



**HAL**  
open science

# Modélisation Physique d'Interrupteur Moléculaire

Christophe Krzeminski

► **To cite this version:**

Christophe Krzeminski. Modélisation Physique d'Interrupteur Moléculaire. Journées électrochimie 2022, Jul 2022, Mons, Belgique. hal-03795828

**HAL Id: hal-03795828**

**<https://hal.science/hal-03795828>**

Submitted on 4 Oct 2022

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

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

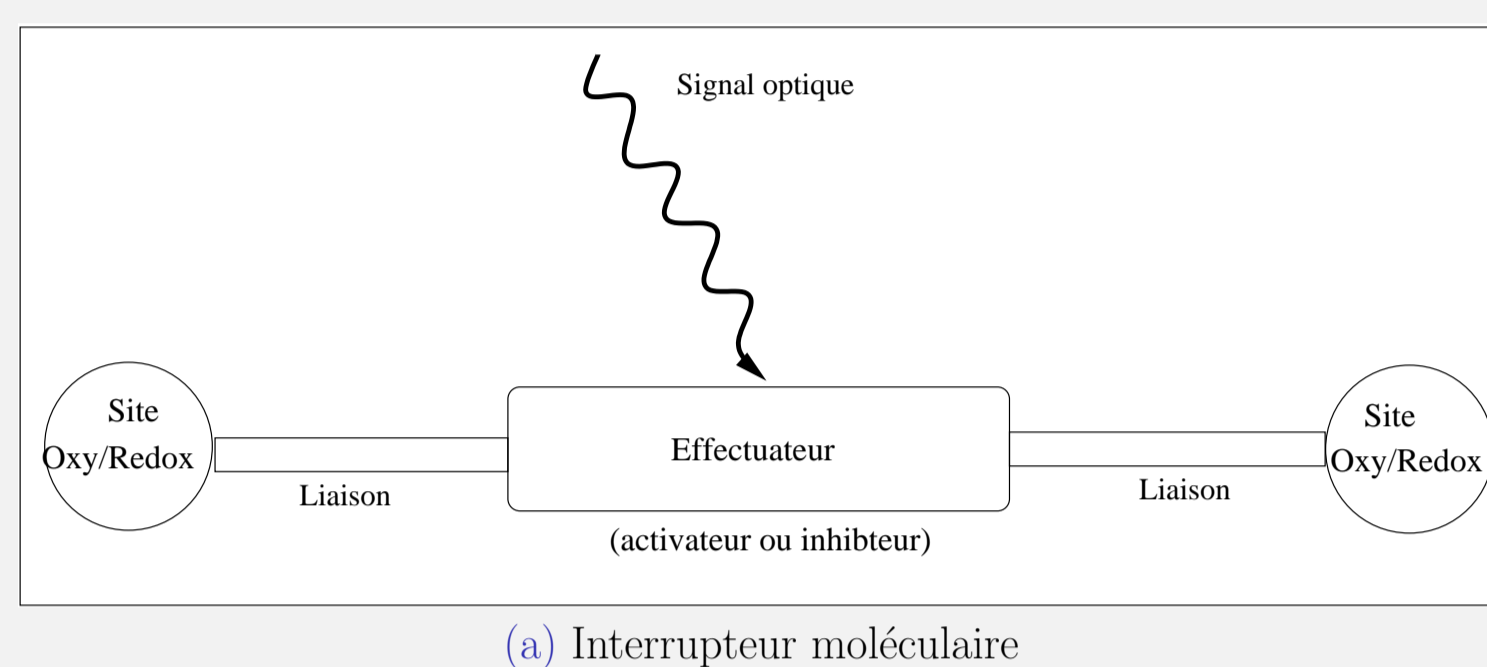
# Modélisation Physique d'Interrupteur Moléculaire

CHRISTOPHE KRZEMINSKI

iemn, Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, Unité Mixte de Recherche CNRS, Université des Sciences et Technologies de Lille, Avenue Henri Poincaré, Cité Scientifique, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

## De la notion d'interrupteur moléculaire:

Initialement, un interrupteur moléculaire (1) est défini comme un composé moléculaire bistable caractérisé par deux états distinct (Ouvert) et (Fermé) permettant d'espérer une modulation de la conductance électronique du composé:

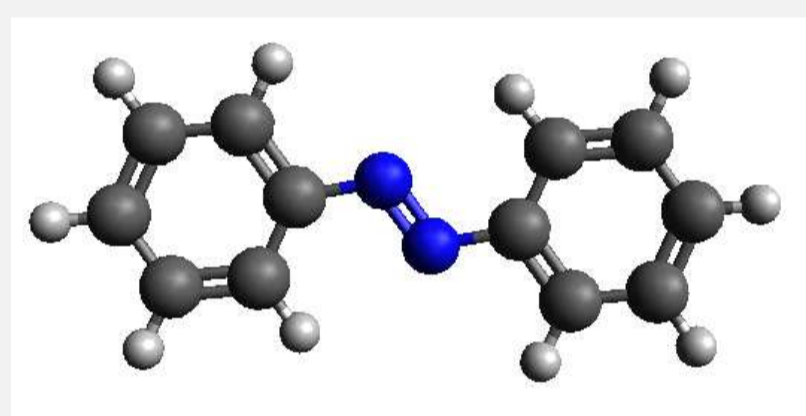


(a) Interrupteur moléculaire

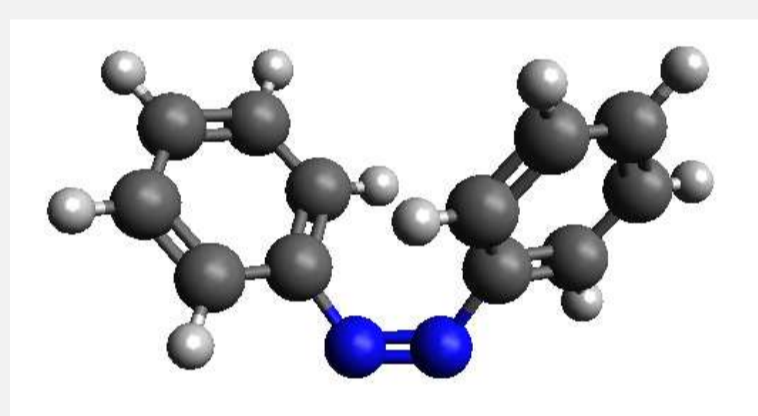
Cette notion d'interrupteur s'est toutefois étendue (2) avec l'espérance d'implémenter des fonctions d'optique non-linéaire (3) voire des interrupteurs thermodynamiques jouant un rôle clef dans les mécanismes du vivant (4).

## Un interrupteur opto-mécanique ?

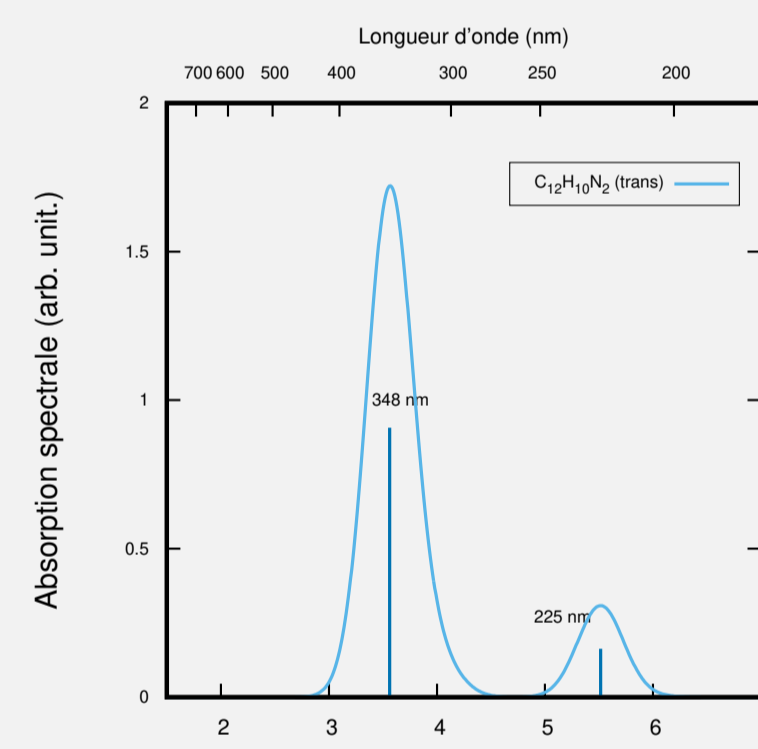
Spécifiquement, il s'agit de composés Azobenzene ( $C_{12}H_{10}N_2$ ) caractérisés par une transition d'isomérisation *cis*  $\rightarrow$  *trans* comportant deux conformations géométriques stables activées via un stimuli optique (5):



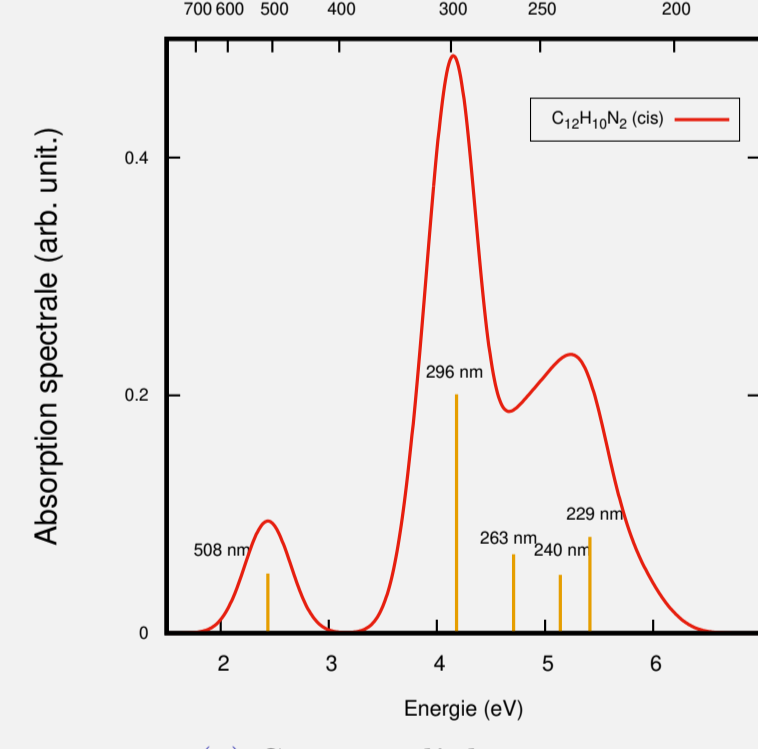
(b) Forme trans



(c) Forme cis



(d) Surfaces d'énergie potentielle



(e) Spectre d'absorption

L'activation de cette transition au niveau expérimental se fait via deux raies d'absorption à 365 nm pour l'état (*trans*  $\rightarrow$  *cis*) et à 420 nm de l'état (*cis*  $\rightarrow$  *trans*).

### Principaux paramètres des interrupteurs opto-mécaniques :

- **Photochromisme:**
  - ▶ La longueur d'onde d'activation de la transition optique  $\lambda_{max}$  qui est liée à la largeur de bande de la molécule  $E_g$ .
  - ▶ La barrière énergétique à cette transition. Une estimation basse est l'énergie de la variation de conformation  $E_{ma}(trans) - E_{ma}(cis)$ .
- **Conductivité électronique:**
  - ▶ Variation du niveau d'ionisation (transport de trous).
  - ▶ Couplage aux électrodes et variations géométriques de conformations moléculaires.
- **Thermalisation:**
  - ▶ Les phénomènes de temps de relaxation liés à la demi-vie de la forme *cis*.
  - ▶ Diminution des interactions hydrophobiques, photoviscosité du matériau et organisation moléculaire

## Modélisation en mécanique quantique:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée afin de décrire l'hamiltonien  $H$  du système moléculaire (6):

$$\overline{H\Psi} = E\Psi \quad (1)$$

qui considère un système de particules de densité électronique  $\rho$  et d'énergie équivalente  $E$  :

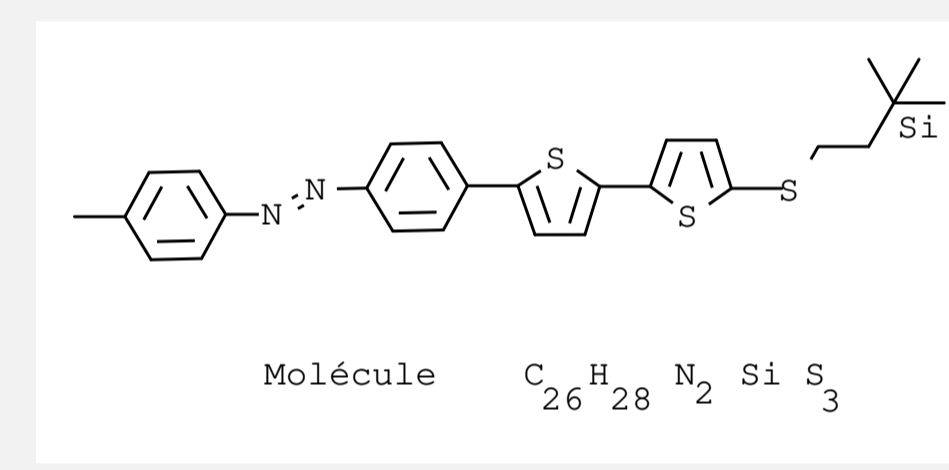
$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

qui s'exprime sous la forme d'un terme d'énergie cinétique  $T_0$ , d'un potentiel électrostatique  $V_{ext}$  ainsi que d'un terme d'échange et corrélation  $E_{xc}$ .

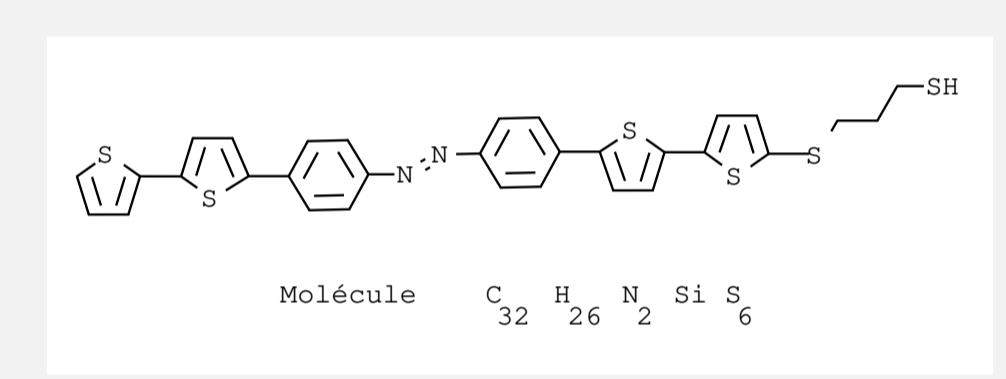
- L'implémentation est celle du logiciel Gaussian 03.
- Des hypothèses classiques :
  - ▶ La fonctionnelle B3LYP décrivant le potentiel d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .
  - ▶ Une base d'orbitales 6-311g permettant de décrire les fonctions d'ondes du système moléculaire.

## Architecture moléculaire et propriétés physiques des interrupteurs :

L'adjonction ou la substitution de cycles aromatiques (7) de manière ad-hoc afin d'améliorer les propriétés (ndrl) de l'interrupteur moléculaire n'est pas forcément pertinente au regard de diverses paramètres physiques différents :

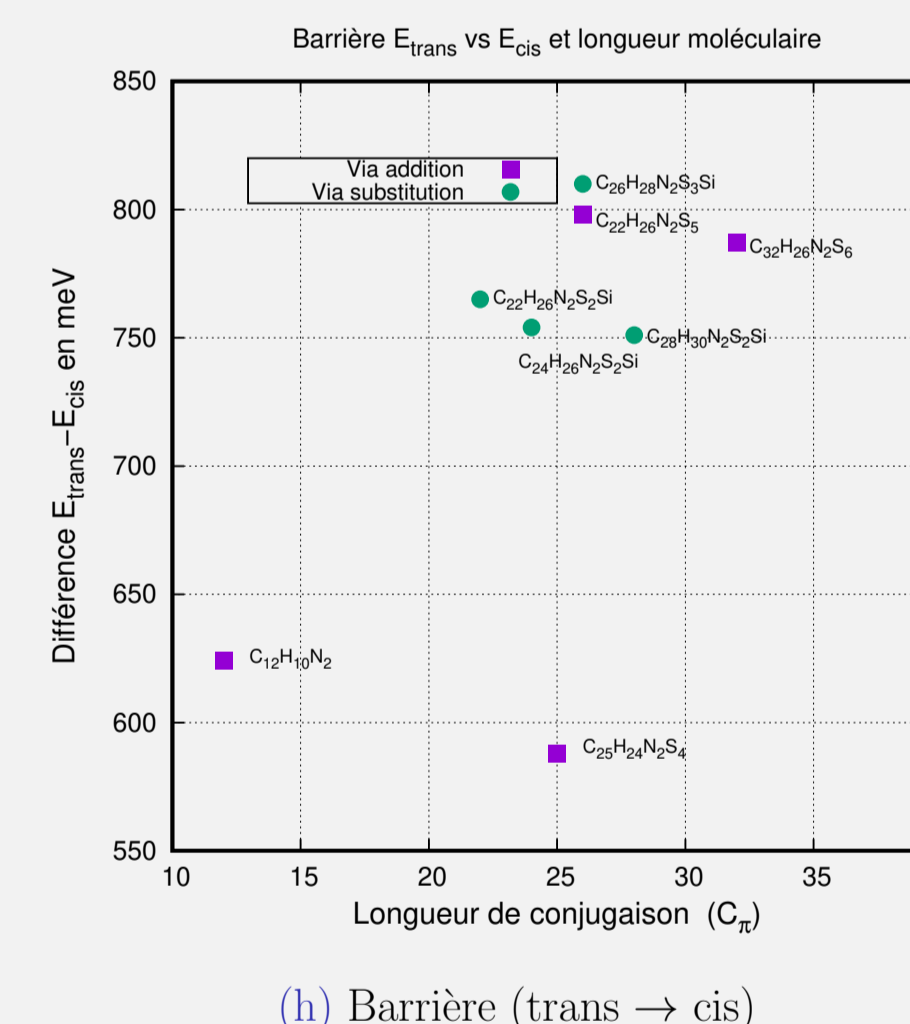


(f)

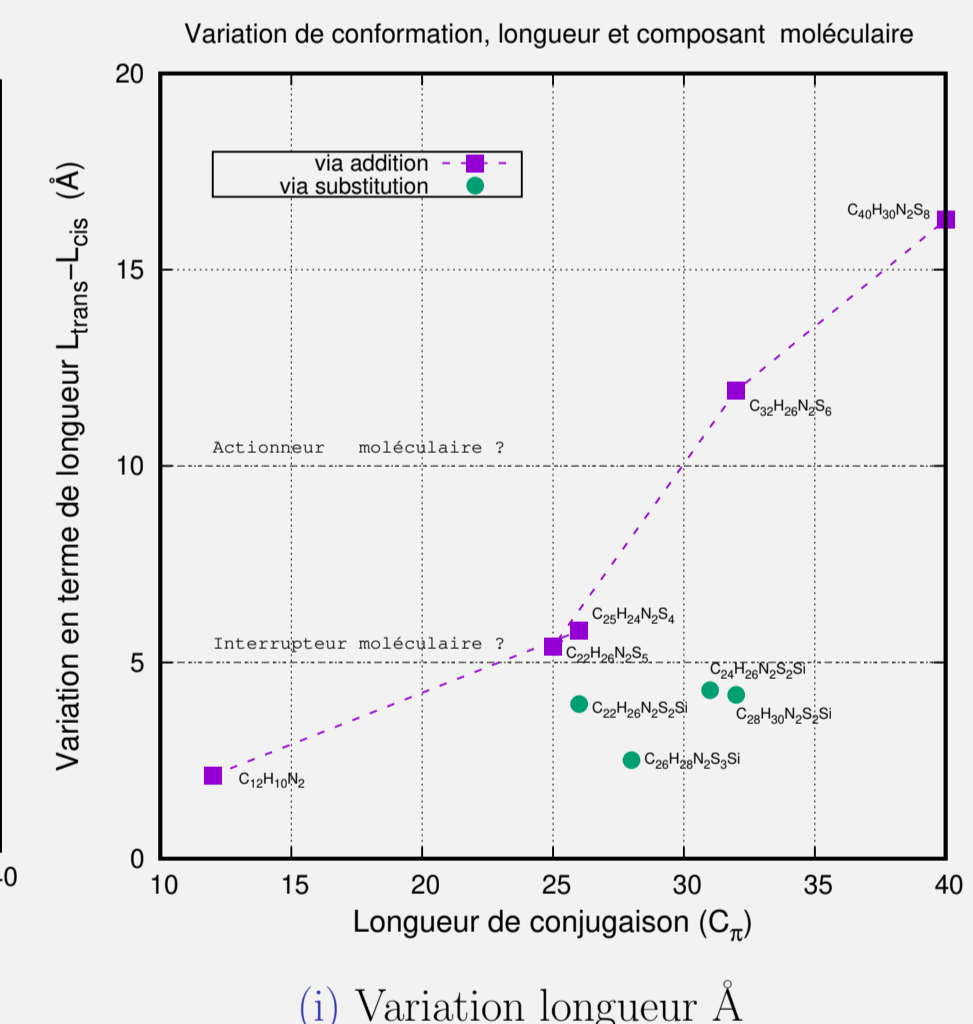


(g)

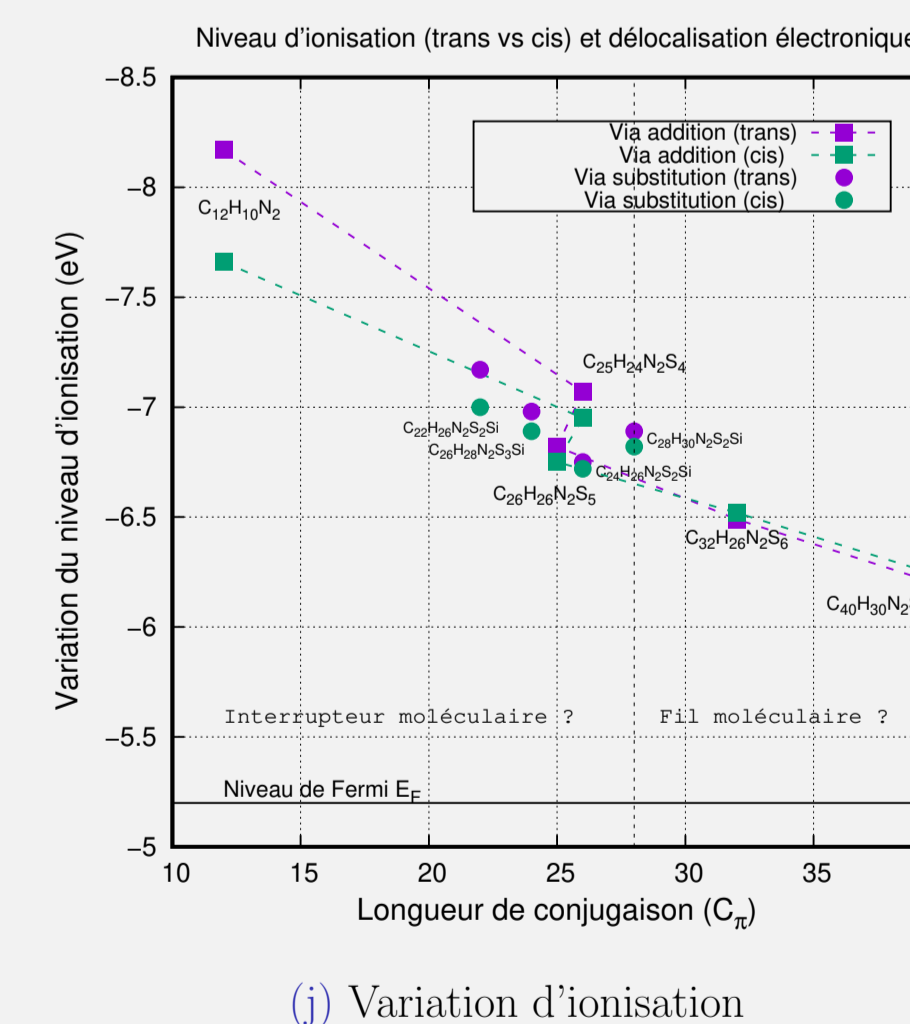
- Influence au niveau de la barrière d'énergie à la transition *trans*  $\rightarrow$  *cis* (transition réversible vs irréversible ?)
- Variation géométrique de la conformation (interrupteur ou actionneur ?)
- Variation du niveau d'ionisation (interrupteur ou fil moléculaire ?)
- Complexification des propriétés d'absorption optique (monochromatique ou polychromatique ?)



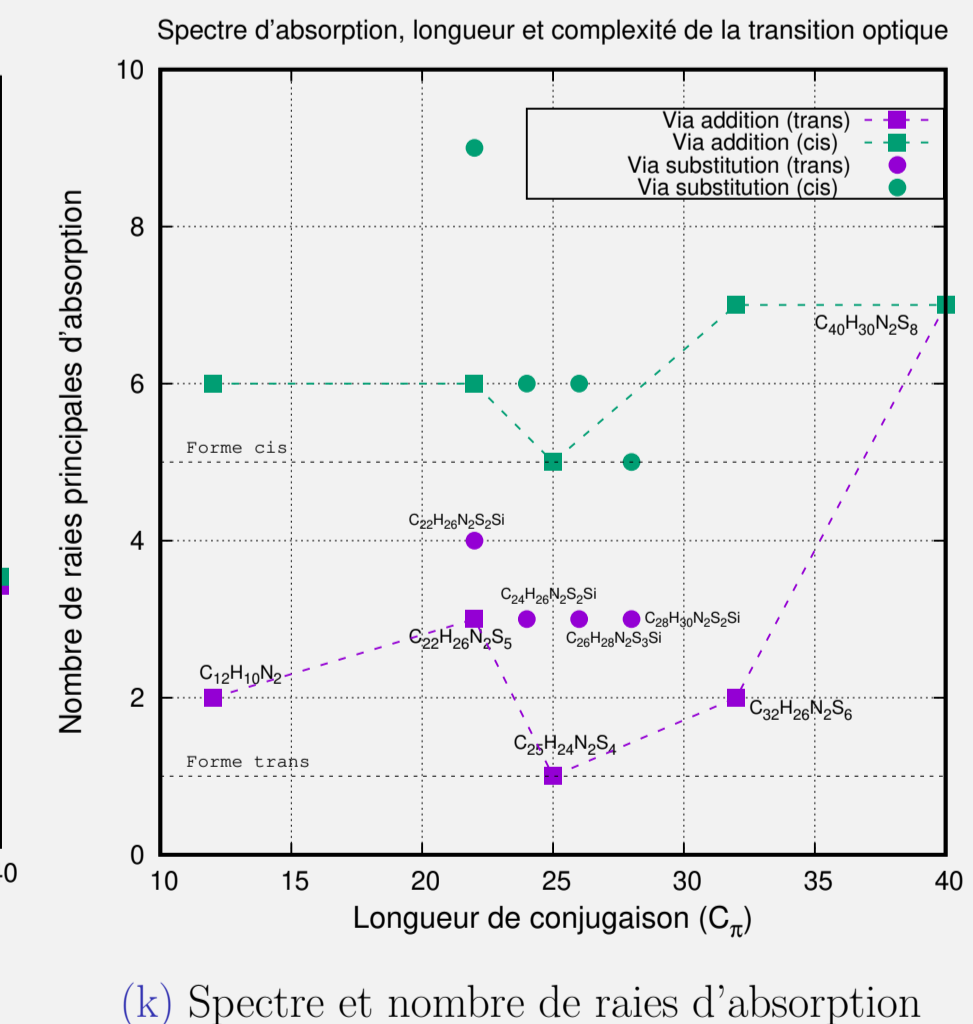
(h) Barrière (trans  $\rightarrow$  cis)



(i) Variation longueur  $\lambda$



(j) Variation d'ionisation



(k) Spectre et nombre de raies d'absorption

## Références:

- [1] Jean-Pierre LAUNAY et Christophe COUDRET. Chemical Approaches of molecular switches. 852(1):116–132, 1998.
- [2] Albert C. FAHRENBACH, Scott WARREN, Jared T. INCORVATI, Alyssa-Jennifer AVESTRO, Jonathan C. BARNES, J. Fraser STODDART et Bartosz A.GRYBOWSKI. Organic Switch for Surfaces and Devices. *Advanced Materials*, 2012.
- [3] Ana-Maria ALBU et Vlad Marian TÂRPĂ. Polymer Architectures for Optical and Photonic Applications. *Non-linear Optics*, 2021.
- [4] Paul W. CHUN. Thermodynamic Molecular Switch in Biological Systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 80:1181–1198, 2000.
- [5] Thorsten HUGEL, Nolan B. HOLLAND, Luis MORODER Anna CATTANI, Markus SEITZ et Hermann E. GAUB. Single-Molecule Optomechanical Cycle. *Science*, 296:1103, 2002.
- [6] Jean-Luc BREDAS. Mind the Gap ! *Material Horizons*, 1:17–19, 2014.
- [7] Brian J. CAFFERTY, Alexei S. TEN, Michael J. FINK, Scott MOREY, Daniel J. PRESTON, Milan MRKSICH et George M. WHITESIDES. Storage of Information Using Small Molecules. *ACS Central Science*, 5:911–916, 2019.