



HAL
open science

Chroniques du GDR NEMO N°1

Amandine Bellec, Pascal Martin, Neus Vilà, Stéphane Lenfant, Stephane Campidelli, Y. J. Dappe, Denis Frath, Maria Luisa Della Rocca, Bruno Fabre, Saioa Cobo

► **To cite this version:**

Amandine Bellec, Pascal Martin, Neus Vilà, Stéphane Lenfant, Stephane Campidelli, et al..
Chroniques du GDR NEMO N°1. 2023. hal-04120571

HAL Id: hal-04120571

<https://hal.science/hal-04120571v1>

Submitted on 7 Jun 2023

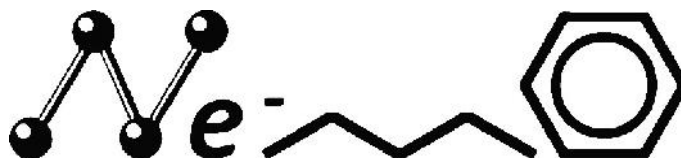
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Chroniques du GDR NEMO

Electronique

Moléculaire



Sommaire

<i>Détection électrique de la transition de spin de molécules</i>	4
Amandine Bellec	
<i>Electroluminescence de molécules chargées adsorbées sur une surface métallique..</i>	5
Amandine Bellec	
<i>Approche moléculaire pour la fabrication de surfaces fonctionnalisées de Qubits moléculaires.....</i>	6
Pascal Martin	
<i>Electropolymérisation itérative contrôlée.....</i>	7
Neus Vila	
<i>Formation et dissociation induites par STM des liaisons au sein d'une molécule.....</i>	8
Stéphane Lenfant	
<i>Synthèse de nanographène sur surface semi-conductrice.....</i>	9
Stéphane Campidelli	
<i>Véritable isolant topologique moléculaire ou simple fil moléculaire conducteur ?..</i>	10
Yannick Dappe	
<i>Transfert de l'effet d'interférence quantique moléculaire à différentes échelles de longueur</i>	11
Maria Luisa Della Rocca	
<i>Commutateurs moléculaires dynamiques avec conductance différentielle négative hystérétique.....</i>	12
Denis Frath	
<i>Transport de charge intermoléculaire dans des assemblages supramoléculaires ...</i>	13
Denis Frath	
<i>Un nouveau moteur moléculaire électrique</i>	14
Bruno Fabre	
<i>Synergie entre propriétés électroniques et magnétiques dans un complexe de manganèse.....</i>	15
Saioa Cobo	

Amandine Bellec

Les molécules à transition de spin présentent l'avantage considérable d'avoir deux états de spin qui peuvent être contrôlés par des stimuli extérieurs comme la température ou la lumière. Ceci en fait des candidates intéressantes pour leur intégration dans des dispositifs électroniques. Récemment quelques études ont mis en évidence que l'état de spin des molécules influence la conduction électronique dans le graphène, par conséquent cela peut devenir une sonde efficace de l'état magnétique des molécules.

Dans ce contexte, des chercheurs de l'Université de Valencia ont étudié des dispositifs à base de molécules de $\text{Fe}^{\text{II}}[(3,5\text{-CH}_3)_2\text{Pz}]_3\text{BH}]_2$ (Pz=pyrazolyl). Dans leur article, ils détaillent la structure des films et leurs propriétés de conversion en température et sous lumière. Puis, ils rapportent les mesures effectuées sur différents types de dispositifs à base de graphène avec soit un contact direct entre la couche moléculaire et le graphène, soit un découplage de ces deux couches par une couche de PMMA (figure gauche). Dans les différents cas testés, la conduction dans le graphène est directement influencée par l'état de spin des molécules qu'ils contrôlent par la température et la lumière. Ainsi, dans les deux cas, la résistance dans le graphène présente un cycle d'hystérésis thermique large centré sur la température de conversion des molécules en volume (figure droite). En revanche, l'ajout du PMMA joue sur la conversion sous lumière qui est plus complète et plus rapide que quand le film est adsorbé directement sur le graphène.

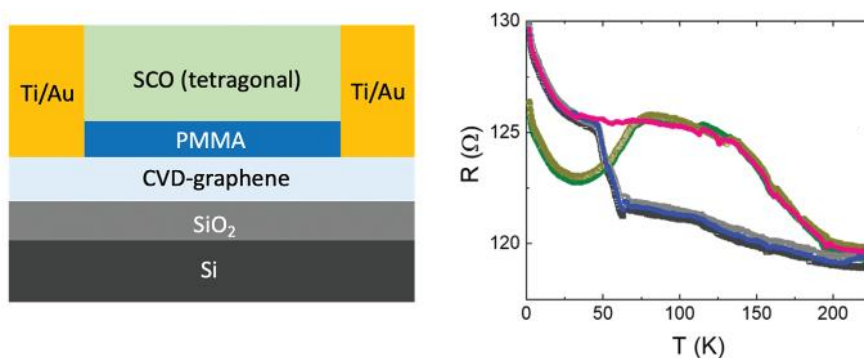


Figure : (gauche) Schéma du dispositif à base de graphène et d'une couche de molécules à transition de spin (100 nm) découplés l'un de l'autre par une couche de PMMA. (droite) Résistance mesurée au-travers du graphène en fonction de la température lors de plusieurs cycles de chauffage (vert, kaki, rose) et de refroidissement (gris, noir, bleu) du dispositif. Pour deux des montées en température (vert et kaki), l'échantillon est irradié avec de la lumière verte (535nm).

L'article présente une somme importante de résultats sur différents aspects montrant la complexité et la richesse de ces systèmes. L'origine du mécanisme de transduction entre le changement d'état de spin des molécules et la conduction dans les couches de graphène reste actuellement débattue (changement de l'environnement diélectrique du graphène, application d'une contrainte...). Le présent travail interroge particulièrement sur la possibilité de détecter la transition de spin par l'intermédiaire d'une couche de polymères.

"Electrical Sensing of the Thermal and Light-Induced Spin Transition in Robust Contactless Spin-Crossover/Graphene Hybrid Devices"; M. Gavara-Edo, R. Córdoba, F. J. Valverde-Muñoz, J. Herrero-Martín, J.-A. Real, E. Coronado : *Adv Mater* 34, 2202551 (2022). DOI: [10.1002/adma.202202551](https://doi.org/10.1002/adma.202202551)

Amandine Bellec

L'émission à souhait de lumière par des molécules uniques adsorbées sur des surfaces constitue une étape importante pour la réalisation de diodes électroluminescentes. Jusqu'à présent les phénomènes d'émission de lumière dans les jonctions tunnel n'ont été possibles que pour des molécules découplées de substrats métalliques par des couches isolantes (comme NaCl par exemple).

Des chercheurs de l'**Institut de Technologie de Karlsruhe** (KIT) ont étudié la luminescence de molécules de naphthalene diimide fonctionnalisées (Tpd-sNDI) directement adsorbées sur une surface d'Au(111) (figure a). Les paires de molécules s'auto-organisent sur de longues distances en perdant leurs propriétés d'émission de lumière. Grâce à des impulsions de tension appliquées par la pointe d'un microscope à effet tunnel, les auteurs ont montré qu'il est possible de changer la conformation de la molécule permettant ainsi à la partie chromophore de la molécule d'être découplée du substrat et de retrouver ses propriétés d'émission de lumière (figures b et c).

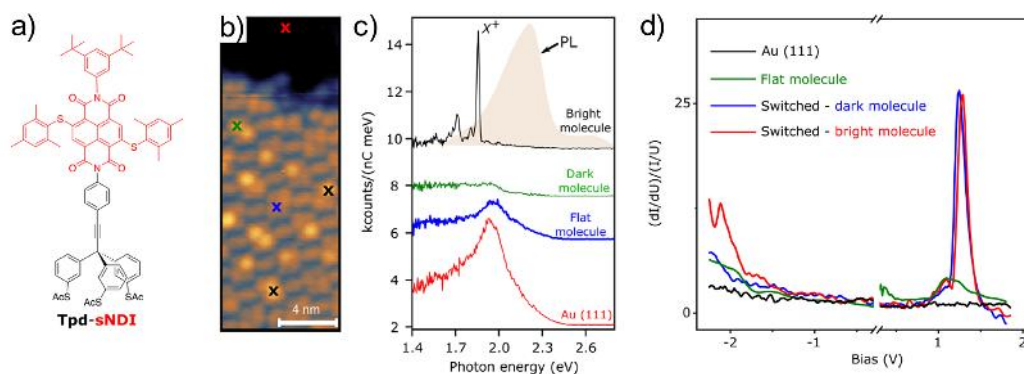


Figure : a) Schéma des molécules Tpd-sNDI avec la partie chromophore en rouge et le tripode d'ancrage en noir. b) Image STM d'un îlot ordonné dans lequel le motif chromophore des molécules basculées apparaît plus haut (croix noire et verte) que pour les molécules après dépôt (croix bleue) ($U = -2.3$ V, $I = 2$ pA). c) Spectres de photoluminescence enregistrés pour différentes positions de la pointe (les positions sont marquées par les croix en b). Les spectres de photoluminescence ont été acquis pour $U = -2,50$ V, $I = 30$ pA pendant 3 s. d) Spectres de spectroscopie tunnel (dI/dU) normalisés enregistrés sur Au(111) (noir), les molécules après dépôt (vert), les molécules basculées non-émettrice (bleu), et les molécules basculées émettrice de lumière (rouge).

La force de ce travail réside dans le fait de coupler manipulation de molécules, mesures de spectre de photoluminescence et spectroscopie tunnel. La comparaison entre les spectres d'émission de lumière et des spectres de spectroscopie tunnel souligne qu'il est important que les orbitales frontières (HOMO et LUMO) soient découplées du substrat pour que la luminescence soit retrouvée (figures c et d). Les calculs ab-initio, complétant ce travail expérimental, montrent qu'en phase gazeuse l'émission de lumière provient d'une paire de molécules chargée positivement. Ce travail démontre la possibilité d'avoir une source de lumière à proximité d'une surface métallique.

"Activating Electroluminescence of Charged Naphthalene Diimide Complexes Directly Adsorbed on a Metal Substrate"; V. Rai, L. Gerhard, N. Balzer, M. Valášek, C. Holzer, L. Yang, M. Wegener, C. Rockstuhl, M. Mayor, W. Wulfhekel; *Phys Rev Lett* 130, 036201 (2023). DOI: [10.1103/physrevlett.130.036201](https://doi.org/10.1103/physrevlett.130.036201)

Pascal Martin

Les technologies quantiques sont en plein développement, motivé par les nombreuses possibilités d'amélioration des technologies actuelles (Calcul, détection, etc). Les qubits moléculaires sont de très bons candidats de fait de leur long temps de cohérence. De plus, la chimie de synthèse ouvre de nombreuses possibilités quant à leur structure.

Les chercheurs de l'**Université de Stuttgart** utilisent une approche d'auto-assemblage en deux étapes sur surface afin de déposer des qubits (TEMPO) sur une électrode. La difficulté réside dans la conservation des propriétés quantiques une fois la molécule déposée. La caractérisation de chaque étape de la fonctionnalisation est menée par différentes techniques spectroscopique et notamment des mesures d'EPR (Electron Paramagnetic résonance).

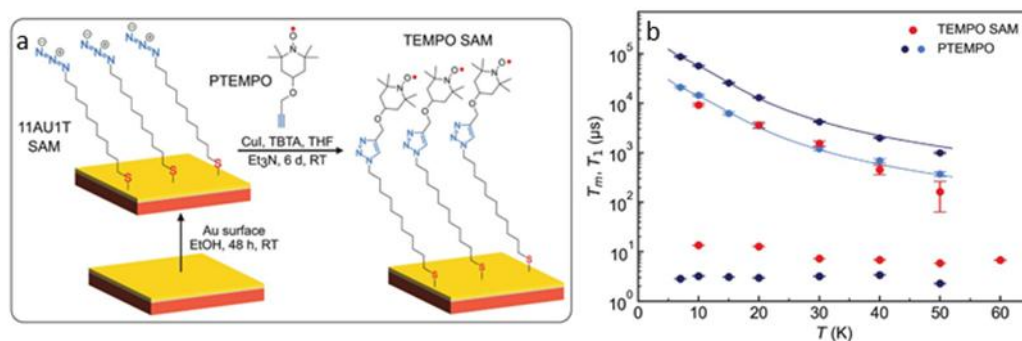


Figure : a) Fonctionnalisation en deux étapes d'électrode d'or avec un dérivé du TEMPO. Dans un premier temps l'électrode est modifiée avec une chaîne alkyle thiolé comportant une fonction terminale azido. Ensuite le dérivé TEMPO est inséré par chimie click via la fonction alcyne. B) variation expérimentale (points) et calculée (ligne) du temps de relaxation du spin T_1 et du temps caractéristique de mémoire de phase en fonction de la température pour la SAM fabriquée (rouge) et pour le dérivé TEMPO en solution.

Les auteurs ont caractérisé par des mesures PM-IRRAS et XPS, la formation de la couche auto-assemblées avec une terminaison azido. Les mesures NEXAFS ont mis en évidence le découplage électronique de la fonction azido vis-à-vis de la surface. Ceci assure une parfaite disponibilité pour la réaction de chimie click avec le dérivé TEMPO. Après immobilisation sur la couche le groupement TEMPO conserve parfaitement ces propriétés magnétiques comme le montrent les mesures EPR pulsées. Le résultat marquant de ce travail réside dans la mesure du temps caractéristique de mémoire de phase, correspondant à la limite du temps de cohérence quantique. Celui-ci a été estimé à 13 μ s à 10 K, diminuant à 6 μ s à 60 K. Ceci est pour l'instant la valeur la plus grande jamais reportée pour des systèmes non magnétiques.

"Modular Approach to Creating Functionalized Surface Arrays of Molecular Qubits" L. Tesi, F. Stemmler, M. Winkler, S. Liu, S. Das, X. Sun, M. Zharnikov, S. Ludwigs, J. Van Slageren: *Advanced Materials*, 2208998 (2023). DOI : [10.1002/adma.202208998](https://doi.org/10.1002/adma.202208998)

Neus Vila

La synthèse contrôlée de polymères et de macromolécules de structure et architecture précises est l'un des plus grands défis de la chimie des polymères. Bien que l'électropolymérisation est l'une des méthodes les plus anciennes pour préparer des polymères linéaires et/ou réticulés sur des substrats conducteurs en utilisant des monomères contenant deux ou plusieurs sites de réaction via des réactions électrochimiques oxydatives et réductrices, l'activation simultanée des différents sites de réaction du monomère donne lieu à la formation des polymères sans contrôle du degré de polymérisation. Bien que ces polymères obtenus par voie électrochimique aient été largement étudiés dans le passé, la synthèse contrôlée avec une séquence précise a été un grand défi. Récemment, le groupe de Li de l'Institut de chimie appliquée de Changchun, Académie chinoise des sciences, a rapporté des préparations de polymères de coordination contrôlés par séquence par électropolymérisation itérative (Figure 1), ce qui ouvre une voie vers la synthèse précise de polymères fonctionnels.

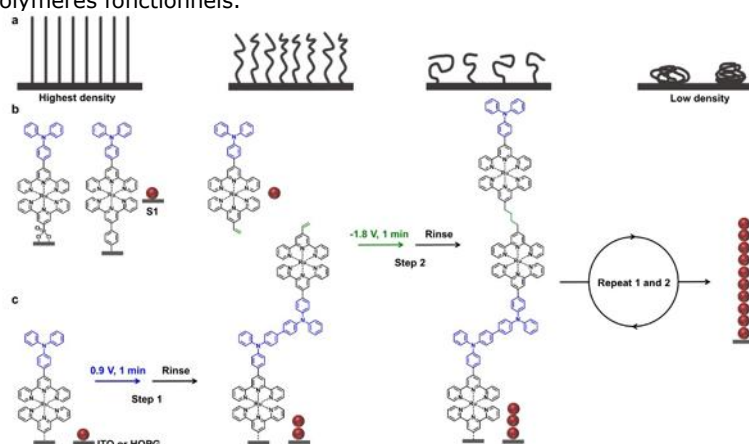


Figure 1: (a) Illustration de monocouches de polymères sur des substrats de différentes densités. (b) Structures chimiques des SAMs fabriquées chimiquement ou électrochimiquement et de monomères itératifs. (c) Électrosynthèse itérative via des réactions redox alternatives. (d) Monocouche de polymère cristallin préparée sur l'électrode avec S1 entièrement recouvert. (e) Chaînes polymères isolées préparées par électrosynthèse itérative sélective par zone sur les co-SAM S1 et S2.

Dans ce travail, les auteurs rapportent la préparation d'une monocouche polymère cristalline de densité élevée obtenue par électrosynthèse itérative en phase solide d'un monomère à base d'un complexe de ruthénium (Figure 1b) permettant d'atteindre des valeurs de module et de conductivité élevées. Les auteurs ont constaté que la monocouche polymérique s'est complètement étendue de manière unidirectionnelle dans l'orientation verticale. Comme prévu, les mesures du transport de charge des jonctions EGaIn/monocouche/ITO montrent que la densité de courant diminue lorsque la longueur de la monocouche augmente.

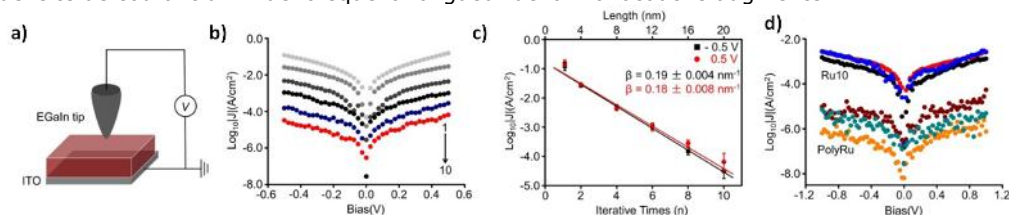


Figure 2. (a,b) Images AFM de SAMs de $1.0 \times 2.0 \mu\text{m}^2$ et de Ru10 sur ITO/Si avec des changements de hauteur et de rugosité en fonction des temps itératifs sur ITO/Si et HOPG. (c,d) Courbes J-V de SAMs et Ru10 pris en sandwich entre EGaIn/GaOx ($4.0 \mu\text{m}^2$) et ITO/Si ($1.0 \times 1.0 \text{cm}^2$) dans des plages de polarisation de 0.5 V, et leur conductance sur des positions aléatoires de 10. Chaque courbe est un résultat statistique de plus de 50 cycles.

Les valeurs de β obtenues sont $0.19 \pm 0.004 \text{ nm}^{-1}$ et $0.18 \pm 0.008 \text{ nm}^{-1}$ pour de biais négatif et positif respectivement (Figure 2c). Grâce à la densité élevée et à la structure cristalline très ordonnée, l'atténuation du courant est une de plus faibles parmi les polymères ayant des structures similaires. Il n'y a pas de transition est la dépendance reste constante même jusqu'à une longueur de 22 nm suggérant le mécanisme de saut d'électron.

"Crystalline Unipolymer Monolayer with High Modulus and Conductivity" J. Wang, H. Zhang, S. Li, C. Ding, Y. Zhao, X. Long, C. Wei, Y. Wang, Y. Li, L. Shen, S. Cui, W. Hong, M. Li, *Angew. Chem.* 2023, 135, e2022168. DOI: [10.1002/anie.202216838](https://doi.org/10.1002/anie.202216838)

Stéphane Lenfant

Le contrôle de la sélectivité des réactions est une quête permanente en chimie. Dans ce travail, l'équipe de Léo Gross à **IBM Research Europe** (Zurich) en collaboration avec des chimistes et physiciens de trois équipes démontre la formation et la dissociation réversibles et sélectives de liaisons covalentes dans une molécule. Ce contrôle des liaisons au sein même de la molécule est favorisé par des réactions de réduction-oxydation induites par les impulsions de tension appliquées par la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM). Le suivi des réactions est réalisé par imagerie sub-moléculaire à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM).

Les réarrangements moléculaires conduisant à différents isomères sont sélectionnés par la polarité et l'amplitude des impulsions de tensions appliquées par STM. Ces isomères sont imagés dans le même équipement par AFM en mode non contact et avec une pointe AFM fonctionnalisée par une molécule de CO. Cette dernière technique développée en 2009 par la même équipe d'IBM permet l'imagerie des molécules avec une résolution atomique sans précédent, en sondant les forces chimiques à courte portée.

Un schéma de réaction adapté de l'article est présenté dans la figure 1. Le produit de départ une molécule de 5,6,11,12-tétrachlorotétracène (**1**) est imagée par AFM (**Fig. 1A**). Les différences de luminosité des atomes de Cl résultent de l'encombrement stérique entre les atomes de Cl voisins, entraînant des hauteurs d'adsorption différentes. En appliquant des impulsions de tension supérieures à 3.5 V (correspondant à un courant tunnel d'environ 1 pA) par la pointe STM située au-dessus de la molécule, les atomes de Cl sont dissociés. Le produit intermédiaire obtenu (**2**) ($C_{18}H_8Cl_2$) est partiellement déchloré, avec deux atomes de Cl dissociés. L'image AFM de **2** (**Fig. 1B**) révèle un cycle à 10 chaînons du côté déchloré, présentant des caractéristiques nettes et brillantes au-dessus des liaisons triples, suggérant qu'une réaction de cyclisation rétro-Bergman a eu lieu. Avec des impulsions de tension de +4 à +4,5 V, les atomes de chlore restants sont dissociés, créant différentes structures avec la formule chimique $C_{18}H_8$, notamment l'isomère **3** (image **Fig. 1D**). Pour des impulsions de tension négatives comprises entre -1.7 V et -0.9 V, une commutation bidirectionnelle se produit entre **3** et **4**. C'est-à-dire que **3** peut être converti en **4** (**Fig. 1C**) et vice versa. Alors que pour des impulsions positives comprises entre +0,9 V et +1,7 V, une commutation non réversible de **4** vers **3** est constatée.

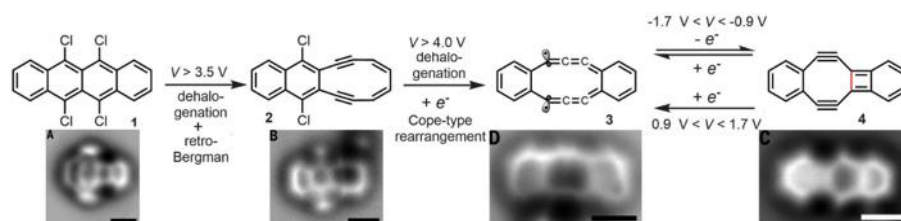


Figure : Schéma de réaction avec les images correspondantes du précurseur (1 ; image A), du produit intermédiaire (2 ; image B) et des produits (3 image D ; 4 image C - la molécule en C est tournée de 180° par rapport au schéma 4 -), obtenues par AFM à l'aide d'une pointe fonctionnalisée CO en mode hauteur constante et sur une surface de Cuivre (111) couverte par 1 à 3 monocouches de NaCl. Le barre d'échelle dans les images AFM correspond à une dimension de 0,5 nm. Les réactions sont induites par des impulsions de tensions appliquées par STM (les valeurs de tensions sont précisées dans le schéma). Adapté de l'article : *Science* 377, 298-301 (2022).

Ces molécules imagées par AFM sont très contraintes énergétiquement et vraisemblablement très réactives. De plus, aucune d'entre elles n'avait été répertoriée auparavant. En effet, en raison de la surface inerte de NaCl et de la basse température, elles sont stables dans les conditions de l'expérience et pour de faibles tensions ($|V| < 0,7$ V).

L'étude de la dépendance des réactions avec la tension appliquée et la détermination des taux de réaction sous cette tension, démontrent la sélectivité des réactions d'isomérisation et permettent de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents. Ces réactions sélectives et réversibles induites par les impulsions de tension appliquées sur des molécules uniques, améliorent notre compréhension de la chimie et pourraient conduire à de nouvelles molécules ainsi qu'à de nouvelles machines moléculaires selon les auteurs.

Synthèse de nanographène sur surface semi-conductrice

Stéphane Campidelli

La synthèse de nanoparticules et de nanorubans de graphène sur surfaces métalliques a connu un essor phénoménal ces dix dernières années. La présence du substrat métallique est cependant un réel problème lorsqu'il s'agit d'étudier les propriétés optiques et électroniques des matériaux synthétisés et il convient de mettre en œuvre des procédés de transferts, quelques fois difficiles à contrôler, afin de reporter les matériaux sur d'autres substrats.

Les auteurs de l'article publié dans ACS Nano ont montré que la synthèse de nanoparticules et de nanorubans de graphène était possible sur une surface semi-conductrice comme du TiO₂. La synthèse a été, en fait, réalisée sous ultra-vide dans une enceinte de STM sur une surface (110) d'un cristal de rutile (TiO₂). La polymérisation de bis-anthracènes (sans cyclodéhydrogénation) avait déjà été démontrée en 2013 par le groupe polonais sur du TiO₂ (011). Plus récemment ce même groupe a pu initier la formation de rubans de graphène à partir de dérivés fluorés mais dans cet article, c'est la première fois qu'elle est réalisée avec des composés identiques à ceux typiquement utilisés pour la croissance sur surface métallique.

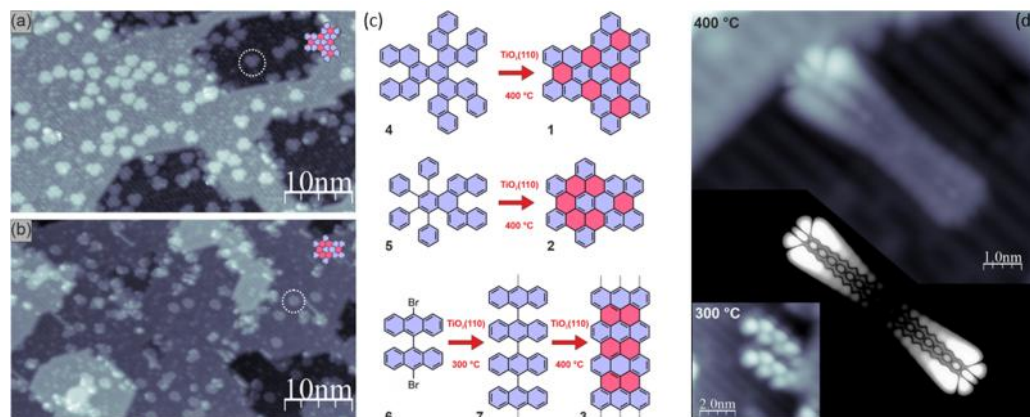


Figure 1 : a-b) Images STM des molécules 1 et 2 présentés en (c). d) Images STM de nanoruban 3 et image simulée en bas ; encart en bas à gauche : image STM de polymère de bis-anthracènes 7. Adapté de l'article « On-Surface Synthesis of Nanographenes and Graphene Nanoribbons on Titanium Dioxide »; R. Zuzak, J. C.-Esteban, M. Engelund, D. Pérez, D. Peña, and S. Godlewski : ACS Nano 2023, 17, 2580-2587.

Reprenant des molécules qui ont déjà été déposées et étudiées sur surface métalliques (principalement de l'Au(111)), la nouveauté de ce travail réside dans le fait que les mêmes séquences réactionnelles (couplage de type Ullmann et cyclodéhydrogénation) sont décrites sur une surface semiconductrice sans l'assistance de groupements particuliers comme des groupements fluorés. Les structures présentées ici sont encore relativement simples et de taille réduite par rapport à ce qui est maintenant classiquement obtenu sur surface métallique mais les possibilités ouvertes par le TiO₂ s'avèrent particulièrement intéressantes pour le développement de nouvelles synthèses de matériaux sur semiconducteurs. Il convient maintenant d'étudier les propriétés des matériaux ainsi synthétisés afin de comprendre si ce type de surface peut constituer une alternative aux surfaces catalytiques métalliques.

Plusieurs groupes se sont intéressés et s'intéressent actuellement à la croissance sur TiO₂ et d'autres surfaces pourraient être testées. En ce sens, la croissance de nanographènes sur des surfaces de nitrure de bore hexagonal (*h*-BN) constituerait un Graal.

« On-Surface Synthesis of Nanographenes and Graphene Nanoribbons on Titanium Dioxide »; R. Zuzak, J. C.-Esteban, M. Engelund, D. Pérez, D. Peña, and S. Godlewski : ACS Nano 2023, 17, 2580-2587. DOI: [10.1021/acsnano.2c10416](https://doi.org/10.1021/acsnano.2c10416)

Univ. de Columbia, New York :

Véritable isolant topologique moléculaire ou simple fil moléculaire conducteur ?

Yannick Dappe

La conductance électronique d'un fil moléculaire demeure un enjeu majeur de l'électronique moléculaire pour la réalisation de nano-circuits et de nano-composants moléculaires. Or il est malheureusement bien connu que la conductance à travers une jonction moléculaire décroît le plus souvent exponentiellement en fonction de la distance. En parallèle, les études de transport électronique sur les isolants topologiques en Physique du Solide se sont multipliées.

Les auteurs de l'**Université de Columbia à New York** ont repris ce concept d'isolant topologique au niveau de la molécule unique, afin de concevoir et réaliser des jonctions moléculaires conductrices sur de grandes longueurs par recombinaison des états de surface topologiques.

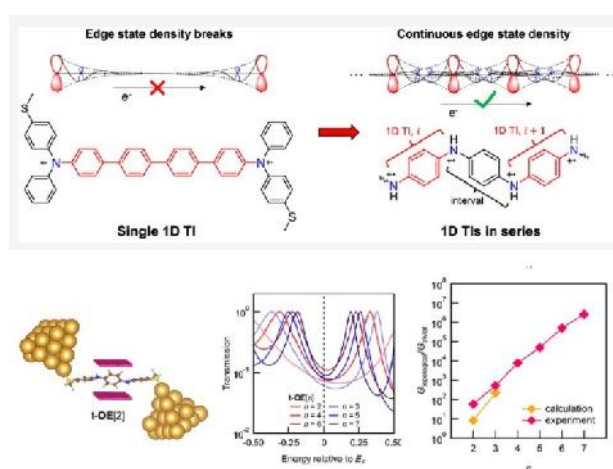


Figure : haut) Schéma illustrant le concept d'isolant topologique moléculaire en une dimension, les états de surface topologiques étant situés sur les radicaux à chaque extrémité du fil moléculaire ; conception d'une jonction plus conductrice en combinant les états de surface de différents isolants topologiques. bas) Modèle atomique de jonction utilisé pour les calculs de transport électronique, courbes de transmissions électroniques correspondantes en fonction de la longueur de chaîne, révélant une augmentation de la conductance et comparaison des conductances expérimentales et théoriques. Adapté de l'article *Journal of the American Chemical Society* 145, 2492 (2023).

Les auteurs ont donc exploité les propriétés de transport électronique d'isolants topologiques 1D de type Su-Schrieffer-Heeger en synthétisant des multi-radicaux oligo[n]emeraldine topologiques (t-OE[n]) tels que représentés dans la figure. Ils ont ensuite mesuré la conductance de ces oligomères pour différentes longueurs de chaînes, par la méthode de jonction à cassure en STM (STM-BJ). Ces mesures révèlent que la conductance des t-OE[n] augmente avec la longueur de chaîne, contrairement aux polymères non-topologiques usuels (OE[n], sans radicaux), dont la conductance décroît exponentiellement avec la longueur. Des calculs de DFT combinés à une approche de fonction de Green hors-équilibre confirment cette évolution de la conductance. Il est à noter toutefois que dans ces calculs, les charges sur les radicaux des monomères d'isolants topologiques sont localisées par des plaques de charges ponctuelles. Ces calculs montrent en particulier un rétrécissement du gap avec la longueur de chaîne et donc un rapprochement des niveaux HOMO et LUMO du niveau de Fermi, ce qui contribue à l'augmentation de la conductance, contrairement à ce qui est observé pour les OE[n] standards.

En suivant ce concept d'isolant topologique en 1D, les auteurs ont donc réussi à fabriquer des chaînes moléculaires toujours plus conductrices avec la longueur, jusqu'à au moins 7 unités de t-OE[n]. La question qui se pose cependant, indépendamment de l'importance du résultat, est la pertinence du concept d'isolant topologique emprunté à la Physique du Solide. S'agit-il vraiment d'un phénomène topologique, ou les auteurs ont-ils simplement synthétisé des chaînes solitoniques présentant une bonne conductance ? N'ont-ils pas exprimé via d'autres mots que le gap d'une chaîne d'oligo(aniline) partiellement oxydée diminue avec la longueur de la chaîne, résultat qui n'étonnera pas les chercheurs ayant travaillé sur les polymères conducteurs. En d'autres termes, le concept d'isolant topologique n'est-il pas légèrement usurpé dans le cas présent ?

"Topological Radical Pairs Produce Ultrahigh Conductance in Long Molecular Wires" ; L. Li, Sh. Louie, A. M. Evans, E. Meirzadeh, C. Nuckolls, and L. Venkataraman : *J. Am. Chem. Soc.* 145, 2492 (2023). DOI : [10.1021/jacs.2c12059](https://doi.org/10.1021/jacs.2c12059)

Maria Luisa Della Rocca

Le phénomène d'interférence quantique (QI) est l'une des caractéristiques plus générales et connues des systèmes quantiques. La mise en évidence de cet effet dans les systèmes moléculaires représente une opportunité sans précédent pour la conception de nouveaux dispositifs électroniques, tels que des interrupteurs nanométriques avec rapports ON/OFF très élevés et des nano-convertisseurs d'énergie très performants. Déjà observé à l'échelle de la molécule unique, comprendre jusqu'à quel niveau de complexité et longueurs moléculaires l'effet de QI peut être préservé est une étape fondamentale pour la fabrication de dispositifs moléculaires actifs et pour l'ingénierie de molécules multifonctionnelles.

Les auteurs de l'**Université de Xiamen** et de l'**Université de Warwick** ont démontré expérimentalement le transfert de l'effet d'interférence quantique de la molécule unique aux cages moléculaires, jusqu'aux monocouches obtenues avec ces mêmes systèmes. La molécule de dipyridylbenzène (DPB) est utilisée comme prototype de système avec interférence destructive, et comparée au dipyridylfurane (DPF), qui ne présente pas d'interférence. Ces molécules constituent aussi les ligands entre atomes métalliques pour la synthèse des cages moléculaires.

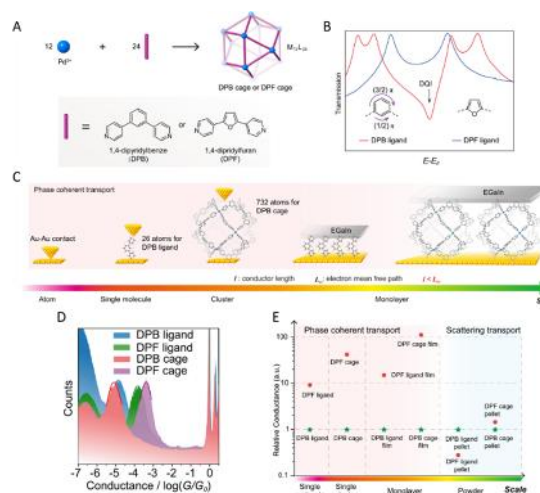


Figure 1 : (A) Molécules présentant (DPB) ou pas (DPF) le phénomène de QI destructive et cages moléculaires $M_{12}L_{24}$ (M, métal; L, ligand) construites à l'aide de ces molécules utilisées comme ligands entre atomes de Pd. (B) Transmission électronique de la molécule de DPB (rouge) et DPF (bleu) en fonction de l'énergie montrant l'effet de QI dans le cas du DPB. (C) Illustration schématique des techniques de mesure de conductance exploitées : jonction à cassure (STM-BJ), pour la mesure du ligand (DPB ou DPF) et des cages moléculaires uniques, jonction avec contact eutectique EGaIn, pour la mesure des monocouches à base de ces mêmes systèmes moléculaires. (D) Histogrammes de conductance mesurés à 0.1V dans les STM-BJ à base du ligand DPB et DPF, et de la cage DPB et DPF. (E) Comparaison entre les conductances relatives des différents systèmes moléculaires à base de DPB et DPF, de la molécule unique aux poudres, en fonction de l'échelle de longueur (les valeurs sont normalisées à celles des jonctions à base de DPB). Extrait de *PNAS* 119, e2211786119 (2022). Copyright 2022, National Academy of Sciences.

Pour les systèmes à molécule unique, la conductance à faible tension est mesurée statistiquement sur un grand nombre (plus de 2000) de jonctions à cassure. Les histogrammes qui en résultent révèlent que dans le cas du ligand DPB et de la cage associée, la valeur de la conductance est plus d'un ordre de grandeur inférieure au cas du ligand et de la cage à base de DPF. La même tendance est confirmée dans les monocouches correspondantes, en mesurant les caractéristiques courant/tension dans des jonctions planaires avec un contact en EGaIn. Les différentes observations expérimentales sont aussi en très bon accord avec les calculs théoriques (tight-binding DFT). Dans les systèmes à molécule et cage unique, les auteurs réalisent aussi des mesures de densité spectrale de puissance de bruit, confirmant la nature cohérente du transport dans le cas du DPB, et des mesures de tension thermoélectrique en accord avec la tendance théorique attendue. Les mesures de conductance sur les poudres révèlent par contre la perte de cohérence et le passage à un régime de transport diffusif.

Ce travail est remarquable, pour la variété d'approches expérimentales utilisées dans l'analyse du phénomène de QI au niveau moléculaire, toujours supportées par le calcul théorique, et particulièrement pour la complexité des systèmes explorés, les cages moléculaires étudiées ici étant les plus larges structures (732 atomes) dans lesquelles l'effet d'interférence a été révélé jusqu'à aujourd'hui. De plus, l'approche suivie allant du ligand à la cage moléculaire, et même plus loin à la couche mince de cages moléculaires, met en évidence que le phénomène d'interférence destructive propre au ligand suit une loi d'échelle sur des distances préservant la cohérence de phase, ce qui est essentiel pour la conception de dispositifs électroniques moléculaires basés sur cet effet.

"Scaling of quantum interference from single molecules to molecular cages and their monolayers"; X. Xu, J. Wang, N. Blankevoort, A. Daaoub, S. Sangtarash, S. Shi, C. Fang, S. Yuan, L. Chen, J. Liu, Y. Yang, H. Sadeghi, W. Hong; *Proceedings of the National Academy of Sciences* 119, e2211786119 (2022). DOI: [10.1073/pnas.2211786119](https://doi.org/10.1073/pnas.2211786119)

Commutateurs moléculaires dynamiques avec conductance différentielle négative hystérétique

Denis Frath

Inspiré par l'efficacité énergétique du cerveau et une demande croissante de miniaturisation, il y a actuellement un intérêt important pour les dispositifs mimant le caractère dynamique des neurones et des synapses. Dans ce contexte de nouveaux commutateurs multifonctionnels sont nécessaires pour créer des réseaux informatiques adaptatifs pouvant être entraînés ou un nouveau hardware pour l'apprentissage profond (*deep learning*) pour diverses applications, qui incluent la reconnaissance de forme, la classification ou pour réaliser un calcul neuromorphique de type non von Neumann.

Les auteurs de ce consortium international coordonné principalement par l'**Université nationale de Singapour et l'Université de Twente** ont développé un switch moléculaire dynamiquement dans une jonction tunnel qui mémorise son « histoire », entraînant un changement continu de la probabilité de switch et des valeurs de états on-off. Ce commutateur dynamique présente une résistance différentielle négative (NDR) hystérétique et émule le comportement synaptique, l'apprentissage Pavlovien, et les portes logiques nécessaires pour le *deep learning*.

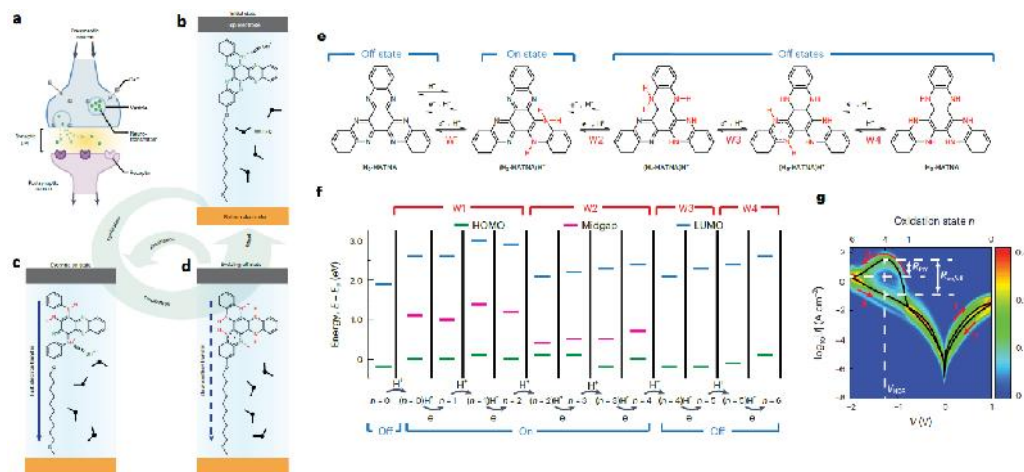


Figure : (a) Schéma d'une synapse et (b-d) des jonctions : jonctions constituées d'une électrode inférieure en Au et d'une électrode supérieure en EGaIn ; les flèches bleues pleines et en pointillés indiquent le transfert d'électrons (ET) via un effet tunnel cohérent à travers les canaux rapides (c) et lents (d). Les deux canaux ET sont liés par un PCET lent dans lequel les protons sont fournis par des molécules d'eau dans l'air. (e) Mécanisme PCET proposé. (f) HOMO, LUMO et niveaux d'énergie intermédiaires pour tous les états, l'état d'oxydation est indiqué par n et les états de protonation sont indiqués par H⁺. (g) Caractéristiques électriques des jonctions Au-S-C10-HATNA//Ga2O3/EGaIn, heatmap de log₁₀|J| versus V (24 °C, humidité relative = 60% en conditions ambiantes). Extrait de *Nature Materials* 21, 1403 (2022). Copyright 2022 Springer Nature.

Le point saillant de ce travail réside dans l'obtention d'un comportement memristif négatif massif dans des jonctions moléculaires de monocouches auto-assemblées de dérivés hexaazatrinaphthylène entre deux électrodes Au/EGaIn (alliage eutectique de gallium et d'indium) qui présentent six transferts successifs d'électron couplé proton (PCET) pour la formation dynamique de liaison covalente N-H. La valeur de R_{pev} (rapport de courant entre le pic et la vallée pour l'effet NDR) est de $13,7 \pm 3,5$ (à 10 mV.s^{-1}) et la valeur de $R_{on/off}$ (rapport de courant entre le courant de crête direct et le courant inverse à la même tension) est de $2,64 \pm 1,41 \times 10^2$. Ces valeurs sont parmi les plus élevées enregistrées dans des jonctions moléculaires. Bien que rigoureusement caractérisés, le comportement synaptique, l'apprentissage Pavlovien, et les portes logiques obtenus à partir de ces jonctions apparaissent plus anecdotiques, car les performances ne sont pas intrinsèquement exceptionnelles ni applicables en l'état.

"Dynamic molecular switches with hysteretic negative differential conductance emulating synaptic behaviour"; Y. Wang, Q. Zhang, H. P. A. G. Astier, C. Nickle, S. Soni, F. A. Alami, A. Borriani, Z. Zhang, C. Honnigfort, B. Braunschweig, A. Leoncini, D.-C. Qj, Y. Han, E. del Barco, D. Thompson. C. A. Nijhuis : *Nature Materials* 21, 1403 (2022). DOI : [10.1038/s41563-022-01402-2](https://doi.org/10.1038/s41563-022-01402-2)

Denis Frath

Le transport de charge intermoléculaire est un phénomène central en électronique organique et dans les processus biologiques. En électronique, le transport interchaîne entre molécules π -conjuguées est très souvent considéré comme crucial pour l'efficacité d'un dispositif. En biologie, le transport dans les empilements de paires de base d'ADN et entre acides aminés portant des groupements aromatiques joue un rôle clé dans le métabolisme, la photosynthèse et le dommage/réparation oxydatif de l'ADN. L'étude du transport de charge intermoléculaire n'est cependant pas triviale d'un point de vue expérimental. En effet les défis résident dans la construction de géométries moléculaires adaptées et dans le contrôle dans l'espace des arrangements et des orientations des cycles aromatiques pour permettre un couplage orbital fort entre molécules adjacentes.

Afin d'étudier le transport de charge intermoléculaire dans des systèmes à la géométrie bien contrôlée, les auteurs de l'**Université de l'Illinois à Urbana-Champaign** utilisent une approche originale basé sur la formation de jonctions moléculaires à partir d'un assemblage hôte-invité de dimères de pyridinium dans un macrocycle de type cucurbituril. L'étude du transport dans ces systèmes supramoléculaires est menée par la technique des jonctions à cassure par microscope à effet tunnel (STM-BJ) appuyé par des calculs de modélisation moléculaire.

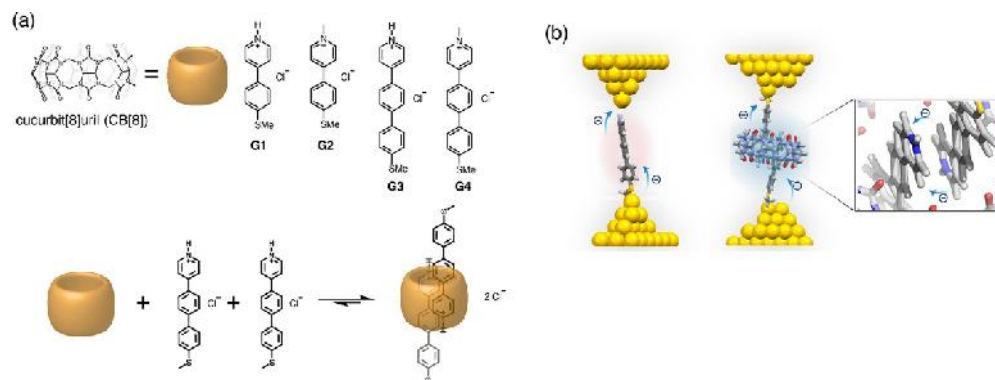


Figure : (a) Représentation schématique des structures moléculaires utilisées pour étudier le transport de charge intermoléculaire faisant intervenir la dimérisation dans des macrocycles cucurbiturils ; (b) Représentation schématique des jonctions moléculaires formées par une molécule unique de pyridinium et un complexe hôte-invité d'un dimère. Extrait du *Journal of the American Chemical Society* 154, 6132 (2022). Copyright 2022 American Chemical Society.

Les auteurs démontrent notamment que dans ces systèmes supramoléculaires le transport de charge intermoléculaire est aussi efficace que le transport intramoléculaire dans des jonctions à molécule unique. Cela s'explique notamment par le fait que les molécules sont planarisées lors de la dimérisation à l'intérieur de la cavité hôte, ce qui facilite le transport de charge intramoléculaire dans chacune des unités pyridinium. De plus, les dimères de pyridinium présentent de grands couplages LUMO-LUMO intermoléculaires, favorisant le saut d'électron d'une molécule à l'autre (*hopping*) et conduisant à un transport de charge amélioré. Ces résultats sont d'autant plus remarquables que la plupart des systèmes décrits dans la littérature présentent généralement une chute de conductance d'un facteur dix pour le transport intermoléculaire par rapport au transport intramoléculaire.

L'intérêt de cette approche est qu'elle ouvre la voie à l'étude du transport intermoléculaire pour une grande variété de systèmes π -conjugués en permettant un contrôle fin du positionnement relatif des cycles aromatiques entre des unités de bases relativement simples. De ce fait, ces études ne nécessiteraient pas les multiples étapes de synthèse généralement associées à la préparation de molécules à géométrie complexe. Une autre perspective intéressante pourrait résider dans le développement de jonctions p-n organiques de plus grande échelle dont les propriétés seraient optimisées par l'ajout d'un hôte macrocyclique permettant de contrôler l'organisation et la position respective des donneurs et des accepteurs d'électrons.

"Efficient Intermolecular Charge Transport in π -Stacked Pyridinium Dimers Using Cucurbit[8]uril Supramolecular Complexes"; H. Yu, J. Li, S. Li, Y. Liu, N. E. Jackson, J. S. Moore, C. M. Schroeder : *Journal of the American Chemical Society* 154, 6132 (2022). DOI: [10.1021/jacs.1c12741](https://doi.org/10.1021/jacs.1c12741)

Université de Northwestern, Evanston, USA :

Un nouveau moteur moléculaire électrique

Bruno Fabre

Le développement de machines moléculaires artificielles suscite depuis plus de 40 ans un fort engouement de la communauté internationale. Ce domaine de recherche a d'ailleurs valu à ses pionniers (J.P. Sauvage, J. Fraser-Stoddart et B. L. Feringa) le prix Nobel de Chimie en 2016. Ces machines sophistiquées issues de la combinaison réfléchie d'architectures moléculaires (type caténane ou rotaxane) à des unités redox ou optiques sont capables de convertir l'énergie provenant d'une source externe en un mouvement unidirectionnel à l'échelle moléculaire.

Dans un récent article paru dans Nature, il a été démontré pour la première fois un moteur moléculaire capable de mouvements rotatoires unidirectionnels en solution sous l'effet d'un potentiel électrique. Le fonctionnement d'une telle machine est possible grâce à l'association judicieuse de 2 anneaux cyclobis(paraquat-p-phenylene) et de 2 unités électroactives viologène formant un [3]-caténane (Figure). Ce travail fruit d'une collaboration entre une dizaine de groupes de recherche représente une avancée dans le domaine puisque la synthèse de l'architecture moléculaire est simplifiée et aucune rupture de liaison covalente n'est nécessaire pour permettre la rotation. De plus, ce type de moteur pourrait être facilement transférable sur une surface d'électrode. On peut cependant toujours s'interroger sur la manière dont ce type de mouvements à l'échelle moléculaire peut être transposé à l'échelle macroscopique et sur le temps relativement long de quelques minutes requis pour une rotation complète de 360°.

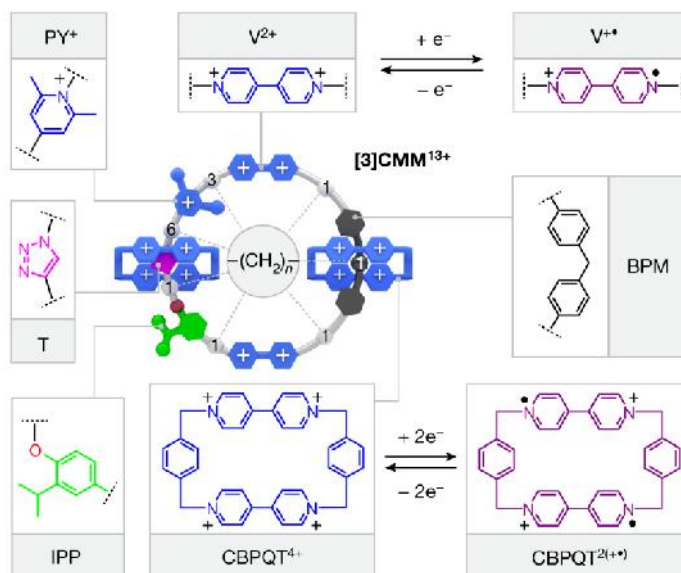


Figure : Moteur moléculaire basé sur un [3]-caténane combinant des anneaux de cyclobis(paraquat-p-phenylene) CBPQT4+, des unités viologène V2+, pyridinium PY+, triazole T, isopropylphénylène IPP et bis(4-méthylène-phényl)méthane BPM. Bleu : état redox oxydé, violet : état réduit. Springer Nature.

"An electric molecular motor" L. Zhang, Y. Qiu, W.-G. Liu, H. Chen, D. Shen, B. Song, K. Cai, H. Wu, Y. Jiao, Y. Feng, J. S. W. Seale, C. Pezzato, J. Tian, Y. Tan, X.-Y. Chen, Q.-H. Guo, C. L. Stern, D. Philp, R. D. Astumian, W. A. Goddard III and J. Fraser Stoddart, Nature 2023, 613, 280-286. DOI: [10.1038/s41586-022-05421-6](https://doi.org/10.1038/s41586-022-05421-6)

Saioa Cobo

La réalisation de composés multi-stables et multi-adressables constitue un formidable défi en science des matériaux. Parmi les composés bistables, ceux magnétiquement actifs possédant une grande hystérésis thermique apparaissent parmi les plus intéressants, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Outre les composés à transition de spin et à transfert de charge métal-métal, les complexes possédant une bistabilité redox, due à la présence de radicaux, sont une alternative prometteuse pour atteindre une bistabilité magnétique avec des boucles d'hystérésis thermique relativement larges ($\Delta T > 100$ K). Dans ce sens les matériaux photochromes possédant un transfert d'électron stables à température ambiante, sous air et à l'état solide, font l'objet d'une attention considérable, du fait de leur possible utilisation en électronique. En effet, lors de l'irradiation de ces matériaux, des radicaux stables sont générés par transfert d'électrons et sont à l'origine des interactions magnétiques avec les centres métalliques paramagnétiques voisins.

Les auteurs ont étudié un complexe de manganèse comportant un ligand photo-actif à base d'anthracène. L'étude des propriétés magnétiques montrent clairement qu'une fois le matériau irradié, un couplage magnétique entre les centres Mn^{2+} paramagnétiques et le ligand radicalaire se produit, donnant lieu à une boucle d'hystérésis de 177 K. A contrario, en l'absence d'irradiation, aucune synergie n'est observée entre les centres métalliques et le ligand.

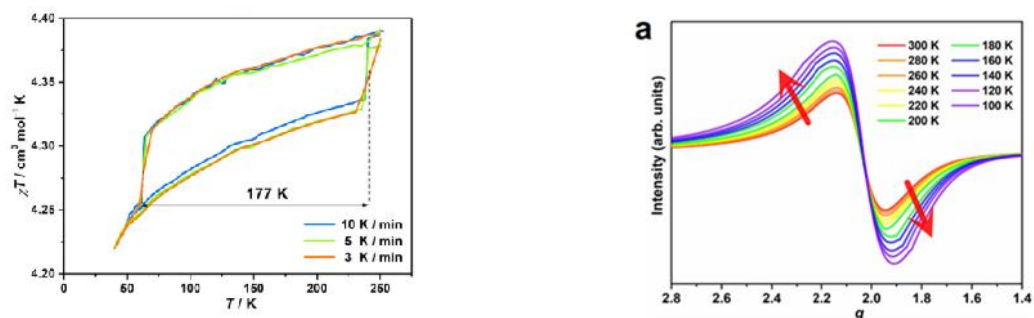


Figure 1 : a) Mesures de susceptibilité magnétique après irradiation lumineuse à différentes vitesses de balayage, b) Spectres EPR à température variable et à l'état solide montrant le couplage Mn^{2+} -radical.

Cette étude comporte deux avancées marquantes : i) la stabilisation à l'air et à température ambiante de radicaux organiques qui ouvre une voie importante pour l'étude en l'électronique moléculaire de ce type des matériaux et ii) la mise en évidence de la synergie entre propriétés magnétiques et électroniques de ce complexe hybride.

"Achieving large thermal hysteresis in an anthracene-based manganese(II) complex via photo-induced electron transfer"; Ji-Xiang Hu, QiLi, Hai-Lang Zhu, Zhen-Ni Gao, Qian Zhang, Tao Liu, Guo-Ming Wang: *Nat. Comm.* **13**, 2646 (2022). DOI : [10.1038/s41467-022-30425-1](https://doi.org/10.1038/s41467-022-30425-1)

Experts et membres du Conseil Scientifique NEMO

Amandine BELLEC

Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) UMR 7162 – Paris

Marie Laure BOQUET

Laboratoire de physique de l'ENS (LPENS) – UMR 8023, Paris

Xavier BOUJU

CEMES – UPR 8011, Toulouse

Stéphane CAMPIDELLI

Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN)

DRF/IRAMIS/NIMBE (UMR 3685) – Saclay

Frédéric CHERIOUX

Institut Franche-Comté électronique mécanique thermique et optique – sciences et technologies (FEMTO-ST) – UMR 6174, Besançon

Saïoa COBO

Département de Chimie Moléculaire (DCM) – UMR 52550, Grenoble

Johann CORAUX

Institut Néel – UPR 2940, Grenoble

Jean-François DAYEN

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) – UMR 7504, Strasbourg

Bruno FABRE

Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR 6226, Rennes

Benoit HACKENS

Université Catholique de Louvain, Louvain (Belgique)

Jean Christophe LACROIX

Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS) – UMR 7086, Paris

Philippe LECLERE

Laboratory for Chemistry of Novel Materials, Mons (Belgique)

Richard MATTANA

Unité Mixte de Physique CNRS/Thales (UMPhy) – UMR137, Saclay

Anna PROUST

Institut Parisien de Chimie Moléculaire UMR 8232 – Sorbonne Université – Paris

Patrice RANNOU

Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) – UMR 5279, Grenoble

Paolo SAMORI

Institut de science et d'ingénierie supramoléculaires (ISIS) – UMR 7006, Strasbourg

Pierre SENEOR

Unité Mixte de Physique CNRS/Thales (UMPhy) – UMR137, Saclay

Olivier SIRI

Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) – UMR7325, Marseille

Dominique VUILLAUME

Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN) – UMR 8520, Lille

Jean WEISS

Institut de Chimie de Strasbourg – UMR 7177, Strasbourg

Membres du bureau NEMO

Pascal Martin, Directeur du GDR

Laboratoire ITODYS, UMR 7086, Université de Paris Cité

Yannick Dappe, Directeur adjoint du GDR

Laboratoire SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay

Stéphane Lenfant, Directeur adjoint du GDR

Laboratoire IEMN, UMR 8520, Université de Lille

Maria Luisa Della Rocca

Laboratoire MPQU, MR 7162, Université de Paris Cité

Laurent Limot

Laboratoire IPCMS, UMR 7504, Université de Strasbourg

Denis Frath

Laboratoire LCH, UMR 5182, ENS de Lyon

Neus Vila

Laboratoire LCPME, UMR 7564, Université de Lorraine

Vincent Huc

Laboratoire ICMMO, UMR 8182, Université Paris Saclay