

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**INFLUENCE DU COUPLAGE π - π SUR LES PROPRIÉTÉS
ELECTRONIQUES DES ASSEMBLAGES 1,4 DITHIOL**

MOHAMMED LAYACHI

DÉPARTEMENT DE GÉNIE ÉLECTRIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE ÉLECTRIQUE)

FEVRIER 2005



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-494-01352-4

Our file Notre référence

ISBN: 0-494-01352-4

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**INFLUENCE DU COUPLAGE π - π SUR LES PROPRIÉTÉS
ELECTRONIQUES DES ASSEMBLAGES 1,4 DITHIOL**

Présenté par: **LAYACHI MOHAMMED**

en vue de l'obtention du diplôme de: **Maîtrise ès sciences appliquées**

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. Yves Audet, D.Sc.A., président

M. Yvon Savaria, Ph.D., directeur de recherche

M. Alain Rochefort, Ph.D., codirecteur de recherche

M. Sylvain Martel, Ph.D., membre

DEDICACE

Je dédie ce travail à toute ma famille et mes amis,
À ma femme et ma fille

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier amplement le professeur Yvon Savaria et le professeur Alain Rochefort qui m'ont encadré pour mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont aussi au président et membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire de près ou de loin.

Enfin, je remercie la chaire de recherche du Canada pour le soutien financier.

Qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude et ma reconnaissance.

RÉSUMÉ

Depuis 30 ans, la loi de Moore précise qu'il est possible d'intégrer un nombre croissant de transistors par unité de surface; néanmoins, les progrès technologiques anticipés au cours des prochaines années risquent d'être moins réguliers.

Ainsi, tout l'enjeu de ces prochaines années est de concevoir de nouveaux transistors capables de répondre à l'échelle quantique. A cet égard, la nanotechnologie notamment l'électronique moléculaire, semble une alternative très prometteuse où la recherche a démontré qu'afin d'atteindre naturellement des dimensions nanométriques, il est possible d'utiliser directement des molécules comme éléments actifs.

Cette compétence nécessite l'utilisation de molécules conçues sur la base de matériaux organiques permettant de développer des composants électroniques tels que les fils moléculaires qui seront utilisés surtout comme des connexions entre différents composants électroniques ou comme des diodes et des transistors.

Dans ce travail, nous avons étudié un type de molécule qui est un candidat intéressant pour remplacer les composants électroniques classiques. La molécule est le 1,4 dithiol benzène. Cette molécule présente des caractéristiques électroniques et physique semblables à celles d'un semi-conducteur ordinaire telle que la bande interdite (2eV - 4eV).

Dans un premier temps nous avons étudié les principales caractéristiques physiques de la molécule 1,4 dithiol benzène. Cette dernière permet une parfaite délocalisation électronique π . Nous avons fait l'étude des changements des propriétés électroniques et structurales du système lorsque nous formons un dimère (deux molécules face à face). Le dimère représente le plus petit modèle de fil moléculaire que nous pouvons concevoir. Nous avons montré l'influence de certains paramètres structuraux tels que la distance intermoléculaire et l'angle de rotation entre les deux unités moléculaires constituant le fil moléculaire. Nous avons aussi étudié plus précisément l'influence de ces paramètres sur la variation de la largeur de la bande interdite qui est une caractéristique importante de la molécule semi-

conductrice. Ensuite, nous avons étendu notre étude pour voir le changement de ces propriétés en fonction de la longueur du fil moléculaire. Cette dernière étude nous a permis de comprendre mieux l'effet de groupe dans les assemblages de 1,4 dithiol benzène, et par conséquent l'effet que peut avoir l'empilement de ces derniers sur le transport électrique.

Nous avons consacré une autre partie du travail à étudier l'influence des électrodes métalliques sur les propriétés du fil organique du point de vue transfert de charge à l'interface molécule-électrode. Nous avons notamment étudié l'effet des électrodes sur la structure électronique de la molécule 1,4 dithiol benzène (DTB), en particulier sur la largeur de la bande interdite.

Du point de vue transport électrique via la molécule DTB, nous avons calculé la fonction de transmission qui correspond à la somme des probabilités qu'un électron quittant un contact métallique atteindra l'autre électrode. Nous avons montré la sensibilité de la fonction de transmission par rapport à la géométrie du site d'adsorption et l'influence de celui-ci sur le transfert de charge. Finalement nous avons mis en phase l'effet du couplage intermoléculaire sur le transport intramoléculaire (par molécule), qui représente notre point de convergence dans ce mémoire.

ABSTRACT

The future increase in integration density of integrated circuits (ICs) is expected to deviate from its well-known exponential trend, also known as Moore's law. Indeed, this rapid miniaturization should clearly slow down as the physical limit of materials will make and quantum effects more significant. Molecular electronics appears to be a very promising way to overcome these technological barriers but this emerging field still remains in its technological infancy. The control and understanding of fundamental phenomena such as physical properties of molecules, charge injection near an electrode-molecule interface, or the effect of intermolecular coupling in assembled molecules on their electrical properties need to be addressed in order to understand electron transport mechanisms in molecular systems.

From a molecular point of view, molecules with delocalized π electrons constitute an interesting choice of active component. We have studied the influence of π -coupling on electronic and structural properties of self-assembled 1,4-dithiol benzene (HSC₆H₄SH) molecule with the DFT-KS method. The isolated molecule shows well defined electronic properties, which drastically change once the molecule is packed into a dense 1-D molecular wire. We describe the structural and electronic properties such as a band gap of a DTB dimer that represents a minimal model of a molecular wire. Then, we have showed the variation of these properties as a function of the molecular wire length. It is found that intermolecular distances between molecular units, as well as the number of molecules in the molecular wire are the two main correlated factors that influence the magnitude of the changes. In fact, the two parameters that influence the electronic structure properties of the wires are clearly related to magnitude of π -electron interaction in the vicinity of HOMO-LUMO gap region.

The effect of metallic electrodes connecting the molecule has been evaluated to obtain precise quantitative predictions of how these metal contacts can change the electronic and structural properties of the system. We found that the charge transfer strongly depends on the size of the electrodes and the adsorption site nature.

We have calculated the transmission function which is the probability that an electron can hop from one contact to the other. We have shown that the transmission function is very sensitive to the adsorption site nature and consequently influence the charge transfer. Finally we emphasized the major role played by the intermolecular π coupling on the intramolecular transport, which is our point of convergence in this work.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xvi
CHAPITRE 1 : THEORIE	1
Introduction	1
1.1 Généralités	7
1.1.1 Équation de Schrödinger	7
1.1.2 Opérateur Hamiltonien	8
1.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	8
1.2 Méthode LCAO (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)	9
1.2.1 Principe de la méthode LCAO	9
1.3 Méthode de la fonctionnelle de la densité	12
1.3.1 Théorie	12
1.3.2 Équations de Kohn-Sham	13
1.3.3 Approximation de la densité locale (LDA)	14
1.4 Théorie sur le transport électrique	15
1.4.1 Mécanismes de transport électrique	15
a) Transport électronique cohérent (non résonant)	15
b) Transport cohérent par effet tunnel (tunneling) : résonant	16
c) Transport incohérent	16
1.4.2 Formalisme de Landauer	17
1.4.3 Fonction de transmission	17
CHAPITRE 2 : LE 1,4 DITHIOL BENZÈNE.....	
20	
2.1 Propriétés de la molécule de 1,4 dithiol benzène	20

2.1.1	Les orbitales moléculaires π dans le 1,4 dithiol benzène	21
2.1.2	Structure électronique du DTB	22
2.1.3	Nature des orbitales moléculaires du DTB	23
2.1.4	Distribution de charge et moment dipolaire dans le DTB	24
2.2	Effet de la taille de l'assemblage	24
2.2.1	Cas du dimère de DTB	26
2.2.1.1	Stabilité	27
2.2.1.2	Bande interdite	30
2.2.1.3	Densité d'états	34
2.2.1.4	Transfert de charge	35
2.2.1.5	Structure alternative du dimère de DTB	37
2.2.2	Cas du polymère (plusieurs molécules alignées)	40
2.2.2.1	Stabilité	41
2.2.2.2	Densité d'états électronique	44
2.2.2.3	Largeur de la bande interdite	45
2.3	Conclusions	47
CHAPITRE 3 : ÉLECTRODES		48
3.1	Structures électroniques des électrodes	48
3.1.1	Choix des électrodes	49
3.1.2	Considération du site d'adsorption	52
3.1.3	Système molécule électrode	55
3.1.4	Transfert de charge molécule-électrode	57
a)	Cas des petites électrodes	58
b)	Cas d'électrodes étendues	60
3.2	Conclusions	66
CHAPITRE 4 : TRANSPORT ÉLECTRIQUE		68
4.1	Transport électrique unimoléculaire	68
4.1.1	Approximations sur les fonctions de Green	70
4.1.2	Influence de la géométrie d'adsorption	73
4.1.3	Effet de la taille des électrodes sur la transmission	75

4.2 Importance du couplage intermoléculaire sur le transport électrique	77
4.3 Conclusions	83
5.0 Conclusions Générales	84
Bibliographie	87

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1.	Structure électronique du 1,4 dithiol benzène.....	21
Figure 2.2.	Formes des orbitales π dans le DTB.....	22
Figure 2.3.	Niveaux d'énergies de la molécule du 1,4 dithiol benzène.....	23
Figure 2.4.	Formes des orbitales moléculaires.....	24
Figure 2.5.	Distribution de charge sur la molécule de DTB.....	25
Figure 2.6.	Schéma d'un fil moléculaire constitué d'unités de DTB assemblées.....	26
Figure 2.7.	Différentes vues du dimère de DTB.....	30
Figure 2.8.	Variation de l'énergie de stabilisation en fonction de la distance intermoléculaire.....	31
Figure 2.9.	Variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la distance intermoléculaire.....	31
Figure 2.10.	Variation des niveaux HOMO et LUMO en fonction de la distance intermoléculaire.....	32
Figure 2.11.	Forme des orbitales HOMO et LUMO et leurs empilements dans le dimère.....	34
Figure 2.12.	Densité d'états électronique du dimère de DTB en fonction de la distance intermoléculaire.....	36
Figure 2.13.	Variation de l'énergie de stabilisation du dimère de DTB en fonction de l'angle de rotation.....	39
Figure 2.14.	Illustration de l'encombrement stérique.....	39
Figure 2.15.	Représentation de la structure «Herringbone».....	41
Figure 2.16.	Schéma de plusieurs molécules de DTB alignées (polymère).....	42
Figure 2.17.	Énergie de Stabilisation d'un fil de DTB en fonction du nombre de molécules.....	43
Figure 2.18.	Variation de la densité d'état électronique d'assemblage de DTB en fonction d'unités dans le fil.....	45
Figure 2.19.	Variation de la bande interdite en fonction du nombre d'unités	

	moléculaires et pour différentes distances intermoléculaires.....	47
Figure 3.1.	Schéma d'un fil moléculaire pris entre deux électrodes semi-infinies.....	49
Figure 3.2.	Géométries des agrégats étudiés.....	51
Figure 3.3.	Densités d'états totales pour les différents agrégats et le massif représentant la structure (111).....	52
Figure 3.4.	Projection des densités d'états S, P et D pour les différents agrégats et le massif.....	53
Figure 3.5.	Site linéaire (On top site).....	54
Figure 3.6.	Disposition géométrique d'un site triple.....	55
Figure 3.7.	Variation de la densité d'états électronique en fonction de l'énergie pour $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$, $\text{Au}_{12}\text{-DTB-Au}_{12}$ et DTB.....	58
Figure 3.8.	Distribution spatiale des charges nettes dans le $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$ et sens des dipôles internes.....	59
Figure 3.9.	Structure géométrique du système $\text{Au}_{12}\text{-DTB-Au}_{12}$	63
Figure 3.10.	Différents types d'électrodes étudiées avec la distance $\text{Au-S} = 2.60\text{\AA}$	65
Figure 4.1.	Comparaison entre les logarithmes des fonctions de transmission du système ($\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$) pour des fonctions de Green constantes et des fonctions de Green calculées.....	70
Figure 4.2.	Superposition de la fonction de transmission ($\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$) et la densité d'état totale calculée pour le massif.....	70
Figure 4.3.	La densité d'états totale du système ($\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$) en fonction de l'énergie ainsi que ses projections sur l'or, le soufre et le ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$).....	72
Figure 4.4.	Le logarithme de la fonction de transmission en fonction de l'énergie pour $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$	72
Figure 4.5.	Natures des différentes orbitales moléculaires du système $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$	74
Figure 4.6.	Le logarithme de la fonction de transmission en fonction de l'énergie pour différentes distances $d_{\text{Au-S}}$	76

Figure 4.7.	Le logarithme de la fonction de transmission en fonction de l'énergie pour les systèmes $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$ et $\text{Au}_{12}\text{-DTB-Au}_{12}\dots$	77
Figure 4.8.	Densités d'états totales et leurs projections sur les contacts pour les systèmes $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$ et $\text{Au}_{12}\text{-DTB-Au}_{12}\dots$	77
Figure 4.9.	Molécule $\text{Au}_{12}\text{-2DTB-Au}_{12}$ (Vue de coté).....	79
Figure 4.10.	Le logarithme de la fonction de transmission en fonction de l'énergie pour différentes distances intermoléculaires.....	80
Figure 4.11.	Recouvrement d'orbitales moléculaires individuelles situées à -4.464 eV et séparées d'une distance de $4.2\text{\AA}$	80
Figure 4.12.	Formes des orbitales moléculaires dans le système $\text{Au}_{12}\text{-2DTB-Au}_{12}$ pour $d_s=3.3\text{\AA}$ et $d_s=4.2\text{\AA}$	83

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1.	Comparaison des distributions de charges totales entre le monomère et le dimère à deux différentes distances (3.3Å et 6.9Å).....	37
Tableau 2.2.	Recouvrement entre les atomes dans pour les distances intermoléculaires 3.3 Å et 6.9 Å.....	38
Tableau 2.3.	Comparaison des niveaux d'énergies des orbitales HOMO et LUMO entre le monomère et trois différents fils moléculaires pour une distance intermoléculaire de 3.8 Å.....	46
Tableau 3.1.	Analyse de population de Mulliken du système $\text{Au}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SAu}_3$	60
Tableau 3.2.	Population (Mulliken) de recouvrement entre les atomes dans $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$	61
Tableau 3.3.	Charges nettes totales atomiques ($\text{Au}_{12}\text{-DTB-Au}_{12}$).....	64
Tableau 3.4.	Populations de recouvrement de certains atomes métalliques avec l'atome de soufre S_1 et le premier atome de carbone C_1 le plus proche du site d'adsorption ($\text{Au}_{12}\text{-DTB-Au}_{12}$).....	64
Tableau 3.5.	Charges totales centrées sur la molécule DTB et les électrodes.....	66
Tableau 3.6.	L'ordre de liaison entre les atomes d'une électrode et l'atome de soufre S_1 à l'interface.....	66
Tableau 4.1.	Recouvrement entre l'atome du soufre et l'électrode de trois atomes pour différentes distances $d_{\text{Au-S}}$	75
Tableau 4.2.	Recouvrement entre certains atomes à l'interface du système ($\text{Au}_{12}\text{-2DTB-Au}_{12}$) de pour deux différentes distances intermoléculaires 3.3Å et 7Å.....	82

CHAPITRE 1

THÉORIE

Introduction

La miniaturisation de plus en plus poussée de la taille des transistors durant ces 20 dernières années a permis de décupler le nombre de transistors dans les microprocesseurs. Par exemple, le 8086 d'INTEL sorti en 1978 comptait 29,000 transistors. En 2000 le Pentium IV en dénombre environ 42, 000,000.

Ce Pentium possède des transistors de 130 nm de largeur de grille; les futures générations devraient atteindre des largeurs beaucoup plus petites mais arriveront à une largeur limite. Cette limite à partir de laquelle des effets « quantiques » vont se manifester n'est qu'un élément du mur technologique que l'on devrait atteindre dans 10-15 ans.

Ainsi, tout l'enjeu des prochaines années est de trouver comment évoluer vers de nouveaux transistors qui tirent profit de ces effets quantiques. Depuis la création du premier transistor, les procédés n'ont pas tellement changé (photolithographie, dépôt de couche...) et sont restés identiques à travers tous les nœuds technologiques vus jusqu'à date. Cependant, afin d'anticiper les limites physiques de la microélectronique, les chercheurs et les industriels recherchent de nouvelles alternatives pour remplacer le silicium.

L'une des voies actuellement explorées pour aborder cette nouvelle ère technologique est l'électronique moléculaire parfois appelée moletronique. Elle ouvre de grandes perspectives encore futuristes mais prometteuses. Cette voie remet en question certains des principes de fonctionnement ainsi que des matériaux utilisés. Le principe repose sur l'idée que le moyen d'atteindre naturellement les

dimensions nanométriques est d'utiliser des molécules de cette taille. Ce domaine utilise donc des molécules (matériaux organiques) afin de développer des composants électroniques tels que des fils moléculaires qui pourront être utilisés comme connexions entre différents composants électroniques ainsi que d'autres composants comme des diodes et des transistors. D'autre part, ces fils moléculaires générés à partir de molécules aromatiques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison non seulement de leur faible dimensionnalité, mais aussi de leur distribution électronique délocalisée, de leur accommodation potentielle pour le transport électrique.^{29, 19}

Parmi les matériaux qui reçoivent le plus d'attention actuellement, nous notons le nanotube de carbone, observé pour la première fois en 1991, et qui est constituée de carbone.⁴¹ Ce nanotube de carbone se présente comme un fil creux dont le diamètre ne contient qu'une dizaine d'atomes arrangés régulièrement et dont la longueur peut atteindre un million de fois le diamètre. Les propriétés physiques et électroniques des nanotubes de carbone en font des candidats idéaux pour créer de nouveaux composants électroniques. Il n'en fallait pas plus à l'industrie des circuits intégrés pour s'engager dans une course vers la construction des premières composants électroniques à base de nanotube de carbone. Le premier transistor moléculaire à base de nanotube de carbone semi-conducteur a été construit il y a plus de 5 ans.^{17,36} Recemment des travaux ont montré que l'on peut stabiliser la commutation d'une molécule en changeant son environnement. Paul Weiss³⁹ de l'université de Penn State affirma que si on peut stabiliser et contrôler l'état de conductance des molécules, on serait proche du développement de mémoires moléculaires. Les résultats obtenus dans ces travaux permettent de réduire la commutation aléatoire des molécules. Ceci pourrait réduire le taux de rafraîchissement demandé pour les mémoires RAM (Random-Access-memory) et ainsi réduire la puissance utilisée.³⁹

Pour ce qui est de la conception des circuits électroniques moléculaires, il existe deux approches ; la première suggère que la molécule peut constituer à elle seule l'ensemble du circuit électrique. De ce fait, une molécule unique pourrait traiter et stocker de l'information. Dans la seconde approche dite hybride, l'objectif

est de fabriquer séparément des composants électroniques moléculaires de base puis de les connecter entre eux ainsi qu'aux fils d'interconnexions constituant le circuit.

Or, la principale difficulté du deuxième cas est de passer des composants vers les circuits fonctionnels. Cela s'explique par le fait que les composants électroniques moléculaires adoptent un comportement différent de celui de la physique classique dont les grandeurs traditionnelles sont continues (courant - tension).

Avec l'électronique moléculaire, les lois de la physique classique ne s'appliquent plus et nous passons d'un comportement collectif à un comportement individuel. Dans ce cas, l'électron est isolé et n'obéit qu'aux lois quantiques ; par conséquent, il ne suffirait pas de remplacer seulement des composants électroniques classiques par leurs analogues moléculaires qui ont la même fonction, mais de mettre en place de nouvelles architectures et règles de designs.

L'utilisation de molécules en moletronique nécessite une bonne connaissance de leurs propriétés électroniques et structurales. Actuellement, les chimistes qui étudient de petits ou grands systèmes moléculaires doivent utiliser des outils numériques qui sont basés sur des méthodes de la mécanique quantique pour donner une description correcte de certaines propriétés et phénomènes, et parfois pour prévoir certaines réactions qui pourraient être difficilement accessible de façon expérimentale.

Ces méthodes numériques sont différentes du point de vue des approximations utilisées pour calculer l'énergie globale du système.

Il existe deux principales catégories de méthodes :

Les méthodes dites semi-empiriques (Huckel étendue, MNDO, ...etc.) dans lesquelles une partie des calculs nécessaires telles que les intégrales bi-électroniques est remplacée par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales; ce qui rend le temps de calcul beaucoup moins long. La principale défaillance dans ces méthodes résulte du fait que la répulsion électronique n'est traitée que partiellement. Dans ces méthodes, la répulsion entre électrons est traitée en moyenne, c'est à dire qu'un électron interagit avec le nuage électronique constitué par les autres électrons, sans aucune corrélation.

Les méthodes « Ab initio » (Hartree Fock, DFT, etc.) permettent de déterminer avec précision différentes propriétés moléculaires en utilisant les principes de la mécanique quantique. L'une de ces dernières méthodes des plus performantes est la DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité).

La DFT est une approche réussie pour la description des propriétés d'un système. Elle utilise la densité d'états électroniques pour décrire un système de plusieurs particules en interaction. Sa principale force se trouve dans le traitement du potentiel d'échange-corrélation qui est particulièrement crucial dans l'étude des métaux de transitions. C'est la méthode que nous avons préconisée dans cette étude.

Du point de vue expérimental, la première expérience sur les molécules assemblées de type 1,4-dithiol benzène a été réalisée par Reed et al.²⁶ Cette expérience consistait à former un système de type or-aryl-sulfur-or statiquement stable, permettant une observation directe du transport de charge à travers la molécule. Des mesures de caractéristiques $I(V)$ ont été faites à température ambiante démontrant une grande reproductibilité d'une bande interdite apparente à plus de 0.7 volt. Cette étude a produit une mesure quantitative de la conductance d'une jonction contenant une seule molécule de 1,4-dithiol benzène (DTB) qui est un pas fondamental dans le domaine d'émergence de l'électronique moléculaire. Par contre, les principaux paramètres non connus de cette expérience sont la nature de la liaison entre la molécule et les contacts, ainsi que la géométrie de ces derniers.

Récemment, beaucoup de travaux montrent les grandes promesses de l'électronique moléculaire. Cette avance technologique orientée doit être systématisée et améliorée. Le domaine exige plus de compréhension des comportements et mécanismes fondamentaux. L'électronique moléculaire deviendra seulement une discipline scientifique productive et intégrée quand la compréhension des mécanismes fondamentaux et leurs paramètres de contrôle sera vraiment poussée comparativement à l'état actuel.

Plusieurs issues impliquant les principes fondamentaux du transport de charge demeurent peu claires, et qui doivent être clarifiés si l'électronique moléculaire doit procéder comme discipline intellectuelle et technologie active.²⁴ Les questions fondamentales incluent :

- Quelle est la géométrie dans une jonction de transport moléculaire? Comment elle change suite à l'application d'un champ électrique?
- Jusqu'à quel point le changement de la géométrie de la molécule pourra modifier le transport ?
- Comment les vibrations peuvent changer l'injection de charge et le transport, et comment les mécanismes de transport incohérent dominant ?

Expérimentalement, la dépendance de la température est clairement identifiée comme la plus importante mesure dont on a besoin.²⁴

- Comment des potentiels tels qu'électrostatiques sont déterminés?
- Comment la corrélation électronique affecte le transport de charge ? Est-ce que les propriétés des molécules peuvent agir comme des structures quantiques parfaites et ensuite être utilisées pour faire de la logique et le stockage de l'information?

Ce sont des questions fondamentales au cœur de la future science dite électronique moléculaire. Nous allons aborder en détails les deux premières questions sous certaines conditions (en absence du champ électrique).

Donc, en résumé, l'intérêt de comprendre le phénomène de transport électrique dans les molécules est double. Premièrement, il existe un potentiel important pour des applications touchant l'industrie électronique de demain. Deuxièmement, cela permettrait d'acquérir de larges connaissances sur la relation entre les caractéristiques électriques et les propriétés quantiques des molécules individuelles utilisées comme éléments de bases.

Dans ce présent mémoire, nous nous attardons précisément au couplage intermoléculaire qui devient un phénomène limitatif au transport électrique intramoléculaire, mais qui ouvre la voie à un mécanisme de transport différent, par résonance- π tunnel. La molécule utilisée dans ce travail est le 1,4 dithio benzène ($\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-S}$). Les groupements SH sont choisis à cause de leur bonne adhésion aux surfaces métalliques. Le principal responsable de la conduction dans la molécule sont les orbitales moléculaires de type $\pi\text{-}\pi^*$ dont les électrons sont délocalisés sur l'ensemble des atomes de la molécule. Le couplage intermoléculaire se manifeste lorsque nous passons d'une seule molécule à plusieurs molécules auto-assemblées. L'interaction entre deux molécules adjacentes produit un recouvrement des orbitales

de types π - π^* de chaque molécule, ce qui rendra possible une délocalisation des électrons π entre les molécules. Le recouvrement dépend en grande partie de la structure de l'assemblage, et plus particulièrement de la distance qui sépare les unités.

L'idée est de pouvoir contrôler les distances intermoléculaires dans un système de plusieurs molécules assemblées afin de créer volontairement ce couplage et d'utiliser celui-ci pour ouvrir le passage d'un flux de courant traversant toutes les molécules. Autrement dit, l'électron prend le départ du premier contact et se propage d'une molécule à l'autre jusqu'à atteindre le deuxième contact.

Notre travail consiste en premier temps à dégager les principales caractéristiques physiques de la molécule DTB, puis de faire l'étude des changements des propriétés électroniques et structurales du système lorsque l'on forme un dimère. Le dimère représente le plus petit modèle de fil moléculaire que nous pouvons concevoir. Nous allons montrer l'influence de certains paramètres structuraux tels que la distance intermoléculaire et l'angle de rotation entre les deux unités moléculaires constituant le fil moléculaire. Nous étudierons plus précisément l'influence de ces paramètres sur la variation de la largeur de la bande interdite qui est une caractéristique importante de la molécule semi-conductrice. Ensuite, nous étendrons notre étude pour voir le changement de ces propriétés en fonction de la longueur du fil moléculaire, c'est à dire en augmentant le nombre de molécules dans le fil. Cette dernière étude nous permettra de comprendre mieux l'effet de groupe dans les assemblages de 1,4 dithiol benzène (Self Assembled Molecules), en particulier l'effet de l'empilement de ces derniers sur le transport électrique.

Nous allons décrire la nature des orbitales moléculaires frontières qui définissent la bande interdite, c'est-à-dire l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Dans les différents cas, nous allons étudier la répartition et le transfert de charge, dans et entre les molécules assemblées.

Une autre partie du travail sera consacrée à l'étude de l'influence des électrodes métalliques sur les propriétés du fil organique du point de vue transfert de

charge à l'interface molécule-électrode. Nous allons notamment étudier l'effet des électrodes sur la structure électronique de la molécule DTB, en particulier sur la largeur de la bande interdite.

Dans ce présent mémoire, une attention particulière sera donnée à la représentation théorique des contacts métalliques semi-infinis. À ce propos différentes fonctions de Green calculées représentant les contacts seront utilisées dans le calcul de transport. Ces différents calculs auront pour but de comparer et d'avoir le bon choix des fonctions de Green appropriées afin de reproduire au mieux la structure électronique du massif de métal.

Du point de vue transport électrique, nous calculerons la fonction de transmission qui correspond à la somme des probabilités qu'un électron quittant un contact métallique atteindra l'autre électrode ($=0$ isolant, $=1$ conducteur balistique). Elle peut être calculée en utilisant des techniques de fonction de Green.

Finalement, nous terminerons notre étude en montrant la sensibilité de la fonction de transmission à la géométrie du site d'adsorption et l'influence de celui-ci sur le transfert de charge. Cette étude sera corrélée avec l'étude qui mettra en phase l'effet du couplage intermoléculaire sur le transport intramoléculaire, qui représente notre point de convergence dans ce mémoire.

1.1) Généralités

1.1.1) L'équation de Schrödinger

La théorie de la mécanique quantique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi$$

H : Opérateur hamiltonien du système qui incorpore tous les termes d'énergie.

ψ : Fonction d'onde.

E : Energie totale du système.

Les électrons sont considérées comme des ondes particules et sont représentés mathématiquement par une fonction d'onde ψ obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger. Pour un système multiélectronique, cette dernière peut être résolue seulement d'une manière numérique. Les méthodes de calcul peuvent être catégorisées comme semi-empirique (extended Hückel) ou **ab-initio** (HF, DFT). Dans les méthodes semi-empiriques, nous utilisons certains paramètres dérivés de mesures expérimentales et nous négligeons à différents degrés les intégrales biélectroniques qui sont des termes longs et difficiles à évaluer. Par contre, les méthodes ab-initio n'utilisent pas de paramètres expérimentaux. La principale approximation reste sur le choix de la fonction d'onde de départ. Elles incluent tous les paramètres et utilisent les fonctions d'ondes pour arriver à la structure électronique. La méthode de base est celle de Hartree Fock, dans laquelle la répulsion électronique est traitée en moyenne. Autrement dit un électron interagit avec le nuage électronique constitué par les autres électrons, sans aucune corrélation. La possibilité d'inclure la corrélation électronique dans le calcul des systèmes plus

larges et la découverte de nouvelles approximations plus précises de l'énergie d'échange-corrélation fait appel aux méthodes DFT (**Density Functional Theory**) qui utilisent la densité électronique pour décrire tout système.²¹ Ces méthodes donnent des avantages de calculs autant qualitatifs que quantitatifs.

1.1.2) L'opérateur Hamiltonien

L'opérateur hamiltonien d'un système atomique ou moléculaire à **n** électrons est défini par la relation suivante:²¹

$$H = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ne}(\vec{r}_i) \right\} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1)$$

Où l'attraction électron-noyau prend la forme :

$$V_{ne}(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_i - \vec{R}_N|} \quad (2)$$

Dans le cas d'un atome, et

$$V_{ne}(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}e^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (3)$$

dans le cas d'un système moléculaire à **N** noyaux.

$\vec{r}_i$ et $\vec{R}_N$: Vecteurs de positions pour l'électron et le noyau.

m_e : Masse effective de l'électron.

$\hbar$: Constante de Planck.

Ze : Charge du noyau.

e : Charge électronique négative ($\sim -2 \times 10^{-19}$ C).

Nous notons à l'examen de (1) que sans le dernier terme, qui représente l'interaction coulombienne entre les électrons, l'hamiltonien serait de forme séparable.

L'existence de cette interaction entre les électrons rend la résolution de l'équation de Schrödinger considérablement plus difficile.

1.1.3) L'approximation de Born-Oppenheimer

Tel que considéré dans l'équation (1), une commune et raisonnable approximation utilisée pour résoudre cette équation est l'approximation Born-Oppenheimer.¹ Cette approximation assume que les mouvements électronique et nucléaire peuvent être séparés. Ceci mène à représenter la fonction d'onde moléculaire en termes des positions électroniques et nucléaires. Ceci implique l'hypothèse suivante : la fonction d'onde électronique dépend des positions des noyaux mais pas de leurs vitesses, autrement dit, le mouvement des noyaux est tellement lent comparativement à celui des électrons qu'on peut les considérer fixes et ainsi négliger leur mouvement.

1.2) Méthode LCAO (Combinaison linéaire d'orbitales atomiques).

L'équation de Schrödinger indépendante du temps peut être résolue exactement dans un cas moléculaire simple, celui de l'ion moléculaire H_2^+ dans une géométrie nucléaire fixée correspondant à une valeur donnée de la distance internucléaire R . L'exposé de ces solutions exactes présente peu d'intérêt dans la mesure où ni ces solutions elles-mêmes, ni leur mode de construction exact ne sont généralisables à des systèmes plus complexes.

Il suffit de mentionner que l'étude des solutions exactes pour H_2^+ montre que ses orbitales moléculaires tendent toutes asymptotiquement, (c.à.d. dans la limite $R \rightarrow \infty$), vers des combinaisons linéaires simples d'orbitales atomiques. En fait, ces combinaisons linéaires continuent à bien représenter, avec une très bonne approximation, les orbitales de système à un électron pour tout $R \neq 0$. Toute approche théorique dans laquelle nous exprimons les orbitales moléculaires sous la forme de

combinaisons linéaires d'orbitales atomiques est désignée par le vocable général de méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), et constitue l'approche la plus couramment utilisée dans des calculs de chimie quantique.

1.2.1) Principe de la méthode LCAO

Pour exposer simplement le principe de la méthode LCAO, nous considérerons l'approche la plus élémentaire de ce type pour une molécule diatomique. Dans cette approche, on écrit les orbitales d'une molécule AB sous la forme générale:

$$\psi = C_a \varphi_a + C_b \varphi_b \quad (7)$$

Où φ_a et φ_b sont des orbitales atomiques centrées sur le noyau A et B, respectivement, et sont supposées connues. Les coefficients C_a et C_b sont les inconnues du problème, et ils sont déterminés par une méthode variationnelle. L'exposé suivant utilise l'hypothèse que les orbitales atomiques φ_a et φ_b sont choisies réelles, ainsi que le sont les coefficients C_a et C_b . L'application du théorème variationnel demande que l'on minimise la quantité $\langle E \rangle_\psi$, définie par

$$\langle E \rangle_\psi = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} \quad (8)$$

par rapport à C_a et C_b (Le dénominateur représente la constante de normalisation de la fonction ψ).²¹ L'équation (8) représente, dans l'approximation des électrons indépendants, l'énergie mono-électronique moyenne dans l'orbitale d'essai ψ . Avec (7), on a :

$$\varepsilon = \langle E \rangle_\psi = \frac{C_a^2 H_{aa} + C_b^2 H_{bb} + 2 C_a C_b H_{ab}}{C_a^2 + C_b^2 + 2 C_a C_b S_{ab}} \quad (9)$$

où

$$H_{aa} \equiv \int \varphi_a^* \hat{h} \varphi_a dV, \quad H_{bb} \equiv \int \varphi_b^* \hat{h} \varphi_b dV \quad (10)$$

$$H_{ab} \equiv \int \varphi_a^* \hat{h} \varphi_b dV \quad (11)$$

et

$$S_{ab} \equiv \int \varphi_a^* \varphi_b dV \quad (12)$$

Notons que l'intégrale S_{ab} n'est pas nulle: deux orbitales atomiques centrées sur des noyaux différents ne sont pas nécessairement orthogonales. Cette intégrale s'appelle intégrale de recouvrement des orbitales φ_a et φ_b . Les intégrales H_{aa} , H_{bb} et S_{ab} ne dépendent que des fonctions connues φ_a et φ_b . Ce sont donc des quantités que l'on peut considérer comme connues. Elles dépendent bien entendu de R .

Minimisant $\left\langle E \right\rangle_\psi$ par rapport à C_a et C_b , on obtient :

$$\text{et} \quad \begin{cases} C_a (H_{aa} - \varepsilon) + C_b (H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) = 0 \\ C_a (H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) + C_b (H_{bb} - \varepsilon) = 0 \end{cases} \quad (13)$$

qui est un système d'équations linéaires pour les deux inconnues C_a et C_b .

Ce système ne possède de solutions non- triviales que si et seulement si

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - \varepsilon) & (H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) \\ (H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) & (H_{bb} - \varepsilon) \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

Cette condition, appelée *équation caractéristique*, représente une équation algébrique du second ordre pour l'énergie ε , qui elle aussi était inconnue. Elle

possède deux solutions, ε_+ et ε_- , et l'on ne peut obtenir que deux orbitales moléculaires avec une combinaison linéaire de la forme limitée de (7). La forme de ces deux orbitales s'obtient une fois que les coefficients C_a et C_b , sont tirés du système (13), avec $\varepsilon = \varepsilon_{\pm}$.

1.3) Méthode de la fonctionnelle de la densité

1.3.1) Théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de N particules en interaction qui donne en principe une solution pour l'état fondamental, moyennant la connaissance d'une certaine fonctionnelle de la densité électronique du système. Cette dernière restant inconnue, on doit recourir à diverses approximations, en particulier à des approximations locales (LDA) dont nous allons parler dans la prochaine section.

La densité électronique est donnée par la relation suivante:²¹

$$\rho(r) = \psi^*(r) \psi(r) \quad 3-1$$

Pour un potentiel donné $v(r)$, l'énergie de l'état fondamental est

$$E[\rho] \equiv \int v(r) \rho(r) dr + F[\rho] \quad 3-2$$

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux, $v(r)$ correspond à l'attraction coulombienne électron-noyaux et $F[\rho]$ à la somme des contributions des énergies cinétique, coulombienne électron-électron, d'échange et de corrélation. Il est possible de réécrire cette équation sous la forme:

$$E[\rho] \equiv \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + G[\rho] \quad 3-3$$

Avec
$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad 3-4$$

$T[\rho]$ est la contribution de l'énergie cinétique et $E_{xc}[\rho]$ l'énergie d'échange-corrélation. Pour une densité uniforme, on peut montrer que:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad 3-5$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est le potentiel d'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme ρ .

1.3.2) Équations de Kohn-Sham

Pour un système à N électrons, Kohn et Sham ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité à partir des orbitales. Si l'on représente la fonction d'onde du système par un déterminant construit sur N spin orbitales orthonormées ϕ_i alors:²¹

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad 3-6$$

L'application du principe variationnel à l'équation (3-3) conduit à un système de N équations couplées:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \phi(r) + v_{xc}(\rho(r)) \right\} |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad 3-7$$

appelées équations de Kohn-Sham avec:

$$\phi(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad 3-8$$

et

$$v_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left(\rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right) \quad 3-9$$

Le problème crucial à déterminer de la fonctionnelle la forme $v_{xc}(\rho(r))$ pour laquelle il n'existe pas vraiment d'expression analytique.

1.3.3) Approximation de la densité locale (LDA)

Bien qu'il n'existe pas de forme analytique de la fonctionnelle $v_{xc}(\rho(r))$ on peut dériver des expressions approchées dans le cas du gaz d'électrons de densité uniforme. Cette technique permet de paramétriser une expression de la fonctionnelle à partir des différentes valeurs de la densité. Dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme, cette approximation n'est que localement valable. Les corrections de gradient permettent de représenter les régions de grande fluctuation.

Les fonctionnelles dites corrigées du gradient permettent d'avoir une meilleure représentation du potentiel et de l'énergie d'échange corrélation.

Dans un cas général qui ne se limite pas aux couches fermées, l'approximation LSD (Local Spin Density) permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution des électrons de spin α et une contribution des électrons de spin β . La fonctionnelle LDA utilisée dans nos calculs a été dérivée par Vosko, Wilk et Nusair³⁷, à partir des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder sur un gaz d'électrons.

1.4) Théorie sur le transport électrique

1.4.1) Mécanismes de transport électrique

La physique du transport électronique dans les molécules organiques est liée à deux principaux phénomènes :

Le premier est basé sur la nature du couplage métal-molécule. Plusieurs questions se posent : Quelle est la résistance d'une telle jonction ? Combien de charges peuvent fluctuer entre le métal et la molécule et, où le niveau de Fermi est situé relativement à la séparation HOMO-LUMO ? Comment la géométrie et le type de liaisons affectent-elles les propriétés électroniques ?

Le deuxième phénomène est le transport à travers les fils moléculaires et les mécanismes qui le déterminent. Dans cette section nous allons discuter brièvement des quelques mécanismes possibles de transport, qui selon la littérature sont au nombre de cinq pour ce qui est du transfert de charge à travers les fils moléculaires.

a) Transport électronique cohérent (non résonant)

Le mouvement cohérent des électrons se produit en l'absence de forte dissipation d'énergie, les sites d'orbitales liés au fil moléculaire fournissent un chemin de passage pour le transfert des électrons sans perte d'énergie, ce qui mène au mouvement cohérent des électrons. Un facteur central dans la détermination de la résistance du fil moléculaire est l'emplacement relatif du niveau de Fermi des contacts métalliques par rapport à la molécule.³⁸

Le type de molécule que nous considérons possède un ensemble de niveaux occupés séparés par une largeur de bande interdite de $\sim 3.42\text{eV}$ d'un ensemble de

niveaux non occupés. Par analogie aux interfaces métal semi-conducteur, le niveau de Fermi se situera dans la bande interdite HOMO-LUMO de la molécule indépendamment de la nature de la molécule ou du métal et son énergie se rapproche au niveau de neutralité de charge (centre de la bande interdite de la molécule) ; sinon il y aurait trop de charge dans le semi-conducteur. La conduction est considérée non résonante, parce que les états électroniques dans la molécule sont loin au-dessus de l'énergie de « tunneling » des électrons.

b) Transport cohérent par effet tunnel (tunneling) : résonant

En l'absence d'une forte dissipation d'énergie dans le mouvement des électrons, quand le niveau de Fermi devient résonant ou proche de la résonance avec les niveaux d'énergies des orbitales moléculaires, le transport électronique est dans un régime cohérent à effet de tunnel. La conductance devrait varier linéairement avec le nombre de modes propres transversaux dans le fil, comme indiqué dans le formalisme de Landauer.^[8,4]

Cette linéarité de la conductance en fonction du nombre de mode a été observée dans les contacts atomiques de point.³⁴ Ainsi que dans des mesures de conductance à basse température sur les nano tubes de carbone métalliques.²⁵

c) Transport incohérent

S'il y a un fort couplage dans le mouvement électron – noyau (vibration, rotation) dans le fil moléculaire, les états électroniques développeront une durée de vie intramoléculaire efficace, et la dispersion inélastique devienne importante. Dans un tel cas le fil devrait se comporter comme un fil résistif normal et la conductivité devrait être proportionnelle à l'inverse de la longueur, comme décrit dans la loi d'Ohm. Ceci peut être observé seulement si le transport dans un système électrode - molécule - électrode est dominé par le transport intramoléculaire au lieu de l'interface métal-molécules.

En résumé dans les systèmes métal-molécule-métal, le mécanisme dominant dans le transport électronique dépend de manière significative de la délocalisation des électrons dans la molécule aussi bien que du mélange des états électroniques entre les électrodes métalliques et les molécules. En outre, les variations de conformation des molécules conjuguées peuvent fournir de nouvelles propriétés électroniques.

1.4.2) Formalisme de Landauer

Le formalisme de Landauer décrit la conductance d'un système électrode molécule électrode à l'aide de l'équation suivante : ⁷

$$G_C = \frac{2e}{h} MT \quad 4-1$$

Où

Lorsque MT égale à 1, le rapport $\frac{2e}{h}$ entre la charge électronique et la constante de Planck représente la conductance unitaire (Ω^{-1}).

T : La transmission donnée par :

$$\bar{T}(E) = T(E)_M(E) \quad 4-2$$

$\bar{T}$: La fonction de transmission.

M : Le nombre de canaux de conduction.

Parmi les limitations de ce formalisme nous notons la fonction de transmission $\bar{T}(E)$ qui inclut seulement la dispersion élastique. Par contre ce formalisme peut être aussi valide pour le transport non-cohérent tant que le transport à travers le conducteur ne comporte pas de flux vertical d'électrons d'une énergie à une autre.⁴

1.4.3) Fonction de transmission

La fonction de transmission $\bar{T}(E)$ représente la sommation de probabilité qu'un électron injecté dans le contact 1 se retrouve au contact 2. Si la probabilité de transmission $\bar{T}(E)$ est égale à 1, nous retrouvons l'expression correcte de la résistance de contact d'un conducteur balistique. D'autre part, cette fonction de transmission peut être calculée en utilisant une technique basée sur les fonctions de Green.^{17,36}

$$\bar{T}(E) = \text{Trace}(\Gamma_1 G_M \Gamma_2 G_M^+) \quad 4-3$$

Γ_i : décrit le couplage au contact i. G_M est la fonction de Green de la molécule incluant l'effet des contacts et G_M^+ est son conjugué complexe. En raison de la dimension semi-infinis des contacts, la fonction de Green G pour tout le système est de dimension infinie et prend la forme :

$$G(E) = \begin{bmatrix} g_1^{-1} & -\tau_1 & 0 \\ -\tau_1^+ & EI - H_C & -\tau_2^+ \\ 0 & -\tau_2 & g_2^{-1} \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} G_1 & G_{1M} & G_{12} \\ G_{M1} & G_M & G_{2M} \\ G_{21} & G_{M2} & G_2 \end{bmatrix} \quad 4-4$$

Où g_i : est la fonction de Green de l'électrode semi-infinie isolée "i",

τ_i : est la matrice de couplage du conducteur avec l'électrode "i".

H_C : est la matrice de l'hamiltonien du conducteur et E est l'énergie des électrons.

En dérivant les expressions de la sous-matrice G_M on trouve:

$$G_M = [EI - H_C - \Sigma_1 - \Sigma_2]^{-1} \quad 4-5$$

Où

$$\Sigma_1 = \tau_1^+ g_1 \tau_1 \quad 4-6$$

et

$$\Sigma_2 = \tau_2^+ g_2 \tau_2 \quad 4-7$$

Σ_i : sont les termes de "self énergie" qui représentent l'interaction entre la molécule et les contacts. Un terme supplémentaire souvent utilisé pour décrire les vibrations comme l'interaction des électrons avec les phonons, est négligé dans ce travail.

Pour résoudre l'équation (4-5), nous devons évaluer les "selfs énergies" Σ_i qui nécessitent la connaissance du couplage du conducteur avec les contacts (τ_i) et des fonctions de Green représentant les contacts isolés semi infinis,^{17,36} i.e les g_i .

Les autres éléments, la matrice Hamiltonienne du conducteur H , et éventuellement la matrice de recouvrement du conducteur (ou la matrice unité dans le cas d'une base orthogonale) peuvent être facilement déterminées à l'aide des techniques de la chimie quantique.

Dans notre cas, nous avons utilisé l'hamiltonien de Kohn-Sham et avons effectué des calculs DFT sur les systèmes contact-molécule-contact auxquels nous avons extrait les éléments de matrice importants. Par exemple, l'hamiltonien KS calculé se repartie comme suit :

$$H_{KS} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{1M} & H_{12} \\ H_{M1} & H_{MM} & H_{M2} \\ H_{21} & H_{2M} & H_{22} \end{bmatrix} \quad 4-8$$

où les indices 1 et 2 réfèrent aux contacts 1 et 2 et M à la molécule (conducteur). H_{MM} correspond à H_c dans l'équation (4-5), alors que H_{iM} et H_{Mi} correspondent à τ_i^+ et τ_i respectivement.

CHAPITRE 2

LE 1,4 DITHIOL BENZÈNE

2.1) Propriétés de la molécule de 1,4 dithiol benzène

Dans ce travail, nous nous concentrons sur une classe particulière d'assemblage de molécules conjuguées. Ces assemblages parfaits consistent en un ensemble de molécules de 1,4 dithiol benzène alignées face à face. Ce type de système est conceptuellement très près des cristaux liquides (π stacking).

La molécule de 1,4 dithiol benzène (**HS-C₆H₄-SH**) est un hydrocarbure dérivé du benzène où trois doubles liaisons sont délocalisées dans un cycle à six carbones. Ces derniers sont liés avec quatre atomes d'hydrogène et deux groupements thiols (-SH) aux extrémités.

Le 1,4 dithiol benzène (DTB) a été une molécule type des études théoriques et expérimentales de dispositifs électroniques moléculaires. Ce choix est fondé sur le fait que le DTB offre une délocalisation électronique due aux recouvrements des orbitales π des atomes de carbones. D'autre part, l'utilisation des thiols est due à leur capacité d'adsorber efficacement aux surfaces métalliques, ce qui permet d'ancrer la molécule aux contacts métalliques.

La structure électronique du 1,4 dithiol benzène est représentée schématiquement sur la figure 2.1. Le recouvrement latéral entre deux atomes de carbone donne une liaison π , alors que le recouvrement axial donne une liaison σ . Les électrons délocalisés π forment un nuage de part et d'autre du cycle benzénique.

D'après cette représentation, le cycle de benzène devrait avoir une forme hexagonale parfaitement symétrique avec des liaisons C-C de même longueur ($\sim 1.4\text{\AA}$).

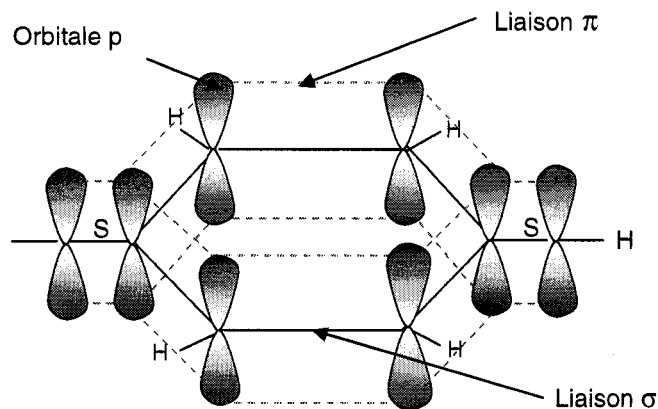


Figure 2.1
Structure électronique du 1,4 dithiol benzène

2.1.1) Les orbitales moléculaires π dans le 1,4 dithiol benzène

La figure 2.2 suivante montre les orbitales π du DTB. Un recouvrement favorable (une liaison) se réalise entre les lobes orbitaux qui présentent le même signe. Un changement de signe est indiqué par un noeud (ligne discontinue). L'énergie des orbitales augmente parallèlement au nombre de noeuds. L'ensemble le moins énergétique est occupé (ψ_2, ψ_3), alors que l'autre ne l'est pas (ψ_4, ψ_5).

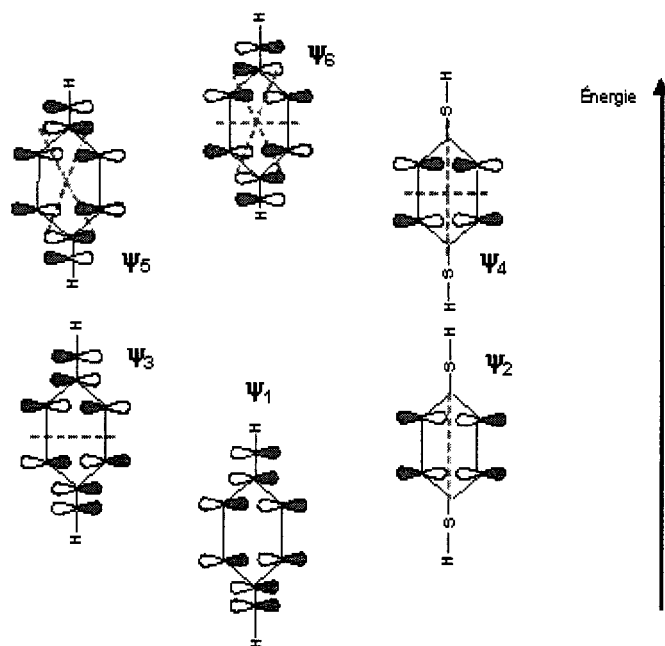


Figure 2.2 : Formes de six orbitales π dans le DTB

2.1.2) Structure électronique du DTB

La structure électronique du DBT est représentée à la figure 2.3 par des niveaux d'énergies occupés et non occupés qui sont séparés par une bande interdite.

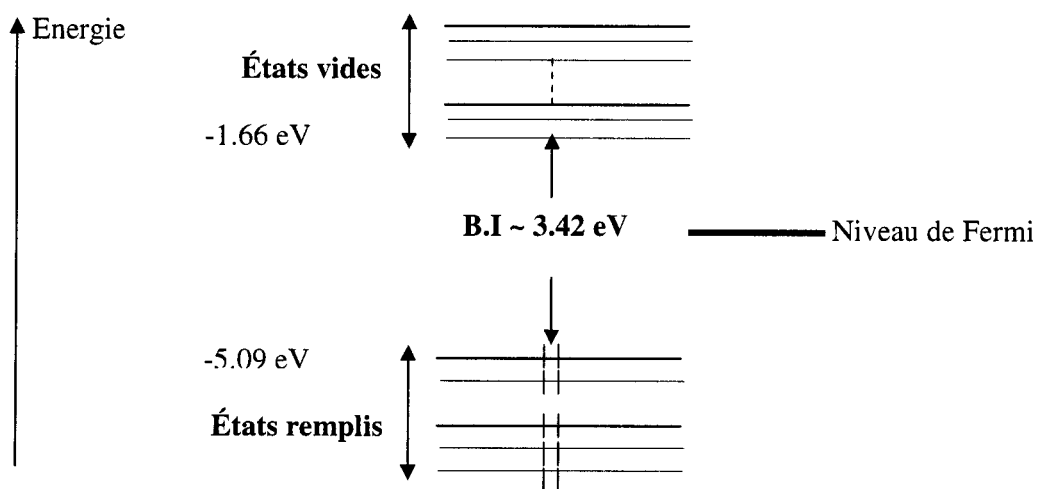


Figure 2.3

Niveaux d'énergies de la molécule du 1,4 dithiol benzène

Les niveaux d'énergies correspondent aux énergies (ε) des orbitales moléculaires. La dernière orbitale occupée est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) située à **-5.09 eV**. La première orbitale non occupée est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se situe à **-1.66 eV**.

La molécule a une bande interdite d'environ **3.42 eV**. Le niveau de Fermi est défini arbitrairement au milieu de la bande interdite par la relation suivante :

$$E_F = \frac{\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO}}{2}$$

Tous les états avant la bande interdite sont remplis et tous les états situés après sont vides. D'une manière conceptuelle et par analogie, nous pouvons penser à un semi-conducteur, où les états remplis et les états vides représentent respectivement la bande de valence et la bande de conduction.

2.1.3) Nature des orbitales moléculaires du DTB

Dans la **figure 2.4**, nous montrons la nature des orbitales frontières occupées et vides de part et d'autre de la bande interdite. Nous pouvons remarquer que les orbitales occupées sont de type π liantes plus stables que les orbitales non occupées de type π anti-liantes. La HOMO, la HOMO-1 et la HOMO-3 représentent des orbitales parfaitement délocalisées. Par contre la LUMO est localisée seulement sur le cycle benzénique. Ainsi, dépendamment de la nature délocalisée de l'orbitale moléculaire, cette dernière peut ou ne pas favoriser la transmission en présence des contacts métalliques.

Orbitales occupées

HOMO

HOMO-1

HOMO-2

HOMO-3

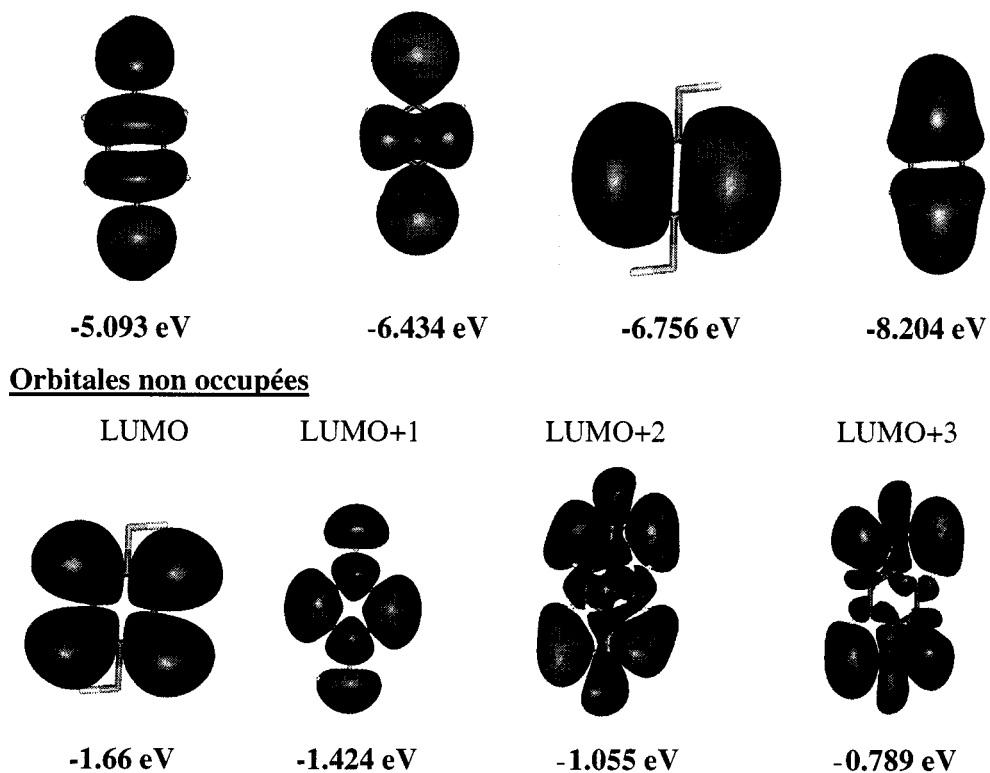


Figure 2.4

Formes des orbitales moléculaires

2.1.4) Distribution de charge et moment dipolaire dans le DTB

La figure 2.5 représente la distribution des charges totales nettes des atomes qui forment la molécule de DTB. Les charges sur les atomes de carbone du cycle benzénique ne sont pas identiques, à cause de la présence des thiols. Par contre, la distribution de charge dans le DTB est en accord avec la symétrie de la molécule.

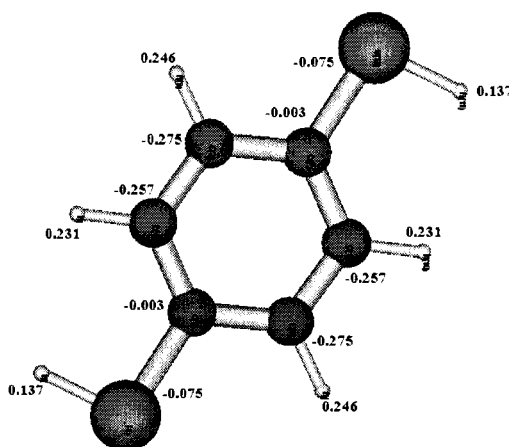


Figure 2.5

Distribution de charge sur la molécule de DTB

À cause de la symétrie observée de la molécule de DTB, la somme des composantes vectorielles des moments dipolaires est nulle (0.000616 Debye). Dans ce cas, la molécule de DTB est dite non polaire.

2.2) Effet de la taille de l'assemblage

Le type d'assemblage moléculaire que nous avons étudié est formé de plusieurs molécules conjuguées de type DTB, empilées face à face. Une fois que les molécules sont assemblées, elles forment ce que nous appelons un fil moléculaire (Figure 2.6).

Du point de vue thermodynamique, les forces d'interactions présentent entre ces molécules sont non liantes et de longues portées. Dans l'étude d'effet de groupe pour ce type d'assemblage, nous avons exploré l'influence de certains paramètres structuraux tels que la distance entre les molécules de DTB. Dans le cas où la distance intermoléculaire dans le fil est très courte, nous pouvons nous attendre à ce que les molécules interagissent fortement entre elles. De ce fait, certaines propriétés électroniques du fil telles que la largeur de la bande interdite et la distribution des états peuvent changer. Parmi les paramètres cruciaux qui peuvent influencer

directement ces propriétés, nous pouvons noter la distance intermoléculaire, l'angle entre les molécules et le nombre d'unités moléculaires par fil.

D'autre part, en plus de la formation du fil moléculaire et de sa stabilité, nous nous intéresserons également aux phénomènes résultants de l'empilement π - π tel que la délocalisation des électrons sur l'ensemble des unités du fil.

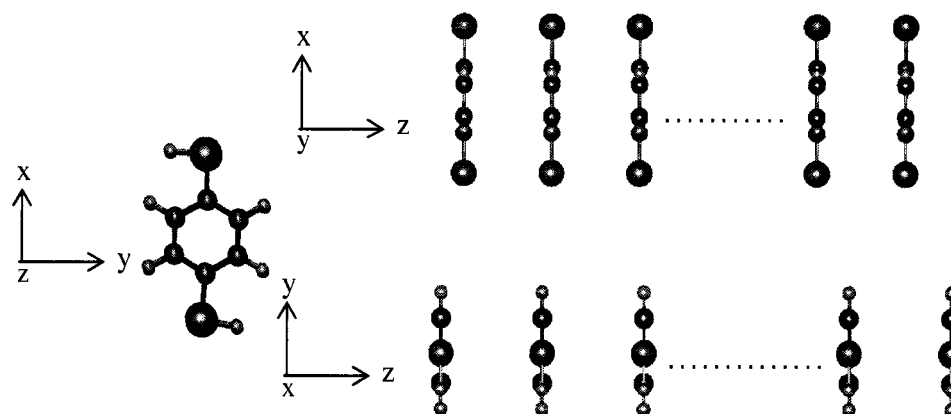


Figure 2.6

Schéma d'un fil moléculaire constitué d'unités de DTB assemblées

Nous décrivons premièrement les propriétés structurales et électroniques du dimère de DTB qui représente le plus petit modèle de fil moléculaire. Puis, nous étudierons le cas de plusieurs molécules formant une forme de polymère afin de voir l'effet de groupe sur ces mêmes propriétés.

2.2.1) Cas du dimère de DTB

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été faites sur l'interaction faible de van der Waals du système benzène – benzène.^[16,30-35] Cette interaction est le prototype des interactions π - π entre les cycles aromatiques. Dans le cas du dimère

de DTB (Figure 2-7), la distance intermoléculaire constitue un facteur important pour contrôler l'intensité des interactions entre les deux unités moléculaires.

En effet, si les deux molécules sont très proches, leurs interactions deviennent importantes et leurs orbitales moléculaires de type π peuvent se recouvrir. À une certaine distance, on favorise la pénétration des nuages électroniques des deux molécules à travers leurs orbitales π , qui pourrait conduire à la stabilisation du dimère.

Dans un arrangement optimal du dimère de benzène, les cycles aromatiques sont typiquement empilés face à face « π stacking conformation », ou sous forme de T « T-shaped conformation », ou face à face décalés « parallel displaced conformation ». Les trois conformations sont des minima identifiés sur la surface de l'énergie potentielle du dimère de benzène. Des calculs ab-initio ont suggéré un espacement optimal de 3.7 Å- 4.1 Å entre les centres des cycles aromatiques d'empilement π .^{5,11}

Le couplage π - π résultant de cette forme d'empilement « π stacking conformation » permet à son tour aux états π correspondants de se délocaliser sur l'ensemble du dimère (fil) et de constituer un canal de conduction. Ce phénomène de délocalisation résultant de l'empilement π a été reporté dans plusieurs travaux et sur plusieurs systèmes π tels que les pentacènes substitués et les oligomères conjugués.^{6,9,3,27}

Dans ces études, il a été démontré que pour les propriétés de transport, les molécules avec empilement π seraient mieux adaptées que celles avec empilement de type « herringbone ». Ainsi, considérant le point de vue de la théorie dite du saut d'électron « hopping theory », l'empilement π mène à une mobilité électronique plus élevée à cause du taux de saut « Hopping rate » qui diminue exponentiellement avec la distance du saut et augmente avec le recouvrement intermoléculaire des orbitales.³⁵

D'autre part, plusieurs études ont souligné l'importance des interactions électrostatiques dans la formation du dimère.^{23,29} Ces études centrées sur les interactions de type « van der Waals » dans des complexes contenant du benzène ont conclu que l'énergie électrostatique joue un rôle majeur dans la détermination de

ces structures. Toutefois, l'effet électrostatique n'est pas aussi dominant pour les molécules complexes aromatiques comme c'est le cas pour les petites molécules polaires, à cause de l'énergie de dispersion qui est beaucoup plus anisotropique.

En revanche, des calculs *ab initio* ont mis l'emphasis sur l'importance des interactions quadripolaires. Ils ont montré que dans le dimère de benzène, la configuration de type face à face est très instable comparativement aux autres configurations « T-shaped conformation » et « parallel displaced conformation » à cause de l'interaction quadripôle-quadripôle et l'interaction d'échange-répulsion.¹⁹

2.2.1.1) Stabilité

La stabilité du dimère de DTB dépend de la manière dont les deux molécules interagissent (répulsion ou attraction). Les forces d'interactions intermoléculaires sont considérablement plus faibles que les liaisons chimiques intramoléculaires. La distance sur laquelle ces forces de liaisons intermoléculaires se manifestent peut être déterminée par expérimentation.

La forme de la molécule influence également la force des interactions intermoléculaires, et par conséquent leurs propriétés physiques. Cela veut dire que les molécules longues et minces (ex. butane) peuvent développer de plus grands dipôles instantanés dus au mouvement d'électron que les molécules plus volumineuses (ex : 2-methylpropane). Ceci implique que les longues chaînes moléculaires peuvent également former une structure plus compacte, et dans laquelle les attractions sont maximisées.

La figure 2.8 montre la variation de l'énergie de stabilisation (ΔE) en fonction de la distance intermoléculaire dans le dimère de DTB pour une conformation face à face.

$$\Delta E = E_{\text{totale}} - 2 * E_{\text{monomère}}$$

E_{totale} est l'énergie totale du dimère,

$E_{\text{monomère}}$ est l'énergie totale du monomère de DTB.

L'énergie de référence '**0 eV**' correspond à deux fois l'énergie d'une molécule isolée de 1,4 dithiol benzène (monomère).

Nous avons varié la distance intermoléculaire de **3.3 Å** jusqu'à **7 Å**. La distance de **3.3 Å** est choisie pour représenter un système plus compact où les forces de « van der Waals » sont maximales. Ces dernières sont des forces agissant à courte portée (3-4 Angströms) et leur contribution est d'autant plus importante que la structure est compacte.

L'énergie de stabilisation autour de **3.3 Å** est positive (**~ +0.17 eV**) ; ce qui se traduit par la répulsion des unités. Quant à la distance de **6.9 Å**, les deux molécules sont suffisamment séparées pour que les forces d'interactions entre elles soient très faibles; l'énergie de stabilisation tend ici vers zéro '0'. Par conséquent, cela signifie qu'à partir de cette distance, le dimère se comporte comme deux monomères complètement isolés. Nous pouvons ainsi projeter qu'à des distances supérieures à **6.9 Å**, l'énergie de stabilisation converge davantage vers zéro et se stabilise à cette valeur.

Entre les deux distances choisies, l'énergie de stabilisation montre un minimum local à une distance de **3.9 Å**. Cette distance optimale correspond au maximum d'attraction entre les deux molécules dans cette configuration face à face. Ceci nous permet d'avoir une réduction en énergie de **- 0.09 eV** par rapport à l'énergie de stabilisation de référence.

On peut remarquer qu'autour de 5-6 Å, l'énergie de stabilisation devient plus faible que les deux molécules prisent séparément. Cet écart vient du fait que la méthodologie utilisée n'est pas bien adaptée à la représentation de l'échange-corrélation à longue portée.

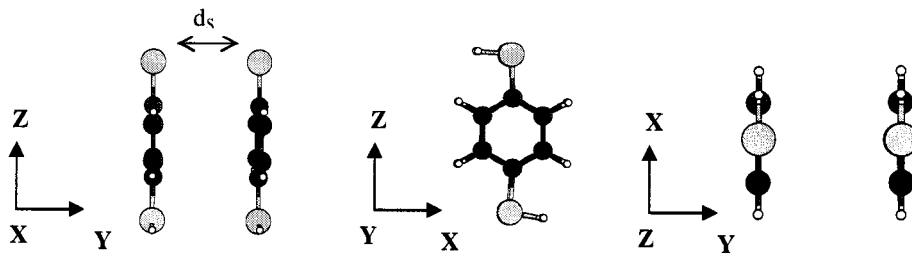
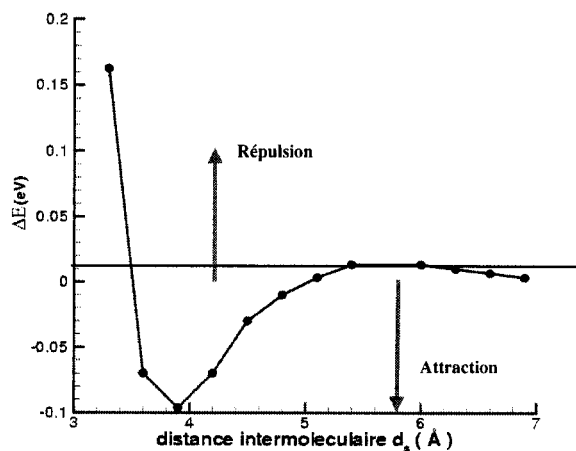


Figure 2.7

Différentes vues du dimère de DTB

**Figure 2.8**

Variation de l'énergie de stabilisation en fonction de la distance intermoléculaire

D'autre part, certains travaux ont démontré qu'une réelle attraction existe même quand les molécules sont suffisamment séparées.³⁵ Ces derniers suggèrent que la source principale de l'attraction dans le dimère de benzène n'est pas due aux interactions de courtes portées comme le transfert de charge et la répulsion, mais aux interactions à longues portées comme les forces électrostatiques et de dispersion de London.^{16,30} Les interactions à courtes portées surgissent à une distance où les fonctions d'ondes se recouvrent de manière significative. En même temps, les énergies des interactions à courte portée diminuent exponentiellement avec la distance.³⁵ Cela s'explique du fait que pour de petites distances, nous obtiendrons une force de répulsion supplémentaire suite au chevauchement des nuages électroniques et la répulsion noyau-noyau, si bien que la force de répulsion totale devient très grande.

2.2.1.2) Bande interdite

La largeur de la bande interdite est une propriété très importante de la molécule car elle reflète sa nature semi-conductrice. Dans cette partie, nous allons voir l'influence de la distance intermoléculaire sur cette propriété.

La figure 2.9 montre une courbe continue montrant la variation de la bande interdite ($\mathcal{E}_{HOMO} - \mathcal{E}_{LUMO}$) en fonction de la distance intermoléculaire.

Entre $6.9 \text{ \AA}$ et $3.3 \text{ \AA}$, la largeur de la bande interdite varie de plus de 1.15 eV . Le rapprochement des deux molécules va favoriser un recouvrement des orbitales moléculaires de type π . À une distance de $3.3 \text{ \AA}$, nous avons vu que l'interaction est fortement répulsive. À cette distance, la stabilisation de la LUMO et la stabilisation de la HOMO sont maximisées. On remarque parallèlement que les niveaux d'énergies des orbitales occupées (HOMO) et non occupées (LUMO) se rapprochent et contribuent à diminuer la bande interdite lorsque la séparation entre les molécules diminue.

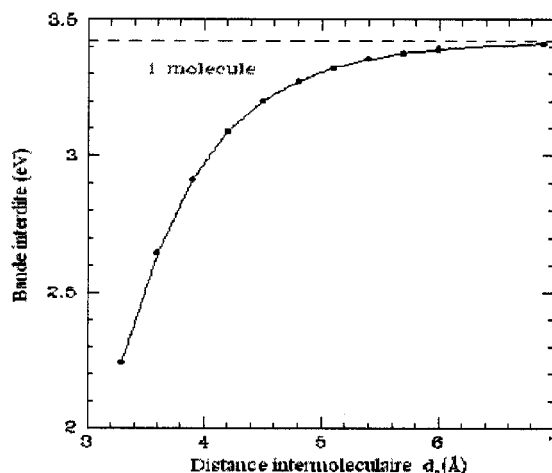


Figure 2.9

Variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la distance intermoléculaire

Autrement dit, la raison pour laquelle la largeur de la bande interdite HOMO-LUMO diminue en fonction de la distance intermoléculaire est que l'empilement π^* (HOMO) devient moins stable (énergie plus positive) car nous avons amplifié le caractère anti-liant en diminuant la distance, et l'empilement π (LUMO) devient plus stable (énergie plus négative) parce que le caractère liant augmente quand la distance intermoléculaire diminue (Figure 2.10).

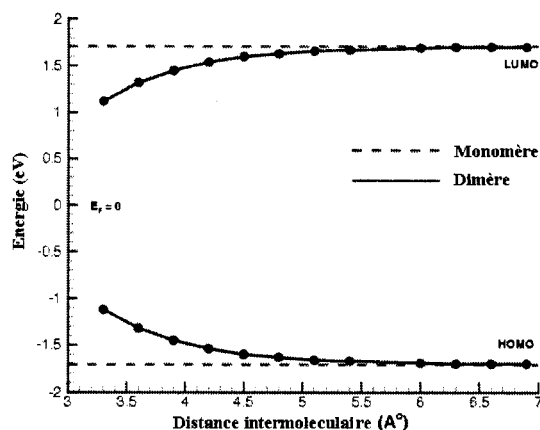


Figure 2.10

Variation des niveaux HOMO et LUMO
en fonction de la distance intermoléculaire

La figure 2.11 nous montre la forme des orbitales HOMO et LUMO pour deux distances intermoléculaires différentes, 3.9 Å, et 6.9 Å. Dans les représentations de ces orbitales moléculaires, le changement de signe de la fonction d'onde implique la présence d'un nœud. Ce dernier correspond à une zone de transition où la densité d'état électronique est nulle. Par ailleurs, il est connu que l'énergie de l'orbitale moléculaire croît avec le nombre de nœuds.

D'autre part, la nature de l'empilement peut stabiliser ou déstabiliser la structure. En effet, si nous prenons la distance de 3.9 Å, les deux orbitales qui forment la HOMO sont de types π liant, mais leur empilement est de type π anti-liant car il existe un nœud séparant les deux orbitales. En outre, l'énergie de la HOMO passe de **-5.10 eV** à **-4.69 eV** par rapport à la HOMO du monomère. La nature anti-liante de l'empilement déstabilise l'orbitale en question.

En revanche, dans le cas de la LUMO, les deux orbitales moléculaires sont de type π anti-liant, mais leur empilement est de type π liant. Cet empilement représente deux orbitales moléculaires en parfait recouvrement où les fonctions d'ondes sont en phase. L'énergie de la LUMO diminue de **-1.68 eV** à **-1.78 eV** par rapport à l'énergie de la LUMO du monomère; la nature liante de l'empilement stabilise l'orbitale.

Si nous examinons les orbitales HOMO et LUMO à une distance intermoléculaire de 6.9 Å, le recouvrement devient très faible. Certes, la nature des empilements ressemble au cas où la distance intermoléculaire est de **3.9 Å** ; mais la variation de la position des niveaux d'énergies de leurs orbitales n'est pas aussi importante.

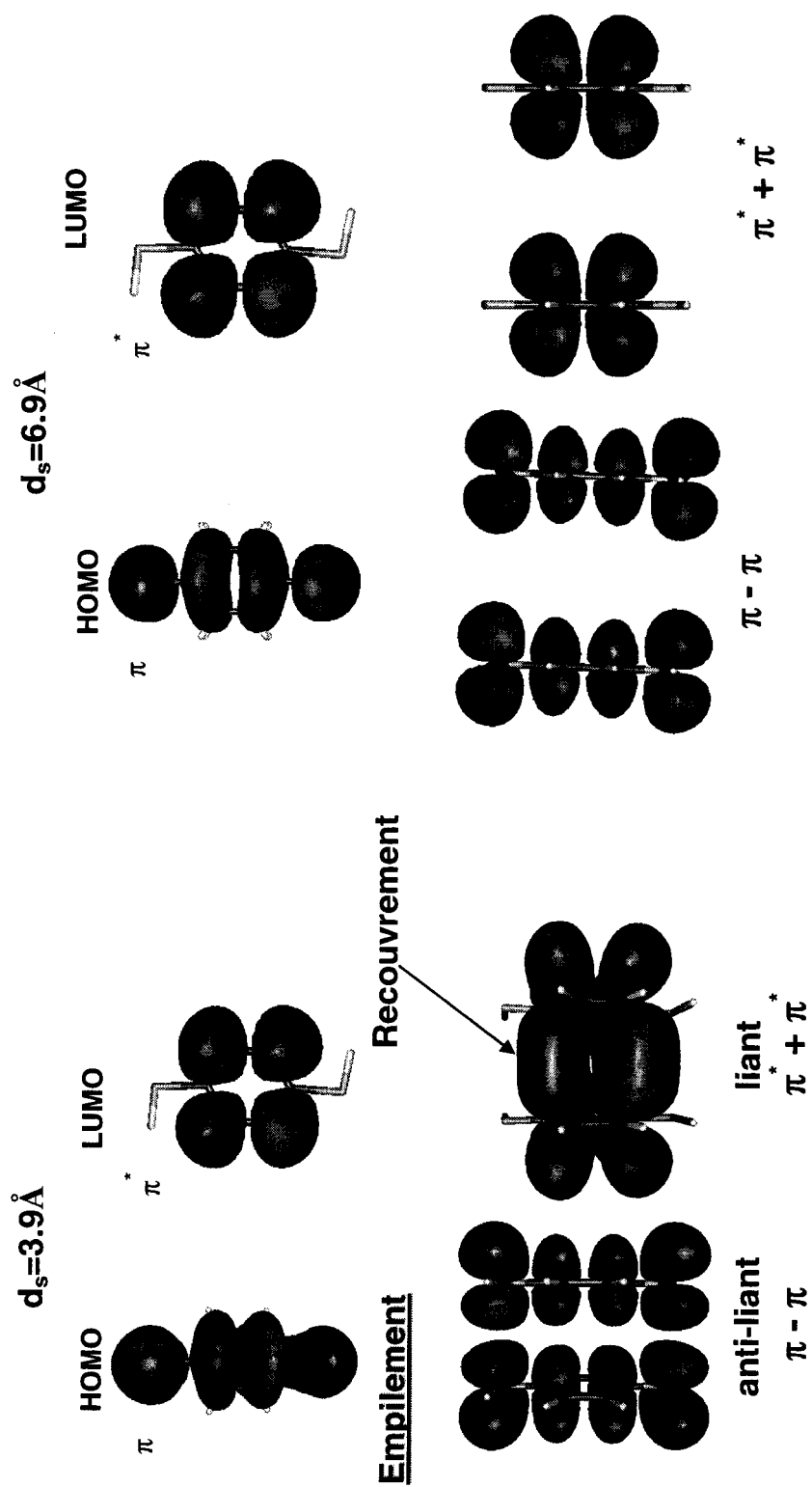


Figure 2.11

Forme des orbitales HOMO et LUMO et leurs empilements dans le dimère

2.2.1.3) Densité d'états

La densité d'états électronique est une caractéristique physique fondamentale dans la description des propriétés électroniques des systèmes assemblés.

La figure 2.12 montre la variation des densités d'états du dimère par rapport au monomère (ligne pointillée) pour des distances intermoléculaires allant de 3.3 Å à 6.9 Å. Lorsque la distance intermoléculaire diminue (3.9 Å), on remarque qu'un couplage semble être favorisé entre les deux molécules. Ce couplage entraîne une délocalisation des états frontières (π , π^*) sur l'ensemble du dimère ; par conséquent, un élargissement des bandes π et π^* . Les niveaux d'énergies de la bande π se déstabilisent et se décalent positivement ; par contre, les niveaux de la bande π^* se stabilisent et se décalent négativement.

On remarque également que la diminution de la séparation entre les molécules provoque la levée de dégénérescence des états frontières π , particulièrement visible pour la bande π centrée autour de -1.72 eV dans le monomère et le dimère à grande distance intermoléculaire. L'augmentation de la distance intermoléculaire affaiblit l'interaction et le couplage qui existe entre les deux molécules ; par conséquent, nous n'avons pas de délocalisation des états et la densité d'état résultante est similaire à celle d'un monomère.

En résumé, la diminution de la distance intermoléculaire, favorise le couplage π - π entre les cycles benzéniques des molécules et entraîne la dispersion des états frontières π et π^* .

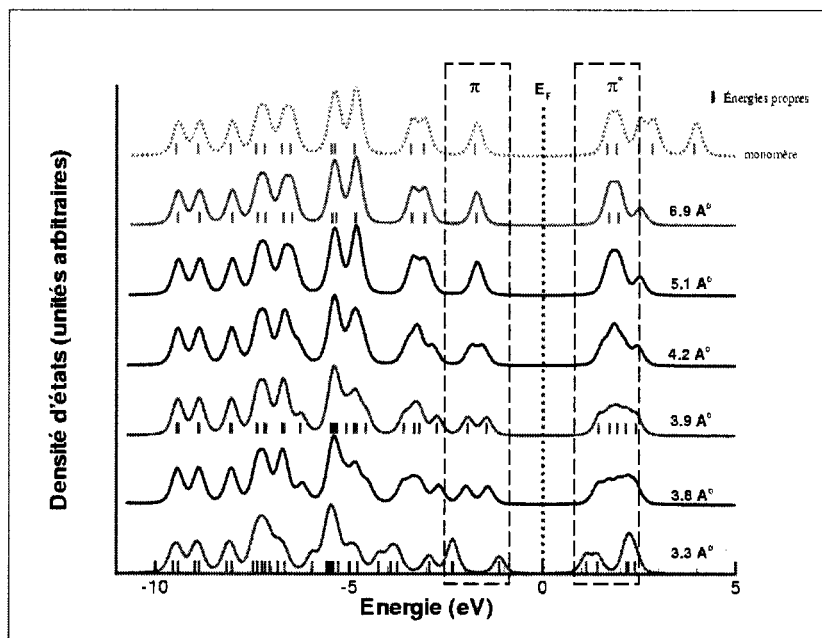


Figure 2.12

Densité d'états électronique du dimère de DTB en fonction de la distance intermoléculaire

2.2.1.4) Transfert de charge

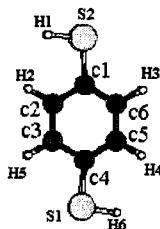
À partir de l'étude faite précédemment sur l'origine des interactions π - π , nous avons vu que certains travaux montraient que la source principale de l'attraction dans le dimère n'est pas due aux interactions de courtes portées comme le transfert de charge et la répulsion; mais plutôt à des interactions à longues portées telles que les interactions électrostatiques.

Étant donné que le couplage peut résulter de ces interactions, ce dernier peut donc favoriser le transfert de charge. Pour cette raison nous avons cru pertinent de voir si un tel transfert existe entre deux molécules de dithiol benzène face à face et en parfaite symétrie. Pour cela, nous avons effectué l'analyse de population de Mulliken¹⁸ du dimère pour des distances intermoléculaires 3.3 Å et 6.9 Å.

Nous avons étudié plus particulièrement la répartition de charge entre les atomes de carbones de chaque cycle aromatiques. Ce choix est basé sur le fait que le couplage de type π se fait majoritairement entre les cycles benzéniques.

Dans le tableau 2.1, nous comparons les distributions de charges totales entre le monomère et le dimère à 3.3 Å et 6.9 Å. Nous avons remarqué que les charges centrées sur les atomes du monomère s'enrichissent en électron par rapport aux atomes isolés (S=16.0, C=6.0). D'autre part, nous constatons que la distribution de charge ne change pas dans le dimère et que chaque molécule garde la même distribution de charge que celle trouvée dans le monomère. Ce point nous donne déjà une idée sur l'absence de transfert de charge entre les deux unités moléculaires dans le dimère.

Pour appuyer cela, nous montrons dans le tableau 2.2, le recouvrement entre les atomes les plus proches entre les deux cycles aromatiques pour les deux dimères en questions. Lorsque la distance intermoléculaire est grande (6.9 Å), le transfert de charge entre les deux molécules est complètement absent. À courte distance (3.3 Å), le transfert de charge entre les atomes des deux molécules est faible et pratiquement négligeable malgré le recouvrement des orbitales π et π^* que nous avons mis en évidence.



Monomère	Dimère ($d_s = 3.3 \text{ \AA}$)		Dimère ($d_s = 6.9 \text{ \AA}$)	
	MOLÉCULE 1	MOLÉCULE 2	MOLÉCULE 1	MOLÉCULE 2
C1 : 6.27	C1 : 6.27	C1 : 6.27	C1 : 6.27	C1 : 6.27
C2 : 5.98	C2 : 5.98	C2 : 5.98	C2 : 5.98	C2 : 5.98
C3 : 6.27	C3 : 6.27	C3 : 6.27	C3 : 6.26	C3 : 6.26
C4 : 6.25	C4 : 6.25	C4 : 6.25	C4 : 6.25	C4 : 6.25
C5 : 6.00	C5 : 6.01	C5 : 6.01	C5 : 6.00	C5 : 6.00
C6 : 6.28	C6 : 6.28	C6 : 6.28	C6 : 6.28	C6 : 6.28
S1 : 16.07	S13:16.07	S1 : 16.07	S1 : 16.07	S1:16.07
S2 : 16.07	S14:16.07	S2 : 16.07	S2 : 16.07	S2:16.07

Tableau 2.1

Comparaison des distributions de charges totales entre le monomère et le dimère à deux différentes distances (3.3Å et 6.9Å)

Recouvrement	$d_s = 3.3 \text{ \AA}$	$d_s = 6.9 \text{ \AA}$
C1/C1	-0.002	0
C2/C2	0.003	0
C3/C3	-0.001	0
C4/C4	-0.001	0
C5/C5	0.002	0
C6/C6	-0.002	0

Tableau 2.2

Recouvrement entre les atomes dans le dimère pour les distances intermoléculaires
3.3 Å et 6.9 Å

2.2.1.5) Structure alternative du dimère de DTB

Afin d'étudier la stabilité du dimère dans des conformations autres que parfaitement alignées, nous avons considéré la rotation d'une molécule par rapport à l'autre de manière à se rapprocher des structures expérimentales.¹² Ainsi, nous avons placé à chaque reprise les deux molécules à des distances différentes, puis avons varié l'angle de rotation de 0° à 90° d'une molécule par rapport à l'autre.

La figure 2.13 illustre la manière dont l'énergie de stabilisation du système varie en fonction de l'angle de rotation.

Étant donné que les dispositions géométriques ne sont pas les mêmes à chaque variation de l'angle entre les deux unités moléculaires, l'énergie totale du dimère dépend de chaque conformation. À très courtes distances (3.9 Å, 4.2 Å et 4.3 Å), cette énergie augmente considérablement et devient très importante à cause de la répulsion (répulsion nucléaire) qui existe entre les deux molécules et atteint son maximum lorsque les deux molécules sont perpendiculaires (Figure 2.14).

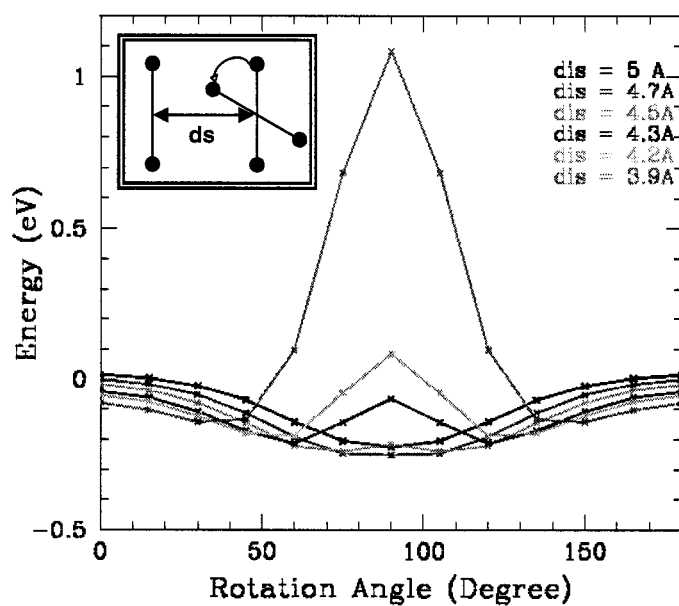


Figure 2.13

Variation de l'énergie de stabilisation du dimère de DTB
en fonction de l'angle de rotation

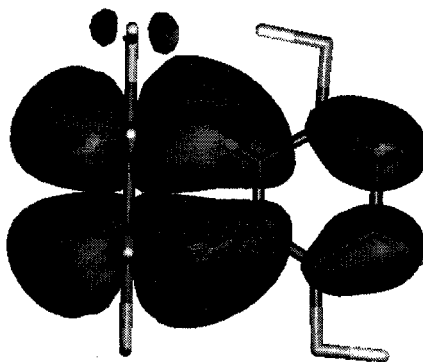


Figure 2.14

Illustration de l'encombrement stérique

L'explication réside dans le fait qu'à un angle de 90^0 , les deux molécules sont près l'une de l'autre et l'augmentation de l'énergie est due à un effet d'encombrement stérique résultant de la proximité des noyaux. Par contre, si la rotation est libre et la distance entre les deux molécules est assez grande (5Å), l'énergie du système devient plus stable pour un angle de 90^0 . Pour un angle de zéro degré, les molécules sont parfaitement alignées. À cet angle, le fil moléculaire est stable lorsque la distance est de 3.9Å alors qu'à une distance de 5Å , le système se déstabilise de 0.1 eV . Dans le cas où les molécules sont perpendiculaires (90 degrés), la répulsion est très forte lorsque les deux molécules sont très proches l'une de l'autre, par conséquent, cette géométrie ne sera pas étudiée dans le transport électrique en raison de son instabilité, et ne représente pas un système réaliste du point de vue thermodynamique.

Le minimum d'énergie des systèmes désalignés correspond au dimère séparé d'une distance intermoléculaire de 4.7Å et par un angle de 90 degrés. Cette disposition nous montre que même à des distances intermoléculaires où le recouvrement π est relativement faible (5Å), les molécules alignées ne constituent pas forcément la structure la plus stable. En revanche, notre étude vise à étudier les systèmes parfaitement alignés puisque le couplage π - π est maximal dans cette configuration. Malgré le fait que cette dernière configuration ne semble pas représenter la structure la plus stable, elle demeure un modèle pour étudier l'importance des interactions π pour le transport électrique.

Des études expérimentales sur les structures moléculaires auto assemblées (Self Assembled Molecules) de thiolarène sur l'or, ont montré que l'arrangement de ces groupes de molécules est de type « herringbone » (Figure 2.15). En outre, il a été constaté que ce type de structure, apparaît la plus favorable thermodynamiquement lorsque produit sur des surfaces métalliques.^{35,31,12,28} Nos résultats théoriques sur le dimère semblent corroborer ces résultats expérimentaux.

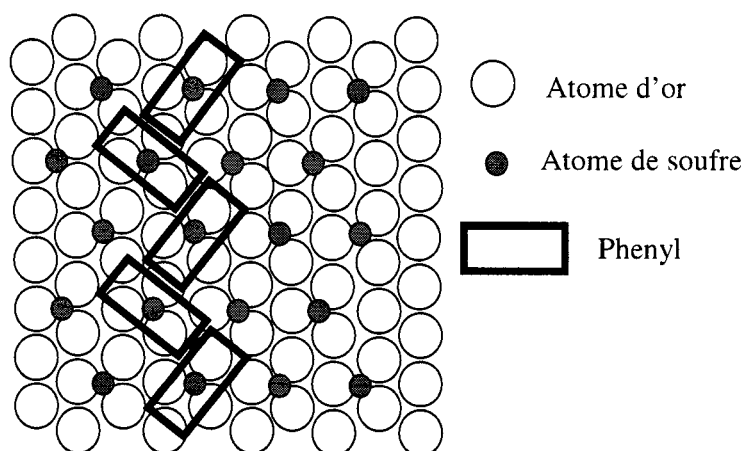


Figure 2.15 (Vue de haut)

Représentation de la structure « Herringbone »

Bien que les résultats expérimentaux semblent aussi démontrer que la structure « herringbone » est la plus stable, notre travail permet de montrer que la structure parfaitement alignée demeure thermodynamiquement réaliste, et que celle-ci pourrait être observable pour des SAM à haute densité.

2.2.2) Cas du polymère (plusieurs molécules alignées)

Au regard des changements des propriétés physiques observées pour le dimère, nous avons étudié l'incidence du nombre de molécules utilisées dans un fil moléculaire sur les propriétés électroniques du système.

Nous avons donc considéré des systèmes construits de 3, 4, 5 et 10 molécules de DTB (Figure 2.16), et pour lesquelles nous avons considéré quelques distances intermoléculaires différentes, c'est à dire $3.3\text{\AA}$, $4.5\text{\AA}$ et $5\text{\AA}$.

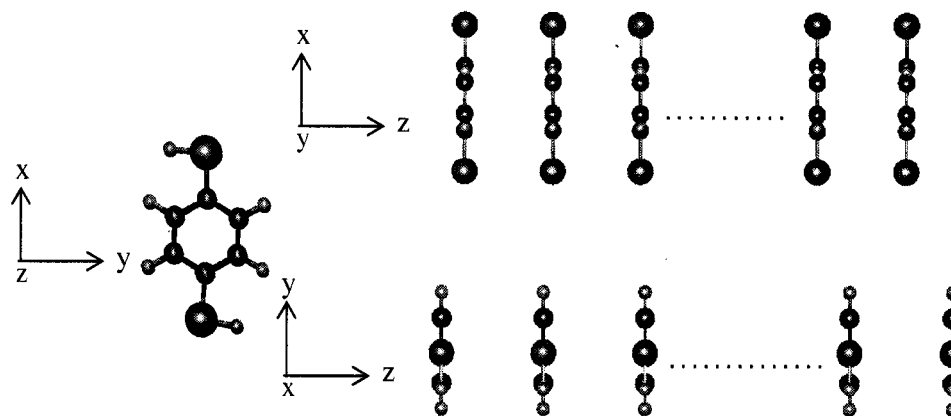


Figure 2.16

Schéma de plusieurs molécules de DTB alignées (polymère)

2.2.2.1) Stabilité

Les courbes A, B et C représentées dans la figure 2.17 illustrent l'énergie de stabilisation ΔE en fonction du nombre de molécules pour, respectivement les distances intermoléculaires à $3.3\text{\AA}$, $4.5\text{\AA}$ et $5\text{\AA}$.

L'énergie de stabilisation représente la différence entre l'énergie totale du fil moléculaire et la somme des énergies des monomères isolés, qui forment le fil.

Une énergie de stabilisation négative représente la stabilisation du système, alors que lorsque ΔE est positif, le système est instable.

$$\Delta E = \frac{E_{\text{totale}} - N * E_{\text{monomère}}}{N - 1}$$

E_{totale} est l'énergie totale du fil moléculaire (eV),

N est le nombre d'unités moléculaires dans le fil,

$E_{\text{monomère}}$ est l'énergie totale du monomère de DTB (eV).

Pour ces trois distances, nous pouvons constater que les courbes décrivent une énergie de stabilisation ne variant pas d'une manière linéaire en fonction du nombre de molécules dans le fil.

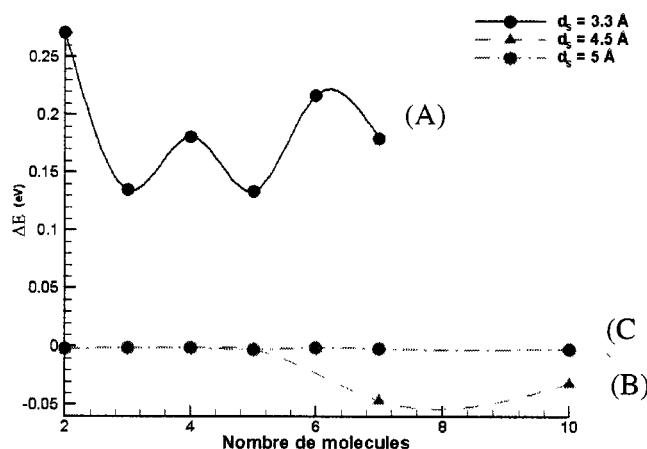


Figure 2.17
Énergie de Stabilisation d'un fil de DTB
en fonction du nombre de molécules

La courbe (A) illustre la variation du nombre de molécules dans un fil à 3.3 Å de distance intermoléculaire où les molécules sont très rapprochées les une des autres. Lorsque le nombre de molécules varie de 2 à 7, nous remarquons que l'énergie varie d'une manière alternée et que la structure du fil demeure toujours instable. Toutefois, nous notons des minimums d'énergie à chaque fois que le nombre de molécules dans le fil est impair. Bien que nous ne comprenions pas entièrement les oscillations, nous croyons qu'elles sont reliées à la fonction d'onde totale du système dont la phase doit varier avec le nombre de monomères un peu comme le cas de la particule dans la boîte dans lequel la taille de la boîte change.

Nous pouvons dire qu'à courtes distances ($\sim 3.3 \text{ \AA}$), les interactions entre monomères deviennent répulsives et empêchent les molécules de s'assembler. Cette instabilité ne favorise donc pas la formation du fil moléculaire.

À une distance intermoléculaire de 4.5 Å (courbe B), le fil moléculaire se stabilise lorsque nous dépassons 5 unités moléculaires. À ce point, l'interaction entre les molécules devient attractive et un minimum est observé autour de 8 unités moléculaires. Cette configuration est plus stable que la précédente et, par conséquent elle favorise la formation du fil. D'un autre côté, le gain en énergie est très modeste. Nous nous limiterons ici à proposer que la formation du fil semble réaliste à cette distance.

Enfin, la courbe (C), pour un fil moins compressé ($d_s = 5\text{Å}$). Les interactions intermoléculaires sont plus faibles qu'au cas (B); puis, l'énergie de stabilisation ne change pas en augmentant la taille du fil de 2 à 10 molécules. Dans cette configuration l'effet de groupe ne semble pas influencé pas la stabilité du fil.

En résumé, à très courtes distances intermoléculaires (3.3Å), la nature répulsive des interactions intermoléculaires empêche la formation du fil et déstabilise le système. Une séparation de 4.5 Å entre les monomères, semble la plus adéquate pour conduire à la formation d'un fil moléculaire énergétiquement stable.

2.2.2.2) Densité d'états électroniques

Dans la figure 2.18, nous comparons les différentes densités d'états totales pour 2, 5 et 10 molécules assemblées et dont la distance intermoléculaire est de 3.8 Å. Pour une meilleure comparaison des densités d'états, nous avons ramené tous les niveaux de Fermi à zéro ($E_F = 0$). Nous avons également inclus la position des niveaux discrets (traits verticaux) pour faciliter l'attribution des bandes.

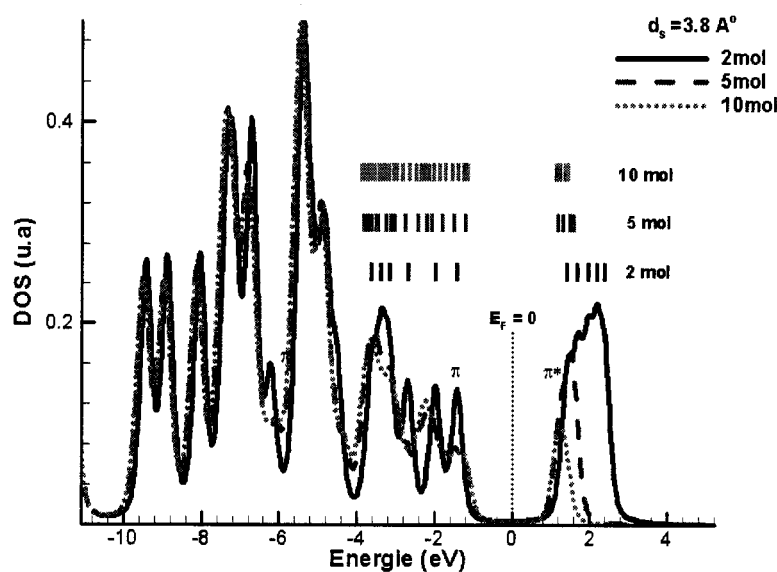


Figure 2.18

Variation de la densité d'état électronique d'assemblage de DTB
en fonction d'unités dans le fil.

Nous remarquons que la bande qui correspond à la HOMO se déstabilise faiblement et se déplace positivement dans l'axe des énergies chaque fois que le nombre d'unités moléculaires croît dans le fil (Voir tableau 2.3). Par contre, la LUMO se stabilise et gagne en stabilité. À cet effet, les variations des niveaux de la HOMO et de la LUMO affectent directement la largeur de la bande interdite. Cette dernière diminue au fur et à mesure que le nombre de molécules augmente de 2 à 10.

$E_F = 0$	<i>HOMO (eV)</i>	<i>LUMO (eV)</i>	<i>B.I. (eV)</i>
<i>1 molécule</i>	-1.71	1.71	3.42
<i>2 molécules</i>	-1.42	1.42	2.84
<i>5 molécules</i>	-1.2	1.2	2.4
<i>10 molécules</i>	-1.14	1.13	2.27

Tableau 2.3

Comparaison des niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO entre le monomère et trois différents fils moléculaires pour une distance intermoléculaire de 3.8 Å.

Pour la bande π , nous remarquons que le nombre d'états électroniques augmentent en fonction du nombre croissant de molécules. L'intensité des pics varie mais semble présenter un comportement similaire au voisinage du niveau de Fermi lorsque le fil contient 5 molécules et plus. Le dimère présente des états individuels suffisamment dispersés pour former des pics. Plus particulièrement le cas de 5 et 10 molécules, le nombre d'états électroniques et leur dispersion est favorisé par la présence d'interactions π - π qui favorisent la délocalisation des électrons π le long du fil et par conséquent, l'élargissement de cette bande.

2.2.2.3) Largeur de la bande interdite

La figure 2.19 présente la variation de la largeur de la bande interdite en fonction du nombre de molécules assemblées pour différentes distances intermoléculaires (3.3 Å, 3.8 Å, 4.5 Å, 5 Å).

Nous remarquons que la variation de la bande interdite est plus importante lorsque la distance intermoléculaire est faible. Pour une distance de 3.3 Å, l'énergie de la bande interdite diminue de **2.25 eV** lorsque l'on passe d'une structure comportant une seule molécule à une structure contenant 7 molécules. Cependant pour une distance de 5 Å, la bande interdite diminue seulement de **0.26 eV**. Nous

montrons également que la grandeur de la bande interdite a pratiquement convergée pour des fils contenant 7-8 unités moléculaires.

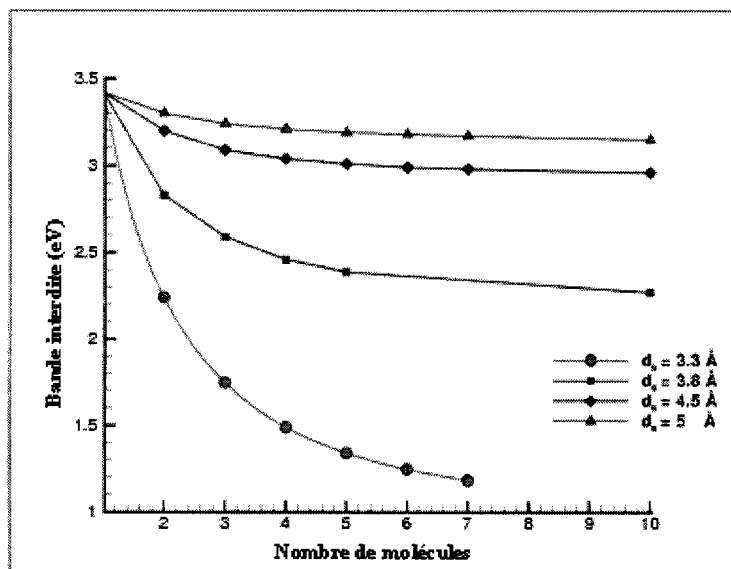


Figure 2.19
Variation de la bande interdite en fonction du nombre d'unités moléculaires
et pour différentes distances intermoléculaires.

Nous pouvons donc anticiper que dans un polymère, la largeur de la bande interdite diminue rapidement lorsque le nombre de molécules augmente dans un fil dont les unités moléculaires sont suffisamment rapprochées ($d_s = 3.3 \text{ Å}$). À de telles distances, le caractère anti-liant de l'empilement de la HOMO s'amplifie et inversement, le caractère liant de l'empilement de la LUMO s'accroît. Ceci semble démontrer qu'il soit possible de concevoir des fils moléculaires à bande interdite variable, et dont le contrôle dépend du nombre d'unités moléculaires assemblées, et de leur séparation (d_s).

2.3) Conclusions

Pour un système de molécules assemblées de type 1,4 dithiol benzène, l'énergie de stabilisation du système dépend directement de la disposition géométrique des molécules. Pour le dimère de DTB, la structure désalignée de type « herringbone » est énergétiquement plus stable que celle de deux molécules parfaitement alignées.

À partir de notre étude sur le dimère, nous avons trouvé que la variation de la distance intermoléculaire permet de contrôler certaines propriétés telle que l'énergie de la bande interdite. Cette dernière passe de 3.42eV à 2.27eV pour une distance intermoléculaire allant de 6.9Å à 3.3Å. Par contre, elle demeure inchangée pour des distances intermoléculaires supérieures à 6.9Å. À courtes distances (3.3Å – 4.2Å), la délocalisation des états dû au couplage π entraîne un élargissement des bandes π et π^* . La variation de la distance intermoléculaire n'entraîne pas de redistribution de charge sur chaque molécule et ne conduit pas à des transferts de charge entre les deux monomères.

L'étude du fil de DTB a montré que l'effet de groupe influence la stabilité du fil à très courte distance (3.3Å). Le fil moléculaire devient stable pour une distance intermoléculaire d'environ 4.5Å.

La bande interdite varie simultanément en fonction de la distance intermoléculaire et du nombre de molécules dans l'assemblage. Nous avons remarqué que cette variation est plus importante lorsque la distance intermoléculaire est petite. Pour une distance de 3.3Å, l'énergie de la bande interdite diminue de 2.25 eV en passant d'une structure comportant une seule molécule à une structure comportant 7 molécules. Cependant pour une distance choisie de 5Å, la bande interdite diminue de seulement 0.26 eV.

CHAPITRE 3

ÉLECTRODES

3.1) Structures électroniques des électrodes

D'un point de vue pratique, les fils moléculaires que nous étudions seront déposés sur une surface métallique via un processus d'auto-assemblage. Dans ce cas, le métal jouera le rôle d'électrode de la composante électrique. Pour compléter le dispositif, une seconde électrode devra être déposée sur le système assemblé. On aurait donc le système suivant :

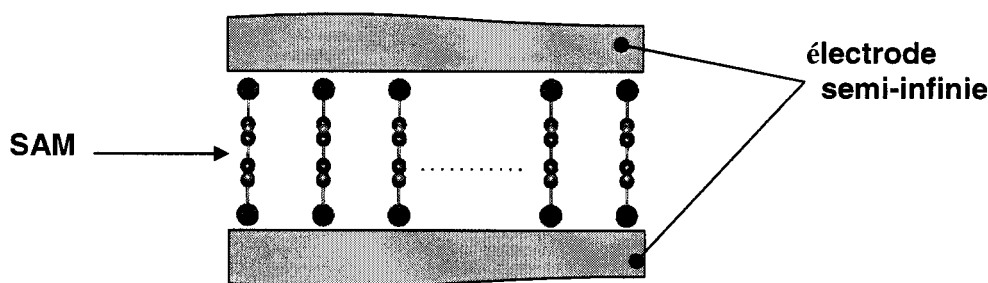


Figure 3.1

Schéma d'un fil moléculaire pris entre deux électrodes semi-infinies

Il n'est pas possible de modéliser les électrodes semi-infinies avec les techniques de chimie quantique que nous avons utilisé dans ce travail. En revanche, nous nous intéressons essentiellement à ce qui se passe à l'interface molécule-métal, donc à une échelle très locale. De cette manière, il est raisonnable d'utiliser de petits agrégats métalliques qui vont jouer le rôle des électrodes, sans pour autant perdre d'information de l'interface. Il faudra simplement s'assurer que l'agrégat en question reproduit convenablement les principales propriétés électroniques du matériau massif.

Dans les matériaux massifs, la structure cristalline est caractérisée par l'ordre de la périodicité de la maille élémentaire, tandis que dans un agrégat de quelques

centaines d'atomes, cette symétrie de translation n'est pas exigée. Pour des agrégats, la proportion élevée d'atomes de surface apporte une contribution cruciale à l'énergie totale des particules. Par conséquent les agrégats pourraient adopter de nouveaux arrangements atomiques différents du massif, mais thermodynamiquement stable. La détermination de la structure d'agrégats de taille nanométrique reproduisant les propriétés du massif est un problème important, et qui génère de nombreux travaux de recherche.

3.1.1) Choix des électrodes

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de différents assemblages de DTB. Nous savons que le transport ne peut se faire sans les contacts métalliques et que ces derniers représentent les sources des électrons.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence des électrodes sur les propriétés électroniques des assemblages organiques. Nous allons voir l'effet de l'introduction du métal sur la structure électronique de la molécule, ainsi que le transfert de charge à l'interface molécule-électrode.

Le choix de petits agrégats pour modéliser une surface métallique a besoin de justification. Parmi les propriétés les plus importantes, que les agrégats devraient reproduire, nous notons la bande interdite et la densité d'états électroniques près de l'énergie de Fermi.⁴² Lorsque nous augmentons le nombre d'atomes dans l'agrégat, nous devrions voir la structure électronique changer du système à niveaux d'énergies discrets, vers un système montrant une structure de bande continue, et qui ressemble à celle du massif.

Pour cette raison, nous avons comparé les densités d'états totales et partielles des agrégats avec celle du massif. La densité d'états du massif a été calculée à l'aide des paramètres de la méthode des liaisons fortes (tight binding) de « Slater Koster ».²⁰

Les calculs des structures électroniques des agrégats ont été faits avec la méthode LCGTO (Combinaison Linéaire des Orbitales de Type Gaussiennes) DFT.²¹ Cette méthode inclut une partie significative de l'énergie de corrélation, qui est essentielle pour une description correcte du métal de transition. Aussi, du fait que l'or est un atome qui contient beaucoup d'électrons (nombre atomique = 79), nous avons utilisé un potentiel effectif pour représenter l'effet des électrons de cœur. Ce dernier est un moyen utile d'éviter de traiter explicitement les électrons de cœur dans le calcul, car ceux-ci sont relativement «inertes» chimiquement et ils ne sont pas perturbés par l'environnement moléculaire. Etant donné que la plupart des propriétés chimiques importantes des atomes et des molécules sont déterminées par l'interaction des électrons de valence, cette approximation est tout à fait justifiable.

Les différents agrégats que nous avons considéré pour modéliser les deux contacts comprennent respectivement 4, 8 et 12 atomes d'or (Figure 3.2), et représente la surface Au (111).

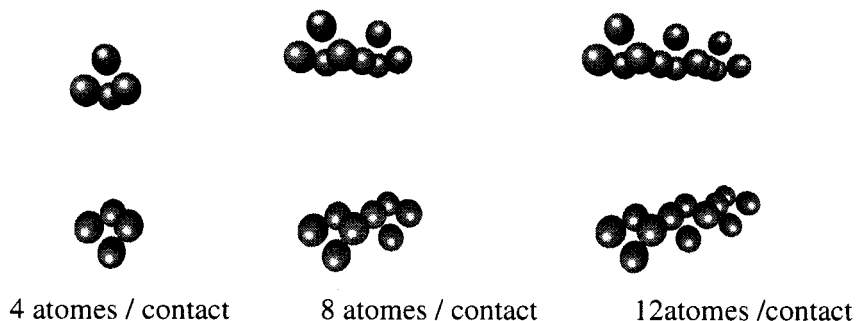


Figure 3.2
Géométries des agrégats étudiés

La figure 3.3, compare les densités d'états électroniques totales des agrégats calculés et la densité d'état du massif d'or, alors que la figure 3.4 montre la contribution individuelle s,p et d aux DOS. Pour des fins de comparaisons, nous avons ramené tous les niveaux de Fermi à zéro ($E_F = 0$ eV). Globalement, nous remarquons que l'intensité des densités d'états totales des agrégats est plus petite que celles du massif à cause du nombre d'atomes fini des agrégats.

Nous remarquons que la densité d'état de la bande "d" (1-2eV sous E_F) augmente avec la taille des agrégats considérés. D'autre part, la forte densité d'état pour les

agrégats au niveau de Fermi provient des états de surface ; il est donc normal de voir cette différence par rapport au massif qui ne contient pas de tels états. Alors malgré la plus faible représentation des états "d" autour de 5-10eV sous E_F , les résultats de DOS obtenus pour les agrégats reproduisent assez bien les propriétés électroniques du massif et démontrent que l'on peut utiliser ces petits modèles d'électrodes avec confiance.

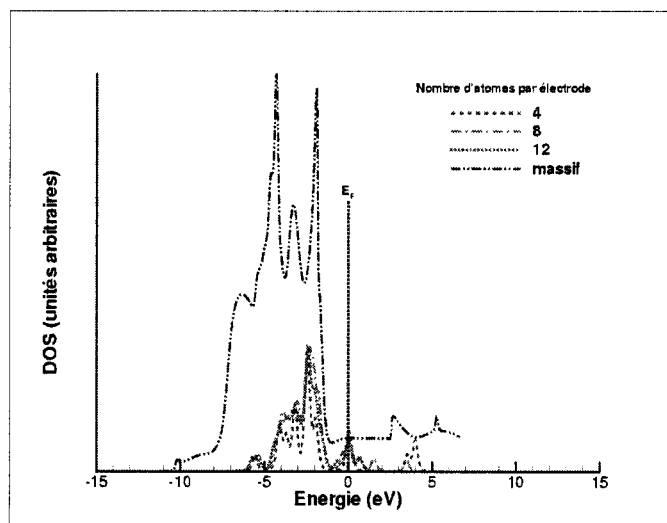


Figure 3.3

Densités d'états totales pour les différents agrégats et le massif
représentant la structure (111)

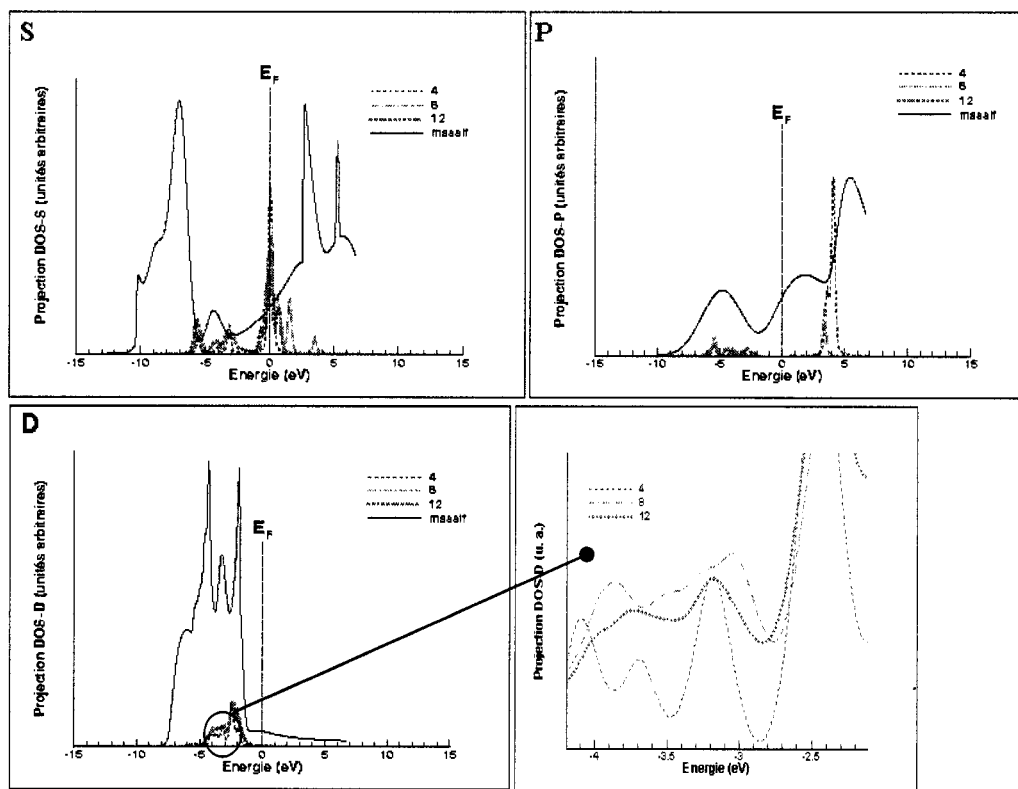


Figure 3.4

Projection des densités d'états S, P et D pour les différents agrégats et le massif

3.1.2) Considération du site d'adsorption

Expérimentalement, la géométrie de l'interface molécule électrode n'est pas bien connue. Pour un système de type « break junction », ni la longueur de liaison entre l'atome de soufre et le métal (Or), ni l'angle entre la molécule et le plan du métal ne sont connus. Par contre, le site d'adsorption impliquant trois atomes (hollow site) de la face (111) de l'or, semble être favorisé.

Plusieurs travaux ont montré que l'énergie de l'adsorption chimique de petites molécules sur un métal, oscille avec la taille de l'agrégat, la forme de celui-ci et le site d'adsorption. La grandeur de ces oscillations peut être importante quand l'interaction de la molécule avec le métal se fait via un site linéaire (Figure 3.5). Ces oscillations surgissent à cause de la configuration électronique discrète des contacts métalliques.^{13,10}

Par ailleurs, la nature des orbitales frontières peut changer avec la taille des électrodes et leurs formes peuvent être plus ou moins favorables à l'adsorption chimique dans différents contacts. Les oscillations de l'énergie d'adsorption chimique en fonction de la taille des électrodes sont atténuées pour des adsorbants moléculaires conjugués interagissant avec le métal via un site de coordination élevée.

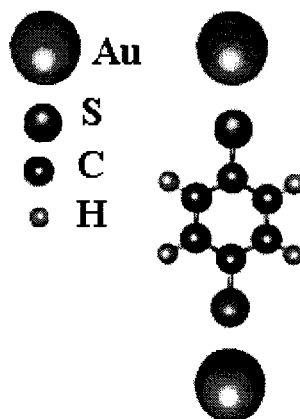


Figure 3.5

Site linéaire (On top site)

Des travaux théoriques et expérimentaux portant sur le comportement de l'interface S/Au(111) ont montré que pour un faible recouvrement en soufre, l'adsorption sur le site triple (hollow site) est énergétiquement plus favorable que l'adsorption sur les sites pontés (bridge) et linéaire (on-top). Nous sommes donc portés à croire que le site triple sera également le plus stable dans l'adsorption du DTB.

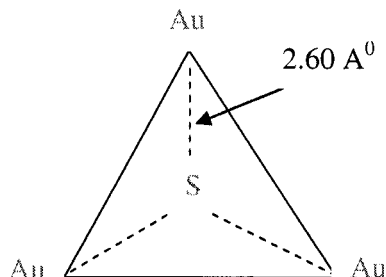


Figure 3.6

Disposition géométrique d'un site triple

Afin d'étudier le transport électrique à travers la molécule de DTB, nous avons substitué les atomes d'hydrogènes de la molécule de DTB par des agrégats d'or avec une orientation cristalline (111) (**figure 3.6**). Expérimentalement, il a été démontré que lorsque le 1,4 dithiol benzène réagit avec l'or, il perd une paire d'ions d'hydrogène,¹⁵ et s'attache à l'or en formant une liaison Au-S. Des calculs ab initio d'optimisation géométrique, ont montré également que cette géométrie est la plus stable pour des surfaces d'or et d'argent.^{12, 42}

Dans notre travail, nous utiliserons cette géométrie comme étant la configuration optimale. La distance directe entre chaque atome d'or et de soufre est de 2.60 Å.

Il a été démontré que les performances électriques peuvent être sensibles à la géométrie du contact.^{9,14} Cette sensibilité à la géométrie vient du fait que le transfert de charge induit par l'adsorption à l'interface molécule-métal constitue la principale quantité de courant générée dans un tel système. Notre choix de site d'adsorption devrait donc refléter le cas où le système est dans une configuration géométrique à faible concentration de surface.

3.1.3) *Système molécule électrode*

Dans cette partie nous nous intéressons à deux grandes questions : (1) Lorsqu'une molécule de DTB est introduite sur le métal, comment le niveau de Fermi du métal s'aligne avec celui de la molécule ? (2) Est-ce que le positionnement du niveau de Fermi peut dépendre de la géométrie du contact et/ou du couplage à l'interface ? Les réponses à ces questions sont très importantes pour une meilleure compréhension du phénomène de transport électronique.

Une manière commode de caractériser le problème d'alignement de bande à n'importe quelle interface est de trouver un niveau de référence, dont le rôle est de mettre tous les matériaux formant l'interface sur une échelle absolue commune d'énergie.^{33,32} Si la position du niveau de référence dépend seulement de la propriété du massif, alors la position relative des bandes d'énergie à l'interface peut être déterminée trivialement en alignant simplement les niveaux de référence. C'est l'idée « de niveau de neutralité de charge », qui a été appliquée avec un grand succès par Tersoff^[33,32] pour diverses jonctions de métal semi-conducteur. Pour le métal, le niveau de référence est le niveau de Fermi (E_F), alors que pour le semi-conducteur, il est le prétendu « niveau de neutralité de charge » qui peut être pris comme l'énergie où la bande interdite énonce l'intersection entre la bande de valence et la bande de conduction³² (Dans notre cas où la molécule est parfaitement symétrique, le niveau de neutralité de charge se situe au milieu de la bande interdite). Cette approche simplifie considérablement le problème d'alignement de bande et donne quantitativement la prévision de la taille de barrière d'énergie « Schottky » à l'interface métal semi-conducteur.

Le succès de ce modèle se fonde sur le fait qu'il existe un continuum d'états de la bande interdite autour de E_F sur le côté semi-conducteur de l'interface métal semi-conducteur dû à la pénétration de la fonction d'onde du métal dans le semi-conducteur. Cette pénétration s'accroît avec la taille des électrodes, ce qui peut favoriser une contribution significative de certaines couches atomiques loin de l'interface.

N'importe quelle déviation des conditions de neutralité de charge locale dans la région d'interface sera reflétée rapidement par des états dans la bande interdite induits par le métal (MIGS). De cette façon, les perturbations de charge locale juste à l'interface ne sont pas importantes dans la détermination de la taille de barrière observée dans le transport puisque la nature de cette perturbation locale est seulement de quelques couches atomiques, et les porteurs de charge peuvent facilement percer un tunnel par cette région.^[33,32]

Ces effets peuvent être analysés à travers l'illustration des densités d'états électroniques de la molécule DTB en présence et en absence des électrodes ainsi que pour les électrodes isolées. La figure 3.7 montre ces différentes densités en fonctions de l'énergie. Nous avons remarqué que les contacts décalent de manière significative les niveaux d'énergies des états moléculaires avoisinant le niveau de Fermi. Cette relocalisation des niveaux apparaît plus importante pour les états occupés que pour les états non occupés.

La forte contribution des atomes métalliques se reflète davantage par l'apparition graduelle des états dans la bande interdite au fur et à mesure que la taille des électrodes augmente, ce qui va amener la bande interdite à disparaître. D'autre part, lorsque le métal se lie avec la molécule nous notons un élargissement des bandes.

En résumé, l'introduction de la molécule semi-conductrice sur le métal élargit et change la structure de la densité d'états du système. Une large zone de contact entre le métal et la molécule induirait un fort couplage à l'interface. Ce dernier permet aux fonctions d'ondes du métal de diffuser considérablement dans la molécule de 1,4 dithio benzène.

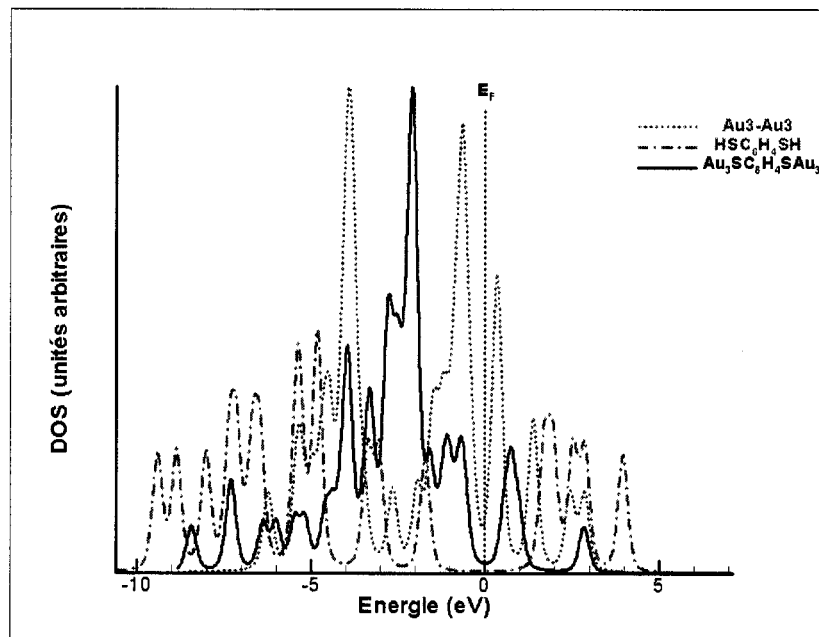


Figure 3.7

Variation de la densité d'états électronique en fonction de l'énergie pour :

Au₃- Au₃, DTB et Au₃-DTB-Au₃

3.1.4) Transfert de charge molécule/ électrode

Ici, nous considérons en équilibre thermodynamique, une seule molécule de type DTB prise en sandwich entre deux contacts métalliques.

Suite à l'adsorption de la molécule sur une surface métallique, les électrons sont amenés à s'ajuster au changement de l'environnement atomique.³³ Ceci mène à un transfert de charge entre la molécule et les électrodes. À ce propos, nous avons utilisé l'analyse de population de Mulliken pour évaluer la distribution de charge.

Le transfert de charge entre la molécule et le métal reflète principalement le caractère de la liaison (covalente, ionique) entre la molécule et le métal. C'est un phénomène local impliquant principalement les atomes dans le voisinage des liaisons à l'interface.

Puisque le transport électrique à travers les molécules peut être limité par la compatibilité (symétrie énergétique) entre les états de la molécule et du métal, la

conséquence du transfert de charge mène au mélange intermoléculaire des orbitales. Ceci affecte le transport :

- (1) En changeant la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du métal et les niveaux propres de la molécule.
- (2) En changeant la matrice des fonctions d'ondes des états moléculaires responsables du transport.

Nous nous sommes donc attardés au problème de la taille des électrodes sur l'ordre de grandeur des transferts de charge pour évaluer la nature locale de l'intersection.

a) Cas des petites électrodes

Le tableau 3.1, montre la charge nette totale sur chaque atome de la molécule de DTB prise entre deux électrodes en or constituées de trois atomes chacune ($\text{Au}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SAu}_3$).

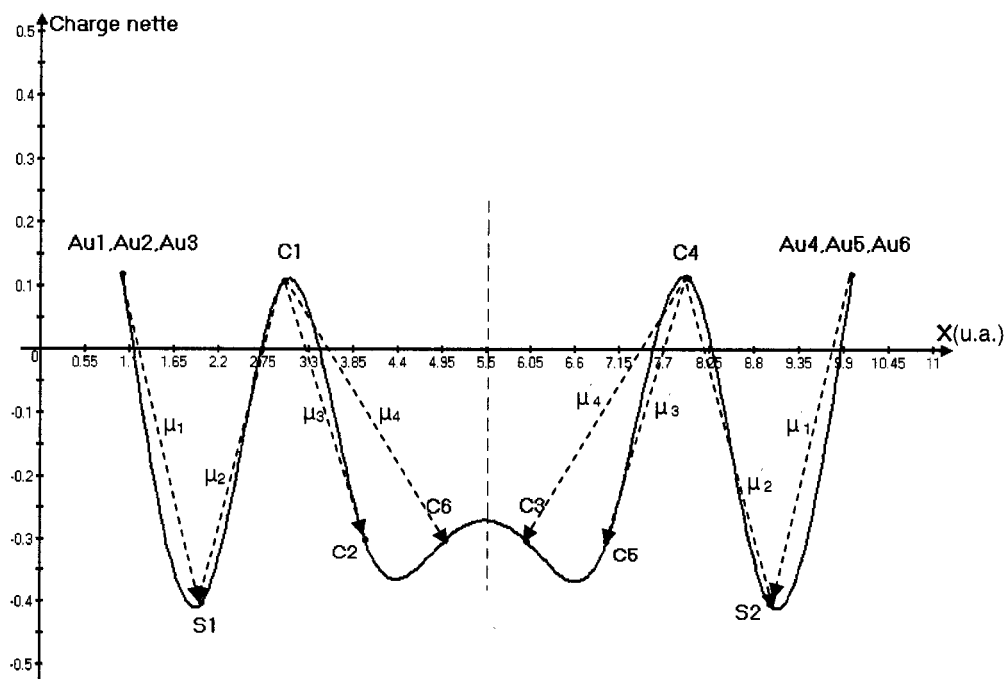


Figure 3.8

Distribution spatiale des charges nettes dans le $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$ et sens des dipôles internes

Atome	Charge nette e	Atome	Charge nette e
Au1	+0,125	C6	-0,299
Au2	+0,122	H1	+0,262
Au3	+0,120	H2	+0,262
S1	-0,401	H3	+0,262
C1	+0,109	H4	+0,262
C2	-0,300	S2	-0,402
C3	-0,301	Au4	+0,125
C4	+0,113	Au5	+0,122
C5	-0,302	Au6	+0,120

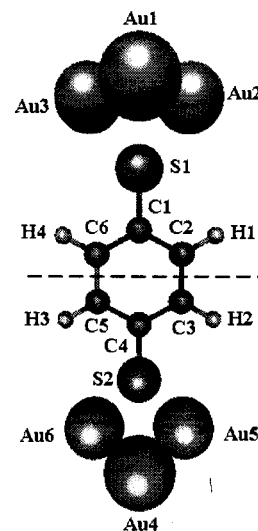


Tableau 3.1

Analyse de population de Mulliken du système $\text{Au}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SAu}_3$

D'après le tableau 3.1, nous remarquons que les atomes de soufre sont chargés négativement alors que les atomes d'or sont chargés positivement. Ceci nous donne une idée sur la nature « accepteurs » des atomes de soufre à l'interface électrode – molécule.

La charge totale de la molécule est de $-0.734 |e|$. Cette dernière représente la somme des charges totales partielles centrées sur chaque atome de la molécule isolée. D'autre part la charge totale sur chaque électrode est de $+0.367 |e|$. Cette configuration nous permet de décrire la molécule comme semi-conducteur de type accepteur. En revanche, la symétrie de la molécule est clairement reflétée à partir de la distribution de charge sur l'ensemble des atomes (Figure 3.8), ce qui donne un moment dipolaire total très petit ($\mu_x = 0.002257 \text{ D}$, $\mu_y = -0.148112 \text{ D}$, $\mu_z = 0.000901 \text{ D}$,

$$\mu_{\text{TOTAL}} = 0.148132 \text{ Debyes}$$

Le tableau 3.2, nous donne une idée sur le recouvrement qui se produit à l'interface. La liaison est en grande partie centrée sur les atomes de soufre et d'or, alors que le recouvrement Au-C_1 (C_4) demeure relativement faible.

	Au1	Au2	Au3
S ₁	0.38666	0.45351	0.45277
C ₁	0.03456	0.01164	0.01246

Tableau 3.2

Population (Mulliken) de recouvrement entre les atomes dans Au₃-DTB-Au₃

Les valeurs du tableau 3.2 représentent les populations de recouvrement interatomiques sur les couches de valences (les charges partagées entre les atomes). Nous remarquons que la charge comprise entre chaque atome métallique et l'atome du soufre est en moyenne de l'ordre de $\sim 0.43 |e|$. La répartition presque égale de ces charges est principalement due à la position géométrique du soufre (hollow site) par rapport au trois atomes d'or ($d_s = 2.60 \text{ \AA}$). Nous remarquons aussi que le recouvrement entre l'atome Au₁ avec le soufre est légèrement différent par rapport aux deux autres atomes Au₂ et Au₃ à cause d'une faible asymétrie du système.

Par ailleurs, nous constatons que l'interface directe du métal ne va pratiquement pas au delà de l'atome du soufre, car le recouvrement entre le métal et l'atome de carbone le plus proche est négligeable ($0.01 - 0.03 |e|$). Néanmoins, le transfert de charge de l'or vers la molécule se répercute sur l'ensemble de la molécule qui montre d'importantes fluctuations de charge intramoléculaires.

b) Cas d'électrodes étendues

Pour cette section, les électrodes utilisées (Voir figure 3.9) sont constituées chacune de 9 atomes d'or en première couche et de 3 atomes en deuxième couche. Étant donné que les contacts métalliques jouent le rôle de réservoirs d'électrons dans le transport électrique, nous pouvons voir et comparer l'influence de la taille des électrodes sur le transfert de charge.

D'autre part et dans l'optique de voir l'influence du changement du site d'adsorption sur le transfert de charge, nous avons considéré différentes dispositions géométriques de la molécule DTB sur la surface d'or contenant 12 atomes. Dans une

configuration « site triple », le soufre forme trois liaisons avec les atomes d'or. Nous trouvons que cette configuration est plus stable énergétiquement avec une différence d'énergie totale de $\Delta E = -0.680$ eV par rapport à la configuration « pontée », et $\Delta E = -3.249$ eV par rapport à la configuration linéaire « top site ».

Les tableaux 3.3 et 3.4 donnent respectivement les charges nettes totales sur les atomes et les populations de recouvrement entre les atomes nées de l'interface molécule/électrode ($\text{Au}_{12}\text{-DTB-Au}_{12}$).

En raison de la symétrie de la structure, nous présentons les résultats pour une seule électrode.

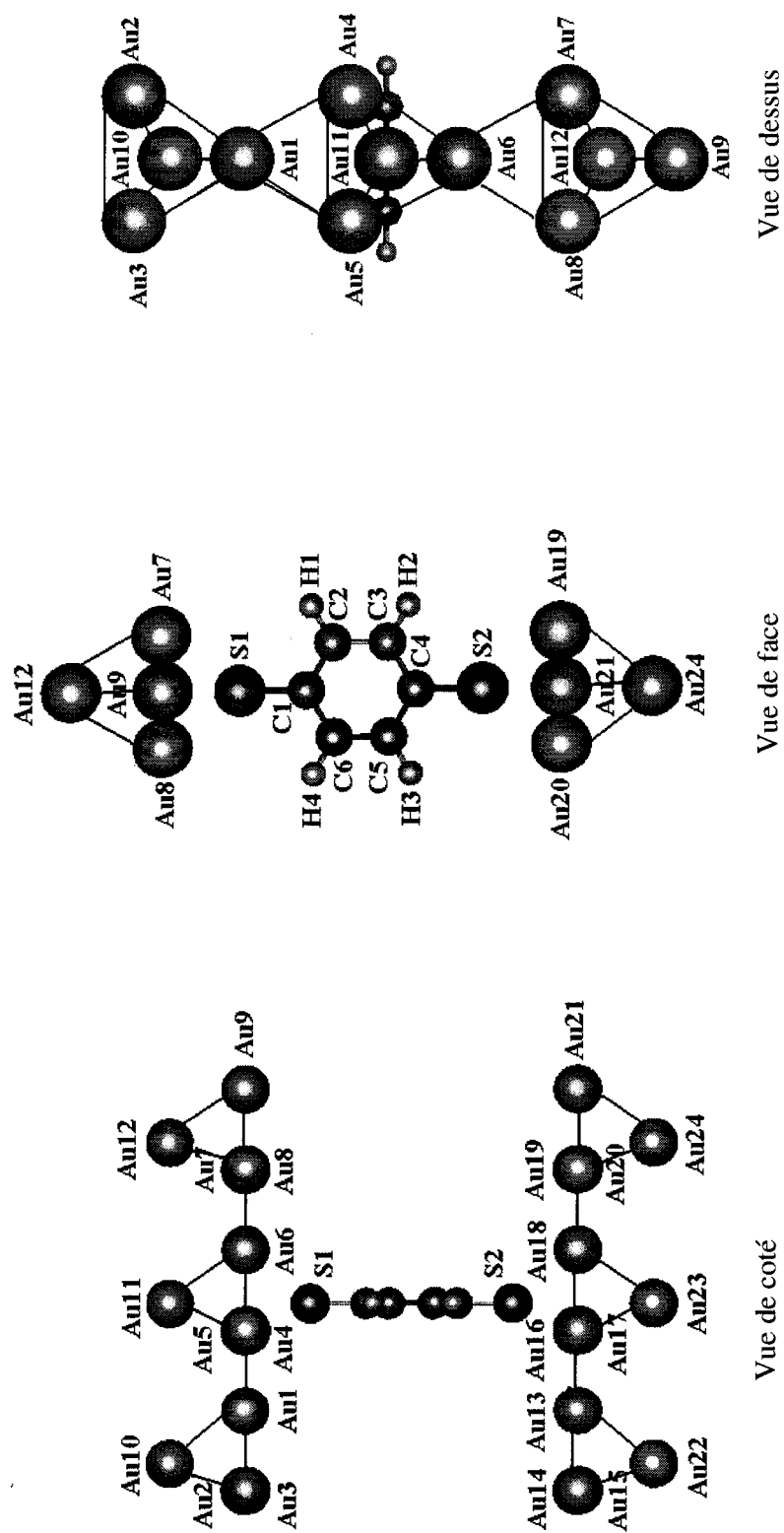


Figure 3.9

Structure géométrique du système $\text{Au}_{17}\text{-DTB-Au}_{12}$

Atome	Charge nette e	Atome	Charge nette e
Au ₁	-2,635	S ₁	-0,295
Au ₂	+0,571	C ₁	+0,150
Au ₃	+0,492	C ₂	-0,329
*Au ₄	+1,521	C ₃	-0,329
*Au ₅	+1,518	C ₄	+0,150
*Au ₆	-2,608	C ₅	-0,329
Au ₇	+0,331	C ₆	-0,329
Au ₈	+0,355	S ₂	-0,295
Au ₉	+0,228		
Au ₁₀	+0,089		
Au ₁₁	+0,432		
Au ₁₂	-0,012		

* Les atomes liés à S₁

Tableau 3.3

Charges nettes totales atomiques (Au₁₂-DTB-Au₁₂)

	Au ₁	Au ₂	Au ₃	*Au ₄	*Au ₅	*Au ₆
S ₁	0.09792	0.03352	0.00973	0.27172	0.26044	0.32476
C ₁	0.01137	0.00305	0.00171	0.02137	0.02288	-0.02695
	Au ₇	Au ₈	Au ₉	Au ₁₀	Au ₁₁	Au ₁₂
S ₁	0.02679	0.03182	0.04376	0.01418	-0.00993	0.04003
C ₁	-0.00338	-0.00391	0.00278	0.00939	0.01234	0.00985

Tableau 3.4

Populations de recouvrement de certains atomes métalliques avec l'atome de soufre S₁

et le premier atome de carbone C₁ le plus proche du site d'adsorption

(Au₁₂-DTB-Au₁₂)

À partir du tableau 3.3, nous remarquons que pour la première électrode, les plus grandes charges négatives sont concentrées sur les atomes Au_1 ($-2.635|e|$) et Au_6 ($-2.608|e|$) comparativement aux autres atomes. Ceci est dû au fait que l'atome Au_1 forme des liaisons équidistantes avec cinq (5) atomes voisins et l'atome Au_6 avec six (6) atomes (5 atomes d'or et 1 atome de soufre). Ces liaisons justifient aussi les différents recouvrements entre Au_1 , Au_6 et S_1 qui sont de l'ordre de $0.0979|e|$ et de $0.3247|e|$ (voir tableau 3.4). Le recouvrement de Au_6 avec S_1 est plus important comparativement à celui de Au_1 avec S_1 à cause de la longueur de liaison Au_6-S_1 ($2.60\text{\AA}$) qui est plus courte par rapport à celle de Au_1-S_1 ($3.89\text{\AA}$).

Par symétrie, nous avons remarqué la même chose pour les atomes de la deuxième électrode (Au_{13} , Au_{18} avec S_2).

Dans le tableau 3.5, nous comparons entre les charges centrées sur la molécule de DTB prise entre différentes électrodes constituées chacune respectivement de 3 et 12 atomes avec des distances Au-S égales à $2.60\text{\AA}$ (Figure 3.10). Nous pouvons tout d'abord remarquer que la charge nette totale sur la molécule diminue lorsque la taille de l'électrode passe de 3 à 12 atomes d'or. Nous sommes donc porté à croire que la présence des atomes d'or en 2^{ème} couche influence le transfert de charge, et que cette présence de 2^{ème} couche est importante pour évaluer les transferts réels.

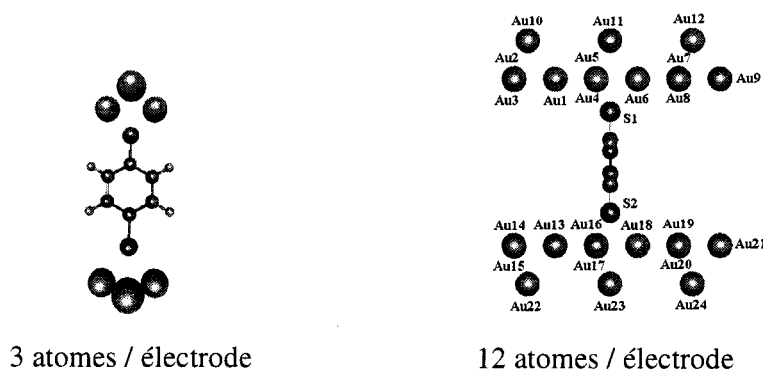


Figure 3.10

Différents types d'électrodes étudiées avec la distance Au-S = $2.60\text{\AA}$

	Charge nette totale e
	DTB
Au ₃ -DTB-Au ₃	-0.734
Au ₁₂ -DTB-Au ₁₂	-1.606

Tableau 3.5

Charges totales centrées sur la molécule DTB et les électrodes

Dans le système (Au₁₂-DTB-Au₁₂), la liaison molécule-surface se fait principalement entre l'atome du soufre et les atomes d'or constituant le site d'adsorption. Le recouvrement moyen du S avec chacun de ces atomes d'or est de l'ordre de 0.28 |e|. Contrairement au cas des atomes appartenant au site d'adsorption, le recouvrement est négligeable entre la molécule et les atomes métalliques qui sont situés loin de la région du contact.

Dans le tableau 3.6, nous montrons l'ordre des liaisons entre les atomes métalliques d'une seule électrode (Au₁,...,Au₁₂) et l'atome du soufre (S₁).

	Site à 1 atome (linéaire)	Site à 2 atomes (ponté)	Site à 3 atomes (site triple)
	S₁		
Au1	0.088	0.271	0.097
Au2	0.043	0.029	0.033
Au3	0.043	0.028	0.009
Au4	-0.082	0.239	0.271
Au5	-0.082	0.238	0.260
Au6	1.497	0.325	0.324
Au7	-0.059	0.011	0.026
Au 8	-0.059	0.011	0.031
Au 9	0.019	0.041	0.043
Au 10	-0.006	0.040	0.014
Au 11	-0.032	0.020	-0.009
Au 12	0.055	0.021	0.040
TOTAL	1.425 e	1,274 e	1.139 e

Tableau 3.6

L'ordre de liaison entre les atomes d'une électrode
et l'atome de soufre S₁ à l'interface

Nous remarquons que pour un site linéaire le recouvrement total entre l'électrode et l'atome de soufre est nulle. Dans ce cas la charge est complètement délocalisée entre les atomes constituant l'électrode. Ceci peut s'expliquer par le fort couplage entre les atomes métalliques comparativement à celui qui existe à l'interface molécule-électrode. Pour le site constitué de 2 atomes métalliques, nous notons une meilleure délocalisation de la charge due principalement au recouvrement des atomes formant le site ($\text{Au}_4\text{-S}_1$, $\text{Au}_5\text{-S}_1=2.47\text{\AA}$) et les atomes voisins ($\text{Au}_1\text{-S}_1$, $\text{Au}_6\text{-S}_1=3.20\text{\AA}$) avec l'atome de soufre S_1 . Dans ce cas, le recouvrement total entre l'électrode et l'atome de soufre S_1 est de $1,27783 |e|$.

Dans le cas d'un site triple à 3 atomes, la charge est très délocalisée entre Au_6 , Au_1 et le soufre S_1 . Le recouvrement total entre l'électrode et le soufre S_1 est de l'ordre de $0,99836|e|$ ce qui représente moins de charge partagée entre l'électrode et le soufre comparativement à la configuration précédente. À ce titre, nous pouvons dire que l'emplacement et la disposition de la molécule par rapport à la surface métallique influence considérablement le transfert de charge en augmentant ou en diminuant la quantité de charge transférée à l'interface.

3.2) Conclusions

La validation du choix d'agrégats atomiques pour modéliser la surface métallique est très importante. Les résultats obtenus à partir de la densité d'état reproduisent assez bien les propriétés électroniques du massif et démontre que nous pouvons utiliser les petits modèles d'électrodes avec confiance.

Dans cette étude, nous avons trouvé que les performances électriques peuvent être sensibles à la géométrie du contact. Cette sensibilité à la géométrie vient du fait que le transfert de charge induit par l'adsorption à l'interface molécule-métal constitue la principale quantité de courant générée dans tel système en équilibre thermodynamique.

La forte contribution de la surface métalliques stabilise la structure et se reflète davantage par l'apparition des états dans la bande interdite au fur et à mesure

que la taille des électrodes augmente, ce qui va amener la bande interdite à disparaître.

En ce qui concerne le transfert de charge à l'interface, c'est un phénomène très local qui implique principalement les atomes dans le voisinage de l'interface. Nous avons trouvé que l'ordre de grandeur du transfert de charge est d'une part sensible à la taille des électrodes et d'autre part à la géométrie du site d'adsorptions (linéaire, ponté ou triple).

CHAPITRE 4

TRANSPORT ÉLECTRIQUE

4.1) Transport électrique unimoléculaire

Il est reconnu en physique du solide, qu'autour de l'énergie du niveau de Fermi de l'or, la densité d'état est dominée par la bande « s » avec une valeur presque proche de **0.007 / (eV. atome)**.

Pour le calcul de la fonction de transmission, nous avons besoin des fonctions de Green pour décrire les contacts semi infinis. Pour cela, nous avons calculé la fonction de transmission du système (Au₃-DTB- Au₃) en utilisant les fonctions de Green (s, p, d) constantes.²² Ensuite nous avons recalculé la même fonction de transmission en utilisant des fonctions de Green calculées en fonction de l'énergie, pour les différentes couches (s, p, d) qui représentent le massif.²⁰ Notons que pour le calcul de la fonction de transmission, ces fonction sont représentées sous forme d'une matrice diagonale dont les éléments sont égaux à $-\pi i$ fois les densités locales. Afin de valider le choix d'utilisation des fonctions de Green calculées, nous avons comparé le logarithme de la fonction de transmission calculé avec ces dernières, et d'autre part le logarithme de la fonction de transmission calculé en utilisant les fonctions de Green s, p et d constantes (Figure 4.1).

Dans la figure 4.1, nous remarquons que les courbes sont semblables, avec les mêmes positions des pics. La seule différence observée est autour de -1.86 eV. Dans cette région, la densité d'état calculée en fonction de l'énergie a été surestimée et par conséquent les fonctions de Green calculées sont sous-estimées.

Pour voir cette variation de la densité d'état, la figure 4.2 superpose la fonction de transmission et la densité d'état totale calculée pour le massif. Nous remarquons qu'entre -1.4 eV et -2.32 eV, la densité d'état est beaucoup plus élevée par rapport à celle représentée dans le cas des fonctions de Green constantes et qui est de l'ordre de **0,2924 / (eV. atome)**.

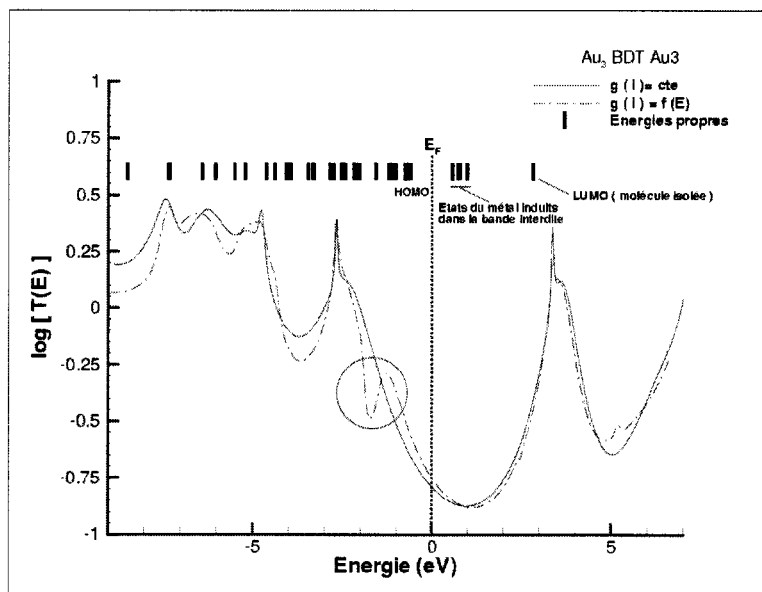


Figure 4.1

Comparaison entre les logarithmes des fonctions de transmission du système ($\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$) pour des fonctions de Green constantes et des fonctions de Green calculées.

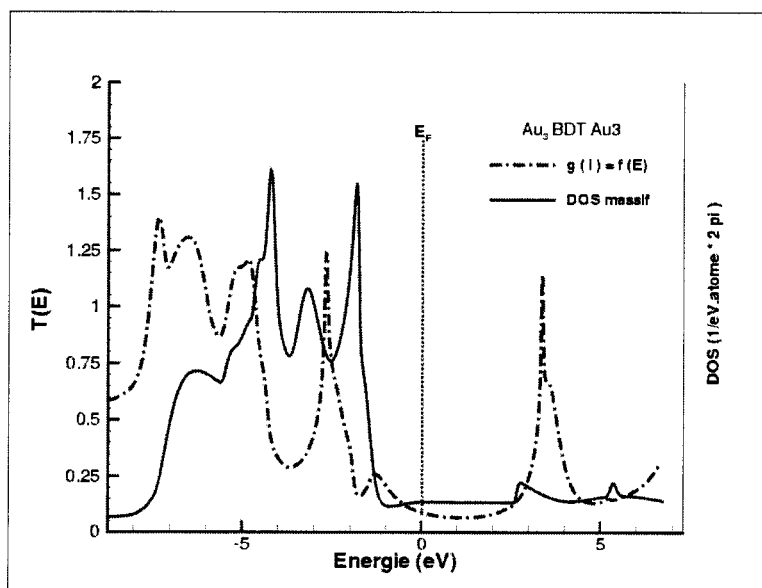


Figure 4.2

Superposition de la fonction de transmission ($\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$) et la densité d'état totale calculée pour le massif

4.1.1) Approximations sur les fonctions de Green

La fonction de transmission définit les propriétés électriques du système, et est très corrélée avec la densité d'état, spécialement dans la localisation des pics. Par conséquent, il est très important d'être capable de prédire quels sont les états favorables au transport électrique dans le système, en utilisant les orbitales moléculaires et en établissant une correspondance entre la densité d'état qui montre la dispersion des états propres et la transmission.

L'utilisation des projections des densités d'états totales sur les différentes parties constituant le système électrode-molécule-électrode est une méthode intéressante pour montrer la délocalisation électronique des orbitales et, par conséquent, l'importance de celles-ci au transport électrique. Aussi, nous regarderons les projections de densités d'états des atomes de soufres (S), et des atomes d'or des électrodes, car pour une meilleure contribution au transport, la délocalisation électronique doit être sur l'ensemble du système et ne doit pas être localisée seulement sur la boucle de benzène.

La comparaison des projections des densités d'états et de la courbe de transmission peut nous éclairer sur les orbitales qui contribuent à la transmission ainsi que leurs énergies respectives. Aussi, nous pouvons visualiser les fonctions d'ondes à l'aide d'un logiciel approprié⁴⁰ (Molden) afin de connaître leurs natures.

La figure 4.3 montre la densité d'état électronique totale pour le système $\text{Au}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SAu}_3$ ainsi que les projections de la molécule ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$) et des contacts ($\text{Au}_3\text{-Au}_3$), alors que la figure 4.4 montre le logarithme de la fonction de transmission en fonction de l'énergie.

À partir de la représentation de la densité d'état totale sur la figure 4.3, nous pouvons voir la dispersion des états propres dans le système $\text{Au}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SAu}_3$. Les projections de la densité d'état totale sur chaque partie du système, nous permettent de connaître la contribution partielle de cette dernière dans la densité d'état totale. À partir de la projection de la densité d'état totale sur la molécule liée ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$), nous pouvons situer en énergie les orbitales qui sont bien délocalisées et qui peuvent favoriser le transport avec la contribution des contacts. Par exemple, les orbitales situées à **-3,97, -3,96, -3,93 et -3,93eV** montrent bien la contribution de ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$)

avec une grande participation du soufre. Par contre, nous remarquons que l'orbitale située à **-2.41eV** est délocalisée sur la molécule ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$), mais avec une contribution du soufre presque nulle.

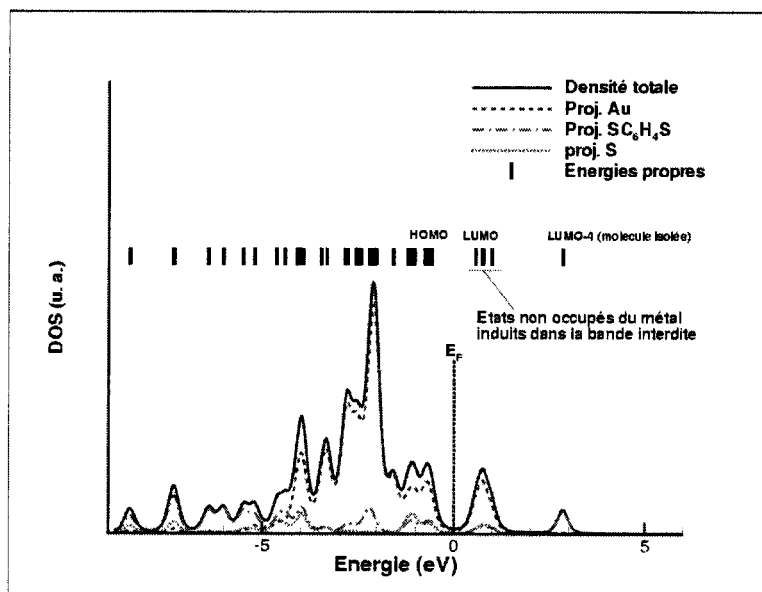


Figure 4.3

La densité d'états totale du système ($\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$) en fonction de l'énergie ainsi que ses projections sur l'or, le soufre et le ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$)

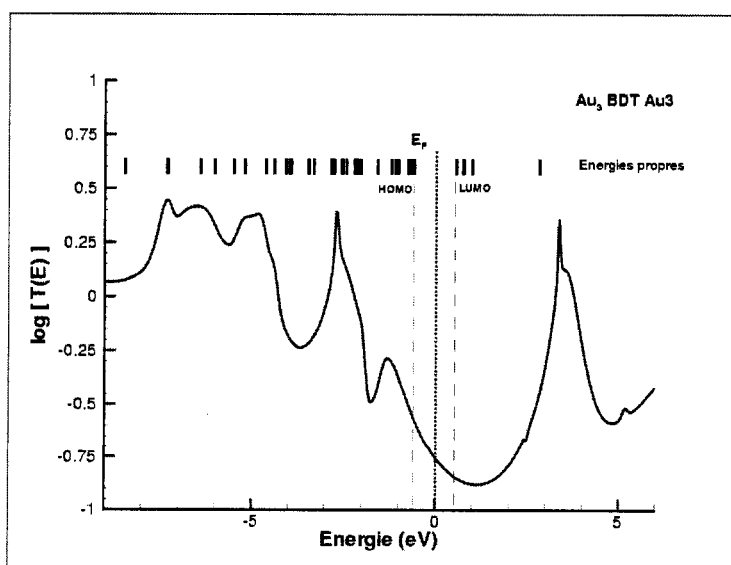


Figure 4.4

Le logarithme de la fonction de transmission en fonction de l'énergie pour $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$

Nous allons décrire les orbitales moléculaires frontières, ainsi que leurs participation dans le transport à l'aide des figures 4.3, 4.4 et 4.5. Notons bien que les niveaux de Fermi de toutes les figures, sont ramenés à zéro, pour fins de comparaison.

Des trois orbitales (**-1.19eV**, **-1.08eV** et **-1eV**), nous notons une large contribution du soufre et de l'or dans la densité d'état à cause du fort couplage. Autrement dit, dans cette région d'énergie autour de la HOMO de la molécule, la transmission est assez importante. Rappelons que ces orbitales proches de la HOMO contiennent une contribution significative du soufre et donc ces états deviennent fortement couplés aux contacts métalliques, ce qui les rendent plus stables, mais pas nécessairement intéressantes pour un transport efficace. Ces états offrent une délocalisation à l'interface molécule électrode connectant ainsi la fonction d'onde d'un côté à l'autre.

Les orbitales frontières HOMO-1 et HOMO-2 situées respectivement à **-0.74eV** et **-0.66 eV** montrent bien une délocalisation sur tout le système ($\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$) avec une importante localisation de la fonction d'onde sur les contacts d'un côté et d'autre.

La dernière orbitale occupée dite HOMO, est située à **-0.58 eV**. Cette orbitale correspond à l'orbitale HOMO dans une molécule isolée de benzène dithiol décalée en énergie après l'introduction des électrodes. Elle est délocalisée sur toute la molécule et possède une nature de type π liante, ce qui favorise la transmission. Nous remarquons que la transmission est non nulle au niveau de Fermi, ce qui explique l'existence d'un effet de tunnel. Le fort couplage qui existe entre l'électrode et la molécule à l'interface aura pour conséquence de réduire la résistance de contact et entraînera aussi le décalage du niveau de Fermi vers la HOMO.

La LUMO est la première orbitale non occupée est située à **0.58eV**. La LUMO et les trois orbitales voisines LUMO+1, LUMO+2, et LUMO+3 représentent des orbitales centrées sur le métal et localisées dans la bande interdite de la molécule. Ils contribuent faiblement à la transmission par effet tunnel.

Finalement, la dernière orbitale située à **2.85eV** est de nature π anti liante. Cette orbitale a la même nature que la LUMO de la molécule DTB isolée. Elle est complètement localisée sur le cycle benzénique et ne favorise pas la transmission.

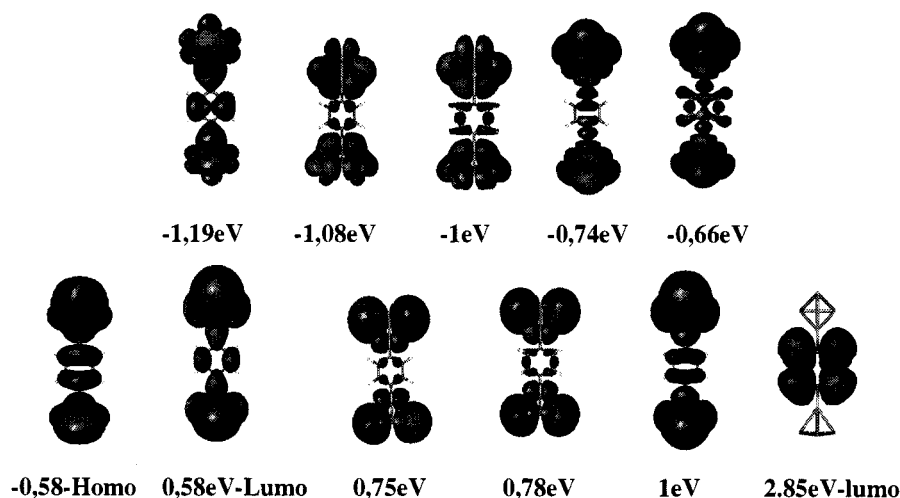


Figure 4.5

Natures des différentes orbitales moléculaires du système $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$

4.1.2) Influence de la géométrie d'adsorption

Dans cette section, nous étudierons l'effet de la résistance du contact à l'interface sur la fonction de transmission que l'on modifiera par la variation des distances interatomiques séparant la molécule des contacts métalliques.

La figure 4.6 illustre la variation de la fonction de transmission (sur une échelle logarithmique) en fonction de l'énergie pour différentes distances $d_{\text{Au-S}}$ séparant la molécule de la surface d'or. Nous remarquons que la fonction de transmission est très élevée au niveau de Fermi pour une distance $d_{\text{Au-S}}$ relativement courte.

La transmission non nulle au niveau de Fermi se traduit par un transport à effet tunnel décrit par l'équation suivante:²

$$T_{mol} = \exp(-\beta l)$$

Où, l est la largeur de la barrière, i.e, la longueur de la molécule, et β est le paramètre d'affaiblissement de l'effet tunnel en unité ($\text{\AA}^{-1}$). Ce dernier est donné par la relation :

$$\beta = 2\sqrt{\frac{2m^*(\phi)}{\hbar^2}},$$

$\hbar$: Constante de Planck réduite,

ϕ : Hauteur de la barrière d'énergie,

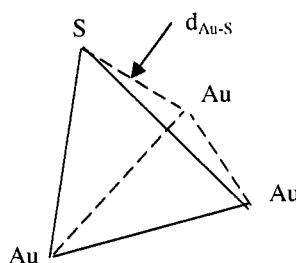
$\phi = (E_F - E_{LUMO})$, pour l'effet tunnel à travers la LUMO ou,

$\phi = (E_{HOMO} - E_F)$, pour l'effet tunnel à travers la HOMO,

m^* : Masse effective de l'électron.

A partir de la relation qui décrit le facteur d'affaiblissement en fonction des niveaux de la molécule, nous pouvons déduire que la variation de la fonction de transmission au niveau de Fermi en fonction de la distance d_{Au-S} est en partie liée au changement de la structure électronique de la molécule.

D'autre part, nous remarquons que l'augmentation de la distance d_{Au-S} entre l'atome du soufre et les atomes d'or augmente la résistance à l'interface. Cette résistance s'ajoute à la résistance décrite par l'équation de Landauer. Cette résistance vient affaiblir le recouvrement à l'interface (Voir tableau 4.1) en augmentant la barrière d'énergie. Ceci se traduit par la diminution de la quantité de charge transférée.



Distance Au-S	1.94 Å	2.20 Å	2.31 Å	2.60 Å
Recouvrement e	0.98	0.66	0.56	0.42

Tableau 4.1

Recouvrement entre l'atome du soufre et l'électrode de trois atomes
pour différentes distances d_{Au-S}

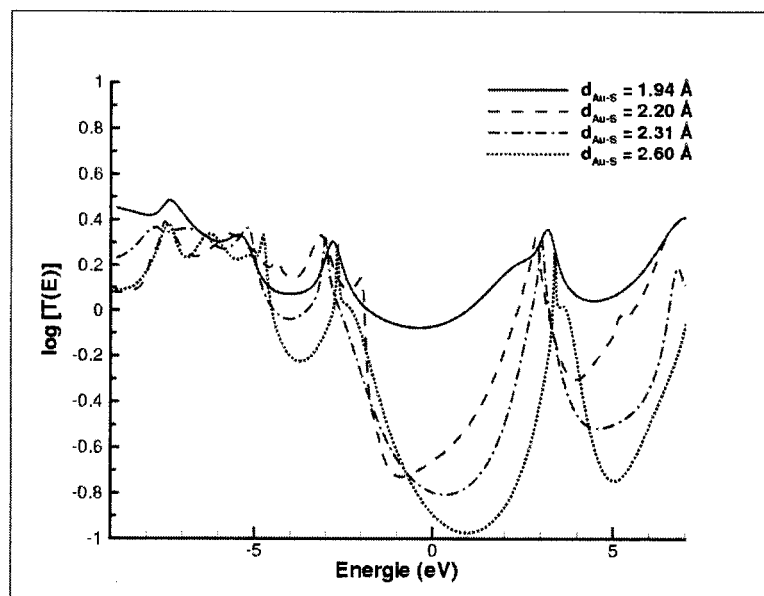


Figure 4.6

Le logarithme de la fonction de transmission en fonction de l'énergie
pour différentes distances $d_{\text{Au-S}}$

4.1.3) Effet de la taille des électrodes sur la transmission

La figure 4.7 montre les fonctions de transmission en fonction de l'énergie sur une échelle logarithmique pour une molécule de dithio benzène prise entre deux contacts métalliques de 3 atomes d'or et de 12 atomes d'or chacun. Pour les deux structures, la forme de la courbe de transmission change relativement peu. Nous remarquons que les niveaux d'énergies pour le système $\text{Au}_{12}\text{-DTB-Au}_{12}$ se déplacent négativement comparativement à $\text{Au}_3\text{-DTB-Au}_3$. Ceci s'explique par une meilleure représentation de la densité d'état électronique en utilisant de grandes électrodes.

La figure 4.8 montre les distributions des densités d'états électroniques pour les deux systèmes ainsi que leurs projections sur les deux électrodes métalliques. Nous remarquons que la représentation de Au_{12} est meilleure que Au_3 mais pas encore équivalent à celle de l'or massif.

Du point de vue transport électrique, la transmission au niveau de Fermi augmente en fonction de la taille des électrodes, ce qui implique que le transport par effet tunnel entre les deux électrodes augmente aussi.

Finalement, nous pouvons dire que le processus de transport peut être abordé avec des électrodes relativement petites et que le changement de leur taille n'influence pas beaucoup le processus, car les liaisons molécule-électrode sont très locales.

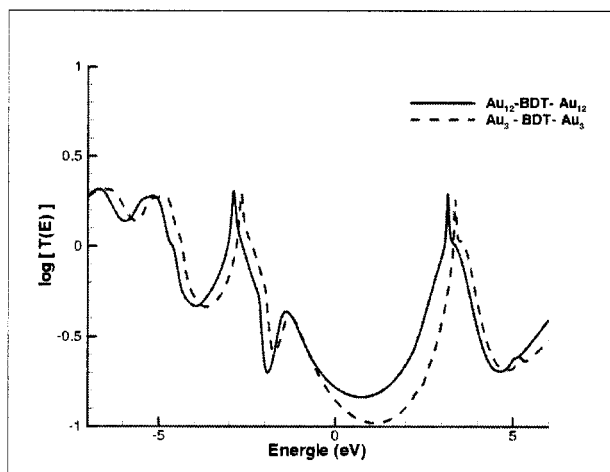


Figure 4.7

Le logarithme de la fonction de transmission en fonction de l'énergie pour les systèmes Au_3 -DTB- Au_3 et Au_{12} -DTB- Au_{12}

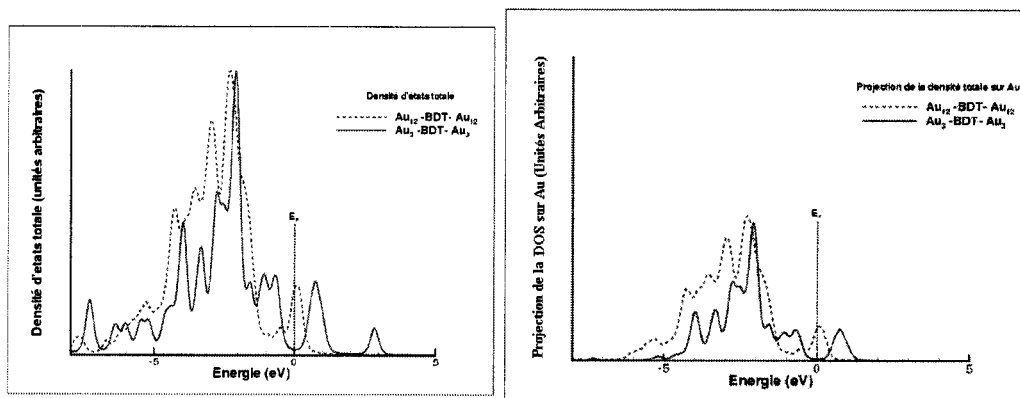


Figure 4.8

Densités d'états totales et leurs projections sur les contacts pour les systèmes Au_3 -DTB- Au_3 et Au_{12} -DTB- Au_{12}

4.2) Importance du couplage intermoléculaire sur le transport électrique.

Dans cette section, nous allons étudier l'effet du couplage intermoléculaire sur le transport électrique. Le modèle choisit est montré à la figure 4.9 avec deux molécules face à face, séparées par une distance (d_s).

Afin de voir l'effet du couplage intermoléculaire sur les propriétés de transport, nous avons varié la distance séparant les molécules de DTB. La figure 4.10 montrent la fonction de transmission sur une échelle logarithmique en fonction de l'énergie, pour différentes distances intermoléculaires (d_s).

Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la distance intermoléculaire diminue, la fonction de transmission à E_F augmente. Le maximum de la fonction de transmission correspond à une distance (d_s) de 3.3 Å, alors que le minimum est observé lorsque la distance intermoléculaire est de 10 Å. L'augmentation de la fonction de transmission s'explique par la présence d'un couplage intermoléculaire $\pi - \pi$ entre les deux molécules de dithio benzène. En effet, lorsque les deux molécules sont très proches l'une de l'autre, leurs orbitales de type π se couplent, et dispersent les états π . Cette dispersion favorise la création d'un canal de conduction issu de la formation d'orbitales créées par l'empilement moléculaire. Ce qui explique l'augmentation de la fonction de transmission à courte distance intermoléculaire. La figure 4.11 montre un exemple de couplage intermoléculaire à une courte distance intermoléculaire de 4.2 Å. Nous pouvons voir également que ce couplage se fait dans une zone d'énergie semblable aux états associés au métal, et qu'il existe une résonance entre les états couplés π et les électrons du métal.

D'autre part, dans le cas d'un système de molécules DTB assemblées où le recouvrement en soufre est faible, ce dernier se comporte comme un faible accepteur d'électrons, ce qui réduit la densité d'état de l'or autour du niveau de Fermi. Par contre, un fort recouvrement en soufre ne favorise pas énergétiquement l'adsorption mais renforce le couplage qui peut exister déjà à courtes distances entre les cycles aromatiques des molécules, ce qui représente un obstacle pour le type de transport que nous étudions.

À plus grande distance intermoléculaire ($10\text{\AA}$), le couplage est relativement faible et la délocalisation devient négligeable. Dans ce cas nous aurons moins de dispersion des états à ces niveaux, et par conséquent une faible transmission par ces états.

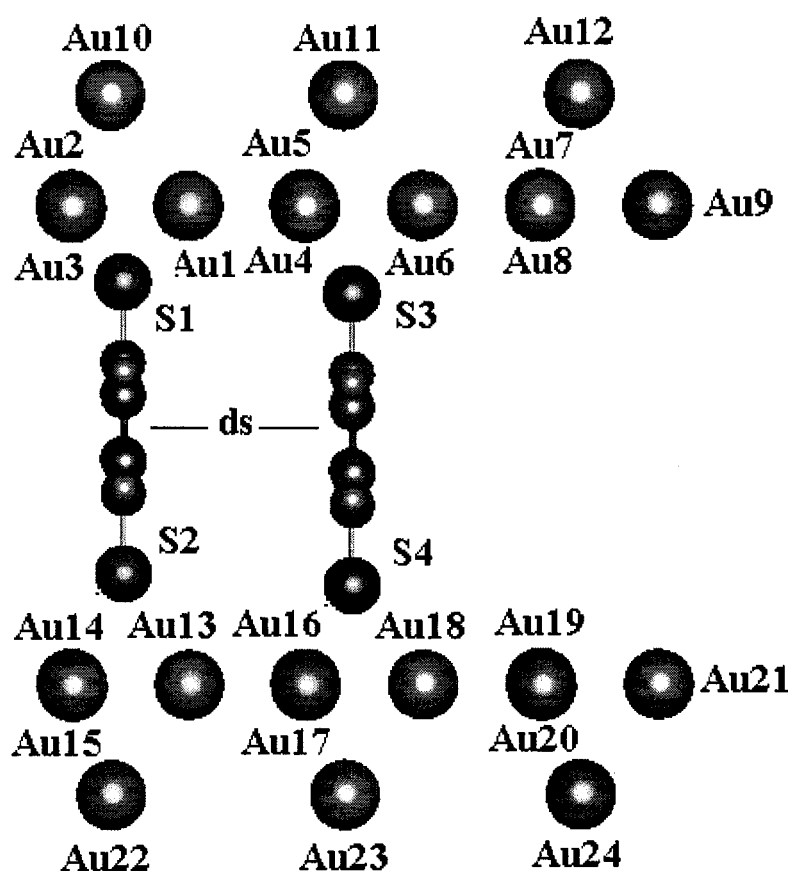


Figure 4.9

Molécule Au₁₂-2DTB-Au₁₂ (Vue de coté)

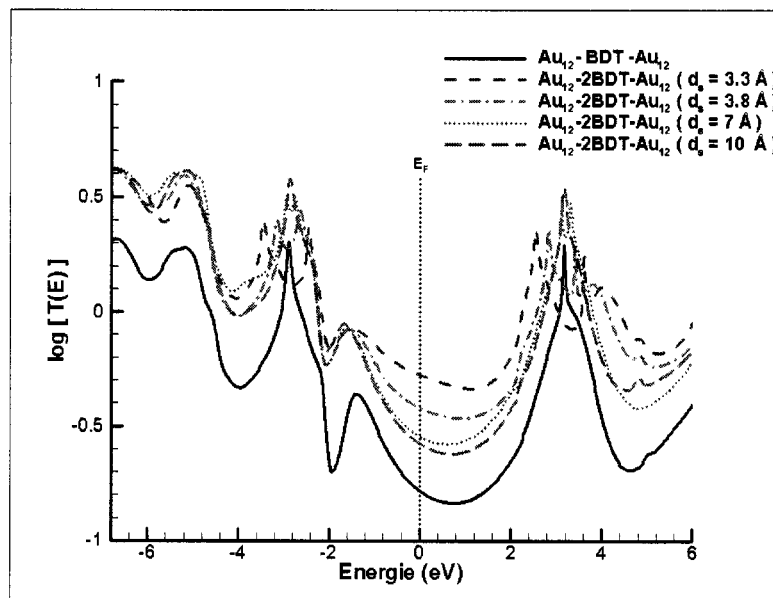


Figure 4.10

Le logarithme de la fonction de transmission en fonction de l'énergie pour différentes distances intermoléculaires

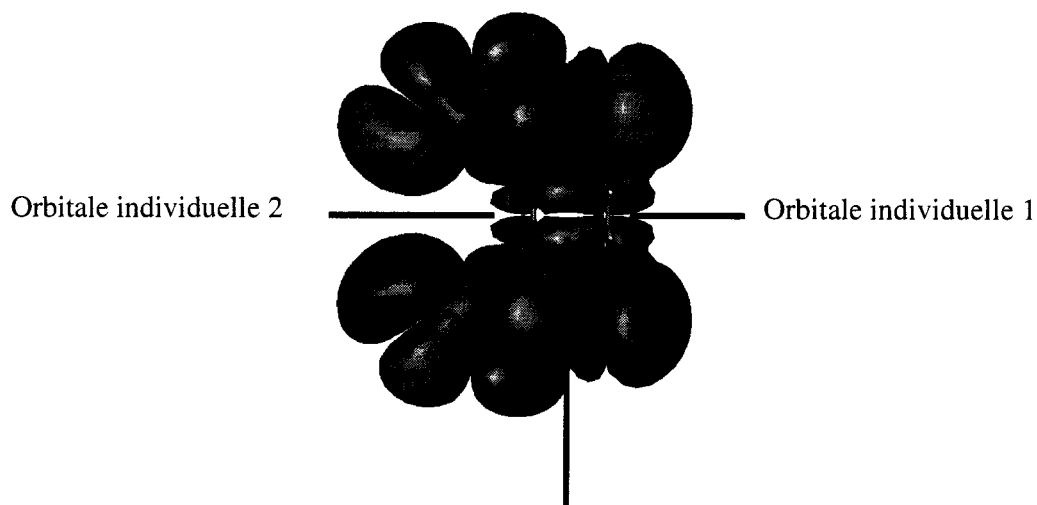


Figure 4.11

Recouvrement d'orbitales moléculaires individuelles situées à -4.464 eV et séparées d'une distance de $4.2\text{\AA}$

À ce titre, la figure 4.12 nous montre les formes d'empilements de certaines orbitales moléculaires situées autour du niveau de Fermi, incluant la HOMO et la LUMO à chaque distance intermoléculaire (d_s). Dans cette figure nous observons clairement la présence d'un couplage de type π^* provenant d'un empilement π à une distance de $3.3\text{\AA}$ et le couplage de type π provenant d'un empilement π^* à $4.2\text{\AA}$. Par contre ce couplage s'affaiblit à chaque fois que nous augmentons la distance entre les deux molécules ($7\text{\AA}$ - $10\text{\AA}$).

D'un autre côté, la fonction de transmission peut être aussi affectée par la position des atomes de soufre sur le site d'adsorption. En effet, à chaque fois que nous varions la distance intermoléculaire (d_s), les distances changent entre le soufre et les atomes métalliques, changeant ainsi le site d'adsorption.

Le tableau 4.2 montre deux exemples ($d_s = 3.3\text{\AA}$ et $d_s = 7\text{\AA}$) où le recouvrement à l'interface dépend beaucoup de la coordination de l'atome du soufre avec les atomes de la surface. Le changement de la distance intermoléculaire induit directement un changement du site d'adsorption et par conséquent le transfert de charge à l'interface. Ce qui contribue à la variation de la fonction de transmission.

En résumé, la fonction de transmission dans un système constitué de deux molécules de dithio benzène face à face prises entre deux contacts métalliques dépend beaucoup de la coordination de l'atome du soufre avec les atomes constituant la surface métalliques. Par ailleurs, la proximité des deux molécules favorise le couplage entre leurs orbitales moléculaires π et par conséquent la délocalisation des états π . Les états dispersés peuvent constituer ainsi des niveaux favorables à la transmission.

$d_S = 3.3 \text{ \AA}$

Site triple (bord)	Au ₁ -S ₁	Au ₂ -S ₁	Au ₃ -S ₁
d _S (Å)	2.60	2.60	2.60
Ordre de liaison	0.29 e	0.36 e	0.34 e

Site triple (centre)	Au ₁ -S ₃	Au ₄ -S ₃	Au ₅ -S ₃
d _S (Å)	2.58	2.61	2.61
Ordre de liaison	0.45 e	0.05 e	0.07 e

$d_S = 7 \text{ \AA}$

Site triple (bord)	Au ₁ - S ₁	Au ₂ - S ₁	Au ₃ - S ₁
d _S (Å)	2.60	2.60	2.60
Ordre de liaison	0.34 e	0.31 e	0.30 e

Site linéaire (centre)	Au ₆ - S ₃	Au ₇ - S ₃	Au ₈ - S ₃
d _S (Å)	2.03	3.28	3.28
Ordre de liaison	1.34 e	-0.00 e	-0.03 e

Tableau 4.2

Recouvrement entre certains atomes à l'interface du système (Au₁₂-2DTB-Au₁₂)
pour deux différentes distances intermoléculaires 3.3 Å et 7 Å

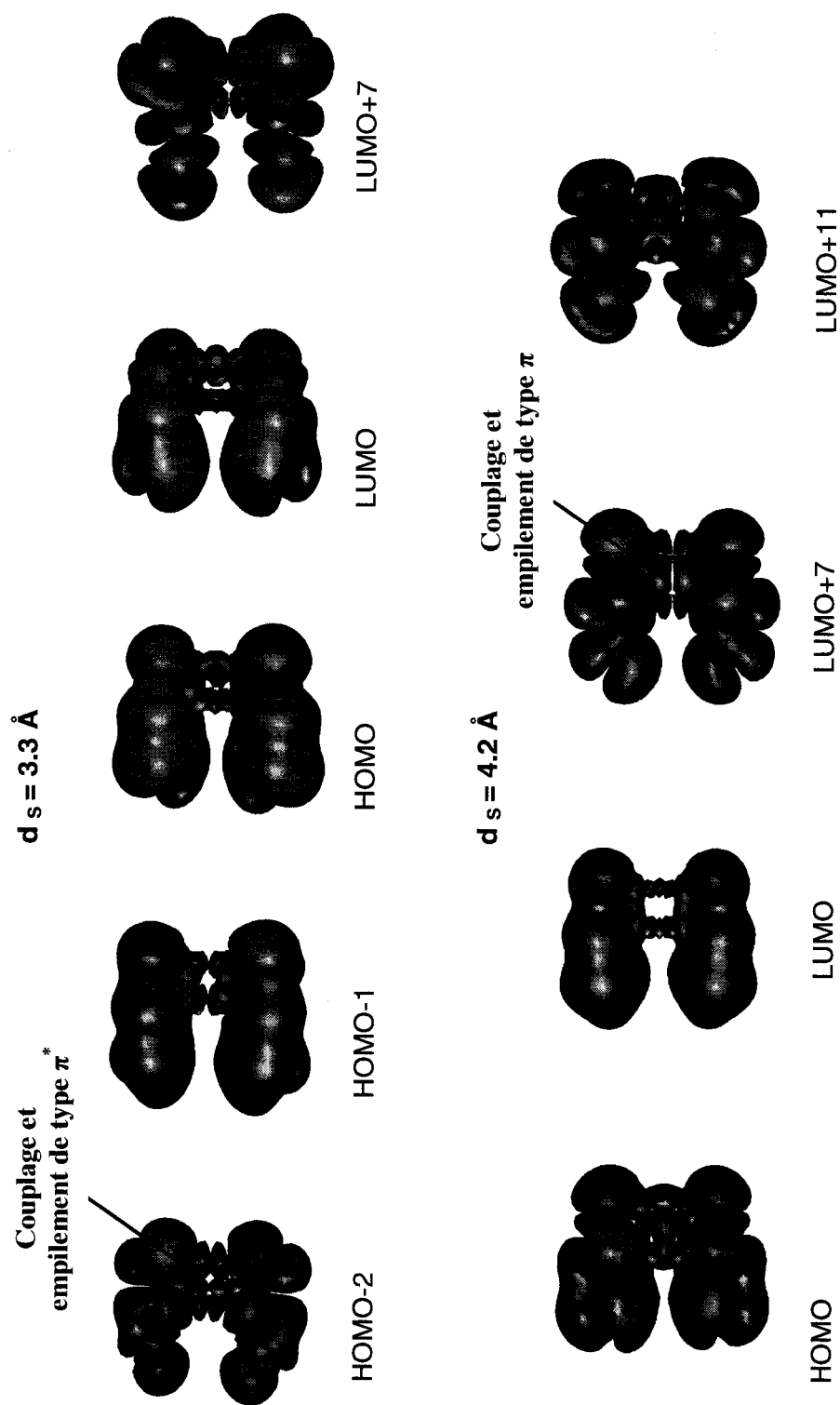


Figure 4.12
 Formes des orbitales moléculaires dans le système Au12-
 2DTB-Au12 pour $d_s = 3.3\ \text{\AA}$ et $d_s = 4.2\ \text{\AA}$

4.3) Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié le transport électrique à travers la molécule DTB. Dans le calcul de la fonction de transmission, la seule différence entre l'utilisation des fonctions de Green constantes tirées de la physique du solide et celles calculées en fonction de l'énergie est observée autour de -1.86eV. Dans cette région, la densité d'état calculée en fonction de l'énergie a été surestimée et par conséquent les fonctions de Green calculées sont sous-estimées.

D'autre part, nous avons trouvé que la résistance de contact à l'interface électrode-molécule est liée à la géométrie du site d'adsorption. Nous avons remarqué que la fonction de transmission est très élevée au niveau de Fermi pour une courte distance (d_{Au-S}) et que le transport électrique à ce niveau est par effet tunnel. La variation de la fonction de transmission en fonction de la distance (d_{Au-S}) autour du niveau de Fermi est partiellement due au changement de la structure électronique de la molécule.

La taille des électrodes est un autre facteur important dans le transport électrique. En effet, nous avons trouvé que la représentation des électrodes par Au_{12} est meilleure que Au_3 , mais ne converge pas définitivement à celle de l'or massif. Nous avons remarqué aussi que transport par effet tunnel entre les deux électrodes est sensible à la taille de ces dernières, mais le processus en tant que tel ne s'est pas trop influencé à cause des liaisons électrode-molécule qui sont très locales.

Pour un système assemblé de deux molécules DBT prises entre des électrodes de grandes tailles (Au_{12}), le transport dépend toujours de la coordination du soufre avec la surface. L'approchement des deux molécules occasionne un couplage entre les orbitales moléculaires π et entraîne une délocalisation et une dispersion des états associés, ce qui peut créer des niveaux favorables à la transmission.

5.0) Conclusions Générales

Nous avons étudié l'influence du couplage $\pi-\pi$ sur les propriétés électroniques et structurales des assemblages de DTB à l'aide de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait appel à la densité d'états électroniques pour décrire un système de plusieurs particules en interaction. Sa principale force se trouve dans le traitement du potentiel d'échange-corrélation qui est particulièrement crucial dans l'étude des métaux de transitions.

Lorsque les molécules sont empilées, formant ainsi un fil moléculaire à une dimension, il y a un changement des propriétés électroniques comparativement à la molécule de référence. Ce changement est dû principalement au couplage intermoléculaire $\pi-\pi$. Donc, nous avons commencé dans un premier temps à dégager les principales caractéristiques physiques de la molécule DTB, puis de faire l'étude des changements des propriétés électroniques et structurales du système lorsque l'on forme un fil.

Le dimère de DTB représente le plus petit modèle de fil moléculaire que nous pouvons concevoir. Nous avons montré l'influence de certains paramètres structuraux tels que la distance intermoléculaire et l'angle de rotation entre les deux unités moléculaires constituant le fil moléculaire.

La bande interdite définie par l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) représente une caractéristique importante de la nature semi-conductrice de la molécule. Dans le cas du dimère, la bande interdite diminue avec la réduction de la distance intermoléculaire. Elle passe de 3.42eV à 2.27eV pour une distance intermoléculaire allant de 6.9Å à 3.3Å. Par contre, la bande interdite demeure inchangée pour des distances intermoléculaires supérieures à 6.9Å. À courtes distances (3.3 Å -4.2 Å), la délocalisation des états due au couplage entraîne un élargissement des bandes π et π^* . D'autre part, la variation de la distance intermoléculaire ne change pas la distribution de charge dans chaque molécule et n'entraîne aucun transfert de charge significatif entre les deux molécules.

Pour un fil moléculaire étendu, l'étude du polymère de DTB a montré que l'effet de groupe influence la stabilité du fil à très courte distance ($3.3\text{\AA}$). La bande interdite, quant à elle, varie simultanément en fonction de la distance intermoléculaire et du nombre de molécules dans l'assemblage. Ces deux paramètres sont complètement corrélés. Nous avons remarqué que le changement dans la bande interdite est moins important lorsque les unités moléculaires sont suffisamment séparées. En fait, ces deux paramètres qui influencent les propriétés électroniques des fils moléculaires sont clairement reliés aux interactions des électrons π à proximité de la région de la bande interdite HOMO-LUMO. Ainsi, pour une distance de $3.3\text{\AA}$, l'énergie de la bande interdite diminue de **2.25 eV** en passant d'une structure comportant une seule molécule à une structure comportant **7** unités moléculaires. En revanche, pour une distance choisie de $5\text{\AA}$, la bande interdite diminue seulement de **0.26 eV**.

L'étude du transport électrique à travers ce type de molécules fait appel à l'utilisation des électrodes pour jouer le rôle de réservoirs d'électrons. Vu la dimension de la structure (électrode-molécule-électrode $\sim 1\text{nm}$), ces électrodes doivent être représentés par des agrégats atomiques. Donc, le choix du modèle de ces agrégats doit être justifié. Pour cela, nous avons vérifié que les modèles d'agrégats peuvent reproduire approximativement les propriétés électroniques du massif et nous avons ainsi conclu que ces derniers peuvent être utilisés avec confiance afin de représenter la surface métallique. Ces modèles reproduisent bien les propriétés du massif au fur et à mesure que leurs tailles deviennent importantes, mais toutefois, ces propriétés ne convergent pas définitivement à celles du massif.

L'introduction de la molécule semi-conductrice sur les électrodes élargit et change la structure de la densité d'états et une large zone de contact entre le métal et la molécule donne une meilleure stabilité pour la structure. Le couplage créé à l'interface métal-molécule permet aux fonctions d'ondes du métal de diffuser considérablement dans la molécule de dithio benzène.

Pour ce qui est du transfert de charge, ce dernier est très local et se fait principalement entre l'atome du soufre et les atomes d'or formant le site

d'adsorption (Les atomes directement liés à la molécule) et ceci indépendamment de la taille de l'électrode.

Du point de vue transport électrique, la fonction de transmission décrit la probabilité qu'un électron passe d'une électrode à l'autre. Cette composante est très sensible à la géométrie du site d'adsorption. En effet, le changement du site de coordination entraîne un changement de la résistance de contact à l'interface électrode-molécule et par conséquent une variation de la fonction de transmission. D'autre part, la fonction de transmission non nulle au niveau de Fermi est due au transport par effet tunnel entre les deux électrodes ainsi qu'au changement de la structure électronique de la molécule. Le transport par effet tunnel augmente avec la taille des électrodes. En revanche, le processus de transport n'est pas trop influencé par la taille des électrodes à cause des liaisons électrodes molécules qui sont très locales : Par conséquent, nous avons conclu que le processus de transport pourrait être abordé par de petits agrégats.

L'augmentation de la fonction de transmission dans un système à plusieurs molécules de DTB assemblées à très courte distance intermoléculaire montre la présence d'un couplage intermoléculaire $\pi - \pi$ entre les unités moléculaires. Ce couplage entraîne une délocalisation des états π entre les unités moléculaires assemblées, en augmentant ainsi la transmission de manière néfaste.

Finalement, notre étude a été faite dans l'optique de tenter d'approfondir la compréhension des bases fondamentales du transport électrique à travers les molécules organiques. L'étude que nous avons faite sur le couplage intermoléculaire constitue l'un des principaux phénomènes qui interviennent dans cette compréhension. Le couplage $\pi - \pi$ constitue un phénomène antagoniste au transport intramoléculaire. En alternative, il pourrait être très avantageux de l'utiliser pour favoriser le transport intermoléculaire (entre molécules) plutôt qu'intramoléculaire (par molécule).²⁷

Bibliographie

- [1] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D., *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976), International edn.
- [2] CAHEN, D. et al., *Adv. Mater.*, 2003, 15, NO. 20, October 16.
- [3] CALBERT, C. J. PH., BRÉDAS J. L., "Electronic structure of the pentacene single crystal: Relations to the transport properties". *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 1250-1251.
- [4] CHEN J., REED, M. A., RAWLETT, A. M., TOUR, J. M., "Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device", *Science*, 286, 1550-1552 (1999).
- [5] CHIPOT, C., JAFFE, R., MAIGRET, B., PEARLMAN, D. A., KOLLMAN, P.A. J., *Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11217.
- [6] CURTIS, D. M., CAO, J., KAMPF, J. W., "Solid-State Packing of Conjugated Oligomers: From π -Stacks to the Herringbone Structure". *J.A.C.S.*, 25, 2003.
- [7] DATTA, S., "Electronic Transport in Mesoscopic Systems"; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1995.
- [8] ELSHARKAWI, A. R., KAO, K. C., *J. Phys. Chem. Solids* 38, 95 (1977).
- [9] GUOHUA, Y., QIAN, Y., CHAIWAT, E., LAWRENCE, R., SITA, "Arenethiols from ordered and incommensurate SAM on Au (111) surface". *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9059-9062.
- [10] HANNU, H., LANDMAN, U., *Phys. Rev. B* 62, R2287–R2290 (2000).
- [11] HOBZA, P., SELZLE, H. L., SCHLAG, E. W. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 18790.
- [12] ISHIDA, T., WATARU, M., CHOI, N., AKIBA, U., FUJIHIRA, M., *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 11680-11688.
- [13] JINALAN, W., GUANGHOU, W., ZHAO, J., *phys. Rev. B* 66, 035418, 2002.
- [14] KARLSTROM, G., LINSE, P., WALLQVIST, A., JONSSON, B., *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3777.
- [15] LAIBINIS, P. E., WHITESIDES, G. M., ALLARA, D. L., TAO, Y. T., PARIKH, A. N., NUZZO, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7152 (1991).

- [16] MARCUS, R. A., *Review of Modern Phys.* 1993, 65, 599.
- [17] MARTEL, R., SCHMIDT, T., SHEA, H. R., HERTEL, T., AVOURIS, Ph., « Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors », *Applied Physics Letters*, vol. 73, 1998, pages 2447-2449.
- [18] MULLIKEN, R. S., *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 1833-1841. MULLIKEN, R. S. *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 2338-2343.
- [19] NAM, K. L., SOONYONG, P., SEONG, K. K., “Ab initio studies on the van der Waals complexes of polycyclic aromatic hydrocarbons. I. Benzene-naphthalene complex “, *J.C. Phys*, 16, 18-2002.
- [20] PAPACONSTATOPOULOS, D.A., *Handbook of the Band Structure of Element Solids*, Plenum Press, New York, 1986.
- [21] PARR, R.G., YANG, W., in “*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*” (Oxford University Press, 1994).
- [22] PEDRO, A. D., SEMINARIO, J. M., *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 471-481.
- [23] PRICE, S. L., STONE, A. J., *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 2859.
- [24] RATNER, M. A., *Materials Today, Volume 5, Issue 2, 1 February 2002, Pages 20-27.*
- [25] REED, M. A., *Proc. IEEE* 87, 652 (1999).
- [26] REED, M.A., ZHOU, C., MULLER, C. J., BURGIN, T. P., TOUR, J. M., *Science*; Oct 10, 1997; 278, 5336.
- [27] ROCHEFORT, A., MARTEL, R., AVOURIS, P., *Nano Letters*, 2002, 2, 877-880.
- [28] SABATANI, E., COHNE, B. J., BRUENING, M., RUBINSTEIN, I., *Langmuir* 1993, 9, 2974.
- [29] STONE, A. J., “*The theory of intermolecular forces*”; Clarendon Press: Oxford, 1996.
- [30] SUTIN, N. “In *Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems*”; BOLTON, J. R., MATAGA, N., MCLENDON, G., Eds., A.C.S. Washigton, DC, 1991.
- [31] TAO, Y.T., WU, C. C., EU, J.Y., LIN, W.L., WU, K.C., CHEN, C.H., *Langmuir* 1997, 13, 4018.

- [32] TERSOFF, J., Phys. Rev. Lett., 52:465, 1984.
- [33] TERSOFF, J., App. Phys. Lett., 74:2122, 1999.
- [34] TOUR, J. M. et al., J. Am. Chem. Soc. 117, 9529 (1995).
- [35] TSUZUKI, S., KAZUMASA, H., TADAFUMI, U., MASUHIRO, M., KAZUTOSHI, T., "Origin of Attraction and Directionality of the π/π Interaction: Model Chemistry Calculations of Benzene Dimer Interaction" 112, J.A.C.S., 9 vol. 124, n 1, 2002.
- [36] VERSCHUEREN, A.R.M., TANS, S. J., DEKKER, C., « Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube », Nature (London), vol. 393, 1998, pages 49-52.
- [37] VOSKO, H., WILK, L., NUSAIR, M., Can, M., J. Phys. 1980, 58, 1200.
- [38] WEIDANG, T., PhD thesis, "Electronic Transport in molecular wires", Perdue University, December 1997.
- [39] WEISS, P. S., LEWIS, P. A., INMAN, C. E., YAO, Y., TOUR, J. M., HUTCHISON, J. E., "Mediating Stochastic Switching of Single Molecules Using Chemical Functionality", *J. Am. Chem. Soc.*; 2004; 126(39); 12214-12215..
- [40] www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html
- [41] YAKOBSON, B.I., SMALLEY, R. E., « Des matériaux pour le troisième millénaire », La Recherche, no 307, mars 1998, pages 50-56.
- [42] ZHAO, J., JINLONG, Y., HOU, J. G., Phys. Rev. B 67, 085404 (2003).