
Electronique moléculaire : Etude théorique d'une jonction moléculaire de type dimère

Résumé : L'étude des jonctions moléculaires ouvre de riches perspectives pour la miniaturisation de l'électronique. En choisissant un modèle simple pour une molécule à 2 sites couplée à deux électrodes métalliques, on va calculer le courant circulant dans la jonction dans la limite des hautes températures. On prendra en compte les échanges d'électrons entre les 2 sites, leurs interactions électriques et magnétiques, et éventuellement le couplage de phonons sur chacun d'entre eux. Ce calcul sera rendu possible par un programme de résolution numérique en langage C. On montrera que la caractéristique courant-tension obtenue est une caractéristique originale du fait de la nature quantique de la molécule, et sur laquelle se manifestent divers effets intéressants liés aux choix des paramètres caractérisant la molécule et les électrodes.

Mots clés : *Electronique moléculaire, Jonction moléculaire, Règle d'Or de Fermi, Equation de Taux, Résolution numérique*

**Stage théorique effectué au Laboratoire Mécanique et Phénomènes
Quantiques,**

**Groupe Transport Electronique à l'Echelle Moléculaire (TELEM)
Université Paris Diderot, Bâtiment Condorcet Case courrier 7021
10, rue Alice Domon et Léonie Duquet 75205 Paris cedex 13**

<http://www.mpq.univ-paris-diderot.fr>

du 29 Avril au 3 août 2007

**sous la direction d'Edouard Boulat
edouard.boulat@univ-paris-diderot.fr**

Je remercie énormément Edouard Boulat pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience formidable, ainsi que tous les permanents et stagiaires du laboratoire MPQ pour l'ambiance agréable et la bonne humeur qu'ils y font régner chaque jour.

Table des matières

1	Etude théorique	5
1.1	Système étudié et restrictions	5
1.2	Formalisation du problème	6
1.2.1	Hamiltonien du système	6
1.2.2	Approche par les équations de taux	8
1.3	Manipulations sur le Hamiltonien	10
1.3.1	Bases considérées	10
1.3.2	Transformation unitaire	10
2	Résolution numérique	12
2.1	Etats considérés et indexation	12
2.2	Calcul des taux de transition	12
2.2.1	Moyenne sur les électrodes	12
2.2.2	Termes moléculaires	13
2.2.3	Calcul des éléments de Frank-Condon	14
2.2.4	Condition énergétique	14
2.2.5	Couplage aux électrodes	14
2.3	Recherche des solutions stationnaires	15
2.3.1	Matrice des taux	15
2.3.2	Vecteur probabilité	15
2.4	Calcul du courant	15
3	Résultats	16
3.1	Molécule à un site sans interaction	16
3.1.1	Modèle exactement soluble	16
3.1.2	Comparaison avec nos résultats	16
3.2	Molécule à 2 sites avec interaction sans phonons	19
3.2.1	Observations générales	19
3.3	Exemple	20
3.3.1	Levée de dégénérescence due au spin	22
A	Quelques éléments de seconde quantification	24
B	Quelques rappels sur les moyennes thermiques	25
C	Spectre du dimère et numérotation des états	26
D	Programme en C	26

Introduction

La miniaturisation des circuits donc des composants électroniques est devenu un enjeu technologique et électronique capital, et quoi de plus naturel pour la mettre en oeuvre que de se tourner vers le composant nanoscopique omniprésent qu'est la molécule organique? Les progrès formidables des techniques expérimentales de pointe permettent aujourd'hui aux physiciens de commencer à exploiter à ces fins la palette innombrable de composés moléculaires que nous offre la Nature, complétée encore par les talents des chimistes. On sait qu'à l'échelle de la molécule, c'est la mécanique quantique qui régit les comportements physiques; comme de plus, les systèmes considérés vont mettre en jeu un nombre restreint d'électrons : 1 ou 2, contre 10000 pour les plus petits transistors, c'est toute une collection de phénomènes purement quantiques encore inexplorés qui s'offre aux chercheurs et aux développeurs de demain. Afin de comprendre ces phénomènes, on fait appel à des modèles simplifiés qui, s'ils ne fournissent qu'une vision partielle de la réalité, permettront d'isoler certains effets pour mieux les étudier et en imaginer des applications. C'est l'approche qui a été adoptée ici, où l'on accepte de réduire la description d'une molécule aussi complexe que le C_{60} à celle d'un objet quantique possédant un seul niveau électronique disponible (qui correspondra pour les chimistes selon les cas à l'orbitale la plus basse non peuplée (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), ou à la plus haute orbitale non vide (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital), et tel que le reste de l'objet réagit peu aux variations éventuelles de peuplement de ce niveau. La spécificité de la molécule, par rapport au point quantique par exemple, réside en ses modes de vibrations complexes, pouvant se coupler à son état électronique; nous conserverons pour l'étude un seul mode, considéré comme la vibration principale, que nous modéliserons par un oscillateur harmonique. L'objet quantique que nous venons ainsi de simplifier par l'esprit va se trouver au coeur du nano-composant le plus simple qu'on puisse concevoir : la jonction moléculaire. A sa droite comme à sa gauche, viendront s'approcher des fils en métal qui constitueront les électrodes; des échanges d'électrons par effet tunnel seront autorisés entre le niveau "réactif" de la molécule et ces dernières. En fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes, on observe expérimentalement la circulation d'un courant : on a constitué ainsi un dipôle original avec une caractéristique courant-tension non-linéaire, fortement marquée par le caractère quantique de l'objet. Dans ce rapport, l'on va effectuer l'étude théorique d'un cas légèrement plus complexe de ce système qui est celui où la molécule introduite est en fait un dimère, donc possède deux sites symétriques pouvant participer à la conduction du courant. Après avoir jeté les bases de l'étude quantique du système, on mettra en place une résolution numérique en langage c afin d'obtenir et d'analyser les caractéristiques du système en fonction des paramètres de départ.

AFM

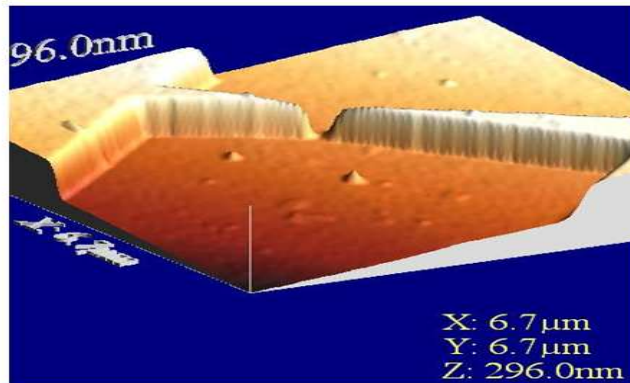


FIG. 1 – Image AFM d’un nanogap réalisé au mois de juillet par l’équipe expérimentale de TELEM, laboratoire MPQ. Prochaine étape : l’introduction d’une molécule unique.

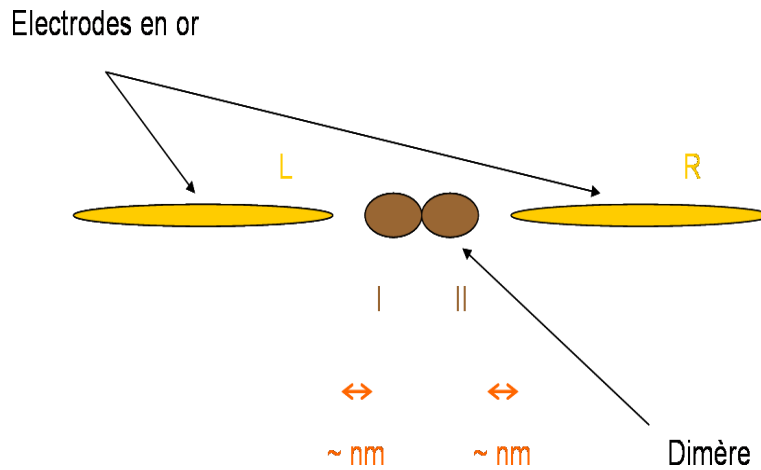


FIG. 2 – Représentation schématique du système étudié

1 Etude théorique

1.1 Système étudié et restrictions

Le système étudié est constitué d’un dimère, de type C_{140} par exemple, placé entre deux électrodes d’or distantes de quelques nanomètres. Le dimère possède deux sites symétriques pouvant prendre part dans la conduction du courant, notés I et II . Il est également supposé pouvoir vibrer autour de sa position selon deux modes phononiques. Des électrons des électrodes peuvent traverser le vide qui les sépare des sites moléculaires et vice-versa par effet tunnel. On en rend compte à travers des coefficients de couplage (ou amplitudes tunnel) $\gamma_{a,i}$ où $a = L, R$ indique l’électrode et $i = I, II$ le site concernés. Les électrons ne peuvent pas directement passer d’une électrode à l’autre. On suppose également que les vibrations de la molécule ne peuvent être transmises aux électrodes, trop rigides. On prend néanmoins en compte la modification de la distribution spatiale

de la molécule que peut engendrer l'ajout ou le départ d'un électron, en introduisant un terme de couplage entre phonons et électrons.

1.2 Formalisation du problème

1.2.1 Hamiltonien du système

Le Hamiltonien du système peut s'écrire comme la somme de 3 Hamiltoniens : un Hamiltonien moléculaire, un Hamiltonien des électrodes et un Hamiltonien d'interaction entre les électrodes et la molécule.

$$\widehat{H}_{TOT} = \widehat{H}_{MOL} + \widehat{H}_{ELEC} + \widehat{H}_{INT} \quad (1)$$

On va utiliser le formalisme de la seconde quantification, qui est particulièrement adapté aux situations comme celle-ci où les particules sont indiscernables et où le nombre de particules n'est pas fixé mais varie au cours du temps. Quelques éléments de ce formalisme sont rappelés en annexe. On note $c_{a,k}^+$ et d_i^+ respectivement les opérateurs création des électrons k de l'électrode a et des électrons du site i de la molécule, b_i^+ quant à lui, crée un phonon sur le site i de la molécule.

Hamiltonien d'un monomère Dans le cas d'une jonction moléculaire à un site [6], l'Hamiltonien moléculaire contient un terme électronique, un terme phononique, et un terme d'interaction entre ces deux particules :

$$\widehat{H}_{MOL} = \widehat{H}_{MOL}^{el} + \widehat{H}_{MOL}^{ph} + \widehat{H}_{MOL}^{el-ph} \quad (2)$$

Chaque électron sur la molécule a l'énergie du niveau considéré e_d , à quoi on ajoute l'interaction éventuelle entre les spins :

$$\widehat{H}_{MOL}^{el} = e_d n_d + V n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} \quad (3)$$

L'Hamiltonien des phonons est celui d'un oscillateur harmonique ; avec la correspondance $\hat{x} \propto (b^+ + b)$ et $\hat{p} \propto i(b^+ - b)$ (voir l'annexe), il prend en seconde quantification la forme suivante :

$$\widehat{H}_{MOL}^{ph} = \hbar\omega(b^+b + \frac{1}{2})$$

que nous écrirons plus simplement :

$$\widehat{H}_{MOL}^{ph} = \omega(b^+b + \frac{1}{2}) \quad (4)$$

en choisissant de travailler pour toute la suite dans un système d'unités où $\hbar = 1$. Enfin il nous faut décider de la forme du terme d'interaction entre les phonons et les électrons. Si l'on ajoute un électron à la molécule, on s'attend à ce que celle-ci modifie sa configuration spatiale afin de minimiser son énergie, de même si l'on retire un électron ¹. L'interaction sera donc, en première approximation, du type $\hat{x}n_d$, ce qui donne, avec les règles de correspondance :

¹ Plus précisément l'ajout d'un électron fait passer de $\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ à $\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \lambda x = \hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 (x + x_0)^2 + \text{constante}$: la position d'équilibre est déplacée de $x_0 = \frac{\lambda}{m\omega^2}$.

$$\widehat{H}_{MOL}^{el-ph} = \lambda\omega(b^+ + b)n_d \quad (5)$$

On obtient finalement :

$$\widehat{H}_{MOL} = e_d n_d + V n_{d,\uparrow} n_{d,\downarrow} + \omega b^+ b + \lambda\omega(b^+ + b)n_d + \omega + \frac{1}{2} \quad (6)$$

mais en utilisant les propriétés des opérateurs n^2 , et en changeant d'origine des énergies pour abandonner le terme constant $\omega + \frac{1}{2}$, on peut le réécrire sous une forme plus sympathique :

$$\widehat{H}_{MOL} = \epsilon_d n_d + U n_d^2 + \omega b^+ b + \lambda\omega(b^+ + b)n_d \quad (7)$$

où l'on a redéfini $\epsilon_d = e_d - \frac{V}{2}$ et $U = \frac{V}{2}$.

Hamiltonien d'un dimère Si l'on considère maintenant un dimère, on s'attend à faire la somme de deux Hamiltoniens \widehat{H}_{MOL}^i , avec des coefficients identiques puisque la molécule est symétrique. Toutefois il va falloir prendre en compte plusieurs phénomènes supplémentaires, qui feront que l'on n'aura pas simplement :

$$\widehat{H}_{DIM} = \widehat{H}_{MOL}^I + \widehat{H}_{MOL}^{II}$$

Tout d'abord les deux sites peuvent être couplés par un terme de saut, qui permet le passage d'un électron d'un site vers l'autre. Ce terme est de la forme :

$$H_{MOL}^{saut} = t \sum_{\sigma} (d_{I\sigma}^+ d_{II\sigma} + d_{II\sigma}^+ d_{I\sigma}) \quad (8)$$

avec σ le spin de l'électron qui saute, qui doit être conservé. Ce terme hybride les deux états I, II et lève leur dégénérescence. En posant : $d_{1\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{I\sigma} - d_{II\sigma})$ et $d_{2\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{I\sigma} + d_{II\sigma})$, on fait disparaître ce terme de saut :

$$\epsilon_d n_I + \epsilon_d n_{II} + t \sum_{\sigma} (d_{1\sigma}^+ d_{2\sigma} + d_{2\sigma}^+ d_{1\sigma}) = \epsilon_{d,1} n_1 + \epsilon_{d,2} n_2$$

avec $\epsilon_{d,1} = \epsilon_d - t$ et $\epsilon_{d,2} = \epsilon_d + t$. Dans la suite, nous abandonnerons donc les états I, II , attachés aux sites topologiques de la molécules, pour travailler exclusivement dans cette nouvelle base 1, 2 d'états non dégénérés.

Ceci étant vu, il convient de prendre en compte aussi deux interactions nouvelles par rapport au cas du monomère :

$$\widehat{H}_{DIM} = \widehat{H}_{MOL}^1 + \widehat{H}_{MOL}^2 + \widehat{V}_e + \widehat{V}_s \quad (9)$$

Il s'agit des interaction électrostatique et magnétique entre les états 1 et 2, réciproquement $\widehat{V}_e = U_e n_1 n_2$ et

$$\widehat{V}_s = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

où \vec{S}_i est le vecteur moment cinétique de spin du site i défini par : $\vec{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ avec $S^a = \sum_{\alpha,\beta} d_{\alpha}^{\dagger} \sigma_{\alpha\beta}^a d_{\beta}$ et σ^a les matrices de Pauli. On a ainsi :

$$\widehat{H}_{DIM} = \sum_{i=1,2} (\epsilon_{d,i} n_{d,i} + U n_{d,i}^2 + \omega_i b_i^+ b_i + \lambda_i \omega_i (b_i^+ + b_i) n_{d,i}) + U_e n_1 n_2 + J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (10)$$

²Les opérateurs $n_{i,\sigma}$ sont de carré unité, d'où $n_i^2 = (n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow})^2 = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow} + 2n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} = n_i + 2n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$ et l'on peut se débarrasser du terme en $n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$.

Hamiltonien des électrodes L'hamiltonien des électrodes ne comporte qu'un terme de type électronique :

$$\widehat{H}_{ELEC} = \sum_{a,k} \epsilon_{a,k} c_{a,k}^+ c_{a,k} \quad (11)$$

On fait l'hypothèse que les électrodes sont en équilibre thermique, et donc indépendantes de l'état du dimère, cette approximation est motivée par le fait que la relaxation électronique dans les électrodes s'effectue plus rapidement que tous les autres phénomènes. μ_a est le potentiel chimique de l'électrode a , k indexe le vecteur d'onde de l'électron dans le métal et $\epsilon_{a,k} = \epsilon_k - \mu_a$ est la dispersion du mode qui se couple à la molécule.

Hamiltonien d'interaction Enfin l'Hamiltonien d'interaction représente l'échange d'électrons entre la molécule et les électrodes par effet tunnel, il est donc de la forme :

$$\widehat{H}_{INT} = \sum_{a,k,i} (\gamma_{a,i} d_i^+ c_{a,k} + \gamma_{a,i}^* c_{a,k}^+ d_i) \quad (12)$$

le premier terme dans la sommation représentant le saut d'un électron de l'électrode vers la molécule, le second de la molécule vers l'électrode.

1.2.2 Approche par les équations de taux

A. Mitra, I. Aleiner et A. J. Millis ont montré dans [5] que, dans le cas d'une jonction moléculaire où comme ici, les phonons attachés à la molécule ne sont couplés qu'avec l'état électronique de cette dernière (et non avec les électrodes par exemple), et à condition de se placer à suffisamment haute température, l'équation d'évolution prend la forme d'une équation de taux, dites équations maîtresses (équations différentielles du premier ordre).

Approximation de l'état quasi-factorisé Dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{DIM} \otimes \mathcal{H}_{ELEC}$ dans lequel nous travaillons, les états propre du Hamiltonien total sont généralement sous forme intriquée, et ceci est particulièrement vrai à basse température, lorsque l'hybridation entre molécule et électrodes est importante. Toutefois, à plus haute température ³, les états propres de plus haute énergie gagnent en importance dans la détermination des propriétés physiques. Les états propres de haute énergie sont de moins en moins intriqués et deviennent proche d'un état factorisé $|\text{mol}\rangle \otimes |\text{électrodes}\rangle$. On peut alors approximer l'opérateur densité moléculaire partiel $\hat{\rho}_{DIM}$ par la trace dans la base des électrodes de $\hat{\rho}_{TOT}$; on obtient ainsi un opérateur densité totale approché, $\hat{\rho}_{TOT}^{approx}$ qui est sous forme produit :

$$\hat{\rho}_{TOT}^{approx} = Tr_{elec}(\hat{\rho}_{TOT}) \otimes \hat{\rho}_{ELEC}$$

La valeur moyenne thermique d'un opérateur factorisé $\hat{A}_{DIM} \otimes \hat{A}_{ELEC}$ est alors égale au produit des valeurs moyennes dans chacun des espaces : $\langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{A}_{DIM} \rangle \langle \hat{A}_{ELEC} \rangle$. Plus intéressant encore, il devient à partir de ce moment-là licite de réaliser une moyenne

³On détermine expérimentalement la température qui sépare ces deux régimes ; elle est analogue à la température de Kondo. [6]

thermique partielle, qui porte uniquement sur les degrés de liberté des électrodes :

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle_{elec} &= Tr_{elec}(\hat{\rho}_{ELEC} \hat{A}) \\
&= Tr_{elec}(1 \otimes \hat{\rho}_{ELEC}(\hat{A}_{DIM} \otimes \hat{A}_{ELEC})) \\
&= Tr_{elec}(\hat{A}_{DIM} \otimes \hat{\rho}_{ELEC} \hat{A}_{ELEC}) \\
&= \hat{A}_{DIM} \otimes Tr_{elec}(\hat{\rho}_{ELEC} \hat{A}_{ELEC}) \\
&= \hat{A}_{DIM} \langle \hat{A}_{ELEC} \rangle_{elec}
\end{aligned}$$

De cette manière, on obtient une description effective du système ne faisant intervenir que les degrés de liberté moléculaires.

Calcul des taux On peut par conséquent réduire la description du système à celle des probabilités d'occupation des différents états purement moléculaires. On considère l'Hamiltonien d'interaction entre la molécule et les électrodes (Hamiltonien "tunnel") comme une perturbation. Les taux de transition entre deux états I et F du système sont alors donnés par la Règle d'Or de Fermi :

$$W_{I_0 \rightarrow F} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle F | H_{INT} | I_0 \rangle|^2 \rho_F \quad (13)$$

avec $\widehat{H}_{INT} = \sum_{i,k} (\gamma_{a,i} d_i^+ c_{a,k} + \gamma_{a,i}^* c_{a,k}^+ d_i)$ vu au 1.2.1. Les états I et F sont des états complets du système, décrivant aussi bien l'état de la molécule, électronique et phononique, que celui des électrodes. Toutefois, grâce à l'approximation de l'état quasi-factorisé décrite au paragraphe précédent, on verra qu'on peut moyennner sur les électrodes et considérer uniquement des taux de transition entre états moléculaires, $W_{i_0 \rightarrow f}$. Le nombre ρ_F qui intervient est la densité d'états autour de l'état final. Pour nos électrodes en métal, elle est prise constante, égale à 2π , ce qui correspond à approximer le spectre au voisinage de la surface de Fermi par un spectre linéaire, $\epsilon_k \propto k$.

Equations maîtresses Les probabilités d'occupation des états d'un monomère, repérés par le couple (n, q) , avec n le nombre d'électrons et q le nombre de phonons sur la molécule, vérifient l'équation suivante :

$$\frac{dP_q^n}{dt} = \sum_{n',q'} (P_{q'}^{n'} W_{q'q}^{n'n} - P_q^n W_{qq'}^{nn'}) \quad (14)$$

où $W_{qq'}^{nn'}$ est le taux de transition de l'état (n, q) vers l'état (n', q') . Si l'on indexe tous les états accessibles à la molécule par un nombre k entre 1 et N , alors l'équation de taux se met sous la forme :

$$\frac{dP_f}{dt} = \sum_k (P_k W_{kf} - P_f W_{fk}) \quad (15)$$

Les probabilités d'occupation des différents états de la molécule sont solution d'une équation linéaire relativement simple, pourvu qu'on connaisse les taux de transitions entre états! En effet, en définissant \mathbf{P} et \mathbf{W} par :

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_1 \\ \vdots \\ P_k \\ \vdots \\ P_N \end{pmatrix}; \quad \mathbf{W} = \begin{pmatrix} -\sum_{k \neq 1} W_{1k} & W_{21} & W_{31} & \dots \\ W_{12} & -\sum_{k \neq 1} W_{2k} & & \\ W_{13} & W_{23} & \ddots & \\ \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix}$$

cette équation se synthétise en l'équation matricielle :

$$WP = \frac{dP}{dt} \quad (16)$$

qui devient en régime stationnaire :

$$WP = 0 \quad (17)$$

Une fois cette équation résolue, le courant est alors obtenu relativement simplement. Il suffit de distinguer dans chaque transition entre états les différents processus ν possibles et de pondérer dans la matrice W les termes qui leur correspondent par le courant générés par le processus. On définit ainsi la matrice W_I dont les éléments sont donnés par

$$(W_I)_{mn} = \sum_{\nu} s_{nm}^{(\nu)} W_{nm}^{(\nu)} \quad (18)$$

Le courant circulant dans la jonction est alors :

$$\langle I \rangle = \sum_{i_0, f} \sum_{\nu} s_{i_0 f}^{(\nu)} P_{i_0} W_{i_0 f}^{(\nu)} = \text{tr}(W_I P) \quad (19)$$

1.3 Manipulations sur le Hamiltonien

1.3.1 Bases considérées

Nous avons exprimé l'Hamiltonien moléculaire dans la base de Foch, dans laquelle il est très simple, mais toutefois pas diagonal, à cause du terme de spin $J\vec{S}_I \cdot \vec{S}_{II}$. Par conséquent, les énergies des différents états de Foch sont mal définies. Or les taux de transitions vont évidemment dépendre des différences relatives d'énergies entre les états concernés, de sorte qu'il nous est nécessaire de connaître précisément les énergies correspondantes, et donc de passer dans la base propre du Hamiltonien H_{DIM}^{el} .

On va donc diagonaliser la partie électronique du Hamiltonien du dimère :

$$\widehat{H_{DIM}^{el}} = \sum_{i=1,2} \left(\epsilon_{d,i} n_{d,i} + U n_{d,i}^2 \right) + U_e n_1 n_2 + J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

et se placer dans sa base propre. D'après le principe de Pauli, notre système à deux sites admet au maximum 4 électrons. Le Hamiltonien conservant le nombre d'électrons, les sous-espaces à 0, 1, 2, 3, 4 particules sont laissés stables sous son action. Les vecteurs de Foch des espaces à 0, 1, 3, et 4 particules sont déjà vecteurs propres car $J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ y est diagonal⁴. Il reste donc seulement à diagonaliser le sous-espace à 2 particules : on obtient sans surprise les états triplet et singulet de spin. Les états et le spectre d'énergie obtenus sont décrits en annexe.

1.3.2 Transformation unitaire

Afin de simplifier l'étude, on aimerait obtenir l'Hamiltonien sous une forme séparée des opérateurs phononiques et électroniques, ce qui impose d'éliminer les termes de couplage $H_{DIM}^{el-ph,i} = \lambda_i (b_i^+ + b_i) n_{d,i}$.

⁴En effet $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \vec{S}_1^z \cdot \vec{S}_2^z + \frac{1}{2}(\vec{S}_1^+ \cdot \vec{S}_2^- + \vec{S}_1^- \cdot \vec{S}_2^+)$ et seul le premier terme, diagonal, est alors non nul

Cas du monomère Dans le cas d'une molécule unique, la transformation canonique de Lang-Firsov [2] permet une telle simplification. Elle consiste à effectuer sur l'Hamiltonien la transformation unitaire $\hat{U} = e^{-\hat{S}}$ avec $S = \lambda(b^+ - b)n_d$. On a déjà interprété le terme de couplage comme un déplacement de la position d'équilibre de la molécule en fonction du nombre d'électrons qui la peuple ; l'opérateur S n'est autre que le produit de l'opérateur impulsion de l'oscillateur harmonique par l'opérateur nombre d'occupation des niveaux électroniques. Le choix de cette transformation est alors naturel pour qui sait que l'opérateur impulsion est le générateur des translations spatiales : on effectue une translation de la coordonnée de l'oscillateur harmonique dépendant de l'occupation électronique.

Cette transformation laisse invariants les opérateurs n_d et $c_{a,k}$, qui commutent avec S ; elle transforme b en $b - \lambda n_d$ et d en $e^{\lambda(b^+ - b)}d$, de sorte qu'au final :

- l'Hamiltonien moléculaire conserve sa forme : seuls les coefficients numériques sont modifiés : $\epsilon'_d = \epsilon_d - \lambda^2\omega$ et $U' = U - 2\lambda^2\omega$
- l'Hamiltonien des électrodes est inchangé ;
- l'Hamiltonien d'interaction est modifié par l'introduction d'un facteur $e^{\pm\lambda(b^+ - b)}$:

$$\widehat{H}_{INT} = \sum_k (\gamma_a e^{\lambda(b^+ - b)} d^+ c_{a,k} + \gamma_a^* e^{-\lambda(b^+ - b)} c_{a,k}^+ d)$$

Cas du dimère Dans le cas du dimère, on est tenté d'effectuer une transformation similaire, qui serait engendrée par :

$$S = S_1 + S_2 = \sum_{i=1,2} \lambda_i (b_i^+ - b_i) n_{d,i}$$

Comme les termes d'indices i différents commutent, cette transformation se comportera sur H_{MOL}^i et H_{INT}^i comme dans le cas du monomère. Il reste à examiner son action sur les termes de couplages entre états : $\widehat{V}_e = U_e n_1 n_2$ et $\widehat{V}_s = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$. On a vu que les opérateurs n_i étaient inchangés, donc \widehat{V}_e est invariant. En ce qui concerne \widehat{V}_s , il suffit de l'écrire :

$$\widehat{V}_s = \sum_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'} d_{1\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta}^a d_{1,\beta} d_{2\alpha'}^\dagger \sigma_{\alpha'\beta'}^a d_{2,\beta'}$$

pour remarquer qu'il ne fait intervenir que des produits $d_{i\alpha}^\dagger d_{i\beta}$, qui se transforment en : $e^{\lambda_i(b_i^+ - b_i)} d_{i\alpha}^\dagger e^{-\lambda_i(b_i^+ - b_i)} d_{i\beta} = d_{i\alpha}^\dagger d_{i\beta}$ de sorte que \widehat{V}_s est lui aussi inchangé. Ce résultat peut être établi plus rapidement si l'on remarque que les deux opérateurs \widehat{V}_e et \widehat{V}_s ne modifient pas les n_i : ils commutent avec eux, donc avec S , et sont par conséquent invariants par la transformation.

Au final, on a bien éliminé les termes de couplages phonons-électrons. Le Hamiltonien est désormais :

$$\widehat{H}_{TOT} = \widehat{H}_{DIM} + \widehat{H}_{ELEC} + \widehat{H}_{INT} \quad (20)$$

où

$$\widehat{H}_{DIM} = \sum_{i=1,2} (\epsilon'_{d,i} n_{d,i} + U'_i n_{d,i}^2 + \omega_i b_i^+ b_i) + U_e n_1 n_2 + J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (21)$$

avec $\epsilon'_{d,i} = \epsilon_{d,i} - \lambda_i^2 \omega_i$ et $U'_i = U_i - 2\lambda_i^2 \omega_i$

$$\widehat{H}_{ELEC} = \sum_{a,k} \epsilon_{a,k} c_{a,k}^+ c_{a,k} \quad (22)$$

$$\widehat{H}_{INT} = \sum_{i,k} (\gamma_{i,a} e^{\lambda_i(b_i^+ - b_i)} d_i^+ c_{a,k} + \gamma_{a,i}^* e^{-\lambda_i(b_i^+ - b_i)} c_{a,k}^+ d_i) \quad (23)$$

2 Résolution numérique

Un programme écrit en langage C, dont le code est fourni en annexe, permet de calculer le courant dans la jonction moléculaire. Il reçoit en entrée :

- des paramètres moléculaires, caractéristique du dimère employé, qui sont ceux qui apparaissent dans le Hamiltonien (10) : $\epsilon_1, \epsilon_2, U_1, U_2, U_e, J, \omega_i, \lambda_i$,
- des paramètres caractéristiques des électrodes : μ_R, μ_L, T ;
- les constantes de couplage entre le dimère et les électrodes : $\gamma_{1,R}, \gamma_{1,L}, \gamma_{2,R}, \gamma_{2,L}$.

La constante Q_{MAX} définie au tout début du programme décide du nombre maximal de quanta phononiques autorisés sur la molécule.

2.1 Etats considérés et indexation

Puisqu'on moyenne sur les électrodes, les états dont on va étudier les probabilités de présence sont des états du dimère uniquement. Ils s'écrivent sous la forme d'un produit tensoriel |état électronique⟩ ⊗ |état phononique I⟩ ⊗ |état phononique II⟩. On a vu qu'il y a 16 états électroniques accessibles ; l'état phononique de chaque site est caractérisé par le nombre d'excitations phononiques sur le dimère, compris entre 0 et $Q_{MAX} - 1$. Au total, il y a donc $16 * Q_{MAX} * Q_{MAX} = 16Q_{MAX}^2$ états à considérer.

Afin de les indexer, on utilise l'application bijective suivante :

$$(i, q_1, q_2) \mapsto iQ_{MAX}^2 + q_1Q_{MAX} + q_2 \quad (24)$$

2.2 Calcul des taux de transition

On a calculé les taux d'après (13), sachant qu'on a calculé en (23) :

$$\widehat{H}_{INT} = \sum_{a,k,i} (\gamma_{a,i} e^{\lambda_i(b_i^+ - b_i)} d_i^+ c_{a,k} + \gamma_{a,i}^* e^{-\lambda_i(b_i^+ - b_i)} c_{a,k}^+ d_i)$$

autrement dit

$$\widehat{H}_{INT} = \sum_{a,k,i} \left(H_{INT}^{a,i,k} + H_{INT}^{a,i,k*} \right) \quad (25)$$

où chacun des opérateurs $H_{INT}^{a,i,k}$ est un produit tensoriel d'opérateurs sur les trois espaces vectoriels : électrodes, électrons moléculaires, phonons moléculaires.

2.2.1 Moyenne sur les électrodes

On a décidé de réaliser une moyenne thermique sur les électrodes. Si ϕ, ϕ' sont deux états d'électrodes, le terme qui apparaît lorsqu'on applique $H_{INT}^{a,i,k}$ est de la forme $\langle \phi' | c_{a,k}^+ | \phi \rangle$. Ce terme est nul sauf si $|\phi\rangle = c_{a,k}^+ |\phi'\rangle$, et dans ce cas, il se réécrit

$$\langle \phi | c_{a,k} c_{a,k}^+ | \phi \rangle = \langle \phi | 1 - n_{a,k} | \phi \rangle \quad (26)$$

De même lorsqu'on applique $H_{INT}^{a,i,k*}$, on a $\langle \phi' | c_{a,k} | \phi \rangle$, nul sauf si $|\phi\rangle = c_{a,k} |\phi'\rangle$, et dans ce cas il se réécrit :

$$\langle \phi | c_{a,k}^+ c_{a,k} | \phi \rangle = \langle \phi | n_{a,k} | \phi \rangle \quad (27)$$

Les opérateurs dont il faut prendre la moyenne thermique sont donc $n_{a,k}$ et $1 - n_{a,k}$; il est rappelé en annexe que

$$\langle n_{a,k} \rangle = \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu_a)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu_a)}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_k - \mu_a)}}$$

d'où

$$\langle 1 - n_{a,k} \rangle = 1 - \langle n_{a,k} \rangle = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu_a)}}$$

De la même manière que l'on a pris $\hbar = 1$, on choisit de travailler avec $k_B = 1$, de sorte que $\beta = \frac{1}{T}$ ⁵.

2.2.2 Termes moléculaires

Il reste donc à calculer $\langle f | H_{INT} | i \rangle$ où i et f sont des états purement moléculaires parmi les $16Q_{MAX}^2$ accessibles. Chacun des états $l = i, f$ est repéré par trois nombres $(m_l, q_{1,l}, q_{2,l})$. On a vu que de tels états s'écrivent $|l\rangle = |m_l\rangle \otimes |q_{1,l}\rangle \otimes |q_{2,l}\rangle$, de sorte que :

$$\langle f | H_{INT}^{a,i,k} | i_0 \rangle = \langle m_f | d_i^+ | m_{i_0} \rangle \langle q_{i,f} | e^{\lambda_i(b_i^+ - b_i)} | q_{i,i_0} \rangle \langle q_{t(i),f} | Id | q_{t(i),i_0} \rangle \quad (28)$$

avec t l'application transposition entre 1 et 2 (définie par $t(1) = 2, t(2) = 1$), introduite pour signifier que $e^{\lambda(b_i^+ - b_i)}$ n'agit que sur l'espace phononique du site i (ailleurs c'est l'identité).

Electroniques Le terme $\langle m_f | d_i^+ | m_{i_0} \rangle$ n'est non nul que si $|m_f\rangle = d_i^+ |m_{i_0}\rangle$ c'est-à-dire que les états initiaux et finaux du dimère ne diffèrent entre eux que par l'ajout d'un électron sur l'état i de 1, 2 ; il vaut alors 1. En se basant sur le spectre des états donné en annexe, il n'est pas difficile de décider quels sont les états accessibles entre eux par l'ajout d'un électron sur le site i .

Un tableau est écrit dans le programme qui traduit cette condition et lui indique quelles transitions entre états sont permises.

Phononiques Le calcul de $\langle q_{t(i),f} | Id | q_{t(i),i_0} \rangle$ est immédiat : il vaut $\delta_{q_{t(i),f}, q_{t(i),i_0}}$. En d'autres termes, le nombre phononique du site qui ne reçoit ni ne cède aucun électron doit être conservé.

Que vaut maintenant $\langle q_{i,f} | e^{\lambda_i(b_i^+ - b_i)} | q_{i,i_0} \rangle$? On se rappelle que $e^{\lambda_i(b_i^+ - b_i)}$ est l'opérateur translation spatiale dans les coordonnées de l'oscillateur i . Plus précisément, c'est l'opérateur translation de la distance $\Delta x = \lambda_i \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_i}}$, de sorte que $\langle q_{i,f} | e^{\lambda_i(b_i^+ - b_i)} | q_{i,i_0} \rangle$ n'est autre que le recouvrement entre les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique d'harmonicité $q = q_{i,i_0}$ et $q' = q_{i,f}$ décalées dans l'espace de Δx . Il est donc donné par :

$$M_{qq'} = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{q'(x)} q(x - \Delta x) dx \quad (29)$$

La contribution de $H_{INT}^{a,i,k*}$, $\langle q_{i,f} | e^{-\lambda_i(b_i^+ - b_i)} | q_{i,i_0} \rangle$, correspondra cette fois à une translation de $-\Delta x$, mais il n'est pas difficile de voir que $M_{qq'}(-\Delta x) = M_{q'q}(\Delta x)$

⁵On passe de la température avec laquelle nous travaillons, en volts, à la température exprimée en kelvins par multiplication par $\frac{e}{k_B}$, approximativement 1.158810^{-4}

Les éléments $M_{qq'}$, dits de Franck-Condon, s'expriment assez bien à l'aide des polynômes de Laguerre généralisés L_k^α . L'on a ainsi :

$$|M_{qq'}| = \lambda_i^{q_{max}-q_{min}} e^{-\frac{\lambda_i^2}{2}} \sqrt{\frac{q_{min}!}{q_{max}!}} L_{q_{min}}^{q_{max}-q_{min}}(\lambda_i^2) \quad (30)$$

en notant $q_{max} = \max(q, q')$ et $q_{min} = \min(q, q')$. On peut voir que $|M_{qq'}| = |M_{q'q}|$, de sorte que $H_{INT}^{a,i,k}$ et $H_{INT}^{a,i,k*}$ fourniront en fin de compte des contributions égales.

2.2.3 Calcul des éléments de Frank-Condon

Pour accéder aux éléments de Franck-Condon, il est nécessaire de calculer les polynômes de Laguerre L_k^α pour $k, \alpha = 0 \dots Q_{max}$. A partir de la donnée des premiers polynômes $L_0^\alpha = 1$ et $L_1^\alpha = -x + \alpha + 1$, la fonction `laguerregen` détermine les suivant en exploitant la relation de récurrence suivante :

$$L_k^\alpha(x) = \frac{1}{k} ((2k - 1 + \alpha - x)L_{k-1}^\alpha(x) - (k - 1 + \alpha)L_{k-2}^\alpha(x)) \quad (31)$$

où les polynômes sont évalués au point $x = \lambda^2$ qui est le seul dont nous voulons connaître l'image.

2.2.4 Condition énergétique

La Règle d'Or de Fermi ne prend sens qu'avec la condition énergétique qui l'accompagne : conservation de l'énergie entre l'état initial $I_0 = |\text{électrodes}\rangle \otimes |i_0\rangle \otimes |q_{1,i_0}\rangle \otimes |q_{2,i_0}\rangle$ et l'état final $F = |\text{électrodes}\rangle \otimes |f\rangle \otimes |q_{1,f}\rangle \otimes |q_{2,f}\rangle$.

Si l'on note $j = 1, 2$ le site de départ où d'arrivée de l'électron sur le dimère, cette condition s'écrit :

- si l'électron quitte la molécule : $\epsilon_{i_0} + \omega_{q_{j,i_0}} = \epsilon_f + \epsilon_k + \omega_{q_{j,f}}$
- si l'électron rejoint la molécule : $\epsilon_{i_0} + \epsilon_k + \omega_{q_{j,i_0}} = \epsilon_f + \omega_{q_{j,f}}$

On en déduit l'énergie de l'électron sur l'électrode, qui intervient dans la fonction de Fermi de cette dernière :

$$\epsilon_k = s[\epsilon_f - \epsilon_{i_0} + \omega(q_{j,f} - q_{j,i_0})] \quad (32)$$

en notant par commodité s le "sens" du départ de l'électron :

$$s = \begin{cases} 1 & \text{si l'électron rejoint la molécule} \\ -1 & \text{si il la quitte} \end{cases}$$

2.2.5 Couplage aux électrodes

Lorsqu'on calcule un taux de transition entre 2 états moléculaires m et m' , il nous faut connaître le coefficient $\gamma_{i,a}$ qui intervient. La fonction `calculegrandgamma` remplit un tableau où figure pour chaque couple d'états le carré du coefficient γ adéquat.

Par exemple, on sait qu'on passe de l'état 0 à l'état 3 en ajoutant un électron sur le site 2, c'est donc $\gamma_{2,a}$ qu'il faudra considérer. Certaines transitions sont moins évidentes : prenons celle qui envoie l'état singulet 7 : $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$ sur l'état 1. L'on a $c_{2\uparrow}|7\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle$, de sorte que le couplage à considérer est $(\frac{\gamma_{2,a}}{\sqrt{2}})^2 = \frac{\gamma_{2,a}^2}{2}$. On retrouvera cette même

valeur pour la transition dans l'autre sens : 1 vers 7, où encore si l'on passe de 1 à l'état triplet 9 ⁶.

2.3 Recherche des solutions stationnaires

2.3.1 Matrice des taux

Il nous faut maintenant remplir la matrice W des taux de transition. La fonction `calculW` fonctionne de la façon suivante : elle balaye les 16 états moléculaires possibles ; pour chacun d'entre eux, elle considère uniquement les états qui leur sont accessibles et calcule le taux associé, qu'elle écrit à la position adéquate dans la matrice W , préalablement initialisée à 0. Il ne reste plus qu'à rajouter les termes diagonaux, tels que la somme sur une colonne est nulle.

2.3.2 Vecteur probabilité

Le vecteur probabilité est solution de $WP = 0$. Pour résoudre cette équation, on soumet W à un pivot de Gauss qui la rend triangulaire inférieure. La présence de beaucoup de termes nuls dans W corse légèrement l'exercice ; pour éviter l'utilisation d'un pivot nul, où nul aux arrondis numérique près, on sélectionne à chaque étape le pivot le plus grand en valeur absolue en utilisant un échange de lignes.

Il est indispensable avant d'entreprendre la résolution d'imposer une composante de P , car le nombre de solutions est infini. La première composante, qu'on s'attend à voir la plus grande, est fixée égale à 1. Le vecteur obtenu est ensuite normalisé pour que la somme de ses composantes soit égale à 1.

2.4 Calcul du courant

La matrice W_I qui permet le calcul du courant est obtenu par le même algorithme que W , à ceci près qu'on pondère les termes par le courant généré. Le sens positif du courant est arbitrairement pris de la gauche vers la droite. On fait appel à la variable sens s définie précédemment ; $W_{i \rightarrow f}^L$ est pondéré par s et $W_{i \rightarrow f}^R$ est pondéré par $-s$.

On effectue alors le calcul matriciel $W_I P$. La trace du vecteur obtenu est le courant dans la jonction.

Il faut l'exprimer maintenant dans des unités plus familières. En effet, nous avons pris $\hbar = 1$ donc $W_{I_0 \rightarrow F} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle F | H_{INT} | I_0 \rangle|^2 \rho_F$ a pour dimension le carré d'une tension (une énergie avec $e = 1$) fois l'inverse d'une tension (ρ , même remarque) ; c'est donc une tension, de même que W_I . P étant sans dimension, finalement $I = \text{tr}(W_I P)$ est également une tension. On sait que le quantum de conductance est $g_0 = \frac{e^2}{h}$ d'où

$$I = \frac{2\pi e^2}{h} \text{tr}(W_I P) = \frac{e^2}{\hbar} \text{tr}(W_I P) \quad (33)$$

On obtient donc I en ampères en multipliant notre résultat par $\frac{e^2}{h}$ ⁷. Sur les graphes, l'unité généralement représentée est le nanoampère, qui est l'intensité typique mesurée dans les jonctions moléculaires.

⁶Le programme reçoit en entrée les coefficients $\gamma_{i,a}$, où $i = 1, 2$ est un état de la base où la dégénérescence a été levée. Toutefois, il ne serait pas difficile de partir des $\gamma_{i,a}$ avec $i = I, II$ le site topologique du dimère ; en effet de $d_{1\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{I\sigma} - d_{II\sigma})$, on déduit $\gamma_{1,a} = \frac{\gamma_{I,a}}{\sqrt{2}}$ et ainsi de suite...

⁷Ce qui correspond numériquement à $3,863510^{-5}$.

3 Résultats

3.1 Molécule à un site sans interaction

3.1.1 Modèle exactement soluble

Des chercheurs américains et danois [1] ont montré que le problème de la jonction moléculaire avec une seule orbitale (monomère), sans phonons et sans interaction entre les électrons, traité avec un modèle similaire au notre, est soluble exactement ; et le courant dans la jonction est donné par :

$$I(\mu_L, \mu_R) = \frac{1}{2\pi} \int d\epsilon [f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)] \frac{T(\epsilon)}{2} \quad (34)$$

où :

- ϵ est l'énergie de l'électron incident, la somme portant sur toutes les énergies possibles
- f_L, f_R sont les fonctions de Fermi : $f_a(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu_a)} + 1}$
- $T(\epsilon)$ est la probabilité de transmission de l'électron incident ; elle vaut :

$$T(\epsilon) = \frac{8\gamma_R^2\gamma_L^2}{\Gamma^2 + 4(\epsilon - \epsilon_d)^2}$$

avec ϵ_d l'énergie de l'unique orbitale moléculaire, et $\Gamma = \gamma_R^2 + \gamma_L^2$.

Γ est l'élargissement du niveau moléculaire dû aux couplages avec les électrodes. Pour une molécule sans interaction, $T_L = \Gamma$ est la température en dessous de laquelle notre approche de développement en amplitude tunnel n'est plus valable, car l'hybridation molécule-électrodes devient trop importante.

3.1.2 Comparaison avec nos résultats

Ce modèle est très intéressant car il va nous permettre de vérifier la validité de nos résultats dans un cas simple. Pour se ramener au cas de la molécule unique, on envoie les autres états à des valeurs d'énergies inaccessibles : formellement $\epsilon_2 = U_2 = U_e = J = \infty$. On pose $U_1 = 0$ pour avoir des électrons n'interagissant pas entre eux. On n'autorise aucun phonon ($Q_{max} = 1$). On trace alors la valeur du courant pour différentes tensions $V = \mu_L - \mu_R$, par exemple en fixant μ_R à 0 et en balayant μ_L . C'est ce qu'on fera dans toute la suite.

Un petit algorithme ⁸ calcule l'intégrale du modèle exactement soluble.

Comme l'illustrent les deux graphes ci-dessus (fig. 1 et 2), le courant calculé par le programme est très proche du courant prévu par le modèle. Il présente une marche centré sur la valeur du potentiel chimique de l'électrode qui coïncide avec l'énergie ϵ_d de l'orbitale électronique : en effet la conductance différentielle $\frac{dG}{dV}$ présente en ce point une résonance. Cette résonance est d'autant plus étroite que la température diminue, car de moins en moins d'électrons dans les électrodes peuvent alors participer à la conduction (fonction de Fermi très abrupte).

⁸En pratique, il n'est pas nécessaire de sommer sur $[R]$ tout entier, d'autant plus que l'échantillonnage est une procédure très longue, et qu'il faut répéter pour chaque point de la courbe. Le domaine d'intégration doit inclure une fenêtre de largeur T autour de μ_L et de μ_R , car ailleurs les électrons du métal ne sont pas disponibles et une fenêtre de largeur Γ autour de ϵ_d ($T(\epsilon)$ est une lorentzienne de largeur Γ centrée sur ϵ_d) ; en prenant des largeurs 10 fois supérieures pour avoir de la marge, on a un résultat avec une précision satisfaisante.

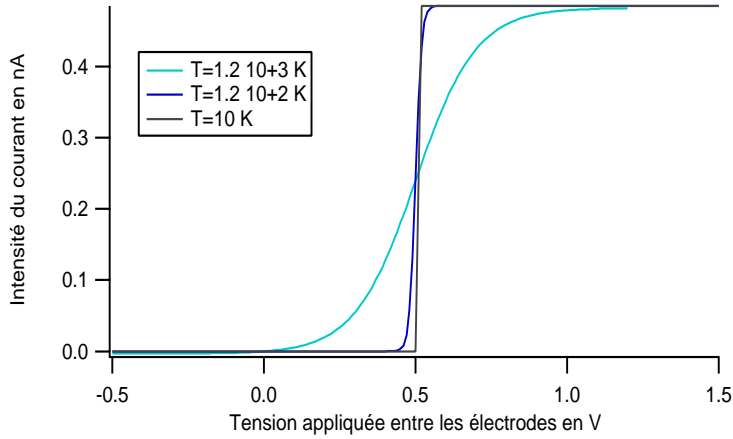


FIG. 3 – Courant dans une jonction à un site, calculé par le programme, en fonction de la tension entre les électrodes $\mu_L - \mu_R = \mu_L$ car on a fixé $\mu_R = 0$. Il a été tracé pour une température allant de 10 à $10^4 K$. L'unique orbitale a pour énergie $\epsilon_d = 0.5eV$. On a pris $\gamma_R = \gamma_L = 10^{-3}$.

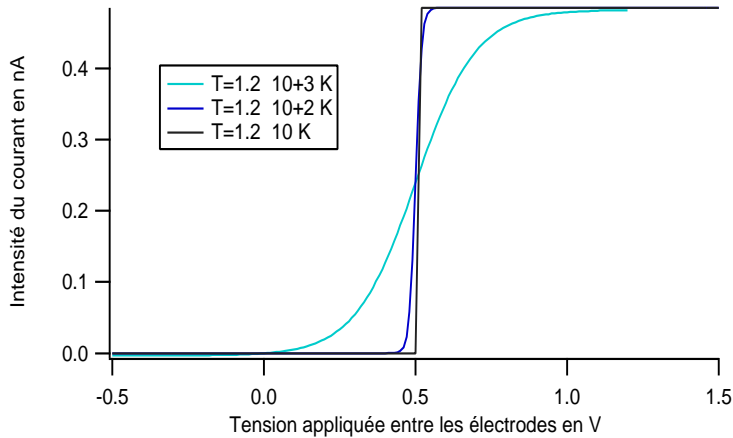


FIG. 4 – Courant dans une jonction à un site, calculé à l'aide de la formule exacte, en fonction de la tension entre les électrodes $\mu_L - \mu_R = \mu_L$ car on a fixé $\mu_R = 0$. Il a été tracé pour une température allant de 10 à $10^4 K$. L'unique orbitale a pour énergie $\epsilon_d = 0.5eV$. On a pris $\gamma_R = \gamma_L = 10^{-3}$.

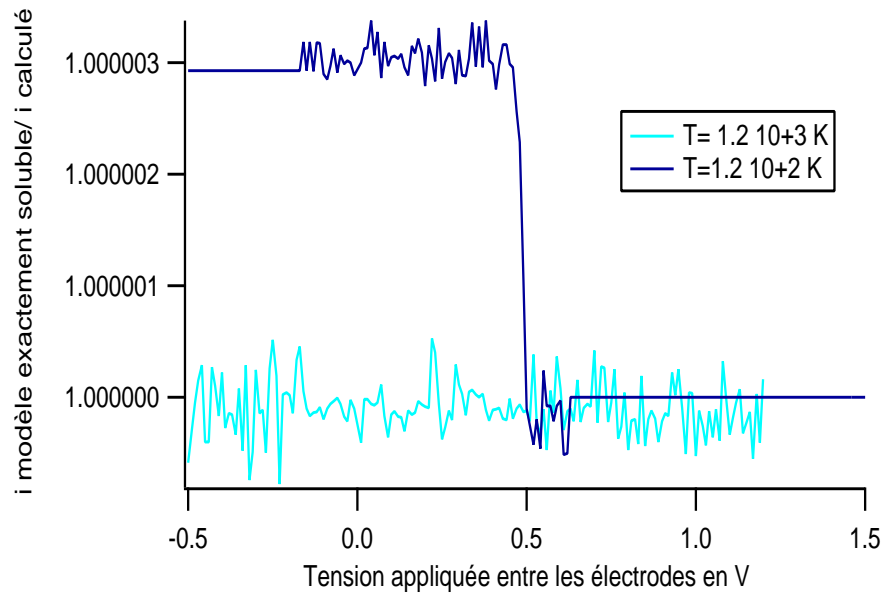


FIG. 5 – Rapport du courant donné par la formule du modèle exactement soluble sur le courant calculé par le programme. Les paramètres sont inchangés. La partie plate de la courbe trahit l'erreur numérique : saturation des grandeurs $< 10^{-28}$.

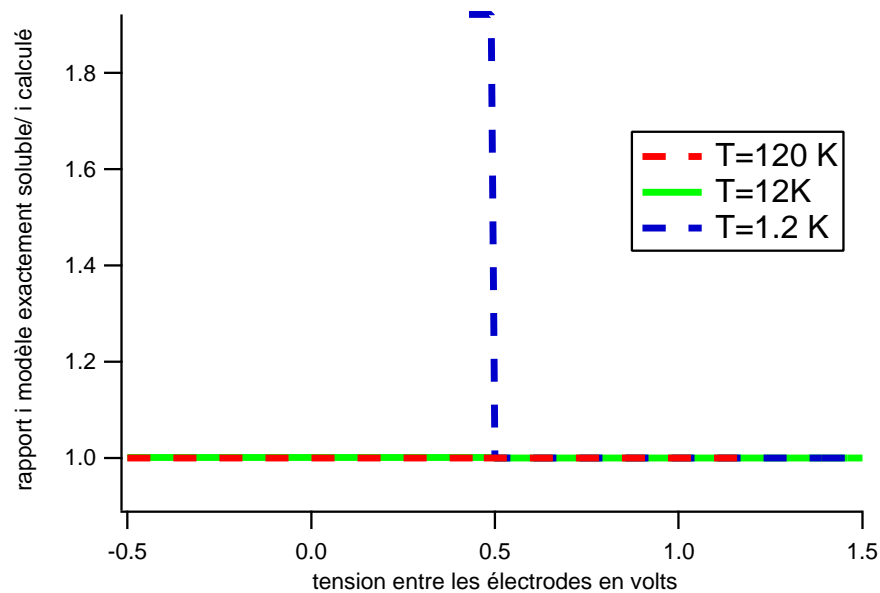


FIG. 6 – Rapport du courant donné par la formule du modèle exactement soluble sur le courant calculé par le programme, pour des températures encore plus basses. Les paramètres sont inchangés.

Toutefois la similitude des deux graphes est relative : le rapport des deux courants représenté en fig.3 n'est plus constant pour $T < 10^{-5}$. Il indique que pour $V < 0.5$ le courant donné par le modèle soluble a une valeur plus élevée que le courant calculé. Cet excès est la contribution du cotunneling, phénomène que notre modèle ne prend pas en compte. En effet, les électrons ont deux manières de traverser la jonction : soit en deux étapes, d'une électrode vers la molécule puis de la molécule vers l'autre électrode, c'est la traversée par effet tunnel séquentiel, soit à des ordres plus élevés de la théorie de perturbation en γ , en faisant intervenir des états intermédiaires virtuels, et l'on parle alors de cotunneling [4]. Le cotunneling est un effet secondaire qui se manifeste surtout à basse température, lorsque la température n'est plus très grande devant la différence $\mu_a - \epsilon_d$, et lorsqu'on est en dessous de la résonance (l'orbitale est alors supérieure en énergie aux deux électrodes, et le courant passe plus difficilement : classiquement il ne passe pas).

3.2 Molécule à 2 sites avec interaction sans phonons

3.2.1 Observations générales

L'ajout d'un deuxième site sur la molécule augmente le nombre d'états accessibles au système. L'ajout de couplages entre les électrons lève la dégénérescence entre les états existants. Ainsi, ces deux phénomènes vont engendrer nouvelles transitions possibles dans le système. L'effet sur la caractéristique sera l'apparition de nouvelles résonance, à chaque fois que le potentiel chimique μ_L coïncidera avec la différence d'énergie entre deux états accessibles l'un à partir de l'autre, car ce sont les conditions idéales pour qu'un électron rejoigne la molécule (réciproquement l'électrode). Les graphes auront donc des allures de d'escalier, aux marches plus ou moins nombreuses, plus ou moins espacées, parfois se chevauchant, selon les paramètres du dimère et des électrodes.

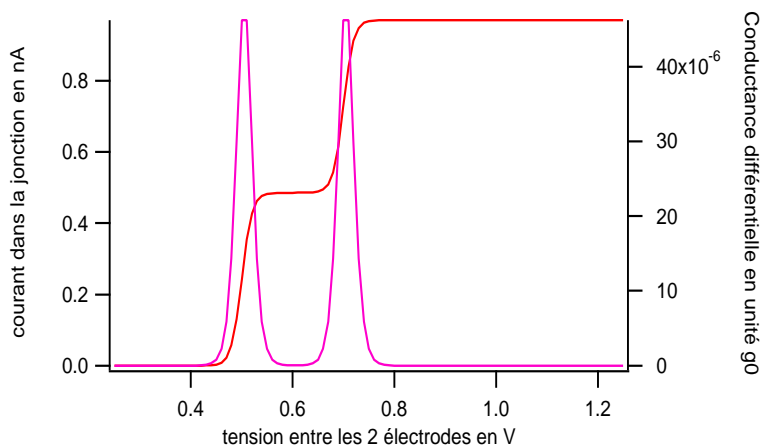


FIG. 7 – Un cas très simple : le dimère sans interaction. Courant dans une jonction à un site, calculé par le programme pour $T = 10^2 K$. Les orbitales ont pour énergie $\epsilon_1 = 0.5eV, \epsilon_2 = 0.7eV$. On a toujours $\gamma_R = \gamma_L = 10^{-3}$.

Dans le cas d'un dimère sans interaction, on relève ainsi 2 résonances à $\mu_L = \epsilon_1 = 0.7$ et $\mu_L = \epsilon_2 = 0.5$, donc 2 marches sur la caractéristique courant/tension. La conductance est représentée en unité de quantum de conductance $g_0 = \frac{e^2}{h}$, elle est de l'ordre de l'unité.

La largeur de chaque pic (raideur de la marche) est reliée à la température T . Chacune des 2 marches a donc une pente égale. Comme l'augmentation de la conductance provoquée par le passage du potentiel de l'électrode au dessus du niveau électronique (aire sous le pic) est identique dans les 2 cas, chaque marche a donc également une hauteur égale, ce qu'on peut vérifier sur la courbe.

Un petit tableau représentant les états et leurs transitions permet de voir que pour un dimère, il y a au maximum 16 résonances. Il est très utile de calculer la conductance différentielle pour les localiser précisément. Pour voir toutes les résonances, il ne suffit pas d'éviter les états dégénérés, il faut aussi avoir des résonances bien séparées, sans quoi les spectres sont très confus comme celui de la figure 5.

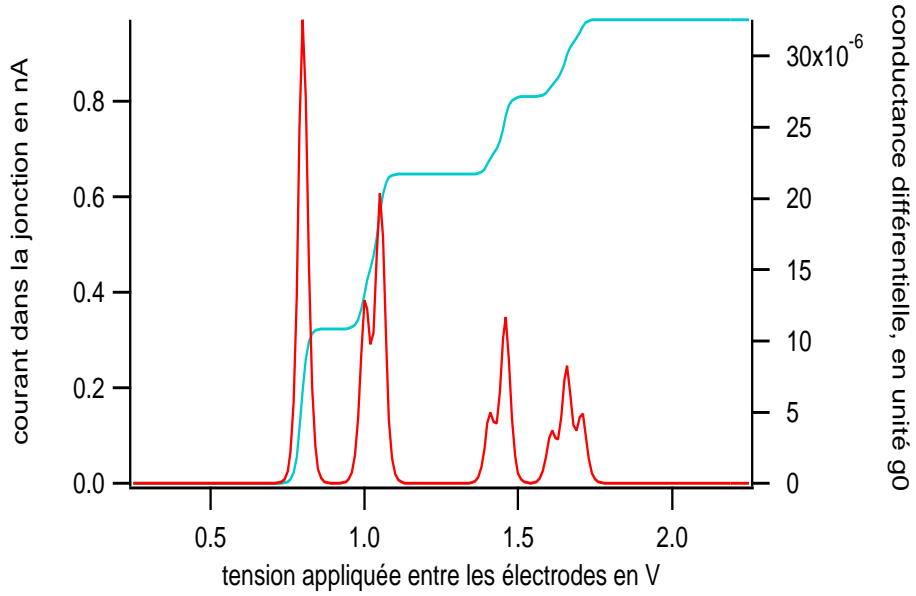


FIG. 8 – Si l'une des constantes de couplage, est très inférieures aux autres, les résonances se recouvrent et les pics sont très mal résolus. Ici, on a utilisé $\epsilon_1 = 0.5, \epsilon_2 = 0.7, U_1 = U_2 = 0.3, U_e = 0.05$.

3.3 Exemple

On va présenter ici un exemple de spectre où les résonances sont suffisamment espacées pour être bien visibles et interpréter ces diverses résonances.

Un tableau est la manière la plus simple de résumer l'analyse du spectre : à chaque pic on attribue un ou des états de départ et d'arrivée (dont les rôles sont évidemment échangeables), et on vérifie sur le spectre la correspondance des valeurs de μ_L . Un pic attendu est absent sur la courbe : il s'agit de celui associé à la transition $6 \mapsto 13, 14$. C'est que son intensité est trop faible pour qu'on le voit : en effet l'état 6 est un état très peu probable, car il ne présente aucun électron sur le site 1, le plus bas en énergie, et une paire d'électrons sur le site 2. Ainsi la transition se réalise avec une probabilité très petite, dans un sens (état 6 très peu probable) comme dans l'autre (passage des états 13, 14 vers l'état 6 très peu probable).

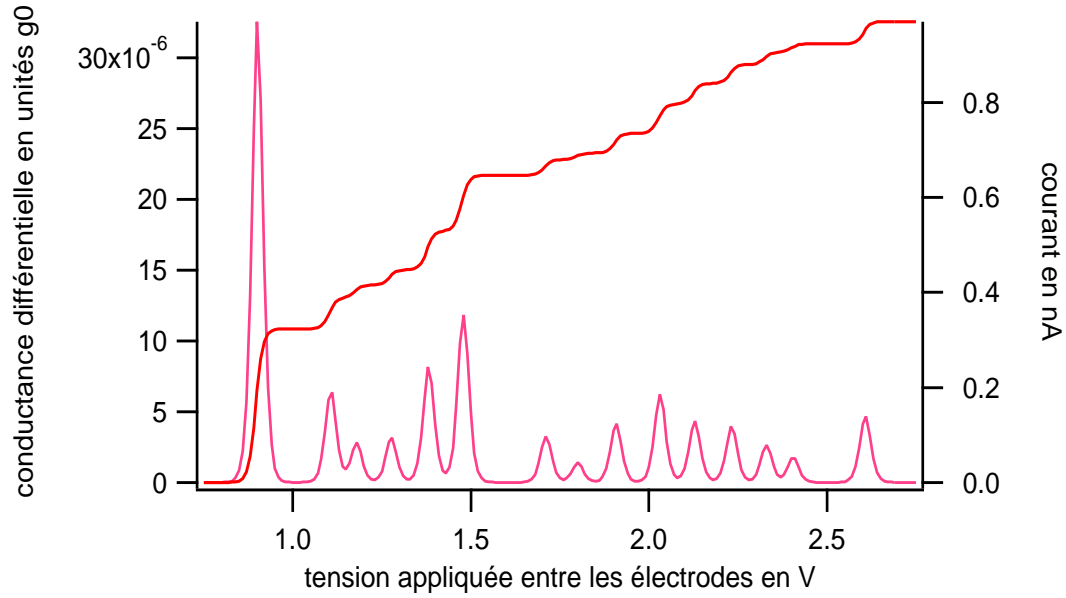


FIG. 9 – Un exemple de caractéristique sans résonances dégénérées ni recouvrement de résonances : on peut compter 15 marches sur la caractéristique, soit 15 pics de conductance. On a choisi $\epsilon_1 = 0.5, \epsilon_2 = 0.7, U_1 = U_2 = 0.4, U_e = 0.35, J = 0.1, T = 10^2 K$.

valeur de V	état de départ	état d'arrivée
0.9	0	1 ou 2
1.1	0	2 ou 3
1.7	1	5
1.375	1	7
1.425	1	8 ou 9 ou 10
1.9	3 ou 4	6
1.175	3 ou 4	7
1.275	3 ou 4	8
1.8	5	11 ou 12
2.125	7	11 ou 12
2.025	8 ou 9 ou 10	11 ou 12
1.6	6	13 ou 14
2.325	7	13 ou 14
2.225	8 ou 9 ou 10	13 ou 14
2.6	11 ou 12	15
2.4	13 ou 14	15

TAB. 1 – Valeurs de V résonantes et transitions moléculaires associées, pour un dimère avec interaction. L'indexation des états est rappelée dans l'annexe C. Les paramètres utilisés sont $\epsilon_1 = 0.5, \epsilon_2 = 0.7, U_1 = U_2 = 0.4, U_e = 0.35, J = 0.1, T = 120K$

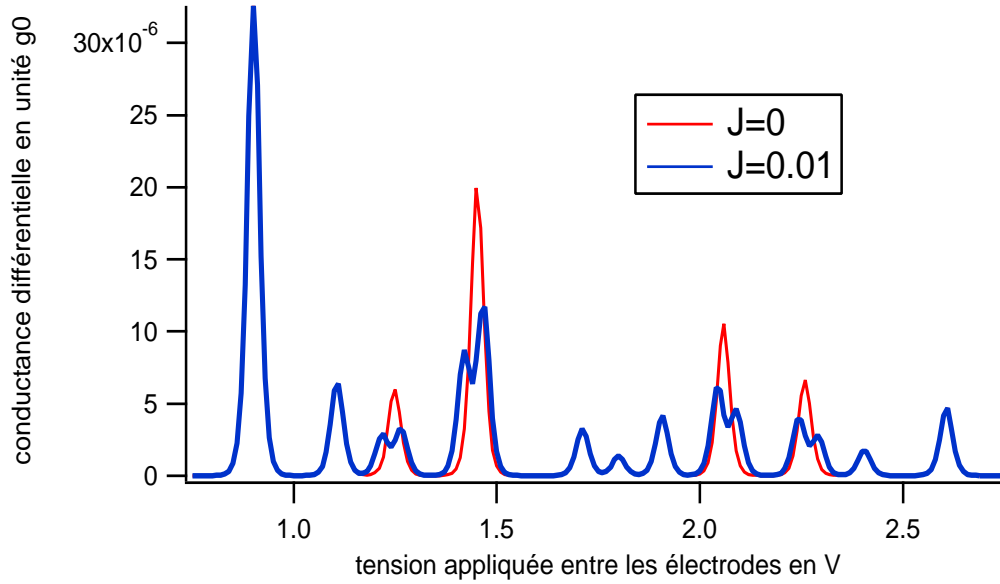


FIG. 10 – Le couplage magnétique de spin est responsable de séparations de pics. Ici, on a utilisé $\epsilon_1 = 0.5, \epsilon_2 = 0.7, U_1 = U_2 = 0.3, U_e = 0.05$, dans un cas $J = 0$, dans l'autre $J = 0.01$.

Deux pics se distinguent des autres par leur intensité : il s'agit de transition mettant en jeu respectivement l'état vide, $\mu_L = 0.9$ et l'état triplet, $\mu_L = 1,425$ (triple contribution!).

3.3.1 Levée de dégénérescence due au spin

Il est intéressant d'examiner l'effet du spin sur la caractéristique. En prenant un jeu de paramètres correspondant à des particules sans spin et en rajoutant une très faible interaction (constante de couplage J très inférieure aux autres), on met en lumière la levée de dégénérescence des états triplets et singulet, qui provoque la séparation des 4 pics mettant en jeu ces états en 2 (fig.8). Les pics sont décalés respectivement de $-\frac{3}{4}J$ et $+\frac{J}{4}$. On ne s'étonne pas de constater que la séparation des pics se fait de façon inégale puisqu'on sait qu'il y a 3 états triplets, contre un seul état singulet : on peut constater que l'aire sous les 2 pics est respectivement un quart (état singulet) et trois quarts (états triplets) de l'aire totale.

Conclusion

Ce travail montre qu'en faisant des approximations justifiées et en utilisant des paramètres phénoménologiques ajustables, on peut calculer le courant à travers un objet très compliqué car quantique et possédant énormément de degré de liberté, et observer un certain nombre d'effets différents. Le préliminaire à cette étude a été de me familiariser avec la seconde quantification, ce qui a été un prolongement aux cours de mécanique quantique que j'ai suivis en L3 et M1 que j'ai trouvés très enrichissants. L'étude a nécessité aussi un travail assez important de programmation, tel que je n'en avais jamais réalisé : j'ai apprécié d'élaborer moi-même un projet numérique complet qui a fourni les résultats que j'attendais et que j'ai pu ensuite exploiter. Pour obtenir une image de la jonction quantique encore plus proche de la réalité, il faudrait maintenant poursuivre l'exploitation en ajoutant des excitations phononiques ; on pourrait en particulier observer des effets du couplage entre les phonons des sites I et II induit via le couplage magnétique entre les 2 sites, la position de chaque site étant liée à l'état phononique de ce même site. Tout le programme a été écrit en toute généralité afin de fonctionner quel que soit la valeur de Q_{MAX} choisie. Toutefois, on s'attend à voir des effets pour un minimum d'une centaine de phonons, et un ordinateur classique ne peut pas effectuer un tel calcul : en effet, il implique d'écrire une matrice W de taille $16 * Q_{MAX}^2$ donc de retenir en mémoire ces $256 Q_{MAX}^4 \simeq 10^{10}$ termes. Un double étant codé sur 8 bits, cela requiert une mémoire vive de 100 gigabits (face aux 1 ou 2 dont dispose un ordinateur ordinaire). Il faudrait donc réaliser un travail de réécriture de certaines fonctions du programme en organisant les calculs de façon à ne pas avoir à stocker la matrice en entier, à optimiser la résolution de l'équation matricielle etc... ce qui aurait demandé plus de temps que les 3 mois de ce stage !

A Quelques éléments de seconde quantification

Opérateurs création et annihilation En seconde quantification, on choisit de décrire un état en indiquant le nombre de particules qui peuplent chacun des états quantiques du système. En partant de l'état vide noté $|O\rangle$, on atteint l'état constitué d'une particule dans l'état quantique $|\lambda\rangle$ en appliquant l'opérateur création d'une particule dans l'état λ , a_λ^+ ; réciproquement on rejoint à nouveau l'état vide en appliquant l'opérateur annihilation d'une particule dans l'état λ , a_λ . On peut montrer que ces opérateurs création et annihilation vérifient des relations de commutation ou anticommutation canoniques, qui sont analogues et équivalentes aux relations de commutation canoniques habituelles de la Mécanique Quantique entre impulsion et position. Ces relations diffèrent selon la nature bosoniques ou fermioniques des particules avec lesquelles on travaille. Pour les bosons, ces relations seront des relations de commutation :

$$[b_\lambda, b_{\lambda'}] = 0$$

$$[b_\lambda, b_{\lambda'}^+] = \delta_{\lambda, \lambda'}$$

Pour les fermions, il s'agira de relations d'anticommutation :

$$\{d_\lambda, d_{\lambda'}\} = 0$$

$$\{d_\lambda, d_{\lambda'}^+\} = \delta_{\lambda, \lambda'}$$

On peut alors définir l'opérateur nombre de particules dans l'état $|\lambda\rangle$, $n_\lambda = a_\lambda^+ a_\lambda$. Il est facile de voir que $n_\lambda |\lambda\rangle = |\lambda\rangle$ et $n_\lambda |\lambda'\rangle = 0$.

Plus fondamentalement, la seconde quantification permet de travailler dans la base de Fock de l'espace de Hilbert, où un état $|\psi\rangle$ quelconque s'exprime de la forme : $|n_1, n_2, \dots, n_p, \dots\rangle$ où $1, 2, \dots, p, \dots$ indexent les états quantiques accessibles au système, et n_p est le nombre de particules dans l'état p . Les opérateurs création et annihilation sont alors définis par :

$$a_q |n_1, n_2, \dots, n_q, \dots\rangle = \epsilon \sqrt{n_q} |n_1, n_2, \dots, n_q - 1, \dots\rangle$$

$$a_q^+ |n_1, n_2, \dots, n_q, \dots\rangle = \epsilon \sqrt{1 + n_q} |n_1, n_2, \dots, n_q + 1, \dots\rangle$$

avec $\epsilon = 1$ pour les bosons, et $\epsilon = (-1)^{\sum_{q' < q} n_{q'}}$ pour les fermions. Ce changement de mode de description est rendu licite par la propriété qu'ont les opérateurs nombre de particules $n_q = a_q^+ a_q$ de former un ensemble complet d'observables qui commutent.

Dans notre étude nous serons confrontés à deux types de particules. Il y aura d'une part les phonons, qui sont des bosons, et d'autre part les électrons, qui sont des fermions et vérifient donc le principe de Pauli. Ce dernier assure qu'il y a au plus un électron par état quantique (sans compter l'éventuelle dégénérescence de spin). De ce fait les seules valeurs propres autorisées pour les n_q seront 0 et +1.

Liens avec la première quantification Les opérateurs création et annihilation sont souvent introduits pour résoudre élégamment le problème de l'oscillateur harmonique à une dimension. En effet, il suffit de poser ⁹ :

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \text{ donc } \hat{a}^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right)$$

⁹qui vérifient bien la relation de commutation exigée pour des bosons, $[a, a^+] = 1$

pour que l'Hamiltonien se récrive

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \hbar\omega(a^+a + \frac{1}{2})$$

Diagonaliser H revient alors à diagonaliser $\hat{n} = a^+a$, ce qui demande peu de peine lorsqu'on a remarqué que $\hat{n}(\frac{(a^+)^k}{\sqrt{k!}}|0\rangle) = k(\frac{(a^+)^k}{\sqrt{k!}}|0\rangle)$. On pourra retenir les relations de passage entre les deux approches différentes :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^+) \text{ et } \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a}^+ - \hat{a})$$

On peut montrer que le Hamiltonien d'un système de particules libres se réécrit en seconde quantification $\widehat{H}_O = \sum_q \epsilon_q a_q^+ a_q$ où ϵ_q est l'énergie associée au vecteur propre indexé par q.

B Quelques rappels sur les moyennes thermiques

Lorsque la température est fixée, et qu'on est à l'équilibre, les quantités auxquelles on a accès expérimentalement sont en général des moyennes thermiques d'opérateurs sur le système étudié. A défaut de décrire le microétat dans lequel se trouve le système à l'instant t, on considère ainsi un état statistique, somme de tous les microétats accessibles pondérés par leur probabilité, qui est un état vu de l'esprit mais dont les valeurs moyennes tendent, aux temps longs, vers celles du système réel. L'opérateur densité à l'équilibre ρ est donné par la relation :

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{tr(e^{-\beta\hat{H}})}$$

Il est alors facile de calculer une valeur moyenne en température, dite statistique : $\langle \hat{A} \rangle = tr(\hat{\rho}\hat{A})$. En particulier, pour un gaz quantique de particules indiscernables à l'équilibre, l'opérateur densité dans l'ensemble grand-canonique est donné par

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{tr(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})})}$$

et il peut se réécrire sous la forme factorisée : $\rho = \prod_q \rho_q$ avec $\rho_q = \frac{e^{-\beta(\epsilon_q-\mu)n_q}}{\sum_{n_q} e^{-\beta(\epsilon_q-\mu)n_q}}$ On en déduit :

$$\langle n_q \rangle = tr(\rho n) = \sum_{n_q} \frac{e^{-\beta(\epsilon_q-\mu)n_q} n_q}{\sum_{n_q} e^{-\beta(\epsilon_q-\mu)n_q}}$$

Pour des fermions, la somme porte sur $n_q = 0, 1$ d'où

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_q-\mu)} + 1}$$

Cette fonction est appelée fonction de Fermi.

Pour des bosons, la somme porte sur $n_q = 0, 1, \dots, \infty$ et le calcul donne

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_q-\mu)} - 1}$$

On parle de fonction de Bose-Einstein.

C Spectre du dimère et numérotation des états

nombre électrons	numero	description	énergie
0	0	\emptyset	E_0
1	1	\uparrow, \emptyset	$E_0 + \epsilon_1 + U_1$
"	2	\downarrow, \emptyset	"
"	3	\emptyset, \uparrow	$E_0 + \epsilon_2 + U_2$
"	4	\emptyset, \downarrow	"
2	5	$\uparrow\downarrow, \emptyset$	$E_0 + 2\epsilon_1 + 4U_1$
"	6	$\emptyset, \uparrow\downarrow$	$E_0 + 2\epsilon_2 + 4U_2$
	7	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$	$E_0 + \epsilon_1 + \epsilon_2 + U_1 + U_2 + U_e - \frac{3}{4}J$
	8	$\uparrow\uparrow$	$E_0 + \epsilon_1 + \epsilon_2 + U_1 + U_2 + U_e + \frac{1}{4}J$
	9	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$	"
	10	$\downarrow\downarrow$	"
3	11	$\uparrow\downarrow, \uparrow$	$E_0 + 2\epsilon_1 + \epsilon_2 + 4U_1 + U_2 + 2U_e$
	12	$\uparrow\downarrow, \downarrow$	"
	13	$\uparrow, \uparrow\downarrow$	$E_0 + \epsilon_1 + 2\epsilon_2 + U_1 + 4U_2 + 2U_e$
	14	$\downarrow, \uparrow\downarrow$	"
4	15	$(\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow)$	$E_0 + 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 4U_1 + 4U_2 + 4U_e$

D Programme en C

Le texte du programme permettant le calcul du courant est fourni ci-contre. Il a été rédigé en langage C ; les résultats ont été exploités avec le logiciel Igor.

Références

- [1] A. Jauho, N.S. Wingreen, Y. Meir, *Time-dependant transport in interacting and noninteracting resonant-tunneling systems*, Physical Review B vol. 50, number 8 (1994).
- [2] I. G. Lang and Y. A. Firsov, Sov. Phys. JETP 16, 1301 (1963).
- [3] C. Cohen Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics*, vol. 2, p 1301, ed. Wiley, New York, 1977.
- [4] Koch, Von Oppen, Andreev, *Theory of the Franck-Condon blockade regime*, Phys. Rev. B 74, 205438 (2006).
- [5] Mitra, Aleiner, Millis, *Phonons effects in molecular transistors : quantal and classical treatment*, Physical Review B, vol. 69, Issue 24, id. 245302 (2004).
- [6] Vibrational Sidebands and the Kondo Effect in Molecular Transistors, Physical Review Letter 176801. J. Paaske, K. Flensberg, *Vibrational Sidebands and the Kondo Effect in Molecular Transistors*, Phys. Rev. Lett. **94**, 176801, (2005).
- [7] Michael Galperin, Mark A Ratner and Abraham Nitzan, *Molecular Transport Junctions : Vibrational Effects*, J. Phys. :Condens. Matter **19**, 103201 (2007).
- [8] G. Mahan, *Many-Particle Physics*, Ch1.2 : Second Quantization, ed. Springer ; 3rd edition, 2007.
- [9] M.H. Hettler, H. Schoeller, W. Wenzel, *Non-linear transport through a molecular Nanjunction*, Europhysics Letters, Volume 57, Issue 4, pp. 571-577 (2002).