simple modèle mono-électronique à la description complète de tous les électrons présents dans le système. La liste n'est encore une fois pas exhaustive mais doit permettre au lecteur d'appréhender les différents degrés d'approximation des effets multi-électroniques présents dans un système quantique.

1.3.1 Méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques

La méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques [33, 34] (LCAO) a été initialement conçue pour décrire les états des électrons dans des systèmes contenant plusieurs atomes ordonnés périodiquement [35], cette description se faisant dans la base constituée par leurs orbitales atomiques (OA). Il s'agit d'une méthode mono-électronique, dans laquelle le système est simplement décrit comme un ensemble d'orbitales atomiques occupées par un unique électron.

Plaçons nous dans le cas où une seule orbitale atomique est considérée par atome du système pour construire la base (la méthode est bien sûr applicable si il y en a plus d'une). Si les OA étaient non-couplées entre elles, les électrons resteraient strictement sur l'orbitale atomique de l'atome auquel ils appartiennent, et les états propres du système seraient les orbitales atomiques. Lorsque les OA sont couplées entre elles, via l'interaction U , le système est perturbé, et les états propres ont une projection non nulle sur plus d'une orbitale atomique. Le Hamiltonien du système s'écrit :

$$H(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_n} H_n(\vec{r} - \vec{R}_n) + U(\vec{r}) \quad (1.31)$$

Dans cette expression, H_n est le Hamiltonien de l'atome situé en \vec{R}_n . Par rapport à (2.37), il doit donc prendre en compte une partie mono-électronique qui est l'interaction d'un électron avec le noyau de l'atome auquel il appartient, et une partie bi-électronique, l'interaction avec les autres électrons de cet atome. U doit quant à lui prendre en compte l'interaction d'un électron avec les noyaux voisins, et l'interaction avec les électrons des atomes voisins.

Les orbitales atomiques $\phi_n(\vec{r})$ sont les fonctions qui vérifient :

$$\int \phi_n^*(\vec{r}) H_n(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) d\vec{r} = e_n \quad (1.32)$$

et la base utilisée pour écrire le Hamiltonien du système est $\{\phi_n = \phi(\vec{r} - \vec{R}_n)\}$. Les éléments de matrice du Hamiltonien sont donc :

$$H_{n,n} = e_n + \int \phi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_n)U(\vec{r})\phi_n(\vec{r} - \vec{R}_n)d\vec{r} \quad (1.33)$$

et

$$H_{n,m} = \int \phi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_m)U(\vec{r})\phi_n(\vec{r} - \vec{R}_n)d\vec{r} \quad (1.34)$$

Pour calculer ces éléments de Hamiltonien, il est nécessaire de connaître U , l'effet moyen des atomes sur un de leurs voisins. Or généralement ce potentiel est inconnu. Il sera donc estimé de manière empirique, c'est-à-dire ajusté pour que les calculs coïncident avec l'expérience, ou obtenu par des calculs ab-initio du type DFT (voir partie suivante). Les éléments de couplage correspondent quant à eux aux énergies de liaisons chimiques entre atomes, pour lesquelles il existe des tables également obtenues expérimentalement.

Dans les jonctions moléculaires, les électrodes sont généralement considérées métalliques. Celles-ci seront simplement décrites dans une base contenant une OA par atome. En effet dans une telle description les électrodes seront balistiques, permettant d'amener les charges à la molécule avec une transmission de 1. La base d'OA localisées sur la molécule devra elle être choisie avec d'avantage de soin puisqu'elle définit la qualité de la description des propriétés électroniques de celle-ci, propriétés centrales au problème de la transmission dans une jonction moléculaire.

Cette première méthode de description de l'état électronique du système prend donc en compte les interactions entre électrons dans H_n et dans U comme un simple effet moyen, qui n'est pas calculé mais évalué par l'expérience. La méthode suivante nous fait avancer d'un cran dans la prise en compte des interactions bi-électroniques puisqu'elle permet cette fois d'obtenir l'effet moyen de ces interactions via un calcul ab initio en théorie capable de prendre en compte exactement les effets d'échange et de corrélation entre électrons.

1.3.2 Théorie de la fonctionnelle densité

La théorie de la fonctionnelle densité (DFT) est elle aussi une théorie dans laquelle le système est vu comme contenant une particule effective soumise aux effets moyens des autres particules du système. La jonction ne contient donc qu'un électron plongé dans un potentiel effectif dépendant de la densité électronique de son

1.3 Différents modèles pour décrire la structure électronique du système

environnement.

Le Hamiltonien (2.37) se réécrit de manière condensée comme :

$$T + V_{ext} + U \quad (1.35)$$

Où T représente l'énergie cinétique des électrons, V_{ext} le potentiel ressenti dû aux noyaux, et U les interactions entre électrons.

Dans la théorie de la fonctionnelle densité, la quantité centrale est la densité de probabilité électronique du système dans son état fondamental :

$$n(\vec{r}_1) = m \int |\psi(\vec{r}_1, s_1, ..\vec{r}_m, s_m)|^2 ds_1 d\vec{r}_2 ds_2 ... d\vec{r}_m ds_m \quad (1.36)$$

où $\psi(\vec{r}_1, s_1, ..\vec{r}_m, s_m)$ est la fonction d'onde décrivant les m électrons présents dans le système (les s_i étant le spin des électrons). En effet, les théorèmes de Hohenberg et Kohn affirment que l'état fondamental du système et les potentiels ressentis par les électrons lorsque le système est dans cet état peuvent être déterminés uniquement à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

Le point de départ est l'équation de Schrödinger stationnaire pour ce système :

$$(T + V_{ext} + U)\psi(\vec{r}_1, s_1, ..\vec{r}_N, s_N) = E\psi(\vec{r}_1, s_1, ..\vec{r}_N, s_N) \quad (1.37)$$

Cette équation ne pouvant être résolue exactement pour les m électrons, elle est transformée en m équations effectives à une particule appelées équations de Kohn Sham [36] :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i + V_{eff}(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.38)$$

où chaque φ_i décrit un électron du système en la présence des autres.

Ici le potentiel effectif contient 3 éléments distincts $V_{eff} = V_{ext} + V_{int} + V_{xc}$:

1. V_{ext} est le champ extérieur ressenti par un électron en \vec{r} dû aux noyaux du système.
2. V_{int} est le potentiel électrostatique dû à l'interaction d'un électron en \vec{r} avec une densité électronique $n(\vec{r})$: $V_{int}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$.
3. V_{xc} contient tout ce qui manque pour que (1.38) soit exactement équivalente à (1.37). Ce potentiel doit rendre compte des effets d'échanges et de corrélations entre les électrons. Il est donc entre autre supposé traduire que deux

électrons ne peuvent occuper la même spin orbitale, et que ce sont des particules indiscernables. De plus si l'on sait comment calculer l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interactions, ce n'est pas le cas pour un système d'électrons en interaction. V_{xc} contient donc également une correction de l'énergie cinétique due aux interactions entre électrons.

Le principe du calcul DFT est présenté figure 1.9. La validité de cette résolution dite auto-cohérente est assurée par les théorèmes de Hohenberg et Kohn [37].

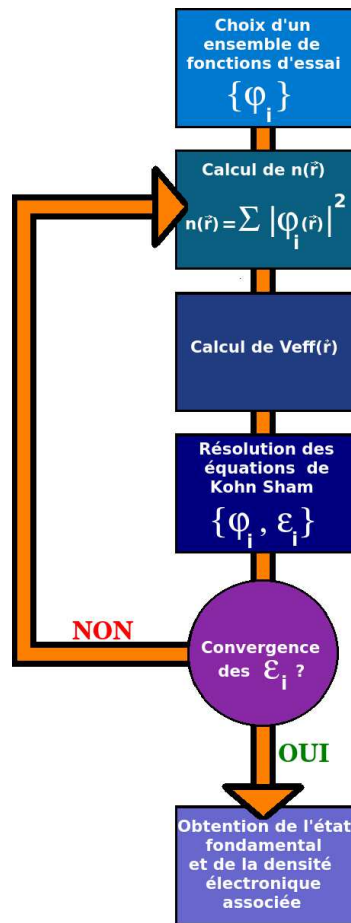


FIGURE 1.9: Résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham

Ici, la fonction d'onde du système est une pseudo fonction qui permet de représenter sa densité électronique. Cette fonction correspond à un produit de Hartree à m particules, $\psi(\vec{r}_1, s_1, ..\vec{r}_N, s_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2).. \phi_m(\vec{r}_m)$, dans lequel les électrons sont vus comme des particules indépendantes et discernables, mais dont l'aspect dépendant, indiscernable, tout comme l'orientation de spin d'une particule par rapport

1.3 Différents modèles pour décrire la structure électronique du système

aux autres ne sont pas pour autant négligés puisqu'ils sont pris en compte dans V_{eff} .

Bien évidemment si le potentiel effectif V_{eff} pouvait être déterminé exactement en fonction de la densité, la résolution serait une résolution exacte pour le système à m électrons. Toute la difficulté de la méthode repose donc sur la détermination de ce potentiel, et plus particulièrement de $V_{xc}(n(\vec{r}))$ qui est l'objet d'un très grand nombre d'études depuis des années. La détermination de ce potentiel est le noyau dur de la recherche en DFT et est en perpétuel développement.

Selon la qualité du potentiel d'échange corrélation V_{xc} (appelé ainsi traditionnellement même s'il contient aussi une partie cinétique) cette méthode est donc potentiellement la meilleure description à une particule effective d'un système à plusieurs particules. Mais le fait que l'expression exacte de ce potentiel ne soit pas connue rend ce type de calcul par nature "pas tout à fait exact".

1.3.3 Méthode de Hartree Fock

Une autre manière de traiter une jonction tunnel contenant plusieurs particules de manière auto-cohérente, mais cette fois-ci avec un traitement plus transparent des effets d'échange est de suivre la méthode de Hartree Fock (HF). Ici encore, l'idée est d'approximer l'état fondamental du système, mais cette fois-ci en considérant que cet état fondamental peut s'exprimer sous la forme d'un déterminant de Slater, c'est-à-dire une configuration de m électrons indiscernables dans m spin-orbitales. En minimisant l'énergie de cette configuration, la méthode permet de déterminer un état dit "état fondamental HF".

Le système, s'il contient m électrons, est supposé être dans un état du type :

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m) &= \frac{1}{\sqrt{m!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \dots & \chi_m(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \dots & \chi_m(\vec{r}_2) \\ \vdots & & & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_m) & \chi_2(\vec{r}_m) & \dots & \chi_m(\vec{r}_m) \end{vmatrix} \\ &= ||\chi_1\chi_2\dots\chi_m\rangle \end{aligned} \quad (1.39)$$

où les χ_i sont les spin-orbitales occupées par des électrons, considérées orthogonales entre elles dans toute cette partie.

Partant du Hamiltonien (2.37), l'énergie du système dans cet état s'écrit sous la forme :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_i \langle \chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} [\langle \chi_i(1)\chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(1)\chi_j(2) \rangle - \langle \chi_i(1)\chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(1)\chi_i(2) \rangle] \quad (1.40)$$

Où h_i représente la partie "mono-électronique" du Hamiltonien (2.37) pour l'électron i , c'est-à-dire son énergie cinétique et l'interaction avec les noyaux.

Le but est de trouver l'ensemble de spin-orbitales $\{\chi_i\}$ qui minimise cette énergie. Elle sera minimale si sa dérivée par rapport à une variation infinitésimale des spin-orbitales est nulle. Par exemple si χ_a devient $\chi_a + \varepsilon\chi_{a'}$ avec $\varepsilon \ll 1$, E doit vérifier $\frac{dE}{d\varepsilon} = 0$

Au premier ordre, cela revient en fait à chercher les spin-orbitales χ_a telles que :

$$\left(h(1) + \sum_{i \text{ occupées } \neq a} [J_i(1) - K_i(1)] \right) \chi_a = \epsilon_a \chi_a \quad (1.41)$$

où :

$$\langle \chi_a | J_i | \chi_a \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \chi_a(1)\chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(1)\chi_i(2) d\vec{r}_2 \quad (1.42)$$

$$\langle \chi_a | K_i | \chi_a \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \chi_a(1)\chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1)\chi_a(2) d\vec{r}_2 \quad (1.43)$$

$F = h + \sum_{i \text{ occupées } \neq a} [J_i - K_i]$ est appelé l'opérateur de Fock.

Ici, les $\chi_{i \neq a}$ sont les autres spin-orbitales occupées du système, ce qui signifie que chacune d'elle doit vérifier une équation du même type.

L'opérateur de Fock qu'il faut diagonaliser (i.e. trouver les χ_i et ϵ_i) dépend donc lui même des spin-orbitales occupées.

Pour résoudre ce problème, la solution est donc encore une fois du type procédure itérative auto-cohérente comme en DFT :

1. Un ensemble de spin-orbitales d'essai est choisi, $\{\chi_i\}_{i=1..2N}$ où N est la dimension de l'espace spatial dans lequel le système est décrit, le 2 provenant de la multiplicité de spin.
2. La matrice de Fock est écrite pour cette configuration d'essai (dans la base d'essai de dimension $2N$: $F_{ij} = \langle \chi_i | F | \chi_j \rangle$).
3. La matrice de Fock est diagonalisée et une nouvelle base de spin-orbitales $\{\chi'_i\}_{i=1..2N}$ est obtenue, dans laquelle $F_{ij} = \delta_{ij}\epsilon_i$. Une nouvelle configuration

1.3 Différents modèles pour décrire la structure électronique du système

est définie en remplissant les orbitales χ'_i des énergies les plus basses vers les plus élevées.

4. Une nouvelle matrice de Fock est écrite pour ce nouveau remplissage.
5. ...

La procédure s'arrête lorsque les énergies ϵ_i ont convergé, c'est-à-dire lorsque, entre deux itérations, leur variation est suffisamment faible.

Au final une base d'orbitales spatiales de dimension N est donc obtenue, ainsi qu'un remplissage de ces orbitales qui détermine l'état fondamental Hartree Fock sous la forme d'un déterminant de Slater, et des énergies associées à chacune des orbitales obtenues.

Les orbitales occupées sont les orbitales qui permettent de décrire au mieux l'état fondamental du système avec un seul déterminant, la précision de cette description dépendant de la base (qualité et dimension) choisie à la première étape de la procédure auto-cohérente. Les orbitales vides sont quant à elles à priori des orbitales bien adaptées pour décrire le système contenant un électron supplémentaire, mais il faut rester très prudent dans leur utilisation. C'est ce qui apparaît également dans l'interprétation des énergies associées. En effet, le théorème de Koopmans, qui se retrouve en développant l'expression de $\epsilon_a = \langle \chi_a | F | \chi_a \rangle$ pour χ_a une spin-orbitale occupée et de $\epsilon_r = \langle \chi_r | F | \chi_r \rangle$ pour χ_r une spin-orbitale vide (ou virtuelle), dit que ϵ_a est l'opposé de l'énergie d'ionisation nécessaire pour vider χ_a , et que ϵ_r est l'opposé de l'affinité électronique de χ_r , l'énergie nécessaire pour ajouter au système un électron dans χ_r . Cependant, cette interprétation néglige totalement les effets de relaxations inévitables lorsque un électron est ajouté ou soustrait au système. Les énergies d'ionisation et affinités électroniques sont donc surestimées en valeur absolue. En revanche un autre aspect est négligé ici : comme le montre bien le chapitre suivant, le véritable état fondamental de ce type de système n'est jamais descriptible à l'aide d'un seul déterminant, mais il en faut plusieurs. Pour cela, les effets de corrélation électronique ne sont pas pris en compte dans cette approche, ce qui a pour effet de compenser l'erreur due à la relaxation dans le théorème de Koopmans pour les énergies d'ionisation. En revanche, cela intensifie au contraire l'erreur due à la relaxation pour les ϵ_r , qui ne peuvent pas être considérées comme de bonnes estimations des affinités électroniques.

Cette méthode traite donc exactement la présence des m électrons dans le système,

sous l'hypothèse que la fonction d'onde est approchée par un unique déterminant. Par là même elle n'est intrinsèquement pas tout à fait exacte car en réalité tout système contenant plusieurs électrons en interaction entre eux est dans un état qui doit s'écrire comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants, même si l'un d'eux, le fondamental HF, est généralement très prédominant par rapport aux autres.

1.3.4 Méthode d'interaction de configurations

La méthode potentiellement la plus exacte pour traiter la jonction contenant plusieurs électrons, et par là même la plus coûteuse numériquement, est donc la méthode d'interaction de configurations (CI) dans laquelle les états propres du système sont développés sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Ici encore les orbitales utilisées dans la suite sont considérées orthogonales entre elles.

La méthode Hartree Fock présentée dans la partie précédente constitue très souvent le point d'ancrage de cette méthode. En effet, le cas idéal pour un tel calcul serait de pouvoir considérer toutes les configurations possibles des tous les électrons dans toutes les spin-orbitales présentes dans le système afin de déterminer quelles combinaisons de ces déterminants seront les états propres du système (appelés dans ce contexte états électroniques). Mais il est impossible de traiter tous les degrés de liberté des électrons de la jonction, sans compter qu'un seul atome possède dans l'absolu une infinité d'orbitales atomiques que ces électrons peuvent occuper. Cependant dans les faits seuls quelques degrés de liberté auront de l'importance dans les calculs, et il faut donc savoir déterminer lesquels.

La configuration obtenue par la méthode Hartree Fock est, grâce au principe de minimisation, l'état mono-déterminantal le plus proche de l'état électronique fondamental du système. L'état fondamental HF est donc la configuration ayant le poids le plus important dans cet état électronique. De plus les états excités dans lesquels le système a le plus de probabilité de se trouver sont des états assez proches en énergie de l'état fondamental. Ils seront donc constitués de configurations qui diffèrent peu de celle de l'état fondamental, et donc de la configuration HF. Dans les cas où la configuration HF domine de façon importante dans la décomposition de l'état fondamental, elle constitue donc la configuration de base à partir de laquelle les autres pourront être construites en modifiant l'occupation de quelques orbitales. Ainsi toutes les configurations les plus importantes pour décrire le sys-

1.3 Différents modèles pour décrire la structure électronique du système

tème sont prises en compte. Il faut noter que le fondamental HF peut dans certains cas (par exemple système en couche ouverte) ne pas être un bon point de départ pour les calculs en interaction de configurations. Dans ce cas là plusieurs configurations de référence sont généralement utilisées pour construire l'espace de travail. Ces méthodes sont nommées MR-CI pour multi-référence configuration interaction.

Plaçons-nous dans le cas où le fondamental HF est considéré comme référence pour le calcul d'interaction de configurations. Celui ci est noté $|\psi_0\rangle = ||\chi_1\chi_2\dots\chi_m\rangle$. On note $|\psi_a^r\rangle$ le déterminant dans lequel par rapport à $|\psi_0\rangle$ l'électron qui occupait $|\chi_a\rangle$ occupe à présent $|\chi_r\rangle$: $|\psi_a^r\rangle = c_r^\dagger c_a |\psi_0\rangle$ où c_i^\dagger est l'opérateur de création de la spin-orbitale χ_i , et c_i l'opérateur d'annihilation. Ce type de configuration est appelée mono-excitée car elle diffère de la référence uniquement par la spin-orbitale occupée par un électron. Selon le même principe, le déterminant $|\psi_{a,b}^{r,s}\rangle$ correspond au cas où, par rapport au fondamental HF, les deux électrons qui étaient en χ_a et χ_b occupent à présent les orbitales χ_r et χ_s . Cette configuration est dite bi-excitée. Les différentes configurations possibles pour les m électrons dans le système sont ainsi classées selon leur nombre d'excitations par rapport à la référence, ici le fondamental HF. De manière générale, le Hamiltonien d'interaction de configurations pour des orbitales $\{\chi_i\}$ orthogonales entre elles aura la forme suivante :

HF	Mono- excités	Bi-excités	Tri-excités	Quadri-excités	...
$\langle\psi_0 H \psi_0\rangle$	0	$\langle\psi_0 H \psi_{a,b}^{r,s}\rangle$	0	0	...
	$\langle\psi_a^r H \psi_b^s\rangle$	$\langle\psi_a^r H \psi_{b,c}^{s,t}\rangle$	$\langle\psi_a^r H \psi_{b,c,d}^{s,t,u}\rangle$	0	...
		$\langle\psi_{a,b}^{r,s} H \psi_{c,d}^{t,u}\rangle$	$\langle\psi_{a,b}^{r,s} H \psi_{c,d,e}^{t,u,v}\rangle$	$\langle\psi_{a,b}^{r,s} H \psi_{c,d,e,f}^{t,u,v,w}\rangle$	0...
			$\langle\psi_{a,b,c}^{r,s,t} H \psi_{d,e,f}^{u,v,w}\rangle$	$\langle\psi_{a,b,c}^{r,s,t} H \psi_{d,e,f,g}^{u,v,w,x}\rangle$...
				$\langle\psi_{a,b,c,d}^{r,s,t,u} H \psi_{e,f,g,h}^{v,w,x,y}\rangle$...

(1.44)

Le fait que le fondamental HF et les configurations mono-excités ne soient pas couplés découle directement du théorème de Brillouin, théorème valable lorsque le

déterminant de référence est celui obtenu par HF (ou par la méthode MCSCF [38]). L'absence de couplage entre des configurations ayant plus de 2 occupations de différence provient elle des règles dites de Slater qui permettent de calculer les éléments de Hamiltonien lorsque les orbitales spatiales sont orthogonales : si $|\psi\rangle$ est un déterminant quelconque (pas forcément le fondamental Hartree Fock) qui s'écrit sous la forme $||\chi_1\chi_2..\chi_m\rangle$, alors les seuls éléments de Hamiltonien non nuls sont :

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_i \langle\chi_i|h|\chi_i\rangle + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \langle\chi_i\chi_j||\chi_i\chi_j\rangle \quad (1.45)$$

$$\langle\psi|H|c_r^\dagger c_a \psi\rangle = \langle\chi_a|h|\chi_r\rangle + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \langle\chi_a\chi_i||\chi_r\chi_i\rangle \quad (1.46)$$

$$\langle\psi|H|c_s^\dagger c_r^\dagger c_b c_a \psi\rangle = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle\chi_a\chi_b||\chi_r\chi_s\rangle \quad (1.47)$$

où la notation $\langle\chi_i\chi_j||\chi_k\chi_l\rangle$ équivaut à $\langle\chi_i\chi_j|\frac{1}{r_{12}}|\chi_k\chi_l\rangle - \langle\chi_i\chi_j|\frac{1}{r_{12}}|\chi_l\chi_k\rangle$.

Pour un système donné décrit dans un espace de dimension fini, le nombre total de toutes les configurations possibles pour les m électrons est généralement bien trop grand pour utiliser directement la représentation (1.44) qui est donc dans la plupart des calculs tronqué selon un nombre donné d'excitations. Le cas idéal où (1.44) peut être utilisé directement est appelé full-CI pour indiquer que la base de déterminants n'est pas tronquée et que toutes les configurations dans la base de spin-orbitales considérée sont bien prises en compte. Les configurations les plus importantes sont à priori celles qui "ressemblent" à la configuration de référence $|\psi_0\rangle$, et dans la plupart des cas il n'est pas déraisonnable de ne considérer dans la base de déterminants, que les mono, bi et tri-excités. Dans ce cas le calcul est désigné comme SDT-CI (simple double and triple configuration interaction). Si la méthode HF est déjà très proche de la réalité, il peut être suffisant de ne considérer que les mono et bi excités, c'est un calcul SD-CI.

Cependant la taille des bases de déterminants augmente exponentiellement avec la dimension de l'espace dans lequel le système est décrit, et il arrive souvent que même dans un calcul SD-CI, la taille de la base soit trop importante pour des applications numériques. Dans ce cas il existe encore une autre manière de tronquer la base, qui consiste à rechercher les spin-orbitales de la configuration du fondamental HF qui ont une probabilité négligeable de voir leur occupation modifiée. En effet si

N est assez grand, dans un fondamental HF il est généralement possible de supposer que les électrons occupant les couches profondes, c'est-à-dire les orbitales d'énergies basses par rapport à l'énergie de Fermi, ne vont jamais quitter ces orbitales, tandis que les orbitales très hautes, d'énergies élevées par rapport à l'énergie de Fermi, ne seront jamais occupées. Ainsi, en ne considérant des changements d'occupation par rapport au fondamental que pour les orbitales intermédiaires, il est possible de considérablement réduire la taille de l'espace des configurations. L'ensemble des orbitales dont l'occupation peut changer est appelé espace actif complet (si on travaille en full-CI), noté CAS. Les deux types de troncations (par excitation ou réduction de l'espace actif) peuvent bien sûr être utilisés en même temps.

En résumé, le principal travail à faire pour réaliser des calculs d'interaction de configurations consiste à déterminer quelles sont réellement les configurations importantes pour décrire le système, dans le contexte d'un calcul donné. Cette méthode est donc la seule qui puisse être en théorie exacte, mais elle est bien sûr extrêmement limitée par le coût numérique des calculs.

1.4 Conclusion

Pour une jonction tunnel, qu'il s'agisse d'une simple barrière de potentiel ou qu'elle contienne des états électroniques, il existe de nombreuses manières de calculer l'intensité du courant tunnel la traversant ainsi que sa conductance. Toutes nécessitent l'écriture d'une matrice Hamiltonienne décrivant la jonction moléculaire, mais cela peut se faire de nombreuses manières différentes, avec divers degrés d'approximation.

Les méthodes de calcul du courant tunnel sont décrites dans la première partie de ce chapitre. Une solution est de calculer l'évolution temporelle entre un état initial appartenant à l'une des électrodes et un état final appartenant à la seconde électrode. Moyennée dans le temps avec une fonction poids elle est proportionnelle à l'intensité du courant tunnel. Cette évolution permet également d'obtenir les taux de transition entre un état d'une électrode et le continuum formé par la seconde électrode. Dans ces deux cas, le choix de l'état initial influe sur le résultat, et il est compliqué de définir la meilleure manière de modéliser l'état initial correspondant à la réalité d'un transfert de charge, surtout dans une modélisation de la jonction

où il n'est pas possible de considérer la source et le drain comme partie intégrante du système. Un autre formalisme est celui de R.Landauer, qui considère un système soumis à un flux constant d'électrons à l'entrée, et voit le courant résultant comme une réponse en transmission à ce flux incident, le flux sortant étant directement absorbé par le drain sans réflexion. Cela permet d'exprimer la conductance du système directement en fonction d'un coefficient de transmission qui quantifie la transparence de la jonction vis-à-vis d'une charge incidente. Cette théorie prend en compte la présence d'une source et d'un drain, modélisés le plus simplement possible. Une manière très utilisée actuellement de calculer ce coefficient de transmission est la méthode ESQC qui passe par le calcul de la matrice de diffusion mono-électronique de la jonction tunnel. Enfin une autre méthode très utilisée est basée sur les fonctions de Green hors équilibre, qui permettent d'inclure des effets non-élastiques extérieurs au système décrit par le Hamiltonien effectif, entre autre des interactions avec les autres électrons présents dans la jonction.

Le résultat de chacune de ces méthodes de calcul du courant tunnel, dépend fortement de la manière dont le système est décrit. L'apport principal de cette thèse étant le traitement des interactions entre électrons lors d'un processus tunnel, la seconde partie du chapitre décrit les différents niveaux de prise en compte de ces interactions. Cependant le même travail pourrait se faire sur d'autres aspects du système (interactions électrons-phonons, prise en compte de l'aspect relativiste des électrons, etc), démultipliant encore le nombre de manière de décrire un système quantique. La méthode de Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques permet de décrire simplement la présence des différents électrons et noyaux comme la perturbation moyenne d'un électron de la jonction par le reste du système. Dans la théorie de la fonctionnelle densité, la fonction d'onde de tous les électrons est vue comme le produit de Hartree de fonctions à une particule, chacune de ces particules étant soumise à un potentiel effectif dépendant de la densité électronique du système. Ce potentiel est supposé contenir l'aspect indiscernable des électrons qui n'apparaît pas dans un produit de Hartree. Cette méthode étant centrée sur la densité électronique elle convient très bien aux systèmes contenant un grand nombre d'électrons. En revanche pour traiter de manière plus précise la corrélation électronique entre quelques électrons de la jonction, il ne suffit plus de considérer les états à m électrons comme des produits de Hartree. L'étape suivante dans la prise en compte des interactions entre électrons est la théorie Hartree-Fock, où cette fois l'état fondamental est supposé avoir la forme d'un unique déterminant de Slater.

Cette méthode donne les orbitales et les énergies correspondant au déterminant le plus proche de l'état fondamental du système. Enfin la dernière méthode, la plus précise mais aussi la plus lourde numériquement est l'interaction de configurations, dans laquelle l'état d'un système à m électrons est une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Elle permet d'écrire une matrice hamiltonienne généralement de grande taille, dans la base contenant tous les déterminants qui sont jugés importants pour la description du système. La principale difficulté de cette méthode est de déterminer quelles configurations sont effectivement importantes.

Cela a été évoqué, il est reproché à la formule de Landauer de ne pas pouvoir prendre en compte d'effets inélastiques extérieurs au système traité, entre autre les interactions électron-électron. Mais dans une description en interaction de configurations, les interactions entre un électron diffusé et les autres électrons du système ne sont plus des phénomènes inélastiques car les échanges d'énergies ont lieu à l'intérieur du système. Donc l'utilisation de la théorie de Landauer, et plus précisément de la méthode ESQC, combinée à un traitement CI du système doit permettre de traiter les interactions entre électrons, et ceci de manière la plus exacte possible car dans ce cas les effets d'échange et de corrélation sont explicitement pris en compte. De plus une telle méthode doit apporter une bonne compréhension de la manière dont est transmise une charge à travers une jonction moléculaire car la matrice de diffusion offre une bonne visibilité des mécanismes de propagation.

Bibliographie

- [1] T.A. Fulton and G.J. Dolan. Observation of single-electron charging effects in small tunnel junctions. *Physical review letters*, 59(1) :109, 1987.
- [2] D.V. Averin and K.K. Likharev. Coulomb blockade of single-electron tunneling, and coherent oscillations in small tunnel junctions. *Journal of low temperature physics*, 62(3-4) :345–373, 1986.
- [3] S. Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- [4] C. Joachim and M.A. Ratner. Molecular electronics : Some views on transport junctions and beyond. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(25) :8801–8808, 2005.
- [5] J. Bylander, T. Duty, and P. Delsing. Current measurement by real-time counting of single electrons. *Nature*, 434(7031) :361–364, 2005.
- [6] M. Magoga and C. Joachim. Conductance of molecular wires connected or bonded in parallel. *Physical Review B*, 59(24) :16011, 1999.
- [7] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B*, 31(10) :6207, 1985.
- [8] M. Cahay, M. McLennan, S. Datta, and M.S. Lundstrom. Importance of space-charge effects in resonant tunneling devices. *Applied physics letters*, 50(10) :612–614, 1987.
- [9] F. Rana, S. Tiwari, and D.A. Buchanan. Self-consistent modeling of accumulation layers and tunneling currents through very thin oxides. *Applied physics letters*, 69(8) :1104–1106, 1996.
- [10] A. Nitzan and M.A. Ratner. Electron transport in molecular wire junctions. *Science*, 300(5624) :1384–1389, 2003.

-
- [11] V. Mujica, A.E. Roitberg, and M.A. Ratner. Molecular wire conductance : Electrostatic potential spatial profile. *The Journal of Chemical Physics*, 112 :6834, 2000.
- [12] H. Ness and A.J. Fisher. Nonperturbative evaluation of stm tunneling probabilities from ab initio calculations. *Physical Review B*, 56(19) :12469, 1997.
- [13] B.A. Lippmann and J. Schwinger. Variational principles for scattering processes. i. *Physical Review*, 79(3) :469, 1950.
- [14] N. Renaud, M.A. Ratner, and C. Joachim. A time-dependent approach to electronic transmission in model molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(18) :5582–5592, 2011.
- [15] M.G. Reuter, T. Hansen, T. Seideman, and M.A. Ratner. Molecular transport junctions with semiconductor electrodes : Analytical forms for one-dimensional self-energies†. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(16) :4665–4676, 2009.
- [16] N. Renaud. *Calculateurs quantiques hamiltoniens : vers une analyse symbolique des circuits quantiques*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
- [17] N. Renaud and C. Joachim. Design and stability of nor and nand logic gates constructed with three quantum states. *Physical Review A*, 78(6) :062316, 2008.
- [18] N. Renaud, M. Ito, W. Shangguan, M. Saeys, M. Hliwa, and C. Joachim. A nor–and quantum running gate molecule. *Chemical Physics Letters*, 472(1) :74–79, 2009.
- [19] W.H. Soe, C. Manzano, N. Renaud, P. de Mendoza, A. De Sarkar, F. Ample, M. Hliwa, A.M. Echavarren, N. Chandrasekhar, and C. Joachim. Manipulating molecular quantum states with classical metal atom inputs : demonstration of a single molecule nor logic gate. *ACS nano*, 5(2) :1436–1440, 2011.
- [20] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters*, 6(2) :57–59, 1961.
- [21] A.D. Gottlieb and L. Wesoloski. Bardeen’s tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy : a technical guide to the traditional interpretation. *Nanotechnology*, 17(8) :R57, 2006.
- [22] J. Tersoff and D.R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical review letters*, 50(25) :1998–2001, 1983.

BIBLIOGRAPHIE

- [23] J. Tersoff and D.R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. In *Scanning Tunneling Microscopy*, pages 59–67. Springer, 1993.
- [24] M. Vérot, S.A. Borshch, and V. Robert. Importance of a multiconfigurational description for molecular junctions. *Chemical Physics Letters*, 519 :125–129, 2012.
- [25] R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 1(3) :223–231, 1957.
- [26] R. Landauer. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. *Philosophical Magazine*, 21(172) :863–867, 1970.
- [27] G. Doyen. Tunnel current and generalized ehrenfest theorem. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 5(20) :3305, 1993.
- [28] P. Sautet and C. Joachim. Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach. *Physical Review B*, 38(17) :12238, 1988.
- [29] Y. Meir and N.S. Wingreen. Landauer formula for the current through an interacting electron region. *Physical review letters*, 68(16) :2512–2515, 1992.
- [30] J. Singleton. *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford, 2001.
- [31] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Dover Publications, 1989.
- [32] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84 :457–484, 1927.
- [33] John C Slater and George F Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6) :1498, 1954.
- [34] A Julg and Ph Francois. Structure électronique de l’hexatriène (méthode lcao améliorée). *J. chim. phys*, 57(63) :I960, 1960.
- [35] F. Bloch. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Z Phys*, 52 :555–600, 1928.
- [36] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [37] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.

- [38] Michael W Schmidt and Mark S Gordon. The construction and interpretation of mscf wavefunctions. *Annual review of physical chemistry*, 49(1) :233–266, 1998.

Chapitre 2

Matrice de diffusion et coefficient de transmission en base de déterminants

2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, plusieurs approches permettant de calculer le courant qui traverse une jonction tunnel et la conductance associée ont été présentées. La manière de modéliser la jonction, et plus particulièrement les interactions entre électrons du système a également été étudiée. C'est en effet la prise en compte de ces interactions qui va nous intéresser dans la suite.

Dans une jonction tunnel moléculaire, les électrons peuvent être considérés au niveau des électrodes métalliques comme des particules indépendantes qui se propagent sans se voir les unes les autres [1, 2]. En effet dans ces matériaux le modèle à une particule effective plongée dans un bain moyen d'électrons est parfaitement réaliste [3]. En revanche il paraît excessif de ne considérer les électrons localisés sur la molécule dans la jonction tunnel qu'à travers un effet moyen ressenti par une charge diffusée, ce qui est le cas de la plupart des calculs de conductance tunnel. En dehors même de la précision exigée par l'électronique moléculaire, la simple interprétation des images STM demande une évolution de ces méthodes de calcul. Elles sont en effet généralement interprétées comme des images des orbitales moléculaires, interprétation venant des approximations à une particule effective, mais avec l'augmentation de la précision expérimentale il est à présent clair que

certaines de ces images ne peuvent pas être expliquées dans cette approximation [4].

Donc que ce soit pour concevoir et contrôler des dispositifs électroniques à l'échelle de la molécule, ou plus fondamentalement pour comprendre les images STM des molécules qu'il est actuellement possible d'enregistrer, il faut réussir à dépasser la représentation à une particule effective dans le calcul de la conductance tunnel pour passer à une approche multi-électronique. Or la description potentiellement la plus exacte de la jonction moléculaire est la description en interaction de configurations.

C'est ce qui est fait dans ce chapitre. La première partie décrit la jonction tunnel afin de pouvoir établir un modèle multi-électronique dans lequel le calcul de conductance est possible. Ensuite la base de déterminants dans laquelle le Hamiltonien sera écrit est introduite, avant de donner la méthode de calcul de la matrice de diffusion dans cette base, méthode généralisant l'approche mono-électronique de la méthode ESQC [5]. Dans la partie suivante les problèmes d'interprétations liés au modèle sont discutés, tandis que dans la partie 2.6 les paramètres utilisés pour les applications numériques sont explicités. Enfin deux exemples très simples dans lesquels la molécule peut être traitée en full-CI sont présentés dans la partie 2.7 afin de visualiser la différence entre un traitement mono-électronique de la jonction, et un traitement multi-électronique.

2.2 Modélisation d'un transfert de charge à travers une jonction moléculaire contenant des électrons localisés.

Le but de ce chapitre est de prendre en compte les électrons réellement importants dans le transfert de charge à travers une jonction tunnel, sans pour autant traiter tous les électrons du système car le coût numérique serait alors exorbitant. La première chose à faire est de comprendre comment une charge est transférée à travers la jonction. Il sera alors possible d'identifier les électrons "spectateurs" dont l'effet sur le transfert de la charge est modélisable par un champ moyen, et ceux importants qui seront considérés comme partie intégrante du système sous certaines hypothèses.

Dans le chapitre précédent (partie 1.2.1), la transmission d'un électron ainsi que la

2.2 Modélisation d'un transfert de charge à travers une jonction moléculaire contenant des électrons localisés.

transmission d'un trou à travers une jonction moléculaire ont été décrites dans une représentation de type HF, c'est-à-dire que les électrons de la molécule étaient considérés figés dans les orbitales moléculaires du fondamental HF. Dans cette partie, tout le travail consiste à corriger cette image puisque en réalité les électrons ne sont pas figés dans une configuration donnée, mais doivent être décrits dans une base de déterminants. Pour cela les deux types de transmission évoqués précédemment, électrons et trous, seront donc considérés dans la suite.

Quel que soit le type de transmission, dans notre modèle la charge incidente n'est pas diffusée au niveau des électrodes, mais seulement au niveau de la molécule. De plus, puisque les électrodes sont considérées métalliques, l'hypothèse d'absence de diffusion, qui équivaut à dire que le transport y est balistique, est par ailleurs tout à fait raisonnable. Ce mode balistique est très bien rendu par les modèles de liaisons fortes dans lesquels les électrodes sont considérées comme des fils périodiques d'orbitales atomiques où une unique particule se propage. En revanche, que la particule incidente soit un électron ou un trou, la présence des électrons localisés sur la molécule ne sera pas négligée, et ils auront une influence sur la manière dont est transmise la particule.

Les électrodes sont donc considérées comme des conducteurs balistiques. Lorsque la particule incidente est un électron, elles sont modélisées par une chaîne linéaire périodique d'orbitales atomiques vides avec une énergie sur site e , et un couplage entre premiers voisins h . Lorsque la particule incidente est un trou, ces mêmes électrodes seront également modélisées par une chaîne linéaire périodique d'orbitales atomiques, mais pleine d'électrons, donc vide de trous. Pour assurer la correspondance entre les deux cas, l'énergie sur site est cette fois $-e$, et le couplage entre premiers voisins $-h$. Dans le cadre purement mono-électronique, le défaut est considéré comme un ensemble d'orbitales moléculaires vides, la présence d'électrons localisés sur la molécule n'étant prise en compte qu'en moyenne. Ici le but est de prendre en compte de manière la plus exacte possible la présence d'électrons sur le défaut. Le modèle utilisé est donc celui présenté figure 2.1 dans lequel la molécule est occupée par m électrons.

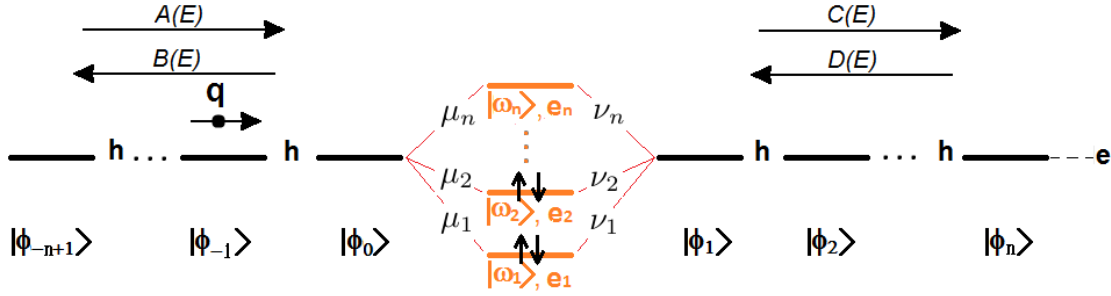


FIGURE 2.1: Modèle général pour le calcul de la matrice de diffusion en base de configurations : les électrodes ne sont occupées par aucune particule en dehors de la charge diffusée, la molécule est occupée par m électrons et la charge diffusée.

La charge diffusée peut donc être un électron, $q = e^-$, ou un trou, $q = h^+$. Elle est susceptible d'occuper les orbitales atomiques des électrodes $\{\phi_i\}_{i=-\infty..+\infty}$, ainsi que les orbitales moléculaires de la molécule $\{\omega_i\}_{i=1..n}$. Les m électrons considérés sont eux exclusivement localisés sur cette molécule, et peuvent uniquement occuper ses orbitales moléculaires $\{\omega_i\}_{i=1..n}$. Figure 2.1 les électrons localisés sur la molécule sont représentés dans une configuration particulière où les orbitales moléculaires de plus basse énergie sont occupées, mais ces m électrons ne sont pas figés dans une configuration donnée, et pourront occuper N_m configurations différentes, où ce N_m peut devenir extrêmement grand lorsqu'on considère toutes les configurations possibles. Cependant comme décrit dans la partie 1.3.4 concernant les calculs en interaction de configurations, il sera souvent nécessaire dans la pratique de restreindre ce N_m en se limitant aux états n excités ou en déterminant un CAS pour limiter le nombre d'orbitales et d'électrons à prendre en compte. La projection du moment de spin des $m + 1$ particules sur l'axe perpendiculaire à la diffusion est noté M_s et les calculs se font à M_s constant.

Lorsque la particule diffusée est loin du centre et n'interagit pas avec les autres électrons, l'hypothèse est faite que sa fonction d'onde est de type onde plane. Son coefficient selon ϕ_n est noté $Ae^{ikn} + Be^{-ikn}$ à gauche, et $Ce^{ikn} + De^{-ikn}$ à droite (voir figure 2.1). Le but est d'exprimer $|\frac{C}{A}|$ pour $D = 0$. Pour cela il faut calculer la matrice de diffusion du système, qui relie l'amplitude des ondes émergentes C et B à l'amplitude des ondes incidentes A et D . Ce calcul sera mené dans une base de configurations prenant en compte toutes les configurations importantes des $m + 1$ particules.

2.3 Bases de déterminants de Slater et Hamiltoniens effectifs

Toute la physique des calculs présentés dans la suite dépend du choix de la base de déterminants utilisée pour l'écriture du hamiltoniens effectif décrivant soit la transmission d'un électron, soit la transmission d'un trou. Dans les deux cas, il faut considérer deux types de déterminants différents : type **1** : les déterminants où la particule délocalisée se trouve sur l'une des électrodes et les m électrons localisés sont sur la molécule, et type **2** : les déterminants où toutes les particules occupent la molécule. Chacun de ces sous-ensembles a un rôle bien précis dans les résultats finaux. Les éléments de Hamiltonien entre les configurations avec $m + 1$ particules sur la molécule, donc avec la particule incidente sur la molécule, déterminent la position des résonances de $T(E)$. Les couplages entre les deux sous-ensembles de déterminants déterminent la largeur de ces résonances.

2.3.1 Pour la transmission d'électrons

Pour la transmission d'électrons, et si les électrons localisés sur les N orbitales de la molécule ont tous leurs degrés de liberté laissés libres (cas full-CI), la base utilisée contient les deux types de configurations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{type 1 : } & \left| \phi_i \sigma, \omega_{i_1} \sigma_1, \omega_{i_2} \sigma_2 \dots \omega_{i_m} \sigma_m \right\rangle, \quad i = \{-\infty..0, 1..\infty\} \quad i_1, \dots, i_m \in \{1..N\} \\ \text{type 2 : } & \left| \omega_i \sigma, \omega_{i_1} \sigma_1, \omega_{i_2} \sigma_2 \dots \omega_{i_m} \sigma_m \right\rangle, \quad i, i_1, \dots, i_m \in \{1..N\} \end{aligned}$$

où deux spin-orbitales ne peuvent pas être identiques dans un même déterminant (les σ_i désignent les spins des particules). Si cette base est de taille trop importante, il faudra la tronquer en limitant le nombre de configurations prises en compte pour les m électrons sur la molécule, selon les règles données en 1.2.4 .

De plus, dans la base ci-dessus, plusieurs configurations des m électrons sur la molécule sont prises en compte lorsque l'électron incident est sur un site donné ϕ_n des électrodes, ce qui signifie que le système contient plusieurs canaux d'entrée et de sortie, associés à chacune de ces configurations. La présence de ces différents canaux est discutée partie 2.5, car elle pose un certain nombre de problèmes. Elle peut être responsable de l'apparition de brusques sauts dans la courbe de coefficient de transmission, et dans l'idéal, tous les canaux ne devraient pas systématiquement

être pris en compte pour des problèmes de remplissage des niveaux énergétiques. Ainsi dans la plupart des applications numériques il ne sera considéré en fait qu'un canal d'entrée et de sortie, correspondant au cas où les m électrons sur la molécule sont dans leur état fondamental. Cependant, pour certaines gammes d'énergies les problèmes évoqués ci-dessus ne se posent pas, et la possibilité de pouvoir considérer plusieurs canaux dans les calculs est intéressante. Elle permet entre autre de prendre en compte des échanges d'énergie entre l'électron incident et les électrons résidents, phénomène vu dans les autres méthodes de calcul comme inélastique. Afin d'avoir une théorie la plus générale possible, le calcul de la matrice de diffusion est donc développé dans une base où toutes les configurations des m électrons sur la molécule sont prises en compte pour M_s constant, autant pour les déterminants de type **1** que pour les déterminants de type **2**, le cas à un seul canal pouvant être déduit aisément à partir de là.

Si les orbitales moléculaires de la molécule forment un ensemble orthonormé, ce n'est pas le cas des orbitales atomiques des électrodes qui ont un recouvrement non nul entre premiers voisins. La formule de Slater donnée en 1.3.4 ne peut donc pas être appliquée directement pour calculer les éléments de Hamiltonien. Ceux-ci, ainsi que les recouvrements sont donc calculés par application des règles de Löwdin [6], qui sont une généralisation des règles de Slater au cas d'une base non orthogonale, et s'expriment sous forme d'une somme sur les permutations σ de l'ensemble $\{1..m+1\}$:

$$\begin{aligned} & \left\langle |u_1 u_2 \dots u_{m+1}| \left| \sum_i h_i^{mono} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} \right| |v_{j_1} v_{j_2} \dots v_{j_{m+1}}| \right\rangle = \\ & \sum_{\sigma} \epsilon(\sigma) \left[\sum_i \langle u_i | h_i^{mono} | v_{\sigma(i)} \rangle \prod_{k \neq i} \langle u_k | v_{\sigma(k)} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{12}} | v_{\sigma(i)} v_{\sigma(j)} \rangle \prod_{k \neq i, j} \langle u_k | v_{\sigma(k)} \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\left\langle |u_1 u_2 \dots u_{m+1}| \left| |v_{j_1} v_{j_2} \dots v_{j_{m+1}}| \right. \right\rangle = \sum_{\sigma} \epsilon(\sigma) \prod_k \langle u_k | v_{\sigma(k)} \rangle \quad (2.2)$$

2.3.2 Pour la transmission de trous

Pour la transmission de trous, le choix de la base est plus compliqué puisqu'il n'est pas possible de se contenter de travailler dans une représentation contenant uniquement des trous. En effet cette représentation a un sens pour un système périodique

2.3 Bases de déterminants de Slater et Hamiltoniens effectifs

contenant dans la réalité un grand nombre d'électrons, comme le sont les électrodes. En revanche au niveau de la molécule, cela n'a plus de sens. Par exemple, considérons le cas d'une molécule modèle constituée de 2 OM et initialement occupée par 2 électrons, qu'un trou vient occuper. Il reste donc un électron, et dans une représentation en trous, 3 trous. Cela n'aurait pas de sens de considérer les interactions entre ces 3 trous sachant qu'il n'y a qu'un électron sur la molécule qui n'interagit avec aucune autre particule. La base de déterminants utilisée va donc mélanger les représentations trous et électrons, ce qui doit être fait avec précaution. La base contient comme pour les électrons deux types de déterminants :

$$\begin{aligned} \text{type 1 : } & \|\phi_i^t \sigma, \omega_{i_1} \sigma_1, \omega_{i_2} \sigma_2 \dots \omega_{i_m} \sigma_m\|, \quad i \in \{-\infty..0, 1..\infty\} \quad i_1, \dots, i_n \in \{1..N\} \\ \text{type 2 : } & \|\omega_{i_p}^t \sigma, \omega_{i_1} \sigma_1, \omega_{i_2} \sigma_2 \dots \omega_{i_m} \sigma_m\|, \quad i_1, \dots, i_n \in \{1..N\}, \quad p \in \{1, \dots, n\}, \quad \sigma = \sigma_p \end{aligned}$$

où $\phi_i^t \sigma$ et $\omega_i^t \sigma$ représentent l'absence d'un électron de spin σ dans l'orbitale correspondante. Les remarques faites dans la partie précédente sur la troncation de la base et les différents canaux associés aux différents états électroniques du sous-système à m électrons restent valables ici.

Pour les déterminants où le trou est sur la molécule, lorsque $p = k$ la spin-orbitale $\omega_{i_k} \sigma_k$ est vide. Mais le fait de considérer cela comme étant un électron + un trou permet de conserver une représentation à $m + 1$ particules.

Cependant le fait d'écrire un état à $m - 1$ électrons sur la molécule comme un état à m électrons plus un trou est captieux. En effet considérons la même molécule que précédemment (2 orbitales, 2 électrons). Un état à $m - 1 = 1$ électron s'écrit par exemple $\|\omega_1\|$.

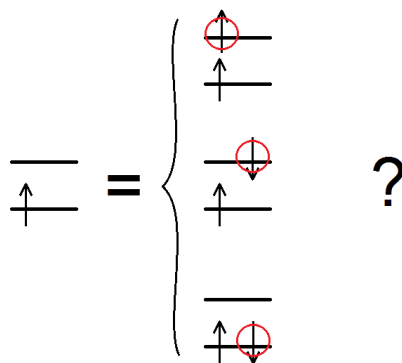


FIGURE 2.2

Mais comme présenté figure 2.2, ce même état décrit comme étant 2 électrons plus un trou est t-il $|\omega_1\bar{\omega}_1\bar{\omega}_1^t\rangle$, $|\omega_1\bar{\omega}_2\bar{\omega}_2^t\rangle$, ou $|\omega_1\omega_2\omega_2^t\rangle$? Bien évidemment peu importe que le trou soit traité comme une particule effective ou un mouvement collectif d'électrons, les éléments de Hamiltonien doivent être les mêmes.

Pour les éléments de Hamiltonien entre 2 déterminants de type **1** le problème ne se pose pas car la position du trou sur l'électrode est connu sans ambiguïté. Mais pour un déterminant de type **2**, il est nécessaire de bien construire la représentation choisie. Aussi, pour le calcul d'un élément de Hamiltonien entre deux déterminants, la représentation utilisée ne doit en aucun cas modifier le nombre de différences dans les occupations par rapport à la représentation en électrons.

Comme illustration, considérons le calcul d'un élément de Hamiltonien entre une configuration où il y a un trou en $\bar{\phi}_0$ et 2 électrons dans ω_1 et une configuration où le trou est sur la molécule et donc il n'y a plus qu'un électron en ω_1 . Du point de vue des électrons, l'électron qui était en $\bar{\omega}_1$ est passé en $\bar{\phi}_0$. Les 2 déterminants diffèrent donc par l'occupation d'un électron. Maintenant considérons les différences d'occupations entre les déterminants selon la position de la paire électron-trou :

$$\begin{aligned} &|\bar{\phi}_0^t\omega_1\bar{\omega}_1\rangle, |\bar{\omega}_1^t\omega_1\bar{\omega}_1\rangle, \text{ différence} = 1, \text{ le trou est passé de } \bar{\phi}_0 \text{ à } \bar{\omega}_1 \\ &|\bar{\phi}_0^t\omega_1\bar{\omega}_1\rangle, |\bar{\omega}_2^t\omega_1\bar{\omega}_2\rangle, \text{ différence} = 2 \\ &|\bar{\phi}_0^t\omega_1\bar{\omega}_1\rangle, |\omega_2^t\omega_1\omega_2\rangle, \text{ différence} = 2 \end{aligned}$$

Ici pour calculer le couplage entre ces deux états il faudra considérer que le déterminant avec un électron en ω_1 est donné par $|\bar{\omega}_1^t\omega_1\bar{\omega}_1\rangle$. En revanche pour calculer le couplage entre $|\bar{\phi}_0^t\omega_1\bar{\omega}_2\rangle$ et la configuration avec un seul électron en ω_1 il faudra considérer le déterminant $|\bar{\omega}_2^t\omega_1\bar{\omega}_2\rangle$. La représentation des configurations de type **2** dépend donc de l'élément de Hamiltonien calculé.

A partir du moment où cette règle est appliquée, les interactions des électrons avec le trou sur la molécule et leurs interactions avec l'électron associé s'annulent. En effet, le trou étant vu comme une absence d'électrons, l'interaction d'un électron avec ce trou est l'opposé de l'interaction qu'il y aurait entre deux électrons. Les interactions subsistantes entre deux déterminants sont alors celles qui seraient obtenues dans une représentation en électrons.

Une fois la base construite, le Hamiltonien est calculé comme précédemment en

suivant les règles de Löwdin, mais avec des signes négatifs pour les interactions impliquant des trous.

2.3.3 Forme générale du Hamiltonien

Il existe une vraie différence entre la transmission de trous et la transmission d'électrons qui apparaît clairement dans le choix de la base et dans l'écriture du Hamiltonien présentés ci-dessus. Si cela implique clairement des différences dans les paramètres utilisés, la structure de la base et du Hamiltonien pour les deux types de transmission sont rigoureusement identiques.

Notons $\{\chi_i^-\}_{i=1..N_m^-}$ l'ensemble des configurations de spin $M_s - \frac{1}{2}$ prises en compte pour les m électrons sur la molécule, et $\{\chi_i^+\}_{i=1..N_m^+}$ l'ensemble des configurations de spin $M_s + \frac{1}{2}$ prises en compte pour les m électrons sur la molécule. Le nombre total de configurations prises en compte pour les m électrons sur la molécule est donc $N_m = N_m^+ + N_m^-$, et sera le même quelle que soit la particule incidente. Selon le spin de la particule incidente, deux types de déterminants de type **1** et de spin total M_s peuvent être distingués : pour les électrons $|\phi_p \chi_i^-\rangle$ et $|\overline{\phi_p} \chi_i^+\rangle$, et pour les trous $|\overline{\phi_p^t} \chi_i^-\rangle$ et $|\phi_p^t \chi_i^+\rangle$. On note F_p l'ensemble des configurations de type **1** pour lesquelles la particule incidente occupe l'orbitale ϕ_p . Pour les électrons on a donc $F_p = \{|\phi_p \chi_i^-\rangle\}_{i=1..N_m^-} \cup \{|\overline{\phi_p} \chi_i^+\rangle\}_{i=1..N_m^+}$, et pour les trous : $F_p = \{|\overline{\phi_p^t} \chi_i^-\rangle\}_{i=1..N_m^-} \cup \{|\phi_p^t \chi_i^+\rangle\}_{i=1..N_m^+}$.

Les déterminants à $m + 1$ particules sur la molécule sont notés $\{|\alpha_i\rangle\}_{i=1..N_{m+1}}$. Si, comme c'est souvent le cas pour des systèmes à couche fermée, le nombre d'orbitales moléculaires N est égal au nombre d'électrons m , alors N_{m+1} , le nombre de ces déterminants, a la même valeur que la $m + 1^{\text{ième}}$ particule soit un électron ou un trou.

La base dans laquelle est écrit le Hamiltonien est notée :

$$\mathcal{B} = \{\dots F_{-p+1} \dots F_0, \alpha_1 \dots \alpha_{N_{m+1}}, F_1 \dots F_p \dots\} \quad (2.3)$$

On choisit l , un entier positif tel que lorsque la particule propagée occupe une orbitale ϕ_p avec $p > l$ ou $p < -l + 1$, cette particule est suffisamment loin de la molécule pour ne plus interagir avec les électrons localisés. Le Hamiltonien H peut alors s'écrire sous une forme générale :

$$\mathbf{H} = \left(\begin{array}{c|ccc|ccc}
 & \xleftrightarrow{N_m} & \xleftrightarrow{N_1} & \xleftrightarrow{N_m} & & & & \\
 \cdots & \mathbf{H}_0 & & & & & & \\
 \mathbf{H}_0 & \mathbf{E}_0 & \mathbf{H}_0 & & & & & \\
 & \mathbf{H}_0 & \left[\begin{array}{c} \mathbf{H}_D \\ \mathbf{H}_D \\ \mathbf{H}_D \end{array} \right] & & & & & \\
 & & & \mathbf{H}_0 & & & & \\
 & & & \mathbf{E}_0 & \mathbf{H}_0 & & & \\
 & & & \mathbf{H}_0 & \cdots & & & \\
 \hline
 & & & & & & \updownarrow N_m & \\
 & & & & & & \updownarrow N_1 & \\
 & & & & & & \updownarrow N_m &
 \end{array} \right) \quad (2.4)$$

La matrice de recouvrement de la base \mathcal{B} , notée \mathbf{S} , aura une forme parfaitement identique. Ici \mathbf{H}_D est le Hamiltonien projeté sur le sous espace engendré par $\{F_{-l+1} \dots F_0, \alpha_1 \dots \alpha_{N_{m+1}}, F_1 \dots F_l\}$ et contient toutes les interactions entre les $m+1$ particules du système. La matrice est de dimension $N_1 \times N_1$ où $N_1 = 2N_m(l-1) + N_{m+1}$. \mathbf{H}_0 et \mathbf{E}_0 sont des matrices de dimensions $N_m \times N_m$. \mathbf{E}_0 est le Hamiltonien du système projeté sur le sous-espace engendré par F_p pour $|p| > l$, tandis que \mathbf{H}_0 est la matrice de couplage entre les sous-espaces générés par F_p et F_{p+1} . Ces deux matrices peuvent s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{E}_0 = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_m^+ + e\mathbf{S}m^+ & \\ & \mathbf{H}_m^- + e\mathbf{S}m^- \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{H}_0 = \begin{bmatrix} s\mathbf{H}_m^+ + h\mathbf{S}m^+ & \\ & s\mathbf{H}_m^- + h\mathbf{S}m^- \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

si la particule propagée est un électron, et

$$\mathbf{E}_0 = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_m^+ - e\mathbf{S}m^+ & \\ & \mathbf{H}_m^- - e\mathbf{S}m^- \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{H}_0 = \begin{bmatrix} s\mathbf{H}_m^+ - h\mathbf{S}m^+ & \\ & s\mathbf{H}_m^- - h\mathbf{S}m^- \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

si la particule propagée est un trou.

\mathbf{H}_m^\pm est le Hamiltonien du sous-système constitué des m électrons localisés sur la molécule avec un spin total $M_s \pm \frac{1}{2}$, écrit dans la base $\{|\chi_i^\pm\rangle\}_{i=1..N-m^\pm}$. \mathbf{S}_m^\pm est la

matrice de recouvrement associée à cette base.

Ces matrices sont donc similaires pour la diffusion d'un électron et la diffusion d'un trou, et le déroulement du calcul de la matrice de diffusion sera exactement le même dans les deux cas. Par conséquent, dans la partie suivante les calculs sont développés pour la transmission d'électrons, l'autre cas étant identique aux signes près.

2.4 Calcul de la matrice de diffusion

Le but est de calculer la matrice de diffusion qui relie les amplitudes des ondes émergentes de chaque côté de la jonction aux amplitudes des ondes incidentes. Pour cela, nous allons généraliser la méthode de propagateur spatial de ESQC.

Dans un premier temps, il faut relier les amplitudes des ondes à droite de la jonction, C et D , aux amplitudes des ondes à gauche de la jonction, A et B . Pour cela, l'équation de Schrödinger stationnaire est écrite pour un état propre du système d'énergie E , ce qui va permettre de relier les coefficients de cet état propre loin à droite de la molécule à ses coefficients loin à gauche.

Projetée sur le sous-espace engendré par la base \mathcal{B} , l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit :

$$(H - E_T S)|\Psi\rangle = 0 \quad (2.9)$$

Ici, E_T est l'énergie *totale* du système, soit la somme de l'énergie de l'électron incident et de l'énergie du sous-système central à m électrons.

$|\Psi\rangle$ peut être développé dans la base \mathcal{B} avec les notations introduites précédemment :

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_{p=-\infty}^0 \left(\sum_{i=1}^{N_m^-} D_{pi}^- |\phi_p \chi_i^- \rangle + \sum_{i=1}^{N_m^+} D_{pi}^+ |\overline{\phi_p} \chi_i^+ \rangle \right) + \sum_{i=1}^{N_{m+1}} a_i |\alpha_i \rangle \\ &+ \sum_{p=1}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^{N_m^-} D_{pi}^- |\phi_p \chi_i^- \rangle + D_{pi}^+ \sum_{i=1}^{N_m^+} |\overline{\phi_p} \chi_i^+ \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dans cette décomposition, les coefficients de l'état propre selon les N_m déterminants

de l'ensemble F_p pour un p donné, peuvent se réécrire sous une forme vectorielle :

$$\vec{D}_p = \begin{bmatrix} D_{p1}^+ \\ \vdots \\ D_{pN_m}^+ \\ D_{p1}^- \\ \vdots \\ D_{pN_m}^- \end{bmatrix}$$

La technique de propagateur spatial pour résoudre (2.9) consiste alors à relier le vecteur \vec{D}_p au vecteur \vec{D}_{-p} pour $p > l$ par une matrice de transfert. On note \vec{A} le vecteur des coordonnées de $|\Psi\rangle$ sur l'ensemble $\{F_{-l+2} \dots F_0 \ \alpha_1 \dots \alpha_{N_{m+1}} F_1 \dots F_{l-1}\}$ et de dimension $N_1 = 2N_m(l-1) + N_{m+1}$.

$$\vec{A} = \begin{bmatrix} \vec{D}_{-l+2} \\ \vdots \\ \vec{D}_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_{N_{m+1}} \\ \vec{D}_1 \\ \vdots \\ \vec{D}_{l-1} \end{bmatrix}$$

Avec cette représentation vectorielle des coordonnées de $|\Psi\rangle$ l'équation 2.9 peut à présent s'écrire sous une forme bloc matricielle :

Si X est la matrice d'états propres de $\begin{bmatrix} H_m^+ & 0 \\ 0 & H_m^- \end{bmatrix}$ et Y la matrice diagonale correspondante dont les éléments diagonaux sont notés Y_i , il vient les relations suivantes :

$$X^\dagger \begin{bmatrix} H_m^+ & 0 \\ 0 & H_m^- \end{bmatrix} X = Y, \quad X^\dagger \begin{bmatrix} S_m^+ & 0 \\ 0 & S_m^- \end{bmatrix} X = I_{N_m} \quad (2.18)$$

$$E_0 X = \begin{bmatrix} S_m^+ & 0 \\ 0 & S_m^- \end{bmatrix} X Y_E, \quad Y_E = (Y + e - E) \quad (2.19)$$

$$H_0 X = \begin{bmatrix} S_m^+ & 0 \\ 0 & S_m^- \end{bmatrix} X Y_H, \quad Y_H = (h + s(Y - E)) \quad (2.20)$$

et (2.17) est donc équivalent à :

$$\begin{bmatrix} \vec{D}_p \\ \vec{D}_{p-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -Y_H^{-1} Y_E & -I_{N_m} \\ I_{N_m} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \vec{D}_{p-1} \\ \vec{D}_{p-2} \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

La matrice diagonale K est définie par ses éléments diagonaux K_i :

$$\forall i \in [1, N_m], \quad 2 \cos(K_i) = [-Y_H^{-1} Y_E]_{i,i} = \frac{E_T - Y_i - e}{h - s(E_T - Y_i)} \quad (2.22)$$

L'expression de cette matrice, dite matrice de vecteurs d'onde, fait clairement apparaître le fait que notre système contient plusieurs canaux d'entrée et de sortie, chacun étant associé à un des états propres X_i du sous-système à m électrons. Si, lorsque l'électron est à $-\infty$ la molécule est dans son état fondamental, l'électron diffusé est dans le canal d'entrée associé à l'état fondamental. Si la molécule est dans son premier état excité, l'électron diffusé est dans un autre canal d'entrée cette fois associé à l'état premier excité. Il y a donc N_m canaux d'entrée, ainsi que sur le même principe N_m canaux de sortie.

Cette matrice de vecteurs d'onde permet à présent de définir $U(p, p-1)$ le propagateur spatial pour la partie périodique du système, i.e la partie des électrodes où l'électron diffusé n'interagit pas avec les m électrons de la molécule :

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \vec{D}_p \\ \vec{D}_{p-1} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} \underbrace{\begin{bmatrix} e^{iKp} & e^{-iKp} \\ e^{iK(p-1)} & e^{-iK(p-1)} \end{bmatrix}}_{U(p, p-1)} \underbrace{\begin{bmatrix} e^{iK(p-1)} & e^{-iK(p-1)} \\ e^{iK(p-2)} & e^{-iK(p-2)} \end{bmatrix}^{-1}}_{U(p-1, p-2)^{-1}} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \vec{D}_{p-1} \\ \vec{D}_{p-2} \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} U(p, p-1) U(p-1, p-2)^{-1} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \vec{D}_{p-1} \\ \vec{D}_{p-2} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

par itérations :

$$\begin{bmatrix} \vec{D}_p \\ \vec{D}_{p-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} U(p, p-1) U(l+1, l)^{-1} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \vec{D}_{l+1} \\ \vec{D}_l \end{bmatrix} \tag{2.24}$$

sur le même principe la fonction d'onde est propagée du site $l+1$ au site $-l+1$:

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \vec{D}_{l+1} \\ \vec{D}_l \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -\tilde{H}_0^{-1} (\tilde{E}_0 - \tilde{H}_+^\dagger H_D^{-1} \tilde{H}_+) \tilde{H}_0^{-1} (\tilde{H}_+^\dagger H_D^{-1} \tilde{H}_-) \\ I_{N_m} & 0 \end{bmatrix} \\
 &\times \begin{bmatrix} (\tilde{H}_-^\dagger H_D^{-1} \tilde{H}_+)^{-1} (\tilde{E}_0 - \tilde{H}_-^\dagger H_D^{-1} \tilde{H}_-) (\tilde{H}_-^\dagger H_D^{-1} \tilde{H}_+)^{-1} \tilde{H}_0 \\ I_{N_m} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{D}_{-l+1} \\ \vec{D}_{-l} \end{bmatrix} \\
 &= M \times \begin{bmatrix} \vec{D}_{-l+1} \\ \vec{D}_{-l} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Et finalement :

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \vec{D}_p \\ \vec{D}_{p-1} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} U(p, p-1) U(l+1, l)^{-1} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix}^{-1} M \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} \\
 &U(-l+1, -l) U(-p+1, -p)^{-1} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \vec{D}_{-p+1} \\ \vec{D}_{-p} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Lorsque $|p| \gg 1$ l'électron diffusé n'interagissant pas avec les autres, celui-ci a le comportement qu'il aurait seul sur une partie périodique de la chaîne, c'est-à-dire que sa fonction d'onde a la forme d'une onde plane. L'état des m électrons localisés

sur la molécule en l'absence de l'électron diffusé sera quant à lui décrit dans la base propre du sous-système à m électrons, $\{\mathbf{X}_i\}_{i=1..N_m}$. Le vecteur des coordonnées de cet état dans la base propre est noté \vec{d}^- lorsque l'électron diffusé est loin à gauche, et \vec{d}^+ lorsque l'électron diffusé est loin à droite.

Il est donc possible d'expliciter l'expression des coordonnées de $|\Psi\rangle$ selon F_p lorsque p est suffisamment grand en valeur absolue :

$$p \rightarrow +\infty, \quad \vec{D}_p = \sum_{i=1:N_m} C_p(E, i) d_i^+ \vec{X}_i, \quad (2.27)$$

$$\vec{D}_{-p} = \sum_{i=1:N_m} C_{-p}(E, i) d_i^- \vec{X}_i, \quad (2.28)$$

$$\text{avec } \vec{X}_i = \begin{bmatrix} X_{1i} \\ X_{2i} \\ \vdots \\ X_{N_m i} \end{bmatrix}$$

et $C_p(E, i)$ l'amplitude de l'onde plane le long de la chaîne périodique formée par les électrodes pour un électron dans le canal i . Ici E est l'énergie de l'électron délocalisé loin du défaut : $E = E(i) = E_T - Y_i$.

Les C_p étant des amplitudes de fonction d'onde du type onde plane, ces coefficients peuvent s'écrire à leur tour sous la forme d'une onde plane incidente et d'une onde plane émergente :

$$p \rightarrow +\infty \quad C_{-p}(E, i) = A(E, i) e^{iK_i(-p)} + B(E, i) e^{-iK_i(-p)} \quad (2.29)$$

$$C_p(E, i) = C(E, i) e^{iK_i p} + D(E, i) e^{-iK_i p} \quad (2.30)$$

où K_i vérifie $2 \cos(K_i) = \frac{E-e}{h-Es} = \frac{E_T - Y_i - e}{h - (E_T - Y_i)s}$. C'est le vecteur d'onde de l'onde plane se propageant le long du canal i qui a déjà été défini ci-dessus.

En multipliant à gauche (2.26) par $\begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix}^{-1}$ et en substituant dans l'expression les

\vec{D}_p par (2.27) et (2.28), il vient :

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} C_p(E, 1)d_1^+ \\ \vdots \\ C_p(E, N_m)d_{N_m}^+ \\ C_{p-1}(E, 1)d_1^+ \\ \vdots \\ C_{p-1}(E, N_m)d_{N_m}^+ \end{bmatrix} &= U(p, p-1)U(l+1, l)^{-1} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix}^{-1} M \\
 &\times \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} U(-l+1, -l)U(-p+1, -p)^{-1} \begin{bmatrix} C_{-p+1}(E, 1)d_1^- \\ \vdots \\ C_{-p+1}(E, N_m)d_{N_m}^- \\ C_{-p}(E, 1)d_1^- \\ \vdots \\ C_{-p}(E, N_m)d_{N_m}^- \end{bmatrix} \\
 &\tag{2.31}
 \end{aligned}$$

Les équations(2.29) et (2.30) permettent alors de faire apparaître les amplitudes des ondes incidentes et émergentes de chaque côté de la jonction :

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} C(E, 1)d_1^+ \\ \vdots \\ C(E, N_m)d_{N_m}^+ \\ D(E, 1)d_1^+ \\ \vdots \\ D(E, N_m)d_{N_m}^+ \end{bmatrix} &= U(l+1, l)^{-1} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix}^{-1} \mathcal{M} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} U(-l+1, -l) \begin{bmatrix} A(E, 1)d_1^- \\ \vdots \\ A(E, N_m)d_{N_m}^- \\ B(E, 1)d_1^- \\ \vdots \\ B(E, N_m)d_{N_m}^- \end{bmatrix} \\
 &\tag{2.32}
 \end{aligned}$$

La matrice obtenue ici relie donc l'amplitude des ondes incidente et émergente à droite à l'amplitude des ondes incidente et émergente à gauche de la molécule. Il s'agit d'une matrice de transmission :

$$\mathbf{t}(E) = U(l+1, l)^{-1} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix}^{-1} \mathcal{M} \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} U(-l+1, -l) \tag{2.33}$$

La matrice de diffusion relie l'amplitude des ondes émergentes C et B à l'amplitude des ondes incidentes A et D . En écrivant la matrice de transmission sous la forme : $\mathbf{t}(E) = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix}$, où les T_{ij} sont des matrices de dimensions $N_m \times N_m$, la matrice

de diffusion s'exprime :

$$\mathbf{s}(E) = \begin{bmatrix} T_{11} - T_{12}T_{22}^{-1}T_{21} & T_{12}T_{22}^{-1} \\ -T_{22}^{-1}T_{21} & T_{22}^{-1} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

Les éléments de la sous-matrice $T_{11} - T_{12}T_{22}^{-1}T_{21}$ pris en norme au carré sont les coefficients de transmission entre les canaux d'entrée et de sortie pris en compte dans le calcul, leur signification est discutée dans la partie suivante.

2.5 Interprétation des éléments de la matrice $\mathbf{s}(E)$

Il a été établi lors du calcul de la matrice de diffusion que le système multi-électronique étudié contient plusieurs canaux d'entrée et de sortie, chacun étant associé à un état propre de la molécule lorsque la particule délocalisée est à $-\infty$ (canal d'entrée) ou $+\infty$ (canal de sortie). Le calcul a été réalisé dans le cas où le système contient N_m canaux de chaque côté de la jonction, de manière à avoir une théorie générale puisque valable pour N_m quelconque. Si $N_m > 1$ la sous-matrice $T_{11} - T_{12}T_{22}^{-1}T_{21}$ de dimension $N_m \times N_m$ contient plusieurs coefficients de transmission, dont l'interprétation doit être discutée.

Les canaux de conduction étant tous différents, il faut d'abord se demander si, à une énergie donnée, ils sont toujours tous propagatifs.

La réponse est bien sûr non, certains ne le seront pas si le vecteur d'onde qui leur est associé K_i possède une partie imaginaire non nulle [7] :

Si la particule incidente arrive sur la jonction par le canal fondamental, l'énergie totale du système est donnée par $E + Y_0$, où E est l'énergie de la particule délocalisée à $-\infty$, et Y_0 est l'énergie de l'état fondamental de la molécule occupée par les m électrons. Le vecteur d'onde du canal i est alors donné par $2\cos(K_i) = \frac{E+Y_0-Y_i}{h-s(E+Y_0-Y_i)}$. Cela signifie que si un électron ressort par le canal i son énergie sera $E' = E + Y_0 - Y_i \neq E$. L'électron cède donc de l'énergie aux électrons localisés sur la molécule, cependant l'énergie totale du système est la même, $E+Y_0 = E'+Y_i$, cet échange est donc élastique dans l'espace des états considéré. Si cette énergie E' n'est pas dans la bande de conduction des électrodes $[\frac{-2h+e}{1-2s}, \frac{2h+e}{1+2s}]$, le canal i n'est pas propagatif.

2.5 Interprétation des éléments de la matrice $\mathbf{s}(E)$

Il est possible d'exprimer la matrice de diffusion sous la forme :

$$\begin{bmatrix} C(E, 1)d_1^+ \\ \vdots \\ C(E, N_m)d_{N_m}^+ \\ B(E, 1)d_1^- \\ \vdots \\ B(E, N_m)d_{N_m}^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-iKl} M_{11} e^{iKl} & e^{-iKl} M_{12} e^{-iKl} \\ e^{iKl} M_{21} e^{iKl} & e^{iKl} M_{22} e^{-iKl} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A(E, 1)d_1^- \\ \vdots \\ A(E, N_m)d_{N_m}^- \\ D(E, 1)d_1^+ \\ \vdots \\ D(E, N_m)d_{N_m}^+ \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Si une particule incidente arrive à gauche par le canal 1 associé à l'état fondamental du sous système à m électrons, et sort à droite dans le canal i ($D=0$) : $\frac{C}{A} = e^{-iK_i l} (M_{11})_{i1} e^{iK_1 l}$.

Dans le canal 1, la particule délocalisée a une énergie E appartenant à la bande de conduction des électrodes : $|e^{iK_1}| = 1$. Mais un problème se pose si $|e^{-iK_i}| > 1$. Dans ce cas, le canal i ne peut pas être considéré comme un canal ouvert du système, et la base sera tronquée de ses déterminants de type **1** dans lesquels le sous-système à m électrons occupe l'état propre \vec{X}_i . Ici il n'est pas possible de prendre en compte les canaux évanescents de manière effective comme c'est le cas dans ESQC [7] car cela créerait une discontinuité dans la jonction. En effet il faudrait prendre en compte ces canaux dans la base qui décrit la partie des électrodes où la particule incidente interagit avec les électrons localisés (sites ϕ_p avec $p \leq l$), et seulement de manière effective pour les sites ϕ_p où $p > l$.

Mais les canaux, même propagatifs, ne sont pas pour autant toujours accessibles à la particule délocalisée, car il faut également prendre en compte le remplissage électronique des électrodes. Ce remplissage n'intervient normalement pas dans le calcul du coefficient de transmission mais seulement dans le calcul du courant. Cependant ici, les différents canaux n'étant pas indépendants entre eux, le coefficient de transmission pour un seul canal dépend de l'ouverture ou non des autres canaux, et donc de la statistique d'occupation des électrodes. Dans la suite, la solution qui a été choisie est par conséquent de ne considérer que le canal associé à l'état fondamental comme ouvert dans les calculs. Cela revient à considérer les canaux indépendants entre eux. Ce choix est justifié par les deux exemples suivants (parties 2.7.2 et 2.7.3), les seuls cas qui soient également traités dans un modèle où tous les canaux

propagatifs sont considérés ouverts. En effet il apparaît que lorsqu'il y a plusieurs canaux les maxima atteints aux résonances sont bien inférieurs à l'unité, et que des irrégularités apparaissent là où les canaux s'ouvrent et se ferment. Cependant, dans le cas où seul le canal fondamental est ouvert, les mêmes résonances sont présentes, elles sont dues aux mêmes états électroniques de la molécule occupée par la charge incidente, et en dehors des maxima aux résonances et des irrégularités, les courbes sont identiques. Les caractéristiques qui nous intéressent se retrouvent donc dans la courbe calculée pour le système à un seul canal, et y sont par ailleurs bien plus lisibles.

En revanche, la technique de calcul développée associée à un calcul de courant prenant en compte la statistique de remplissage des niveaux électroniques doit permettre d'obtenir une valeur du courant tunnel qui prend en compte la présence de plusieurs canaux associés aux différents états de la molécule. Cela implique entre autre la possibilité de traiter les échanges d'énergie entre particule incidente et électrons localisés.

2.6 Paramètres utilisés dans les applications

La théorie développée ci-dessus est illustrée par des applications numériques dans la suite de cette thèse. Des applications numériques quantitatives sur des systèmes réels demanderaient d'implémenter la technique de calcul précédente avec des bases étendues de Gaussiennes pour décrire les orbitales atomiques et moléculaires et ainsi pouvoir calculer les interactions coulombiennes et d'échange pour des électrons occupant ces orbitales. Il faudrait également des paramètres permettant de décrire le couplage mono-électronique entre les électrodes et les orbitales moléculaires de la molécule. Cependant, le temps imparti à la réalisation d'une thèse étant limité, il n'a pas été jugé prioritaire de se concentrer sur ce type d'applications quantitatives, mais plutôt sur des cas modèles qui permettent une compréhension qualitative d'un certain nombre de phénomènes liés au transfert de charges. Ainsi dans les chapitres suivant des applications numériques modèles sont présentées, qui permettent d'ores et déjà d'expliquer des phénomènes observés expérimentalement. Mais il serait également intéressant de programmer cette méthode de calcul afin de pouvoir prévoir quantitativement les coefficients de transmission, par exemple dans les calculs d'images STM, et non plus seulement de les comprendre.

2.6 Paramètres utilisés dans les applications

Dans toutes les utilisations de la méthode CI-ESQC présentées dans la suite, il y a deux types d'éléments qui apparaissent dans l'écriture du Hamiltonien et de la matrice de recouvrement : ceux qui sont simplement choisis comme étant "raisonnables" pour le modèle : les couplages et énergies mono-électroniques, et ceux qui peuvent se calculer directement à partir des fonctions spatiales choisies pour décrire les orbitales atomiques : les intégrales de recouvrement et les interactions bi-électroniques.

Chaque orbitale atomique des électrodes est décrite le plus simplement possible à l'aide d'une Gaussienne 1s. Chacune étant identique, elles ont toutes le même exposant α , et l'orbitale spatiale centrée en \vec{R}_A est la fonction normalisée : $\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_A|^2}$. La molécule modèle est systématiquement construite grâce à des orbitales localisées car elles facilitent le calcul des interactions électroniques. Pour la molécule aussi ce sont des fonctions 1s du type $\left(\frac{2\alpha_i}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_i|\vec{r}-\vec{R}_i|^2}$ qui sont utilisées, mais avec des exposants différents.

Une fonction Gaussienne 1s est assez différente d'une véritable orbitale atomique, même 1s. Cependant, le grand intérêt d'utiliser ce type de fonction est d'avoir une expression extrêmement simple des intégrales à 4 centres. Sachant que dans tous les cas le but n'est pas d'obtenir des résultats quantitatifs mais seulement une compréhension qualitative, l'existence de cette expression analytique fait de ces fonctions les candidates idéales pour décrire nos systèmes. Pour des Gaussiennes 1s d'exposants α_i, α_j et α_k, α_l , centrées en \vec{R}_i, \vec{R}_j , et \vec{R}_k, \vec{R}_l , et avec un écrantage des interactions en $e^{-\frac{r}{\lambda}}$, on rappelle les résultats suivants [8] :

$$p = \alpha_i + \alpha_k \quad q = \alpha_j + \alpha_l$$
$$R_p = \frac{\alpha_i d_i + \alpha_k d_k}{p} \quad R_q = \frac{\alpha_j d_j + \alpha_l d_l}{q}$$

si $R_p \neq R_q$:

$$\langle \phi_i^{1s} \phi_j^{1s} | \frac{e^{-\frac{r_{12}}{\lambda}}}{r_{12}} | \phi_k^{1s} \phi_l^{1s} \rangle = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\alpha_i}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{2\alpha_j}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{2\alpha_k}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{2\alpha_l}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\alpha_i\alpha_k}{p}(d_i-d_k)^2 - \frac{\alpha_j\alpha_l}{q}(d_j-d_l)^2} \left(\frac{\pi^2}{pq}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{|R_p-R_q|} \times \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{p+q}{4pq}k^2} \sin\left(\frac{k}{|R_p-R_q|}\right) \frac{k}{k^2+\lambda^2} dk$$

si $R_p = R_q$:

$$\langle \phi_i^{1s} \phi_j^{1s} | \frac{e^{-\frac{r_{12}}{\lambda}}}{r_{12}} | \phi_k^{1s} \phi_l^{1s} \rangle = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\alpha_i}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{2\alpha_j}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{2\alpha_k}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{2\alpha_l}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\alpha_i\alpha_k}{p}(d_i-d_k)^2 - \frac{\alpha_j\alpha_l}{q}(d_j-d_l)^2} \left(\frac{\pi^2}{pq}\right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{p+q}{4pq}k^2} \frac{k^2}{k^2+\lambda^2} dk \quad (2.36)$$

Le tableau suivant résume les paramètres dont dépendent les différents éléments du Hamiltonien et de la matrice de recouvrement. Les paramètres mono-électroniques sont représentés figure 2.1

		Paramètres
$\langle \phi_i \phi_j \rangle, \langle \phi_i \omega_j \rangle, \langle \omega_i \omega_j \rangle$	intégrales de recouvrement	\vec{R}_i, α_i
$\langle \phi_i h_{mono} \phi_j \rangle, \langle \phi_i h_{mono} \omega_j \rangle$ $\langle \omega_i h_{mono} \omega_j \rangle$	éléments de Hamiltonien mono-électroniques	h, e, μ_i, ν_i, e_i
$\langle \phi_i \omega_j \frac{1}{r_{12}} \phi_k d_l \rangle, \langle \phi_i \omega_j \frac{1}{r_{12}} \omega_l \phi_k \rangle$ $\langle \omega_i \omega_j \frac{1}{r_{12}} \omega_k \omega_l \rangle$	Intégrales de Coulomb et d'échange	$\vec{R}_i, \alpha_i, \lambda$

2.7 Effets du traitement multi-électronique sur des systèmes simples

2.7.1 Peut on comparer un modèle mono-électronique et un modèle multi-électronique dans un calcul de diffusion ?

Une première étape lorsqu'une méthode de calcul donnée est généralisée est de comprendre quels effets apporte cette évolution. Il faut donc si possible comparer les résultats obtenus avec la méthode CI-ESQC, aux résultats obtenus avec la méthode ESQC mono-électronique sur un même système afin de vérifier la cohérence de la méthode et de mieux comprendre ses implications.

Mais est-il vraiment possible de comparer des calculs menés sur un modèle mono-électronique et sur un modèle multi-électronique ?

En effet, reprenons l'expression exacte du Hamiltonien d'un système de noyaux et d'électrons dans l'approximation de Born Oppenheimer [9] (voir formule (1.30)), pour des noyaux fixes :

$$H(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.37)$$

Si le système décrivant la jonction moléculaire est entièrement décrit dans l'approximation mono-électronique, les paramètres du Hamiltonien qui décrit un électron contiennent donc, en dehors de l'énergie cinétique de cet électron, les interactions suivantes :

1. Interactions de l'électron avec tous les noyaux du système.
2. Interaction moyenne de l'électron avec les électrons des électrodes.
3. Interaction moyenne de l'électron avec les électrons de la molécule.

Si on considère à présent le système décrit selon notre modèle multi-électronique où les électrons localisés sur la molécule sont pris en compte, les éléments de Hamiltonien s'obtiennent selon les règles de Löwdin qui sont rappelées :

$$\begin{aligned} \langle |u_1 u_2 \dots u_{m+1}| | H | |v_{j_1} v_{j_2} \dots v_{j_{m+1}}| \rangle = & \sum_{\sigma} \epsilon(\sigma) \left[\sum_i \langle u_i | h^{mono} | v_{\sigma(i)} \rangle \prod_{k \neq i} \langle u_k | v_{\sigma(k)} \rangle \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{12}} | v_{\sigma(i)} v_{\sigma(j)} \rangle \prod_{k \neq i,j} \langle u_k | v_{\sigma(k)} \rangle \right] \quad (2.38) \end{aligned}$$

Ici, le Hamiltonien mono-électronique h^{mono} contient donc les interactions suivantes (en plus de l'énergie cinétique de l'électron) :

1. Interactions de l'électron avec tous les noyaux du système.
2. Interaction moyenne de l'électron avec les électrons des électrodes.

Pour que les calculs mono-électroniques et multi-électroniques se fassent sur le même système, il faut donc que h^{mono} soit égal au Hamiltonien purement mono-électronique, auquel ont été retirées les interactions moyennes avec les électrons localisés sur la molécule.

Le problème qui se pose pour comparer un calcul mono-électronique et un calcul multi-électronique est donc qu'il est difficile de calculer la moyenne des interactions d'un électron avec les électrons de la molécule.

La solution qui a été utilisée pour tout de même avoir une idée de l'apport du multi-configurationnel par rapport au mono-électronique est donc une solution inexacte du point de vue mathématique, mais qui a une réalité physique : si dans la description mono-électronique les orbitales moléculaires de la molécule sont $\{\omega_i\}_{i=1..N}$, alors h_i^{mono} doit être tel que les orbitales moléculaires obtenues par Hartree Fock sur la molécule contenant m électrons soient ces mêmes ω_i . Ainsi il est assuré que le modèle mono-électronique correspond à la troncation HF du modèle multi-électronique.

2.7.2 Application à un système à 2 OM

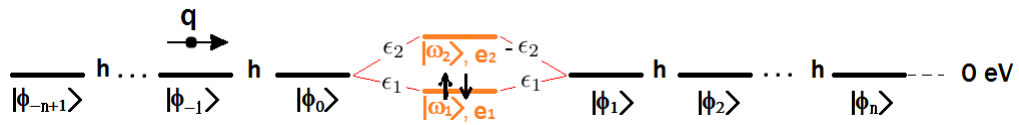


FIGURE 2.3: Jonction tunnel contenant une molécule modélisée par deux orbitales moléculaires contenant deux électrons. Ils sont représentés ici dans l'état fondamental HF de la molécule.

La méthode CI-ESQC est appliquée sur le système à couche fermé le plus simple à traiter contenant des électrons localisés : une molécule modélisée par deux orbitales moléculaires, une HOMO et une LUMO, occupées par deux électrons. Ce système est représenté figure 2.3. Si ce sont les orbitales moléculaires ω_i qui sont représentées ici, la molécule a été initialement construite en considérant deux gaussiennes 1s en série entre les deux électrodes de manière à avoir un seul chemin spatial entre les électrodes et ainsi éviter des phénomènes d'interférences (auquel nous nous intéresserons dans le chapitre suivant). Les calculs se font dans le sous espace $M_s = \frac{1}{2}$. Hormis figure 2.8 où les électrons de la molécule sont figés dans l'état fondamental HF, les 2 déterminants de type **2** à $m + 1$ particules sur la molécule sont pris en compte pour chaque type de transmission (électrons et trous). Lorsque la particule incidente est sur les électrodes soit nous considérerons les 5 configurations des 2

électrons sur la molécule (cas multi-canaux), soit seul leur état fondamental (cas 1 canal).

Sans interaction entre les électrons

Dans un premier temps, intéressons nous au coefficient de transmission obtenu lorsque les particules présentes dans le système n'interagissent pas entre elles. L'absence d'interactions assure que c'est bien le même système qui est traité en mono-électronique et en multi-électronique, avec des paramètres mono-électroniques identiques entre les deux types de calcul. La figure 2.4 donne les différents coefficients de transmission pour le canal fondamental lorsque tous les autres canaux sont ouverts.

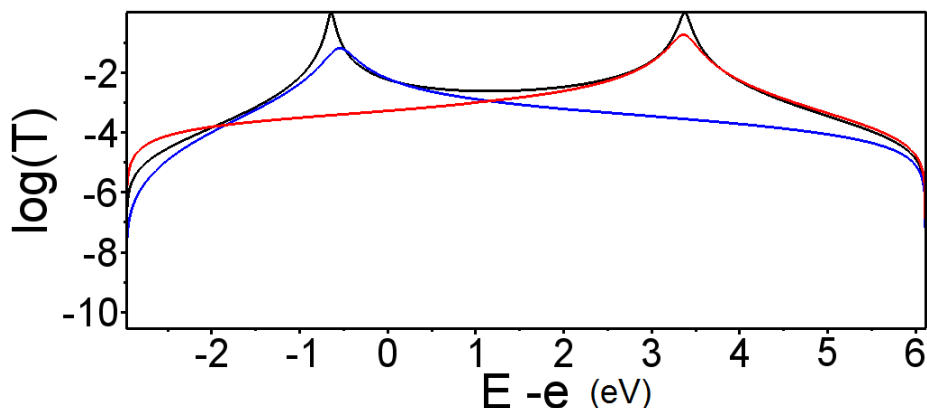


FIGURE 2.4: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système représenté figure 2.3 sans interaction entre les particules, et pour le canal fondamental lorsque tous les canaux sont ouverts. En noir, le coefficient mono-électronique, en bleu, le coefficient multi-électronique pour la transmission de trous, et en rouge, le coefficient multi-électronique pour la transmission d'électrons.

Si le cas mono-électronique présente deux résonances, chacun des coefficients de transmission multi-électronique n'en présente qu'une. Ceci est parfaitement normal, puisque, sans interaction l'état fondamental de ce système multi-électronique est l'état fondamental HF : $|\omega_1 \bar{\omega}_1\rangle$. Donc lorsqu'un électron est dans le canal associé à l'état fondamental, l'orbitale HOMO de la molécule est doublement occupée, et l'électron incident ne peut pas l'occuper à cause du principe d'exclusion de Pauli. Cela se traduit dans la courbe de transmission par une absence de résonance à l'énergie de la HOMO. La même explication s'applique aux trous, puisque dans l'état fondamental de la molécule l'orbitale LUMO est vide, un trou incident ne peut en

aucun cas l'occuper, et la courbe de transmission correspondante ne montre pas de résonance à l'énergie de la LUMO.

Une autre différence entre les deux types de calculs est que dans le cas multi-électronique, le coefficient de transmission n'atteint jamais l'unité, même aux résonances. Ceci est dû à la présence de plusieurs canaux à l'entrée et à la sortie de la jonction. En effet, même si l'onde plane incidente est uniquement portée par le canal associé à l'état fondamental, ce canal est toujours couplé aux autres par l'intermédiaire de la molécule, et une partie de l'onde émerge par ces autres canaux. Sur la figure 2.5 le coefficient de transmission si l'amplitude de sortie est la somme des amplitudes sortantes pour tous les canaux à droite de la molécule est cette fois tracé.

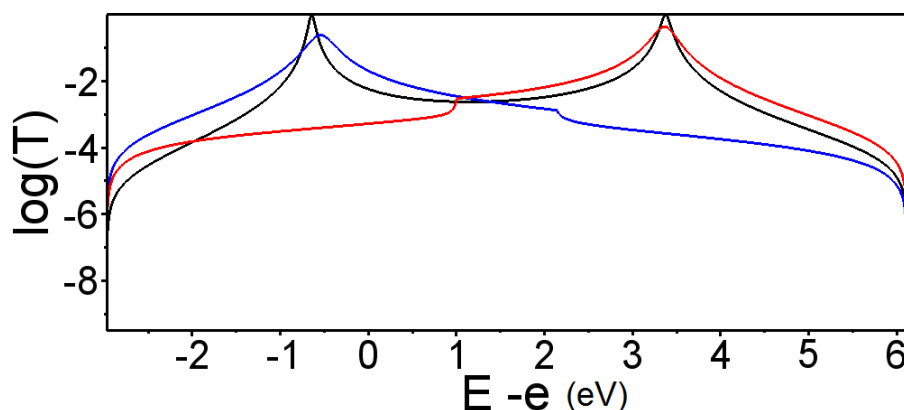


FIGURE 2.5: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système représenté figure 2.3 sans interaction entre les particules, si l'amplitude de sortie est la somme des amplitudes sur tous les canaux de sortie. En noir, le coefficient mono-électronique, en bleu, le coefficient multi-électronique pour la transmission de trous, et en rouge, le coefficient multi-électronique pour la transmission d'électrons.

Cette fois-ci, le coefficient de transmission est plus élevé, mais n'atteint toujours pas 1 aux énergies de résonances. Des sauts sont également visibles sur la courbe, signe du phénomène évoqué partie 2.4 : au niveau de ces sauts, des canaux autres que le fondamental s'ouvrent ou se ferment. La raison pour laquelle le coefficient n'atteint toujours pas 1 aux résonances est que, du fait que la propagation ne se fasse pas purement le long d'un canal, il y a également une importante réflexion à l'entrée de la jonction. La figure 2.6 donne un exemple de la répartition des amplitudes en sortie selon les différents canaux à droite et à gauche de la molécule, à l'énergie

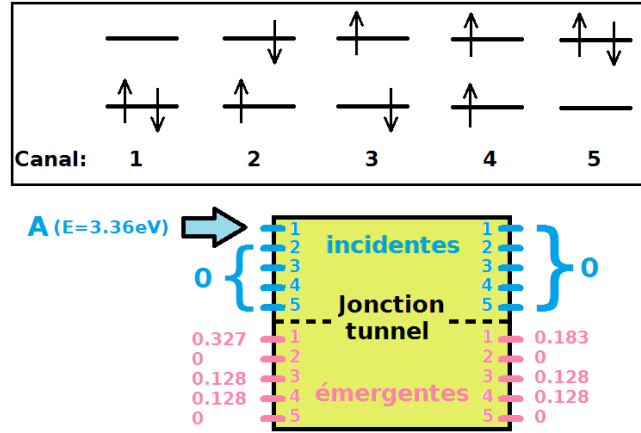


FIGURE 2.6: Exemple à $E = 3.36\text{eV}$ des coefficients de proportionnalité entre les amplitudes de sortie selon les différents canaux et A l'amplitude d'entrée selon le canal fondamental.

de la résonance pour les électrons (les états de la molécule associés à ces canaux étant représentés dans la partie haute de la figure). A la résonance il y a donc une réflexion importante à gauche, particulièrement pour le canal 1 associé à l'état fondamental de la molécule. Bien que cette réflexion ait surtout lieu dans le canal 1, elle est due à la présence des canaux 2 à 5.

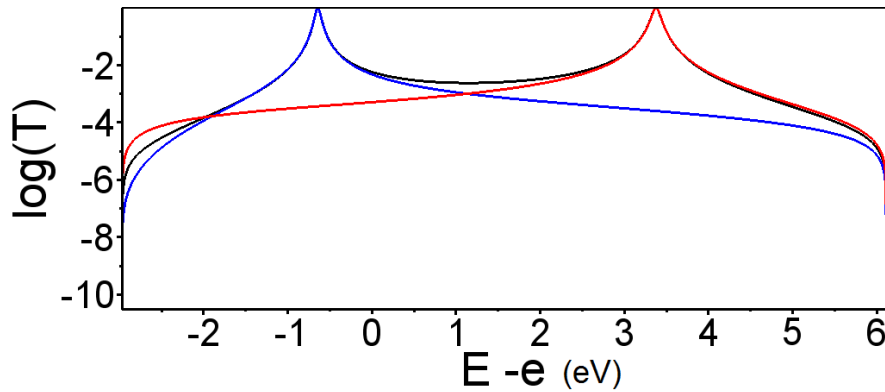


FIGURE 2.7: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système représenté figure 2.3 sans interaction, lorsque seul le canal fondamental est ouvert. En noir, le coefficient mono-électronique, en bleu, le coefficient multi-électronique pour la transmission de trous, et en rouge, le coefficient multi-électronique pour la transmission d'électrons.

En effet, la figure 2.7 donne le coefficient de transmission dans le cas où seul le canal 1 est ouvert, les autres n'étant pas présents dans la base de configurations (en revanche toutes les configurations à $m + 1$ particules sur la molécule sont prises en compte). Cette fois-ci, le coefficient de transmission atteint bien 1 à l'énergie des résonances, il n'y a plus pour ces énergies de réflexion dans le canal 1. En ne considérant qu'un seul canal, les résonances se situent à présent exactement aux mêmes énergies que dans le cas mono-électronique, le décalage qui apparaît sur les courbes précédentes étant donc induit par la présence de plusieurs canaux.

Avec interactions

Les interactions entre électrons dans le système sont rétablies. Avant de tracer $T(E)$ pour les électrons libres sur la molécule, traçons-les pour les électrons localisés figés dans l'état fondamental HF, $|\omega_1 \bar{\omega}_1\rangle$, afin de vérifier la correspondance entre le système mono-électronique et le système multi-électronique HF (figure 2.8). Il y a une très bonne correspondance entre la courbe mono-électronique et les deux courbes multi-électroniques, ce qui nous assure que les orbitales moléculaires du calcul mono-électronique correspondent bien aux HOMO et LUMO du calcul multi-électronique. Les petites différences entre les deux types de calculs viennent du fait

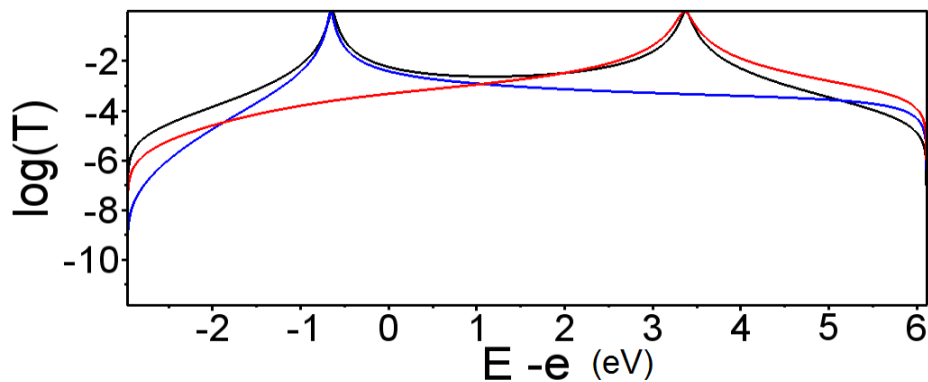


FIGURE 2.8: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système représenté figure 2.3 avec interactions, cas figé HF. En noir, le coefficient mono-électronique, en bleu, le coefficient multi-électronique pour la transmission de trous, et en rouge, le coefficient multi-électronique pour la transmission d'électrons.

qu'en mono-électronique la particule incidente voit deux chemins pour passer d'une électrode à l'autre, tandis qu'en multi-électronique, chaque type de particule ne voit

qu'un seul chemin.

Les figures 2.9 et 2.10 donnent les coefficients de transmission pour le canal 1 (associé à l'état fondamental du sous-système à 2 électrons), dans le cas multi-canaux (2.9) et dans le cas à un seul canal (2.10).

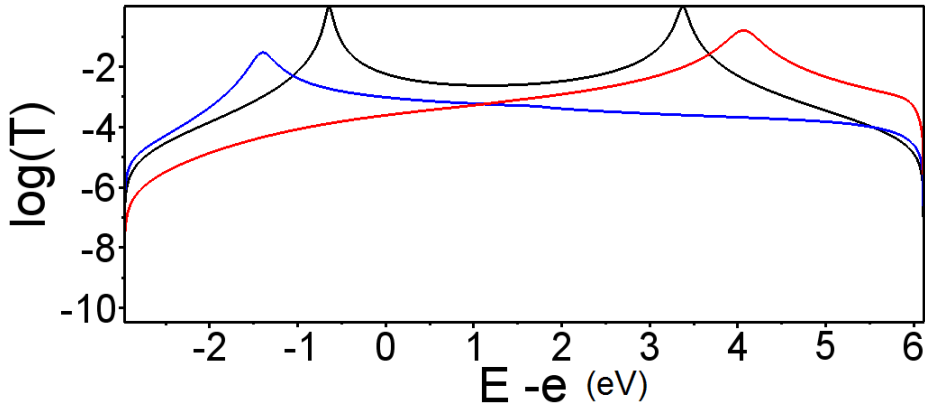


FIGURE 2.9: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système représenté figure 2.3 avec interactions, cas multi-canaux, pour les électrons de la molécule libres dans $\{\omega_1, \omega_2\}$. En noir, le coefficient mono-électronique, en bleu, le coefficient multi-électronique pour la transmission de trous, et en rouge, le coefficient multi-électronique pour la transmission d'électrons.

Par rapport au mono-électronique la largeur du gap entre les deux résonances est clairement augmentée. Cela signifie que l'écart entre $e = 0$ eV et e_1 ou e_2 est plus petit que l'écart entre l'énergie des états asymptotiques et des deux états propres du système à $m + 1$ particules sur la molécule associés aux résonances centrales (généralement désignées comme HOMO et LUMO). Pour comprendre ce phénomène, il faut s'intéresser aux états propres du système à $m + 1$ particules sur la molécule associés aux deux résonances. L'énergie de ces états propres est écrite sous la forme $E + Y_0$ où Y_0 est l'énergie de l'état fondamental du sous-système à m électrons.

1. Etat propre du sous système à $m + 1$ particules sur la molécule d'énergie -1.32 eV + Y_0 : $||\bar{\omega}_1^t \omega_1 \bar{\omega}_1||\rangle$
2. Etat propre du sous système à $m + 1$ particules sur la molécule d'énergie 4.01 eV + Y_0 : $||\omega_2 \omega_1 \bar{\omega}_1||\rangle$

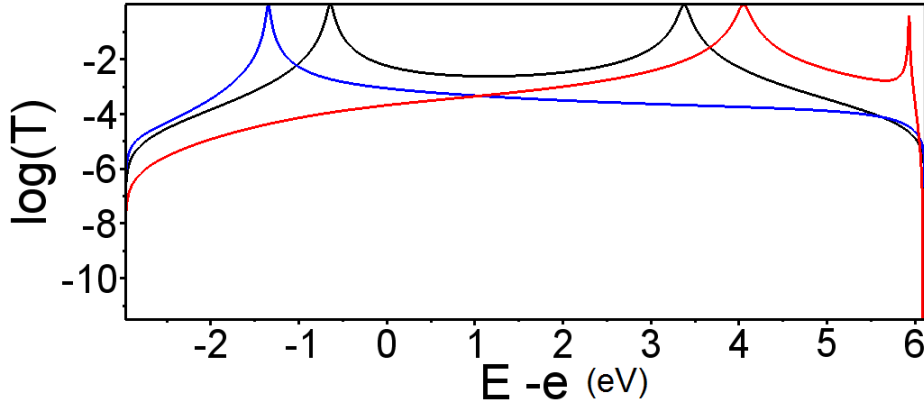


FIGURE 2.10: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système représenté figure 2.3 avec interactions, cas un canal, pour les électrons de la molécule libres dans $\{\omega_1, \omega_2\}$. En noir, le coefficient mono-électronique, en bleu, le coefficient multi-électronique pour la transmission de trous, et en rouge, le coefficient multi-électronique pour la transmission d'électrons.

L'énergie des deux états propres ci-dessus est la même que l'énergie des deux états propres responsables des résonances dans le cas des électrons figés dans l'état fondamental Hartree Fock puisqu'ils sont identiques. La différence par rapport au cas figé se situe donc au niveau de l'état fondamental du sous-système à m électrons. En effet, cet état fondamental n'est pas l'état fondamental HF mais $0.93|\omega_1\bar{\omega}_1\rangle - 0.36|\omega_2\bar{\omega}_2\rangle$, et n'a donc plus la même énergie. Donc même dans ce premier cas très simple où les états responsables des résonances correspondent parfaitement à l'image mono-électronique de deux électrons figés dans le fondamental HF plus un électron dans la LUMO, ou un trou dans la HOMO, la description mono-électronique est biaisée car elle ne prend pas en compte la différence entre l'état fondamental de la molécule et le fondamental HF.

Enfin une dernière chose à commenter sur cet exemple est bien évidemment la résonance à $E = 5.92$ eV. La présence de celle-ci est normale car il existe 2 configurations à 3 électrons sur la molécule, donc 2 états propres du sous-système correspondant, et donc 2 résonances. Cette résonance est associée à l'état $|\omega_2\omega_1\bar{\omega}_2\rangle$. Une seconde résonance existe également pour la transmission de trous, mais située hors de la bande d'énergie des électrodes, à $E = -3.37$ eV, et qui correspond à l'état $|\bar{\omega}_1^t\omega_2\bar{\omega}_1\rangle$.

2.7.3 Application à un système à 4 OM

Considérons à présent un système où la molécule est décrite par 4 orbitales moléculaires (HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1) occupées par 4 électrons. Cette fois aussi la molécule modèle à été construite avec 4 Gaussiennes 1s en série entre les électrodes, et les calculs se font dans l'espace $M_s = \frac{1}{2}$. Dans les calculs qui suivent, les électrons sont en interaction.

La figure 2.11 permet dans un premier temps d'être sûr que le modèle mono-électronique correspond bien au modèle multi-électronique dans lequel les électrons localisés sont figés dans le fondamental HF. Il y a en effet une très bonne correspondance entre les deux types de courbe.

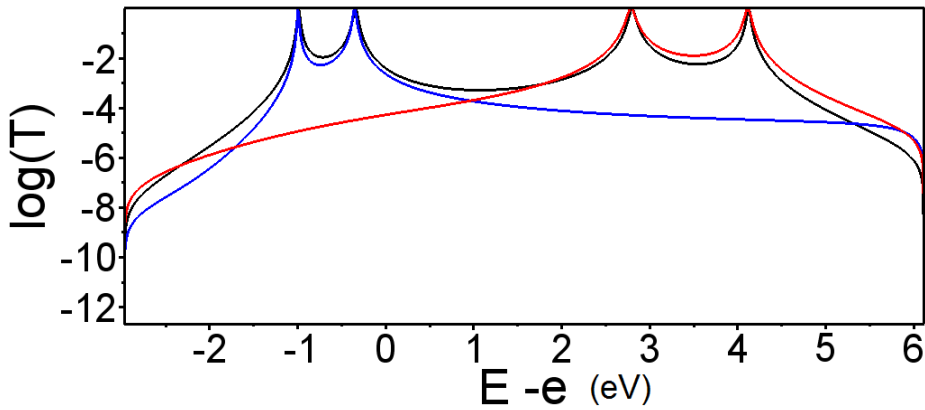


FIGURE 2.11: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour un système à 4 états avec interactions, cas figé HF. En noir, le coefficient mono-électronique, en bleu, le coefficient multi-électronique pour la transmission de trous, et en rouge, le coefficient multi-électronique pour la transmission d'électrons.

Dans la suite tous les déterminants de type **2** à $m + 1$ électrons sur la molécule sont pris en compte dans la base, il y en a 24 pour chaque type de transmission.

La figure 2.12 donne les coefficients de transmission multi-électroniques pour le canal 1 associé au fondamental dans le cas où tous les canaux associés aux états propres du sous-système à m électrons sur la molécule sont ouverts, tandis que la figure 2.13 donne ces mêmes coefficients de transmission quand seul le canal 1 est ouvert.

Sur la figure 2.12, les résonances sont très arrondies au point d'être difficiles à dis-

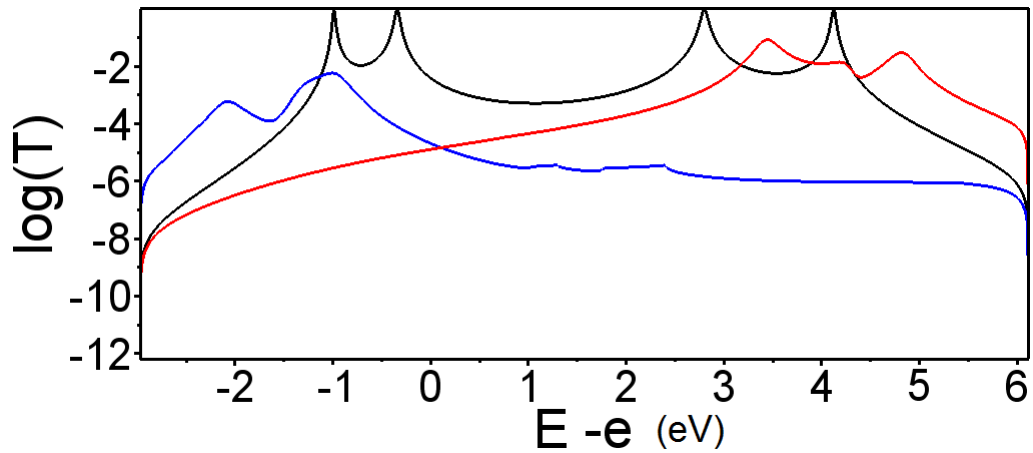


FIGURE 2.12: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour un système à 4 états avec interactions, cas multi-canaux, pour les électrons de la molécule libres. En noir, le coefficient mono-électronique, en bleu, le coefficient multi-électronique pour la transmission de trous, et en rouge, le coefficient multi-électronique pour la transmission d'électrons.

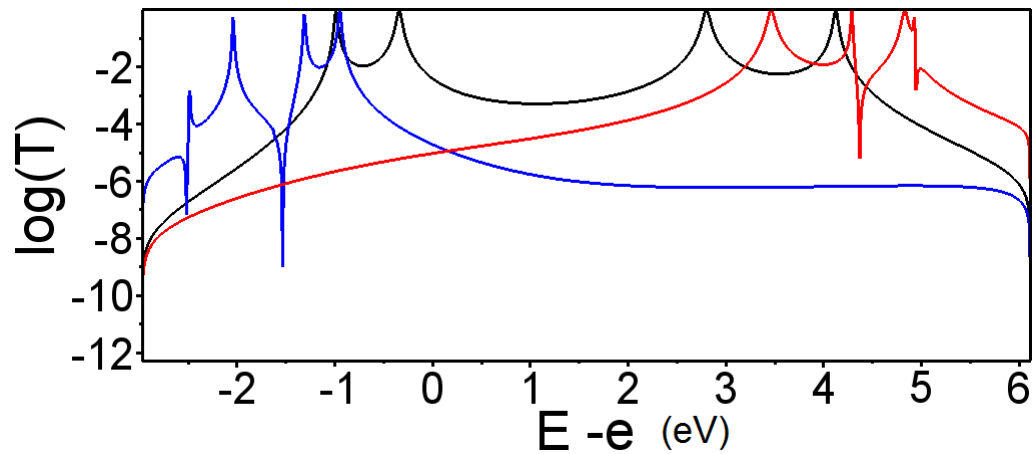


FIGURE 2.13: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour un système à 4 états avec interactions, cas à un canal, pour les électrons de la molécule libres. En noir, le coefficient mono-électronique, en bleu, le coefficient multi-électronique pour la transmission de trous, et en rouge, le coefficient multi-électronique pour la transmission d'électrons.

tinguer, et des irrégularités dans le gap de la molécule sont également visibles pour la transmission de trous. Toutes ces caractéristiques proviennent du fait qu'il y a

2.7 Effets du traitement multi-électronique sur des systèmes simples

pour cette courbe un grand nombre de canaux ouverts, 52. C'est en effet le nombre d'états propres du sous-système à 4 électrons sur la molécule. La lecture des résonances devient donc difficile lorsque le nombre de canaux ouverts devient important, d'autant plus qu'à une énergie donnée tous ces canaux ne sont pas forcément libres pour recevoir un électron du fait du remplissage des niveaux énergétiques des électrodes.

Dans la figure 2.13 les résonances sont cette fois bien apparentes et atteignent toutes l'unité. Comme pour le cas à deux états, leur nombre est plus important que dans le cas mono-électronique, puisqu'il y a 8 résonances qui sont visibles, et le gap est plus grand. Dans un premier temps intéressons-nous à la décomposition des états propres du sous-système à $m + 1$ particules sur la molécule associés aux deux résonances centrales, dites HOMO et LUMO. Cette décomposition est présentée sous forme de pourcentage de probabilité dans le tableau figure 2.14

E	Pourcentage en probabilité des déterminants dans les états propres
-0.94 eV	85.5% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$
	1.2% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 4.% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 2.% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 1.7% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 1.2% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 2.3% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 0.1% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 1.5% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 0.5% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$
3.45 eV	87.5% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$
	1.9% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 2.2% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 1.4% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 1.7% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 1.9% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 0.4% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 1.7% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$ 1.2% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \\ \text{+} \\ \text{---} \end{array}$

FIGURE 2.14

Contrairement au cas $N = 2$, les états multi-électroniques associés aux deux résonances centrales ne correspondent plus simplement à un déterminant du type état fondamental Hartree Fock plus une particule, mais à un mélange de plusieurs déterminants. Ce mélange contient néanmoins un déterminant principal. Pour la transmission de trou il s'agit du fondamental HF auquel a été enlevé un électron dans la HOMO, il a un poids de 85.5%. Pour la transmission d'électrons il s'agit du fondamental HF auquel a été rajouté un électron sur la LUMO, il a un poids de 87.5%. Mais ce déterminant principal n'est plus le seul à composer l'état électronique à $m + 1$ particules sur la molécule responsable de la résonance.

Lorsqu'une mesure est faite à l'énergie d'une résonance du coefficient de transmission, par exemple une image STM, l'habitude de réfléchir dans l'approximation mono-électronique fait interpréter les résultats comme étant caractéristiques de l'orbitale moléculaire associée à la résonance [10,11]. Cependant en se plaçant par exemple à 3.45 eV, il apparaît du fait de la description multi-électronique que l'orbitale moléculaire LUMO n'est absolument pas la seule orbitale à intervenir dans le mécanisme de transmission d'un électron. Il faut tout de même signaler que cette orbitale reste ici dominante puisque l'état fondamental du sous système à m électrons peut être vu comme "presque l'état fondamental HF" (il est constitué à 76 % de ce déterminant), et que l'état résonnant peut être vu comme "presque l'état fondamental HF auquel a été ajouté un électron dans la LUMO". Mais l'interprétation mono-électronique n'est clairement pas exacte, et plus le mélange sera important, plus elle sera fausse.

Regardons à présent les compositions des états responsables des résonances "HOMO-1" et "LUMO+1" présentés figure 2.15 (les autres résonances sont une fois de plus dues à des états excités de la molécule contenant 5 particules, et ne nous intéresseront pas ici).

E	Pourcentage en probabilité des déterminants dans les états propres
-1.30 eV	63.8% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$
	16.% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 9.% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 5.3% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 1.4% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 1.2% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 1.% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 0.2% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 1.4% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 0.6% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$
4.28 eV	39.8% $\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 42.5% $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$
	1.3% $\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 1.8% $\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 0.5% $\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 0.5% $\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 7.9% $\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 3.1% $\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 0.1% $\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$ 0.3% $\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{++} \\ \text{+} \end{array}$

FIGURE 2.15

Pour ces résonances, les mélanges sont bien plus importants que précédemment. Pour la transmission de trous, il est cependant toujours possible de désigner un déterminant principal qui correspond au fondamental HF auquel il manque un électron dans la HOMO-1, et qui a un poids de 63.8%. Cependant certains des autres

déterminants de la décomposition ont à présent un poids suffisamment important (16%, 9%) pour avoir un réel rôle dans les caractéristiques mesurées sur le système à l'énergie de la résonance. Quant à l'état responsable de la résonance à 4.28 eV, il n'est plus possible d'extraire un déterminant principal, puisque deux déterminants, qui ont en fait une énergie assez proche, ont des poids similaires : 39.8% pour le déterminant correspondant au fondamental HF auquel a été ajouté un électron dans la LUMO+1, et 42.5% dans le déterminant correspondant au premier état excité obtenu par Hartree Fock auquel a été ajouté un électron dans la LUMO, ces déterminants étant eux mêmes mélangés à d'autres de poids plus faibles. Une mesure réalisée à l'énergie de cette résonance ne permettrait pas de reconnaître les propriétés de l'orbitale LUMO+1 seule [10]. De nombreux essais numériques montrent en fait que plus l'énergie de la particule incidente est loin du gap de la molécule, plus les mélanges sont importants, et cela se comprend car les énergies des différentes configurations à $m + 1$ particules sur la molécule sont de plus en plus rapprochées.

Un certain nombre d'effets élémentaires dus au traitement multi-électronique du système par rapport à un traitement mono-électronique ont donc déjà pu être observés, dont l'influence de la présence de plusieurs canaux de conduction due aux différents états possibles de la molécule. Un autre point, peut être le plus important, est que les résonances dans le coefficient de transmission ne peuvent pas être attribuées à une orbitale moléculaire seule, mais doivent être décrites en termes d'état multi-électroniques de la molécule. Ces états concernent la molécule occupée par la charge incidente, ce ne sont donc pas des états qui existent pour la molécule isolée simplement occupée par ses propres électrons.

2.8 Conclusion

Ce chapitre a permis de développer une méthode de calcul du coefficient de transmission d'une jonction moléculaire, basée sur la méthode bien connue ESQC, mais avec un traitement de la jonction en interaction de configurations.

Pour cela, l'hypothèse a été faite de pouvoir traiter les électrodes avec un simple modèle de liaisons fortes, occupées par la charge diffusée, tandis que la molécule est considérée occupée par des électrons a priori non figés dans une configuration

particulière. L'hypothèse qui rend possible le calcul de la matrice de diffusion est que les électrons appartenant à la molécule sont supposés être exclusivement localisés sur ses orbitales moléculaires, et ne peuvent occuper les électrodes. Ainsi seule la particule incidente peut être propagée dans le système. Grâce à cette hypothèse les bases de déterminants décrivant le système pour la propagation d'un électron et pour la propagation d'un trou ont pu être écrites, et de là, les Hamiltoniens correspondants. Lors du calcul de la matrice de diffusion il apparaît que la structure du Hamiltonien est en fait la même que celle d'un système mono-électronique dans lequel les électrodes contiennent plusieurs canaux de conduction. Il y a ainsi un canal de conduction associé à chacun des états propres du sous système constitué des m électrons sur la molécule. La présence de ces différents canaux oblige à bien réfléchir à la signification à donner aux différents éléments de la matrice de diffusion.

Cette technique de calcul a ensuite été appliquée à des systèmes très simples pour illustrer les différences avec la méthode ESQC mono-électronique. Le seul cas $N=2$ sans interaction a déjà permis de voir l'effet du principe d'exclusion de Pauli, un aspect de la corrélation électronique, ainsi que l'effet de la présence des différents canaux. La présence d'interactions fait apparaître la différence entre le véritable état fondamental de la molécule occupée par ses électrons, et l'état fondamental de ce même système obtenu par HF. Enfin sur l'exemple à $N = 4$ apparaît un aspect très important mis en valeur par le traitement multi-électronique du système : les résonances dans le coefficient de transmission ne peuvent être attribuées à une unique orbitale moléculaire. Les états responsables des résonances sont des états multi-électroniques de la molécule occupée par la charge incidente. Ainsi, même si dans certain cas, et plus particulièrement pour les résonance proche du gap, une orbitale "sort du lot", il ne faut pas se contenter d'interpréter les mesures de courant tunnel effectuées à des énergies de résonances comme caractéristiques d'une orbitale moléculaire.

Bibliographie

- [1] R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 1(3) :223–231, 1957.
- [2] R. Landauer. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. *Philosophical Magazine*, 21(172) :863–867, 1970.
- [3] J. Singleton. *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford, 2001.
- [4] W.H. Soe, H.S. Wong, C. Manzano, M. Grisolia, M. Hliwa, X. Feng, K. Müllen, and C. Joachim. Mapping the excited states of single hexa-peri-benzocoronene oligomers. *ACS Nano*, 6(4) :3230–3235, 2012.
- [5] P. Sautet and C. Joachim. Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach. *Physical Review B*, 38(17) :12238, 1988.
- [6] P.O. Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. i. physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Phys. Rev.*, 97 :1474–1489, Mar 1955.
- [7] P. Sautet. *Etude théorique du contrôle de la transmission électronique au long d’une chaîne conductrice par insertion d’une impureté active*. PhD thesis, 1989.
- [8] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Dover Publications, 1989.
- [9] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84 :457–484, 1927.
- [10] W-H. Soe, C. Manzano, A. De Sarkar, N. Chandrasekhar, and C. Joachim. Direct observation of molecular orbitals of pentacene physisorbed on au (111)

- by scanning tunneling microscope. *Physical review letters*, 102(17) :176102, 2009.
- [11] J. Repp, G. Meyer, S.M. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim. Molecules on insulating films : Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals. *Physical Review Letters (PRL)*, 94 :026803, 2005.

Chapitre 3

Coefficient de transmission total : interférences entre états de diffusion d'électrons et de trous

3.1 Introduction

Toute particule présente à la fois des propriétés corpusculaires et ondulatoires [1] et à l'échelle d'une jonction moléculaire est susceptible de présenter des phénomènes d'interférences, constructives ou destructives, à condition que la longueur de cohérence de la fonction d'onde associée soit relativement grande par rapport à la taille de la jonction. De ce fait la conductance d'une jonction contenant plusieurs états couplés aux deux électrodes, c'est-à-dire plusieurs voies de passage d'une électrode à l'autre, ne sera à priori pas simplement la somme des conductances associées à chacun des états en l'absence des autres.

P. Sautet et C. Joachim [2] commencent à s'intéresser aux phénomènes d'interférences intra-moléculaires en 1989 lorsqu'ils effectuent des calculs mono-électroniques (ESQC) qui montrent que les différentes manières de connecter une molécule de benzène à une chaîne polyacétylène permettent de contrôler le passage ou non du courant selon l'énergie des charges diffusées. Ils démontrent que ceci est la conséquence de la présence ou non d'interférences destructives. En 1997, C. Joachim et J.K Gimzewski [3] mesurent expérimentalement à une énergie donnée la présence ou l'absence d'interférences destructives dans le coefficient de transmission d'un fullerène selon que celui-ci soit compressé ou non. Ce phénomène sera expliqué en

détail dans leur article de 1998 [4], où ils montrent qu'il provient de la répulsion des niveaux électroniques lors de la compression de la molécule. Cet effet sera utilisé pour concevoir un transistor moléculaire basé sur une molécule de C_{60} . De nombreux composants (transistors [5–8], interrupteurs [9–11], portes logiques [12–14]...) reposant sur ces interférences destructives ont ensuite été proposés et pour certains expérimentés avec succès.

Dans l'approximation mono-électronique les phénomènes d'interférences sont maintenant très bien compris. Selon son énergie, une particule diffusée aura accès par effet tunnel à un ou plusieurs chemins permettant de traverser la jonction. Un chemin désigne ici tout ensemble de couplages et d'états permettant de passer d'une électrode à l'autre, le chemin ne contenant au maximum qu'une seule fois chaque couplage et chaque état de la jonction. Dans le cas où il y a plusieurs chemins, et selon les changements de phase qu'ils induisent, la recombinaison des composantes de la fonction d'onde après traversée du système montrera des phénomènes d'interférences constructives ou destructives. Il existe généralement deux manières de comprendre ces phénomènes d'interférences, l'une analytique, où les éléments importants sont les états propres de la molécule et leurs symétries [15, 16], et l'autre graphique où ce sont des chemins spatiaux et les différences de phase associées qui déterminent la présence ou non d'interférences [17–19].

Mais une fois encore, il ne faut pas se contenter de limiter notre compréhension du phénomène aux représentations engendrées par l'approximation mono-électronique. Ainsi, dans un papier de 2011, Bergfield & al présentent un calcul de transport où toute théorie à une particule effective est incapable de reproduire la présence d'une interférence destructive dans le gap, qui n'apparaît que dans un modèle multi-électronique [20]. Et d'autres questions se posent, par exemple en 2012 Guéron & al mesurent très clairement la présence d'une interférence dans le gap de plusieurs molécules, qu'ils expliquent dans un modèle mono-électronique comme une interférence entre des orbitales de type HOMO, donc occupées, et une orbitale de type LUMO, donc vide [21]. Une interférence apparaît en effet dans le gap de la molécule puisque, dans ce modèle mono-électronique, une particule incidente voit deux chemins pour traverser [2] : l'un passant par les orbitales de type HOMO et le second l'orbitale de type LUMO. Cependant, dans un modèle multi-électronique où un électron ne peut occuper une spin-orbitale déjà occupée, et un trou ne peut occuper une spin orbitale vide, aucun de ces deux types de particules ne sera en

3.2 Interférence dans des systèmes mono-électroniques simples

réalité transmissible à la fois par les deux chemins, et l'image mono-électronique, bien qu'elle donne le bon résultat qualitatif, ne paraît en réalité pas du tout applicable à ce genre de cas.

Dans ce chapitre les phénomènes d'interférences destructives seront étudiés en s'appuyant sur la méthode de calcul CI-ESQC. Dans l'approche multi-électronique, et selon le type d'interférences, celles-ci peuvent avoir une origine fondamentalement différente de l'interprétation mono-électronique. Dans un premier temps pour bien appréhender ce phénomène, des exemples d'interférences sur des cas très simples dans l'approximation mono-électronique sont donnés. Ensuite la manière d'obtenir un coefficient de transmission total électron-trou à partir des deux modèles de diffusion d'électrons et de trous du chapitre 2 est expliquée. Et enfin les phénomènes d'interférences sur des systèmes multi-électroniques sont décrits, d'abord sur des systèmes modèles très simples, et ensuite sur le système, plus réaliste bien que encore particulièrement simple, des 3 orbitales responsables de l'interférence destructive dans le papier de C.M. Guédon & al [21].

3.2 Interférence dans des systèmes mono-électroniques simples

3.2.1 Interférence destructive entre deux chemins différents

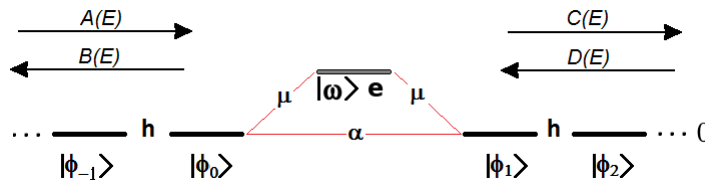


FIGURE 3.1: Modèle d'une jonction moléculaire contenant une orbitale avec un couplage direct entre les électrodes.

Afin de simplifier la compréhension des phénomènes d'interférences, les systèmes étudiés dans un premier temps sont considérés sans recouvrement. Le système mono-électronique présenté figure 3.1 est le système le plus simple présentant un phénomène d'interférence. Dans ce système il y a deux chemins différents qui permettent la transmission d'une particule d'une électrode à l'autre. Le premier noté

chemin 1 consiste à passer par $|\omega\rangle$ via le couplage μ , et le second noté chemin 2 consiste à passer directement d'une électrode à l'autre via le couplage α . Est-il possible comme c'est le cas en optique de relier le coefficient de transmission de ce système aux coefficients de transmission de chacun des deux chemins en l'absence de l'autre ?

Le Hamiltonien mono-électronique du système représenté figure 3.1 s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \ddots & h & & & \\ & h & 0 & \mu & \alpha \\ & & \mu & e & \mu \\ & & & \alpha & \mu & 0 & h \\ & & & & & h & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

Si on note $K = \arccos\left(\frac{E-e}{2h}\right)$, la méthode ESQC appliquée à ce système permet d'arriver à une expression du rapport $\frac{C}{A}$ pour $D = 0$:

$$t(E) = 2 \sin(K) \left(\frac{h}{\alpha - \frac{\mu^2}{e-E}} \left(e^{-iK} + \frac{\mu^2}{h(e-E)} \right)^2 - \frac{1}{h} \left(\alpha - \frac{\mu^2}{e-E} \right) \right)^{-1} \quad (3.2)$$

soit :

$$t(E) = 2 \sin(K) \left(\frac{1}{\bar{\alpha} - \beta} (e^{-iK} + \beta)^2 - \bar{\alpha} + \beta \right)^{-1} \quad (3.3)$$

Avec $\bar{\alpha} = \frac{\alpha}{h}$ et $\beta = \frac{\mu^2}{h(e-E)}$.

Si $\alpha = 0$ (seul le chemin 1 passant pas ω est ouvert), le rapport $\frac{C}{A}$ pour $D = 0$ s'écrit alors :

$$t_1(E)e^{i\phi_1(E)} = -2 \sin(K) e^{-iK} \left(\frac{e^{-iK}}{\beta} + 2 \right)^{-1} \quad (3.4)$$

Si $\mu = 0$ (seul le chemin passant directement d'une électrode à l'autre est ouvert), $\frac{C}{A}$ pour $D = 0$ vaut :

$$t_2(E)e^{i\phi_2(E)} = 2 \sin(K) \left(\frac{e^{-2iK}}{\bar{\alpha}} - \bar{\alpha} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

Il apparaît donc immédiatement que le coefficient de transmission du système contenant deux chemins $|t(E)|^2$ n'est pas simplement la somme des coefficients de

3.2 Interférence dans des systèmes mono-électroniques simples

transmission de chacun des chemins, $|t_1|^2 + |t_2|^2$. Ainsi, lorsqu'une particule arrive sur la jonction, elle se retrouve dans un état superposé entre les deux chemins, et de cette superposition, selon l'énergie incidente, peuvent résulter des interférences. En optique, lorsque une onde électromagnétique se propage par deux chemins différents à la fois avant de se recombiner, l'intensité I_{TOT} de l'onde résultante n'est pas la somme des intensités I_1 et I_2 des deux ondes incidentes. C'est en fait l'amplitude totale qui est la somme des amplitudes des deux ondes incidentes : $S_{TOT} = S_1 + S_2$, $I_{TOT} = |S_1 + S_2|^2 = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\psi_1 - \psi_2)$, où $\psi_1 - \psi_2$ est la différence de phase entre les deux ondes propagées. Sur le même principe, la figure 3.2 donne le tracé de $|t(E)|^2$, de $|t_1(E)|^2$ et $|t_2(E)|^2$, ainsi que la différence de phase $\phi_1 - \phi_2$ et le tracé de $|t_1|^2 + |t_2|^2 + t_1 t_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)$.

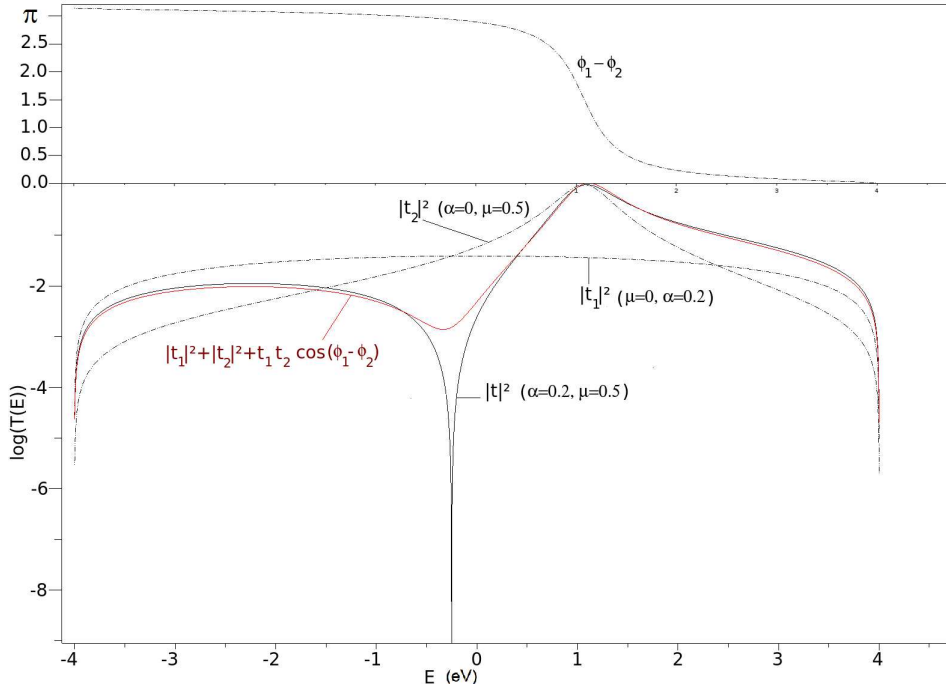


FIGURE 3.2: En haut : différence de phase entre les deux chemins, $\phi_1 - \phi_2$. En bas, coefficients de transmission mono-électroniques pour les deux chemins, $|t_1(E)|^2$ et $|t_2(E)|^2$ (traits noirs pointillés), et pour le système total, $|t(E)|^2$ (trait noir continu) ainsi que de $|t_1|^2 + |t_2|^2 + t_1 t_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)$ (en rouge). $e = 1$ eV.

Dans le cas présent, il apparaît donc que si $t(E)$ ne peut s'écrire sous la forme $t_1(E)e^{i\phi_1(E)} + t_2(E)e^{i\phi_2(E)}$, ses variations restent très bien décrites par cette somme.

Il est en fait possible d'exprimer ce coefficient sous une forme similaire :

$$t(E) = t_1(E)e^{i\phi_1(E)} \frac{1}{1 - \frac{\bar{\alpha}(\bar{\alpha}-2\beta)}{e^{-iK}(e^{-iK}+2\beta)}} + t_2(E)e^{i\phi_2(E)} \frac{1}{1 + \frac{2\beta(e^{-iK}+\bar{\alpha})}{e^{-2iK}-\bar{\alpha}^2}} \quad (3.6)$$

Les facteurs correctifs ici par rapport à l'analogie optique, viennent du fait que le système est dans un régime tunnel et non pas balistique. Cela implique que la particule ne peut pas simplement être représentée par une onde en propagation associée à une longueur d'onde, mais nécessite une description tenant compte de la réflexion aux nœuds d'entrée et de sortie. Cette expression de $t(E)$ donne pour $|\beta| \ll 1$: $t(E) \approx t_1(E)e^{i\phi_1(E)} + t_2(E)e^{i\phi_2(E)}$. A la résonance en revanche, pour $E \approx e$ (équivalent à $\beta \gg 1$), $t(E) \approx t_1(E)e^{i\phi_1(E)}$. Ce résultat est attendu puisque c'est le chemin 1 qui contient l'état résonnant.

L'expression analytique (3.6) reste peu lisible, et il est difficile à partir de celle-ci de comprendre comment les deux chemins différents vont, ou non, interférer pour les énergies intermédiaires. Cependant le couplage effectif entre $|\phi_0\rangle$ et $|\phi_1\rangle$ permet également d'estimer la qualité de la transmission d'une particule incidente. Cette quantité est ici égale à : $\Gamma(E) = \alpha - \frac{\mu^2}{e'-E}$. La transmission d'une particule étant possible si et seulement si le couplage effectif entre les électrodes est nul, le coefficient de transmission sera nul si et seulement si $E = e' - \frac{\mu^2}{\alpha}$. L'annulation du coefficient de transmission à cette énergie se vérifie bien dans l'expression de $t(E)$. Cependant ni t_1 ni t_2 ne sont nuls, cette annulation est donc clairement le fait d'une interférence.

Sur la figure 3.2, les phénomènes d'interférences apparaissent clairement entre les deux chemins dont les coefficients de transmission sont tracés en pointillés, interférences destructives à gauche de la résonance quand la différence de phase est proche de π et où la courbe en rouge permet d'écrire $t(E) \sim |t_1(E)|^2 + |t_2(E)|^2 - 2\sqrt{t_1(E)t_2(E)}$, et constructives à droite de la résonance quand la différence de phase est proche de 0 et où la courbe en rouge permet d'écrire : $t(E) \sim |t_1(E)|^2 + |t_2(E)|^2 + 2\sqrt{t_1(E)t_2(E)}$.

Même si cela ne reproduit pas exactement le coefficient de transmission total du système, les phénomènes d'interférences entre les deux chemins peuvent donc être qualitativement rendus par un modèle simple équivalent aux modèles optiques de propagation d'une onde par deux chemins différents.

3.2.2 Interférences constructives entre deux chemins identiques

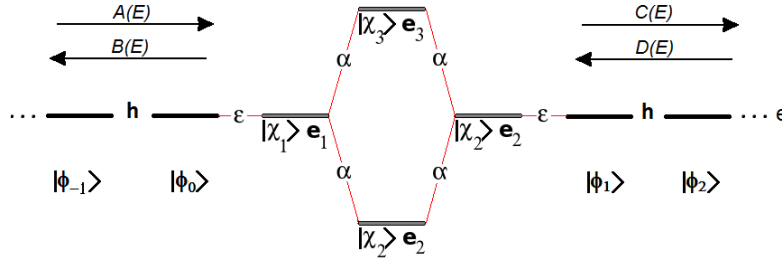


FIGURE 3.3: Modèle d'une jonction moléculaire contenant 4 orbitales qui forment deux branches identiques.

En mono-électronique, il est donc relativement aisé de prédire la présence d'interférences. Pour exemple le système figure 3.3 contient deux chemins parfaitement identiques qui donnent donc la même phase à la particule diffusée et le système présentera des interférences constructives entre les deux chemins [15], en dehors des résonances pour lesquelles une seule orbitale moléculaire domine. C'est ce que qui apparaît figure 3.4 : suffisamment loin des résonances, T_2 le coefficient de transmission du système contenant les deux branches est à peu près égal à $4T_1 = T_1 + T_1 + 2\sqrt{T_1 T_1}$ où T_1 est le coefficient de transmission pour le système contenant une seule branche.

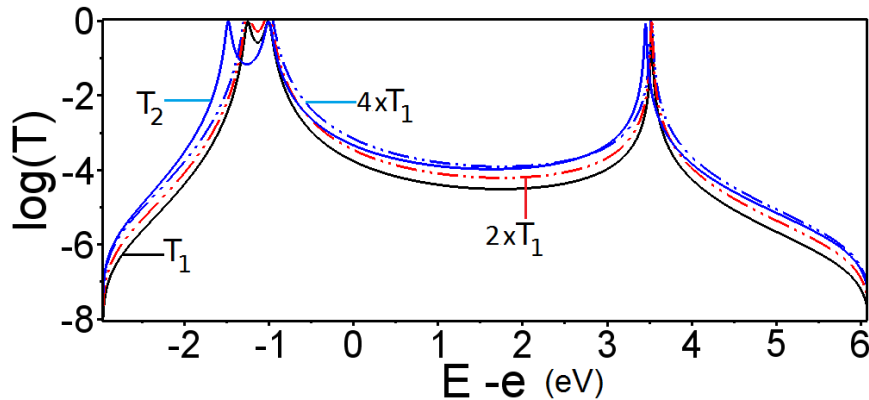


FIGURE 3.4: Tracé du coefficient de transmission mono-électronique T_2 en fonction de $E - e$, pour le système de la figure 3.3, ainsi que de T_1 qui correspond au cas où la jonction ne contient qu'une seule branche, et de $2T_1$ et $4T_1$.

Dans un papier de 2012 [22], H. Vazquez & al démontrent expérimentalement la présence d'interférences constructives entre les deux chemins de conduction pour ce type de système en mesurant la conductance d'une molécule formée par les deux branches distinctes, ainsi que la conductance de la molécule formée par une seule branche : chacune des branches présente une conductance G_1 lorsqu'elles sont seules à former la jonction, tandis que la conductance vaut $2G_1 + 2\sqrt{G_1 G_1}$ lorsque les deux sont présentes [15]. Ces interférences sont donc bien décrites par le modèle mono-électronique puisque, comme cela est décrit dans le papier, dans le cas où les deux branches sont présentes, il y a des interférences constructives entre les deux ensembles d'OM de type LUMO d'une part, et des interférences constructives entre les deux ensembles d'OM de type HOMO d'autre part. Dans ce cas, la fonction d'onde à une particule, que ce soit un électron ou un trou, peut passer par deux chemins différents et se recombine de manière constructive à la sortie.

3.2.3 Interférence dans le gap entre orbitales de type HOMO et orbitales de type LUMO :

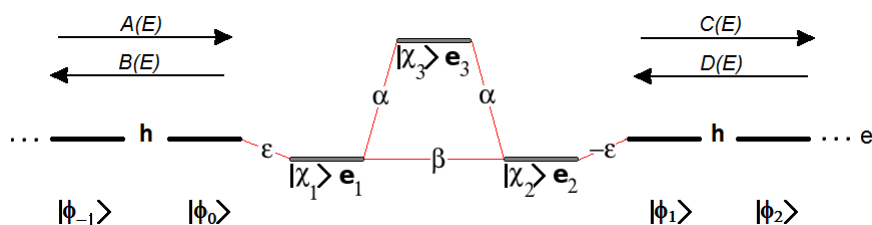


FIGURE 3.5: Modèle pour une jonction contenant 3 orbitales construit d'après l'article de C.M Guédon & al [21].

Dans un papier récent [21], C.M Guédon & al observent quant à eux une interférence destructive dans la conductance de jonctions moléculaires formées de fils moléculaires π -conjugués placés sur une surface et surmontés d'une pointe AFM conductrice. L'interférence observée se situe dans le gap à une énergie intermédiaire entre l'énergie de la HOMO et l'énergie de la LUMO. Pour comprendre ce phénomène, ils transforment les orbitales frontières en un ensemble équivalent d'orbitales localisées, et identifient 3 orbitales, deux du type HOMO, HOMO-1 et une

3.3 Calcul du coefficient de transmission total électron-trou

du type LUMO, à priori responsables de la résonance. Le système équivalent est représenté figure 3.5. Des calculs mono-électroniques sur ce système (voir le calcul ESQC figure 3.6) montrent en effet qu'une jonction contenant ces trois orbitales présente une interférence destructive dans le gap.

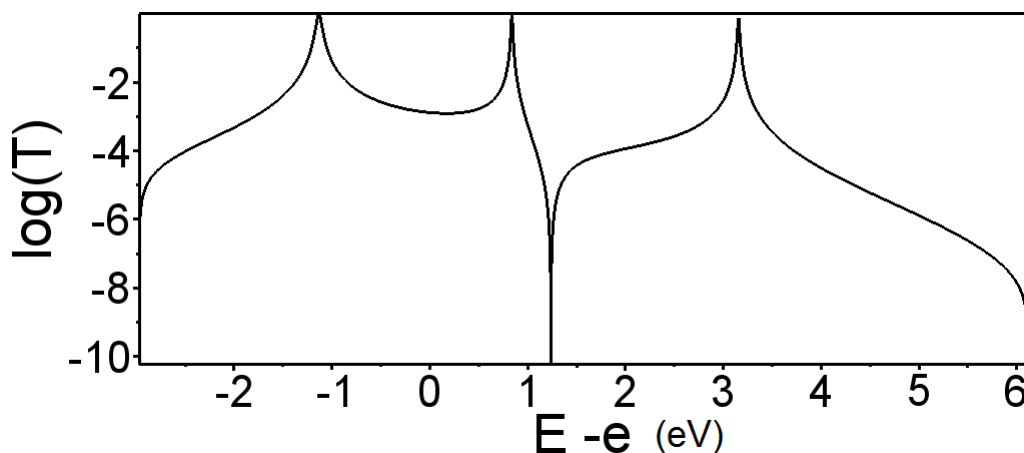


FIGURE 3.6: Coefficient de transmission mono-électronique en fonction de $E - e$, pour le système de la figure 3.5.

Cependant cette interférence a lieu entre des orbitales de type HOMO/HOMO-1, donc occupées, et une orbitale de type LUMO, donc vide. Il y a donc une interférence entre un chemin permettant de transmettre un électron et un chemin permettant de transmettre un trou. L'image mono-électronique d'une particule dont la fonction d'onde est transférée par deux chemins différents avant de se recombiner n'est donc pas valable dans ce contexte, bien que le résultat en soit qualitativement correct. Comment alors expliquer ce phénomène, bien réel puisque observé expérimentalement, d'interférence entre un état de diffusion de trou et un état de diffusion d'électron ? Nous allons l'expliquer par la superposition quantique du système entre ces deux types d'états.

3.3 Calcul du coefficient de transmission total électron-trou

Au chapitre précédent, nos calculs nous ont amenés à 2 coefficients de transmission différents pour une même jonction moléculaire, l'un pour la transmission d'électrons

et l'autre pour la transmission de trous. Lorsque l'énergie à laquelle le coefficient de transmission est mesuré est loin du gap électronique de la molécule, chacun de ces deux types de transmission pourra être considéré séparément puisque pour E bas par rapport à l'énergie de Fermi E_f des électrodes, seuls les trous pourront être diffusés dans le système, et pour E élevé, seul les électrons pourront l'être. Donc jusqu'à présent ces deux types de transmission ont été considérés comme étant indépendants l'un de l'autre. Dans cette approximation le courant sera simplement calculé en multipliant ces coefficients de transmission par la probabilité d'occupation des électrodes à l'énergie E . Mais pour des énergies proches de E_f où les deux types de particules sont susceptibles d'être diffusées pour une même énergie E , il n'est plus possible de se contenter de les considérer indépendantes.

En effet, l'espace total des états, Σ , contient toutes les configurations de tous les électrons de la jonction complète. Cet espace étant $\infty \times \infty \dots \times \infty$ fois trop grand pour permettre un calcul de matrice de diffusion, il faut se restreindre à un sous-espace où une seule particule effective se déplace le long des électrodes. Deux sous-espaces différents sont utilisés dans les calculs : l'un où un seul électron se déplace le long des électrodes, ε_e , et l'autre où un trou se déplace le long des électrodes, ε_h . Ces deux sous-espaces font tous deux partie de l'espace total permettant de décrire le système, et ne sont pas couplés entre eux. Mais si le système est dans une superposition d'états propres de ces deux sous-espaces, le coefficient de transmission n'est pas simplement la somme des deux coefficients de transmission calculés.

Considérons les deux équations de Schrödinger stationnaires, l'une pour les électrons écrite dans ε_e , et l'autre pour les trous écrite dans ε_h , et écrivons les sous la forme d'une seule équation écrite dans le sous-espace $\varepsilon_e \oplus \varepsilon_h$. Cela donne une équation sous forme matricielle de forme parfaitement similaire à celle obtenue pour un seul type de particule dans le chapitre précédent :

3.3 Calcul du coefficient de transmission total électron-trou

$$\begin{array}{c}
 \left[\begin{array}{c} \dots \\ \tilde{H}_0^e \ 0 \\ 0 \ \tilde{H}_0^h \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \tilde{H}_0^e \ 0 \\ 0 \ \tilde{H}_0^h \\ \tilde{E}_0^e \ 0 \\ 0 \ \tilde{E}_0^h \end{array} \right] \left[\begin{array}{cc} (\tilde{H}_-^e)^\dagger & 0 \\ 0 & (\tilde{H}_-^h)^\dagger \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \tilde{H}_-^e \ 0 \\ 0 \ \tilde{H}_-^h \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \tilde{H}_D^e \ 0 \\ 0 \ \tilde{H}_D^h \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \tilde{H}_+^e \ 0 \\ 0 \ \tilde{H}_+^h \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \tilde{E}_0^e \ 0 \\ 0 \ \tilde{E}_0^h \\ \tilde{H}_0^e \ 0 \\ 0 \ \tilde{H}_0^h \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \tilde{H}_0^e \ 0 \\ 0 \ \tilde{H}_0^h \\ \dots \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \vec{D}_{-p}^e \\ \vec{D}_{-p}^h \\ \vec{D}_{-p+1}^e \\ \vec{D}_{-p+1}^h \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \vec{A}^e \\ \vec{A}^h \\ \vec{D}_p^e \\ \vec{D}_p^h \\ \vec{D}_{p+1}^e \\ \vec{D}_{p+1}^h \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \vdots \\ \vec{0} \\ \vec{0} \\ \vec{0} \\ \vdots \end{array} \right] \quad (3.7)
 \end{array}$$

La jonction est décrite dans deux sous-espaces non couplés entre eux, et selon le même déroulement que dans le chapitre 2, (3.7) devient :

$$\begin{array}{c}
 \left[\begin{array}{c} C^e(E, 1)d_1^+ \\ C^h(E, 1)d_1^+ \\ \vdots \\ C^e(E, N_m)d_1^+ \\ C^h(E, N_m)d_1^+ \\ \hline B^e(E, 1)d_1^- \\ B^h(E, 1)d_1^- \\ \vdots \\ B^e(E, N_m)d_1^- \\ B^h(E, N_m)d_1^- \end{array} \right] = \left[\begin{array}{cc|cc} t_{11}^e & 0 & \hat{r}_{11}^e & 0 \\ 0 & t_{11}^h & 0 & \hat{r}_{11}^h \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \\ t_{N_m,1}^e & 0 & t_{N_m,N_m}^e & 0 \\ 0 & t_{N_m,1}^h \dots & 0 & t_{N_m,N_m}^h \\ \hline r_{11}^e & 0 & \hat{t}_{11}^e & 0 \\ 0 & r_{11}^h & 0 & \hat{t}_{11}^h \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A^e(E, 1)d_1^- \\ A^h(E, 1)d_1^- \\ \vdots \\ A^e(E, N_m)d_1^- \\ A^h(E, N_m)d_1^- \\ \hline D^e(E, 1)d_1^+ \\ D^h(E, 1)d_1^+ \\ \vdots \\ D^e(E, N_m)d_1^+ \\ D^h(E, N_m)d_1^+ \end{array} \right] \quad (3.8)
 \end{array}$$

Pour obtenir le coefficient de transmission total électron trou il reste donc à lire les éléments de matrice, selon l'état de superposition du système entre électron et trou,

et entre les différents canaux considérés. Si par exemple, un seul canal d'entrée et de sortie est considéré, et que le système est supposé être superposé entre un état où la particule diffusée est un électron, et un état où la particule diffusée est un trou, la fonction propre du système aura pour $p \gg 1$ un coefficient au site $-p$ des électrodes de la forme :

$$|\Psi\rangle = \left(A^e e^{ik^e p} + B^e(E) e^{-ik^e p} \right) |\phi_p^e\rangle + \left(A^h e^{ik^h p} + B^h(E) e^{-ik^h p} \right) |\phi_p^h\rangle \quad (3.9)$$

et au site p :

$$|\Psi\rangle = C^e(E) e^{ik^e p} |\phi_p^e\rangle + C^h(E) e^{ik^h p} |\phi_p^h\rangle \quad (3.10)$$

Le coefficient de transmission total s'écrit donc :

$$T(E) = \left| \frac{C(E)}{A(E)} \right|^2 = \left| \frac{C^e(E) + C^h(E)}{A^e(E) + A^h(E)} \right|^2 = \left| \frac{1}{\frac{A^e}{C^e} + \frac{A^h}{C^e}} + \frac{1}{\frac{A^e}{C^h} + \frac{A^h}{C^h}} \right|^2 \quad (3.11)$$

$$\boxed{T(E) = |t^e(E) + t^h(E)|^2} \quad (3.12)$$

La forme du coefficient de transmission total montre qu'il existe donc des interférences entre la transmission d'électron et la transmission de trou dans une jonction moléculaire. Il s'agit cette fois-ci véritablement d'interférences quantiques entre deux composantes d'une fonction d'onde dont les amplitudes sont sommées, sans l'apparition de facteurs correctifs comme c'est le cas pour les interférences à une particule de la partie 3.2.1.

3.4 Interférences dans un système multi-électronique

Nous allons à présent appliquer la méthode CI-ESQC à des systèmes simples susceptibles de présenter des interférences entre des chemins de transmission d'électrons et de transmission de trous. Dans la suite, les recouvrements sont de nouveau pris en compte.

3.4.1 Cas simple d'interférences destructives dans le gap entre diffusion d'électrons et diffusion de trous

Considérons le système figure 3.7, celui ci contenant 2 électrons localisés sur la molécule modélisée par deux états d'énergies e_1 et e_2 . Les couplages mono-électroniques entre ces états et les électrodes sont ϵ_1 et ϵ_2 , et les recouvrements correspondants s_1 et s_2 . Les orbitales obtenues par calcul Hatree-Fock, ω_1 et ω_2 , sont des gaussiennes 1s. ω_1 sera donc désignée comme la HOMO, et ω_2 comme la LUMO, les deux ayant la même symétrie par rapport au centre du système.

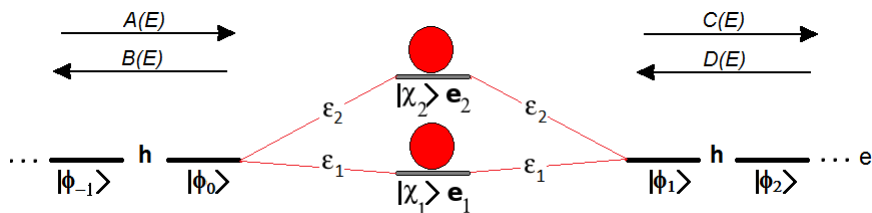


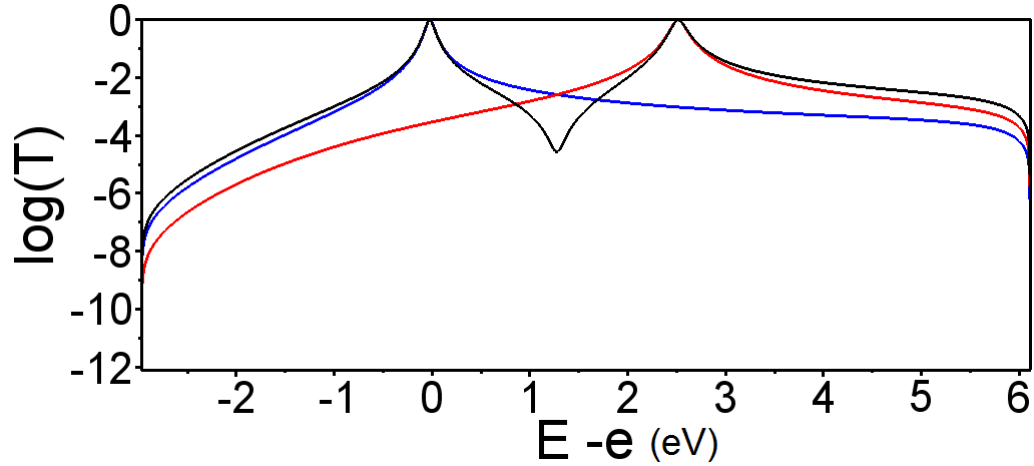
FIGURE 3.7: Modèle pour une jonction moléculaire contenant 2 orbitales de même symétrie. La jonction contient 2 électrons.

Le système contient donc deux orbitales non couplées entre elles mais couplées directement aux électrodes, soit dans un modèle mono-électronique deux chemins différents permettant de passer d'une électrode à l'autre pour une même particule. Dans cette approximation, une interférence destructive apparaît entre ces deux chemins de même symétrie lorsque le couplage effectif $-\frac{(\epsilon_1 - E s_1)^2}{e_1 - E} - \frac{(\epsilon_2 - E s_2)^2}{e_2 - E}$ s'annule.

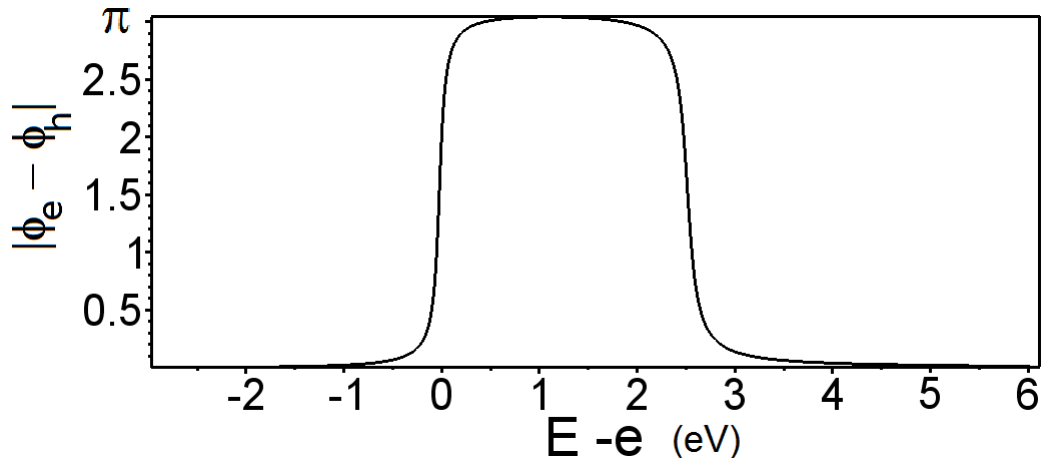
Cependant dans un modèle multi-électronique, l'état fondamental de la molécule est majoritairement composé du fondamental HF, i.e deux électrons dans la HOMO et la LUMO vide. Or dans cette configuration, un électron ne peut pas occuper la HOMO tout comme un trou ne peut pas occuper la LUMO, et aucun de ces deux types de particules ne peut être transféré via les deux orbitales à la fois. Cela exclut que la fonction d'onde d'une particule se propage par deux chemins différents et interfère à la sortie. La question se pose donc de savoir si il y aura une interférence destructive dans le coefficient de transmission calculé par CI-ESQC.

La base utilisée pour le calcul CI-ESQC contient toutes les configurations des 3 particules sur la molécule (lorsque la particule incidente occupe la molécule), et le coefficient de transmission calculé correspond au cas où seul le canal associé à l'état

fondamental de la molécule est ouvert.



(a) Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système 3.7, pour la jonction en état de diffusion de trous (bleu), d'électrons (rouge), et de superposition électron-trou (noir).



(b) Différence de phase en fonction de $E - e$, entre la diffusion d'électrons et la diffusion de trous.

FIGURE 3.8

La figure 3.8a donne les coefficients de transmission pour les trous en bleu, pour les électrons en rouge, et pour la superposition état de diffusion d'électrons et état de diffusion de trous en noir, tandis que la figure 3.8b donne la différence de phase en valeur absolue entre $t^e = |t^e|e^{i\phi_e}$ et $t^h = |t^h|e^{i\phi_h}$. Comme attendu, ni la courbe bleue ni la rouge ne montrent la présence d'interférences destructives dans le coefficient de transmission : les électrons comme les trous ne voient qu'un chemin leur permettant

de passer d'une électrode à l'autre. En revanche, la courbe noire montre clairement la présence d'une interférence destructive à une énergie située entre e_1 et e_2 . La cause de cette interférence est visible figure 3.8b. En effet, entre les deux résonances la propagation de la fonction d'onde du système superposé électron-trou par la LUMO va induire une différence de phase proche de π par rapport au chemin passant par la HOMO, ce qui crée à la sortie une interférence destructive entre les deux états de la superposition. En revanche, en dehors du gap HOMO-LUMO, il y a une différence de phase nulle entre les deux types de propagations, ce qui se traduit par des interférences constructives puisque $T = T_e + T_h + 2\sqrt{T_e T_h}$.

3.4.2 Deux types différents d'interférences dans un système multi-électronique

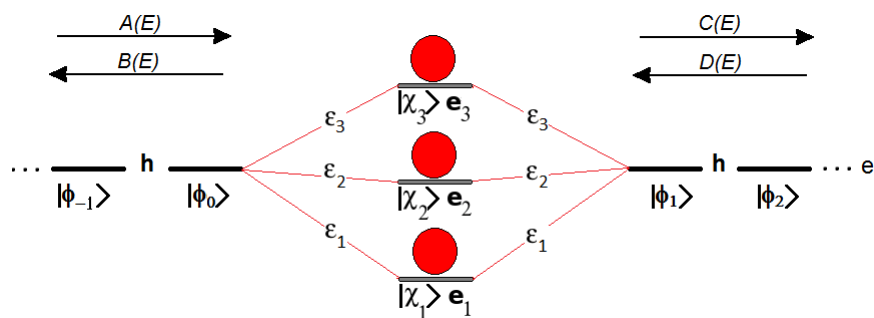
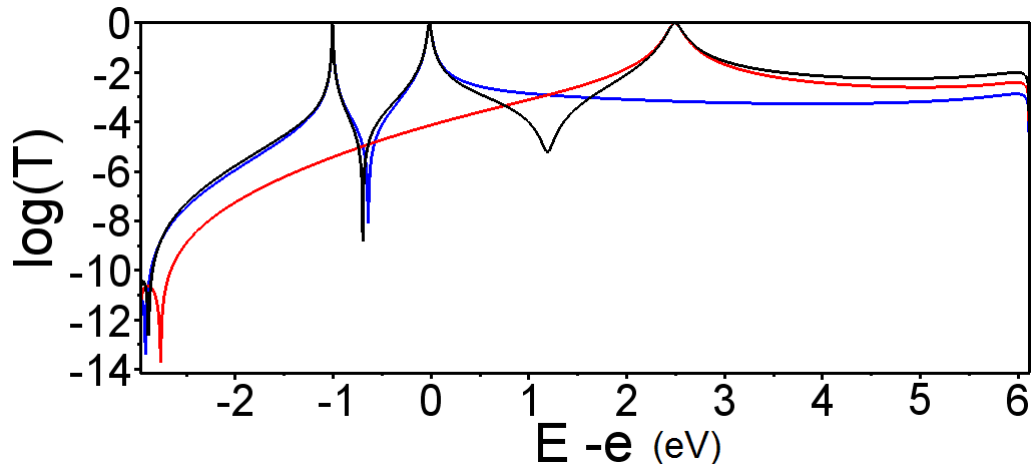


FIGURE 3.9: Modèle pour une jonction moléculaire contenant 3 orbitales de même symétrie. La jonction contient 4 électrons.

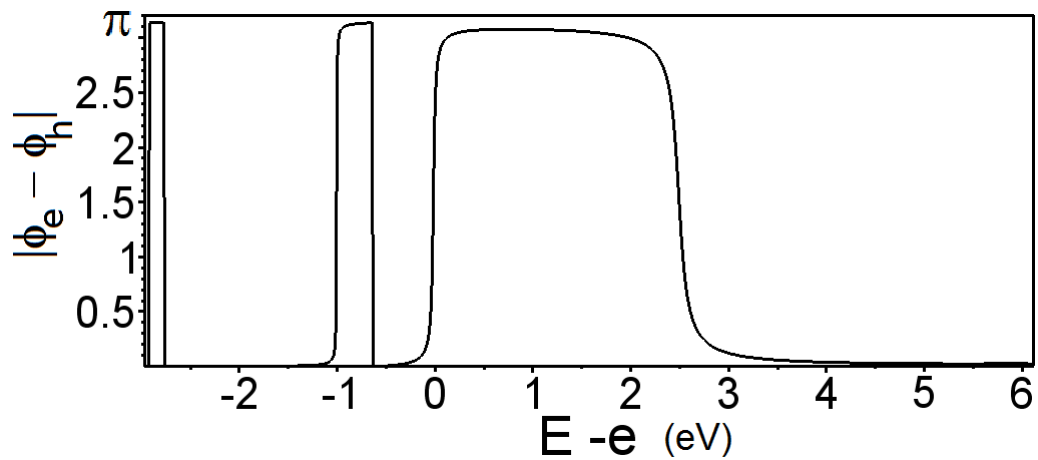
Pour bien comprendre la différence entre une particule qui se propage par deux chemins différents et interfère à la sortie avec elle même, et une interférence entre les deux états de la superposition quantique du système, état de diffusion d'électrons et état de diffusion de trous, considérons le système figure 3.9, identique au précédent, mais où une orbitale HOMO-1 a été ajoutée, ainsi que deux électrons, cette orbitale étant toujours de même symétrie que la HOMO et la LUMO.

Dans l'approximation HF, qui permet d'avoir une idée des mécanismes de transmission même si cette image demande par la suite à être corrigée, il y a donc trois chemins permettant de passer d'une électrode à l'autre, chacun associé à une orbitale moléculaire. Deux sont a priori accessibles uniquement aux trous, la HOMO

et la HOMO-1, et un aux électrons, la LUMO.



(a) Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système 3.9, pour la jonction en état de diffusion de trous (bleu), d'électrons (rouge), et de superposition électron-trou (noir).



(b) Différence de phase en fonction de $E - e$, entre la diffusion d'électrons et la diffusion de trous.

FIGURE 3.10

La figure 3.10 présente le coefficient de transmission pour la jonction en état de diffusion de trous, d'électrons et de superposition électron-trou, ainsi que la différence de phase entre les deux types de diffusion. Dans le gap, l'interférence destructive à 1.2 eV n'apparaît ni sur la courbe bleue, ni sur la rouge, mais uniquement sur la noire : il s'agit comme précédemment d'une interférence entre l'état de diffusion

3.4 Interférences dans un système multi-électronique

de trous et l'état de diffusion d'électrons de la superposition quantique de la jonction. En revanche l'interférence qui a lieu à $E - e = -0.7$ eV dans la courbe noire, apparaît également sur la courbe bleue pour la transmission de trous. En fait cela paraît normal, puisque ce système propose aux trous deux chemins différents de même symétrie pour passer d'une électrode à l'autre. Ce cas est donc descriptible dans un modèle mono-électronique puisqu'il s'agit réellement d'une interférence à une seule particule.

Une troisième interférence apparaît tout à gauche des courbes. Celle-ci vient d'un couplage direct entre les deux électrodes, et apparaîtra systématiquement dans les calculs multi-électroniques pour peu que la bande d'énergie des électrodes soit suffisamment large. En effet, le couplage par exemple entre les états $|\phi_0\omega_1\bar{\omega}_1\omega_2\bar{\omega}_2\rangle$ et $|\phi_1\omega_1\bar{\omega}_1\omega_2\bar{\omega}_2\rangle$ sera non nul même si le couplage entre ϕ_0 et ϕ_1 l'est, par exemple grâce au couplage entre $|\phi_0\omega_1\bar{\omega}_1\omega_2\bar{\omega}_2\rangle$ et $|\omega_1\phi_1\bar{\omega}_1\omega_2\bar{\omega}_2\rangle$. L'interférence de gauche est donc une interférence entre deux chemins possibles pour les électrons : l'un passant par l'état résonnant à $E = 2.5$ eV, et l'autre allant directement d'une électrode à l'autre.

Les interférences destructives "à une particule" sont accompagnées d'un brusque changement de phase du coefficient $t = |t|e^{i\phi}$. Elles sont ainsi visibles dans le coefficient de transmission pour le système en superposition électron-trou, même si il peut y avoir un léger décalage entre les énergies d'interférence sur chacune de ces courbes. Cela ne serait pas le cas si les états de diffusion des électrons et des trous n'interféraient pas, par exemple à -0.7 eV, la valeur du coefficient de transmission total serait limitée par la valeur non nulle du coefficient de transmission des électrons.

3.4.3 Application à un cas étudié expérimentalement

Intéressons-nous pour conclure ce chapitre à un système du type de celui étudié expérimentalement et théoriquement dans la publication de C.M. Guédon & al [21]. Comme décrit précédemment, un travail de modélisation mono-électronique a été réalisé dans cet article. Pour chaque molécule présentant une interférence dans le gap trois orbitales sont extraites, qui sont considérées responsables de l'interférence. Dans chaque cas, deux sont construites à partir des orbitales HOMO, HOMO-1, et localisées à chaque extrémité de la molécule, et la troisième est principalement

constituée de l'orbitale LUMO, et est localisée au centre de la molécule. Les auteurs ont en effet privilégié des orbitales localisées pour avoir une compréhension des interférences en termes de chemins spatiaux [17]. C'est donc cette version simplifiée de la molécule que nous allons étudier : 3 orbitales, occupées par 4 électrons (puisque il y a 2 orbitales de type HOMO/HOMO-1, donc doublement occupées).

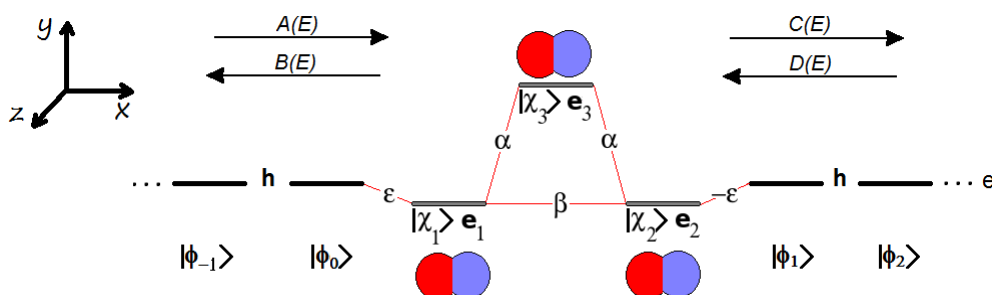
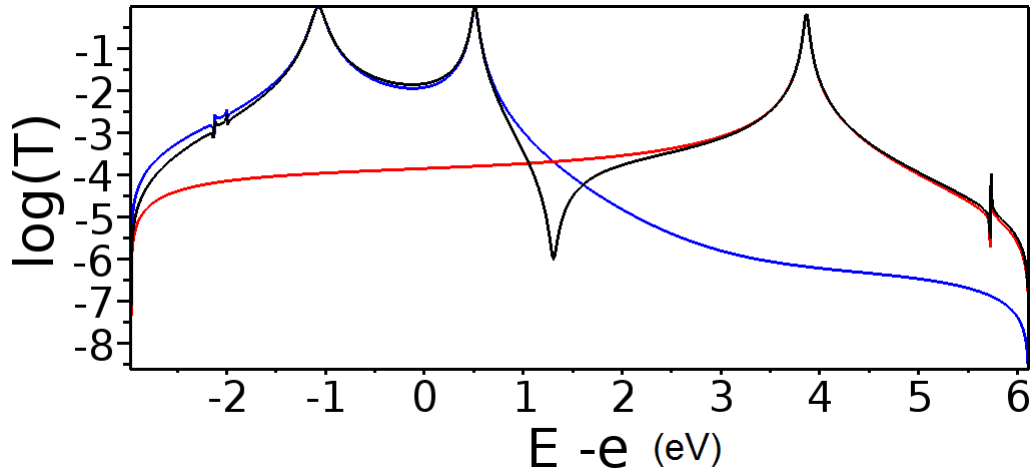


FIGURE 3.11: Modèle pour une jonction moléculaire contenant 3 orbitales de symétrie p_x construite d'après l'article de C.M Guédon [21]. La jonction contient 4 électrons.

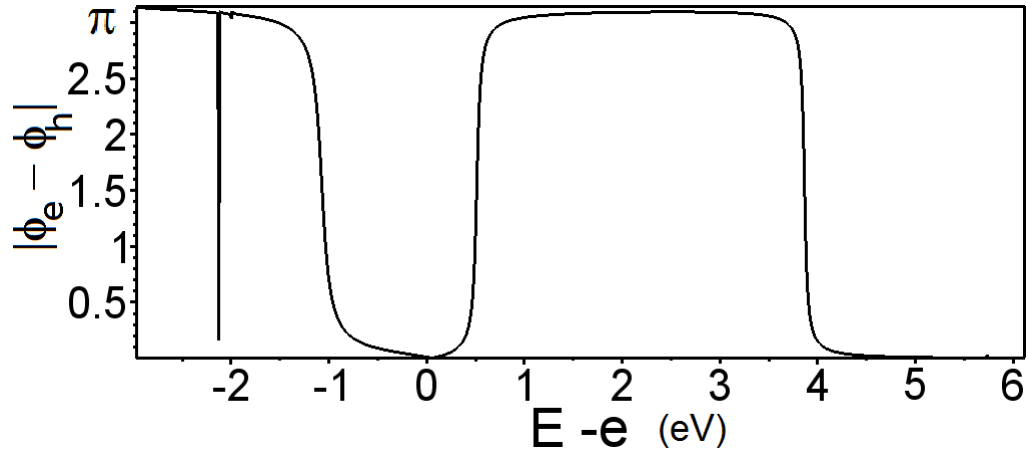
Le système étudié dans cette partie, représenté figure 3.11, contient donc une molécule formée de deux orbitales de symétrie p_x localisées à chacune de ses extrémités et de même énergie $e_1 = e_2$, et d'une orbitale de symétrie p_x localisée au centre de la molécule, d'énergie $e_3 > e_1$. Les orbitales représentées ici sont donc les orbitales localisées, et non les OM obtenues par HF. Dans ce modèle, les orbitales de symétrie p_x sont obtenues par la différence de deux gaussiennes 1s localisées sur une même ligne parallèle à la direction de propagation. Le coefficient de transmission mono-électronique pour ce type de jonction a déjà été donné figure 3.6.

La base utilisée pour le calcul CI-ESQC contient toutes les configurations des 5 particules sur la molécule, et c'est le coefficient de transmission pour le canal associé à l'état fondamental de la molécule qui est calculé. La figure 3.12a donne les coefficients de transmission pour la diffusion d'électrons en rouge, la diffusion de trous en bleu, et pour la superposition des deux en noir, et la figure 3.12b donne la différence de phase entre la diffusion de trous et la diffusion d'électrons.

Le coefficient de transmission pour les trous possède deux résonances principales qui n'interfèrent pas entre elles, et celui des électrons possède une résonance princi-



(a) Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système 3.11, pour la jonction en état de diffusion de trous (bleu), d'électrons (rouge), et de superposition électron-trou (noir).



(b) Différence de phase en fonction de $E - e$, entre la diffusion d'électrons et la diffusion de trous.

FIGURE 3.12

pale. Le coefficient de transmission en superposition électron-trou possède lui trois résonances, et une interférence entre les résonances en transmission de trous et la résonance en transmission d'électrons. Le coefficient de transmission total présente donc les mêmes caractéristiques que le coefficient de transmission de ce type de système traité dans l'approximation mono-électronique. Cependant ici le mécanisme responsable de l'interférence n'est pas du tout le même que dans le cas mono-électronique. En effet cette interférence n'apparaît ni sur la courbe de transmission

des trous ni sur celle des électrons. Elle provient de la différence de phase proche de π entre la résonance à 0.5 eV et la résonance à 3.9 eV. Il ne s'agit donc bien d'une interférence entre les deux états de la superposition quantique du système : l'état de diffusion de trous et l'état de diffusion d'électrons.

L'interférence destructive mesurée par C.M Guédon & al est donc bien présente dans nos calculs multi-électroniques, tout comme dans les calculs mono-électroniques présentés dans l'article. Mais il faut insister sur le fait que, bien que le calcul mono-électronique conclut lui aussi à la présence de l'interférence dans le gap, le mécanisme sous-jacent à cette interférence, n'est en aucun cas le même que celui qui mène à la présence d'une interférence destructive dans le calcul multi-électronique.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les phénomènes d'interférences sont étudiés d'un point de vue multi-électronique en utilisant la méthode CI-ESQC. Ces phénomènes sont très bien compris dans l'approximation mono-électronique, comme cela a été rappelé dans une première partie. Cependant la représentation à une particule effective de la jonction ne permet pas d'expliquer certains phénomènes d'interférences. Par exemple en mono-électronique une interférence peut venir du fait qu'une particule peut être transférée d'une électrode à l'autre soit par l'orbitale HOMO soit par l'orbitale LUMO. Mais en multi-électronique un trou ne peut occuper que la HOMO, et un électron ne peut occuper que la LUMO. En fait à ces énergies, le système n'est pas purement dans un état de diffusion d'électrons, ou dans un état de diffusion de trous, mais dans une superposition des deux. Il y aura bien une interférence, mais entre ces deux états de diffusion, et non entre les deux chemins possibles pour une même particule. Cela se traduit en écrivant que le coefficient de transmission total électron-trou est de la forme $T(E) = |t^e(E) + t^h(E)|^2$ pour chaque canal d'entrée et de sortie. Cette formule de superposition a été appliquée à des cas modèles simples, ainsi qu'à un cas correspondant à une mesure expérimentale. Les calculs ont effectivement montré des interférences dues uniquement à la superposition d'états diffusion d'électrons - diffusion de trous, et non pas au fait qu'une particule voit deux chemins différents pour être transférée d'une électrode à l'autre.

En revanche il est intéressant de noter que, même si le mécanisme sous-jacent

3.5 Conclusion

n'est pas le même, chacune des interférences obtenue en multi-électronique dans ce chapitre est également prédite par le modèle mono-électronique associé. Cependant, il est tout a fait raisonnable de considérer un seul type de particule incidente à basse énergie, les trous, tout comme de considérer un seul type de particule incidente à haute énergie, les électrons. Tout ceci est rendu par le modèle mono-électronique qui lui considère un seul type de particule indéterminé, qui sera donc un trou à basse énergie, et un électron à haute énergie. Selon la même logique, il est possible de considérer que pour des énergies proches de E_f , il y a un seul type de particule : une superposition électron-trou, et cette superposition électron-trou peut traverser la jonction, soit via les orbitales de type HOMO, soit via les orbitales de type LUMO, ce qui va éventuellement se traduire par une interférence à la sortie. Dans le modèle mono-électronique, la particule indéterminée est alors pour des énergies proches de l'énergie de Fermi, une superposition électron-trou qui voit deux chemins possibles.

Cependant si cette interprétation semble expliquer pourquoi le modèle mono-électronique retrouve bien les interférences entre états de diffusion de trous et états de diffusion d'électrons, il faut ici rappeler d'être prudent avec cette approximation qui même si elle donne des résultats cohérents, a tendance à induire en erreur au niveau de la compréhension de ces résultats. Au contraire l'approximation multi-électronique donne pour ce phénomène en particulier une compréhension nouvelle qui correspond bien aux mécanismes de transmission de charges dans une jonction tunnel et est parfaitement cohérente avec les résultats expérimentaux.

Bibliographie

- [1] L. De Broglie. *Recherches sur la théorie des quanta*. PhD thesis, Migration-université en cours d'affectation, 1924.
- [2] P. Sautet and C. Joachim. Electronic interference produced by a benzene embedded in a polyacetylene chain. *Chemical physics letters*, 153(6) :511–516, 1988.
- [3] C. Joachim and J.K. Gimzewski. An electromechanical amplifier using a single molecule. *Chemical Physics Letters*, 265(3) :353–357, 1997.
- [4] C. Joachim, J.K. Gimzewski, and H. Tang. Physical principles of the single- c_{60} transistor effect. *Physical Review B*, 58(24) :16407, 1998.
- [5] F. Sols, M. Macucci, U. Ravaioli, and K. Hess. On the possibility of transistor action based on quantum interference phenomena. *Applied Physics Letters*, 54(4) :350–352, 1989.
- [6] S-H. Ke, W. Yang, and H.U. Baranger. Quantum-interference-controlled molecular electronics. *Nano letters*, 8(10) :3257–3261, 2008.
- [7] D. Darau, G. Begemann, A. Donarini, and M. Grifoni. Interference effects on the transport characteristics of a benzene single-electron transistor. *Physical Review B*, 79(23) :235404, 2009.
- [8] K.K. Saha, V. Nikolić, B.K. and Meunier, W. Lu, and J. Bernholc. Quantum-interference-controlled three-terminal molecular transistors based on a single ring-shaped molecule connected to graphene nanoribbon electrodes. *Physical review letters*, 105(23) :236803, 2010.
- [9] P. Sautet and C. Joachim. The sixl-higelin salicylideneaniline molecular switch revisited. *Chemical Physics*, 135(1) :99–108, 1989.
- [10] R. Baer and D. Neuhauser. Phase coherent electronics : a molecular switch based on quantum interference. *Journal of the American Chemical Society*, 124(16) :4200–4201, 2002.

-
- [11] G.C. Solomon, D.Q. Andrews, R.H. Goldsmith, T. Hansen, M.R. Wasielewski, R.P. Van Duyne, and M.A. Ratner. Quantum interference in acyclic systems : conductance of cross-conjugated molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 130(51) :17301–17308, 2008.
- [12] I. Duchemin, N. Renaud, and C. Joachim. An intramolecular digital 1/2-adder with tunneling current drive and read-outs. *Chemical Physics Letters*, 452(4) :269–274, 2008.
- [13] N. Jlidat, M. Hliwa, and C. Joachim. A molecule or logic gate with no molecular rectifier. *Chemical Physics Letters*, 470(4) :275–278, 2009.
- [14] J. Yi and G. Cuniberti. A three terminal ring interferometer logic gate. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1006(1) :306–311, 2003.
- [15] M. Magoga and C. Joachim. Conductance of molecular wires connected or bonded in parallel. *Physical Review B*, 59(24) :16011, 1999.
- [16] G.C. Solomon, D.Q. Andrews, T. Hansen, R.H. Goldsmith, M.R. Wasielewski, R.P. Van Duyne, and M.A. Ratner. Understanding quantum interference in coherent molecular conduction. *The Journal of chemical physics*, 129 :054701, 2008.
- [17] T. Markussen, R. Stadler, and K.S. Thygesen. The relation between structure and quantum interference in single molecule junctions. *Nano letters*, 10(10) :4260–4265, 2010.
- [18] B.T. Pickup and P.W. Fowler. An analytical model for steady-state currents in conjugated systems. *Chemical Physics Letters*, 459(1) :198–202, 2008.
- [19] K. Yoshizawa, T. Tada, and A. Staykov. Orbital views of the electron transport in molecular devices. *Journal of the American Chemical Society*, 130(29) :9406–9413, 2008.
- [20] J.P. Bergfield, G.C. Solomon, C.A. Stafford, and M.A. Ratner. Novel quantum interference effects in transport through molecular radicals. *Nano letters*, 11(7) :2759–2764, 2011.
- [21] C.M. Guédon, H. Valkenier, T. Markussen, K.S. Thygesen, J.C. Hummelen, and S.J. van der Molen. Observation of quantum interference in molecular charge transport. *Nature Nanotechnology*, 7(5) :305–309, 2012.
- [22] H. Vazquez, R. Skouta, S. Schneebeli, M. Kamenetska, R. Breslow, L. Venkataraman, and M.S. Hybertsen. Probing the conductance superposi-

BIBLIOGRAPHIE

tion law in single-molecule circuits with parallel paths. *Nature Nanotechnology*, 7 :663–667, 2012.

Chapitre 4

Décroissance exponentielle de la transparence électronique d'un fil moléculaire avec sa longueur

4.1 Introduction

Une propriété générale des jonctions moléculaires qui est largement étudiée actuellement, du point de vue théorique et expérimental, est la décroissance du coefficient de transmission en régime tunnel avec la longueur de la molécule. Dans l'approximation mono-électronique la relation bien connue vérifiée par ce coefficient est $T(E) = T_0(E)e^{-\beta l}$, où l est la longueur de la molécule connectée entre les électrodes [1–3]. La décroissance du coefficient de transmission est donc caractérisée par la distance β^{-1} dont la valeur peut s'étendre, selon le type de jonction moléculaire, de 1 Ångström à plusieurs dizaines [4–16]. Il a été montré par des calculs mono-électroniques que cette distance caractéristique dépend en fait de deux paramètres principaux : la largeur du gap HOMO-LUMO de la molécule, et la masse effective d'un électron transmis à travers la jonction [17].

Ce phénomène de décroissance tient un rôle particulièrement important dans le contexte de l'électronique moléculaire, car pour espérer à terme construire des circuits complexes, il est nécessaire de savoir construire des fils moléculaires capables de supporter le transfert d'électrons à longue distance afin de relier les dispositifs moléculaires au monde macroscopique et éventuellement entre eux [18, 19]. Ces

fil moléculaires [20–24] n'étant pas métalliques ils ne peuvent pas être considérés comme balistiques [1–3, 25, 26] (hormis dans le cas d'un fil atomique parfait constitué d'un seul type d'atome). Le transport de charges se fait donc en régime tunnel où pseudo balistique, et le coefficient de transmission décroît avec la longueur du fil. Les propriétés de transport de ces fils sont directement reliées à la transparence tunnel du fil connecté entre deux électrodes métalliques. Pour pouvoir espérer à terme construire des circuits dont le courant de sortie est mesurable, il faut donc disposer de fils moléculaires tels que la décroissance du coefficient de transmission avec la longueur soit la plus faible possible. Pour concevoir ces fils, les études théoriques sont généralement menées dans l'approximation mono-électronique, études largement cohérentes avec les résultats expérimentaux.

La question qui se pose ici est de savoir si un traitement multi-électronique du système est susceptible d'améliorer les calculs de décroissance par rapport à un modèle à une particule dans un champ moyen figé. Pour répondre à cette question, il faut savoir si le fait d'ajouter de la corrélation à un modèle HF figé permet de gagner en précision ou est au contraire une complication inutile. Cette question a deux intérêts, l'un purement pratique qui concerne la manière la plus efficace de mener ces calculs, et l'autre plus fondamental sur la nature de ce phénomène de décroissance exponentielle, l'espace adéquat pour le décrire est t-il celui à une particule effective de l'approximation mono-électronique, ou un espace de configurations à plusieurs particules ?

Donc, si les chapitres précédents s'intéressaient à l'effet du traitement multi-électronique de la jonction moléculaire sur les résonances du coefficient de transmission (partie 7 du chapitre 2), et sur ses interférences (chapitre 3), dans ce chapitre c'est le coefficient de transmission dans le gap de la molécule qui est étudié, et plus précisément son évolution avec la longueur d'une molécule linéaire connectée entre deux électrodes. Dans un premier temps la théorie mono-électronique de la décroissance exponentielle sera rapidement rappelée, et des résultats expérimentaux seront donnés. Ensuite ceci sera comparé aux résultats numériques obtenus pour un modèle multi-électronique. Dans ce chapitre, seuls les cas où le fil ne peut pas être considéré comme balistique nous intéressent, ce qui sera le cas dès que celui-ci contient au moins deux types de sites différents (cette alternance permet d'ouvrir un gap dans le spectre électronique de la molécule).

4.2 Étude mono-électronique de la décroissance exponentielle et résultats expérimentaux

4.2.1 Chaîne périodique mono-électronique de longueur N_l

Pour étudier l'évolution de la conductance d'une molécule linéaire avec la longueur de celle-ci, considérons le modèle très simple figure 4.1 où la molécule connectée entre les deux électrodes est constituée de $\frac{N_l}{2}$ cellules de 2 sites, notées i , chaque cellule étant constituée des deux orbitales, χ_{2i-1} , χ_{2i} . Sur la figure sont indiqués les couplages mono-électroniques entre premiers voisins : h , ϵ_d , a , b , ϵ_g . Les recouvrements correspondants sont eux notés s , s_d , s_a , s_b , s_g . Les énergies sur site sont notées e sur les électrodes, e_1 sur les sites χ_{2i-1} de la molécule, et e_2 sur les sites χ_{2i} .

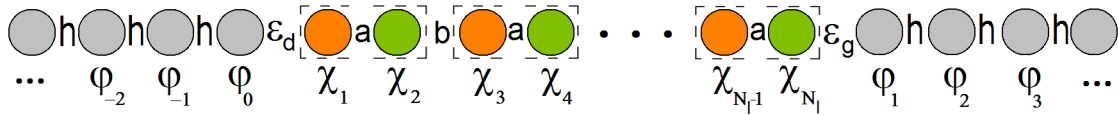


FIGURE 4.1: Modèle 1D d'une jonction contenant un fil moléculaire constitué de $\frac{N_l}{2}$ cellules. Les couplages (mono-électroniques) sont indiqués sur la figure, et les énergies sur site sont notées e sur les électrodes, e_1 sur les sites χ_{2i-1} , et e_2 sur les sites χ_{2i} .

Pour exprimer la matrice de transmission de ce système, partons de l'équation (2.32) (voir chapitre 2) adaptée au cas mono-électronique. Dans ce cas $N_m = 1$, $N_{m+1} = N_l$, $X = 1$, et les déterminants de la base décrivent simplement l'orbitale occupée par la particule incidente. Cela donne :

$$\begin{bmatrix} C(E) \\ D(E) \end{bmatrix} = U(l+1, l)^{-1} \mathcal{M} U(-l+1, -l) \begin{bmatrix} A(E) \\ B(E) \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

où pour $K = \frac{E-e}{\hbar-Es}$, U est toujours définie par :

$$U(l+1, l) = \begin{bmatrix} e^{iK(l+1)} & e^{-iK(l+1)} \\ e^{iKl} & e^{-iKl} \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

Cette fois-ci en revanche, l est un entier strictement positif quelconque puisque en l'absence d'interactions de la particule incidente avec des électrons localisés, celle-ci

voit un système périodique dès qu'elle est sur un site des électrodes non premier voisin avec la molécule. La valeur de cet entier n'a strictement aucune importance si K est réel, car il se répercute seulement par des facteurs $e^{\pm iKl}$ dans les éléments de la matrice de diffusion et n'a donc pas d'incidence sur leur norme.

La matrice \mathcal{M} , propagateur spatial du site 1 au site 0, s'écrit sous la forme d'un produit de propagateurs spatiaux au premier voisin :

$$\begin{aligned} \mathcal{M} = & \begin{bmatrix} \frac{E - e}{h - Es} & -\frac{\epsilon_d - Es_d}{h - Es} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{E - e_2}{\epsilon_d - Es_d} & -\frac{a - Es_a}{\epsilon_d - Es_d} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{E - e_1}{a - Es_a} & -\frac{b - Es_b}{a - Es_a} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \\ & \begin{bmatrix} \frac{E - e_2}{b - Es_b} & -\frac{a - Es_a}{b - Es_b} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{E - e_1}{a - Es_a} & -\frac{b - Es_b}{a - Es_a} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \times \dots \times \\ & \begin{bmatrix} \frac{E - e_2}{b - Es_b} & -\frac{a - Es_a}{b - Es_b} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{E - e_1}{a - Es_a} & -\frac{\epsilon_g - Es_g}{a - Es_a} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{E - e}{\epsilon_g - Es_g} & -\frac{h - Es}{\epsilon_g - Es_g} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.3)$$

ce qui peut se réécrire :

$$\mathcal{M} = M_d (M_1 M_2)^{N_i/2} M_g \quad (4.4)$$

avec :

$$M_d = \begin{bmatrix} \frac{E - e}{h - Es} & -\frac{\epsilon_d - Es_d}{h - Es} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{E - e_2}{\epsilon_d - Es_d} & -\frac{a - Es_a}{\epsilon_d - Es_d} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

$$M_g = \begin{bmatrix} \frac{E - e_1}{a - Es_a} & -\frac{\epsilon_g - Es_g}{a - Es_a} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{E - e}{\epsilon_g - Es_g} & -\frac{h - Es}{\epsilon_g - Es_g} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

$$M_1 = \begin{bmatrix} \frac{E - e_1}{a - Es_a} & -\frac{b - Es_b}{a - Es_a} \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad M_2 = \begin{bmatrix} \frac{E - e_2}{b - Es_b} & -\frac{a - Es_a}{b - Es_b} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

On note A la matrice de vecteurs propres de $M_1 M_2$, et $\lambda \geq 1$ et $\frac{1}{\lambda}$ les valeurs propres associées, car $\det(M_1 M_2) = 1$ assure que leur produit vaut 1. La matrice de transmission s'écrit alors :

$$\mathbf{t}(E) = U(l + 1, l)^{-1} M_d A \begin{bmatrix} \lambda^{N_i/2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda^{N_i/2}} \end{bmatrix} A^{-1} M_g U(-l + 1, -l) \quad (4.8)$$

4.2 Étude mono-électronique de la décroissance exponentielle et résultats expérimentaux

Si à présent on note $N^d = U(l+1, l)^{-1}M_d A$ et $N^g = A^{-1}M_g U(-l+1, -l)$, le coefficient de transmission de la jonction ($\frac{1}{t_{11}}$) s'écrit [1] :

$$T(E) = \frac{1}{\left| N_{11}^d N_{11}^g \lambda^{N_l/2} + N_{12}^d N_{21}^g \frac{1}{\lambda^{N_l/2}} \right|^2} \quad (4.9)$$

Dans les notations précédentes il est imposé que $\lambda \geq 1$:

1. Si $|\lambda| = 1$, cela peut correspondre à deux cas. Soit $M_1 M_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$, il s'agit du cas balistique où $a = b$, et dans ce cas toute la diffusion a lieu aux interfaces électrode-molécule, la longueur n'a donc aucune importance. L'autre possibilité est que λ ait une partie imaginaire non nulle. Cela arrive lorsque le déterminant du polynôme caractéristique de M est négatif : $\left(\frac{E^2 - (a - E s_a + b - E s_b)}{(a - E s_a)(b - E s_b)} \right)^2 - 4 < 0$. En fait, ce cas où il n'y a pas d'atténuation avec la longueur, sans que le système soit pour autant dans un régime balistique, correspond aux énergies des bandes du fil moléculaire, et s'appelle le régime pseudo-balistique.
2. En dehors de ces bandes de conduction, c'est-à-dire en dehors des zones d'énergie où les résonances ont lieu, $|\lambda| > 1$, il s'agit du régime tunnel. En fait ces énergies peuvent être vues comme celles des modes de propagation évanescents du fil moléculaire (voir chapitre 2 partie 5). Pour N_l suffisamment grand, une bonne approximation de $T(E)$ est alors :

$$T(E) \approx \frac{1}{\left| N_{11}^d N_{11}^g \lambda^{N_l/2} \right|^2} = \frac{1}{\left| N_{11}^d N_{11}^g \right|^2} e^{-\ln(|\lambda|) N_l} \quad (4.10)$$

De manière générale, le coefficient de transmission de la jonction peut donc s'écrire, pour N_l grand, sous la forme :

$$T(E) = T_0 e^{-\beta l} = T_0 e^{-\gamma \frac{N_l}{2}} \quad (4.11)$$

où $\gamma = \beta l_0$ avec l_0 la longueur d'une cellule.

T_0 et γ s'écrivent en fonction des éléments de matrice précédents :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{si } |\lambda| = 1, \quad T_0 = \frac{1}{|N_{11}^d N_{11}^g + N_{12}^d N_{21}^g|^2} \quad \text{et } \gamma = 0 \\ \text{si } |\lambda| > 1, \quad T_0 = \frac{1}{|N_{11}^d N_{11}^g|^2} \quad \text{et } \gamma = 2\ln(|\lambda|) \end{array} \right. \quad (4.12)$$

Pour illustrer cette décroissance, la figure 4.2 présente le coefficient de transmission calculé par ESQC pour le système figure 4.1 avec $a = -2.20$ eV et $b = -1.40$ eV, tracé pour N_l pair allant de 10 à 20.

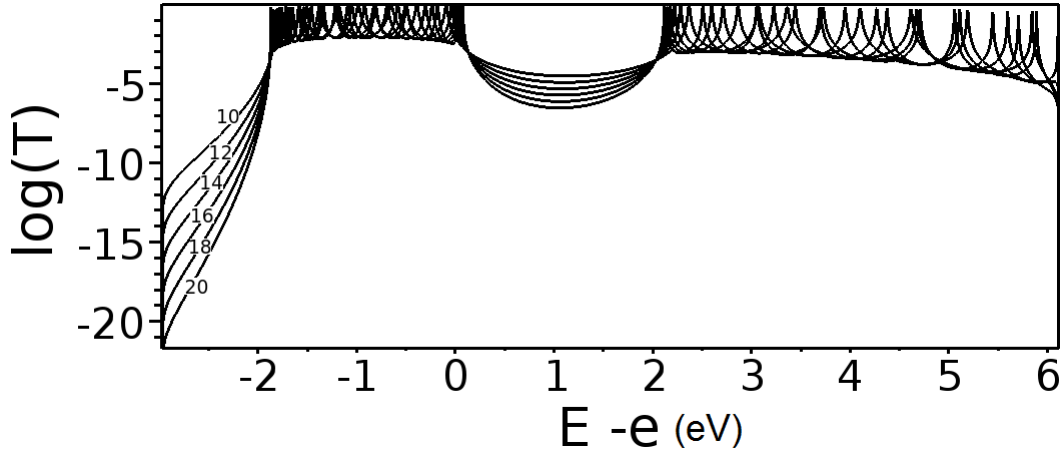


FIGURE 4.2: Coefficient de transmission en fonction de $E - e$, calculé par ESQC pour le modèle figure 4.1 pour N_l pair allant de 10 à 20. $a = -2.20$ eV, $b = -1.40$ eV, $e = 0$ eV et $e_1 = e_2 = 1$ eV.

La décroissance apparaît clairement dans les zones exemptes de résonances, situées en dehors des bandes d'énergie du système périodique. En revanche dans ces bandes d'énergie, si la transmission dépend de N_l elle ne décroît pas lorsque ce nombre augmente. Il s'agit dans ce cas du régime pseudo-balistique dans lequel $T(E)$ tend, en dehors des énergies résonantes, vers une valeur moyenne inférieure à 1 .

La figure 4.3 donne les valeurs du coefficient γ défini dans (4.11) obtenues par régression linéaire entre $\log(T(E))$ et N_l pour E dans le gap de la molécule. $\gamma(E)$ présente une forme parabolique qui tend vers un minimum de 0 aux bornes du gap,

4.2 Étude mono-électronique de la décroissance exponentielle et résultats expérimentaux

i.e lorsque le système tend vers un régime pseudo-balistique. Le maximum atteint est de 0.93. Dans toute ce chapitre la distance entre un site χ_{2i-1} et un site χ_{2i} est de 1.4 Å, et la distance entre un site χ_{2i} et un site χ_{2i+1} est de 1.6 Å. La taille d'une cellule est donc $l_0 = 3$ Å, ce qui correspond à $\beta = 0.31$ Å⁻¹.

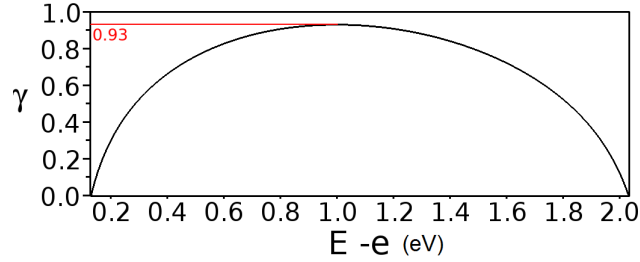


FIGURE 4.3: Coefficient γ dans le gap de la molécule en fonction de $E - e$, pour le système figure 4.1 avec $a = -2.20$ eV et $b = -1.40$ eV.

En fait, il est possible dans l'approximation mono-électronique d'obtenir une valeur approchée de β uniquement en fonction de χ la largeur du gap de la molécule, et de m^* la masse effective d'un électron sur cette molécule [17] :

$$\beta(E) = 2\sqrt{\frac{2m^*(E)(E_L - E)(E - E_H)}{\hbar^2 \chi}} \quad (4.13)$$

où E_L et E_H sont les énergies des orbitales moléculaires LUMO et HOMO.

Pour E au centre du gap de la molécule, $E_L - E = E - E_H = \chi/2$, β peut s'exprimer directement en fonction de $\chi m^*/m_e$, ce qui donne la courbe présentée figure 4.4, et valable pour tout fil traité dans l'approximation mono-électronique.

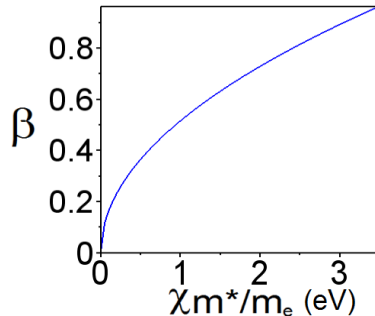


FIGURE 4.4: β en Å⁻¹ au centre du gap HOMO-LUMO du fil et dans l'approximation mono-électronique, en fonction de $\chi m^*/m_e$ où χ est la largeur du gap, et m^* la masse effective d'un électron dans la jonction.

Le système étudié ici possède donc une valeur de β réaliste pour un fil moléculaire constitué de 2 types de sites seulement, qui correspond à un rapport $\chi m^*/m_e$ de 0.37 eV, soit avec $\chi = 1.90$ eV, à un rapport m^*/m_e de 0.19. Cette valeur est cohérente étant donné que le fil moléculaire considéré est particulièrement simple et peu diffusif.

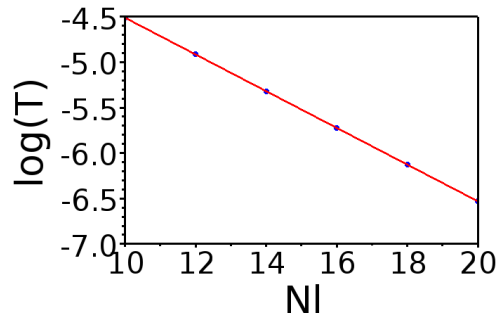


FIGURE 4.5: Coefficient de transmission obtenu par ESQC pour $N_l = 10$ à $N_l = 20$ et $E = 1$ eV (points bleus), et tracé de $T_0 e^{-\gamma N}$ (en rouge).

Pour $E = 1$ eV, soit une énergie située vers le centre du gap HOMO-LUMO du fil moléculaire, la figure 4.5 donne la valeur du coefficient de transmission en fonction de N_l (les points bleus correspondent aux résultats numériques), comparée au tracé de $T_0 e^{-\gamma N}$ en rouge. Même à $N_l = 10$, l'approximation est suffisamment proche de la valeur exacte pour que les deux ensembles de valeurs soient confondus.

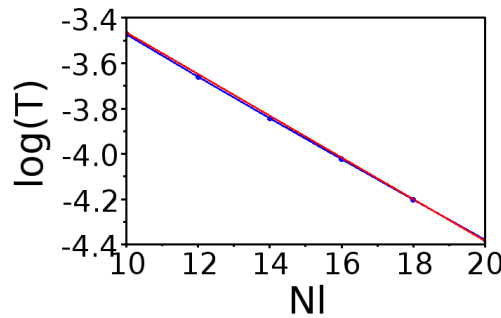


FIGURE 4.6: Coefficient de transmission obtenu par ESQC pour $N_l = 10$ à $N_l = 20$ et $E = 0.25$ eV (points bleus), et tracé de $T_0 e^{-\gamma N}$ (en rouge).

Sur la figure 4.6 sont tracés les mêmes éléments pour $E = 0.25$ eV. Cette valeur

4.2 Étude mono-électronique de la décroissance exponentielle et résultats expérimentaux

de l'énergie étant très proche de la valeur inférieure du gap électronique du fil moléculaire, les valeurs propres de M_1M_2 risquent d'être proches de 1 en norme, et $T(E)$ de converger moins vite vers $T_0e^{-\gamma N}$.

C'est effectivement ce qui se passe puisque cette fois les deux ensembles de valeurs sont facilement différenciables pour les valeurs de N_l inférieures à 16. Au delà cependant l'approximation redevient parfaitement valable.

4.2.2 Résultats expérimentaux

Une rapide étude mono-électronique de la conductance tunnel d'un fil moléculaire constitué de N_l sites permet donc de démontrer analytiquement la décroissance exponentielle de cette conductance lorsque N_l augmente. Parallèlement à l'approche théorique, plusieurs expériences ont permis d'observer cette décroissance sur des fils moléculaires.

La première expérience qui a permis de corroborer les calculs théoriques précédents date de 1999 [5]. Des expériences correspondant exactement au système figure 4.1 sont difficiles à mettre en œuvre puisqu'il est en pratique compliqué d'ajouter de nouvelles cellules à un fil pour le rallonger entre chaque mesure. La stratégie employée dans cette expérience consiste donc à utiliser un fil de longueur fixe suffisamment importante, mais de faire varier la distance entre les points où sont connectées les électrodes. Le principe expérimental utilisé dans l'article de V.Langlais & al est représenté figure 4.7.

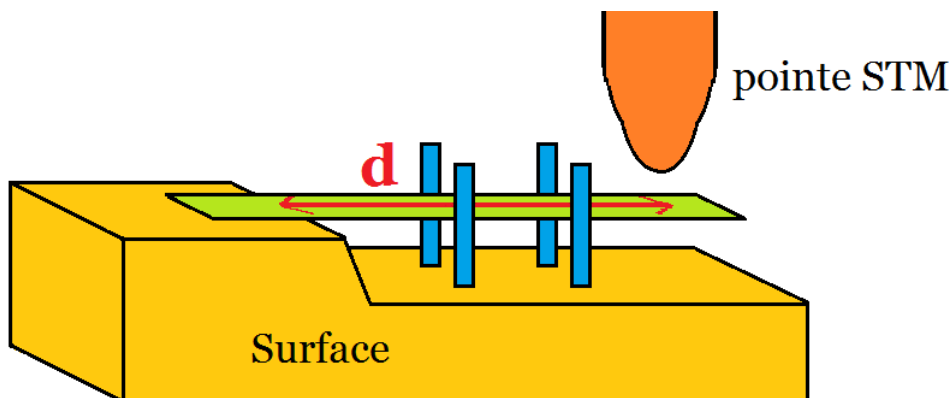


FIGURE 4.7: Principe expérimental de mesure de la décroissance du coefficient de transmission avec la longueur du fil moléculaire parallèle à la surface. [5]

Cela consiste donc à placer le fil moléculaire sur une surface métallique au bord d'une marche, de manière à ce que l'une de ses extrémités soit en contact avec la surface, tandis que le reste du fil se situe dans le vide (il est plus exactement soutenu par des "pieds" moléculaires géométriquement découplés du fil, eux même en contact avec la surface). La première électrode est donc la surface, et la deuxième la pointe du STM qui balaye le fil moléculaire sur sa longueur faisant ainsi varier la distance entre les deux électrodes. Cette expérience est réalisée à courant constant, et la relation entre la hauteur de la pointe STM nécessaire pour garder un courant constant et la distance d apparaît linéaire. Cette caractéristique du coefficient de transmission confirme le comportement exponentiel décroissant avec la distance entre les électrodes. La valeur du coefficient de décroissance obtenue pour la jonction moléculaire considérée est de $\beta = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$, résultat en accord avec les calculs mono-électroniques ESQC menés sur ce système.

La décroissance exponentielle avec la longueur de la molécule participant effectivement au courant tunnel a par ailleurs été depuis confirmée par un grand nombre d'expériences [6, 10–16, 27]. Dans certaines, les mesures sont effectuées sur une couche de molécules linéaires auto-assemblées perpendiculairement à la surface [6, 14–16]. Dans ce cas, il est possible de réellement procéder comme dans le modèle mono-électronique figure 4.1, c'est-à-dire en étudiant la décroissance de la conductance lorsque des cellules sont ajoutées aux fils pour en augmenter la longueur. En effet, du fait du grand nombre de molécules formant la mono-couche sur laquelle les mesures sont effectuées, la conductance mesurée est une conductance moyenne, insensible aux éventuelles brisures de périodicité sur un fil en particulier. Ainsi l'expérience de D.J.Wold & al [6] permet de mettre en évidence la décroissance du coefficient de transmission avec la longueur des molécules auto-assemblées, et la dépendance de cette décroissance avec le type de molécule : la valeur du coefficient de décroissance β obtenue pour des molécules saturées (alcanethiolate) est de 0.94 \AA^{-1} , tandis que pour des molécules non-saturées (oligophénylène thiolate), elle est de 0.42 \AA^{-1} .

Une autre possibilité d'expérience permettant d'illustrer cette décroissance est présentée figure 4.8. Il s'agit d'accrocher le bout d'un fil moléculaire préalablement déposé sur une surface avec la pointe d'un STM, puis d'éloigner la pointe de la surface en maintenant le fil accroché, augmentant ainsi la distance entre le point de contact fil-pointe et le point de contact fil-surface le plus proche de la pointe. Cette expérience a été réalisée par L.Lafferentz & al sur un fil moléculaire constitué de monomères

4.3 Système modèle utilisé pour les calculs multi-électroniques

de dibromoterfluorène, pour lequel le coefficient de décroissance obtenu est de 0.3 \AA^{-1} [4].

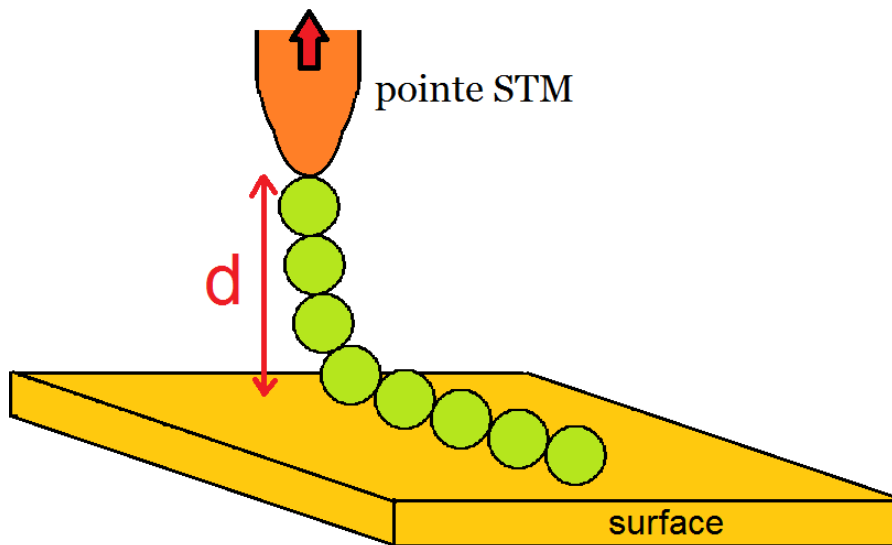


FIGURE 4.8: Principe expérimental de mesure de la décroissance du coefficient de transmission avec la longueur d'un fil moléculaire accroché à la pointe du STM [4].

Quelle que soit la technique employée, toutes ces expériences confirment le comportement de décroissance exponentielle pour la transparence électronique dans le gap du fil moléculaire. Il est à noter que les valeurs expérimentales de β citées ci-dessus sont légèrement plus élevées que la valeur de 0.13 \AA^{-1} obtenue sur l'exemple mono-électronique précédent. Ceci se comprend étant donné que le fil moléculaire considéré dans ce calcul est particulièrement simple, car constitué de deux types de sites seulement, et les charges incidentes seront donc peu diffusées par rapport au cas d'un fil moléculaire plus complexe.

4.3 Système modèle utilisé pour les calculs multi-électroniques

Dans la partie 4.2.1, un système périodique linéaire, constitué de $N_l/2$ cellules identiques était considéré, ce nombre N_l étant variable. En multi-électronique cependant bien plus de paramètres entrent en jeu, et il peut s'avérer particulièrement difficile de rendre compte de la périodicité du système à travers chacun de ces paramètres.

En effet, dans ce cas, le fait de modifier le nombre de cellules constituant le fil moléculaire ne se traduit pas seulement par une modification de la longueur et du nombre d'orbitales du système, mais également du nombre d'électrons, et donc des interactions auxquelles est soumise une particule incidente. A l'intérieur de la jonction une particule incidente ressent donc la présence d'un système périodique constitué de noyaux et d'électrons, dont le nombre de cellules varie. Ceci est compliqué à modéliser dans les calculs CI-ESQC puisque si la molécule est traitée multi-électroniquement ce n'est pas le cas des électrodes et un certain nombre d'interactions sont approximées. Or, pour pouvoir rendre compte du fait que le système est périodique de longueur variable, il faut que ces paramètres soient parfaitement cohérents les uns avec les autres lorsque la longueur de la jonction moléculaire change.

Une manière de simplifier ce problème de cohérence entre tous les couplages approximés consiste à prendre un modèle dans lequel la molécule est toujours la même, quelle que soit la longueur de cette molécule participant effectivement au courant. En fait il s'agit d'utiliser l'idée de l'expérience de V. Langlais & al [5] présentée dans la partie précédente puisque dans celle-ci le fil moléculaire n'est pas modifié au cours de l'expérience, c'est simplement la pointe du STM qui est déplacée pour faire varier la longueur de la partie de la molécule qui participe à la conduction.

Pour les résultats numériques qui suivent, c'est donc la configuration de la figure 4.9 qui est utilisée. Le fil moléculaire est rectiligne, d'orientation parallèle à l'électrode de droite, et perpendiculaire à l'électrode de gauche qui se déplace pour faire glisser le point de contact. Sur la figure, N_l désigne le site pour lequel le couplage à l'électrode de droite est maximal. Dans cette configuration linéaire du fil moléculaire, la molécule connectée aux deux électrodes ne change effectivement pas pour des N_l différents, seul le point de connexion à l'électrode de droite est modifié. Les $N/2$ cellules répétées périodiquement qui composent le fil sont constituées de 2 sites, chacun portant une Gaussienne $1s$ (les exposants des ces Gaussiennes sont les mêmes, mais la distance entre les deux sites d'une cellule est différente de la distance entre deux cellules). Deux types de sites différents sont considérés de manière à créer un gap entre les orbitales de type LUMO et les orbitales de type HOMO lorsque le fil est constitué d'un grand nombre de cellules.

Le système figure 4.9 est équivalent au système 4.1 du point de vue de la décrois-

4.3 Système modèle utilisé pour les calculs multi-électroniques



FIGURE 4.9: Modèle utilisé dans la suite pour les calculs de coefficients de transmission pour différents N_l . Ce modèle correspond au dispositif expérimental de la référence [5].

sance du coefficient de transmission en régime tunnel. C'est ce qui apparaît figure 4.10 où les coefficients de transmission mono-électroniques du système figure 4.9 pour N_l pair allant de 10 à 20 et $N = 30$ sont calculés pour des paramètres de couplages et d'énergies identiques à ceux utilisés partie 4.2.1. L'intervalle d'énergie définissant le gap de la molécule est bien sûr le même, et l'évolution du coefficient de transmission dans le gap est identique au cas précédent, les valeurs du coefficient de décroissance γ sont donnés dans la partie basse de la figure 4.11. La partie haute

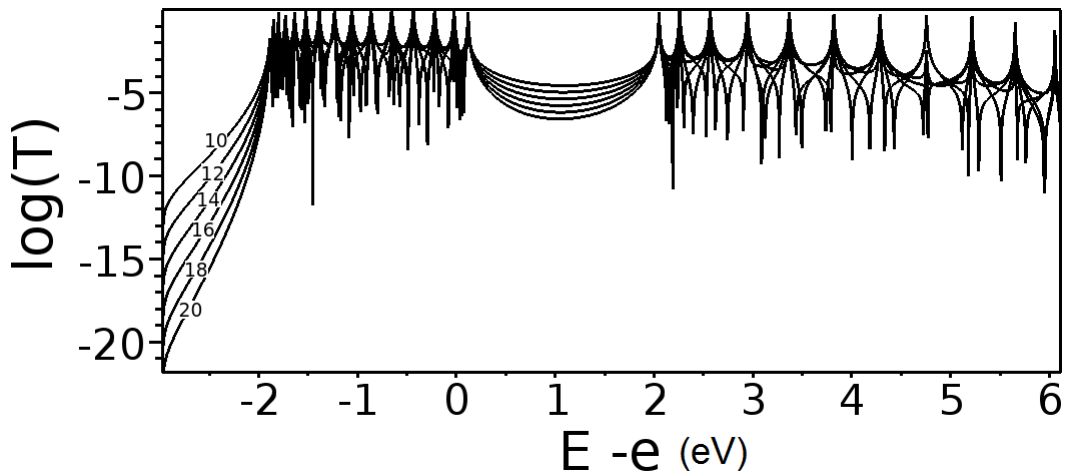


FIGURE 4.10: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système figure 4.9 où la molécule contient 20 sites, pour $N_l = [6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20]$. $a = -2.20$ eV, $b = -1.40$ eV, $e = 0$ eV et $e_1 = e_2 = 1$ eV.

de cette figure traduit quant à elle la qualité de l'approximation de $T(E)$ par une exponentielle décroissante pour chaque énergie dans le gap de la molécule. En effet, la valeur de γ est obtenue par régression linéaire entre $\log(T(E))$ et N_l , et σ est l'écart type correspondant à chaque ensemble de données. Plus celui-ci est petit, plus l'approximation est juste. Cette courbe confirme ce qui a été dit précédemment puisque l'écart type est clairement plus important sur les bords du gap électronique de la molécule qu'au centre. Pour notre modèle, celui-ci présente une forme bien spécifique montrant deux maxima aux bornes du gap, et deux minima dans le gap.

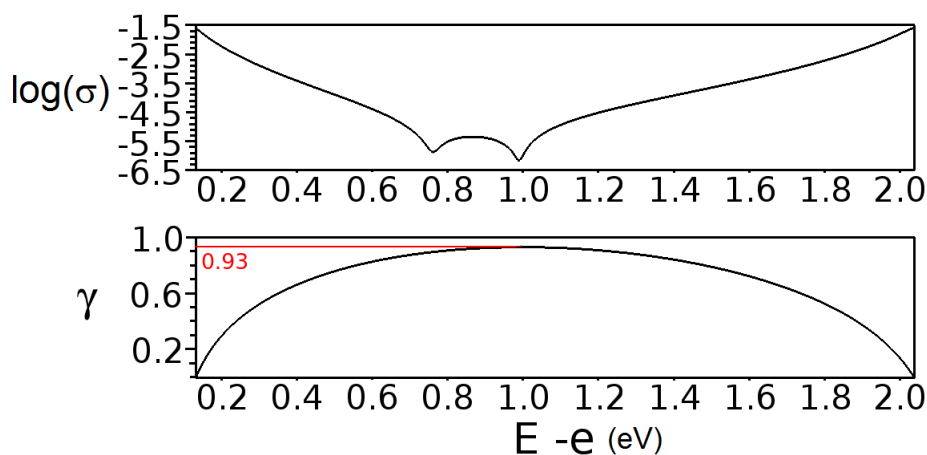


FIGURE 4.11: En bas, γ coefficient de décroissance du système mono-électronique obtenu par régression linéaire pour chaque énergie du gap en fonction de $E - e$ avec $a = -2.20$ eV et $b = -1.40$ eV. En haut écart type en logarithme de la régression linéaire.

Une différence notable par rapport aux calculs effectués sur le modèle figure 4.1 est la présence d'interférences dans les zones où le régime est pseudo-balistique. Ceci vient des couplages de l'électrode de droite avec les sites de la molécule. En effet, dans la configuration adoptée, l'électrode de droite est couplée non seulement au site N_l , mais également à ses voisins. Il existe donc plusieurs chemins possibles pour une particule diffusée, ce qui engendre des interférences.

4.4 Traitement multi-électronique du système figure 4.9

4.4.1 Effets dans bords dans un système multi-électronique :

Pour étudier la propriété de décroissance exponentielle qui découle de la périodicité du système, il faut être vigilant vis-à-vis des effets de bords éventuellement présents dans notre système et qui n'apparaissent pas dans les modèles mono-électroniques précédents. Ceux-ci sont dû à deux aspects du modèle utilisé : les paramètres de couplage électrodes-molécule, et la répartition des électrons le long du fil moléculaire.

Un léger effet de bord est en effet introduit, du fait de la différence de traitement entre les électrodes et la molécule dans notre modèle : les électrodes sont considérées mono-électroniques, tandis que la molécule contient plusieurs électrons. Les paramètres mono-électroniques de couplage, par exemple de ϕ_0 , avec les sites i de la molécule linéaire sont sensés contenir en moyenne les interactions des électrons des électrodes avec un électron au site i . Or pour que le calcul rende compte de la périodicité du système, il faut que ces interactions moyennes soient parfaitement cohérentes du site i au site j . Or on ne sait pas calculer exactement ces interactions moyennes pour notre modèle et ces paramètres sont simplement choisis pour être raisonnables, cette cohérence n'est donc pas assurée. Cela n'aura cependant d'effets qu'aux bords du fil moléculaire puisque ce sont les seuls zones du fil en interaction avec les électrons des électrodes.

L'autre cause de ces effets de bords est simplement la présence des électrons localisés sur la molécule. En effet cette molécule est de taille finie, et les électrons ne se répartissent donc pas de la même manière à ses bords qu'en son centre. Pour illustrer ceci, il est possible de reconstruire un hamiltonien mono-électronique qui prend en compte cette répartition des électrons le long du fil à partir des Hamiltoniens pour la transmission d'un trou et pour la transmission d'un électron dans le cas où les m électrons de la molécule sont figés dans l'état fondamental HF. Les énergies sur site ainsi que les couplages entre premiers voisins ainsi obtenus pour un fil de longueur $N = 30$ qui contient $m = 30$ électrons sont tracés figure 4.12. Il apparaît effectivement des effets de bords importants du point de vue d'une particule effective incidente arrivant sur ce système figé HF. Afin de ne pas introduire

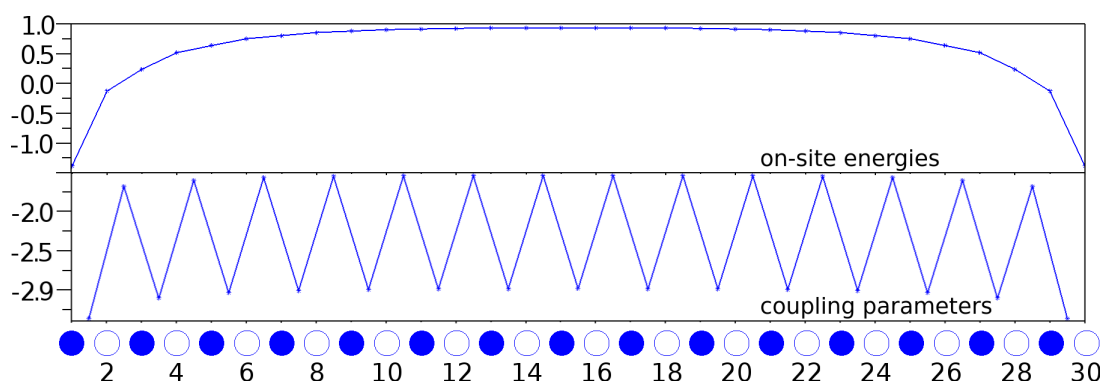


FIGURE 4.12: Paramètres mono-électroniques prenant en compte la répartition des électrons pour un fil moléculaire de longueur $N = 30$ contenant 30 électrons. En haut : énergies sur site, en bas : couplages entre premiers voisins

d'erreurs dans nos résultats, le fil considéré dans la suite est donc un fil de longueur $N = 30$ contenant $m = 30$ électrons, mais où N_l variera seulement de 10 à 20, zone dans laquelle le fil peut être considéré périodique du point de vue de la particule incidente dans le cas figé HF.

Le traitement multi-électronique de ce système doit donc se faire dans une base contenant des déterminants à 31 particules réparties dans 30 orbitales. Il existe en tout plus de $2 \cdot 10^{16}$ de ces déterminants, et il n'est donc pas envisageable de les considérer tous. Il est alors nécessaire de tronquer cette base. Deux types de troncations sont utilisées dans la partie suivante. Dans un premier temps les électrons résidents sont figés dans l'état fondamental HF de la molécule. Dans un deuxième temps la taille de l'espace actif est limité en considérant que les 12 OM HF de plus basses énergies sont toujours occupées par des électrons de la molécule et que les 12 OM HF de plus hautes énergies ne sont jamais occupées par des électrons de la molécule. Cela laisse 6 orbitales moléculaires et 6 électrons dont l'occupation peut varier, cet ensemble de déterminants étant lui-même tronqué aux excitations simples et doubles. Tous les résultats suivants découlent de calculs menés pour un seul canal d'entrée et de sortie, associé à l'état fondamental du sous-système à 30 électrons sur le fil moléculaire.

4.4.2 Coefficients de transmission CI-ESQC pour un fil de longueur 30 contenant 30 électrons localisés

Électrons résidents figés dans le fondamental HF de la molécule :

Dans un premier temps, le système est donc traité dans la base de déterminants correspondant au cas où les 30 électrons localisés sont figés dans le fondamental HF du fil moléculaire. Pour chaque type de particule incidente il y a donc 10 déterminants à $m + 1$ particules sur la molécule. Les coefficients de transmission pour N_l pair allant de 10 à 20 sont donnés figure 4.13 pour un électron incident, un trou incident, et pour le système dans un état de superposition cohérente entre état de diffusion d'électron et état de diffusion de trou (voir chapitre 3).

La figure 4.13 montre nettement que le coefficient de transmission en régime tunnel décroît lorsque N_l augmente quel que soit le type de particule incidente. Cette décroissance apparaît en moyenne linéaire dans l'échelle logarithmique utilisée ici, mais avec des écarts à cette moyenne qui deviennent importants aux bords de la bande de conduction des électrodes, à gauche pour un électron incident, et à droite pour un trou incident. Cependant, ces bords de bande sont inaccessibles dans un modèle mono-électronique puisqu'un tel modèle prend aussi bien en compte la transmission de charges via les OM occupées que via les OM vides. Or c'est seulement sur des systèmes mono-électroniques que le comportement exponentiel décroissant de $T(E)$ se démontre analytiquement. De même ces zones sont inaccessibles expérimentalement car il n'est pas possible d'obliger un système à ne transmettre que des électrons ou que des trous. L'intervalle d'énergie qui nous intéresse réellement est donc le gap électronique de la molécule, entre les résonances pour les trous et les résonances pour les électrons. Dans ce gap électronique, le coefficient de transmission semble décroître de manière quasi-linéaire, avec toujours des écarts mais qui restent faibles.

Pour quantifier ces écarts, le coefficient de décroissance est calculé par régression linéaire pour chaque énergie dans le gap, ainsi que l'écart type de chaque ensemble de données. Les valeurs de γ et de σ sont donnés figure 4.14. La forme de $\gamma(E)$ est la même que celle obtenue en mono-électronique, c'est-à-dire que le coefficient de décroissance devient nul en bord de gap, à la limite entre régime tunnel et régime balistique, et atteint sa valeur maximal de 1.12 pour une énergie proche du centre du

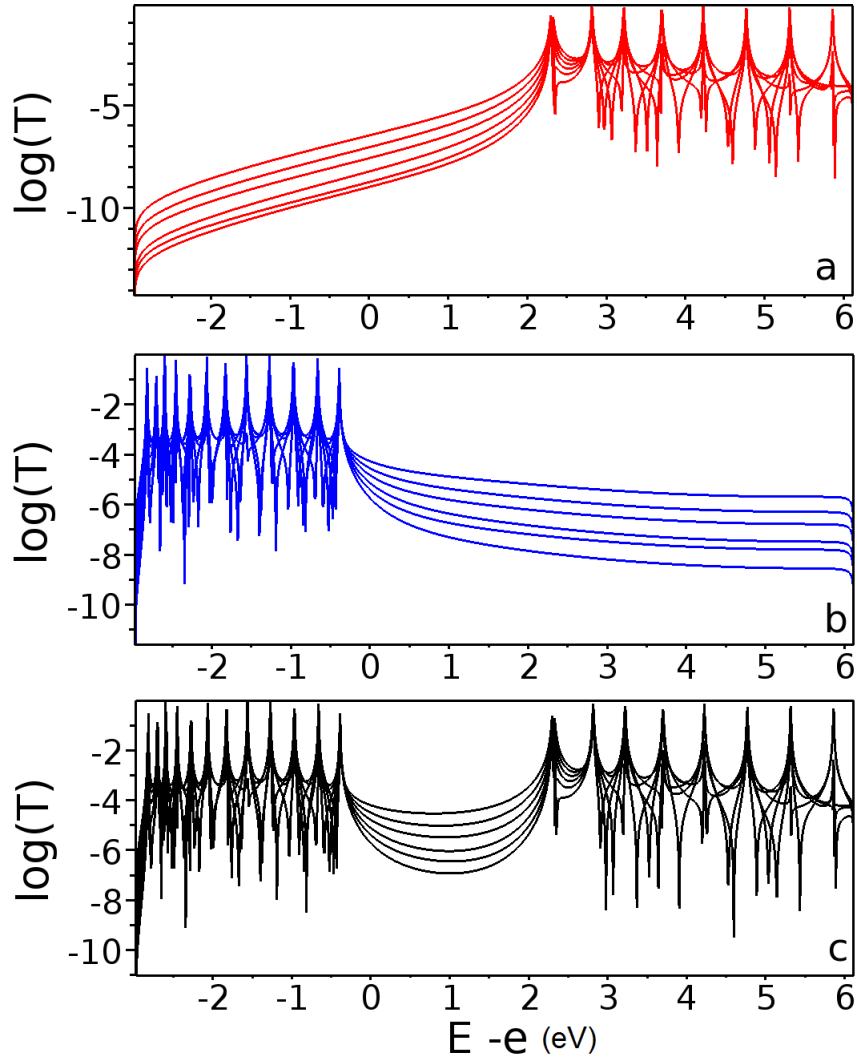


FIGURE 4.13: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système figure 4.9 avec $N = 30$, $m = 30$, et $N_l = [10, 12, 14, 16, 18, 20]$. Les électrons de la molécule sont figés dans le fondamental HF, et les particules diffusées sont pour a : électrons, pour b : trous, pour c : superposition électron-trou.

gap, à $E = 1.14$ eV. Cela correspond à un coefficient de décroissance $\beta = 0.37 \text{ \AA}^{-1}$, et selon l'équation (4.13), sachant $\chi = 2.64$ eV, à un rapport m^*/m_e de 0.20. L'écart type présente la même forme qu'en mono-électronique, c'est à dire deux maxima en bord de gap, et deux minima dans le gap. Il prend des valeurs entre 10^{-1} et 10^{-2} , ce qui est suffisamment faible pour affirmer que $T(E)$ peut effectivement être approché par une exponentielle décroissante. Cependant $\sigma(E)$ est en moyenne plus

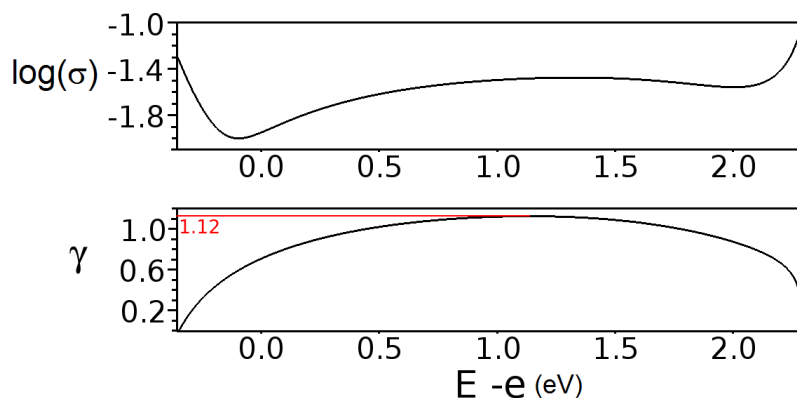


FIGURE 4.14: En bas, γ coefficient de décroissance en fonction de $E - e$ pour le système figure 4.9 dans le cas où les électrons localisés sont figés dans le fondamental HF et où le système est dans un état de superposition électron-trou, obtenu par régression linéaire pour chaque énergie du gap. En haut écart type en logarithme de la régression linéaire.

grand que dans le cas mono-électronique précédent, et il n'est pas possible ici de négliger les écarts entre les variations exactes de $T(E)$ avec N_l et une véritable exponentielle décroissante.

Cas où l'espace actif est constitué de 6 orbitales contenant 6 électrons, base tronquée aux déterminants bi-excités :

Dans cette partie, les électrons de la molécule ne sont plus figés. Les calculs sont effectués dans un espace actif contenant 6 électrons répartis de la HOMO-2 à la LUMO+2, mais où seuls les déterminants mono et di-excités par rapport au fondamental HF sont considérés pour les 30 électrons de la molécule. La particule incidente peut quant à elle occuper n'importe quelle OM tant que les règles d'exclusion de Pauli sont respectées. La base contient 2322 déterminants à $m + 1$ particules sur la molécule. Les coefficients de transmission pour N_l pair allant de 10 à 20 pour un électron incident, un trou incident, et pour le système en état de superposition électron-trou sont donnés figure 4.15.

Ici encore le coefficient de transmission décroît lorsque N_l augmente, d'une manière qui apparaît en moyenne linéaire en échelle logarithmique. En fait les coefficients de transmission en régime tunnel ressemblent très fortement à ceux obtenus dans

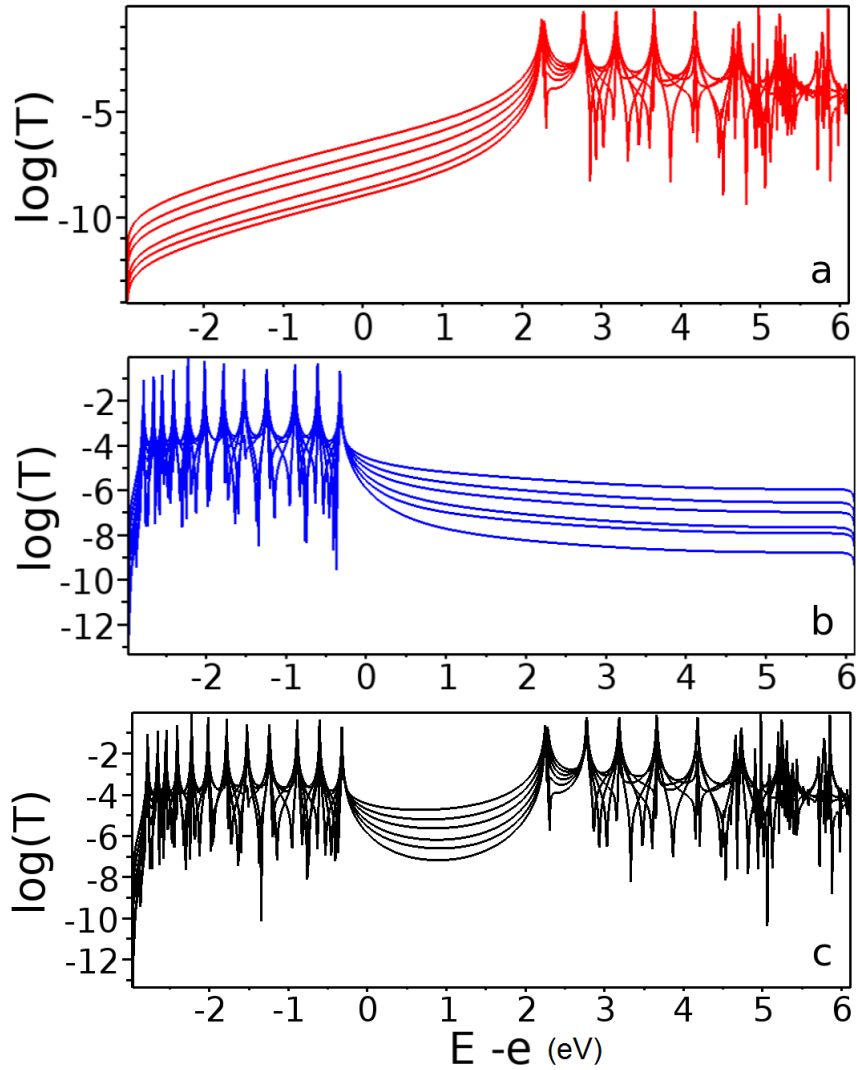


FIGURE 4.15: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, pour le système figure 4.9 avec $N = 30$, $m = 30$, et $N_l = [10, 12, 14, 16, 18, 20]$. L'espace actif est constitué de 6 orbitales contenant 6 électrons limités aux bi-excitations, et les particules diffusées sont pour a : électrons, pour b : trous, pour c : superposition électron-trou.

le cas figé HF, la différence entre les courbes de la figure 4.15 et celles de la figure 4.13 étant d'avantage visible en régime pseudo balistique (où il y a un plus grand nombre de résonances que précédemment). Cela vient du fait que le fil moléculaire étudié ici est bien décrit dans l'approximation de Hartree Fock. L'état fondamental du sous-système à 30 électrons obtenu en interaction de configurations est en effet

4.4 Traitement multi-électronique du système figure 4.9

constitué à 99.8% du fondamental HF, tandis que le premier état résonnant pour les trous ($E = -0.32$ eV) est constitué à 97.8% du "fondamental HF plus un trou dans la HOMO", et que le premier état résonnant pour les électrons ($E = 2.25$ eV) est constitué à 98.9% du "fondamental HF plus un électron dans la LUMO". Dans le gap électronique du fil moléculaire, les mécanismes de transmission sont donc très proches de ceux obtenus dans le cas figé HF.

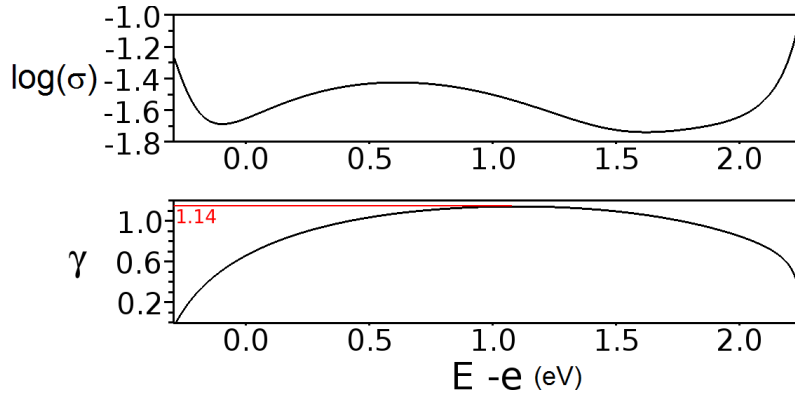


FIGURE 4.16: En bas, γ coefficient de décroissance en fonction de $E - e$ pour le système figure 4.9 dans le cas où l'espace actif est constitué de 6 orbitales contenant 6 électrons limités aux bi-excitations, obtenu par régression linéaire pour chaque énergie du gap. En haut écart type en logarithme de la régression linéaire.

La figure 4.16 donne le coefficient de décroissance γ obtenu par régression linéaire pour les énergies dans le gap de la molécule, ainsi que l'écart type de chaque ensemble de données.

γ présente toujours deux minima à 0 aux bords du gap, et un maximum à 1.14 pour $E = 1.10$ eV. Ce maximum correspond à $\beta = 0.38 \text{ \AA}^{-1}$ ce qui est légèrement plus grand que dans le cas figé HF. Le gap étant ici légèrement moins grand, $\chi = 2.52$ eV, la formule (4.13) donne une masse effective plus importante que dans le cas figé HF puisque le rapport m^*/m_e vaut 0.22.

L'écart présente cette fois encore deux maxima en bord de gap et deux minima dans le gap. Ses valeurs sont situées entre 10^{-1} et $10^{-1.8}$, σ est donc en moyenne légèrement plus grand que dans le cas figé HF. Cela signifie que $T(E)$ peut toujours être considéré en moyenne comme une fonction exponentielle décroissante de N_l , mais avec des écarts à cette moyenne encore un peu plus importants que dans le

cas figé HF.

Donc même si les mécanismes de transmission dans le cas figé HF et le cas non figé étudié ici sont très proches, la corrélation présente dans ce système a une influence sur les valeurs de γ , ainsi que sur l'écart type.

Discussion

Dans les deux cas multi-électroniques étudiés ci-dessus, la conclusion est donc que le comportement moyen du coefficient de transmission en régime tunnel avec la longueur du fil moléculaire est celui d'une exponentielle décroissante, résultat en accord avec l'expression de $T(E)$ obtenue analytiquement pour le modèle mono-électronique figure 4.1. La forme parabolique du coefficient de décroissance γ avec annulation en bords de gap se retrouve également dans les résultats numériques obtenus par la méthode CI-ESQC. En revanche sur les modèle multi-électroniques, l'écart type qui exprime la différence entre $T(E)$ et une véritable exponentielle décroissante est plus important qu'en mono-électronique, et paraît augmenter lorsque la corrélation électronique est introduite dans le système. Dans les calculs multi-électroniques, il existe donc des fluctuations non négligeable de $T(E)$ autour de l'évolution en exponentielle décroissante. Cela peut avoir deux significations différentes.

Une première explication possible à ces fluctuations est que l'espace modèle utilisé et les effets de bord peuvent introduire des erreurs importantes pour la description de ce phénomène de décroissance. Comme dit ci-dessus, la base a été tronquée de manière à ramener le nombre de déterminants à 31 particules sur la molécule de plus de $2 \cdot 10^{16}$ à 2322, et il se peut que certains déterminants considérés ne soient en fait que de faible importance pour le phénomène de décroissance, tandis que d'autres plus influents sont négligés. De plus les effets de bords ne sont pas totalement nuls malgré le fil de longueur relativement importante considéré ici. Il serait donc intéressant de réaliser une étude plus poussée de l'importance des différentes configurations à $m + 1$ particules sur la molécule vis à vis de la transmission de charges dans le gap afin d'évaluer l'effet de la troncation de la base. Pour compléter ceci, il faudrait également réaliser des calculs sur des fils de longueurs plus importantes afin de s'assurer de l'absence totale d'effets de bord.

L'autre explication est que ces écarts correspondent en fait à une réalité physique, mais que la précision des expériences ne soit pas encore suffisamment élevée pour pouvoir les différencier du bruit expérimental. En effet l'approximation mono-électronique traduisant généralement le comportement moyen d'un système multi-électronique, il est possible que l'exponentielle décroissante obtenue en mono-électronique décrive simplement l'évolution moyenne du coefficient de transmission en multi-électronique. Si les fluctuations de $T(E)$ correspondent effectivement à une réalité physique qui n'a pas encore pu être vérifiée expérimentalement, cela sera probablement confirmé dans les années à venir avec l'amélioration de la précision expérimentale.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la loi de décroissance exponentielle pour des fils moléculaires, sujet central de l'électronique moléculaire. Cette loi a jusqu'à présent été étudiée à l'aide de théories à une particule effective plongée dans un champ moyen, et vérifiée de manière expérimentale. Ayant à notre disposition un outil permettant de traiter le système comme étant partiellement multi-électronique (les électrodes étant toujours mono-électroniques), nous nous sommes posé la question de savoir si l'ajout des interactions d'échanges et de corrélations entre particules individuelles au niveau de la molécule pouvait apporter de la précision à ces calculs de coefficient de décroissance.

Deux aspects principaux peuvent être retenus ici. D'une part le coefficient de décroissance augmente légèrement avec la taille de la base de déterminants utilisée pour décrire le système, puisqu'il est de 0.37 \AA^{-1} dans le cas figé HF, et de 0.38 \AA^{-1} dans le cas où les électrons de la molécule ne sont plus figés. Cela signifie également selon la formule (4.13) que dans les exemples présentés la masse effective des particules transmises augmente avec la taille de la base de déterminants utilisée. Ensuite, les résultats ci-dessus montrent que l'apport d'échange et de corrélation dans le système amène des fluctuations dans la décroissance du coefficient de transmission. En effet par rapport à un système traité mono-électroniquement, le simple fait de considérer un système figé HF augmente l'écart type entre le coefficient de transmission calculé et une exponentielle décroissante. Cet écart type

augmente encore lorsque la corrélation est prise en compte en rendant partiellement leur liberté aux électrons localisés sur la molécule. Cependant dans chacun de ces cas, l'évolution de $T(E)$ avec N_l correspond toujours en moyenne à une exponentielle décroissante.

Il est possible que ces fluctuations soient intrinsèquement dues au modèle utilisé. En effet, d'une part, le fil moléculaire sur lequel sont effectués les calculs multi-électroniques présente des effets de bord importants, dus à la différence de traitement entre les électrodes (mono-électroniques) et la molécule (multi-électronique), ainsi qu'à la répartition des électrons localisés le long du fil. La périodicité du système n'est donc pas vérifiée sur toute la longueur du fil, mais seulement en son centre, à la condition que celui-ci soit suffisamment long. Il est donc possible que certains de ces effets soient toujours présents au centre de notre fil de longueur $N = 30$. D'autre part, la troncation de la base est ici très importante, et le fait de prendre un espace actif de taille raisonnable présente le risque de privilégier certains états vis à vis d'autres sans que cela ne corresponde à une réalité physique.

Cependant il se peut également que ces fluctuations correspondent à une réalité physique non encore établie expérimentalement. En effet l'approximation mono-électronique donne une représentation moyenne des phénomènes multi-électroniques, et il est tout à fait possible que l'exponentielle décroissante obtenue analytiquement sur un modèle à une particule effective corresponde à une moyenne de l'évolution de $T(E)$ avec N_l dans un système multi-électronique.

Pour pouvoir conclure il faudrait donc des études plus poussées afin de vérifier si la troncation de la base et les effets de bord sont générateurs d'erreurs. Il faudrait également augmenter la taille de la base, vérifier que la manière dont elle est tronquée est la mieux adaptée, étudier plus en détail les interactions moyennes entre électrons des électrodes et électrons de la molécule... De plus du point de vue expérimental, la précision n'est à ce jour pas encore suffisante pour détecter des variations de cet ordre.

Bibliographie

- [1] M. Magoga and C. Joachim. Minimal attenuation for tunneling through a molecular wire. *Physical Review B*, 57(3) :1820, 1998.
- [2] M. Magoga and C. Joachim. Conductance and transparency of long molecular wires. *Physical Review B*, 56(8) :4722, 1997.
- [3] V. Mujica, M. Kemp, and M.A. Ratner. Electron conduction in molecular wires. i. a scattering formalism. *The Journal of chemical physics*, 101 :6849, 1994.
- [4] L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, and L. Grill. Conductance of a single conjugated polymer as a continuous function of its length. *Science*, 323(5918) :1193–1197, 2009.
- [5] V.J. Langlais, R.R. Schlittler, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, and J.K. Gimzewski. Spatially resolved tunneling along a molecular wire. *Physical review letters*, 83(14) :2809–2812, 1999.
- [6] D.J. Wold, R. Haag, M.A. Rampi, and C.D. Frisbie. Distance dependence of electron tunneling through self-assembled monolayers measured by conducting probe atomic force microscopy : Unsaturated versus saturated molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(11) :2813–2816, 2002.
- [7] M. Koch, F. Ample, C. Joachim, and L. Grill. Voltage-dependent conductance of a single graphene nanoribbon. *Nature nanotechnology*, 2012.
- [8] A. Ferretti, G. Mallia, L. Martin-Samos, G. Bussi, A. Ruini, B. Montanari, and N.M. Harrison. Ab initio complex band structure of conjugated polymers : Effects of hybrid density functional theory and gw schemes. *Physical Review B*, 85(23) :235105, 2012.
- [9] W. Wang, T. Lee, and M.A. Reed. Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. *Physical Review B*, 68(3) :035416, 2003.

-
- [10] S.H. Choi, B. Kim, and C.D. Frisbie. Electrical resistance of long conjugated molecular wires. *Science*, 320(5882) :1482–1486, 2008.
- [11] H. Zalinge et al. Measurement of single molecule conductivity using the spontaneous formation of molecular wires. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(17) :4330–4337, 2004.
- [12] M.U. Winters, E. Dahlstedt, H.E. Blades, C.J. Wilson, M.J. Frampton, H.L. Anderson, and B. Albinsson. Probing the efficiency of electron transfer through porphyrin-based molecular wires. *Journal of the American Chemical Society*, 129(14) :4291–4297, 2007.
- [13] G. Sedghi, K. Sawada, L.J. Esdaile, M. Hoffmann, H.L. Anderson, D. Bethell, W. Haiss, S.J. Higgins, and R.J. Nichols. Single molecule conductance of porphyrin wires with ultralow attenuation. *Journal of the American Chemical Society*, 130(27) :8582–8583, 2008.
- [14] H. Sakaguchi, A. Hirai, F. Iwata, A. Sasaki, T. Nagamura, E. Kawata, and S. Nakabayashi. Determination of performance on tunnel conduction through molecular wire using a conductive atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 79(22) :3708–3710, 2001.
- [15] L. Luo and C.D. Frisbie. Length-dependent conductance of conjugated molecular wires synthesized by stepwise “click” chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 132(26) :8854–8855, 2010.
- [16] G. Peng, M. Strange, K.S. Thygesen, and M. Mavrikakis. Conductance of conjugated molecular wires : length dependence, anchoring groups, and band alignment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(49) :20967–20973, 2009.
- [17] C. Joachim and M. Magoga. The effective mass of an electron when tunneling through a molecular wire. *Chemical physics*, 281(2) :347–352, 2002.
- [18] A. Nitzan and M.A. Ratner. Electron transport in molecular wire junctions. *Science*, 300(5624) :1384–1389, 2003.
- [19] C. Joachim, J.K. Gimzewski, and A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408(6812) :541–548, 2000.
- [20] S. Fraysse, C. Coudret, and J-P. Launay. Molecular wires built from binuclear cyclometalated complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 125(19) :5880–5888, 2003.
- [21] J.M. Tour, A.M. Rawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R.C. Jagessar, S.M. Dirk, D.W. Price, M.A. Reed, C-W. Zhou, J. Chen, et al. Synthesis and preliminary testing

BIBLIOGRAPHIE

- of molecular wires and devices. *Chemistry-A European Journal*, 7(23) :5118–5134, 2001.
- [22] F. Paul and C. Lapinte. Organometallic molecular wires and other nanoscale-sized devices : an approach using the organoiron (dppe) $cp^* fe$ building block. *Coordination chemistry reviews*, 178 :431–509, 1998.
- [23] R.E. Martin and F. Diederich. Linear monodisperse π -conjugated oligomers : Model compounds for polymers and more. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(10) :1350–1377, 1999.
- [24] K. Sugiyasu, Y. Honsho, R.M. Harrison, A. Sato, T. Yasuda, S. Seki, and M. Takeuchi. A self-threading polythiophene : defect-free insulated molecular wires endowed with long effective conjugation length. *Journal of the American Chemical Society*, 132(42) :14754–14756, 2010.
- [25] S. Ciraci and E. Tekman. Theory of transition from the tunneling regime to point contact in scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 40(17) :11969, 1989.
- [26] W. Tian, S. Datta, S. Hong, R Reifenberger, J.I. Henderson, and C.P. Kubiak. Conductance spectra of molecular wires. *The Journal of chemical physics*, 109 :2874, 1998.
- [27] C. Wang, A.S. Batsanov, M.R. Bryce, S. Martin, R.J. Nichols, S.J. Higgins, V.M. Garcia-Suarez, and C.J. Lambert. Oligoyne single molecule wires. *Journal of the American Chemical Society*, 131(43) :15647–15654, 2009.
- [28] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. DoverPublications. com, 1989.

Chapitre 5

Un exemple de molécule porte logique

5.1 Introduction

Une application de cette thèse est d'améliorer la qualité des calculs de coefficients de transmission d'une jonction tunnel pour l'électronique moléculaire, et plus particulièrement pour les portes logiques moléculaires. Bien entendu, pour pouvoir utiliser la méthode CI-ESQC de manière quantitative sur des jonctions moléculaires, il faudrait la développer avec des codes de chimie théorique, ce qui n'a pas été fait à ce jour. Cependant cette méthode appliquée à des systèmes modèles peut d'ores et déjà permettre de comprendre l'apport d'un traitement multi-électronique à l'étude d'une jonction moléculaire permettant déjà dans l'approximation mono-électronique de concevoir des portes logiques. C'est ce qui est fait dans ce chapitre.

Dans une première partie, les raisonnements logiques élémentaires et les différentes manières classiques, semi-classiques et quantiques de les implémenter physiquement sont présentées. C'est le calcul quantique Hamiltonien qui nous intéressera particulièrement dans la suite. Ce type de calcul consiste à contrôler un système quantique avec des entrées encodées dans son Hamiltonien pour implémenter des portes logiques Booléennes. Dans la partie suivante la molécule de dinitro-cyclobutadiène est présentée, molécule dont la conformation peut être modifiée en deux points qui permettent donc d'encoder les entrées, et qui est une bonne candidate pour réaliser des portes logiques contrôlée en fréquence. Nous le montrerons dans un premier temps avec des calculs mono-électroniques sur un modèle simple du réseau π du

dinitro-cyclobutadiène. Enfin ce système modèle sera étudié en prenant en compte les effets de corrélation multi-électroniques avec la méthode CI-ESQC afin de savoir si les mêmes portes logiques fonctionnent, et quels sont les effets du traitement en interaction de configurations sur celles-ci.

5.2 Raisonnement logique

5.2.1 Portes logiques simples

L'architecture logique des calculateurs modernes est basée sur une implémentation physique d'un certain nombre de raisonnements logiques binaires. Ces raisonnements font un lien logique entre des entrées qui ne peuvent prendre que deux valeurs, 0 ou 1 (équivalent à FAUX ou VRAI) et des sorties appartenant également à l'ensemble $\{0, 1\}$. Les portes logiques élémentaires à une ou deux entrées sont rappelées ici afin de bien assoir la suite de l'exposé.

Comme démontré par George Boole [1] il existe 3 raisonnements logiques élémentaires qui permettent de décomposer tous les autres sur une algèbre de Boole, et qui sont désignées comme les portes logiques NOT, OR, AND :

- La porte NOT, ou négation, s'applique à une seule entrée α et correspond au "non" logique du langage parlé. Elle donne en sortie S une valeur opposée à l'entrée α généralement notée $\bar{\alpha}$. La table de vérité de cette porte qui donne la valeur de la sortie en fonction de la valeur de l'entrée est donnée figure 5.1

NOT	
α	S
0	1
1	0

FIGURE 5.1: Table de vérité de la porte logique NO.

Viennent ensuite les portes à deux entrées α et β , et une sortie S :

- La porte OR correspond au raisonnement logique "ou", c'est-à-dire que pour que la sortie vaille 1, il faut que α vaille 1 "ou" que β vaille 1. Cette sortie est généralement notée $\alpha + \beta$. Ceci est illustré par la table de vérité de la porte figure 5.2.

OR		
α	β	S
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	1

FIGURE 5.2: Table de vérité de la porte logique OR.

- L'opération AND correspond au raisonnement logique "et" : pour que la sortie notée $\alpha.\beta$ vaille 1, il faut que α vaille 1 "et" que β vaille 1. La table de vérité correspondante est donnée figure 5.3

AND		
α	β	S
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

FIGURE 5.3: Table de vérité de la porte logique AND.

Ces trois opérations permettent de générer tous les raisonnements logiques possibles dans l'ensemble $\{0, 1\}$. Dans la suite ce sont les portes logiques à deux entrées et une sortie, dont la sortie est symétrique par rapport à ces entrées qui nous intéressent. En plus de la OR et de la AND, il en existe 4.

La porte NAND correspond à une logique "non et", pour que la sortie vaille 1, il ne faut pas $\alpha = 1$ et $\beta = 1$ (voir la table de vérité figure 5.4a). La sortie peut s'écrire sous plusieurs formes, $S = \overline{\alpha.\beta}$, ou $S = \overline{\alpha} + \overline{\beta}$. La table de vérité de la porte NOR ou "non ou" est donnée figure 5.4b et sa sortie s'écrit $S = \overline{\alpha + \beta} = \overline{\alpha}.\overline{\beta}$. La porte XOR ou "ou exclusif" figure 5.4c a une sortie $S = \overline{\alpha}.\beta + \alpha.\overline{\beta}$. Enfin la porte NXOR ou "non ou exclusif" figure 5.4d a une sortie qui s'écrit $S = \overline{\overline{\alpha}.\beta + \alpha.\overline{\beta}} = \overline{\alpha}.\overline{\beta} + \alpha.\beta$. Les différentes écritures existant pour une même sortie logique sont justifiées par les lois de Morgan.

NAND		
α	β	s
0	0	1
0	1	1
1	0	1
1	1	0

(a) Table de vérité de la porte logique NAND.

NOR		
α	β	s
0	0	1
0	1	0
1	0	0
1	1	0

(b) Table de vérité de la porte logique NOR.

XOR		
α	β	s
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	0

(c) Table de vérité de la porte logique XOR.

NXOR		
α	β	s
0	0	1
0	1	0
1	0	0
1	1	1

(d) Table de vérité de la porte logique NXOR.

FIGURE 5.4

5.2.2 Réalisation de portes logiques

Les opérations logiques précédentes ont été implémentés dans un système physique pour la première fois en 1938 par Claude Shannon dans son mémoire de maîtrise sur les circuits de commutation téléphoniques [2]. Il propose des architectures de circuits électriques basés sur de simples interrupteurs permettant de réaliser des opérations logiques. Selon cette architecture, une porte OR peut être réalisée par le circuit électrique présenté figure 5.5

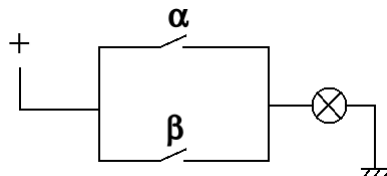


FIGURE 5.5: Implémentation physique d'une porte OR avec des interrupteurs.

Une entrée 0 signifie un interrupteur ouvert et une entrée 1 un interrupteur fermé. La sortie vaut 0 si il n'y a pas de courant entre la borne + et la masse lorsqu'une différence de potentiel leurs est appliquée, et 1 si un courant peut s'établir entre les deux. Dans le circuit précédent, il suffit que l'un "ou" l'autre des interrupteurs soit fermé (donc α ou β égal à 1) pour qu'un courant puisse s'établir. Il est possible de réaliser ainsi toutes les portes logiques précédentes, par exemple la XOR dont la sortie S s'écrit $\alpha.\bar{\beta} + \bar{\alpha}.\beta$ est présentée figure 5.6.

Ici, les deux interrupteurs correspondant à $\bar{\alpha}$ et $\bar{\beta}$ sont fermés pour une entrée 0 et ouvert pour une entrée 1. Ainsi, pour qu'un courant puisse passer entre A et S,

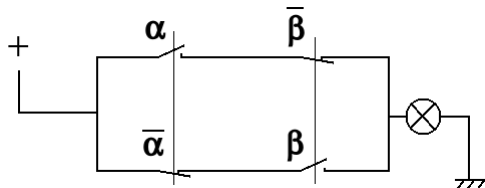


FIGURE 5.6: Implémentation physique d'une porte XOR avec des interrupteurs.

il faut que l'une des entrées vaille 1 et la deuxième 0, ce qui correspond bien à la porte XOR.

Grâce à cette architecture développée par C. Shannon, toute porte logique peut être implémentée dans un circuit électrique à l'aide d'un nombre minimal d'interrupteurs.

Le but actuellement est de réduire la taille de ces circuits logiques, mais comme cela a déjà été évoqué dans l'introduction de cette thèse, réduire celle de leurs composants ne suffit plus. En effet, imaginons que dans le circuit OR précédent les distances entre les interrupteurs et le nœud où les deux branches du circuit se rejoignent soient plus petites que la longueur de cohérence des électrons dans le circuit. Il y aura alors des phénomènes d'interférences entre les électrons provenant de chacune des branches (voir chapitre 3), et la porte risque de ne plus être fonctionnelle.

Dans un premier temps, pour contourner ce problème, des portes logiques moléculaires semi-classiques ont été imaginées [3, 4]. Le principe reste d'utiliser l'architecture classique de Shannon mais dans une seule molécule. Un exemple de porte logique semi-classique est donné figure 5.7 [5]. Pour cette porte XOR, la sortie vaut 1 lorsque un courant non nul s'établit entre les électrodes 2 ou 3, et l'électrode 4. Si une seule de ces deux électrodes est mise sous tension, un courant tunnel va effectivement s'établir entre celle-ci et l'électrode 4. En revanche, si les deux sont mises sous tension, cela entraîne une petite rotation d'une partie de la molécule (groupe pyréne) qui suffit à supprimer son couplage à l'électrode 4, et le courant s'échappe alors par l'électrode 1, la sortie est 0. La molécule ainsi connectée aux 4 électrodes réalise donc le raisonnement logique XOR.

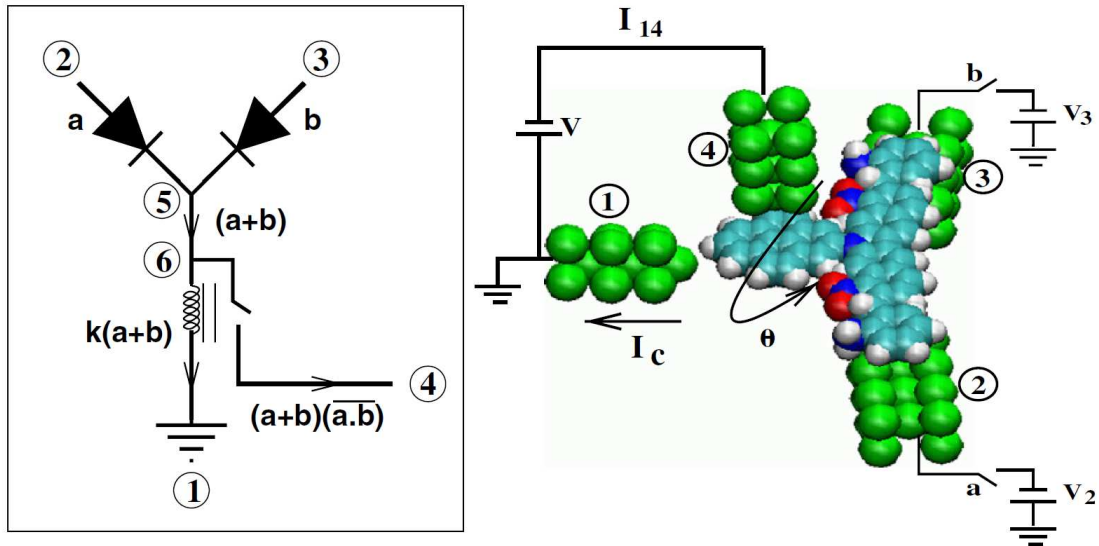


FIGURE 5.7: *Porte logique moléculaire XOR reposant sur une architecture logique classique [5] : pour qu'il y ait un courant dans l'électrode 4 il faut que a ou b vaille 1, mais si les deux à la fois valent 1, cela entraîne la rotation d'une partie de la molécule (angle θ) et le courant ne passe qu'entre l'électrode 1 et la masse.*

L'architecture est ici clairement classique. Les entrées résultent de la mise sous tension ou non des électrodes, et la sortie de la présence ou non d'un courant. De plus comme chez C. Shannon l'opération logique XOR est décomposée, pas en $a\bar{b} + \bar{a}b$ comme figure 5.6, mais en $(a + b)(\bar{a}\bar{b})$. La fonction $(a + b)$ est réalisée par une partie du système, et la fonction $(\bar{a}\bar{b})$ par une autre séparée spatialement. En revanche les phénomènes inélastiques liés à la rotation d'une partie de la molécule qui interdisent le passage du courant lorsque $(a, b) = (1, 1)$ proviennent des propriétés purement quantiques du système. L'appellation "semi-classique" se comprend bien sur cet exemple.

Cette approche semi-classique est cependant limitée. D'une part ce n'est pas parce que la molécule a une forme de circuit électrique classique qu'elle va se comporter comme tel, et cela demande donc beaucoup de temps et de calcul pour concevoir ce type de molécules. D'autre part si ce n'est pas le cas dans l'exemple particulier donné ici, ces molécules sont généralement grandes, et les courants mesurés en sortie très faibles. En effet comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'intensité du courant tunnel mesuré à travers une jonction moléculaire décroît avec

la longueur de la molécule. La complexification des portes obligeant à utiliser des molécules de plus en plus grandes, le courant de travail est donc de plus en plus faible, au risque de devenir indétectable.

Les autres solutions actuellement explorées sont elles purement quantiques : les entrées sont directement inscrites dans les propriétés quantiques du système, et ce sont également les propriétés quantiques du système qui vont "réaliser" le calcul. L'évolution temporelle d'un système quantique de Hamiltonien H entre un état initial $|i\rangle$ et un état $|f\rangle$ s'écrit :

$$\langle f|e^{iHt/\hbar}|i\rangle \tag{5.1}$$

et le calcul quantique consiste à contrôler cette évolution via les entrées de la porte logique. Pour ce faire, il existe plusieurs manières d'encoder les entrées dans les propriétés du système, et également de lire la sortie de la porte [6, 7].

Il y a bien sûr l'exemple des qubits [8–13], où les entrées sont encodées dans les coefficients de $|i\rangle$ l'état initial du système quantique dans une base donnée. Celui-ci est conçu de manière à ce que l'état mesuré à un temps précis $t = t_f$ suive la table de vérité de la porte logique, c'est-à-dire que pour $|f\rangle = |0\rangle$ ou $|f\rangle = |1\rangle$, la probabilité que le système soit dans cet état soit 0 ou 1 selon la valeur attendue de la sortie logique.

L'autre solution est celle qui nous intéresse ici et qui est développée dans la suite : le calcul quantique Hamiltonien (QHC). Dans ce cas, les entrées sont encodées directement dans le Hamiltonien H , et la sortie dans l'évolution temporelle du système.

5.2.3 Le calcul quantique hamiltonien

Ce type de calcul logique consiste donc à contrôler la trajectoire d'un système quantique dans son espace des états (c'est-à-dire l'état quantique dans lequel se trouve le système au cours du temps) en manipulant des éléments du Hamiltonien [14, 15]. Il a été envisagé de contrôler différentes propriétés de cette trajectoire pour finalement choisir la plus stable.

Une première solution est de contrôler la distance entre l'état quantique du système à un temps t et un état cible donné. Si au temps t la distance entre ces deux états est nulle, la sortie sera 1, et si au temps t celle-ci est maximale, la sortie sera 0. Cependant, il s'est avéré que ce type de sortie était extrêmement sensible à toute perturbation du système et cette solution a été abandonnée.

La deuxième solution consiste à contrôler la fréquence principale de l'évolution temporelle du système, c'est-à-dire la fréquence ayant le poids le plus important dans (5.1). Si la fréquence est élevée, la sortie vaut 1, si au contraire elle est nulle, elle vaut 0. C'est cette deuxième solution, plus stable, qui a finalement été développée. Au delà de la robustesse satisfaisante de la fréquence principale d'oscillation vis-à-vis d'une perturbation du système, cette solution a un avantage non négligeable : elle peut être implémenté dans une jonction moléculaire, la sortie étant mesurée directement via le courant tunnel la traversant. En effet, le coefficient de transmission d'une jonction moléculaire pour une charge incidente est en première approximation proportionnel au carré de la fréquence principale d'oscillation du système lorsque l'état initial est un état propre de l'électrode de droite et l'état final un état propre de l'électrode de gauche (voir le chapitre 1). Il est donc possible de construire une porte logique à 2 entrées avec une molécule dont au moins deux éléments de Hamiltonien peuvent être modifiés, dans lesquels seront encodées les entrées (voir par exemple la rotation des groupe NO_2 du dinitro-cyclobutadiène figure 5.8), et qui est placée entre deux électrodes de manière à mesurer un courant tunnel [16–18].

Il existe alors deux manières de mesurer la sortie de la porte logique : elle peut être donnée par $\frac{dI}{dV}|_V$ la dérivée de l'intensité du courant tunnel par rapport à V la tension appliquée entre les électrodes, ou directement par $I(V)$.

Le premier cas correspond aux portes logiques en résonance. $\frac{dI}{dV}|_V$ est directement proportionnelle au coefficient de transmission de la jonction (voir partie 1.2.4). Donc si à une énergie donnée cette dérivée présente une résonance, c'est aussi le cas de $T(E)$ et de la fréquence effective d'oscillation : la sortie vaut 1. Si au contraire il n'y a pas de résonance cela se traduit par une sortie 0. De plus des résonances sont présentes lorsque l'énergie de la charge incidente est à peu près égale aux valeurs propres du Hamiltonien de la molécule. Il suffit donc de jouer sur la position de ces valeurs propres selon la valeur des entrées pour concevoir des portes logiques en résonance. Cela permet selon l'énergie des charges incidentes d'avoir différentes

5.3 Le dinitro-cyclobutadiène : modélisation et portes logiques mono-électroniques

portes logiques pour une même jonction moléculaire.

Le deuxième cas correspond aux portes logiques en intégration puisqu'il s'agit de mesurer l'intégrale du coefficient de transmission entre l'énergie de Fermi des électrodes E_f et une énergie $E = e.V$ donnée. Si l'intensité du courant est nulle, la sortie sera 0, si elle est grande la sortie sera 1. Cette deuxième solution limite le nombre de portes logiques réalisable sur un même système, mais est à priori plus stable vis-à-vis d'une perturbation du système car elle ne repose pas sur la position exacte de chaque résonance du coefficient de transmission.

5.3 Le dinitro-cyclobutadiène : modélisation et portes logiques mono-électroniques

5.3.1 Modélisation du système π

Pour concevoir une porte logique moléculaire à deux entrées et une sortie, il est donc nécessaire d'utiliser une molécule dont au moins deux éléments de Hamiltonien peuvent être modifiés. De plus, les entrées étant symétriques pour les portes logiques simples qui nous intéressent, ces deux points modifiables doivent avoir une influence symétrique sur le coefficient de transmission.

Une molécule très simple qui vérifie ces critères est le dinitro-cyclobutadiène. Cette molécule représentée figure 5.8 est constituée à la base d'un cyclobutadiène (C_4H_4). En partant de cette base le dinitro-cyclobutadiène est formé en remplaçant deux atomes d'hydrogène par des groupements NO_2 . Ce sont ces groupements NO_2 qui seront les points modifiables de la molécule dans lesquels sont encodées les entrées. En effet, ceux ci peuvent être orientés selon deux directions différentes : soit ils sont dans le plan (x, y) de la molécule, soit dans le plan (y, z) orthogonal au plan de la molécule. Bien sûr, selon ces orientations, la structure électronique ne sera pas la même, et le coefficient de transmission au travers de cette molécule placée entre deux électrodes comme celles schématisées sur la figure 5.8 sera également modifié.

Dans cet exemple les entrées α et β de la porte logique sont encodées par l'orientation des groupements NO_2 , θ_1 et θ_2 : si un groupement est dans le plan perpendic-

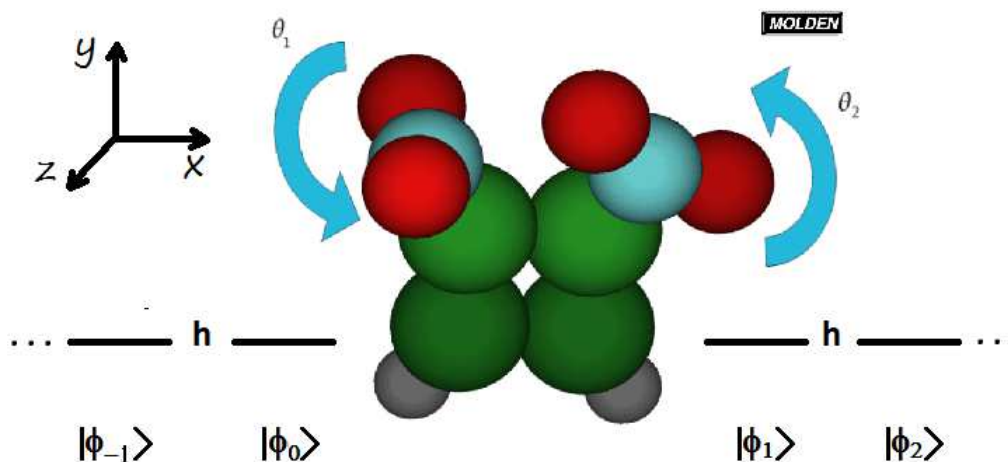


FIGURE 5.8: Molécule de dinitro-cyclobutadiène connectée entre deux électrodes 1D.

ulaire à la molécule, l'entrée associée sera 0, et si il est dans le plan de la molécule, l'entrée associée sera 1. La sortie, quant à elle, peut être des deux types présentés précédemment. Une possibilité est donc de mesurer le coefficient de transmission à une énergie donnée pour une charge incidente qui traverse la jonction via le réseau π de la molécule (c'est-à-dire le réseau constitué des orbitales moléculaires de symétrie -1 vis à vis du plan de symétrie (x, y)). L'autre possibilité est de mesurer l'intégrale de ce coefficient de transmission entre l'énergie de Fermi des électrodes E_f et une énergie donnée, c'est-à-dire l'intensité du courant tunnel.

Le réseau π du cyclobutadiène (C_4H_4) est composé de 4 orbitales moléculaires construites exclusivement à partir des orbitales $2p_z$ des 4 atomes de carbone (l'orientation des axes étant indiquée sur la figure 5.8). Du fait d'un effet pseudo Jahn-Teller cette molécule est de symétrie C_{2h} et a donc la forme d'un rectangle dans le plan (x, y) .

Ce réseau π va être perturbé par la présence des groupements NO_2 dans le cas du dinitro-cyclobutadiène. Une étude à l'aide du logiciel MOPAC montre que dans les cas $(0, 0)$ (les 2 groupements sont dans le plan perpendiculaire au plan de la molécule), $(0, 1)$ et $(1, 0)$ (un des groupement est dans le plan de la molécule) les positions des carbones sont celles données figure 5.9 et pour le cas $(1, 1)$ (les deux groupements sont dans le plan de la molécule) ce sont celles donnée figure 5.10.

5.3 Le dinitro-cyclobutadiène : modélisation et portes logiques mono-électroniques

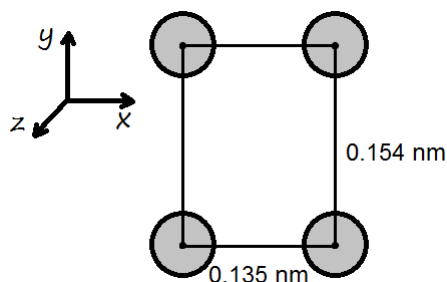


FIGURE 5.9: Géométrie des atomes de carbone pour les conformations (0, 0), (0, 1) et (1, 0).

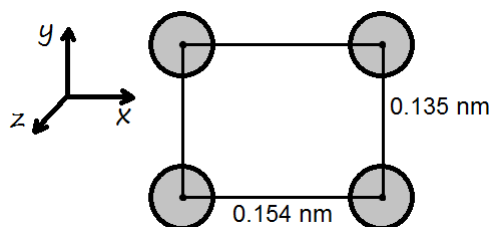


FIGURE 5.10: Géométrie des atomes de carbone pour la conformation (1, 1).

Une fois de plus il ne s'agit pas ici faire un traitement quantitatif du système mais seulement qualitatif. Ces distances ne seront pas celles utilisées dans notre modèle car les fonctions Gaussiennes qui tiennent lieu d'orbitales n'ont pas la même forme que les véritables orbitales. En revanche les atomes de carbone seront bien disposés selon des formes rectangulaires d'aspect similaire à celles obtenus par MOPAC.

En plus de la géométrie du système, MOPAC donne accès aux orbitales moléculaires calculées à l'aide de la méthode PM6. Ces résultats sont à prendre avec précaution car reposant sur des paramètres empiriques pour décrire les atomes et leurs liaisons mais qui ne proviennent à priori pas d'expériences réalisées sur cette molécule spécifique. Cependant ces calculs d'orbitales donnent des informations qualitatives sur le réseau π de la molécule tout à fait exploitables. En fait, lorsque un groupement NO_2 est dans le plan de la molécule, l'orbitale $2p_z$ de l'azote vient effectivement perturber le réseau π formé par les atomes de carbone. Cependant, lorsqu'un de ces groupements est dans le plan perpendiculaire au plan de la molécule, l'orbitale $2p_z$ de l'atome d'azote correspondant est écrantée par les orbitales $2s$ des atomes d'oxygène du groupement, et n'interagit plus avec les orbitales $2p_z$ des atomes de

carbone.

Pour le cas $(0, 0)$ où les deux groupements NO_2 sont dans le plan (y, z) le réseau π formé par les 4 atomes de carbone n'est pas perturbé par les groupement NO_2 (en dehors de la géométrie de la molécule). Seules les 4 OM du réseau π construites à partir des orbitales p_z des atomes de carbone auront un couplage non nul aux électrodes et participeront donc aux transferts de charges. Les groupements sont considérés non couplés aux orbitales p_z des atomes de carbone. Dans le cas $(1, 1)$ où les deux groupements NO_2 sont dans le plan (x, y) le réseau π est perturbé par la présence des groupements. 6 OM construites à partir des 4 orbitales p_z des atomes de carbone et de deux orbitales de symétrie p_z localisées sur les groupement NO_2 ont un couplage non négligeable aux électrodes et participeront aux transferts de charges. Chaque groupement NO_2 est cette fois modélisé par une orbitale de symétrie p_z couplée aux orbitales p_z des atomes de carbone. Dans les cas $(0, 1)$ et $(1, 0)$, 5 OM construites à partir des orbitales p_z des atomes de carbone et d'une orbitale de symétrie p_z localisée sur le groupement NO_2 qui est dans le plan (x, y) participent à la transmission. Le groupement dans le plan (y, z) est donc considéré non couplé aux atomes de carbone tandis que l'autre est représenté par une orbitale de symétrie p_z localisée sur le groupement. Dans chaque cas, les orbitales représentant les groupements NO_2 situés dans le plan de la molécule sont considérées avoir une petite extension spatiale car c'est ce que montrent les calculs d'OM de MOPAC.

Le modèle mono-électronique de cette molécule sera donc constitué au maximum de 6 orbitales atomiques de symétrie p_z construites à partir de 2 gaussiennes $1s$. Ces orbitales sont donc antisymétriques par rapport au plan (x, y) , et les deux orbitales localisées sur les atomes d'azote seront ou non couplées aux autres selon l'orientation du groupement correspondant. L'orientation orthogonale associée à une entrée 0 correspond à un couplage C nul (dans quel cas il n'est pas nécessaire de considérer l'orbitale comme faisant partie du système), et l'orientation dans le plan de molécule associée à une entrée 1 se traduit par un couplage non nul. Le modèle mono-électronique est donc celui présenté figure 5.11 où on retrouve bien les entrées de la porte logique α et β .

Pour chacune des conformations de la molécule, 2 des OM du réseau π participant à la transmission sont occupées par des électrons. Dans le modèle utilisé la molécule est donc occupée par 4 électrons.

5.3 Le dinitro-cyclobutadiène : modélisation et portes logiques mono-électroniques

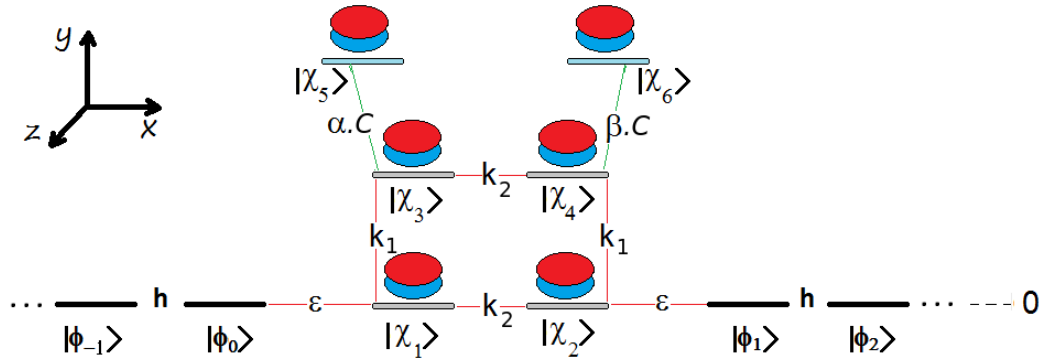


FIGURE 5.11: *Modèle mono-électronique du réseau π du dinitro-cyclobutadiène. Pour $(0,0)$, $(0,1)$ et $(1,0)$: $k_1 = -0.5$ eV, $k_2 = -1.3$ eV, $C = -1.4$ eV, et pour $(1,1)$: $k_1 = -1.3$ eV, $k_2 = -0.5$ eV, $C = -0.9$ eV*

5.3.2 Portes logiques mono-électroniques

Dans un premier temps les coefficients de transmission mono-électroniques pour le modèle 5.11 sont calculés pour chacune des conformations de la molécule. La figure 5.12 donne les résultats pour les entrées $(\alpha, \beta) = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)$.

Les coefficients de transmission présentent respectivement 4, 5, et 6 résonances associées à chacune des orbitales moléculaires participant à la partie du réseau π couplée aux électrodes. L'ajout d'orbitales dans ce réseau π par rapport au cas $(0, 0)$ a pour effet de décaler les valeurs propres du Hamiltonien, chacune repoussant les autres. C'est cet effet qui est exploité pour obtenir des portes logiques. Sur la figure 5.12 sont indiquées des possibilités de portes logiques en résonance. Pour ces portes, la sortie vaut 1 si le coefficient de transmission est proche de 1, et 0 si celui-ci est petit.

Cette règle est bien vérifiée pour les portes indiquées sur la figure. Par exemple pour la porte NOR, si $(\alpha, \beta) = (0, 0)$ le système est résonant à $E = 2.607$ eV, mais ce n'est pas le cas pour les autres conformations de la molécule qui présentent un coefficient de transmission faible. Le tableau 5.1 donne les valeurs numériques du coefficient de transmission aux énergies associées aux différentes portes.

Pour la porte NOR, les coefficients de transmission pour les cas non résonants sont donc de 0.029 et 0.001, ce qui peut sans équivoque être interprété comme une sortie 0. Sur le même principe la molécule modèle utilisée ici permet d'obtenir clairement une porte XOR et une porte AND. Ces portes sont relativement faciles à obtenir en

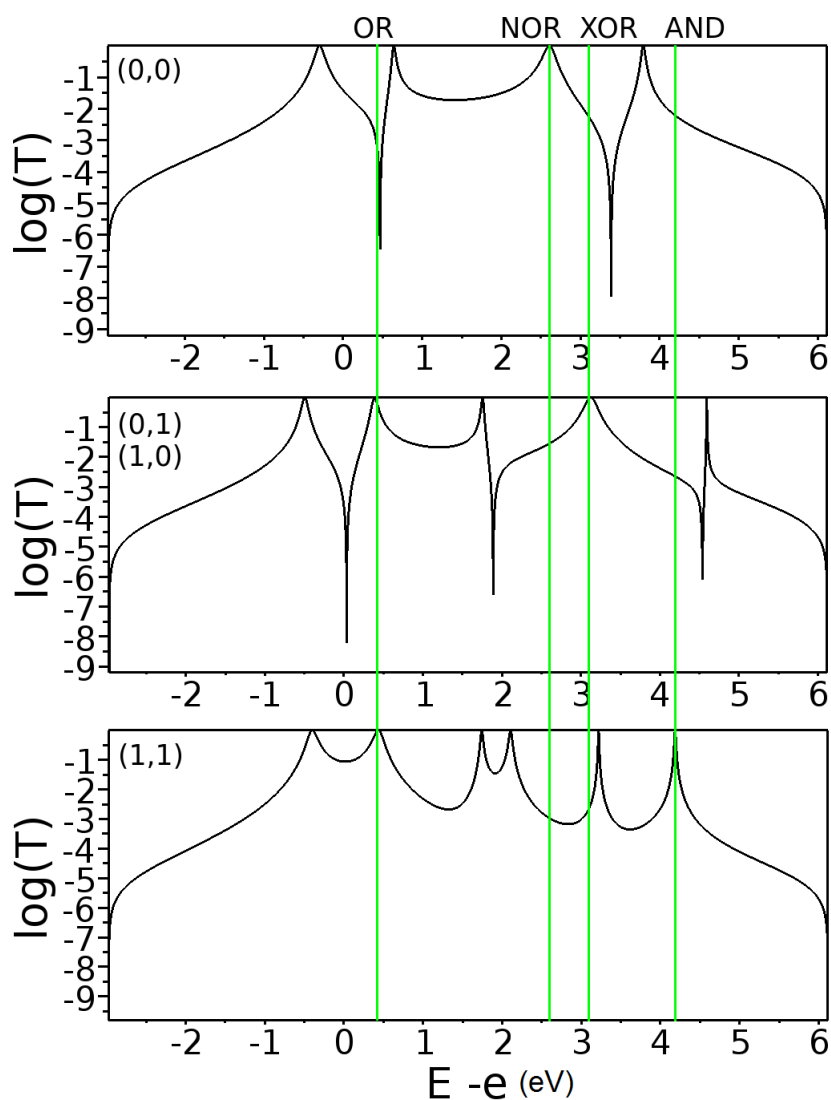


FIGURE 5.12: Coefficients de transmission mono-électroniques en fonction de $E - e$, pour le système figure 5.11 pour $(\alpha, \beta) = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)$.

résonance car un seul couple (α, β) est associé à une sortie 1. Il est en revanche plus difficile d'obtenir des portes où deux couples (α, β) non symétriques sont associés à une sortie logique 1. Dans l'exemple présent, une porte de ce type est envisageable à $E = 0.404$ eV, la porte OR. En effet à cette énergie, les cas $(0, 1)$, $(1, 0)$, et $(0, 0)$ sont presque résonants tandis que le cas $(1, 1)$ présente une interférence destructive. Les valeurs du coefficient de transmission sont de 0.84 et 0.82 pour les deux premiers cas, et de 0.001 pour le dernier, valeurs qui peuvent s'interpréter sans con-

5.3 Le dinitro-cyclobutadiène : modélisation et portes logiques mono-électroniques

Porte en transmission		(0, 0)	(0, 1)	(1, 0)	(1, 1)
OR	$E = 0.404$ eV	0.001	0.840	0.840	0.817
NOR	$E = 2.607$ eV	1	0.029	0.029	0.001
XOR	$E = 3.125$ eV	0.005	1	1	0.004
AND	$E = 4.186$ eV	0.006	0.002	0.002	1

TABLE 5.1: valeurs du coefficient de transmission pour les énergies associées aux portes en résonance OR, NOR XOR, et AND pour $(\alpha, \beta) = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)$.

fusion comme des sorties 1 pour (0, 0), (1, 0), et (0, 1) et 0 pour (0, 0). Cependant, il n'y a pas de règle impliquant une égalité entre les valeurs propres des Hamiltoniens de la molécule pour les conformations (0, 1), (1, 0), et la conformation (0, 0). Cette porte apparaît pour ce jeu de paramètres précis, mais cela ne sera pas le cas pour des paramètres légèrement différents. Cela implique que si une molécule étudiée en mono-électronique paraît implanter une telle porte, le passage à l'expérience risque de la voir disparaître.

Une autre manière de mesurer une sortie de porte logique ici est de considérer l'intégrale du coefficient de transmission entre le niveau de Fermi des électrodes et une énergie E donnée, soit le courant pour $V = -\frac{E}{e}$. Ici le niveau de Fermi est choisi au milieu de la bande d'énergie des électrodes à 1.57 eV.

La figure 5.13 donne la valeur de cette intégrale en échelle logarithmique pour E dans la bande d'énergie des électrodes et pour les différentes conformations de la molécule. Deux types de portes en courant sont ici visibles. A $E = -1$ eV, l'intégrale du coefficient de transmission pour les conformations (0, 0) (1, 0) et (0, 1) est non négligeable bien que petite, et significativement plus grande que pour la conformation (1, 1) : dans les trois premiers cas la sortie sera 1, et dans le dernier cas ce sera 0, ce qui correspond bien à la table de vérité de la porte NAND. La différence entre les valeurs de $\int_{E_f}^E T(E)dE$ repose ici sur le fait que dans le gap de la molécule le coefficient de transmission est bien plus faible dans le cas (1, 1) que dans les autres. Un autre type de porte reposant lui sur les résonances du coefficient de transmission apparaît également sur ces courbes. En effet la porte OR indiquée à $E = 1.85$ eV existe grâce à la différence entre l'énergie de la pre-

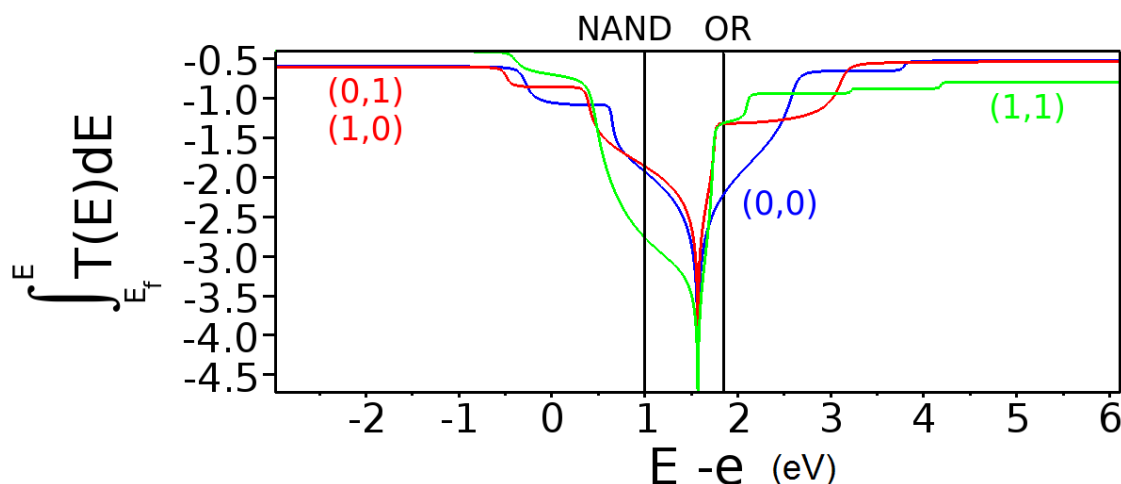


FIGURE 5.13: $\int_{E_f}^E T(E)dE$ en fonction de $E - e$, en échelle logarithmique. $T(E)$ est le coefficient de transmission mono-électronique pour le système figure 5.11 pour $(\alpha, \beta) = (0, 0)$, $(\alpha, \beta) = (0, 1)$, $(\alpha, \beta) = (1, 0)$, $(\alpha, \beta) = (1, 1)$.

mière résonance à droite du gap pour les conformations (0,1), (1,0) et (1,1) d'une part, et la conformation (0,0) d'autre part. Les valeurs numériques de l'intégrale du coefficient de transmission pour ces deux portes sont données dans le tableau 5.2

Porte en intégration		(0, 0)	(0, 1)	(1, 0)	(1, 1)
NAND	$E = 1$ eV	0.012	0.014	0.014	0.001
OR	$E = 1.85$ eV	0.006	0.048	0.048	0.048

TABLE 5.2: valeurs de $\int_{E_f}^E T(E)dE$ pour les énergies E associées aux portes en intégration NAND, et OR pour $(\alpha, \beta) = (0, 0)$, $(0, 1)$, $(1, 0)$, $(1, 1)$.

Pour les portes en résonance il est donc facile de faire la différence entre une sortie 1 (cas résonant ou quasi résonant) et une sortie 0 (cas non résonant), cependant celles-ci ne fonctionneront que dans un très petit intervalle autour d'une énergie donnée. Dans le cas d'une perturbation du système, les portes risquent donc d'être décalées en énergie par rapport au calcul initial, ou dans le cas de portes ayant deux sorties logiques 1, de disparaître. Les portes en intégrale de $T(E)$ sont elles plus stables car valables sur des gammes d'énergies plus larges. Dans le cas de la porte

NAND qui repose sur la différence de coefficient de transmission dans le gap entre les différentes conformations, la sensibilité vis-à-vis d'une perturbation extérieure sera même quasiment nulle car elle ne dépend presque pas de la position des résonances. En revanche à l'opposé des portes en résonance, les associations entre les valeurs des $\int_{E_f}^E T(E)dE$ et les valeurs de sorties 0 et 1 résultent ici d'une interprétation "l'un est plus petit ou plus grand que les autres", il n'y a pas de critère fixe comme l'est la valeur 1 pour les portes en résonance. Cependant, c'est également le cas des portes logiques classiques.

5.4 Porte logique multi-électronique

Mis à part les couplages aux groupements NO_2 , le système décrivant les orbitales p_z (qui prend en compte en moyenne le reste des orbitales et des électrons de la molécule) est considéré le même quelques soient les entrées, c'est-à-dire que les énergies sur site de la molécule et les couplages entre les χ_i pour $i = 1..4$ sont les mêmes. Les orbitales spatiales utilisées pour les calculs d'interactions électroniques sont donc les mêmes quelques soient les entrées, tous comme les paramètres mono-électroniques employés. Bien qu'il paraisse souhaitable ici de comparer les résultats obtenus avec CI-ESQC à ceux déjà obtenus sur un modèle mono-électronique avec ESQC, les paramètres mono-électroniques utilisés dans le modèle multi-électronique sont simplement définis de manière à être cohérents en ordre de grandeur avec le modèle purement mono-électronique. La méthode de correction par HF présentée chapitre 2 n'est pas utilisée ici, puisque celle-ci serait différente pour chaque valeur de (α, β) , modifiant l'intégralité du système pour chaque couple d'entrées. La porte logique en multi-électronique repose sur le même principe que le système étudié en mono-électronique, mais ne pourra pas y être comparée quantitativement.

5.4.1 Premier jeu de paramètres \mathcal{P} , portes logiques en résonance

Sur la figure 5.14, sont tracés les coefficients de transmission HF pour le système figure 5.11 avec un jeu de paramètres donné noté \mathcal{P} qui décrit les paramètres mono-électroniques et les orbitales spatiales de la molécule. Pour ce premier cas les élec-

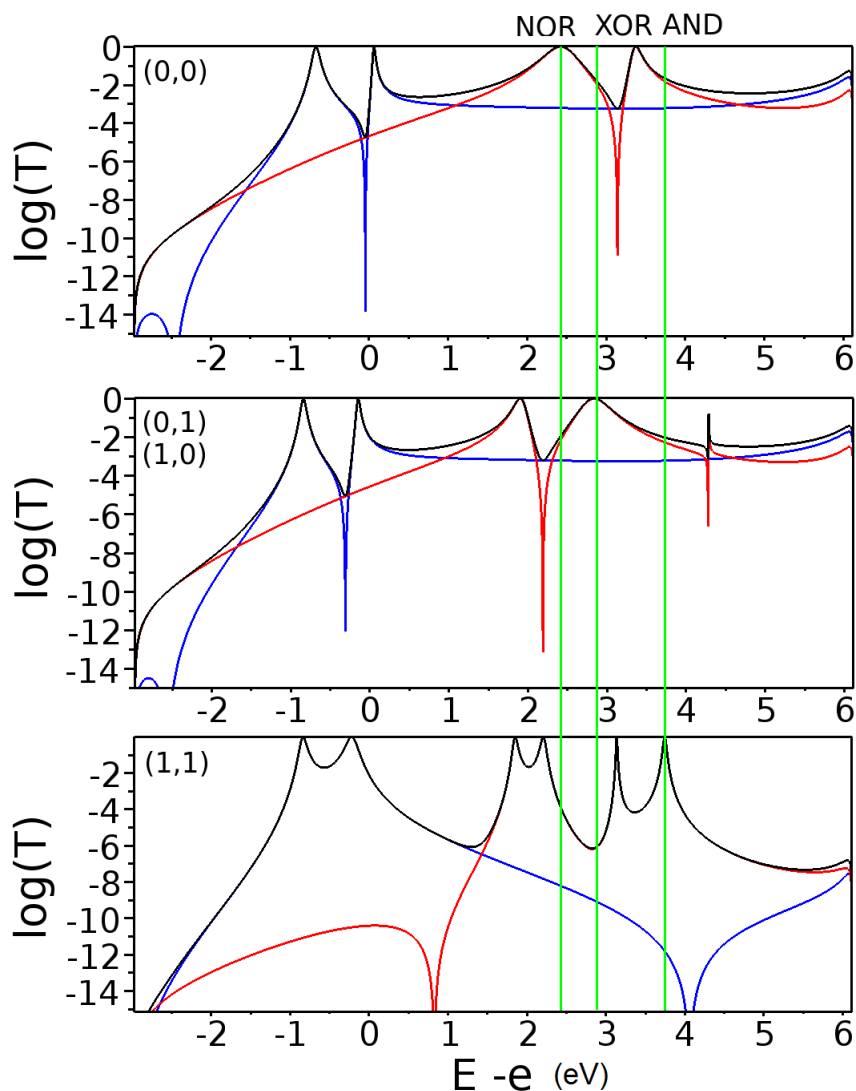


FIGURE 5.14: Coefficients de transmission multi-électroniques en fonction de $E - e$, pour un système du type figure 5.11 où les électrons de la molécule sont figés dans le fondamental HF, pour $(\alpha, \beta) = (0, 0)$, $(\alpha, \beta) = (0, 1)$, $(\alpha, \beta) = (1, 0)$, $(\alpha, \beta) = (1, 1)$.

trons de la molécule sont figés dans l'état fondamental HF du sous-système associé. Qualitativement, les mêmes résonances que dans le cas mono-électroniques apparaissent ici. Il y en a donc 4 pour la conformation (0,0), 5 pour les conformations (0,1) et (1,0), et 6 pour (1,1). Les décalages entre les résonances pour les différentes conformations sont également similaires au cas mono-électronique précédent, même

5.4 Porte logique multi-électronique

si ce ne sont pas numériquement les mêmes. Ainsi les portes NOR, XOR, et AND sont toujours présentes pour ce cas multi-électronique figé HF. En effet elles reposent sur la présence d'une résonance à l'énergie E pour une conformation donnée et l'absence de résonance dans un intervalle d'énergie assez large autour de E pour les autres conformations, ce qui est stable vis-à-vis d'un petit décalage de ces résonances. En revanche, la porte OR présente à $E = 0.404$ eV pour le système mono-électronique n'existe plus. En effet du fait de la petite différence dans la position respective des résonances entre les différentes conformations, il n'y a plus d'énergie pour laquelle le système est quasi-résonant à la fois pour les conformations (0,1), (1,0) et (1,1). Étant donnée la forte instabilité des portes en résonance à 2 sorties logiques 1, la disparition de la porte OR lorsque les paramètres sont modifiés n'est pas étonnante, pas plus que le décalage des portes NOR, XOR, et AND. Les valeurs numériques du coefficient de transmission associées à chacune des portes en résonance sont données tableau 5.3.

Porte en transmission		(0, 0)	(0, 1)	(1, 0)	(1, 1)
NOR	$E = 2.428$ eV	1	0.014	0.014	1.10^{-4}
XOR	$E = 2.837$ eV	0.026	1	1	7.10^{-7}
AND	$E = 3.744$ eV	0.022	0.009	0.009	1

TABLE 5.3: Valeurs du coefficient de transmission pour les énergies associées aux portes OR, NOR XOR, et AND pour $(\alpha, \beta) = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)$ pour un traitement HF de la molécule.

Les 3 portes en résonance à une sortie logique 1 apparaissent donc bien sur le système 5.11 traité multi-électroniquement, mais figé dans le fondamental HF. Mais est-ce encore le cas si celui est traité en full-CI? Les coefficients de transmission pour cette nouvelle base pour un seul canal d'entrée et de sortie (le canal fondamental) sont donnés pour les 4 conformations de la molécule figure 5.15.

Les nombres de déterminants à $m + 1$ particules sur la molécule sont à présent :

- pour (0,0) : 24 pour la transmission d'électrons et 24 pour la transmission de trous
- pour (1,0) et (0,1) : 100 pour la transmission d'électrons et 50 pour la transmission de trous

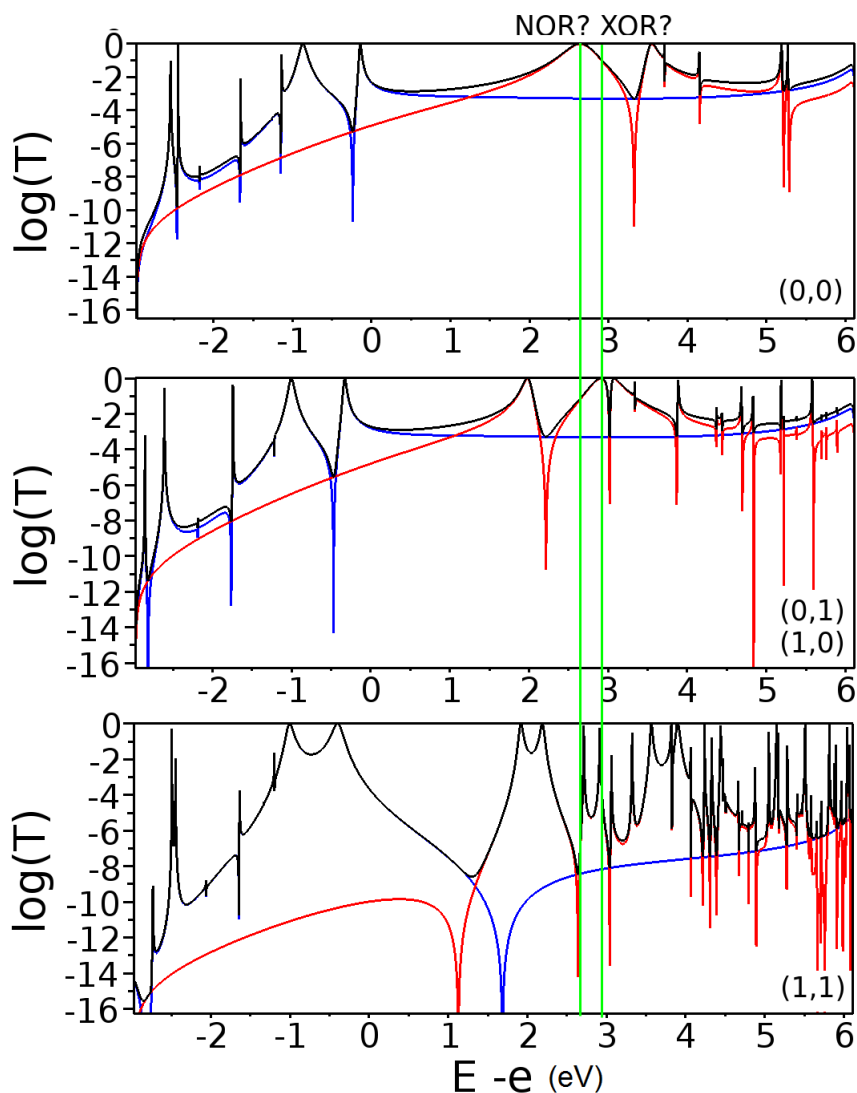


FIGURE 5.15: Coefficients de transmission en fonction de $E - e$, full-CI pour un système du type figure 5.11 traité en full-CI où seul le canal fondamental est ouvert, pour $(\alpha, \beta) = (0, 0)$, $(\alpha, \beta) = (0, 1)$, $(\alpha, \beta) = (1, 0)$, $(\alpha, \beta) = (1, 1)$.

- pour (1,1) : 300 pour la transmission d'électrons et 90 pour la transmission de trous

L'augmentation de la taille de la base se traduit par l'apparition de nombreuses résonances supplémentaires associées aux états propres du sous système à $m + 1$ électrons sur la molécule. Dans le cas (1,1) plus particulièrement, certains de ces états propres supplémentaires ont une énergie située entre 2.5 eV et 3 eV. Or c'est dans cette gamme d'énergie que se situent les résonances pour les conformations

(0,0), (0,1) et (1,0) susceptibles d'être utilisées pour les portes NOR et XOR. Ces nouvelles résonances très fines, qui ne peuvent pas être utilisées dans la définition d'une porte logique, brouillent donc les portes qui existaient pour le modèle figé HF. La résonance précédemment exploitée pour la porte AND est elle aussi noyée par les résonances supplémentaires. En plus de cela, l'écart entre les résonances pour les conformations (0,0) et (1,0), (0,1) est plus petit que précédemment. La différence entre les coefficients de transmission aux énergies des portes NOR et XOR n'est à priori pas suffisante en pratique pour bien différencier une sortie 1 d'une sortie 0.

Lorsque la molécule est traitée dans une base full-CI, il y a donc deux problèmes à prendre en compte pour espérer conserver les portes logiques existant en figé HF. D'une part de nombreuses résonances supplémentaires apparaissent. Si leurs énergies sont proches des résonances principales, les portes situées à l'énergie ces résonances seront brouillées. D'autre part étant donné le grand nombre de valeurs propres des Hamiltoniens, chacune repoussant les autres, les déplacements des valeurs propres qui accompagnent un changement de conformation montrent une rigidité plus élevée du spectre.

5.4.2 Premier jeu de paramètres \mathcal{P} , portes logiques en intégration

Mais si dans l'exemple particulier ci-dessus les portes logiques en résonance disparaissent avec le passage au full-CI, est-ce également le cas des portes logiques en intégration plus stables vis-à-vis du mouvement des résonances ? La figure 5.16 donne les valeurs de l'intégrale de $T(E)$ entre E_f (toujours prise à 1.57 eV) et E pour le modèle figé HF.

Comme dans le cas mono-électronique deux possibilités de portes logiques apparaissent, une NAND dans l'intervalle d'énergie entre E_f et la résonance de plus haute énergie pour les trous, et une OR autour de l'énergie de la résonance de plus basse énergie pour les électrons dans les cas (0,1), (1,0) et (1,1). Les valeurs de $\int_{E_f}^E T(E)dE$ pour les énergies indiquées figure 5.16 sont données tableau 5.4.

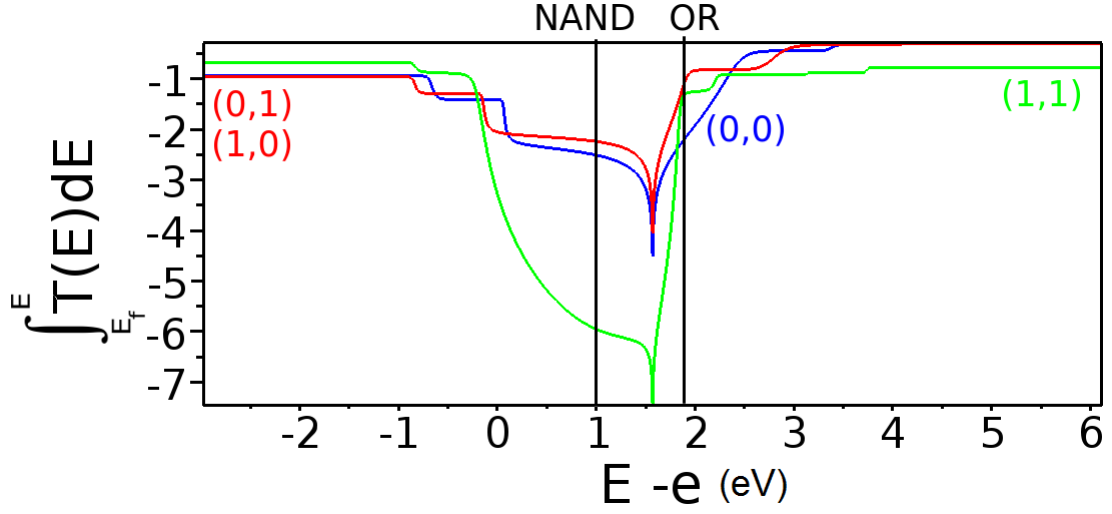


FIGURE 5.16: $\int_{E_f}^E T(E)dE$ en fonction de $E - e$, en échelle logarithmique. $T(E)$ est le coefficient de transmission dans le cas figé HF pour un système du type figure 5.11 pour $(\alpha, \beta) = (0, 0)$, $(\alpha, \beta) = (0, 1)$, $(\alpha, \beta) = (1, 0)$, $(\alpha, \beta) = (1, 1)$.

Porte en intégration		(0, 0)	(0, 1)	(1, 0)	(1, 1)
NAND	$E = 1$ eV	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-6}$
OR	$E = 1.88$ eV	$6.10 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$

TABLE 5.4: Valeurs de $\int_{E_f}^E T(E)dE$ pour un traitement HF de la molécule pour les énergies E associées aux portes NAND, et OR pour $(\alpha, \beta) = (0, 0)$, $(0, 1)$, $(1, 0)$, $(1, 1)$.

Les mêmes résultats pour le modèle full-CI à un canal sont présentés figure 5.17 et tableau 5.5. Cette fois-ci, les résultats sont tout à fait similaires entre le traitement HF et le traitement full-CI de la molécule. Les mêmes portes sont présentes, avec des valeurs de $\int_{E_f}^E T(E)dE$ équivalentes. La seule différence notable est l'énergie de la porte OR, qui doit être légèrement plus élevée dans le cas full-CI puisque les résonances pour les électrons sont elles-mêmes décalées vers la droite.

Donc si les portes en résonance sont sensibles au passage d'un modèle HF figé au

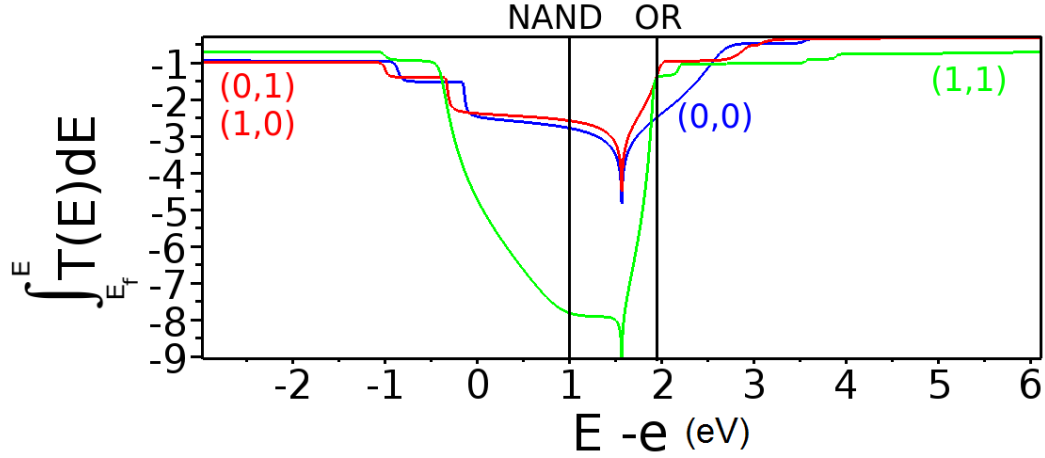


FIGURE 5.17: $\int_{E_f}^E T(E)dE$ en fonction de $E - e$, en échelle logarithmique. $T(E)$ est le coefficient de transmission full-CI à 1 canal pour un système du type figure 5.11 pour $(\alpha, \beta) = (0, 0)$, $(\alpha, \beta) = (0, 1)$, $(\alpha, \beta) = (1, 0)$, $(\alpha, \beta) = (1, 1)$.

Porte en intégration		(0, 0)	(0, 1)	(1, 0)	(1, 1)
NAND	$E = 1$ eV	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8}$
OR	$E = 1.934$ eV	$3 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$

TABLE 5.5: Valeurs de $\int_{E_f}^E T(E)dE$ pour un traitement full-CI à 1 canal de la molécule pour les énergies E associées aux portes NAND, et OR pour $(\alpha, \beta) = (0, 0)$, $(0, 1)$, $(1, 0)$, $(1, 1)$.

modèle full-CI, au point de disparaître dans l'exemple considéré ici, les portes en intégration semblent elles bien plus robustes.

5.4.3 Deuxième jeu de paramètres \mathcal{P}' avec des orbitales plus étendues, portes logiques en résonance

Il n'est pas pour autant impossible d'obtenir des portes en résonance pour une molécule traitée en full-CI. Cela nécessite en revanche de bien prendre en compte les observations précédentes concernant la présence de nombreuses résonances très fines dont la position n'est pas maîtrisée, et la rigidité importante de la position

des valeurs propres vis-à-vis des changements de conformation. La solution à ces deux problèmes est de considérer des orbitales atomiques qui soient fortement couplées les unes aux autres, sur la partie fixe de la molécule, i.e la partie inchangée quelques soient les entrées, et entre les parties modifiables et la partie fixe. En effet, augmenter les couplages de la partie fixe permet d'augmenter la taille du gap entre les résonances de type HOMO et les résonances de type LUMO, ce qui a pour effet d'éloigner des résonances principales les résonances supplémentaires dues au traitement full-CI. De plus un fort couplage entre les parties modifiables et la partie fixe implique une forte influence de la conformation sur la position des valeurs propres malgré leur rigidité.

La figure 5.18 donne les coefficients de transmission pour le système 5.11 traité en full-CI à un canal, mais avec un nouveau jeu de paramètres \mathcal{P}' . La différence avec \mathcal{P} se situe au niveau de l'extension spatiale des orbitales qui est à présent plus importante. Les gaussiennes $1s$ de la forme $Ae^{-\alpha\|\vec{r}\|^2}$ à partir desquelles sont construites les orbitales atomiques ont donc à présent des exposants α plus petits. Cette fois, les 3 portes à une sortie à valeur logique 1, AND, NOR et XOR, apparaissent. Les nombreuses résonances fines sont bien plus loin du gap de la molécule que précédemment, ce qui permet d'exploiter les résonances à 3.01 eV pour (0,0) et 3.57 eV pour (0,1), (1,0) pour construire les portes NOR et XOR. Deux résonances sont toujours visibles dans le cas (1,1) à des énergies proches de celles-ci, mais étant très fines et peu nombreuses il paraît peu probable qu'elles constituent une gêne pour le fonctionnement des portes. L'écart entre l'énergie des deux portes est cette fois suffisant pour bien différencier les sorties 1 et 0 comme le montre le tableau 5.6.

Porte en transmission		(0, 0)	(0, 1)	(1, 0)	(1, 1)
AND	$E = -0.446$ eV	3.10^{-4}	2.10^{-4}	2.10^{-4}	1
NOR	$E = 3.010$ eV	1	0.022	0.022	7.10^{-4}
AND	$E = 3.573$ eV	0.057	1	1	1.10^{-5}

TABLE 5.6: Valeurs du coefficient de transmission pour un traitement full-CI 1 canal de la molécule pour les énergies associées aux portes OR, NOR, XOR, et AND pour $(\alpha, \beta) = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)$, cas de grandes orbitales.

La porte AND n'est plus basée sur une résonance pour les électrons de la confor-

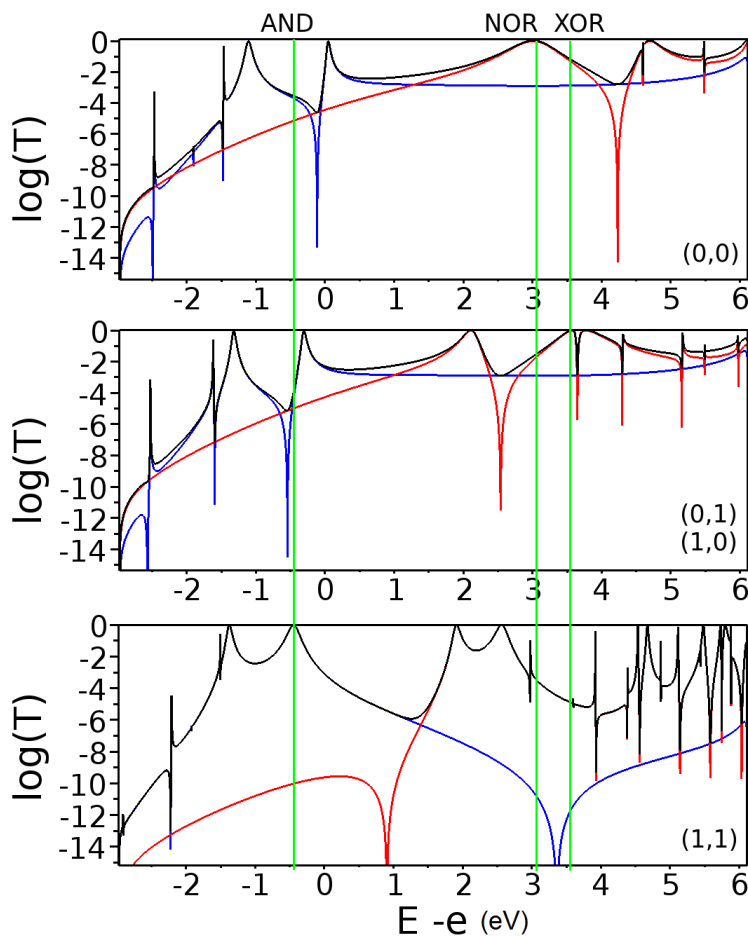


FIGURE 5.18: Coefficients de transmission en fonction de $E-e$, cas full-CI à 1 canal pour un système du type 5.11 pour $(\alpha, \beta) = (0, 0)$, $(\alpha, \beta) = (0, 1)$, $(\alpha, \beta) = (1, 0)$, $(\alpha, \beta) = (1, 1)$, cas de grandes orbitales.

mation (1,1), car celle-ci reste trop éloignée du gap de la molécule, et est noyée par les résonances fines. Mais l'augmentation du couplage entre les groupements NO_2 (partie modifiable) et les atomes de carbone (partie fixe) exacerbe les différences entre les positions des valeurs propres pour les différentes conformations, et permet d'utiliser la résonance pour la transmission de trous située à $E = -0.446$ eV.

Lors du passage à un traitement full-CI de la molécule, les portes logiques en résonance présentent donc clairement le risque de disparaître. Cependant avec une étude plus approfondie de l'effet du traitement full-CI sur la position des résonances,

il est tout à fait possible de concevoir un système qui réalise des portes logiques simples. Les portes logiques dont plusieurs configurations d'entrée sont associées à une sortie 1 étant elles extrêmement sensibles à la position des résonances, il est bien plus délicat d'en concevoir qui soient stables. En revanche, les portes en intégration sont parfaitement conservées entre un modèle figé HF et un modèle full-CI.

5.5 Conclusion

Afin d'implémenter des raisonnements logiques de base dans des dispositifs nanométriques, plusieurs portes logiques en résonance ou en courant tunnel ont été conçues dans l'approximation mono-électronique. Celles-ci reposent sur les mouvements des valeurs propres du Hamiltonien déclenchés par un changement de la conformation de la molécule située dans la jonction. L'exemple de la molécule de dinitro-cyclobutadiène est considéré ici, dans l'approximation mono-électronique d'abord, puis dans un modèle multi-électronique. Cette molécule dont la conformation est modifiable en deux points fournit un bon modèle pour étudier la stabilité des portes en résonance ou en intégration.

Le mouvement et le nombre des valeurs propres du Hamiltonien responsables des résonances dans le coefficient de transmission de la jonction est différent entre les approches mono-électronique et multi-électronique. Ces différences sont donc à prendre en compte pour la conception de portes logiques en résonance. De manière générale, il faut que la molécule ait un gap suffisamment grand pour éviter que les résonances principales soient noyées parmi toutes les résonances fines apportées par la présence de nombreuses configurations des $m + 1$ particules sur la molécule. De plus, il faut que les parties modifiables de celle-ci aient une influence suffisante sur les positions des valeurs propres qui sont plus rigides dans le cas multi-électronique que mono-électronique. En revanche, malgré ces différences, les portes logiques en intégration se comportent bien lors du passage du mono-électronique au multi-électronique, ce qui semble en faire de meilleurs candidates pour implémenter les raisonnements logiques sur une molécule.

Bibliographie

- [1] G. Boole. *The mathematical analysis of logic*. Philosophical Library, 1847.
- [2] C.E. Shannon. A symbolic analysis of relay and switching circuits. *Electrical Engineering*, 57(12) :713–723, 1938.
- [3] J.C. Ellenbogen and J.C. Love. Architectures for molecular electronic computers. i. logic structures and an adder designed from molecular electronic diodes. *Proceedings of the IEEE*, 88(3) :386–426, 2000.
- [4] J. Lu, H. Chen, J. Wu, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe. Ab initio modeling of real molecular logic devices : Advances in computational materials science and engineering ii. *Materials transactions-JIM*, 42(11) :2270–2275, 2001.
- [5] N. Jlidat, M. Hliwa, and C. Joachim. A semi-classical xor logic gate integrated in a single molecule. *Chemical Physics Letters*, 451(4) :270–275, 2008.
- [6] R.D. Levine and F. Remacle. Realization of complex logic operations at the nanoscale. In *Architecture and Design of Molecule Logic Gates and Atom Circuits*, pages 195–220. Springer, 2013.
- [7] M. Klein, G.P. Lansbergen, J.A. Mol, S. Rogge, R.D. Levine, and F. Remacle. Reconfigurable logic devices on a single dopant atom—operation up to a full adder by using electrical spectroscopy. *ChemPhysChem*, 10(1) :162–173, 2009.
- [8] X. Zhou, D.W. Leung, and I.L. Chuang. Methodology for quantum logic gate construction. *Physical Review A*, 62(5) :052316, 2000.
- [9] C. Monroe, D.M. Meekhof, B.E. King, W.M. Itano, and D.J. Wineland. Demonstration of a fundamental quantum logic gate. *Physical Review Letters*, 75(25) :4714–4717, 1995.
- [10] A. Barenco, D. Deutsch, A. Ekert, and R. Jozsa. Conditional quantum dynamics and logic gates. *Physical Review Letters*, 74(20) :4083, 1995.
- [11] D.P. DiVincenzo. Quantum computation. *Science*, 270(5234) :255–261, 1995.

- [12] J.A. Jones and M. Mosca. Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer. *The Journal of chemical physics*, 109 :1648, 1998.
- [13] A. Barenco, C.H. Bennett, R. Cleve, D.P. DiVincenzo, N. Margolus, P. Shor, T. Sleator, J.A. Smolin, and H. Weinfurter. Elementary gates for quantum computation. *Physical Review A*, 52(5) :3457, 1995.
- [14] N. Renaud. *Calculateurs quantiques hamiltoniens : vers une analyse symbolique des circuits quantiques*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
- [15] N. Renaud and C. Joachim. Design and stability of nor and nand logic gates constructed with three quantum states. *Physical Review A*, 78(6) :062316, 2008.
- [16] W.H. Soe, C. Manzano, N. Renaud, P. de Mendoza, A. De Sarkar, F. Ample, M. Hliwa, A.M. Echavarren, N. Chandrasekhar, and C. Joachim. Manipulating molecular quantum states with classical metal atom inputs : demonstration of a single molecule nor logic gate. *ACS nano*, 5(2) :1436–1440, 2011.
- [17] N. Renaud, M. Hliwa, and C. Joachim. Quantum design rules for single molecule logic gates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(32) :14404–14416, 2011.
- [18] N. Renaud, M. Ito, W. Shangguan, M. Saeys, M. Hliwa, and C. Joachim. A nor-and quantum running gate molecule. *Chemical Physics Letters*, 472(1) :74–79, 2009.

Conclusion

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques du courant tunnel qui traverse une jonction moléculaire constituée de deux électrodes entre lesquelles se situe une seule molécule. L'aspect plus particulièrement étudié est l'effet sur le coefficient de transmission électronique des interactions entre une charge incidente et les électrons résidents sur la molécule. Pour cela une méthode de calcul du coefficient de transmission dans une base de déterminants de Slater a été développée. Cette méthode a ensuite pu être appliquée à plusieurs systèmes modèles pour étudier dans cette nouvelle représentation multi-électronique de la jonction différentes caractéristiques du coefficient de transmission, ses résonances, ses interférences, sa décroissance avec la longueur de la molécule, pour finir sur un exemple de molécule porte logique contrôlée en fréquence.

Le premier chapitre de cette thèse décrit les différentes méthodes de calcul du courant tunnel dans une jonction moléculaire. Il y a deux aspects distincts à prendre en compte pour réaliser de tels calculs : la manière de relier l'intensité du courant mesuré à l'échelle macroscopique aux propriétés quantiques de la jonction, et la manière dont est décrite la jonction pour calculer ces propriétés. Dans un premier temps, quatre formalismes permettant d'exprimer l'intensité du courant tunnel avec divers degrés d'approximation sont exposés, dont celui dans lequel se déroule les calculs des chapitres suivants, le formalisme de diffusion. Ensuite plusieurs modèles de description de la jonction, et plus particulièrement des interactions entre les électrons dans la jonction, sont présentés. Le modèle qui est le plus exact vis-à-vis des interactions étant l'interaction de configurations, c'est celui-ci qui est utilisé dans la suite.

Le chapitre 2 présente la méthode de calcul développée au cours de cette thèse, la méthode CI-ESQC. Pour cela, un modèle de la jonction est utilisé, dans lequel les

électrodes sont balistiques tandis que la molécule est considérée occupée par des électrons, exclusivement localisés sur ses orbitales moléculaires, mais non figés dans une configuration particulière. Il s'agit ensuite de calculer la matrice de diffusion pour une onde plane incidente sur la jonction, et ce dans une base de déterminants de Slater décrivant les m électrons localisés sur la molécule et la charge incidente. Ce chapitre se termine sur l'étude de deux cas modèles très simples, où la molécule est constituée respectivement de 2 orbitales contenant 2 électrons, puis 4 orbitales contenant 4 électrons. Ces premiers calculs apportent déjà une information importante : les résonances dans le coefficient de transmission ne peuvent pas être associées à une seule orbitale moléculaire, comme cela est généralement fait, mais sont dues à des états électronique de la molécule à $m+1$ particules. Une conséquence directe de cette observation est qu'une image STM réalisée à l'énergie d'une résonance électronique de la jonction montrera un mélange des propriétés spatiales de différentes orbitales, même si pour les résonances proches du gap de la molécule, une de ces orbitales sera largement dominante.

Le chapitre 3 porte sur les interférences ayant lieu entre résonances pour la transmission d'électrons et résonances pour la transmission de trous. En effet dans le modèle multi-électronique, les interférences ayant lieu dans le gap de la molécule ne peuvent pas s'expliquer par le fait qu'une particule incidente est susceptible d'être transmise d'une électrode à l'autre par plusieurs chemins. Ce type d'interférences vient du fait que la jonction est, pour des énergies proches du niveau de Fermi, dans un état de superposition transmission d'électrons, transmission de trous, et ce sont ces deux états qui interfèrent.

Dans le chapitre 4, c'est la décroissance du coefficient de transmission avec la distance entre les deux électrodes qui nous intéresse. En mono-électronique il est possible de démontrer analytiquement que pour un fil moléculaire 1D suffisamment long, cette décroissance est de type exponentielle. Cela a à plusieurs reprises été confirmé expérimentalement. Ce qui nous intéresse dans ce chapitre est donc de savoir si une description multi-électronique du fil apporte des informations supplémentaires sur cette décroissance, ou si le modèle mono-électronique est finalement adapté à la description de ce phénomène. Les calculs effectués amènent deux réponses possibles. Soit l'espace mono-électronique est effectivement suffisant pour décrire la décroissance exponentielle qui est donc entièrement un phénomène de champ moyen, et le modèle multi-électronique qui introduit des fluctuations autour du comportement

exponentiel décroissant est mal adapté. Soit ces fluctuations existent réellement, mais la précision expérimentale ne permet pas encore de les détecter.

Enfin, dans le chapitre 5, la méthode CI-ESQC est appliquée à une molécule modèle susceptible de réaliser des portes logiques contrôlées en fréquence. Dans ce type de porte, les entrées sont encodées dans le Hamiltonien de la molécule, et la sortie peut être de deux types : soit c'est le coefficient de transmission de la molécule à une énergie donnée, soit c'est l'intégrale de ce coefficient entre le niveau de Fermi et une énergie donnée, c'est-à-dire le courant tunnel. La molécule de dinitro-cyclobutadiène possédant deux groupements dont l'orientation est variable, il est possible d'encoder deux entrées dans ces orientations. Un premier modèle de cette molécule montre clairement des portes logiques en résonance dans le cas où les électrons localisés sur la molécule sont figés dans l'état fondamental HF. Cependant ces portes logiques n'existent plus pour un calcul full-CI. En effet, de nombreuses résonances très fines dues aux configurations à $m + 1$ électrons sur la molécule brouillent ces portes logiques. De plus le grand nombre de valeurs propres des Hamiltoniens qui se repoussent les unes les autres rend leurs déplacements avec les changements de conformation plus rigides. Il n'est pas pour autant impossible d'avoir des portes logiques en résonance, mais il faut pour cela une molécule ayant un gap électronique suffisamment grand, et que les changements de conformation qui encodent les entrées aient une forte influence sur le spectre de la molécule. En revanche les portes logiques en intégration sont tout à fait stables vis-à-vis de l'augmentation de la taille de la base de configurations, et devraient donc se comporter de manière plus robuste lors du passage de la théorie à l'expérience.

Perspectives

La première perspective est bien sûr le développement de la méthode CI-ESQC avec des codes de chimie théorique qui permettraient d'avoir des orbitales spatiales décrites dans des bases de Gaussiennes bien plus complètes que ce qui a été fait ici, afin d'avoir des paramètres d'interaction réalistes et pouvant s'appliquer à des systèmes réels. Ainsi la méthode présentée ici pourrait permettre de réaliser des calculs quantitatifs pour mieux comprendre les résultats expérimentaux, par exemple les images STM, et aider à la conception de dispositifs électroniques moléculaires.

De plus afin de pouvoir appliquer cette méthode de calcul à des fins quantitatives, il faut pouvoir évaluer de manière précise l'interaction moyenne entre un électron de la molécule et les électrons des électrodes et ce pour toutes les occupations de l'électron sur la molécule. La difficulté de calculer ces interactions moyennes a en effet été mise en évidence chapitre 4, et il n'y a pas à ce jour d'autre solution que de forcer les couplages à être les mêmes dans le cas figé HF que dans un modèle mono-électronique de la jonction. Cette solution si elle fonctionne n'est pas totalement satisfaisante car elle s'appuie sur un modèle mono-électronique donc très approximé, tandis que le but de la méthode proposée est de s'affranchir de ces approximations. Une étude approfondie de ces interactions paraît donc nécessaire pour pouvoir à terme calculer précisément les coefficients de transmission hors résonances ou interférences.

Dans le but également d'améliorer la qualité des résultats obtenus par la méthode CI-ESQC, il faudrait mener une étude plus poussée que celle qui a été faite au cours de cette thèse quant aux déterminants de Slater à $m + 1$ particules vraiment importants dans les processus de transmission tunnel. En effet les calculs se font ici sur des déterminants contenant un électron en plus, ou en moins, par rapport à l'état neutre de la molécule. Lorsqu'il faut tronquer la base car les dimensions

sont trop importantes, le choix des déterminants pris en compte ne se fait donc pas obligatoirement de la même manière que pour l'étude de la molécule neutre isolée. Dans le chapitre 4, où les bases de déterminants sont effectivement tronquées, le choix a été fait de contrôler le nombre d'excitations des m électrons de la molécule tandis que la particule supplémentaire est libre d'occuper toutes les orbitales tant que les règles d'exclusion de Pauli sont respectées. Ce choix, s'il est le plus intuitif, n'est peut être pas le plus adéquat et requiert donc une étude plus approfondie.

Par ailleurs, lorsque la méthode CI-ESQC permettra d'obtenir des résultats quantitatifs précis, ce modèle peut aider à mieux comprendre ce qui est représenté exactement dans les modèles mono-électroniques empiriques qui décrivent les jonctions moléculaires. En effet ces modèles s'appuient sur un certain nombre de paramètres déterminés par comparaison à l'expérience, et il n'est pas évident de savoir exactement ce qu'ils renferment. La comparaison entre un calcul CI-ESQC et un calcul ESQC réalisé dans l'approximation mono-électronique peut donc permettre d'identifier plus précisément les interactions prises en compte dans les paramètres du modèle mono-électronique, et ainsi permettre de les définir analytiquement et non plus empiriquement.

Il a été envisagé de réaliser dans cette thèse une étude supplémentaire, qui n'a finalement pas été menée faute de temps, mais mériterait d'être développée dans le futur. Il s'agit d'utiliser la méthode CI-ESQC pour étudier les phénomènes de transmission d'information quantique dans une jonction moléculaire, sujet intimement lié aux portes logiques du chapitre 5. En effet, lorsque la conformation d'une molécule est modifiée à une extrémité de celle-ci, comment l'information sur ce changement arrive-t-elle d'une part à l'autre bout de la molécule, et d'autre part aux charges incidentes sur la jonction tunnel qui ne sont plus transmises de la même manière ? Ce transfert d'information impliquant nécessairement tout le nuage électronique de la molécule dans son déroulement temporel, un modèle multi-électronique sera nécessaire à l'étude de ce phénomène.