

Maricarmen GRISOLÍA, Mohamed HLIWA et Christian JOACHIM

GNS-CEMES, CNRS, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse Cedex, France

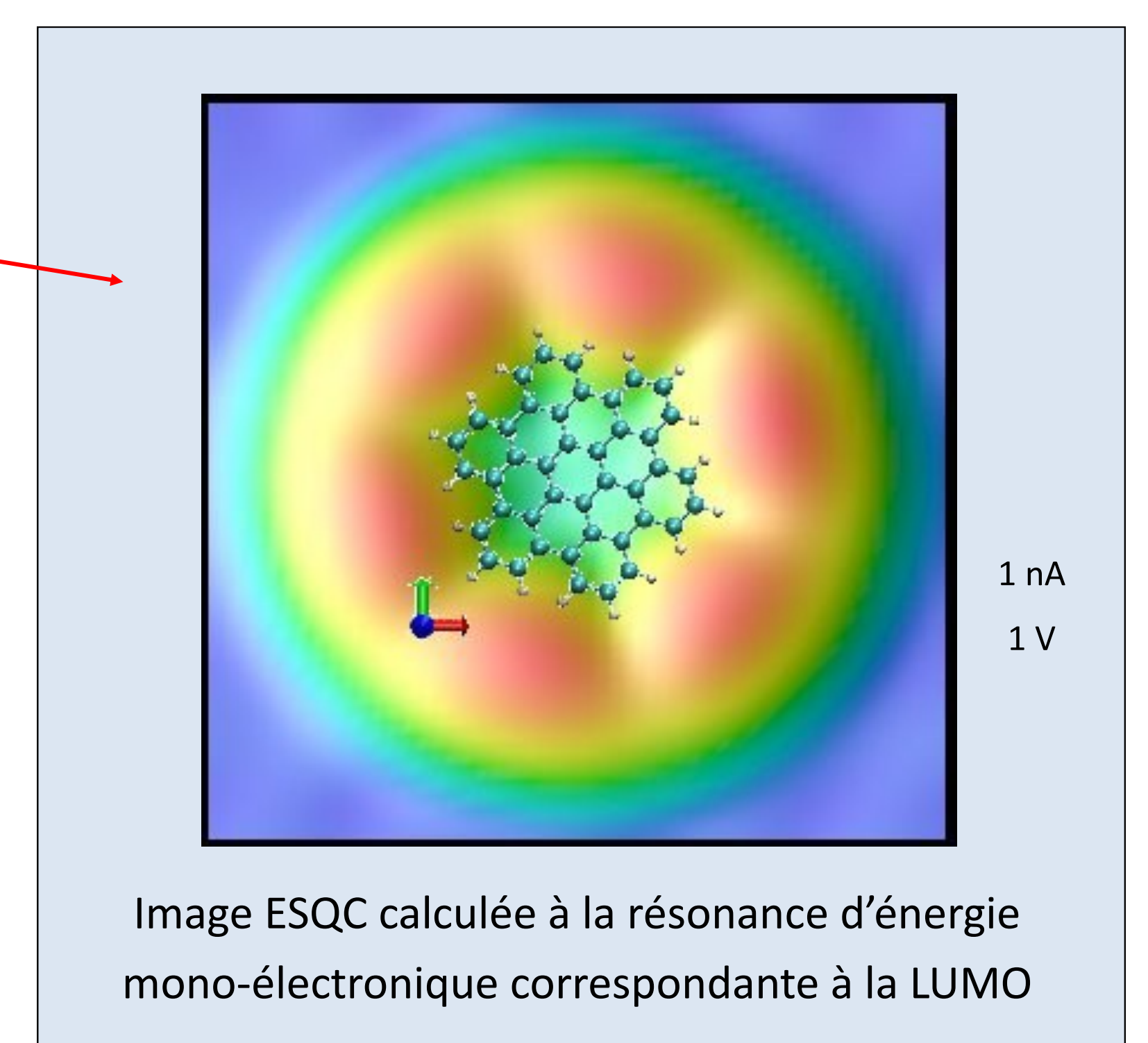
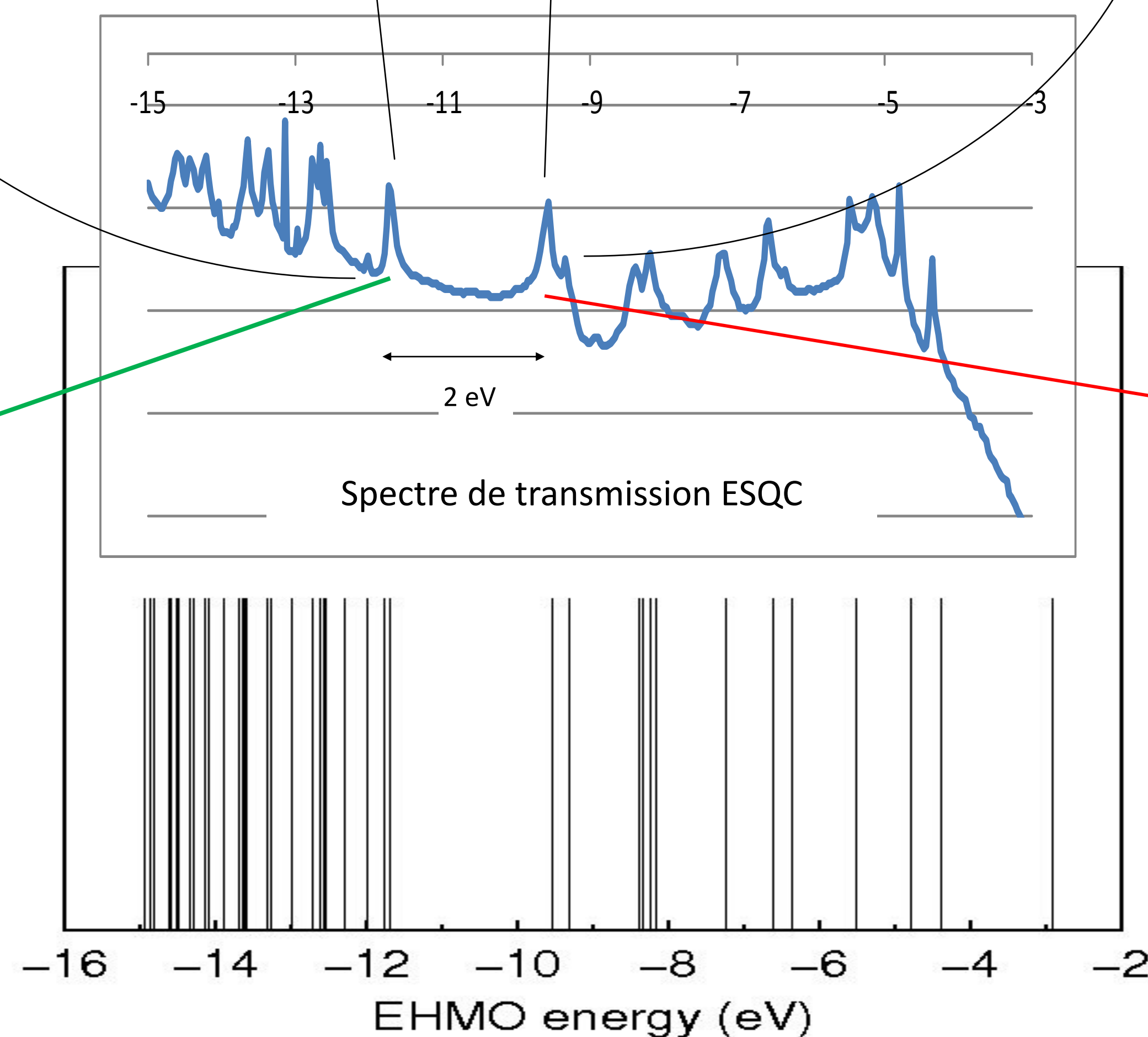
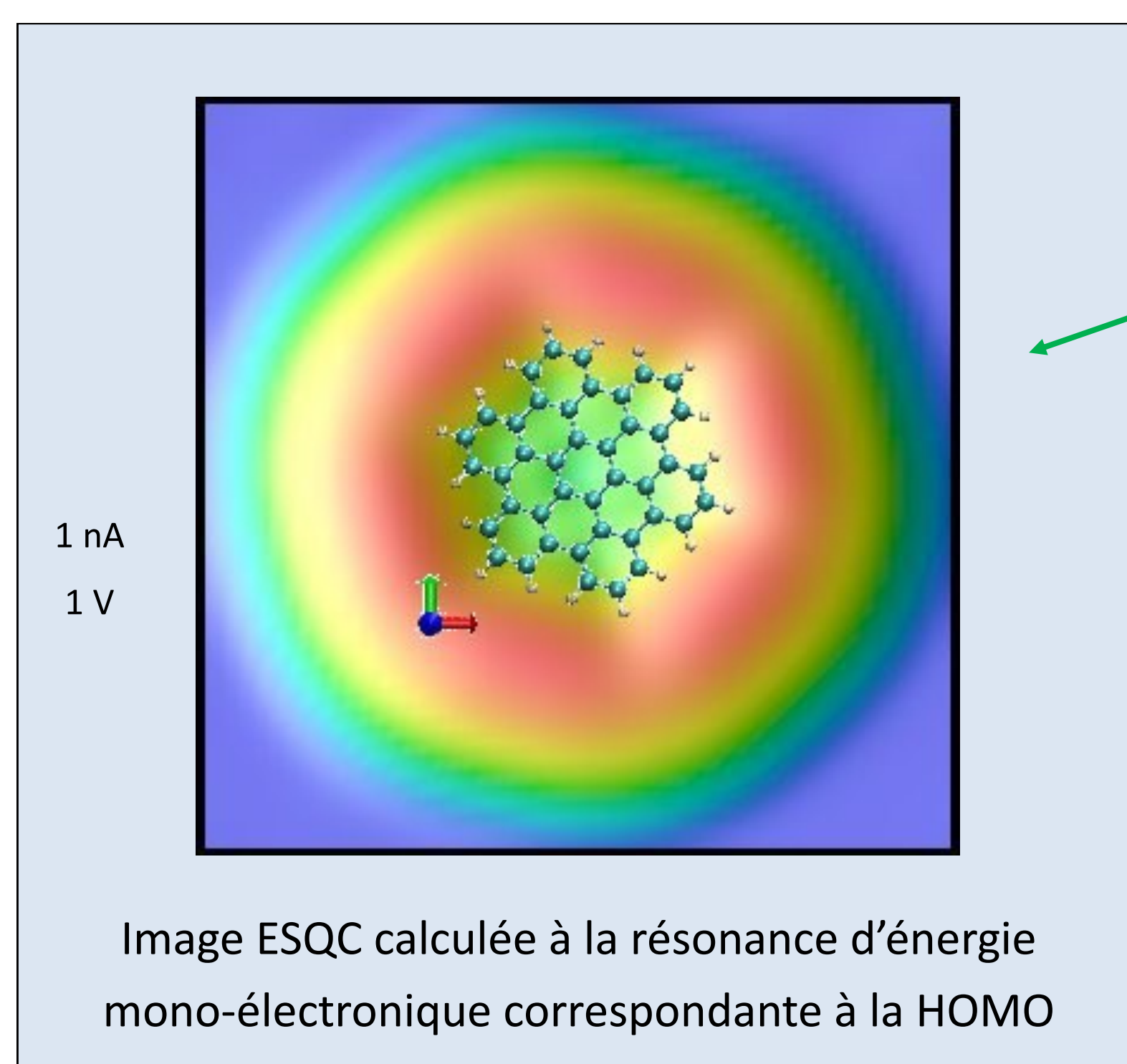
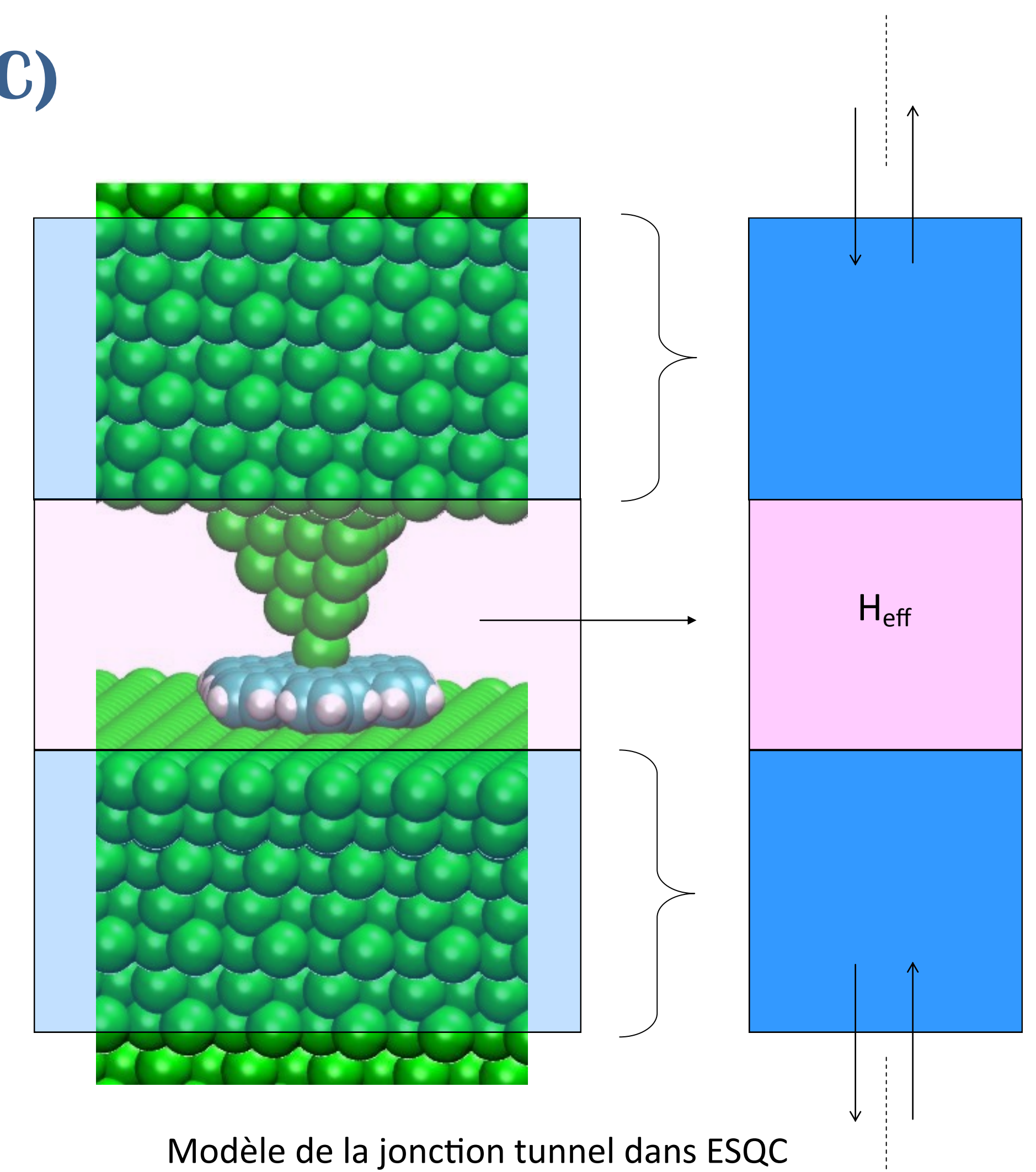
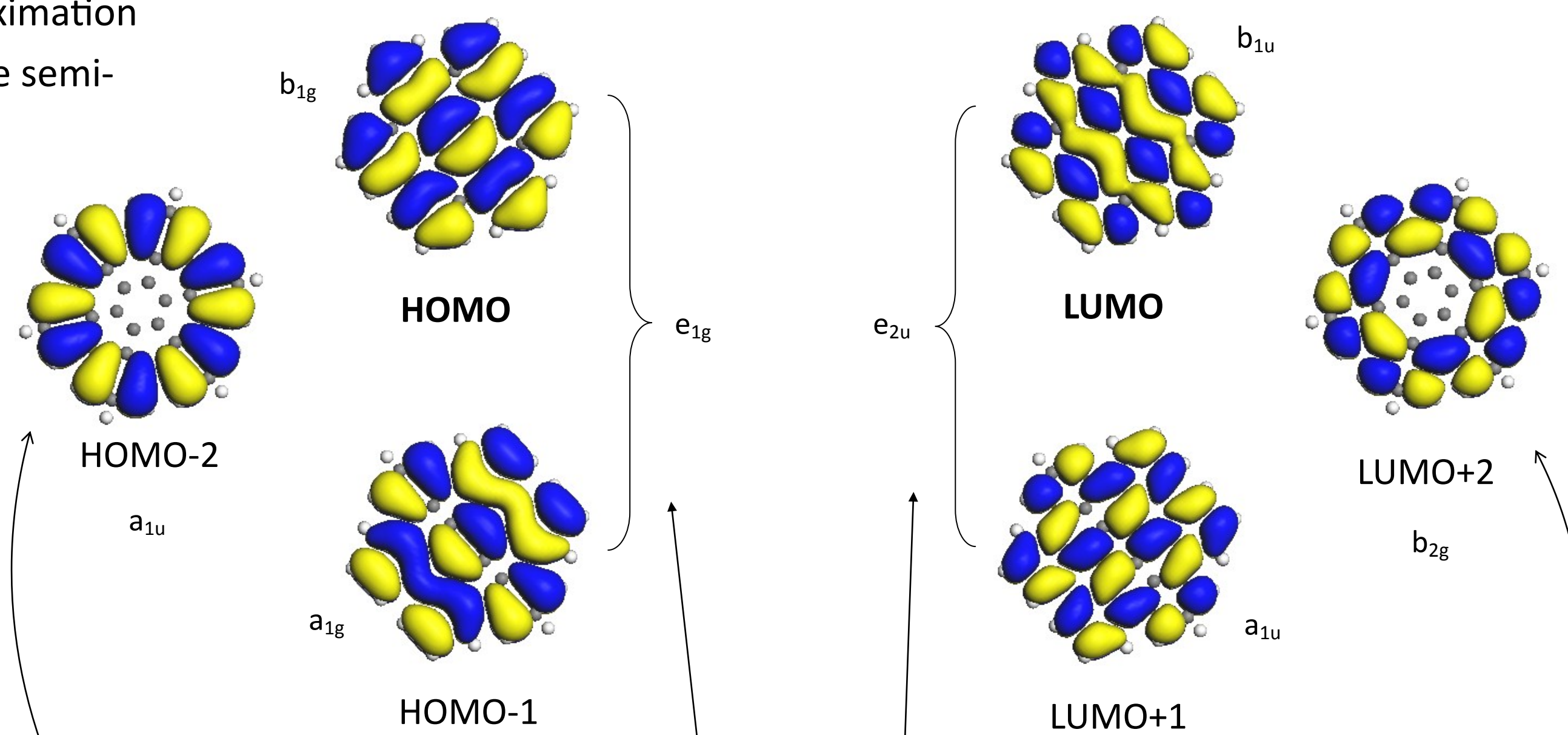
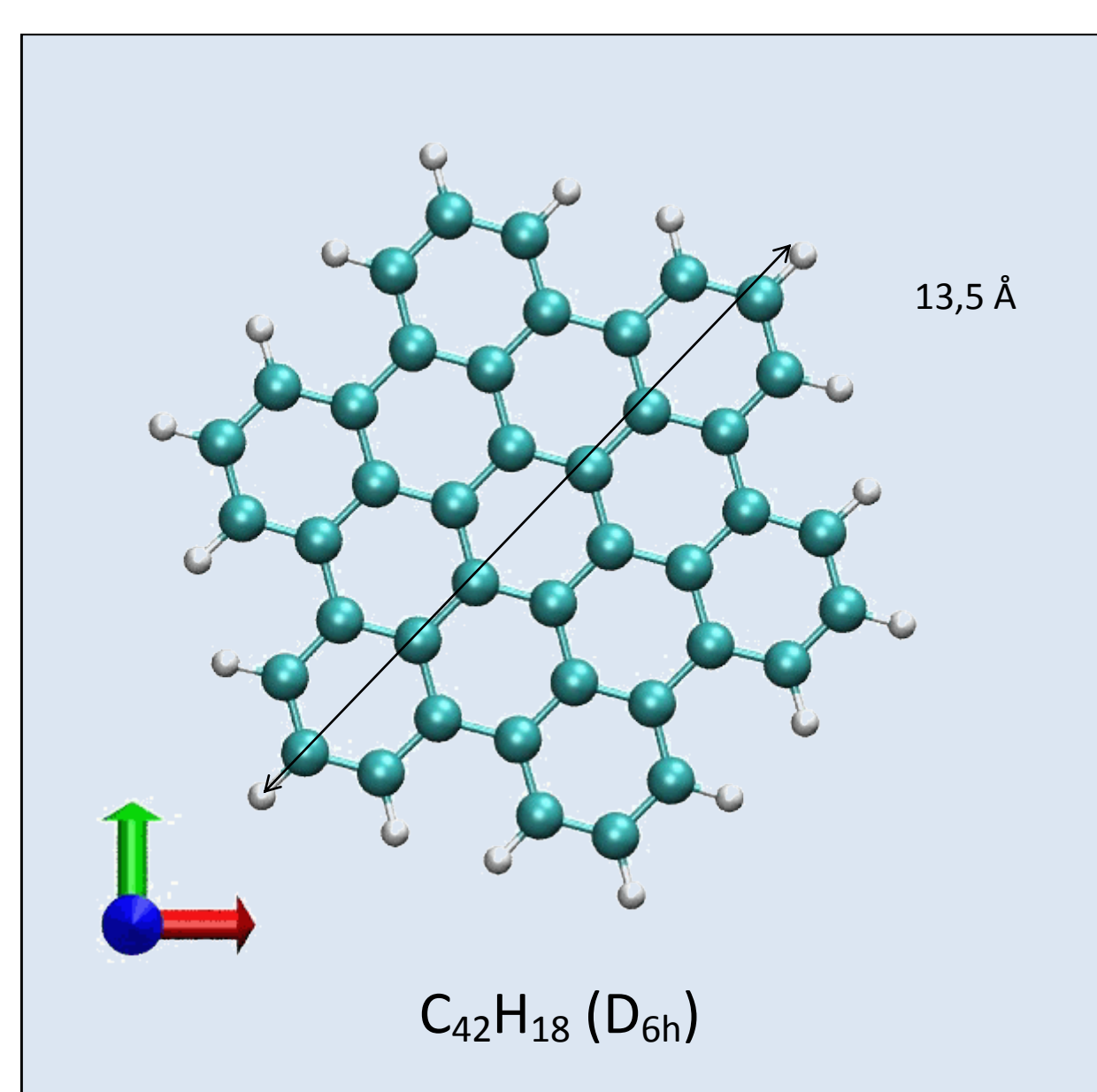
Introduction

En l'électronique moléculaire quantique, on cherche à utiliser une seule molécule conjuguée par fonction logique en manipulant ses états π soit par rotation de groupements chimiques [1] soit en approchant de cette molécule un atome métallique par entrée logique binaire [2]. Cette approche dite « Calcul Quantique Hamiltonien (QHC) » [3] a l'avantage de supprimer toute circuiterie intramoléculaire mais demande des systèmes conjugués étendus sans trop de branches même pour concevoir des molécule-portes logiques plus complexes que les portes simples à 2 entrées.

Parmi les hydrocarbures aromatiques polycycliques (*polycyclic aromatic hydrocarbons* – PAH) certaines molécules ont leurs électrons π distribués par des sextets dans leurs anneaux benzoïdes, là où les entrées logiques classiques pourrait être positionnées. La plus petite de ces molécules est le hexa-*peri*-hexabenzocoronène (HBC), composé de 13 anneaux de benzène fusionnés. Avant d'utiliser cette molécule comme plateau conjugué pour réaliser une porte logique, une étude des images de cette molécule par STM a été réalisée.

Elastic Scattering Quantum Chemistry (ESQC)

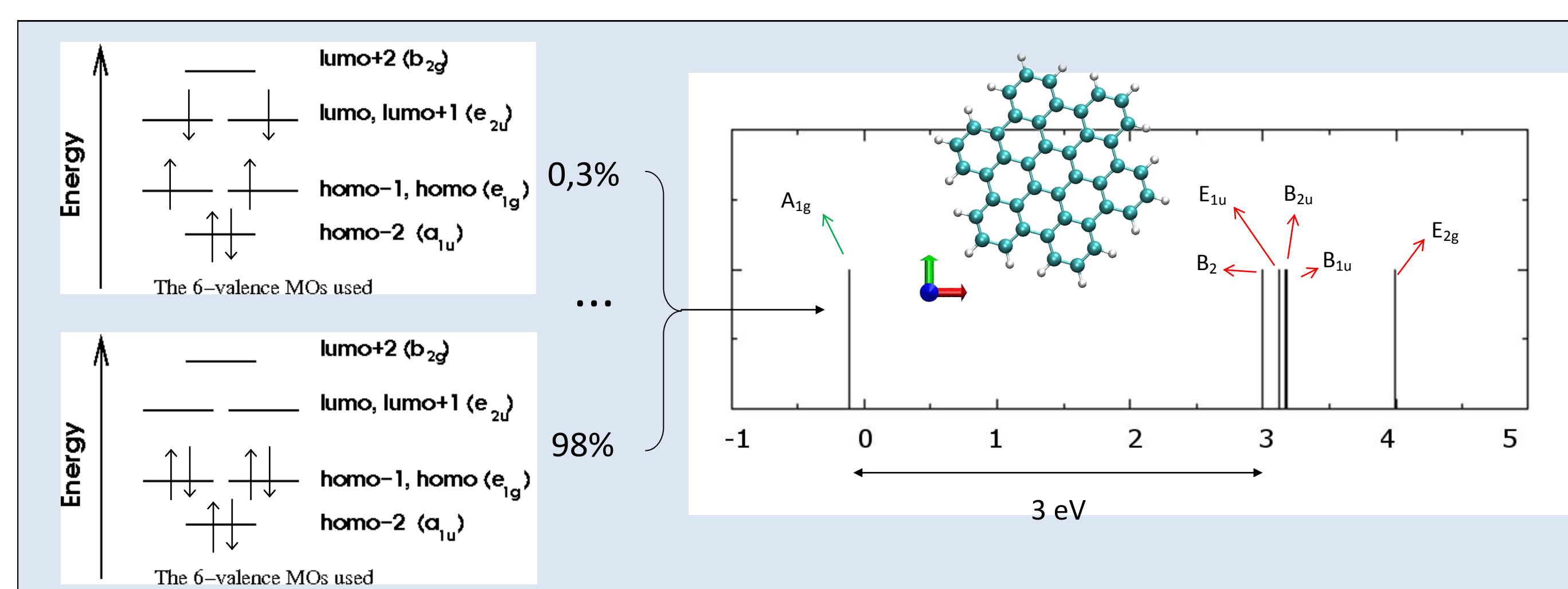
Pour comprendre les écarts entre les images STM expérimentales d'HBC et ses images calculées en approximation mono-électronique, nous avons utilisé la méthode semi-empirique LCAO ESQC [6].



En apparence et pour la hauteur moyenne de pointe utilisée (courant constant), seules les orbitales HOMO-2 et LUMO+2 présentent une distribution du nuage électronique dont la symétrie est compatible avec les images STM aux résonances correspondantes. Pourtant les énergies de ces orbitales sont éloignées de celle des orbitales frontières. D'ailleurs, le gap HOMO-LUMO calculé est surestimé par rapport à la valeur expérimentale. La représentation simple de l'approximation mono-électronique ne permet pas d'expliquer ces observations. Une description plus complète des interactions électroniques ayant lieu lors de l'obtention des images tunnel est nécessaire pour arriver à expliquer l'origine des images STM et pour en extraire des informations pouvant être utilisées dans le cadre d'applications en nanoélectronique.

Calculs Multi-électroniques

Un calcul auto-cohérent au niveau PM6-CI-CIS permet d'obtenir une représentation plus exacte des états électroniques de la molécule. Cette représentation, plus rapprochée de l'expérience, est construite à partir des six orbitales frontières mono-électroniques présentées (trois orbitales de valence occupées et trois orbitales virtuelles non-occupées).



Le premier état excité (équivalent à la LUMO) montre une symétrie B_{2u} , cohérente avec l'image calculée ESQC.

Conclusion et Perspectives

Avec l'image calculée ESQC à l'énergie LUMO, nous montrons que l'image STM d'une molécule conjuguée n'est pas toujours une bonne indication de la répartition spatiale des nœuds et des ventres des orbitales moléculaires de la molécule observée. Un grand nombre d'excitation électroniques virtuelles et très rapides sont mises en jeu dans le processus de transport tunnel (résonant ou pas), excitation qu'il faut maintenant intégrer dans ESQC. Dans une première étape, la méthode semi-empirique LCAO ESQC peut facilement être re-paramétrisée en utilisant des Hamiltoniens effectifs tenant en compte au moins en moyenne des effets de corrélations électronique. Ces Hamiltoniens effectifs sont aisément modifiables pour comprendre les écarts entre les images expérimentales et théoriques. On espère ainsi améliorer la description du nuage électronique des molécules conjuguées comme HBC afin de mieux optimiser la position des entrées logiques autour de ce type de molécules.

Références

- [1] : N. Renaud, M. Ito, W. Yeng, M. Hliwa, M. Saeys et C. Joachim, Chem. Phys. Lett., 472, 74 (2009).
- [2] : W.-H. Soe, C. Manzano, N. Renaud, P. de Mendoza, A. D. Sarkar, F. Ample, M. Hliwa, A. M. Echevarren, N. Chandrasekhar et C. Joachim, ACS Nano, 5, 1436 (2011)
- [3] : N. Renaud et C. Joachim, Phys. Rev. A, 78, 062316 (2008).
- [4] : C. Villagomez, T. Zambelli, S. Gauthier, A. Gourdon, C. Barthes, S. Stojkovic et C. Joachim, Chem. Phys. Lett., 450, 107 (2007)
- [5] : W.H. Soe, C. Manzano, A. De Sarkar, N. Chandrasekhar et C. Joachim, Phys. Rev. Lett., 102, 176102 (2009).
- [6] P. Sautet et C. Joachim, Chem. Phys. Lett., 185, 23 (1991).