

Etude du transfert de charge dans des assemblages moléculaires par simulation numérique

DIRECTEUR DE THESE : MARIE-CHRISTINE HANF

IS2M UMR 7361-CNRS/UHA, 15 RUE JEAN STARCKY 68057 MULHOUSE

TEL : 03 89 33 64 36 ; E-MAIL : MARIE-CHRISTINE.HANF@UHA.FR

Le processus de transfert de charge (TC) est au cœur de nombreux phénomènes naturels et applications dans des domaines variés tels que le transport électronique, les cellules photovoltaïques ou encore les systèmes biologiques... Les études réalisées jusqu'à présent n'ont pas pu apporter une compréhension à l'échelle nanométrique de tous les phénomènes impliqués comme l'influence des interactions dispersives, l'importance des liaisons chimiques ou encore la possibilité d'activer des processus de TC tunnel, résonnant, par saut ou superexchange. Une étude fondamentale sur un petit assemblage moléculaire adsorbé sur une surface de silicium fonctionnalisée par une couche isolante permettrait de combler ces lacunes. Des travaux récents de nos partenaires (ISMO) concernant le découplage électronique et la manipulation de molécules individuelles sur $\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$ ainsi que le TC sur des homo-dimères de tétraphénylporphyrine de fer, notée Fe-TPP ([1] et Fig.1a) ont encouragé la naissance d'un tel projet. En utilisant les expertises combinées de plusieurs partenaires, il sera ainsi possible d'étudier des dimères et trimères (covalents ou non) de la famille des métalloporphyrines adsorbées sur $\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$, d'un point de vue expérimental par STM (ISMO-Orsay) et théorique par DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité, IS2M) et TDDFT (théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps, FEMTO-ST-Besançon). Ce projet a obtenu un financement de l'ANR en 2018.

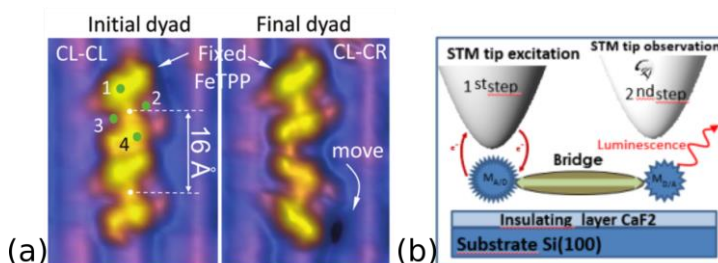


Figure 1: (a) Mise en évidence expérimentale par microscopie tunnel d'un transfert de charge entre deux molécules Fe-TPP physisorbées sur $\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$ [1]. (b) Principe du procédé de TC inter-moléculaire et de son étude.

Le **sujet de thèse** proposé s'intégrera dans la partie "**simulation numérique**" du projet et sera consacré aux **calculs DFT** en utilisant principalement les codes VASP et SIESTA. Le travail s'articulera autour des principales tâches suivantes:

- Etude d'une molécule isolée (M-TPP), d'homo-dimères/trimères et d'hétéro-dimères/trimères, neutres puis chargés, sur $\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$ à l'aide de fonctionnelles hybrides (étude structurale et électronique). Au vu des résultats expérimentaux, différents éléments métalliques M seront considérés.
- Etude dynamique du TC par TDDFT en l'absence de substrat
- Etude dynamique du TC par TDDFT sur $\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$

Ainsi, grâce à une collaboration étroite entre expérience et simulation, le projet permettra d'apporter une nouvelle voie de compréhension des processus de TC à l'échelle moléculaire.

[1] P.Ramos, M.Mankarious, M.Pavanello, D.Riedel *Probing charge transfer dynamics in a single iron tetraphenylporphyrin dyad adsorbed on an insulating surface*, *Nanoscale*, 2018, **10**, 17603

[2] H. Labidi, H.P. Pinto, J. Leszczynski, D. Riedel, *Exploiting a single intramolecular conformational switching Ni-TPP molecule to probe charge transfer dynamics at the nanoscale on bare Si(100)-2x1* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 28982