


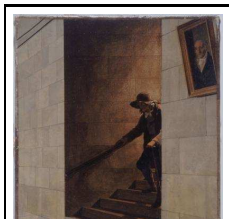
Modélisation théorique d'interrupteurs moléculaires

“So many switches and, “

Christophe Krzeminski

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

Présenté, au bâtiment IMTD, Institut des Mobilités et des Transports Durables,
Avenue Loubat, 59300 Famars, le 27 Juin 2023 à 18h10-18h30.



Lignes directrices de l'exposé :

① Sommaire

De la notion d'interrupteur

Proposition de différents composés moléculaires

② Résultats de modélisation :

Dérivés photochrome Diazobenzène

Caractérisation de dérivés 9,10-bisarylethynedihydroanthracène

Dérivés Indolino-oxazolidine

③ Résumé

La notion d'interrupteur ?

Composant technologique (mécanique), à deux états distincts (ouvert ou fermé), qui permet d'interrompre ou d'établir un courant électrique. Son invention date de 1864 par John Henry Holmes.

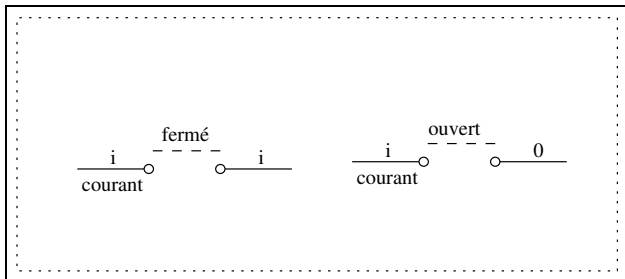


FIGURE – Représentation symbolique de la fonction d'interrupteur.

En sciences :

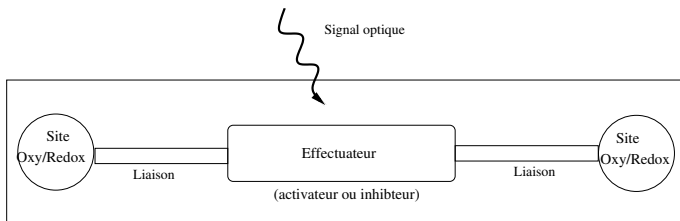
Notion évolutive, pluridisciplinaire et intimement liée à la vision du “courant” de chacune des disciplines scientifiques :

- **Nanotechnologie** :
 - Interrupteur atomique (“Eigler switch”)
D. M Eigler et al., Nature, Vol. 352, (1991).
 - Interrupteur à transition de spin (“spin switch”) (LS \leftrightarrow HS)
(P. Gütlich et al., Beilstein J. Org. Chem., Vol. 9, p. 342, (2013)).
- **Microélectronique** : un transistor \sim interrupteur mais commandé linéairement via une tension ($V > V_{seuil}$).
- **Programmation (resp. réseau)** : élément logique binaire (0/1) qui va permettre la réalisation (resp. diffusion) d'un ensemble spécifique d'instructions (paquets).
- **neurosciences** : interrupteur psy
- **Chimie** : des interrupteurs moléculaires ?

Spécificité de l'interrupteur moléculaire

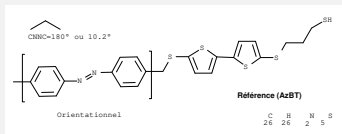
Notion d'interrupteur moléculaire :

La définition de l'interrupteur moléculaire en chimie est plus fine et complexe et remonte aux travaux de LAUNAY et COUDRET. Il s'agit d'un composé moléculaire *bistable* caractérisé par deux états distincts ici (facilitateur) ou (inhibiteur) permettant d'espérer une *modulation* du transfert d'électrons entre deux sites via un stimuli physique externe.

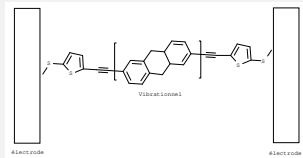


Différents dérivés moléculaires (ou jonction) multi-états

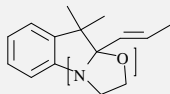
Dérivées diazobenzene



910bisDihydroanthracene



Dérivés Indolino-oxazolidine



C₁₅H₁₉NO (fermee)

Distance

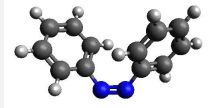
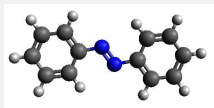
Spécificités moléculaires :

- *Diazobenzene (AZB)* : molécules spécifiques en chimie, caractérisés par une transition opto-mécanique et des applications en photochromisme et caractérisation.
- *Bisarylethyne9,10dihydroanthracène (DHA)* : molécules simples présentant des effets physiques non-linéaires liés aux propriétés vibrationnelles de jonctions moléculaires en microscopie terahertz.
- *Indolinoxazolidine (BOx)* : hétérocycle (chaînon à 5 atomes N et O) où des effets complexes entre l'état de charge, le PH (acidochrome), et les propriétés optiques et électrochromes sont observées.

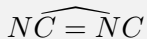
Les simulations sont réalisées dans un formalisme de la fonctionnelle de densité (DFT) et les implémentations e logicielles Gaussian03(iemn), Gaussian16 (Idris), Molpro (Idris).

Dérivés Diazobenzene (AZB)

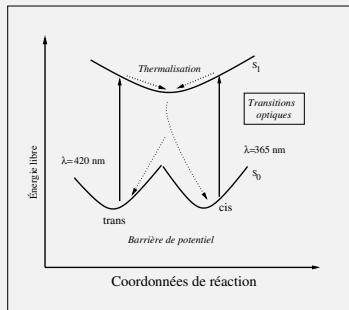
Interrupteur moléculaire opto-mécanique



Forme *cis*

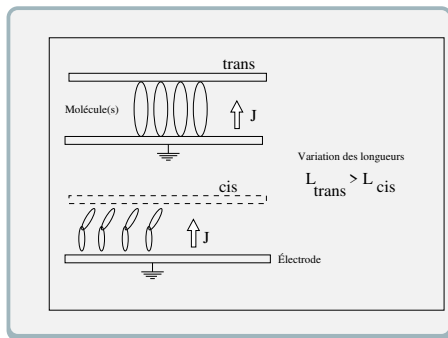
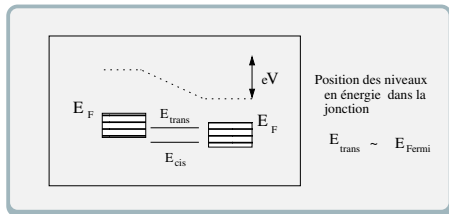


Réaction d'isomérisation E/Z



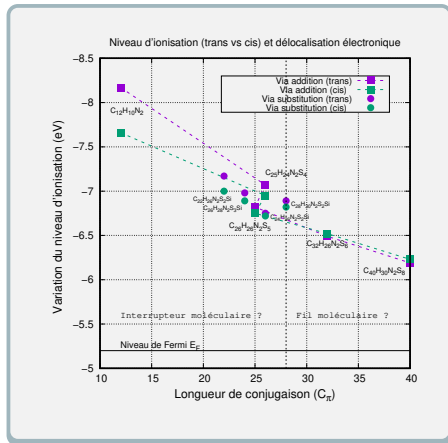
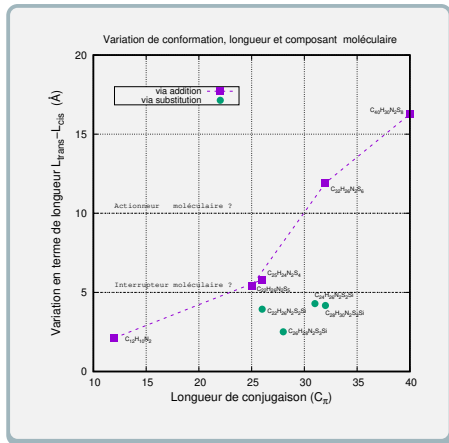
Mécanisme réactionnel décrit principalement par deux surfaces en énergie potentielle S_0 et S_1 .

Propriétés électroniques de composés diazobenzène :

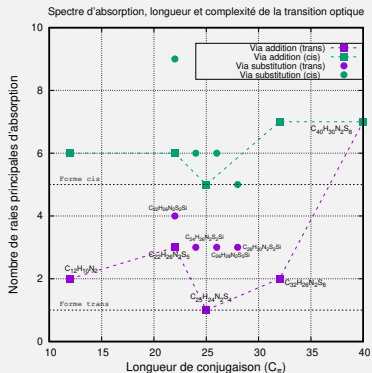
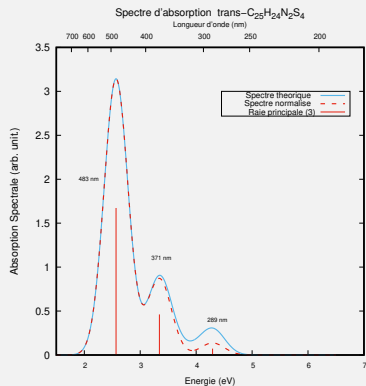


- Expérimentalement la conductivité en jonction $G_{trans} \geq G_{cis}$
- Variation des positions des niveaux d'énergie $E_{trans} \sim E_{Fermi}$
- Variation des longueurs moléculaires $L_{trans} \geq L_{cis}$

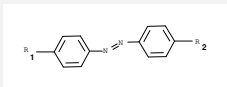
Evolution des structures et des propriétés des dérivés photochrome :



Photochromisme et complexification des propriétés d'absorption optique



Quelques conjectures sur les dérivés photochrome :

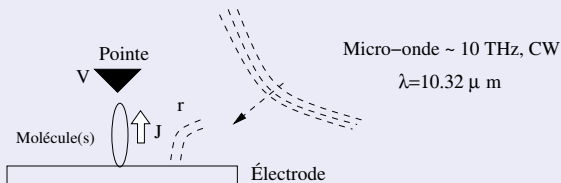
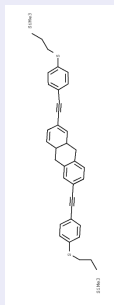


- La réduction du pont entre les cycles diazobenzène et le cycle bithiophène n'est pas forcément favorable au niveau des propriétés d'absorption.
- Une amélioration de l'ionisation via la longueur de conjugaison permet d'espérer un transport électronique mais au détriment des variations des propriétés *trans* et *cis*.
- Une augmentation du nombre de raies d'absorption (composés photochromes) ne semble pas favorable à-priori pour un adressage optique simple de la transition.
- La longueur de conjugaison C_{π} : interrupteur moléculaire (courant tunnel) ou un actionneur moléculaire ?

Dérivés 9,10 bisarylethynedihydroanthracene (DHA)

Caractérisation de jonctions moléculaires par snom

Caractérisation microscopie sonde locale et hyperfréquence :

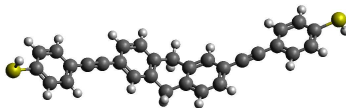
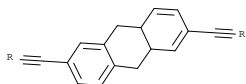


$$\vec{\mathcal{E}}_{jonction}(x, y, z) = \vec{\mathcal{E}}_{statique} + \vec{\mathcal{E}}_{hyperfréquence} e^{i\omega_{THz}t}$$

Large diversité d'interprétation expérimentale :

- Hypothèse électrostatique de la barrière tunnel via la “localisation” des états moléculaires. *M. L. Perrin, Nature Nanotechnology, Vol. 9, p. 830-834, (2014).*
- Hypothèse des modes Raman (de faible fréquence) proposée pour expliquer la variabilité du courant de jonction *Hai Bi et al., JASC, Vol. 142, p. 3384-3391, (2020).*
- Phénomène thermique ou couplage vibrationnel ? *M. Royo et al., JCPC, Vol. 121, p. 10571-10576, (2017).*
- $e^- (t^+)$, cep (couplage électron-phonon), phonon ce n'est pas le même phénomène physique.
- -), dans le domaine spécifique des micro-ondes, le concept d'onde de densité de charges (CDW), transition de Peierl est souvent proposé pour interpréter ces phénomènes de transport non-linéaire (*G. Grüner, Review of Modern Physics, Vol. 60, n° 4, 1988 et P. Monceau 1976).*

Propriétés géométriques des composés moléculaires :

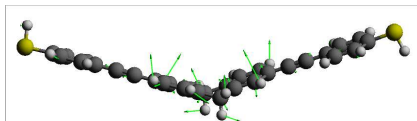
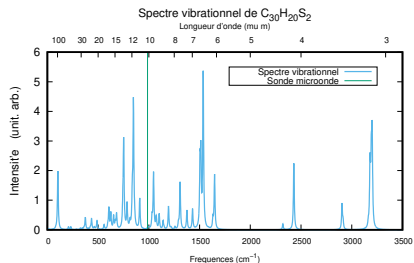


Influence de l'hydrogénation :

- Latéral : transition conformation planaire en forme V (boat in english ?)
- Longitudinal : léger rayon de courbure
- Variation angulaire diédrale importante des substituants.

	Formule	Groupe	Forme (latérale)	Longueur	Largeur (cycle central)	Angl
Phenyl	C ₃₀ H ₂₀ S ₂	C ₁	V	20.24	8.68	109.2

Propriétés vibrationnelles moléculaires :



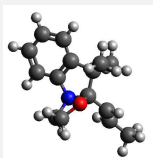
Une résonance fréquentielle ne serait pas forcément évidente mais le mode principal $\lambda_{72}/(150)$ le plus proche correspond à un mode de vibration localisé au centre de la molécule toutefois hors du plan principal.

Quelques réflexions :

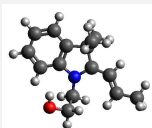
- Ingénierie et créativité moléculaire : les variations de niveaux électroniques est finalement simple par rapport au vibrationnel moléculaire et le transport élastique et inélastique dans des jonctions.
- Les simulations sont réalisées en considérant la molécule unique isolée dans le vide. La molécule n'est pas couplée aux électrodes...
- Il manque probablement une modélisation des composantes du champs hyperfréquence réfléchi, transmis par l'électrode et vue par la molécule et la pointe.

Dérivés Indolinoxazolidine (BOx)

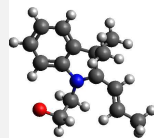
Conformations indolinoxazolidine, distances et propriétés



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



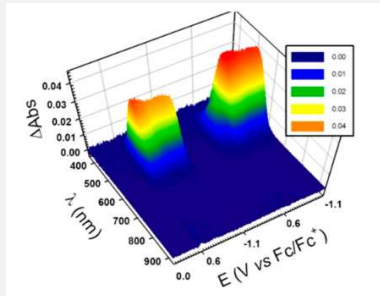
$$d(\text{N-H})=3.88 \text{ \AA}$$



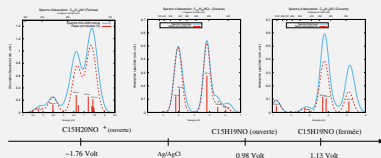
$$d(\text{N-O})=3 \text{ \AA}$$

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

Spectroélectrochimie et propriétés électroniques :



Spectroélectrochimie du composé (Bt)Box



Influence des états de charges (+1,0,-1), caractère multi-états et l'influence sur les propriétés optiques ($\lambda \geq 800$ nm).

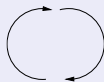
Au niveau théorique, un large spectre de domaines de la physique parcouru :

	Propriétés électroniques	Transition	Transport
AZB	Délocalisation états π	Optique	<i>Effet tunnel</i>
DHA	Localisation mode vib.	Micro-ondes	Cep
BOx	Via l'affinité (AE)	Multi-états de charge	Marcus-Hush ?

Effectivement, pour nous des formes d'interrupteurs au niveau moléculaire :

- Via le caractère orientationnel (AZB) en jonction.
- Via les modes de vibration et le couplage (leur nature ou leur localisation) (DHA).
- Via *la distance* et l'influence de la charge moléculaire (BOx).

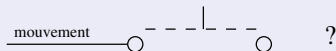
Si l'on fait référence à Henri Poincaré 1902, (de Newton à Maxwell),
 “ce quelque chose, que l'on appelait” mouvement”, nous l'appellons
 “courant électrique.”



Transport (2023)



Procédé chimique comme interrupteur ?



"Chambre à air, elastomère et résistance au roulement "

Document de communication scientifique, en langue française, composé de quarante cinq trames et vingt-sept pages finalisé le quatorze juin deux mille vingt trois à Villeneuve d'Ascq (59652) en France.

Bibliographie :

- [1] D. M Eigler C. Lutz et W. Rudge, "*An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope*", **Nature**, Vol. 352, (1991).
- [2] P. Gütlich, Ana B. Gaspar et Yann Garcia, "*Spin State switching in iron coordination compounds*", **Beilstein J. Org. Chem.**, Vol. 9, p. 342, (2013).
- [3] Francisco M. Raymo et Silvia Giordano, "*All-optical processing with molecular switches*", **Proceedings of The National Science Academy**, Vol. 99, n°8, p. 4941-4944, (2002).
- [4] Jean-Pierre Launay et Christophe Coudret, "*Chemical Approaches of Molecular Switches*", Vol. 852, n°1, p. 116-132, (1998).
- [5] Jared D. Harris, Mark J. Moran et Ivan Aprahmian, "*New Molecular switch architectures*", **Proceeding of the National Science**, Vol. 115, p. 9414-9422, (2018).

Bibliographie :

- 1] M. L. Perrin, "*Large negative differential conductance in single-molecule break junctions*", **Nature Nanotechnology**, Vol. 9, p. 830-834, (2014).
- 2] P. Orenellana et F. Claro, "*A Terahertz Molecular Switch*", **Physical Review Letters**, Vol. 90, n°17, (2003).
- 3] Hai Bi, Carlos-Andres Palma, Yuxiang Gong, Klara Stallhofer, Matthias Nuber, Chao Jing, Felix Meggendorfer, Shitzheng Wen, ChiYung Yam, Reinhard Kienberger, Mark Elbing, Marcel Mayor, Hristo Iglev, Johannes V. Barth and Joachim Reichert, "*Electron-Coupling in Current-Driven Single-Molecule Junctions*", **Journal of American Chemical Society**, Vol. 142, p. 3384-3391, (2020).
- 4] M. Royo et al., "*A Thermal Switch for Coherent Phonons Based on a Molecular Junction*", **Journal of Chemical Physical Chemistry C**, Vol. 121, p. 10571-10576, (2017).
- 5] G. Grüner, **Review of Modern Physics**, Vol. 60, n°4, 1988.
- 6] Gyorgy Szaloki, Olivier Alévêque, Jean-Luc Pozzo, Rachid Hadji, Eric Levillain et Lionel Sanguinet. **The journal of physical Chemistry B**.