



**HAL**  
open science

# Modélisation Ab-initio de divers composés vibrationnels en Jonction Moléculaire sous Champs électrostatique et Impulsion Terahertz

Christophe Krzeminski

► **To cite this version:**

Christophe Krzeminski. Modélisation Ab-initio de divers composés vibrationnels en Jonction Moléculaire sous Champs électrostatique et Impulsion Terahertz. Forum Sondes Locales 2024, Apr 2024, Ecully (Lyon), France. hal-04562664

**HAL Id: hal-04562664**

**<https://hal.science/hal-04562664v1>**

Submitted on 29 Apr 2024

**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.

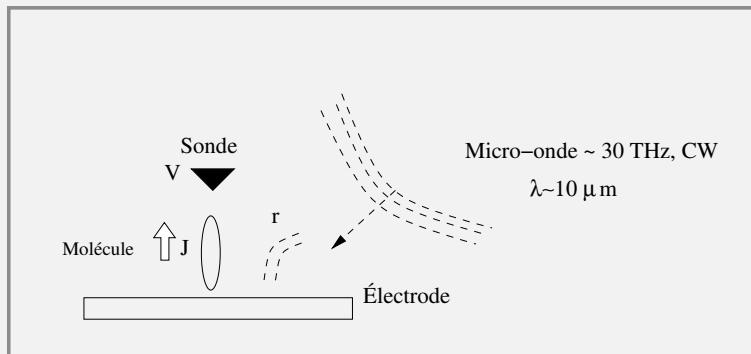
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright

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.

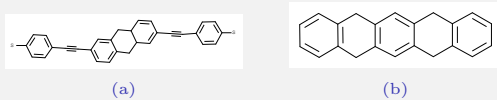
## Spectroscopie Moléculaire à effet Tunnel



- Spectroscopie en transmission à l'échelle de la molécule unique [1] [2].
- Transport élastique à effet tunnel classique dans la jonction (champs électrostatique).
- Composante courant tunnel inélastique complexe (surface, molécule) au niveau spectroscopie [3].

## Hydrogénation atomique et propriétés vibrationnelles de composés modèles

L'hydrogénation, par voie chimique de différents composés moléculaires modèles génère des conformations non-planaires, complexes au niveau des variations de propriétés vibrationnelles moléculaires et susceptible d'interagir avec les impulsions Terahertz:



Composé hydrogéné vibrationnel étudié basé sur un cœur aromatique 9,10dihydroanthracene ou pentacene

- L'hydrogénation entraîne une non-planarité des composés moléculaires.
- Augmentation importante de la largeur de la bande interdite électronique [4].
- Variation des propriétés électroniques théoriques sous champs électrostatique significatif.
- Localisation en fréquence  $\text{cm}^{-1}$  et variation d'activité des modes de vibration.
- Seul quelque mode vibrationnel moléculaire spécifique serait susceptible d'être en résonance avec celle de l'onde dans la gamme terahertz?

## Modélisation Ab-Initio des composés moléculaires

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

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

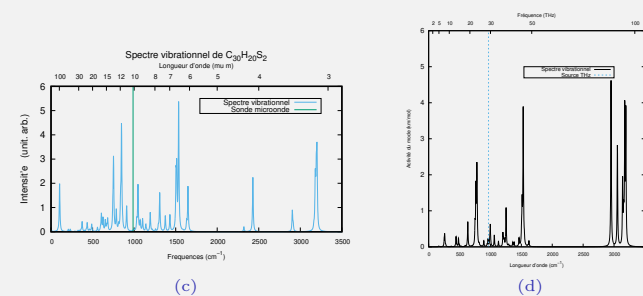
qui considère un système de particules de densité électronique  $\rho$  et d'énergie équivalente  $E$  :

$$E[\rho] = E_0[\rho] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

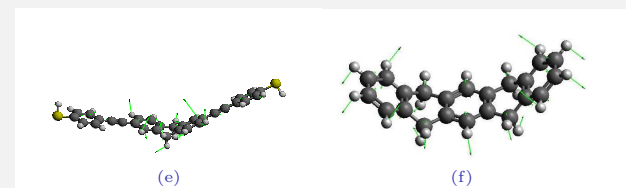
qui s'exprime sous la forme d'un terme d'énergie cinétique  $E_0$ , d'un potentiel électrostatique  $V_{ext}$  ainsi que d'un terme d'échange et corrélation  $E_{xc}$ .

- L'implémentation logicielle est Gaussian03.
- 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.

## Propriétés vibrationnelles des composés moléculaires

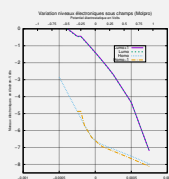


Spectres de vibration moléculaire respectif en infra-rouge et modes de vibration associés.



Les modes de vibration moléculaire diffèrent selon la molécule est localisés et transverse au plan moléculaire. L'autre mode de la molécule de pentacène hydrogénée est un mode de pliage é transverse mais délocalisé. Ces modes sont susceptibles d'avoir une influence au niveau du transport inélastique en jonction moléculaire tunnel [5].

## Variation des propriétés électroniques sous champs (1)



## Variation des propriétés électroniques sous champs (2)

- Diversité surprenante des résultats de simulation Ab-Initio sous champs.
- Linéarité des propriétés principales moléculaires 0.5 eV.
- Asymétrie et des variations importantes prédites par Molpro.
- Tenseur de polarisabilité linéaire fortement anisotrope, composante le long de la molécule importante (Orca).

## Quelques conjectures :

- Spectroscopie à champs électrostatique élevé pour des matériaux moléculaires
- Jonction, effet de polarisation et de localisation des modes vibrationnels en jonction moléculaire
- Des effets de mobilité différentielle loin d'être évident

## Références:

- [1] D. W. Pohl, U. CH. Fischer, and U. T. Durig. "scanning near-field optical microscopy (s-nom)". *Journal of Microscopy*, 152(13):853–861, 1998.
- [2] Iris Niehues, Lars Mester, Edoardo Vicentini, Daniel Wigger, Martin Schnell, and Rainer Hillebran. "identification of weak molecular absorption in single-wavelength s-nom images". *Optics Express*, 31(4), 2023.
- [3] Dominik Peller, Lukas Z. Kastner, Thomas Buchner, Carmen Roelcke, Florian Albrecht, Nikolaj Moll, Rupert Huber, and Jascha Repp. "sub-cycle atomic-scale forces coherently control a single-molecule switch". *Nature*, 585(4):58–63, 2020.
- [4] Mickael L. Perrin, Elena Galan, Rienk Eelkema, Ferdinand Grozeman, Joseph M. Thijssen, and Herre S. J. Van der Zant. "single-molecule resonant tunneling diode". *The Journal of Chemistry C*, 31(4):5697–5702, 2015.
- [5] Hai Bi and Carlos-Andres Palma and Yuxiang Gong and Klara Stallhofer and Matthias Nuber and Chao Jing and Felix Meggendorfer and Shizheng Wen and ChiYung Yam and Reinhard Kienberger and Mark Elbing and Marcel Mayor and Hristo Iglev and Johannes V. Barth and Joachim Reichert. "electron-phonon coupling in current-drive single-molecule junctions". *Journal of American Chemical Society*, 142:3384–3391, 2020.

## Références:

Etude réalisée dans le cadre du contrat ANR EVOLMONET (Projet-ANR-20-CE30-0002)