





# Lignes directrices de l'exposé

## ① Sommaire

## ② Introduction

Contexte en électronique moléculaire

Spécificité de l'interrupteur moléculaire

## ③ Formalisme

## ④ Résultats

Dérivés photochrome Azobenzene

Dérivés 9,10 anthracene

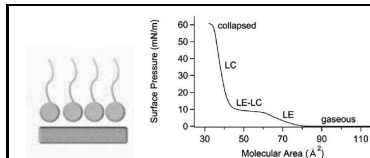
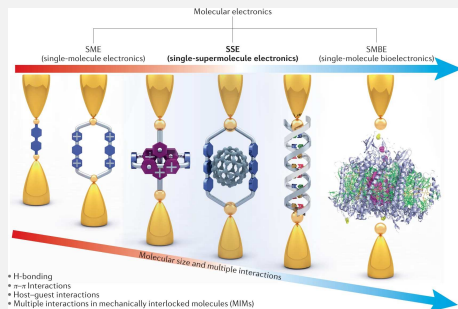
Dérivés électrochrome Indolinoxazolidine

## ⑤ Résumé

## ⑥ Bibliographie

# De l'électronique moléculaire à l'électronique supramoléculaire ?

## Jonction Métal/Molécule/Métal



## Evolution

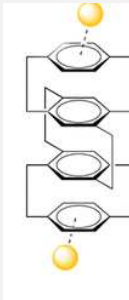
Similitude relative, un lien avec la théorie, les flux d'information ?

# Organisation non-covalente moléculaire

## Auto-organisation verticale ou latérale ?

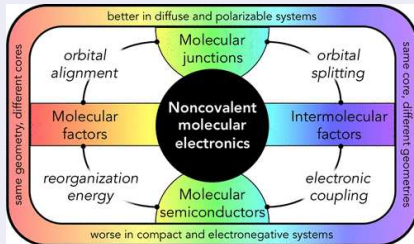
### Empilement

$\pi-\pi$



Domaine  
non-covalente ?

d'interaction



. G. Gryn'ova et C. Corninboeuf, "Noncovalent Molecular Electronics", The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 9, p. 2298-2304, (2018).

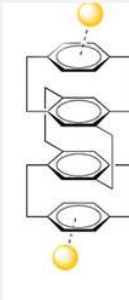
. Richard L. McCreery, The Merger of Electrochemistry and Molecular Electronics, The Chemical Record Vol. 12, p. 149-163, (2012)

# Organisation non-covalente moléculaire

## Auto-organisation verticale ou latérale ?

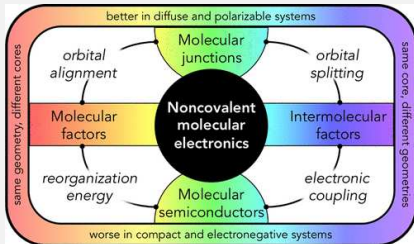
### Empilement

$\pi-\pi$



### Domaine non-covalente ?

d'interaction



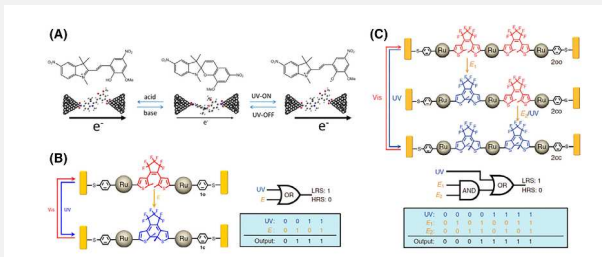
. G. Gryn'ova et C. Corninboeuf, "Noncovalent Molecular Electronics", The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 9, p. 2298-2304, (2018).

. Richard L. McCreery, *The Merger of Electrochemistry and Molecular Electronics*, The Chemical Record Vol. 12, p. 149-163 (2012)

# De l'approche multi-stimulis

L'adressage multi-stimuli de jonctions moléculaires basé sur des stimulus de nature diverse qui peut-être chimique ou physique : mécanique (fN), vibrationnelle, électrostatique ( $\sim$  qq Volts), électromagnétique (THz), optique ( qq 100 nm).

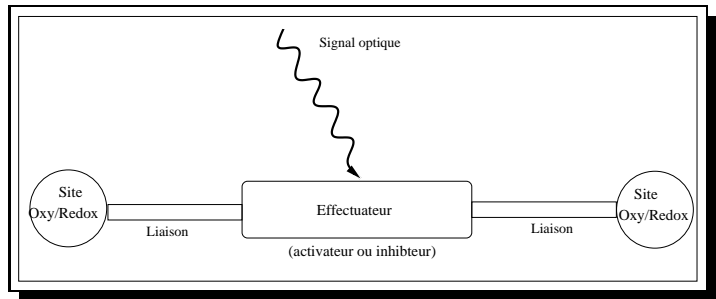
## Stimuli : Ph UV



# Spécificité de l'interrupteur moléculaire

## Notion d'interrupteur moléculaire :

La définition de l'interrupteur moléculaire est complexe et remonte aux travaux de Launay et Coudret. Il s'agit d'un composé moléculaire *bistable* caractérisé par deux états distincts (ouvert) ou (fermé) permettant d'espérer une modulation de sa conductance électronique via un stimuli externe.

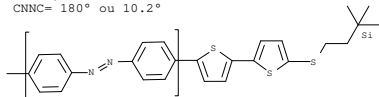




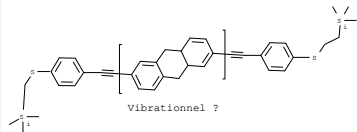
# Proposition de dérivés multi-états :

## Diazobenzene

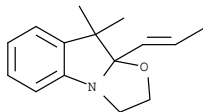
$\text{CNNC} = 180^\circ \text{ ou } 10.2^\circ$



## Dihydroanthracene



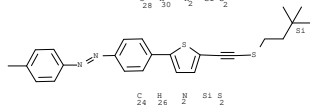
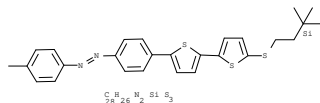
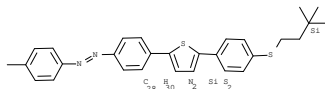
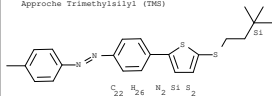
## Indolinoxazolidine



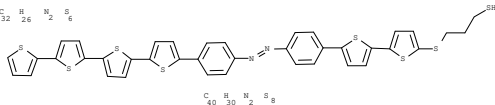
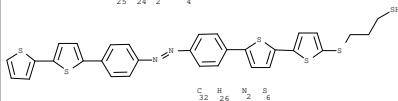
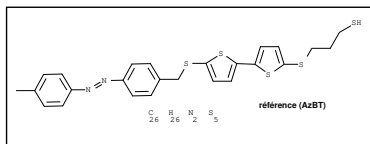
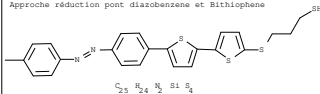
$d(\text{N-O}) = 2.3 \text{ \AA}$

# Dérivés photochrome Azobenzène

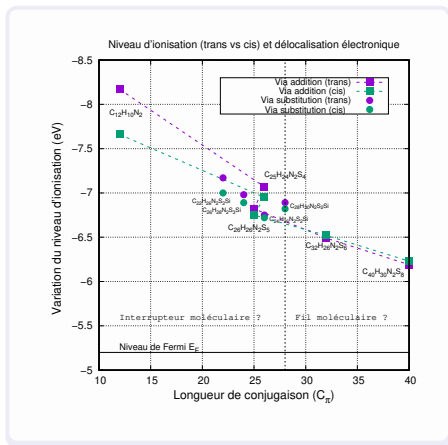
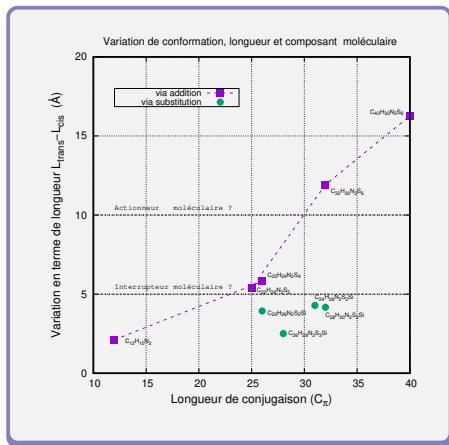
Approche Triméthylsilyl (TMS)



Approche réduction pont diazobenzène et Ethiophène



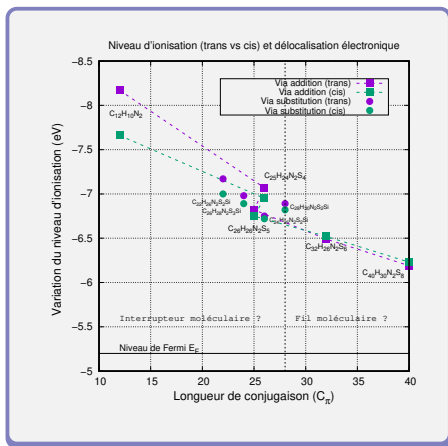
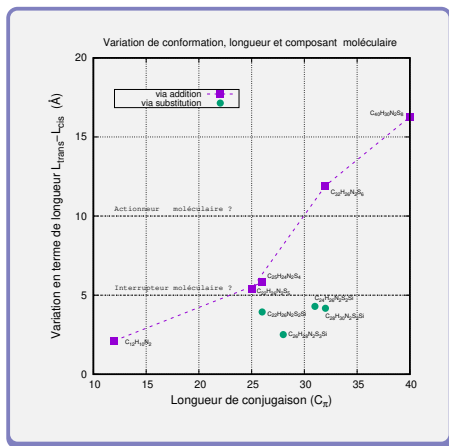
# Propriétés des Dérivés photochrome azobenzene



Variation de distance via l'isomérisation *trans*  $\leftrightarrow$  *cis*.

Potentiel d'Ionisation (PI) et longueur effective de conjugaison  $C_{\pi}$ .

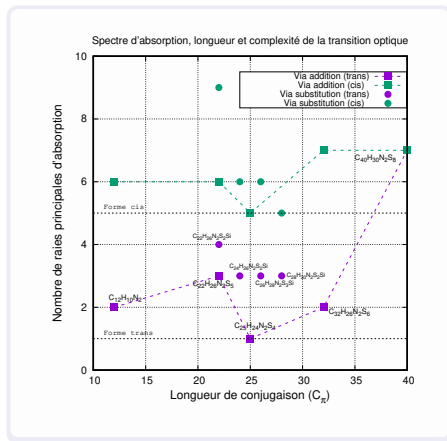
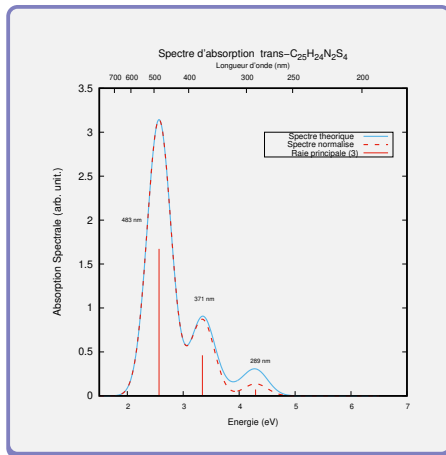
# Propriétés des Dérivés photochrome azobenzene



Variation de distance via l'isomérisation *trans*  $\leftrightarrow$  *cis*.

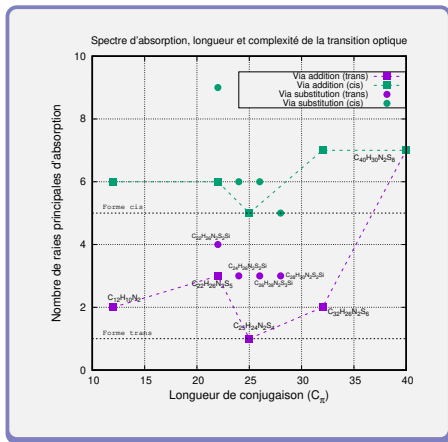
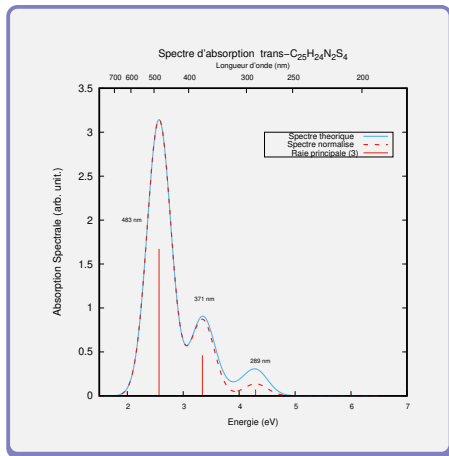
Potentiel d'Ionisation (PI) et longueur effective de conjugaison  $C_{\pi}$ .

# Photochrome azobenzène : propriétés d'absorption



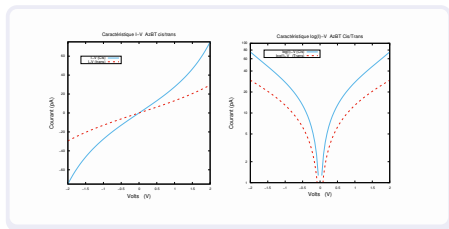
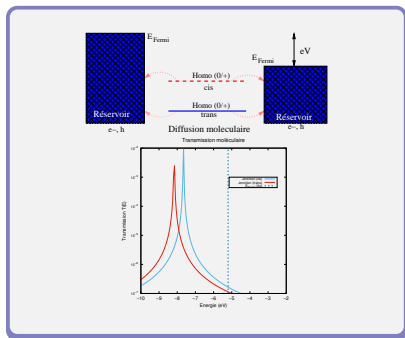
Complexification de l'absorption du spectre optique (bande  $\pi \rightarrow \pi^*$ )

# Photochrome azobenzène : propriétés d'absorption



Complexification de l'absorption du spectre optique (bande  $\pi \rightarrow \pi^*$ )

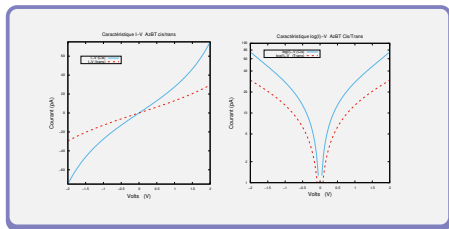
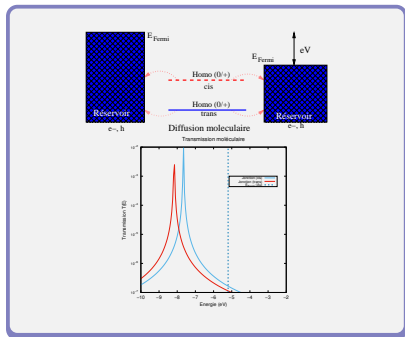
# Modèle de transmission et caractéristique I-V cis/trans



## Propositions sur un plan théorique :

- Les modèles de transport simples (fil moléculaire) ne permettent pas de décrire l'ampleur des variations observées de courant  $I_{cis}/I_{trans}$ .
- Selon différents critères simples (Ionisation,  $\lambda_{trans}$ ,  $E_{cis} - E_{trans}$ , variation  $L_{cis} - L_{trans}$ , la molécule AzBT ( $C_{26}H_{26}N_2S_5$ ) semble incontournable.

# Modèle de transmission et caractéristique I-V cis/trans

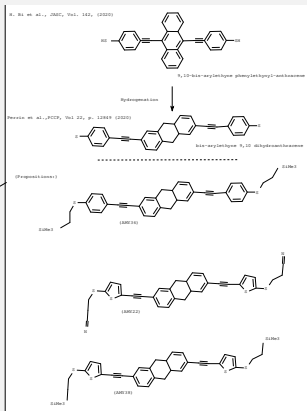


## Propositions sur un plan théorique :

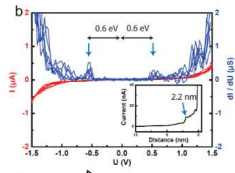
- Les modèles de transport simples (fil moléculaire) ne permettent pas de décrire l'ampleur des variations observées de courant  $I_{cis}/I_{trans}$ .
- Selon différents critères simples (Ionisation,  $\lambda_{trans}$ ,  $E_{cis}-E_{trans}$ , variation  $L_{cis}-L_{trans}$ , la molécule AzBT ( $C_{26}H_{26}N_2S_5$ ) semble incontournable.



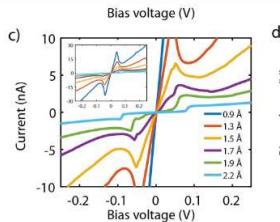
## Dérivés 9,10 anthracène



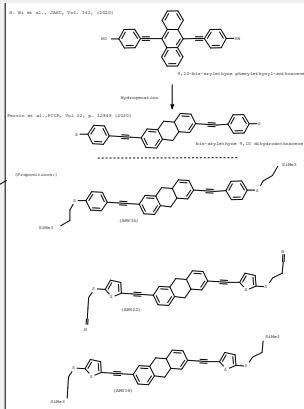
## Caractéristiques élec.



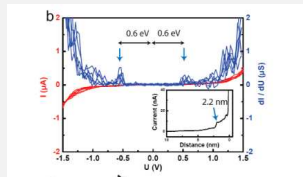
Hypothèse du couplage e-/phonon (cep)?



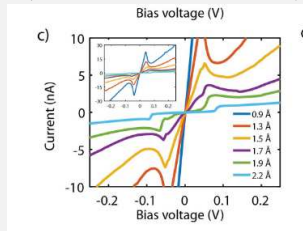
## Dérivés 9,10 anthracène



## Caractéristiques élec.

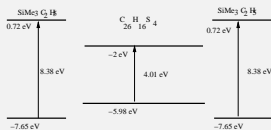
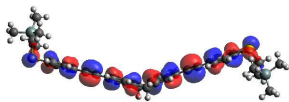
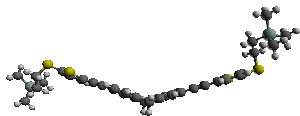


Hypothèse du couplage e-/phonon (cep)?

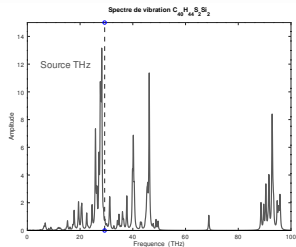


# 9,10 dihydroanthracene

## Structure électronique



## Et le vibrationnel ?

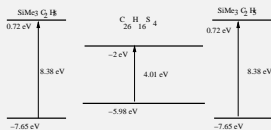
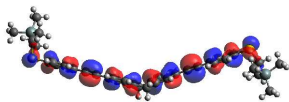
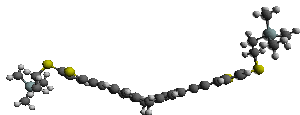


L'hydrogénation du centre de la molécule induit une conformation non-planaire mais n'est pas suffisante pour entraîner une localisation des états en terme de propriétés électroniques. Probablement

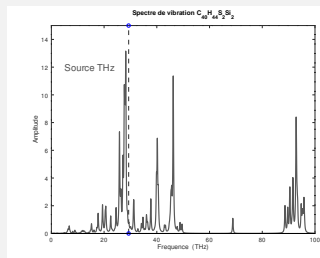
intéressant sur un plan des modes de vibrations

# 9,10 dihydroanthracene

## Structure électronique

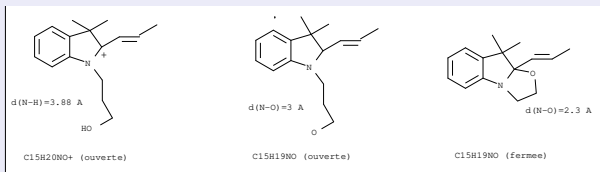


## Et le vibrationnel ?



L'hydrogénation du centre de la molécule induit une conformation non-planaire mais n'est pas suffisante pour entraîner une localisation des états en terme de propriétés électroniques. Probablement intéressant sur un plan des modes de vibrations

## Conformation Indolino-oxazolidine, distances et propriétés

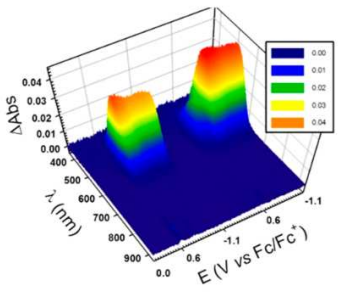


Au niveau de cette molécule, le paramètre clef est la distance entre l'atome azote et l'atome d'oxygène du cycle oxazolidine qui induit des conformations bien différentes et donne forme à l'interrupteur moléculaire.

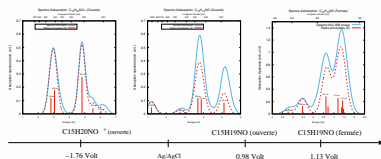
Formule	Affinité (eV)	Ionisation (eV)	Bande int. (eV)	Dipôle (D)
$C_{15}H_{19}NO$ (fermée)	-1.48	-7.43	5.52	1.57
$C_{15}H_{20}NO^+$	-4.54	-11.53	3.77	4.45
$C_{15}H_{19}NO$ (ouverte)	-1.20	-5.42	1.19	8.88

Largeur de bande interdite des composés importante, l'affinité électronique (AE) intéressante toutefois dans le domaine nanoélectrochimie.

# Spectroélectrochimie et propriétés électroniques

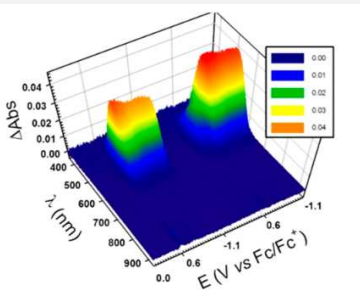


Spectroélectrochimie du composé (Bt)Box

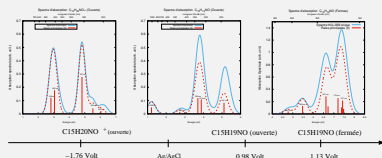


Théorie : influence des états de charges (+1/0/-1), caractère multi-états et l'influence sur les propriétés optiques ( $\lambda \geq 800$  nm). La couleur : variation des propriétés spectrales d'absorption optique importante.

# Spectroélectrochimie et propriétés électroniques



Spectroélectrochimie du composé (Bt)Box



Théorie : influence des états de charges (+1/0/-1), caractère multi-états et l'influence sur les propriétés optiques ( $\lambda \geq 800$  nm). La couleur : variation des propriétés spectrales d'absorption optique importante.

• György Szalóki, Olivier Alévêque, Jean-Luc Pozzo, Rachid Hadji, Eric Levillain et Lionel Sanguinet, "Indo~~ox~~azolidine : a Versatile switchable Unit", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 119, p. 307-315. (2015)

# Résumé

## Expérimental :

Composé	Procédé chimique	Propriétés	Caractérisation
Azo	Isomérisation	Photochrome	$I_{cis}/I_{trans}$
AMY	Hydrogenation		Diode NDR
BOX	Protonation	électro, acido-chrome	Métastabilité

Moltech-Anjou (chimie, spectroscopie) et NCM-IEMN (jonction, caractérisation)

## Au niveau théorique :

	Propriétés électroniques	Optique	Transport
Azo	Délocalisation $\pi$ ?	$\pi \rightarrow \pi^*$	Simmons ?
AMY	Localisation multisite ?	$\sim$ vibronique (THz) ?	Cep
BOX	Via l'affinité (AE)	Multi-états	Marcus-Hush ?

Forme moléculaire (orientationnel, ondulatoire ou via la charge) de l'interrupteur (mécanique) ?



# Résumé

## Expérimental :

Composé	Procédé chimique	Propriétés	Caractérisation
Azo	Isomérisation	Photochrome	$I_{cis}/I_{trans}$
AMY	Hydrogenation		Diode NDR
BOX	Protonation	électro, acido-chrome	Métastabilité

Moltech-Anjou (chimie, spectroscopie) et NCM-IEMN (jonction, caractérisation)

## Au niveau théorique :

	Propriétés électroniques	Optique	Transport
Azo	Délocalisation $\pi$ ?	$\pi \rightarrow \pi^*$	Simmons ?
AMY	Localisation multisite ?	$\sim$ vibronique (THz) ?	Cep
BOX	Via l'affinité (AE)	Multi-états	Marcus-Hush ?

Forme moléculaire (orientationnel, ondulatoire ou via la charge) de l'interrupteur (mécanique) ?

# Bibliographie



- 1] HONGLIANG CHEN ET J. FRASER STODDART, “*From molecular to supramolecular electronics*”, Nature Review Materials, Vol. 6, p.804, (2021).
- 2] G. GRYN’OVA ET C. CORMINBOEUF, *Noncolvent Molecular Electronics*, The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 9, p. 2298-2304, (2018).
- 3] OSVALDO N. OLIVEIRA, LUCIANO CASELI ET KATSHUSHIKO ARIGA, “*The Past and the Future of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films*”, Chemical Review, Vol. 122, n°6, p.6459-6513, (2022).
- 4] J.-P. LAUNAY ET C. COUDRET, “*Chemical Approaches of Molecular Switches*”, Vol. 852, n°1, p.116-132, (1998).
- 5] P. ORENELLANA ET F. CLARO , “*A Terahertz Molecular Switch*”, Physical Review Letters, Vol. 90, n°17, (2003).
- 6] YIGAL MEIR ET NED. S. WINGREEN, “*Landauer Formula for the Current through an Interacting Electron Region*”, Vol. 68, n°16, p.2512-2515, (1992).
- 7] E. MARTINE, X. SONG ET W. HU, “*Single level Tunneling Mode for Molecular Junctions : Evaluating the Simulation Methods*”, Physical Chemistry Chemical Physics, (2022).

- 1] GYÖRGY SZALÓKI, OLIVIER ALÉVÊQUE, JEAN-LUC POZZO, RACHID HADJI, ERIC LEVILLAIN ET LIONEL SANGUINET, “*Indooxazolidine : a Versatile switchable Unit*”, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 119, p.307-315, (2015).
- 2] LIONEL SANGUINET, JÉRÔME BERTHET, GYORGY SZALOK, OLIVIER ALÉVÊQUE, JEAN-LUC POZZO ET STÉPHANIE DELBAERE, Dyes and Pigments, “*13 metastable states arising from a simple multifunctional unimolecular system*”, Vol. 137, p.490-498, (2017).

Cette étude théorique a été financée dans le cadre défini par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) EVOLMONET

Document (31 trames) de communication scientifique de 21 pages, finalisé le 22 septembre 2022, à Villeneuve d'Ascq (59652).

Merci de votre attention et de votre compréhension.