

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-04562664

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. en Jonction Moléculaire sous Champs électrostatique et Impulsion Terahertz



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 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].

Hydogrénation atomique et propriétés vibrationnelles de composés modèles

L'hydrogénation, par voie chimique de différents composés moléculaires modèles génère dess 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 9,10
dihydroanthracene ou pentacene

- L'hydrogénatation entraîne une non-planaréité des composés moléculaires.
- Augmentation importante de la largeur de la bande interdite électronique [4].
- Variation des propriétés électroniques théoriques sous champs électostatique significatif.
- Localisation en fréquence 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?

Variation des propriétés électroniques sous champs (1)



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 :

$$H\Psi = E\Psi \tag{1}$$

qui considère un système de particules de densité électronique ρ et d'énergie équivalente E :

$$E[\rho] = E_0[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{r - r'} + E_{xc}[\rho]$$
(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 corélation E_{xc}[ρ].
Une base d'orbitales 6-311g permettant de décrire les fonctions d'ondes du système moléculaire.



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



Les modes de wibration moléculaire différent selon la molécule est sont 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 (2)

- Diversité surprenante des résultats de simulation Ab-Initio sous champs.
- Linéarité des propriétés principales moléculaires 0.5 mua.
- 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 (snom)". 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-snom 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 Eelkeman, 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)