



**HAL**  
open science

# Approche théorique du transport électronique dans les jonctions moléculaires organiques

Sylvain Pitié

► **To cite this version:**

Sylvain Pitié. Approche théorique du transport électronique dans les jonctions moléculaires organiques. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Cité, 2022. Français. NNT : 2022UNIP7319 . tel-04509248

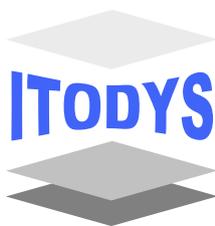
**HAL Id: tel-04509248**

**<https://theses.hal.science/tel-04509248>**

Submitted on 18 Mar 2024

**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.



Ecole doctorale n°388 : Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris  
Centre

# Doctorat Université Paris Cité

## THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

### Université Paris Cité

Spécialité doctorale “Chimie théorique”

*présentée et soutenue publiquement par*

**Sylvain PITIÉ**

le 09 décembre 2022

## Approche théorique du transport électronique dans les jonctions moléculaires organiques

Directeur de thèse : **Mahamadou SEYDOU**

### Jury

Mme. Karine Costuas,	Directrice de recherche, Université de Rennes I, CNRS	Rapporteuse
M. Xavier Blase,	Directeur de recherche, Institut Néel, CNRS	Rapporteur
Mme. Marie-Liesse Doublet,	Directrice de recherche, Université Montpellier	Examinatrice
M. Frederik Tielens,	Professeur, Vrije Universiteit Brussel	Examineur
M. Jean-Christophe Lacroix,	Professeur, Université Paris Cité	Examineur
M. François Maurel,	Professeur, Université Paris Cité	Examineur
M. Yannick Dappe,	Chargé de recherche, CEA Saclay, CNRS	Invité

**Laboratoire ITODYS**

UMR 7086, 15 Jean Antoine de Baïf, 75013 Paris, France

# Approche théorique du transport électronique dans les jonctions moléculaires organiques

**Résumé :** Le sujet de cette thèse porte sur le développement d'outils de chimie quantique pour l'étude des propriétés de transports de systèmes moléculaires  $\pi$ -conjugués pris en sandwich entre deux électrodes conductrices. L'approche Fisher-Lee mieux adaptée à l'étude de ces jonctions a été implémentée dans le code de calcul DFTB FIREBALL et associée à la méthode des fonctions de Green hors équilibre couplée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT+NEGF). Cette approche a été utilisée pour déterminer la variation de la conductance d'oligomères de BTB (BisThiénylBenzène) et prédire le mécanisme de transport des porteurs de charge. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les mesures expérimentales. Une nouvelle méthodologie basée sur un schéma de transport de porteurs de charge par sauts successifs sur les unités moléculaires a été développée et mise en regard avec le schéma classique de saut direct entre les deux électrodes. Cette méthodologie a permis de prédire les longueurs de transition de régime de transport en fonction de la longueur de la jonction. Cette nouvelle méthode donne également la possibilité d'explorer en théorie les propriétés de rectification du courant en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes. Ces méthodes et approches ont été assemblées dans un nouveau code de transport nommé FROGtrans qui a été interfacé avec le logiciel Gaussian largement utilisé dans la communauté. Ce nouveau code permet de tirer profit des larges choix de fonctionnelles DFT, des multiples bases de fonction, des modèles de solvatation implicites. Ce code ouvre aussi la perspective d'accéder aux propriétés à l'état excité des systèmes photo actifs.

**Mots-clés :** Jonction moléculaire ; mécanisme de transport ; DFT ; DFTB ; NEGF ; facteur d'atténuation ; BTB ; Fisher Lee ; rectification ; FIREBALL ; Gaussian.



# Theoretical approach of electronic transport in the organic molecular junctions

**Abstract:** The subject of this thesis is the development of quantum chemistry tools for the study of the transport properties of  $\pi$ -conjugate molecular systems sandwiched between two conductive electrodes. The Fisher-Lee approach, better suited to the study of these junctions, has been implemented in the DFTB FIREBALL calculation code and associated with the Non-Equilibrium Green function method coupled with the density functional theory (DFT+NEGF). This approach was used to determine the variation in conductance of BTB oligomers (BisThienylBenzene) and to predict the transport mechanism of charge carriers. The results obtained are in very good agreement with the experimental measurements. A new methodology based on a transport scheme of charge carriers by successive jumps on molecular units has been developed and compared with the conventional scheme of direct jump between the two electrodes. This methodology was used to predict the transition lengths of the transport regime as a function of the length of the junction. This new method also gives the opportunity to explore in theory the current rectification properties as a function of the applied potential between the electrodes. These methods and approaches have been assembled into a new transport code called FROGtrans interfaced with the Gaussian software widely used in the community. This new code makes it possible to take advantage of the wide choice of DFT functional, multiple orbital basis and implicit solvation models. This code also opens the prospect of accessing properties in the excited state of active photo systems.

**Keywords:** Molecular Junction; transport mechanism; DFT; DFTB; NEGF; attenuation factor; BTB; Fisher Lee; rectification; FIREBALL; Gaussian.



# Remerciements

Trois années se sont écoulées au sein de l'équipe Chimie Théorique et Modélisation du laboratoire ITODYS, où je fus accueilli des manières les plus cordiales.

Je tiens à remercier François Maurel, pour son accueil dans le laboratoire ITODYS. Merci d'avoir participé aux discussions scientifiques autour des jonctions moléculaires, pour tes bons conseils et ton soutien dans mes travaux.

Je remercie l'école doctorale 388, pour son suivi durant ces trois années de thèse.

Je tiens à remercier, tout particulièrement, mon encadrant de thèse, Mahamadou Seydou. Je n'aurais pas pu rêver d'un meilleur encadrant de thèse que toi. Tu m'as toujours soutenu, conseillé et aidé durant ces trois années de thèse. Tu m'as apporté une confiance sans failles, qui a permis le bon déroulement de cette thèse. En commençant cette thèse, tu étais mon encadrant et en la terminant, tu es désormais un ami.

Un grand remerciement à chacun des membres de l'équipe CTM, dont chacun a toujours eu de bons conseils à me donner que ce soit d'un point de vue scientifique comme personnel. Tout d'abord son chef Florent Barbault. Merci d'avoir organisé les réunions Zoom pendant le confinement qui ont permis d'avoir un peu de lien social, en ces temps difficiles.

Merci, à Éric Bremond, qui vient "du vrai sud", tu as toujours été de bons conseils et tu as su transmettre ta joie de vivre dans cette équipe.

Dernier arrivant de l'équipe, Antonio Monari, je ne te connaissais que de nom avant ton arrivée dans l'équipe et j'ai appris à connaître un homme formidable, tant sur le plan scientifique qu'humain, et je suis un peu déçu de ne pas avoir pu te côtoyer plus longtemps.

Enfin, souvent oublié dans les remerciements, Roland Nguyen, mais sans qui l'équipe aurait bien du souci à se faire. Merci, d'avoir toujours trouvé du temps pour m'aider dès que j'avais un problème informatique, d'avoir partagé un bon nombre de repas et d'avoir discuté sur beaucoup de sujets de la pop culture.

Cette thèse n'aurait pu être possible sans la collaboration avec l'équipe Nanoélectrochimie. Je souhaiterais remercier toute l'équipe et plus précisément, Jean-Christophe Lacroix. Merci d'avoir partagé avec moi bon nombre de tes connaissances sur les jonctions moléculaires, d'avoir donné ton point de vue sur mes travaux, ce qui a permis l'amélioration de ces derniers et de m'avoir guidé durant ces trois années.

Une autre personne, qui a été importante pour mener à bien cette thèse, est Yannick Dappe. Merci de m'avoir initié aux calculs de transport et à l'utilisation de **FIREBALL**. J'ai apprécié de travailler avec toi, tu m'as toujours soutenu et je suis sûr que notre collaboration perdurera dans le temps.

Je remercie également, Karine Costuas, Xavier Blase, Marie-Liesse Doublet, Frederik Tielens, Jean-Christophe Lacroix, François Maurel et Yannick Dappe d'avoir accepté être dans le jury de cette thèse et d'examiner la qualité de ces travaux.

Ensuite, j'aimerais remercier tous les permanents, doctorants, posts-doctorants et stagiaires que j'ai eus la chance de côtoyer pendant ces trois années. J'aimerais remercier particulièrement, celui avec qui j'ai le plus partagé mon bureau, Mario. Tu as été le premier à me tendre la main au labo et une grande complicité et amitié sont nées entre nous. Toujours d'humeur à chanter, je n'oublierai jamais nos karaokés duo, à la pause de midi et tous nos moments partagés durant ces trois années. Ensuite Hedi, avec qui j'ai pu développer d'autres aspects scientifiques que les jonctions moléculaires. Toujours prêt pour prendre un verre et manger un bout, tu savais rendre les moments inoubliables. Enfin, Seydou, merci de m'avoir appris bon nombre de coutumes du Mali et d'échanger sur beaucoup de sujets. Bonne continuation pour ta thèse.

Quelques remerciements plus personnels, à ma famille, mes parents, mes beaux-parents, mes amis, qui m'ont toujours soutenu pendant ces trois années. Je ne peux finir ces remerciements, sans parler de toi, Solène, tu as égayé ma vie, tu m'as soutenu et supporté pendant cette thèse. Et enfin Paul, tu viens juste d'arriver dans ce monde et tu ne liras ces quelques lignes que bien plus tard.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
Références bibliographiques . . . . .	4
<b>1 Chapitre 1</b>	<b>5</b>
1.1 Méthodes pour décrire la structure électronique . . . . .	5
1.1.1 L'équation de Schrödinger . . . . .	5
1.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	5
1.1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . . .	6
1.1.4 La fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation . . . . .	8
1.1.5 La description de la fonction d'onde . . . . .	10
1.1.6 Schéma auto-cohérent de la résolution de l'équation de Kohn-Sham . . . . .	12
1.1.7 La méthode "Density-Functional Tight-Binding" (DFTB) . . . . .	13
1.2 Calcul du transport électronique . . . . .	16
1.2.1 Le formalisme de Landauer-Büttiker . . . . .	17
1.2.2 La méthode de la fonction de Green hors équilibre . . . . .	18
1.3 Modèle de jonction utilisé et grandeurs caractéristiques . . . . .	19
1.3.1 Modèle de jonction . . . . .	19
1.3.2 Les grandeurs caractéristiques des jonctions moléculaires . . . . .	20
Références bibliographiques . . . . .	25
<b>2 Chapitre 2</b>	<b>29</b>
Introduction . . . . .	29
2.1 Quelques aspects techniques . . . . .	33

2.1.1	Calculs quantiques du transport . . . . .	33
2.2	Application : validation du formalisme de FISHER-LEE : calcul du facteur d'atténuation . . . . .	40
2.3	Application aux jonctions moléculaires de type BTB . . . . .	44
2.3.1	Effet de l'isomérisation (conformère) sur les propriétés de transport . . .	45
2.3.2	Effet de la conjugaison $\pi$ . . . . .	46
2.3.3	Effet de la force couplage électrode-molécule sur le facteur d'atténuation	48
	Conclusion . . . . .	57
	Références bibliographiques . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Chapitre 3</b>	<b>67</b>
	Introduction . . . . .	67
3.1	Méthodes de calculs . . . . .	70
3.1.1	Le formalisme de One step FISHER-LEE (OSFL) . . . . .	70
3.1.2	Le formalisme MultiStep FISHER-LEE (MSFL) . . . . .	70
3.1.3	Hypothèses et méthodologie LCTM . . . . .	73
3.2	Résultats et discussions . . . . .	75
3.2.1	La jonction Au-BTB-Ti . . . . .	75
3.2.2	Application à d'autres systèmes . . . . .	86
3.3	Étude d'un cas particulier : la jonction moléculaire PFF/BTB/e-CAu . . . . .	90
3.3.1	Méthodologie . . . . .	90
3.3.2	Propriétés de transport des MJs $90^\circ$ et $180^\circ$ . . . . .	92
3.4	Conclusion . . . . .	101
<b>4</b>	<b>Chapitre 4</b>	<b>109</b>
	Introduction . . . . .	109
4.1	Outils théoriques . . . . .	114
4.1.1	Calcul des courbes $I-V$ . . . . .	115
4.1.2	Application du potentiel $V$ . . . . .	116
4.2	Propriétés de rectification des jonctions Au-BTB-Au et Au-NDI-Au . . . . .	116
4.2.1	La jonction Au-BTB-Au . . . . .	117
4.2.2	La jonction Au-NDI-Au . . . . .	118
4.2.3	Analyse orbitale des jonctions Au-BTB-Au et Au-NDI-Au. . . . .	120
4.3	Rectification induite en découplant la MJ avec une chaîne d'alcane . . . . .	121

4.4	Rectification induite par le découplage du système $\pi$ d'une MJ NDI-BTB . . .	127
	Conclusion . . . . .	131
	Références bibliographiques . . . . .	133
<b>5</b>	<b>Chapitre 5</b>	<b>137</b>
	Introduction . . . . .	137
5.1	Présentation de <b>FROGtrans</b> et méthodologie . . . . .	140
5.1.1	<b>FROGtrans</b> . . . . .	140
5.1.2	Méthodologie de calcul . . . . .	140
5.1.3	Implémentation du module de transport . . . . .	141
5.2	Effet de l'échange Hartree-Fock sur l'alignement des niveaux et les propriétés de transport. . . . .	143
5.2.1	Alignement des niveaux : écart HOMO énergie de <i>Fermi</i> . . . . .	144
5.2.2	Conductance au niveau de Fermi . . . . .	148
5.2.3	Distance Au-S . . . . .	151
5.2.4	Facteur d'atténuation $\beta$ . . . . .	153
5.3	Effet de la base d'orbitales atomiques sur l'alignement des niveaux et les propriétés de transport. . . . .	155
5.3.1	Alignement des niveaux : écart HOMO énergie de <i>Fermi</i> . . . . .	156
5.3.2	Conductance au niveau de Fermi . . . . .	158
5.3.3	Facteur d'atténuation $\beta$ . . . . .	160
5.4	Effet de solvant . . . . .	162
	Conclusion . . . . .	165
	Références bibliographiques . . . . .	167
	<b>Conclusion</b>	<b>171</b>
	Références bibliographiques . . . . .	174
	<b>Annexe I</b>	<b>175</b>



# Introduction générale

Les possibilités que peuvent offrir les molécules organiques pour réaliser des fonctions du domaine de l'électronique (interrupteur, diode, résistance) suscitent un intérêt croissant depuis le début des années 2000. Elles sont à l'origine de l'émergence d'un champ disciplinaire extrêmement actif à l'interface de la chimie et de la physique. Les molécules organiques (et inorganiques) peuvent être modifiées relativement, facilement par la chimie et sont des objets quantiques aptes à pouvoir réaliser des applications concurrentes ou complémentaires de la technologie du silicium, mais avec un coût moindre et une consommation électrique probablement plus faible. L'électronique moléculaire a donc pour ambition d'utiliser des composants moléculaires pour développer la nanoélectronique et d'ouvrir des perspectives de nouvelles fonctions de composants électroniques. Dans ce contexte, le développement de dispositifs expérimentaux permettant d'intégrer les molécules conductrices candidates entre des électrodes métalliques dans un modèle (métal-molécule-métal) a permis de démocratiser l'étude en laboratoire de leurs propriétés de transport. Plusieurs études ont été menées sur des systèmes modèles[1, 2, 3].

Le laboratoire ITODYS, à travers l'équipe Nanoélectrochimie s'est positionné très tôt sur cette thématique du point de vue expérimental en développant une expertise mondialement reconnue sur le procédé de fabrication de jonctions moléculaires et leurs caractérisations[4, 5]. Bien que des progrès significatifs aient été réalisés, de nombreux points sont encore incompris et de nombreux verrous doivent être encore levés pour envisager des applications industrielles. On peut citer par exemple, le contrôle et la nature du contact de la molécule avec l'électrode, la compréhension du mécanisme de transport en fonction de la taille de la jonction, l'origine des propriétés de rectification à l'échelle moléculaire, l'explication des interférences quantiques observées dans certains cas conduisant à une forte atténuation de la conductance. Pour relever ces nombreux défis, les approches théoriques peuvent fournir des informations pertinentes.

Ces dernières années, plusieurs algorithmes ont été développés pour modéliser le transport électronique au sein de jonctions métal-molécule-métal à l'aide de calculs quantiques[6]. Parmi ces algorithmes, l'approche commune fondée sur les fonctions de Green hors équilibre (NEGF) combinées avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec un processus entièrement auto-cohérent permet de traiter efficacement la région de diffusion en présence des électrodes[7]. Elle permet de mener une étude atomistique permettant d'accéder à des informations structurales, énergétiques et spectroscopiques à l'échelle atomique et d'établir un lien entre ces informations et les propriétés de transports. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec

les expériences en régime tunnel pour des longueurs de jonctions courtes (inférieures à 5 nm).

L'objectif de cette thèse est d'utiliser les outils de chimie quantique couplant les calculs DFT avec des fonctions de Green hors équilibres (calculs NEGF) pour la simulation de propriétés de transport de systèmes organiques conjugués d'intérêt déjà explorés ou en cours de synthèse greffés sur des électrodes d'or ou de carbone conducteur au sein de jonctions métal-molécule-métal. Le but est d'accéder, en plus des informations structurales, électroniques et spectroscopiques, aux courbes de la variation de la conductance en fonction du couplage métal-molécule, de la longueur du système, et de la nature des électrodes. Aussi l'étude de la densité de courant en fonction de la tension appliquée entre les électrodes. Ces informations seront confrontées aux mesures expérimentales réalisées en parallèle au sein de l'équipe Nanoélectrochimie, pour comprendre les phénomènes physico-chimiques qui guident les propriétés de transport à l'échelle moléculaire.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons élaboré une méthodologie et des stratégies théoriques en fonction des problématiques permettant de déterminer les propriétés structurales et de transport des jonctions moléculaires en un temps de simulation raisonnable. Le travail réalisé est présenté en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons présenté les différents outils théoriques et méthodologies utilisés pour décrire les jonctions moléculaires et leurs propriétés de transport.

Dans le deuxième chapitre, nous avons mis en place une méthode efficace basée sur l'approche de Fisher-Lee pour déterminer la variation de la conductance en fonction de la longueur du système. Cela a permis de déterminer le facteur pré-exponentiel (facteur d'atténuation) en régime tunnel. Nous avons étudié de façon détaillée les propriétés des jonctions Bis-Thiényl-Benzène (BTB), un système modèle synthétisé et largement étudié dans notre laboratoire.

Le troisième chapitre fera l'objet de l'étude des changements de régime de transport en fonction de la longueur de la jonction moléculaire. Ce changement correspond au passage d'un régime tunnel (passage direct d'un électron entre les deux électrodes à travers le canal moléculaire) pour les faibles longueurs à un régime dit « hopping » où le passage se fait en plusieurs étapes pour les grandes longueurs. Nous présentons une nouvelle méthodologie basée sur la comparaison de la conductance calculée dans un schéma multi-étapes à un passage direct en une étape. Cette méthodologie s'est avérée efficace pour déterminer et prédire ce changement de régime dans les jonctions. La théorie de Marcus Hush est utilisée pour mieux comprendre le mécanisme de transport dans le régime « hopping ».

Le quatrième chapitre portera sur l'étude du comportement de la réponse du système moléculaire (densité de courant) en fonction de la tension appliquée entre les électrodes. Pour cette étude, plusieurs systèmes sont proposés en raison de leurs probables propriétés de rectification (asymétrie de la courbe de densité de courant).

Le dernier chapitre tente d'apporter une amélioration à l'étude des propriétés structurale et électroniques des systèmes  $\pi$ -conjugués en interfaçant le code de calcul DFT (**Gaussian**) avec le code de transport **Fireball** adapté pour la circonstance. Cet interfaçage présente le grand avantage d'accéder à un large choix de fonctionnelles pures, hybrides, méta hybrides et de bases de fonctions. L'effet de solvatation implicite pourrait également être pris en compte. Profitant de cet environnement, l'étude de l'effet du taux d'échange Hartree-Fock sur les propriétés de transport est menée sur des systèmes modèles et les résultats ont été confrontés aux mesures expérimentales.

## Références bibliographiques

- [1] Ganna Gryn'ova and Clémence Corminboeuf. Topology-driven single-molecule conductance of carbon nanowires. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(4):825–830, 2019.
- [2] S Rodriguez-Gonzalez, Z Xie, Olivier Galangau, P Selvanathan, L Norel, C Van Dyck, K Costuas, CD Frisbie, S Rigaut, and J Cornil. Homo level pinning in molecular junctions: Joint theoretical and experimental evidence. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(9):2394–2403, 2018.
- [3] Marc H Garner, William Bro-Jørgensen, Pernille D Pedersen, and Gemma C Solomon. Reverse bond-length alternation in cumulenes: candidates for increasing electronic transmission with length. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(47):26777–26789, 2018.
- [4] Clément Barraud, Matthieu Lemaître, Roméo Bonnet, Jacko Rastikian, Chloé Salhani, Stéphanie Lau, Quyen Van Nguyen, Philippe Decorse, Jean-Christophe Lacroix, Maria Luisa Della Rocca, et al. Charge injection and transport properties of large area organic junctions based on aryl thin films covalently attached to a multilayer graphene electrode. *Nanoscale Advances*, 1(1):414–420, 2019.
- [5] Quyen Van Nguyen, Pascal Martin, Denis Frath, Maria Luisa Della Rocca, Frederic Lafolet, Sebastien Bellinck, Philippe Lafarge, and Jean-Christophe Lacroix. Highly efficient long-range electron transport in a viologen-based molecular junction. *Journal of the American Chemical Society*, 140(32):10131–10134, 2018.
- [6] Ivan Rungger and Stefano Sanvito. Algorithm for the construction of self-energies for electronic transport calculations based on singularity elimination and singular value decomposition. *Physical Review B*, 78(3):035407, 2008.
- [7] Prashant Damle, Avik W Ghosh, and Supriyo Datta. First-principles analysis of molecular conduction using quantum chemistry software. *Chemical physics*, 281(2-3):171–187, 2002.

## 1.1 Méthodes pour décrire la structure électronique

### 1.1.1 L'équation de Schrödinger

La description de la structure électronique d'un système à  $N$  atomes et  $n$  électrons repose sur la mécanique quantique basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (équation.1.1) :

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.1)$$

Où  $H$  est l'Hamiltonien du système considéré,  $\Psi$  est la fonction d'onde,  $\mathbf{r}$  est le vecteur coordonnée des  $n$  électrons,  $\mathbf{R}$  le vecteur coordonnée des  $N$  atomes et  $E$  est l'énergie du système. L'Hamiltonien  $H$  peut être décomposé en plusieurs termes, comme décrit par l'équation.1.2 :

$$H = T_{nn} + T_{ee} + V_{nn} + V_{ee} + V_{ne} \quad (1.2)$$

Où  $T_{nn}$  et  $T_{ee}$  correspondent respectivement à l'énergie cinétique des noyaux et des électrons,  $V_{nn}$  et  $V_{ee}$  correspondent respectivement aux interactions de Coulomb entre noyaux et entre électrons et  $V_{ne}$  correspond aux interactions de Coulomb entre noyaux et électrons. Dans le but de résoudre cette équation, des approximations sont nécessaires.

### 1.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

La masse d'un nucléon étant environ 1000 fois plus grande que la masse d'un électron, il est possible de considérer que le mouvement d'un noyau d'atome est nul par rapport aux mouve-

ments des électrons. De ce fait, le mouvement des noyaux peut être découplé de celui des électrons dans l'équation de Schrödinger (eq.1.1)[1], c'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Lorsque cette approximation est appliquée, la position des noyaux est considérée constante, ainsi le terme d'énergie cinétique, dans l'Hamiltonien  $H$ , associé à ces derniers devient négligeable ( $T_{nn} \sim$ ). De plus, les interactions de Coulomb deviennent constantes. Une autre conséquence de cette approximation est que la position des noyaux ne varie plus dans la fonction d'onde, les vecteurs coordonnées de ceci deviennent des paramètres de cette dernière. Grâce à cette approximation, l'équation de Schrödinger s'écrit (équation.1.3) :

$$H_e \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.3)$$

Où  $H_e$  est l'Hamiltonien des  $n$  électrons du système, et  $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  la fonction d'onde des électrons dépendant des vecteurs coordonnés de ces derniers et est paramétrée en fonction de la position des noyaux. L'Hamiltonien s'écrit désormais comme l'équation.1.4

$$H = T_{ee} + V_{ee} + V_{ne} \quad (1.4)$$

Cependant, malgré cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger est analytiquement impossible, du fait de l'incapacité à calculer le terme d'interaction de Coulomb des électrons, qui est de dimension  $3n$ , des approches numériques sont nécessaires.

### 1.1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

#### Théorèmes d'Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité se base sur deux théorèmes, proposés par Hohenberg et Kohn[2]. Le théorème d'existence et le théorème variationnel.

**Théorème d'existence** Il existe une relation biunivoque entre le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Ce qui implique que tout état fondamental peut être décrit soit par sa fonction d'onde, soit par la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

Ce premier théorème prédit l'existence d'une fonctionnelle de la densité électronique ( $E[\rho]$ ) mais ne donne aucune information sur la forme mathématique de cette fonctionnelle.

**Théorème variationnel** Pour tout système décrit par  $n$  électrons et dont le potentiel externe  $V_{ext}$  est connu, l'énergie associée à ce système est une fonctionnelle de la densité qui s'écrit selon

l'équation.1.5 :

$$E[\rho] = T_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.5)$$

Où  $T_{ee}$  est le terme d'énergie cinétique et  $V_{ee}$  est le terme d'interaction de Coulomb entre les électrons et  $V_{ext}$  le terme d'interaction de Coulomb noyau-électron. Cette fonctionnelle est minimale en  $\rho_0$  et vaut en notation de Dirac (équation.1.6) :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (1.6)$$

Où  $E_0$  est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction  $\Psi_0$ .

De ce fait, la théorie DFT, permet de transformer un problème à n degrés de liberté à un problème à 3 degrés de liberté, soit la recherche de la fonction d'onde du système par la recherche de la densité.

### Équations de Kohn-Sham

En 1965, W. Kohn et L. J. Sham ont suggéré de résoudre le système à n électrons interagissant en considérant un système fictif de n électrons sans interaction soumis à un potentiel tel que  $\rho_{fictif} = \rho^{rel}[3]$ , comme schématisé sur la figure.1.1.

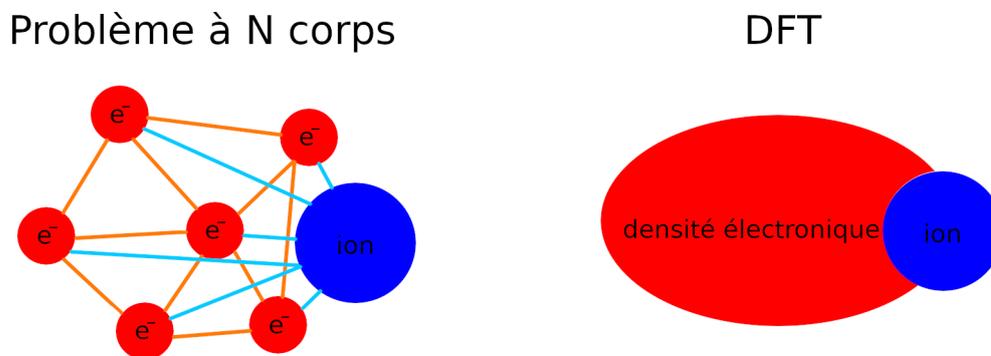


Figure 1.1: Représentation de la densité d'un problème à N corps et DFT.

Ce système est décrit par un ensemble d'équations de type Schrödinger à une seule particule, tel que décrit dans le formalisme de Kohn-Sham par l'équation.1.7 (en unité atomique) :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) = e_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

Où  $e_i$  est l'énergie d'un électron et  $\phi_i$  est la fonction d'onde d'un électron et  $V_{KS}$  est le potentiel

effectif de Kohn-Sham qui doit être choisi tel que  $\rho_0$  soit obtenue par la relation équation.1.8 :

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.8)$$

Le potentiel de Kohn-Sham peut être décomposé en une somme de trois termes, tel que dépeint par l'équation.1.9 :

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

Où  $V_H$  est le potentiel de Hartree,  $V_{ext}$  est le potentiel d'interaction de Coulomb noyau-électron et  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange et corrélation qui regroupe tout ce qui n'est à priori pas connu. En utilisant la densité comme variable, l'énergie totale du système s'écrit suivant l'équation.1.10

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.10)$$

Où  $T_{KS}$  est l'énergie cinétique du système sans interaction donnée par l'équation.1.11 :

$$T_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^n \int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) \right) \quad (1.11)$$

$E_{ext}$  est la fonctionnelle d'énergie externe décrite par l'équation.1.1.3 :

$$E_{ext}[\rho] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.12)$$

$E_H$  est l'énergie de Hartree qui représente l'interaction de Coulomb électron-électron et donné par l'équation.1.13 :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.13)$$

et enfin le terme  $E_{xc}$  représentant l'énergie d'échange et corrélation, qui comme pour le potentiel  $V_{xc}$  n'est pas connu à priori. Il est nécessaire d'approcher l'expression de ce terme de sorte qu'il offre une description aussi précise que possible du système.

## 1.1.4 La fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation

### L'approximation locale de la densité (LDA)

La première fonctionnelle à avoir été considérée est la fonctionnelle LDA[3], cette dernière considère que pour un petit volume la densité électronique est considérée comme homogène et que la contribution à l'énergie d'échange-corrélation totale de ce petit volume est l'énergie d'échange-corrélation  $e_{ex}[\rho(\mathbf{r})]$  d'un gaz homogène de même densité  $\rho(\mathbf{r})$ , tel que l'équation.1.14

:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (1.14)$$

Il est possible de résoudre cette équation numériquement[4]. Cette fonctionnelle a permis de reproduire avec une très bonne précision les structures électroniques de solide périodique[5]. Cependant, cette fonctionnelle néglige les contributions non locales de la densité électronique, nécessitant la prise en compte d'autres approximations.

### L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA)[6] prend en compte la variation spatiale de la densité électronique en exprimant l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité et de son gradient. Le terme d'énergie d'échange-corrélation est alors défini par l'équation.1.15

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{ex}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (1.15)$$

L'une des fonctionnelles GGA les plus utilisées est la fonctionnelle PBE, développée par Perdew, Burke et Ernzerhof[6, 7], cette dernière sera utilisée dans le chapitre.2 afin de déterminer les énergies de liaisons. Il est possible d'apporter d'autres développements pour les fonctionnelles.

### Au delà de la GGA

D'autres fonctionnelles ont été développées au-delà de la GGA, tel que les fonctionnelles meta-GGA, qui ajoute la contribution du Laplacien de la densité électronique  $\nabla^2\rho$ [8].

Une famille bien particulière de fonctionnelle a vu le jour suite à l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, ce sont les fonctionnelles dites hybrides, dont la première fût introduite par Becke en 1993[9]. Pour ces types de fonctionnelles, une partie d'énergie d'échange Hartree-Fock est ajoutée au terme d'énergie d'échange-corrélation. Ces types de fonctionnelles seront utilisés pour déterminer les effets de l'énergie d'échange sur les propriétés de transport dans le chapitre.5.

Pour finir, il a été développé récemment des fonctionnelles double hybride[8] qui ajoute dans le terme d'échange-corrélation une partie d'énergie d'échange de type post Hartree-Fock (PT2) et popularisé par Grimme[10].

Il est aussi important de noter que plus la fonctionnelle se veut précise et plus celle-ci sera coûteuse en temps de calcul. Pour visualiser cela, une représentation artistique de l'échelle de Jacob est présentée sur la figure.1.2

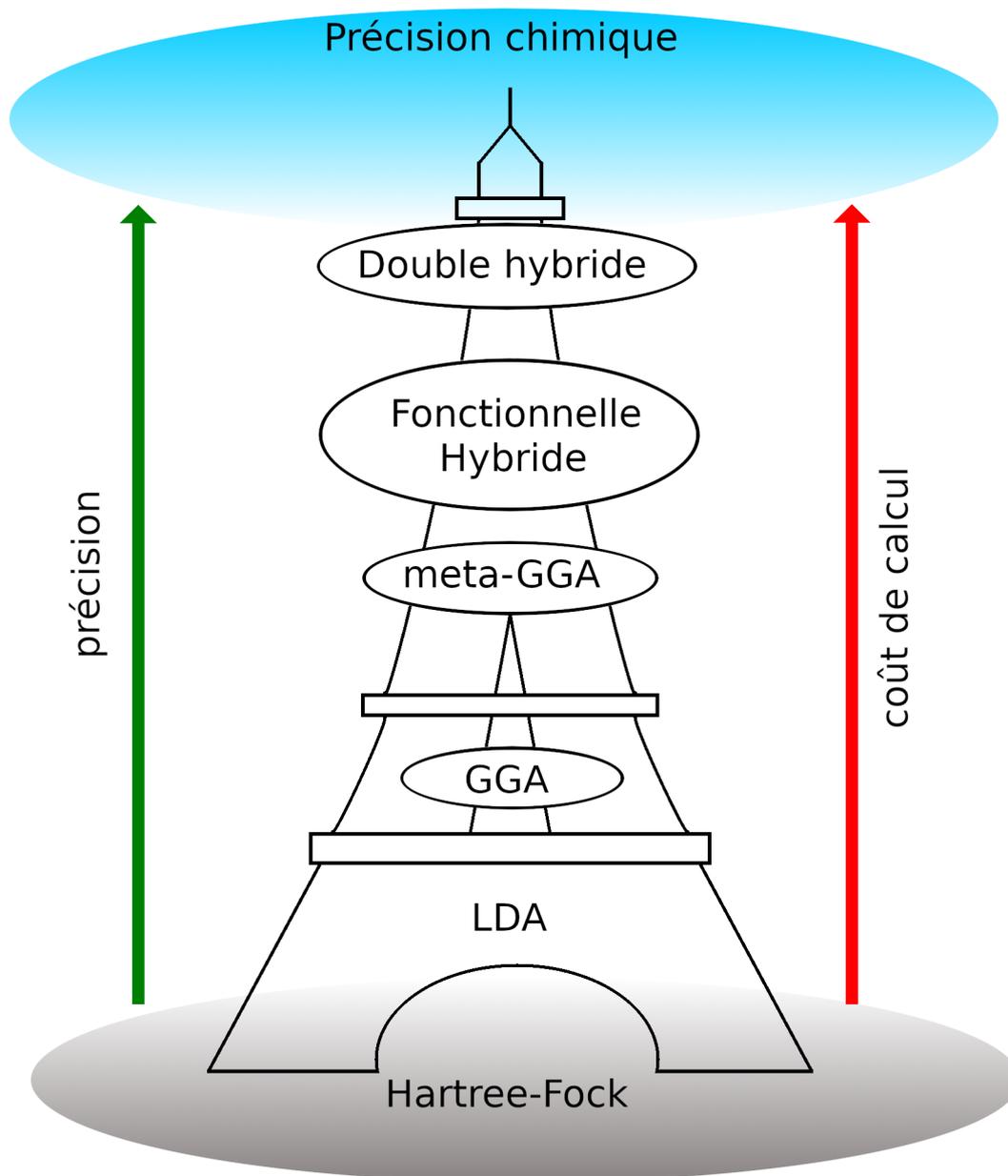


Figure 1.2: Représentation de l'échelle de Jacob pour les différents niveaux de fonctionnelles.

### 1.1.5 La description de la fonction d'onde

Un autre terme n'est pas décrit directement par les théorèmes précédents, c'est la forme de la fonction d'onde qui permet de décrire le comportement des électrons. La fonction d'onde électronique peut être adaptée à la nature physique du système à étudier, deux cas peuvent être différenciés.

Le premier concerne les systèmes moléculaires. Pour les décrire et donner une forme à la fonction d'onde, il est possible d'utiliser une combinaison linéaire d'orbitale atomique, c'est la méthode LCAO[11]. La forme de la fonction d'onde est donnée en fonction d'un jeu d'orbitales

atomiques, centrées sur les atomes, tel que décrit par l'équation.1.16

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu n} \psi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

Où  $\psi_{\mu}$  est une orbitale atomique composée d'une partie radiale et une partie harmonique sphérique. Plusieurs types de bases d'orbitales existent tel que les bases d'orbitales de Slater décrite par l'équation.1.17 suivante :

$$\phi_{n,\xi lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \tau) r^{n-1} e^{\xi r} \quad (1.17)$$

Où  $Y_{lm}(\theta, \tau)$  correspond à la partie angulaire de l'orbitale atomique.

Il existe aussi les bases d'orbitales de types gaussiennes, qui seront utilisées dans le chapitre.5. Ces dernières sont composées d'orbitales atomiques décrites par des fonctions gaussiennes telles que dépeint par l'équation.1.18 :

$$\phi_{n,\xi lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \tau) r^{2n-2-l} e^{\xi r^2} \quad (1.18)$$

Ces fonctions ont un grand avantage, c'est que le produit de deux fonctions gaussiennes est une gaussienne, *a contrario* des orbitales de Slater. De plus, la dépendance à  $r^2$  permet de réduire le coût de calcul des intégrales électroniques, c'est pourquoi ces bases sont préférées aux bases de type Slater.

Le deuxième cas concerne les systèmes périodiques organiques ou inorganiques. Dans ce cas, des bases constituées d'ondes planes, sont mieux adaptées pour décrire le comportement des électrons délocalisés sur l'ensemble des atomes, comme il sera fait référence dans le chapitre.2. La fonction d'onde d'un électron peut être écrite comme une combinaison de ces ondes planes, telles que décrit par l'équation.1.19

$$\phi_i^K(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_i(\mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad (1.19)$$

Où  $\mathbf{G}$  est le vecteur du réseau réciproque,  $u_i(\mathbf{G})$  est le coefficient de l'onde plane,  $\mathbf{K}$  est le vecteur espace réciproque et  $\mathbf{r}$  le vecteur de l'espace réel. Ce type de base est utilisé pour décrire les systèmes périodiques dans lesquels les électrons ne sont pas localisés. Enfin, les différents termes nécessaires pour résoudre l'équation de Kohn-Sham sont présentés précédemment. La résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer les valeurs et vecteurs propres nécessite

l'utilisation d'un schéma auto-cohérent.

### 1.1.6 Schéma auto-cohérent de la résolution de l'équation de Kohn-Sham

Les différentes étapes nécessaires à la résolution de l'équation de Kohn-Sham sont présentées sur le diagramme figure.1.3[3, 12].

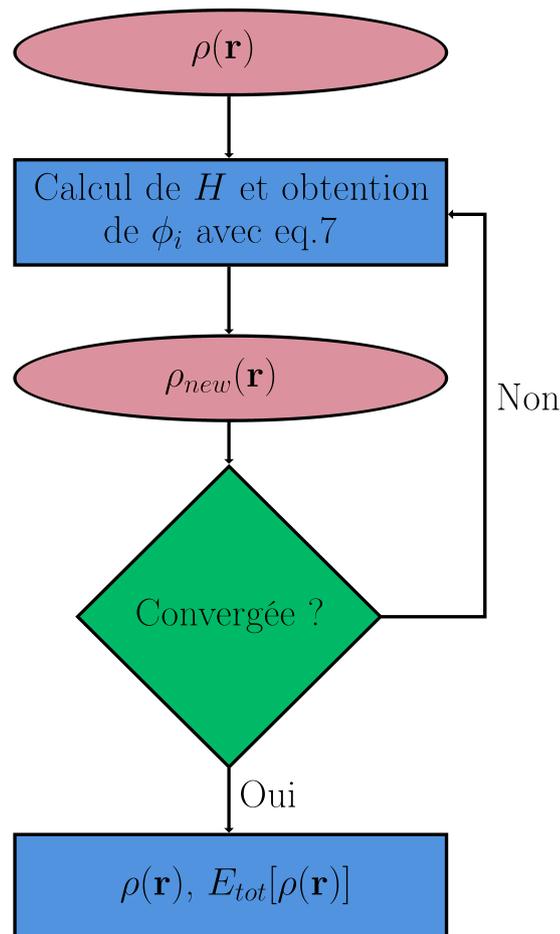


Figure 1.3: Schéma auto-cohérent pour résoudre numériquement l'équation de Kohn-Sham (eq.1.7).

La DFT est une méthode alliant bon compromis de temps de calcul et précision des résultats. Cependant, cette dernière devient coûteuse pour des systèmes comprenant quelques centaines d'atomes. Il est possible dans ce cas d'envisager d'autres méthodes pour décrire la structure électronique. Parmi ces méthodes, la DFT paramétrée en utilisant le modèle de la liaison forte et séduisant du fait de sa capacité à traiter de larges systèmes tout en gardant une précision raisonnable.

### 1.1.7 La méthode "Density-Functional Tight-Binding" (DFTB)

Dans le cas des jonctions moléculaires, qui peuvent dépasser plusieurs centaines d'atomes, le choix de la DFT peut être peu judicieux, surtout pour les longues chaînes de jonctions moléculaires (supérieures à 5 nm). En effet, le coût d'un calcul DFT, augmente  $N^3$ ,  $N$  étant le nombre de fonctions de bases[13]. Une alternative à la DFT est l'utilisation de la DFTB. Cette méthode, bien que moins précise que la DFT, permet de simuler des systèmes plus grands avec un temps de calcul tout à fait raisonnable.

L'idée de base de la DFTB est de réaliser une expansion de Taylor de la densité autour d'une densité de référence  $\rho_0(\mathbf{r})$  selon l'équation.1.20 :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}) \quad (1.20)$$

En suivant cette expression de la densité électronique, il est possible de faire un développement de l'énergie totale, selon l'équation.1.21

$$E^{DFTB}[\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})] = E^0[\rho_0(\mathbf{r})] + E^1[\rho_0(\mathbf{r}), \delta\rho(\mathbf{r})] + E^2[\rho_0(\mathbf{r}), \delta^2\rho(\mathbf{r})] + E^3[\rho_0(\mathbf{r}), \delta^3\rho(\mathbf{r})] + \dots \quad (1.21)$$

#### La fonctionnelle de Harris-Foulke

Dans le cadre de cette thèse, la fonctionnelle de l'énergie est approximée par une fonctionnelle de Harris-Foulkes[14, 15, 16] suivant l'équation.1.22. Cette fonctionnelle est utilisée dans le code **FIREBALL** et a été utilisée dans les chapitres.2, .3 et .4, pour les calculs d'optimisation de géométries et de transport.

$$E_{Harris} = E_{BS} + E_{short-range}(\mathbf{r}) + E_{xc}^{correc}(\mathbf{r}) \quad (1.22)$$

Le terme  $E_{BS}$  est l'énergie de structure de bande, ce terme est donné par l'équation.1.23

$$E_{BS} = 2 \sum_{i=1}^{occ} e_i \quad (1.23)$$

Où  $e_i$  sont les énergies propres d'un électron obtenues par l'équation.1.7.

Le terme  $E_{short-range}$  correspond aux interactions répulsives courte distance décrit par l'équation.1.24

$$E_{short-range} = E_{nn} + E_H[\rho_{in}(\mathbf{r})] \quad (1.24)$$

Avec  $E_H$  l'énergie de Hartree donnée par l'équation.1.13,  $E_{nn}$  l'énergie d'interaction noyau-noyau donnée par la relation équation.1.25

$$E_{nn} = \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (1.25)$$

Le terme  $E_{xc}^{correc}$  de l'équation.1.22 correspond à une correction de l'échange-corrélation décrit par l'équation.1.26 :

$$E_{xc}^{correc} = \int \rho_{in}(\mathbf{r})(e_{xc}[\rho_{in}(\mathbf{r})] - \mu_{xc}[\rho_{in}(\mathbf{r})]) \quad (1.26)$$

Où  $\mu_{xc}$  est le potentiel d'échange-corrélation et  $e_{xc}$  est le terme d'échange-corrélation corrigée. L'obtention de l'échange et corrélation sera donnée à la suite de cette section.

La densité électronique d'entrée, afin d'évaluer l'équation.1.22, est obtenue par la relation équation.1.27 :

$$\rho_{in}(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\phi_i^{PAO}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)|^2 \quad (1.27)$$

Où  $\phi_i^{PAO}$  est une orbitale pseudo atomique, dont la forme mathématique est dépeinte par l'équation.1.28 :

$$\phi^{PAO} = f(\mathbf{r})Y_{lm}(\theta, \tau) \quad (1.28)$$

Où  $f(\mathbf{r})$  est une fonction radiale. Ces orbitales pseudo-atomiques sont légèrement excitées ce qui impose une condition aux limites qui annule la valeur de ces orbitales après un rayon de coupure  $\mathbf{r}_c$ . Ces orbitales sont aussi appelées *fireballs* et sont utilisées dans le code de calcul DFT **FIREBALL**. Dans le cas de cette thèse, ces orbitales sont choisies comme les orbitales de valence des atomes considérés, c'est une base minimale, rappelant le modèle paramétré de liaison forte, donnant le nom de cette méthode. Le terme  $n_i$  est le nombre d'électrons occupant chacune de ces  $\phi_i^{PAO}$  et donné par l'équation.1.29

$$n_i = n_i^0 + \delta n_i \quad (1.29)$$

Où  $n_i^0$  est la densité de référence.

## La méthode McWEDA

Le terme d'échange et corrélation est obtenue en utilisant la méthode "Multi-centre Weighted Approximation" (McWEDA). Cette méthode a été proposée par Jelinek *et al*[17]. Cette dernière se base sur le calcul des contributions d'échange corrélation en utilisant une approximation à trois centres. Ainsi, les termes de la matrice échange-corrélation sont données par une

somme. Deux cas se distinguent, le premier correspondant aux éléments de matrice diagonaux, pour lesquels le site  $i_\mu$  de l'orbitale  $\mu$  est égal au site  $i_\nu$  de l'orbitale  $\nu$  ( $i_\mu = i_\nu$ ) et le deuxième correspondant aux éléments hors diagonaux ( $i_\mu \neq i_\nu$ ).

Les termes diagonaux ( $i_\mu = i_\nu$ ), sont donnés par l'équation.1.30, cette équation consiste à une somme de termes, dépendant de la densité  $\rho_i$  du site  $i$ , avec un terme principal qui est une contribution, un centre et des termes de corrections dépendant de la dérivé du potentiel ( $V'_{xc}$ ) et de la densité moyenne ( $\rho$ )

$$\begin{aligned} \int \phi_{i_\mu}(\mathbf{r})V_{xc}[\rho; \mathbf{r}]\phi_{i_\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= \int \phi_{i_\mu}(\mathbf{r})V_{xc}[\rho_i; \mathbf{r}]\phi_{i_\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &+V'_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}; \mathbf{r}]\left(\int \phi_{i_\mu}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\phi_{i_\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \bar{\rho}_{\mu\nu}S\right) \\ &-V'_{xc}[\bar{\rho}_i; \mathbf{r}]\left(\int \phi_{i_\mu}(\mathbf{r})\rho_i(\mathbf{r})\phi_{i_\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \bar{\rho}_iS\right) \\ &+(V_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}; \mathbf{r}] - V_{xc}[\bar{\rho}_i; \mathbf{r}])S \end{aligned} \quad (1.30)$$

Où  $S$  est l'intégrale de recouvrement donnée par l'équation.1.31

$$S = \int \phi_{i_\mu}(\mathbf{r})\phi_{i_\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.31)$$

Le terme  $\bar{\rho}_{\mu\nu}$  est la densité moyenne donné par l'équation.1.32

$$\bar{\rho}_{\mu\nu} = \frac{\langle w_\mu | \rho | w_\nu \rangle}{\langle w_\mu | w_\nu \rangle} \quad (1.32)$$

Où  $w_\mu$  est la fonction de poids qui est déterminée comme la moyenne sphérique de l'orbitale pseudo-atomique  $\phi_{i_\mu}$ .

Le terme  $\bar{\rho}_i$  de l'équation.1.30 est la densité moyenne sur le site  $i$  et est donné par l'équation.1.33

$$\bar{\rho}_i = \frac{\langle w_\mu | \rho_i | w_\nu \rangle}{\langle w_\mu | w_\nu \rangle} \quad (1.33)$$

Les termes hors diagonaux ( $(i_\mu = i) \neq (i_\nu = j)$ ), sont donnés par l'équation.1.34, de la même manière que pour l'équation.1.30 à la différence que le terme principal est déterminé sur deux

centres.

$$\begin{aligned}
\int \phi_{i\mu}(\mathbf{r})V_{xc}[\rho; \mathbf{r}]\phi_{j\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= \int \phi_{i\mu}(\mathbf{r})V_{xc}[\rho_{ij}; \mathbf{r}]\phi_{j\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
&+ V'_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}; \mathbf{r}]\left(\int \phi_{i\mu}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\phi_{j\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \bar{\rho}_{\mu\nu}S\right) \\
&- V'_{xc}[\bar{\rho}_{ij}; \mathbf{r}]\left(\int \phi_{i\mu}(\mathbf{r})(\rho_i(\mathbf{r}) + \rho_j(\mathbf{r}))\phi_{j\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \bar{\rho}_{ij}S\right) \\
&+ (V_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}; \mathbf{r}] - V_{xc}[\bar{\rho}_{ij}; \mathbf{r}])S
\end{aligned} \tag{1.34}$$

Où  $\bar{\rho}_{ij}$  est la densité moyenne telle que décrite par l'équation.1.35

$$\bar{\rho}_{ij} = \frac{\langle w_\mu | \rho_{ij} | w_\nu \rangle}{\langle w_\mu | w_\nu \rangle} \tag{1.35}$$

Ces équations sont la base de la méthode McWEDA. Cette méthode est équivalente, en DFT, à une description LDA de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Ces méthodes (DFT et DFTB) permettent de déterminer la structure électronique de systèmes. Il est, aussi, possible d'utiliser cette dernière pour déterminer les propriétés de transport dans les jonctions moléculaires.

## 1.2 Calcul du transport électronique

Dans les systèmes conducteurs, un courant  $I$  est généré, proportionnellement à un potentiel  $V$  appliqué. Cette proportionnalité est donnée par la conductance  $G$  qui est un paramètre important pour l'analyse des propriétés de transport. À l'échelle macroscopique, la conductance est décrite par la loi d'Ohm donnée par l'équation.1.36 :

$$G = \frac{\sigma S}{L} \tag{1.36}$$

Où  $\sigma$  est la conductivité électronique intrinsèque au matériau étudié,  $S$  est la surface du système et  $L$  sa longueur.

Dans les systèmes mésoscopiques, comme le cas des jonctions moléculaires qui sont à l'interface de l'échelle atomique et macroscopique, les effets quantiques ne peuvent pas être négligés et la loi d'Ohm n'est plus valide. De plus, en fonction de la longueur de la jonction moléculaire, plusieurs régimes de transport peuvent être définis. Pour les courtes jonctions (inférieures à 5 nm), le régime de transport dominant est le régime tunnel non résonnant, une description balistique du transport est nécessaire tel que définie par le formalisme de Landauer-Büttiker,

qui sera décrit plus bas. La clé pour résoudre ce formalisme consiste à déterminer la transmittance. Pour calculer la conductance dans ces systèmes, il est possible d'utiliser la fonction de Green en hors-équilibre (NEGF) combinée à des méthodes décrivant la structure électronique, tels que la DFT ou DFTB.

Pour les jonctions plus longues (supérieures à 5 nm), d'autres régimes de transport peuvent apparaître, tel que le régime de saut ou "Hopping", ce type de transport est fortement dépendant de la température.

### 1.2.1 Le formalisme de Landauer-Büttiker

Le formalisme de Landauer-Büttiker permet de calculer la conductance dans les jonctions moléculaires[18]. Ce formalisme se base sur l'approximation qu'il n'y a pas de collisions inélastiques pendant le passage des porteurs de charge le long de la jonction (soit un régime balistique). La conductance en fonction de l'énergie est donnée par l'équation.1.37

$$G(E) = \frac{2e^2}{h}T(E) = G_0T(E) \quad (1.37)$$

Où  $T$  est la transmittance, en d'autre terme la probabilité de passage des porteurs de charge à travers le système et  $G_0$  est le quantum de conductance. Pour paraphraser les mots de Landauer, "la conductance est la transmittance"[18].

Dans les jonctions moléculaires, la partie moléculaire est connectée à deux électrodes semi-infinies à gauche et à droite. Ces électrodes sont considérées comme des réservoirs macroscopiques avec une température et un potentiel chimique  $\mu$ [19, 20]. La conductance de ce système se calcule de la manière suivante (équation.1.38) :

$$G = G_0 \int_{-\infty}^{\infty} dE T(E) (E - \mu) \left( -\frac{\partial f(E, \mu)}{\partial E} \right) \quad (1.38)$$

Où  $f(E, \mu)$  est une distribution de Fermi-Dirac suivant l'équation.1.39

$$f(E, \mu) = \left( \exp\left(\frac{E - \mu}{k_b T}\right) + 1 \right)^{-1} \quad (1.39)$$

Lors de l'application d'un potentiel,  $V$  les potentiels chimiques des électrodes vont être modifiés de telle sorte que  $\mu_R$  et  $\mu_L$ , respectivement des électrodes de droite et de gauche soient différents. On peut ainsi calculer le courant passant dans la jonction, décrit par l'équation.1.40[18, 21] :

$$I = G_0 \int_{-\infty}^{\infty} dE T(E) [f_L(E, \mu_L) - f_R(E, \mu_r)] \quad (1.40)$$

Les équations.1.38 et 1.40 nécessitent la connaissance de la transmittance. Un moyen de déterminer cette grandeur est d'utiliser la fonction de Green hors équilibre (NEGF).

### 1.2.2 La méthode de la fonction de Green hors équilibre

La NEGF a été popularisée dans les années 1990 par Datta[20]. Cette méthode nécessite la connaissance de l'Hamiltonien du système obtenu par différentes méthodes, comme la DFT ou la DFTB qui ont été décrites plus haut. Cet Hamiltonien permet le calcul des fonctions de Green avancée et retardée, respectivement selon les équations 1.41 et 1.42 :

$$G^a = [ES - H - \Sigma^a]^{-1} \quad (1.41)$$

$$G^r = [ES - H - \Sigma^r]^{-1} \quad (1.42)$$

Où  $S$  est l'intégrale de recouvrement obtenue par l'équation.1.31 et  $\Sigma^{a,r}$  sont les "self-energies" avancée et retardée traduisant les interactions entre la partie conductrice et les électrodes. En utilisant ces "self-energies" il est possible de définir les matrices de couplages  $\Gamma_{R,L}$  entre les électrodes et la partie conductrice, tel que dépeint par l'équation.1.43

$$\Gamma_{R,L}(E) = i[\Sigma_{R,L}^r(E) - \Sigma_{R,L}^a(E)] \quad (1.43)$$

En utilisant les quantités précédentes, il est possible de définir la matrice de corrélation électron-électron  $G^<(E)$  par l'équation.1.44

$$G^<(E) = G^r(E)\Sigma^r(E)G^a(E) \quad (1.44)$$

Cette équation permet de définir la matrice densité, comme montré par l'équation.1.45 :

$$\rho = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dE G^<(E) \quad (1.45)$$

Différentes manières de définir les fonctions de Green existent, ces différences viennent de la manière de décomposer le système de jonction moléculaire et fera l'objet d'une discussion dans le chapitre.2.

Cette équation permet de déterminer de manière auto-cohérente la matrice densité au niveau fonction de Green, en suivant le schéma présenté figure.1.4.

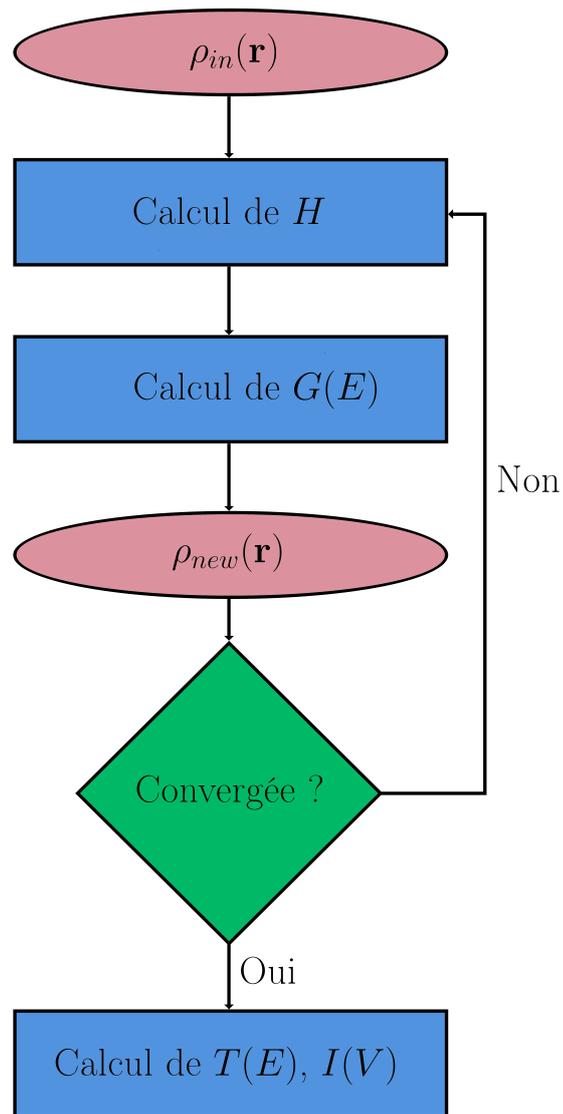


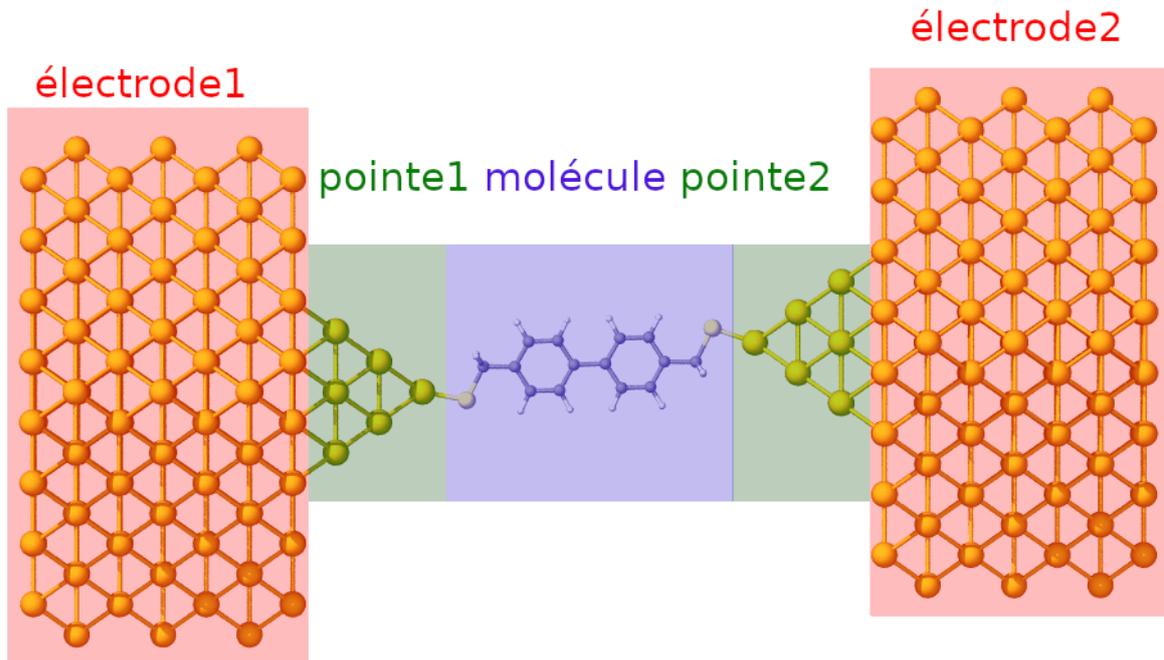
Figure 1.4: Schéma auto-cohérent pour calculer la fonction de Green (eq.1.41).

## 1.3 Modèle de jonction utilisé et grandeurs caractéristiques

### 1.3.1 Modèle de jonction

Dans le cadre de cette thèse, les jonctions moléculaires sont modélisées par des systèmes "cluster", avec des pointes d'électrodes finies. Ce modèle est représenté par la figure.1.5.

a)



b)

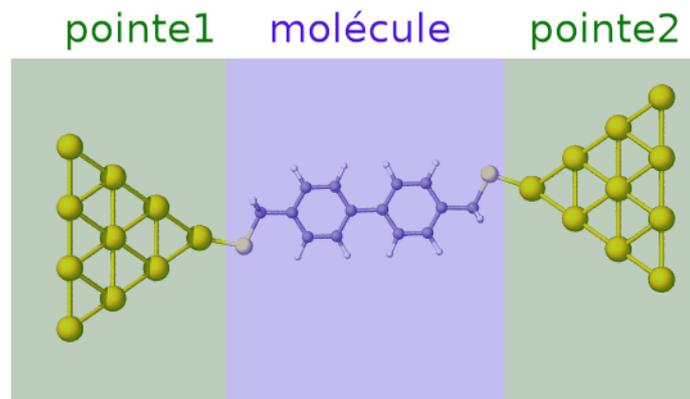


Figure 1.5: a) Représentation de la décomposition d'une jonction moléculaire dans la littérature[22, 23] avec les zones rouges représentant les électrodes semi-infinies décrites par des ondes planes, en vert la pointe des électrodes décrite par une base d'orbitales localisées et en bleu la partie moléculaire décrite par une base d'orbitales localisées, b) représentation de la décomposition d'une jonction moléculaire dans cette thèse, en vert la pointe des électrodes décrites par une base d'orbitales localisées et en bleu la partie moléculaire décrite par une base d'orbitales localisées.

Le réservoir macroscopique est défini par un paramètre  $\eta$  discuté dans le chapitre.2.

### 1.3.2 Les grandeurs caractéristiques des jonctions moléculaires

Les mesures expérimentales sur les jonctions moléculaires permettent d'accéder à des grandeurs qui peuvent être confrontées aux valeurs théoriques, comme la conductance au niveau de *Fermi*,

le facteur d'atténuation, l'intensité de courant pour un potentiel donné, le ratio de rectification, etc.

### Dans le régime tunnel non résonnant

Dans le régime tunnel non résonnant, la conductance varie de manière exponentielle en fonction de la longueur de la jonction moléculaire telle que l'équation.1.46 :

$$G = G_c \exp(-\beta L) \quad (1.46)$$

Où  $G$  est la conductance mesurable par différents moyens expérimentaux telle que la microscopie à effet tunnel (STM),  $G_c$  est la conductance de contact,  $\beta$  est le facteur d'atténuation, ces deux quantités sont déterminées en traçant le logarithme de la conductance en fonction de la longueur moléculaire  $L$ , comme décrit par l'équation.1.47.

$$\ln(G) = \ln(G_c) - \beta L \quad (1.47)$$

Dans cette équation linéaire,  $\ln(G_c)$  est l'ordonnée à l'origine et  $\beta$  le coefficient directeur de la droite.

### Dans le régime de saut "Hopping"

Dans le régime de "Hopping" la conductance varie de manière linéaire en fonction de  $L$ , comme montré par l'équation.1.48 :

$$G = \alpha L \quad (1.48)$$

Où  $\alpha$  est un paramètre dépendant du système étudié. Par ailleurs, cette conductance dépend fortement de la température et peut être décrite par l'équation.1.49[24, 25] de type Arrhenius :

$$G = G_c + \alpha_\infty \exp\left(\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (1.49)$$

Où  $\alpha_\infty$  est un paramètre intrinsèque au système,  $k_b$  est la constante de Boltzmann et  $E_a$  est l'énergie d'activation du saut. Cette énergie d'activation est associée au déplacement d'une charge localisée le long de la jonction moléculaire (un polaron) et peut être obtenue à l'aide du modèle de Marcus-Hush (modèles valences mixtes). Dans le cas des jonctions moléculaires, deux classes de systèmes à valence mixte peuvent être caractérisées, les classes II et III. Lorsque le polaron est localisé sur une partie de la jonction, alors le système est de classe II. Il est de

classe III si le polaron est délocalisé sur l'ensemble de la jonction. L'énergie du système en fonction de la coordonnée de déplacement du polaron permet de caractériser ces deux classes. Une représentation schématique des surfaces d'énergie potentielle est donnée figure.1.6.

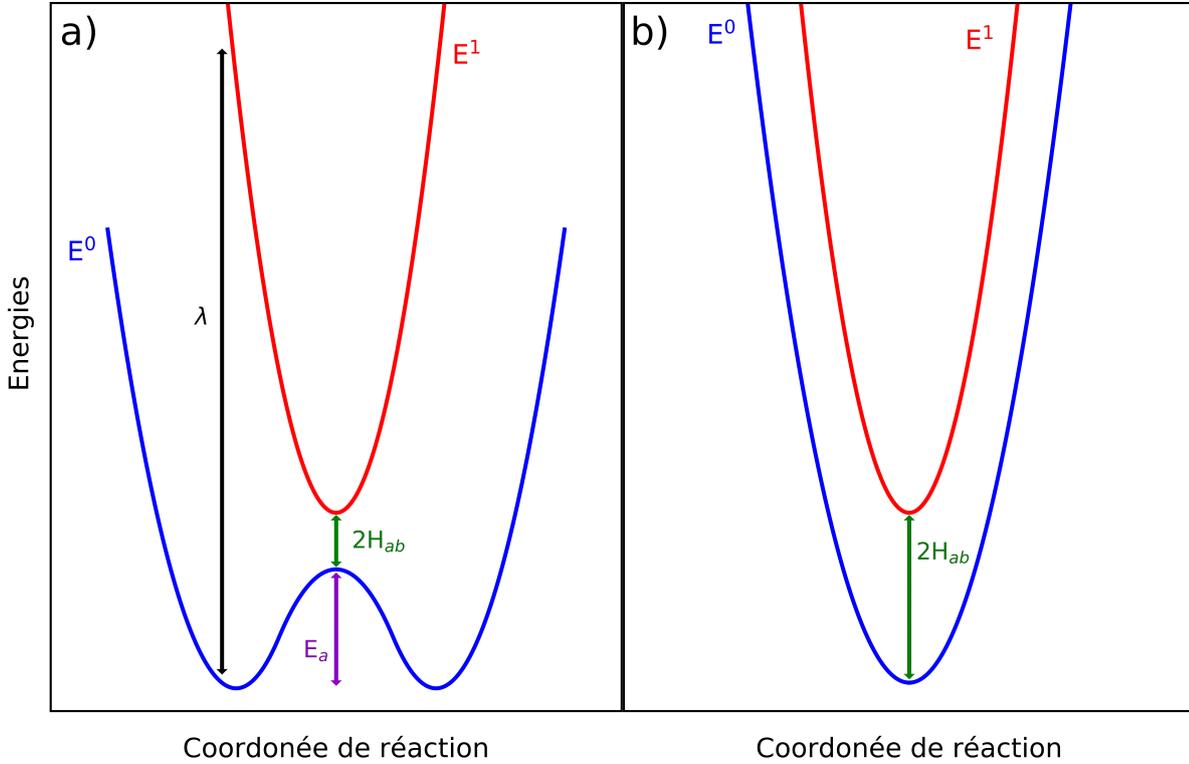


Figure 1.6: Représentation de l'énergie en fonction de la coordonnée de réaction pour a) la classe II et b) la classe III de valence mixte.

Où la courbe bleue est le potentiel de l'état fondamental du système et la courbe rouge représente celui de l'état excité. À partir de ce schéma, certaines grandeurs peuvent être déduites, tel que le couplage électronique  $H_{ab}$ , l'énergie de réorganisation  $\lambda$  et l'énergie d'activation  $E_a$ . Pour la classe II, il est possible de déterminer la grandeur de couplage électronique  $H_{ab}$ , le terme de réorganisation d'énergie  $\lambda$  et de l'énergie d'activation  $E_a$ . La valeur de  $H_{ab}$  est donnée dans ce cas par la relation équation.1.50 :

$$2H_{ab} = E_{ts}^1 - E_{ts}^0 \quad (1.50)$$

Cette différence d'énergie est représentée par la flèche verte, notée  $2H_{ab}$  sur la figure.1.6.a, avec  $E_{ts}^1$  et  $E_{ts}^0$ , respectivement, l'énergie du système à l'état de transition de l'état excité et de l'état fondamental. Le terme  $\lambda$  est donné selon l'équation.1.51 :

$$\lambda = E_{eq}^1 - E_{eq}^0 \quad (1.51)$$

Cette différence d'énergie est représentée par la flèche noire, notée  $\lambda$  sur la figure.1.6.a.

Et l'énergie d'activation est obtenue comme la différence d'énergie entre l'état de transition et l'état d'équilibre par l'équation.1.52 :

$$E_a = E_{ts}^0 - E_{eq}^0 \quad (1.52)$$

Cette différence d'énergie est représentée par la flèche violette, notée  $E_a$  sur la figure.1.6.a.

Pour la classe III, seul le couplage électronique  $H_{ab}$  peut être déterminé, comme donné par l'équation.1.53 :

$$2H_{ab} = E_{eq}^1 - E_{eq}^0 \quad (1.53)$$

Cette différence d'énergie est représentée par la flèche verte, notée  $2H_{ab}$  sur la figure.1.6.b, avec  $E_{eq}^1$  et  $E_{eq}^0$ , respectivement, l'énergie du système à l'équilibre de l'état excité et de l'état fondamental.

Le calcul de ces quantités fera l'objet d'une discussion dans le chapitre.3.

### La longueur de transition

En fonction de la longueur de la jonction moléculaire, il peut y avoir un changement de mécanisme de transport, par exemple le passage à un régime de type tunnel non résonnant à un régime de saut "Hopping". Ce changement de mécanisme est caractérisé par une rupture de pente lors du tracé de la conductance en fonction de la longueur de la jonction moléculaire. La longueur à laquelle cette rupture se produit est notée  $L_{trans}$ . L'évaluation de cette valeur fera l'objet du chapitre.3.

### Les courbes $I(V)$ et le ratio de rectification

Parmi les grandeurs utilisées couramment en transport électronique, la courbe de courant ou la densité de courant en fonction du potentiel appliqué  $V$ , est une grandeur caractéristique des jonctions moléculaires. Le courant  $I$  peut être obtenu par mesure STM. Pour certains systèmes particuliers, en fonction du signe du potentiel  $V$ , la valeur absolue d'intensité de courant  $I$  peut différer, c'est ce qui est appelée propriété de rectification, qui a été théorisée par Aviram et Rattner en 1974[26] et qui a été le moteur d'accélération du domaine d'étude des jonctions moléculaires. Cette rectification est caractérisée par le ratio de rectification  $RR$  défini comme le rapport des intensités de courant obtenue à potentiel positif et négatif, comme décrit par l'équation.1.54 :

$$RR = \frac{I(V^+)}{I(V^-)} \quad (1.54)$$

Ces outils théoriques seront utilisés dans les différents chapitres qui suivront sur différentes problématiques concernant les jonctions moléculaires.

## Références bibliographiques

- [1] Nathan Argaman and Guy Makov. Density functional theory: An introduction. *American Journal of Physics*, 68(1):69–79, 2000.
- [2] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [3] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [4] David M Ceperley and Berni J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7):566, 1980.
- [5] John P Perdew and Yue Wang. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *Physical Review B*, 46(20):12947, 1992.
- [6] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [7] John P Perdew, Kieron Burke, and Yue Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical review B*, 54(23):16533, 1996.
- [8] John P Perdew and Karla Schmidt. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In *AIP Conference Proceedings*, volume 577, pages 1–20. American Institute of Physics, 2001.
- [9] Axel D Becke. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2):1372–1377, 1993.
- [10] Stefan Grimme. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of chemical physics*, 124(3):034108, 2006.
- [11] Ask Hjørth Larsen, Marco Vanin, Jens Jørgen Mortensen, Kristian Sommer Thygesen, and Karsten Wedel Jacobsen. Localized atomic basis set in the projector augmented wave method. *Physical Review B*, 80(19):195112, 2009.
- [12] BY Tong and LJ Sham. Application of a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms. *Physical Review*, 144(1):1, 1966.

- [13] Augusto F Oliveira, Gotthard Seifert, Thomas Heine, and Hélio A Duarte. Density-functional based tight-binding: an approximate dft method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20:1193–1205, 2009.
- [14] J Harris. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Physical Review B*, 31(4):1770, 1985.
- [15] W Matthew C Foulkes and Roger Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Physical review B*, 39(17):12520, 1989.
- [16] Alexander A Demkov, José Ortega, Otto F Sankey, and Matthew P Grumbach. Electronic structure approach for complex silicas. *Physical Review B*, 52(3):1618, 1995.
- [17] Pavel Jelínek, Hao Wang, James P Lewis, Otto F Sankey, and José Ortega. Multicenter approach to the exchange-correlation interactions in ab initio tight-binding methods. *Physical Review B*, 71(23):235101, 2005.
- [18] Rolf 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.
- [19] A Pecchia, G Penazzi, L Salvucci, and A Di Carlo. Non-equilibrium green’s functions in density functional tight binding: method and applications. *New Journal of Physics*, 10(6):065022, 2008.
- [20] Supriyo Datta. *Quantum transport: atom to transistor*. Cambridge university press, 2005.
- [21] 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.
- [22] Zong-Liang Li, Feng Sun, Jun-Jie Bi, Ran Liu, Yu-Qing Suo, Huan-Yan Fu, Guang-Ping Zhang, Yu-Zhi Song, Dunyou Wang, and Chuan-Kui Wang. Doping-induced negative differential conductance enhancement in single-molecule junction. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 106:270–276, 2019.
- [23] Pabitra Narayan Samanta and Kalyan Kumar Das. Electronic transport properties of thiol-ended ge<sub>4</sub>, sn<sub>2</sub>ge<sub>2</sub>, and sn<sub>4</sub> nanoclusters: A dft–negf study. *Computational Materials Science*, 110:182–190, 2015.
- [24] Liang Luo, Seong Ho Choi, and C Daniel Frisbie. Probing hopping conduction in conjugated molecular wires connected to metal electrodes. *Chemistry of Materials*, 23(3):631–645, 2011.

- [25] Christopher E Smith, Samuel O Odoh, Soumen Ghosh, Laura Gagliardi, Christopher J Cramer, and C Daniel Frisbie. Length-dependent nanotransport and charge hopping bottlenecks in long thiophene-containing  $\pi$ -conjugated molecular wires. *Journal of the American Chemical Society*, 137(50):15732–15741, 2015.
- [26] Arieh Aviram and Mark A Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical physics letters*, 29(2):277–283, 1974.



## Introduction

La possibilité qu'offre les molécules organiques pour reproduire des fonctions de dispositifs électroniques tel que des résistances, des transistors ou des interrupteurs, a permis l'émergence d'un domaine très actif à l'interface de la physique et de la chimie à travers l'électronique moléculaire[1, 2]. Ce domaine promet une consommation plus faible et un coût raisonnable. Dans un contexte de crise énergétique mondial, il offre ainsi une alternative crédible aux technologies siliconées[3, 4]. Ainsi, de nombreux dispositifs expérimentaux furent développés en utilisant des molécules modèles diverses entre deux électrodes. L'amélioration des appareils de mesures à l'échelle nanoscopique permet d'accéder à leurs propriétés électroniques et de transports[5, 6, 7]. Cependant, bien que les dispositifs expérimentaux aient fait leurs preuves, de nombreux points restent à comprendre et de nombreux obstacles restent à surpasser afin d'envisager une production à l'échelle industrielle. Parmi ces obstacles, peuvent être cités :

- la difficulté d'accrocher l'électrode supérieure avec la partie moléculaire,
- la fiabilité des mesures,
- une compréhension profonde du mécanisme de transport en fonction de la longueur de la jonction et de la structure moléculaire.

Afin de surmonter ces problématiques, de nombreuses approches théoriques ont été développées, par exemple, la méthode de structures de bandes complexes[8], les formalismes de Landauer-Büttiker[9] ou de Kubo[10] et l'approche de Boltzmann et Marcus[11]. Parmi ces méthodes,

le formalisme de Landauer-Büttiker est largement utilisé et implémenté en combinaison avec des méthodes de liaison forte ou *ab initio* dans le but de déterminer de manière précise le transport d'électron dans les jonctions métal-molécule-métal en utilisant la structure 3D[12]. Plus particulièrement, la relation entre la transmission électronique et les fonctions de Green introduite par Caroli *et al*[13] et popularisée par sa large utilisation dans les formalismes de Keldysh et de Fisher Lee[14, 15] ont permis, à la théorie, d'apporter une contribution significative complémentaire à l'expérience. De plus, la combinaison entre la fonction de Green hors équilibre ("Non-Equilibrium Green Function" NEGF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory" DFT) dans un schéma entièrement auto-cohérent rend possible et efficace le traitement de la région de diffusion couplée avec les électrodes, dans un temps raisonnable[16]. Récemment, cette approche[17] a été utilisée pour étudier le transport de charges à travers différents nanocontacts, entre le graphène pristine, dopé ou avec des défauts et des systèmes moléculaires pris en sandwich entre deux surfaces métalliques. L'analyse de l'alignement des niveaux d'énergie électronique et de la projection moléculaire des états auto-cohérents de l'Hamiltonien permet de démontrer la possibilité de changer de porteurs de charges, de trous à électrons, à travers un jeu de molécules pertinemment choisies, les auteurs montrent que dans le cas du dicyanovinylène (DCV) non substitué, la HOMO est haute et en résonance avec le niveau de *Fermi*. Cela favorise un transport de trous induit par le métal dans la HOMO. Lorsque le DCV est substitué S, N hétéroacènes, il devient plutôt conducteur par électrons, en effet la LUMO se stabilise et entre en résonance avec le niveau de *Fermi*, favorisant alors un transport par déplacement d'électrons du métal vers la molécule [18]. Ainsi, la combinaison entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques ont rendu possible l'interprétation et la compréhension des mécanismes de transports d'une large gamme de systèmes moléculaires conjugués[18, 19, 20, 21].

Parmi cette gamme de systèmes moléculaires, une attention particulière est donnée aux systèmes d'oligomères constitués de thiophènes, du fait de leurs bonnes stabilités chimiques, leurs facilités de synthèse et leurs transports de charges le long des orbitales  $\pi$  conjuguées des oligomères[22]. Dans ce cadre, de nombreuses études furent conduites sur des chaînes d'oligothiophènes constituées strictement de cycles de thiophène, afin de déterminer l'effet de leurs géométries ou des groupes d'ancrages avec les électrodes[23, 24, 25, 26]. Le groupe de Tada a réalisé plusieurs études sur la synthèse et les propriétés de transports de ces oligo-thiophènes, et a montré que la conductance varie de manière exponentielle avec la longueur de la chaîne (courte  $< 4$  nm) de la jonction moléculaire, indiquant un mécanisme de transport tunnel[24, 25].

D'autre part, certains auteurs ont trouvé un écart important par rapport au modèle tunnel, de la conductance, même pour des courtes chaînes. Cet écart est causé par un changement conformationnel de divers oligomères[26, 27]. Cette étude montre un effet structural sur le transport pour des courtes chaînes. En utilisant l'iode pour fonctionnaliser les oligothiophènes, Xiang *et al*[23] obtinrent une variation non-exponentielle de la conductance en fonction de la longueur moléculaire, attribuée à une modification des niveaux des orbitales frontières. Leary *et al*, en combinant des calculs théoriques et des mesures expérimentales, ont exploré l'effet de solvants sur les oligomères de thiophènes et ont montré que la conductance moléculaire est deux ordres de grandeurs plus grande en présence d'eau[27], cette augmentation de la conductance en présence d'eau est attribuée à la stabilisation de la LUMO, lorsque le système est en présence d'eau, les effets de solvants seront explorés au chapitre.5. Plus récemment, Li *et al*[28] étudièrent le transport de charges à travers les voies intermoléculaire et intramoléculaire de jonctions de thiophènes connectées par " $\pi$ -stacking", en utilisant la technique de "Mechanically Controlled Break-Junction" (MCBJ) et conclurent que le transport de charges intermoléculaire offre une voie dominante et efficace à l'échelle d'une molécule dans le cas de l'assemblage moléculaire  $\pi$ -stacké.

Néanmoins, des verrous expérimentaux persistent, comme la stabilité de la liaison dans le temps avec l'électrode supérieure. Il faut noter, récemment, que pour une jonction moléculaire unique, des temps de contacts de plus de huit secondes ont été relevés, emmenant la promesse d'une meilleure stabilité des jonctions moléculaires[29], mais reste loin des attentes industrielles. De plus, on doit faire face à toute une distribution statistique de configurations apportant chacune une réponse électronique différente, rendant difficile la reproductibilité des résultats.

Même si les développements expérimentaux et théoriques progressent, une compréhension fine des mécanismes de transports reste difficile. Cela est dû en grande partie à la limite du temps de calculs, de la complexité des conformations des oligomères et de leurs couplages avec les électrodes. Ces difficultés s'ajoutent aux challenges liés aux méthodes de calculs de la corrélation électronique et aux couplages électron-phonon se produisant dans le système. De plus, l'alignement des niveaux énergétiques à l'interface dirigé par les dipôles d'interface et des transferts de charges est très compliqué à considérer, de même qu'une description précise de la "self" énergie, tenant compte de la périodicité infinie des électrodes. Aussi, le régime de transport, en fonction de la tension appliquée ou de la température, reste complexe à décrire de manière systématique.

Dans ce chapitre, nous avons mis en place une approche de FISHER-LEE[14] dans le code de calcul de DFT **FIREBALL**[30]. Dans ce code, initialement le formalisme de transport était basé sur une approche de Keldysh-Green[31]. Ce formalisme fonctionne parfaitement pour la simulation d'images STM, par exemple avec des interactions de van der Waals qui peuvent survenir dans le cas des interactions pointe d'électrode-substrat dans les expériences STM. Cependant, cette approche n'est pas adaptée aux cas des jonctions moléculaires basées sur des interactions électrodes-substrat covalentes. C'est pourquoi, l'approche de FISHER-LEE est implémentée, afin d'avoir une meilleure description de ce type de jonctions moléculaires. Le code DFT utilisé est basé sur la fonctionnelle de Harris-Foulkes[32]. Cette fonctionnelle est rapide et très efficace pour étudier les systèmes organiques et métalliques. Cette fonctionnelle considère que la somme des densités centrées sur chaque site, supposé indépendants les uns des autres, est égale à la densité d'états totale. De plus, l'énergie d'échange et corrélation est calculée en utilisant une approximation McWEDA[33], cette approximation est l'équivalent d'une "Local Density Approximation" (LDA) dans un formalisme de Harris-Foulke. Cette nouvelle implémentation de FISHER-LEE permet d'explorer les propriétés de transports pour des systèmes de grandes tailles, avec une bonne précision et dans un temps de calcul raisonnable. Ce chapitre est divisé en trois parties.

Dans la première partie, sont introduites toutes les méthodes et méthodologie utilisées pour implémenter l'approche FISHER-LEE ainsi que l'utilisation de la DFT pour optimiser les géométries.

Dans la deuxième partie, l'approche est validée sur un ensemble de molécules précédemment traitées expérimentalement et théoriquement. La validation est faite en déterminant les facteurs d'atténuations de cet ensemble de références de systèmes moléculaires pris dans la littérature. Rappelons que, dans le régime de transport tunnel non résonnant, la conductance  $G$  varie exponentiellement en fonction de la longueur moléculaire  $L$  ( $G = G_c e^{-\beta L}$ ), où  $\beta$  est le facteur d'atténuation, et  $G_c$  est la conductance de contact, égal à l'inverse de la résistance de contact  $R_c$ . Le facteur d'atténuation caractérise la capacité de conduction d'une chaîne moléculaire. Cette quantité dépend de la nature de la molécule, mais aussi des connexions avec les électrodes. Cette valeur varie entre 2 et 3 nm<sup>-1</sup> pour les systèmes conjugués et peut atteindre 8 nm<sup>-1</sup> pour les alcanes. Il est prouvé que la force de couplage entre les électrodes et la molécule permet de modifier cette valeur[34]. La résistance de contact  $R_c$  est connue pour être grandement dépendante de la structure de la surface et des sites d'accroche entre la molécule et la surface[35]. Les mesures expérimentales sont réalisées suivant des méthodes, tout aussi variées qu'en théorie,

où les calculs sont réalisés sur des électrodes allant de petits clusters jusqu'à des surfaces périodiques idéales. En raison de ces conditions très différentes, une comparaison directe entre les résistances de contact est très délicate, et n'est que brièvement abordée dans cette étude. De ce fait, l'attention est focalisée sur le facteur d'atténuation. Les résultats obtenus sont comparés avec l'expérience et d'autres études théoriques, et sont considérés comme une référence pour cette implémentation.

La troisième partie porte sur l'étude des propriétés de transports électroniques des jonctions moléculaires d'oligo(1-2bisthiényl)benzène (BTB) prises entre des électrodes de titane, d'or et de graphène. Le facteur d'atténuation et le mécanisme de transport de charges sont déterminés et comparés aux expériences menées sur ce type de système en jonction "large area", qui comporte plusieurs molécules entre les électrodes, et "single molecule", qui ne comporte qu'une seule molécule entre les électrodes[36, 37, 38]. Pour finir, l'interprétation des résultats de transport quantique est réalisée au moyen de calcul DFT standard, en évaluant le mécanisme d'adsorption des groupes d'ancrages sur les surfaces stables de titane, d'or et de graphène et en calculant les transferts de charges et les charges atomiques. Cela permet une meilleure compréhension de l'influence du couplage molécule/électrode sur les propriétés de transport, en particulier sur le facteur d'atténuation.

## 2.1 Quelques aspects techniques

### 2.1.1 Calculs quantiques du transport

Les calculs quantiques de transport sont réalisés en utilisant la NEGF couplée à la théorie DFT implémentée dans le code de calcul **FIREBALL**[30]. Ce code de calcul est très efficace, utilisant un jeu d'orbitales localisées optimisés[39] combinées à une approximation locale de la densité (LDA) pour la partie d'échange et corrélation dans un formalisme de McWeda[33]. Ce niveau de théorie offre un bon compromis entre temps de calculs et précision des résultats, permettant, aussi, d'étudier des systèmes organiques ou organométalliques de grandes tailles[40, 41]. Historiquement, une approche de Keldysh-Green est implémentée dans le code **FIREBALL**, cette méthode permet de simuler de manière suffisante des images de microscopie à effet tunnel STM[31] mais aussi de calculer des spectres de transmittance pour les jonctions moléculaires[42] et dont le détail est développé à la suite de ce paragraphe.

## Formalisme Keldysh-Green (STM)

Dans le cadre du formalisme STM[31], le système de jonction moléculaire est décomposé en deux parties, tel que représenté sur la figure.2.1 nommées respectivement partie de gauche "Left" (l'électrode) à l'image de la pointe STM et de droite "Right" (le substrat) représentant la molécule greffée sur le substrat.

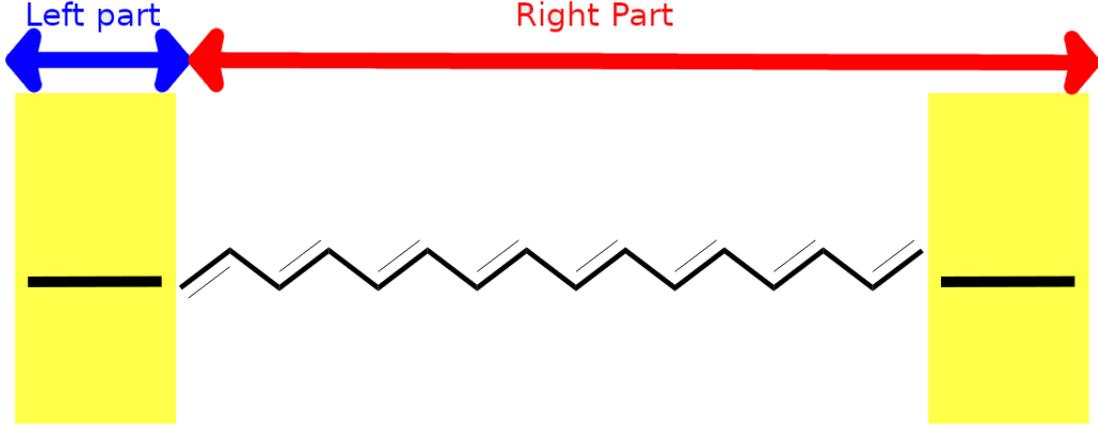


Figure 2.1: Schéma du découpage de la jonction moléculaire selon le formalisme STM

Ainsi, en suivant cette découpe du système, on peut décomposer l'Hamiltonien du système comme :

$$H = \begin{bmatrix} H_L & t_{LR} \\ t_{RL} & H_R \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Où  $t_{RL}$  et  $t_{LR}$  correspondent aux intégrales de sauts entre deux parties,  $H_X$  est l'Hamiltonien associé à la partie X ( $X = R, L$ ) où L représente l'électrode inorganique et R la molécule greffée sur le substrat inorganique.

La fonction de Green, dans une base orthogonale, se calcule de la manière suivante :

$$G_X^r(E) = [(E + i\eta)I - H_X]^{-1} \quad X = L, R \quad (2.2)$$

Où  $G_X^r$  est la fonction de Green retardée qui est la transposée complexe de la fonction de Green avancée :

$$G_X^a = (G_X^r)^t \quad (2.3)$$

associée à la partie X,  $\eta$  est un paramètre qui permet de définir un réservoir d'électrons sur les parties inorganiques. Ce dernier tend vers 0 pour le système moléculaire et vers des valeurs plus grandes pour les parties inorganiques.

Cependant, le problème de cette approche est de savoir où délimiter la frontière entre l'électrode et le substrat. En pratique, une étude systématique de  $\eta$  est menée avant le calcul des propriétés de transport. Cette dépendance en  $\eta$  rend difficile et long l'utilisation de cette approche sur les jonctions moléculaires de type métal-molécule-métal. Pour contourner ce problème, il est possible d'utiliser l'approche de FISHER-LEE[14, 43].

### Implémentation du formalisme FISHER-LEE

Dans le cadre de ce formalisme, le système est décomposé en trois parties, une partie pour chacune des électrodes nommées partie de gauche "Left" et de droite "Right", et une partie centrale associée à la partie moléculaire, tel que présenté sur le schéma figure.2.2.

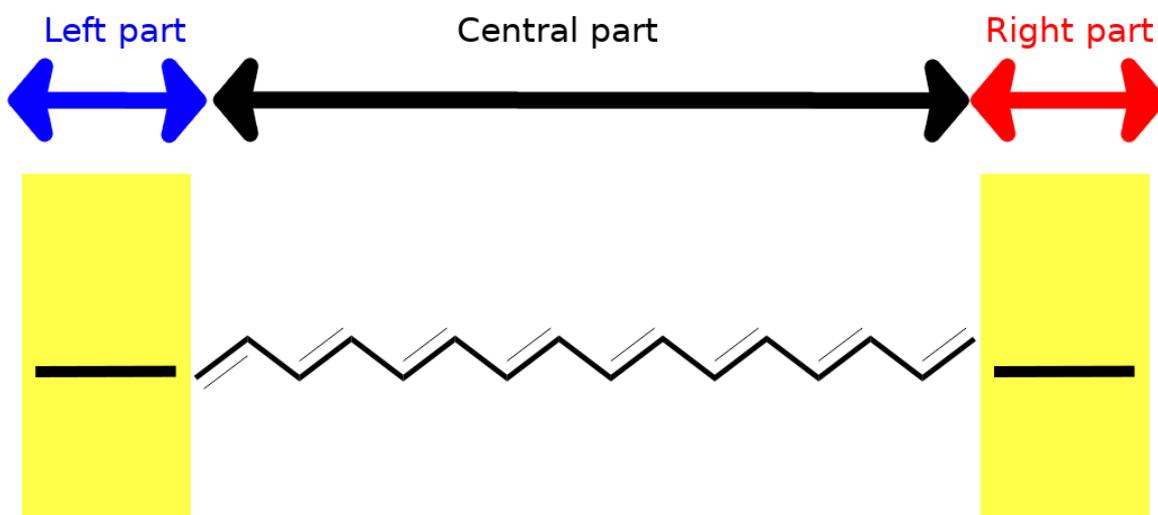


Figure 2.2: Schéma du découpage de la jonction moléculaire selon le formalisme FISHER-LEE

De la même manière que dans le formalisme STM, on peut diviser l'Hamiltonien, cette fois-ci, en trois blocs, avec l'avantage de séparer clairement les parties inorganiques (électrodes) et la partie organique (molécule).

$$H = \begin{bmatrix} H_L & t_{LC} & 0 \\ t_{CL} & H_C & t_{CR} \\ 0 & t_{RC} & H_R \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Où  $t_{CX}$  et  $t_{XC}$  ( $X = R, L$ ) correspondent aux intégrales de sauts entre deux sites,  $H_X$  est l'Hamiltonien associé à la partie X ( $X = R, C, L$ ). Ici, on suppose que les intégrales de sauts entre les électrodes sont nulles, car les parties de gauche et de droite sont suffisamment éloignées.

À l'instar du formalisme STM, les fonctions de Green des parties associées des électrodes s'écrivent comme l'équation (2.2).

Ces fonctions de Green sont utilisées, en combinaison avec les intégrales de saut, pour calculer les "Self Energies" des électrodes :

$$\Sigma_X^{r,a} = t_{CX} G_X^{r,a} t_{XC} \quad X = L, R \quad (2.5)$$

Ces "Self Energies" sont utilisées pour calculer la fonction de Green de la partie centrale.

La fonction de Green, associée à la partie centrale, s'obtient à l'aide de l'équation.2.6 :

$$G_C^r(E) = [(E + i\eta)I - H_C - (\Sigma_L^r + \Sigma_R^r)]^{-1} \quad (2.6)$$

Où  $\eta$  représente la partie imaginaire de la fonction de Green, correspondant à la largeur des niveaux énergétiques, ou plus précisément au couplage entre ces niveaux. Comme précédemment, ce paramètre peut être utilisé pour distinguer les réservoirs électroniques du système moléculaire. Ainsi, les niveaux électroniques associés aux parties des électrodes sont élargis pour simuler un caractère de "bulk". En effet, les électrodes sont semi-infinies et la partie imaginaire tend strictement vers zéro. Cependant, il est possible de considérer des électrodes finies, comme réalisé auparavant avec l'approche de Keldysh-Green dans **FIREBALL**[42], en élargissant les niveaux électroniques des électrodes afin de simuler un réservoir électronique et donc une propriété de "bulk". Ainsi, une augmentation de la valeur de  $\eta$ , augmente la largeur des niveaux électroniques, qui tendraient vers des bandes électroniques. En revanche, une diminution de cette valeur, diminue la largeur des niveaux énergétiques et donc localise ces derniers, qui tendraient vers des niveaux discrets, comme attendu sur la partie moléculaire. En pratique, une valeur de  $\eta$  est utilisée pour la partie moléculaire. Cette valeur doit être très faible devant la valeur de  $\eta$  appliquée sur les parties électrodes. Pour le formalisme de Keldysh-Green, comme expliqué dans la section.1.1.1, une optimisation du paramètre  $\eta$  est nécessaire avant validation du fait de la partie substrat (organique/inorganique) considérée comme un seul et même bloc. Le paramètre  $\eta$  a donc, une forte influence sur la valeur du facteur d'atténuation  $\beta$ , comme montré sur la figure.2.3.a, avec un facteur passant de  $0,04 \text{ nm}^{-1}$  à  $2,01 \text{ nm}^{-1}$ , respectivement pour un  $\eta$  de  $1.10^{-2}$  et  $1.10^{-7}$ . Pour l'approche de FISHER-LEE, cette optimisation n'est plus nécessaire en raison de la séparation des parties inorganiques et organiques en blocs bien distincts. Ainsi, la dépendance en  $\eta$ , est quasi nulle, comme on peut le voir sur la figure.2.3.b. Dans cette étude, le paramètre  $\eta$  est choisi à  $0,5 \text{ eV}$  sur les parties électrodes et  $10^{-8} \text{ eV}$  sur la partie moléculaire.

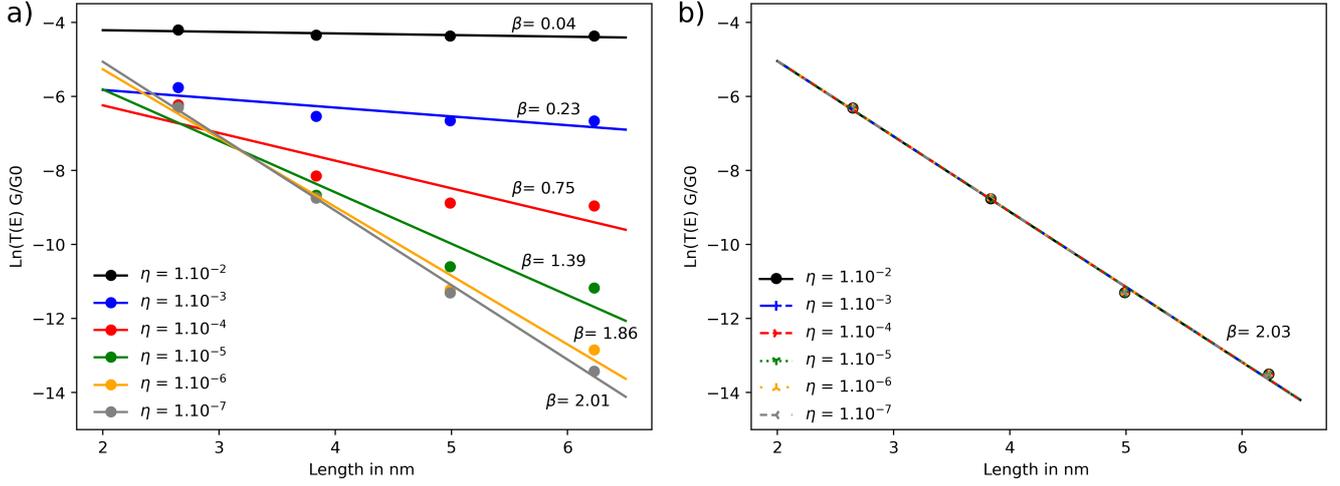


Figure 2.3:  $\text{Ln}(T(E_F))$  à tension nulle en fonction de la longueur moléculaire avec a) le formalisme Keldish-Green et b) le formalisme de FISHER-LEE, sur une jonction Au-(BTB)<sub>2</sub>-Au.

La fonction de Green de la partie centrale est utilisée pour calculer la probabilité de passage d'un électron d'une électrode à l'autre, autrement dit la transmittance, à l'aide de l'équation.2.7.

$$T(E) = 4\text{Tr}[\Gamma_L G_C^r \Gamma_R G_C^a] \quad (2.7)$$

Où  $\text{Tr}$  est la trace du produit des matrices,  $\Gamma_{L,R}$  sont les matrices de couplage entre le substrat et la molécule. Ces dernières s'obtiennent en suivant l'équation.2.8 :

$$\Gamma_{L,R} = i(\Sigma_{L,R}^r - \Sigma_{L,R}^a) \quad (2.8)$$

Cette dernière équation montre que la transmittance dépend surtout du couplage molécule/électrode traduit par les matrices  $\Gamma_{L,R}$  et de la structure de la molécule traduite par la fonction de Green de la partie centrale  $G_C^r$ .

La fonction de Green  $G_C^r$  permet de calculer la projection de la densité d'états (PDOS) sur la partie centrale. En effet, cette dernière s'obtient en utilisant l'équation.2.9 :

$$N_C(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr}[Im(G_C^r(E))] \quad (2.9)$$

Ce lien entre la transmittance, la densité d'états de la partie centrale est mis en évidence figure.2.4, où on peut remarquer que les spectres de transmittance et de la PDOS moléculaire  $N_C(E)$  présentent des pics aux mêmes valeurs d'énergies.

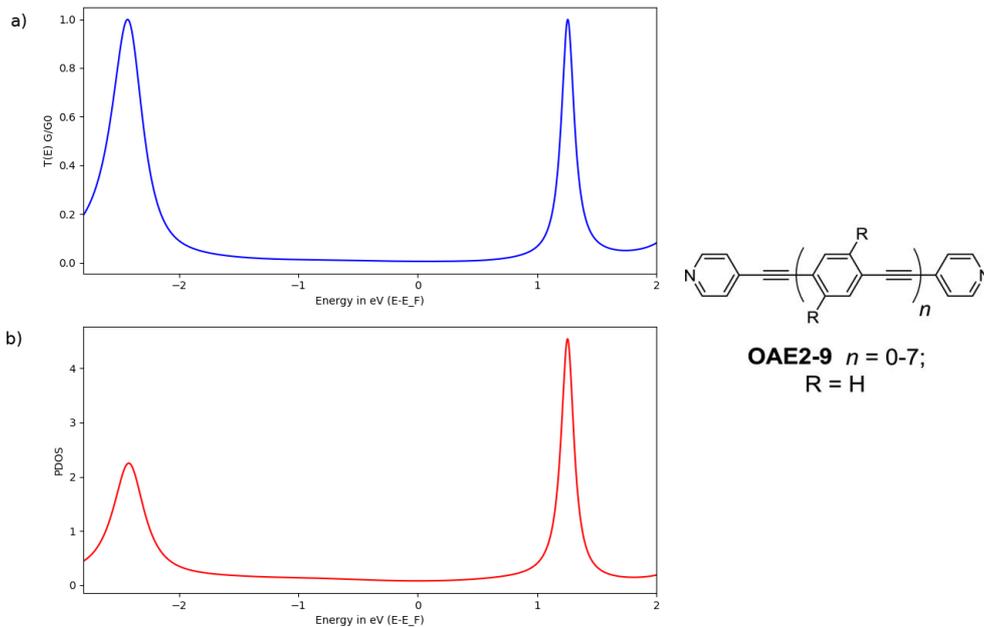


Figure 2.4: Spectre de transmittance (a) et de la PDOS (b) en fonction de l'énergie pour une jonction moléculaire de type OAE2 [44].

Connaissant,  $T(E)$ , il est possible de déterminer la conductance au moyen de l'équation. 2.10

:

$$G(E) = G_0 \times T(E) \rightarrow G_0 = \frac{2e^2}{h} \quad (2.10)$$

Ainsi, la conductance d'un système dépend des fonctions de Green. Cependant, il faut noter que le calcul n'est valable que dans le cas d'un mécanisme de transport de type tunnel cohérent, correspondant à un saut direct entre les deux électrodes. Ce type de mécanisme est associé à des jonctions courtes (inférieures à 5 nm). Au-delà, un tel formalisme n'est pas applicable du fait que le mécanisme de transport de l'électron change, ce type de mécanisme sera traité dans le chapitre.3. Suite à cette implémentation, une étude systématique est réalisée afin de comparer et de valider les résultats obtenus avec ce formalisme à ceux de la littérature.

### Calculs DFT périodiques avec la fonctionnelle PBE

Afin de caractériser l'effet du groupe d'ancrage sur les propriétés de transports des jonctions moléculaires, nous avons réalisé des calculs atomistiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation du gradient généralisé (GGA) avec la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof[45] tel qu'implémentée dans le code de calcul Vienna *Ab initio* Simulation Package (**VASP 5.4.4**)[46], a été utilisée pour décrire la nature des liaisons du benzène et du thiophène sur les surfaces Au(111), Ti(001) et de graphène. L'interaction électron-ion est décrite par la méthode "Projector augmented wave" (PAW)[47], représentant les électrons de valences par des ondes planes, comme fournie dans les bibliothèques du code. La convergence des

fonctions d'onde est obtenue pour une valeur d'énergie de coupure de 500 eV. Afin de prendre en compte les interactions de van der Waals, tous les calculs réalisés dans cette étude comportent la correction de Grimme d'ordre 3 (DFT-D3)[48]. Les calculs d'optimisation de géométries ont été effectués avec une grille (3x3x1) de points k dans la zone de Brillouin et les calculs de densité d'états avec une grille de points plus dense (9x9x1).

Les surfaces Au(111) et de Ti(001) sont construites à partir des structures stables des structures des "bulks" des mailles cubiques faces centrées d'or et hexagonale de titane en utilisant le logiciel **Modelview**[49]. L'optimisation de la géométrie du bulk au niveau PBE pour l'or donne la valeur de 4,08 Å pour le paramètre de la maille cubique faces centrées, en bon accord avec l'expérience (4,08Å)[50]. Pour le Titane, l'optimisation de la géométrie du bulk donne les paramètres  $a=b=2,95$  Å et  $c = 4,68$  Å, le plan basal du graphène, ici aussi, est en bon accord avec les données cristallographiques[51].

Le modèle de "slab" est utilisé pour simuler les deux surfaces de Au(111) et Ti(001). Ce modèle consiste à reproduire périodiquement, le motif de base, dans deux directions de l'espace, ici  $x$  et  $y$ , avec un espace de vide dans la direction  $z$ . Pour ces calculs, une valeur de 40 Å de taille d'espace de vide est ajoutée, afin d'éviter les interactions avec les images consécutives du système. Les modèles de "slabs", de Au et Ti, sont construits avec quatre couches d'atomes, où les deux couches les plus profondes sont fixées en gardant les paramètres optimisés du "bulk" et les deux couches supérieures sont relaxées et pleinement optimisées. De plus, des supercellules (3x3) sont construites pour l'or et le titane et une de (5x5) pour le graphène. L'intérêt de prendre une supercellule est d'explorer les sites d'adsorption ternaire ("hollow"), binaire ("bridge") et en top position comme on peut le voir sur la figure.2.5.

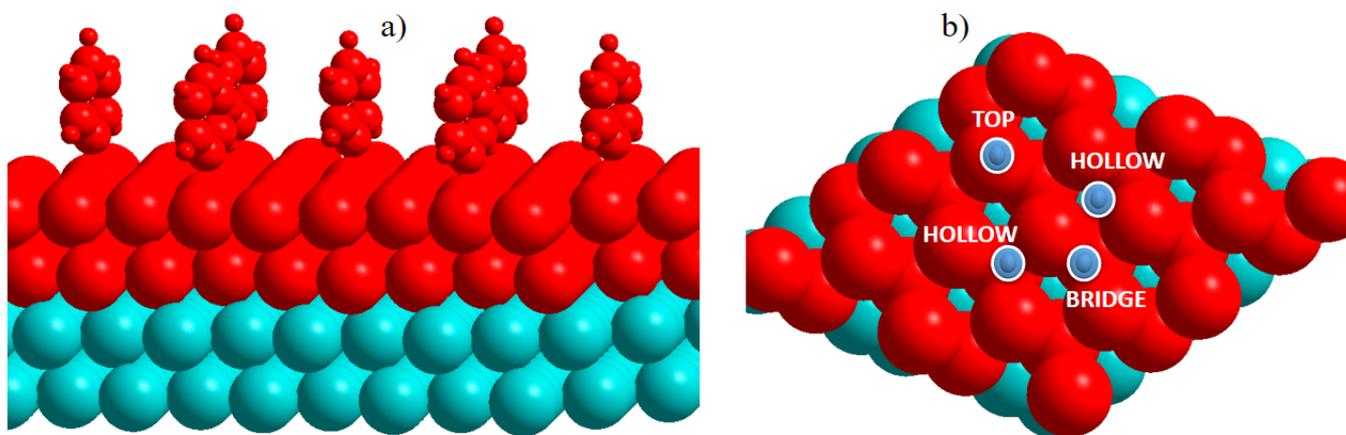


Figure 2.5: (a) Schéma de molécules adsorbées sur la supercellule (3x3) Au(111), avec en rouge les atomes relaxés et en bleu les atomes gelés, pendant l'optimisation de géométrie. (b) Vue de dessus de la supercellule (3x3) indiquant les sites possibles d'adsorptions.

Pour chaque système, une molécule est placée à l'intérieur de la supercellule, correspondant à des taux de couverture de  $1,1 \cdot 10^{10}$ ,  $1,5 \cdot 10^{10}$  et  $0,7 \cdot 10^{10}$  molécules/cm<sup>2</sup>, respectivement pour Au, Ti et le Graphène.

Par la suite, l'énergie de liaison est calculée comme la différence d'énergie entre les systèmes optimisés métal-molécule et des systèmes séparés pré-optimisés (métal et molécule), en utilisant la formule.2.11 :

$$\Delta E_{bind} = E_{Mm} - E_M - E_m \quad (2.11)$$

où  $E_{Mm}$  est l'énergie de la structure optimisée du système molécule-métal,  $E_M$  est l'énergie optimisée de la surface nue et  $E_m$  est l'énergie optimisée de la molécule isolée.

Pour analyser la nature des liaisons formées entre les molécules et surfaces, les densités de charges des complexes, des molécules isolées et des surfaces nues sont calculées avec une grande précision. Par la suite, la différence de densité de charges de la liaison est déterminée en utilisant la relation (2.12) :

$$\Delta \rho_{bind}(r) = \Delta \rho_{Mm}(r) - \Delta \rho_M(r) - \Delta \rho_m(r) \quad (2.12)$$

La différence de densités de charges  $\Delta \rho_{bind}(r)$  détermine la relocalisation des charges après complexation. Elle montre les régions dépeuplées et celles peuplées lors de la formation du complexe. Une différence  $\Delta \rho_{bind}(r) > 0$  indique une accumulation avec un gain d'électron et  $\Delta \rho_{bind}(r) < 0$  indique une perte d'électron. De plus, les charges de *Bader*[52] sont calculées sur cette même grille de densités de charges. Enfin, les travaux de sorties des surfaces et leurs variations sur les complexes sont calculés, en vue de caractériser un quelconque effet de cette variation sur les propriétés de transports.

## 2.2 Application : validation du formalisme de FISHER-LEE : calcul du facteur d'atténuation

La validation de l'approche implémentée (FISHER-LEE) est réalisée en utilisant le code **FIREBALL**, pour mener des calculs de facteurs d'atténuation. Ces calculs sont réalisés sur une série de neuf jonctions moléculaires, constituées d'électrodes d'or et dont les unités de base sont présentées sur la figure.2.6. Ces jonctions moléculaires sont choisies grâce à la disponibilité des valeurs du facteur d'atténuation dans la littérature et aussi de la diversité des groupements d'ancrages. La méthode DFT telle qu'implémentée dans **FIREBALL**[30] est utilisée pour optimiser les géométries. Les jonctions moléculaires sont construites et les positions des atomes, des oligomères et des 3 couches supérieures des électrodes d'or sont pleinement optimisées. Les

calculs de transmittances sont ensuite réalisés, sur les géométries optimisées, en utilisant la NEGF couplée à la DFT à travers l'approche implémentée.

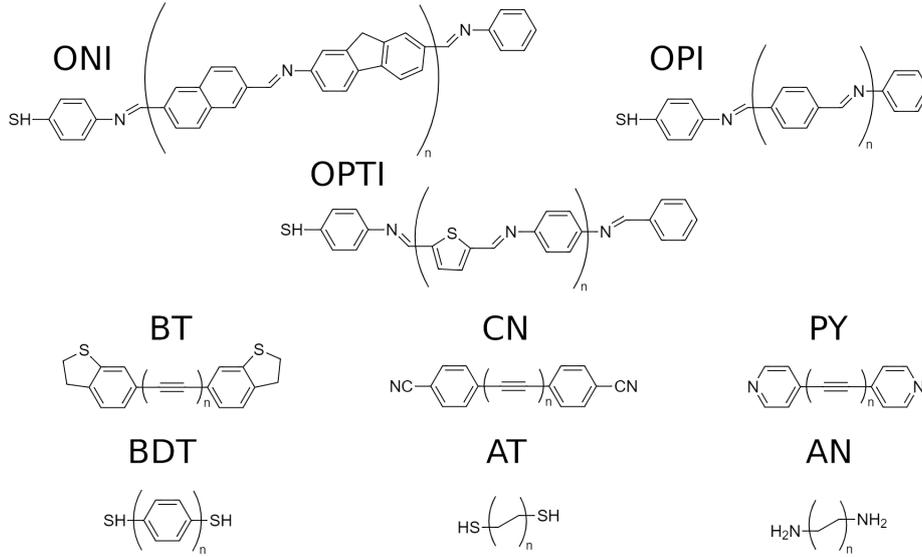


Figure 2.6: Structure 2D des molécules étudiées, ONI = oligonaphthalènefluorèneimine, OPI = oligophénylèneimine, OPTI = oligo-phéylène-thiophèneimine, BT = dihydrobenzothiophèneoligoène, CN = cyanoligoène, PY = pyridyloligoène, BDT = oligophénylène, AT = dithioalcane, AN = diaminealcane.

Comme indiqué précédemment, dans un régime de transport de type tunnel non résonnant, la transmittance  $T(E)$  varie exponentiellement en fonction de la longueur de la chaîne de monomère ( $L$ ) de la jonction moléculaire. Ainsi, le logarithme de la transmittance  $\ln T(E)$  varie linéairement avec la longueur de la jonction  $L$ , l'expression de  $\ln T(E)$  s'écrit selon l'équation.2.13 :

$$\ln T(E) = \beta L + \ln(1/R_c) \quad (2.13)$$

Où  $\beta$  est le facteur d'atténuation, correspondant au coefficient directeur et  $R_c$ , la résistance de contact qui peut être déterminé avec l'ordonnée à l'origine.

Sur la figure.2.7 est tracé  $\ln T(E)$  en fonction de  $L$  pour chaque système. Pour tous les systèmes, une décroissance linéaire est observée, comme attendu dans le régime tunnel non résonnant. Il faut noter ici que  $V=0$  (voltage nul) les valeurs de transmittances utilisées pour ces tracés, sont donc prises au niveau de *Fermi*  $T(E_F)$ .  $T(E_F)$  est définie ici comme étant le dernier niveau occupé du métal, ici l'or. Le facteur d'atténuation et la résistance de contact sont obtenus par une loi de régression linéaire des droites précédemment obtenues.

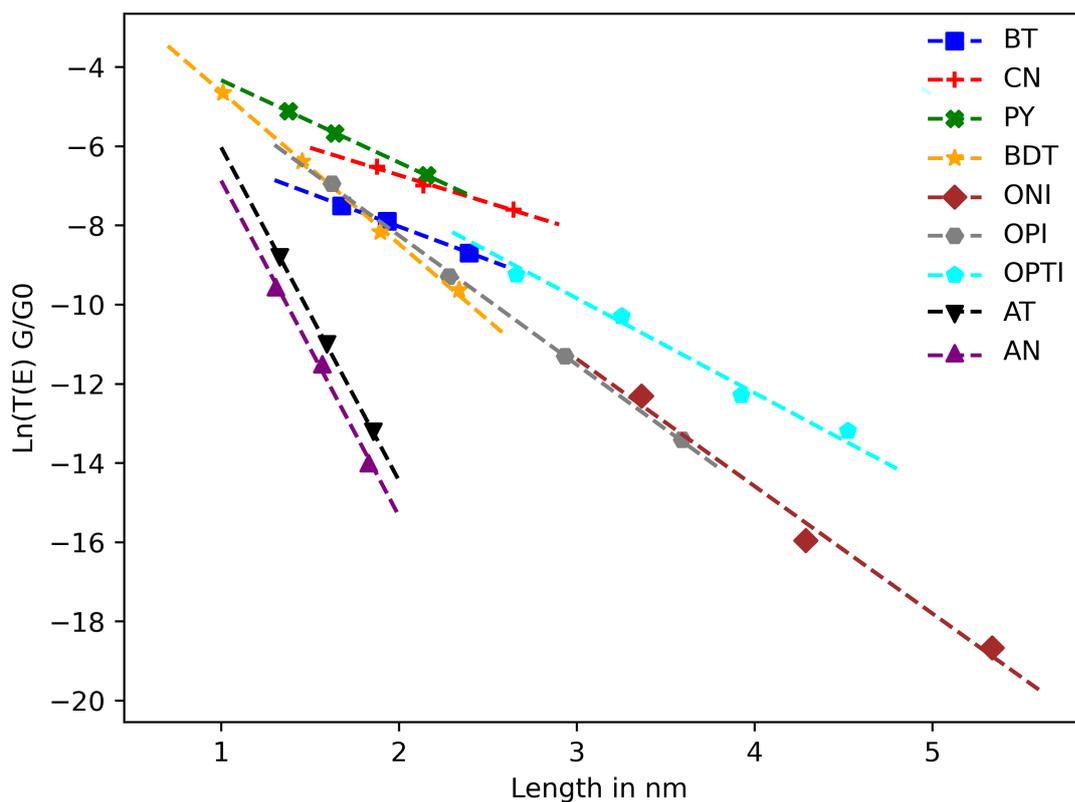


Figure 2.7:  $\text{Ln}(T(E_F))$  à tension nulle en fonction de la longueur moléculaire, pour les jonctions moléculaires considérées.

Les systèmes étudiés peuvent être classés en trois groupes :

- le premier comprenant les systèmes ONI, OPI, OPTI et BDT dont les propriétés de conduction ont été déterminées expérimentalement par microscope à force atomique (CP-AFM). Une fonction thiol, formant la liaison bien décrite Au-S, est utilisé comme groupe d'ancrage sur l'électrode. Des calculs théoriques avaient été réalisés auparavant, pour déterminer la conductance ou le facteur d'atténuation, des systèmes OPI et BDT[53, 54] avec l'approche Landaeur-Büttiker.
- Le deuxième groupe, est constitué des diarylologynes fonctionnalisées par les groupes d'ancrages BT (dihydrobenzothiophène), CN (cyanure) et PY (pyridyle). Ces systèmes sont caractérisés expérimentalement par la méthode "scanning tunneling microscopy break-junction" (STMBJ).
- le dernier groupe est composé à base de systèmes d'alcane avec deux groupes d'ancrages différents, thiol AT et amine AN. Ces systèmes ne sont pas  $\pi$  conjugués et ont été caractérisés par spectroscopie STMBJ[55] expérimentalement.

Systèmes	$\beta$ (exp) nm <sup>-1</sup>	$\beta$ (théo) nm <sup>-1</sup>	$\Delta\beta_{theo-exp}$ nm <sup>-1</sup>	$\beta_{thiswork}$ nm <sup>-1</sup>	$\Delta\beta_{thiswork-exp}$ nm <sup>-1</sup>
ONI	2,5[56]	/	/	3,2	0,7
OPI	3,0[56]	2,5[53]	0,5	3,4	0,4
OPTI	3,4[57]	/	/	2,6	0,8
BT	2,9[58]	1,7[58]	1,2	1,7	1,2
CN	1,7[58]	0,4[58]	1,3	1,4	0,3
PY	3,1 [58]	2,2[58]	0,9	2,1	1,0
BDT	4,2[54]	1.3 [59]	2,9	3,9	0,3
AT	8,3[55]	/	/	8,4	0,1
AN	8,2[55]	/	/	8,5	0,3

Tableau 2.1: Facteurs d'atténuations  $\beta$  expérimentaux et théoriques

Les valeurs de facteurs d'atténuations  $\beta$  (en nm<sup>-1</sup>) expérimentaux et théoriques, relevées dans la littérature, sont résumées et comparées dans le tableau 2.1. Les valeurs de  $\beta$ , obtenues dans cette étude sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, avec une déviation maximale autour de 1 nm<sup>-1</sup>. Les calculs théoriques sous-estiment la valeur de  $\beta$  par rapport aux mesures expérimentales. Ceci a déjà été observé et mis sur le compte de la sous-estimation du gap HOMO-LUMO par la DFT [58]. Par ailleurs, les écarts de valeurs de  $\beta$  obtenues dans cette étude par rapport à l'expérience, peuvent être attribués aussi à la description des groupements d'ancrages. Dans la première série, l'écart maximum est de 0,8 nm<sup>-1</sup> obtenu pour la jonction moléculaire de OPTI[57], dont le groupe d'ancrage avec l'électrode supérieure est un groupe phényle.

Dans la deuxième série, les plus grands écarts avec l'expérience sont observés pour les groupements d'ancrages cycliques, BT et PY, avec des écarts de 1,2 et 1,0 nm<sup>-1</sup>, respectivement. Ces groupements cycliques rendent difficile la description du couplage électrode-molécule. Les résultats obtenus pour le troisième groupe, constitué des jonctions moléculaires de chaînes d'alcane, sont en très bon accord avec résultats expérimentaux avec un écart de  $\beta$  maximal de 0,3 nm<sup>-1</sup>. Il faut noter les insuffisances du modèle théorique liées à la manière dont les électrodes sont modélisées, ici par des systèmes d'agrégats "clusters finis", ou encore à des surfaces idéales périodiques pour les valeurs théoriques relevées dans la littérature[58].

Systèmes	$R_c$ (exp) k $\Omega$	$R_c$ (theo) k $\Omega$	$R_c$ (thiswork) k $\Omega$
ONI	/	/	79
OPI	/	/	39
OPTI	220[57]	/	187
BT	11[58]	197[58]	143
CN	980[58]	980[58]	651
PY	205[58]	537[58]	122
BDT	10[58]	75[58]	28
AT	113[55]	/	1,18
AN	246[55]	/	2,59

Tableau 2.2: Résistances de contact  $R_c$  calculées et comparées aux valeurs expérimentales.

La comparaison entre expérience et théorie est délicate, du fait du manque de fiabilité des mesures expérimentales, du manque d'informations sur la nature de la liaison, de l'existence d'un assemblage de molécules contre des molécules uniques dans ce cas. Dans le tableau.2.2 sont reportées, à titre indicatifs, les valeurs de résistances de contacts expérimentales et théoriques relevées dans la littérature comparées à celles obtenues dans cette étude. Certains systèmes OPTI et BDT présentent de faibles écarts. Des écarts plus importants, sont obtenus pour les systèmes BT et PY ou encore AT et AN. La résistance de contact  $R_c$  dépend fortement du couplage entre la molécule et l'électrode, et de la méthode expérimentale utilisée, ce qui peut expliquer les hétérogénéités des résultats.

Au regard de l'incertitude sur la valeur de  $R_c$ , l'étude sera centrée sur le facteur d'atténuation  $\beta$ .

## 2.3 Application aux jonctions moléculaires de type BTB

Les jonctions moléculaires construites à partir de monomères de bithienylbenzène (BTB) ont été largement étudiées dans notre laboratoire. Ces types de jonctions montrent des propriétés de transport originales dont la compréhension des mécanismes observés nécessitent l'aide d'une approche théorique. Dans le cadre de ce chapitre, trois effets ont été mis en avant, l'influence de l'isomérisation de rotation (conformère) des monomères de BTB, les isomères de positions, l'effet du couplage des électrodes, sur les orbitales frontières et leurs écarts avec le niveau de *Fermi* qui détermine le mécanisme de transport.

### 2.3.1 Effet de l'isomérisation (conformère) sur les propriétés de transport

L'incidence de l'isomérisation sur les propriétés de transports est étudiée sur les dimères de BTB. Les jonctions moléculaires construites à partir de ces dimères, de BTB, sont constituées de deux électrodes d'or, comportant 35 atomes d'or chacune et simulant une pointe, reliée par un groupement phényle en position  $\alpha$  pour l'électrode inférieure et le carbone en position  $\alpha$  d'un cycle thiophène pour l'électrode supérieure. L'exploration des différentes conformations consiste à une simple rotation de  $180^\circ$  autour d'un cycle thiophène par rapport à un autre. Ainsi, les rotamères *cis* et *trans* sont formés. Étant donné que les dimères considérés ne comportent que quatre cycles thiophène, seulement trois rotamères sont considérés, et présentés sur la figure.2.8.c, correspondant aux jonctions *trans-trans-trans*, *cis-cis-cis* et *cis-trans-cis*.

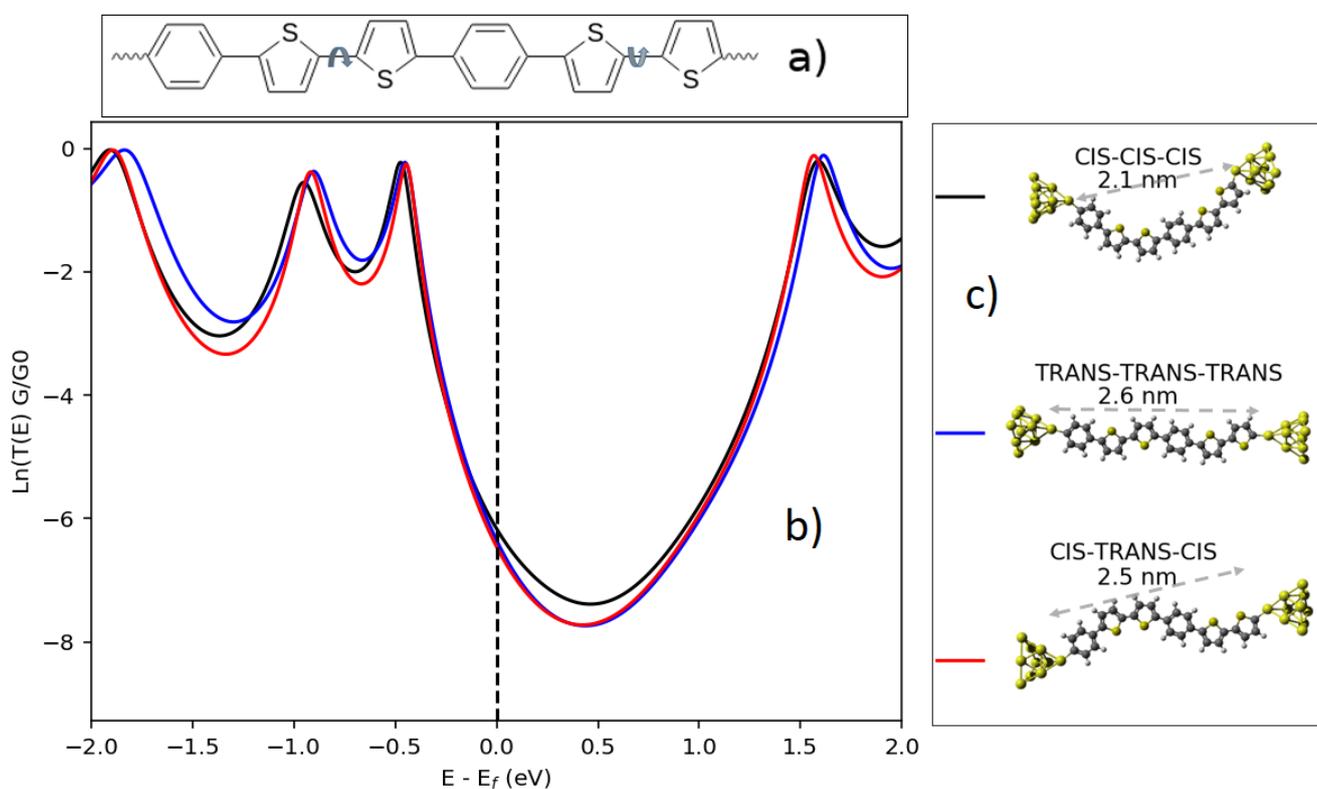


Figure 2.8: a) Schéma de la structure de BTB indiquant les angles de rotations des différents isomères. b) spectres de transmittance des différents rotamères. c) Géométries optimisées des rotamères de BTB.

L'optimisation de géométrie de ces trois jonctions moléculaires est réalisée avec **FIREBALL**, en suivant la méthodologie décrite dans la partie.2.2. Les géométries obtenues sont planes, et le rotamère *trans-trans-trans* est le plus stable. Cependant, les différences d'énergies entre les différents systèmes sont faibles et ne dépassent pas les 150 meV. La stabilité plus impor-

tante du *trans-trans-trans* est attribuée à l'éloignement des atomes d'hydrogène entre les deux monomères, engendrant un encombrement stérique plus faible. Du reste, il a été calculé auparavant, par Lin *et al*[60], une barrière d'énergie de rotation entre les différents rotamères de 180 meV. Cette faible valeur permet de considérer la formation de ces systèmes dans des conditions normales de pressions et températures.

Les spectres de transmittance de ces conformères ont été simulés et présentés sur la figure.2.8.b, pour les trois conformères de BTB. Les spectres de transmittance présentent des différences mineures et les valeurs de transmittances au niveau de *Fermi* sont très proches (entre  $1,5 \cdot 10^{-3} G_0$  pour *cis-trans-cis* et  $2,0 \cdot 10^{-3} G_0$  pour *trans-trans-trans* et *cis-cis-cis*). Ces faibles différences s'expliquent par le fait que la conjugaison électronique  $\pi$  n'est que très faiblement modifiée d'un conformères à l'autre. De plus, les gaps HOMO-LUMO sont quasiment identiques et d'environ de 2 eV. Dans la littérature, il a été montré pour des jonctions d'oligothiophènes[25] que le rotamère *cis* possède une conductance plus importante que le conformère *trans*. Ceci est attribué à la position de l'orbitale HOMO de l'entité *cis* plus proche du niveau de *Fermi* que pour l'entité *trans*. Cependant, des rotations de  $90^\circ$ , découplant la conjugaison  $\pi$  du système, engendrent des différences importantes dans la transmittance[61]. D'où l'investigation de la rupture de la conjugaison  $\pi$ .

### 2.3.2 Effet de la conjugaison $\pi$

Dans le but, d'étudier l'effet de la conjugaison du système  $\pi$  sur les propriétés de transports, des jonctions moléculaires constituées de deux électrodes d'or, avec trois types d'isomères de position de dimères de BTB avec des liaisons entre unités différentes sont déterminées, en *para*, *beta* et *meta* positions, et présentées sur la figure.2.9.a. Les attachements en position *beta* et *meta* engendrent une rupture de la conjugaison électronique  $\pi$ . De ce fait, comme observé sur la figure.2.9.b, la conductance à voltage nul, récupérée au niveau d'énergie de *Fermi*, diminue considérablement, passant de  $2 \cdot 10^{-3} G_0$  pour l'isomère *para* à  $2 \cdot 10^{-4}$  et  $2 \cdot 10^{-6} G_0$ , respectivement pour les isomères *beta* et *meta*. Cette chute de la conductance s'accompagne de l'apparition d'une interférence quantique (IQ) induite par la rupture de la conjugaison  $\pi$  à 1,7 et 0,2 eV pour les isomères *beta* et *meta*. Des observations similaires avaient été relevées par Huang *et al*[62], sur l'effet de la connectivité en *meta* ou *para* d'un groupe benzène, avec dans cette étude aussi l'apparition d'une IQ pour le système *meta*.

De plus, une augmentation de la valeur du gap est observée lorsque la conjugaison  $\pi$  est brisée, avec une valeur de gap HOMO-LUMO de 1,46 eV pour l'isomère *para* contre 2,57 et 2,50 eV, respectivement pour les isomères *beta* et *meta*. L'isomère *para* est parfaitement conjugué alors

que les attachements en position *beta* et *meta* engendrent une rupture de la conjugaison  $\pi$  le long de la chaîne d'oligomère.

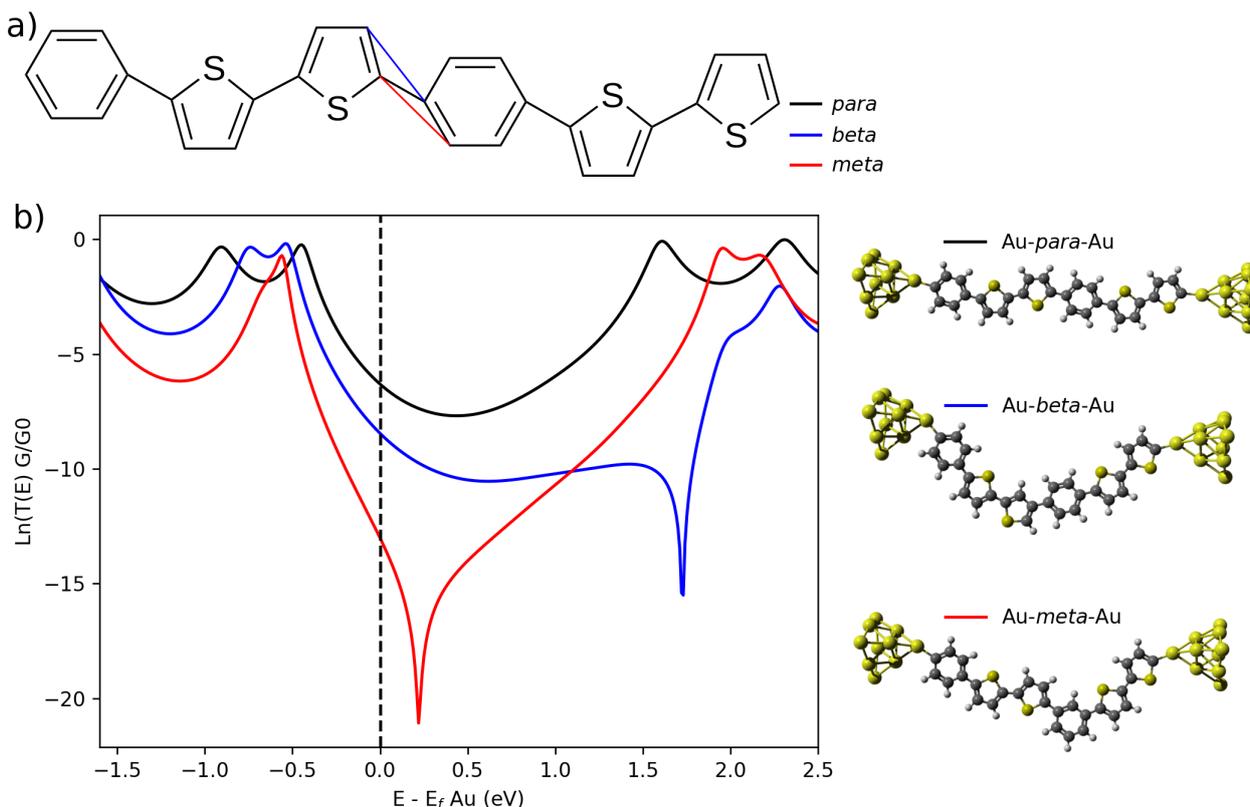


Figure 2.9: a) Schéma du dimère de BTB indiquant les différents isomères de positions (noir, bleu, rouge). b) Spectres de transmittance des différents isomères de positions. c) Géométries optimisées de ces isomères.

Pour aller plus loin, le facteur d'atténuation  $\beta$  est calculé, pour les trois types d'isomères, en augmentant le nombre d'unités de 2 à 5. Les résultats du tracé du logarithme de la transmittance au niveau de *Fermi* ( $\ln(T(E_F))$ ) en fonction de la longueur de la jonction moléculaire sont présentés sur la figure.2.10. Pour les trois isomères, une décroissance linéaire de la transmittance est obtenu, avec des  $\beta$  de 2,0, 3,8 et 7,8  $\text{nm}^{-1}$ , respectivement pour les isomères *para*, *beta* et *meta*. Ainsi, il est remarquable que la rupture de la conjugaison  $\pi$ , augmente la valeur de  $\beta$ . La valeur de  $\beta$  est très élevée pour l'isomère *meta*. Ceci peut être expliqué par la position de la IQ qui est plus proche du niveau de *Fermi* (0,2 eV) par rapport à celle de l'isomère *beta* (1,7 eV).

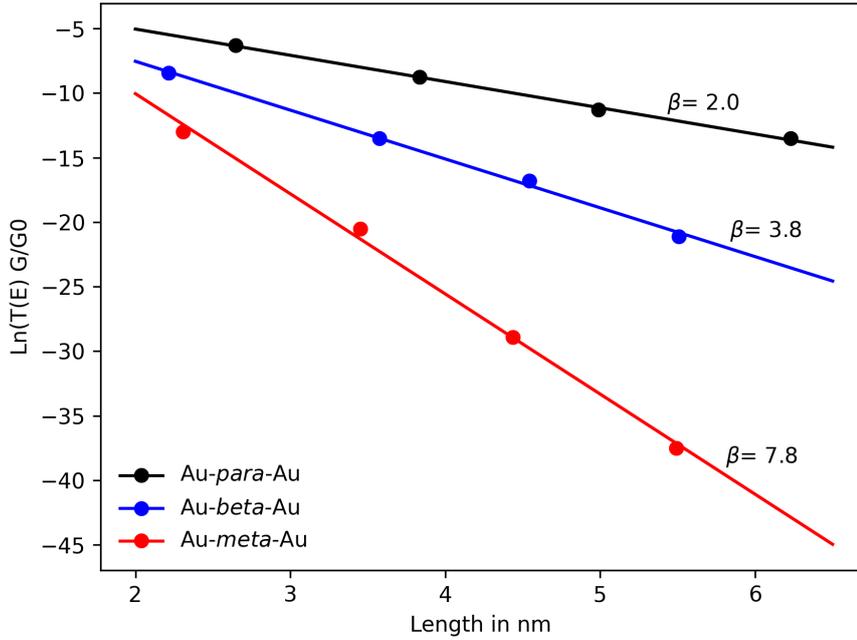


Figure 2.10:  $\text{Ln}(T(E_F))$  en fonction de la longueur moléculaire pour les isomères de positions de BTB<sub>2</sub>.

### 2.3.3 Effet de la force couplage électrode-molécule sur le facteur d'atténuation

#### Étude des propriétés de transport

Pour mettre en évidence les effets de couplages entre la partie moléculaire et inorganique (les électrodes), le facteur d'atténuation  $\beta$  est calculé pour trois types d'électrodes. Les jonctions créées sont constituées de 2 à 5 unités de BTB, dont le groupe phényle est greffé à une électrode d'or (Au) et le groupe terminal thiophène est relié, soit à une électrode d'or, de titane (Ti) ou de graphène (G).

La figure.2.11, présente les spectres de transmittance ( $\text{Ln}(T(E))$ ) pour les trois types d'électrodes différentes et pour 2 unités de BTB. La conductance à voltage nul est déterminée au niveau de *Fermi* et a pour valeur,  $2 \cdot 10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-4} G_0$ , respectivement pour les jonctions Ti, Au et G. La conductance pour la jonction Au-(BTB)<sub>2</sub>-Ti est la plus élevée des trois, indiquant une plus grande capacité de transmission électronique comparé aux jonctions de Au-(BTB)<sub>2</sub>-Au et Au-(BTB)<sub>2</sub>-G.

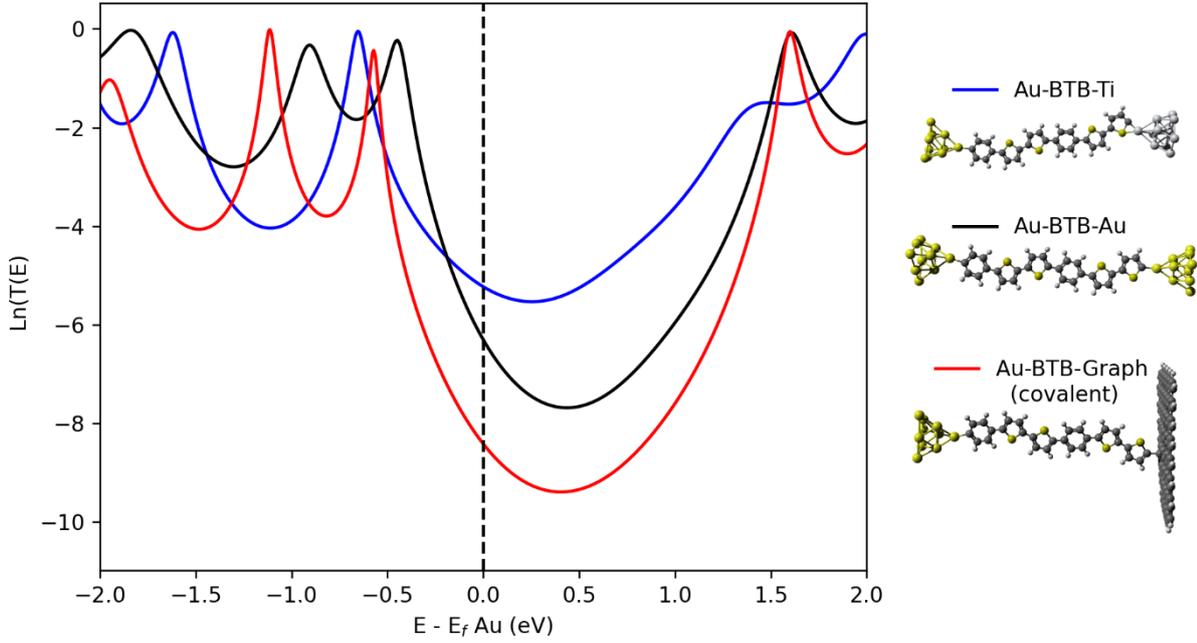


Figure 2.11: Variation de  $\ln(T(E))$  de  $\text{BTB}_2$  pour trois électrodes différentes, Ti, Au et G

La transmittance au niveau de *Fermi* est représentée en fonction de la longueur moléculaire, variant de 2 à 5 unités de BTB, sur la figure.2.12.a. Pour toutes ces jonctions asymétriques, une décroissance linéaire (en échelle logarithmique) de la transmittance est observée, comme attendue pour un régime de transport de type tunnel non résonnant. Les facteurs d'atténuation  $\beta$  obtenus avec des  $\beta$  de 1,8, 2,0 et 2,1  $\text{nm}^{-1}$ , respectivement pour les jonctions Ti, Au et G. La valeur calculée pour  $\text{Au}-(\text{BTB})_n\text{-Ti}$  est en très bon accord avec l'expérience (1,8  $\text{nm}^{-1}$ )[63]. Tandis que, les valeurs obtenues pour  $\text{Au}-(\text{BTB})_n\text{-Au}$  (2,0  $\text{nm}^{-1}$ ) et  $\text{Au}-(\text{BTB})_n\text{-G}$  (2,1  $\text{nm}^{-1}$ ) sont plus proches des résultats obtenus par McCreery *et al*(34) sur des jonctions de types  $\text{G}-(\text{BTB})_n\text{-G}$  (2,9  $\text{nm}^{-1}$ ). Les facteurs d'atténuation dépendent du couplage entre l'électrode et le groupe d'ancrage (type et force) et de la position des orbitales frontières HOMO et LUMO par rapport au niveau de *Fermi*, de ce fait, les  $\beta$  de  $\text{Au}-(\text{BTB})_n\text{-Au}$  et  $\text{Au}-(\text{BTB})_n\text{-G}$ , étant similaire, le couplage doit être similaire entre le Thiophène et Au ou G. En revanche, le couplage doit être plus important pour le Ti et le thiophène.

Ceci est démontré sur la courbe représentant l'énergie de liaison ( $\Delta E_{bind}$ ) en fonction du facteur d'atténuation  $\beta$ , sur la (figure.2.12.b). Plus la valeur de  $\Delta E_{bind}$  est grande (en valeur absolue) et plus la valeur de  $\beta$  est faible. De plus, cette relation semble linéaire. Cette observation est en accord avec une récente publication de revue, concluant que la valeur de  $\beta$  dépend fortement de la force de couplage molécule-électrode[34]. Il est attendu, pour des couplages fort, une meilleure conduction, en accord avec les résultats obtenus pour la transmittance des

systemes.

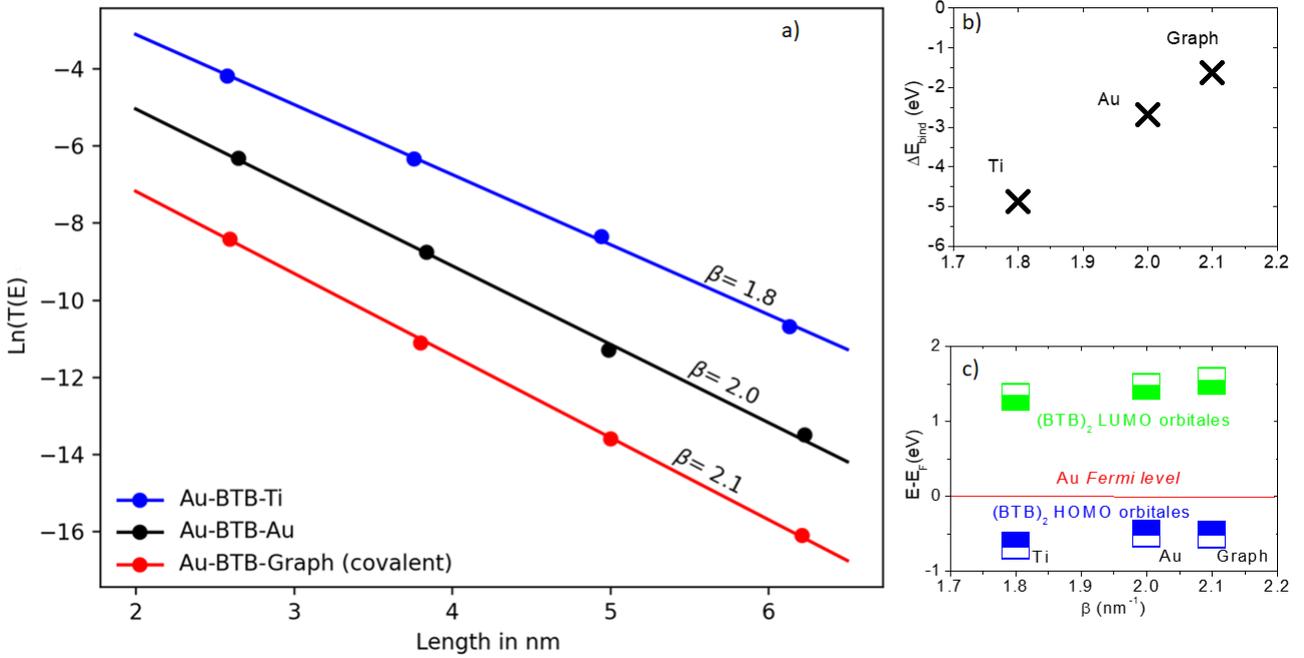


Figure 2.12: a)  $\ln(T(E_F))$  en fonction de la longueur moléculaire. b) Variation de  $\Delta E_{bind}$  en fonction du facteur d'atténuation  $\beta$ . c) Positions des orbitales HOMO et LUMO en fonction de  $\beta$ .

Le facteur d'atténuation le plus faible est obtenu pour l'électrode Ti avec une énergie de liaison de -4,9 eV et la plus grande pour l'électrode de graphène avec une énergie de liaison de -1,6 eV. Pour le graphène, la valeur trouvée est du même ordre de grandeur que des molécules chimisorbées sur des systèmes graphitiques trouvées dans la littérature[64, 65] et plus faible que des molécules adsorbées non covalamment sur du graphène[66, 67]. Pour Ti, à notre connaissance, il n'y a aucun résultats dans la littérature sur des molécules adsorbées sur des surfaces de Ti. Pour la surface d'or Au(111), l'énergie de liaison est de -2,7 eV, en bon accord avec des études précédentes[68, 69].

Les positions relatives, par rapport au niveau de *Fermi* de Au, des orbitales HOMO et LUMO pour Au-(BTB)<sub>2</sub>-X (X= Au, Ti, G) sont tracées en fonction du facteur d'atténuation  $\beta$  sur la figure.2.12.c. La position de l'orbitale LUMO est 1,46, 1,32 et 1,53 eV au-dessus du niveau de *Fermi*, respectivement pour Au, Ti et G. L'orbitale HOMO est située à 0,51, 0,67 et 0,52 eV sous le niveau de *Fermi*, respectivement pour Au, Ti et G. La LUMO est plus proche du niveau de *Fermi*, indiquant une meilleure conduction par cette orbitale dans le cas de la jonction Au-(BTB)<sub>n</sub>-Ti. Ceci traduit le fait que le couplage avec l'électrode a une influence sur le mécanisme d'injection des porteurs de charges.

Afin de confirmer ces conclusions, la densité d'états (DOS) projetée sur les orbitales de valence d du Titane ( $d_{Ti}$ ) et de l'or ( $d_{Au}$ ) est calculée, figure.2.13, pour la jonction moléculaire Au-(BTB)<sub>2</sub>-Ti. Une large bande (bleue), correspondant à  $d_{Ti}$ , recouvre les orbitales HOMO et LUMO du BTB<sub>2</sub> autour du niveau de *Fermi*, tandis que la bande  $d_{Au}$  (rouge) recouvre peu l'orbitale HOMO du BTB au-dessous du niveau de *Fermi*. Ainsi, cette bande plus large est la signature d'un couplage plus fort du titane avec le BTB.

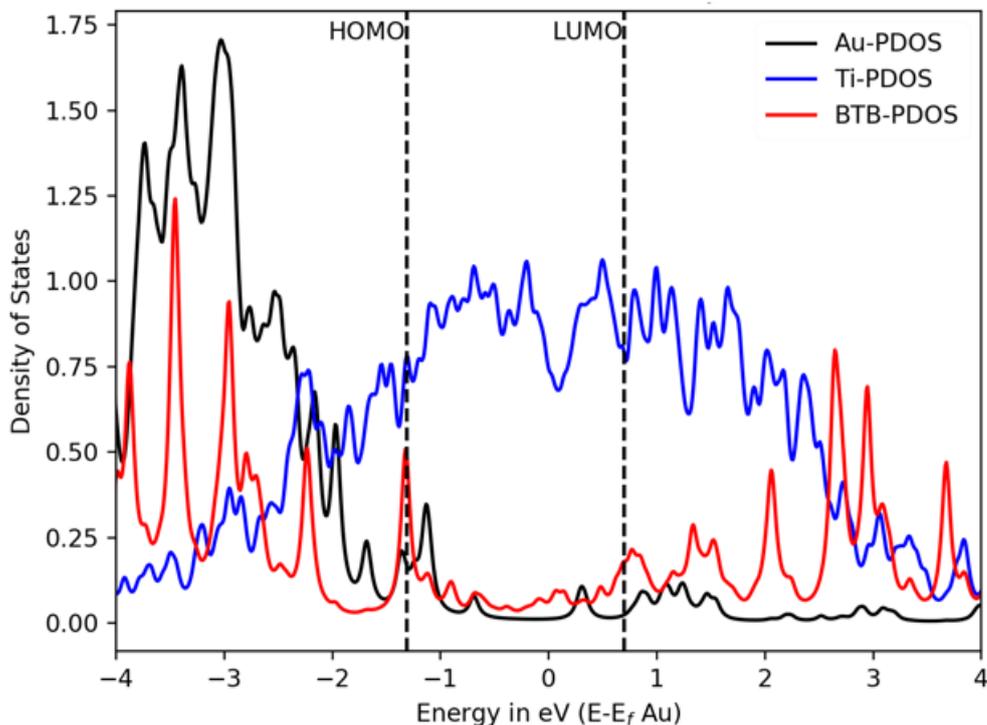


Figure 2.13: Densité d'état projeté de Au, Ti et BTB, dans la jonction Au-(BTB)<sub>2</sub>-Ti.

Pour aller plus loin, les positions des électrodes d'or et de titane sont échangées, ainsi une jonction entièrement composée d'électrodes de titane est formée. Le logarithme de la transmittance ( $\ln(T(E))$ ) est tracé en fonction de l'énergie pour les différentes jonctions symétrique et asymétrique à base de (BTB)<sub>2</sub> avec les électrodes d'or et de titane, sur la figure.2.14. Les résultats montrent une transmittance qui diminue lorsqu'une électrode de Au est remplacée par une électrode de Ti. Les transmittances obtenues au niveau de *Fermi* sont de  $2 \cdot 10^{-1}$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$ , respectivement pour Ti-(BTB)<sub>2</sub>-Ti, Au-(BTB)<sub>2</sub>-Ti, Ti-(BTB)<sub>2</sub>-Au et Au-(BTB)<sub>2</sub>-Au. Ainsi, déplacement significatif du niveau de l'orbitale LUMO, vers le niveau de *Fermi* du Titane, est observé lorsque l'électrode de Ti est du côté de groupe d'ancrage de thiophène. Les différences d'énergie entre la LUMO et l'énergie de *Fermi* sont de 0,8, 0,9 et 1 eV, respectivement pour les jonctions de Ti-(BTB)<sub>2</sub>-Ti, Au-(BTB)<sub>2</sub>-Ti et Ti-(BTB)<sub>2</sub>-Au.

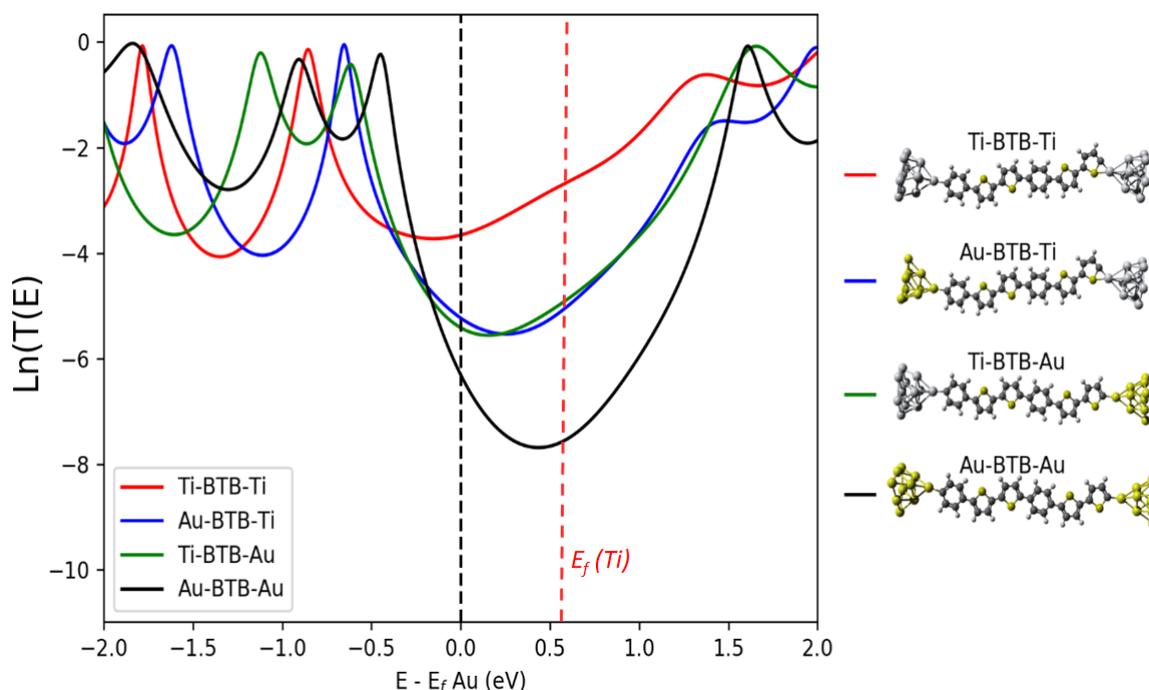


Figure 2.14: Variation de  $\text{Ln}(T(E))$  de  $\text{BTB}_2$  autour du niveau de *Fermi* pour les jonctions Ti-(BTB)<sub>2</sub>-Ti, Au-(BTB)<sub>2</sub>-Ti et Ti-(BTB)<sub>2</sub>-Au.

Les facteurs d'atténuation  $\beta$  de ces quatre jonctions ont été déterminés, en traçant le logarithme de la transmittance au niveau de *Fermi* en fonction de la taille de la jonction moléculaire, figure.2.15. Les valeurs obtenues sont de 1,8, 1,8, 2,0 et 2,0  $\text{nm}^{-1}$ , respectivement pour les jonctions Ti-(BTB)<sub>2</sub>-Ti, Au-(BTB)<sub>2</sub>-Ti, Ti-(BTB)<sub>2</sub>-Au et Au-(BTB)<sub>2</sub>-Au. Ces résultats, combinées à la différence d'électronégativité entre Ti et C, convergent vers la possibilité d'un transfert d'électron du titane vers le carbone du BTB. À cet effet, dans la partie suivante, une étude plus précise sera conduite sur l'adsorption du phényle et du thiophène sur les surfaces de Ti, Au et G et une analyse de la nature de la liaison Ti-C, sera détaillée.

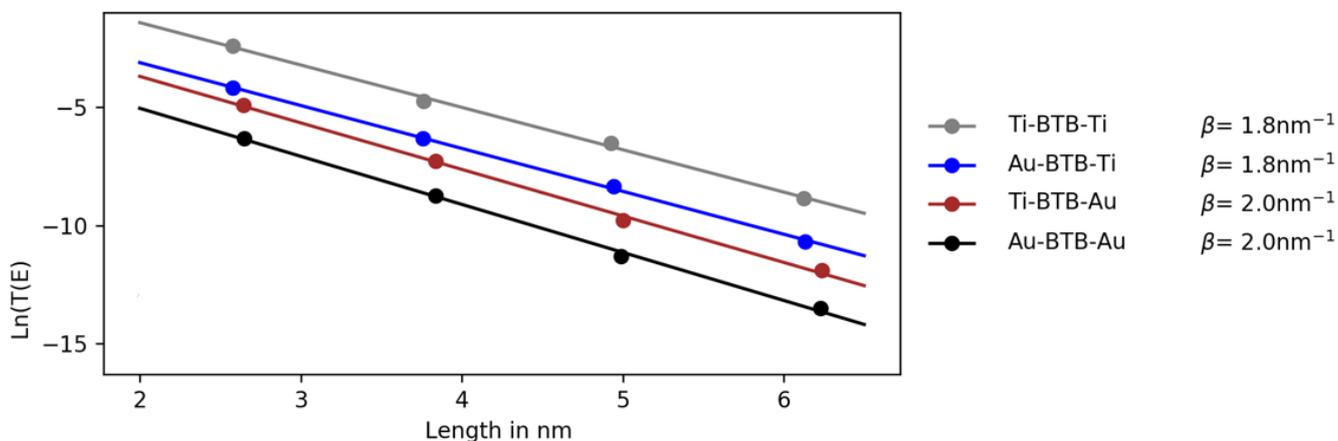


Figure 2.15:  $\text{Ln}(T(E_f))$  en fonction de la longueur moléculaire.

## Analyse de la nature des liaisons Surfaces-molécules

Pour analyser la nature de la liaison entre le groupe d'ancrage, ici un groupe thiophène ou phényle et la surface métallique, les différences de densités de charges  $\Delta\rho_{bind}$  et les charges atomiques de *Bader* sont calculées. Les valeurs de ces charges atomiques ainsi que celles des différences de densités de charges sont reportées dans le tableau.2.3.

Les résultats montrent une nature de liaison similaire pour Au-thiophène et G-Thiophène et Au-Benzène. En effet, pour ces trois liaisons, les charges atomiques de l'atome de carbone de la liaison surface-molécule est d'environ  $\sim (-0,20 e)$ , tandis que l'atome de la surface devient faiblement positif ( $\sim 0,07 e$ ). De plus, les différences de densités de charges montrent une perte d'électrons sur les deux atomes liés et une accumulation le long de la liaison (tableau.2.3). Ceci prouve la formation d'une liaison covalente pour ces trois systèmes.

La nature de la liaison est différente pour le système Ti-Thiophène. Les calculs de charges atomiques de *Bader* donnent une charge de  $(-0,78 e)$  sur le carbone et  $(0,29 e)$  sur le Titane, indiquant clairement un transfert de charges de Ti vers le thiophène. Ce résultat corrobore avec les calculs de différences de densités de charges qui montrent une perte d'électrons plus importante sur Ti et une accumulation plus forte sur C. La liaison Ti-Thiophène est alors iono-covalente avec un caractère ionique très important. Ceci est en accord avec le rapprochement de la LUMO localisé aussi sur le carbone vers le niveau de *Fermi* de Ti observé précédemment.

Ces résultats sont en accord, aussi, avec la différence d'électronégativités entre Au et C d'une part et d'autre part entre Ti et C. Effectivement, la différence d'électronégativité entre Au et C est de 0,01, tandis que, pour Ti et C, elle est de 1,05. Ces résultats prouvent que la liaison Ti-C est fortement polarisée avec la possibilité de création d'un dipôle d'interface tout aussi fort, contrairement à la liaison Au-C où le caractère ionique est faible avec un dipôle d'interface quasi inexistant.

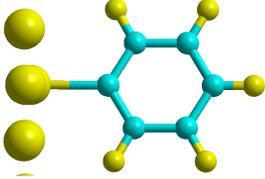
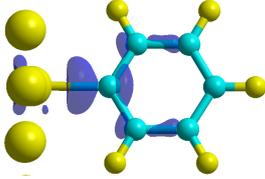
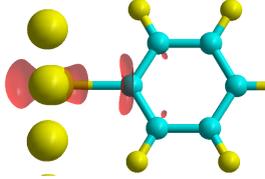
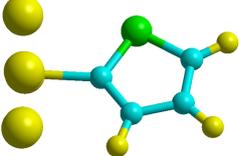
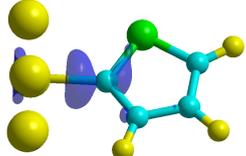
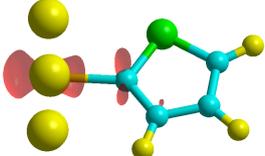
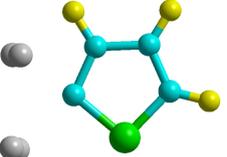
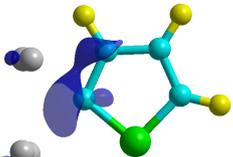
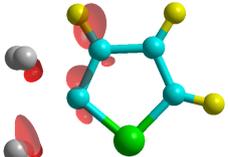
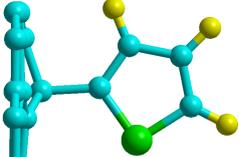
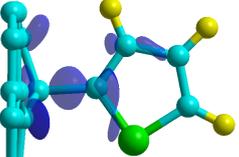
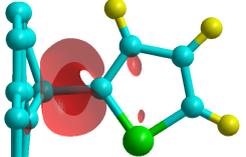
Systèmes	Bader		$\Delta\rho(r)$	
	C	métal	$\Delta\rho(r) > 0$	$\Delta\rho(r) < 0$
 Au-Benzène	-0,17	0,08		
 Au-Thiophène	-0,33	0,06		
 Ti-Thiophène	-0,78	0,29		
 G-Thiophène	-0,22	0,09		

Tableau 2.3: Charges atomiques de *Bader* des sites de liaison et les différences de densités de charges  $\Delta\rho(r)$  indiquant l'accumulation (bleu) ou la perte (rouge) des charges après adsorption.

La nature iono-covalente de la liaison Ti-C serait à l'origine de la création d'un dipôle d'interface qui impacte le travail de sortie de Ti. Pour appréhender cela, les variations des travaux de sorties des surfaces sont calculées en fonctions des groupes d'ancrages. Il fut démontré et largement discuté dans la littérature[70] que la variation du travail de sortie peut être décomposée en deux termes[71] :

$$\Delta\Phi = \Delta V_m + BDE \quad (2.14)$$

Où  $\Delta V_m$  est la variation du potentiel entre le groupe d'ancrage et la partie supérieure de la molécule, et *BDE* ("Binding Dipole Energy") est la variation du potentiel causée par la réorganisation de charges à l'interface entre le groupe d'ancrage et la surface. Ces deux quantités

sont calculées en utilisant la DFT et la méthode décrite à la partie 2.1.1, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau.2.4.

Le premier résultat remarquable est la valeur proche de 0 du  $BDE$  pour les surfaces Au et G, comme attendu au regard des électronégativités similaires des atomes constituant les liaisons C-G et C-Au et de l'absence de transfert de charges observée. En revanche, la valeur de  $BDE$  pour le système Ti-Thiophène est de -0.27 eV, en cohérence avec le fait d'un transfert de charges entre la surface et la molécule. Cela correspond à un fort dipôle de surface causé par la redistribution de charges à l'interface métal-molécule. Les calculs réalisés permettent d'obtenir des informations qualitatives, mais aussi quantitatives, confortant l'hypothèse émise sur la forte dépendance du facteur d'atténuation avec le couplage molécule-électrode. En effet, les résultats montrent une forte énergie d'adsorption des groupes d'ancrages sur les surfaces Au et Ti, un mécanisme de transfert de charges très important conduisant à réduire le travail de sortie des électrons de Ti et ainsi faciliter leurs injections dans le canal de conduction. Cela se traduit par une valeur de  $T(E_F)$  plus élevée et un  $\beta$  plus faible.

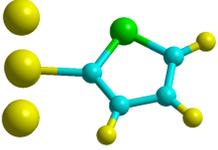
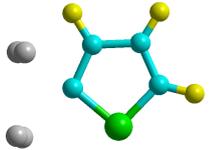
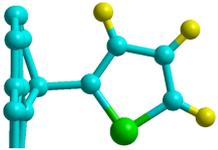
Systèmes	Énergie de liaison (eV)	C-Métal longueur (Å)	Somme des rayons covalent (Å)	Caractère Ionique (%)	$\Phi_{Surface}$ (eV)	$\Phi_{SAM}$ (eV)	$\Delta\Phi$ (eV)	$\Delta V_m$ (eV)	BDE (eV)
 Au-Thiophène	-3,18	2,04	1,99	2,5	5,19	5,11	-0,08	-0,01	-0,07
 Ti-Thiophène	-4,89	2,37	2,11	11,1	4,37	4,09	-0,28	-0,01	-0,27
 G-Thiophène	-1,62	1,56	1,50	3,2	4,22	4,25	0,03	-0,01	0,04

Tableau 2.4: Énergie d'adsorption, distance molécule-surface, travail de sortie de la surface seule ( $\Phi_{surface}$ ) et du complexe ( $\Phi_{SAM}$ ),  $\Delta V_m$  et  $BDE$  pour les électrodes Au, Ti et G.

De cette façon, la redistribution de la densité de charges associée au déplacement de l'orbitale LUMO, vers le niveau de *Fermi*, pourrait être à l'origine de l'asymétrie de la courbe de courant-tension ( $I(V)$ ), observée expérimentalement, caractéristique pour les jonctions Au-(BTB)<sub>2</sub>-Ti. En effet, lorsqu'on applique des potentiels positifs et négatifs, le comportement similaire à une diode avec un ratio de rectification avait été trouvé[70, 72]. Cette partie sera détaillée dans le chapitre.4.

Finalement, l'étude des positions relatives des orbitales HOMO et LUMO, ainsi que les études précédentes, permettent de proposer des mécanismes de transports de porteurs de charges survenant dans les jonctions moléculaires de types (BTB)<sub>2</sub>. La position relative des orbitales HOMO et LUMO par rapport au niveau de *Fermi* de jonction moléculaire Au-(BTB)<sub>2</sub>-Au est représentée sur la figure.2.16.a. Cette jonction présente un gap HOMO-LUMO de 1,46 eV et le gap  $E_F$ -HOMO est de 0,52 eV, cette dernière valeur, indique que le canal d'injection préférentiel est l'orbitale HOMO, soit un mécanisme de transport par trous.

La même conclusion peut être faite pour la jonction asymétrique Au-(BTB)<sub>2</sub>-Ti, tel que présentée sur la figure.2.16.b. Néanmoins, l'orbitale LUMO se rapproche et l'orbitale HOMO s'éloigne du niveau de *Fermi*, avec un gap HOMO-LUMO de 1,36 eV et un gap  $E_F$ -HOMO de 0,67 eV. Le canal d'injection conduction préférentiel reste l'orbitale HOMO.

Cependant, une tout autre conclusion est mise en avant pour la jonction Ti-(BTB)<sub>2</sub>-Ti. En effet, pour cette jonction, le niveau LUMO se rapproche fortement du niveau de *Fermi*, avec une différence d'énergie  $E_F$ -LUMO de 1,37 eV contre 0,82 eV pour la différence d'énergie entre  $E_F$ -HOMO, tel que représenté sur la figure.2.16.c. Le déplacement de l'orbitale LUMO vers le niveau d'énergie de *Fermi* du titane, est en accord avec le fait qu'un transfert de charges du titane vers la molécule se produit. De ce fait, un mécanisme de transports par électrons peut être également envisagé.

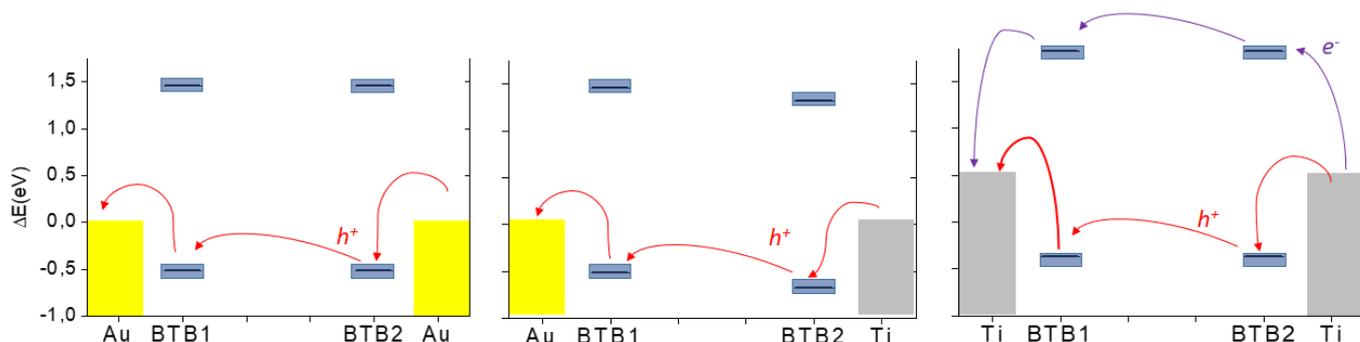


Figure 2.16: Position des orbitales HOMO et LUMO de la molécule (BTB)<sub>2</sub> par rapport au niveau de *Fermi*  $E_F$  des métaux, pour les jonctions moléculaires a) Au-(BTB)<sub>2</sub>-Au, b) Au-(BTB)<sub>2</sub>-Ti et c) Ti-(BTB)<sub>2</sub>-Ti

## Conclusion

Dans ce chapitre, une méthode rapide et efficace est implémentée, afin de déterminer les propriétés de transport pour les jonctions moléculaires de grandes tailles, en utilisant un formalisme combinant la DFT à la NEGF dans une approche de FISHER-LEE. Une étude comparative entre les mesures expérimentales et d'autres méthodes théoriques a permis de valider cette approche et de prouver son efficacité.

Cette approche est ainsi utilisée pour étudier les propriétés de transport électronique des jonctions moléculaires symétriques et asymétriques d'oligomères de BTB. Les résultats montrent que :

- les différents isomères de conformation de BTB n'ont que peu d'influence sur les propriétés de transport, ce qui n'est pas le cas des isomères de position qui font varier les facteurs

d'atténuations  $\beta$  de  $2,0 \text{ nm}^{-1}$  pour la position *para* contre  $7,8 \text{ nm}^{-1}$  pour la position *meta*.

- Par la suite, la position *para*, a été utilisée pour déterminer les facteurs d'atténuations  $\beta$  pour différentes électrodes. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les valeurs calculées pour Au-(BTB)<sub>n</sub>-Ti et Au-(BTB)<sub>n</sub>-G, sont respectivement de  $1,8$  et  $2,1 \text{ nm}^{-1}$  et très proches des données expérimentales.

La variation de  $\beta$  dépend peu de l'asymétrie des électrodes comme le montre les résultats sur Au-C et G-C et fortement du couplage entre le groupement d'ancrage et l'électrode (Ti-C). L'analyse de la nature de la liaison entre la molécule et la surface montre que pour l'or et le graphène, celle-ci est quasi covalente, en accord avec leurs électronégativités proches. Pour le titane, les résultats obtenus ont montré un transfert de charges du métal vers la molécule, en accord avec le dipôle de charges très élevé et le rapprochement de l'orbitale LUMO vers le niveau d'énergie de *Fermi*  $E_F$ . Ces résultats ont permis une meilleure compréhension et une rationalisation du mécanisme de transports mis en jeu dans les jonctions moléculaires de type Au-(BTB)<sub>n</sub>-Ti, ainsi qu'un possible mécanisme de transports par électrons pour la jonction de type Ti-(BTB)<sub>n</sub>-Ti. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans *Chemical Physics Letters*[73].

## Références bibliographiques

- [1] James M Tour. Molecular electronics. synthesis and testing of components. *Accounts of Chemical Research*, 33(11):791–804, 2000.
- [2] M Lieberman. A crash course in molecular electronics. 2003.
- [3] F Riedlberger and T Näubauer. Silicon technology vs. molecular electronics. In *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*, pages 344–351. Springer, 1985.
- [4] Titash Rakshit, Geng-Chiau Liang, Avik W Ghosh, and Supriyo Datta. Silicon-based molecular electronics. *Nano Letters*, 4(10):1803–1807, 2004.
- [5] Ganna Gryn’ova and Clémence Corminboeuf. Topology-driven single-molecule conductance of carbon nanothreads. *The journal of physical chemistry letters*, 10(4):825–830, 2019.
- [6] S Rodriguez-Gonzalez, Z Xie, Olivier Galangau, P Selvanathan, L Norel, C Van Dyck, K Costuas, CD Frisbie, S Rigaut, and J Cornil. Homo level pinning in molecular junctions: Joint theoretical and experimental evidence. *The journal of physical chemistry letters*, 9(9):2394–2403, 2018.
- [7] Thijs Stuyver, Tao Zeng, Yuta Tsuji, Stijn Fias, Paul Geerlings, and Frank De Proft. Captodative substitution: a strategy for enhancing the conductivity of molecular electronic devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(6):3194–3200, 2018.
- [8] Matthew G Reuter. A unified perspective of complex band structure: interpretations, formulations, and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(5):053001, 2016.
- [9] Supriyo Datta. Exclusion principle and the landauer-büttiker formalism. *Physical Review B*, 45(3):1347, 1992.
- [10] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6):570–586, 1957.
- [11] Jakub K Sowa, Jan A Mol, G Andrew D Briggs, and Erik M Gauger. Beyond marcus theory and the landauer-büttiker approach in molecular junctions: A unified framework. *The Journal of chemical physics*, 149(15):154112, 2018.

- [12] Ivan Rungger and Stefano Sanvito. Algorithm for the construction of self-energies for electronic transport calculations based on singularity elimination and singular value decomposition. *Physical Review B*, 78(3):035407, 2008.
- [13] C Caroli, R Combescot, D Lederer, P Nozieres, and D Saint-James. A direct calculation of the tunnelling current. ii. free electron description. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(16):2598, 1971.
- [14] Daniel S Fisher and Patrick A Lee. Relation between conductivity and transmission matrix. *Physical Review B*, 23(12):6851, 1981.
- [15] Lukas M Sieberer, Michael Buchhold, and Sebastian Diehl. Keldysh field theory for driven open quantum systems. *Reports on Progress in Physics*, 79(9):096001, 2016.
- [16] JJ Palacios, E Louis, AJ Pérez-Jiménez, E San Fabián, and JA Vergés. An ab initio approach to electrical transport in molecular devices. *Nanotechnology*, 13(3):378, 2002.
- [17] Anup Pramanik, Sunandan Sarkar, and Pranab Sarkar. Charge transport through nanocontacts. In *Chemical Modelling: Volume 15*, volume 15, pages 70–130. The Royal Society of Chemistry, 2020.
- [18] Prodyut Roy, Santu Biswas, Anup Pramanik, and Pranab Sarkar. Substitution induced carrier switching in s, n-heteroacene molecular junctions: A first principle analysis. *Chemical Physics Letters*, 708:87–93, 2018.
- [19] Gemma C Solomon, David Q Andrews, Richard P Van Duyne, and Mark A Ratner. Electron transport through conjugated molecules: When the  $\pi$  system only tells part of the story. *ChemPhysChem*, 10(1):257–264, 2009.
- [20] Yang Song, Dong-Qing Zou, Zhen Xie, Guang-Ping Zhang, Zong-Liang Li, and Chuan-Kui Wang. Protonation and deprotonation effects on charge transports of butane-based molecular junctions. *Chemical Physics Letters*, 588:155–159, 2013.
- [21] Zhen Xie, Xiao-Li Ji, Yang Song, Ming-Zhi Wei, and Chuan-Kui Wang. More aromatic molecular junction has lower conductance. *Chemical Physics Letters*, 639:131–134, 2015.
- [22] Daniel J. Sandman. A review of: “handbook of thiophene-based materials: Applications in organic electronics and photonics, vols. 1 and 2, i. f. perepichka & d. f. perepichka”. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 528(1):193–194, 2010.

- [23] Limin Xiang, Thomas Hines, Julio L Palma, Xuefeng Lu, Vladimiro Mujica, Mark A Ratner, Gang Zhou, and Nongjian Tao. Non-exponential length dependence of conductance in iodide-terminated oligothiophene single-molecule tunneling junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 138(2):679–687, 2016.
- [24] Ryo Yamada, Hiroaki Kumazawa, Tomoharu Noutoshi, Shoji Tanaka, and Hirokazu Tada. Electrical conductance of oligothiophene molecular wires. *Nano letters*, 8(4):1237–1240, 2008.
- [25] Tatsuhiko Ohto, Takuya Inoue, Helen Stewart, Yuichi Numai, Yoshio Aso, Yutaka Ie, Ryo Yamada, and Hirokazu Tada. Effects of cis–trans conformation between thiophene rings on conductance of oligothiophenes. *The journal of physical chemistry letters*, 10(18):5292–5296, 2019.
- [26] Brian Capozzi, Emma J Dell, Timothy C Berkelbach, David R Reichman, Latha Venkataraman, and Luis M Campos. Length-dependent conductance of oligothiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 136(29):10486–10492, 2014.
- [27] Edmund Leary, H Höbenreich, Simon J Higgins, H Van Zalinge, Wolfgang Haiss, Richard J Nichols, CM Finch, I Grace, CJ Lambert, R McGrath, et al. Single-molecule solvation-shell sensing. *Physical review letters*, 102(8):086801, 2009.
- [28] Xiaohui Li, Qingqing Wu, Jie Bai, Songjun Hou, Wenlin Jiang, Chun Tang, Hang Song, Xiaojuan Huang, Jueting Zheng, Yang Yang, et al. Structure-independent conductance of thiophene-based single-stacking junctions. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(8):3280–3286, 2020.
- [29] Xinlei Yao, Maxime Vonesch, Maiwenn Combes, Jean Weiss, Xiaonan Sun, and Jean-Christophe Lacroix. Single-molecule junctions with highly improved stability. *Nano Letters*, 21(15):6540–6548, 2021.
- [30] James P Lewis, Pavel Jelínek, Jose Ortega, Alexander A Demkov, Daniel G Trabada, Barry Haycock, Hao Wang, Gary Adams, John K Tomfohr, Enrique Abad, et al. Advances and applications in the fireball ab initio tight-binding molecular-dynamics formalism. *physica status solidi (b)*, 248(9):1989–2007, 2011.
- [31] C González, E Abad, Yannick J Dappe, and JC Cuevas. Theoretical study of carbon-based tips for scanning tunnelling microscopy. *Nanotechnology*, 27(10):105201, 2016.

- [32] J Harris. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Physical Review B*, 31(4):1770, 1985.
- [33] Pavel Jelínek, Hao Wang, James P Lewis, Otto F Sankey, and José Ortega. Multicenter approach to the exchange-correlation interactions in ab initio tight-binding methods. *Physical Review B*, 71(23):235101, 2005.
- [34] Yannick J Dappe. Attenuation factors in molecular electronics: Some theoretical concepts. *Applied Sciences*, 10(18):6162, 2020.
- [35] Chongpu Zhai, Dorian Hanaor, Gwénaëlle Proust, Laurence Brassart, and Yixiang Gan. Interfacial electro-mechanical behaviour at rough surfaces. *Extreme Mechanics Letters*, 9:422–429, 2016.
- [36] Pascal Martin, Maria Luisa Della Rocca, Anne Anthore, Philippe Lafarge, and Jean-Christophe Lacroix. Organic electrodes based on grafted oligothiophene units in ultrathin, large-area molecular junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 134(1):154–157, 2012.
- [37] Haijun Yan, Adam Johan Bergren, Richard McCreery, Maria Luisa Della Rocca, Pascal Martin, Philippe Lafarge, and Jean Christophe Lacroix. Activationless charge transport across 4.5 to 22 nm in molecular electronic junctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(14):5326–5330, 2013.
- [38] Claire Fave, Yann Leroux, Gaëlle Trippé, Hyacinte Randriamahazaka, Vincent Noel, and Jean-Christophe Lacroix. Tunable electrochemical switches based on ultrathin organic films. *Journal of the American Chemical Society*, 129(7):1890–1891, 2007.
- [39] MA Basanta, YJ Dappe, P Jelínek, and J Ortega. Optimized atomic-like orbitals for first-principles tight-binding molecular dynamics. *Computational materials science*, 39(4):759–766, 2007.
- [40] M Seydou, Yannick J Dappe, Sophie Marsaudon, J-P Aimé, Xavier Bouju, and A-M Bonnot. Atomic force microscope measurements and  $lcao-s_2+vdw$  calculations of contact length between a carbon nanotube and a graphene surface. *Physical Review B*, 83(4):045410, 2011.
- [41] Debora Pierucci, Hugo Henck, Zeineb Ben Aziza, Carl H Naylor, Adrian Balan, Julien E Rault, Mathieu G Silly, Yannick J Dappe, François Bertran, Patrick Le Fèvre, et al. Tun-

- able doping in hydrogenated single layered molybdenum disulfide. *ACS nano*, 11(2):1755–1761, 2017.
- [42] Qian Zhang, Longlong Liu, Shuhui Tao, Congyi Wang, Cezhou Zhao, César González, Yannick J Dappe, Richard J Nichols, and Li Yang. Graphene as a promising electrode for low-current attenuation in nonsymmetric molecular junctions. *Nano letters*, 16(10):6534–6540, 2016.
- [43] Supriyo Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- [44] Xiaotao Zhao, Cancan Huang, Murat Gulcur, Andrei S Batsanov, Masoud Baghernejad, Wenjing Hong, Martin R Bryce, and Thomas Wandlowski. Oligo (aryleneethynylene)s with terminal pyridyl groups: synthesis and length dependence of the tunneling-to-hopping transition of single-molecule conductances. *Chemistry of materials*, 25(21):4340–4347, 2013.
- [45] JP Perdew. Jp perdew, k. burke, and m. ernzerhof. *Phys. Rev. Lett*, 78:1396, 1997.
- [46] Georg Kresse and Jürgen Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, 47(1):558, 1993.
- [47] Georg Kresse and Daniel Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3):1758, 1999.
- [48] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15):154104, 2010.
- [49] B Diawara. <http://modelview.fr/fr.html>. *ENSCP*, n.p.
- [50] *Parameter Tables of Crystals*, chapter B, pages 351–353. John Wiley and Sons, Ltd, 2016.
- [51] J. Zemann. Crystal structures, 2nd edition. vol. 1 by r. w. g. wyckoff. *Acta Crystallographica*, 18(1):139–139, 1965.
- [52] Min Yu and Dallas R Trinkle. Accurate and efficient algorithm for bader charge integration. *The Journal of chemical physics*, 134(6):064111, 2011.

- [53] Hongmei Liu, Zhenzhen Zhao, Nan Wang, Cui Yu, and Jianwei Zhao. Can the transition from tunneling to hopping in molecular junctions be predicted by theoretical calculation? *Journal of computational chemistry*, 32(8):1687–1693, 2011.
- [54] David J Wold, Rainer Haag, Maria Anita Rampi, and C Daniel 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.
- [55] Jianfeng Zhou, Cunlan Guo, and Bingqian Xu. Electron transport properties of single molecular junctions under mechanical modulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(16):164209, 2012.
- [56] Seong Ho Choi, BongSoo Kim, and C Daniel Frisbie. Electrical resistance of long conjugated molecular wires. *Science*, 320(5882):1482–1486, 2008.
- [57] Christopher E Smith, Samuel O Odoh, Soumen Ghosh, Laura Gagliardi, Christopher J Cramer, and C Daniel Frisbie. Length-dependent nanotransport and charge hopping bottlenecks in long thiophene-containing  $\pi$ -conjugated molecular wires. *Journal of the American Chemical Society*, 137(50):15732–15741, 2015.
- [58] Pavel Moreno-García, Murat Gulcur, David Zsolt Manrique, Thomas Pope, Wenjing Hong, Veerabhadrarao Kaliginedi, Cancan Huang, Andrei S Batsanov, Martin R Bryce, Colin Lambert, et al. Single-molecule conductance of functionalized oligoynes: Length dependence and junction evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 135(33):12228–12240, 2013.
- [59] Yuanyuan He, Na Cheng, and Jianwei Zhao. First-principle study on the conductance of benzene-based molecules with various bonding characteristics. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1154:1–10, 2019.
- [60] Janice B Lin, Yu Jin, Steven A Lopez, Nathaniel Druckerman, Steven E Wheeler, and KN Houk. Torsional barriers to rotation and planarization in heterocyclic oligomers of value in organic electronics. *Journal of chemical theory and computation*, 13(11):5624–5638, 2017.
- [61] Yanwei Li, Jianwei Zhao, Xing Yin, Hongmei Liu, and Geping Yin. Conformational analysis of diphenylacetylene under the influence of an external electric field. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(10):1186–1193, 2007.

- [62] Bing Huang, Xu Liu, Ying Yuan, Ze-Wen Hong, Ju-Fang Zheng, Lin-Qi Pei, Yong Shao, Jian-Feng Li, Xiao-Shun Zhou, Jing-Zhe Chen, et al. Controlling and observing sharp-valleyed quantum interference effect in single molecular junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 140(50):17685–17690, 2018.
- [63] Quyen Van Nguyen, Pascal Martin, Denis Frath, Maria Luisa Della Rocca, Frederic Lafolet, Sebastien Bellinck, Philippe Lafarge, and Jean-Christophe Lacroix. Highly efficient long-range electron transport in a viologen-based molecular junction. *Journal of the American Chemical Society*, 140(32):10131–10134, 2018.
- [64] Seyfeddine Rahali, Youghourta Belhocine, Jeremy Touzeau, Bahoueddine Tangour, Francois Maurel, and Mahamadou Seydou. Balance between physical and chemical interactions of second-row diatomic molecules with graphene sheet. *Superlattices and Microstructures*, 102:45–55, 2017.
- [65] Momath Lo, Mahamadou Seydou, Asma Bensghaïer, Rémy Pires, Diariatou Gningue-Sall, Jean-Jacques Aaron, Zineb Mekhalif, Joseph Delhalle, and Mohamed M Chehimi. Polypyrrole-wrapped carbon nanotube composite films coated on diazonium-modified flexible ito sheets for the electroanalysis of heavy metal ions. *Sensors*, 20(3):580, 2020.
- [66] Ambroise Quesne-Turin, Jeremy Touzeau, Yannick J Dappe, Boubakar Diawara, François Maurel, and Mahamadou Seydou. First-principles investigation of the structural and electronic properties of self-assemblies of functional molecules on graphene. *Superlattices and Microstructures*, 105:139–151, 2017.
- [67] Jeremy Touzeau, Florent Barbault, François Maurel, and Mahamadou Seydou. Insights on porphyrin-functionalized graphene: Theoretical study of substituent and metal-center effects on adsorption. *Chemical Physics Letters*, 713:172–179, 2018.
- [68] Avni Berisha, Catherine Combellas, Frédéric Kanoufi, Jérôme Médard, Philippe Decorse, Claire Mangeney, Issam Kherbouche, Mahamadou Seydou, Francois Maurel, and Jean Pinson. Alkyl-modified gold surfaces: Characterization of the au-c bond. *Langmuir*, 34(38):11264–11271, 2018.
- [69] Douga Nassoko, Mahamadou Seydou, Claire Goldmann, Corinne Chanéac, Clément Sanchez, David Portehault, and Frederik Tielens. Rationalizing the formation of binary mixed thiol self-assembled monolayers. *Materials Today Chemistry*, 5:34–42, 2017.

- [70] Georg Heimel, Lorenz Romaner, Egbert Zojer, and Jean-Luc Brédas. Toward control of the metal-organic interfacial electronic structure in molecular electronics: A first-principles study on self-assembled monolayers of  $\pi$ -conjugated molecules on noble metals. *Nano letters*, 7(4):932–940, 2007.
- [71] IH Campbell, S Rubin, TA Zawodzinski, JD Kress, RL Martin, DL Smith, NN Barashkov, and JP Ferraris. Controlling schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers. *Physical Review B*, 54(20):R14321, 1996.
- [72] Zuoti Xie, Ioan Bâldea, Christopher E Smith, Yanfei Wu, and C Daniel Frisbie. Experimental and theoretical analysis of nanotransport in oligophenylene dithiol junctions as a function of molecular length and contact work function. *ACS nano*, 9(8):8022–8036, 2015.
- [73] Sylvain Pitié, Mahamadou Seydou, Yannick J Dappe, Pascal Martin, François Maurel, and Jean Christophe Lacroix. Insights on asymmetric btb-based molecular junctions: Effect of electrode coupling. *Chemical Physics Letters*, 787:139273, 2022.

## Introduction

Le contrôle du transport électronique dans les systèmes quantiques requiert une connaissance des régimes de transports et leurs mécanismes correspondants dans les jonctions moléculaires. Initialement, la grande partie des études portait sur l'étude de jonctions dont les tailles étaient inférieures à 5 nm[1, 2, 3, 4, 5].

Pour ces longueurs moléculaires faibles, le mécanisme de transport dominant est le tunnel non résonnant consistant à une transmission par un saut tunnel direct des porteurs de charges entre les deux électrodes. Le transport dans ce régime est indépendant de la température, et la conductance  $G$  varie de manière exponentielle en fonction de la longueur de la jonction moléculaire  $L$ , comme indiqué dans l'équation.3.1

$$G = G_c e^{-\beta L} \quad (3.1)$$

$G_c$  est la conductance de contact, qui représente la valeur de la conductance à l'interface électrode/molécule et  $\beta$  le facteur d'atténuation. Le logarithme de la conductance varie de manière linéaire en fonction de  $L$  tel que décrit par l'équation.3.2

$$\ln G = \ln G_c - \beta L \quad (3.2)$$

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que ce facteur d'atténuation  $\beta$  dépend de la nature de la molécule et aussi du couplage avec l'électrode[6] à travers l'alignement des

niveaux énergétiques. Dans le régime de transport tunnel non résonnant, la valeur de  $\beta$ , pour les systèmes  $\pi$ -conjugués, est comprise entre 2 et 3 nm<sup>-1</sup> contre 7-8 nm<sup>-1</sup> pour les systèmes non conjugués. Théoriquement,  $\beta$  peut être calculé en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à la fonction de Green en hors Équilibre (NEGF). Dans la littérature, l'utilisation de cette approche a permis de déterminer la valeur de  $\beta$  pour plusieurs séries de jonctions moléculaires[7, 8].

Plus tard, des jonctions de tailles plus importantes, atteignant des distances pouvant atteindre jusqu'à 40 nm, ont été étudiées, permettant l'exploration de nouveaux régimes de transports ("resonant tunneling", "multistep tunneling", "hopping", thermoionique, etc.)[9, 10, 11, 12, 13, 14] avec une signature moléculaire très importante[15, 16]. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur le régime de transport par plusieurs sauts, communément appelé "hopping" dans la communauté. Dans ce régime, les porteurs de charges se déplacent d'une électrode à l'autre en effectuant plusieurs sauts, chaque saut correspond à un tunnel entre deux sites à travers la molécule. Le régime de transport "hopping" présente une forte dépendance de la température pour la densité de courant mais une faible dépendance avec la longueur moléculaire.[17, 18, 19]. En effet, dans ce régime, la conductance varie de manière linéaire en fonction de la longueur de la jonction, comme décrit par l'équation.3.3

$$G \sim \alpha L \tag{3.3}$$

Où  $\alpha$  dépend de l'énergie d'activation thermique, suivant une loi de d'Arrhenius. Le régime de transport de type "Hopping" est généralement modélisé par la théorie de Marcus[20, 21] ou par des méthodes combinant les approches de Landauer-Büttiker et de Marcus[22, 23]. Frisbie *et al*[24, 25] ont été les premiers à mettre en évidence la transition entre le régime de transport tunnel non résonnant et "hopping" dans les jonctions moléculaires à l'aide de mesures expérimentales par CP-AFM ("Conductive Probe Atomic Force Microscopy"). Ils ont montré, expérimentalement, que le transport dans les oligomères OPI d'une longueur inférieure à 5 nm est dans le régime tunnel direct et qu'au-delà de cette longueur, le transport devient thermiquement actif, une caractéristique du régime "Hopping" avec une énergie d'activation estimée à environ 200 meV pour les systèmes considérés. Cette transition entre tunnel direct et "Hopping" a été observée à une distance proche de 5 nm pour les jonctions à base de bithielylbenzène (BTB) mais ce mécanisme de transport à longue distance ne présente pas de dépendance avec la température[26]. Ce genre de transport à longue distance, qui ne présente aucune énergie d'activation, a déjà été observé et pouvant être interprété par le fait que ces

jonctions peuvent entrer dans la région inverse de Marcus[27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34].

Pendant que les études expérimentales permettent d'avoir accès aux différents mécanismes de transports[12, 15, 17, 18, 19, 26, 35, 36], à ce jour, il n'existe pas d'approche atomistique capable de décrire tous les mécanismes de transports simultanément. En effet, l'approche qui permet d'avoir accès aux propriétés structurales et de transport reste la NEGF couplée aux calculs DFT. Il y a déjà plus de dix ans, Liu *et al*[37] avaient tenté d'utiliser la NEGF pour décrire les jonctions quelque soit le mécanisme de transport. Ils en ont conclu que cette approche, tel qu'implémentée, n'est pas capable de décrire le mécanisme de transport "Hopping", et n'est pas non plus capable de prédire la taille de la jonction à laquelle la transition de mécanisme apparaît. D'un autre côté, des modèles macroscopiques numériques basés sur des équations de propagation permettent de reproduire les courbes expérimentales de conductance en fonction de la longueur moléculaire[38, 39, 40]. Bien que ces modèles reproduisent de manière correcte les valeurs expérimentales, ils ne permettent pas d'analyser les détails atomistiques et d'identifier l'impact de la structure et les effets électroniques sur le régime de transport dominant. Le développement d'une approche à l'échelle atomique qui permettrait de prédire la transition entre le régime de tunnel direct et les régimes multi-étapes, comme le "Hopping" ou le tunnel résonnant, serait grandement bénéfique à la communauté.

Dans ce chapitre, nous proposons d'utiliser une méthodologie, dénommée LCTM ("Length Change Transport Mechanism"), basée sur la comparaison de deux types de calcul NEGF+DFT dans le formalisme Fisher-Lee[41] appliqué dans deux types de schémas de déplacement des porteurs de charges. Le premier type consiste à un saut direct entre les deux électrodes, noté OSFL (One-Step FISHER-LEE), et déjà utilisé auparavant au chapitre.2 et schématiser en vert sur la figure.3.1. Le deuxième type consiste à réaliser une succession de sauts entre plusieurs sites, noté MSFL (Multi-Step FISHER-LEE), et schématisé en bleu sur la figure.3.1. Cette méthodologie est utilisée pour étudier le transport des jonctions moléculaires de type BTB, déjà étudiées dans la littérature avec des mesures expérimentales réalisées dans notre unité de recherche. Théoriquement, dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'effet du couplage et de l'asymétrie des électrodes sur cette jonction. Le MSFL permet de prédire la distance à laquelle la transition de régime de transport se produit entre le régime de tunnel direct et les régimes à longue distance, et permet de comprendre les régimes de transport sans activation d'énergie observé dans ce type de jonctions.

L'objectif du développement de l'approche LCTM est d'une part de prédire la longueur de transition entre le régime tunnel direct et le "hopping" et d'autre part essayer de comprendre

le mécanisme de transport de porteurs de charges et les caractéristiques des différents régimes. Ce chapitre est divisé en quatre parties.

- La première partie présente le développement théorique de l'approche MSFL et la méthodologie pour prédire les longueurs de transitions entre le régime tunnel et le "hopping", notée LCTM ("Length Change Transport Mecanism").
- Dans la deuxième partie, l'approche MSFL et la méthodologie LCTM sont appliquées aux jonctions de BTB. Les résultats sont présentés et analysés à l'aide de calculs supplémentaires pour localiser les porteurs de charges (polaron) et la cinétique de son déplacement.
- Dans la troisième partie, la méthodologie LCTM est appliquée pour déterminer les longueurs de transition de plusieurs systèmes choisis pour la disponibilité des données expérimentales
- La quatrième partie, la méthodologie LCTM est appliquée sur des jonctions BTB comprises entre deux électrodes de graphène, qui présente une longueur de transition de mécanisme différente des jonctions Au-BTB-Ti. Une étude orbitalaire est menée pour analyser et expliquer cette différence (figure.3.1).

## 3.1 Méthodes de calculs

### 3.1.1 Le formalisme de One step FISHER-LEE (OSFL)

Le formalisme de FISHER-LEE implémenté a été présenté dans le chapitre.2 et consiste à un tunnel direct entre les deux électrodes quelque soit la longueur de la jonction.

### 3.1.2 Le formalisme MultiStep FISHER-LEE (MSFL)

Le formalisme de MSFL consiste à diviser le système en  $n + 2$  parties, tel que présenté sur le schéma figure.3.1, où  $n$  correspond aux nombres d'unités de monomère qui constituent la jonction. Cette unité peut correspondre à plusieurs unités aromatiques et le chiffre 2 correspond aux deux électrodes inorganiques.

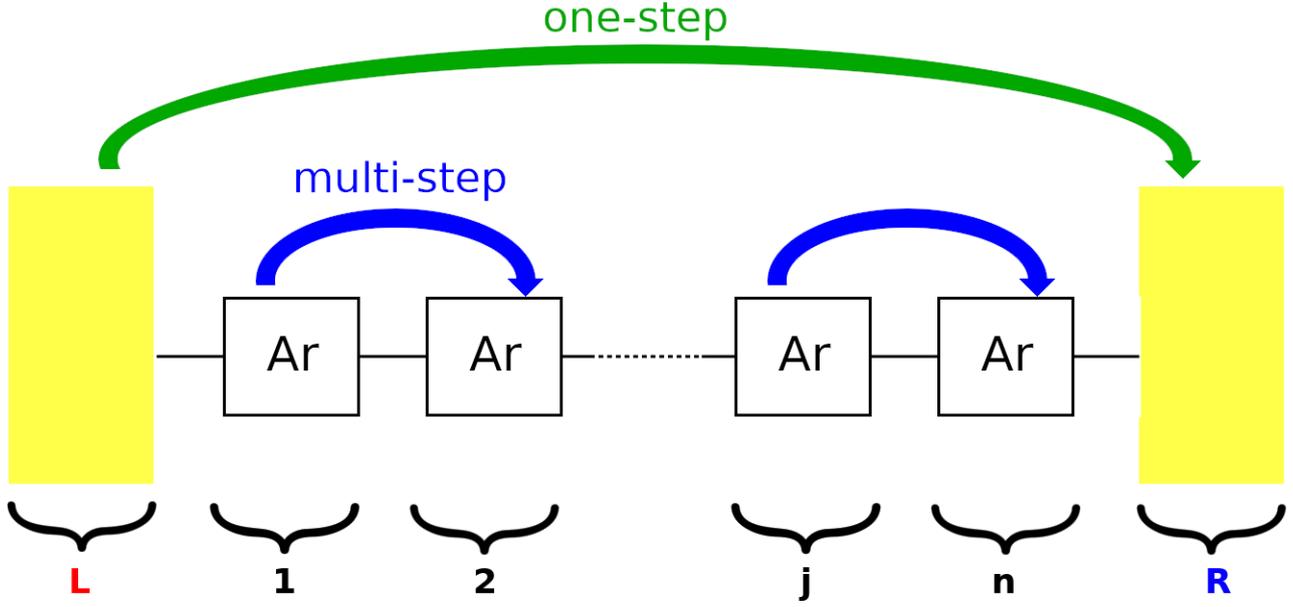


Figure 3.1: Schéma de la décomposition du système en  $n + 2$  parties, avec en vert le mécanisme de transport en une étape ("one-step") et en bleu le mécanisme de transport en multi-étapes ("Multi-step")

Chaque partie est considérée comme une sous-jonction moléculaire et dont une valeur de transmittance notée  $T_j$  peut être calculée. Ainsi, plusieurs étapes sont considérées, afin que les porteurs de charges puissent aller d'une électrode à l'autre, de ce fait, pour chaque étape, une nouvelle partie centrale est définie comme étant une unité de monomère. Le ou les monomères directement liés à cette partie centrale deviennent des "pseudo-électrodes" sur lesquelles une plus grande valeur de  $\eta$  est appliquée. Cela permet d'élargir, de manière artificielle, les niveaux d'énergie sur ces parties afin de simuler des régions riches en porteurs de charges, juste avant le passage de ces derniers dans la partie centrale.

De cette manière, et tout comme dans le formalisme de FISHER-LEE, l'Hamiltonien du système peut être décomposé de  $n + 2$  parties comme décrit par l'équation.3.4 :

$$H = \begin{bmatrix} H_L & t_{L1} & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ t_{1L} & H_1 & t_{12} & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & t_{21} & H_2 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & H_j & t_{nj} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & t_{jn} & H_n & t_{nR} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & t_{Rn} & H_R \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

La fonction de Green associée aux électrodes L et R et aux pseudo-électrodes est donnée par l'équation.2 du chapitre.2. En utilisant ces fonctions de Green, les "self-energies" des pseudo-électrodes sont données par l'équation.3.5 :

$$\Sigma_{j-1,j+1}^{r,a}(E) = t_{c(j-1,j+1)} G_{j-1,j+1}^{r,a}(E) t_{(j-1,j+1)}^c \quad (3.5)$$

Les "self-energies" sont utilisées pour générer les fonctions de Green des parties centrales, selon l'équation.3.6

$$G_j^r(E) = [(E + i\eta)I - H_j - (\Sigma_{j-1}^r(E) + \Sigma_{j+1}^r(E))]^{-1} \quad (3.6)$$

Enfin, les transmittances  $T_j$  de chaque étape sont données par l'équation.3.7

$$T_j(E) = Tr[\Gamma_{j-1} G_j^r \Gamma_{j+1} G_j^a] \quad (3.7)$$

Où  $\Gamma$  est la matrice de couplage (molécule/électrode) donnée par l'équation.3.8 :

$$\Gamma_{j-1,j+1} = (\Sigma_{j-1,j+1}^r - \Sigma_{j-1,j+1}^a) \quad (3.8)$$

Pour calculer la transmittance globale de l'oligomère, notée  $T_{MSFL}$ , un modèle macroscopique de résistances en série est considéré, tel que présenté sur la figure.3.2.

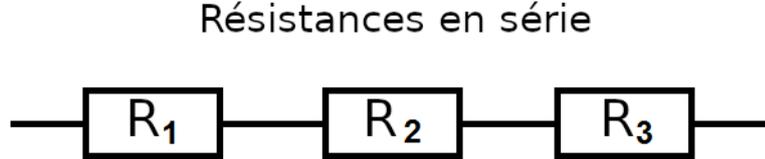


Figure 3.2: Schéma de résistances en série

Dans ce modèle, la somme des sous-résistances donne la résistance totale, c'est-à-dire l'inverse de la transmittance, comme décrit par l'équation.3.9 :

$$R(E) = \sum_{j=1}^n R_j(E) = \frac{1}{T(E)} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{T_j(E)} \quad (3.9)$$

Dans ces calculs, il est possible de distinguer les valeurs des sous-transmittances  $T_1$  et  $T_n$ , qui correspondent à l'injection de porteurs de charges entre l'électrode et la première (ou la dernière) unité, des autres sous-transmittances  $T_j$  ( $j \neq 1$  et  $n$ ) qui correspondent au passage des porteurs de charges à travers les parties moléculaires. Les valeurs de ces termes seront

discutées dans la sous-section.2.1.1.

### 3.1.3 Hypothèses et méthodologie LCTM

#### Hypothèses

L'approche développée ici repose sur deux hypothèses.

*hypothèse.1 :*

La première hypothèse est la coexistence de plusieurs régimes de transports (tunnel direct et multi-étapes) avec un dominant par rapport à l'autre, en fonction de la taille de la structure moléculaire.

Pour les longues jonctions, les électrons perdent leur cohérence de phases dans le fil moléculaire à cause de la grande longueur de la molécule. En conséquence, une approche macroscopique peut être considérée pour décrire le transport électronique, découlant sur la deuxième hypothèse.

*hypothèse.2 :*

La transmittance de la jonction entière correspond à l'inverse de la somme des inverses des sous-transmittances, comme décrit par l'équation.3.9, en d'autres termes, les unités moléculaires sont considérées comme des conducteurs en série.

Sur la base de ces deux hypothèses, une méthodologie LCTM a été mise en place. Cette méthode repose sur deux calculs réalisés pour chaque taille de jonctions.

Tout d'abord, la jonction moléculaire entière est considérée et un calcul de transmittance, en régime tunnel non-résonnant, est réalisé en utilisant la NEGF+DFT : c'est le "One-Step" FISHER-LEE[41], notée OSFL.

Ensuite, la transmittance est calculée dans le formalisme du multi-étape ("Multi-Step") FISHER-LEE, notée MSFL pour chaque unité en réalisant un calcul de transport entre les unités et une transmittance globale est calculée en utilisant l'hypothèse.2.

Finalement, comme le mécanisme de transport de type tunnel direct et les autres mécanismes transport coexistent[37, 40] (hypothèse.1), les transmittances OSFL et MSFL, respectivement,  $T_{OSFL}$  et  $T_{MSFL}$ , au niveau d'énergie de *Fermi*, sont comparées, dans le but de déduire le mécanisme de transport dominant en fonction de la longueur de la jonction moléculaire.

La longueur de transition de mécanisme, notée  $L_{trans}$ , est définie comme le point d'intersection des courbes  $T_{OSFL}$  et  $T_{MSFL}$  en fonction de la longueur moléculaire, comme présentée sur la figure.3.3.

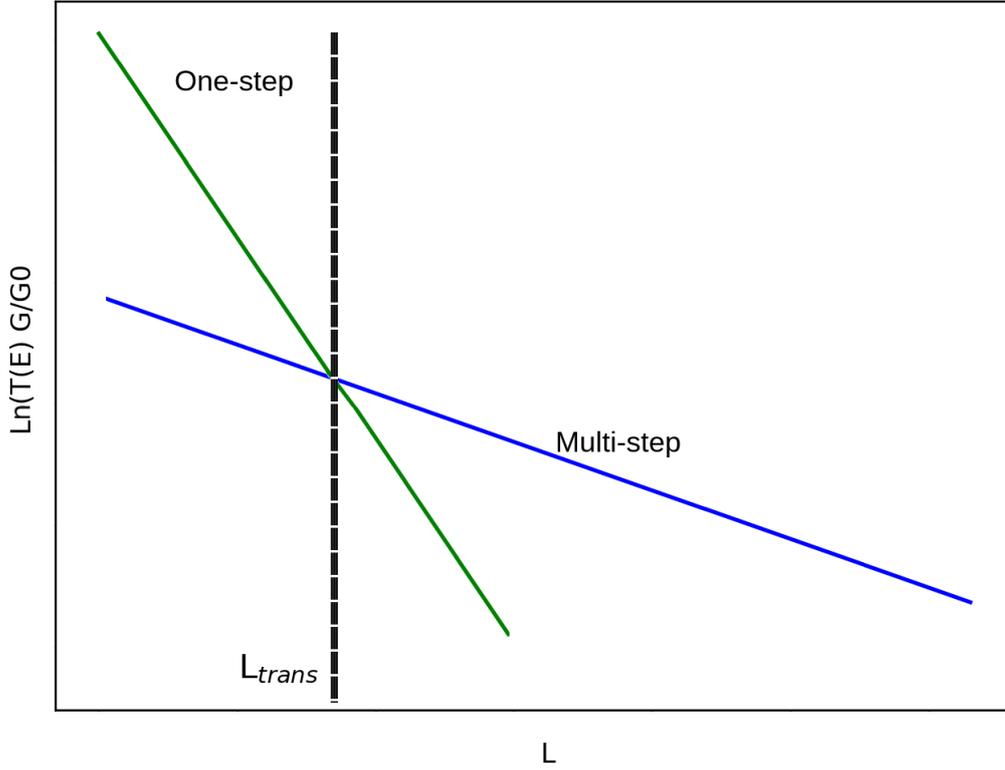


Figure 3.3: Schéma de la méthodologie de calcul LCTM adoptée ici, en vert le transport en une étape "One-Step" et en bleu le transport en plusieurs étapes "Multi-Step".

Afin de s'assurer de la conservation du nombre d'états total, les densités d'états projetées sur la partie moléculaire ( $N$ ) sont relevées et comparées. La valeur du paramètre  $\eta$  de la partie électrode organique est modifiée de telle sorte que les densités d'états soient égales au niveau de *Fermi*, comme décrit par l'équation.3.10. Cette égalité permet d'éviter une augmentation artificielle de la transmittance et sert de garde-fou au formalisme MSFL. Les valeurs de  $\eta$  utilisées pour chaque système sont données en annexe.I.

$$N_{OSFL}(E_F) = N_{MSFL}(E_F) = \sum_{j=1}^{j=n+2} N_j(E_F) \quad (3.10)$$

La valeur  $N_{OSFL}$  est obtenue à partir de l'équation.9 du chapitre.2. La transmittance est évaluée, par la suite, au niveau de *Fermi*.

## 3.2 Résultats et discussions

### 3.2.1 La jonction Au-BTB-Ti

#### Calculs de transmittances par OSFL et MSFL

L'approche MSFL et la méthodologie LCTM sont appliquées sur la jonction moléculaire Au-BTB-Ti. Une représentation 2D de cette jonction est présentée sur la figure.3.4. Cette jonction avait été étudiée précédemment dans le chapitre.2.

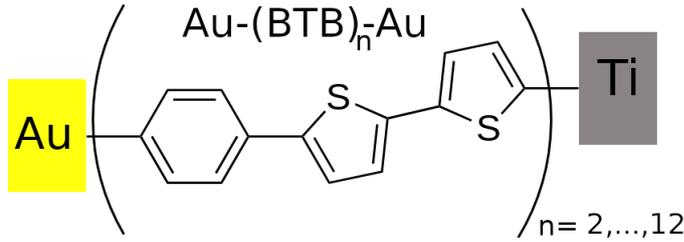


Figure 3.4: Schéma 2D des jonctions moléculaires de type Au-BTB-Ti modélisées.

Les géométries des jonctions moléculaires, allant de 2 à 8 unités de BTB, sont obtenues en optimisant les parties centrales et les trois premières couches des électrodes d'or et de titane, avec le code de DFT **FIREBALL**[42]. Pour chaque jonction, la transmittance est calculée en utilisant les méthodes OSFL et MSFL. Puis les valeurs de  $T_{OSFL}$  et  $T_{MSFL}$  à l'énergie du niveau de *Fermi* sont comparées afin de déterminer le régime de transport dominant à la longueur considérée. les valeurs des transmittances sont données dans le tableau.3.1.

$(\text{BTB})_n$	$\text{Ln}(T_{OSFL}) (G/G_0)$	$\text{Ln}(T_{MSFL}) (G/G_0)$
2	-4,8	-5,7
3	-6,9	-7,6
4	-8,8	-8,8
5	-10,7	-9,7
6	-13,0	-10,6
7	-14,5	-11,2
8	-16,7	-11,7
10	-19,3	-12,1
12	-23,6	-12,9

Tableau 3.1: Valeurs du logarithme de la transmittance obtenues avec le formalisme OSFL et MSFL, pour les différentes tailles de jonctions de BTB.

Ces valeurs montrent que la transmittance obtenue à partir du formalisme de OSFL décroît de manière importante pour les longues jonctions et ne correspond plus aux valeurs expérimentales. À partir de  $n=5$ , les transmittances obtenues suivant le formalisme MSFL  $T_{MSFL}$ , décroît moins vite que la valeur de  $T_{OSFL}$ . Le tracé de la transmittance, en fonction de la longueur de l'oligomère (figure.3.5), permet de déterminer le facteur d'atténuation  $\beta$  pour chacune des approches.

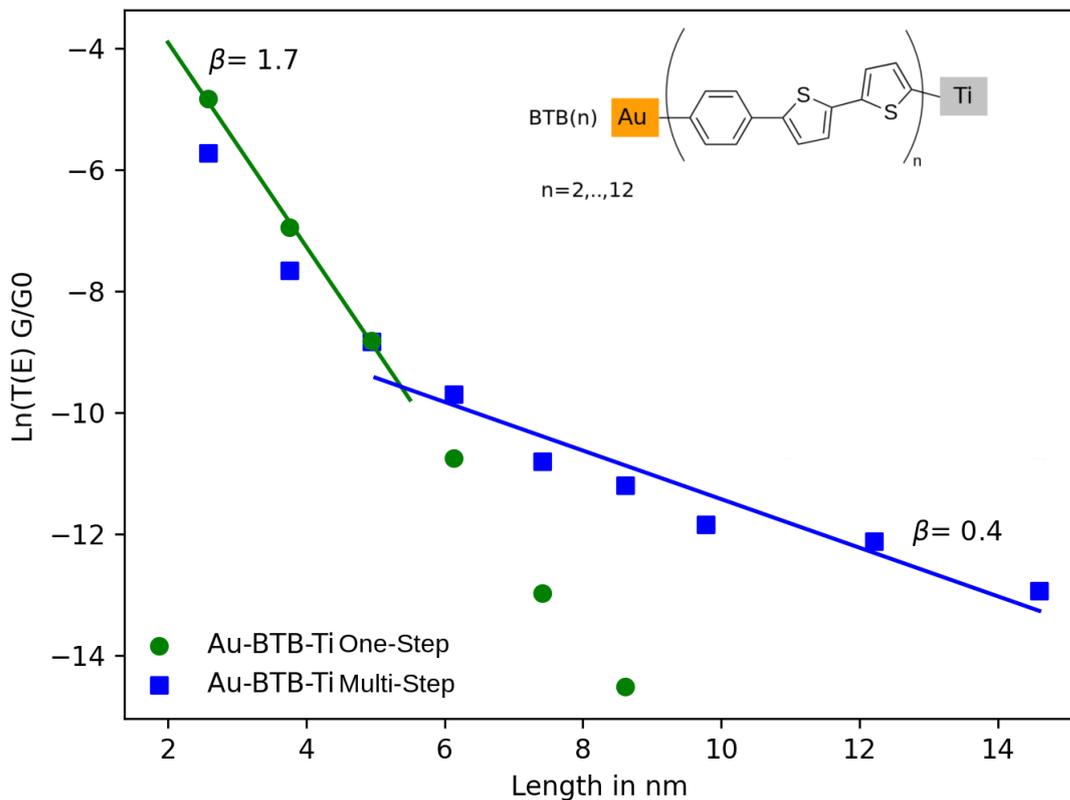


Figure 3.5: Tracé du logarithme de la transmittance  $T(E_F)$ , obtenus en vert pour le calcul OSFL et en bleu pour le calcul MSFL, en fonction de la longueur moléculaire  $L$  pour la jonction moléculaire de BTB.

La figure.3.5, montre les résultats obtenus pour ces calculs. Deux régions sont distinguables :

- Dans la première région, la transmittance calculée avec le formalisme OSFL est plus grande que la transmittance MSFL, permettant de conclure que le régime de transport dominant dans cette région est de type tunnel non-résonnant. Le facteur d'atténuation  $\beta_{tunnel}$  obtenu dans cette région est de  $1,68 \text{ nm}^{-1}$ , en bon accord avec l'expérience[15].
- Dans la deuxième région, la transmittance MSFL est plus grande que la transmittance OSFL, indiquant le changement de régime de transport, avec un facteur d'atténuation  $\beta_{multistep}$  de  $0,40 \text{ nm}^{-1}$ , proche de la valeur expérimentale de  $0,36 \text{ nm}^{-1}$  pour la jonction Au/BTB/Ti[15].

- L'intersection des deux courbes de transmittance permet de déterminer la valeur de  $L_{trans}$ , valeur à laquelle la transition de régime de transport se produit.

La valeur de la transition de régime de transport est obtenue à 5,0 nm, qui est aussi en très bon accord avec la valeur expérimentale[15]. Les valeurs du facteur d'atténuation aussi bien en régime tunnel non-résonnant qu'en régime "Hopping" sont reproduites de manière quantitative par cette approche. En effet, les mesures expérimentales prédisent une valeur de  $\beta$  de  $1,8 \text{ nm}^{-1}$  en régime tunnel non-résonnant et  $0,4 \text{ nm}^{-1}$  en régime "Hopping" en parfait accord avec les valeurs calculées ici de  $1,7 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,4 \text{ nm}^{-1}$ . Si la valeur calculée de  $\beta$  dans le régime tunnel non-résonnant était attendu, l'accord des valeurs de  $\beta$  en régime "Hopping" est une surprise. En régime "Hopping", la conductance est dépendante de la température, or les calculs sont réalisés à 0 K.

Les valeurs des transmittances  $T_1$  et  $T_n$  sont comparées, permettant de caractériser l'injection des porteurs de charges à l'interface molécule/électrode, avec les valeurs de  $T_j$  (où  $1 < j < n$ ), reliées aux sauts intrachaine entre deux sites moléculaires adjacents. Les résultats sont donnés dans le tableau.3.2.

(BTB) $_n$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$	$T_9$	$T_{10}$
2	3,6E-3	3,6E-2	/	/	/	/	/	/	/	/
4	1,9E-3	4,9E-4	2,4E-4	1,0E-2	/	/	/	/	/	/
6	1,0E-3	1,3E-4	1,1E-4	1,4E-4	7,9E-5	5,8E-3	/	/	/	/
8	7,9E-4	6,1E-5	4,3E-5	4,4E-5	5,1E-5	6,3E-5	3,8E-5	3,1E-3	/	/
10	8,3E-4	6,0E-5	4,3E-5	4,3E-5	4,2E-5	4,3E-5	5,2E-5	5,9E-5	2,8E-5	3,5E-3

Tableau 3.2: Valeurs des sous-transmittances  $T_j$  (en G/G0) obtenues avec le formalisme MSFL, pour différentes tailles de jonctions de BTB.

Les probabilités de transmission à l'interface métal/molécule sont plus importantes que dans la chaîne moléculaire, avec un rapport pour les valeurs de  $T_1$  et  $T_n$  pouvant atteindre jusqu'à 3 ordres de grandeur. De plus, les valeurs de  $T_j$  ( $j \neq 1$  et  $n$ ) sont pratiquement constantes le long de la chaîne moléculaire. Cela montre que le transport dans le régime "Multi-Step" est limité par l'interface métal/molécule.

Au-delà de la longueur de transition de régime de transport, le régime de transport est expérimentalement identifié comme presque sans activation, avec une énergie d'activation estimée entre 0 et 80 meV[15, 26, 43]. Ce mécanisme est expliqué comme une ionisation induite par champ de la HOMO moléculaire ou à l'interface des états générant des porteurs de charges

(polarons) associé à un mécanisme de transport intrachaîne sans activation. Ce mécanisme est en opposition avec le "hopping" standard observé en électronique organique où les porteurs de charges sautent à travers l'espace entre les chaînes moléculaires moyennant une énergie d'activation (un transport de type interchaîne). Dans le cas du modèle développé dans cette étude, le transport est réalisé sur une seule chaîne, le polaron se déplace donc par un mécanisme de type intrachaîne, négligeant les phénomènes interchaînes.

L'approche MSFL permet de reproduire les conductances dans le régime tunnel résonnant (ou "Hopping") pour cette jonction spécifique. Cela est probablement lié à l'absence de barrière énergétique lors du déplacement des porteurs de charges d'une électrode à l'autre. Pour analyser le mécanisme de déplacement des porteurs de charges, des calculs DFT sont réalisés. Un niveau de calcul permettant une description d'un système localisé comme le polaron est choisie.

### Énergie d'activation, polaron et loi de Marcus-Hush

Dans le régime de "Hopping", le transport de charges est assuré par le polaron. Le polaron est un fragment de l'oligomère chargé séparé du reste de la chaîne par une déformation géométrique (angle dièdre, liaison, etc.) Ce polaron induit une modification des niveaux d'énergie moléculaire (les différences d'énergies SOMO-1 - SOMO et SOMO - SOMO+1 sont plus faibles que la différence HOMO-LUMO dans le système neutre). Ce phénomène a déjà été étudié sur des oligomères de thiophène[43, 44, 45]. La capacité d'une chaîne moléculaire de transporter ce polaron, dans le régime de "Hopping" dépend grandement de l'énergie de réorganisation, tandis que la propriété de générer un polaron dans la jonction moléculaire, dépend des niveaux d'énergies moléculaires par rapport au niveau de *Fermi* des électrodes.

La description des polarons dans les oligomères de BTB est réalisée au moyen de la DFT en utilisant le code de Gaussian16[46], au niveau de théorie CAM-B3LYP/6-31+G\*. Ainsi, les géométries des oligomères de BTB sont obtenues et entièrement optimisées pour 2,3,4,6 et 8 unités de BTB, pour l'espèce neutre et cationique. Pour déterminer la localisation du polaron dans la chaîne de BTB, les valeurs de l'angle dièdre  $\theta$ , tel que représenté sur la figure.3.6 sont relevées pour l'espèce neutre et cationique, les valeurs de ces angles sont données dans le tableau.3.3.

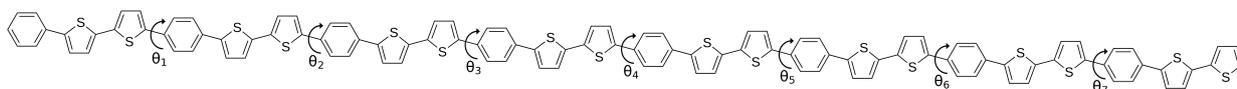


Figure 3.6: Schéma de la représentation des angles  $\theta$  le long de l'oligomère de BTB.

taille de l'oligomère	2	3	4	6	8
Angle dièdre $\theta$ (°)					
$\theta_1$	29,4 (-0,3)	29,2 (-1,8)	29,3 (-11,4)	-29,3(-27)	29,3 (28,1)
$\theta_2$	/	-30,1 (9,7)	-30 (-0,4)	-29,6 (6,2)	-29,9 (-26,7)
$\theta_3$	/	/	-30 (-28,2)	29,1 (-0,4)	-29,9 (6,6)
$\theta_4$	/	/	/	-29,9 (-29)	-29,7 (1,4)
$\theta_5$	/	/	/	30,1 (30,5)	29,5 (28)
$\theta_6$	/	/	/	/	-29,9 (-29,5)
$\theta_7$	/	/	/	/	-30 (-29,4)

Tableau 3.3: Valeurs des angles dièdres  $\theta$  obtenues pour les oligomères de BTB neutre (et cationique).

Les valeurs des angles dièdres obtenues pour tous les systèmes neutres ont des valeurs très proches de  $30^\circ$ . Dans le cas des cations, les valeurs des angles se rapprochent de  $0^\circ$  pour le dimère, ainsi que pour le trimère, montrant que la charge est délocalisée sur l'ensemble de la chaîne moléculaire. Pour le tétramère, deux angles dièdres sont proches de  $0^\circ$ , tandis que le troisième reste proche de  $30^\circ$ . La même configuration est observée sur les systèmes plus grands, avec à chaque fois, trois unités de BTB dans le même plan faisant un angle de  $30^\circ$  par rapport au reste de l'oligomère. La charge se localise donc sur ces trois unités de BTB. Ceci est confirmé par le calcul de densité de spin, qui montre une localisation claire de la charge, sur trois unités, comme représentée sur la figure.3.7.

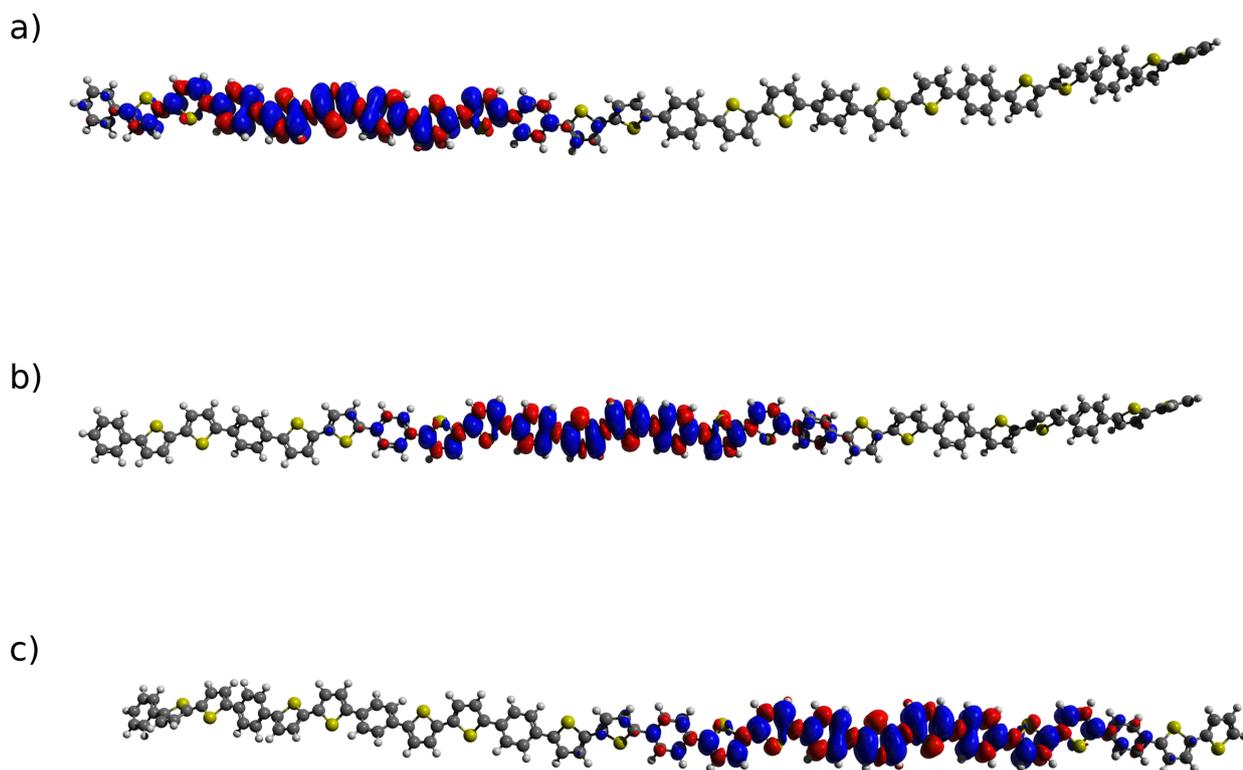


Figure 3.7: Densité de spin des géométries optimisées avec le polaron comportant 3 unités de BTB localisé à gauche (a), au centre (b) et à droite (c).

La localisation de la charge sur des unités de la chaîne moléculaire dans les jonctions a été reportée plusieurs fois dans la littérature pour les oligothiophènes[45, 47, 48] ou les oligomères d'OPI[27, 37]. L'analyse des géométries et des calculs de densités de spins montre que la taille d'un polaron dans les oligomères de BTB est proche de 4 nm. Le polaron dans une chaîne de BTB inférieure à 4 unités est délocalisée sur l'entièreté de la molécule, tandis que pour les longues chaînes, de plus de 4 unités, celui-ci est localisé sur 3 unités de BTB. Lorsque la longueur de l'oligomère augmente une transition entre une situation de valence mixte délocalisée de classe III, dans les courts oligomères, où le transport est sans activation, et une situation de valence mixte localisée de classe II pour les longs oligomères pour lequel le transport entre sites adjacents est supposé être activé[45, 49].

Dans le cas des BTB, le changement structural, à l'origine du changement de régime de transport (passage de la classe III à la classe II), correspond à la rotation des cycles moléculaires qui limite la délocalisation électronique en cassant la conjugaison électronique. Cette rotation s'effectue toutes les 3 unités de telle sorte que pour les chaînes suffisamment longues, il peut exister plusieurs sites où le polaron se localise.

Ainsi pour le  $(BTB)_8^+$ , le polaron peut être localisé à plusieurs positions le long de la chaîne, comme présenté sur la figure.3.7. En effet, la figure.3.7.a montre que le polaron est localisé

sur trois unités, à la gauche de l'oligomère, tandis que les figures.3.7.b et 3.7.c montrent que le polaron est localisé, respectivement sur trois unités au centre et à droite du système. La géométrie la plus stable de ces trois polarons est obtenue pour le polaron au centre, tandis que les énergies des polarons à gauche et à droite sont plus hautes, respectivement de 0,6 et 0,5 kJ/mol. Ces différences d'énergie sont plus faibles que  $kT$  ( $\sim 2,5$  kJ/mol) et indiquent que les stabilités énergétiques de ces trois positions différentes du polaron dans le  $(BTB)_8^+$  sont approximativement équivalentes. Ces calculs confirment qu'un polaron dans une seule chaîne d'oligoBTB est dans une situation de valence mixte de classe II dont le paysage électronique peut être décrit par trois sites localisés différents reliés par trois paraboles adjacentes (figure.3.8). Deux minimums adjacents dans ce paysage énergétiques représentent deux positions stables différentes du polaron dans la chaîne et sont séparés par un état de transition et une barrière énergétique  $\Delta G^*$  qui peut être franchie à haute température, il est aussi possible de traverser cette barrière par effet tunnel à basse température.

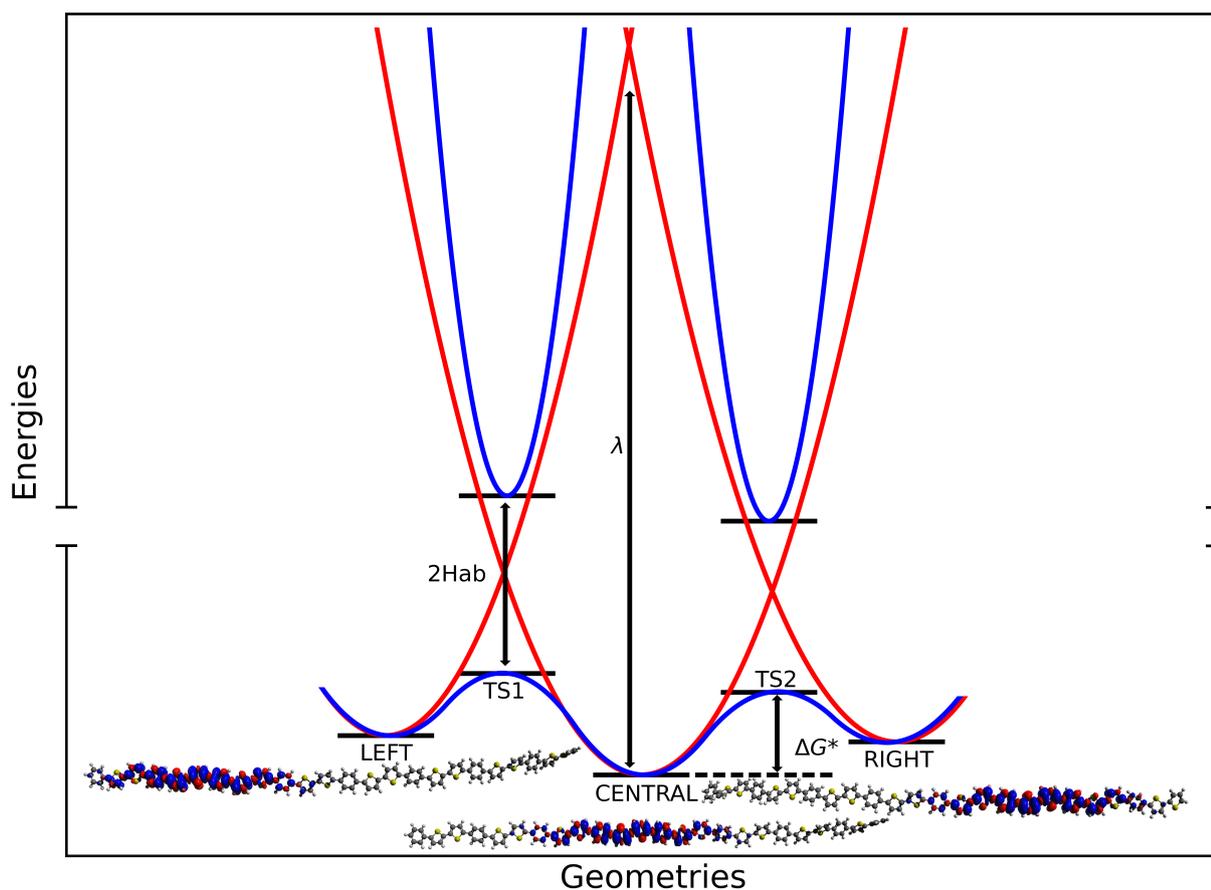


Figure 3.8: Paysage énergétique du polaron de  $(BTB)_8^+$ , la courbe bleue représente la surface d'énergie adiabatique et la courbe rouge la surface d'énergie diabatique.

La valeur de  $\Delta G^*$  correspond à l'enthalpie libre d'activation du transport de charge intra-chaîne dans la théorie de Marcus-Hush. Cette quantité est intrinsèquement liée à l'énergie

d'échange due aux changements structuraux qui se produisent avant le transfert de charge (dans le régime "Hopping" thermiquement activé) ou pendant (à faible température) quand la barrière est traversée par effet tunnel et est caractérisée par l'énergie de réorganisation  $\lambda$  et le paramètre de couplage électronique  $H_{ab}$  entre deux sites localisés adjacents. Quand  $H_{ab}$  est négligeable comparé à  $\lambda$ , alors l'enthalpie libre d'activation est donnée par l'équation.3.11 :

$$\Delta G^* = \lambda/4 \quad (3.11)$$

Lorsque l'énergie de couplage entre deux sites localisés est grande, alors  $\Delta G^*$  s'écrit selon l'équation.3.12[50, 51]:

$$\Delta G^* = \lambda/4 \left(1 - \frac{2H_{ab}}{\lambda}\right)^2 \quad (3.12)$$

Il est à noter, que la condition de localisation vers délocalisation est donnée par  $2H_{ab} > \lambda$ .

Dans le cas de BTB et dans le cadre de cette étude, les contributions entropiques et la correction thermique sont négligées de telle sorte que le terme d'enthalpie libre d'activation est donnée par l'équation.3.13 de telle sorte que l'enthalpie libre se confond avec l'énergie électronique. Cette approximation est possible, car le déplacement du polaron génère peu d'effets entropiques.

$$\Delta G^* \simeq \Delta E^* \quad (3.13)$$

La réorganisation du système est liée à l'injection de porteurs de charges (électron ou trou). Dans le cas du BTB, nous avons démontré au chapitre précédent qu'il s'agit de trous. Cette injection s'accompagne d'une oxydation de l'oligomère qui voit sa géométrie modifiée. L'énergie de réorganisation  $\lambda$  peut être définie comme l'énergie nécessaire à cette réorganisation structurale, et peut être calculée par la méthode utilisée par Liu *et al*[37]. Ainsi, pour chaque oligomère, les énergies optimisées des formes neutres ( $E$ ) et cationique ( $E_+$ ) sont calculées. Puis, l'énergie du système neutre est calculée dans la géométrie de la forme cationique optimisée ( $E^*$ ) et l'énergie du système cationique dans la géométrie de la forme neutre ( $E_+^*$ ). Dans cette méthode l'énergie de réorganisation est la somme de deux termes. Le premier, correspondant à la réorganisation liée à l'ionisation de l'espèce neutre, est donné par la relation équation.3.14 :

$$\lambda_1 = (E^* - E) \quad (3.14)$$

Le deuxième terme, correspond à la réorganisation de l'espèce chargée et est donné par la relation équation.3.15 :

$$\lambda_2 = (E_+^* - E_+) \quad (3.15)$$

L'énergie totale de réorganisation, dans le cas de l'oxydation est notée  $\lambda_+$  (transfert par trou) est la somme de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  comme présentée par l'équation.3.16 :

$$\lambda_+ = \lambda_1 + \lambda_2 = (E^* - E) + (E_+^* - E_+) \quad (3.16)$$

Les valeurs obtenues pour ces différents termes sont données dans le tableau.3.4 et montrent une décroissance de l'énergie de réorganisation lorsque la chaîne d'oligomère augmente.

taille de l'oligomère	2	3	4	6	8
Angle dièdre $\theta$ (°)					
$\lambda_{1+}$ (meV)	345	323	295	237	196
$\lambda_{2+}$ (meV)	260	262	265	256	262
$\lambda_{3+}$ (meV)	605	586	560	493	458
$\lambda$ (équation.3.17) (meV)	/	/	590	500	450-500
$2H_{ab}$ (équation.3.18) (meV)	910	690	/	/	/
$2H_{ab}$ (équation.3.19) (meV)	/	/	(590)	420	380-460
$\Delta G^*$ (calcul ET) (meV)	/	/	/	<50	<35
$\Delta G^*$ (équation.3.12) (meV)	/	/	/	3	3-8

Tableau 3.4: Valeurs de l'énergie de réorganisation obtenues en utilisant l'équation.3.17, du paramètre  $2H_{ab}$  en utilisant l'équation.3.18 et 3.19 et les énergies d'activations avec le calcul d'état de transition (ET) et avec l'équation.3.12.

L'obtention des différents termes de l'équation.3.12 a été explicitée dans le chapitre.1.

Pour les composés dans la classe II,  $\lambda$  peut aussi être calculée comme la différence d'énergie entre le premier état excité ( $E_{eq}^1$ ) et l'état fondamental ( $E_{eq}^0$ ) à la géométrie d'équilibre, comme dépeint par l'équation.3.17 :

$$\lambda = E_{eq}^1 - E_{eq}^0 \quad (3.17)$$

Cette méthode peut être utilisée pour les oligomères de BTB avec plus de trois unités, qui sont dans le cas de la classe II. Pour cela des calculs de TD-DFT au niveau CAM-B3LYP avec une base 6-31+G\* sont réalisés. Les valeurs calculées de  $\lambda$  sont en bon accord avec les valeurs obtenues avec la précédente méthode et sont données dans le tableau.3.4. Des valeurs proches

de 500 et 450 meV sont obtenues, respectivement pour les oligomères de BTB de 6 et 8 unités. Ces résultats sont proches de ceux obtenus pour les oligothiophènes[45]. Ces résultats restent limités par la non prise en compte des effets d'environnements et entropiques.

Il est aussi possible de calculer le second paramètre important impliqué dans le transfert de charge, le couplage électroniques  $H_{ab}$  entre deux sites localisés adjacents. En effet, pour les composés de classe III (dans ce cas pour les oligomères inférieurs à 4 unités de BTB), le couplage électronique est donné par l'équation.3.18 :

$$2H_{ab} = E_{eq}^1 - E_{eq}^0 \quad (3.18)$$

Pour les longues chaînes de BTB, l'obtention de  $H_{ab}$  est possible en faisant la différence entre les énergies de l'état excité  $E_{ts}^1$  et de l'état fondamental  $E_{ts}^0$  à la géométrie de l'état de transition, décrit par l'équation.3.19 :

$$2H_{ab} = E_{ts}^1 - E_{ts}^0 \quad (3.19)$$

Les valeurs de  $2H_{ab}$  sont données dans le tableau.3.4 pour différentes tailles d'oligomères de BTB. Pour les oligomères de BTB de 2 et 3 unités,  $2H_{ab}$  vaut respectivement 900 et 700 meV. Ces valeurs de  $2H_{ab}$  sont plus grandes que la valeur de  $\lambda = 600$  meV, obtenue avec l'équation.3.17, qui confirme la délocalisation du polaron sur l'entièreté de la chaîne d'oligomère. Pour les systèmes plus grands,  $2H_{ab}$  peut être calculé avec la formule de l'équation.3.19. Néanmoins, pour pouvoir utiliser cette équation, il est nécessaire de déterminer l'état de transition entre les deux états localisés. Pour cela, une interpolation linéaire est réalisée entre les géométries, gauche-centre et centre-droite des polarons, au moyen de la méthode "Nudged Elastic Band" (NEB), qui permet de déterminer la barrière de transition entre les deux géométries. En utilisant la méthode NEB, la géométrie de l'état de transition et son énergie ont été déterminées. La méthode TD-DFT est utilisée pour calculer l'énergie de l'état excité de cet état de transition. En faisant cela, l'énergie d'activation du transport de polaron entre les deux sites adjacents peut être directement déterminée sur le paysage électronique (figure.3.8). La figure.3.9 est un zoom de la figure.3.8, et montrent que les états de transitions, dans le cas du  $(BTB)_8^+$ , sont proches en énergie des minimums.

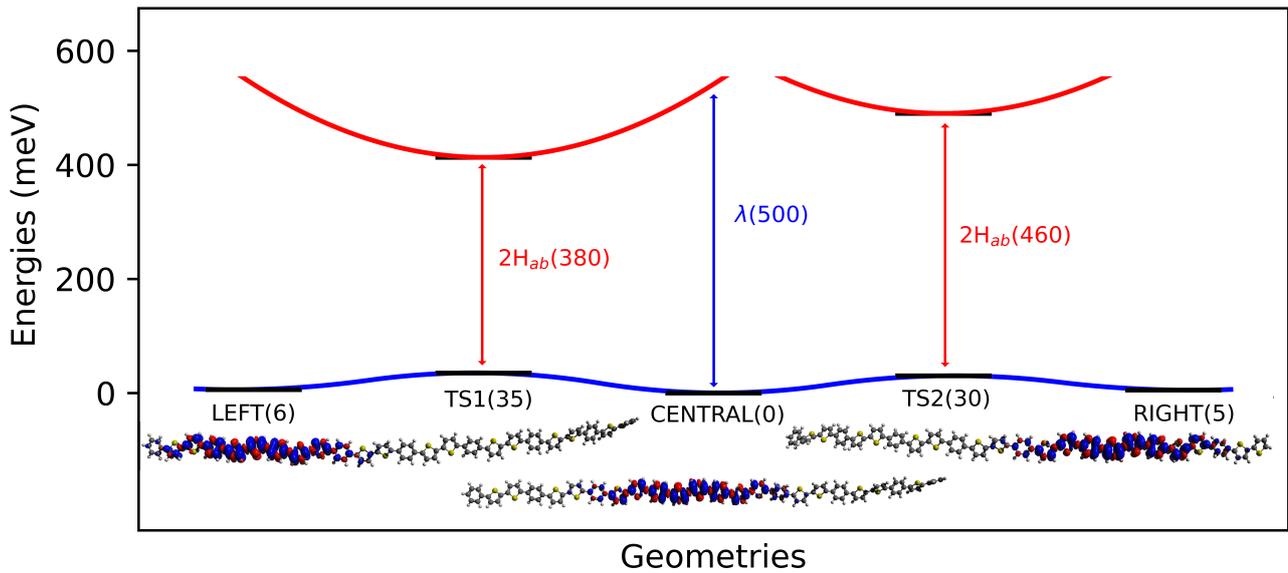


Figure 3.9: Zoom du paysage énergétique du polaron de  $(\text{BTB})_8^+$ , la courbe bleue représente la surface d'énergie à l'état fondamental et la courbe rouge la surface d'énergie à l'état excité.

Une barrière d'énergie maximale, proche de 3,5 kJ/mol soit 35 meV est obtenue, ce qui correspond à environ  $1,5 kT$ . Ceci indique, que le transport intrachaine par trou est quasiment sans activation. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux[26]. Il est à noter aussi, que la fréquence négative obtenue sur la géométrie de l'état de transition montre un mouvement de rotation entre les cycles de thiophènes (figure.3.10) et indique que c'est cette coordonnée interne qui caractérise le déplacement du polaron et le changement de régime.

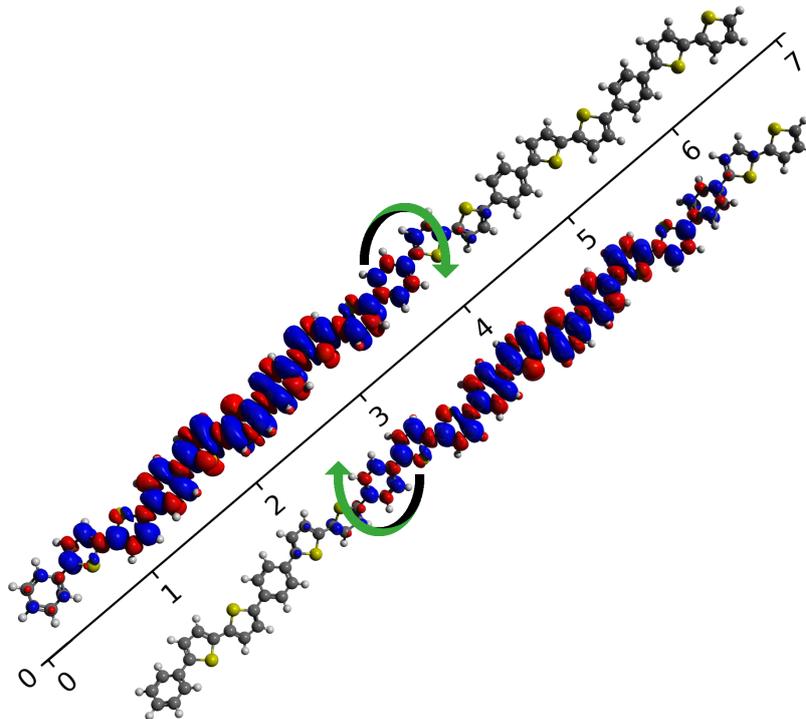


Figure 3.10: Mouvement de la fréquence négative obtenus pour l'état de transition du  $(\text{BTB})_6^+$ .

Trouver ces états de transitions rend possible le calcul des différences d'énergies entre l'état excité et fondamental à la géométrie de l'état de transition, qui donnent des valeurs de  $2H_{ab}$  de 420 meV et 380-460 meV, respectivement pour les polarons dans les oligomères de BTB de 6 et 8 unités. Pour ces oligomères,  $2H_{ab}$  est plus petit que  $\lambda$ , ce qui confirme que le polaron est localisé. Il est important de noter que  $H_{ab}$  n'est pas négligeable par rapport à  $\lambda$ .

Dans cette situation,  $\Delta G^*$  ne peut plus être décrit par l'équation.3.11, comme observé dans de nombreux systèmes, mais est donnée par la relation équation.3.12[49, 50, 51]. Cette expression rend possible le calcul avec une autre méthode (eq.3.12) de l'énergie d'activation du transport intrachaine du polaron dans les oligomères de BTB. Les valeurs obtenues en utilisant l'équation.3.12 sont reportées dans le tableau.3.4. Ces valeurs sont un ordre de grandeur plus faibles que les valeurs obtenues par le simple calcul de la différence d'énergie entre l'état de transition et les minimums, mais restent proches. Elles sont en accord avec les valeurs expérimentales. La différence est certainement due aux énergies de réorganisation qui peuvent être sous-estimées, car les effets d'environnements ne sont pas pris en compte. Ces calculs confirment que le transport longue portée dans les oligomères de BTB est induit par une ionisation par champ associé à un saut intrachaine et que ce saut intrachaine est sans activation, grâce au fort couplage électronique entre les sites polaroniques adjacents et aux relativement faibles énergies de réorganisations dans ces types de systèmes.

### 3.2.2 Application à d'autres systèmes

La méthode LCTM, a été appliquée à 4 autres jonctions moléculaires étudiées expérimentalement et qui présentent une transition de régime de transport entre un régime tunnel non-résonnant et un régime de "Hopping" activé thermiquement. L'enjeu est ici de voir si la méthode LCTM est capable de prédire la longueur de transition de mécanisme de transport. Les 4 systèmes sont OPI (oligophénylèneimine), ONI (oligonaphtakènefluorèneimine), OPT (oligophénylène-triazole) et OPTI oligophénylène-thiophèneimine et sont étudiées sur un large ensemble de longueur moléculaire, de plus les électrodes sur ces systèmes sont des électrodes d'or et les structures 2D de ces jonctions sont données sur la figure.3.11.

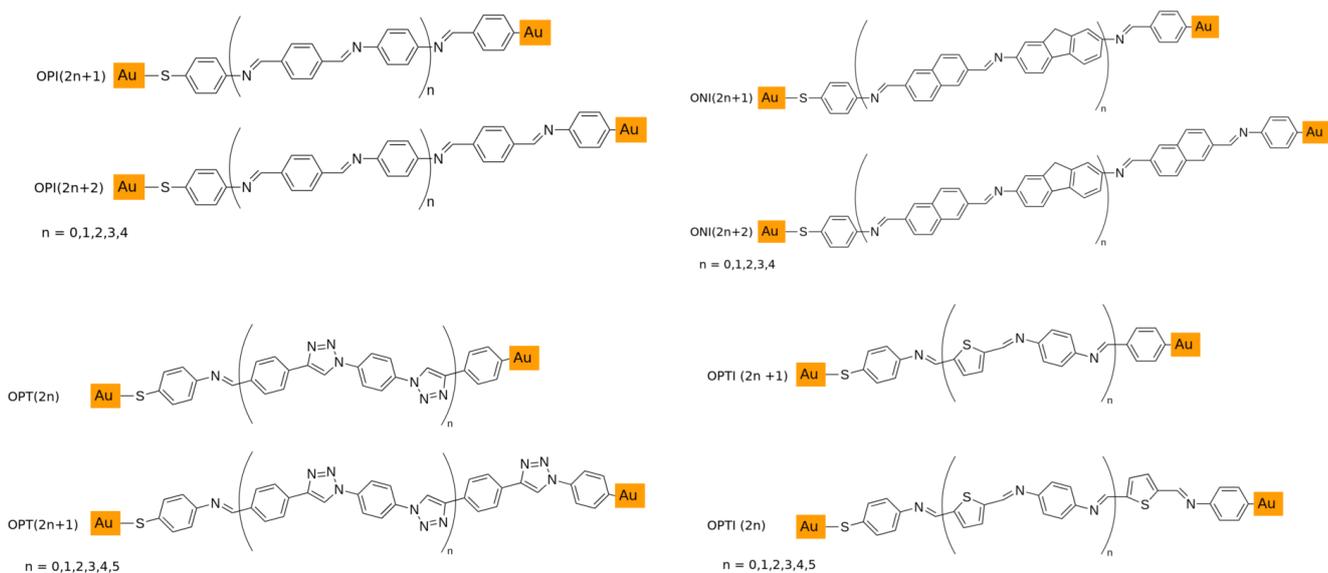


Figure 3.11: Structures 2D des jonctions moléculaires OPI, ONI, OPT et OPTI.

Les géométries des oligomères ont été pleinement optimisées en utilisant la même démarche que pour la jonction moléculaire Au-BTB-Ti, au moyen du code de DFT **FIREBALL**, et en optimisant entièrement la partie moléculaire et les trois premières couches d'atomes d'or. Pour chacune des jonctions moléculaires les transmittances OSFL et MSFL sont calculées et tracées en fonction de la longueur moléculaire  $L$ , sur la figure.3.12. De plus les facteurs d'atténuations  $\beta_{tunnel}$  et  $\beta_{multistep}$  sont calculés et donnés dans le tableau.3.5.

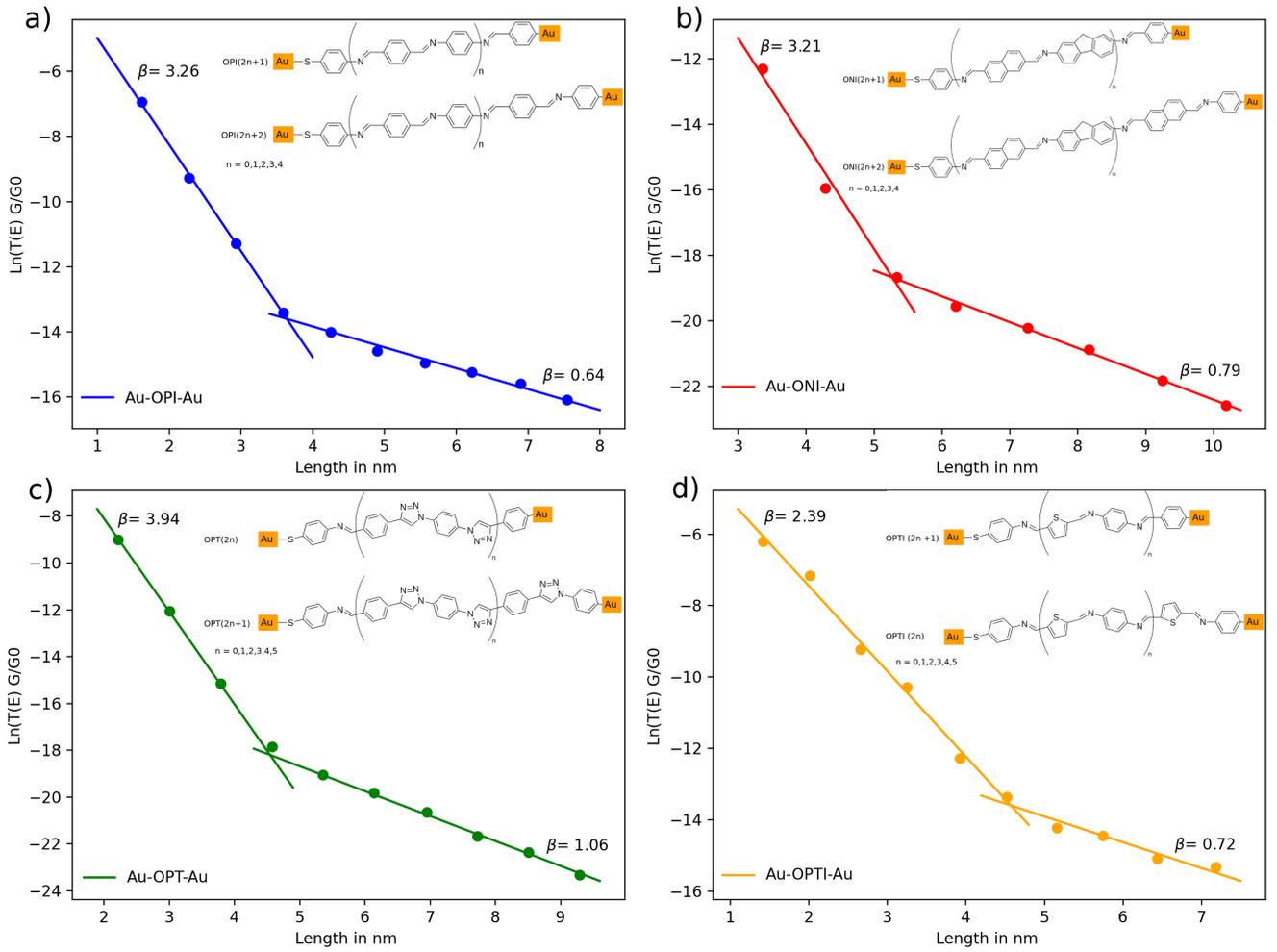


Figure 3.12: Tracé du logarithme de la transmittance  $T(E_F)$ , en fonction de la longueur moléculaire  $L$  pour les jonctions moléculaires OPI, ONI, OPT et OPTI.

Les valeurs de  $\beta_{tunnel}$  sont proches des valeurs obtenues au chapitre précédent et pour les systèmes ONI, OPI et OPTI sont en bon accord avec les valeurs expérimentales[52, 24, 25], seule la valeur de  $\beta_{tunnel}$  pour la jonction OPT est en moins bon accord avec l'expérience ( $3,9 \text{ nm}^{-1}$  dans ce travail contre  $2,2 \text{ nm}^{-1}$  expérimentalement[53]). Cette différence peut provenir de la mauvaise description du gap HOMO-LUMO, ce point sera discuté dans le chapitre.5. La figure.3.12 montrent que pour chacune des jonctions moléculaires, une rupture de pente est obtenue. Les valeurs de  $L_{trans}$  sont reportées dans le tableau.3.5. Ces valeurs sont en très bon accord avec l'expérience et démontrent la capacité de la méthodologie LCTM à reproduire les résultats expérimentaux concernant les valeurs de longueurs de transitions  $L_{trans}$ .

Jonctions	expérience			Théorie		
	$\beta_{tunnel}$ (nm <sup>-1</sup> )	$\beta_{autre}$ (nm <sup>-1</sup> )	$L_{trans}$ (nm)	$\beta_{tunnel}$ (nm <sup>-1</sup> )	$\beta_{multistep}$ (nm <sup>-1</sup> )	$L_{trans}$ (nm)
Au-BTB-Ti[12]	1,80	0,36	5,00	1,68	0,41	4,90
Au-OPI-Au[24]	3,00	0,90	4,00	3,26	0,64	3,60
Au-ONI-Au[52]	2,50	/	5,00	3,21	0,79	5,30
Au-OPT-Au[53]	2,20	/	4,50	3,94	1,06	4,50
Au-OPTI-Au[25]	3,40	0,35	4,50	2,39	0,72	4,50

Tableau 3.5: Valeurs expérimentales et théoriques des facteurs d'atténuations  $\beta$  en nm<sup>-1</sup> et longueur de transition de régime de transport  $L_{trans}$  en nm, pour les différentes jonctions moléculaires simulées.

Le régime obtenu après cette rupture de pente pour tous ces systèmes est clairement définie comme un régime de "Hopping" activé thermiquement, ces régimes sont décrits dans la littérature[24, 52, 53, 25]. Bien que les valeurs de  $\beta_{multistep}$  soient calculées une comparaison directe avec les valeurs de  $\beta_{hopping}$  n'est pas pertinente, mais permet de donner un bon ordre de grandeur de ces valeurs. De plus, pour tous les systèmes les valeurs de  $\beta_{multistep}$  sont nettement plus faibles que les valeurs  $\beta_{tunnel}$ , ceci est en accord avec le fait que la transmittance ne suit plus une loi exponentielle dans ce régime de transport, mais plutôt une loi linéaire.

Le tracé des valeurs de  $L_{trans}$  théoriques et expérimentales est réalisé et représenté sur la figure.3.13.

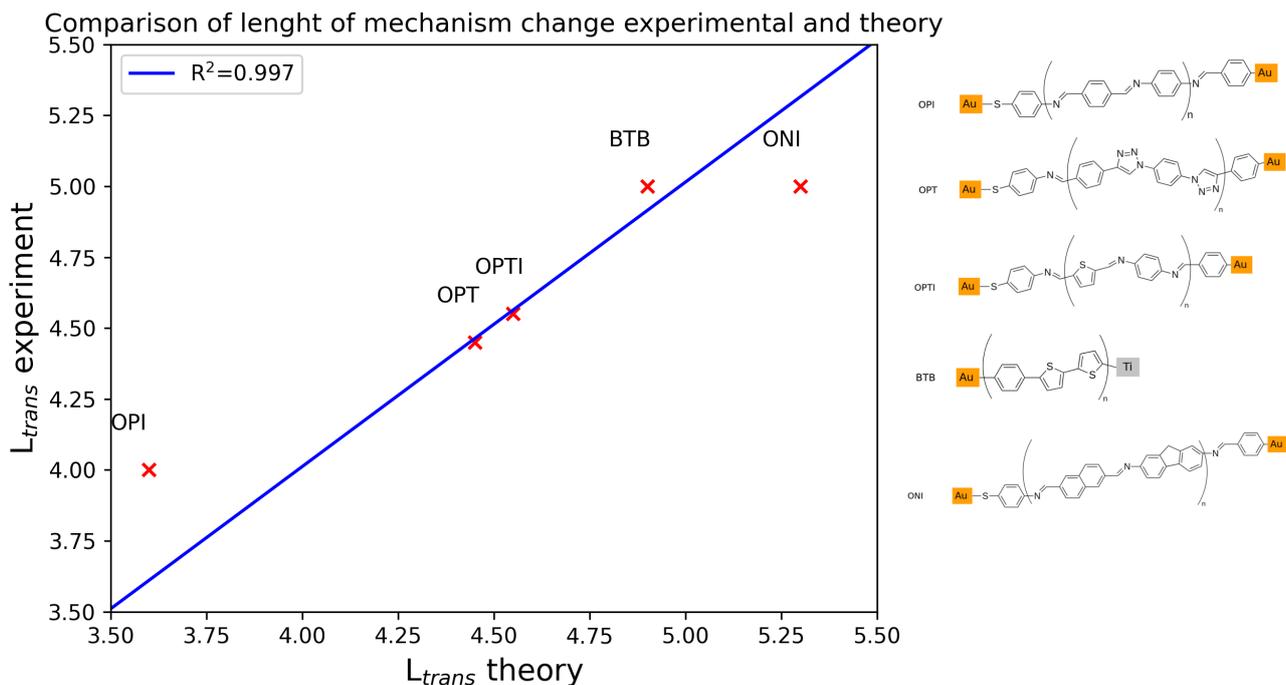


Figure 3.13: Corrélation entre les valeurs théoriques et expérimentales pour les valeurs de  $L_{trans}$  des différents systèmes.

Le résultat montre une très bonne corrélation entre ces deux quantités, avec un coefficient de régression linéaire  $R^2$  proche de 1, démontrant la capacité de la méthodologie LCTM à pouvoir reproduire et prévoir la valeur de  $L_{trans}$  de jonctions moléculaires.

### 3.3 Étude d'un cas particulier : la jonction moléculaire PFF/BTB/e-CAu

La fiabilité de la méthode LCTM est testée pour déterminer la valeur de la longueur de transition de régime de transport qui peut survenir dans les jonctions moléculaires. Cette méthode est appliquée à la jonction Graph-(BTB)<sub>n</sub>-Graph. Cette jonction a la particularité de présenter une longueur de transition de régime de transport plus grande que la valeur de la jonction Au-(BTB)<sub>n</sub>-Ti. En effet, dans la jonction PFF/BTB/e-CAu[26] une transition de régime de transport survient pour une longueur de jonction de 8 nm, soit 3 nm de plus que dans le cas de la jonction Au/BTB/TiAu étudié plus précédemment. Le but, ici, est d'essayer de comprendre cette spécificité et de mettre en évidence les grandeurs responsables de ce décalage.

#### 3.3.1 Méthodologie

La jonction PFF/BTB/e-CAu est modélisée en utilisant des feuillets de graphène comme électrodes. Le nom de la jonction moléculaire modèle est Graph-(BTB)<sub>n</sub>-Graph, avec une valeur

de  $n$  allant de 2 à 11 unités de BTB. La première partie de cette étude consiste à déterminer les structures et les propriétés de transport de 3 configurations de MJs. La première configuration découple la conjugaison entre les systèmes  $\pi$  des électrodes et du système moléculaire ( $\alpha = 90^\circ$ ). La seconde parfaitement plane, avec une extension de la conjugaison, par un angle de  $180^\circ$ . Les structures de ces deux configurations sont présentées sur la figure 3.14.a-b. La deuxième partie de cette étude consiste à déterminer l'interface entre la partie moléculaire et les électrodes. En effet, le système pouvant être considéré comme entièrement organique, la délimitation de l'électrode est moins triviale. Une troisième configuration de la MJ est considérée, nommée mixte et présentée sur la figure 3.14.c. Dans cette configuration une unité de BTB est ajoutée à l'électrode de part et d'autre du système moléculaire. Enfin le système Graph-(BTB) $_n$ -Graph- $180^\circ$  est entièrement optimisée pour déterminer les propriétés de transport en considérant l'interface molécule/"électrodes + 1 BTB".

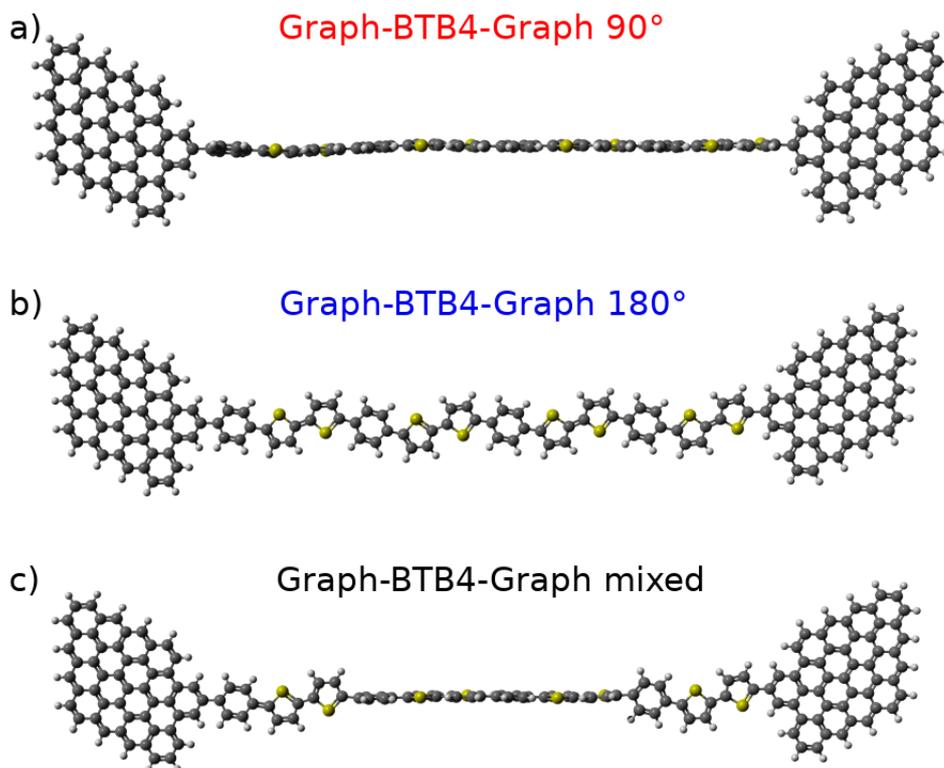


Figure 3.14: Modèle des jonctions a) Graph-(BTB) $_4$ -Graph-90, b) Graph-(BTB) $_4$ -Graph-180 et c) Graph-(BTB) $_4$ -Graph-mixte.

L'optimisation des géométries est obtenue au moyen du code de DFT **FIREBALL** en utilisant la même procédure que pour les jonctions Au-(BTB) $_n$ -Ti, et les propriétés de transport sont déterminées en utilisant la méthode LCTM combinant les approches OSFL et MSFL.

### 3.3.2 Propriétés de transport des MJs 90° et 180°

Les jonctions Graph-(BTB)<sub>n</sub>-Graph 90° et 180° sont optimisées en fixant la valeur de l'angle dièdre entre les feuillets de graphène. Les spectres de transmittance OSFL des MJs Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-90 et Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-180 sont calculés, dans le but de déterminer les différences entre ces deux MJs modèles. La représentation du logarithme de ces spectres en fonction de l'énergie est donnée sur la figure.3.15

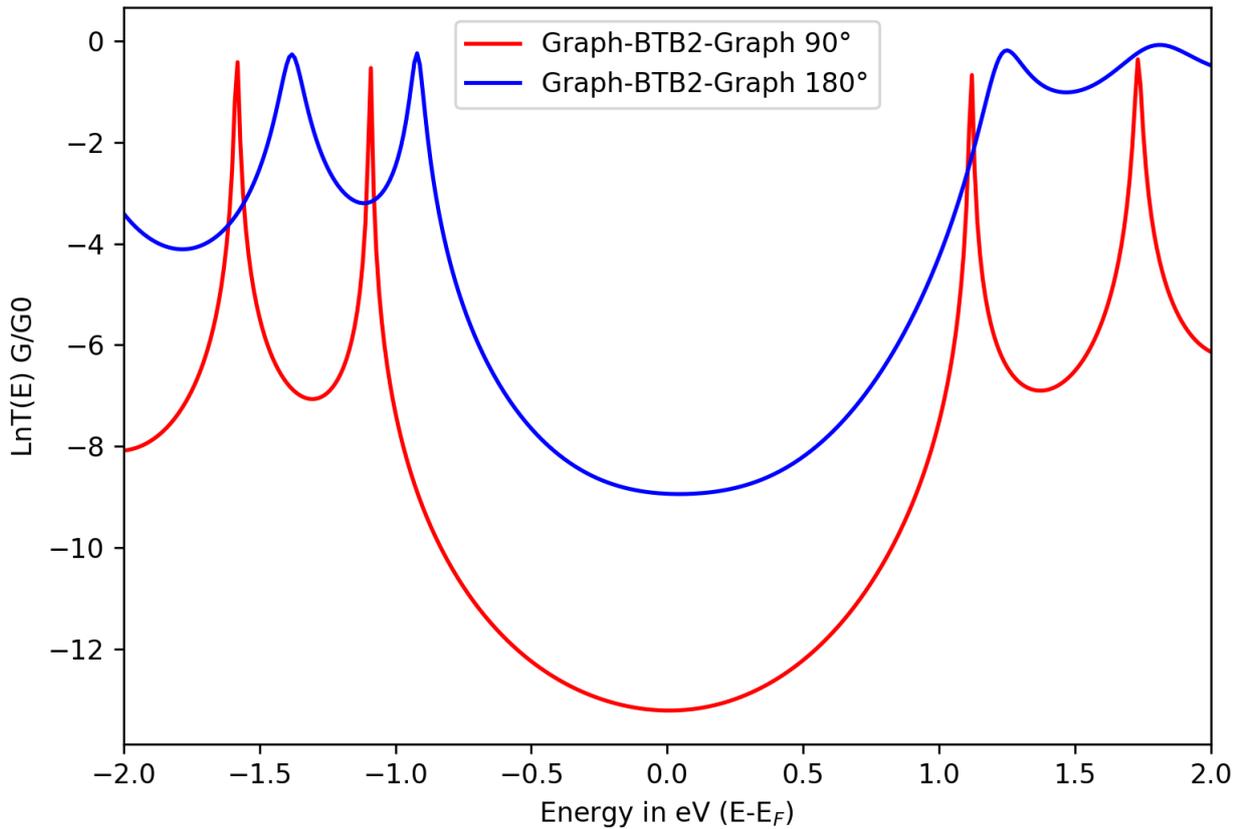


Figure 3.15: Spectres de transmittance pour les jonctions Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-90 (rouge) et Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-180 (bleu).

La figure.3.15 montre que la transmittance au niveau de *Fermi* de la jonction Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-90 est bien plus faible que celle de la jonction Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-180. Ceci était attendu, car la conjugaison  $\pi$  du système est brisée avec un découplage total entre les feuillets et la partie moléculaire, rendant difficile le passage des porteurs de charges. Des observations similaires ont déjà été obtenues[54], montrant une diminution de la conductance quand la valeur de l'angle entre deux cycles phényles augmente de 0 à 90°. Elles sont aussi en accords avec celles réalisées au chapitre.2 section.3.2. De plus, l'énergie de l'orbitale HOMO est plus proche de l'énergie du niveau de *Fermi* dans le cas de la jonction 180° (-0,7 eV) que celui de la jonction

90° (-1.2 eV). Ceci est en accord avec le couplage plus fort entre les électrodes et la partie moléculaire dans le cas 180° que dans le cas 90°. La transmittance est calculée pour différentes longueurs de jonctions allant de 2 à 11 unités de BTB. Les valeurs de transmittances au niveau de *Fermi* sont déterminées au moyen de la méthode OSFL et MSFL. Leurs tracés en fonction de la longueur moléculaire sont présentés sur la figure.3.16 ont permis de déterminer les valeurs de  $\beta$  et de  $L_{trans}$

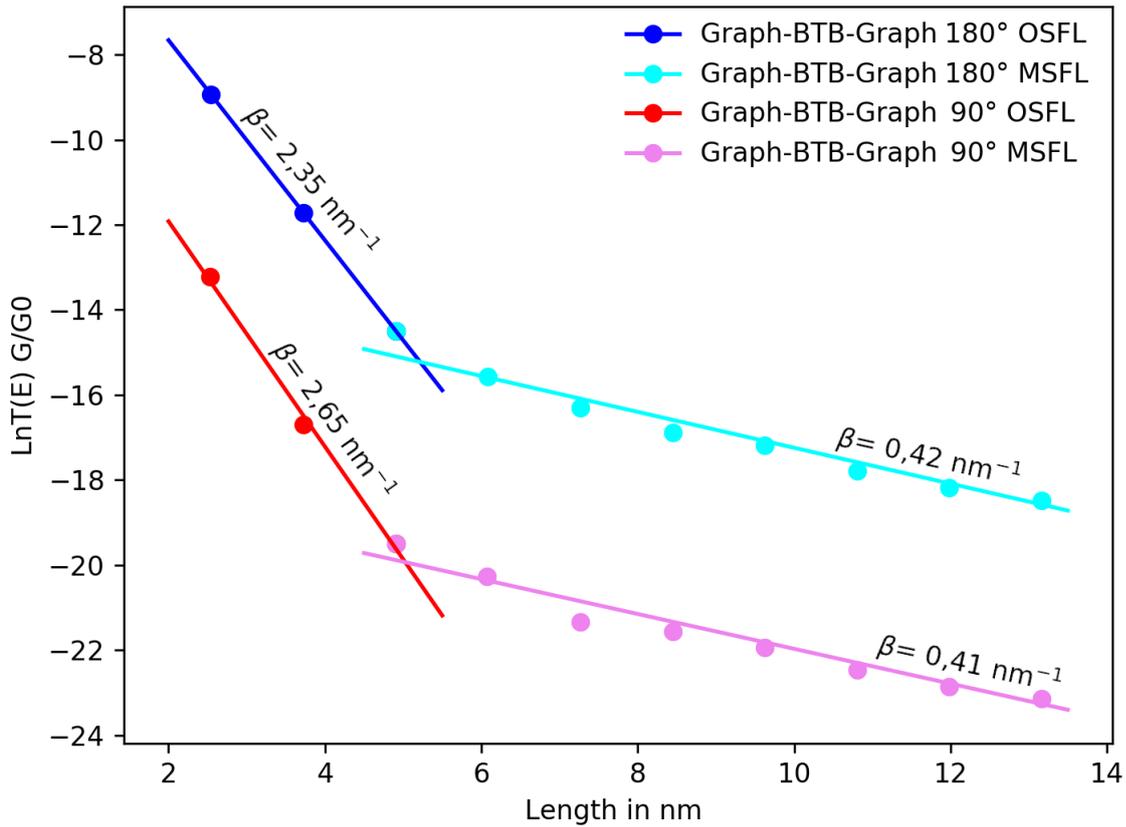


Figure 3.16: Tracé du logarithme de la transmittance  $T(E_F)$  en fonction de la longueur moléculaire  $L$  pour les jonctions moléculaires Graph-(BTB) $_n$ -Graph-90 et Graph-(BTB) $_n$ -Graph-180

Plusieurs remarques sont à noter sur ces courbes :

- Les valeurs de transmittances sont plus élevées pour la jonction 180° que pour la jonction 90°
- La valeur de  $\beta_{tunnel}$  est plus faible pour la jonction 180° ( $2,35 \text{ nm}^{-1}$ ) que pour la jonction 90° ( $2,65 \text{ nm}^{-1}$ ), en accord avec le plus fort couplage de Graph-(BTB) $_n$ -Graph-180.
- les deux systèmes présentent une rupture de pente, synonyme de changement de régime de transport pour une valeur de  $L_{trans}$  de 5 nm, comme trouvé précédemment pour la jonction Au-(BTB) $_n$ -Ti.

- Les valeurs de  $\beta_{multistep}$  sont très proches ( $\simeq 0,4 \text{ nm}^{-1}$ ) pour les deux types de jonctions.

Les deux premières remarques étaient attendues. En effet, la jonction Graph-(BTB)<sub>n</sub>-Graph-180 a une meilleure propriété de transport que la jonction Graph-(BTB)<sub>n</sub>-Graph-90, en accord avec le fait que le système 180° est entièrement  $\pi$  conjugué. Cependant, les deux modèles présentent une rupture de pente à 5 nm, en net désaccord avec la valeur expérimentale qui est d'environ 8 nm. Pour comprendre ce désaccord, le modèle Graph-(BTB)<sub>n</sub>-Graph-mixte est considéré.

Ce modèle mixte consiste à mettre dans le même plan l'unité de BTB adjacente au feuillet de graphène et de la découpler du reste du système moléculaire, soit à 90° des feuillets, comme présenté sur la figure.3.17. De ce fait, la nouvelle électrode comporte le feuillet plus une unité de BTB en résonance. Le reste de la partie moléculaire est découplé de cette électrode avec un angle de 90°.

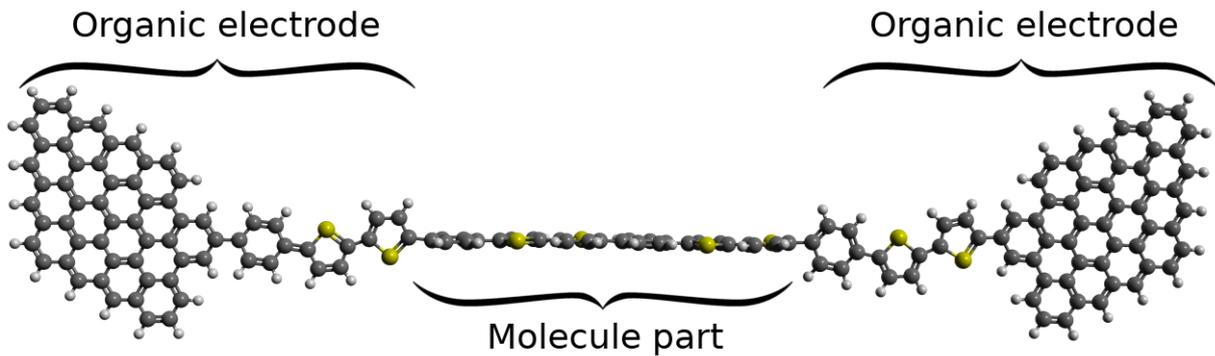


Figure 3.17: Décomposition de la jonction Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-mixte et considération des électrodes organiques.

Dans ce cas le système  $\pi$  est décomposé physiquement et l'interface électrode/molécule est imposée. En considérant cette nouvelle interface, les propriétés de transport de la jonction Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-mixte sont calculées et comparées à la jonction Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-90. La transmittance OSFL est tracée pour la nouvelle jonction avec 4 unités de BTB (au total deux unités dont 2 faisant partie de l'électrode). La transmittance des deux jonctions est donnée sur la figure.3.18

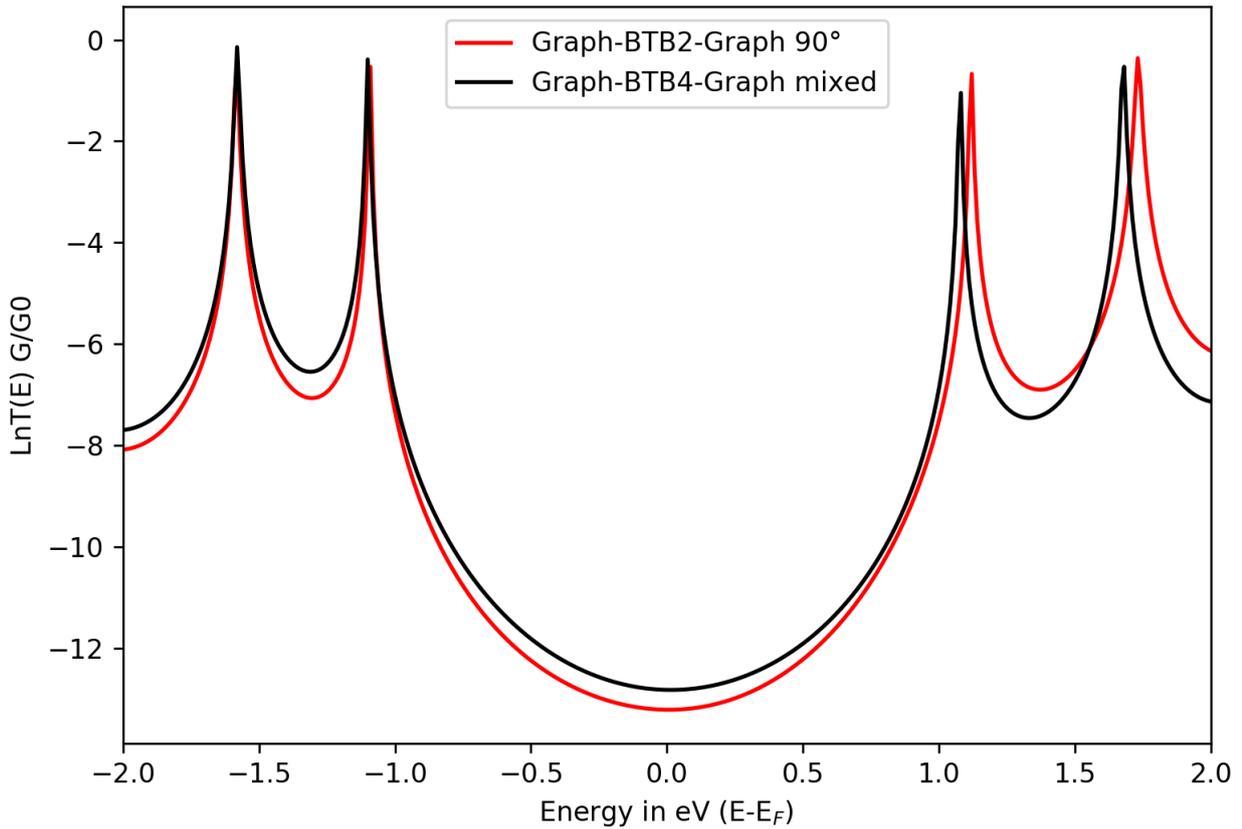


Figure 3.18: Spectres de transmittance pour les jonctions Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-90 (rouge) et Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-mixte (noir).

La comparaison montre une grande similarité entre les deux spectres de transmittance. Ceci s'explique par le fait que le couplage entre la partie moléculaire et électrodes est identique dans les deux cas, ainsi que le nombre total d'unités considérées dans la partie moléculaire est le même pour les deux systèmes.

À noter qu'expérimentalement, les images de microscopie électronique en transmission, ou à balayage, permettent seulement de différencier les différentes couches des espèces chimiques de la jonction moléculaire, et de donner l'ensemble de leurs épaisseurs. Le tracé de la transmittance en fonction de la longueur de la jonction, se fait sur la partie moléculaire. Les transmittances théoriques OSFL et MSFL sont tracées en fonction de la longueur de la chaîne de BTB entière (partie moléculaire et les deux unités comprises dans la partie électrode organique). Les résultats sont présentés sur la figure.3.19.

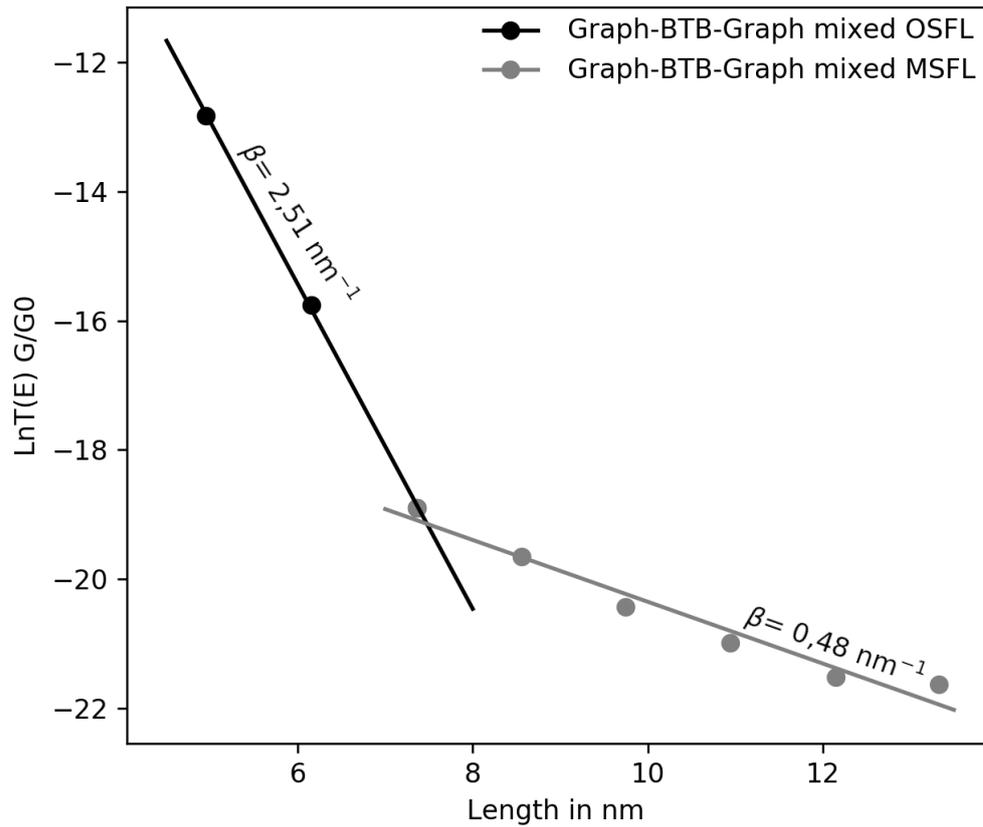


Figure 3.19: Tracé du logarithme de la transmittance  $T(E_F)$  en fonction de la longueur moléculaire  $L$  pour la jonction moléculaire Graph-(BTB) $_n$ -Graph-mixte.

Une rupture de pente est obtenue pour une valeur de  $L_{trans}$  de 7,4 nm, soit 2 unités de BTB plus grande que la valeur précédente, cette valeur est en meilleur accord avec la valeur expérimentale de 8 nm. Ceci conforte l'idée d'électrode organique et d'interface molécule/électrode différente dans le cas de ce type de jonction moléculaire. Pour analyser la nature de l'interface électrode/molécule dans ce cas, les orbitales moléculaires des trois modèles précédents ont été calculées et comparées sur la figure.3.20.

La représentation des diagrammes orbitaires pour les jonctions Graph-(BTB) $_2$ -Graph-90, Graph-(BTB) $_2$ -Graph-180 et Graph-(BTB) $_4$ -Graph-mixte fait respectivement, sur la figure.3.20.a, .b et .c.

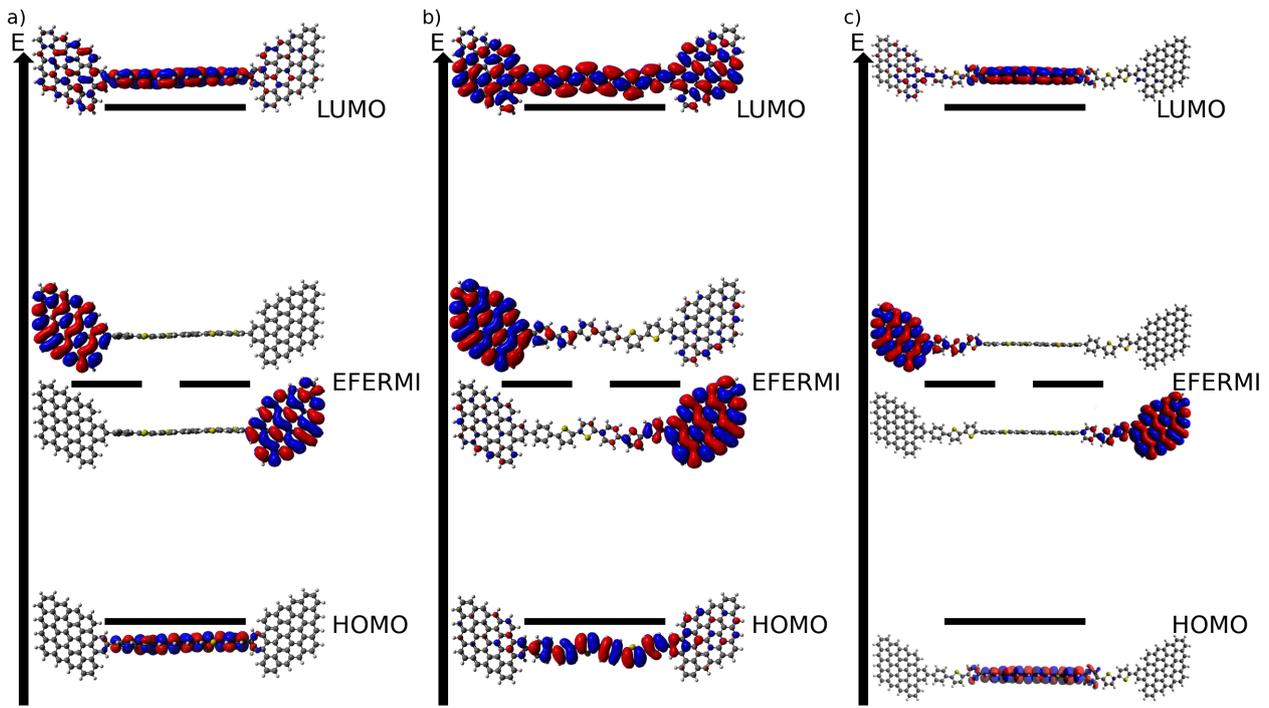


Figure 3.20: Diagramme orbitalaire pour les jonctions moléculaires a) Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-90, b) Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-180 et c) Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-mixte .

La jonction Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-90, présente des orbitales HOMO et LUMO localisées seulement sur la partie moléculaire. Il en est de même, pour les orbitales au niveau de *Fermi*, celles-ci sont localisées sur les électrodes. Il est possible de déterminer l'interface électrode/molécule en considérant la délocalisation électronique de chaque partie.

Pour la jonction Graph-(BTB)<sub>2</sub>-Graph-180, les orbitales frontières sont délocalisées sur la partie moléculaire, mais aussi sur une partie des feuillets de graphène. Les orbitales au niveau de *Fermi* présentent aussi une délocalisation de la densité électronique sur l'entièreté des feuillets et une partie de la partie moléculaire, en conséquence la définition de l'interface électrode/molécule est différente dans ce cas.

Cette différence est confirmée pour la jonction Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-mixte. Dans ce cas les orbitales frontières sont localisées sur la partie moléculaire centrale et les feuillets de graphène et les premières unités de BTB sont découplées. Au niveau de *Fermi*, la densité électronique est localisée sur les feuillets de graphène et les premières unités de BTB. Ce découplage forcé permet de définir l'interface électrode/molécule. Ce modèle servira de référence pour la délimitation de l'interface électrode/molécule pour ce type de jonction.

La définition de l'interface électrode/molécule est possible en déterminant la localisation de la densité orbitalaire au niveau de *Fermi*, le long de la jonction moléculaire. Pour cela, la jonction est décomposée en sous-parties, tel que les électrodes (feuillets de graphènes) les unités de BTB.

Pour chacune des sous-parties, le pourcentage de la somme des carrés des coefficients LCAO, décrivant la localisation, noté  $P_i$ , est calculé en suivant l'équation.3.20 :

$$P_i = 100 \times \sum_{j=1}^n c_j^2 \quad (3.20)$$

La population électronique  $P_i$  est calculée pour les orbitales dégénérées au niveau de *Fermi*, noté  $OM_{F1}$  et  $OM_{F2}$  pour les jonctions Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-90, 180 et mixte. Les valeurs sont résumées dans le tableau.3.6.

jonctions	OM <sub>F1</sub>			OM <sub>F2</sub>		
	Graph 1	unit 1	unit 2	unit 3	unit 4	Graph 2
90°	99,6	0,06	0	0	0,05	99,95
180°	99,22	0,74	0,04	0,05	1,09	98,86
Mixte	99,26	0,74	0	0	1,07	98,93
Optimisé	99,39	0,56	0,02	0,05	0,99	98,94

Tableau 3.6: Valeurs  $P_i$ , sur les orbitales  $OM_{F1}$  et  $OM_{F2}$ , pour les jonctions Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-90, Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-180, Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-mixte et Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-optimisé.

Pour les jonctions Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-180 et jonctions Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-mixte, une localisation non nulle est obtenue sur les premières unités de BTB de part et d'autres de la jonction avec des valeurs comprises entre 0,74 et 1,09 %, ceci montre un débordement de la densité orbitale sur ces unités. *A contrario* de la jonction Graph-(BTB)<sub>4</sub>-Graph-90, où les valeurs de  $P_i$  sont proches de zéro. De plus, pour les deuxième et troisième unités de BTB, la localisation est égale ou proche de 0% quelque soit le système considéré. Par conséquent, l'interface électrode/molécule se trouvent pour les systèmes 180° et mixte entre la première et deuxième unité de BTB (définissant ainsi une électrode organique). Ces trois modèles ont permis de rationaliser la délimitation de la partie électrode. Prenant en compte cette délimitation, nous avons levé la contrainte d'angle et optimisé pleinement les jonctions Graph-(BTB)<sub>n</sub>-Graph-180, que nous nommons Graph-(BTB)<sub>n</sub>-Graph-optimisées

La transmittance au niveau de *Fermi* est calculée, en utilisant les méthodes OSFL et MSFL, pour les jonctions Graph-(BTB)<sub>n</sub>-Graph-optimisées et tracée en fonction de la longueur moléculaire en considérant des électrodes organiques. Les courbes obtenues sont données sur la figure.3.21. Les coefficients d'atténuation  $\beta_{tunnel}$  et  $\beta_{multistep}$  sont déterminés.

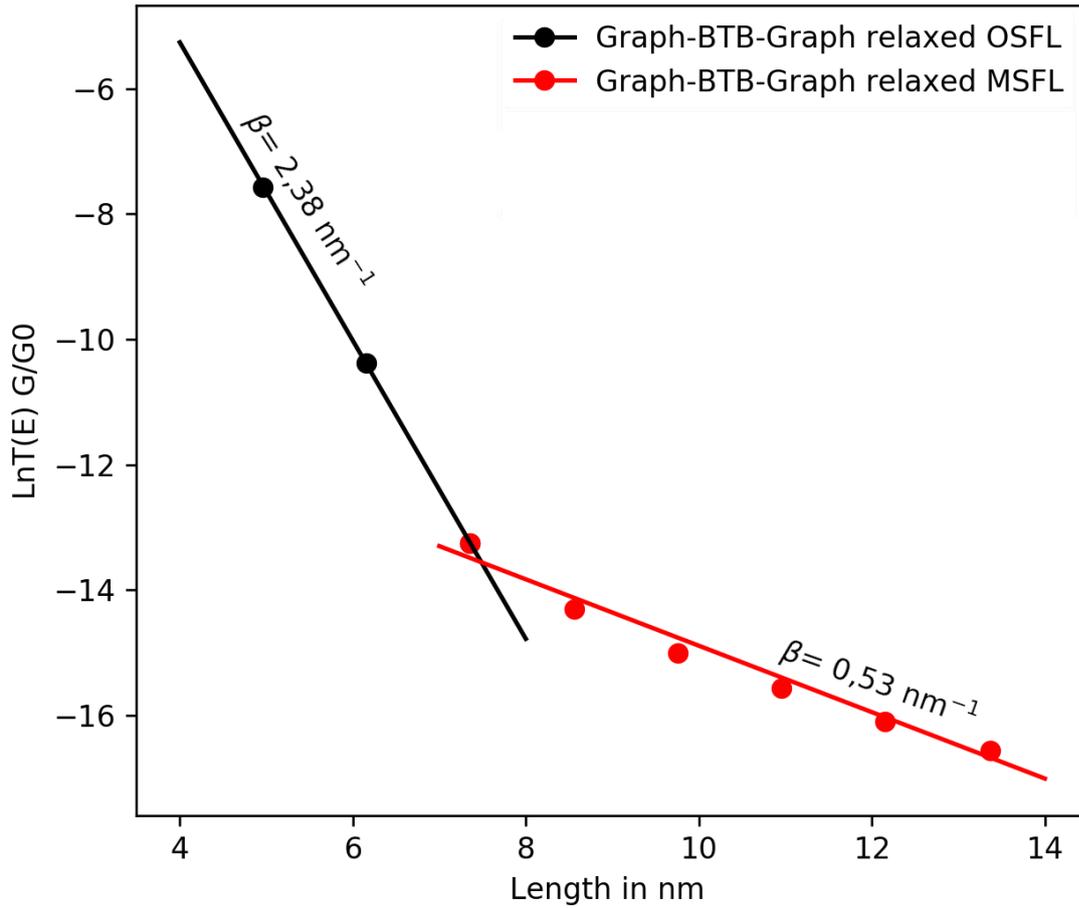


Figure 3.21: Tracé du logarithme de la transmittance  $T(E_F)$  en fonction de la longueur moléculaire  $L$  pour la jonction moléculaire Graph-(BTB) $_n$ -Graph optimisée.

Comme pour les systèmes précédents, une rupture de pente est obtenue à 7,4 nm, valeur très proche de la valeur expérimentale de 8 nm. De plus la valeur de  $\beta_{tunnel}$  ( $2,38 \text{ nm}^{-1}$ ) est en bon accord avec la valeur expérimentale ( $2,9 \text{ nm}^{-1}$ ), tout comme la valeur de  $\beta_{multistep}$  ( $0,53 \text{ nm}^{-1}$  contre  $0,8 \text{ nm}^{-1}$  pour l'expérience). Ainsi, la rupture de pente obtenue expérimentalement à 8 nm, de la jonction PFF/BTB/e-CAu, pourrait provenir d'une incorporation d'une partie de la chaîne de BTB dans la partie électrode. Pour appuyer cette hypothèse, nous avons comparé les courbes  $T(E_F)$  en fonction de  $L$  entre la jonction organique Graph-(BTB) $_n$ -Graph-optimisée et inorganiques Au-BTB-Ti précédemment étudiée.

### Comparaison des jonctions Graph-BTB-Graph et Au-BTB-Ti

Les résultats obtenus pour les jonctions Au-BTB-Ti et Graph-BTB-Graph sont tracés sur le même graphe et mis en confrontation avec les résultats expérimentaux récupérés à partir des références[26, 15] sur la figure.3.22

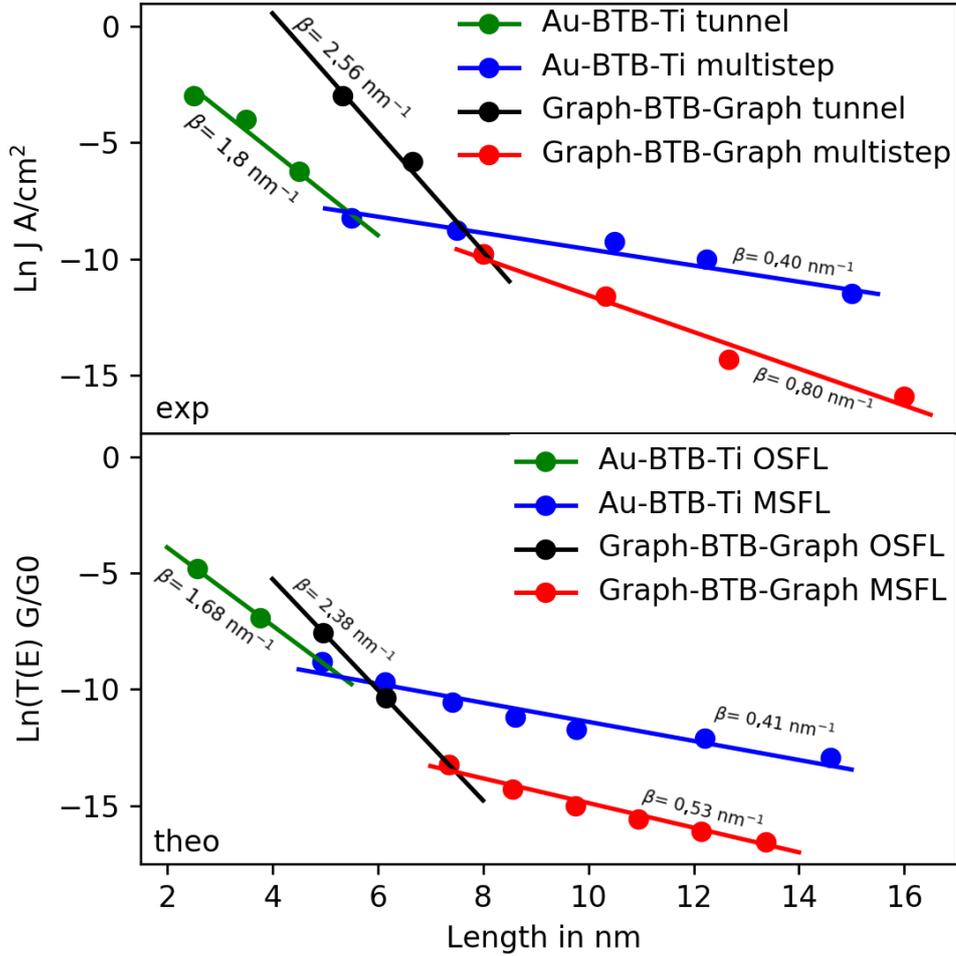


Figure 3.22: Tracé du logarithme de la densité de courant  $J$  (en  $\text{A}/\text{cm}^2$ ) en fonction de la longueur moléculaire  $L$  pour la jonction moléculaire  $\text{Au}-(\text{BTB})_n\text{-Ti}$  et  $\text{Graph}-(\text{BTB})_n\text{-Graph}$  optimisée (selon les résultats des références [26, 15]) et tracé du logarithme de la transmittance  $T(E_F)$  en fonction de la longueur moléculaire  $L$  pour la jonction moléculaire  $\text{Au}-(\text{BTB})_n\text{-Ti}$  et  $\text{Graph}-(\text{BTB})_n\text{-Graph}$  optimisée dans le cadre de cette étude.

Cette comparaison montre une très bonne tendance avec les résultats expérimentaux :

- les valeurs de  $L_{trans}$  des deux types de jonctions sont en bon accord avec l'expérience, 4,5 nm pour la jonction  $\text{Au-BTB-Ti}$  contre 5 nm pour l'expérience et 7,4 nm pour la jonction  $\text{Graph-BTB-Graph}$  contre 8 nm
- les valeurs de  $\beta_{tunnel}$  sont proches de l'expérience, avec des valeurs de  $1,68 \text{ nm}^{-1}$  pour la jonction  $\text{Au-BTB-Ti}$  contre  $1,8 \text{ nm}^{-1}$  et  $2,38 \text{ nm}^{-1}$  contre  $2,56 \text{ nm}^{-1}$  (cette valeur diffère légèrement de la valeur de la référence [26] mais correspond au coefficient d'atténuation des points expérimentaux considérés pour faire la figure.3.22)
- les valeurs de  $\beta_{multistep}$  sont en bon accord avec l'expérience, avec  $0,41 \text{ nm}^{-1}$  pour la jonction  $\text{Au-BTB-Ti}$  contre  $0,4 \text{ nm}^{-1}$  pour l'expérience et  $0,53 \text{ nm}^{-1}$  pour la jonction

Graph-BTB-Graph contre  $0,8 \text{ nm}^{-1}$

- La jonction Au-BTB-Ti conduit moins bien dans le régime tunnel que la jonction Graph-BTB-Graph
- La jonction Au-BTB-Ti conduit mieux que la jonction Graph-BTB-Graph dans le régime multi-étape sans activation d'énergie

Toutes ces observations confortent l'idée de l'extension de l'électrode organique à une unité de BTB + électrode dans le cas des jonctions Graph-BTB-Graph. Ces résultats permettent de rationaliser la différence de longueur de transition observée entre les électrodes inorganiques (Au-BTB-Ti) et organique (Graph-BTB-Graph).

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, une nouvelle méthodologie, nommé LCTM, basée sur la méthode NEGF+DFT dans le formalisme de FISHER-LEE dans une approche semi-classique est présentée. Cette méthodologie est développée pour prédire la longueur de transition à laquelle le régime de transport change entre tunnel non-résonnant et un régime de transport multi-étapes. Cette méthodologie a été appliquée aux jonctions moléculaires de BTB, et les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales. Au-delà du transport tunnel non-résonnant, les simulations permettent de rationaliser que le transport de charges à travers les polarons, identifiés comme étant localisés sur trois unités de BTB, se déplacent librement à température ambiante, avec une barrière d'énergie inférieure à  $3,5 \text{ kJ/mol}$ , soit environ  $35 \text{ meV}$ . La valeur de la longueur de transition  $L_{trans}$  entre les régimes de transport dominant et les facteurs d'atténuations  $\beta_{tunnel}$  et  $\beta_{multistep}$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. De plus, le transport sans activation est ici démontré comme spécifique aux situations prédites par la théorie de Marcus-Hush où  $2H_{ab}$  est proche de  $\lambda$ , et  $\Delta G^*$  est donnée par l'équation.3.12. Ce travail fournit de nouvelles informations sur la caractérisation du transport des jonctions moléculaires et ouvre la perspective d'une meilleure compréhension des mécanismes de transports. Aussi, la méthodologie a été utilisée pour déterminer les longueurs de transition de quatre autres systèmes. Les résultats obtenus reproduisent parfaitement les mesures expérimentales. Enfin l'étude de cas de la jonction Graph-BTB-Graph a permis la mise en avant de l'existence d'électrodes organiques changeant la délimitation de l'interface électrode/molécule dans ces types de jonctions moléculaires.

## Références bibliographiques

- [1] Vincent B Engelkes, Jeremy M Beebe, and C Daniel Frisbie. Length-dependent transport in molecular junctions based on sams of alkanethiols and alkanedithiols: effect of metal work function and applied bias on tunneling efficiency and contact resistance. *Journal of the American Chemical Society*, 126(43):14287–14296, 2004.
- [2] Jin He, Fan Chen, Jun Li, Otto F Sankey, Yuichi Terazono, Christian Herrero, Devens Gust, Thomas A Moore, Ana L Moore, and Stuart M Lindsay. Electronic decay constant of carotenoid polyenes from single-molecule measurements. *Journal of the American Chemical Society*, 127(5):1384–1385, 2005.
- [3] Brian Capozzi, Emma J Dell, Timothy C Berkelbach, David R Reichman, Latha Venkataraman, and Luis M Campos. Length-dependent conductance of oligothiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 136(29):10486–10492, 2014.
- [4] Ayelet Vilan, Dinesh Aswal, and David Cahen. Large-area, ensemble molecular electronics: motivation and challenges. *Chemical Reviews*, 117(5):4248–4286, 2017.
- [5] Hyunhak Jeong, Dongku Kim, Dong Xiang, and Takhee Lee. High-yield functional molecular electronic devices. *ACS nano*, 11(7):6511–6548, 2017.
- [6] Sylvain Pitié, Mahamadou Seydou, Yannick J Dappe, Pascal Martin, François Maurel, and Jean Christophe Lacroix. Insights on asymmetric btb-based molecular junctions: Effect of electrode coupling. *Chemical Physics Letters*, 787:139273, 2022.
- [7] Yinqi Fan, Sylvain Pitie, Chenguang Liu, Cezhou Zhao, Chun Zhao, Mahamadou Seydou, Yannick J Dappe, Richard J Nichols, and Li Yang. Asymmetric effect on the length dependence of oligo (phenylene ethynylene)-based molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(7):3635–3645, 2022.
- [8] Yaping Zang, Suman Ray, E-Dean Fung, Anders Borges, Marc H Garner, Michael L Steigerwald, Gemma C Solomon, Satish Patil, and Latha Venkataraman. Resonant transport in single diketopyrrolopyrrole junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 140(41):13167–13170, 2018.
- [9] Sergey Kubatkin, Andrey Danilov, Mattias Hjort, Jerome Cornil, Jean-Luc Bredas, Nicolai Stuhr-Hansen, Per Hedegård, and Thomas Bjørnholm. Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states. *Nature*, 425(6959):698–701, 2003.

- [10] Gita Sedghi, Katsutoshi Sawada, Louisa J Esdaile, Markus Hoffmann, Harry L Anderson, Donald Bethell, Wolfgang Haiss, Simon J Higgins, and Richard J Nichols. Single molecule conductance of porphyrin wires with ultralow attenuation. *Journal of the American Chemical Society*, 130(27):8582–8583, 2008.
- [11] Edmund Leary, Bart Limburg, Asma Alanazy, Sara Sangtarash, Iain Grace, Katsutoshi Swada, Louisa J Esdaile, Mohammed Noori, M Teresa González, Gabino Rubio-Bollinger, et al. Bias-driven conductance increase with length in porphyrin tapes. *Journal of the American Chemical Society*, 140(40):12877–12883, 2018.
- [12] Quyen Van Nguyen, Pascal Martin, Denis Frath, Maria Luisa Della Rocca, Frederic Lafolet, Sebastien Bellinck, Philippe Lafarge, and Jean-Christophe Lacroix. Highly efficient long-range electron transport in a viologen-based molecular junction. *Journal of the American Chemical Society*, 140(32):10131–10134, 2018.
- [13] Roméo Bonnet, Stéphane Lenfant, Sandra Mazérat, Talal Mallah, and Dominique Vuillaume. Long-range electron transport in prussian blue analog nanocrystals. *Nanoscale*, 12(39):20374–20385, 2020.
- [14] Md Golam Rosul, Doeon Lee, David H Olson, Naiming Liu, Xiaoming Wang, Patrick E Hopkins, Kyusang Lee, and Mona Zebarjadi. Thermionic transport across gold-graphene-wse<sub>2</sub> van der waals heterostructures. *Science advances*, 5(11):eaax7827, 2019.
- [15] Quyen Van Nguyen, Ushula Tefashe, Pascal Martin, Maria Luisa Della Rocca, Frederic Lafolet, Philippe Lafarge, Richard L McCreery, and Jean-Christophe Lacroix. Molecular signature and activationless transport in cobalt-terpyridine-based molecular junctions. *Advanced Electronic Materials*, 6(7):1901416, 2020.
- [16] Richard L McCreery, Haijun Yan, and Adam Johan Bergren. A critical perspective on molecular electronic junctions: there is plenty of room in the middle. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(4):1065–1081, 2013.
- [17] Liang Luo, Seong Ho Choi, and C Daniel Frisbie. Probing hopping conduction in conjugated molecular wires connected to metal electrodes. *Chemistry of Materials*, 23(3):631–645, 2011.
- [18] Xiaotao Zhao, Cancan Huang, Murat Gulcur, Andrei S Batsanov, Masoud Baghernejad, Wenjing Hong, Martin R Bryce, and Thomas Wandlowski. Oligo (aryleneethynylene)

- s with terminal pyridyl groups: synthesis and length dependence of the tunneling-to-hopping transition of single-molecule conductances. *Chemistry of materials*, 25(21):4340–4347, 2013.
- [19] Thomas Hines, Ismael Diez-Perez, Joshua Hihath, Hongmei Liu, Zhong-Sheng Wang, Jianwei Zhao, Gang Zhou, Klaus Müllen, and Nongjian Tao. Transition from tunneling to hopping in single molecular junctions by measuring length and temperature dependence. *Journal of the American Chemical Society*, 132(33):11658–11664, 2010.
- [20] Rudolph A Marcus. Chemical and electrochemical electron-transfer theory. *Annual review of physical chemistry*, 15(1):155–196, 1964.
- [21] Rudolph A Marcus and Norman Sutin. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics*, 811(3):265–322, 1985.
- [22] Jakub K Sowa, Jan A Mol, and Erik M Gauger. Marcus theory of thermoelectricity in molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(7):4103–4108, 2019.
- [23] Jakub K Sowa, Neill Lambert, Tamar Seideman, and Erik M Gauger. Beyond marcus theory and the landauer–büttiker approach in molecular junctions. ii. a self-consistent born approach. *The Journal of Chemical Physics*, 152(6):064103, 2020.
- [24] Seong Ho Choi, BongSoo Kim, and C Daniel Frisbie. Electrical resistance of long conjugated molecular wires. *Science*, 320(5882):1482–1486, 2008.
- [25] Christopher E Smith, Samuel O Odoh, Soumen Ghosh, Laura Gagliardi, Christopher J Cramer, and C Daniel Frisbie. Length-dependent nanotransport and charge hopping bottlenecks in long thiophene-containing  $\pi$ -conjugated molecular wires. *Journal of the American Chemical Society*, 137(50):15732–15741, 2015.
- [26] Haijun Yan, Adam Johan Bergren, Richard McCreery, Maria Luisa Della Rocca, Pascal Martin, Philippe Lafarge, and Jean Christophe Lacroix. Activationless charge transport across 4.5 to 22 nm in molecular electronic junctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(14):5326–5330, 2013.
- [27] Li Yuan, Lejia Wang, Alvar R Garrigues, Li Jiang, Harshini Venkata Annadata, Marta Anguera Antonana, Enrique Barco, and Christian A Nijhuis. Transition from direct to inverted charge transport marcus regions in molecular junctions via molecular orbital gating. *Nature nanotechnology*, 13(4):322–329, 2018.

- [28] Mustafa Supur and Richard L McCreery. A simple, semiclassical mechanism for activationless, long rangecharge transport in molecular junctions. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 11(4):045009, 2022.
- [29] Davood Taherinia, Christopher E Smith, Soumen Ghosh, Samuel O Odoh, Luke Balhorn, Laura Gagliardi, Christopher J Cramer, and C Daniel Frisbie. Charge transport in 4 nm molecular wires with interrupted conjugation: combined experimental and computational evidence for thermally assisted polaron tunneling. *ACS nano*, 10(4):4372–4383, 2016.
- [30] Nunzio Tuccitto, Violetta Ferri, Marco Cavazzini, Silvio Quici, Genady Zhavnerko, Antonino Licciardello, and Maria Anita Rampi. Highly conductive 40-nm-long molecular wires assembled by stepwise incorporation of metal centres. *Nature materials*, 8(1):41–46, 2009.
- [31] Hungu Kang, Gyu Don Kong, Seo Eun Byeon, Sena Yang, Jeong Won Kim, and Hyo Jae Yoon. Interplay of fermi level pinning, marcus inverted transport, and orbital gating in molecular tunneling junctions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(20):8597–8603, 2020.
- [32] Fuad A Alami, Saurabh Soni, Alessandro Borrini, and Christian A Nijhuis. Perspective—temperature dependencies and charge transport mechanisms in molecular tunneling junctions induced by redox-reactions. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 11(5):055005, 2022.
- [33] Yingmei Han, Cameron Nickle, Maria Serena Maglione, Senthil Kumar Karuppanan, Javier Casado-Montenegro, Dong-Chen Qi, Xiaoping Chen, Anton Tadich, Bruce Cowie, Marta Mas-Torrent, et al. Bias-polarity-dependent direct and inverted marcus charge transport affecting rectification in a redox-active molecular junction. *Advanced science*, 8(14):2100055, 2021.
- [34] A Atxabal, T Arnold, S Parui, S Hutsch, E Zuccatti, R Llopis, M Cinchetti, F Casanova, F Ortmann, and LE Hueso. Tuning the charge flow between marcus regimes in an organic thin-film device. *Nature communications*, 10(1):1–7, 2019.
- [35] Gita Sedghi, Víctor M García-Suárez, Louisa J Esdaile, Harry L Anderson, Colin J Lambert, Santiago Martín, Donald Bethell, Simon J Higgins, Martin Elliott, Neil Bennett, et al. Long-range electron tunnelling in oligo-porphyrin molecular wires. *Nature nanotechnology*, 6(8):517–523, 2011.

- [36] Gita Sedghi, Louisa J Esdaile, Harry L Anderson, Santiago Martin, Donald Bethell, Simon J Higgins, and Richard J Nichols. Comparison of the conductance of three types of porphyrin-based molecular wires:  $\beta$ , meso,  $\beta$ -fused tapes, meso-butadiyne-linked and twisted meso-meso linked oligomers. *Advanced Materials*, 24(5):653–657, 2012.
- [37] Hongmei Liu, Zhenzhen Zhao, Nan Wang, Cui Yu, and Jianwei Zhao. Can the transition from tunneling to hopping in molecular junctions be predicted by theoretical calculation? *Journal of computational chemistry*, 32(8):1687–1693, 2011.
- [38] Michael Kilgour and Dvira Segal. Charge transport in molecular junctions: From tunneling to hopping with the probe technique. *The Journal of Chemical Physics*, 143(2):024111, 2015.
- [39] Hyehwang Kim and Dvira Segal. Controlling charge transport mechanisms in molecular junctions: Distilling thermally induced hopping from coherent-resonant conduction. *The Journal of chemical physics*, 146(16):164702, 2017.
- [40] Junjie Liu and Dvira Segal. Generalized input-output method to quantum transport junctions. ii. applications. *Physical Review B*, 101(15):155407, 2020.
- [41] Daniel S Fisher and Patrick A Lee. Relation between conductivity and transmission matrix. *Physical Review B*, 23(12):6851, 1981.
- [42] James P Lewis, Pavel Jelinek, Jose Ortega, Alexander A Demkov, Daniel G Trabada, Barry Haycock, Hao Wang, Gary Adams, John K Tomfohr, Enrique Abad, et al. Advances and applications in the fireball ab initio tight-binding molecular-dynamics formalism. *physica status solidi (b)*, 248(9):1989–2007, 2011.
- [43] Pascal Martin, Maria Luisa Della Rocca, Anne Anthore, Philippe Lafarge, and Jean-Christophe Lacroix. Organic electrodes based on grafted oligothiophene units in ultrathin, large-area molecular junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 134(1):154–157, 2012.
- [44] John AEH Van Haare, Edsko E Havinga, Joost LJ Van Dongen, René AJ Janssen, Jérôme Cornil, and Jean-Luc Brédas. Redox states of long oligothiophenes: two polarons on a single chain. *Chemistry–A European Journal*, 4(8):1509–1522, 1998.
- [45] Jean Christophe Lacroix, Kathleen Isabelle Chane-Ching, Fabrice Maquère, and François

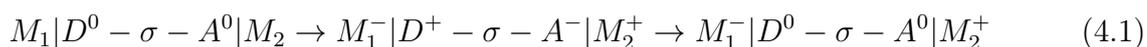
- Maurel. Intrachain electron transfer in conducting oligomers and polymers: The mixed valence approach. *Journal of the American Chemical Society*, 128(22):7264–7276, 2006.
- [46] MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G Scalmani, V Barone, GA Petersson, H Nakatsuji, et al. Gaussian 16, revision b. 01; wallingford, ct, 2016. *Google Scholar* *There is no corresponding record for this reference.*
- [47] Veaceslav Coropceanu, Jérôme Cornil, Demetrio A da Silva Filho, Yoann Olivier, Robert Silbey, and Jean-Luc Brédas. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical reviews*, 107(4):926–952, 2007.
- [48] Yoann Olivier, Vincent Lemaure, Jean-Luc Brédas, and Jérôme Cornil. Charge hopping in organic semiconductors: Influence of molecular parameters on macroscopic mobilities in model one-dimensional stacks. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(19):6356–6364, 2006.
- [49] Alexander Heckmann and Christoph Lambert. Organic mixed-valence compounds: a playground for electrons and holes. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(2):326–392, 2012.
- [50] Bruce S Brunshwig, Carol Creutz, and Norman Sutin. Optical transitions of symmetrical mixed-valence systems in the class ii–iii transition regime. *Chemical Society Reviews*, 31(3):168–184, 2002.
- [51] Christoph Lambert and Gilbert Nöll. The class ii/iii transition in triarylamine redox systems. *Journal of the American Chemical Society*, 121(37):8434–8442, 1999.
- [52] Seong Ho Choi, Chad Risko, M Carmen Ruiz Delgado, BongSoo Kim, Jean-Luc Brédas, and C Daniel Frisbie. Transition from tunneling to hopping transport in long, conjugated oligo-imine wires connected to metals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(12):4358–4368, 2010.
- [53] Liang Luo and C Daniel Frisbie. Length-dependent conductance of conjugated molecular wires synthesized by stepwise “click” chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 132(26):8854–8855, 2010.
- [54] Cai-Juan Xia, Chang-Feng Fang, Peng Zhao, Shi-Jie Xie, and De-Sheng Liu. Effect of torsion angle on electronic transport through different anchoring groups in molecular junction. *Physics Letters A*, 373(41):3787–3794, 2009.



## Introduction

Ces dernières années, les physico-chimistes ont mis au point des méthodes rigoureuses pour le développement de dispositifs électroniques, en utilisant les jonctions moléculaires, telles que des interrupteurs moléculaires[1, 2], des fils moléculaires[3], des transistors[4] et notamment des rectifieurs[5]. La reproductibilité et l'efficacité de ces méthodes permettent d'envisager la création de circuit électronique moléculaire en concurrence avec la technologie du silicium.

Parmi les composants, les rectifieurs (diodes moléculaires) présentent un grand intérêt du fait de leur utilisation massive dans les dispositifs électroniques. La rectification est caractérisée par la propriété d'avoir une intensité de courant différente en fonction du signe du voltage appliqué. C'est en 1974, que Rattner et Aviran[6] propose de construire un rectificateur constitué de molécule avec deux parties conjuguées une Donneuse et une Acceptrice séparées par un système  $\sigma$ , le tout, pris en sandwich entre deux électrodes E-(D- $\sigma$ -A)-E. Ainsi, d'après cette formulation le transfert d'électrons entre les électrodes s'effectue de la manière suivante (eq.4.1 :



Dans ce cas l'électron se déplace de l'électrode  $M_2$  vers l'électrode  $M_1$ .

Cette proposition a suscité un engouement important et de nombreuses idées ont émergées depuis. Le point commun de toutes ces idées repose sur la présence d'une asymétrie le long de la direction de transport, comme expliqué par Mujica *et al*[7]. C'est ainsi que Metzger, rangea les

rectifieurs en quatre catégories[8, 9]. La première est appelée S, pour Schottky, la rectification est induite par la création de dipôles de surfaces différents aux interfaces électrode/molécule, soit à des barrières de Schottky différentes. Un effet similaire peut être considéré si les électrodes ont des travaux de sorties différents, comme schématisé sur la figure.4.1. La propriété de rectification peut être caractérisée par le ratio de rectification, dénoté  $RR^+$  ou  $RR^-$  calculé par le rapport d'intensité de courant à même valeur absolue des tensions positives et négatives.

$$RR^+(V) = \frac{I(V)}{I(-V)} \quad \text{et} \quad RR^-(V) = \frac{I(-V)}{I(V)} \quad (4.2)$$

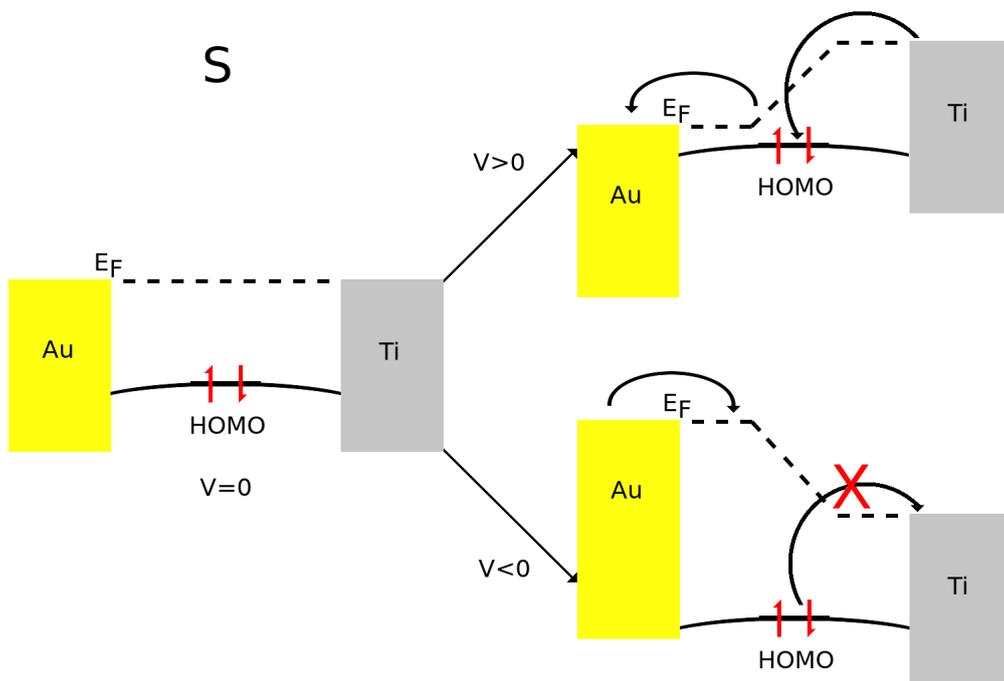


Figure 4.1: Schéma du mécanisme de rectification dit de Schottky, illustré dans le cas de deux électrodes différentes, pour un mécanisme de porteur de charges de types trous

Dans ce cas, la différence d'énergie entre la HOMO et le niveau de *Fermi* du titane reste fixe en fonction du voltage, du fait d'un couplage fort entre l'électrode et le BTB, comme montré au chapitre.2. De ce fait le flux de porteurs de charges est bloqué lorsque la tension appliquée est négative (dans le sens  $Au \rightarrow Ti$ ) car la barrière énergétique (dans ce cas  $HOMO - E_{F(Ti)}$ ) du titane) est trop importante. Contrairement à une tension positive (dans le sens  $Ti \rightarrow Au$ ) où la barrière d'énergie ( $HOMO - E_{F(Au)}$ ) est plus faible, favorisant l'injection de porteurs de charges. Ainsi, ce type de rectifieurs a été de nombreuses fois étudié[10, 11] et présente d'importants ratios de rectifications comme dans le cas des jonctions Au-BTB-Ti avec un  $RR$  supérieur à 1000 lorsqu'on applique un potentiel de 2,7 V[10].

La deuxième catégorie est nommée A, pour asymétrique, la rectification est générée par le découplage d'une des deux électrodes au reste de la jonction par une chaîne d'alcane agissant comme un isolant. Ainsi, comme présenté sur la figure.4.2, où l'orbitale HOMO est localisée sur une seule électrode, le flux de porteurs de charges est réduit lorsque celui-ci arrive du côté de l'électrode découplé.

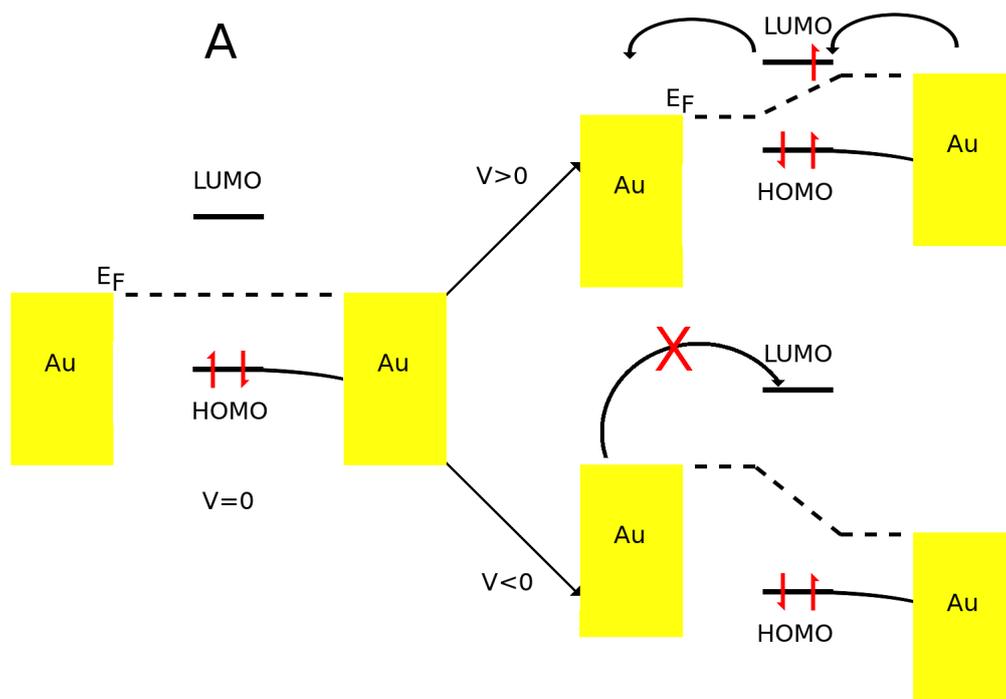


Figure 4.2: Schéma du mécanisme de rectification dit Asymétrique, avec la HOMO couplée avec l'électrode de droite.

Pour cette famille de rectifieur, lorsqu'une tension positive est appliquée, la LUMO résonne avec le niveau de *Fermi* de l'électrode couplée favorisant ainsi le passage des électrons de la droite vers la gauche. En revanche, pour les tensions négatives, ni la LUMO, ni la HOMO ne résonnent avec le niveau de *Fermi*, ce qui défavorise le passage des porteurs de charges. Cette catégorie de rectifiant est plutôt facile à fabriquer expérimentalement et présente d'important RR, atteignant 300 pour un potentiel appliqué de 2,5 V pour la jonction Au-NDI-Ru-Ti[12] ou jusqu'à 940 pour un potentiel de 1 V pour la jonction Ag-Fullerène-EGaIn[13].

La troisième est appelée U, pour unimoléculaire, dans ce cas un transfert d'électron entre les orbitales moléculaires induit la rectification, avec la création d'un exciton dans un sens, augmentant ainsi le flux électronique comme représenté sur la figure.4.3.

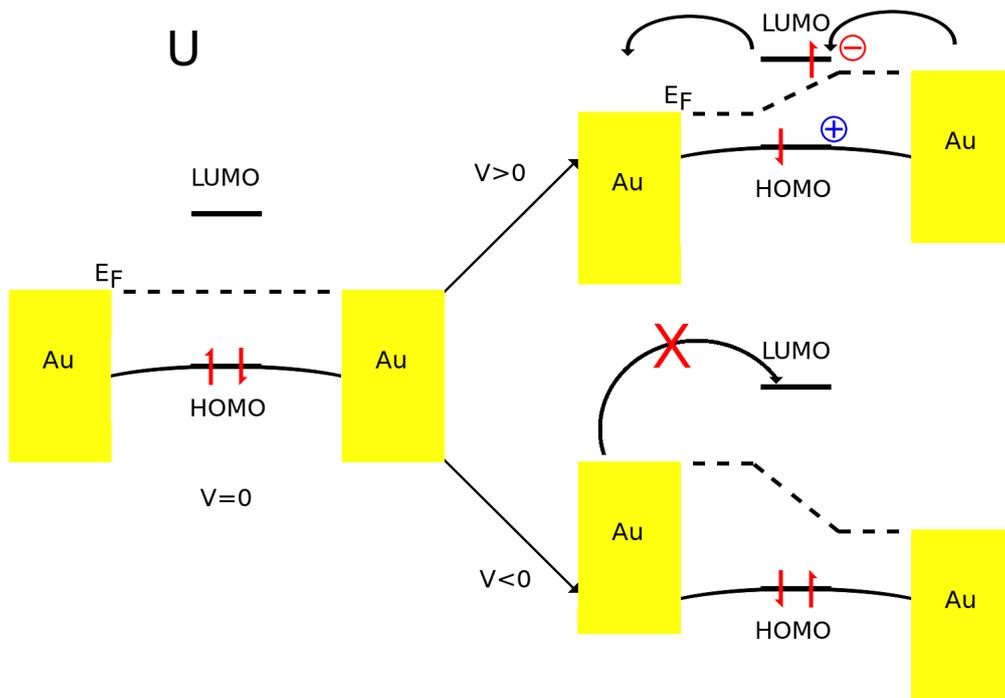


Figure 4.3: Schéma du mécanisme de rectification dit de Unimoléculaire.

Comme pour la famille A, lorsqu'un potentiel positif est appliqué la LUMO se stabilise et la HOMO se déstabilise permettant la création d'un exciton (ou un bipolaron de charges opposés), favorisant le flux des électrons dans ce sens. Contrairement à l'application d'un potentiel négatif qui déstabilise la LUMO et stabilise la HOMO, empêchant la création de l'exciton et donc défavorisant le flux de porteurs de charges. Cependant, ce genre de rectification est plutôt rare, et reste souvent théorique[14]. Ce type de rectification est souvent associé au type A comme décrit dans la référence [7].

Enfin, la dernière famille de rectifieurs nommée AP pour "*Asymmetric polarization*". Dans ce cas une rectification est obtenue pour des molécules symétriques entre deux électrodes de forme asymétrique de même type de métal (une pointe et une surface plane par exemple), baignant dans un solvant très polaire, polarisant ainsi différemment les deux électrodes. Cette polarisation modifie le travail de sortie de chaque électrode, changeant de ce fait la fenêtre d'intégration du potentiel, amenant la propriété de rectification. Ainsi, un RR important de 200 est obtenu pour une tension faible de 0,37 V[15].

Reprenant son idée originale Rattner et Van Dyck[16] ont introduit une méthodologie théorique pour créer des rectifieurs plus performants, à la frontière des types U et S, nommés US. Le mécanisme proposé est décrit sur la figure.4.4. Ils proposent un contrôle des propriétés de rectifications grâce à trois points. Le premier étant, d'avoir des groupes d'ancrages différents, un

donneur et un autre accepteur. Le deuxième est que la LUMO du groupe donneur et la HOMO du groupe accepteur doivent être proche des niveaux de *Fermi* des électrodes. Le dernier point est de découpler la partie acceptrice de la partie donneuse, en brisant la conjugaison  $\pi$  de la chaîne moléculaire.

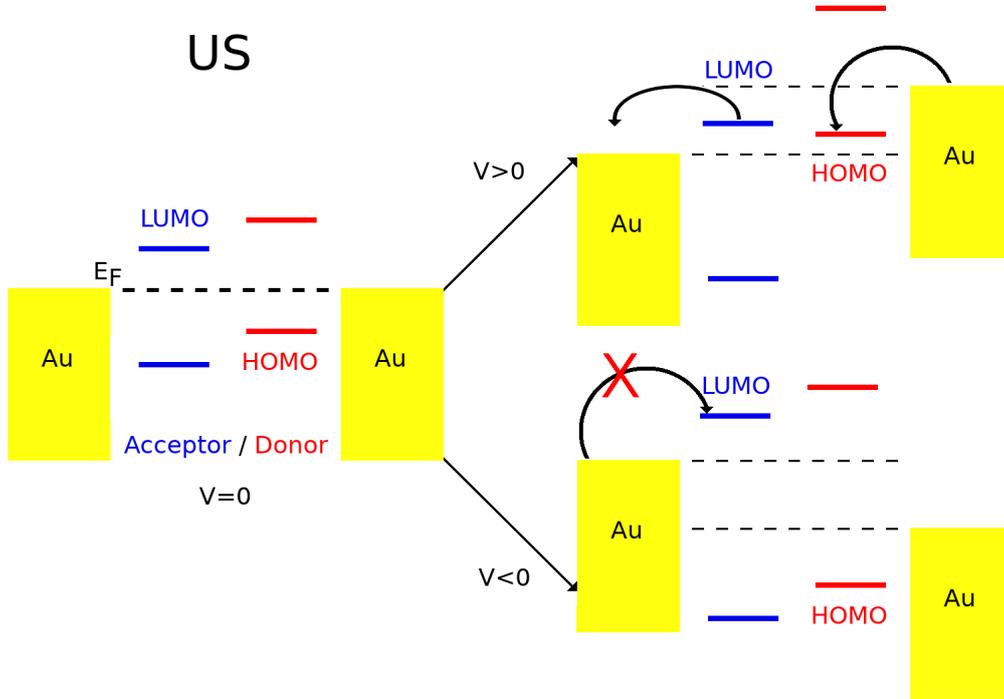
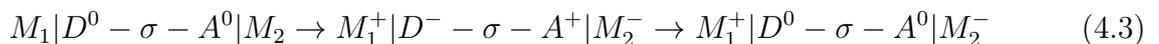


Figure 4.4: Schéma du mécanisme de rectification proposé par Van Dyck et Rattner.

En suivant cette méthode, ils prédisent un RR d'environ 200 à 1,2 V pour une jonction avec des groupes d'ancrages SH et CN sur des électrodes d'or.

D'un point de vue expérimental, pendant longtemps et ce jusqu'à la dernière décennie, les ratios de rectifications étaient plutôt faibles (inférieurs à 50)[17, 18]. Cependant, ces dernières années, avec la meilleure maîtrise de la croissance de la longueur des chaînes de jonctions moléculaires[19, 20, 21], et l'utilisation de complexes métalliques ont permis l'augmentation de ce RR à plus de 100[13, 22]. Certains rectifieurs sont caractérisés par une rectification de type Anti-Aviram[13, 23], c'est-à-dire, que le flux d'électrons est opposé à celui attendu à l'équation.4.1. Dans ce cas le flux d'électron va de l'électrode  $M_1$  à  $M_2$ , comme d'écrit par l'équation.4.3 pour une jonction de type D- $\sigma$ -A :



Ce type de rectification Anti-Aviram, est caractérisé par un ratio de rectification  $RR^-$  c'est-à-dire que le courant obtenu avec application d'un potentiel négatif est supérieur à celui d'un

potentiel positif.

Dans ce chapitre, ce type de rectification sera étudiée. En effet, la molécule de NDI (NaphthaleneDiImide) sera couplée à une chaîne d'alcane, pour former un rectifieur de type anti-Aviram. Cette jonction a été étudiée expérimentalement[10, 12] dans l'équipe nano2D de notre unité de recherche.

L'étude théorique menée ici a pour objectif de rechercher les mécanismes fondamentaux responsables de la forte rectification de ce système. À cet effet, les propriétés électroniques et de transport de systèmes modèles  $\pi$ -conjugués Au-BTB-Au et Au-NDI-Au ont été simulées, afin de comparer ces systèmes symétriques aux systèmes asymétriques (couplage NDI- $C_nH_{n+2}$ ) et NDI-BTB). Les rectifieurs sont construits avec les jonctions moléculaires de NDI couplées à une chaîne d'alcane ( $C_nH_{n+2}$ ,  $n=2-8$ ). L'intérêt d'ajouter une chaîne d'alcane est de découpler le système  $\pi$  de la seconde électrode et de créer ainsi une asymétrie capable d'induire une rectification de type A. Par la suite un monomère de BTB est ajouté à celui de NDI, afin de vérifier que le couplage de deux molécules conjuguées, peut induire une rectification, en changeant l'angle dièdre entre les deux molécules pour découpler la conjugaison  $\pi$ . La simulation des propriétés électroniques et de transport est réalisée au moyen de la NEGF couplée à la DFT en utilisant l'approche FISHER-LEE décrite dans le chapitre.2. Une étude exhaustive des orbitales frontières et de leurs positions par rapport au niveau de *Fermi* des électrodes est menée en fonction de la tension appliquée. Cela permet d'analyser les mécanismes à l'origine de cette rectification.

## 4.1 Outils théoriques

Les calculs sont réalisés avec le code **FIREBALL**[24], un code de DFT "tight binding". Les propriétés structurales et électroniques sont obtenues en utilisant une base d'orbitales numériques  $sp^3d^5$ . Cette base a déjà fait ces preuves et présente de bons résultats sur des simulations de jonctions moléculaires[3, 25]. Les structures des systèmes utilisées sont présentées sur la figure.4.5.

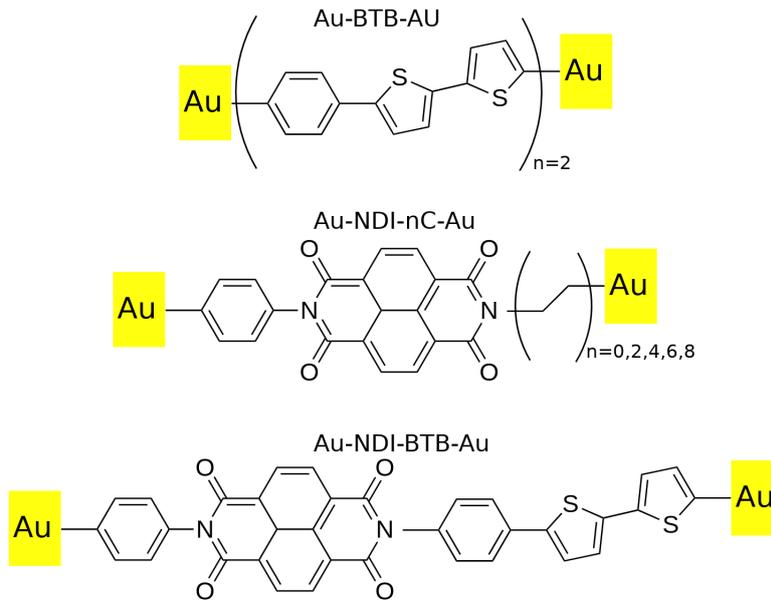


Figure 4.5: Structures 2D des jonctions moléculaires considérées dans cette étude : Au-BTB-Au = Au-bithienylbenzene-Au, Au-NDI-nC : Au-naphtalenediimide-Au avec n le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne d'alcane et Au-NDI-BTB-Au.

Les électrodes d'or sont constituées de 35 atomes par électrodes construites suivant le plan (111) d'or. Les parties moléculaires sont reliées à l'électrode inférieure par le groupement phényle en position *para*. Pour les jonctions terminées par un monomère de BTB, la connexion avec l'électrode supérieure se fait en position  $\alpha$  du cycle thiophène et pour les jonctions terminées par une chaîne d'alcane la connexion se fait avec le dernier carbone de la chaîne. Tous ces systèmes sont optimisés au niveau DFT. Les calculs de transports sont réalisés sur les géométries optimisées, pour cela la NEGF est utilisée en utilisant le formalisme de FISHER-LEE tel que décrit dans le chapitre.2[26]. Afin, de déterminer les RR les courbes de variation de l'intensité du courant  $I$  en fonction de la tension électrique ( $I - V$ ) appliquée sont tracées et analysées.

#### 4.1.1 Calcul des courbes $I-V$

Les valeurs de  $I-V$  sont données par la formule de Landauer[27] décrite par l'équation.4.4 :

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-V/2}^{V/2} T(E, V)(f_l(E, V) - f_r(E, V))dE \quad (4.4)$$

Où,  $\frac{2e}{h}$  est le quantum de conductance,  $f_l$  et  $f_r$  les distributions de *Fermi-Dirac* des électrodes, respectivement de gauche et droite. Dans le cas de cette étude, les électrodes étant identiques et les calculs étant effectués à 0 K, l'équation.4.4 devient :

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-V/2}^{V/2} T(E, V)dE \quad (4.5)$$

Afin, de calculer les transmittances en fonction du potentiel, il est nécessaire d'appliquer un potentiel  $V$  le long de la jonction moléculaire.

### 4.1.2 Application du potentiel $V$

Dans ce cas, une tension  $V$  ( $V = V_R - V_L$ ) (différence de potentiel) est appliquée le long de la jonction moléculaire avec un potentiel  $-V/2$  sur l'électrode de gauche et  $V/2$  sur l'électrode de droite. La décroissance du potentiel sur la partie moléculaire suit une loi linéaire comme schématisée sur la figure.4.6

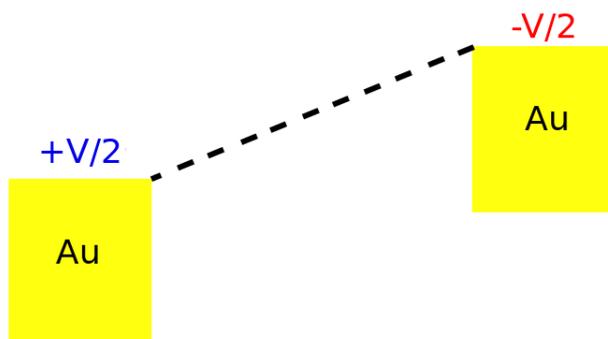


Figure 4.6: Schéma de l'application de la tension le long de la jonction moléculaire.

D'un point de vue computationnel, cette différence de potentiel est ajoutée comme une perturbation à l'Hamiltonien du système avant le calcul SCF de l'énergie. L'énergie et la fonction d'onde sont données par l'équation.4.6 :

$$(H + V)\Psi = E\Psi \quad (4.6)$$

L'avantage d'appliquer le potentiel à ce niveau-là, permet de tenir compte de la perturbation qu'il engendre sur les niveaux d'énergies des orbitales avant calcul NEGF.

## 4.2 Propriétés de rectification des jonctions Au-BTB-Au et Au-NDI-Au

Les propriétés de rectifications des jonctions symétriques Au-BTB-Au et Au-NDI-Au ont été déterminées pour servir de références. Ces deux monomères sont  $\pi$  conjugués et ne devraient donc présenter qu'une faible rectification due à l'asymétrie des contacts des systèmes moléculaires avec les électrodes. En effet, l'électrode de gauche est reliée à la molécule par le phényle en position *para*, alors que celle de droite est reliée par le thiophène en position  $\alpha$ .

### 4.2.1 La jonction Au-BTB-Au

Les spectres de transmittance, de la jonction Au-BTB-Au, en fonction du potentiel, allant de -3V à 3V, sont calculés et présentés sur la figure.4.7.a, les variations des positions des orbitales frontières HOMO et LUMO en fonction du potentiel sont présentées sur la figure.4.7.b.

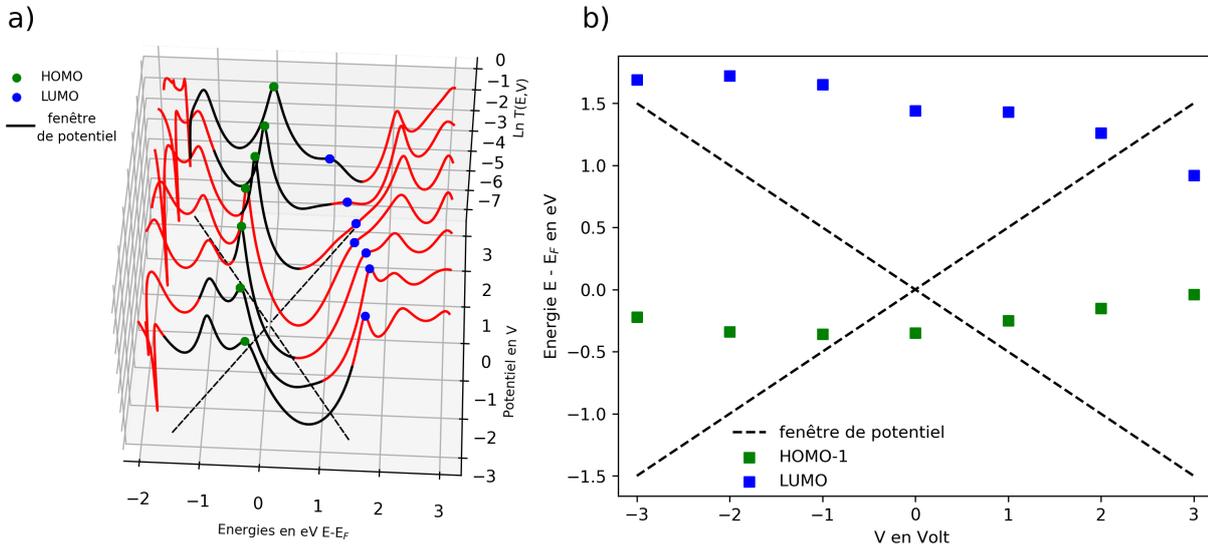


Figure 4.7: a) Spectres de transmittance en fonction de l'énergie et de la tension appliquée (entre -3V et 3V) et b) position relative par rapport au niveau de *Fermi* des orbitales HOMO et LUMO en fonction de la tension appliquée, pour la jonction Au-BTB-Au.

À l'analyse de ces résultats, on peut remarquer qu'à 0 V, la position de l'orbitale HOMO est -0,3 eV en dessous du niveau de *Fermi*, tandis que la LUMO est 1,4 eV au-dessus. La HOMO étant plus en résonance avec le niveau de *Fermi*, c'est donc elle qui détermine l'injection des porteurs de charges (les trous).

Lorsqu'une tension est appliquée, la position de l'orbitale HOMO reste dans la fenêtre d'intégration du potentiel  $[-V/2; V/2]$  (fig.4.7), et contribue fortement, comme attendu, au transport. Ce qui n'est pas le cas de l'orbitale LUMO, qui s'éloigne de cette fenêtre d'intégration pour les valeurs de potentiels négatifs et s'approche pour les valeurs positives. Cependant, pour ces dernières, la valeur de la transmittance chute à la valeur d'énergie de la LUMO. Ainsi, la courbe de  $I-V$  obtenue et présentée sur la figure.4.8, ne présente qu'un faible ratio de rectification  $RR^+$ , dont le maximum est de 2,4 pour une tension appliquée de 0,5 V.

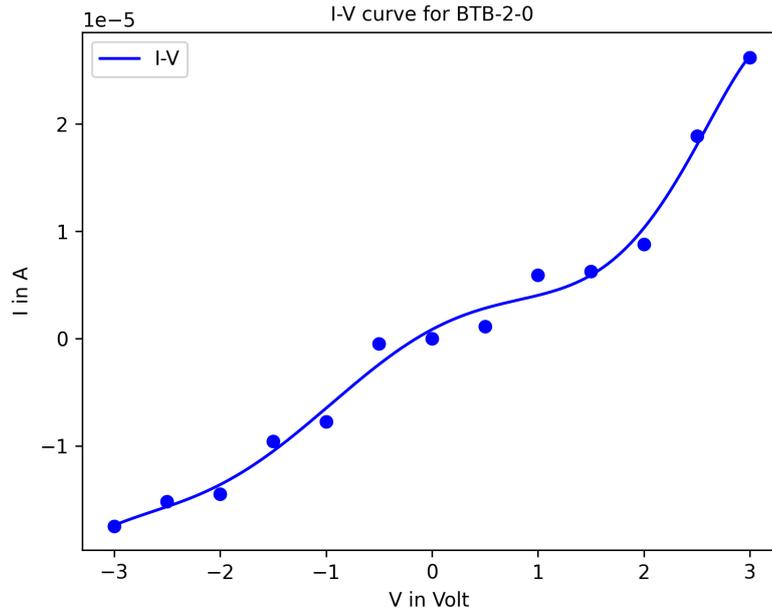


Figure 4.8: Courbe  $I$ - $V$  de la jonction Au-BTB-Au

Ce faible taux de rectification est certainement dû à la différence des deux électrodes et a déjà été décrite par G.R. Berdiyrov *et al*[28]. Dans ce sens, la rectification est de type S.

#### 4.2.2 La jonction Au-NDI-Au

Les spectres de transmittance en fonction du voltage, compris entre -3 et 3 V et l'évolution des positions des orbitales HOMO et LUMO est présentée sur la figure.4.9.a.b.

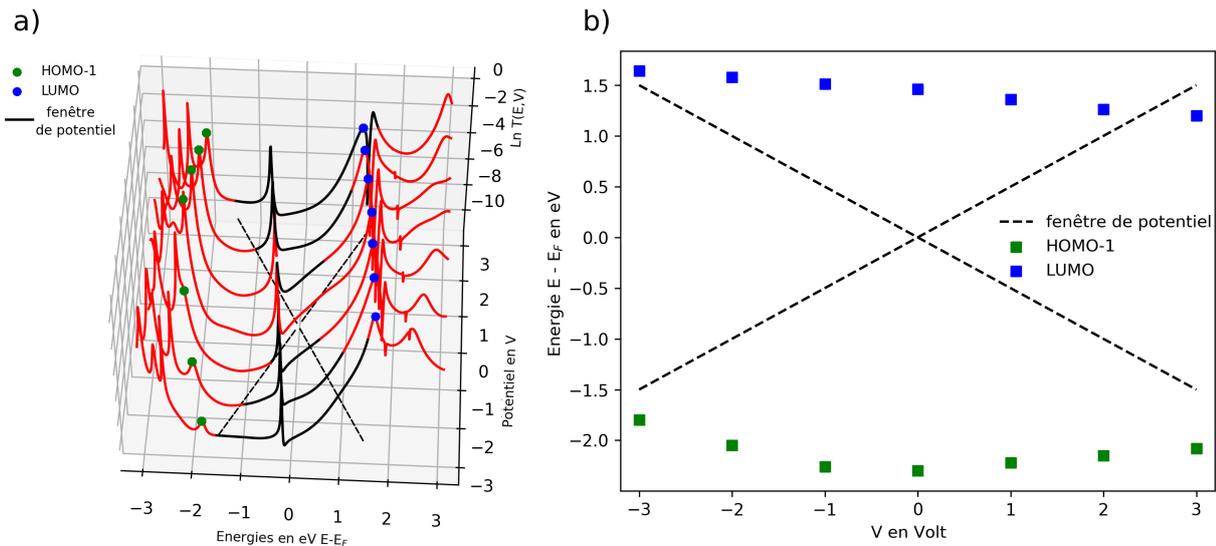


Figure 4.9: a) Spectres de transmittance en fonction de l'énergie et de la tension appliquée (entre -3V et 3V) et b) positions relatives (par rapport au niveau de *Fermi*) des orbitales HOMO et LUMO en fonction de la tension appliquée, pour la jonction Au-NDI-Au.

A  $V=0$ , la position de l'orbitale HOMO est à 0,2 eV en dessous la LUMO est à 1,5 eV au-dessus du niveau de *Fermi*. Cependant, comme on peut le voir sur la figure.4.9.a, les intensités des pics associés à l'orbitale HOMO sont faibles, et ce quelque soit la tension appliquée. Ceci indique que cette orbitale est peu couplée avec l'électrode et donc participe peu à la conduction du courant. De plus l'orbitale HOMO-1 est trop basse en énergie pour participer à la conduction du courant. Ainsi, les propriétés de courant dépendent essentiellement de l'orbitale LUMO. Le niveau de la LUMO entre dans la fenêtre d'intégration du potentiel pour une valeur de 3 V (fig.4.9.b). Néanmoins, malgré l'entrée de l'orbitale LUMO lorsque la tension augmente, la courbe ( $I-V$ ) de la jonction Au-NDI-Au (fig.4.10), ne présente qu'une faible rectification dont le maximum est de 5,4 à la tension de 2,5 V.

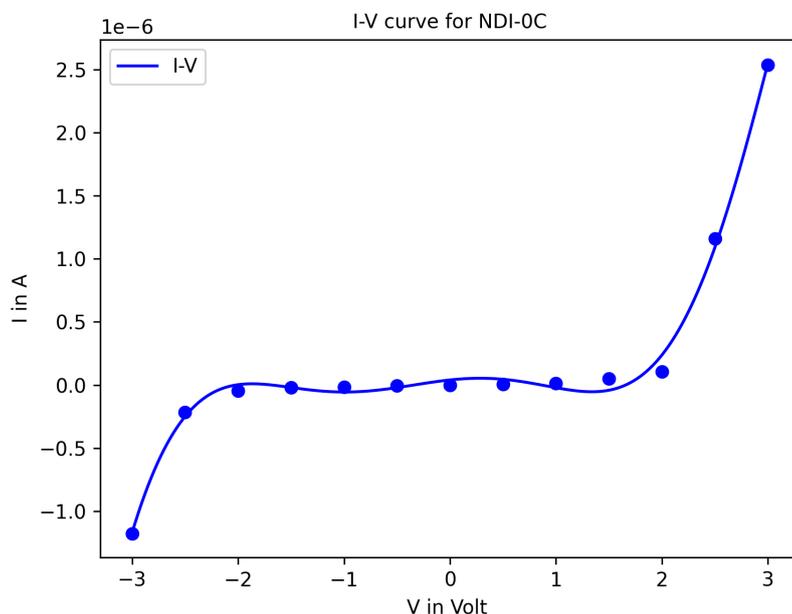


Figure 4.10: Courbe ( $I-V$ ) de la jonction Au-NDI-Au

Comme pour la jonction Au-BTB-Au, ce taux faible de rectification est dû à la différence de couplage entre les deux électrodes. En effet, l'électrode inférieure est liée par le carbone en *para* du cycle phényle. Tandis que l'électrode supérieure est liée à l'azote du cycle pyridine.

La jonction Au-NDI-Au possède une intensité de courant 10 fois plus faible que la jonction Au-BTB-Au. Cette différence peut s'expliquer par la position du niveau de *Fermi* des orbitales intervenant dans la propriété de transport. En effet, dans le cas de la première jonction, c'est l'orbitale HOMO qui joue ce rôle en étant à 0,3 eV du niveau de *Fermi*, alors que pour la seconde (Au-NDI-Au), c'est la LUMO qui a ce rôle. Mais, elle est plus éloignée du niveau de *Fermi* (1,4 eV). En plus de ces remarques, l'analyse de la topologie orbitalaire sera menée afin

de détailler la compréhension des propriétés de transport.

### 4.2.3 Analyse orbitale des jonctions Au-BTB-Au et Au-NDI-Au.

L'analyse de la topologie des orbitales frontières des deux jonctions est effectuée à 0 V. Les topologies des orbitales HOMO et LUMO sont présentées sur la figure.4.11.a. Pour la jonction Au-NDI-Au, les topologies des orbitales HOMO-1, HOMO et LUMO sont présentées sur la figure.4.11.b.

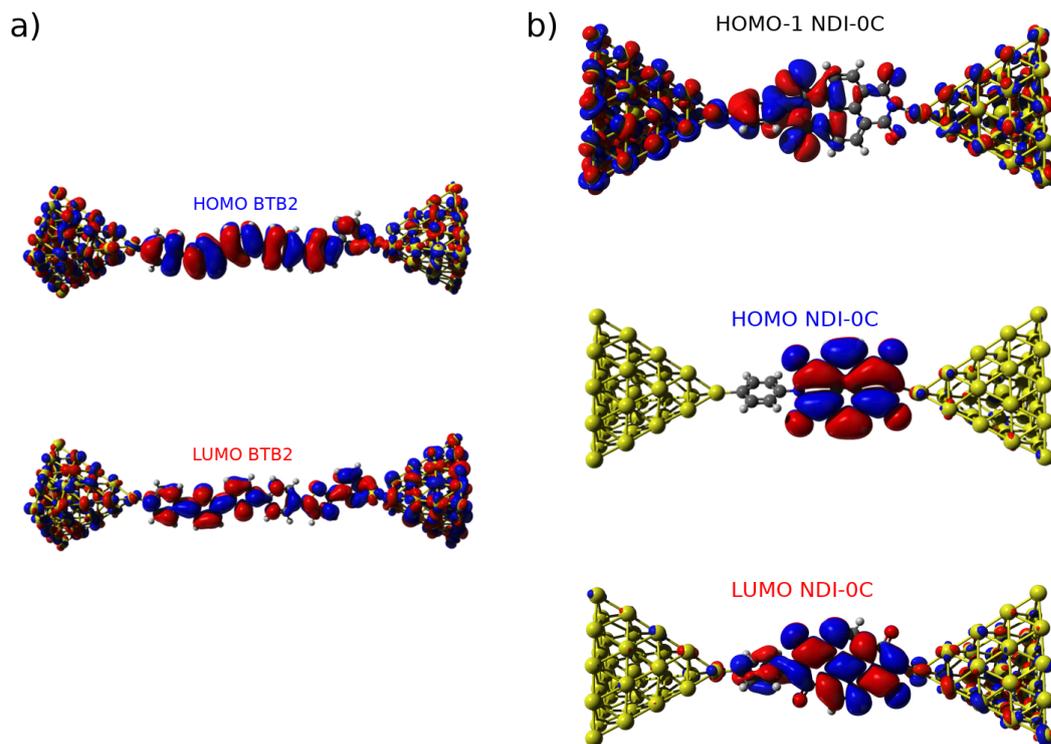


Figure 4.11: Topologies a) des orbitales HOMO et LUMO de la jonction Au-BTB-Au et b) des orbitales HOMO-1, HOMO et LUMO de la jonction Au-NDI-Au, pour une isovaleur de 0,005.

Dans le cas de la jonction de Au-BTB-Au, les orbitales HOMO et LUMO sont couplées avec les électrodes d'or. Pour la jonction Au-NDI-Au, ce sont les orbitales HOMO-1 et LUMO qui sont couplées aux électrodes, alors que l'orbitale HOMO est quasiment découplée et conserve son caractère moléculaire, comme le montrent les spectres de transmittance (fig.4.9.a). Le couplage de la HOMO de la jonction de Au-BTB-Au aux électrodes est bien plus important que celui de la LUMO de la jonction Au-NDI-Au. C'est cette différence qui permet d'expliquer la plus faible intensité de courant obtenue pour la jonction de Au-NDI-Au comparée à Au-BTB-Au.

Pour résumer, le transport des porteurs de charges se fait majoritairement par l'orbitale HOMO pour la jonction Au-BTB-Au à l'inverse, de la jonction Au-NDI-Au, pour laquelle le transport se fait plutôt par la LUMO. L'intensité de courant est 10 fois plus importante pour

le système Au-BTB-Au. Cette différence est due, d'une part, à la position de l'orbitale HOMO plus proche du niveau de *Fermi* et d'autre part au couplage entre les électrodes avec les orbitales dominantes. Les deux systèmes présentent une faible rectification, attribuée à une différence de contact entre les deux électrodes. La forte conjugaison  $\pi$  des deux systèmes éclipse l'effet des contacts. Une façon d'exalter les propriétés de rectification consiste à casser la conjugaison en ajoutant un système  $\sigma$  sur la molécule comme montré par l'équation.4.1. Une rectification de type A serait ainsi obtenue.

### 4.3 Rectification induite en découplant la MJ avec une chaîne d'alcane

Précédemment, les propriétés de transports des jonctions Au-BTB-Au et Au-NDI-Au ont été déterminées et montrent une faible rectification. Dans cette section, une chaîne d'alcane, de 2C à 8C, va être ajoutée au NDI afin de former un rectifieur de type A.

En faisant varier la longueur de la chaîne d'alcane sur le monomère de NDI, 4 géométries ont été considérées. Pour chacune de ces géométries les courbes I-V sont calculées (fig.4.12). La première information à tirer de ces courbes est que plus la chaîne de carbone est longue et plus la caractéristique de courant est asymétrique. Les valeurs de l'intensité de courant à -3V et 3V sont données dans le tableau.4.1. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur pour le système 2C. C'est à partir de 4C, que les valeurs de courant à -3V sont significativement différentes de celui à 3V, avec un ordre de grandeur de 1, 2 et 2, respectivement pour 4C, 6C et 8C. La rectification augmente en fonction du nombre de carbones et cette rectification est de type Anti-Aviram.

Tension (en V)	NDI-2C	NDI-4C	NDI-6C	NDI-8C
-3	$-3,8.10^{-8}$	$-1,7.10^{-8}$	$-8,0.10^{-9}$	$-1,9.10^{-9}$
3	$3,8.10^{-8}$	$9,1.10^{-10}$	$6,7.10^{-11}$	$6,4.10^{-12}$

Tableau 4.1: Valeurs des intensités de courants à une tension de -3V et 3V pour les jonctions Au-NDI-nC-Au, avec n=2,4,6,8.

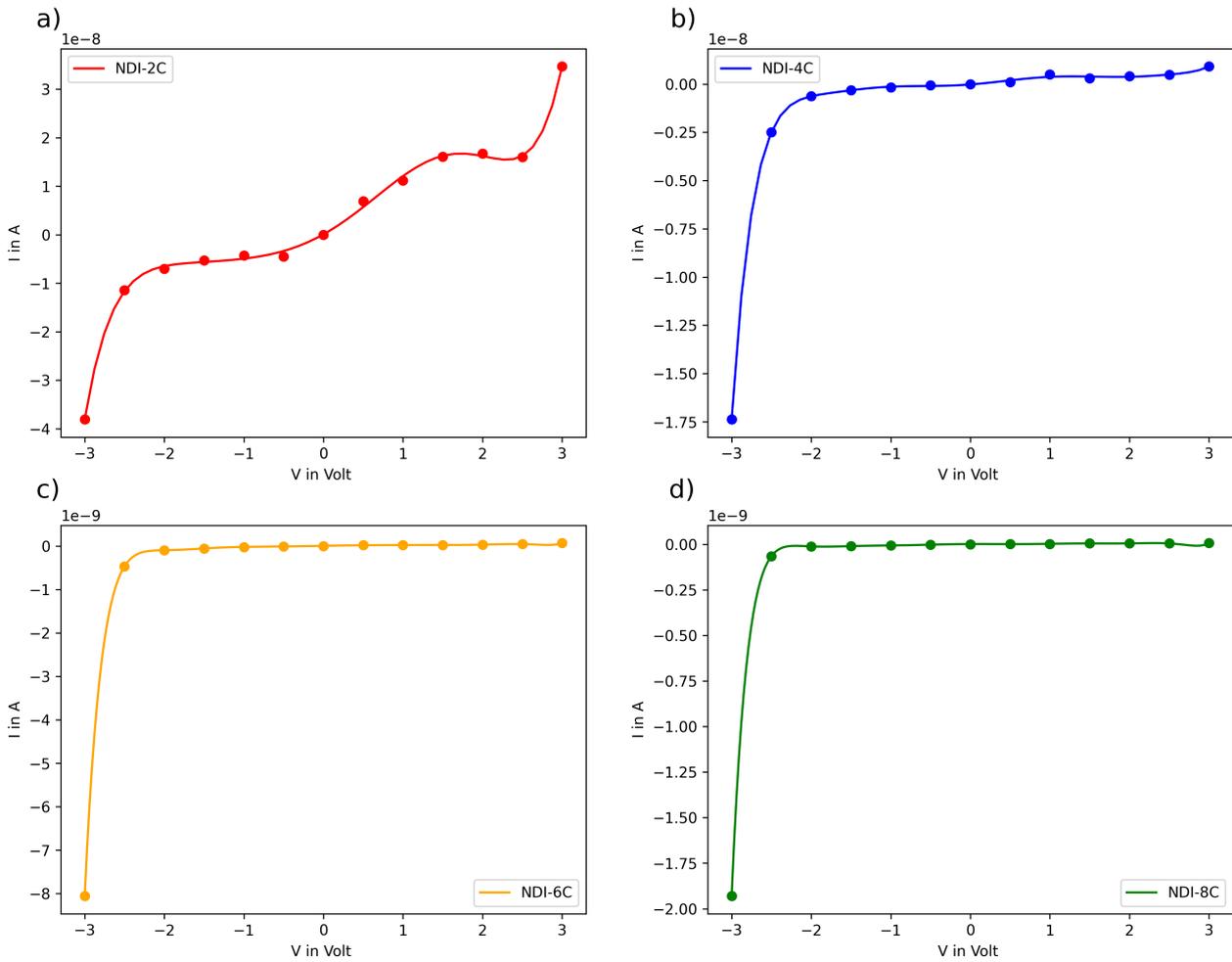


Figure 4.12: Courbes  $I$ - $V$  des jonctions a) Au-NDI-2C-Au, b) Au-NDI-4C-Au, c) Au-NDI-6C-Au et d) Au-NDI-8C-Au.

Dans le but de quantifier cet effet de rectification, le ratio de rectification, cette fois-ci  $RR^-$  est calculé en utilisant l'équation.4.2. De cette manière les  $RR^-$  en fonction du voltage sont tracés pour chacune des jonctions  $(NDI)_n$  ( $n = 2,4,6,8$ ) (fig.4.13)

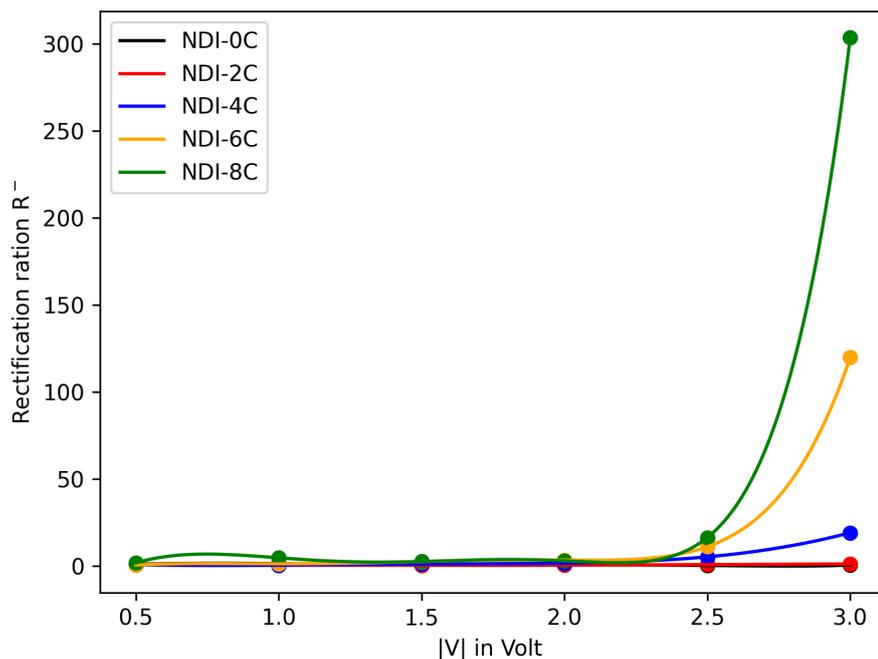


Figure 4.13: Ratio de rectification  $RR^-$  pour les jonctions Au-NDI-nC-Au ( $n=0,2,4,6,8$ ) en fonction de la tension appliquée.

Les résultats montrent que plus la chaîne d'alcane est longue, plus le ratio  $RR^-$  est élevé. Pour chacune des jonctions le maximum de rectification est obtenu pour une tension en valeur absolue de 3V. Ainsi, le maximum de rectification  $RR^-_{max}$  de Au-NDI-2C est proche de 1 et augmente, pour atteindre 20, 120 et 300, respectivement pour les jonctions Au-NDI-4C-Au, Au-NDI-6C-Au et Au-NDI-8C-Au. L'observation des spectres de transmittance en fonction de la longueur de la chaîne d'alcane à -3V et 3V permet d'édifier sur l'origine de cette rectification (fig.4.14).

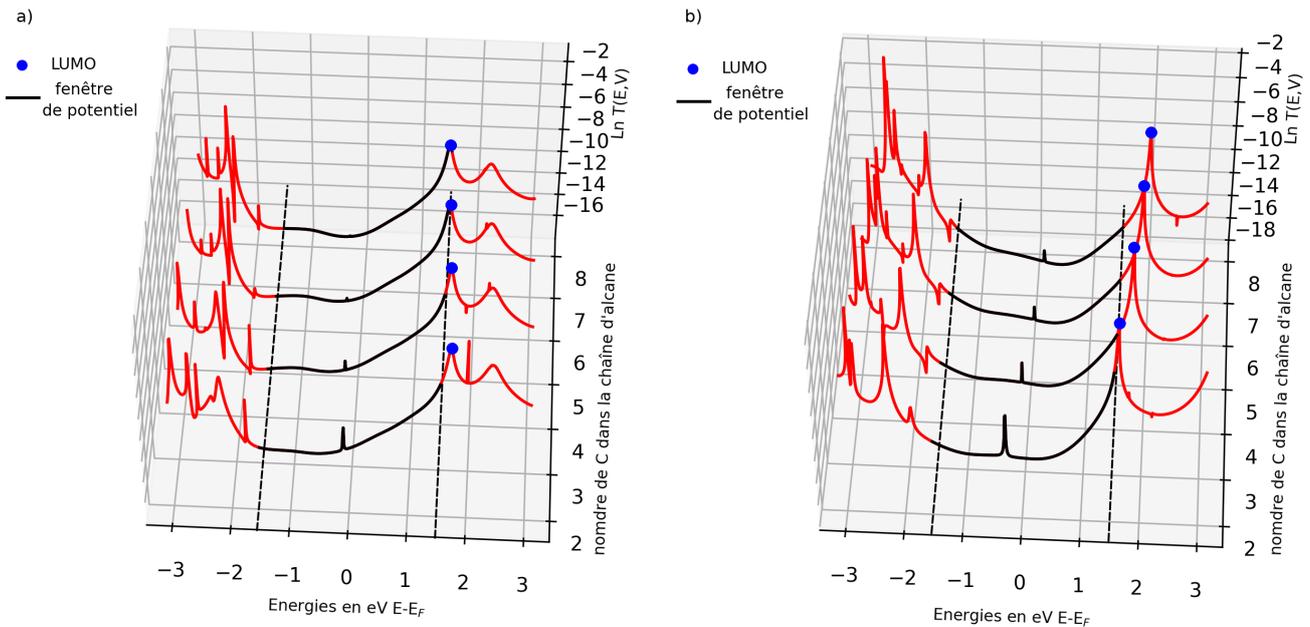


Figure 4.14: Spectres de transmittance a) à -3V et b) à 3V en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne d'alcane pour les jonctions Au-NDI-nC-Au ( $n=2,4,6,8$ ).

Ces spectres montrent que le niveau d'énergie de l'orbitale LUMO varie fortement en fonction de la longueur de la chaîne d'alcane. En particulier lorsque la longueur augmente, la position de la LUMO (point bleu figure.4.14) se rapproche et s'éloigne du niveau de *Fermi* respectivement, pour les tensions négative et positive. Ce déplacement de la LUMO, serait à l'origine de la rectification. En effet, il faut rappeler que pour ce système le transport est assuré par la LUMO. Or pour les tensions positives, la LUMO sort de la zone d'intégration du potentiel diminuant ainsi l'intensité du courant. Alors que, pour les tensions négatives, elle se place dans la zone d'intégration et amplifie ainsi le courant en facilitant l'injection des électrons. Cet effet est relié au découplage du système moléculaire avec l'une des électrodes, comme il peut être observé sur l'analyse des topologies des orbitales HOMO-1 et LUMO à 0V.

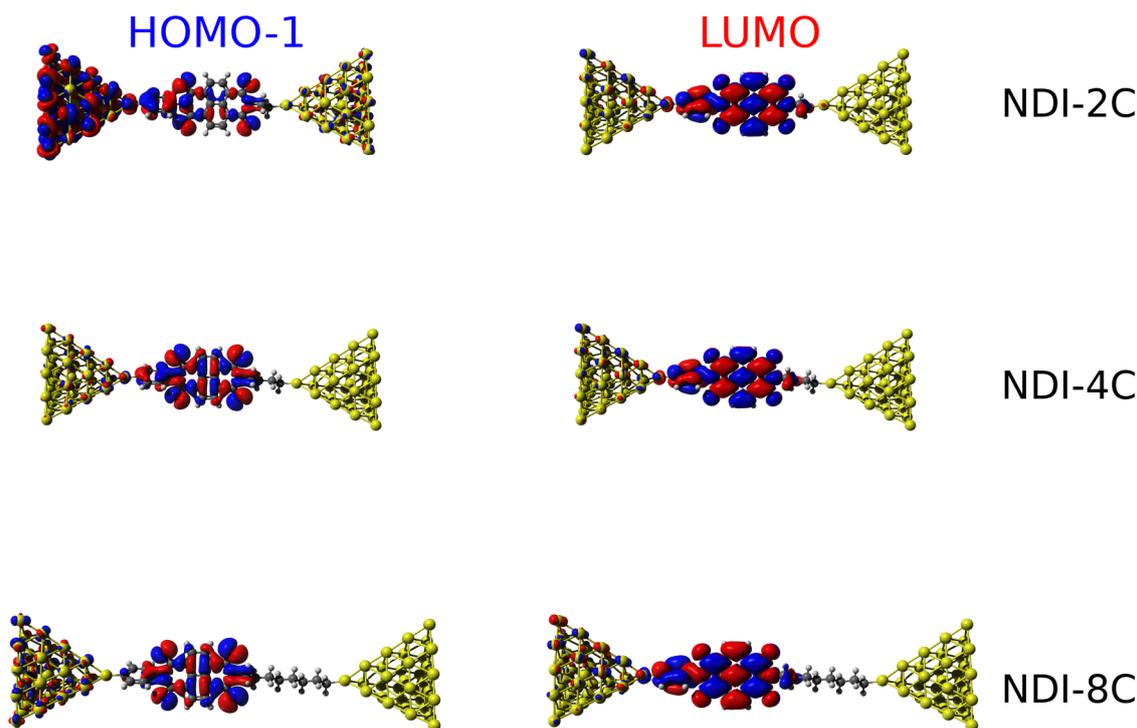


Figure 4.15: Topologies des orbitales HOMO-1 et LUMO des jonctions Au-NDI-nC-Au ( $n=2,4,8$ ), pour une isovaleur de 0,005.

Les topologies des orbitales HOMO-1 et LUMO sont représentées sur la figure.4.15 pour les jonctions Au-NDI-nC-Au ( $n=2,4,8$ ). Il apparaît que lorsque la longueur de la chaîne d'alcane augmente, la LUMO se localise sur le monomère de NDI, découplant ainsi l'électrode du côté de la chaîne d'alcane. À ces résultats sur le découplage, il faut ajouter l'approche utilisée pour appliquer la variation de potentiel le long de la chaîne moléculaire qui favorise grandement la rectification.

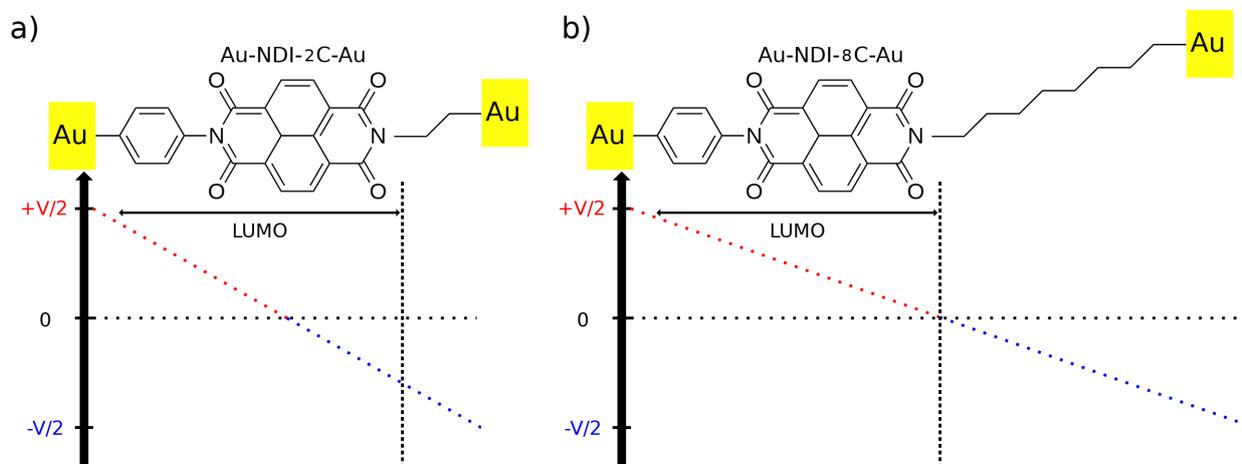


Figure 4.16: Schéma du modèle linéaire de variation du potentiel le long des jonctions a) Au-NDI-2C-Au et b) Au-NDI-8C-Au.

Comme schématisé sur les figures 4.16.a et 4.16.b, l'orbitale LUMO ne subit pas le potentiel (fig.4.16.a) de même manière dans le cas d'une chaîne courte ou longue (fig.4.16.b). En effet, une variation linéaire a été considérée dans ce modèle en fonction de la longueur faisant ainsi varier le potentiel de  $+V/2$  à  $-V/2$ . Ce modèle est simple d'utilisation, mais a l'inconvénient de ne pas prendre en compte la variation de potentiel générée par le potentiel électrostatique intrinsèque de la molécule.

Ces études permettent de comprendre le mécanisme de rectification pour les jonctions de type Au-NDI-nC-Au. Ainsi, le déplacement du niveau de la LUMO serait lié à son volume balayé par les potentiels positif ou négatif. Pour les courtes chaînes la moitié de la LUMO subit un potentiel positif et l'autre moitié est soumise à un potentiel négatif (fig.4.16.a). Pour les longues chaînes, la LUMO est entièrement sous un potentiel positif (fig.4.16.b) et la chaîne d'alcane subit un potentiel négatif. Il est possible pour ce système, à l'image du mécanisme de rectification de type A (via la HOMO), de proposer le même type de mécanisme par la LUMO comme présenté sur la figure.4.17.

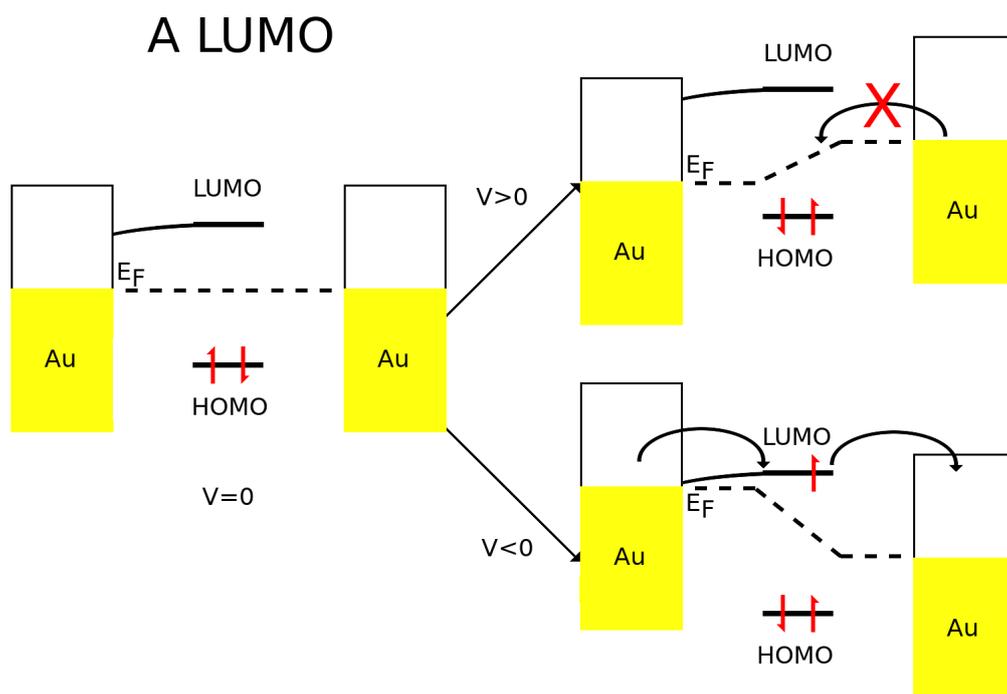


Figure 4.17: Schéma du mécanisme de rectification dit Asymétrique, avec la LUMO couplée avec l'électrode de gauche.

Ajouter une chaîne d'alcane permet d'exalter la rectification des systèmes précédents. Néanmoins, cette augmentation de la rectification s'accompagne d'une chute du courant. En effet, le courant était déjà 10 fois plus faible comparée à la jonction Au-BTB-Au. La jonction Au-NDI-8C-Au génère un courant 1000 fois plus faible que pour la jonction Au-NDI-Au. Un moyen de

pallier ce défaut consiste à remplacer les chaînes d'alcane par la molécule de BTB et à découpler les deux systèmes  $\pi$  par rotation de l'angle dièdre.

## 4.4 Rectification induite par le découplage du système $\pi$ d'une MJ NDI-BTB

Dans cette section est proposée une étude de l'effet de la rupture de la conjugaison  $\pi$  sur la propriété de rectification. Pour cela, les deux molécules de BTB et NDI précédemment étudiées ont été directement reliées. Ces deux systèmes sont  $\pi$  conjugués. Dans le cas du BTB, les propriétés de transport sont assurées par son orbitale HOMO, tandis que pour le NDI c'est la LUMO qui a ce rôle. Ainsi, découpler ces deux monomères en faisant varier l'angle dièdre, comme présenté sur la figure.4.18 entre les deux est un bon moyen pour générer une rectification importante, sans altérer l'intensité du courant global.

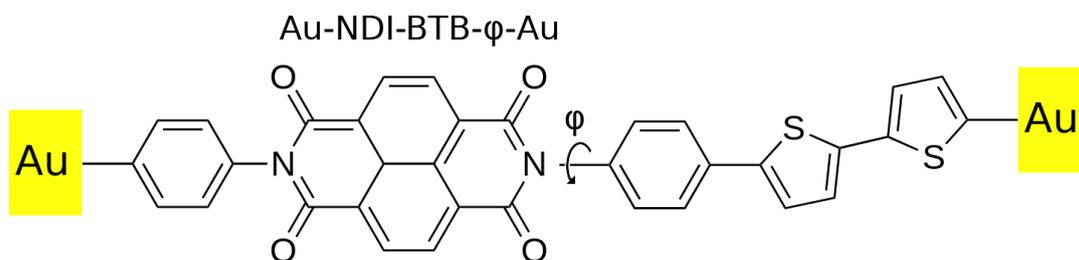


Figure 4.18: Schéma de la variation de l'angle dièdre  $\varphi$  entre les monomères NDI et BTB de la jonction Au-NDI-BTB- $\varphi$ -Au.

Tout d'abord, les courbes  $I-V$  sont déterminées pour chacune des géométries (fig.4.19.a), ainsi que les ratios de rectification  $RR^-$  (fig.4.19.b), car comme pour les jonctions de type Au-NDI-nC-Au, l'intensité est plus importante lorsque le courant est négatif.

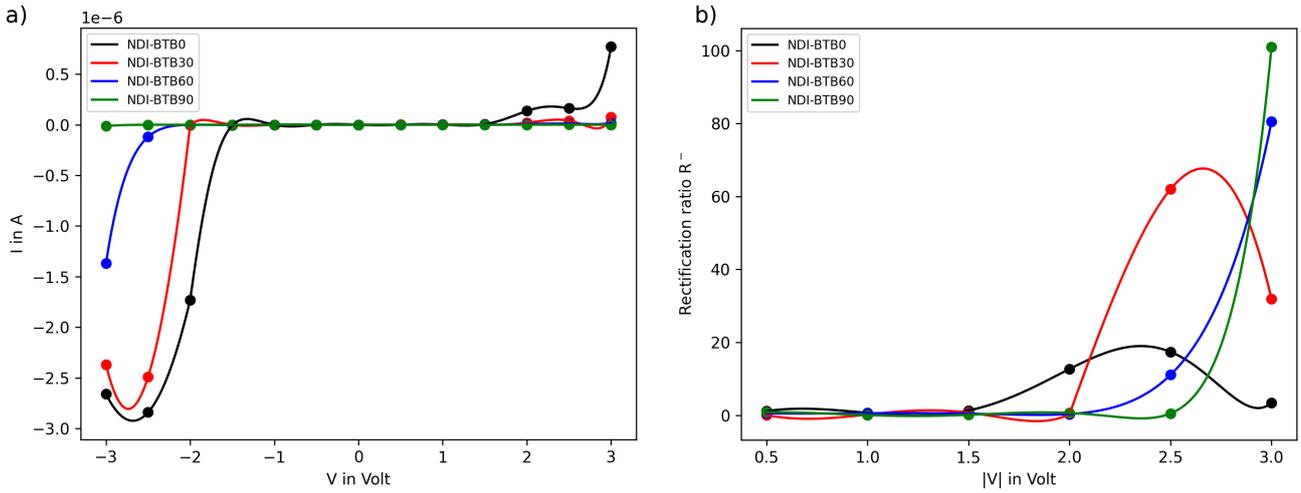


Figure 4.19: a) Courbes  $I-V$  et b) Ratio de rectification  $RR^-$  pour les jonctions Au-NDI-BTB- $\varphi$ -Au,  $\varphi=0,30,60,90^\circ$ .

La comparaison de l'intensité de courant obtenues à une tension de  $-3V$  pour les jonctions Au-NDI-Au et Au-NDI-BTB-0-Au, montre des intensités de courants d'ordre de grandeur similaire,  $-1,2 \cdot 10^{-6}$  A pour la première et  $-2,8 \cdot 10^{-6}$  A pour la seconde, tout en possédant des longueurs moléculaires différentes. Il est important de rappeler que pour ces tailles de jonctions, le régime de transport dominant est de type tunnel non-résonnant, comme expliqué dans le chapitre.3. Dans ce régime, la valeur de l'intensité de courant dépend fortement de la longueur de la chaîne moléculaire, et diminue de manière exponentielle lorsque celle-ci augmente. Or dans ce cas la chaîne NDI-BTB-0 est plus grande (2,8 nm) que la chaîne NDI (1,5 nm). La jonction Au-NDI-BTB-0-Au conduit mieux que la jonction Au-NDI-Au.

Lorsque l'angle dièdre est modifié, les intensités de courant maximales, notées  $I_{max}$ , dont les valeurs sont répertoriées dans le tableau.4.2, diminuent quand l'angle augmente, comme on peut le voir sur la figure.4.19.a. Bien que la valeur de  $I_{max}$  diminue, elle reste de l'ordre de  $10^{-7}$  A pour les jonctions Au-NDI-BTB-30-Au et Au-NDI-BTB-60-Au. Seule la jonction Au-NDI-BTB-90-Au, possède une valeur de  $I_{max}$  d'environ  $10^{-8}$  A. Cette valeur s'explique par le découplage total des deux systèmes  $\pi$ . Elle reste néanmoins plus élevée que pour la jonction Au-NDI-8C-Au, dont la valeur est d'environ  $10^{-9}$  pour une taille de jonction similaire.

Pour ces jonctions les ratios de rectifications  $RR^-$  sont calculés et donnés dans le tableau.4.2. De plus, la figure.4.19.b représente l'évolution de ces derniers en fonction de la tension pour chaque système. Ainsi, il apparaît que la valeur de  $RR^-$  augmente quand la valeur de  $\phi$  augmente, autrement dit, quand le découplage du système  $\pi$  augmente. Les valeurs maximales de  $RR^-$  sont de 17, 62, 80 et 100, respectivement pour les valeurs d'angles 0, 30, 60 et 90. Ainsi, la jonction Au-NDI-BTB-90-Au rectifie environ 10 fois plus que la jonction Au-NDI-BTB-0-Au.

Il est à noter que la jonction Au-NDI-BTB-60-Au possède un  $RR^-$  semblable à Au-NDI-BTB-90-Au, tout en ayant une valeur de  $I_{max}$  supérieure.

Bien qu'une rectification soit obtenue, cette dernière est 3 fois moins importante que la valeur obtenue pour Au-NDI-8C-Au, dont la valeur est de 300. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre propriété de rectification et bonne valeur d'intensité de courant. Le meilleur candidat, ici, serait la jonction Au-NDI-BTB-60-Au, qui présente le meilleur ratio de rectification, avec une intensité de courant élevée.

Tension(en V)	NDI-BTB-0	NDI-BTB-30	NDI-BTB-60	NDI-BTB-90	NDI	NDI-8C
0,5	1,0	0,1	0,5	0,8	0,9	1,7
1,0	0,7	0,2	0,6	0,1	1,3	4,6
1,5	1,0	0,7	0,5	0,1	0,5	2,5
2,0	12	0,3	0,3	0,7	0,4	2,8
2,5	17	62	11	0,5	0,2	16
3,0	3,0	31	80	100	0,5	303
$I_{max}$	$-2,8.10^{-6}$	$-2,5.10^{-6}$	$-1,4.10^{-6}$	$-1,3.10^{-8}$	$-1,2.10^{-6}$	$-1,9.10^{-9}$
d(nm)	2,8	2,8	2,7	2,7	1,5	2,5

Tableau 4.2: Valeurs des ratios de rectifications  $RR^-$ , en fonction de la tension appliquée, des intensités maximales  $I_{max}$ , et la longueur des chaînes moléculaires, pour les différentes jonctions Au-NDI-BTB- $\varphi$ -Au,  $\varphi=0, 30, 60, 90^\circ$ , Au-NDI-Au et Au-NDI-8C-Au.

Pour comprendre l'origine de la rectification dans le cas du couplage et découplage total des deux systèmes  $\pi$ , les spectres de transmittance en fonction de la tension appliquée, ainsi que l'évolution de la position des orbitales frontières sont tracés (fig.4.20) pour Au-NDI-BTB-0-Au et Au-NDI-BTB-90-Au.

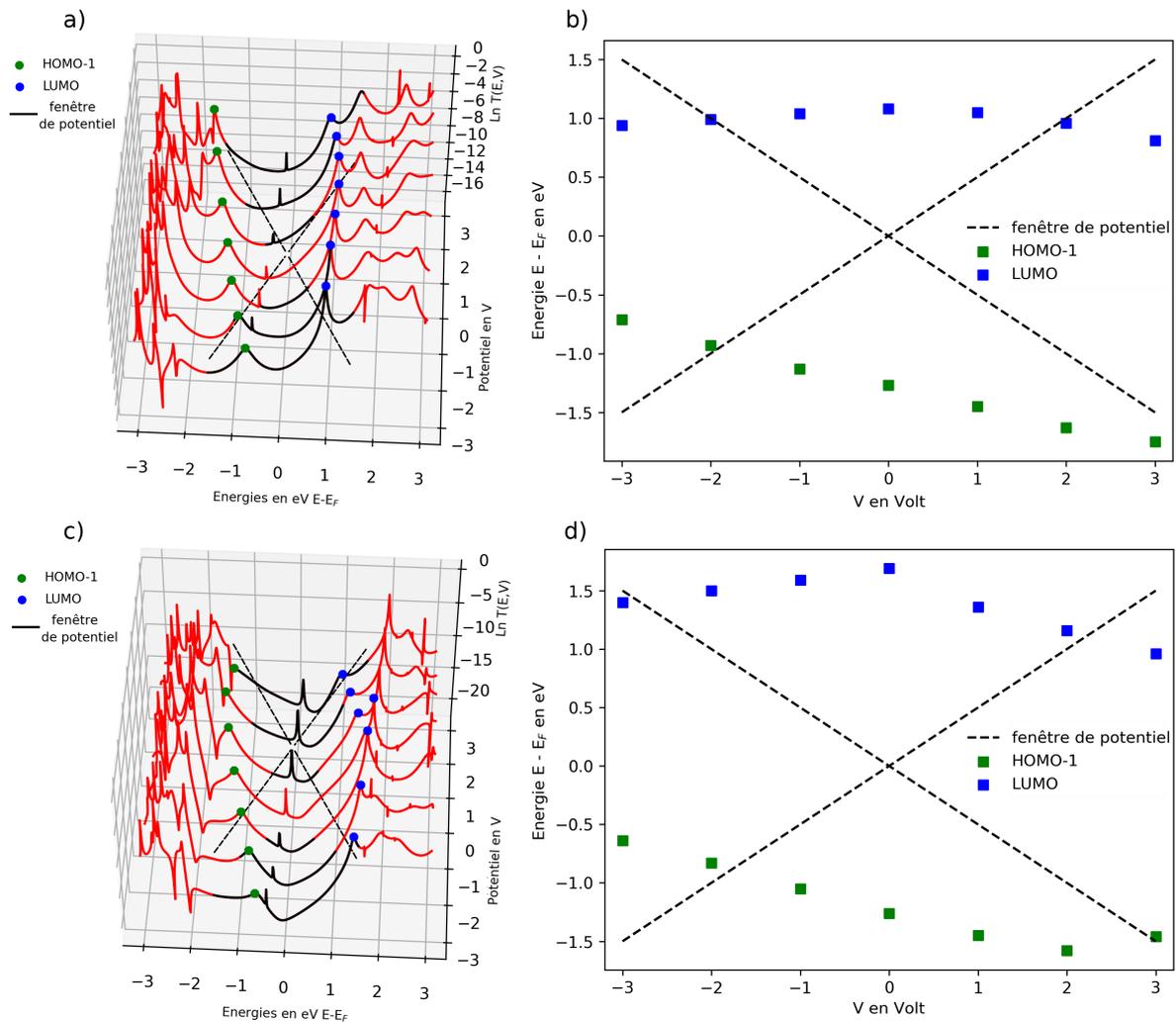


Figure 4.20: a) Spectres de transmittance en fonction de l'énergie et de la tension et b) positions relatives par rapport au niveau de *Fermi* des orbitales HOMO-1 et LUMO en fonction de la tension appliquée, pour la jonction Au-NDI-BTB-0-Au ; c) spectres de transmittance en fonction de l'énergie et de la tension et d) positions relatives par rapport au niveau de *Fermi* des orbitales HOMO-1 et LUMO en fonction de la tension appliquée, pour la jonction Au-NDI-BTB-90-Au.

En effet, l'orbitale HOMO est découplée des électrodes et ne participe que faiblement aux propriétés de transport. Elle présente un pic très fin dont la contribution dans le courant total est négligeable, comme il est possible d'observer sur la figure.4.21.

Pour les deux jonctions considérées, l'orbitale HOMO-1 se rapproche du niveau de *Fermi* et entre dans la fenêtre d'intégration du potentiel, participant ainsi à l'augmentation de l'intensité de courant, lorsque la tension est négative. Au contraire, lorsque la tension est positive, elle s'éloigne du niveau de *Fermi*. Cette différence est donc à l'origine de la rectification pour la jonction Au-NDI-BTB-90-Au. Bien que le même effet soit observé pour la jonction Au-NDI-BTB-0-Au, la faible rectification obtenue est due au déplacement vers le niveau de *Fermi* de l'orbitale LUMO+1 lorsque la tension appliquée est positive, compensant ainsi, l'éloignement

de l'orbitale HOMO-1.

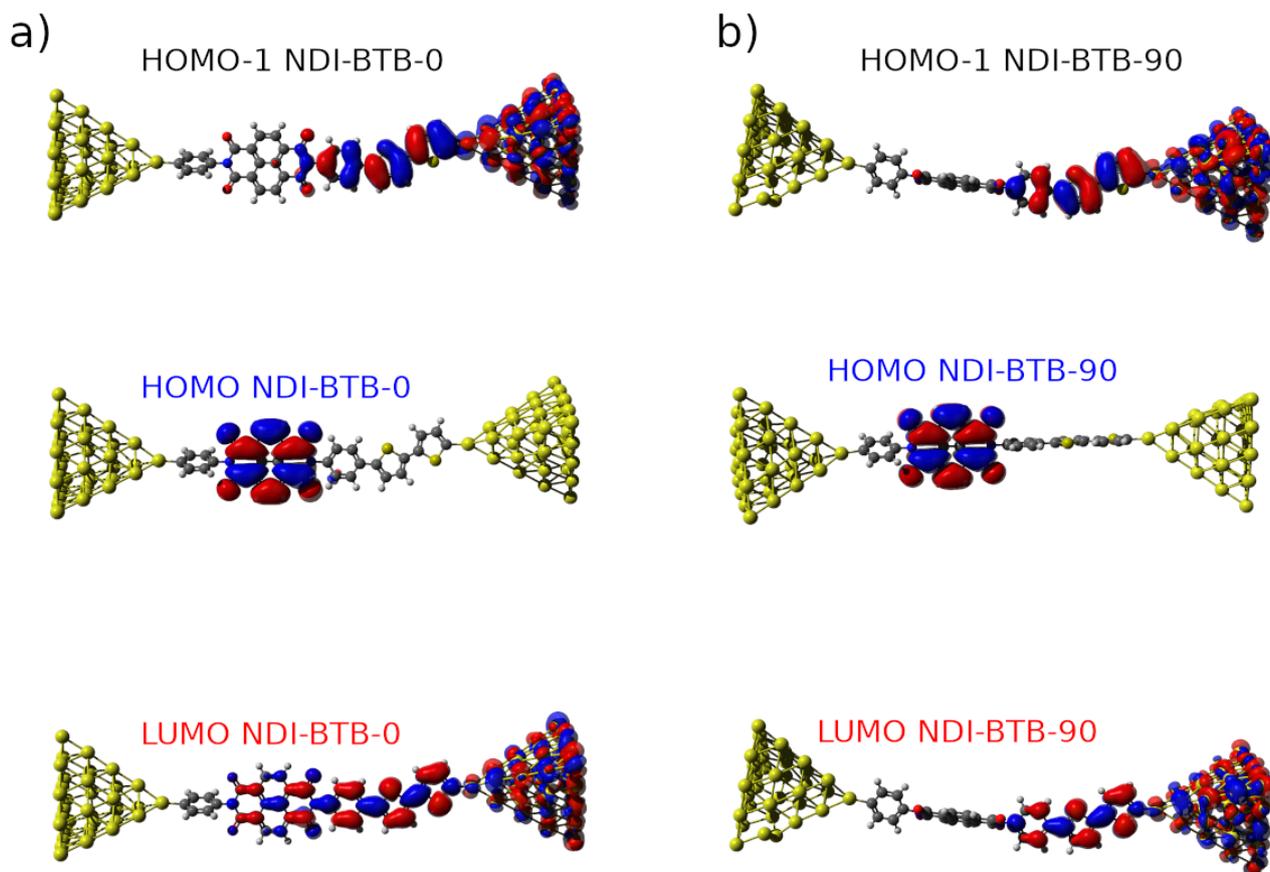


Figure 4.21: Topologies a) des orbitales HOMO-1, HOMO et LUMO de la jonction Au-NDI-BTB-0-Au et b) des orbitales HOMO-1, HOMO et LUMO de la jonction Au-NDI-BTB-90-Au, pour une isoaleur de 0,005.

Les topologies des orbitales HOMO-1, HOMO et LUMO des jonctions Au-NDI-BTB-0-Au et Au-NDI-BTB-90-Au sont présentées sur la figure.4.21. Comme pour la jonction NDI, l'orbitale HOMO, dans les deux cas, garde son caractère moléculaire, et de ce fait ne participera que très peu à la propriété de transport. Pour les deux jonctions, elle est essentiellement localisée sur la partie BTB de la chaîne moléculaire. La LUMO est totalement délocalisée sur la jonction Au-NDI-BTB-0-Au, contrairement à celle de la jonction Au-NDI-BTB-90-Au, pour laquelle elle se localise sur la partie BTB. Cette différence de topologie des orbitales frontières explique la rectification. Dans le cas de NDI-BTB-0, la LUMO est délocalisée sur l'ensemble de la molécule favorisant le passage des électrons à l'opposé du cas NDI-BTB-90, où le passage des électrons sera plus limité.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les courbes  $I$ - $V$  pour les jonctions de références Au-NDI-Au et Au-BTB-Au. Ces jonctions possèdent un système  $\pi$  conjugué et ne présentent qu'une faible rectification due à la différence de contact entre les deux électrodes. Pour exalter cette propriétés de rectification, nous avons proposé d'ajouter une chaîne d'alcane au système NDI (Au-NDI-nC). Cette chaîne d'alcane découple l'une des électrodes de la partie moléculaire, créant un rectifieur de type A. Plus cette chaîne d'alcane est importante et plus le ratio de rectification est important. De plus, ce ratio de rectification  $RR^-$ , indique une rectification de type Anti-Aviram. Néanmoins, ces systèmes qui présentent un grand ratio de rectification, ne conduisent pas très bien. C'est pourquoi nous avons proposé de combiner les monomères de BTB et NDI, dont le premier conduit par la HOMO et le second par la LUMO. Ces deux systèmes sont alors découplés, en faisant varier l'angle dièdre entre les deux systèmes  $\pi$ . Des taux de rectifications élevés sont obtenus tout en conservant des intensités de courant importantes. La jonction Au-NDI-BTB-60-Au (angle dièdre à  $60^\circ$ ) qui présente un bon compromis entre taux de rectification et intensité de courant.

## Références bibliographiques

- [1] Imen Hnid, Mingyang Liu, Denis Frath, Sebastien Bellyneck, Frederic Lafolet, Xiaonan Sun, and Jean-Christophe Lacroix. Unprecedented on/off ratios in photoactive diarylethene-bisthiénylbenzene molecular junctions. *Nano Letters*, 21(18):7555–7560, 2021.
- [2] Jeongmin Koo, Yeonsik Jang, León Martín, Dongku Kim, Hyunhak Jeong, Keehoon Kang, Woocheol Lee, Junwoo Kim, Wang-Taek Hwang, Dong Xiang, et al. Unidirectional real-time photoswitching of diarylethene molecular monolayer junctions with multilayer graphene electrodes. *ACS applied materials & interfaces*, 11(12):11645–11653, 2019.
- [3] Shuhui Tao, Qian Zhang, Chunhui He, Xiangfei Lin, Ruochen Xie, Cezhou Zhao, Chun Zhao, Alexander Smogunov, Yannick J Dappe, Richard J Nichols, et al. Graphene-contacted single molecular junctions with conjugated molecular wires. *ACS Applied Nano Materials*, 2(1):12–18, 2018.
- [4] Chuancheng Jia, Marjan Famili, Marco Carloti, Yuan Liu, Peiqi Wang, Iain M Grace, Ziyang Feng, Yiliu Wang, Zipeng Zhao, Mengning Ding, et al. Quantum interference mediated vertical molecular tunneling transistors. *Science advances*, 4(10):eaat8237, 2018.
- [5] Akhtar Bayat, Jean-Christophe Lacroix, and Richard L McCreery. Control of electronic symmetry and rectification through energy level variations in bilayer molecular junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 138(37):12287–12296, 2016.
- [6] Arieh Aviram and Mark A Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical physics letters*, 29(2):277–283, 1974.
- [7] Vladimiro Mujica, Mark A Ratner, and Abraham Nitzan. Molecular rectification: why is it so rare? *Chemical Physics*, 281(2-3):147–150, 2002.
- [8] Robert M Metzger. Unimolecular rectifiers: Present status. *Chemical physics*, 326(1):176–187, 2006.
- [9] Robert Melville Metzger. Quo vadis, unimolecular electronics? *Nanoscale*, 10(22):10316–10332, 2018.
- [10] Quyen van Nguyen, Pascal Martin, Denis Frath, Maria Luisa Della Rocca, Frederic Lafolet, Clement Barraud, Philippe Lafarge, Vineetha Mukundan, David James, Richard L McCreery, et al. Control of rectification in molecular junctions: contact effects and molecular signature. *Journal of the American Chemical Society*, 139(34):11913–11922, 2017.

- [11] Yingmei Han, Maria Serena Maglione, Valentin Diez Cabanes, Javier Casado-Montenegro, Xiaojiang Yu, Senthil Kumar Karuppanan, Ziyu Zhang, N uria Crivillers, Marta Mas-Torrent, Concepci  Rovira, et al. Reversal of the direction of rectification induced by fermi level pinning at molecule–electrode interfaces in redox-active tunneling junctions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(49):55044–55055, 2020.
- [12] Denis Frath, Van Quyen Nguyen, Fr d ric Lacroix, Pascal Martin, and Jean-Christophe Lacroix. Electrografted monolayer based on a naphthalene diimide–ruthenium terpyridine complex dyad: efficient creation of large-area molecular junctions with high current densities. *Chemical Communications*, 53(80):10997–11000, 2017.
- [13] Li Qiu, Yanxi Zhang, Theodorus L Krijger, Xinkai Qiu, Patrick Van’t Hof, Jan C Hummelen, and Ryan C Chiechi. Rectification of current responds to incorporation of fullerenes into mixed-monolayers of alkanethiolates in tunneling junctions. *Chemical science*, 8(3):2365–2372, 2017.
- [14] Christophe Krzeminski, Christophe Delerue, Guy Allan, Dominique Vuillaume, and RM Metzger. Theory of electrical rectification in a molecular monolayer. *Physical Review B*, 64(8):085405, 2001.
- [15] Brian Capozzi, Jianlong Xia, Olgun Adak, Emma J Dell, Zhen-Fei Liu, Jeffrey C Taylor, Jeffrey B Neaton, Luis M Campos, and Latha Venkataraman. Single-molecule diodes with high rectification ratios through environmental control. *Nature nanotechnology*, 10(6):522–527, 2015.
- [16] Colin Van Dyck and Mark A Ratner. Molecular rectifiers: a new design based on asymmetric anchoring moieties. *Nano letters*, 15(3):1577–1584, 2015.
- [17] Arunabh Batra, Pierre Darancet, Qishui Chen, Jeffrey S Meisner, Jonathan R Widawsky, Jeffrey B Neaton, Colin Nuckolls, and Latha Venkataraman. Tuning rectification in single-molecular diodes. *Nano letters*, 13(12):6233–6237, 2013.
- [18] Emanuel Lortscher, Bernd Gotsmann, Youngu Lee, Luping Yu, Charles Rettner, and Heike Riel. Transport properties of a single-molecule diode. *ACS nano*, 6(6):4931–4939, 2012.
- [19] Xiaodong Chen, Adam B Braunschweig, Michael J Wiester, Sina Yeganeh, Mark A Ratner, and Chad A Mirkin. Spectroscopic tracking of molecular transport junctions generated by using click chemistry. *Angewandte Chemie*, 121(28):5280–5283, 2009.

- [20] Sergey Kubatkin, Andrey Danilov, Mattias Hjort, Jerome Cornil, Jean-Luc Bredas, Nicolai Stuhr-Hansen, Per Hedegård, and Thomas Bjørnholm. Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states. *Nature*, 425(6959):698–701, 2003.
- [21] JJWM Rosink, MA Blauw, LJ Geerligs, EWJM van der Drift, BAC Rousseeuw, S Radelhaar, WG Sloof, and EJM Fakkeldij. Self-assembly of  $\pi$ -conjugated azomethine oligomers by sequential deposition of monomers from solution. *Langmuir*, 16(10):4547–4553, 2000.
- [22] Li Yuan, Nisachol Nerngchamnong, Liang Cao, Hicham Hamoudi, Enrique Del Barco, Max Roemer, Ravi K Sriramula, Damien Thompson, and Christian A Nijhuis. Controlling the direction of rectification in a molecular diode. *Nature communications*, 6(1):1–11, 2015.
- [23] Marcus S Johnson, Rajesh Kota, Daniell L Mattern, and Robert M Metzger. Janus reversal and coulomb blockade in ferrocene-perylenebisimide and n, n, n', n'-tetramethyl-para-phenylenediamine-perylenebisimide d- $\sigma$ -a rectifiers. *Langmuir*, 32(27):6851–6859, 2016.
- [24] James P Lewis, Pavel Jelinek, Jose Ortega, Alexander A Demkov, Daniel G Trabada, Barry Haycock, Hao Wang, Gary Adams, John K Tomfohr, Enrique Abad, et al. Advances and applications in the fireball ab initio tight-binding molecular-dynamics formalism. *physica status solidi (b)*, 248(9):1989–2007, 2011.
- [25] Qian Zhang, Shuhui Tao, Ruowei Yi, Chunhui He, Cezhou Zhao, Weitao Su, Alexander Smogunov, Yannick J Dappe, Richard J Nichols, and Li Yang. Symmetry effects on attenuation factors in graphene-based molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(24):5987–5992, 2017.
- [26] Sylvain Pitié, Mahamadou Seydou, Yannick J Dappe, Pascal Martin, François Maurel, and Jean Christophe Lacroix. Insights on asymmetric btb-based molecular junctions: Effect of electrode coupling. *Chemical Physics Letters*, 787:139273, 2022.
- [27] Supriyo Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- [28] GR Berdiyurov and H Hamoudi. Effect of anchoring groups on the electronic transport properties of biphenyl and phenyl-pyridine molecules. *Journal of Materials Research and Technology*, 12:193–201, 2021.



## Introduction

La popularisation des calculs de transport électronique en utilisant la DFT ("Density Functional Theory") couplée à la NEGF ("Non-Equilibrium Green-Function") par Datta[1] dans les années 1990, a stimulé, un fort engouement théorique ayant permis l'implémentation de cette méthode dans différents codes tel que **ATK**[2], **SIESTA**[3] ou encore **FIREBALL**[4]. Ceci permit l'interprétation et la rationalisation de mesures expérimentales. La compréhension et la prévision des interférences quantiques (QI)[5] ou la mise en place de méthodologies afin de créer une large variété de rectifieurs[6], présentée dans le chapitre précédent. Cette méthode est bien adaptée et utilisée pour modéliser les propriétés de transport dans les jonctions moléculaires dans le régime tunnel[7, 8, 9]. Bien que de très bons résultats aient été obtenus en comparaison de l'expérience, elle souffre de la mauvaise description des niveaux moléculaires et de leurs positions par rapport à l'énergie de *Fermi*. Dans la littérature, la plupart des calculs sont effectués avec une fonctionnelle de type LDA ou GGA[10, 11]. Cette limitation du niveau de théorie est principalement due à l'implémentation de la NEGF dans des codes de DFT sous-conditions périodiques qui engendre un temps de calcul non raisonnable pour les fonctionnelles hybrides[12, 13]. Pour contourner cette contrainte, d'autres méthodes sont utilisées, parmi lesquelles on peut citer la méthode "Scissors Operator" (SO) et la méthode GW (Fonction de Green W (potentiel écranté)) schématisées sur la figure.5.1.

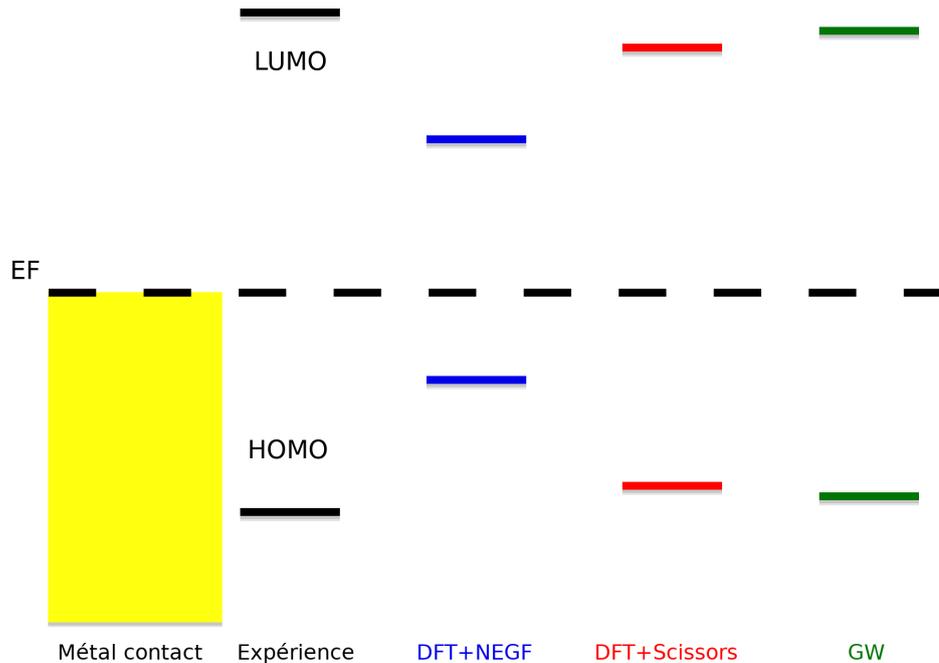


Figure 5.1: Schéma de l'alignement des niveaux d'énergie du système moléculaire et des électrodes, en fonction des différentes méthodes, DFT+NEGF, DFT+Scissors (SO) et GW.

La première, SO, est une méthode semi-empirique qui a été adoptée par la communauté des sciences de surfaces[14, 15]. Cette méthode consiste à ajouter un terme de correction sur les éléments de la "self-energy"  $\Sigma_{(SO)}$  introduites dans l'Hamiltonien DFT. Ce terme a pour effet de déplacer de manière homogène le potentiel de la molécule tout en traitant différemment les orbitales occupées et vides. Les avantages de cette méthode sont sa simplicité à mettre en place et le coût de calcul qui reste peu élevé. Cependant, elle possède des limites[16]. En effet, lorsque la molécule est en contact avec l'électrode, tous les électrons dans la molécule sont affectés par cette dernière. Cet effet est négligé dans la méthode des SO, sauf pour les orbitales frontières. Un autre problème concerne la fiabilité de cette méthode quant à la description des interférences quantiques dans les jonctions moléculaires. En effet, la modification de l'alignement des niveaux d'énergie de quasi-particules, engendre une modification de leur relation de phase, qui pourrait induire des artefacts au niveau de la description des interférences quantiques.

La deuxième, méthode GW, est une méthode qui permet d'obtenir une meilleure description de la structure électronique[17] en comparaison avec la DFT. En effet, la méthode GW ressemble à la méthode Hartree-Fock à la seule différence que les termes d'échange et de corrélation sont écrantés par un potentiel  $W$ . Ainsi, la description des quasi-particules est correcte et la partie échange de Fock est exacte dans la théorie GW. Par conséquent, l'opérateur GW  $\Sigma_{(GW)}$  s'émancipe des approximations qui affectent les fonctionnelles couramment utilisées (LDA ou/et GGA) en DFT. De plus, les effets d'image de charges sont pris en compte, rendant l'alignement

des niveaux énergétiques plus réaliste par rapport à une approche DFT. Malgré ces avantages par rapport à la DFT, les calculs de transports utilisant la GW restent marginaux. En effet, les calculs d'optimisation auto-cohérents au niveau GW sont très coûteux en temps de calcul. Même, une utilisation non-auto-cohérente  $G_0W_0$ [18] ne peut être utilisable qu'en diminuant, considérablement, la base d'orbitales sur la partie moléculaire et/ou le nombre d'atomes sur la partie électrode.

C'est pour toutes ces raisons que la NEGF+DFT, au niveau LDA et GGA, reste encore le cheval de bataille pour les calculs de transports, malgré leur mauvaise description de l'alignement des niveaux. Une approche pour corriger ce défaut consiste à explorer différentes fonctionnelles DFT, notamment les fonctionnelles hybrides permettant de moduler la contribution de l'échange d'Hartree. Les codes de calculs dans lesquels une large gamme de fonctionnelles sont implémentées, tels que **Gaussian16**[19] ou encore **Orca v5**[20] constituent des outils de base intéressantes. De plus, ces codes sont focalisés sur le calcul de systèmes isolés (molécule, cluster), qui s'adapte parfaitement avec les modèles appliqués, sur les jonctions moléculaires considérées comme des systèmes finis composés de deux clusters métalliques liés par le système moléculaire. L'inconvénient de ces codes c'est qu'aucun module de calcul de transport utilisant l'approche NEGF n'y est implémenté ou interfacé. Il existe néanmoins dans la littérature des tentatives non abouties de codes de transport, développé en interface avec **Gaussian**, comme **ALACANT** (ALicante ab initio computation applied to nanotransport)[21], proposé par D. Jacob et J.J Palacios, mais qui malheureusement n'est plus mis à jour et ne peut plus être utilisé avec la dernière version de **Gaussian**.

Dans ce chapitre l'idée d'**ALACANT** est repris pour développer un code de transport NEGF nommés **FROGtrans**, en interface avec **Gaussian16** et **FIREBALL**. Les outils théoriques pour introduire l'Hamiltonien DFT dans les équations du transport seront d'abord présentés. Par la suite, ce code est utilisé pour étudier l'effet de la proportion d'échange Hartree-Fock de différentes fonctionnelles sur l'alignement des niveaux électroniques, ainsi que sur les propriétés de transport. Cette étude est menée sur un jeu de différentes jonctions moléculaires étudiées expérimentalement dans la littérature. L'effet de la base d'orbitales sur les propriétés de transport sera également présenté. Enfin, une étude des effets de solvants implicite polaire et apolaire sera abordée.

## 5.1 Présentation de FROGtrans et méthodologie

### 5.1.1 FROGtrans

Comme décrit dans le chapitre.1, pour calculer la transmittance, il est nécessaire de décrire au préalable la structure électronique du système, au moyen de la DFT par exemple, et de récupérer l'Hamiltonien DFT  $H_{DFT}$ , ainsi que la matrice de recouvrement  $S$ . Reprenant l'équation de la fonction de Green dans **ALACANT**[21], ces deux matrices sont utilisées de la manière suivante pour calculer, de manière générale, la fonction de Green retardée ou avancée :

$$G^{r,a} = [(E \pm i\eta)S - H_{DFT}]^{-1} \quad (5.1)$$

Dans cette équation, tous les termes de la matrice  $S$  vont être modifiés par le paramètre  $\eta$ , rendant cette méthode sensible à la valeur de  $\eta$ , tout comme dans le formalisme de Keldish (chapitre.2). Afin de limiter cette dépendance dans l'équation (5.1), la matrice  $H_{DFT}$  est orthonormalisée :

$$H_{DFT}^{orth} = S^{-1/2} H_{DFT} S^{-1/2} \quad (5.2)$$

Ainsi la fonction de Green s'écrit :

$$G^{r,a} = [(E \pm i\eta)I - H_{DFT}^{orth}]^{-1} \quad (5.3)$$

Cette réécriture permet de revenir à une écriture dans un formalisme de **FISHER-LEE** décrit dans le chapitre.2, et dont les équations permettent d'obtenir la fonction de Green de chacune des parties du système, ainsi que les "self-energies" des électrodes et *in fine* la transmittance.

Les matrices  $H_{DFT}$  et  $S$  sont déterminées en utilisant les fonctionnelles hybrides et les bases de fonctions telles qu'implémentées dans le logiciel **Gaussian16**.

### 5.1.2 Méthodologie de calcul

La taille des systèmes auxquels on s'intéresse ne permettant pas d'optimiser l'ensemble des systèmes en un temps raisonnable. Nous avons donc élaboré une méthodologie en plusieurs étapes. La première consiste à optimiser la partie moléculaire avec un atome d'or de part et d'autre de la molécule, comme représentée sur la figure.5.2.a. L'ajout des deux atomes d'or permet de d'obtenir une bonne estimation de la distance de contact entre l'électrode et la molécule.

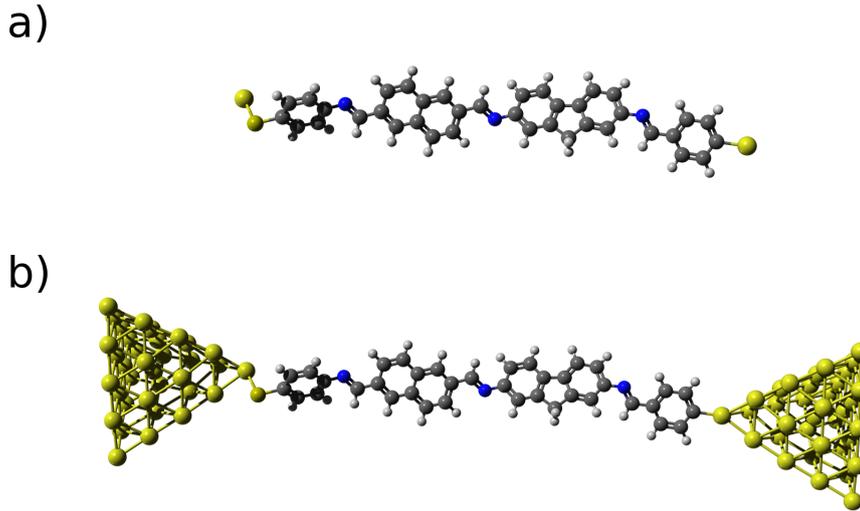


Figure 5.2: a) Partie moléculaire avec 2 atomes d'or optimisée et b) jonction moléculaire après ajout des électrodes d'or.

Après optimisation de la structure moléculaire, la deuxième étape consiste à ajouter les deux électrodes d'or à la place des deux atomes d'or. Les électrodes d'or sont constituées dans ce cas de 35 atomes d'or chacune et sont prises dans une géométrie de pointe, présentée sur la figure.5.2.b. Un calcul d'énergie avec une grande précision est effectué sur ce système et les matrices  $H_{DFT}$  et  $S$  sont récupérées. La dernière étape, consiste à calculer la transmittance à l'aide de **FROGtrans**, cette dernière est déterminée à 0 volt, et l'énergie du niveau de *Fermi*, pour les électrodes d'or, est fixée à -5,2 eV, valeur déterminée au chapitre 2, en accord avec l'expérience. Les calculs de transport sont réalisés en utilisant le formalisme de **FISHER-LEE**, décrit au chapitre.2 et en suivant la même méthodologie décrite précédemment. Les résultats obtenus seront confrontés aux mesures expérimentales pour vérifier l'efficacité de la méthodologie mis en place, et permettront d'identifier l'effet des fonctionnelles et des fonctions de bases sur les propriétés de transport calculées.

Après l'implémentation du module de transport dans **FROGtrans**, des calculs de transmittance sont réalisés et comparés à ceux de **FIREBALL**.

### 5.1.3 Implémentation du module de transport

Nous avons utilisé le système ONI, pour comparer la transmittance obtenue avec le nouveau module et celui de **FIREBALL** en utilisant d'abord la fonctionnelle McWEDA, équivalent à un niveau LDA, puis la fonctionnelle hybride B3LYP. La transmittance est calculée pour le système ONI pour trois unités, dont la structure 2D est donnée sur la figure.5.3, au moyen de la

DFTB au niveau McWEDA présente dans le code **FIREBALL** et de la DFT au niveau B3LYP et une base 6-31G avec **Gaussian16**. Les transmittances sont déterminées en utilisant le module de transport présent dans **FIREBALL**, servant de référence, et le module de transport **FROGtrans**. Les spectres de transmittance sont tracés sur la figure.5.3

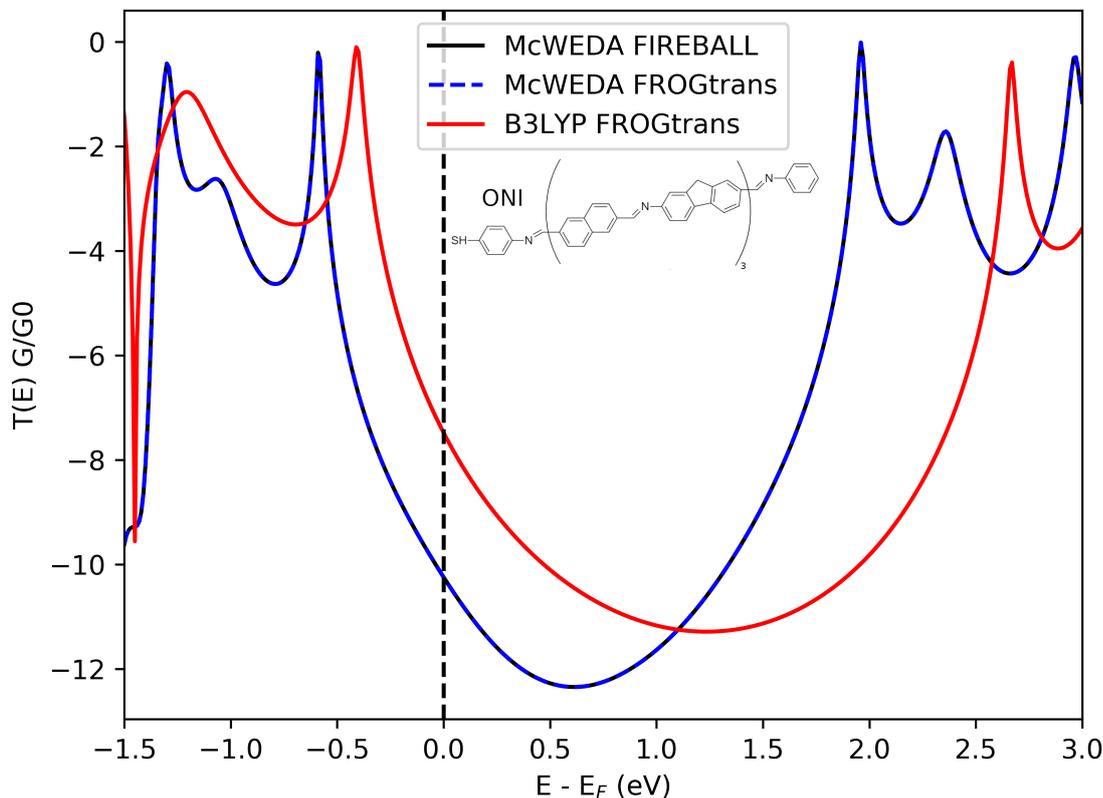


Figure 5.3: Spectres de transmittance pour la jonction ONI3, au niveau McWEDA avec le module de **FIREBALL** en noir et le module de **FROGtrans** en bleu, et au niveau B3LYP avec le module **FROGtrans**.

On peut remarquer que les spectres de transmittance obtenus au niveau DFTB par le module de **FIREBALL** et de **FROGtrans** sont identiques et se superposent parfaitement, comme attendu. En effet, les transmittances sont calculées à partir de la même matrice de l'Hamiltonien. La transmittance obtenue avec la fonctionnelle B3LYP montre un écart HOMO-LUMO plus élevé que pour la McWEDA/DFTB connue pour sous-estimer cette quantité. Les spectres de transmittance ont globalement la même forme avec le même nombre de pic autour du niveau de *Fermi*, montrant la bonne implémentation du module de transport dans **FROGtrans**.

## 5.2 Effet de l'échange Hartree-Fock sur l'alignement des niveaux et les propriétés de transport.

Dans cette section, les calculs sont effectués avec **Gaussian16**, avec différentes fonctionnelles, dont les taux d'échange d'Hartree-Fock varient. La base utilisée est 6-31G. L'évolution de l'alignement des niveaux est étudiée dans un premier temps, sur un ensemble de 6 jonctions moléculaires, dont les tailles sont choisies inférieures à 5 nm, de telle sorte que le régime de transport dominant soit de type tunnel non-résonnant. Dans un second temps, les propriétés de transport sont comparées aux mesures expérimentales obtenues dans la littérature.

Les différentes fonctionnelles hybrides utilisées sont listées dans le tableau.5.1 ci-dessous :

Fonctionnelle	$E_{HF}^X$
TPSSH	0,10
B3LYP	0,20
PBE0	0,25
M06	0,27
BH&LYP	0,50
CAM-B3LYP	1.00

Tableau 5.1: Fonctionnelles hybrides et leurs taux  $\chi_{HF}^X$ .

Les structures des systèmes moléculaires étudiés sont représentées sur la figure.5.4. Ces systèmes sont choisis en fonction de la disponibilité des données expérimentales dans la littérature, et des choix des électrodes, en particulier ici des électrodes d'or.

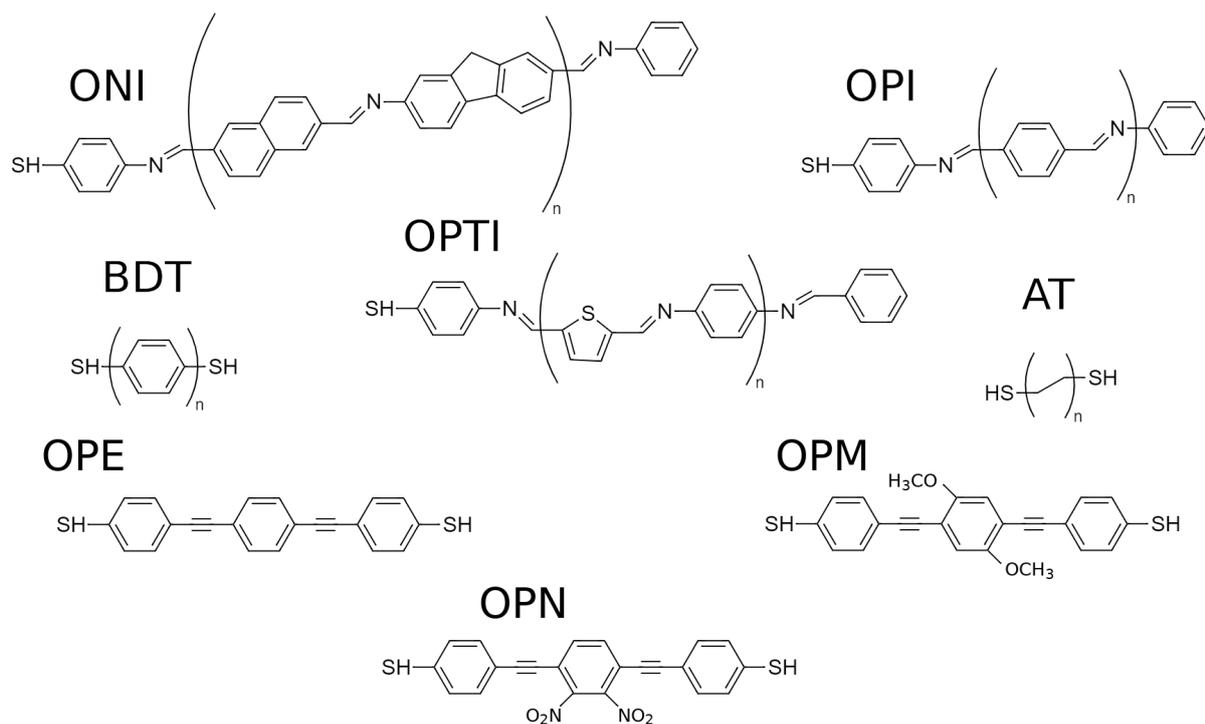


Figure 5.4: Liste des jonctions moléculaires étudiées, ONI = oligonaphthalènefluorèneimine, OPI = oligophénylèneimine, OPTI = oligo-phénylène-thiophèneimine, BDT = oligophénylène, AT = dithiolalcane, OPE = oligophénylène dithiol et ses dérivés OPM et OPN

Les géométries des systèmes sont optimisées en utilisant la procédure décrite dans la section.1.2.

### 5.2.1 Alignement des niveaux : écart HOMO énergie de *Fermi*

L'alignement des niveaux, c'est-à-dire les positions des orbitales frontières par rapport au niveau de *Fermi*, définit les propriétés électroniques d'une jonction moléculaire, comme le mécanisme d'injection de charges schématisé sur la figure.5.5.

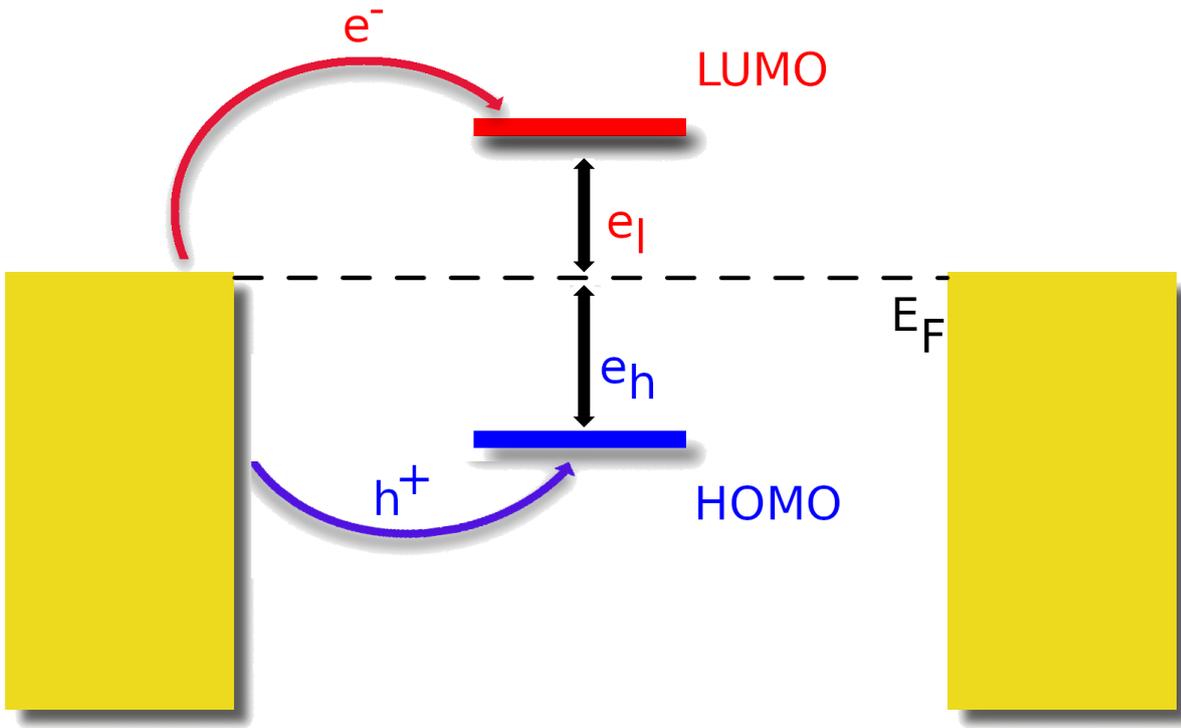


Figure 5.5: Schéma du mécanisme de porteurs de charges en fonction de la position des orbitales frontières et du niveau de *Fermi*.

L'orbitale frontière la plus proche du niveau de *Fermi* détermine le type de porteurs de charges qui se déplace et crée le courant. Si c'est l'orbitale HOMO alors le transport se fera par trou. Ce sont les électrons qui se déplacent si c'est l'orbitale LUMO. La position de ces niveaux peut être modulée en appliquant une tension sur les jonctions moléculaires. Ceci peut engendrer une propriété de rectification, comme discuté au chapitre.4. Dans cette étude, les jonctions ONI, BDT, AT et OPX sont choisies. Ces jonctions sont ancrées aux électrodes par une liaison Au-S. Pour ces groupes d'ancrages, il est admis et décrit dans la littérature que l'interaction entre la HOMO et le niveau de *Fermi* des électrodes[22] est dominante et conduit à un mécanisme de porteurs de charges de type trou. Cette observation est confirmée par les résultats (cf.tableau.5.2) qui montrent que la HOMO est plus proche du niveau de *Fermi* que la LUMO. L'écart LUMO- $e_F$  étant beaucoup trop important pour considérer un transport par électron. Cette analyse sera basée sur le gap HOMO- $e_F$ . De plus, pour ces systèmes, des mesures UPS sont disponibles dans la littérature, ces valeurs permettent de définir la position de l'orbitale HOMO par rapport au niveau de *Fermi*, notée  $e_h$ . La valeur  $e_h$  sera calculée pour les différentes jonctions et une erreur relative sera déterminée par rapport à la valeur UPS expérimentales en utilisant l'équation.5.4 :

$$\Delta e_h(\%) = \text{abs}\left(\frac{e_{h(\text{exp})} - e_{h(\text{theo})}}{e_{h(\text{exp})}}\right) \times 100 \quad (5.4)$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau.5.2 :

	exp	TPSSH		B3LYP		PBE0		M06		BH&LYP		CAM-B3LYP	
(eV)	$e_h$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$						
ONI[23]													
ONI3	0,50	0,19	62	0,41	18	0,59	18	0,61	22	1,12	124	1,52	204
ONI4	0,50	0,10	80	0,34	32	0,55	10	0,58	16	1,10	120	1,48	196
ONI5	0,40	0,03	93	0,24	40	0,44	10	0,48	20	1,00	150	1,40	250
BDT[24]													
BDT2	0,74	1,18	59	1,49	101	1,68	127	1,52	105	2,63	255	2,94	297
BDT3	0,68	1,21	78	1,52	124	1,72	153	1,57	131	2,50	268	2,70	297
AT[25]													
AT5	1,07	0,76	29	1,04	3	1,17	9	1,05	2	1,92	79	2,24	209
AT8	1,10	0,71	35	1,01	8	1,12	2	1,01	8	1,86	69	2,16	96
AT11	0,99	0,72	27	1,01	2	1,14	15	1,01	2	1,90	92	2,21	123
OPX[26]													
OPE	0,68	0,49	28	0,73	7	0,93	37	1,01	49	1,54	126	1,86	173
OPM	0,65	0,33	49	0,56	14	0,63	3	0,72	11	1,32	254	1,68	158
OPN	0,74	1,31	77	1,61	118	1,80	143	1,67	126	2,62	194	2,70	265
$\Delta \tilde{e}_h$													
(%)	/	56		42		48		45		157		206	

Tableau 5.2: Alignement de l'orbitale HOMO par rapport au niveau de Fermi  $e_h$ , ainsi que l'erreur relative  $\Delta e_h$  pour les différentes fonctionnelles considérées.

D'après les résultats obtenus, deux remarques importantes se dégagent. La première est que les fonctionnelles comportant un pourcentage  $\chi_{HF}^X$  supérieur à 50% donne une position  $e_h$  plus basse en énergie, en comparaison avec la valeur expérimentale, avec des écarts relatifs  $\Delta e_h$  importants supérieurs à 69 %. Le désaccord avec l'expérience était attendu du fait que la description des clusters d'or par la méthode Hartree-Fock est connue et décrite pour engendrer un gap HOMO-LUMO surestimées avec une position de l'orbitale HOMO plus basse par rapport à l'énergie du niveau de *Fermi*[27].

La deuxième remarque, est que pour certaines jonctions, telles que les BDT et OPN, les valeurs  $e_h$  sont mal reproduites, et ce quelque soit la fonctionnelle utilisée. Concernant, la première famille de jonctions, BDT, les calculs réalisés auparavant au niveau de théorie GGA[28], montrent une stabilisation de l'orbitale HOMO en fonction de la taille de la jonction. De plus la

valeur calculée de l'énergie du niveau de l'orbitale HOMO se situe aux alentours de 1 eV en dessous du niveau de Fermi, est en bon accord avec les valeurs obtenues pour la fonctionnelle TPSSH qui renferme la plus faible valeur de  $\chi_{HF}^X$ .

Aussi, les spectres de transmittance de ces systèmes (fig.5.6) montrent un élargissement du pic de l'orbitale HOMO, expliquant peut-être le décalage entre la valeur expérimentale et théorique.

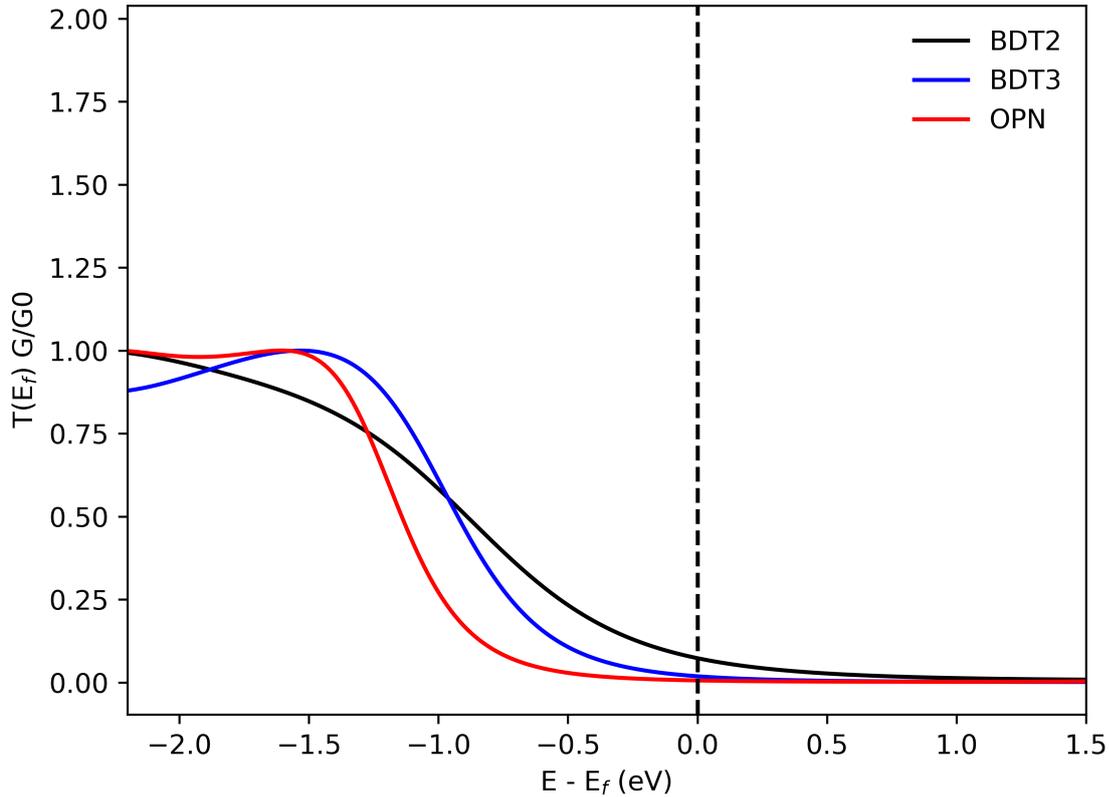


Figure 5.6: Spectres de transmittance pour les jonctions Au-BDT(2-3)-Au et AU-OPN-Au, au niveau B3LYP.

Pour les autres systèmes, les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience. En particulier, pour les fonctionnelles B3LYP, PBE0 et M06. Il faut noter les très bons résultats obtenus pour les alcanes, avec une erreur maximale de 9%, pour ces trois fonctionnelles.

Une autre remarque, et pas des moindres, est que la fonctionnelle TPSSH tend à sous-estimer la valeur de la position du niveau de l'orbitale HOMO, contrairement aux autres fonctionnelles testées.

Dans le but de tirer des conclusions sur les résultats obtenus, l'erreur relative moyenne  $\Delta\tilde{e}_h$ , calculée en utilisant la formule 5.5 est tracée en fonction du taux  $\chi_{HF}^X$  (fig.5.7).

$$\Delta\tilde{e}_h = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta e_h^i}{n} \quad (5.5)$$

Avec  $n$  le nombre de jonctions considérées et  $\Delta e_h^i$  la valeur de  $\Delta e_h$  de la jonction  $i$ .

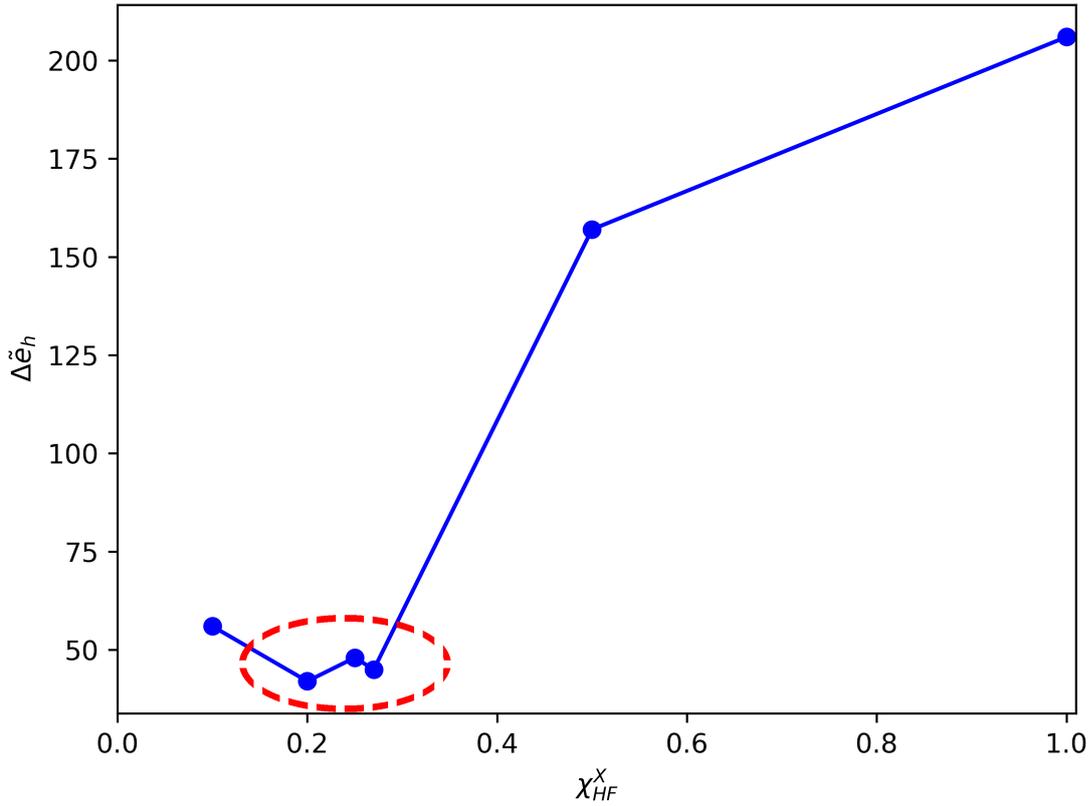


Figure 5.7: Variation de l'erreur relative moyenne  $\Delta \tilde{e}_h$  en fonction du taux d'échange d'Hartree-Fock  $\chi_{HF}^X$ .

Il apparaît que  $\Delta \tilde{e}_h$  est minimale pour les valeurs de  $\chi_{HF}^X$  entre 20 et 40 %. Ces résultats confirment l'influence de la contribution de Hartree-Fock dans la description du gap HOMO-LUMO et surtout de leurs écarts avec l'énergie de *Fermi*. Plus  $\chi_{HF}^E$  est proche de la fenêtre 20 et 40 %, mieux le gap  $e_h$  de la jonction moléculaire est décrit et par conséquent une meilleure description de l'alignement des niveaux. Dans la prochaine section sera présentée l'évolution de la conductance en fonction de  $\chi_{HF}^X$ .

### 5.2.2 Conductance au niveau de Fermi

La valeur de la conductance au niveau de Fermi  $G(E_F)$  est relevée pour chacune des jonctions présentées sur la figure.5.4 et présentée dans le tableau 5.3.

	exp	TPSSH		B3LYP		PBE0		M06		BH&LYP		CAM-B3LYP	
	$G(E_F)$	$G(E_F)$	$G_{t/e}$	$G(E_F)$	$G_{t/e}$								
ONI[23]													
ONI3	3e-8	4e-7	14	4e-8	2	1e-8	0,5	8e-9	0,3	1e-9	0,04	2e-10	0,008
ONI4	3e-9	3e-7	83	6e-9	2	1e-9	0,3	7e-10	0,2	6e-11	0,02	6e-12	0,002
ONI5	4e-10	2e-6	5400	3e-9	8	2e-10	0,5	1e-10	0,2	2e-12	0,01	1e-13	0,001
OPI[29]													
OPI1	5e-6	4e-6	0,8	3e-6	0,5	2e-6	0,3	1e-6	0,3	9e-7	0,2	4e-7	0,08
OPI2	7e-7	1e-6	1,5	5e-7	0,8	3e-7	0,4	2e-7	0,3	1e-7	0,2	3e-8	0,05
OPI3	7e-8	4e-7	6,5	1e-7	2,1	6e-8	0,9	4e-8	0,6	1e-8	0,2	3e-9	0,04
OPI4	1e-8	1e-7	6,8	2e-8	1,5	7e-9	0,5	4e-9	0,3	9e-10	0,1	2e-10	0,01
OPTI[30]													
OPTI1	1e-6	3e-6	3	2e-6	2,0	1e-6	1,3	1e-6	1,0	7e-7	0,7	4e-7	0,4
OPTI2	7e-8	1e-6	22	6e-7	9,4	4e-7	5,8	3e-7	4,0	1e-7	1,8	4e-8	0,6
OPTI3	2e-8	6e-7	31	2e-7	8,0	7e-8	3,6	5e-8	2,4	1e-8	0,6	3e-9	0,2
OPTI4	2e-9	4e-7	180	6e-8	27	2e-8	9,2	1e-8	4,7	2e-9	0,8	3e-10	0,2
OPTI5	2e-9	3e-7	190	2e-8	11	3e-9	2,5	2e-9	1,1	2e-10	0,1	2e-11	0,01
OPTI6	4e-11	2e-7	6000	7e-9	190	1e-9	32	5e-10	12	3e-11	0,7	3e-12	0,1
BDT[31]													
BDT2	4e-5	2e-6	0,04	2e-6	0,04	1e-6	0,03	1e-6	0,03	1e-6	0,03	8e-7	0,02
BDT3	7e-6	3e-7	0,04	3e-7	0,04	2e-7	0,03	2e-7	0,03	1e-7	0,02	1e-7	0,02
BDT4	2e-6	5e-8	0,03	4e-8	0,03	3e-8	0,02	3e-8	0,02	2e-8	0,01	1e-8	0,01
AT[25]													
AT5	3e-5	5e-6	0,1	1e-6	0,03	1e-6	0,03	4e-6	0,1	3e-6	0,09	3e-6	0,09
AT8	1e-7	5e-8	0,04	1e-7	0,1	5e-8	0,04	8e-8	0,1	9e-8	0,08	8e-8	0,08
AT11	4e-8	3e-9	0,1	1e-8	0,3	3e-9	0,08	7e-9	0,2	8e-9	0,2	7e-9	0,2
OPX[26]													
OPE	3e-6	4e-6	1,3	2e-6	0,6	9e-7	0,3	6e-7	0,2	7e-7	0,2	1e-7	0,1
OPM	2e-6	7e-6	3,3	3e-6	1,2	2e-6	0,7	1e-6	0,5	3e-7	0,1	2e-7	0,1
OPN	3e-7	8e-7	2,7	5e-7	1,6	4e-7	1,2	3e-7	0,8	1e-7	0,3	2e-7	0,6
$\tilde{G}_{t/e}$	/	543		12		2,7		1,3		0,3		0,1	

Tableau 5.3: Valeurs de conductances  $G(E_F)$  et des ratios théorie/expérience obtenus pour les 22 jonctions moléculaires étudiées.

De plus, les valeurs calculées sont comparées aux valeurs expérimentales, et le rapport entre la

valeur théorique et expérimentale est déterminé en utilisant l'équation.5.6 :

$$G_{t/e} = \frac{G_{theo}}{G_{exp}} \quad (5.6)$$

L'analyse des résultats montre l'existence de trois familles de fonctionnelles selon le rapport  $G_{t/e}$ .

La première famille surestime la valeur de  $G_{theo}$  comparée à l'expérience : c'est le cas des fonctionnelles dont la valeur de  $\chi_{HF}^X$  est  $\leq 20$  %, comme les fonctionnelles TPSSH et B3LYP. La fonctionnelle TPSSH donnent des valeurs de  $G_{t/e}$  de 5400 à 6000, respectivement pour ONI5 et OPTI6. B3LYP donne un rapport de  $G_{t/e}$  égal à 190 pour OPTI6 et 8 pour ONI5.

Une deuxième sous-estime la valeur de  $G_{theo}$ , c'est notamment le cas des fonctionnelles dont la valeur de  $\chi_{HF}^X$  est  $\geq 50$  %, comme les fonctionnelles BH&LYP et CAM-B3LYP, avec des valeurs de  $G_{t/e}$  égal à 0,001 pour la jonction ONI5, obtenues avec CAM-B3LYP, et un ratio  $G_{t/e}$  égal 0,01 pour la jonction ONI5 ( $G_{t/e}$  obtenus avec BH&LYP).

Enfin, la dernière famille, dont la valeur de  $\chi_{HF}^X$  est comprise entre 20 et 50 %, comme pour les fonctionnelle PBE et M06, dont le ratio moyen entre les valeurs théoriques et expérimentales est le plus proche de 1. Ce qui est très intéressant, car dans la plupart des calculs NEGF+DFT au niveau LDA ou GGA, la différence entre les valeurs simulées et expérimentales est de l'ordre de 2 ou 3 ordres de grandeurs de différence[32].

Quelque soit la fonctionnelle utilisée, les jonctions à base de BDT donnent des valeurs simulées de la conductance plus faible que les valeurs expérimentales. Cela peut s'expliquer par l'alignement énergétique de l'orbitale HOMO par rapport au niveau de Fermi très mal reproduit avec des valeurs de  $e_h$  largement plus grandes que la valeur expérimentale. Cette surstabilisation de la HOMO est à l'origine de la diminution de la conductance obtenue.

Pour essayer de résumer les effets de chaque fonctionnelle sur la valeur de la conductance par rapport à l'expérience, la valeur moyenne  $\tilde{G}_{t/e}$  est calculée en suivant l'équation.5.7

$$\tilde{G}_{t/e} = \frac{\sum_{i=1}^n G_{t/e}^i}{n} \quad (5.7)$$

Avec  $G_{t/e}^i$  la valeur du ratio  $G_{t/e}$  de la jonction  $i$ .

D'une manière globale, on peut remarquer que plus le taux de  $\chi_{HF}^X$  est important et plus le ratio  $\tilde{G}_{t/e}$  diminue, comme présenté sur la figure.5.8.

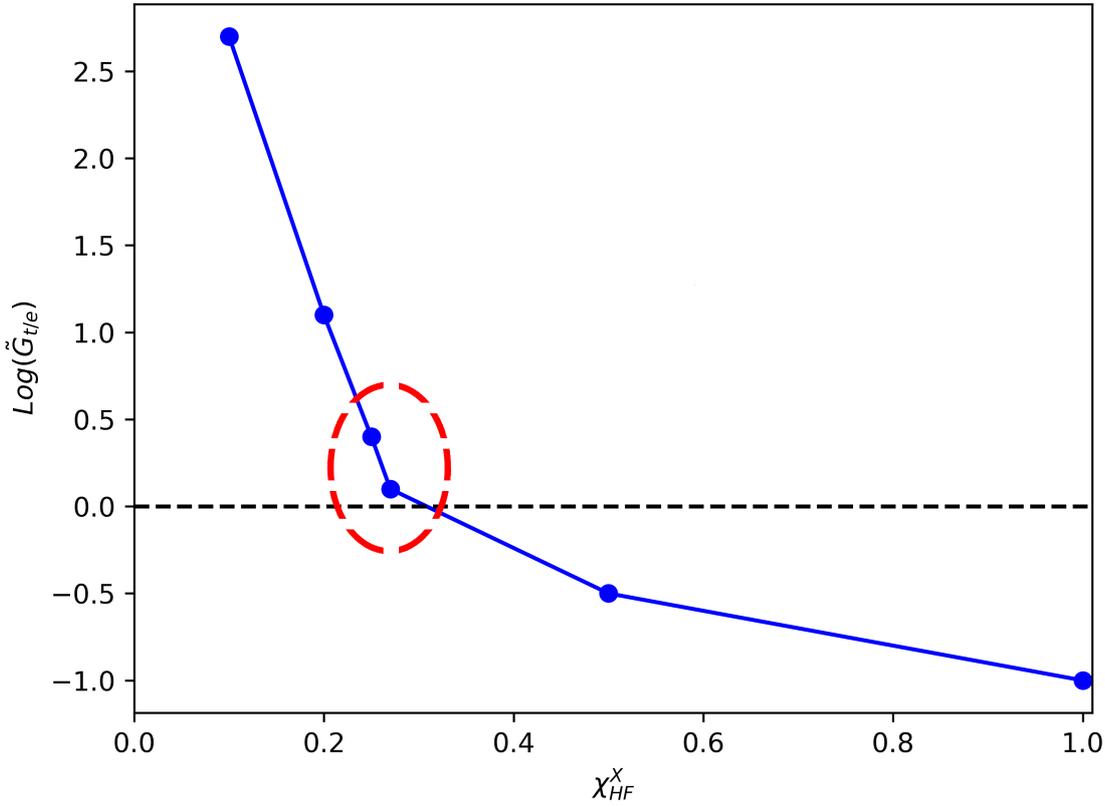


Figure 5.8: Variation du logarithme base 10 de la valeur moyenne du ratio conductance théorique/expérimentale  $\text{Log}(\tilde{G}_{t/e})$  en fonction du taux d'échange d'Hartree-Fock  $\chi_{HF}^X$ .

Le ratio  $\tilde{G}_{t/e}$  tend vers 1, ou que le  $\text{log}(\tilde{G}_{t/e})$  tant vers 0, pour des valeurs de  $\chi_{HF}^X$  comprises entre 0,2 et 0,3. Toute fois, ces résultats sont à prendre avec beaucoup de précautions. En effet,  $\tilde{G}_{t/e}$  est une valeur moyenne, évaluée sur des systèmes différents avec des groupes d'ancrages qui peuvent être différents. Ainsi, seules des tendances peuvent être déduites.

La variation de la liaison Au-S est analysée en fonction du taux  $\chi_{HF}^X$ . La valeur de la longueur de la liaison donnerait également une indication sur la force du couplage et donc la position de la HOMO par rapport au niveau de *Fermi*.

### 5.2.3 Distance Au-S

En effet, plus le couplage entre l'électrode et la molécule est important et plus la conductance doit être élevée, comme expliqué au chapitre.2. De ce fait, la longueur entre le groupe d'ancrage et la pointe de l'électrode, peut-être un bon indicateur sur l'explication des différences de conductance obtenues pour des fonctionnelles avec un taux  $\chi_{HF}^X$  proche. Ainsi, la longueur de la liaison Au-S est mesurée pour les fonctionnelles et pour toutes les jonctions considérées. La longueur moyenne  $\tilde{d}$  est calculée pour chaque fonctionnelle et présentée dans le tableau.5.4.

	TPSSH	B3LYP	PBE0	M06	BH&LYP	CAM-B3LYP
$\tilde{d}$ (nm)	0,2393	0,2415	0,2379	0,2407	0,2397	0,2384

Tableau 5.4: Valeurs des distances moyennes  $\tilde{d}$  Au-S en nm.

L'analyse des résultats montre qu'il n'y a pas de relation linéaire entre  $\tilde{d}$  et la taux  $\chi_{HF}^X$ . La valeur la plus faible ( $\tilde{d} = 0,2379$  nm) est trouvée pour PBE0, et la plus forte pour B3LYP ( $\tilde{d} = 0,2415$  nm). Les valeurs moyennes de  $\tilde{d}$  sont représentées en fonction de  $\chi_{HF}^X$  pour les différentes fonctionnelles sur la figure.5.9.

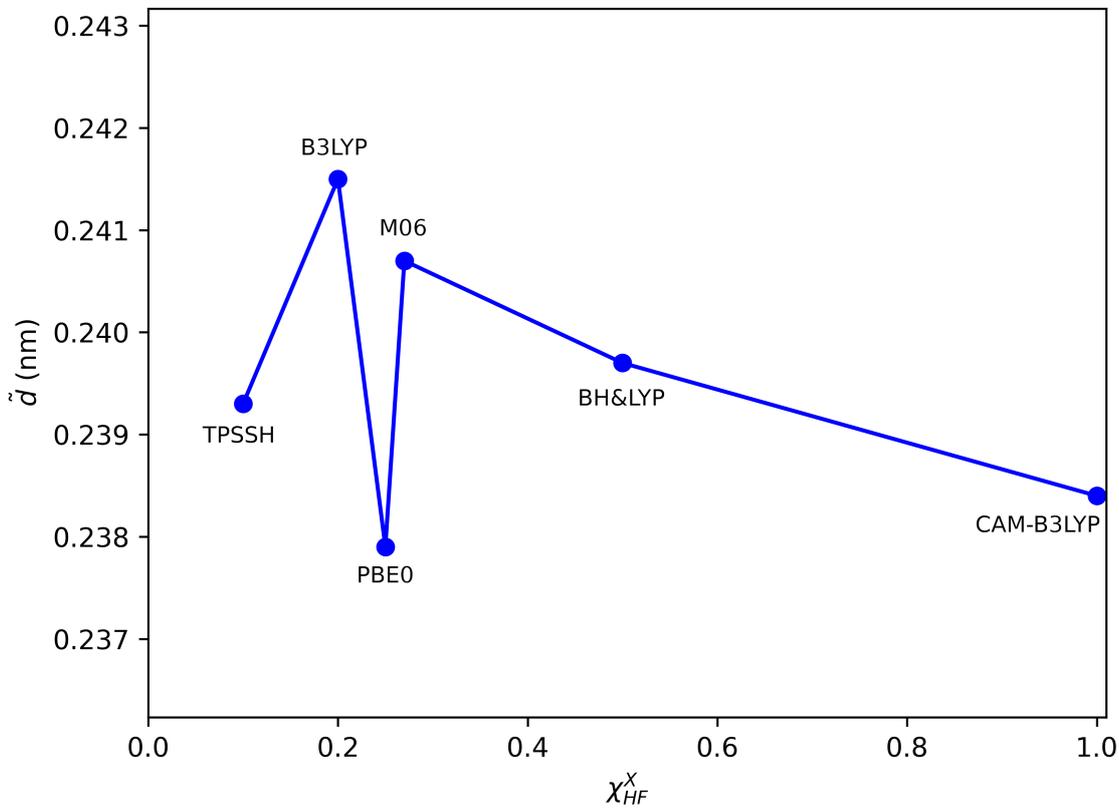


Figure 5.9: Variation de la distance moyenne  $\tilde{d}$  de la liaison Au-S en fonction du taux d'échange d'Hartree-Fock  $\chi_{HF}^X$ .

Une différence de valeurs de  $\tilde{d}$  significative est observée entre PBE0 et M06 avec une longueur plus faible pour PBE0 qui pourrait expliquer les conductances plus élevées obtenues pour la fonctionnelle PBE0 par rapport à la fonctionnelle M06, alors que les taux  $\chi_{HF}^X$  sont très proches (0,25 pour PBE0 contre 0,27 pour M06).

## 5.2.4 Facteur d'atténuation $\beta$

Dans le régime de transport tunnel non-résonnant, il a été montré précédemment qu'il est possible de déterminer le coefficient d'extinction  $\beta$ , en traçant la conductance en fonction de la longueur de la jonction moléculaire  $L$ . Pour rappel,  $\beta$  dépend du couplage de la structure moléculaire et du couplage avec les électrodes. La valeur de  $\beta$  peut être déterminée expérimentalement et théoriquement en utilisant l'équation.5.8 :

$$G = G_0 e^{\beta L} \quad \text{et} \quad \ln G = \ln G_0 + \beta L \quad (5.8)$$

De cette manière, les valeurs de  $\beta$  sont déterminées et données dans le tableau.5.5 en fonction de  $\chi_{HF}^X$  :

	exp	TPSSH		B3LYP		PBE0		M06		BH&LYP		CAM-B3LYP	
(nm <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$								
ONI[23]	2,5	-1,0	140	1,4	42	2,3	9	2,4	4	3,5	38	4,1	63
OPI[29]	3,0	1,8	41	2,4	21	2,7	10	2,8	6	3,5	15	3,9	29
OPTI[30]	3,4	0,8	75	1,8	46	2,4	30	2,6	23	3,4	1	4,0	18
(C <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$								
BDT[31]	1,6	1,7	8	1,8	12	1,9	18	1,9	19	2,0	23	2,0	28
AT[25]	1,1	0,8	32	0,8	28	0,8	27	0,8	26	0,9	19	0,9	20
$\Delta\tilde{\beta} (\%)$	/	59		30		19		16		19		32	

Tableau 5.5: Valeurs des facteur d'atténuations  $\beta$  en nm<sup>-1</sup> et par nombre de carbones (pour AT et BDT) C<sup>-1</sup>, ainsi que l'erreur relative  $\Delta\beta$  selon différentes fonctionnelles.

L'analyse des valeurs de  $\beta$  obtenues met en évidence plusieurs remarques. La première montre la particularité de la fonctionnelle TPSSH, dont le taux  $\chi_{HF}^X$  est de 0,1, pour laquelle les valeurs de  $\beta$  sont éloignées des valeurs expérimentales avec même une valeur négative (-1,0 nm<sup>-1</sup>) pour les jonctions ONI. Ces valeurs sont globalement plus faibles que les valeurs expérimentales. Une explication pourrait être la mauvaise description du niveau  $e_h$  qui sur-estime l'écart de l'énergie de l'orbitale HOMO par rapport au niveau de Fermi (cf. section.2).

Une remarque similaire peut être faite pour la fonctionnelle B3LYP ( $\chi_{HF}^X = 0,2$ ), qui sur-estime, elle aussi, la valeur de l'énergie du niveau de l'orbitale HOMO, vis-à-vis de l'expérience. Ce qui tend à sous-estimer la valeur de  $\beta$ .

Contrairement, à TPSSH et B3LYP, la fonctionnelle CAM-B3LYP ( $\chi_{HF}^X = 1,0$ ) surestime la valeur de  $\beta$ . Dans ce cas aussi, l'explication vient de la mauvaise description de l'alignement de l'orbitale HOMO qui est sous-estimé avec cette fonctionnelle.

Enfin les fonctionnelles PBE0, M06 et BH&LYP, avec des taux de  $\chi_{HF}^X$ , respectivement de 0,25, 0,27 et 0,50, donnent les meilleures descriptions du facteur d'atténuation  $\beta$ . PBE0 et M06 avaient montré les valeurs de  $e_h$  et  $G$  les plus proches de l'expérience. En revanche, les valeurs obtenues avec BH&LYP, sont plus étonnantes. En effet, la valeur  $e_h$  est mal décrite par cette fonctionnelle, mais la bonne description de  $G$  suffisait.

L'erreur moyenne  $\Delta\tilde{\beta}$  est déterminée en utilisant les cinq systèmes utilisés et est donnée par l'équation.5.9 :

$$\Delta\tilde{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta\beta_i}{n} \quad (5.9)$$

Où  $\Delta\beta_i$  est la valeur d'erreur relative du système  $i$ . La valeur de  $\Delta\tilde{\beta}$  est tracée en fonction du taux  $\chi_{HF}^X$  sur la figure.5.10.

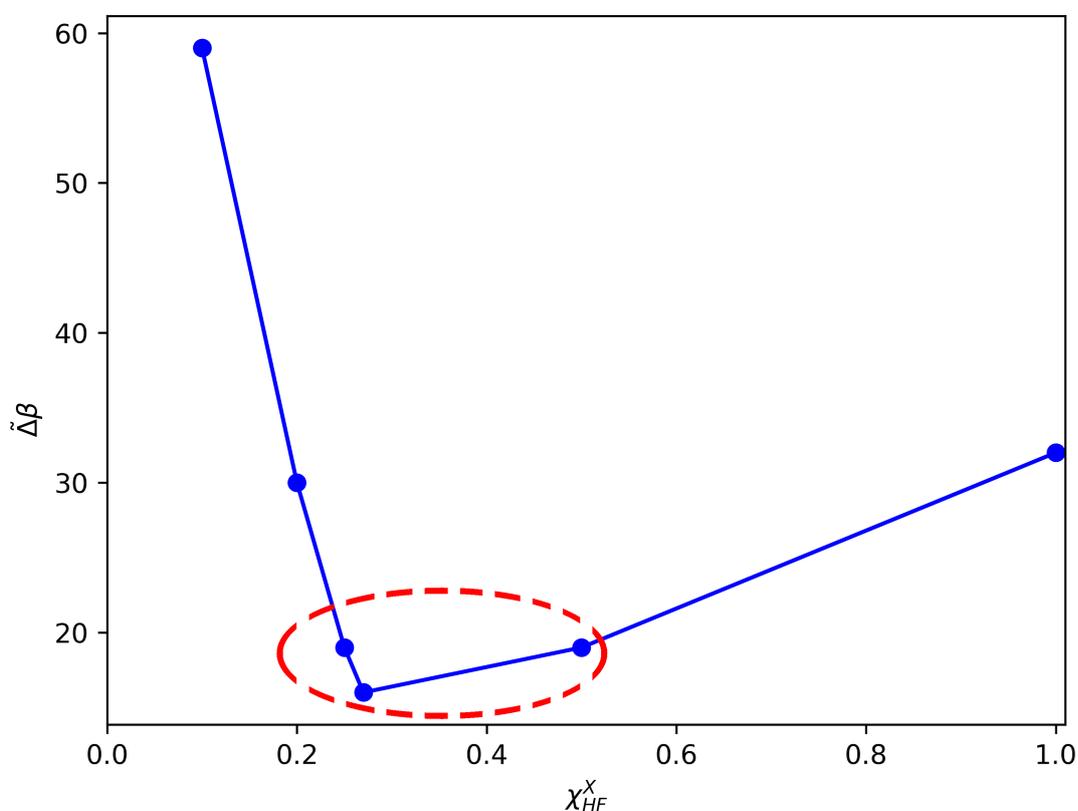


Figure 5.10: Variation de l'erreur relative moyenne  $\Delta\tilde{\beta}$  (en %) en fonction du taux d'échange d'Hartree-Fock  $\chi_{HF}^X$ .

L'allure de la courbe est proche de celle observée pour le ratio  $\tilde{G}_{t/e}$  (figure.5.8). La valeur  $\Delta\tilde{\beta}$  est minimale pour des taux de  $\chi_{HF}^X$  entre 0,20 et 0,5 et admet un minimum pour la fonctionnelle M06 et un maximum pour la fonctionnelle TPSSH.

Pour conclure, l'étude menée sur les grandeurs,  $e_h$ ,  $G(E_F)$  et  $\beta$ , montre que la fonctionnelle M06 est la plus efficace pour étudier les propriétés de transport. C'est pour cette raison qu'elle est sélectionnée pour explorer l'effet de la base d'orbitales atomiques.

### 5.3 Effet de la base d'orbitales atomiques sur l'alignement des niveaux et les propriétés de transport.

Dans cette section, une étude systématique des bases d'orbitales atomiques est menée sur l'alignement des niveaux, la conductance au niveau de *Fermi* et le facteur d'atténuation. Les différentes bases de John Popple[33] utilisées sont présentées dans le tableau.5.6 ci-dessous :

Bases
6-31G
6-31+G
6-31G(d)
6-31+G(d)
6-311G
6-311+G
6-311G(d)
6-311+G(d)

Tableau 5.6: Bases d'orbitales utilisées dans cette étude.

Ces bases offrent l'occasion d'étudier les effets de la polarisation, ainsi que de l'extension des bases d'orbitales. Les jonctions moléculaires des systèmes ONI et OPI ont été utilisées pour réaliser cette étude.

Comme précédemment, les valeurs de l'écart des niveaux HOMO par rapport au niveau de Fermi ( $e_h$ ), conductance au niveau de *Fermi* et facteurs d'atténuations sont calculées et comparées aux mesures expérimentales et entre les bases utilisées.

### 5.3.1 Alignement des niveaux : écart HOMO énergie de *Fermi*

Les valeurs de la positions de l'orbitale HOMO relative au niveau de Fermi de l'or est relevée et donnée dans le tableau.5.7.

	exp	6-31G		6-31+G		6-31G(d)		6-31+G(d)	
(eV)	$e_h$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$
ONI[23]									
ONI3	0,50	0,61	22	0,75	50	0,55	10	0,70	40
ONI4	0,50	0,58	16	0,75	50	0,53	6	0,71	42
ONI5	0,40	0,48	20	0,64	60	0,41	3	0,59	48
OPI[29]									
OPI1	/	1,68	/	1,77	/	1,69	/	1,79	/
OPI2	/	1,54	/	1,64	/	1,54	/	1,64	/
OPI3	/	1,01	/	1,16	/	1,00	/	1,16	/
OPI4	/	0,99	/	1,15	/	1,00	/	1,17	/
	exp	6-311G		6-311+G		6-311G(d)		6-311+G(d)	
(eV)	$e_h$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$	$e_h$	$\Delta e_h(\%)$
ONI[23]									
ONI3	0,50	0,78	56	0,80	60	0,72	44	0,76	52
ONI4	0,50	0,78	56	0,81	62	0,74	48	0,77	54
ONI5	0,40	0,68	70	0,70	75	0,62	55	0,66	65
OPI[29]									
OPI1	/	1,82	/	1,87	/	1,83	/	1,84	/
OPI2	/	1,68	/	1,73	/	1,67	/	1,72	/
OPI3	/	1,19	/	1,25	/	1,20	/	1,20	/
OPI4	/	1,18	/	1,21	/	1,20	/	1,24	/

Tableau 5.7: Alignement de l'orbitale HOMO par rapport au niveau de *Fermi*, noté  $e_h$ , ainsi que l'erreur relative  $\Delta e_h$  pour les différentes bases utilisées.

Pour le cas des jonctions moléculaires ONI, et pour une grande majorité de bases utilisées, les valeurs obtenues s'écartent significativement des valeurs expérimentales. En effet, des écarts relatifs  $\Delta e_h$  supérieurs à 70% sont obtenus pour les bases larges et diffuses (6-311G et 6-311+G). Seule la base 6-31G(d) donne des valeurs proches de l'expérience avec un  $\Delta e_h$  de 3%. Con-

cernant les jonctions OPI, à notre connaissance, il n'existe pas de mesures expérimentales de  $e_h$ . Ces systèmes sont considérés du fait de leur taille raisonnable, mais aussi sur la rapidité de convergence des calculs. L'analyse de l'évolution de  $e_h$  est réalisée en fonction de la taille de la base. Les écarts sont donc calculés par rapport à la base 6-31G. Les résultats obtenus avec les bases larges et diffuses montrent des valeurs plus grandes pour  $e_h$ . Comme pour ONI, la base 6-31G(d) présente les écarts les plus faibles.

D'une manière générale, à la lumière des résultats, il apparaît que l'augmentation de la taille et de la souplesse de la base sur-estime la valeur de  $e_h$ . Cette augmentation de  $e_h$  serait liée à une sur-stabilisation de la HOMO. Le système ONI3 présente, quantitativement, une valeur  $e_h$  calculée de 0,75 eV avec la base 6-31+G contre 0,61 eV pour la base 6-31G. Pour la jonction OPI1,  $e_h$  est égal à 1,87 eV avec la base 6-311+G contre 1,82 eV avec la base 6-311G.

Contrairement aux bases diffuses, celles polarisées donnent des valeurs proches ou plus basses que la base de référence 6-31G. Par exemple, la jonction ONI5,  $e_h$  est trouvée égale à 0,41 eV pour la base 6-31G(d) contre une valeur de 0,48 eV pour la base 6-31G. De même, pour la jonction OPI3,  $e_h$  est trouvée à 1,20 eV avec la base 6-311G(d) contre 1,19 eV pour la base 6-311G.

Les bases mixtes comprenant des orbitales diffuses et polarisées donnent des résultats intermédiaires. Par exemple, pour la jonction ONI5, la valeur de  $e_h$  calculée avec la base 6-311+G(d) est de 0,66 eV compris entre les valeurs obtenues avec la base 6-311+G (0,70 eV) et la base 6-311G(d) (0,62 eV).

Ces résultats sont présentés sur la figure.5.11.a et b. L'information importante est que les bases diffuses et larges sous-estiment la valeur du niveau d'énergie de la HOMO avec des valeurs allant jusqu'à environ 0,20 eV. Cette sur-stabilisation a pour conséquence l'augmentation de la valeur de  $e_h$ .

Les bases 6-31G et 6-31G(d) reproduisent mieux les valeurs expérimentales de  $e_h$ .

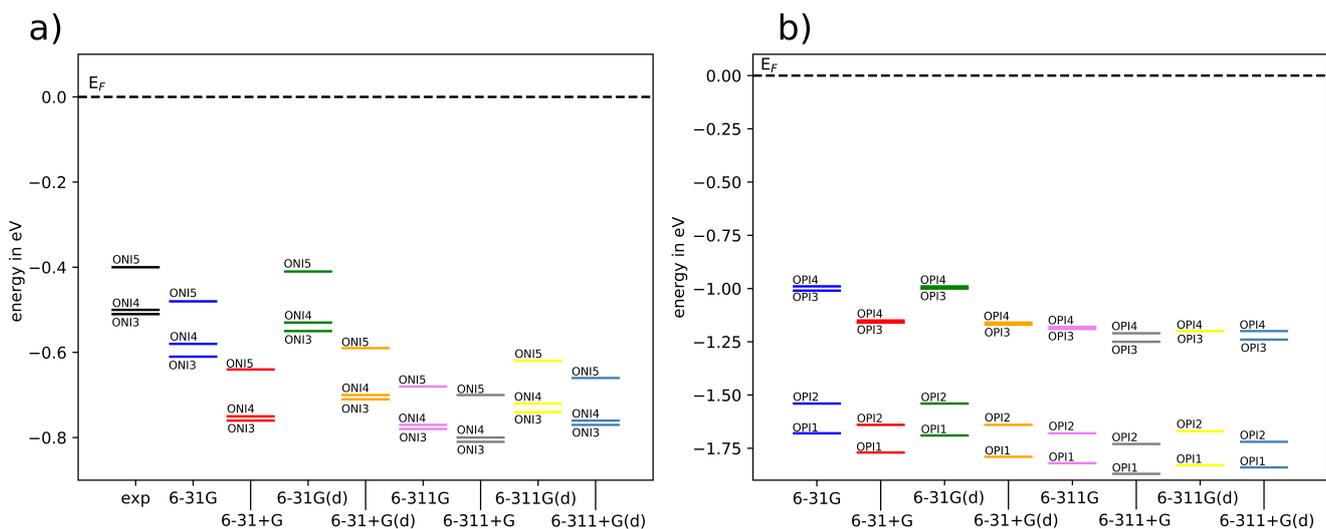


Figure 5.11: Positions de l'orbitale HOMO obtenues avec les différentes bases pour les ONI (a) et les OPI (b).

### 5.3.2 Conductance au niveau de Fermi

La conductance au niveau de *Fermi*  $G(E_F)$  est calculée en fonction de la taille et de la polarisation des bases d'orbitales atomiques. Dans le tableau.5.8, sont reportées les valeurs pour les bases de calculs considérées.

	exp	6-31G		6-31+G		6-31G(d)		6-31+G(d)		
	$G(E_F)$	$G(E_F)$	$G_{t/e}$	$G(E_F)$	$G_{t/e}$	$G(E_F)$	$G_{t/e}$	$G(E_F)$	$G_{t/e}$	
ONI[23]										
ONI3	3e-8	8e-9	0,3	2e-7	7	1e-8	0,4	3e-7	8,8	
ONI4	3e-9	7e-10	0,2	8e-8	25	8e-10	0,2	7e-8	22	
ONI5	4e-10	1e-10	0,2	7e-8	180	1e-10	0,4	7e-8	171	
OPI[29]										
OPI1	5e-6	1e-6	0,3	2e-6	0,5	2e-6	0,4	3e-6	0,6	
OPI2	7e-7	2e-7	0,3	4e-7	0,6	3e-7	0,4	5e-7	0,7	
OPI3	7e-8	4e-8	0,6	7e-8	1,1	5e-8	0,8	2e-7	2,4	
OPI4	1e-8	4e-9	0,3	1e-8	0,9	5e-9	0,4	2e-8	1,0	
$\tilde{G}_{t/e}$	/	0,3		30		0,4		30		
	exp	6-311G		6-311+G		6-311G(d)		6-311+G(d)		
	$G(E_F)$	$G(E_F)$	$G_{t/e}$	$G(E_F)$	$G_{t/e}$	$G(E_F)$	$G_{t/e}$	$G(E_F)$	$G_{t/e}$	
ONI[23]										
ONI3	3e-8	3e-9	0,1	2e-6	55	4e-9	0,1	2e-6	61	
ONI4	3e-9	2e-10	0,05	3e-7	98	2e-10	0,05	7e-7	220	
ONI5	4e-10	1e-11	0,03	3e-7	770	2e-11	0,04	9e-7	2200	
OPI[29]										
OPI1	5e-6	1e-6	0,2	3e-6	0,6	1e-6	0,3	5e-6	1,1	
OPI2	7e-7	1e-7	0,2	8e-7	1,1	2e-7	0,3	1e-6	1,7	
OPI3	7e-8	2e-8	0,3	4e-7	6,1	2e-8	0,3	2e-7	3,2	
OPI4	1e-8	2e-9	0,1	4e-8	2,8	2e-9	0,1	7e-8	5,0	
$\tilde{G}_{t/e}$	/	0,1		133		0,2		356		

Tableau 5.8: Valeurs de la conductance au niveau de *Fermi*  $G(E_F)$  et des ratios théorie/expérience obtenues pour les jonctions ONI et OPI, pour les différentes bases considérées.

Les valeurs des conductances obtenues  $G(E_F)$  peuvent se ranger en deux catégories :

- La première est constituée des bases standards et polarisées (6-31G, 6-31G(d), 6-311G et 6-311G(d)), donnant des valeurs de conductances plus basses que les valeurs expérimentales avec des rapports moyens  $\tilde{G}_{t/e}$  compris entre 0,1 et 0,4.

- La deuxième est constituée des bases diffuses et mixtes (6-31+G, 6-31+G(d), 6-311+G et 6311+G(d)) donnant des valeurs de conductances plus élevées que les valeurs expérimentales. Avec des rapports moyens  $\tilde{G}_{t/e}$  compris entre 30 et 356.

Cette dernière remarque, n'était pas attendu, en effet, les bases diffuses donnaient des valeurs de  $e_h$  plus élevées en comparaison avec les bases standards ou polarisées. Cette valeur, plus grande de  $e_h$ , est associée à une position de l'orbitale HOMO plus éloignée du niveau de *Fermi*. Il était donc attendu que la valeur de la conductance soit plus faible, cependant l'inverse est observé. Pour tenter de comprendre cela, les spectres de transmittance sont tracés en fonction de l'énergie pour les jonctions ONI3 (fig.5.12.a) et OPI1 (fig.5.12.b).

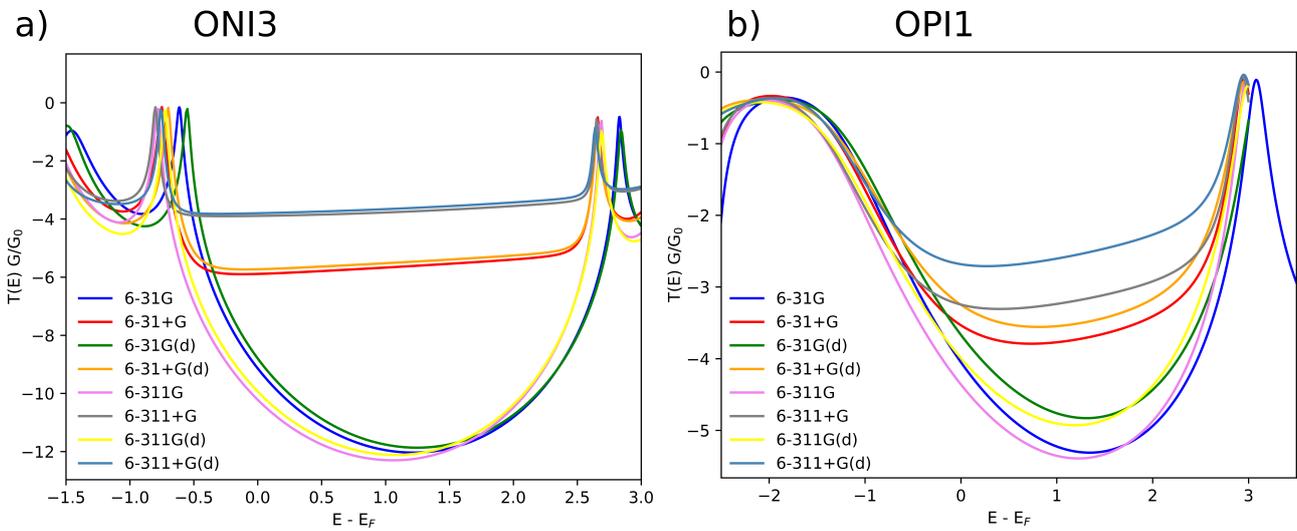


Figure 5.12: a) Spectres de transmittance en fonction de l'énergie pour la jonction ONI3, selon les différentes bases, et b) spectres de transmittance en fonction de l'énergie pour la jonction OPI1, selon les différentes bases.

Sur ces spectres, une différence nette est observée entre les bases polarisées et mixtes (6-31+G, 6-31+G(d), 6-311+G et 6311+G(d)) et les autres (6-31G, 6-31G(d), 6-311G et 6-311G(d)). Cependant l'analyse de ces spectres ne permet pas d'expliquer cette conductance plus élevée pour les bases diffuses et mixtes. Une hypothèse pour expliquer cela, est que dans le cas des bases avec des orbitales de diffusion, une modification des coefficients des fonctions gaussiennes (cf.chapitre.1) entraînent un agrandissement trop important des orbitales atomiques, ce qui engendre un élargissement artificiel des canaux de transports et par conséquent de la valeur de la conductance.

### 5.3.3 Facteur d'atténuation $\beta$

Les valeurs des facteurs d'atténuations  $\beta$  sont calculées et données dans le tableau.5.9.

	exp	6-31G		6-31+G		6-31G(d)		6-31+G(d)	
(nm <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$
ONI[23]	2,5	2,4	4	0,6	76	2,3	7	0,7	72
OPI[29]	3,0	2,8	6	2,6	14	2,9	3	2,6	15
$\Delta\tilde{\beta}(\%)$	/	5		45		5		44	

	exp	6-311G		6-311+G		6-311G(d)		6-311+G(d)	
(nm <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$	$\beta$	$\Delta\beta(\%)$
ONI[23]	2,5	3,0	20	0,9	65	3,0	19	0,4	85
OPI[29]	3,0	3,1	5	2,1	31	3,3	10	2,2	26
$\Delta\tilde{\beta}(\%)$	/	13		48		15		56	

Tableau 5.9: Valeurs des facteurs d'atténuations  $\beta$  en nm<sup>-1</sup>, ainsi que l'erreur relative  $\Delta\beta$  selon les différentes bases.

Comme précédemment, les résultats montrent deux familles distinctes :

- les bases diffuses 6-31+G, 6-31+G(d), 6-311+G et 6-311+G(d), donnent des valeurs de  $\beta$  bien plus faibles, voir trop faibles pour les valeurs de  $\beta$
- les bases 6-31G, 6-31G(d), 6-311G et 6-311G(d), donnent des valeurs plus proches des valeurs expérimentales.

Pour les bases polarisées, les valeurs obtenues de  $\beta$  sont largement sous-estimées pour les deux types de jonctions étudiées. Elles sont fortement sous-estimées pour les jonctions ONI, avec des valeurs de  $\beta$  inférieures à 1 nm<sup>-1</sup>, et des écarts relatifs atteignant 85% pour la base 6-311+G(d). Les valeurs de  $\beta$  obtenues pour les jonctions OPI dérivent un peu moins avec une erreur relative maximale de 31% pour la base 6-311+G.

Concernant le second groupe, les bases 6-31G et 6-31G(d) donnent des résultats en très bon accord avec l'expérience avec une erreur relative  $\Delta\beta$  inférieure à 4% pour les jonctions ONI avec la base 6-31G et 3% pour les jonctions OPI avec la base 6-31G(d). Les deux autres bases (6-311G et 6-311G(d)) surestiment légèrement la valeur du facteur d'atténuation avec des erreurs comprises entre 13 et 15 %.

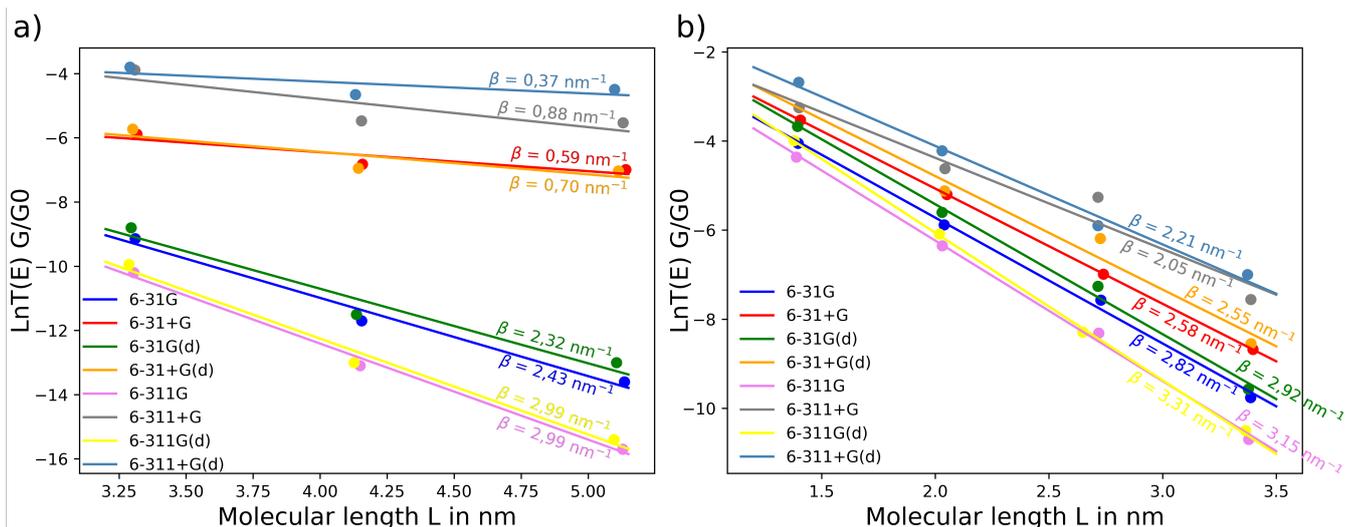


Figure 5.13: Variation de  $\text{Ln}(T(E))$  en fonction de la longueur de la jonction moléculaire a) pour les jonctions ONI et b) pour les jonctions OPI.

Les tracés du logarithme de la transmittance en fonction de la longueur moléculaire (fig.5.13) permettent de mettre en évidence l'effet des bases sur le facteur d'atténuation  $\beta$ . Ainsi, pour les jonctions ONI, il est remarquable que le choix de la base influence grandement les valeurs de  $\beta$ , allant de 0,4 à 3  $\text{nm}^{-1}$ , soit une fluctuation de 2,6  $\text{nm}^{-1}$ . Pour les jonctions OPI, l'effet de la base est moins important, avec des valeurs de  $\beta$  allant de 2,0 à 3,3  $\text{nm}^{-1}$ , soit une fluctuation de 1,3  $\text{nm}^{-1}$ . Cette différence entre les jonctions ONI et OPI peut provenir de la différence entre les gaps électroniques. En effet, dans le cas des jonctions ONI le gap est d'environ 3 eV contre 4,5 eV pour les jonctions OPI.

Pour conclure, quant à l'utilisation des bases d'orbitales atomiques pour la modélisation des propriétés de transport dans les jonctions moléculaires, les bases 6-31G et 6-31G(d) montrent un meilleur accord avec les valeurs expérimentales.

L'avantage avec l'interfaçage avec **Gaussian16** est l'accessibilité à d'autres propriétés comme l'effet de solvatation qui fera l'objet de la prochaine section.

## 5.4 Effet de solvant

La méthode M06 et la base 6-31G sont utilisées pour déterminer les effets de solvants sur les propriétés de transport des jonctions ONI. Le solvant est un élément clé dans la synthèse des jonctions moléculaires, sa polarité et son interaction électronique avec les molécules peuvent affecter considérablement les propriétés de transport, comme la valeur du facteur d'atténuation[34]. C'est la raison pour laquelle, il est nécessaire de prendre en compte ces effets pour mieux décrire les jonctions moléculaires. Cependant, il n'est pas aisé de prendre en compte les solvants. Il existe deux façons de décrire les solvants :

- la méthode explicite, cette méthode consiste à considérer les molécules de solvants, mais cela demande une exploration des positions que peut prendre les molécules de solvants autour de la jonction, rendant les calculs computationnellement très coûteux[35].
- la méthode implicite, introduite par Thomasi *et al*[36, 37], permet de réduire le temps de calculs, en modélisant les molécules de solvants par un champ électrostatique autour des molécules solvatées. Cependant, cette méthode ne permet pas d'avoir d'informations sur les interactions électroniques entre les molécules de solvant et le système solvaté, mais reproduit correctement l'effet de champ électrique du solvant tout en limitant considérablement le coût de calcul.

Pour décrire les effets de solvants sur les propriétés de transport, les structures des jonctions moléculaires sont obtenues, en utilisant la méthodologie de calcul en section.1.3, en ajoutant des solvants implicite au moment de l'optimisation des parties moléculaires, deux types de solvants sont utilisés :

- le benzène un solvant apolaire caractérisé par un  $\epsilon$  de 2,3
- le méthanol un solvant polaire caractérisé par un  $\epsilon$  de 32,6

Le modèle de solvation utilisé est PCM ("Polarizable Continuum Model") défini par défaut dans **Gaussian16**[36, 37]. L'Hamiltonien corrigé par les effets de solvants est introduit dans le calcul de la fonction de Green pour calculer les grandeurs de  $e_h$ , de  $G(E_F)$  et le facteur d'atténuation  $\beta$ . Les résultats sont donnés dans le tableau.5.10.

	vide			benzene			methanol		
	$e_h$ (eV)	$G(E_F)$	$\beta$ (nm <sup>-1</sup> )	$e_h$ (eV)	$G(E_F)$	$\beta$ (nm <sup>-1</sup> )	$e_h$ (eV)	$G(E_F)$	$\beta$ (nm <sup>-1</sup> )
ONI			2,4			2,3			2,8
ONI3	0,61	8e-9	/	0,40	4e-8	/	0,59	2e-8	/
ONI4	0,58	7e-10	/	0,42	3e-9	/	0,57	1e-9	/
ONI5	0,48	1e-10	/	0,35	5e-10	/	0,48	1e-10	/

Tableau 5.10: Valeurs de  $e_h$ ,  $G(E_F)$  et de  $\beta$  obtenues dans le vide et dans les solvants implicite de benzène et methanol.

Les valeurs obtenues montrent que le solvant apolaire (benzène) déstabilise l'énergie de l'orbitale HOMO, diminuant de ce fait la valeur de  $e_h$ . Ce résultat était attendu, comme la molécule ONI présente un moment dipolaire, l'orbitale HOMO est stabilisée dans les solvants polaires. *A contrario*, les valeurs de  $e_h$  sont quasiment identiques aux valeurs obtenues pour le

vide dans le cas du solvant apolaire benzène.

Pour ce qui est des valeurs de conductances au niveau de *Fermi*, ces dernières sont plus élevées dans les solvants que dans le vide. Le benzène donne des valeurs de conductances plus élevée que le méthanol. Ceci est en accord avec le fait que la position de l'orbitale HOMO est plus proche du niveau de *Fermi*, dans le cas du benzène, augmentant donc la conductance. La HOMO est stabilisée par le solvant polaire (méthanol), cela est attendu en chimie des solutions. La valeur de  $e_h$  plus élevée pour le méthanol engendre une baisse de la valeur de  $G(E_F)$  par rapport au benzène. Ceci est visible sur la figure.5.14, où est représenté le spectre de transmittance de la jonction ONI3.

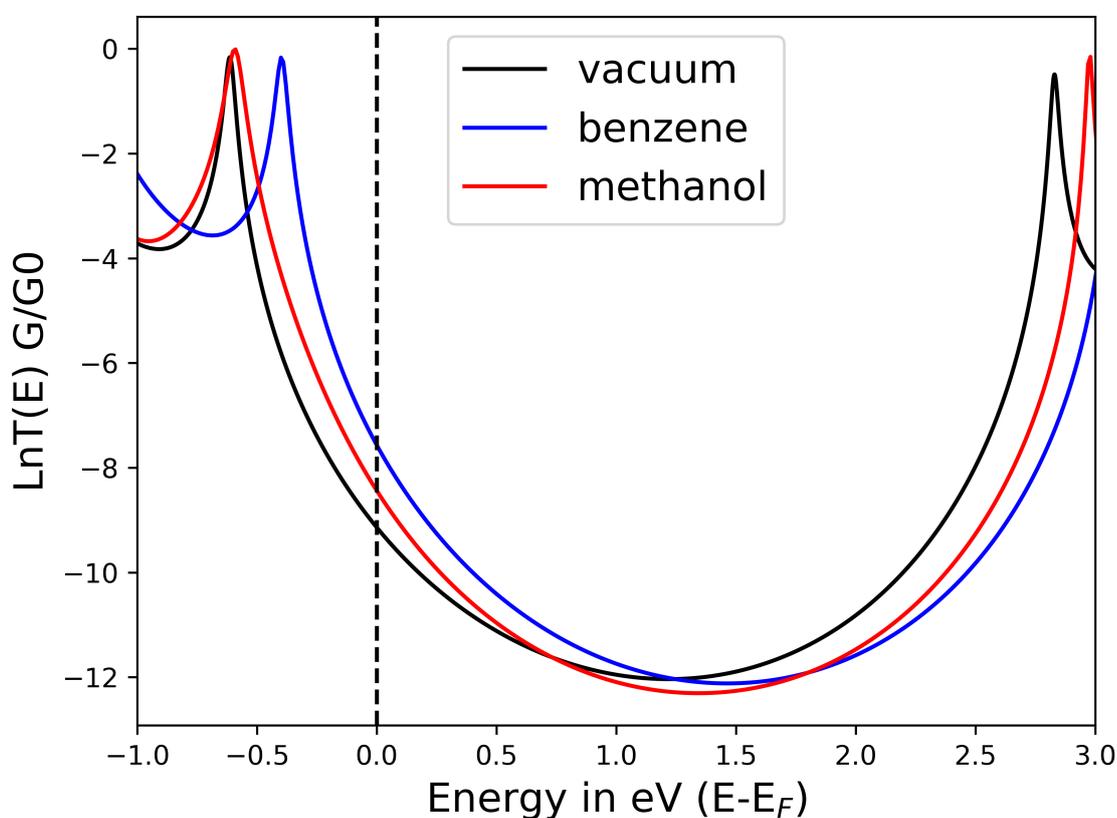


Figure 5.14: Spectres de transmittance en fonction de l'énergie pour la jonction ONI3, dans le vide et les solvants benzène et méthanol.

Enfin, les valeurs de  $\beta$  sont déterminées et comparées aux valeurs dans le vide sur la figure.5.15. Une variation des valeurs de  $\beta$  est observée en fonction du solvant utilisé. La valeur de  $\beta$  la plus faible, de  $2,3 \text{ nm}^{-1}$ , est obtenue pour le benzène. Cette valeur était attendue au vu des résultats de  $e_h$  et  $G(E_F)$ . Pour le méthanol, la valeur de  $\beta$  est la plus élevée avec  $2,8 \text{ nm}^{-1}$ . Il est remarquable que la décroissance de la conductance est plus rapide dans le

cas du méthanol lorsque la longueur de la chaîne augmente, avec une valeur de transmittance solvatée qui converge vers celle dans le vide pour ONI5.

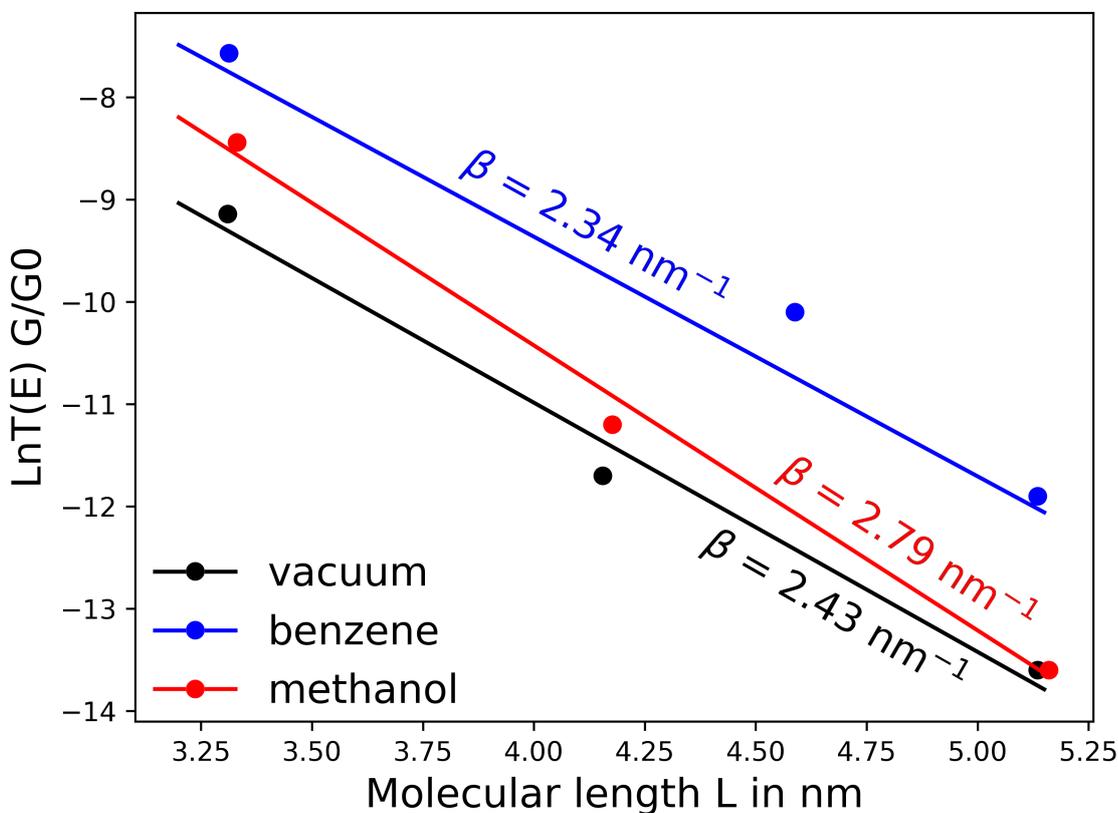


Figure 5.15: Variation de  $\text{Ln}(T(E))$  en fonction de la longueur de la jonction moléculaire a) pour les jonctions ONI, dans le vide et les solvants benzène et méthanol.

Ces résultats préliminaires confirment l'effet de la solvation important sur les propriétés de transport. La stabilisation des orbitales frontières de la molécule dépend de sa polarité et de celle du solvant en accord avec les lois en chimie. Néanmoins, la solvation de l'électrode n'est pas optimisée. Il faut noter également qu'il n'y a pas de données expérimentales sur ces systèmes pour valider ces résultats. Cette étude ouvre la voie à la prise en compte plus systématique des solvants dans les calculs de transport.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en place un code de transport électronique, nommé **FROG-trans**, en interface avec **Gaussian** et **Fireball**. Nous avons établi une méthodologie pour son utilisation sur des systèmes de taille allant jusqu'à 5 nm, tout en gardant une précision sur les calculs.

Nous avons mis en évidence les effets des fonctionnelles et plus notamment de l'échange Hartree-

Fock  $\chi_{HF}^X$ . Nous avons conclu qu'un bon compromis entre les calculs et l'expérience est obtenu pour une valeur de  $\chi_{HF}^X$  compris entre 0,25 et 0,35. La fonctionnelle M06 ( $\chi_{HF}^X = 0,27$ ) est celle qui reproduit le mieux les valeurs expérimentales.

L'effet de la base d'orbitale a ensuite été étudié, et les résultats montrent que les bases comportant des orbitales diffuses ne reproduisent pas les propriétés de transport et que les meilleurs résultats ont été obtenus pour la base standard 6-31G et la base polarisée 6-31G(d).

Pour finir, l'effet des solvants implicite a été testé sur les jonctions ONI. Les résultats confirment l'effet attendu sur la stabilisation des orbitales frontières lorsque le système moléculaire et le solvant sont de même polarité. Cette étude permet d'ouvrir la porte à une prise en compte plus facile, au regard des solvants explicite, des effets de solvants.

Enfin, ce chapitre permet d'ouvrir la voie vers le calcul des propriétés de transport dans le régime tunnel résonnant, qui est dépendant grandement de la bonne prise en compte de l'alignement des niveaux dans les jonctions moléculaires. De plus, grâce à l'utilisation de codes tel que **Gaussian**, il est possible d'avoir accès aux états excités et donc aux propriétés de transport de systèmes photo-actifs, en plein essor actuellement.

## Références bibliographiques

- [1] Supriyo Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- [2] Søren Smidstrup, Troels Markussen, Pieter Vancraeyveld, Jess Wellendorff, Julian Schneider, Tue Gunst, Brecht Verstichel, Daniele Stradi, Petr A Khomyakov, Ulrik G Vej-Hansen, et al. Quantumatk: an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(1):015901, 2019.
- [3] Alberto Garcia, Nick Papior, Arsalan Akhtar, Emilio Artacho, Volker Blum, Emanuele Bosoni, Pedro Brandimarte, Mads Brandbyge, Jorge I Cerdá, Fabiano Corsetti, et al. Siesta: Recent developments and applications. *The Journal of chemical physics*, 152(20):204108, 2020.
- [4] James P Lewis, Pavel Jelinek, Jose Ortega, Alexander A Demkov, Daniel G Trabada, Barry Haycock, Hao Wang, Gary Adams, John K Tomfohr, Enrique Abad, et al. Advances and applications in the fireball ab initio tight-binding molecular-dynamics formalism. *physica status solidi (b)*, 248(9):1989–2007, 2011.
- [5] Bing Huang, Xu Liu, Ying Yuan, Ze-Wen Hong, Ju-Fang Zheng, Lin-Qi Pei, Yong Shao, Jian-Feng Li, Xiao-Shun Zhou, Jing-Zhe Chen, et al. Controlling and observing sharp-valleyed quantum interference effect in single molecular junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 140(50):17685–17690, 2018.
- [6] Colin Van Dyck and Mark A Ratner. Molecular rectifiers: a new design based on asymmetric anchoring moieties. *Nano letters*, 15(3):1577–1584, 2015.
- [7] Andrea Vezzoli, Iain Grace, Carly Brooke, Kun Wang, Colin J Lambert, Bingqian Xu, Richard J Nichols, and Simon J Higgins. Gating of single molecule junction conductance by charge transfer complex formation. *Nanoscale*, 7(45):18949–18955, 2015.
- [8] Jie Li, Tao Li, Yi Zhou, Weikang Wu, Leining Zhang, and Hui Li. Distinctive electron transport on pyridine-linked molecular junctions with narrow monolayer graphene nanoribbon electrodes compared with metal electrodes and graphene electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(40):28217–28226, 2016.
- [9] Yinqi Fan, Sylvain Pitie, Chenguang Liu, Cezhou Zhao, Chun Zhao, Mahamadou Seydou, Yannick J Dappe, Richard J Nichols, and Li Yang. Asymmetric effect on the length

- dependence of oligo (phenylene ethynylene)-based molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(7):3635–3645, 2022.
- [10] Mir Ali Jafari, Amirhossein Ahmadkhan Kordbacheh, Soheil Mahdian, and Narges Ghasemi. Electronic and transport properties of (6, 2) carbon and silicon nanotubes: A first-principles calculation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 117:113855, 2020.
- [11] Zhixin Chen, Lijue Chen, Guopeng Li, Yaorong Chen, Chun Tang, Longyi Zhang, Jiangpeng Liu, Lina Chen, Yang Yang, Jia Shi, et al. Control of quantum interference in single-molecule junctions via jahn-teller distortion. *Cell Reports Physical Science*, 2(2):100329, 2021.
- [12] Jürgen Hafner. Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29(13):2044–2078, 2008.
- [13] Martijn Marsman, Joachim Paier, A Stroppa, and Georg Kresse. Hybrid functionals applied to extended systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(6):064201, 2008.
- [14] DJ Mowbray, Glenn Jones, and Kristian Sommer Thygesen. Influence of functional groups on charge transport in molecular junctions. *The Journal of chemical physics*, 128(11):111103, 2008.
- [15] Su Ying Quek, Hyoung Joon Choi, Steven G Louie, and Jeffrey B Neaton. Length dependence of conductance in aromatic single-molecule junctions. *Nano letters*, 9(11):3949–3953, 2009.
- [16] Jeffrey B Neaton, Mark S Hybertsen, and Steven G Louie. Renormalization of molecular electronic levels at metal-molecule interfaces. *Physical review letters*, 97(21):216405, 2006.
- [17] M Strange, Carsten Rostgaard, H Häkkinen, and Kristian Sommer Thygesen. Self-consistent gw calculations of electronic transport in thiol-and amine-linked molecular junctions. *Physical Review B*, 83(11):115108, 2011.
- [18] Michiel J van Setten, Fabio Caruso, Sahar Sharifzadeh, Xinguo Ren, Matthias Scheffler, Fang Liu, Johannes Lischner, Lin Lin, Jack R Deslippe, Steven G Louie, et al. Gw 100: Benchmarking g 0 w 0 for molecular systems. *Journal of chemical theory and computation*, 11(12):5665–5687, 2015.

- [19] MJ ea Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G Scalmani, VPGA Barone, GA Petersson, HJRA Nakatsuji, et al. Gaussian 16, 2016.
- [20] Frank Neese, Frank Wennmohs, Ute Becker, and Christoph Riplinger. The orca quantum chemistry program package. *The Journal of chemical physics*, 152(22):224108, 2020.
- [21] David Jacob and JJ Palacios. Orbital eigenchannel analysis for ab initio quantum transport calculations. *Physical Review B*, 73(7):075429, 2006.
- [22] Colin Van Dyck, Victor Geskin, and Jérôme Cornil. Fermi level pinning and orbital polarization effects in molecular junctions: The role of metal induced gap states. *Advanced Functional Materials*, 24(39):6154–6165, 2014.
- [23] Seong Ho Choi, Chad Risko, M Carmen Ruiz Delgado, BongSoo Kim, Jean-Luc Brédas, and C Daniel Frisbie. Transition from tunneling to hopping transport in long, conjugated oligo-imine wires connected to metals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(12):4358–4368, 2010.
- [24] Quyen Van Nguyen, Zuoti Xie, and C Daniel Frisbie. Quantifying molecular structure-tunneling conductance relationships: Oligophenylene dimethanethiol vs oligophenylene dithiol molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(7):4292–4298, 2021.
- [25] Zuoti Xie, Ioan Bâldea, Stuart Oram, Christopher E Smith, and C Daniel Frisbie. Effect of heteroatom substitution on transport in alkanedithiol-based molecular tunnel junctions: evidence for universal behavior. *ACS nano*, 11(1):569–578, 2017.
- [26] Zuoti Xie, Valentin Diez Cabanes, Quyen Van Nguyen, Sandra Rodriguez-Gonzalez, Lucie Norel, Olivier Galangau, Stéphane Rigaut, Jérôme Cornil, and C Daniel Frisbie. Quantifying image charge effects in molecular tunnel junctions based on self-assembled monolayers of substituted oligophenylene ethynylene dithiols. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(47):56404–56412, 2021.
- [27] E Fabiano, M Piacenza, and F Della Sala. Structural and electronic properties of gold microclusters: assessment of the localized hartree-fock method. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(40):9160–9169, 2009.
- [28] Guowen Peng, Mikkel Strange, Kristian S Thygesen, and Manos Mavrikakis. Conductance of conjugated molecular wires: Length dependence, anchoring groups, and band alignment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(49):20967–20973, 2009.

- [29] Seong Ho Choi, BongSoo Kim, and C Daniel Frisbie. Electrical resistance of long conjugated molecular wires. *Science*, 320(5882):1482–1486, 2008.
- [30] Christopher E Smith, Samuel O Odoh, Soumen Ghosh, Laura Gagliardi, Christopher J Cramer, and C Daniel Frisbie. Length-dependent nanotransport and charge hopping bottlenecks in long thiophene-containing  $\pi$ -conjugated molecular wires. *Journal of the American Chemical Society*, 137(50):15732–15741, 2015.
- [31] Zuoti Xie, Ioan Bâldea, Christopher E Smith, Yanfei Wu, and C Daniel Frisbie. Experimental and theoretical analysis of nanotransport in oligophenylene dithiol junctions as a function of molecular length and contact work function. *ACS nano*, 9(8):8022–8036, 2015.
- [32] Michael Thoss and Ferdinand Evers. Perspective: Theory of quantum transport in molecular junctions. *The Journal of chemical physics*, 148(3):030901, 2018.
- [33] RBJS Krishnan, J Stephen Binkley, Rolf Seeger, and John A Pople. Self-consistent molecular orbital methods. xx. a basis set for correlated wave functions. *The Journal of chemical physics*, 72(1):650–654, 1980.
- [34] David C Milan, Oday A Al-Owaedi, Marie-Christine Oerthel, Santiago Marqués-González, Richard J Brooke, Martin R Bryce, Pilar Cea, Jaime Ferrer, Simon J Higgins, Colin J Lambert, et al. Solvent dependence of the single molecule conductance of oligoynes-based molecular wires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(29):15666–15674, 2016.
- [35] Junbo Chen, Yihan Shao, and Junming Ho. Are explicit solvent models more accurate than implicit solvent models? a case study on the menshutkin reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(26):5580–5589, 2019.
- [36] S Miertuš, E Scrocco, and J Tomasi. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. a direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55(1):117–129, 1981.
- [37] S Miertus and J Tomasi. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. *Chemical physics*, 65(2):239–245, 1982.

## Conclusion

Dans cette thèse, nous avons adapté les outils de chimie théoriques et mis en place des méthodologies pour simuler les propriétés de transport dans les jonctions moléculaires.

Premièrement, nous avons implémenté dans le code **FIREBALL**, l'approche FISHER-LEE, qui a permis de rendre les calculs des propriétés de transport moins dépendantes du paramètre  $\eta$ . Une étude comparative a été réalisée entre les mesures expérimentale et théorique, afin de valider cette implémentation. Cette approche a été utilisée pour caractériser les effets de l'asymétrie et de différentes électrodes sur les propriétés du BTB, ce qui a permis de montrer que plus la liaison à l'interface est forte, plus la capacité à conduire est importante. Ces calculs ont montré que les isomères de BTB influencent peu les propriétés de transport, *a contrario* des isomères de positions qui brisent la conjugaison  $\pi$ , limitant le passage des électrons tout en augmentant la valeur du facteur d'atténuation  $\beta$ . Ce dernier est peu dépendant de l'asymétrie des électrodes, mais dépend fortement de la force de liaison entre le groupe d'ancrage et l'électrode. De plus, une analyse de la nature de la liaison a permis de confirmer un mécanisme de transport par trou, pour la jonction Au-BTB-Ti et de prédire un mécanisme de transport par électron dans le cas de la jonction Ti-BTB-Ti, avec un rapprochement de l'orbitale LUMO vers le niveau de *Fermi*.

Dans le troisième chapitre, la méthodologie LCTM a été mise en place pour déterminer la longueur de transition de régimes de transport, en comparant les conductances OSFL et MSFL. Cette méthode a été aussi utilisée pour comprendre la différence de longueur de changement de mécanisme de transport entre les jonctions Au-BTB-Ti et Graph-BTB-Graph. Cette différence vient de l'interface électrode/molécule avec l'incorporation d'une unité de BTB aux électrodes dans le cas de la jonction Graph-BTB-Graph. De plus, dans le cas de la jonction Au-BTB-Ti, les calculs ont permis de montrer que le transport de charges s'effectue à travers les polarons, sans activation d'énergie à température ambiante. Ceci est en accord avec les énergies de réorganisation et les barrières d'énergie calculées en utilisant la théorie de Marcus-Hush. Ces résultats ont permis de fournir de nouvelles informations sur la caractérisation du transport des jonctions moléculaires et ouvrent la perspective d'une meilleure description des propriétés de transport dans les jonctions moléculaires.

Le quatrième chapitre portait sur l'étude des jonctions en appliquant un potentiel. Nous avons montré que les systèmes entièrement  $\pi$  conjugués tels que Au-NDI-Au et Au-BTB-Au ne présentent qu'une faible propriété de rectification. Un moyen d'exalter cette propriétés a été

de découpler l'une des électrodes avec une chaîne d'alcane dans le cas de la jonction Au-NDI-nC-Au. En effet, plus cette chaîne est longue, plus la propriété de rectification est importante. Cette étude a permis d'interpréter l'observation expérimentale d'une rectification de type anti-Avram, avec un  $RR^-$  dans le cas de la jonction NDI. En effet, dans le cas des jonctions NDI, cette rectification provient de la LUMO qui se déplace dans la fenêtre d'intégration du potentiel pour des tensions négatives. De plus, une jonction moléculaire rectifiante a été proposée en combinant les monomères de NDI et BTB. Pour cela, la conjugaison  $\pi$  a été brisée en changeant l'angle dièdre entre les deux monomères. La jonction ayant les propriétés de rectification et de conductance les plus intéressantes est la jonction Au-NDI-BTB-60-Au.

Enfin dans le dernier chapitre, nous avons présenté le nouveau code de calcul de transport (**FROGtrans**) développé dans le cadre de cette thèse et interfacé avec **Gaussian16**. Ce nouveau code a permis d'étudier l'effet du taux d'échange Hartree-Fock sur les propriétés de transport. Un bon compromis est obtenu avec l'expérience pour des valeurs d'échanges Hartree-Fock  $\chi_{HF}^X$  comprises entre 0,25 et 0,35. La fonctionnelle M06 reproduit le mieux les valeurs expérimentales. L'effet de l'augmentation de la base d'orbitale dans les propriétés de transport a aussi été étudié. Nous avons montré que les bases diffuses ne reproduisent pas correctement les propriétés de transport, et les meilleurs résultats ont été obtenus pour la base standard 6-31G et la base polarisée 6-31G(d). Cet outils rend possible la prise en compte des effets de solvants implicites pour mieux se rapprocher des conditions expérimentales.

Cette interface avec **Gaussian16** ouvre la voie vers une caractérisation des jonctions moléculaires à l'état excité permettant ainsi d'accéder aux propriétés photophysiques induites.

Ces dernières années, les équipes d'expérimentateurs se sont intéressées aux jonctions moléculaires placées sous lumière. Les premières jonctions étudiées étaient de type diaryléthène (DAE), tel que présentées sur la figure.5.16.

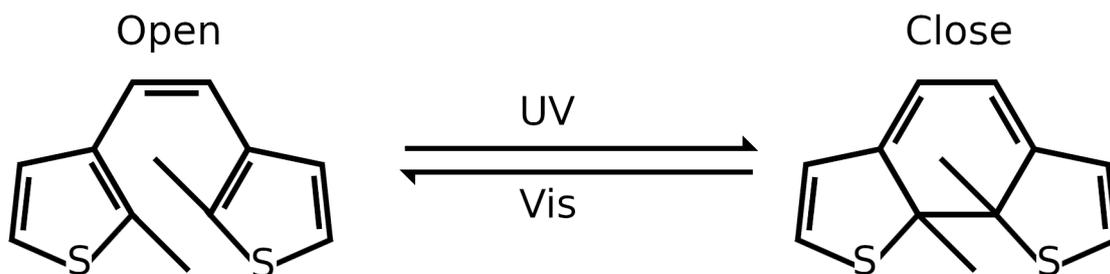


Figure 5.16: Structure 2D des formes ouverte et fermée de molécule de DAE

Ces molécules présentent deux formes une ouverte et une fermée. Ces formes peuvent être obtenues en appliquant une lumière en variant la longueur d'onde. Les premières jonctions de DAE ont été synthétisées en 2013[1], avec des électrodes de graphène, et l'application d'une excitation lumineuse a permis une modulation de la conductance et du courant obtenus. En effet, la forme fermée conduit mieux que la forme ouverte, cela s'explique par la rupture de la conjugaison  $\pi$  dans la forme ouverte. Ces jonctions moléculaires sont caractérisées comme des interrupteurs moléculaires.

Plus récemment, d'autres jonctions ont été testées sous irradiation[2, 3], et une nouvelle grandeur permet de les caractériser : c'est le ratio on/off  $RR_{on/off}$ . Ce ratio à l'instar du ratio de rectification se calcule comme le rapport de courant obtenue sous irradiation et dans le noir, comme traduit par l'équation.5.10 :

$$RR_{on/off} = \frac{I_{on}(V)}{I_{off}(V)} \quad (5.10)$$

Une grande valeur de  $RR_{on/off}$  a été trouvée pour des jonctions mêlant des unités de DAE et de BTB[4], avec des ratios de plus de 10000 à une valeur de tension de 1 V, ouvrant la porte à l'élaboration d'interrupteur moléculaire efficace.

Dans ce domaine, les études théoriques restent rare[5] et sont basées sur des simulations de dynamique et vibrationnelle qui demandent un certain coût de calcul.

Afin de diminuer ce temps de calcul, tout en gardant une description suffisamment précise du système, il est possible d'utiliser le code **FROGtrans** en interface avec **Gaussian16**. Il devient, ainsi possible, de simuler l'état excité de la partie moléculaire, de récupérer sa structure électronique et de l'introduire dans l'expression de la fonction de Green, tel que décrit par l'équation.5.11

$$G_{excite}^r(E) = [(E + i\eta)I - H_{excite} - (\Sigma_L^r + \Sigma_R^r)]^{-1} \quad (5.11)$$

En utilisant, cette équation, il est possible de calculer la transmittance du système à l'état excité et ainsi obtenir le  $RR_{on/off}$ . Le facteur d'atténuation  $\beta$  pourrait être déterminé. Cette méthodologie pourrait est complémentaire de la méthode Hubbard NEGF[6], basée sur une correction de Hubbard et des effets vibrationnels, utilisée pour calculer le photocourant.

## Références bibliographiques

- [1] Chuancheng Jia, Jinying Wang, Changjiang Yao, Yang Cao, Yuwu Zhong, Zhirong Liu, Zhongfan Liu, and Xuefeng Guo. Conductance switching and mechanisms in single-molecule junctions. *Angewandte Chemie*, 125(33):8828–8832, 2013.
- [2] Imen Hnid, Denis Frath, Frederic Lafolet, Xiaonan Sun, and Jean-Christophe Lacroix. Highly efficient photoswitch in diarylethene-based molecular junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 142(17):7732–7736, 2020.
- [3] Amin Morteza Najarian and Richard L McCreery. Long-range activationless photostimulated charge transport in symmetric molecular junctions. *ACS nano*, 13(1):867–877, 2019.
- [4] Imen Hnid, Mingyang Liu, Denis Frath, Sebastien Bellynck, Frederic Lafolet, Xiaonan Sun, and Jean-Christophe Lacroix. Unprecedented on/off ratios in photoactive diarylethene-bisthienylbenzene molecular junctions. *Nano Letters*, 21(18):7555–7560, 2021.
- [5] Kuniyuki Miwa, Amin Morteza Najarian, Richard L McCreery, and Michael Galperin. Hubbard nonequilibrium green’s function analysis of photocurrent in nitroazobenzene molecular junction. *The journal of physical chemistry letters*, 10(7):1550–1557, 2019.
- [6] Feng Chen, Maicol A Ochoa, and Michael Galperin. Nonequilibrium diagrammatic technique for hubbard green functions. *The Journal of Chemical Physics*, 146(9):092301, 2017.

## Annexe I

Unités de BTB	$\eta$ (électrode)	$\eta$ (électrode organique)	$\eta$ (partie centrale)
BTB <sub>2</sub>	0,5	0,08	1.10E-6
BTB <sub>4</sub>	0,5	0,03	1.10E-6
BTB <sub>6</sub>	0,5	0,015	1.10E-6
BTB <sub>8</sub>	0,5	0,0105	1.10E-6
BTB <sub>10</sub>	0,5	0,009	1.10E-6
BTB <sub>12</sub>	0,5	0,007	1.10E-6

Tableau 5.11: Valeurs du paramètre  $\eta$  dans le formalisme MSFL pour les jonctions moléculaires de Au-BTB-Ti

Unités de BTB	$\eta$ (électrode)	$\eta$ (électrode organique)	$\eta$ (partie centrale)
BTB <sub>2</sub>	0,5	0,011	1.10E-6
BTB <sub>4</sub>	0,5	0,004	1.10E-6
BTB <sub>6</sub>	0,5	0,0024	1.10E-6
BTB <sub>8</sub>	0,5	0,002	1.10E-6
BTB <sub>10</sub>	0,5	0,0013	1.10E-6

Tableau 5.12: Valeurs du paramètre  $\eta$  dans le formalisme MSFL pour les jonctions moléculaires de Graph-BTB-Graph 180°

Unités de BTB	$\eta$ (électrode)	$\eta$ (électrode organique)	$\eta$ (partie centrale)
BTB <sub>2</sub>	0,5	0,0015	1.10E-6
BTB <sub>4</sub>	0,5	0,0004	1.10E-6
BTB <sub>6</sub>	0,5	0,0002	1.10E-6
BTB <sub>8</sub>	0,5	0,00018	1.10E-6
BTB <sub>10</sub>	0,5	0,00013	1.10E-6

Tableau 5.13: Valeurs du paramètre  $\eta$  dans le formalisme MSFL pour les jonctions moléculaires de Graph-BTB-Graph 90°

Unités de OPI	$\eta$ (électrode)	$\eta$ (électrode organique)	$\eta$ (partie centrale)
OPI <sub>2</sub>	0,5	0,02	1.10E-6
OPI <sub>4</sub>	0,5	0,009	1.10E-6
OPI <sub>6</sub>	0,5	0,0065	1.10E-6
OPI <sub>8</sub>	0,5	0,006	1.10E-6
OPI <sub>10</sub>	0,5	0,0045	1.10E-6

Tableau 5.14: Valeurs du paramètre  $\eta$  dans le formalisme MSFL pour les jonctions moléculaires de Au-OPI-Au

Unités de ONI	$\eta$ (électrode)	$\eta$ (électrode organique)	$\eta$ (partie centrale)
ONI <sub>3</sub>	0,5	0,002	1.10E-6
ONI <sub>4</sub>	0,5	0,0015	1.10E-6
ONI <sub>5</sub>	0,5	0,001	1.10E-6
ONI <sub>6</sub>	0,5	0,0009	1.10E-6
ONI <sub>8</sub>	0,5	0,0006	1.10E-6
ONI <sub>10</sub>	0,5	0,0003	1.10E-6

Tableau 5.15: Valeurs du paramètre  $\eta$  dans le formalisme MSFL pour les jonctions moléculaires de Au-ONI-Au

Unités de OPT	$\eta$ (électrode)	$\eta$ (électrode organique)	$\eta$ (partie centrale)
OPT <sub>2</sub>	0,5	0,005	1.10E-6
OPT <sub>4</sub>	0,5	0,0015	1.10E-6
OPT <sub>6</sub>	0,5	0,0008	1.10E-6
OPT <sub>8</sub>	0,5	0,0004	1.10E-6
OPT <sub>10</sub>	0,5	0,0002	1.10E-6

Tableau 5.16: Valeurs du paramètre  $\eta$  dans le formalisme MSFL pour les jonctions moléculaires de Au-OPT-Au

Unités de OPTI	$\eta$ (électrode)	$\eta$ (électrode organique)	$\eta$ (partie centrale)
OPTI <sub>2</sub>	0,5	0,008	1.10E-6
OPTI <sub>4</sub>	0,5	0,0085	1.10E-6
OPTI <sub>6</sub>	0,5	0,0058	1.10E-6
OPTI <sub>8</sub>	0,5	0,005	1.10E-6
OPTI <sub>10</sub>	0,5	0,0037	1.10E-6

Tableau 5.17: Valeurs du paramètre  $\eta$  dans le formalisme MSFL pour les jonctions moléculaires de Au-OPTI-Au