

Table des matières

Introduction	11
Chapitre 1 : Dispositifs expérimentaux et méthodes	15
1.1 <i>Le microscope à effet tunnel ou STM (Scanning Tunneling Microscopy).</i>	16
1.2 <i>Le STM à l'interface liquide-solide</i>	21
1.3 <i>Le STM sous ultra-vide.....</i>	29
Chapitre 2 : Auto assemblages de molécules: Aspects organisationnels, et électroniques	33
<i>Introduction</i>	33
2.1 <i>Paramètres contrôlant l'organisation de molécules :</i>	35
2.2 <i>Propriétés électroniques :</i>	65
Chapitre 3 : Auto assemblages de molécules: Phénomènes dynamiques.....	65
<i>Introduction :</i>	65
3.1 <i>Etude en temps réel de l'adsorption d'une monocouche d'octane thiol :</i>	65
3.2 <i>Dynamique de molécules aux joints de domaines. (Etude du mûrissement de monocouches de molécules de Tristilbene)</i>	65
3.3 <i>Dynamique de molécules au sein des domaines.</i>	65
3.4 <i>Dynamique de molécules supplémentaires de TSB3,5.....</i>	65
<i>Conclusion du chapitre.</i>	65
Chapitre 4 : Etude et contrôle de la dynamique de molécules individuelles : Systèmes hôte-invité.....	65
<i>Introduction :</i>	65
4.1 <i>Propriétés sélectives d'adsorption et dynamique intra sites\cavités :</i>	65
4.2 <i>Dynamique inter sites\cavités de molécules invitées:.....</i>	65
<i>Conclusion du chapitre</i>	65
Chapitre 5 : Dynamique d'échange surface-solution : Contrôle optique	65
5.1 : <i>Excitation optique et modifications de la nature des assemblages.....</i>	65
5.2 : <i>Contrôle optique de la nature de l'adsorbat</i>	65
Conclusions générales et perspectives	65

Introduction

La réalisation d'objets structurés à l'échelle du nanomètre constitue une étape essentielle dans la recherche de miniaturisation dont font l'objet l'ensemble des recherches sur les nanotechnologies. L'électronique, naturellement, nécessite la réalisation de composants de plus en plus petits et performants¹, mais également la biologie ou la médecine pour l'acheminement auto-contrôlé de médicaments par exemple². On peut également penser à des domaines comme la catalyse ou la nano-fluidique pour lesquels le contrôle de la dynamique de liquides et de gaz aux plus petites échelles est devenu essentiel³.

Deux méthodes distinctes qualifiées de « Top down » et de « Bottom up » se proposent, en suivant des logiques opposées, d'atteindre ces objectifs. La première tente de contrôler la structure et les propriétés d'objets aux échelles les plus petites à partir d'outils macroscopiques, tandis que la seconde a pour but la réalisation d'objets macroscopiques complexes, assemblés à partir de briques élémentaires de la plus petite échelle.

Dans le cadre des recherches de type « Bottom up », les systèmes s'assemblant d'eux-mêmes, ou auto-assemblés, constituent un moyen particulièrement intéressant et astucieux. Ils permettent d'obtenir des objets finement structurés sur de grandes échelles, et pour un coût assez faible puisque, s'organisant d'eux-mêmes, ils ne nécessitent que peu d'interventions externes.

Réaliser la structure désirée nécessite néanmoins la maîtrise de deux points clefs :

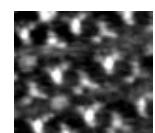
- Un grand contrôle des propriétés intrinsèques des briques élémentaires comme leur taille ou leur forme, mais également leurs propriétés optiques, chimiques...
- Une très bonne connaissance des interactions s'exerçant entre les briques élémentaires, celles-ci étant naturellement au cœur des mécanismes régulant l'organisation de ces briques les unes par rapport aux autres.

Avec les progrès importants de la chimie organique, la création de molécules de synthèse de taille et de propriétés variables est devenue possible. Cette avancée technologique fait naturellement de ces objets individuels organiques des candidats idéaux pour la réalisation de superstructures auto-assemblées. La réalisation de tels systèmes aura valu le prix Nobel de chimie en 1987 aux américains Donald J. Cram et Charles J. Pedersen ainsi qu'au français Jean-Marie Lehn. Les travaux de ce dernier ont mené progressivement à la définition d'un nouveau domaine, qu'il a proposé d'appeler

¹ C. Kergueris C, J. P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim "Electron transport through a metal-molecule-metal junction." Phys. Rev. B **59**, 12505 (1999).

² R. Langer. "Drug delivery and targeting." Nature **392**, 5 (1998).

³ J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin. "Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes." Science **312**, 312 (2006).



chimie « supramoléculaire » parce qu'elle s'intéresse aux entités complexes formées par l'association de deux ou plusieurs molécules¹.

Afin de pouvoir comprendre en détails les forces interagissant entre ces molécules, l'utilisation d'une technique capable « d'observer » des objets de la taille du nanomètre est devenue nécessaire. La réalisation en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer du microscope à effet tunnel, qui permet d'observer la surface des métaux avec une résolution atomique, ouvrait la voie à de telles études. Cette technique impose néanmoins un certain nombre de contraintes, liées notamment à l'ajout d'une surface conductrice à l'interface avec les molécules. Ainsi, et dans le cadre de l'étude des propriétés régulant l'assemblage entre molécules, les interactions avec la surface (nécessaire à l'imagerie des molécules par STM) ajoutent un degré de complexité important.

Les premières images STM de systèmes moléculaires organisés sur des surfaces sont généralement attribuées à Smith et al.², pour leur étude à l'air de bicouches lipidiques déposées par technique de Langmuir-Blodgett sur une surface de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Avec cette technique, les molécules sont arrangeées les unes par rapport aux autres avant leur dépôt sur la surface. Rapidement, l'utilisation d'autres techniques de dépôt, à l'interface avec un liquide, en utilisant une vanne pulsée ou par évaporation sous ultra-vide, va permettre d'étudier des agencements supramoléculaires dont l'organisation s'opère directement sur la surface. Ces techniques conduisent généralement à l'obtention de monocouches auto-organisées ou SAM (Self-Assembled Monolayer). La surface de Graphite HOPG utilisée comme substrat pour les premières études STM de SAM offre le double avantage de présenter des terrasses atomiquement plates sur plusieurs centaines de nm², et de ne pas s'oxyder, deux conditions nécessaires à l'imagerie STM à l'air, ou à l'interface liquide-solide. Notons que ces deux environnements sont proches des conditions d'applications potentielles de ce type de structure. C'est pourquoi aujourd'hui encore de nombreuses études s'intéressent à la réalisation de SAM sur la surface du graphite³ et décrivent les conditions d'assemblages particulières de telles ou telles molécules. Cette technique offre également l'avantage de pouvoir s'adapter à des dépôts de molécules de grandes tailles, voire de polymères⁴, impossibles à obtenir par évaporation sous ultra-vide.

La première partie de ma thèse sera dédiée à une étude systématique des propriétés d'assemblage d'une famille de molécules (dérivés de tristilbènes) sur cette surface, à l'interface liquide-solide. Nous verrons que cette étude trouve son intérêt de par les grandes similitudes existant entre les différents membres de cette famille. En effet, ceux-ci ne différant les uns des autres que par de faibles paramètres (géométriques ou électroniques) nous verrons qu'il sera possible de déterminer avec

¹ J. M. Lehn. "Supramolecular Chemistry – Receptors, Catalysts, and Carriers." *Science* **227**, 849 (1985).

² D. P. E. Smith, A. Bryant, C. F. Quate, J. P. Rabe, Ch. Gerber, and J. D. Swalen "Images of a Lipid Bilayer at Molecular Resolution by Scanning Tunneling Microscopy" *Proc. Nat. Ac. Sc. Uni. Sta. Am.* **84**, 969 (1987).

³ S. De Feyter, F. C. De Schryver. "Self-assembly at the liquid/solid interface: STM reveals." *J. Phys. Chem B.* **109**, 4290 (2005).

⁴ B. Grevin, P. Rannou, R. Payerne, A. Pron, J. P. Travers. « Multi-scale scanning tunneling microscopy imaging of self-organized regioregular poly (3-hexylthiophene) films. » *J. Chem. Phys.* **118**, 7097 (2003).

précision leurs influences respectives sur la structure de l'assemblage supramoléculaire obtenu (chapitre2).

Les études plus récentes nous montrent également que pour bien connaître et maîtriser l'influence des interactions régissant l'organisation de ces superstructures, il ne suffit pas d'étudier leurs assemblages à l'équilibre thermodynamique¹. La formation de ces réseaux est souvent le fruit d'une multitude d'étapes consécutives correspondant à l'apparition de phases, stables ou non, dynamiques ou statiques, chacune étant tributaire des propriétés intrinsèques des molécules individuelles et de leurs interactions. Ces phases correspondent de plus à autant d'indices sur les principes régissant la construction de l'assemblage moléculaire². Le chapitre 3 de cette thèse est dédié à l'étude de tels phénomènes. Nous montrerons tout d'abord sur un système test la faisabilité de telles études à partir des techniques à notre disposition (chapitre 3.1). Nous nous focaliserons ensuite sur différents membres de la famille dont nous avons décrit les propriétés d'auto-assemblage au chapitre 2, et nous verrons qu'ils sont le siège de mouvements collectifs de molécules, notamment aux joints séparant les domaines (chapitre 3.2). A l'aide de molécules cibles nous étendrons cette étude de manière à observer la dynamique des molécules situées au cœur même de ces domaines (Chapitre 3.3). Nous verrons que cette étude changera complètement la vision que nous avions de ces auto-assemblages, qui de réseaux rigides se verront attribuer des propriétés d'élasticité voire de fluidité. Ce chapitre se termine sur l'observation de phénomènes dynamiques originaux (chapitre 3.4), qui annonce les propriétés de tamis moléculaires 2D des réseaux obtenus avec certains membres de la famille considérée chapitre 2.

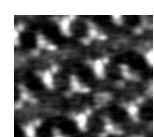
Une vue d'ensemble des propriétés statiques et dynamiques de nos auto-assemblages ayant été apportées au fil des chapitres 2 et 3, nous nous sommes focalisés au chapitre 4 sur les capacités particulières « d'accueil » de certaines de nos matrices pour des molécules tierces. Cette étude mettra en évidence des systèmes de type « hôtes-invités » qui font échos, en surface, aux études de molécules cages et autres pièges moléculaires observés au sein de structures poreuses tridimensionnelles³. Nous verrons notamment dans ce cadre que la matrice hôte considérée est adaptable à la molécule invitée à piéger (chapitre 4.1). Nous montrerons également comment, à partir de l'étude des propriétés statiques et dynamiques de ces matrices, nous avons pu contraindre des molécules de tristilbène à adopter des organisations normalement défavorables.

Les résultats proposés chapitre 4.2 sont le fruit des observations et conclusions obtenues dans l'ensemble des chapitres précédents. Nous verrons qu'ils conduisent à la mise en évidence de phénomènes de transport originaux de molécules en surface, mais également à un contrôle de ces phénomènes dynamiques. Ceci résultera en la réalisation de matrices dont les propriétés sont

¹ M. Koudia, M. Abel, C. Maurel, A. Bliek, D. Catalin,, M. Mossoyan, J. C. Mossoyan, L. Porte. "Influence of Chlorine Substitution on the Self-Assembly of Zinc Phthalocyanine." *J. Phys. Chem. B* **110**, 10058 (2006).

² G. E. Poirier. « Coverage-Dependent Phases and Phase Stability of Decanethiol on Au(111). » *Langmuir* **15**, 1167, (1999).

³ C. M. Drain, R. Fischer, E. G. Nolen and J. M. Lehn "Self-assembly of a bisporphyrin supramolecular cage induced by molecular recognition between complementary hydrogen bonding sites." *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **3**, 243 (1993).



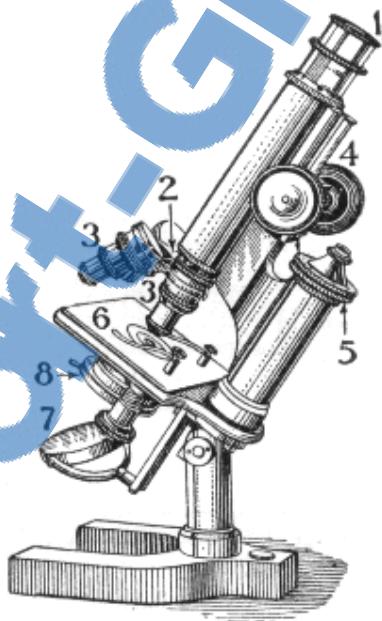
assimilables à celles de tamis moléculaire 2D, capables de conférer des propriétés dynamiques spécifiques à des molécules invitées déterminées.

Enfin le chapitre 5 est une étude prospective en vu d'obtenir un contrôle externe sur le fonctionnement de nos assemblages. Si des résultats ont déjà montré qu'il était possible de contrôler localement la dynamique de molécules en utilisant la pointe comme manipulateur¹, ce chapitre est dédié à une étude STM de l'influence d'un champ optique incident (laser) sur les organisations en surface de molécules. Cette étude permettra plus particulièrement de sonder les échanges entre des molécules adsorbées sur la surface et la solution. Cette étude constitue également un premier pas en vu d'ajouter un contrôle optique externe et potentiellement local, au contrôle intrinsèque de la dynamique par la matrice.

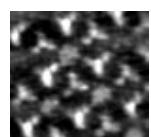
¹ M. Lastapis, M. Martin, D. Riedel, L. Hellner, G. Comtet, G. Dujardin. "Picometer-scale electronic control of molecular dynamics inside a single molecule." *Science* **308**, 1003 (2005).

Chapitre 1 : Dispositifs expérimentaux et méthodes

Nous avons travaillé à la caractérisation de dépôts de molécules obtenus à la fois à l'interface liquide-solide et sous ultra-vide. Ce chapitre a pour but de donner les conditions expérimentales respectives à ces deux environnements, ainsi que les différentes techniques de dépôt de molécules mises en œuvre. Nous commencerons toutefois par décrire le principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel.



Rapport Gratuito.com



1.1 Le microscope à effet tunnel ou STM (Scanning Tunneling Microscopy).

Si la première observation du courant tunnel électronique a été réalisée au sein de jonctions p-n à base de germanium dès 1958^[1] la réalisation du premier microscope à effet tunnel est due aux chercheurs G. Binnig et H. Rohrer en 1982^[2,3,4] (travaux pour lesquels ils eurent le prix Nobel de physique en 1986). Ceux-ci eurent l'idée de profiter de la forte dépendance du courant tunnel avec la distance séparant les deux électrodes entre lesquelles il transite, pour obtenir les premières images dans l'espace direct d'une surface à l'échelle atomique.

Nous nous proposons de décrire succinctement les principes de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel.

1.1.1 Principe de l'effet tunnel :

Soit un électron se déplaçant de gauche à droite, d'énergie E , auquel est associé une onde Ψ_G , et soit une barrière de potentiel $U(z)$ de largeur d et de hauteur $U(0 < z < d) > E$.

En mécanique classique : L'électron est rétro diffusé ou absorbé par le matériaux constituant la barrière, mais n'a aucune chance de traverser.

En mécanique quantique : L'électron, considéré ici comme une onde, aura une probabilité non nulle de passer à travers la barrière.

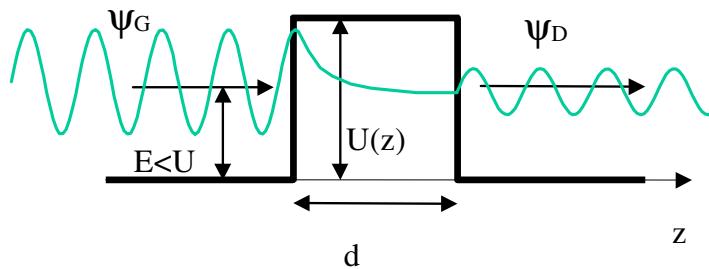


Figure 1.1.1 : Barrière de potentiel dans un modèle unidimensionnel.

¹ L. Esaki. "New phenomenon in Narrow Germanium p-n Junctions". Phys. Rev. **109**, 603 (1958)

² G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. "Surface studies by Scanning Tunnelling Microscopy". Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).

³ G. Binnig, H. Rohrer " Scanning Tunnelling Microscopy". Helv. Phys. Acta. **55**, 726 (1982).

⁴ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. "7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space". Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).

Dès lors, on peut démontrer que le coefficient $T(E)$ de transmission de l'électron à travers la barrière s'exprime comme:

$$T(E) = \left| \frac{\Psi_D}{\Psi_G} \right|^2 \approx \frac{16E(U-E)}{U^2} \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}d\right) \text{ avec } \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}d \gg 1$$

1.1.2 La microscopie à effet tunnel

Dans une première approche du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel, on considère généralement deux électrodes polarisées, séparées par un isolant (par exemple l'air, le vide...). Lorsqu'on applique une faible tension entre les deux électrodes ($|eV| \ll \Phi$, où Φ est la hauteur moyenne de la barrière), on peut alors considérer que la barrière adopte une forme trapézoïdale.

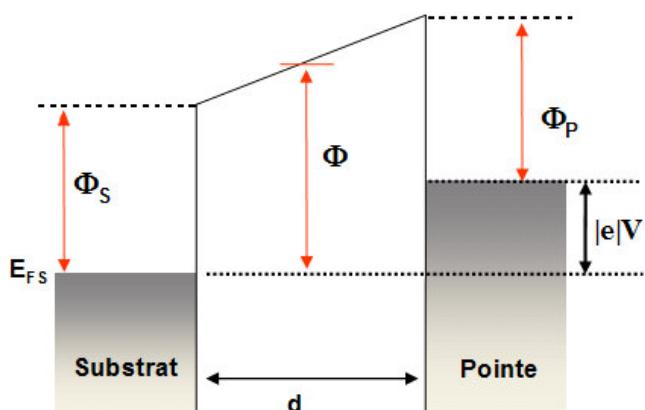


Figure 1.1.2 : Modèle d'une jonction de microscope à effet tunnel. Une tension V est appliquée entre la pointe et l'échantillon.

On peut démontrer que, dans ces conditions, le courant tunnel s'écrit¹ :

$$I_{\text{Tunnel}} \propto V e^{(-2Kd)} \quad (1)$$

Avec $K = \frac{1}{\hbar} (\sqrt{2m_e \Phi})$

On notera ici la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe surface.

¹ J. Simmons. "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film". J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963).



1.1.3 Interprétation du courant tunnel : Modèle Tersoff et Hamann

Si l'expression simplifiée (1) permet de comprendre la dépendance du courant tunnel avec la distance pointe surface, ainsi que l'influence de la barrière tunnel, elle ne rend pas compte de l'influence des propriétés électroniques des électrodes.

En considérant que les recouvrements entre les fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon sont faibles (pour des barrières importantes !), Tersoff et Hamann ont donné une expression plus fine du courant tunnel^{1,2}. Celle-ci est valable dans les limites suivantes :

- $Kd \gg 1$, dans la limite des barrières épaisses.
- $kT \ll |eV| \ll \Phi$, soit pour des températures et des tensions tunnel faibles devant la hauteur de barrière.

Un certain nombre d'approximations ont également été nécessaires :

- La surface est considérée comme un plan infini.
- La pointe est modélisée par un puit de potentiel sphérique de rayon de courbure R , centré en r_0 .
- Les travaux de sortie des électrons provenant de la pointe ou de l'échantillon sont considérés équivalents.

Dans ces conditions, le courant tunnel vérifie l'expression :

$$I_t = \frac{32\pi^3 \hbar^3 e^2}{(2m_e)^2} R^2 V \exp(-2KR) D_p(E_F) \rho(r_0, E_F)$$

où :

- D_p est la densité locale d'états électroniques de la pointe
- $\rho(r_0, E_F)$ est la densité locale d'états électroniques de la surface au point r_0 est à l'énergie de Fermi E_F
- $K = 1/\hbar^2 (2m_e \Phi)^{1/2}$
- \hbar , m_e , et e respectivement la constante réduite de Planck, la masse et la charge de l'électron.

¹ J. Tersoff, D.R. Hamann. "Theory and application for the Scanning Tunnelling Microscope". Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).

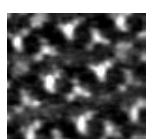
² J. Tersoff, D.R. Hamann. "Theory of the Scanning Tunnelling Microscope". Phys. Rev. B. **31**, 805 (1985).

Nous retiendrons particulièrement de cette expression qu'elle fait intervenir les densités locales d'états à la fois de la pointe et de l'échantillon. Ainsi les images STM sont caractéristiques de la répartition spatiale des états électroniques de l'échantillon, couplés à ceux de la pointe. Nous voyons ici que ces images ne doivent pas être interprétées comme une représentation directe de la topographie de l'échantillon puisque les propriétés électroniques (et finalement chimiques) des électrodes influent sur le courant tunnel¹.

1.1.4 Dispositif expérimental

Nous avons travaillé avec un STM réalisé au laboratoire. L'approche de la pointe jusqu'au contact tunnel se fait ici en deux temps : une approche manuelle où la distance pointe-surface est contrôlée optiquement (précision de l'ordre de 40 µm) relayée ensuite par un moteur pas à pas jusqu'à la zone de débattement du piezo (~µm), ce dernier assurant l'approche jusqu'au « contact tunnel ». Les déplacements fins en X, Y et Z sont obtenus à partir de tubes piezo-electriques, que nous avons calibrés à grande comme à petite échelles. Le support de l'échantillon est spécifiquement conçu dans le but de faciliter l'accès d'un faisceau laser au niveau de la jonction tunnel. Afin de réaliser des images STM à différentes températures, nous avons ajouté un dispositif à effet Peltier placé directement sous l'échantillon. Une sonde de température de « Pt100 », collée directement sur le dispositif Peltier permet la mesure en temps réel de la température, avec une résolution au demi degré près. Les études nécessitant des températures inférieures à 0°C ont été réalisées sous un balayage d'azote au sein d'une « cloche » recouvrant tout le support du STM. Ceci permet d'éviter la condensation, puis la solidification de l'eau autour de la jonction. L'ensemble est posé sur une table suspendue, afin d'éviter les perturbations d'ordre mécanique passant par le sol. L'expérience se trouve dans une pièce fermée, isolée de celle où se trouve l'expérimentateur au cours de l'expérience. Ceci limite les bruits acoustiques liés aux sons voyageant dans l'air. Comme pour la partie mécanique, l'électronique du STM ainsi que les logiciels d'acquisition et de traitement d'images ont été réalisés au sein du laboratoire. Cela permet une grande adaptabilité aux contraintes expérimentales, que ce soit pour l'obtention d'images à (relativement) haute cadence, la réalisation de spectroscopies originales, ou encore pour extraire des informations précises de nos images.

¹ K. Miyake, H Shigekawa, R. Yoshizaki. "Electronic structure of Si(111)-7x7 phase boundary studied by scanning tunnelling microscopy" Appl. Phys. Lett. **66**, 3468 (1995).



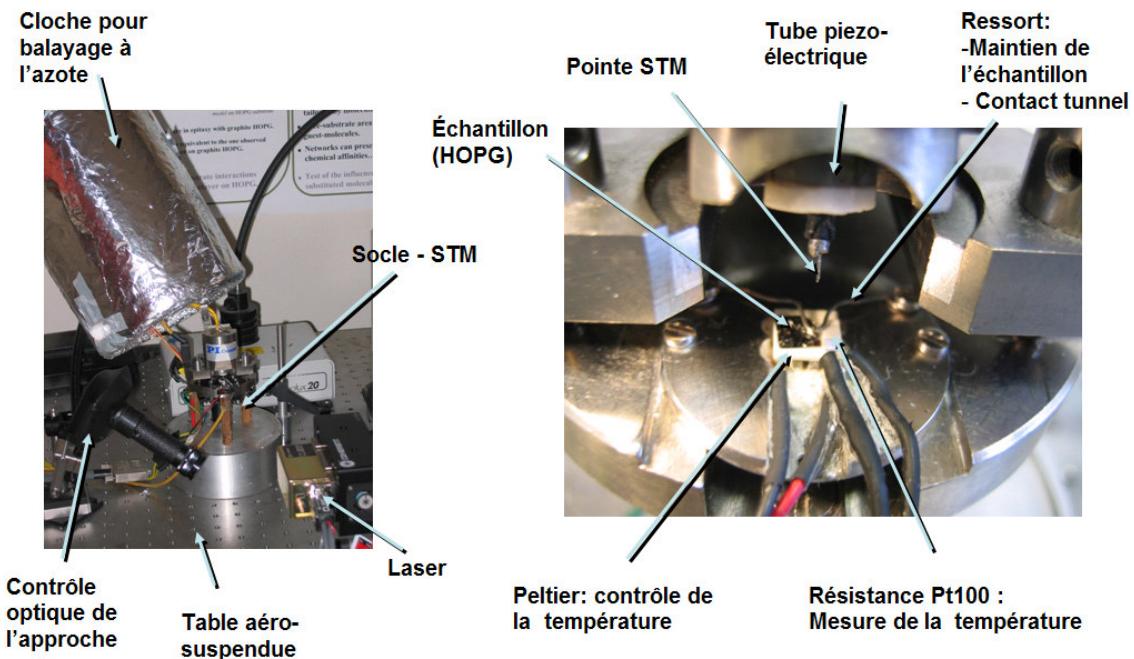


Figure 1.1.3 : Dispositif expérimental du STM fonctionnant à l'interface liquide-solide.

1.2 Le STM à l'interface liquide-solide

1.2.1 Spécificités du STM à l'interface liquide-solide

Travailler par STM à l'interface liquide-solide (premières expériences dans les années 90^[1]) constitue une alternative intéressante, dans de nombreux cas, aux expériences réalisées sous UHV (Ultra High Vacuum):

- D'un point de vue pratique la totalité du STM est directement à l'air, à l'exception de l'extrémité de la pointe et de l'échantillon qui sont recouverts de solvant (Figure 1.2.1 dispositif expérimental). Dans ces conditions, changer de pointe ou d'échantillon est l'affaire de quelques minutes et non de plusieurs heures comme ce peut être le cas sous UHV.

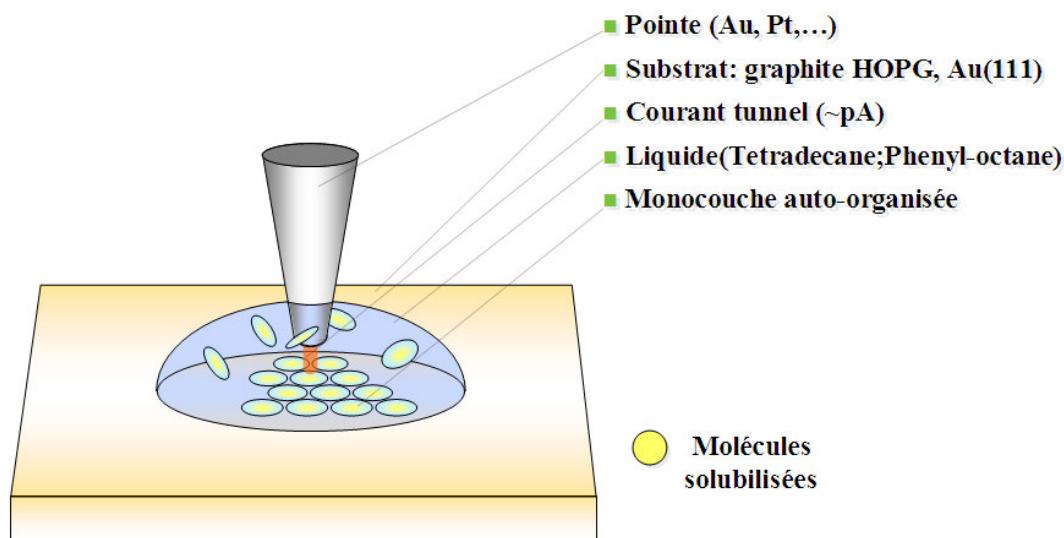
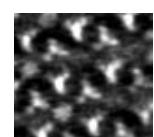


Figure 1.2.1 Schéma du STM à l'interface liquide-solide

¹ G.C. McGonigal, R. H. Bernhardt, D. J. Thomson. "Imaging alkane layers at the liquid/graphite interface with the scanning tunnelling microscope". *Appl. Phys. Lett.* **57**, 28 (1990).



- Le solvant agit comme un isolant entre la surface de l'échantillon et l'air, préservant celle-ci des impuretés atmosphériques (O_2 , CO_2 , H_2O ..).
- La propriété la plus importante du solvant est de servir de vecteur au dépôt des molécules qui y sont préalablement solubilisées, et qui peuvent ainsi diffuser librement jusqu'à la surface. Cette propriété est particulièrement adaptées aux dépôts de molécules volumineuses qui ne peuvent se déposer par évaporation sous vide (ex : ADN, polymères...)
- Les dépôts de molécules réalisés à l'interface liquide-solide ne permettent de réaliser que des dépôts mono-couches (bi-couche dans de rares cas). En effet, l'adsorption de molécules à l'interface avec le liquide est directement liée à une affinité entre molécules et substrat, résultant en une liaison chimique ou physique. Une fois la première couche déposée, la surface présente une couche uniforme de molécules. Le dépôt de couches supplémentaires résulterait cette fois d'une affinité entre molécules. Or, dans le solvant choisi, les molécules sont solubles et donc, par définition, non agrégées. Les molécules devant former les couches supplémentaires resteront donc en solution. Cette technique nous permet donc d'étudier des systèmes parfaitement bidimensionnels directement liés au substrat. Notons qu'en laissant évaporer le solvant, il est toutefois possible d'obtenir des dépôts organiques plus épais¹.
- La réalisation d'expériences pouvant permettre d'étudier les dynamiques d'échanges entre la surface et un liquide, à l'échelle de molécules uniques.

1.2.2 Les échantillons

Contrairement aux expériences sous vide les échantillons utilisés sont préparés à l'air avant le début de l'expérience, ce qui limite grandement le choix du substrat. En plus de devoir être conducteurs, et de proposer des surfaces atomiquement plates sur des aires importantes, les surfaces de ces échantillons doivent être le plus inerte possible de manière à éviter toute pollution atmosphérique. Le graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), l'or $Au(111)$, et le bisulfure de Molybdène (MoS_2) sont trois substrats satisfaisant ces exigences. Aucune expérience n'ayant été réalisée dans cette thèse à partir de substrats de MoS_2 , nous ne détaillerons pas la structure de cette surface. Notons également que les pointes STM doivent circonvenir aux mêmes exigences, c'est pourquoi nous utiliserons des pointes préparées mécaniquement, en Platine Iridié (90/10) ou en Or.

¹ E. Lacaze, M. Alba, J. Barre, A. Braslau, M. Goldmann, J. Serreau. « *Organic monolayers: Interface between 8CB liquid crystals and MoS_2 monocrystal* » *Physica B*. **248**, 246 (1998).

Les échantillons de graphite HOPG

Il s'agit d'échantillons carrés de 0,5 cm de côté et de 2 mm d'épaisseur acheté chez Goodfellow. L'échantillon est systématiquement clivé avant chaque expérience¹, afin d'obtenir une surface propre comportant des terrasses plates à l'échelle atomique pouvant atteindre le micron carré.

L'image STM ci-dessous est caractéristique d'une surface de graphite HOPG.

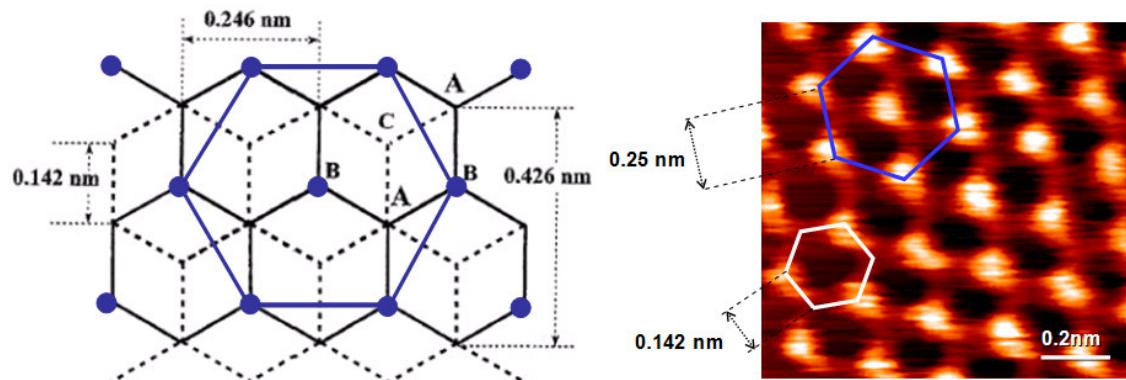


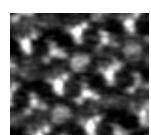
Figure 1.2.2 : A gauche : Modèle représentant la superposition des deux dernières couches du graphite HOPG (trait plein la couche supérieure, et pointillé la couche inférieure). Les atomes de type « B » sont marqués en bleu. A droite : Image STM du graphite HOPG, où les atomes de type « B » apparaissent intensément en blanc, et où les atomes de type « A » apparaissent moins intensément, en rouge ($I_t=1\text{nA}$, $V_{tip}=100\text{mV}$).

On y reconnaît un réseau hexagonal centré (tracé bleu sur l'image et le modèle), dont chaque point représente un atome. Ce réseau ne correspond pas à celui attendu pour une surface de graphite, normalement hexagonale et ayant un paramètre de maille plus petit que celui imaginé (tracé blanc sur l'image et noir sur le modèle). L'interprétation du courant tunnel dans le cadre de la théorie de Tersoff et Hamann explique ce phénomène maintenant bien connu. Le STM est une mesure de la densité locale d'états au niveau de Fermi (LDOS) et non une mesure directe de la topographie. Il est ainsi moins sensible aux atomes de type A, qui sont à l'aplomb d'un atome de la couche inférieure et pour lesquels la densité d'état au niveau de Fermi est moins dense, qu'aux atomes de type B². Signalons qu'une interprétation en termes élastiques peut-être valable également³. Sur la figure 1.2.2 nous distinguons des points brillants correspondant aux atomes de type B, mais également, avec un contraste plus faible, les atomes de type A (ils apparaissent comme un fond rouge diffus entre les

¹H. Chang, A.J. Bard. "Observation and characterization by scanning tunnelling microscopy of structures generated by cleaving highly oriented pyrolytic graphite". *Langmuir* **7**, 1143 (1991)

²J. Tersoff. "Anomalous Corrugations in Scanning Tunneling Microscopy: Imaging of Individual States." *Phys. Rev. Lett.* **57**, 440 (1986).

³J. M. Soler, A. M. Baro, N. Garcia, H. Rohrer. "Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface." *Phys. Rev. Lett.* **57**, 444 (1986).



points blanc sur l'image STM). Nous retrouvons ainsi les paramètres de maille attendus pour le graphite.

Il convient également de signaler le grand nombre de phénomènes, particulier au graphite HOPG, pouvant conduire à une erreur d'interprétation de nos images : corrugation géante, marches enterrées, phénomène de moiré, défaut de ressemblant à de l'ADN...^{1,2,3}

Notons qu'une image purement topographique de cette surface ne ferait pas la distinction entre atome de type A et B. Nous garderons donc à l'esprit l'influence des paramètres électroniques lors de l'interprétation des images STM, notamment pour les images de molécules présentant des systèmes d'électrons π délocalisées (molécules conjuguées).

Les échantillons d'or : La surface Au(111)

Nos surfaces d'or sont obtenues par évaporation d'une couche d'or d'environ 100 nm sur des surfaces de mica préalablement clivées. Nous avons utilisé des échantillons commerciaux (Neyco) et des échantillons que nous avons réalisés au laboratoire par épitaxie par jet moléculaire (MBE). Les échantillons sont systématiquement nettoyés à l'acétone et à l'éthanol, puis chauffés au rouge (~500-600 °C) dans la flamme d'un bec Bunsen afin d'obtenir des surfaces propres et reconstruites, avant chaque expérience. Les images de la figure 1.2.3 sont caractéristiques des surfaces d'or que nous imageons après la préparation susmentionnée.

¹ J. M. Soler, A. M. Baro, N. Garcia, H. Rohrer. "Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface." **57**, 444 (1986).

² H. J. Mamin, E. Ganz, D. W. Abraham, R.E. Thomson, J. Clarke. "Contamination-mediated deformation of graphite by the scanning tunnelling microscope" Phys. Rev. B **34**, 9015 (1986).

³ C. R. Clemmer, T. B. Beebe. "Graphite: a mimic for DNA and other biomolecules in scanning tunneling microscope studies" Science **251**, 640 (1991).

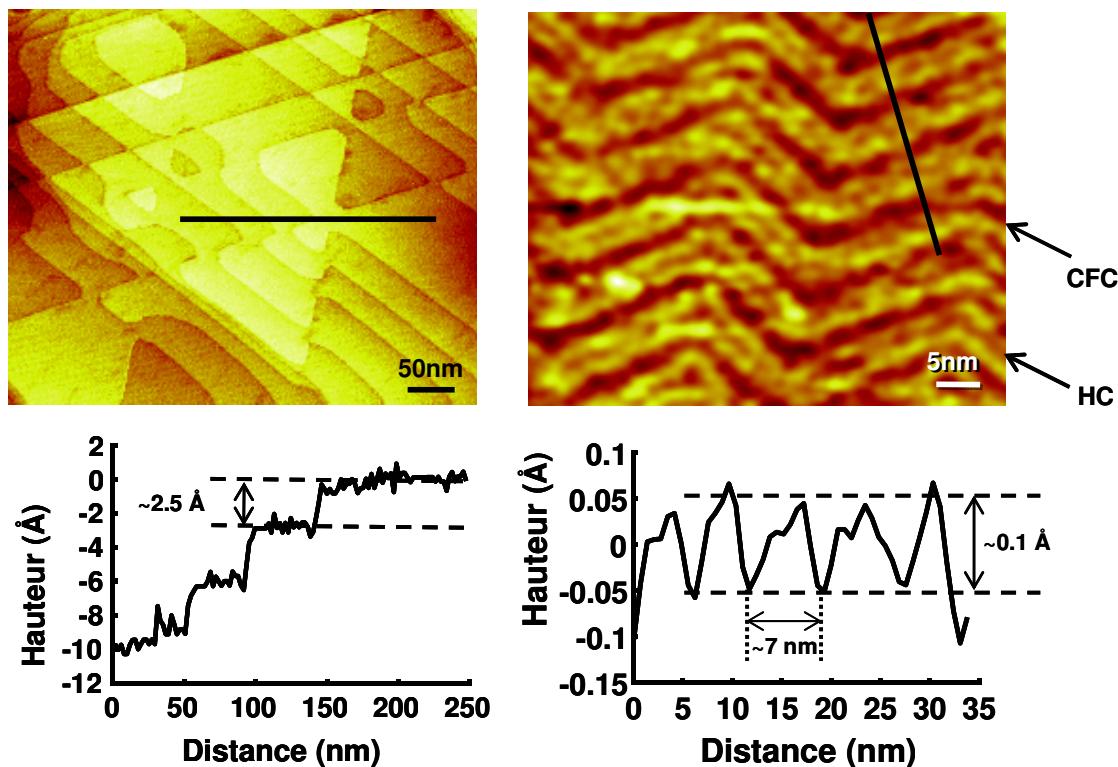


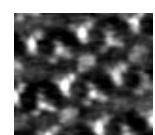
Figure 1.2.3 : Images STM réalisées au laboratoire de surfaces Au(111) reconstruites, à différentes échelles, et les profils topographiques correspondants.

La partie gauche de la figure 1.2.3 montre une image grande échelle d'une surface de Au(111) et, en-dessous, le profil topographique correspondant au trait noir dessiné sur l'image. On observe des terrasses, pouvant atteindre plusieurs centaines de nm². Celles-ci sont séparées par des marches d'une hauteur 2.5 Å, proche de la hauteur entre les plans cristallographiques (111) de l'or. On remarque également que les marches suivent des lignes orientées à 120° les unes des autres, qui correspondent aux orientations <110>, les plus denses pour une face (111) de l'or.

La partie droite de la figure 1.3 montre une image petite échelle d'une surface de Au(111) et, en-dessous, le profil topographique correspondant au trait noir dessiné sur l'image. On observe cette fois la reconstruction en « chevrons 22x $\sqrt{3}$ » caractéristique de la surface de Au(111) et qui correspond à une relaxation des atomes de surface^{1,2}. Ces contraintes appliquées sur les atomes de la dernière couche favorisent une réorganisation en surface de ces atomes qui alternent alors entre des positions dites cubique face centrée (cfc) et hexagonale compacte (hc). Nous obtenons ainsi des bandes (imaginées figure 1.2.3) espacées de 7 nm environ pour une rugosité de l'ordre du dixième d'angström. L'observation de cette reconstruction est également un gage de propreté et de qualité de la surface.

¹ C. Woll, S. Chiang, R.J. Wilson, P.H. Lippel. "Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunnelling microscopy". Phys. Rev. B **39**, 7988 (1989).

² J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl. "Scanning tunnelling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects". Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).



Si l'obtention de terrasses de grandes superficies est directement liée aux soins apportés lors du dépôt de l'or sur le mica, l'obtention de bonne reconstruction de surface en « chevrons » dépend principalement de la précision de l'étape de flammage au bec Bunsen. Cette dernière est la plus importante, puisqu'elle nous assure une surface de géométrie connue et d'une grande propreté chimique.

1.2.3. Les solvants

Le solvant étant au centre des expériences à l'interface liquide-solide son choix revêt une importance capitale. Voici les principales caractéristiques auxquelles il doit souscrire :

- Les solvants utilisés sont choisis peu ou pas polaires (et donc hydrophobes) afin d'éviter toute conduction ionique entre pointe et échantillon (des expériences dans des liquides polaires ou acides sont réalisables ; il faut pour cela travailler avec des pointes isolées par un film polymère ne laissant affleurer que l'apex, et adjoindre au dispositif expérimentale une contre électrode, comme pour une expérience d'électrochimie. Nous n'avons pas eu à travailler dans de telles conditions au cours de cette thèse.)
En pratique, les liquides peu(/pas) polaires sont rarement de bon solvants ; Ainsi pour une molécule donnée, il n'est pas toujours évident de trouver le solvant adapté.
- Les solvants doivent être relativement visqueux afin de ne pas s'étaler sur l'ensemble du support de l'échantillon. Des études en fonction de la viscosité du solvant sont envisageables.
- Les solvants sont choisis plus ou moins volatils selon que l'expérience souhaitée se déroule à sec (après évaporation du solvant) ou dans le liquide (pour lesquelles on choisira donc un solvant peu volatil)
- Certaines études ont été faites à des températures stabilisées de -10°C jusqu'à +45°C. Dans ce cas précis il a été nécessaire de trouver un solvant qui reste en phase liquide dans toute la gamme de température étudiée.
- La toxicité de ces solvants est également à prendre en compte étant donnée la fréquence d'utilisation. Cependant leur faible taux d'évaporation, les faibles volumes engagés et l'absence de l'opérateur dans la pièce lors de la phase d'acquisition de données, réduisent fortement les quantités éventuellement absorbées.

Le tableau 1.2.4 récapitule les différents solvants que nous avons considérés, ainsi que les caractéristiques correspondantes.

Solvant	Viscosité (Cp) à 20°C	Température de vaporisation (°C)	Température de solidification (°C)	Toxicité
<i>n</i> -Hexane	-	68.70	-95.3	Importante
<i>n</i> -Heptane	-	98.50	-90.6	Faible
<i>n</i> -Décane	0.92	174.1	-29.7	Faible
<i>n</i> -Tétradécane	2.18	235.5	5.80	Faible
<i>n</i> -Phenoctane	2.60	261.0	-36.0	Faible
Squalane	31.0	176.0	-38.0	Faible

Figure 1.2.4 : Tableau récapitulatif des principales propriétés des solvants considérés.

- Pour les expériences réalisées à l'air, après évaporation du solvant nous avons choisi l'heptane. Il est le plus volatil après l'hexane et est beaucoup moins toxique que ce dernier. Pour ces études, le solvant sert uniquement de vecteur au dépôt des molécules.
- Pour certaines études en concentration croissante, nous avons choisi le décane. Celui-ci s'évapore lentement ce qui nous a permis de suivre l'évolution sur la surface, liée à l'augmentation progressive de la concentration de molécules en solution.
- Le tétradécane s'évapore extrêmement lentement et est relativement visqueux, ce qui en fait le candidat idéal pour les études STM à l'interface liquide-solide. De plus, il est possible de faire l'image de son dépôt sur des surfaces de Au(111). La figure 1.2.5 en est un exemple :

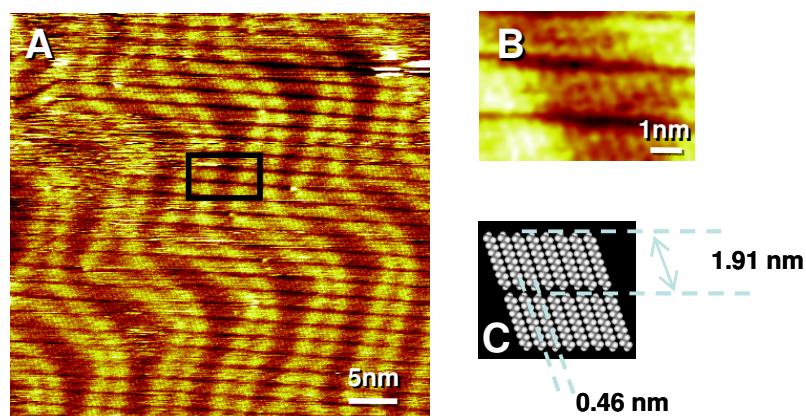
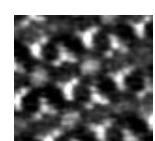


Figure 1.2.5 : Image STM d'une surface d'Au(111) obtenue après ajout d'une solution de tétradécane (A), et un agrandissement de la zone contenue dans le rectangle noir où l'on distingue les molécules



individuellement (B) ($I_{tunnel} = 48 \text{ pA}$ et $V_{tip} = 670 \text{ mV}$). En (C), nous présentons un modèle de la couche de tetradécane sur Au(111).

On observe un réseau correspondant à celui décrit dans la littérature¹. La surface occupée par une molécule de tetradécane sur une surface d'or est de $0,88 \text{ nm}^2$, soit $\sim 0,06 \text{ nm}^2$ par groupement méthylène. Au vu de ces images, on pourrait se demander si le tetradécane peut empêcher ou gêner l'adsorption des molécules pour lesquelles il est sensé servir de vecteur de dépôt. Dans ce cas, il y a compétition entre les molécules du solvant et les molécules du soluté. Nous verrons que dans certain cas, les molécules du solvant peuvent influer sur la stabilité des réseaux des molécules de soluté.

- Le tetradécane gèle aux environs de 6°C , ainsi nous avons eu recours au Phénol-octane pour les expériences effectuées à plus basse température. De plus, la solubilité de certaines molécules d'Hydrocarbure Poly Aromatique (PAH), que nous avons utilisé, y est supérieure.
- Enfin, nous avons eu recours au squalane lorsque nous avons voulu observer l'influence de la viscosité du solvant.

¹ A. Marchenko, S. Lukyanets , J. Cousty. "Adsorption of alkanes on Au(111): Possible origin of STM contrast at the liquid/solid interface" Phys. Rev. B. **65**, 045414 (2002).

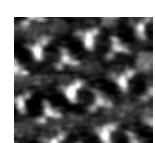
1.3 Le STM sous ultra-vide

Travailler sous ultra-vide comporte certains avantages, du point de vue de l'imagerie comme du point de vue du dépôt.

1.3.1 Spécificité du STM sous ultra-vide :

On peut détailler les avantages et les inconvénients des expériences réalisées sous UHV comme suit :

- La plupart des dépôts étudiés sous UHV sont réalisés par évaporation de molécules. Cette technique d'épitaxie par jet moléculaire (MBE) permet de réaliser des dépôts d'épaisseur contrôlée. On pourra, une fois les bons paramètres établis, déposer le nombre de couches de molécules désirées ; Ceci permet l'étude par STM de dépôts épais. Par contre, plus la masse de la molécule est importante, plus la température nécessaire pour son évaporation est élevée. Les molécules organiques se dégradant à température élevée, nous serons donc limités à des molécules de taille restreinte pour ces expériences.
- Nous avons également étudié sous ultra-vide des dépôts réalisés **par évaporation du solvant**. Ces expériences ont été réalisées avec du tetradiécane ou du phényloctane contenant les molécules choisies. Pour cela on dépose une goutte ($\sim 10 \mu\text{L}$) de solvant sur l'échantillon préalablement préparé, puis on l'introduit dans une chambre de vide primaire. Dans ce cas, le solvant s'évapore lors de la remise sous vide de la chambre. Nous verrons que les systèmes obtenus par cette méthode sont très proches de ceux obtenus à l'interface liquide-solide, à ceci près que le dépôt n'est jamais en contact avec l'air. Par cette méthode, il est donc possible de réaliser des études similaires à celles réalisées à l'interface avec le liquide, mais en évitant tout échange entre la surface et la solution en cours de manipulation, ce qui, nous le verrons, peut s'avérer très utile.
- Les images obtenues sous ultra-vide sont potentiellement mieux résolues qu'à l'interface liquide-solide (on verra que ce n'est pas toujours évident), et la dérive thermique est souvent beaucoup moins importante.
- Les échantillons sont préparés in-situ ce qui exclut toute pollution de la surface due à l'atmosphère. Ceci permet l'utilisation d'autres substrats que ceux utilisés à l'air, tel que le cuivre par exemple.

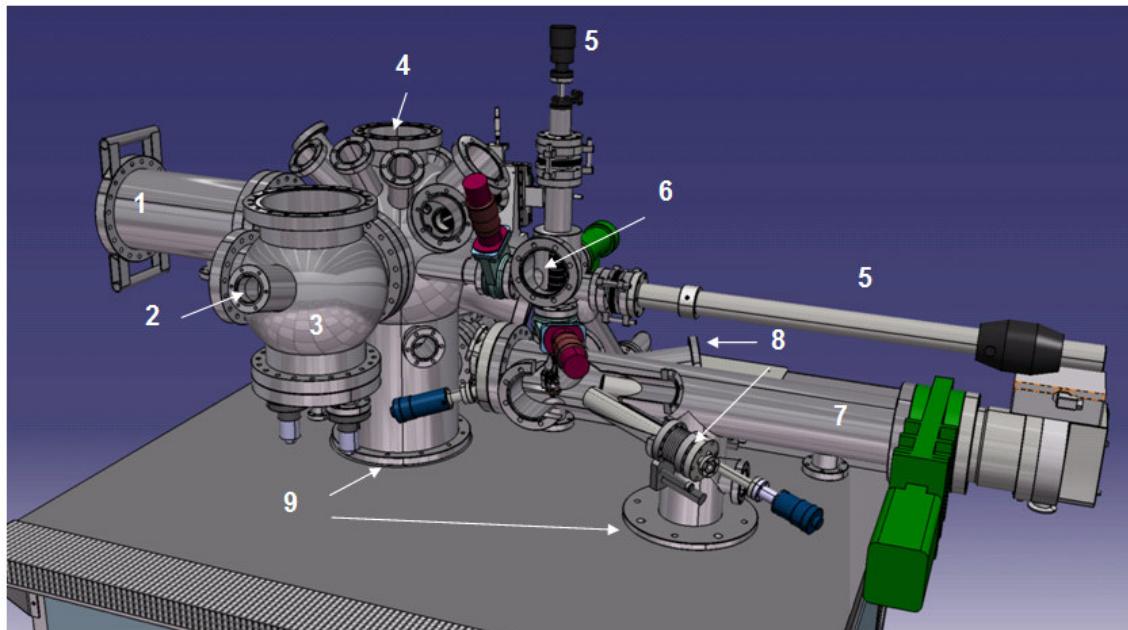


- Ces expériences se faisant dans une enceinte ultra-vide, les constantes de temps sont beaucoup plus importantes que pour des expériences à l'interface liquide-solide. Changer une pointe ou préparer un échantillon en vu d'un dépôt, pouvant prendre plusieurs jours. De la même manière, de fortes contraintes stériques sont inhérentes à de tels dispositifs expérimentaux. L'accès optique à la jonction tunnel, pour un faisceau laser par exemple, se fait au travers de hublots. Dans ces conditions, il n'est pas aisés de focaliser le faisceau à l'endroit désiré. Pour toutes ces raisons, les études à l'interface liquide solide seront préférées aux études sous vides chaque fois que c'est possible.

1.3.2 Dispositifs et méthodologies expérimentales

L'ensemble du montage expérimental ultra-vide a été repensé et modifié au cours de la thèse, afin d'y intégrer une chambre de dépôts d'organiques (schéma du montage figure 1.3.1).

Celle-ci permet la réalisation de dépôt par évaporation de molécules à partir de deux évaporateurs MBE (cellule de Knudsen) ainsi qu'à partir d'une vanne pulsée pouvant permettre le dépôt de molécules de plus grandes tailles (ADN par exemple).



1. LEED	6. Sas d'insertion des échantillons.
2. Bras manipulateur.	7. Chambre de dépôt des organiques.
3. Chambre STM.	8. Evaporateurs d'organiques.
4. Chambre de préparation des substrats.	9. Entrées des systèmes de pompage.
5. Cannes de déplacement.	

Figure 1.3.1 : Dispositif expérimentale du bâti ultra-vide

Le microscope STM :

Il s'agit d'un STM commercial dont le système de déplacement est réalisé à partir d'un tripode piezoélectrique. L'ensemble « pointe-substrat » est solidaire d'un bloc suspendu mécaniquement par un système de ressorts. Ce socle est ensuite stabilisé à partir de courants de Foucault afin d'éviter toutes vibrations. L'isolation acoustique est assurée par le bâti, et par le vide. L'ensemble se trouve dans la chambre 3 qui est surplombée par un hublot de grande taille afin de faciliter un accès optique tant pour des expériences d'émission de photons, que d'excitation laser. Comme pour le STM à l'interface liquide-solide, l'électronique et le logiciel d'acquisition d'image ont été réalisés au laboratoire.

Le système de pompage :

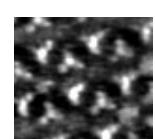
Il est assuré de manière classique par deux ou trois étages de pompage. Les chambres 3 et 4, et la chambre de dépôt organique ayant des systèmes de pompage indépendants, composés d'un pompe primaire à palettes en série avec une pompe turbomoléculaire, associée à une pompe ionique. Les pompes ioniques permettent l'obtention de vide classiquement dans les bas 10^{-10} mbar pendant la réalisation des images STM. Enfin le vide dans le sas d'insertion est obtenu en parallèle du système de pompage des chambres 3,4.

Préparation des substrats :

Nous avons utilisé principalement des monocristaux d'or (Au(111)), et occasionnellement de cuivre (Cu(111)). Les méthodes de préparation de tels échantillons sont similaires. Afin d'obtenir des surfaces de bonne qualité, il sont soumis à des cycles de bombardement ionique (1keV et 0,5 μ A pendant 20 minutes) et de recuit (400 °C pendant 30 minutes), permettant respectivement de nettoyer et reconstruire nos surfaces. Du fait de sa plus grande réactivité, la préparation des surfaces de cuivre nécessite un plus grand soin, et donc un nombre de cycles « bombardement/recuit » plus important que pour la préparation des surface d'or. C'est pourquoi nous avons préféré travailler, dans la mesure du possible, avec des échantillons d'or. La qualité des échantillons est vérifiée directement par STM. Comme à l'interface liquide-solide, la présence de reconstruction de surface de type Au 22x $\sqrt{3}$ pour les échantillons d'or nous renseigne sur la qualité de nos surfaces.

Réalisation des dépôts de molécules :

Nous avons travaillé sur des dépôts de molécules commerciales, choisies de la plus grande pureté possible. Celles-ci sont introduites avec soin dans les creusets des évaporateurs. Cette opération nécessite une remise à l'air de la chambre de dépôts, et donc un étuvage de l'ensemble du bâti, ce qui prend plusieurs jours. Les molécules, une fois sous vide, sont systématiquement purifiées par



sublimation. La température des évaporateurs est contrôlée à partir d'une électronique externe. Au cours d'un dépôt l'évaporateur est amené en regard de l'échantillon à distance connue, et la température du creuset est contrôlée. Enfin, pour contrôler l'épaisseur des dépôts, nous avons préalablement calibré le flux de molécules en fonction de la température des creusets à partir d'une balance à quartz dans un premier temps, puis affiné la mesure directement à partir des images STM.

Préparation des pointes :

Nous avons utilisé principalement des pointes en tungstène formées par électrochimie dans des bains de NaOH 1N. Une fois réalisées, ces pointes sont insérées dans le bâti où elles seront systématiquement portées à 900 °C afin, notamment, de réduire les oxydes, et d'assurer ainsi une bonne stabilité chimique de la pointe. Cette technique peut également être utilisée pour nettoyer à nouveau une pointe souillée ou dégradée.

Procédure complète pour la réalisation d'un dépôt :

Les échantillons sont insérés par le sas d'insertion, puis déplacés, une fois un vide acceptable ($\sim 10^{-7}$ mbar) atteint, vers la chambre de préparation (4) à l'aide de la canne de transfert. Ici l'échantillon subit des cycles consécutifs de bombardements ionique et de recuit jusqu'à obtention de l'état de surface désiré. Celui-ci sera vérifié *in situ* par STM (2). Une fois l'échantillon préparé, il est déplacé jusqu'à la chambre d'évaporation (7). Le support dans lequel il s'insère permet un contrôle de sa température en cours du dépôt. Les molécules peuvent alors être évaporées suivant les techniques classiques de MBE à partir d'un des évaporateurs (8). Une fois le dépôt obtenu, et l'échantillon revenu à température ambiante, l'échantillon est à nouveau déplacé jusqu'au STM où il sera étudié. Un nouveau cycle de nettoyage reprend avant chaque nouveau dépôt de molécules.

Notons que de la préparation de la surface, en passant par celle du dépôt, en allant jusqu'aux analyses STM, l'échantillon est constamment sous ultra-vide (sauf au cours du dépôt où la pression peut remonter jusque dans les 10^{-8} mb), ce qui évite toute pollution de la surface.

Chapitre 2 : Auto assemblages de molécules: Aspects organisationnels, et électroniques

Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude non exhaustive des principaux mécanismes régulant l'adsorption et l'organisation de molécules organiques sur des substrats spécifiquement choisis. De nombreuses études se sont déjà intéressées à ces phénomènes d'auto-assemblage de molécules organiques¹, aussi bien sous vide^{2,3,4,5} qu'à l'interface liquide-solide^{6,7,8}. Néanmoins, peu d'entre elles proposent une étude systématique des différents paramètres susceptibles de modifier l'agencement en surface de ces molécules. Dans ce cadre, nous tenterons de mettre en évidence les influences respectives des interactions molécules-molécules et molécules-substrat sur l'auto-organisation 2D d'une famille de molécules à l'interface liquide-solide. Outre les motivations fondamentales liées à la compréhension des mécanismes régulant ces organisations nous verrons que cette étude permettra la réalisation de réseaux bidimensionnels nanostructurés spécifiques et surtout fonctionnels (Chapitre 4).

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux différentes composantes électroniques intrinsèques aux molécules conjuguées, auxquelles le STM est, ou peut-être, sensible. Nous verrons ainsi l'influence du remplacement d'un atome de carbone par un atome d'azote sur une orbitale moléculaire.

Dans ces deux parties, nous nous focaliserons sur une famille de molécules choisie en tout premier lieu pour leurs propriétés de cristaux liquides, et pour lesquels les interactions intermoléculaires

¹S. De Feyter, F.C De Schryver. "Two dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunnelling microscopy". *Chem. Soc. Rev.* **32**, 139 (2003).

²T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko. "Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape". *Nature* **413**, 619 (2001).

³M. Abel, V. Oison, M. Koudia, C. Maurel, C. Katan, L. Porte. "Designing a New Two-Dimensional Molecular Layout by Hydrogen Bonding". *ChemPhysChem* **7**, 82 (2006).

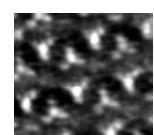
⁴I. Chizhov, A. Kahn, G. Scoles. "Initial growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride(PTCDA) on Au(111): a scanning tunnelling microscopy study". *J. Crys. Gr.* **208**, 49 (2000).

⁵P. Messina, A. Dmitriev, N. Lin, H. Spillmann, M. Abel, JV Barth, K. Kern. "Direct observation of chiral metal-organic complexes assembled on a Cu(100) surface". *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14000 (2002).

⁶D.M. Cyr, B. Ventkataraman, G.W. Flynn. "STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid-Solid Interface". *Chem. Mater.* **8**, 1600 (1996).

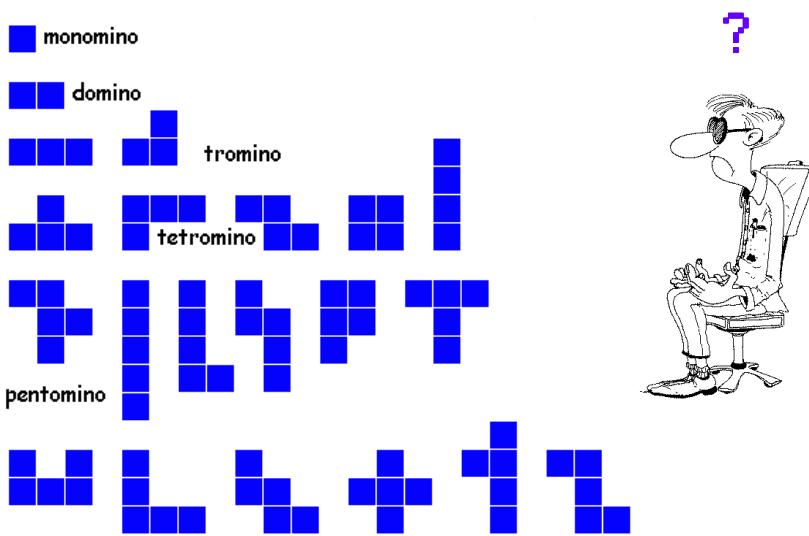
⁷L. Kampschulte, S. Griessl, W. M. Heckl, M. Lackinger. "Mediated Coadsorption at the Liquid-Solid Interface: Stabilization through Hydrogen Bonds". *J. Phys. Chem. B* **109**, 14074 (2005).

⁸S. De Feyter, F. C. De Schryver. "Self-assembly at the liquid/solid interface: STM reveals". *J. Phys. Chem. B* **109**, 4290 (2005).



intervenant dans le volume sont déjà très étudiées¹. Il est donc intéressant de voir les effets de ces interactions en surface, où elles concurrencent les interactions molécules-substrat². Notons que les interactions à l'interface entre les matériaux cristaux liquides et les surfaces sont d'une grande importance appliquée notamment pour leur utilisation dans des dispositifs commutables^{3,4}.

Le choix de cette famille de molécules se justifie également par sa compatibilité aux exigences expérimentales (solubilisation ou évaporation), pour la grande diversité de ses membres, ce qui permettra de discriminer les influences respectives d'un grand nombre de paramètres susceptibles de contrôler les propriétés organisationnelles ou/et électroniques des matrices de molécules (discutées dans ce chapitre), mais également pour leurs propriétés optiques en vue d'expérimenter, par STM, leur interaction avec un laser (traité).



¹ A.J. Attias, C. Cavalli, B. Donnio, D. Guillon, P. Hapiot, J. Malthete. "Self-assembled columnar mesophase from a new disclike polar mesogen based on a 3,5-dicyano-2,4,6-tristyrylpyridine core". *Mol. Crys. Liq. Crys.* **44**, 5879 (2003)

² E. Lacaze, M. Alba, J. Barre, A. Braslau, M. Goldmann, J. Serreau. « Organic monolayers: Interface between 8CB liquid crystals and MoS₂ monocrystal » *Physica B*. **248**, 246 (1998).

³ K. Ichimura. "Polarization photochromism of polymer thin films and its applications." *Mol Cryst Liq Cryst* **298**, 221 (1997).

⁴ T. Manaka, D. Taguchi, D. Nakamura, H. Higa, M. Iwamoto. "Orientation of liquid crystal molecules on command surface LB monolayer studied by the surface potential and SHG technique." *Colloids Surf. A* **257**, 319 (2005).

2.1 Paramètres contrôlant l'organisation de molécules :

Comprendre les paramètres régulant l'organisation d'auto-assemblages de molécules est la clef permettant de construire des objets macroscopiques structurés à l'échelle de la molécule unique. Une fois connus les mécanismes contrôlant leur agencement, il devient plus aisés de « tailler » les blocs élémentaires en vue d'une application ciblée. Ainsi ce chapitre traitera des différentes interactions influant sur l'organisation de molécules dérivées de tristilbènes.

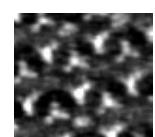
Introduction : La famille des tristilbènes

Les différents membres de cette famille se distinguent les uns des autres par la modification d'un seul paramètre, ceci afin de pouvoir cibler les influences respectives de chacun sur l'organisation bidimensionnelle des réseaux observés. Comme justifié chapitre 1, les dépôts de ces molécules se feront sur des surfaces de graphite HOPG.

Nous avons choisi cette famille de molécules pour plusieurs raisons :

- Un des composés a déjà été imaginé par STM¹, nous avions donc bon espoir d'observer les autres composés de la famille.
- Les molécules de cette famille sont composées d'un cœur conjugué rattaché à des chaînes alkoxy périphériques (Figure 2.1.1). Si les parties conjuguées des molécules sont connues pour être facilement imageables par STM, les chaînes (saturées) sont beaucoup plus difficiles à observer. En revanche, elles favorisent la solubilisation des molécules dans les solvants utilisés, et, comme nous l'expliquerons plus loin, influencent l'organisation en surface.
- Ce type de molécules est idéal pour observer de manière systématique l'influence de petites modifications de géométrie de la molécule sur l'organisation globale du réseau, ce qui devrait nous permettre de discriminer, une à une, leurs influences respectives.
- Ces molécules ont pour la plupart des propriétés cristal liquide en volume. Cela signifie que des interactions entre les molécules sont suffisantes pour les organiser les unes par rapport

¹ S. Xu, Q. Zeng, J. Lu, C. Wang, L. Wan and C.L. Bai. "The two-dimensional self-assembled *n*-alkoxy-substituted stilbenoid compounds and triphenylenes studied by scanning tunneling microscopy" *Surf. Sci.* **538**, L451 (2003).



aux autres. Si ces molécules sont susceptible de s'organiser en volume il est probable qu'elles puissent également le faire en surface.

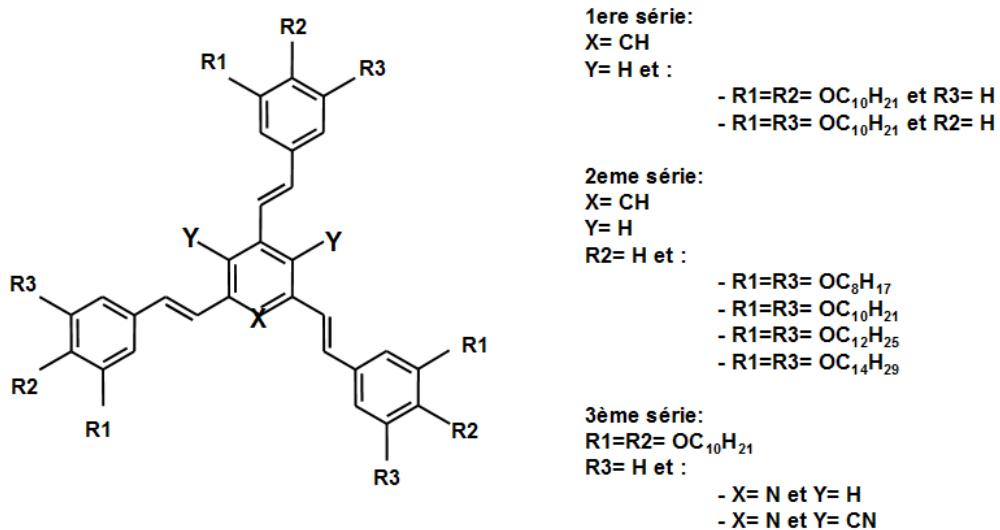


Figure 2.1.1 : Formule générale regroupant les dérivés de tristilbène par séries, au sein desquelles un seul paramètre est modifié à chaque fois.

Comme représenté sur la figure 2.1.1 nous pouvons séparer les différentes molécules de la famille en trois séries d'études distinctes :

- Dans la première série le cœur conjugué de la molécule est parfaitement identique, et les longueurs de chaînes constantes. Par contre, on fait varier la position des chaînes.
- Pour la deuxième série, on s'intéresse à l'influence de la longueur des chaînes sur l'organisation du réseau, tous les autres paramètres étant fixes.
- Pour la troisième série, nous verrons l'influence de modifications du cœur conjugué de la molécule sur l'organisation globale.
- Enfin, nous verrons au cours d'une quatrième et dernière série que des paramètres extérieurs sont susceptibles d'intervenir sur l'agencement des molécules.

1^{ère} Série : Influence des positions des chaînes alkoxy.

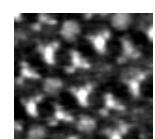
Nous nous intéresserons tout d'abord aux molécules de TSB3,4 et TSB3,5 (A et D figure 2.1.2), dont nous proposons maintenant de décrire les paramètres d'auto-assemblages sur HOPG.

Résultats :

La figure 2.1.2 montre des images caractéristiques des auto-assemblages obtenus pour ces deux molécules. Le motif (cadres bleus B fig 2.1.2) est constitué de deux molécules (séparées de ~2.1nm) pour le réseau de la TSB3,5, dont les paramètres de maille représentés en fig.B correspondent à un réseau hexagonal dit en « nid d'abeilles ». Des images grande échelle du même dépôt montrent des domaines auto-organisés de 100 à 200 nm². Pour ces domaines seules deux orientations différentes sont observées. L'image C de la fig 2.1.2 représente 3 domaines différents, dont les joints de grain ont été soulignés en pointillés blancs. On remarque que les domaines de même orientation sont séparés par des joints rectilignes, quant les joints séparant des domaines d'orientations différentes suivent des chemins plus « sinueux ».

L'image E figure 2.1.2 est une image obtenue pour un dépôt de la molécule TSB3,4. Deux motifs, composés de deux molécules (séparées de ~1.7nm et ~1.3nm), sont observés (cadres bleus image E figure 2.1.2). On notera que ces deux motifs semblent coexister au sein de mêmes domaines.

Les paramètres de maille mesurés correspondent à un réseau « presque rectangulaire ». Les images grande échelle montrent l'existence de domaines auto-organisés de 100 à 200 nm², vérifiant 6 orientations différentes. Comme pour la TSB3,5 les joints entre ces domaines peuvent être rectilignes ou sinueux selon qu'ils séparent, respectivement, des domaines de même orientation ou d'orientations différentes (panel F figure 2.1.2).



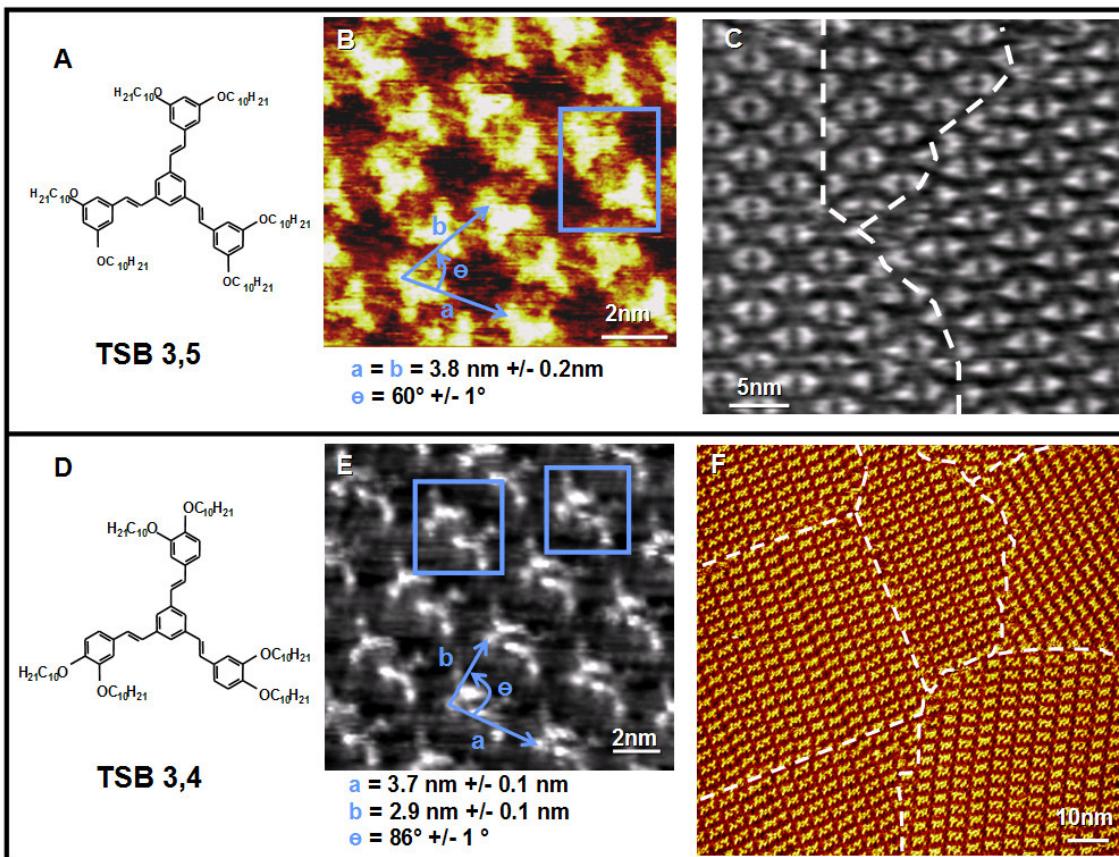


Figure 2.1.2 : Images et mesures caractéristiques obtenus pour des réseaux de TSB3,5 et TSB3,4 ($I_t=20\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$).

Discussion générale :

- Comme expliqué chapitre 1, l'obtention d'un réseau de molécules à l'interface liquide-solide suggère qu'il existe de fortes interactions entre molécules et substrat.
- L'observation ici, d'un nombre fini d'orientations pour les domaines des différents réseaux, ne peut résulter que d'une influence du substrat, non seulement sur l'adsorption, mais également sur l'organisation des molécules. Pour la TSB3,4 par exemple, on peut regrouper les réseaux en deux groupes de trois orientations différentes (6 orientations au total) au sein desquels les réseaux sont orienté à 120° les uns des autres. Le réseau de TSB3,4 ayant une symétrie d'ordre 2, et le graphite d'ordre 6, il y a trois arrangements équivalents, orientés à 120° les uns des autres, dans le cas d'un **accord de maille** (même partiel) substrats-adsorbat

(l'observation de 6 orientations et non 3 pour le réseau de la TSB3,4 est discuté plus loin). Ces observations sont très proches de celles obtenues dans des cas d'hétéro-épitaxie¹.

- Les différences observées entre les réseaux des deux molécules (géométrie et paramètres de maille) indiquent une forte influence des chaînes sur l'organisation des molécules. Les images STM des réseaux de TSB3,5 et TSB3,4 (figure 2.1.3) sont suffisamment résolues pour qu'on puisse y discerner l'organisation des chaînes alkoxy. En considérant le nombre de chaînes imagées, ainsi que les distances (mesurées) les séparant, on peut déterminer l'agencement des molécules les unes par rapport aux autres. Les images B et D sont des modèles de ces arrangements obtenus à partir des mesures expérimentales. On les a ensuite superposées à un plan de graphite HOPG de manière à obtenir un maximum de chaînes alkoxy en épitaxie avec la surface. Pour cela nous avons considéré les distances et orientations caractéristiques connues pour des dépôts de chaînes d'alcane de grande taille sur une surface de graphite² (en accord avec le modèle de Groszek)³.

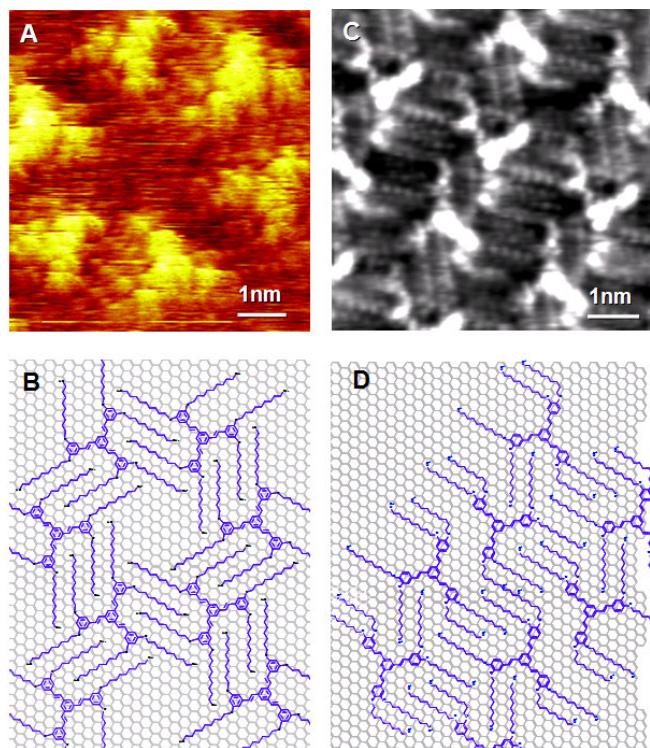
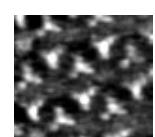


Figure 2.1.3 : Images STM haute résolution des réseaux de TSB3,5 et TSB3,4 (A et C) et les modèles correspondants (B et D) ($I_t \sim 20 \text{ pA}$, $V_{échantillon} = -1 \text{ V}$).

¹ L. Royer. "Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes" Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **51**, 7 (1928).

² D.M. Cyr, B. Ventkataraman, G.W. Flynn. "STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid-Solid Interface" Chem. Mater. **8**, 1600 (1996)

³ A. J. Groszek; "Selective Adsorption at Graphite/Hydrocarbon Interfaces" Proc. Roy. Soc. London A. **314**, 473 (1970).



1. TSB3,5 :

Dans le modèle proposé pour l'organisation de la molécule de TSB3,5 toutes les chaînes sont adsorbées sur le substrat, et la distance les séparant (0.43 nm) correspond exactement à celle stabilisant un réseau de chaînes d'alcane sur HOPG¹. Moyennant une légère torsion de la molécule au niveau des oxygènes, l'ensemble des chaînes se retrouve en parfaite épitaxie avec le substrat, et orienté selon les axes principaux du graphite. Cette organisation sera confirmée par une analyse plus fine de l'organisation de ces molécules proposée plus loin (chapitre 2, 2^{ème} série). On remarque également la présence de grandes aires non recouvertes par les molécules. Ceci diminue grandement la compacité du système ce qui est énergétiquement défavorable.

2. TSB3,4 :

Le modèle proposé pour la TSB3,4 correspond au réseau où les 2 molécules du motif sont séparées de ~1.7 nm. Dans ce cas 5 chaînes sur 6 peuvent être placées en parfaite épitaxie avec le substrat. Toutefois, pour justifier la compacité mesurée, et le modèle proposé, 1 chaîne sur 12 ne peut être adsorbée. Afin de satisfaire ce modèle, il faut également que certaines chaînes « se replient », formant ainsi un « défaut gauche », après le deuxième carbone de la chaîne. De tels comportements ont déjà été rapportés dans la littérature², mais ont un coût énergétique important pour le système. La figure 2.1.4 compare les modèles obtenus pour les deux motifs (A à gauche et B à droite) correspondant au réseau de TSB3,4.

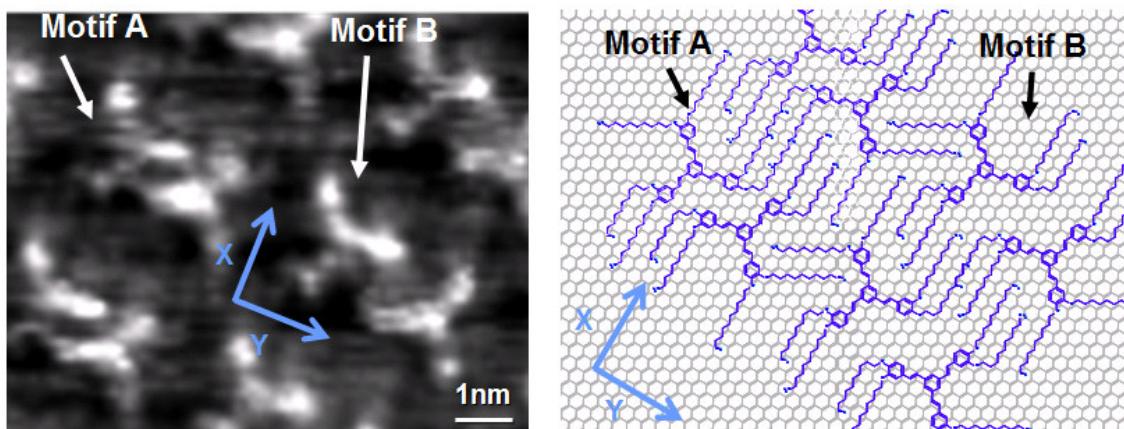


Figure 2.1.4 : Images STM de TSB 3,4 et son modèle. Comparaison des réseaux obtenus pour les deux motifs élémentaires (A et B) ($I_t=16\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$).

¹ D.M. Cyr, B. Ventkataraman, G.W. Flynn. "STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid-Solid Interface" *Chem. Mater.* **8**, 1600 (1996).

² C. L. Pint. « Simulation of the chain length dependence of the melting mechanism in short-chain n-alkane monolayers on graphite. » *Surf. Scie.* **600**, 921 (2006).

Le fait que deux motifs coexistent au sein d'un même dépôt à température ambiante signifie qu'ils constituent tous deux des organisations de grande stabilité. De plus, on les observe au sein de mêmes domaines, il faut donc un modèle permettant un passage continu de l'un à l'autre, tout en proposant une situation énergétiquement favorable pour l'un et l'autre des arrangements. Le modèle proposé figure 2.1.4 satisfait à ces conditions. En fait, le motif B correspond au motif A mais dont une des deux molécules est décalée de 0.43 nm selon la direction Y, et de 0.25 nm selon X. Ces distances correspondent exactement à celles séparant deux positions stables pour des chaînes alkyles sur une feuille de graphène¹. De cette manière, un maximum de chaînes peuvent être en épitaxie dans l'une comme l'autre des organisations. Nous ajouterons que si le réseau A est plus dense que le B, et donc à priori plus stable, 2 chaînes sur 12 ne peuvent être adsorbées. Cela semble compenser la différence de densité de surface entre les deux types de réseau.

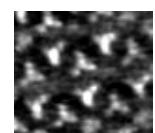
Discussion quantitative :

Un modèle « mécanistique » simple permet de discuter ces données de manière plus quantitative. Nous pouvons en effet tenter de calculer et de comparer l'énergie d'adsorption par unité de surface pour chacun des deux motifs proposés ci-dessus. Pour cela nous considérerons 3 composantes pour l'énergie d'adsorption E_{ads} d'une molécule : L'énergie d'interaction E_0 entre le cœur conjugué et le substrat de graphite, l'énergie E_{C-HOPG} liée aux interactions entre chaînes et substrat, et l'énergie E_{C-C} liée aux interactions interchaînes. Nous normaliserons par la surface de la maille, afin de tenir compte de la compacité de l'un et l'autre des réseaux.

- L'énergie d'interaction E_0 entre la partie conjuguée de la molécule et la feuille de graphite se rapproche beaucoup de celle entre plans de graphène. Il s'agit d'interactions de type Van der Waals combinées à des recouvrements d'orbitales π inter-plans. Afin d'estimer cette énergie nous nous référons à des résultats obtenus par désorption thermique de molécules polyaromatiques sur HOPG¹. Ces mesures allouent une énergie de -61 ± 5 meV par carbone hybridé sp^2 au sein de la molécule. Il y a 30 atomes de carbone en hybridation sp^2 par molécule de TSB, donc 60 pour l'un et l'autre des motifs de TSB 3,4.

Nous pouvons donc estimer une énergie d'adsorption de -3.7 ± 0.3 eV par maille imputable au cœur conjugué. Si l'on tient compte de la surface occupée par ces différents motifs on obtient alors : -3.5 meV/ \AA^2 pour le motif A ($1050.84 \text{ \AA}^2/\text{maille}$) et -3.1 meV/ \AA^2 pour le motif B ($1186.68 \text{ \AA}^2/\text{maille}$).

¹ R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel. "Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons". Phys Rev B. **69**, 155406 (2004).



- Les interactions chaînes-substrat résultent principalement de forces de type Van der Waals à courte distance. Des calculs¹ aussi bien que des résultats expérimentaux² rapportent l'énergie d'adsorption par groupement CH₂, de chaînes d'alcane en épitaxie sur graphite HOPG. Si les résultats théoriques rapportent une énergie de -125meV/CH₂ les expériences s'accordent autour de -64,2meV/CH₂. C'est cette dernière valeur que nous retiendrons.

Pour les chaînes qui ne sont pas en épitaxie nous considérerons une énergie d'adsorption équivalent à 85% de celle correspondant à des chaînes en épitaxie. Cette estimation correspond à l'énergie de chaînes alcane adsorbées sur la tranche. Enfin, les atomes d'oxygène, dont l'apport à l'énergie d'adsorption n'est pas disponible dans la littérature, seront considérés comme des carbones de la chaîne.

Au vu des modèles figure 2.1.4, le motif A possède 84 CH₂/maille en épitaxie + 28 CH₂/maille qui ne le sont pas soit, en tenant compte de la surface occupée par la maille, une énergie de -6.65meV/Å². Le motif B possède 93 CH₂/maille en épitaxie + 29 CH₂/maille qui ne le sont pas ce qui correspond à une énergie par unité de surface de -6.38meV/Å².

- Enfin, les interactions entre chaînes résultent également d'interactions de Van der Waals à courte distance et correspondent à des énergies de cristallisation dans le plan de surface. On comprend dès lors qu'elles soient très dépendantes des distances entre chaînes. Dans l'article théorique cité précédemment², les auteurs considèrent l'énergie d'interaction pour une distance inter-chaines correspondant à celle séparant des chaînes en épitaxie sur le graphite. Pour ces positions, ils obtiennent des énergies d'interaction de -22meV ou -49.2meV par CH₂ selon que la chaîne soit encadrée par une (« side ») ou deux autres chaînes alkyles (« inner »).

Pour le motif A nous obtenons donc -2.97 meV/ Å² (42 CH₂ « inner » + 48 CH₂ « side » + 22 CH₂ sans vis-à-vis), et pour le motif B nous obtenons -2.90 meV/Å² (45 CH₂ « inner » + 56 CH₂ « side » + 11 CH₂ sans vis-à-vis).

L'énergie d'adsorption totale vérifie :

$$E_{ads} = E0 + E_{C-HOPG} + E_{C-C}$$

Nous obtenons -13.12 meV/Å pour la maille de type A, et -12.38 meV/Å pour la maille de type B, soit une variation de 5.7%. Aux vu des expériences, cette différence d'énergie ne semble pas suffisante pour favoriser l'une ou l'autre des organisations. Notons de plus, que l'énergie d'interaction corps conjugué-substrat E0 ne représente que 27% de l'énergie totale d'adsorption des molécules de TSB3,4, le reste étant imputable à 50% aux interactions chaînes-substrat et 23% aux interactions chaînes-chaînes. Le tableau figure 2.1.5 résume les résultats obtenus.

¹ S. Yin, C. Wang, X. Qiu, B. Xu, C.L. Bai. "Theoretical study of the effects of intermolecular interactions in self-assembled long-chain alkanes adsorbed on graphite surface". Surf. Inter. Analysis **32**, 248 (2001).

² A. J. Gellman, A. R. Paserba. « Kinetics and mechanism of Oligomer Desorption from Surfaces : N-Alkanes on Graphite. » J. Phys. Chem B. **106**, 13231 (2002).

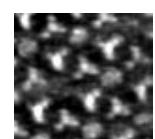
	E0		Ec-HOPG		Ec-c		Eads totale	
	meV/Å ²	% du total						
Motif A	-3.5	27%	-6.65	50%	-2.97	23%	-13.12	100%
Motif B	-3.1	25 %	-6.38	52%	-2.90	23%	-12.38	100%

Figure 2.1.5 : Tableau récapitulant les influences respectives des différentes composantes de l'énergie d'adsorption relatives aux deux motifs observés pour la TSB 3,4.

Le modèle proposé ici souffre néanmoins de quelques approximations :

- Comme nous l'avons signalé au début de cette partie il s'agit d'un modèle « mécanistique ». En considérant séparément l'énergie d'adsorption de « parties » de la molécule, nous obtenons des valeurs pour l'énergie d'adsorption totale vraies au premier ordre. Ainsi, si les valeurs absolues sont imprécises, d'un point de vue relatif les énergies d'adsorption par unités de surface obtenues pour les deux motifs peuvent être comparées.
- Bien que réalisé avec soins, les modèles représentant la position des chaînes des molécules de TSB3,4 sur le substrat peuvent être légèrement inexacts. Comme nous l'avons déjà signalé, l'énergie d'adsorption de chaînes qui ne sont pas en épitaxie n'est inférieure que de 15% par rapport à celles en épitaxie. Les incertitudes quand à la position des chaînes peuvent entraîner une erreur maximum de 15% sur l'énergie E_{C-HOPG} .
- Enfin ce modèle ne tient absolument pas compte de l'entropie. Celle-ci stabilise les réseaux proposant un grand nombre de configurations pour les molécules. De ce point de vue, les réseaux les moins denses sont légèrement favorisés.

Les résultats proposés ici permettent donc de comparer les énergies de l'un et l'autre des motifs avec une marge d'erreur qui semble acceptable. Ils confirment de manière quantitative que, bien que moins compacte, le motif B est de stabilité proche de celle du motif A, ce qui explique pourquoi les deux peuvent être observés au sein de nos dépôts.



Discussion sur la chiralité :

Les résultats présentés plus haut ont montré que les molécules occupaient des positions bien déterminées sur la surface de graphite. Pour ces positions il existe un accord entre les mailles de l'adsorbat et du substrat. Cela signifie également que seuls certains sites d'adsorption sont possibles pour les molécules sur la surface de graphite. Dans ce cas, le nombre d'orientations possibles pour les réseaux de molécules en surface est limité.

De prime abord, on pourrait penser que le nombre d'orientations se déduit directement du rapport entre le nombre d'axes de symétrie du substrat et celui du réseau adsorbé. Pour le réseau de TSB3,5 on s'attendrait ainsi à n'avoir qu'une seule organisation possible (substrat et adsorbat de symétrie 6). Cependant les observations (figure 2.1.2) révèlent la présence de 2 orientations différentes. De la même manière, nous observons 6 orientations possibles pour le réseau de TSB3,4, là où seulement 3 seraient attendues.

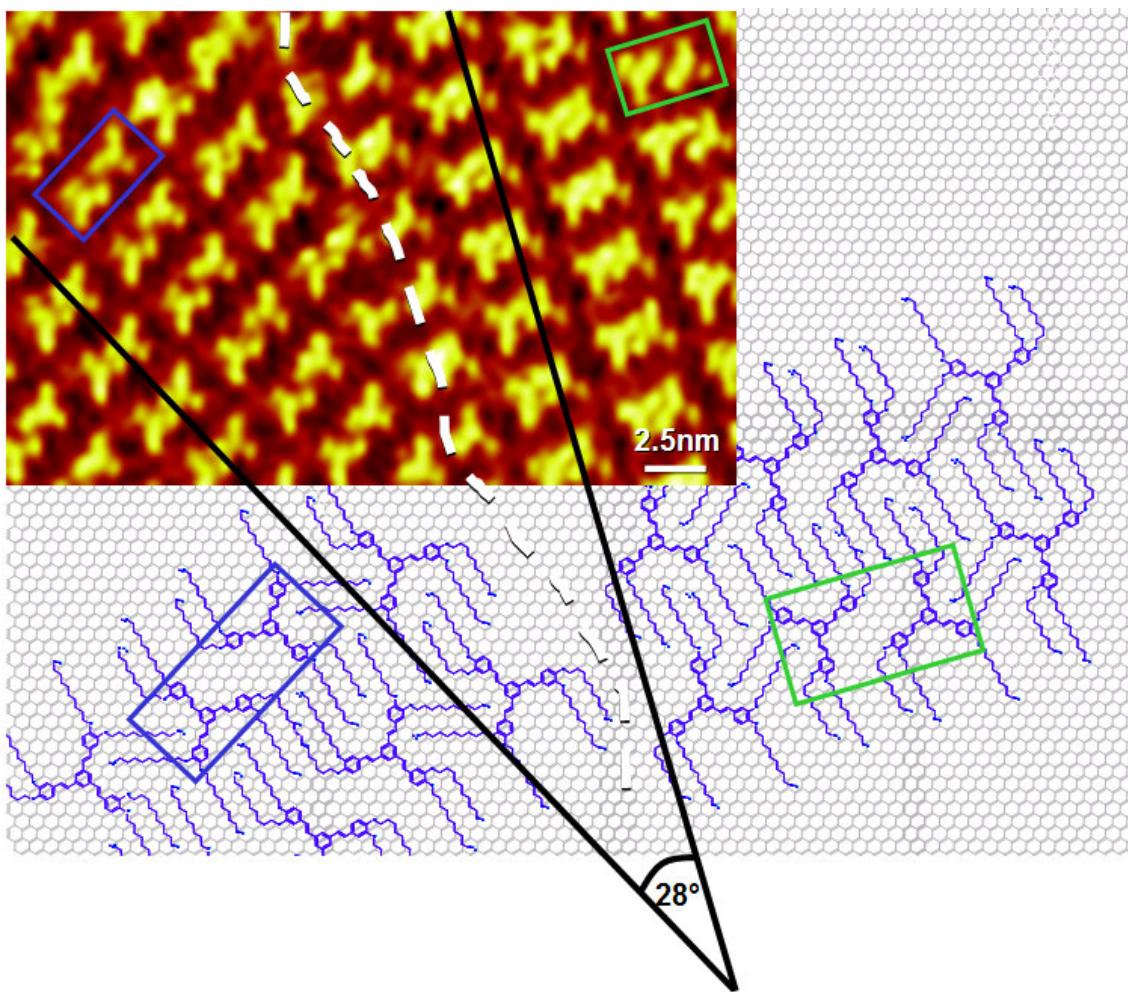


Figure 2.1.6 : Image STM ($I_t=16\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$) de deux domaines énantiomères (séparés par le trait pointillé blanc) de TSB3,4, et les modèles correspondants représentés en épitaxie sur une même feuille de graphite. Les cadres bleus et verts délimitent des motifs énantiomères l'un de l'autre. On note qu'images et modèles vérifient un même angle de 28° entre les deux domaines.

La figure 2.1.6 propose une image STM de 2 domaines de TSB 3,4 (séparés par le trait pointillé blanc). On remarque que ceux-ci **ne** peuvent se déduire l'un de l'autre par une simple rotation, bien que leurs paramètres de maille soient les mêmes (les motifs A et B étant ici équivalents). **Dans ce cas précis, les deux réseaux adsorbés en surface sont images l'un de l'autre dans un miroir, et sont donc énantiomères.**

Ils sont ensuite modélisés en **épitaxie sur une même feuille de graphite**, et orientés en accord avec les domaines de l'image STM (figure 2.1.6). De même que sur l'image, l'un se déduit de l'autre par une symétrie axiale (et une rotation de 60°). Les traits noirs, sur la figure 2.1.6, montrent que les modèles vérifient bien les mêmes alignements de molécules que sur l'image, et donc le même angle de 28° entre les deux réseaux.

Cela valide à la fois les différents modèles, l'épitaxie entre adsorbat et substrat, et introduit la notion de domaines chiraux. Cette rupture de symétrie est directement liée à la présence de la surface^{1,2}. Pour le réseau de la TSB3,5 cela signifie que les cavités générées au sein des domaines sont également chirales (figure 2.1.7). Une conséquence de cette observation sera examinée chapitre 4.1. Enfin, nous verrons qu'à partir des angles obtenus entre les domaines énantiomères nous allons pouvoir établir un modèle nous permettant d'intuiter l'organisation de molécules de TSB3,5 possédant différentes longueurs de chaînes (chapitre 2, 2^{ème} série).

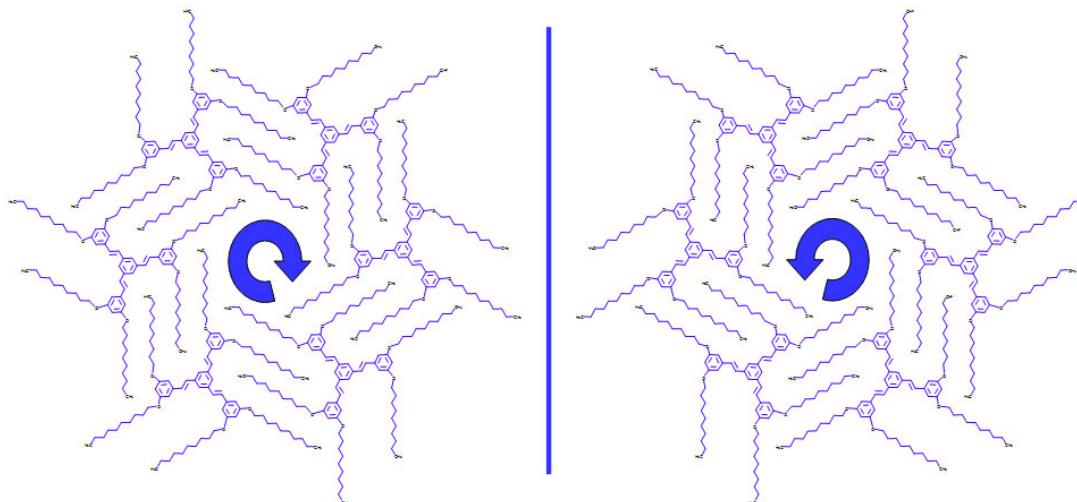
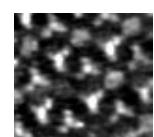


Figure 2.1.7 : Modèles des deux énantiomères de la TSB3,5, et influence sur la chiralité de la cavité.

¹ F. Charra, J. Cousty. "Surface-Induced Chirality in a Self-Assembled Monolayer of Discotic Liquid Crystal". Phys. Rev. Lett. **80**, 1682 (1998).

² S. De Feyter*, A. Gesquière, F. C. De Schryver*, C. Meiners, M. Sieffert, K. Müllen. "Chiral Polymorphism: a STM study". Langmuir **16**, 9887 (2000).



Conclusion :

Les résultats obtenus montrent que les positions des chaînes alkoxy jouent un rôle majeur dans l'agencement des molécules sur surface d'HOPG. Le bon accord de maille entre les atomes de carbone des chaînes et ceux du graphite (figure 2.1.3) est à l'origine de l'épitaxie des molécules sur ce substrat et, comme nous l'avons démontré, permet d'expliquer le nombre fini d'orientations observé pour les domaines. Nous avons pu voir également que la distance entre chaînes est un facteur stabilisant pour le réseau. Des estimations semi-quantitatives confirment que l'adsorption des molécules est essentiellement liée aux chaînes alkyles des molécules, le cœur conjugué ne participant que pour 27% à l'énergie totale d'adsorption. En plus de faciliter l'adsorption, les interactions chaînes-chaînes et chaînes-sousstrat imposent l'organisation du réseau. Maîtriser ces paramètres est donc la condition indispensable à l'architecturage de réseaux sur HOPG. Notons que ce comportement a déjà été observé pour des molécules organiques comportant d'autres cœur conjugués^{1,2,3}.

Dans ce cadre, la molécule de TSB3,5 est parfaitement adaptée au regard des paramètres régulant son organisation. La distance séparant deux chaînes parallèles de cette molécule correspond exactement à deux fois la distance stabilisant des chaînes aliphatiques sur du graphite⁴, comme on peut le voir figure 2.1.8. Ceci particularité permet une parfaite inter-digitation des chaînes entre les différentes molécules de TSB3,5, ce qui maximise les interactions chaînes-chaînes et justifie un réseau d'une grande stabilité. Si pour cette molécule toutes les chaînes sont adsorbées, nous avons vu que pour la molécule de TSB3,4 le système préférera relever de la surface une certaine proportion de chaînes, afin d'augmenter la densité de molécules par unité de surface.

¹ X. Qiu, C. Wang, S. Yin, Q. Zeng, B. Xu, C.L. Bai. "Alkane-Assisted Adsorption and Assembly of Phthalocyanine and Porphyrins." *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5550 (2000).

² K. Perronet, F. Charra. "Influence of molecular-substrate interaction on the self-assembly of discotic liquid crystals" *Surf. Sci.* **551**, 213 (2004).

³ S. Furukawa, H. Uji-i, K. Tahara, T. Ichikawa, M. Sonoda, F.C. De Schryver, Y. Tobe, S. De Feyter. "Molecular geometry directed Kagome and honeycomb networks: Toward two-dimensional crystal engineering". *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3502 (2006).

⁴ D.M. Cyr, B. Ventkataraman, G.W. Flynn. "STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid-Solid Interface" *Chem. Mater.* **8**, 1600 (1996).

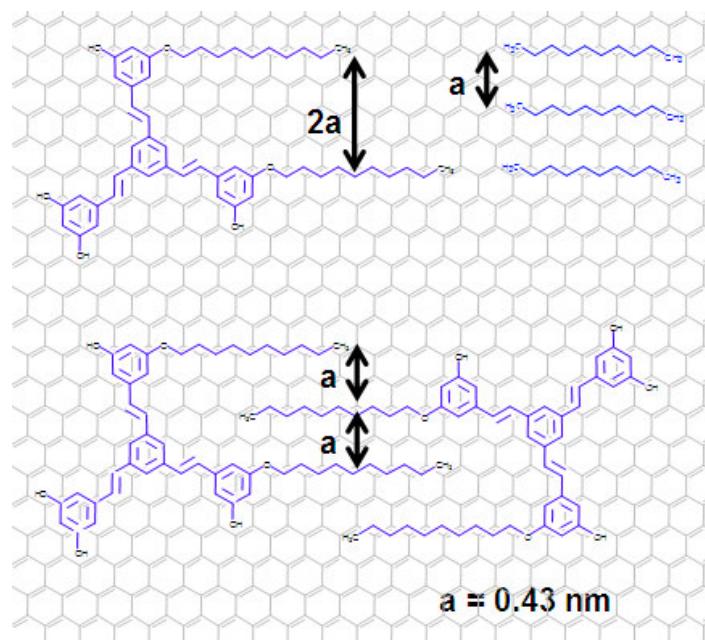
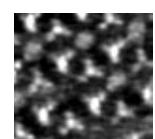


Figure 2.1.8 : Comparaison entre une molécule de TSB3,5 et le modèle proposé pour des chaînes alkyles déposées sur graphite HOPG. On note que la distance séparant deux chaînes aliphatiques (a) favorise l'épitaxie des molécules, et correspond à deux fois la distance séparant les chaînes de la TSB3,5.



2^{ème} série : Influence de la longueur des chaînes alkoxy.

Après avoir jugé de l'influence de la position des chaînes alkyles, nous souhaitons maintenant observer comment évoluent ces réseaux en fonction de la longueur de ces chaînes. (Notons que des travaux similaires ont été réalisés pour des molécules différentes par le passé^{1,2}.)

Les résultats précédents ont montré que l'organisation de la TSB3,5 est stabilisée par l'épitaxie des chaînes sur le substrat, et le respect des distances chaîne-chaîne. Toutefois, cette organisation a pour conséquence la création de cavités (on parlera d'ailleurs de réseaux en nid d'abeilles) non recouvertes par les molécules, qui diminuent la densité surfacique de molécules et donc la stabilité de l'auto-assemblage.

Pour une telle organisation, l'augmentation de la longueur des chaînes devrait aboutir à une augmentation de la taille des cavités (figure 2.1.9) et par conséquent à une moindre stabilité de l'assemblage.

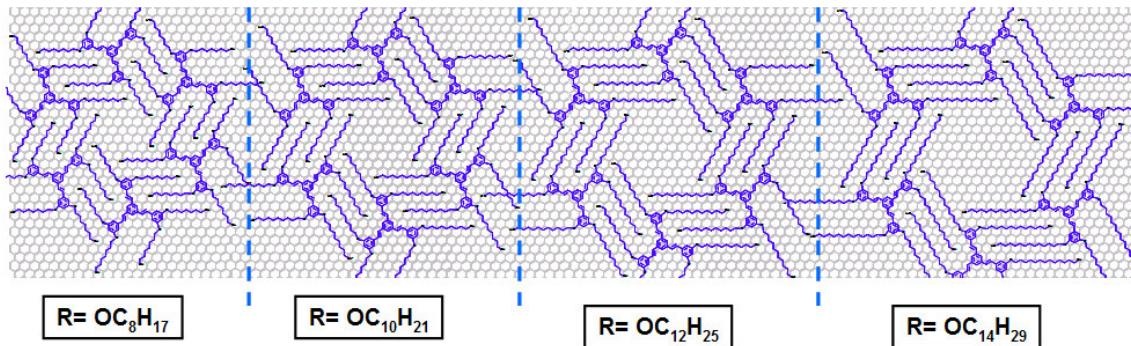


Figure 2.1.9 : Modèles envisagés pour les dépôts de TSB3,5 fonctionnalisés avec des chaînes comportant 8, 10, 12 et 14 carbones.

Cela aurait également pour conséquence une modification des angles entre domaines chiraux. Pour le comprendre, nous proposons tout d'abord une réflexion simple permettant, moyennant quelques hypothèses, de déterminer de manière générale et avec précision la position de molécules organisées en réseaux nid d'abeilles sur une surface hexagonale. Nous appliquerons ensuite ce raisonnement aux organisations de molécules de TSB3,5 comportant 10 carbones par chaînes. Nous essaierons enfin d'étendre ce raisonnement aux autres longueurs de chaîne.

¹ F. Charra, J. Cousty. "Surface-Induced Chirality in a Self-Assembled Monolayer of Discotic Liquid Crystal". Phys. Rev. Lett. **80**, 1682 (1998).

² S. Xu, Q. Zeng, J. Lu, C. Wang, L. Wan and C.L. Bai. "The two-dimensional self-assembled *n*-alkoxy-substituted stilbenoid compounds and triphenylenes studied by scanning tunneling microscopy" Surf. Sci. **538**, L451 (2003).

1- hypothèses:

- L'adsorbat est en épitaxie sur le substrat.
- Les mailles de l'adsorbat et du substrat sont de symétrie 6.
- La maille de l'adsorbat est plus grande que celle du substrat.

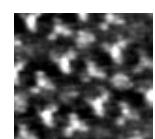
2- Conséquences :

Considérons les deux vecteurs \vec{i} et \vec{j} représentés A figure 2.1.10 de la maille d'un substrat de type nid d'abeilles. Nous allons voir que si l'adsorbat présente également une reconstruction en nid d'abeilles, et s'il est en épitaxie avec un tel substrat, alors les paramètres de maille \vec{X} et \vec{Y} de l'adsorbat ne peuvent pas prendre n'importe quelles valeurs.

Comme nous l'avons déjà signalé, un réseau en nid d'abeilles présente un motif composé de deux objets (molécules) tournés de 60° l'un par rapport à l'autre. Dans un réseau nid d'abeilles en épitaxie, la position relative de ces deux objets **par rapport au substrat** est, par contre, identique. Ainsi, si le premier objet du motif est tourné de 60° par rapport à l'autre, il faut également que le substrat en ce point, soit « tourné » de 60° . Ces positions cristallographiquement équivalentes sont marquées par des points bleus en A figure 2.1.10. Elles vérifient l'expression :

$$k\vec{i} + l\vec{j} + \frac{2}{3}(\vec{i} + \vec{j}) \quad (1)$$

Où k et l sont des entiers.



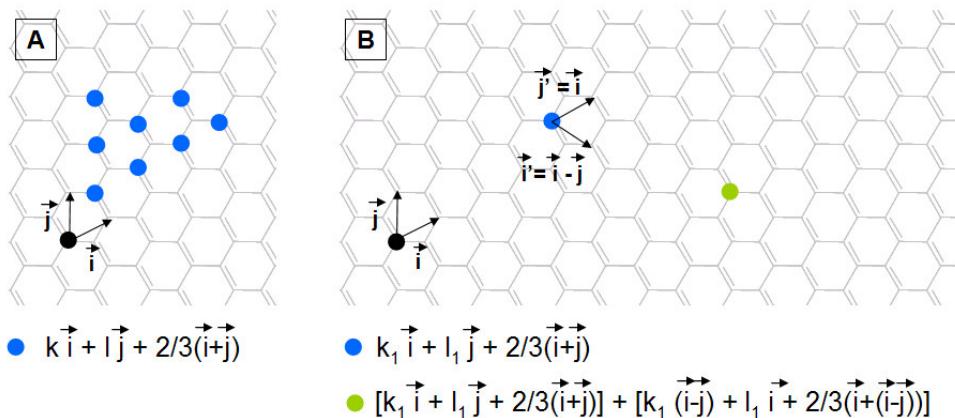


Figure 2.1.10 : A- Positions accessibles (points bleus) pour une molécule en épitaxie sur une feuille de graphite, sachant que cette molécule s'organise en nid d'abeilles, et que la position d'une autre molécule (point noir) est déjà déterminée. La distance séparant le point noir du point bleu correspond ici au paramètre du motif de l'adsorbat. B- Ce modèle montre que la position d'une molécule (point vert) est imposée si les positions de deux autres molécules de la maille (points noir et bleue) sont déjà déterminées.

Les expressions des positions des molécules, en fonction des vecteurs de la maille du graphite, sont proposées en dessous des images.

Pour chacun des points obtenus, la position de l'objet suivant se déduit de la même façon, mais pour des vecteurs \vec{i} et \vec{j} tournés de 60° par rapport aux vecteurs \vec{i} et \vec{j} de départ. Un exemple de position obtenue pour ce nouvel objet est représenté par un point vert en B figure 2.1.10. Pour ce cas particulier $k=k_1=3$ et $l=l_1=0$.

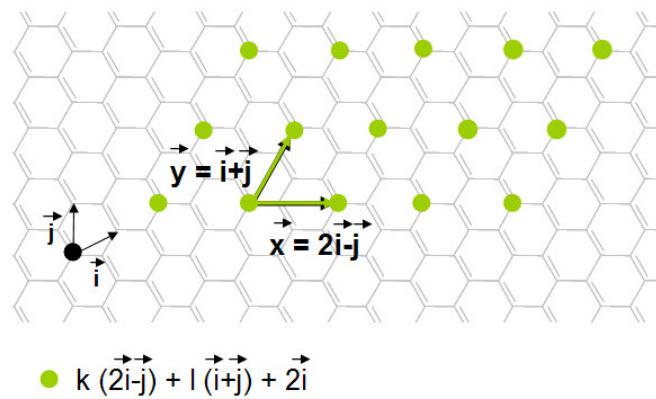


Figure 2.1.11 : Représentation des positions accessibles (points verts) pour une molécule en épitaxie sur HOPG, sachant que cette molécule s'organise en nid d'abeilles, et que la position d'une autre molécule (point noir) est déjà déterminée. La distance séparant le point noir du point vert correspond ici au paramètre de maille de l'adsorbat (2).

A partir de ces observations, il est possible de reconstruire toutes les mailles élémentaires possibles pour l'adsorbat correspondant aux valeurs de k et l (figure 2.1.11).

On remarque alors que, pour les conditions préalablement établies, les paramètres de maille de l'adsorbat ne peuvent être en accord de maille qu'avec 1/6 des atomes de la surface du graphite.

Ainsi les vecteurs \vec{X} et \vec{Y} de la maille de l'adsorbat vérifient nécessairement :

$$\vec{X} = k(2\vec{i} - \vec{j}) + l(\vec{i} + \vec{j}) + 2\vec{i} \quad (2)$$

Où k et l sont des entiers et \vec{i} et \vec{j} les vecteurs de la maille du substrat.

Notons que l'on peut également mesurer un angle $(\hat{\vec{X}}, \vec{i})$ de désorientation entre maille du substrat et de l'adsorbat pour chacune des valeurs de \vec{X} .

3- Applications aux molécules de TSB35 chaînes C10 :

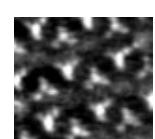
Le système satisfait-il aux hypothèses énoncées ?

- Nous avons montré l'existence d'une « épitaxie angulaire » entre le réseau de TSB3,5_OC10 et le graphite HOPG.
- La surface du graphite HOPG et le réseau obtenu avec les molécules de TSB3,5_OC10 sont structurés en nid d'abeilles.
- La maille du réseau de TSB3,5 est sensiblement plus grande que celle du graphite HOPG.

Le raisonnement proposé s'applique donc au système de molécules de TSB35_OC10 adsorbées sur graphite HOPG.

A partir des données expérimentales nous avons accès à deux valeurs caractéristiques de la maille du réseau des molécules de TSB3,5_OC10 :

- Les paramètres de maille = $3,9 \pm 0,2$ nm (figure 2.1.2) qui correspondent au vecteur $|\vec{X}|$.
- L'angle entre domaines de chiralité opposée = $7 \pm 1^\circ$ (voir figure 2.1.13). Comme ces deux types de domaine sont en épitaxie, et puisqu'ils vérifient les mêmes



paramètres de maille, alors la valeur de l'angle de désorientation par rapport au substrat doit être le même. Par contre le signe change, ainsi si $(\hat{\bar{X}}; \bar{i})$ est l'angle de désorientation entre les domaines d'une chiralité et le substrat, $-(\hat{\bar{X}}; \bar{i})$ est l'angle de désorientation entre les domaines de l'autre chiralité et le substrat. Ainsi l'angle entre domaines énantiomères ($\sim 7^\circ$) correspond à $2(\hat{\bar{X}}; \bar{i})$. Et donc $(\hat{\bar{X}}; \bar{i}) = 3.5 \pm 0.5^\circ$

Pour connaître la reconstruction exacte de la maille de TSB35_OC10 il suffit de trouver la (ou les) position sur le graphite qui vérifie l'expression (2) et les valeurs expérimentales obtenues. La figure 2.1.12 propose les points en accord avec le modèle, qui sont les plus proches des valeurs expérimentales obtenues.

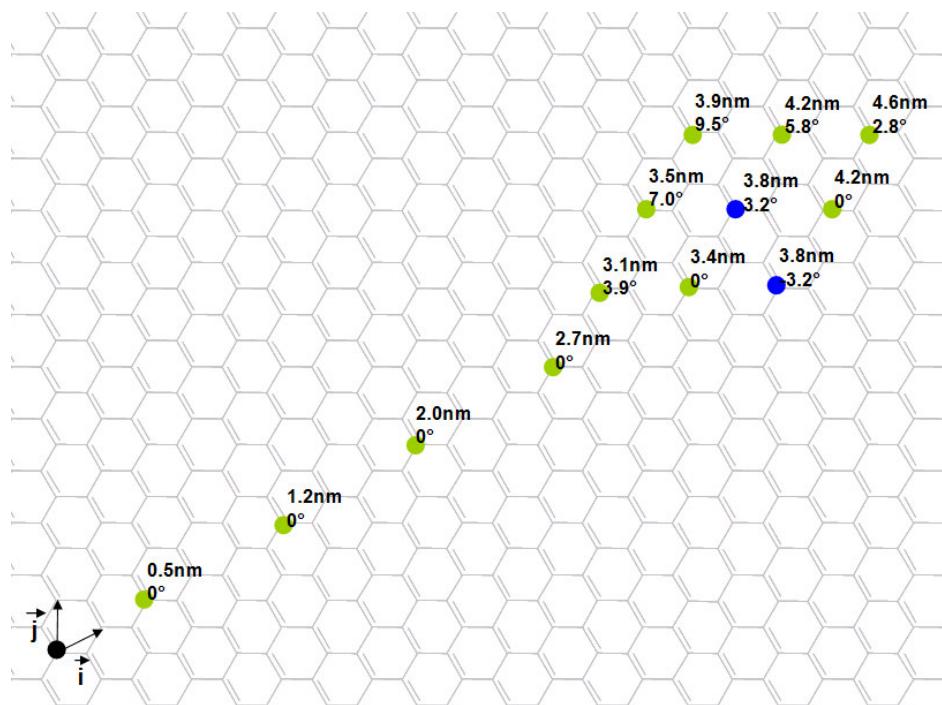


Figure 2.1.12 : Ce schéma représente les différents paramètres de maille possibles pour le réseau d'une molécule s'organisant en nid d'abeilles en épitaxie sur graphite. Pour chaque positions nous avons donné la distance séparant deux « nœuds » de la maille, ainsi que l'angle de désorientation du vecteur de la maille de l'adsorbat par rapport à \vec{i} . Seules les points en bleu sont susceptibles de correspondre aux paramètres expérimentaux de la molécule de TSB3,5 chaîne C10. Ces valeurs ont été obtenues en considérant $|\vec{i}| = 0.246\text{nm}$ (paramètre établit pour une feuille de graphène).

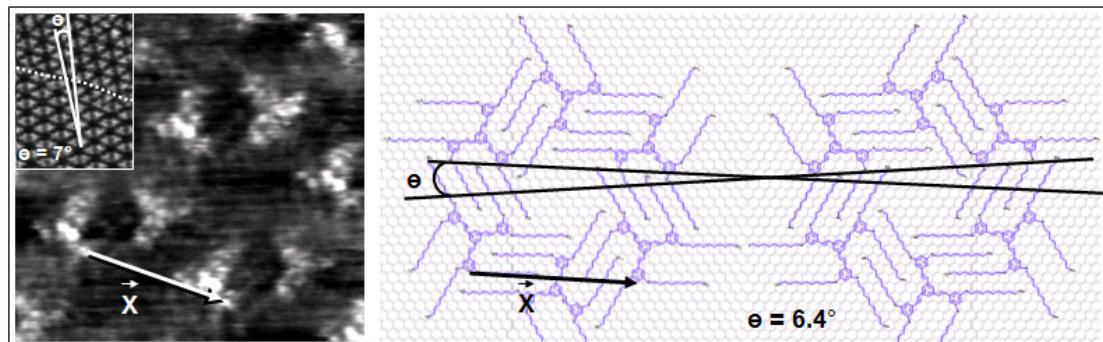
On remarque que seules deux positions vérifient les paramètres expérimentaux (marquées par des points bleus). Ces deux positions correspondent en fait aux deux réseaux énantiomères. Ainsi nous pouvons retrouver les paramètres de mailles exactes correspondants.

Pour le réseau de TSB3,5_OC10 ($k;l$) = (5;4) ou (4;5) selon la chiralité, et \vec{X} vérifie :

$$\vec{X} = 15\vec{i} + \vec{j} \text{ ou } \vec{X} = 16\vec{i} - \vec{j} \text{ (selon la chiralité)}$$

Ces deux expressions sont équivalentes (par construction) et vérifient : $|\vec{X}| = \sqrt{241} |\vec{i}|$.

La figure 2.10 résume les résultats et les conclusions obtenues pour le réseau de TSB3,5_OC10



Réseau TSB35 OC10:

$$\begin{aligned} \hat{(\vec{X}; \vec{i})} &= \frac{\theta}{2} = 3.2^\circ \\ |\vec{X}| &= |15\vec{i} + \vec{j}| = \sqrt{241} |\vec{i}| \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad P(\sqrt{241} x \sqrt{241} \text{ R } 3.2^\circ)$$

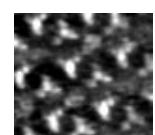
Figure 2.13 : Images STM ($I_t=25\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$, $|\vec{X}|=3,9\text{ nm}$) de l'organisation de molécules de TSB3,5 OC10, et modèles correspondant (point bleu figure 2.12). On remarque que la désorientation expérimentale entre domaines énantiomères correspond à celle donnée par le modèle. L'expression exacte de la maille de l'adsorbat en fonction de celle du substrat est donnée sous l'image.

Les résultats obtenus permettent de donner les paramètres de maille exacte de la maille du réseau de TSB3,5_OC10 par rapport au substrat. La très grande proximité entre résultats expérimentaux et le modèle proposé confirme également que les molécules sont en parfaite épitaxie avec le substrat.

4- Extension aux molécules de TSB3,5 comportant d'autres longueurs de chaînes :

Résultats Théoriques :

Nous venons de déterminer avec exactitude les paramètres de maille du réseau de la molécule de TSB3,5 comportant des chaînes de 10 carbones. Si l'on suppose pour des chaînes plus longues et



plus courtes, que les molécules de TSB3,5 s'organisent en respectant la même géométrie et les mêmes règles de compacité (figure 2.1.9), alors leurs paramètres de maille ainsi que les angles entre les domaines chiraux peuvent être prédits avec la même exactitude que pour les chaînes de 10 carbones. Ces valeurs **calculées** sont reportées figure 2.1.14.

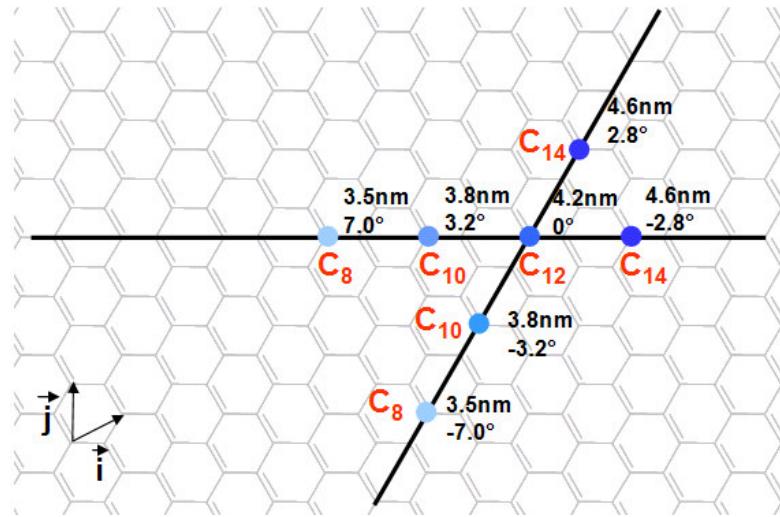


Figure 2.1.14 : Paramètres de maille, et angles de désorientation des vecteurs de maille de molécules de TSB3,5 par rapport aux vecteurs de maille du graphite, prévus pour différentes longueurs de chaîne, et pour les deux énantiomères.

On remarque sur ce diagramme que les vecteurs \vec{X}_{Cx} des mailles des réseaux de molécules de TSB3,5 chaînes C_x se déduisent des vecteurs $\vec{X}_{C(x-2)}$ par une translation de $2\vec{i} - \vec{j}$ pour l'une des chiralités et par une translation de $\vec{i} + \vec{j}$ pour l'autre chiralité :

$$\vec{X}_{Cx} = \vec{X}_{C(x-2)} + (2\vec{i} - \vec{j}) \text{ ou } \vec{X}_{Cx} = \vec{X}_{C(x-2)} + (\vec{i} + \vec{j}) \text{ selon la chiralité considérée.}$$

Ces modèles sont-ils en accord avec les résultats expérimentaux ?

Résultats expérimentaux :

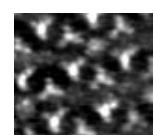
Les images STM figure 2.1.15 sont caractéristiques des réseaux observés pour des molécules de TSB3,5 comportant des chaînes de 8, 10, 12 et 14 atomes de carbones déposées sur graphite HOPG.

Longueur des chaînes	C8	C10	C12	C14
Images STM				
Organisations	« Nid d'abeilles »	« Nid d'abeilles »	« Nid d'abeilles » + « Chevrons »	« Chevrons »
Paramètres « nid d'abeilles » expérimentaux	$\theta = 14 +/- 1^\circ$ $ \vec{X} = 3,3 \text{ nm} +/- 0,2 \text{ nm}$	$\theta = 7 +/- 1^\circ$ $ \vec{X} = 3,9 +/- 0,2 \text{ nm}$	$\theta = 0 +/- 1^\circ$ $ \vec{X} = 4,3 +/- 0,2 \text{ nm}$	-
Paramètres « nid d'abeilles » théoriques	$\theta = 14,2^\circ$ $ \vec{X} = 3,5 \text{ nm}$	$\theta = 6,4^\circ$ $ \vec{X} = 3,8 \text{ nm}$	$\theta = 0^\circ$ $ \vec{X} = 4,2 \text{ nm}$	$\theta = 5,6^\circ$ $ \vec{X} = 4,6 \text{ nm}$
Reconstructions	$P(\sqrt{199} \times \sqrt{199} \text{ R } 7,1^\circ)$	$P(\sqrt{241} \times \sqrt{241} \text{ R } 3,2^\circ)$	$P(\sqrt{289} \times \sqrt{289})$	$P(\sqrt{343} \times \sqrt{343} \text{ R } 2,8^\circ)$

Tableau 2.1.15 : Tableau comparatif des paramètres de maille obtenues expérimentalement et à partir du modèle, pour des molécules de TSB3,5 comportant des chaînes de différentes longueurs. L'expression exacte des mailles des adsorbats en fonction de celle du substrat est donnée pour chaque longueur de chaîne.

Résultats :

- Les réseaux obtenus à partir de molécules de TSB3,5 comportant 8 ou 10 carbones par chaîne ne présentent que des reconstructions en nid d'abeilles. Les paramètres de maille mesurés pour ces deux longueurs de chaîne sont en parfait accord avec les valeurs prévues par le modèle.
- Lorsque les chaînes comportent 12 atomes de carbone, deux types d'organisation (à proportion à peu près égale) peuvent être observées. L'arrangement en nid d'abeilles attendu, et une réorganisation en « chevrons » que nous n'avions pas observé jusqu'alors. Les paramètres de maille mesurés pour les domaines en nid d'abeilles sont également en accord avec les valeurs proposées par le modèle.
- Pour des chaînes comportant 14 atomes de carbones, les molécules ne proposent que des domaines arrangés selon l'organisation en chevrons. Aucun domaine organisé en nid d'abeilles n'ayant pu être observé, nous n'avons pas pu comparer leurs paramètres de maille avec les prévisions théoriques du modèle cristallographique.



Les résultats présentés ici confirment le modèle avancé, et montrent qu'il s'applique aux molécules de TSB3,5 comportant des longueurs de chaîne variables. Cela confirme également que les molécules composant ces réseaux en nid d'abeilles sont en épitaxie avec le substrat et ce, quelle que soit la longueur de la chaîne.

Ces résultats montrent également que les molécules comportant des chaînes de 12 atomes de carbone sont les dernières à présenter des réseaux en nid d'abeilles. Comme nous l'avons expliqué précédemment seuls les réseaux les plus stables sur le substrat sont susceptibles d'être observés. Les résultats présentés ici montrent donc que pour des chaînes plus longues (>12 carbones) le réseau en nid d'abeilles est moins stable que le réseau en chevrons.

A partir des organisations en nid d'abeilles et en chevrons, et en considérant comme précédemment (cf : 1^{ère} série) les différentes interactions molécules-substrat et molécules-molécules pour ces deux arrangements nous pouvons construire le diagramme figure 2.1.16. Celui-ci permet de comparer quantitativement la stabilité des deux arrangements pour les différentes longueurs de chaîne.

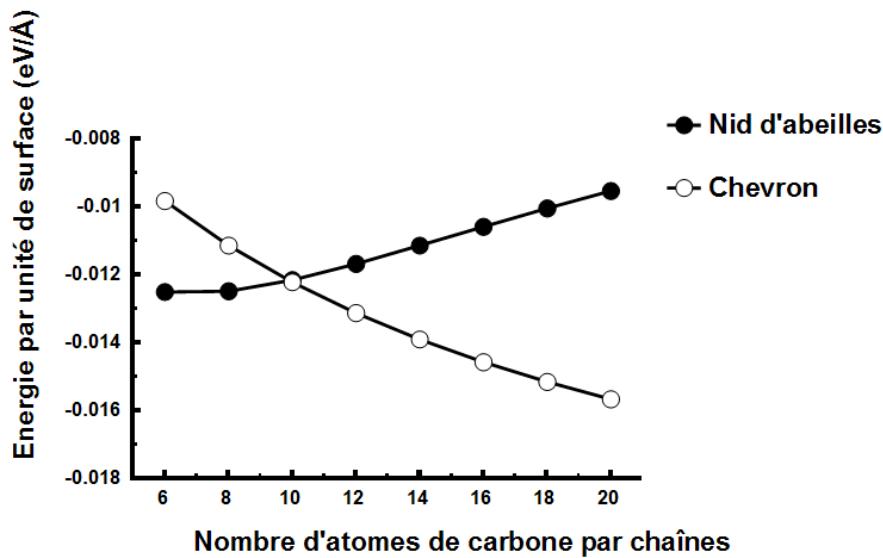


Figure 2.1.16 : Graphique donnant l'évolution des énergie d'adsorption des réseaux nid d'abeille et chevrons pour différente longueur de chaînes.

La première chose à noter sur ce graphique est que les stabilités des deux réseaux suivent des lois inverses en fonction de la taille des chaînes. Le réseau rosace est moins stable à mesure que les chaînes s'allongent, ce qui s'explique par une augmentation de la surface inoccupée au cœur des cavités. Pour la même variation, l'occupation de la surface est de plus en plus importante avec le réseau chevron, qui devient donc de plus en plus stable. Ces observations sont en accord avec les résultats expérimentaux.

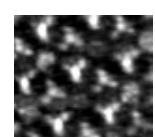
Dans un deuxième temps, on note que ce graphique indique que le réseau de type nid d'abeilles ne devrait exister que pour des chaînes comprenant 10 carbones ou moins. Le réseau chevrons serait d'une stabilité équivalente pour des chaînes comportant 10 atomes de carbones avant d'être plus stable pour les chaînes plus longues. Cette légère différence avec les résultats expérimentaux semble avoir trois origines :

- La première est liée à la modélisation du réseau chevron. En effet, si le réseau rosace a pu être déterminé de manière exacte, la maille chevron (pour laquelle on ne peut simplifier l'organisation à l'aide de considérations géométriques simples) reste très imparfaite. L'erreur liée à cette imperfection du modèle, bien que très difficile à quantifier, ne semble devoir suffire, à elle seule, à expliquer la différence entre le modèle et les résultats expérimentaux.
- La seconde est liée à l'augmentation de l'entropie due à la cavité. Comme nous l'avons signalé précédemment le calcul de l'énergie d'adsorption ne tient pas compte de l'entropie. Dans le cas du réseau nid d'abeilles, les cavités sont susceptibles d'autoriser plusieurs configurations aux chaînes qui la délimitent. Ceci augmenterait l'entropie de cette organisation et donc sa stabilité.
- Enfin, et bien qu'aucune image ne le confirme, il est possible que des molécules de solvant (ici le phényloctane) s'adsorbent au cœur de la cavité, augmentant ainsi la stabilité de cette matrice. L'influence de molécules de solvant sur l'organisation des réseaux est discuter en détails plus loin (cf : 4^{ème} série).

Conclusions :

Les résultats proposés ci-dessus montrent une forte influence de la taille des chaînes sur l'organisation des réseaux. Pour la molécule de TSB3,5 l'augmentation du nombre de Carbone des chaînes alkyles se traduit, tout d'abord, par une augmentation de la taille des cavités. Cela induit également une diminution de la compacité et, de fait, une diminution progressive de la stabilité de cette organisation (figure 2.1.16). Le dépôt obtenu avec des molécules comportant 12 atomes de carbone par chaîne est le dernier à présenter des réseaux en nid d'abeilles. Une augmentation plus importante de la longueur des chaînes favorise des organisations plus denses et, dès lors, plus stables telles que celle présentant des chevrons.

Cette série montre, comme la précédente, une influence prépondérante des chaînes dans l'organisation des molécules sur la surface, mais également l'importance de la compacité de ces organisations sur leurs stabilités. Afin de pouvoir comparer plus avant les influences respectives des chaînes par rapport à celles du cœur conjugué, nous proposons de voire l'évolution de l'organisation des dépôts de molécules de tristilbène, en fonction de petites modifications des parties conjuguées de ces molécules.



3^{ème} série : Influence de modification au niveau du cœur conjugué.

Nous avons cherché à observer comment de petites modifications de la partie conjuguée de la molécule peuvent modifier l'auto-assemblage global.

Dans cette étude, la taille et la position des chaînes doivent être maintenues constantes, afin de pouvoir corrélérer facilement causes et effets. Nous avons choisi la molécule de TSB3,4, comportant des chaînes de 10 carbones dont nous avons déjà relaté en détails l'organisation (cf 1^{ère} série). Nous allons comparer son assemblage à, successivement, deux autres molécules, qui ne diffèrent que par la nature de leur cœur conjugué.

a- Modification électronique du cœur conjugué.

Résultats :

La figure 2.1.17 est une comparaison entre les réseaux de la molécule classique de TSB3,4, et la même molécule où un groupement carbone-hydrogène du cycle central a été remplacé par un atome d'azote. Nous parlerons de TSB3,4 cœur benzène et de TSB3,4 cœur pyridine, ou, plus simplement de TSB3,4 et TSB3,4_N. L'azote est de valence trois et s'intègre idéalement dans le cœur de la molécule. De plus, il ne modifie que peu la zone conjuguée de la molécule (voir chapitre 2.2). Notons que, au delà d'une éventuelle influence sur la conformation de la molécule, l'introduction de l'atome d'azote (du fait de son électronégativité) génère un dipôle de 4 Debyes¹ pour cette molécule. On peut dès lors se demander si des interactions de type dipôle-dipôle sont susceptibles d'influer sur l'organisation des molécules.

¹ Calcul de P. Hapiot. Résultats non publiés

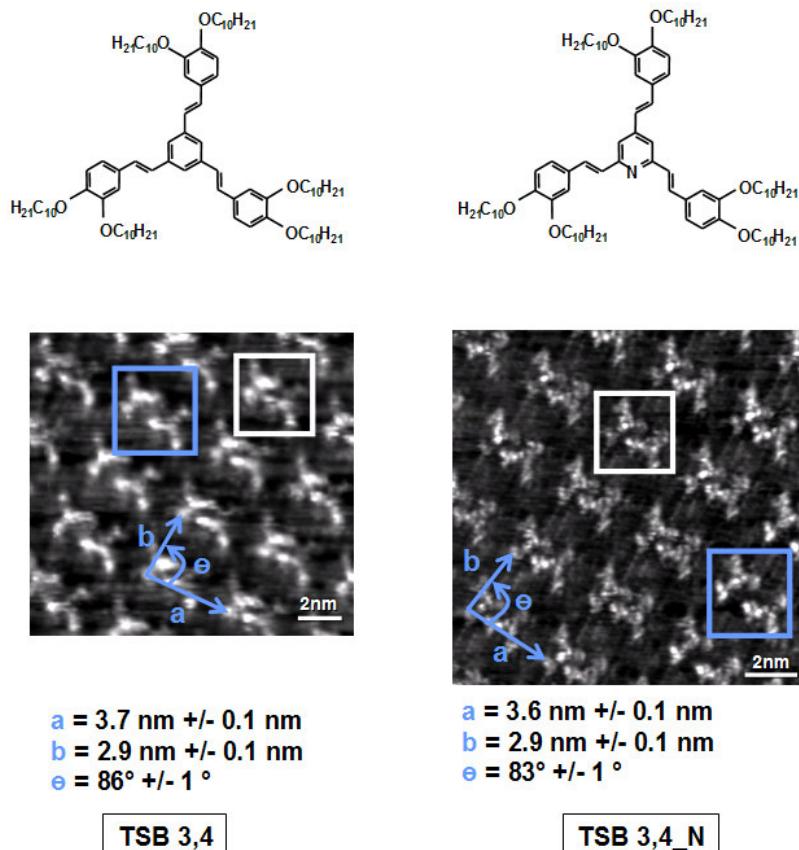
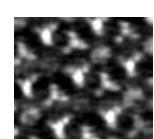


Figure 2.1.17 : Images STM ($I_t \sim 20 \text{ pA}$, $V_{\text{échantillon}} = -1 \text{ V}$) des réseaux de TSB 3,4 et de TSB 3,4_N. On observe les mêmes paramètres de réseaux, ainsi que les deux différents motifs (cadres claires et foncés).

Les images obtenues pour l'assemblage de la molécule de TSB3,4_N montrent les mêmes caractéristiques que celles réalisées avec la molécule de TSB3,4 non modifiée. Les différentes orientations, aussi bien que les paramètres de maille ou encore l'existence de deux types de motif sont des caractéristiques de l'une comme de l'autre des molécules. Ainsi la légère modification du cœur n'est pas significative sur l'organisation 2D.

Cela signifie également que pour les distances inter molécules considérées, les interactions entre dipôles sont insuffisantes pour modifier l'agencement des molécules. Ceci s'explique aisément : Si l'on considère que la distance minimum observée entre les deux dipôles (molécules) est de 1.3 nm (cf 1^{ère} série), alors l'énergie liée aux interactions dipôle-dipôle pour ces molécules est de 0.0043eV, ce qui est très inférieur à kT à température ambiante et aux interactions de types Van der Waals qui régulent l'organisation de la matrice (cf. 1^{ère} série). Notons de plus que ce calcul ne tient pas compte de la création de dipôle images à l'interface avec la surface pour chaque molécule. Dans ce cas, il ne faudrait plus considérer des interactions dipôle-dipôle mais quadrupôle-quadrupôle, dont la portée est



encore plus faible. On comprend donc que les interactions dipôle-dipôle (ou quadrupôle-quadrupôle) ne jouent aucun rôle dans l'organisation de la matrice de cette molécule.

b- Modifications électronique et géométrique du cœur conjugué.

Résultats :

La figure 2.1.18 présente des images obtenues à plusieurs échelles sur une molécule de TSB3,4 dont le benzène central a été remplacé par une dicyano pyridine.

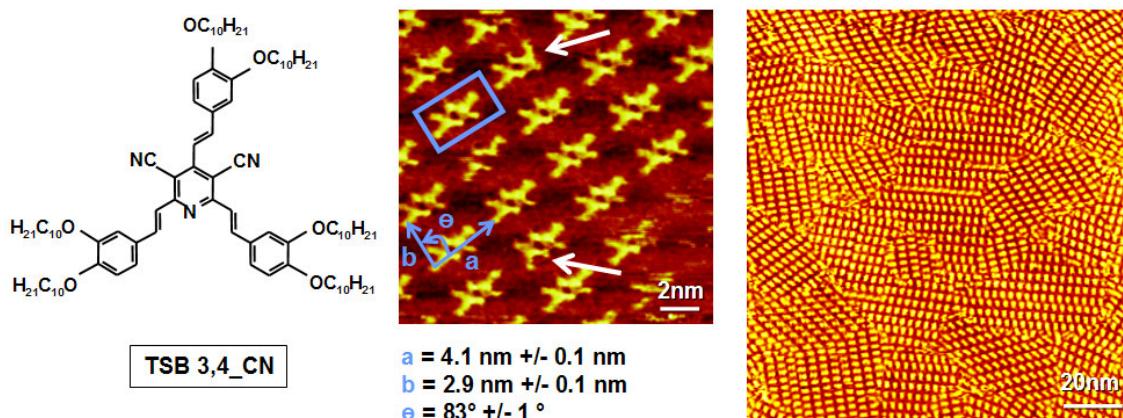


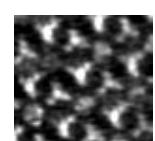
Figure 2.1.18 : Images STM ($I_t \sim 20 \text{ pA}$, $V_{\text{échantillon}} = -1 \text{ V}$) d'une molécule de TSB3,4-CN à différentes échelles. Paramètres de maille et motif (flèches et cadre bleu) diffèrent légèrement de ceux mesurés pour les autres TSB3,4. Les flèches blanches marquent deux molécules qui ont une orientation particulière.

L'image figure 2.1.18 montre des paramètres de maille différents de ceux observés pour les deux autres dérivés de TSB3,4. Les images à grande échelle révèlent quant à elles un grand nombre d'orientations possibles pour les réseaux, bien supérieur aux six réseaux escomptés. On retrouve cependant des réseaux disjoints les uns des autres, qui sont de même orientation (figure 2.1.18). Cela suggère une relation d'épitaxie (même partielle) entre les molécules et la surface. Enfin, en étudiant attentivement les images, on remarque qu'il n'y a qu'un type de motif, toujours composé de deux molécules, mais dont les coordonnées réduites diffèrent de celles observées pour les motifs des autres molécules ($\sim 1.2 \text{ nm}$).

La figure 2.1.19 propose deux sections de l'image de la figure 2.1.18, et les modèles simplifiés correspondants :

- L'image de gauche montre un dimère classique du domaine, où une molécule est image de l'autre par une rotation de 180° dans le plan de l'échantillon.
- L'image de droite montre un dimère dont la géométrie est différente du précédent. Le modèle proposé, explique les différences observées par l'adsorption d'une molécule de chiralité opposée à celle du domaine considéré (modèle partie basse de l'image représentant les deux molécules pro-énantiomères). En effet, il est impossible de superposer les images de ces deux molécules à partir d'une simple rotation dans le plan de l'échantillon, pour cela, il faut adsorber la molécule sur son autre « face ». C'est pourquoi on parle de pro-chiralité, ou chiralité induite par la surface.

On remarque également, que les parties des molécules en regard les unes des autres au sein du dimère (partie « interne » du dimère en jaune) sont strictement identiques pour les deux dimères considérés, ce qui montre que, pour cette partie là au moins, les deux dimères sont de stabilité équivalente. Par contre, la partie « externe », qui se trouve en regard des autres molécules, s'en trouve modifiée.



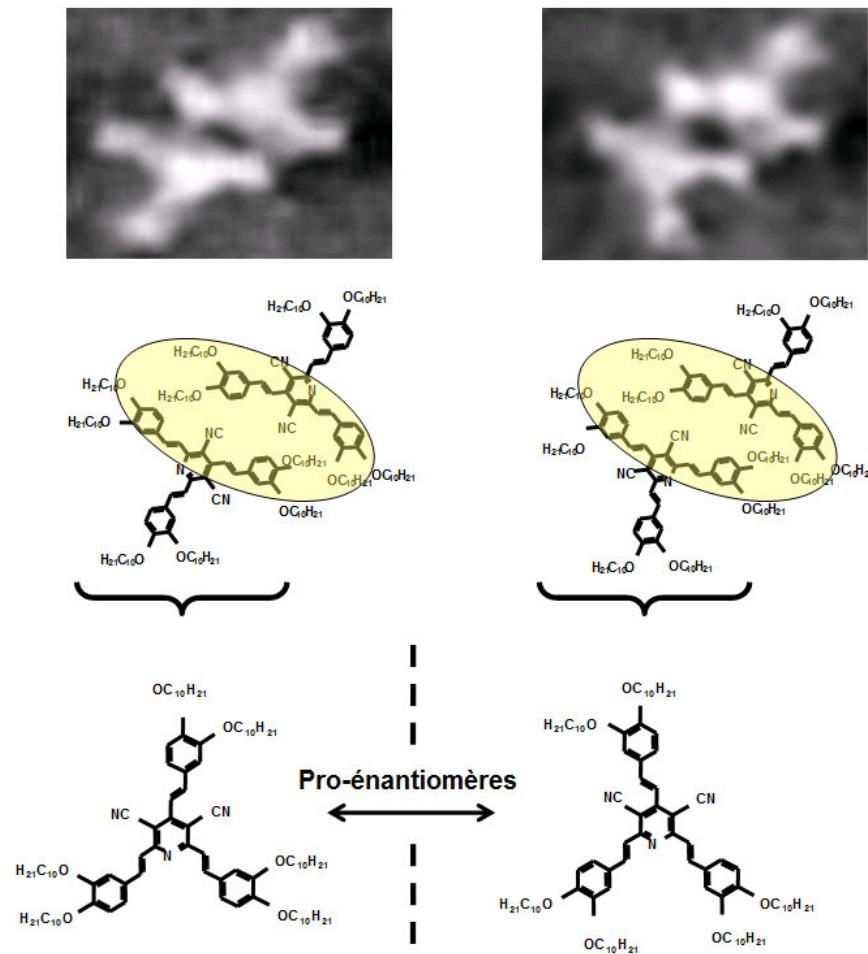


Figure 2.1.19 : 2 sections de l'image STM proposée figure 2.1.18 et les modèles simplifiés correspondant. L'image de gauche montre un dimère classique du domaine, où les deux molécules sont de même chiralité. L'image de droite montre un dimère du même domaine, mais composé de deux molécules pro-énantiomères l'un de l'autre. On remarque que la partie « intérieure » des dimères (surlignée en claire) est identique dans les deux cas considérés.

Discussion :

Ces images montrent que la présence des groupements cyanés au cœur de la molécule modifie sensiblement l'organisation de la matrice. Ces modifications peuvent avoir deux origines différentes :

- Soit une modification de la géométrie intrinsèque des molécules.
- Soit une modification des interactions entre les molécules en surface.

Dans la littérature des travaux rapportent l'influence de groupements cyanés sur l'organisation 2D de molécules organiques¹. Ceux-ci, à partir d'interactions hydrogène (dipôle-dipôle), contrôlent l'organisation en surface de ces molécules. Comme nous l'avons vu ces interactions décroissent très rapidement avec la distance séparant les molécules. Au regard des énergies d'adsorption considérées dans les chapitres précédents, et pour les distance inter-dipôles mesurées ($\sim 1\text{nm}$) nous avons vu que les interactions inter dipôles sont négligeables.

Ce raisonnement ainsi que les images STM proposées figure 2.1.18 et 2.1.19 coroborent l'hypothèse d'une modification de la géométrie des molécules liées à la présence des groupements cyanés supplémentaires. Des calculs réalisés pour la molécule de TSB3,4-CN sous vide par Philippe Hapiot¹ montrent que la conformation comportant un « bras replié » est plus stable de 0.14eV que la conformation de symétrie 3 classique pour chaque molécule. Ceci est lié à l'encombrement stérique supplémentaire dû à l'ajout des groupements cyanés sur le cœur de la molécule. Nos résultats montrent qu'il en va de même sur la surface, où la molécule présente cette conformation particulière. Cette modification de la forme de la molécule de TSB est également à l'origine des changements observés dans son organisation.

De la même manière que pour les autres TSB, la molécule présente deux pro-énantiomères selon qu'elle s'adsorbe sur une face ou l'autre. Si ces énantiomères ont tendance à s'arranger en domaines distincts, on remarque également qu'une faible proportion de molécules, dans chaque domaine, est de chiralité opposée à celle des autres molécules du domaine (flèches blanches figure 2.1.18). Par contre, l'insertion de ces molécules ne semble pas induire de défauts à plus grande échelle dans l'organisation du domaine. Cette observation impose un modèle pour l'épitaxie sur graphite, à même de supporter les deux dimères au sein d'un même domaine.

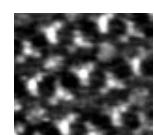
Conclusions :

Les interactions de type dipôle-dipôle, pouvant être liées par exemple à l'introduction de groupements cyanos ou aminées, sont souvent rapportées comme étant à l'origine de modifications des interactions molécule-molécule en surface². L'insertion de tels groupements au sein des molécules de TSB n'a pas révélé de telles propriétés, et ce parce que les parties que nous avons modifiées sont situées au cœur des molécules, et donc trop éloignées d'une molécule à l'autre.

Par contre, des images réalisées avec une bonne résolution, ont permis d'observer des modifications majeures de la géométrie interne des molécules liées à l'encombrement stérique des groupements cyanos. Ces modifications déjà prévues pour les molécules en solution, sont confirmées en surface par STM. Ce changement de conformation des briques individuelles est ici à l'origine de nouvelles organisations pour l'auto-assemblage.

¹ Communication privée

² T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko. *“Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape”*. Nature **413**, 619 (2001).



4^{ème} série : Influence de la nature du solvant :

Les paramètres influant sur l'organisation 2D des molécules que nous avons mis en évidence jusqu'ici sont liés à la nature, la disposition ou la taille des différentes parties composant ces molécules. Nous allons voir maintenant que des paramètres liés au solvant, et inhérents à la méthode de dépôt, sont également susceptibles de modifier sensiblement l'organisation des réseaux.

Dans la littérature, différents articles rapportent l'influence du solvant sur l'organisation de molécules organiques déposées à l'interface liquide-solide. Les mécanismes expliquant ces phénomènes ont principalement deux origines : interactions entre molécules du solvant et du soluté en solution^{1,2,3,4}, ou sur la surface^{5,6}. Ces mécanismes sont reliés respectivement au pouvoir de solubilisation du solvant (celui-ci pouvant avoir plusieurs origines), ou à des phénomènes de co-adsorption entre molécules du solvant et du soluté.

Pour nos expériences, et du fait des nécessités expérimentales (cf chapitre 1), les solvants que nous avons testé sont tous des hydrocarbures apolaires et non conducteurs. Nous avons choisi de présenter les résultats obtenus pour des dépôts de molécules de TSB3,5 OC10 solubilisées au sein de deux familles différentes d'hydrocarbure : des alcanes linéaires (tetradécane, dodécane) et des hydrocarbures comportant des cycles insaturés (phényl-octane). Cette étude devrait nous permettre de mettre en avant un certain nombre de principes de base nous permettant de choisir le solvant adapté à chaque situation.

Résultats :

a- Phényl-octane :

Les dépôts de TSB3,5 OC10 obtenus en utilisant le phényl-octane comme solvant ont été présentés au début de ce chapitre (figure 2.1.21). Seul le réseau en nid d'abeilles a pu y être observé. Aucune influence du solvant sur l'organisation du réseau n'a pu être mise en évidence pour le phényl-octane à partir des images STM obtenues. Néanmoins, il est possible que des molécules de Phenyl-octane,

¹ B. Ventakataraman, J. J. Breen, and G.W. Flynn. "Scanning Tunneling Microscopy Studies of Solvent Effects on the Adsorption and Mobility of Triacontane/Triacontanol Molecules Adsorbed on Graphite". *J. Phys. Chem.* **99**, 6608 (1995).

² C.J. Li, Q.D . Zeng, C. Wang, L.J. Wan, S.L. Xu, C.R. Wang, C.L. Bai. "Solvent Effects on the Chirality in Two Dimensional Molecular Assemblies." *J. Phys. Chem. B.* **107**, 747 (2003).

³ M. Lackinger, S. Grissel, W. M. Heckl, M. Hietzschold, G. W. Flynn. "Self- Assembly of Trimesic Acid at the Liquid-Solid Interface- a Study of Solvent-Induced Polymorphism. " *Langmuir*, **21**, 4984 (2005).

⁴ L. Kampschulte, M. Lackinger, A. K. Maier, R. S. K. Kishore, S. Grissel, M. Schmittel, W. M. Heckl. "Solvent Induced Polymorphism in Supramolecular 1,3,5-Benzenetribenzoic Acid Monolayers". *J. Phys. Chem. B.* **110**, 10829 (2006).

⁵ B. J. Gyarfas, B. Wiggins, M. Zosel, and K.W. Hipps. "Supramolecular Structures of Coronene and Alkane Acids at the Au(111)-Solution Interface: A Scanning Tunneling Microscopy Study." *Lang.* **21**, 919 (2005).

⁶ W. Mamdouh, H. Uji-i, J. S. Ladislaw, A. E. Dulcey, V. Percec, F.C. De Schryver, S. De Feyter. "Solvent Controlled Self-Assembly at the Liquid-Solid Interface Revealed by STM. " *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 317, (2006).

difficiles à imager, participent à la stabilité du réseau en nid d'abeilles en s'adsorbant au sein des cavités.

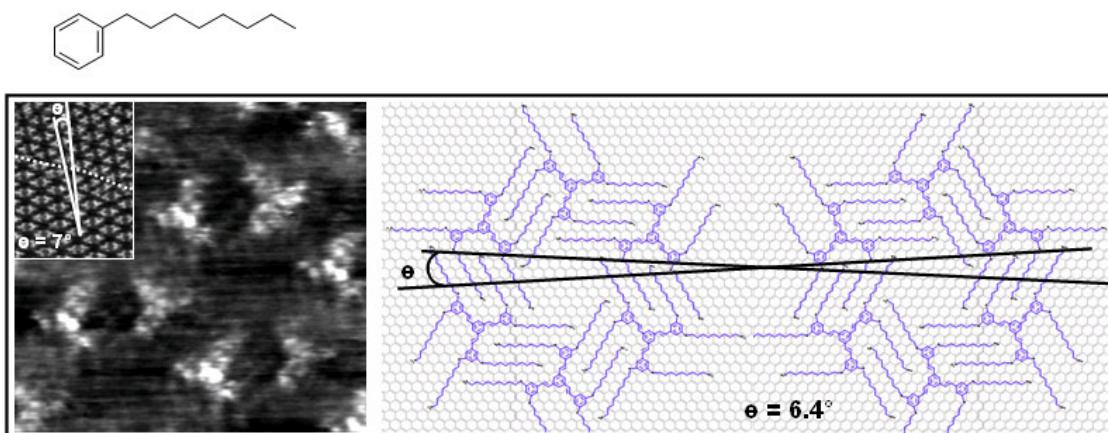
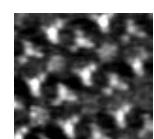


Figure 2.1.21: Images STM ($I_t=25\text{pA}$, $V_{\text{échantillon}}=-1\text{V}$, $|\vec{X}|=3,9\text{ nm}$) à haute résolution et à plus grande échelle (insert) de l'organisation de molécules de TSB3,5 OC10 déposées sur graphite à partir d'un solvant de phenyl-octane, et modèle de l'organisation en nid d'abeilles correspondant à ce dépôt.

b- Dodécane ... :

La figure 2.1.22 propose des images STM et les modèles associés caractéristiques de dépôts de TSB3,5 OC10 obtenus en utilisant le dodécane (A) ou le tétradécane (B) comme solvant.

L'image A-1 révèle une ligne de défauts au sein de l'organisation des molécules de TSB3,5 systématiquement obtenue lors d'un dépôt réalisé à partir de dodécane. En observant attentivement la zone occupée par les chaînes alkyles au sein de la ligne de défauts, on peut compter jusqu'à 6 chaînes par motif, là où seules 4 étaient attendues. Pour ces zones chaque molécules semble rattachées à 3 chaînes, alors qu'elles n'en comportent que 2. Le modèle de ces défauts proposé en A-2 figure 2.1.22 a été obtenu à partir d'une modification du modèle déjà établi pour ces molécules (figure 2.1.21). Cette modification correspond à une translation de la ligne de molécules située au bas de l'image de deux positions épitaxiales vers la gauche (soit $2 \times 0,246 = 0,492\text{nm}$). De cette manière, toutes les chaînes des molécules demeurent en épitaxie. Les paramètres de mailles caractéristiques de ce modèle correspondent exactement à ceux mesurés sur l'image (voir tableau 2.1.23). Notons que nous avons rajouté en rouge sur le modèle des chaînes alkyles comportant 12 carbones qui correspondent aux chaînes supplémentaires observées sur les images STM.



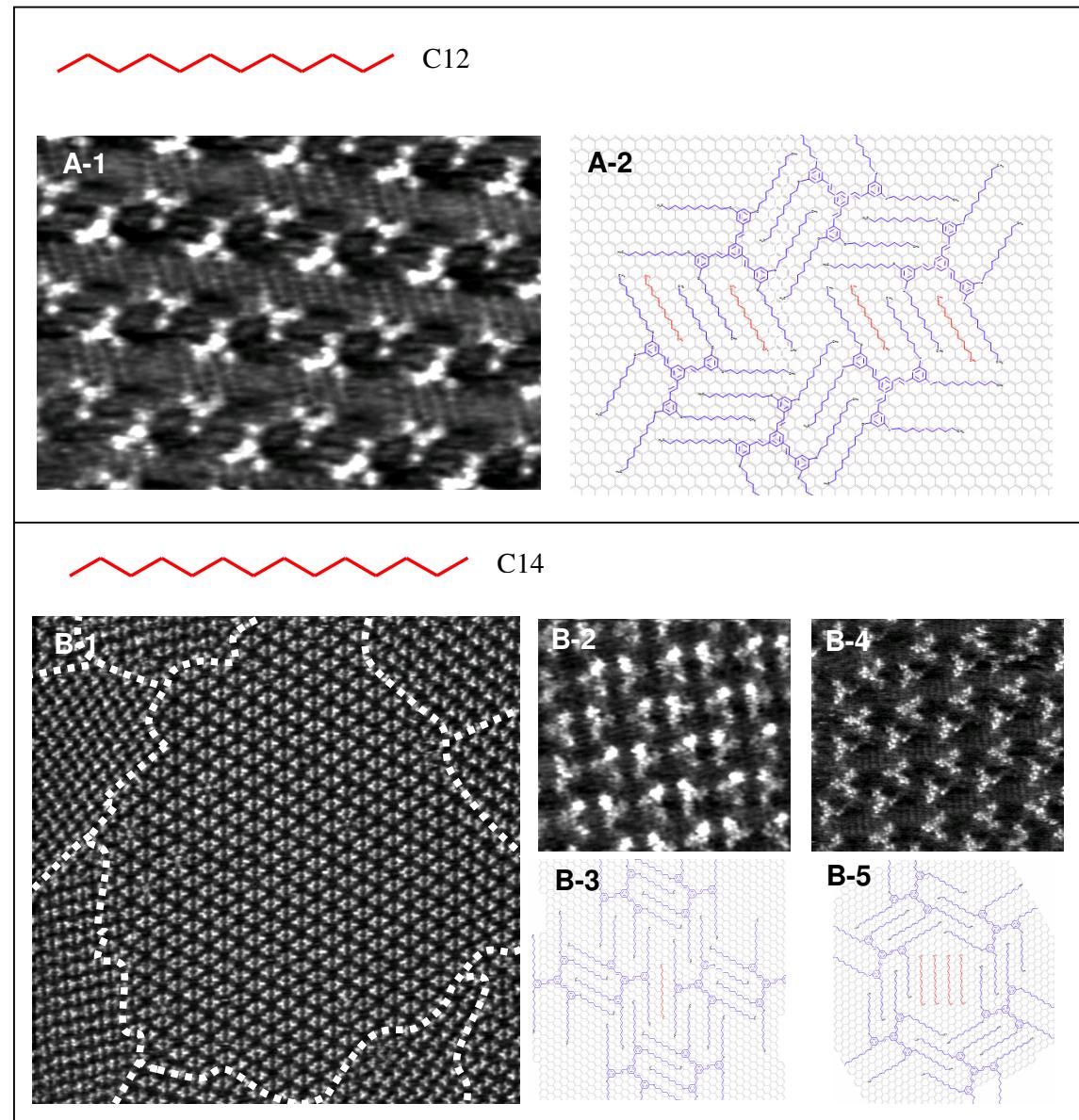


Figure 2.1.22: Image STM ($I_t \sim 20\text{pA}$, $V_{échantillon} = -1\text{V}$) à haute résolution d'un défaut d'empilement caractéristique de dépôts de molécules de TSB3,5 OC10 sur graphite obtenu en utilisant du dodécane comme solvant (A-1 ($16 \times 13\text{nm}^2$)), et son modèle associé (A-2). Images STM à grande échelle (B-1 ($70 \times 70\text{nm}^2$)) ou à haute résolution (B-2 et B-4 ($12 \times 12\text{nm}^2$ et $14 \times 14\text{nm}^2$)) proposant les différentes organisations de molécules de TSB3,5 OC10 sur graphite observés lors de l'utilisation du tétradécane comme solvant, et les modèles associés (B-3 et B-5 respectivement).

... et Tétradécane :

L'image B-1 est caractéristique d'un dépôt de TSB3,5 obtenu en utilisant le tétradécane comme solvant. On y observe trois organisations présentant des paramètres de maille différents (tableau 2.1.23) : Le réseau en nid d'abeilles classique, un réseau presque carré (B-2, B-3), et un réseau trapézoïdal (B-4, B-5). Ces deux derniers sont originaux, et n'ont été observés que lors de l'utilisation du tétradécane comme solvant. Les images B-2 et B-4 sont des agrandissements de ces organisations, et B-3 et B-5 sont les modèles correspondants. Si le modèle B-5 a été obtenu par de simples translations depuis les positions épitaxiales du réseau en nid d'abeille vers d'autres positions épitaxiales du graphite, le réseau carré (ou presque !) relève lui, d'une symétrie complètement différente. Néanmoins, dans les deux cas, la surface nécessaire à l'adsorption d'une ou plusieurs chaînes alkyles est libérée. Si ces dernières n'ont pu être observées au sein du réseau carré (problème de résolution, voire de dynamique), elles apparaissent très nettement sur les images du réseau trapézoïdal.

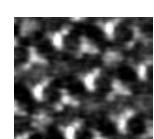
Discussion :

Que ce soit en utilisant le tétradécane ou le dodécane, l'existence de nouvelles organisations semble liée à la présence de molécules de solvant insérées au sein du réseau. Il semble donc que ces molécules de solvant stabilisent l'organisation de ces réseaux originaux. Afin de quantifier et de mieux comprendre les paramètres influant sur la stabilité de ces réseaux nous avons considéré les énergies d'adsorption des différentes organisations à partir de la méthode décrite en début du chapitre. Pour les réseaux comportant des molécules de solvant dans leur organisation, nous avons calculé leur énergie d'adsorption avec, et sans ces molécules de solvant. De cette manière nous pourrons mettre directement leur influence en évidence. Ces résultats sont rapportés dans le tableau 2.1.23.

Notons tout d'abord que le réseau en nid d'abeilles est, en l'absence de solvant, aussi stable, voire plus stable, que les autres organisations observées. Par contre, en considérant l'apport énergétique lié à la co-adsorption des molécules de solvant, ces nouveaux réseaux sont plus stables que le réseau nid d'abeilles. Cet apport est lié à la fois aux interactions entre les chaînes alkanes du solvant et celles appartenant au molécules de TSB3,5, et à la diminution de la surface inoccupée observée au cœur du réseau en nid d'abeilles.

De telles organisations n'ont pas été observées pour les dépôts obtenus à partie de solutions de phényl-octane. Cela s'explique par le caractère 2D de cette molécule, incapable de s'insérer avantageusement entre les chaînes des molécules de TSB3,5 (encombrement stérique).

Bien qu'il soit impossible de les imager, des molécules de Phenyl-octane sont cependant susceptibles de s'adsorber au sein des cavités, ce qui aurait pour but de stabiliser plus encore la structure en nid d'abeilles.



Solvant		Phenyl-octane	Dodecane	Tetradecane	
Maille		Nid d'abeilles	Défaut du Dodecane	“Carré”	Trapezoïdale
Paramètres	a (nm)	3,81	3,81	3,25	3,7
	b (nm)	3,81	4,41	3,47	4,6
	α (°)	60	50		62
	Densité (mol/nm ²)	0,159	0,159	0,173	0,128
Nombre de molécules de solvants co-adsorbées par maille		0	2	1	4
Energies d'adsorption sans molécule de solvant co-adsorbée (eV/nm ²)		-1.17	-1,08	-1.18	-0.91
Energies d'adsorption avec molécules de solvant co-adsorbées (eV/nm ²)		-	-1.35	-1.35	-1.23

Tableau 2.1.23 : Tableau rapportant les paramètres des différents types d'organisation observés pour des dépôts de TSB3,5 à partir de différents solvants, ainsi qu'une estimation de la stabilité de ces différents types de réseau selon que l'on considère ou non la co-adsorption de molécules de solvant.

Conclusions :

Comme nous l'avons présenté précédemment, l'organisation des réseaux obtenus à partir de molécules de TSB est fortement liée aux interactions des chaînes alkyles entre elles et avec le substrat (~73% de l'énergie d'adsorption totale). Ces interactions permettent notamment de compenser la présence de cavités (qui limitent la densité surfacique et donc la stabilité) au sein des réseaux en nid d'abeilles. Dans ce cadre, on remarque que l'utilisation de solvant d'alcanes linéaires est à l'origine de l'apparition d'organisations originales en surface. Ces organisations sont stabilisées par la présence de molécules de solvant au sein même du réseau. Celles-ci n'ont pu être observées lors de l'utilisation de molécules de phenyl-octane.

Ces observations rapportent un phénomène de reconnaissance moléculaire entre les chaînes des molécules de TSB3,5 et les molécules de solvant d'alcanes linéaires. Ces dernières agissent comme un « leurre », modifiant les facultés d'auto-assemblages propres aux molécules de tristibène. Ainsi, et afin de limiter les défauts d'organisation liés à ces phénomènes de co-adsorption, nous avons montré qu'il est plus judicieux d'utiliser les solvants les plus éloignés chimiquement et géométriquement des molécules organiques dont on veut observer les propriétés organisationnelles.

2.2 Propriétés électroniques :

Dans une première approximation, le STM est une technique qui permet d'obtenir des images dans l'espace direct des densités locales d'états au niveau de Fermi. Les états sondés dépendent des paramètres de la jonction: courant et tension appliqués entre pointe et échantillon au cours de l'image. Les jonctions métal-organique-métal sont le sujet de nombreuses études STM, dites spectroscopiques^{1,2,3}. Celles-ci montrent par exemple, qu'il est possible (ou non) de cartographier directement les densités de certaines orbitales électroniques de molécules adsorbées sur ces surfaces. Dans ce chapitre, nous traiterons des études réalisées au cours de la thèse, relatives aux capacités du STM à sonder les propriétés électroniques des molécules de tristilbène.

2.2.1 Imager les orbitales moléculaires:

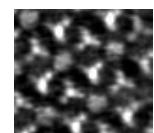
Introduction aux structures électroniques moléculaires :

De nombreux articles relatent la possibilité d'imager les orbitales de molécules déposées sur des surfaces. Celles-ci s'imaginent d'autant plus facilement que leur énergie est proche du niveau de Fermi du substrat sur lequel elles sont adsorbées. Ceci explique notamment pourquoi il est plus facile d'imager les parties conjuguées d'une molécule que ses chaînes aliphatiques. En effet, le recouvrement des orbitales π permet la diminution du « gap » séparant les orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), les rapprochant ainsi du niveau de Fermi de l'échantillon. La figure 2.2.1 propose un schéma d'une jonction « métal-molécule-métal » simplifiée. Dans cette représentation, échantillon et pointe sont représentés comme des électrodes de même métal, espacées de quelques nanomètres. Dans ces conditions, il y a équilibre des potentiels électriques, et donc du niveau de Fermi pour les deux électrodes. La molécule est représentée adsorbée sur le substrat par ces états HOMO et LUMO encadrant le niveau de Fermi de l'échantillon.

¹ B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho. "Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy" *Science* **280**, 1732 (1998).

² X. Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, S. G. Louie, M. F. Crommie. "Spatially Mapping the Spectral Density of a Single C₆₀ Molecule." *Phys. Rev Lett.* **90**, 096802 (2003).

³ F. Jäckel, Z. Wang, M. D. Watson, K. Mullen, J. P. Rabe. "Nanoscale array of inversely biased molecular rectifiers." *Chem. Phys. Lett.* **387**, 372 (2004).



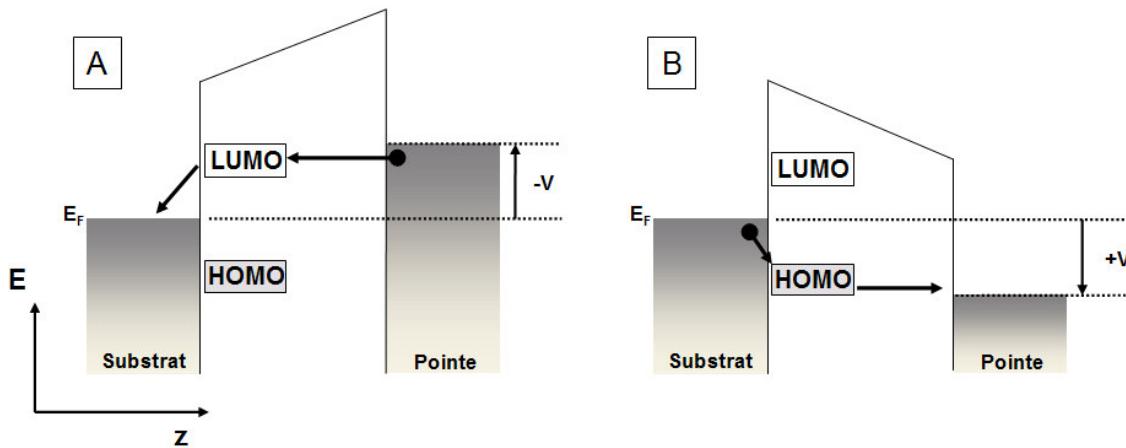


Figure 2.2.1 : Modèles simples d'une jonction tunnel de type métal-molécule-métal pour des conditions résonnantes.

Les conditions tunnels particulières proposées figure 2.2.1 permettent de sonder les états pleins ou vides des molécules. Sur ces deux schémas, la tension est appliquée de manière à obtenir des conditions tunnel résonnantes avec les états HOMO ou LUMO de la molécule. Ces contributions résonnantes étant prépondérantes sur le courant tunnel, les images obtenues devraient alors être caractéristiques des orbitales HOMO ou LUMO des molécules. Certaines études rapportent de tels résultats pour des molécules directement adsorbées sur des conducteurs¹. D'autres², plus récentes, montrent la nécessité de découpler les molécules du substrat (par une ou plusieurs couches d'isolants, NaCl par exemple), ceci permettant d'éviter les recouvrements entre les orbitales des molécules et les états du substrat de manière à accéder aux propriétés intrinsèques des molécules.

Le modèle Figure 2.2.2 est un exemple de conditions tunnel non résonnantes. Dans ces conditions, les orbitales LUMO (+1, +2...) de la molécule peuvent être considérées comme des états inoccupés se trouvant au sein de la jonction. L'expression du courant tunnel dépendant directement de « l'aire » de la barrière tunnel (représentée en rayée sur la figure), la présence d'états inoccupés (LUMO) en son sein en diminue la surface. Dès lors les propriétés de conduction en ce point s'en trouvent modifiées. Ainsi lorsque la pointe passe au-dessus des parties conjuguées de la molécule de petites variations du courant sont observées, qui sont suffisantes pour générer un contraste sur une image STM. A partir d'une représentation simple de ce type on comprend qu'il soit plus facile d'imager par STM l'influence des orbitales inoccupées (LUMO et supérieures) que celle des orbitales pleines (HOMO et inférieures).

¹ X. Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, S. G. Louie, M. F. Crommie. "Spatially Mapping the Spectral Density of a Single C₆₀ Molecule." *Phys. Rev Lett.* **90**, 096802 (2003).

² J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim. "Molecules on Insulating Films: Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals." *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005).

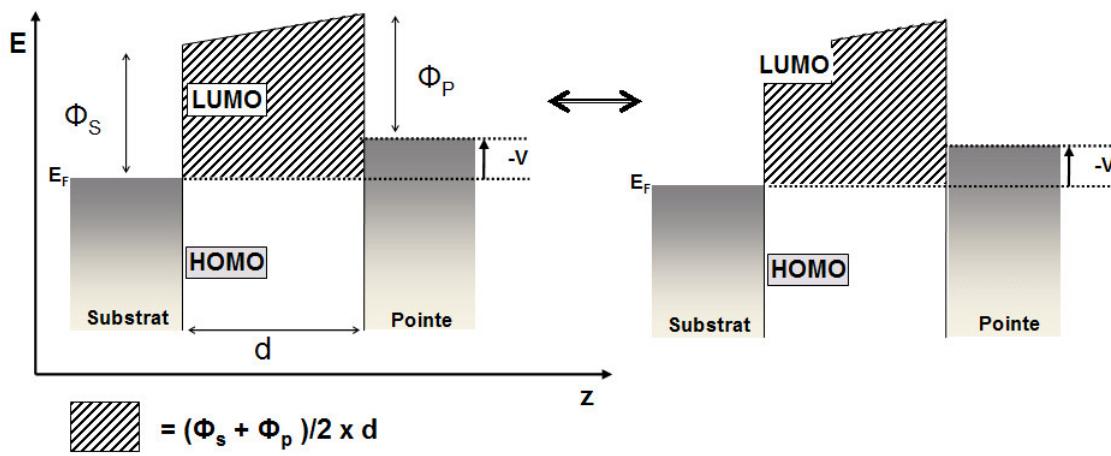


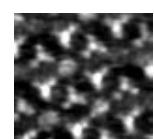
Figure 2.2.2 : Modèles simples d'une jonction tunnel de type métal-molécule-métal pour des conditions non résonnantes. Les états inoccupés diminuent la surface de la barrière tunnel, et modifient localement les propriétés de conduction.

2.2.2 Influence d'un atome sur les orbitales moléculaires imaginées.

Les spectres d'absorption réalisés sur les deux molécules proposées figure 2.2.3 révèlent un continuum d'états interdit de 3.57eV (TSB3,5 classique) et 3.64eV (TSB3,5_N) entre HOMO et LUMO. Il est dès lors raisonnable de penser que les images de la figure 2.2.3 ont été réalisées à des tensions insuffisantes (tension de pointe = +1 Volt) pour être résonnant avec les orbitales de la molécule. Le système se trouve donc dans les conditions de la figure 2.2.2.

Comparaisons qualitatives entre les images de TSB3,5 et TSB3,5_N.

La figure 2.2.3 proposent des images STM très bien résolues de dépôts de molécules de TSB3,5 cœur benzène et cœur pyridine (TSB3,5_N), obtenues à l'interface liquide-solide, en mode hauteur constante, pour un courant de 15pA et une tension de pointe de +1V. Ces conditions d'images sont celles utilisées classiquement lors de nos expériences. Dans les cas contraire, les conditions expérimentales seront précisées.



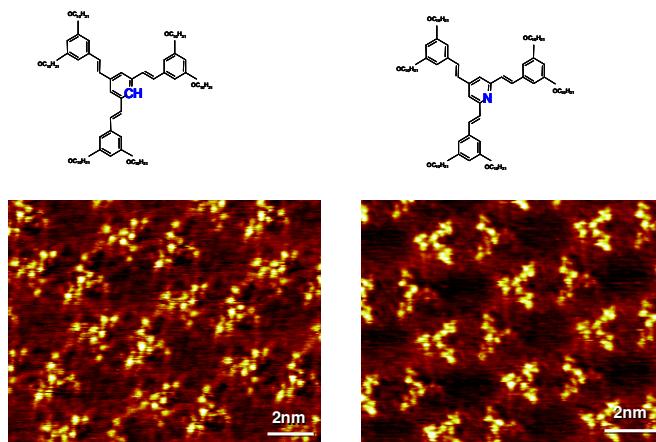


Figure 2.2.3 : Image STM haute résolution, de TSB3,5 cœur benzène (à gauche) et cœur pyridine (à droite). $I=15\text{pA}$, $V_{\text{tip}}=1\text{V}$.

Sur ces images on reconnaît des structures brillantes présentant des formes étoilées de symétrie 3, caractéristiques de la partie conjuguée de nos molécules. Des sous-structures correspondant à des variations de LDOS sont observables à l'intérieur même de ces structures étoilées. Ces variations de LDOS sont équivalentes pour chacune des molécules de l'image de TSB3,5 cœur benzène, alors que de petites différences entre celles de TSB3,5 cœur pyridine sont observables. De tels résultats ont été reproduits de multiples fois avec différents échantillons et ont apporté les mêmes résultats.

La figure 2.2.4 propose une comparaison entre l'image moyenne d'une molécule de TSB3,5 cœur benzène et celle d'une molécule de TSB3,5 cœur pyridine, ainsi que les représentations des orbitales LUMO calculées par méthode semi-empirique (AM1 MOPAC). On observe une grande similitude dans les représentations aussi bien des images que des modèles des deux molécules, ainsi que quelques différences remarquables. En effet, si l'image de la molécule de TSB classique présente une symétrie d'ordre trois parfaite, la disparition d'une partie du cœur central sur l'image STM de la molécule de TSB_N brise cette symétrie.

Pour les deux molécules, il semble que la représentation de la LUMO calculée de manière semi empirique soit une bonne approximation des images STM. Les orbitales HOMO et inférieures calculées (non représentées ici) présentent par exemple, une répartition des densités locales d'états très différentes des images de la figure 2.2.4. Le fait qu'aucune image caractéristique d'une orbitale de type HOMO n'ait pu être réalisé sur ce système au cours de cette thèse, pour quelques conditions de pointe ou de tension que ce soit, semble confirmer la prépondérance du mécanisme de la figure 2.2.2.

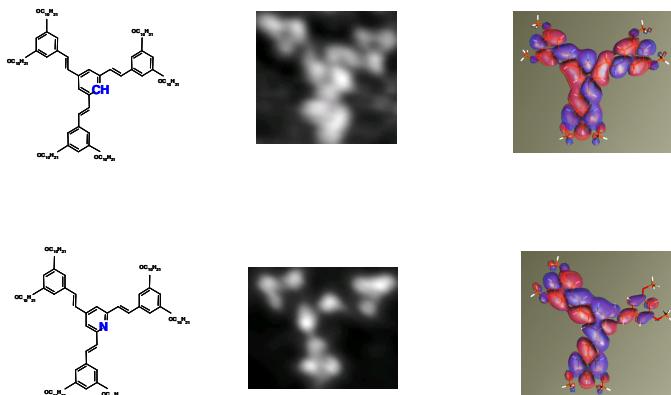
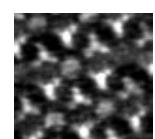


Figure 2.2.4 : Images STM moyennes de TSB3,5 cœur benzène (en haut) et cœur pyridine (en bas) ainsi que les représentations des LUMO correspondantes calculées par méthode semi-empirique.

Conséquence sur la répartition des molécules de TSB3,5_N

La présence d'un atome d'azote au sein de la partie conjuguée de la molécule semble suffisante pour modifier notablement l'image du cœur conjugué de la molécule. Cette observation est confirmée par les modèles semi-empiriques proposés. Cette modification, caractérisée par la « disparition » d'une partie du cœur de la molécule sur l'image, permet de déterminer la position de l'azote pour la molécule imagée, comme nous l'avons suggéré figure 2.2.4. Si c'est le cas, on doit pouvoir retrouver 6 orientations de molécules différentes dans un réseau de TSB3,5_N, correspondant au trois positions équivalentes de l'azote pour chacune des deux molécules du motif. La figure 2.2.5 propose une image STM réalisée sur un dépôt de TSB3,5_N. Des cercles de couleurs et de styles identiques entourent les cœurs des molécules ayant la même orientation. La partie droite de la figure propose des images haute résolution des 6 dispositions possibles pour la molécule ainsi que les codes couleurs respectifs. Enfin, les deux images en bas à droite de la figure résultent de la sommation des images des trois positions possibles de l'azote pour une même orientation de la molécule. L'image obtenue est alors identique à celle d'une molécule de TSB3,5 cœur benzene telle que celle présentée figure 2.2.4. Le graphique rapporte les proportions statistiques respectives de chacune des orientations des molécules obtenues à partir de 584 molécules différentes.



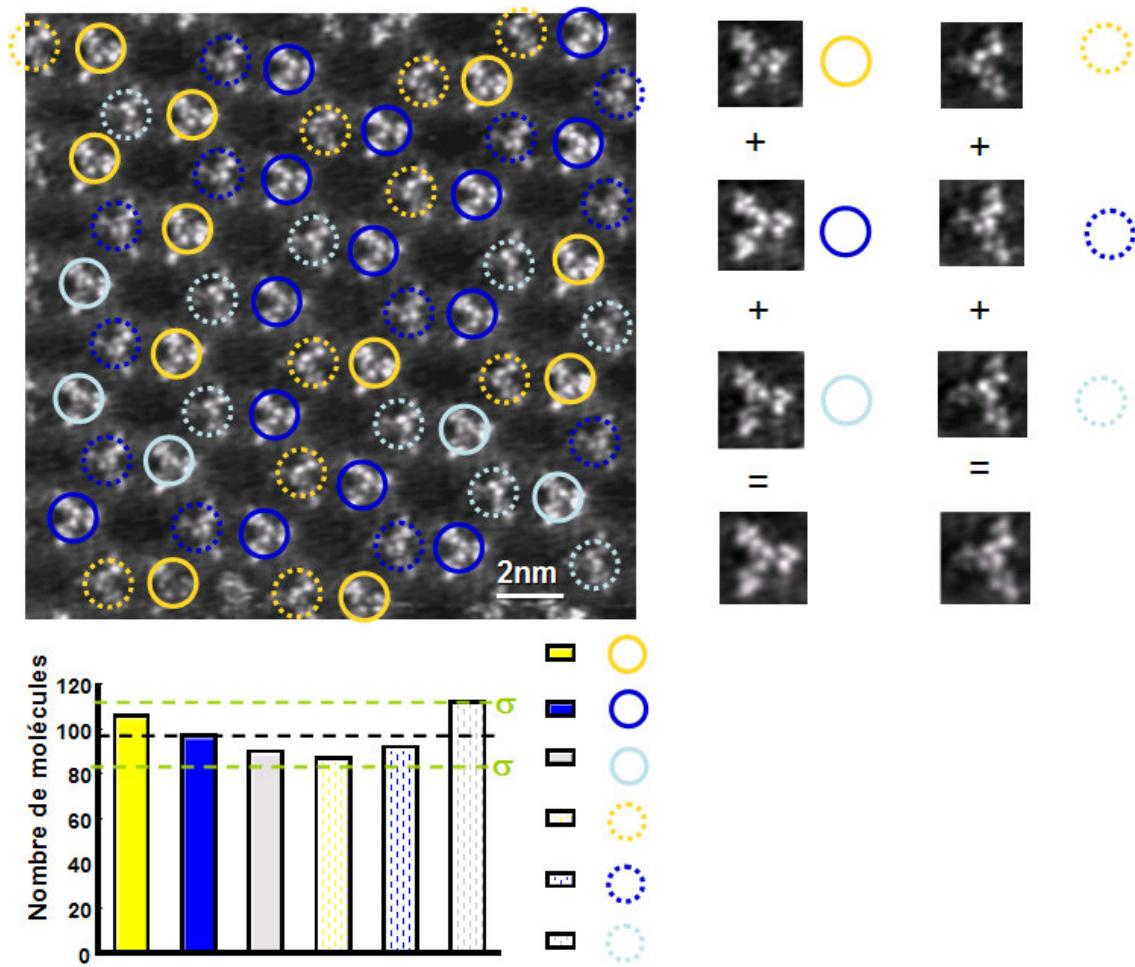


Figure 2.2.5 : Image STM (à gauche) d'un réseau de TSB3,5_N pour lequel on a entouré les molécules présentant les mêmes orientations par des cercles de même couleur et même type (traits pointillés ou pleins). La partie droite de la figure présente les 2x3 orientations possibles pour les azotes, les codes couleur correspondants, ainsi que la somme directe des trois images d'une même orientation de molécules. Le graphique rapporte les proportions respectives de chacune des orientations des molécules obtenues pour 584 molécules différentes. ($I_t=25\text{pA}$, $V_{\text{échantillon}}=-1\text{V}$)

Les résultats présentés ci-dessus démontrent, sans ambiguïtés, la possibilité de déterminer les positions relatives des azotes des molécules de TSB3,5_N, ceci à partir de l'influence de l'azote sur les orbitales moléculaires imagées par STM. Les paramètres de maille des réseaux de TSB3,5 cœur benzène et cœur pyridine sont identiques. De plus, le graphique figure 2.2.5 montre que les molécules s'orientent de manière aléatoire, puisque aux erreurs statistiques près, chaque orientation présente la même occurrence. Cela confirme que l'organisation des molécules n'est pas influencée par l'échange d'un atome de carbone par un atome d'azote au cœur de la molécule.

Observation directe de l'influence de la substitution d'un atome par un autre sur les orbitales moléculaire.

La résolution d'une image dépendant fortement des caractéristiques géométrique et chimique de la pointe. Il est dès lors difficile de comparer directement et quantitativement des images de TSB3,5 cœur benzène et pyridine, obtenues lors de deux expériences différentes. Afin de résoudre ce problème, et compte tenu de l'équivalence des paramètres de maille, nous avons réalisé une co-adsorption des deux molécules de manière à imager les orbitales des deux molécules dans des conditions exactement identiques figure 2.2.6). L'image (A) montre des domaines composés des deux molécules, imagées avec une résolution sub-moléculaire. Dans ce cas, les molécules sont imageres selon la même orientation, et dans les mêmes conditions de pointe. Des images moyennes ont été réalisées pour les deux molécules de TSB3,5 afin d'optimiser la résolution de nos images, et de diminuer l'influence des fluctuations du courant tunnel. Ces images moyennes sont construites à partir de la somme d'images de molécules équivalentes.

Les conditions d'images étant identiques, il est possible de comparer directement les images de TSB3,5 cœur benzène et cœur pyridine (image D figure 2.2.6). Le résultat obtenu, correspond à l'influence de la substitution d'un carbone hybridée sp^2 par un atome d'azote sur les orbitales imagées.

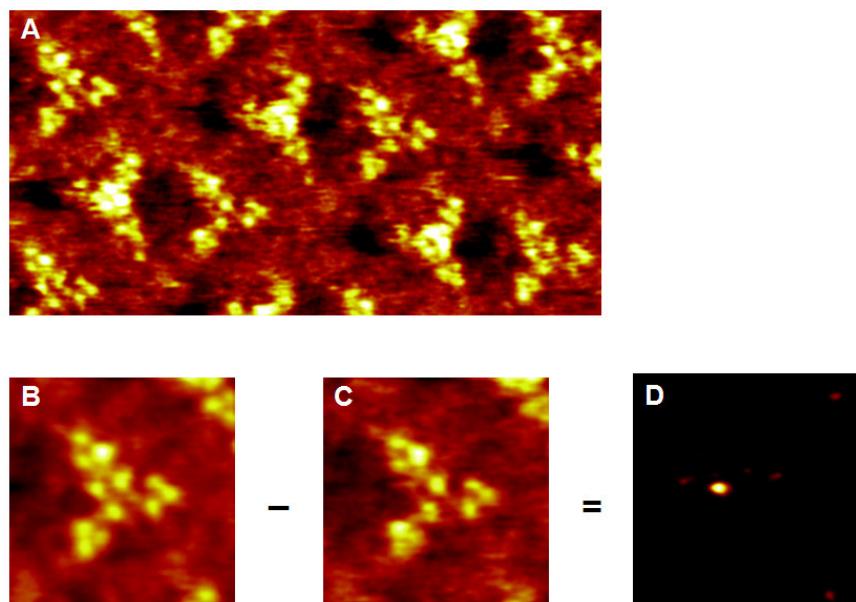
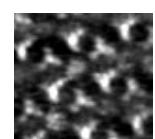


Figure 2.2.6 : Image STM ($I_t=13pA$, $V_{échantillon}=-1V$) de la co-adsorption de TSB3,5 et TSB3,5_N (en haut ($12x6nm^2$)). Les images du bas sont des images moyennes de TSB cœur benzène (B) et pyridine (C), obtenues par sommation de masques de l'image (A). Ces deux images étant réalisées avec la même pointe, on peut les comparer directement (D).



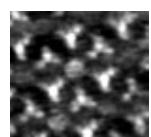
Conclusions :

Dans ce chapitre nous avons montré que le STM est capable d'imager l'influence d'un seul atome sur les orbitales moléculaires inoccupées d'une molécule de TSB3,5 déposée sur une surface. Si la substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote influe sensiblement et très localement sur l'image d'une molécule, aucune modification de l'organisation du réseau n'a pu être relevée. La combinaison de ces deux propriétés va permettre d'utiliser les molécules de TSB_N comme marqueurs de l'orientation des molécules (chapitres 3.3 et 3.4).

Chapitre 3 : Auto assemblages de molécules: Phénomènes dynamiques.

Introduction :

Le chapitre précédent a permis l'observation des principaux mécanismes régulant l'assemblage de molécules sur des surfaces de graphite HOPG. La plupart des images présentées ont été obtenues sur des systèmes considérés à l'équilibre thermodynamique. Les influences de considérations cinétiques sur l'organisation de ces réseaux de molécules sont moins étudiées, bien qu'elles soient essentielles à leur compréhension. De plus, si l'étude de la dynamique d'assemblage des réseaux peut permettre une plus grande maîtrise de leur réalisation, nous verrons également qu'elle peut conduire au contrôle de la cinétique de molécules individuelles.



3.1 Etude en temps réel de l'adsorption d'une monocouche d'octane thiol :

Dans cette première partie, nous nous intéressons à l'étude cinétique de la formation d'une monocouche d'octane thiol sur Au (111). Les images de la figure 3.1.1 montrent une reconstruction hexagonale caractéristique d'une couche de thiols de type $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R}30^\circ$, chaque point brillant (image de droite) correspondant à une molécule d'octane thiol chimisorbée sur la surface^{1,2}. Il arrive également que l'on observe une structure en c(4x2). Celle-ci dérive de la précédente par particularisation d'une molécule sur deux (images non rapportées ici). La liaison chimique s'opère entre l'atome de soufre de chaque molécule et un atome d'or, les chaînes se disposant perpendiculairement à la surface. La densité ainsi obtenue est d'environ 4.6 molécules/nm² et correspond au taux de couverture maximal que l'on peut obtenir avec ces molécules sur une surface d'or.

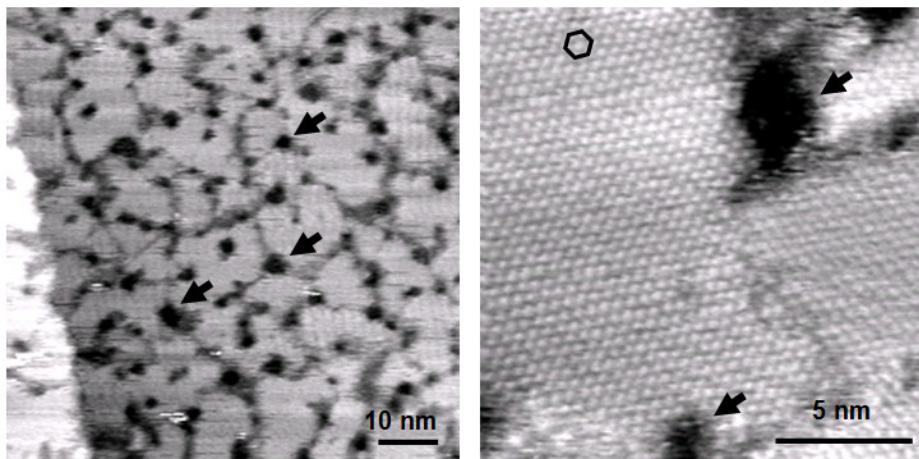


Figure 3.1.1 : Image grande (gauche) et petite (droite) échelle de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R}30^\circ$ (voir hexagone caractéristique image de droite) d'un dépôt de thiols sur une surface de Au(111) réalisées à l'interface liquide solide ($I_t=40\text{pA}$, $V_{échantillon}=420\text{mV}$). Les flèches noires marquent la position des îlots manquants caractéristiques des dépôts de thiols.

¹ N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G. Y. Liu, G. Scoles « Superlattice Structure at the Surface of a Monolayer of Octadecanethiol Self-Assembled on Au(111). » *J. Phys. Chem.* **98**, 3503 (1993).

² G. E. Poirier, M. J. Tarlov. « The c(4x2) Superlattice of n-alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111) Langmuir **10**, 2853 (1994).

Les zones noires observées au sein de la couche (flèches noires) correspondent à des trous d'une épaisseur atomique dans la surface d'or¹ et apparaissent lors du dépôt des molécules. Ces îlots Manquants (IM ou « etch-pits » en anglais) sont observés depuis longtemps, pourtant plusieurs hypothèses quant à l'origine de leur formation sont encore débattues. On relève principalement trois hypothèses :

- i. Edinger suggère un processus d'attaque chimique (etching) de la surface lié au contact entre cette dernière et la solution de molécules². Les atomes d'or arrachés repartent en solution.
- ii. La deuxième hypothèse (Petri et al.) impute la formation d'IM aux contraintes dues à l'organisation des molécules³. Les IM permettant alors la relaxation de la surface.
- iii. Pour Poirier, l'apparition des IM serait directement liée à la relaxation des reconstructions de surface de l'or permise par l'adsorption des molécules de thiols⁴.

Afin de comprendre comment évolue l'organisation en surface des molécules, et comment se forment ces IM, nous proposons un résumé succinct de l'état de l'art. Nous nous focaliserons principalement sur les résultats obtenus par deux groupes ayant réalisés, dans des conditions différentes, des expériences permettant une étude continue de l'évolution du dépôt. Nous proposerons ensuite une contribution originale réalisée au cours de la thèse, qui permet de confirmer un certain nombre de résultats faisant débat et d'en infirmer certains autres.

a- Sous UHV

Afin de répondre efficacement à ces questions, des expériences sous UHV ayant pour but de montrer l'évolution de l'organisation des molécules en surface ont été menées^{5,6,7}. En augmentant progressivement la pression de vapeur en thiols (dans l'enceinte du bâti expérimental) au cours de la réalisation d'images STM, Poirier (notamment) a pu observer, en temps réel, l'accroissement du taux de couverture en thiols sur la surface.

¹ C. Schönenberger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L.G.J. Fokkink. « *What Are the Holes in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold.* » *Langmuir* **10**, 611, (1994).

² K. Erdinger, M. Grunze, C. Wöll. « *Corrosion of gold by alkane thiols.* » *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 1811 (1997).

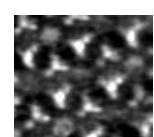
³ M. Petri, D. M. Kolb, U. Memmert, H. Meyer. « *Adsorption of mercaptopropionic onto Au(111). Part I. Adlayer formation, structure and electrochemistry.* » *Electrochimica Acta* **49**, 175, (2003)

⁴ G. E. Poirier. « *Mechanism of Formation of Au Vacancy Islands in Alkanethiol Monolayers on Au(111).* » *Langmuir* **13**, 2019 (1997).

⁵ G. E. Poirier. « *Coverage-Dependent Phases and Phase Stability of Decanethiol on Au(111).* » *Langmuir* **15**, 1167, (1999).

⁶ G. E. Poirier, E. D. Pylant. « *The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111).* » *Science* **272**, 1145, (1996).

⁷ S.B. Darling, A.W. Rosenbaum, Y. Wang, S. J. Sibener. « *Coexistence of the (23x $\sqrt{3}$) Au(111) Reconstruction and a Striped Phase Self-Assembled Monolayer.* » *Langmuir* **18**, 7462, (2002).



- Il a d'abord mis en évidence l'existence de phases successives pour l'organisation des molécules en surface, dont les reconstructions denses ($c(4\times 2)$ ou $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$) constituent la dernière étape. Ces phases successives sont présentées figure 3.1.2 (tiré de réf.4). Elles apparaissent en fonction croissante du taux de couverture de la surface en molécules, chacune étant plus dense que la précédente (tableau figure 3.1.2).

La phase α est composée de molécules mobiles adsorbées sur la surface. Elle n'est pas organisée et très peu dense. Cette couche s'apparente donc à un gaz 2D de molécules. En augmentant leur concentration en surface, les molécules adoptent successivement trois phases de géométries comparables (β , χ , δ), présentant des motifs striés, et dont les réseaux sont alignés avec les orientations caractéristiques de la surface de Au(111). Pour ces trois phases, les chaînes sont disposées parallèlement à la surface. Après saturation de la phase δ , les molécules forment une phase de transition désorganisée ϵ . Celle-ci conduit à une réorganisation des domaines vers la phase ϕ où les chaînes alkyles sont disposées perpendiculairement à la surface. Cette dernière phase est la plus dense.

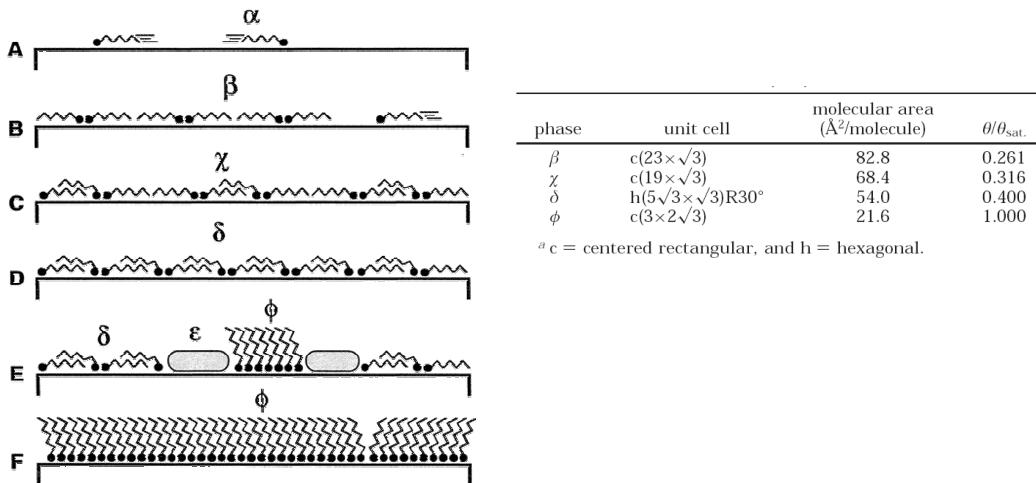


Figure 3.1.2 : Cette figure tirée d'un article de Poirier¹, montre les différentes phases de l'organisation des molécules de thiol sur la surface de Au (111), et les densités surfaciques associées.

- Il a également pu démontrer que, bien que réalisés par évaporation de molécules, ses échantillons présentaient toujours des IM de même nature que pour les manip réalisées à l'interface avec un liquide¹. Ces résultats invalident donc l'hypothèse de Edinger.

¹ G. E. Poirier. « Coverage-Dependent Phases and Phase Stability of Decanethiol on Au(111). » Langmuir **15**, 1167, (1999).

- Il montre ensuite que les IM se forment préférentiellement aux « coudes » de la reconstruction en chevrons de la surface d'or. Il voit ainsi que la formation des IM intervient au cours des premières étapes de la croissance, et est indépendante de la croissance des domaines **organisés** de thiol. Cette observation semble invalider l'hypothèse attribuant la formation des IM à des contraintes apparaissant lors de l'organisation des réseaux de thiols. Enfin, il conclu que les atomes d'or arrachés, diffusent sur la surface, jusqu'à s'agréger à un bord de marche ou une autre aspérité.

b- En milieu électrochimique

Des expériences STM plus récentes ont été réalisées en milieu électrochimique² et apparaissent en contradiction avec les précédents résultats. Ces études sont menées sur des molécules d'alcane-thiols fonctionnalisées, en bout de chaîne, par un acide. Elles sont réalisées en milieu acide, et la formation de la couche est contrôlée à partir du potentiel électrochimique de la solution au cours des acquisitions STM. Ces expériences permettent donc une étude en temps réel des différentes étapes de l'organisation des molécules en surface, et en milieu électrochimique.

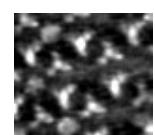
Petri et al. décrivent deux étapes bien distinctes au cours des premiers instants de la formation du dépôt :

- Ils montrent la disparition progressive des reconstructions de l'or du fait de l'adsorption d'une phase gaz ou liquide 2D de leurs molécules. Au cours de cette première étape, aucun IM n'est observé.
- Les IM se forment dans un deuxième temps, en même temps que la première phase organisée (type β) des molécules. Les résultats proposés dans ce travail ne permettent pas de déterminer qui des IM ou de la phase β précède l'apparition de l'autre.

De ces résultats Petri et al. concluent que la formation des IM n'est pas liée à la disparition des reconstructions de l'or (invalidant ainsi l'hypothèse de Poirier, du moins en milieu électrochimique). L'apparition simultanée de domaines organisés (type β) et des IM leur suggère une corrélation dans les mécanismes de formation des molécules et des IM. Les auteurs reprennent donc l'hypothèse ii, à priori infirmée par les travaux de Poirier, où la formation des IM est due aux contraintes induites par l'organisation des molécules.

¹ G. E. Poirier. « *Mechanism of Formation of Au Vacancy Islands in Alkanethiol Monolayers on Au(111).* » *Langmuir* **13**, 2019 (1997).

² M. Petri, D. M. Kolb, U. Memmert, H. Meyer. « *Adsorption of mercaptopropionic onto Au(111). Partl. Adlayer formation, structure and electrochemistry.* » *Electrochimica Acta* **49**, 175, (2003)



c- A l'interface liquide solide

Dans ces deux cas succinctement présentés, les auteurs se sont intéressés à l'étude des premiers instants de la croissance de dérivés (similaires) de thiols sur des surfaces. Pour cela ils ont eu à réguler la quantité de molécules adsorbées sur la surface au cours des images STM, que ce soit en modulant la pression de vapeur saturante (Poirier), ou en modifiant le potentiel électrochimique de la solution (Petri et al.). Les conditions expérimentales différentes à ces études semblent être à l'origine de l'obtention de résultats à priori contradictoires. Nous proposons dans ce cadre, une étude STM originale des premiers instants de la formation de couches d'octanethiol en milieu liquide. Celle-ci s'opère directement à l'interface entre la surface et un liquide apolaire (téttradécane) dans lequel les molécules sont solubilisées. Le contrôle de la quantité de molécules sur la surface se fait en régulant la concentration des molécules en solution.

Méthode expérimentale :

Les échantillons d'or sont préparés suivant la méthode énoncée chapitre 1. Ils sont placés sur le support STM, où l'on vérifie avant dépôt la présence des reconstructions en chevrons sur la surface. On appose ensuite une goutte de solvant pur (téttradécane), puis on recommence à imager la surface. On ajoute ensuite (précautionneusement) une goutte de solution de solvant contenant une proportion infime (10^{-7} - 10^{-9} mol/L) de thiols solubilisés. Cette dernière opération se pratique alors même que la pointe est en contact tunnel et continu d'imager la surface. La goutte contenant les thiols se dilue progressivement dans celle précédemment déposée. Cette opération a pour but d'éviter les modifications nanoscopiques observées lorsque la jonction passe brusquement de l'air à un milieu liquide, ce qui va nous permettre d'étudier la surface en continu avant, pendant et après l'ajout des molécules.

Observations :

La figure 3.1.3 propose une série de 6 images obtenues sur une même zone d'une surface d'or (à la dérive thermique près), avant le dépôt et pendant les tous premiers instants de l'organisation des thiols sur la surface. Cette expérience se fait dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus.

- L'image 1 (figure 3.1.3) est réalisée juste avant l'ajout de la goutte contenant les thiols solubilisés. On peut y observer la traditionnelle reconstruction en chevrons de la surface d'or.
- L'image 2 montre l'apparition des tous premiers IM. Ceux-ci semblent se former préférentiellement au niveau des chevrons de la reconstruction, et n'induisent à cette étape de leur développement, aucune modification notable de la géométrie des reconstructions de l'or. A ce stade du dépôt des molécules, **aucune** phase organisée (type β) n'est observée. On ne

peut exclure ou confirmer la présence d'une phase gaz (type α) dont les molécules adsorbées, diffusent librement sur la surface. Cette phase mobile est, par définition, difficile à imager. Notons que les IM observés à cette étape ne présentent pas encore la forme triangulaire caractéristique.

- Les images 3, 4 et 5, montre la disparition progressive des reconstructions de la surface d'or, au profit d'une phase organisée sous forme de stries (flèche blanche image 4) qui, bien que peu résolues, nous amènent à conclure qu'il s'agit d'une phase de type β . On observe également un accroissement progressif, à la fois du nombre et de la taille des IM, qui adoptent progressivement une forme triangulaire.
- L'image 6 montre l'état de la surface une fois toute l'aire balayée occupée par la phase β . On observe que les joints de domaines continuent de suivrent la géométrie originelle des reconstructions de la surface de Au(111), ce qui est caractéristique de la phase β .

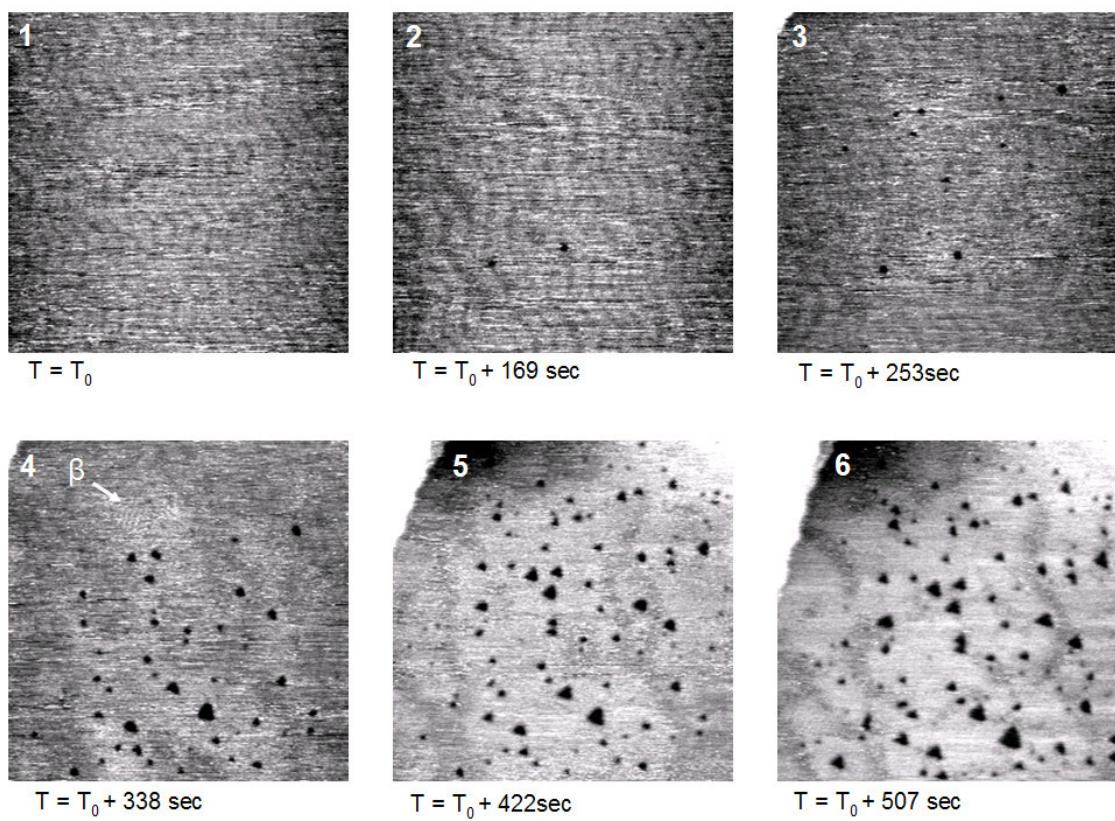
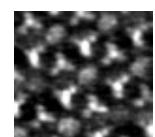


Figure 3.1.3 : Série de 6 images STM obtenues sur une même zone montrant les premiers instant du dépôt de thiols sur Au(111). Il s'agit d'images de $112 \times 112 \text{ nm}^2$ obtenues à $I_{\text{tunnel}} = 65 \text{ pA}$ et $V_{\text{tip}} = 370 \text{ mV}$.



Ces images décrivent les premiers instants de l'organisation des molécules. La séquence se termine par l'apparition d'une phase organisée (β) où les molécules sont « à plat » sur la surface.

La figure 3.1.4 propose maintenant une séquence de 25 images consécutives, obtenues sur une même zone, montrant les différentes étapes conduisant le dépôt de thiol d'une phase où les molécules sont « à plat » (δ) vers une phase où elles sont perpendiculaires (Φ) à la surface .

- Les premières images montrent la coexistence des phases δ (organisée) et α (dynamique), décrites par Poirier. On observe que ces deux phases s'organisent l'une par rapport à l'autre en suivant des lignes ondulées, qui rappellent les reconstructions en chevrons de l'or, ce qui corrobore les observations de l'image 6 figure 3.1.3. On voit dans les premières images que la phase δ croît au détriment de la phase α (cercles blancs). Comme décrit dans la littérature, la phase δ peut adopter différentes orientations caractéristiques, par rapport à la surface d'or. Les images comprises entre $t=168s$ et $t=393s$ montrent la transformation progressive d'un domaine de phase δ d'une orientation vers une autre (cercles noirs).
- Image $t=476s$, nous fléchons l'apparition au sein des domaines de phase δ , d'une phase désorganisée de molécules, de nature différente de celle séparant les domaines. Cette phase est caractéristique de la phase ϵ décrite par Poirier (figure 3.1.2).
- La phase désorganisée de type ϵ se transforme finalement en la phase dense Φ (carrés blancs). L'image $t=814s$ montre qu'il est possible d'observer toutes les différentes phases sur une même image, juste avant la transition brutale entre les phases δ et Φ .
- On n'observe plus aucune molécule en phase δ à partir de l'image $t=1016s$. Par contre les zones occupées par la phase mobile α au début de la séquence sont toujours présentes, si bien qu'on observe encore les lignes attribuées aux reconstructions de la surface d'or. Les images $t=1016s$ à $t=1226s$ montrent la disparition très progressive de la phase mobile α au profit de la phase Φ (rectangles noirs). L'image finale est équivalente à celle observée pour un dépôt de thiols obtenu à forte concentration (cf figure 3.1).

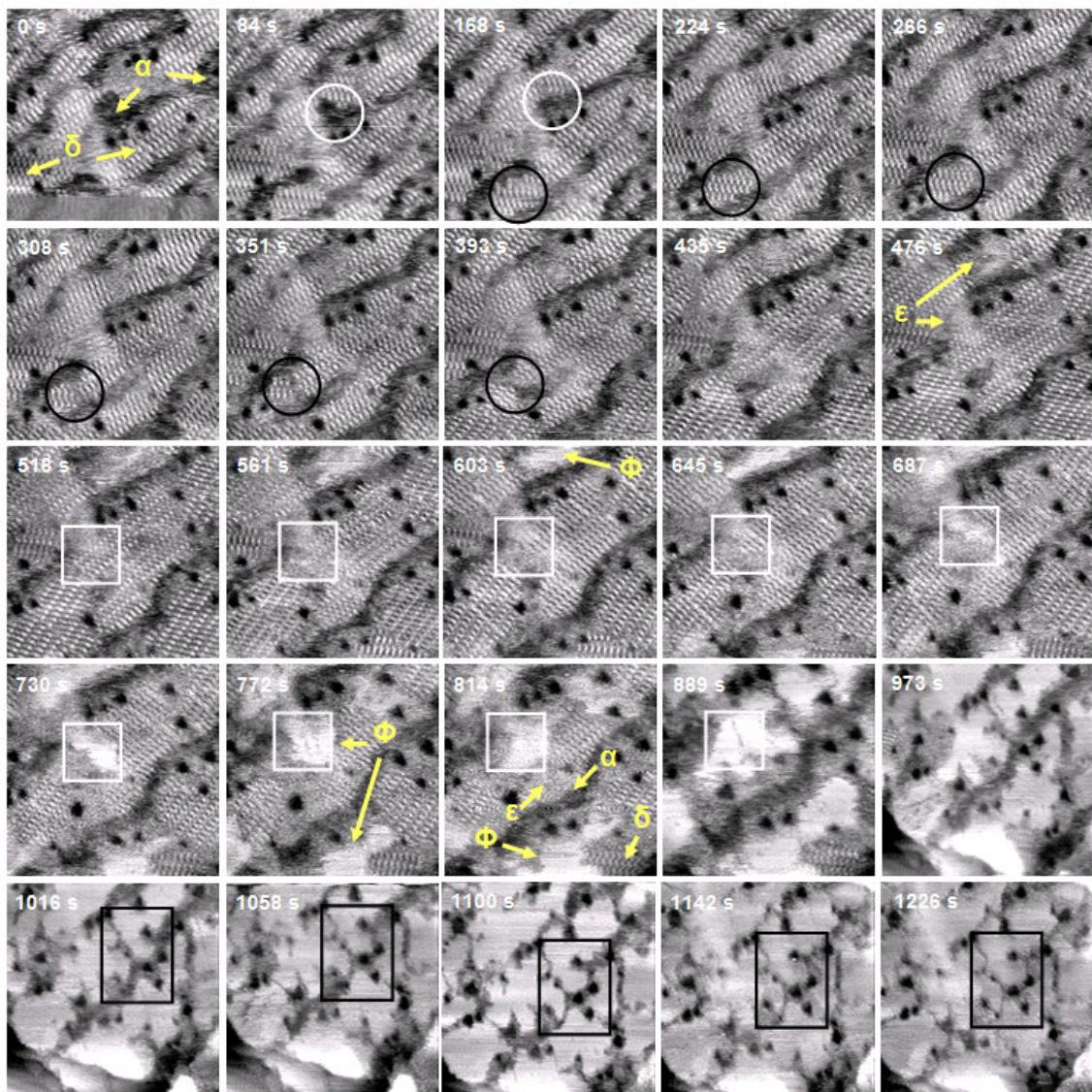
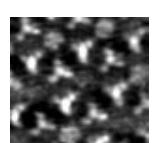


Figure 3.1.4 : Séquence d'images consécutives montrant la transition continue d'une phase δ à un phase Φ . Les images couvrent une surface de $60 \times 60 \text{ nm}^2$ de l'image $t=0\text{s}$ à l'image $t=889\text{s}$, puis de $78 \times 78 \text{ nm}^2$ à partir de l'image $t=973\text{s}$.

Discussion :

1. Concernant la formation des IM :

Quelles que soient les méthodes utilisées, les surfaces d'or présentent systématiquement des IM de même nature (taille, forme, profondeur). Il est dès lors raisonnable de penser que les mécanismes contrôlant leur apparition soient également identiques. Nous allons tenter de dégager ces mécanismes au vu des résultats présentés, résumés ici en trois points importants :



- L'hypothèse avancée par Petri et al. imputant la formation des IM aux contraintes liées à l'organisation des thiols est clairement réfutée. En effet, les résultats obtenus à l'interface liquide-solide montrent que la formation des premiers IM **précède** la formation d'une couche organisée de molécules.
- Ces travaux montrent toutefois que la formation de certains IM se produit après la disparition totale des chevrons de la surface d'or. L'explication de Poirier justifiant la formation des IM par la relaxation des contraintes de surface liées aux chevrons de la reconstruction n'est dès lors, plus satisfaisante.
- Nos résultats, comme ceux de Poirier, montrent pourtant que la « nucléation » des IM se produit préférentiellement aux « coudes » de la reconstruction en chevrons de la surface. Nous notons d'ailleurs que les IM ne modifient pas l'aspect global des reconstructions durant les premiers instants de la nucléation.

De tout cela, nous concluons que la nucléation des IM n'est pas liée aux phases organisées de molécules, mais plutôt aux molécules de thiols composant la phase mobile (α). Nous pensons également que les chevrons de la reconstruction de l'or, connue pour être des sites d'adsorption privilégié de métaux¹ et de molécules², sont des sites **facilitant** la nucléation des IM, mais qu'ils n'expliquent pas leur apparition. Il se peut également que la nucléation des IM se fasse par migration des lacunes, celles-ci se formant n'importe où, puis diffusant vers les coudes de l'or afin de réduire les contraintes. Ceci faisant croire à Poirier que les IM se forment directement aux coudes.

Nous proposons un modèle où quelques molécules de thiols, alors en phase gaz 2D, viennent se fixer sur la surface d'or. Le taux de couverture étant insuffisant pour former une phase organisée (type β), ces molécules sont moins solidement fixées. S'en suit un échange entre cet état et la phase gaz 2D. Au cours du retour à la phase gaz les molécules pourraient alors arracher un atome à la surface, de préférence les moins bien fixés (cf ceux des chevrons), permettant ainsi la nucléation des IM.

2. Concernant l'organisation des molécules :

De même que pour la formation des IM, nos résultats concernant la formation des couches s'apparentent plus à ceux réalisés sous vide qu'à ceux réalisés en milieu électrochimique.

En milieu électrochimique, la première étape est marquée par la disparition des reconstructions en chevrons de la surface, bien avant la formation d'une couche organisée de molécules. Les dépôts réalisés à l'interface liquide-solide et sous ultra-vide montrent au contraire que ces reconstructions jouent un rôle important dans la formation des phases. Sous ultra-vide Poirier a pu montrer que la

¹ D. D. Chambliss, R. J. Wilson, S. Chiang. "Nucleation of Ordered Ni Island Arrays on Au(111) by Surface-Lattice Dislocations." *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1721 (1991).

² T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko. "Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape." *Nature* **413**, 619 (2001).

première phase organisée (δ) s'organise autour des reconstructions de surface. Nous montrons quant à nous que la reconstruction de surface influe sur l'agencement des domaines, et la nature des phases jusque dans les derniers instants de la croissance du film, ce qui n'avait pu être observé jusqu'à maintenant.

Nous en concluons que les différences observées concernant l'évolution de l'organisation des molécules sur la surface semblent dépendre de manière sensibles des conditions de dépôts.

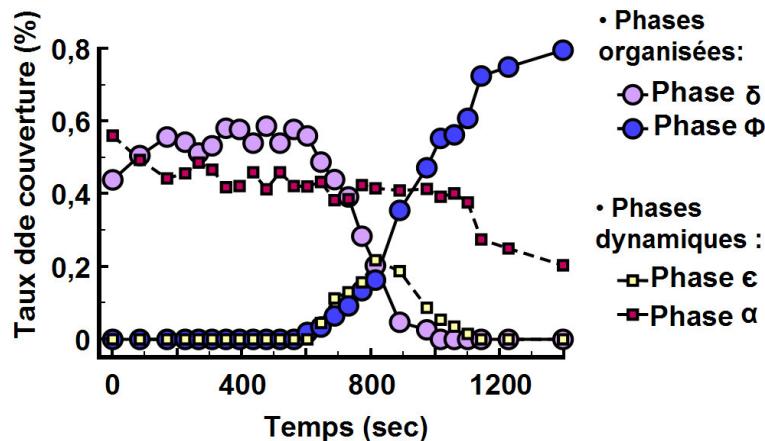
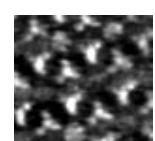


Figure 3.1.5 : Diagramme proposant l'évolution des taux de couverture de chacunes des phases observées pour chacune des images de la série proposée en figure 3.1.4.

Le diagramme proposé ci-dessus permet de suivre l'évolution de l'aire occupée par chacune des phases en fonction du temps correspondant à la séquence donnée figure 3.1.4. Différentes informations peuvent en être déduites :

- On remarque tout d'abord que les transformations intervenant dans les premiers instants de la séquence (cercles blancs et noirs figure 3.1.4), qui montrent des modifications de la phase δ , se font alors que le taux de couverture de cette phase est constant (de $t=84s$ jusqu'à $t=600s$ environ). Afin de mieux comprendre les modifications de la phase δ qui interviennent durant ce laps de temps nous avons modifié artificiellement les images de la séquence figure 3.1.4 (entre $t=84s$ et $t=603s$), en surlignant en noir les zones occupées par la phase δ , et en blanc les autres (figure 3.1.6). Sur cette séquence on voit ainsi nettement l'évolution des domaines de molécules en phase δ . Ceux-ci adoptent tout d'abord des formes allongées, probablement imposées par les reconstructions de surface de l'échantillon. Ils se modifient progressivement au cours de la séquence, et tendent finalement vers des formes plus compactes. Ce processus, qui intervient à taux de couverture constant de la phase δ , est caractéristique d'un phénomène de mûrissement d'Ostwald. De tels phénomènes d'évolution de domaines sont motivés par une réduction du rapport périmètre/surface des îlots, et favorise donc les domaines de grande taille de forme circulaire.



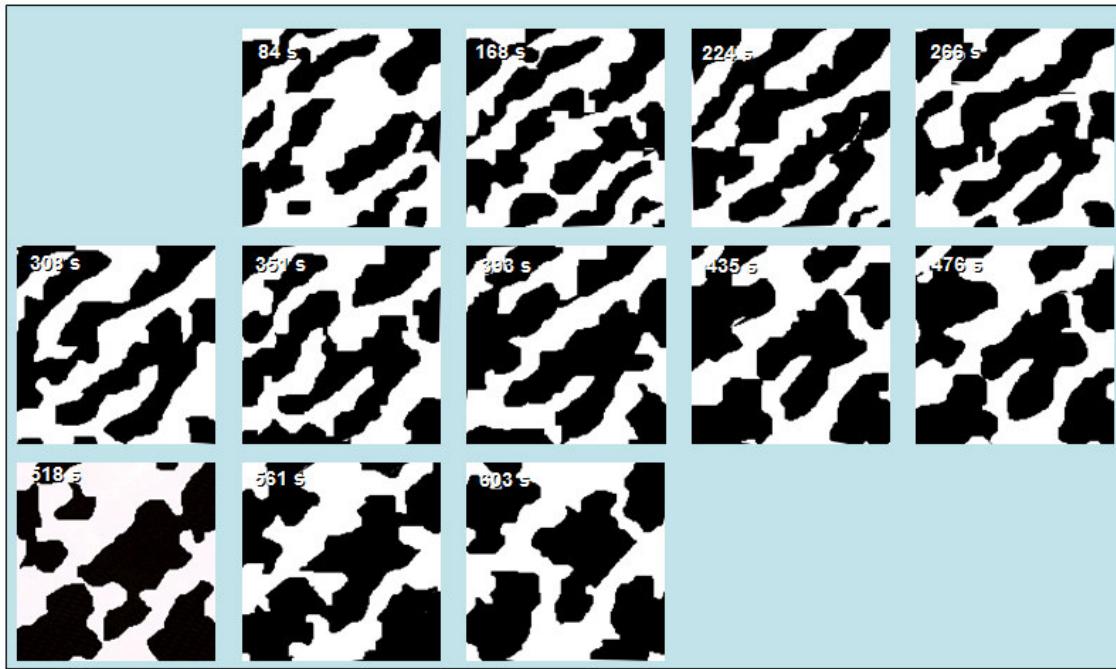


Figure 3.1.6 : Images STM modifiées correspondant aux images successives de la figure 3.1.4 depuis $t=84\text{ s}$ jusqu'à $t=603\text{ s}$. Les domaines en noir correspondent aux parties des images occupées par les molécules d'alkanethiols organisées selon la phase δ . Le reste est représenté en blanc.

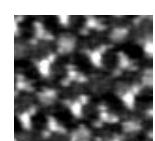
- Les images figure 3.1.4, montrent que la phase Φ apparaît au sein même des domaines de δ (à partir de l'image $t=645\text{ s}$). La transition entre ces deux phases se fait alors très brusquement (voir graphique 3.1.5), conduisant à la disparition rapide, et presque totale de la phase δ ($t=973\text{ s}$). Ces deux observations permettent de conclure, que cette transition particulière, qui marque le passage des molécules depuis une position « à plat » sur l'échantillon vers une position « relevée », est caractéristique d'une transition de phase du premier ordre. Le paramètre d'ordre à considérer est ici la concentration de surface en molécules de thiol, elle-même contrôlée par la concentration dans la goutte.
- Au cours des différentes transformations décrites ci-dessus, le taux d'occupation de la phase α reste inchangé. Nous concluons de cette observation que certaines zones de la surface d'or constituent des sites d'adsorption peu stables pour les molécules de thiols. La forme allongée de ces zones, proche de celle des « chevrons », suggère une influence des reconstructions de l'or. La phase α disparaît finalement avec l'augmentation de la densité de molécules en surface, qui propose ($t=1226\text{ s}$) la structure classique d'un dépôt de thiols sur Au(111).

Conclusions :

Nous avons proposé ici une étude originale des mécanismes d'adsorption et d'organisation de molécules d'alcane-thiol sur des surfaces d'Au(111). Cette étude apporte de nouvelles informations à la fois sur la nucléation des îlots manquants (IM) et sur l'évolution des différentes phases de molécules en surface. Ces résultats ont ainsi permis de démontrer que les phases organisées de molécules de thiols ne peuvent être impliquées dans la formation des IM. Les interactions entre la surface et les molécules de la phase mobiles (α) semblent par contre jouer un rôle majeur dans ce phénomène.

Dans un deuxième temps, nous avons proposé une étude en temps réel de l'évolution des différentes phases (organisées ou non) des auto-assemblages de thiols. Cela a notamment permis de conclure que le passage des molécules d'une position « couchée » à une position « debout » est caractérisé par une transition de phase du premier ordre, dont le paramètre d'ordre est la densité surfacique de molécules.

La réalisation d'étude STM en temps réel à l'interface liquide-solide, se révèle ici être une technique adaptée à l'étude de phénomènes dynamiques apparaissant sur des surfaces. Nous proposons maintenant de l'appliquer à d'autres systèmes, tels que l'évolution de monocouche physisorbées en surface.



3.2 Dynamique de molécules aux joints de domaines. (Etude du mûrissement de monocouches de molécules de Tristilbene)

Nous avons montré qu'il était possible d'étudier en temps réel les différentes étapes de l'organisation d'une molécule relativement simple (octanethiol) sur une surface d'or. Cette étude de chimisorbtion en temps réel a permis de distinguer la phase de nucléation de la phase de croissance, et a mis en avant des phénomènes de mûrissement de domaines. Nous avons pu observer que ces phénomènes de mûrissement mettaient notamment en cause les molécules situées en bord de domaines.

Nous nous proposons maintenant d'étudier, en appliquant le même type de méthode, la dynamique des bords de domaine de molécules plus compliquées (famille tristilbène) physisorbées sur des surfaces de graphite. Ceci devrait permettre de comprendre les modifications fines de l'organisation des molécules ayant pour conséquence le mûrissement des dépôts en surface.

Introduction

Si beaucoup d'études rapportent l'observation de phénomènes de mûrissement de surface d'adsorbat^{1,2,3,4,5}, peu se sont intéressées aux mécanismes fins intervenant à l'échelle de la molécule unique qui permettent ce type de réorganisation⁶. Ces phénomènes de mûrissement résultent en la disparition de domaines d'une certaine orientation ou d'un certain type d'organisation en des domaines d'orientation ou de type d'organisation différents. Dans le cas de domaines identiques, nous avons vu que des phénomènes de type mûrissement d'Oswald entraînaient la disparition des domaines de petites tailles au profit des domaines plus gros. Lorsqu'il s'agit de domaines de nature différente, l'évolution des domaines résulte également de considérations thermodynamiques, les réseaux plus stables remplaçant ceux qui le sont moins.

Les molécules situées aux joints séparant les domaines jouent un rôle majeur dans les processus de mûrissement. Celles-ci, comme nous allons le voir, sont souvent moins stables que les molécules se situant au cœur des domaines. En effet, de la même façon que les atomes de surface d'un semi-

¹ J. P. Rabe, S. Buchholz.. « *Direct Observation of Molecular Structure and Dynamics at the Interface between a Solid Wall and a Organic Solution by Scanning Tunneling Microscopy.* » Phys. Rev. Lett. **66**, 2096, (1991).

² A. Stabel, R. Heinz, F. C. De Schryver, J. P. Rabe. « *Ostwald Ripening of Two-Dimensionnal Crystals at the Liquid-Solid interface.* » J. Phys. Chem. **99**, 505, (1995).

³ M. Hibino, A. Sumi, I. Hatta. « *Molecular motion at domain boundaries in fatty acid monolayers on graphite observed by scanning tunneling microscopy.* » Thin Solid Films **273**, 272, (1996).

⁴ J. R. Gong, S. B. Lei, L. J. Wan, G. J. Deng, Q. H. Fan, C. L. Bai. « *Structure and Dynamic Process of Two-Dimensionnal Monodendron Assembly.* » **15**, 3098 (2003).

⁵ P. Samori, K. Mullen, J. P. Rabe. « *Molecular-Scale Tracking of theSelf-Healing of Plycristalline Monolayers at the Solid-Liquid Interface.* » Adv. Mater. **16**, 1761 (2004).

⁶ M. Lackinger, S. Griessl, L. Kampschulte, F. Jamitsky, W. M. Heckl. « *Dynamics of Grain Boundaries in Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Molecular Networks.* » Small **1**, 532 (2005).

conducteur peuvent présenter des liaisons pendantes insaturées nécessitant des réorganisations de surface (surface de silicium par exemple), les molécules situées en bord de domaines se trouvent dans des puits de potentiels plus élevés (le joint de grain ayant ici la même fonction que la surface pour la reconstruction du silicium¹). Nous avons vu précédemment que les réseaux de TSB étaient fortement stabilisés par des interactions molécule-molécule de type Van der Waals, essentiellement liées à l'interdigitation des chaînes alkyles. Au niveau des bords de domaine la disposition de ces chaînes est fortement perturbée. De fait, la stabilité des molécules auxquelles elles appartiennent s'en trouve grandement diminuée. Nous allons voir que ces molécules « instables » ont des comportements dynamiques particuliers. Leur étude devrait nous amener à une meilleure compréhension des différents paramètres régissant l'évolution de nos matrices.

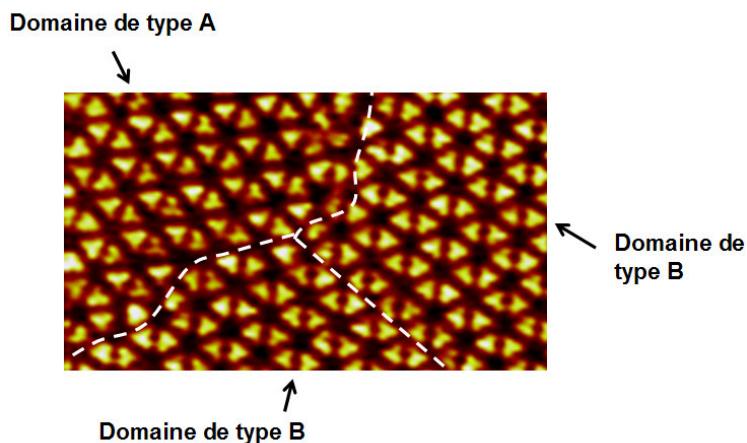


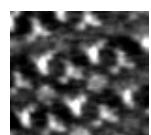
Figure 3.2.1 : Image STM de joints entre des domaines de natures différentes ou identiques, pour un réseau de TSB3,5. La différence d'orientation entre réseaux de type A et B est liée à la pro-chiralité des molécules de chacun de ces domaines.

Chapitre 2 nous avons vu que les joints de grains pouvaient avoir différentes formes, selon qu'ils séparent des domaines équivalents (même maille élémentaire et même orientation) ou différents (mailles élémentaires et/ou orientations différentes). La figure 3.2.1 montre des joints de deux natures différentes sur la même image.

Pourquoi des joints de différente nature ?

La figure 3.2.2 rapporte un schéma simplifié représentant des joints de grains séparant des domaines de même orientation et d'orientations différentes.

¹ R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth. "Scanning tunnelling microscopy of Si(001)" Phys. Rev. B **34**, 5343 (1986).



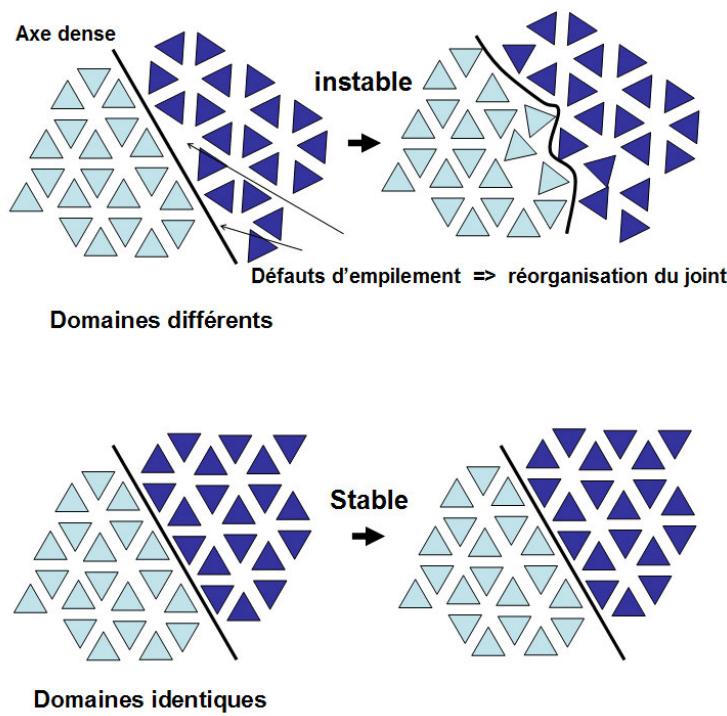


Figure 3.2.2 : Schéma représentant des joints séparant des domaines différents (en haut) ou identiques (en bas).

Quand les domaines n'ont pas la même orientation, on remarque qu'un joint rectiligne induit nécessairement des défauts d'empilement. L'instabilité induite par ces défauts conduit à une réorganisation du joint qui propose alors une forme plus aléatoire afin d'obtenir une meilleure occupation de l'espace. On observe, par contre, qu'un joint rectiligne conduit à une occupation maximale de l'espace pour des domaines identiques, conduisant ainsi à une grande stabilité de cette organisation. De tels phénomènes ont été mis clairement en évidence par Samori et al.¹.

a- Joints entre domaines de nature différente :

Comme expliqué figure 3.2.2, les joints entre domaines de nature ou d'orientation différentes adoptent des géométries difficilement prédictibles. La figure 3.2.3 (A) correspond à un réseau de TSB3,5 déposé sur graphite en présence de tétradécane. Comme nous l'avons vu chapitre 2, de tel dépôts conduisent à la formation de domaines ayant différents paramètres de maille (carré, nid d'abeilles ...). Comme nous pouvons le voir sur l'image, les frontières séparant des domaines différents conduisent à des joints de forme indéterminés (figure 3.2.3 B). Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'évolution de cette zone.

¹ P. Samori, K. Mullen, J. P. Rabe. « Molecular-Scale Tracking of the Self-Healing of Poly-crystalline Monolayers at the Solid-Liquid Interface. » *Adv. Mater.* **16**, 1761 (2004).

Méthode :

Pour cela nous avons réalisé une série de 13 images successives (34 minutes), espacées chacune de 2'50" et dont les extrêmes sont représentées en A et C figure 3.2.3. Afin d'identifier facilement des phénomènes dynamiques correspondant, par exemple, au déplacement de molécules entre images successives, nous avons eu recours à une astuce logicielle conduisant à la réalisation d'une image de variance de la zone imagée. Une telle image est obtenue par soustraction deux à deux entre images consécutives. Pour cela, il est nécessaire de corriger parfaitement la dérive thermique et de superposer parfaitement nos images avant de réaliser la soustraction. On élève ensuite cette image au carré. Le résultat obtenu met en exergue les zones dont la position a évolué entre les deux images. En sommant les différentes images de variations obtenues sur la même zone, nous obtenons, sur une seule image, les variations de positions observées tout au long de la séquence. Une méthode similaire fut utilisée par exemple par Lackinger et al¹. On peut résumer le résultat de l'image finale comme :

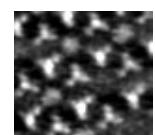
$$I_V = \sum_{i=1}^{i=fin} (I_{i+1} - I_i)^2$$

Où I_V correspond à l'image de variance finale et I_i à l'image d'indice i .

Une telle image est proposée en D figure 3.2.3 pour la série séparant les images A et C. Bien que les résultats pouvant être obtenus par cette méthode restent qualitatifs, ils nous permettent de mettre en avant un certain nombre de paramètres liés à l'évolution des joints de domaines. En effet, les zones les plus intenses de l'image D correspondent aux parties de l'image où les modifications de contraste ont été les plus importantes entre images successives. Cela s'apparente à imager les modifications du positionnement des molécules à la fréquence d'acquisition des images, et donc plus ou moins à une image de la dynamique de nos molécules.

Notons tout de suite que les molécules situées à l'intérieur des domaines apparaissent sur cette image bien qu'aucune modification notable de leur position ne soit observée entre images successives. Ce phénomène est lié aux faibles dérives thermiques qui n'ont pu être parfaitement corrigées. Cela conduit à des petites variations de la position des molécules entre images successives, alors même que les molécules n'ont pas physiquement bougé. Dès lors l'apparition de ces molécules sur l'image D peut être considéré comme un artefact expérimental.

¹ M. Lackinger, S. Griessl, L. Kampschulte, F. Jamitsky, W. M. Heckl. « Dynamics of Grain Boundaries in Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Molecular Networks. » *Small* **1**, 532 (2005).



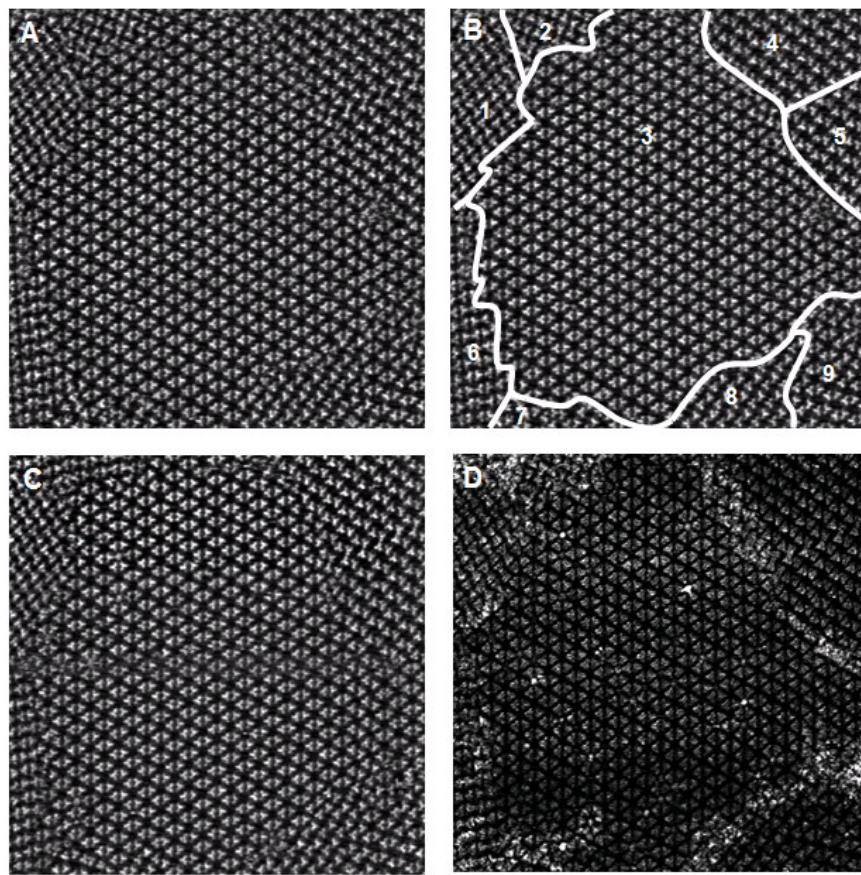


Figure 3.2.3 : Images STM ($I_t=20\text{pA}$, $V_{\text{échantillon}}=-1\text{V}$) d'une même zone de $70\times70\text{nm}^2$, caractéristiques d'un dépôt de TSB35 obtenu à partir d'une solution de tétradécane, en début (A) et en fin d'expérience (C). L'image B montre le positionnement des joints séparant les domaines en A. L'image D est obtenue à partir d'une série de 13 images consécutives obtenues entre les images A et C. Elle marque les variations des positions des molécules observées pour cette série.

Résultats

- On observe que les zones les plus brillantes forment des bandes localisées au niveau des joints séparant les domaines. Ceci confirme que les molécules situées en bord de domaines sont les plus mobiles. Si l'intensité des zones brillantes est caractéristique de la mobilité locale des molécules, la largeur des bandes brillantes observées sur l'image est caractéristique de la distance moyenne sur laquelle la position des molécules fluctue, et correspond dans ce cas, à l'épaisseur du joint.
- On voit que la largeur et l'intensité des bandes varient en fonction des domaines considérés. Le joint séparant les domaines identiques marqués 4 et 5 n'a, par exemple, pas évolué du tout au cours de l'expérience, alors que dans le même temps, le joint séparant les domaines 4

et 3 apparaît très nettement, avec une largeur correspondant à peu près à 3x la taille d'une molécule. La stabilité des molécules bordant le domaine 4 est donc différente selon qu'elles soient en regard du domaine 3 ou 5.

Cela montre que la dynamique des molécules situées aux bords de domaine dépend moins du domaine auxquelles ces molécules appartiennent que de la nature de son interface avec les autres domaines.

- Les domaines 4 et 5 sont identiques, ils sont toutefois séparés par un joint qui correspond à des différences de positionnement par rapport à l'échantillon de graphite (figure 3.2.5). Ces deux domaines ont une frontière avec le domaine 3. Bien que la nature des ces deux domaines soit identique on observe une zone brillante plus large et plus intense au niveau des molécules séparant les domaines 4 et 3 que pour celles séparant les domaines 5 et 3. Ceci montre que la stabilité des molécules de ces joints est différente, et ne dépend donc pas uniquement de la nature des domaines situés de par et d'autre de l'interface, mais également de leur position relative l'un par rapport à l'autre.
- Entre les images A et C on observe une disparition notable de la surface occupée par le réseau 2 au profit du réseau 3. Le joint séparant ces deux domaines n'est pas pour autant très marqué sur l'image D. Cela s'explique par une transformation brutale d'un domaine à l'autre. En effet, en ce point la position des molécules ne varie sensiblement qu'entre deux images de la série. Le signal relatif à cette modification est alors fortement atténué lorsque l'on somme les résultats obtenus pour l'ensemble des images. On comprend ici que l'image D est peu sensible aux évolutions de domaines à grande échelle, mais exacerbe les fluctuations autour d'une position d'équilibre.

Cette dernière observation montre cependant que des modifications des bords de domaines sont susceptibles de concerter un grand nombre de molécules sur un court laps de temps. Un tel événement est reporté figure 3.2.4 :

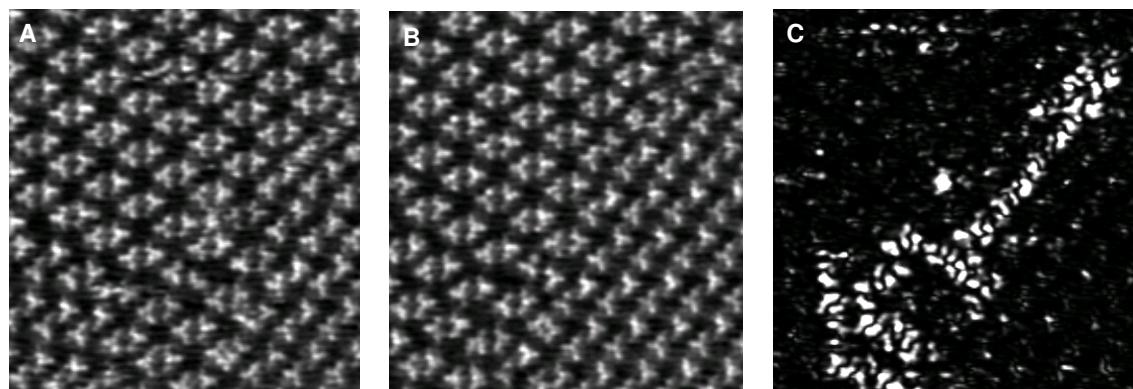
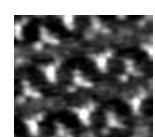


Figure 3.2.4 : A et B sont deux images STM ($I_t=20\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$) acquises consécutivement au même endroit et séparée de $2'50''$. C correspond à l'image en variation entre A et B.



- Les images A et B montrent l'évolution d'un joint séparant deux domaines différents observé entre deux images consécutives. On dénombre environ 27 molécules qui se sont déplacées entre ces deux images. Sur l'image C on voit que les molécules se sont déplacées le long du joint séparant les deux domaines et sur l'épaisseur d'une ligne (au moins pour les premières molécules). Ces images suggèrent un déplacement concerté des molécules, dans une direction privilégiée. Afin de mieux comprendre ce type de déplacement, il serait nécessaire de renouveler cette expérience sur des joints identiques. La nature aléatoire d'un joint séparant des domaines différents, pose cependant des problèmes de reproductibilité.

Discussion :

Les résultats obtenus ici montrent sans ambiguïté d'importantes modifications de la position des molécules situées aux bords des domaines. Cette observation remet en cause l'idée de matrices organisées stables et rigides.

La forte mobilité de ces molécules s'explique par l'instabilité des positions qu'elles occupent. La nature des domaines ainsi que leur positions relatives les uns par rapport aux autres influent fortement la fréquence des modifications observées pour les joints les séparant, ainsi que l'étendue (largeur du joint) de ces modifications.

Enfin, cette étude a également mis en évidence des phénomènes surprenant qui semblent démontrer l'existence de déplacements concertés des molécules. Des phénomènes équivalents^{1,2,3} ont déjà été observés et ont conduits à des interprétations différentes. Afin de mieux comprendre ces phénomènes dynamiques particuliers, observés ici pour des joints compliqués, nous nous proposons maintenant d'étudier l'évolution de joints séparant des domaines identiques, qui sont plus reproductibles, et plus académiques.

b- Joints entre domaines de même nature :

Pourquoi un joint entre domaines parfaitement identiques ?

En règle générale, l'existence de joints séparant les domaines est liée à l'apparition de différents points de nucléation lors de l'adsorption des molécules au cours des premiers temps du dépôt. A

¹ M. Labayen, C. Ramirez, W. Schattke, O. M. Magnussen. « *Quasi-collective motion of nanoscale metal strings in metal surfaces.* » Nat. Mat. **2**, 783 (2003).

² P. Han, B. A. Mantooth, E. C. H. Sykes, A. J. Donhauser, P. S. Weiss. « *Benzene on Au(111) at 4K: Monolayer Growth and Tip-Induced Molecular Cascades.* » J. Am. Chem. Soc. **126**, 10787 (2004).

³ A.J. Mayne, F. Rose, C. Bolis, G. Dujardin. « *An scanning tunnelling microscopy study of the diffusion of a single or a pair of atomic vacancies* » Surf. Sci. **523**, 157 (2003).

partir de ces points de nucléation, les domaines croissent jusqu'à se rencontrer les uns les autres, formant ainsi des joints de séparation. Bien que de même nature et de même orientation, la réunion entre deux domaines identiques conduit le plus souvent à la formation d'un joint. En effet, bien que la répartition relative des molécules de ces deux domaines par rapport au substrat soit identique, leur positionnement absolu induit une erreur d'empilement à l'endroit où deux domaines identiques se rejoignent (figure 3.2.5).

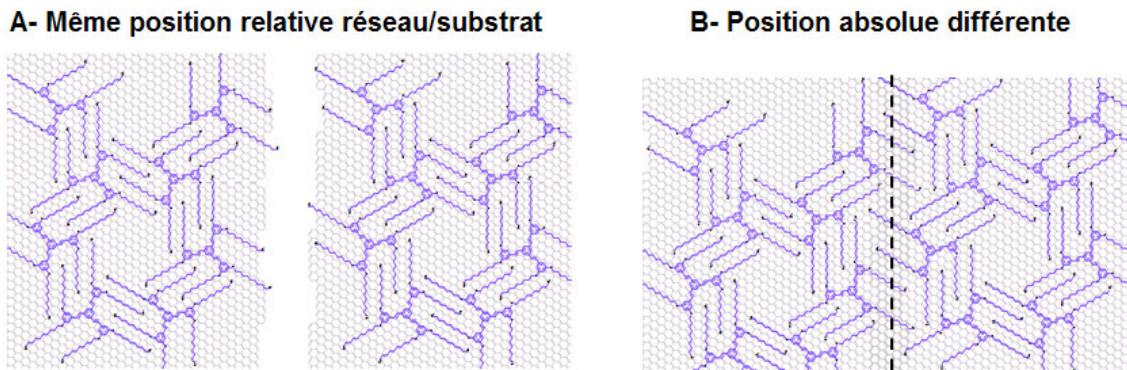
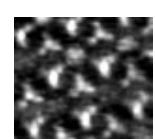


Figure 3.2.5 : Modèles de deux réseaux parfaitement identiques et orientés strictement de la même façon par rapport au substrat (A). Jonction possible entre deux domaines de cette nature (B). On observe l'apparition d'un joint entre ces deux domaines (trait pointillé noir). On remarque également que ce joint est rectiligne.

Dans certain cas, il peut se trouver que deux de ces domaines occupent des positions par rapport à l'échantillon permettant un accord parfait entre les molécules situées au joint des domaines. Dans ce cas, les réseaux fusionnent et ne forment plus qu'un seul domaine dont la taille est égal à la somme des deux précédents. Ces cas sont rares du fait du grand nombre de positions absolues différentes correspondant à des positions relatives équivalentes (~rapport entre l'aire de la maille de l'adsorbat par celle du substrat = 210).

Des joints peuvent également apparaître entre domaines de même nature du fait de défauts d'empilement. Ceci ne sont pas liés à l'étape de nucléation du cristal 2D, mais apparaissent lors de la croissance des domaines. En effet, au cours de cette étape, il se peut que certaines molécules s'insèrent en choisissant une position instable, différente des positions habituelles de la maille. Ce défaut d'empilement est alors répercuté de proche en proche sur les molécules suivantes de la ligne, où elles forment un véritable joint de domaines.

Pour être « viable » ces positions défectueuses doivent être des sites de croissance à peine moins stable que les positions habituelles du réseau. Ainsi le nombre de défauts d'empilement viable est limité.



Exemple 1 : Un cas simple ?

Un exemple de jonction entre domaines identiques est proposé figure 3.2.6. Deux images successives du joint séparant ces deux domaines y sont proposées. Sur ces images le joint de domaines se traduit par l'apparition de cavités déformées (à gauche des molécules en jaune sur la première image). Pour ce défaut presque toutes les molécules peuvent adsorber leur six chaînes sur le graphite, et celles-ci semblent pouvoir s'arranger correctement les unes par rapport aux autres (cf modèles), si bien que ces molécules sont dans une position à peine moins stable que celles situées à l'intérieur des domaines. La grande stabilité de ces « positions défectueuses » suggère que ce joint est du à un défaut d'empilement.

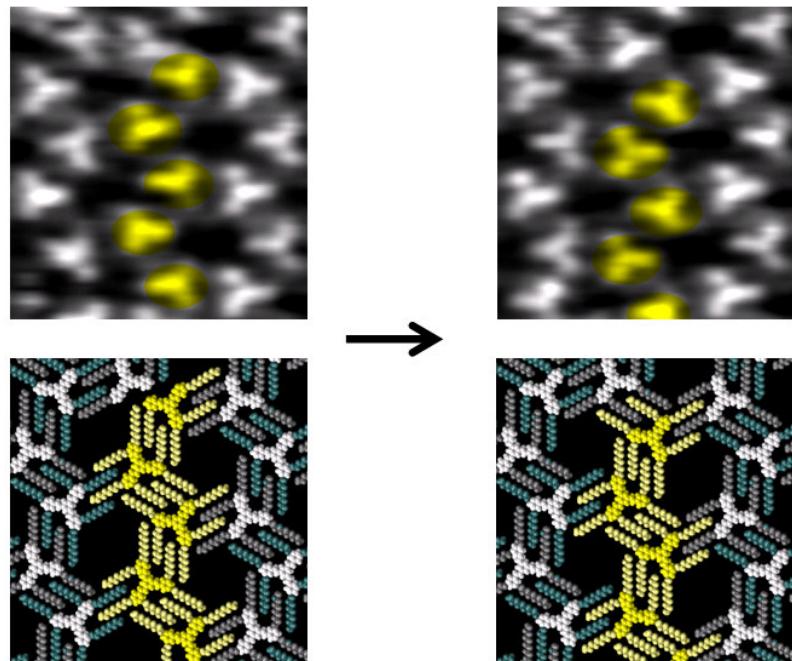


Figure 3.2.6 : Deux images ($I=25\text{pA}$, $V_{\text{échantillon}}=-1\text{V}$, $10\times 12\text{nm}^2$) successives et les modèles associés, montrant l'évolution d'un joint séparant deux domaines identiques et de même orientation. Les molécules colorées en jaunes sont celles qui ont changé de positions entre les deux images. Sur ce modèle les chaînes non adsorbées (2 molécules du haut) ne sont pas représentées sur l'image.

Observations :

- Sur la deuxième image les molécules surlignées en jaune ont changé de position. Les cinq molécules concernées se sont déplacées sur une même distance dans la même direction et

dans le même sens, de telle sorte que leur arrangement les unes par rapport aux autres ne s'est pas modifié entre les deux images.

- Les cavités déformées présentes à gauche des molécules jaunes sur la première image se retrouvent à leur droite sur la seconde, déplaçant de fait, la position du joint entre les domaines. Le domaine de gauche s'est donc agrandi au détriment de celui de droite. On voit sur le modèle que ce phénomène est lié à un saut équivalent à deux fois la distance séparant des chaînes alkyles, soit 0.86 nm, pour les cinq molécules. Bien que la distance parcourue par chacune de ces molécules soit faible, ce saut est suffisant pour leur permettre de transiter d'un domaine à l'autre, et donc pour déplacer la position du joint.
- On remarque également que l'énergie globale du système ainsi que celle de chacune des molécules jaunes est la même pour les deux images (à l'exception des deux molécules du haut de l'image qui ne bénéficient pas d'une surface suffisante pour adsorber deux de leur chaînes alkyles avant le saut. Celles-ci se retrouvent dans une position plus stable après le saut).

Malgré la grande stabilité des molécules (jaunes) situées entre les deux domaines, la figure 3.2.6 montre qu'elles sont susceptibles de se déplacer rapidement. Ces images suggèrent également un mouvement concerté de ces molécules, similaire à celui observé pour un joint entre domaines de nature différente décrit plus haut.

Afin de mieux comprendre ce type de déplacement nous avons tenté d'en observer l'évolution étape par étape.

Exemple 2 : Un cas compliqué ?

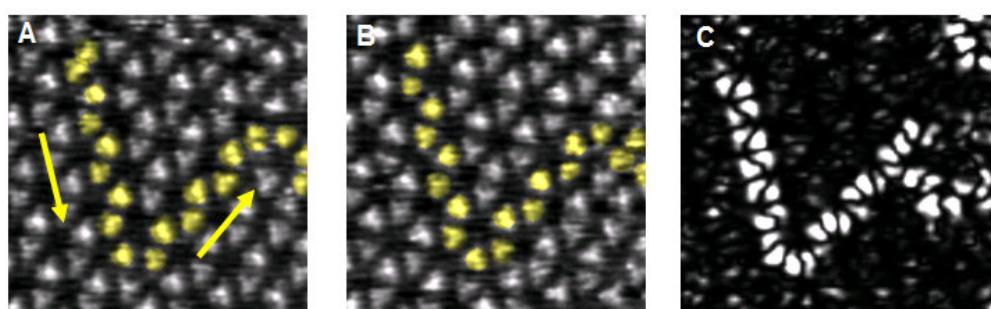
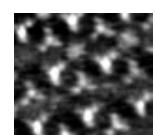


Figure 3.2.7 : A et B sont deux images STM ($I_t=15\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$, $22\times 22\text{nm}^2$) de la même zone d'un dépôt de TSB3,5 obtenu à 5'30" d'intervalle. Les flèches marquent le sens et la direction du déplacement des molécules entre les deux images. C correspond à l'image de variance entre A et B.



La figure 3.2.7 est constituée de deux images (A et B) de la même zone obtenue à 5'30" d'intervalle. On y voit le déplacement de 19 molécules (surlignées en jaune) situées aux bords de domaines équivalents. Le déplacement de ces molécules est clairement mis en évidence sur l'image en variance C. De même que pour la figure 3.2.6, il semble que ces molécules se déplacent « en même temps », de manière concertée et directionnelle.

Afin de mieux comprendre ce phénomène nous proposons une série d'images, obtenues dans l'intervalle de temps séparant les deux images de la figure 3.2.7. Cette séquence est représentée figure 3.2.8.

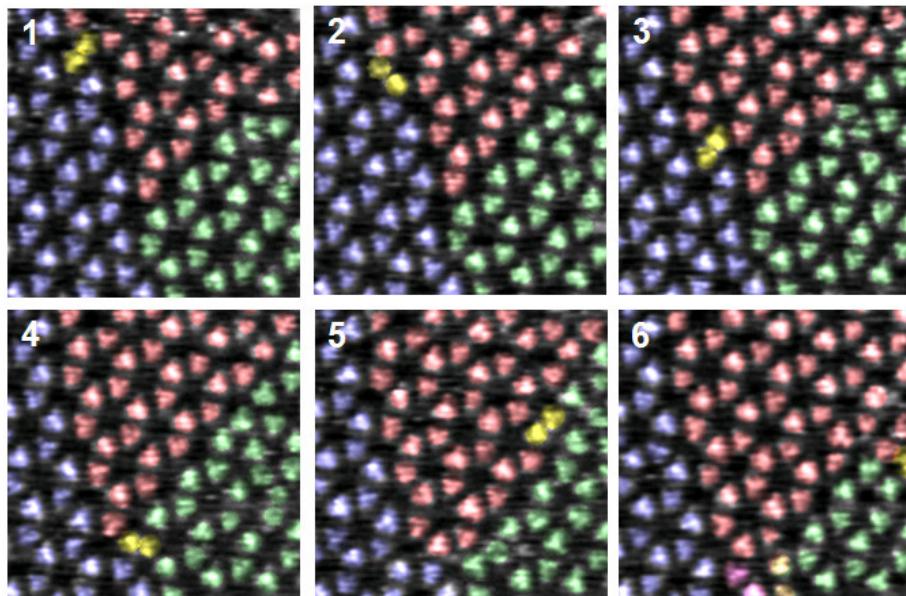


Figure 3.2.8 : Six images STM de la même zone d'un dépôt de TSB3.5. Les images 1 et 6 correspondent aux deux images de la figure 3.2.7. Les images 2, 3, 4 et 5 sont des images intermédiaires. Nous avons surligné en bleu, rouge et vert les trois domaines distincts de molécules observables sur ces images.

Observations :

- Comme pour les images de la figure 3.2.6 on observe un mouvement des molécules situées au niveau de joints séparant les domaines. Comme le montrent les couleurs associées à chacun des réseaux, le déplacement des molécules induit la réduction (bleu puis vert) ou l'accroissement (rouge) de la surface occupée par chacun des domaines.
- Le mouvement global proposé figure 3.2.7 est ici décomposé en 5 étapes successives. Pour chacune de ces étapes, seules quelques molécules se sont déplacées. Entre les images 1 et 2 par exemple, seule une molécule a changé de position.

- En regardant attentivement, chacune des deux molécules surlignées en jaune appartient à l'un ou à l'autre des domaines. Ces molécules, trop proches l'une de l'autre, ne peuvent mettre toutes leurs chaînes à plat sur la surface (comme pour le défaut modèle figure 3.2.6). Ces molécules sont donc dans des positions moins stables que les autres.

La figure 3.2.9 retrace le modèle probable du mécanisme de réorganisation lié aux premières étapes de la figure 3.2.8.

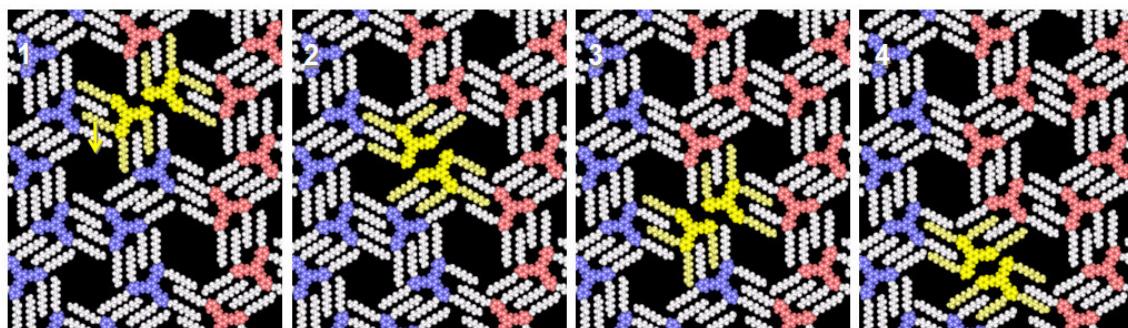
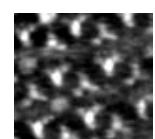


Figure 3.2.9 : Modèle étape par étape de la réorganisation des molécules au niveau du joint de domaines proposé figure 3.2.8. Sur ce modèle les chaînes non adsorbées ne sont pas représentées sur l'image.

- Ce modèle suggère une modification des bords de domaine par un processus de diffusion de molécules individuelles, et non un mouvement collectif (simultané) comme semblait le suggérer les résultats des figures 3.2.6 et 3.2.7.
- Sur ce modèle toutes les molécules surlignées en jaune ont 2 chaînes sur 6 qui n'ont pas la place de s'adsorber sur le substrat. Celles-ci peuvent se ré-adsorber au-dessus des autres molécules ou se relever dans un état de solubilisation partiel. Ces chaînes non adsorbées ne sont pas représentées sur les modèles, c'est pourquoi seules 4 chaînes apparaissent pour ces molécules.
- La distance sur laquelle se déplace la molécule en mouvement à chaque étape est suffisante pour la faire passer d'un domaine à l'autre. Cette distance peut-être mesurée avec une bonne précision sur l'image en variance C figure 3.2.8, où elle correspond à la distance séparant deux « lobes » brillants : $\sim 1\text{nm}$. Cette valeur correspond à peu de chose près au $0,86\text{nm}$ donné par le modèle figure 3.2.9.



Discussion :

1. Considérations énergétiques :

On remarque que chaque étape n'est marquée que par le déplacement d'une seule molécule. Ce déplacement est visualisé par la flèche jaune image 1 figure 3.2.9. Si thermodynamiquement les états de départ et d'arrivée sont quasiment équivalents (sur le modèle), on remarque qu'au cours d'un tel saut un minimum de 6 chaînes semble devoir se désorber en même temps. En ne considérant que les interactions chaînes-substrat, la barrière de saut relative à la désorption de 6 chaînes alkyles est d'environ 3.7 eV¹. En considérant qu'il s'agit là d'un phénomène thermiquement activé, ainsi qu'une fréquence d'essais typique de l'ordre de kT/\hbar soit 10^{13} hertz², on pourrait alors observer moins de 1 saut toute les 10^{100} sec (loi d'Arrhenius approfondie plus loin).

Le mécanisme de saut doit donc se produire sans que la molécule ne soit **complètement** désorbée de la surface. De la même façon que l'on a pu montrer que la diffusion des bords de joints est liée à une diffusion de molécules uniques et non à un phénomène concerté de molécules, on peut envisager la diffusion d'une molécule comme une succession d'évènements. Dans ce cas, le saut d'une molécule pourrait être lié au déplacement de chacune de ses chaînes alkyles indépendamment. La molécule serait toujours partiellement adsorbée sur la surface. La barrière de saut relative à la désorption d'une chaîne alkyle de 10 carbones est de 0.64 eV. Si l'on considère toujours une fréquence d'essais de 10^{13} hertz, on peut espérer 1 saut toute les 0.005 sec pour chacune des chaînes. Le temps nécessaire au déplacement de 6 chaînes consécutivement est alors, (au mieux) de l'ordre de 0.03 sec. Bien que les valeurs obtenues ici soient estimées grossièrement, on remarque qu'en subdivisant les sauts de molécules en une succession de sauts de chaînes individuelles énergétiquement moins coûteux, nous nous rapprochons sensiblement des ordres de grandeur observés.

Ainsi, en considérant des mouvements, à priori concertés de molécules, comme une succession de sauts de plus en plus petits, il a été possible de remonter à des échelles de temps proches de celles observées.

Pour que ce modèle s'applique à la diffusion de plusieurs molécules dans le même sens, il est également nécessaire que le déplacement des chaînes individuelles se fasse dans un sens précis. Nous nous proposons maintenant d'approfondir les conditions de tels évènements.

¹ A. J. Gellman, A. R. Paserba. « *Kinetics and mechanism of Oligomer Desorption from Surfaces : N-Alkanes on Graphite.* » *J. Phys. Chem B.* **106**, 13231 (2002).

² J. V. Barth. « *Transport of adsorbates at metal surfaces : from thermal migration to hot precursors.* » *Surf. Scien. Reports* **40**, 75 (2000).

2. Considérations statistiques :

Au vu du modèle figure 3.2.9, nous remarquons que la dynamique de molécules entre deux domaines équivalents peut s'apparenter à la diffusion d'une lacune dans un cristal unidimensionnel (dans ce cas la lacune correspondrait aux deux molécules surlignées en jaunes figure 3.2.8 et 3.2.9). En effet, l'énergie globale du système est conservée à chaque étape de la diffusion du joint, et l'évolution du système n'est liée qu'au déplacement d'un défaut entre site équivalent. Des dynamiques de ce type peuvent conduire à deux types de comportements différents (figure 3.2.10) :

- Soit des fluctuations statistiques où la lacune saute aléatoirement « à gauche » ou « à droite » d'une position cristallographiquement équivalente à une autre (A figure 3.2.10). Dans une telle situation, et dans notre cas le saut des molécules doit alors suivre les résultats donnés par une marche aléatoire unidimensionnelle.
- Soit il s'agit d'une diffusion directionnelle. Dans ce cas, les barrières de saut pour la lacune ne sont pas équivalentes dans les deux sens, créant ainsi un sens de propagation (B figure 3.2.10).

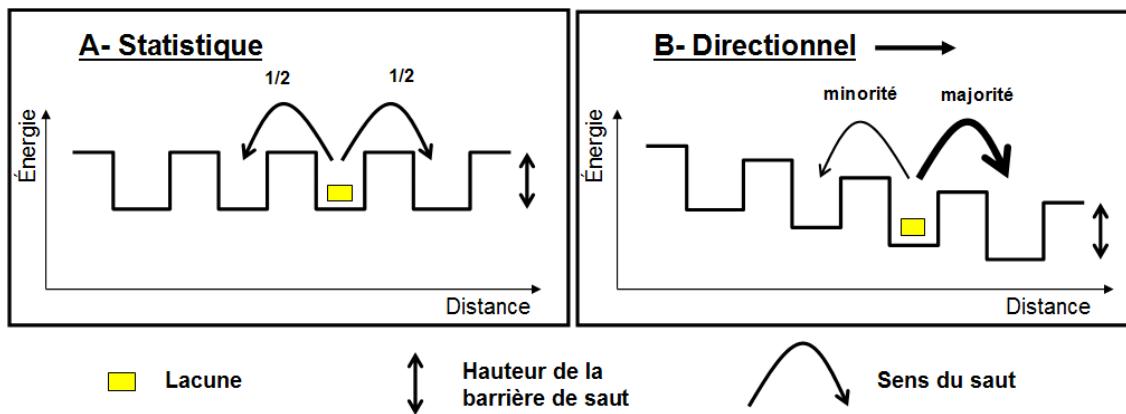
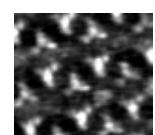


Figure 3.2.10 : Schémas simple de la diffusion d'une lacune dans un cristal 1D.

Problématique :

Le modèle figure 3.2.9 est en accord avec une diffusion statistique (cas A). En effet, par géométrie, transiter de l'image 2 à l'image 3 est strictement équivalent à transiter de l'image 2 vers l'image 1. On peut dire que les hauteurs de barrière vues par la lacune (molécules jaunes) sont équivalentes dans les deux sens.



La séquence d'images proposée figure 3.2.8 suggère par contre que le joint se déplace de manière directionnelle. En effet, dans le cas d'une marche aléatoire 1D, la probabilité pour que 19 molécules se déplacent successivement dans le même sens est de $1/2^{19}$. Ceci induit que les deux directions de saut pour une molécule ne sont pas équiprobables. Les résultats expérimentaux montrent donc que nous sommes dans le cas B.

Le modèle proposé figure 3.2.9 est donc insuffisant pour expliquer les résultats expérimentaux. Ceux-ci montrent sans ambiguïté un sens de diffusion préférentiel (au moins sur une distance d'une vingtaine de molécules). Différentes explications doivent être envisagées:

- Une interaction entre la pointe et les molécules peut être exclue, le balayage se faisant successivement de gauche à droite puis de droite à gauche, et les images se succédant de bas en haut et de haut en bas, il est dès lors peu envisageable que les mouvements de la pointe puissent aboutir à une diffusion orientée. De plus, la dynamique des bords de domaine n'est affectée ni par la vitesse de balayage, ni par de faibles modifications du courant tunnel.
- Le substrat n'est pas pris en compte dans le modèle proposé. On pourrait penser, par exemple, que la position d'une molécule dans le domaine rouge (figure 3.2.8) est thermodynamiquement plus stable que dans les domaines bleus ou verts du fait d'une meilleure épitaxie sur le graphite. Cependant, un joint rectiligne est caractéristique de domaines d'orientation strictement équivalente. Or, comme nous l'avons vu, l'orientation d'un domaine est directement liée à son épitaxie avec le substrat. Ainsi, deux domaines de même orientation ont des positions équivalentes par rapport à la surface, et le puits de potentiel pour une molécule se trouvant dans l'un ou l'autre de ces domaines doit être identique. Ce qui invalide cette hypothèse.
- Des cas de diffusion orientée peuvent être observés dans des phénomènes de mûrissement d'Oswald. Ceux-ci conduisent à la disparition des petits domaines au profit de la croissance des grands. Les forces régissant ce genre de phénomènes sont d'ordre thermodynamique et tendent à diminuer le rapport circonference sur surface d'un même domaine. D'un point de vue local, cela se traduit par une diffusion orientée des molécules le long des domaines, celles-ci « percevant » la direction préférentielle de diffusion « à travers » le gradient de rayon de **courbure** du joint de grain. Cette explication ne peut toutefois s'appliquer ici, les joints séparant nos domaines (de même nature et même orientation) étant **rectilignes**. Le sens du saut d'une molécule située sur un tel joint ne peut donc pas être motivé par la taille de l'un ou l'autre des domaines. De plus, dans le cas présenté, le joint se déplace de manière à faire croître le domaine le moins stable au regard du rayon de courbure du joint.

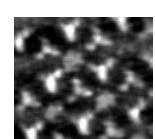
- La « directionnalité » du mouvement de ces molécules pourrait s'expliquer par des champs de contraintes à grande échelle, ou contraintes élastiques. Une trop forte densité locale de joints, par exemple, pourrait motiver une diffusion orientée des molécules de manière à répartir ces joints sur l'ensemble de la surface. De telles contraintes se manifestent sur de grandes échelles par de faibles modifications de la géométrie globale des différents domaines, modifications très difficiles à observer par STM. L'énergie d'une molécule dans chacun de ces domaines pourrait alors varier suffisamment pour favoriser un sens de diffusion en accord avec le schéma B figure 3.2.10. C'est l'hypothèse que nous retiendrons.

Conclusions :

Nous avons vu que la position des joints séparant des domaines de molécules de TSB3,5 sur HOPG était susceptible d'être modifiée au cours du temps. Les résultats proposés ont permis de mettre en évidence certains paramètres de ce phénomène :

- Du fait de la forte énergie nécessaire à la désorption complète d'une molécule, nous avons attribué les dynamiques observées à des phénomènes de diffusion de surface et non à des phénomènes d'échange avec le liquide.
- Ces mouvements attribués tout d'abord à des phénomènes collectifs, se sont révélés être liés à une succession de déplacements de molécules individuelles, ceux-ci étant probablement subdivisés en des mouvements plus petits.
- Ces déplacements successifs peuvent être assimilés à une propagation d'onde, à laquelle nous sommes tenté d'associer une particule fictive (ou quasi-particule), dont la position correspondrait ici, aux molécules surlignées en jaunes figure 3.2.8 et 3.2.9.
- Enfin la nature directionnelle de ces déplacements est un point essentiel. Leur origine semble être liée à la relaxation de contraintes élastiques sur de grandes échelles.

Si les considérations énergétiques liées aux interactions molécules substrat et molécules-molécules (chapitre 2) expliquent les phénomènes d'adsorption, et justifient la géométrie des auto-assemblages considérés, elles ne peuvent expliquer les déplacements de molécules observés ici. Le modèle simple de matrices de molécules très rigides doit donc être abandonné, la dynamique des bords de domaine s'apparentant plus à un comportement d'une phase liquide de molécules confinées en surface. Le chapitre suivant va démontrer que ce comportement ne se restreint pas aux molécules situées au bord des domaines.



3.3 Dynamique de molécules au sein des domaines.

Dans le chapitre précédent nous avons pu observer la dynamique des molécules situées en bords de domaines, celle-ci s'étant révélée fortement liée à la nature de l'interface entre ces domaines. Les défauts d'empilement liés à ces interfaces augmentent de manière significative la dynamique des molécules, et celles-ci se sont révélées plus mobiles que nous ne l'avions prévu. Dès lors il est nécessaire, afin de bien comprendre les mécanismes régulant la *stabilité* des domaines, d'étudier la dynamique des molécules au sein même des domaines.

a- Etude de la dynamique de molécules isolées de bi-stilbènes.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la dynamique d'une molécule située à l'intérieur d'un domaine. Afin de pouvoir suivre l'évolution de la position de cette molécule il est nécessaire de pouvoir la différencier des autres molécules qui l'environnent. Nous avons donc besoin d'une molécule « marquée » dont les propriétés d'organisation et de stabilité soient aussi proches que possible des autres molécules du réseau.

Adsorption de molécules de Bi-Stilbène :

Dans cette première partie nous avons choisi une molécule de Bi-StilBène possédant quatre chaînes alkyles situées en positions 3 et 5 de chacun des cycles extérieurs (BSB_CN 3,5 figure 3.3.1).

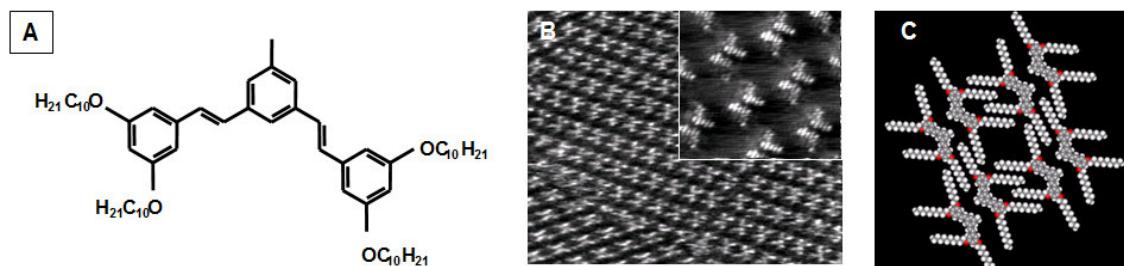


Figure 3.3.1 : Formule de la molécule de BSB3,5 (A), image ($I_t=14\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$) de son dépôt sur une surface de graphite HOPG (B) et modèle associé (C). Le solvant utilisé est le phenyl-octane.

L'image et le modèle figure 3.3.1 correspondent à un dépôt de cette molécule. Ils montrent que l'organisation de son réseau suit les mêmes règles que celles énoncées chapitre 2 pour les molécules de TSB : Les chaînes s'interdigitent de manière à favoriser une bonne stabilité et un bon ordonnancement de la matrice, et elles sont toutes épitaxiées sur le substrat.

Co-adsorption de molécules de bi-stilbène et de tri-stilbène

Un co-dépôt de BSB et de TSB peut conduire à différentes organisations des réseaux en fonction des proportions respectives de chacune des deux molécules. Pour des proportions à peu près équivalentes, nous obtenons des domaines ségrégés caractéristiques des réseaux habituels de chacune d'entre elles (figure 3.3.2), séparés par des zones désordonnées au sein desquelles on retrouve les deux molécules.

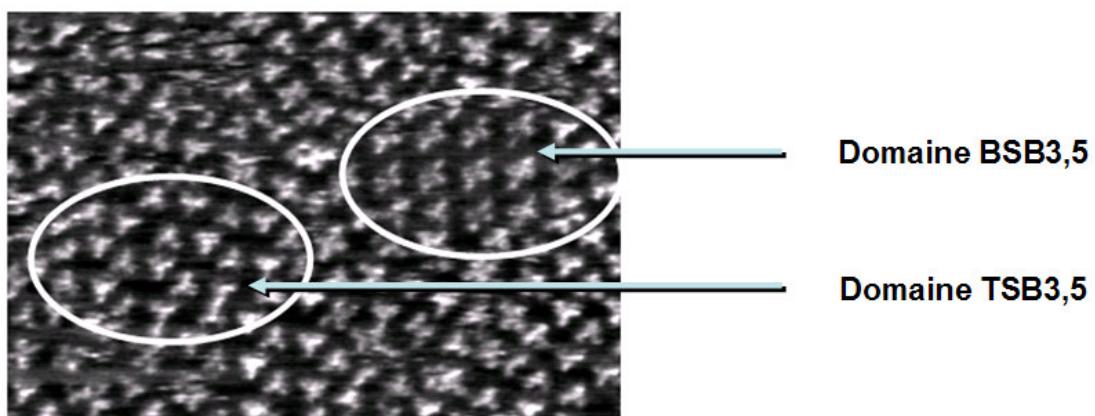
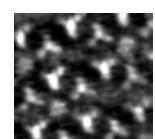


Figure 3.3.2 : Image STM ($I=25\text{pA}$, $V_{\text{échantillon}}=-1\text{V}$) d'un co-dépôt en proportion équivalente de molécules de TSB3,5 et BSB3,5 sur une surface de graphite HOPG. Les zones entourées de blanc correspondent à des zones ordonnées de l'une ou l'autre des molécules.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé au réseau obtenu avec de très faibles concentrations en BSB par rapport au TSB. Une image obtenue pour une telle solution est proposée figure 3.3.3.



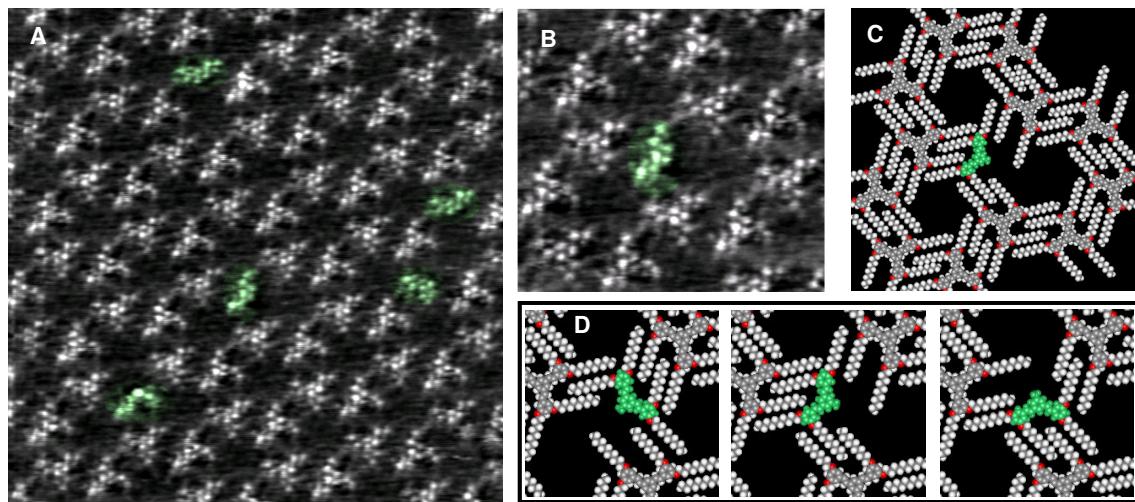


Figure 3.3.3 : Images STM ((A) $25 \times 25 \text{ nm}^2$ et (B) $11 \times 10 \text{ nm}^2$) et modèle correspondant (C) d'un co-dépôt de BSB (~6% des molécules adsorbées) et de TSB (~94% des molécules adsorbées). $I_T=46 \text{ pA}$ et $V_{Tip}=1V$ pour les deux images. Les molécules de BSB ont été artificiellement surlignées en vert afin de pouvoir les différencier aisément des molécules de TSB. Le panel (D) propose les 3 orientations énergétiquement équivalentes pour une molécule de BSB au sein d'un réseau de TSB.

- Pour ces concentrations, on remarque que les molécules de BSB s'intègrent parfaitement dans le réseau en nid d'abeilles de la TSB, où elles se substituent aux molécules de TSB. Sur l'image A figure 3.3.3. on repère 5 molécules de BSB dispersées aléatoirement au sein d'un réseau de TSB comportant au total 80 molécules sur l'image. Le modèle de la figure 3.3.3. montre le positionnement probable des chaînes de la molécule de BSB.
- Sur ce modèle, les chaînes de la BSB se positionnent exactement comme le feraitient celles d'une molécule de TSB. Ceci est confirmé par les images haute résolution (A et B), où nous voyons très nettement que les lobes imaginés au sein des molécules (et caractéristiques de la LUMO) sont positionnés identiquement pour la TSB et la BSB. Il s'agit ici d'un défaut de substitution. Cela signifie que les deux types de molécules occupent des positions similaires, confirmant ainsi le modèle proposé (C).
- A partir de ce modèle, on peut déduire trois positions énergétiquement équivalentes pour les molécules de BSB sur un même site (D). Le site d'accueil étant de symétrie 3, une molécule de symétrie 2 doit y trouver 3 positions de stabilité égale. Pour le réseau nid d'abeilles on relève 2 sites d'orientation différente (chapitre 2), on peut donc observer 6 positions au total pour la molécule de BSB, dont 4 sont observables sur l'image A figure 3.3.3.

L'idée est de considérer la molécule de BSB comme une molécule marquée, dont on va pouvoir suivre l'évolution de la position au sein du réseau. L'image 3.3.4 reprend 3 images successives d'une même zone d'un co-dépôt de BSB (5%) et de TSB (95%).

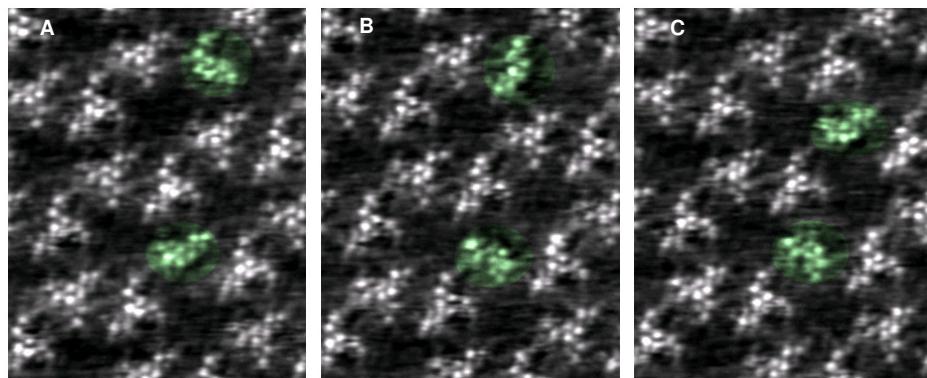


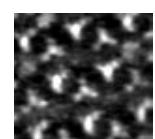
Figure 3.3.4 : 3 images STM successives réalisées sur un co-dépôt de BSB (5%) et de TSB (95%). $I_T=46$ pA et $V_{Tip}=1$ V pour les trois images.

1- Dynamique intra-site de molécules de BSB :

Nous avons signalé que pour un site d'accueil on peut trouver 3 orientations différentes et énergétiquement équivalentes pour la molécule de BSB (D figure 3.3.3.). L'image A figure 3.3.4 montre deux molécules de BSB adsorbées au sein d'un réseau de TSB. Sur l'image B, acquise sur la même zone 40 secondes plus tard, on remarque que les deux molécules ont changé d'orientation sur leur site. Afin de mieux comprendre la nature et le mécanisme de ces « commutations » nous avons cherché à quantifier la fréquence de ces évènements

Méthode :

A partir d'une séquence de 50 images réalisées sur une même zone nous avons pu relever 37 événements similaires correspondant à plusieurs molécules de BSB différentes. En connaissant le temps séparant deux images successives, et en relevant le nombre d'images séparant deux commutations consécutives pour une même molécule, il est possible de mesurer son temps de résidence dans une orientation donnée. En pratiquant cette mesure pour les commutations suivantes, et pour les autres molécules de BSB, on va alors être capable de reconstruire un diagramme représentant à chaque temps t (après chaque image) le nombre de molécules dont l'orientation est restée inchangée. Ce diagramme est proposé figure 3.3.5.



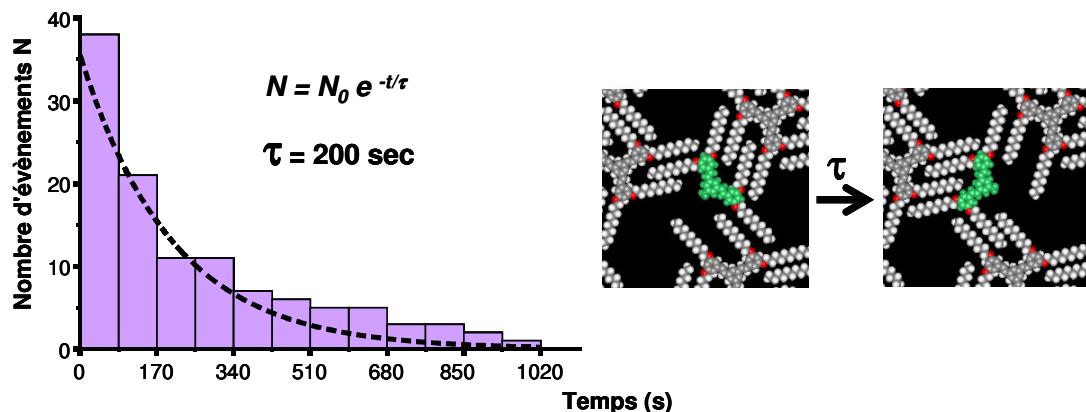


Figure 3.3.5. : Diagramme représentant le nombre de molécules n'ayant pas changé d'orientation à un temps t . La largeur de chaque barre correspond à la durée (85 sec) séparant des images consécutives de la série considérée (50 images acquises avec $I_t=13\text{pA}$ et $V_{tip}=1\text{V}$). Le diagramme a été ajusté par une exponentielle décroissante (pointillé noir), dont le temps caractéristique τ correspond au temps moyen séparant deux commutations pour une même molécule de BSB.

Résultats :

- Le phénomène dynamique décrit ci-dessus peut avoir deux explications simples. Soit les molécules de BSB commutent dans leur site d'accueil via un processus de surface, soit elles s'échangent avec des molécules de la solution, qui s'adsorbent en adoptant une autre orientation. Sachant que la proportion relative de molécules de BSB par rapport à celles de TSB en solution est d'environ de 1 pour 20, et en considérant un coefficient d'adsorption équivalent pour les deux molécules, la probabilité pour qu'une molécule de BSB soit remplacée par une autre molécule de BSB est donc de 1/20. Dans la série considérée nous avons pu observer jusqu'à 5 commutations pour une même molécule. La probabilité pour que ces changements d'orientation soient liés à des échanges avec la solution est alors de $1/20^5$. Dans le cas présent, il semble assez légitime de considérer qu'il s'agit bien des mêmes molécules avant et après le changement de d'orientation et donc de conclure à un processus opérant en surface.
- La dynamique du phénomène décrit ici ne semble pas avoir pour origine une interaction avec la pointe. Pour que la pointe soit mise en cause il faudrait que l'orientation de la molécule change en cours de balayage¹. Cela se traduirait donc par des modifications de la position de la molécule en cours d'image. Or dans presque tous les cas, ces événements se produisent alors que la pointe ne balaye pas la zone où la molécule est positionnée. La pointe n'intervient donc pas dans ce processus de commutation. Notons cependant que nous avons pris soin de

¹ S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietzschold, W. M. Heckl. "Room-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Manipulation of Single C₆₀ Molecules at the Liquid-Solid Interface: Playing Nanosoccer." *J. Phys. Chem. B* **108**, 11556 (2004).

réaliser les images à bas courant (13 pA pour la série relative au diagramme figure 3.3.5) afin de limiter au maximum les éventuels effets de pointe. Il est donc possible qu'à courant plus élevé ceux-ci influent sur la dynamique des molécules.

- Dans la littérature, le moteur de ce type de dynamique est généralement attribué à l'agitation thermique, la température étant ici la seule source énergétique susceptible d'intervenir sur le changement d'orientation des molécules (avec la pointe que nous avons mise hors de cause).
- On observe que le diagramme figure 3.3.5 correspond à une mesure de la durée de vie d'une molécule de BSB dans une position donnée, et qu'il s'ajuste par une exponentielle décroissante. Ce type de décroissance est caractéristique d'un processus Markovien. Cela signifie que les différents changements de position d'une molécule sont indépendants entre eux.
- Le temps caractéristique τ correspond à une mesure du temps moyen séparant deux commutations consécutives d'une molécule de BSB. Notons que, du fait de la méthode utilisée, l'incertitude sur cette valeur est faible. Si l'on considère que le moteur de ce changement d'orientation est l'agitation thermique, le temps de résidence mesuré n'est caractéristique de cette commutation qu'à la température de l'échantillon considéré (~ température ambiante 19 °C). Ainsi pour des températures plus élevées le temps de résidence sera plus court et pour des températures plus basses il sera plus long. La dépendance en température d'un phénomène de réorientation de ce type obéit à une loi d'Arrhenius :

$$\frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{E_{\text{commutation}}}{k_B T}}.$$

Où τ est le temps moyen séparant deux commutations consécutives pour une même molécule de BSB, A est le pré-facteur de l'exponentielle et correspond à la fréquence d'essais de la molécule sur son site, et $E_{\text{commutation}}$ correspond à la barrière énergétique que doit franchir une molécule de BSB pour changer d'orientation.

Pour un phénomène de diffusion de surface on considère que la fréquence d'essais de sauts est proche de celle de phonons de surface de plus hautes énergie excités à une température T. Or $h\nu=kT$, ainsi à température ambiante $\nu \sim 10^{13}$ Hertz. La plupart des résultats expérimentaux que l'on trouve dans la littérature pour des phénomènes de diffusion de surface de molécules rapportent des pré-facteurs s'échelonnant entre 10^{10} et 10^{15} Hertz^{1,2,3}.

¹ J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern. "Direct observation of surface diffusion of large organic molecules at metal surfaces: PVBA on Pd(110)." J. Chem. Phys. **110**, 5351 (1999).

² J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern. « Mobility and bonding transition of C60 on Pd(110). » Phys. Rev. B. **64**, 161403 (2001).

³ M. Schunack, T. R. Linderoth, F. Rosei, E. Laesgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher. « Long Jumps in the Surface Diffusion of Large Molecules. » Phys. Rev. Lett. **88**, 156102 (2002).



En considérant un temps de résidence de 200 sec et un pré-facteur variant entre 10^{10} et 10^{15} Hz, on trouve une barrière de commutation comprise entre : $0.7 \text{ eV} < E_{\text{commutation}} < 1.0 \text{ eV}$.

Interprétations :

Les résultats énumérés ci-dessus sont caractéristiques d'un phénomène de diffusion de surface. Ainsi les images consécutives A et B de la figure 3.3.4 montrent bien les même molécules de BSB mais dans des orientations différentes. Si le mécanisme de commutation le plus évident semble être une rotation de la molécule sur son site, il convient également de considérer la possibilité d'une rotation hors du plan d'une partie de la molécule, comme décrit figure 3.3.6 :

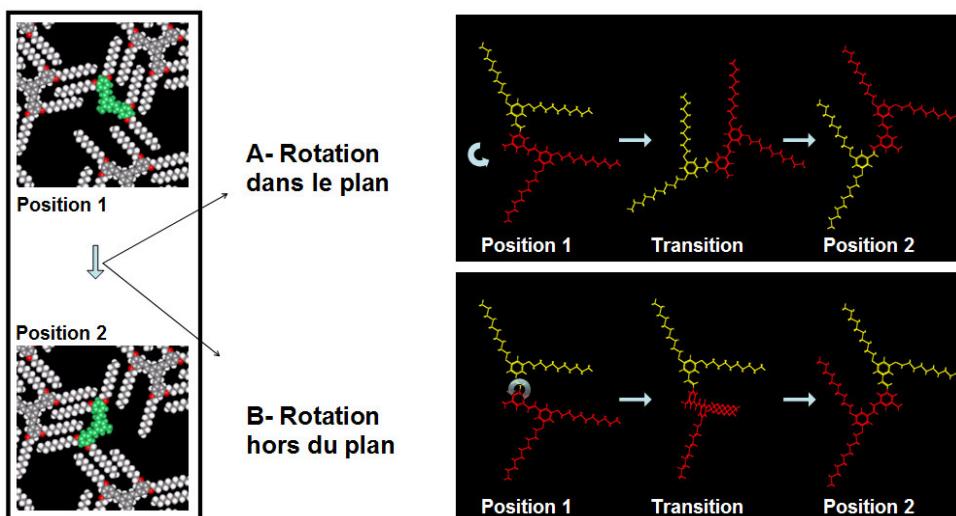


Figure 3.3.6 : Deux mécanismes (à droite) différents possibles peuvent décrire le trajet de la molécule de BSB entre deux orientations équivalentes sur un site (à gauche).

Le code couleurs en rouge et jaune des molécules du modèle de la figure 3.3.6, permet de différencier assez nettement les deux processus supposés :

- **A- Rotation dans le plan** : un tel processus nécessite le déplacement de la totalité de la molécule, et donc de ses quatre chaînes. Toutefois, ce mécanisme ne nécessite aucune déformation de la molécule.
- **B- Rotation hors du plan** : Seule une partie de la molécule se déplace lors de la commutation (représentée en rouge sur le model B). Ce mécanisme ne nécessite donc la désorption que deux chaînes. Néanmoins il implique une forte déformation de

la molécule. Dans le cas proposé, la conjugaison de la molécule est rompue pendant la transition, ce qui constitue un coût énergétique conséquent.

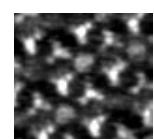
Si l'on considère toujours que la barrière de désorption d'une chaîne alcane composée de 10 atomes de carbone est de 0.64 eV, et que l'on essaie d'interpréter les mécanismes A et B proposés ci-dessus, par un phénomène de désorption total (A) ou partiel (B) de la molécule de BSB, on se rend compte que l'on excède toujours la barrière de commutation mesurée qui est comprise entre 0.7 et 1 eV (désorption 2 chaînes alkyles = 1.3 eV). Nous ne tenons, de plus, pas compte ici des interactions entre le cœur conjugué et le substrat, pas plus que des interactions entre les chaînes.

Les champs de contraintes à grande échelle décris chapitre 3.2, dont on a vu qu'ils pouvaient diminuer grandement la stabilité des molécules, s'appliquent plus particulièrement sur les bords de domaines, et ne semblent pas pouvoir être mis en cause pour le changement d'orientation d'une molécule piégée à l'intérieur d'un domaine.

2- Dynamique inter-site de molécules de BSB :

Nous avons vu qu'il est possible pour des molécules de BSB de changer d'orientation sur leur site. Les études proposées ci-dessus n'ont cependant pas permis de déterminer si ce déplacement s'effectuait via le mouvement de tout ou partie de la molécule, pas plus qu'elles n'ont proposé un bilan énergétique susceptible d'expliquer la fréquence observée de ces événements.

Sur la même figure 3.3.4 nous nous intéressons maintenant à l'image C, acquise 42 sec après l'image B sur la même zone. Sur cette image, nous retrouvons deux molécules de BSB. Notons que la molécule située en bas de l'image ne change pas d'orientation entre les images B et C. On remarque par contre que la molécule de BSB située en haut de l'image B est remplacée, sur l'image C, par une molécule de TSB. Dans le même temps, une des molécules de TSB adjacente à cette molécule de BSB, est elle-même remplacée par une molécule de BSB. Un agrandissement de la zone considérée est proposé figure 3.3.7.



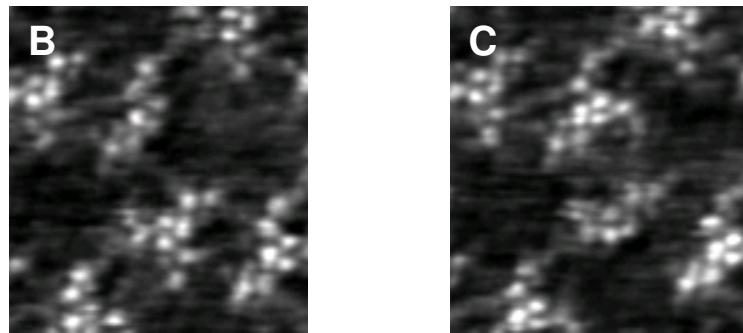


Figure 3.3.7. : Images STM consécutives (42 sec) de la même zone. Agrandissement des images B et C de la figure 3.3.4.

Echange en surface, ou avec le volume ?

Le phénomène décrit ci-dessus, s'il est plus rare que le phénomène de commutation des molécules de BSB, a néanmoins été observé à 3 reprises au cours de la série de 50 images ayant permis la réalisation du diagramme figure 3.3.5. Comme énoncé auparavant, la probabilité est faible pour qu'une molécule de BSB s'adsorbe après la désorption d'une molécule du réseau (1/20). La probabilité pour que deux molécules adjacentes se désorbent au cours d'une même image et que cela résulte, via un échange avec la solution, en un échange de la nature des molécules occupant chacun des sites est encore beaucoup plus faible (en fait $1/20 \times$ la probabilité de désorption par image et par molécule). La corrélation entre la disparition de la molécule de BSB sur un site et son apparition sur le site adjacent, l'image suivante, est ici un argument fort militant pour une diffusion de surface de cette molécule. Au vu de l'énergie nécessaire à la désorption d'une molécule de TSB, il est d'ailleurs très probable qu'il s'agisse d'un phénomène d'échange en surface. Ceci est cependant difficile à démontrer expérimentalement, deux molécules de TSB n'étant pas différenciables. On peut donc envisager un autre scénario où la molécule de TSB se désorbe et est remplacée par la molécule de BSB via une diffusion de surface. Celle-ci serait alors remplacée par une molécule de la solution (figure 3.3.8).

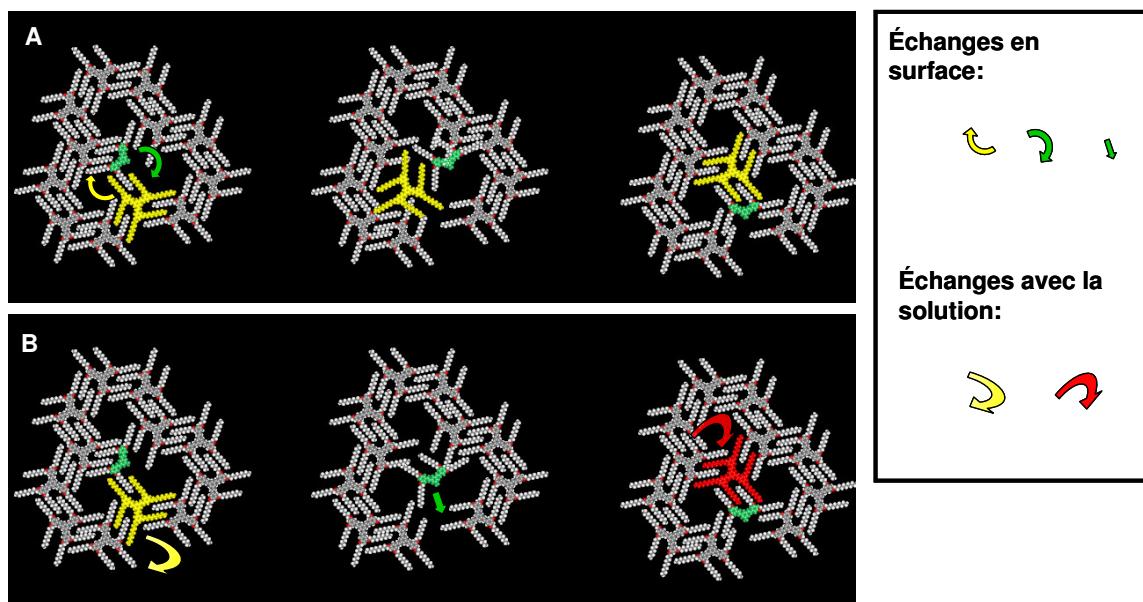


Figure 3.3.8 : 2 scénarios pour expliquer la séquence figure 3.3.7.

Mécanisme de la dynamique des molécules ?

Les deux mécanismes proposés ci-dessus exigent tout deux un déplacement de la molécule, et donc de la totalité de ces chaînes. Parmi les mécanismes envisagés jusqu'à présent pour expliquer les phénomènes dynamiques, il semble qu'aucuns ne puissent se suffire d'une énergie de 1 eV pour réaliser la dynamique de rotation (commutation) ou d'échange d'une molécule de BSB au sein du réseau.

Jusqu'à présent lorsque l'énergie mise en jeu s'avérait insuffisante pour expliquer un phénomène de diffusion, nous subdivisions ce phénomène de saut en une multitude de sauts plus petits et moins coûteux. Le gain obtenu par ce biais impose alors des conditions statistiques plus strictes en contrepartie. La désorption d'une chaîne est le saut le plus petit que nous ayons considéré jusqu'à présent, et l'énergie associée à ce phénomène est trop importante pour expliquer les phénomènes dynamiques observés ici.

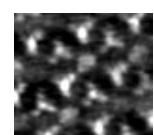
Des résultats trouvés dans la littérature apportent des éléments de réponse :

On trouve dans la littérature des travaux théoriques¹ et expérimentaux^{2,3} qui s'intéressent à l'ordonnancement de mono-couches d'alcanes adsorbées sur graphite. Les auteurs de ces travaux se

¹ C. L. Pint. « *Simulation of the chain length dependence of the melting mechanism in short-chain n-alkane monolayers on graphite.* » *Surf. Scien.* **600**, 921 (2006).

² J. P. Bucher, H. Roeder, K. Kern. « *Thermally induced disorder and conformational defects of alkane monolayers on graphite.* » *Surf. Scien.* **289**, 370 (1993).

³ K. R. Paserba, A. J. Gellman. « *Effects of conformational isomerism on the desorption kinetics of n-alkanes from graphite.* » *J. Chem. Phys.* **115**, 6737 (2001).



sont focalisés sur l'évolution de la stabilité des réseaux d'alcane en fonction de la température de l'échantillon et de la longueur des chaînes. Ces résultats montrent que pour des réseaux de chaînes alkyles constituées chacune de 10 carbones, la température de « fusion » est de 225 °K¹. Au-dessus de cette température les molécules sont considérées dans une phase liquide 2D. La désorganisation de ces mono-couches est, selon les auteurs, liée à deux mécanismes :

1. La promotion de chaînes de la première couche vers une deuxième couche. L'espace ainsi libéré introduit du désordre au sein de la première couche. Notons que dans ce cas ces molécules ne se désorbent pas. L'énergie nécessaire au passage d'une couche à l'autre dans ces conditions est inférieure à l'énergie de désorption d'une chaîne (solide vers gaz) que nous avons considéré jusqu'à présent. L'existence de réseaux stables de bi-couches d'alcanes sur HOPG², à l'interface liquide-solide, est en accord avec de tels phénomènes.
2. A défaut de pouvoir se déplacer entièrement de la première vers la deuxième couche, certaines des chaînes forment des « défauts gauches ». Ces défauts correspondent à un repliement (changement de conformation de type cis-trans), dans ou hors du plan, d'une partie de la chaîne alkyle. Une nouvelle fois l'espace libéré par ces « segments » de chaînes augmente l'entropie globale du système et induit une désorganisation de la mono-couche d'alcanes. Cette observation montre que l'on peut subdiviser le déplacement d'une chaîne alkyle en des déplacements successifs de « segments » de cette chaîne à partir de phénomènes de défauts gauches.

Conclusion :

Les molécules de TSB3,5 et BSB3,5 dont nous avons rapporté les organisations 2D dans ce chapitre sont toutes deux composés de chaînes alkyles comportant chacune 10 carbones. Ces chaînes comme nous l'avons vu chapitre 1, pilotent l'organisation en surface des molécules. Les résultats fournis par C. L. Pint¹ montrent que des réseaux réalisés uniquement à partir de ces chaînes sur le même substrat, et à la même température, sont fortement désorganisés du fait de la mobilité de ces chaînes. Cette mobilité se traduit soit par des phénomènes de promotion vers une deuxième couche, soit par des phénomènes de défauts gauche. Les chaînes des molécules de TSB3,5 et BSB3,5 (à considérer plus longues puisque rattachées au cœur conjugué par un côté) doivent être sujettes à des mobilités équivalentes. **Nous en concluons que ces deux phénomènes régulent la mobilité des molécules observées aux joints de grains ou à l'intérieur des domaines.**

¹ C. L. Pint. « *Simulation of the chain length dependence of the melting mechanism in short-chain n-alkane monolayers on graphite.* » *Surf. Scien.* **600**, 921 (2006).

² G. Watel, F. Thibaudau, J. Cousty. *Direct observation of long chain alkane bilayer on graphite by scanning tunnelling microscopy* " *Surf. Scien. Lett.* **281**, L297 (1993).

b- Etude de la dynamique de molécules isolées de tri-stilbènes cœur pyridine.

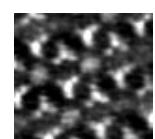
Les résultats proposés ci-dessus ont été obtenus avec une molécule de BSB comme marqueur. Nous avons souligné que cette molécule comporte de grande similitude avec la molécule de TSB, notamment dans ses mécanismes d'adsorption et d'organisation. Il est de plus aisément d'assurer un suivi image par image de l'orientation ou de la position de cette molécule. Néanmoins, elle reste différente des molécules de TSB et, dès lors, ne décrit pas avec exactitude les propriétés dynamiques des molécules situées au cœur du réseau nid d'abeilles. Pour décrire ces phénomènes nous avons besoin d'une molécule marquée possédant exactement les mêmes propriétés d'assemblage. Les résultats rapportés chapitre 2E désignent la molécule de TSB3,5_N comme le marqueur idéal. Nous allons voir, par contre, que les difficultés expérimentales liées au suivi en temps réel de ce marqueur sont plus importantes.

Méthode :

Nous avons réalisé des co-dépôts de molécules de TSB3,5_N (peu concentrées en solution) et de TSB3,5 (fortement concentrées en solution), suivant la même méthode que précédemment.

Résultats :

En A figure 3.3.9. nous rappelons les résultats du chapitre 2.2, où nous avons montré qu'il nous était possible de déterminer la position de l'azote pour chaque molécule de TSB3,5_N déposée en surface. Les images STM en B-1 et C-1 sont deux images consécutives d'un co-dépôt de molécules de TSB3,5_N et TSB3,5. Nous avons représenté en vert une des molécules de cette zone. Celle-ci est une molécule de TSB3,5_N, contrairement à la majorité des molécules imagées sur cette zone de l'échantillon. Nous remarquons qu'entre les deux images, l'atome d'azote de cette molécule a changé de position. Les modèles proposés en parallèle de ces images rapportent la position de l'atome d'azote de cette molécule pour chacune des deux images.



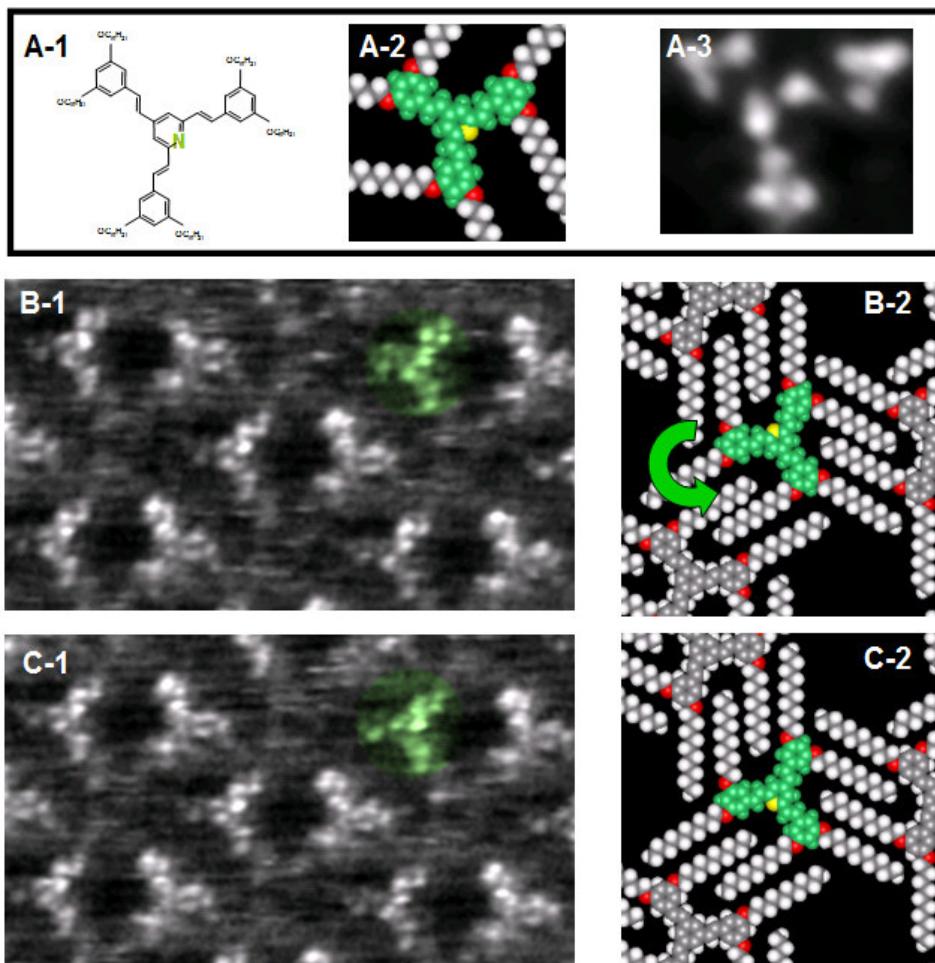


Figure 3.3.9 : Formule d'une molécule de TSB_{3,5}N (A-1), représentation CPK de cette molécule (où l'atome d'azote est surligné en Jaune) (A-2), et image STM classique de cette molécule (pour une même orientation de l'azote) (A-3). En B-1 et C-1 sont représentées deux images STM consécutives d'un co-dépôt de molécules de TSB_{3,5} cœur benzene et cœur pyridine. Le cercle vert sur ces images souligne une molécule de TSB_{3,5}N pour laquelle l'azote a une orientation différente sur chacune des images. Les modèles B-2 et C-2 représentent cette molécule, et le phénomène de commutation associé.

Discussion :

Pour les mêmes raisons que précédemment, le phénomène de commutation observé ici ne peut s'expliquer que par une modification de l'orientation des molécules en surface.

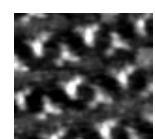
Cette fois le phénomène met en jeux les 6 chaînes de la molécule. Afin de pouvoir comparer l'influence du nombre de chaînes sur la dynamique de la molécule cible il serait nécessaire de mesurer le temps de résidence moyen de molécules de TSB_{3,5}N entre deux commutations. Pour cela nous devrions relever un grand nombre d'événements. De telles expériences n'ont pu être réalisées au moment de la rédaction de la thèse, du fait notamment de la difficulté liée à l'obtention d'une

résolution permettant de distinguer avec précision la présence ou non de l'azote sur une molécule et, le cas échéant, son orientation. Une nouvelle campagne d'expérience sur ce système est prévue à courte échéance. Elle devrait notamment permettre de comparer quantitativement les fréquences de commutation de molécules de TSB et BSB.

Les résultats préliminaires présentés ci-dessus confirment la faisabilité de ces expériences. Ils confirment également que des modifications de position ou d'orientation existent (à température ambiante) pour n'importe qu'elle molécule de TSB3,5, et ceux, qu'elle que soit sa position dans le domaine.

Conclusions :

Les phénomènes dynamiques présentés ici, confirment l'image d'une matrice mobile, presque élastique, dont l'ensemble des briques élémentaires la constituant sont susceptibles de changer de position, et ce alors même qu'elles sont adsorbées dans les positions les plus stables. Cette mobilité s'explique par une importante dynamique des chaînes alkyles (promotion vers une seconde couche, et défaut gauche).



3.4 Dynamique de molécules supplémentaires de TSB3,5

Introduction :

Dans le premier chapitre, nous avons pu voir que l'organisation des réseaux de molécules dépendait des interactions mises en jeux entre molécules et substrat mais également entre les molécules elles mêmes. Ces dernières dépendent de la nature chimique mais également de la forme des molécules individuelles¹. De ce fait, nous avons vu que les molécules peuvent être considérées comme des briques individuelles dont la forme est prépondérante dans l'organisation des réseaux qu'elles constituent.

Sur la figure 3.4.1 nous pouvons voir des modèles très simples montrant l'influence supposée de la forme de la molécule sur son organisation 2D. Si des molécules parfaitement discotiques ont tendance à s'organiser de manière à former des réseaux hexagonaux afin d'optimiser l'occupation de l'espace², des molécules triangulaires adoptent préférentiellement une organisation dite en nid d'abeilles³. Bien que schématique, ces modèles permettent de visualiser aisément l'influence du facteur forme des molécules sur leur auto assemblage. De récentes études montrent qui plus est, un bon accord entre ces modèles et les résultats expérimentaux¹.

Si les réseaux de molécules ayant des formes de disque ou de triangle peuvent être considérées comme des cas limites dont peut aisément intuiter l'organisation, celles de molécules dont la forme se situe à mi-chemin entre les deux, sont moins étudiées et plus difficilement prévisible. Nous allons voir qu'au-delà de l'étude de l'influence de la forme des molécules sur leur organisation, ces réseaux ont des propriétés dynamiques singulières très intéressantes à la fois pour la compréhension et le contrôle des phénomènes dynamiques de molécules individuelles. Ces phénomènes constitueront les points importants de ce chapitre.

¹ S. Furukawa, H. Uji-i, K. Tahara, T. Ichikawa, M. Sonoda, F.C. De Schryver, Y. Tobe, S. De Feyter. "Molecular geometry directed Kagome and honeycomb networks: Toward two-dimensional crystal engineering". *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3502 (2006).

² K. Walzer, M. Sternberg, M. Hietschold. "Formation and characterization of coronene monolayers on HOPG(0001) and MoS₂(0001): a combined STM/STS and tight-binding study." *Surf. Scien.* **415**, 376 (1998).

³ S Irie, S. Isoda, K. Kuwamoto, M. J. Miles, T. Kobayashi, Y. Yamashita. "Monolayer epitaxy of a triangular molecule on graphite." *J. Cryst. Growth* **198**, 939 (1999).

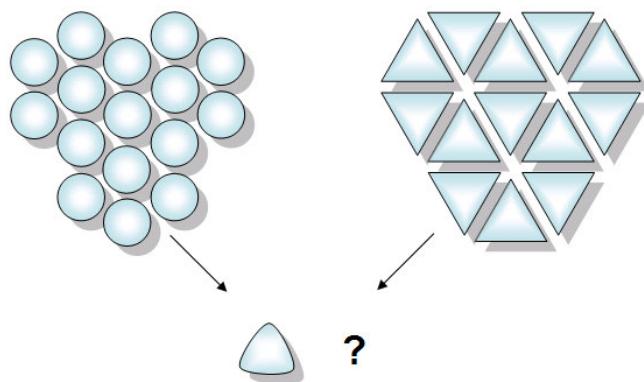


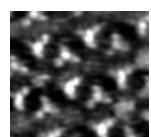
Figure 3.4.1 : Schémas d'auto-assemblages de molécules de forme discotique (à gauche) et triangulaire (à droite). Quel arrangement obtient-on pour des molécules dont la forme est intermédiaire ?

3.4.1 Dynamique intra cavités :

Les molécules de triphénylène :

Une étude publiée en 1998 au sein du laboratoire s'était penchée sur l'auto-organisation de différentes molécules de hexakis-2,3,6,7,10,11-alkyloxytriphenylene¹. Ces molécules représentées en figure 3.4.2 sont composées d'une partie conjuguée de symétrie 3, très compacte, et de six chaînes alkoxy dont on a fait varier la longueur. Cette étude a montré que les molécules possédant de courtes chaînes (molécules avec des chaînes à 5 carbones appelées H5T) forment un réseau hexagonal compact, propre aux molécules discotiques. En augmentant progressivement la longueur des chaînes (jusqu'à 11 carbones, molécules appelées H11T) on a pu montrer une modification de l'organisation des molécules. Celle-ci consiste en la singularisation d'une molécule du réseau sur 3, qui apparaît plus brillante sur l'image STM (bas de la figure 3.4.2). Il a été conclu que ces molécules brillantes ne disposaient pas de la surface suffisante pour adsorber la totalité de leurs chaînes alkyles. En conséquence de quoi, elles se retrouvent légèrement surélevées par rapport aux autres molécules, et probablement en rotation sur leur site.

¹ F. Charra, J. Cousty. « *Surface-induced chirality in a self-assembled monolayer of discotic liquid crystal* » Phys. Rev. Lett. **80**, 1682 (1998).



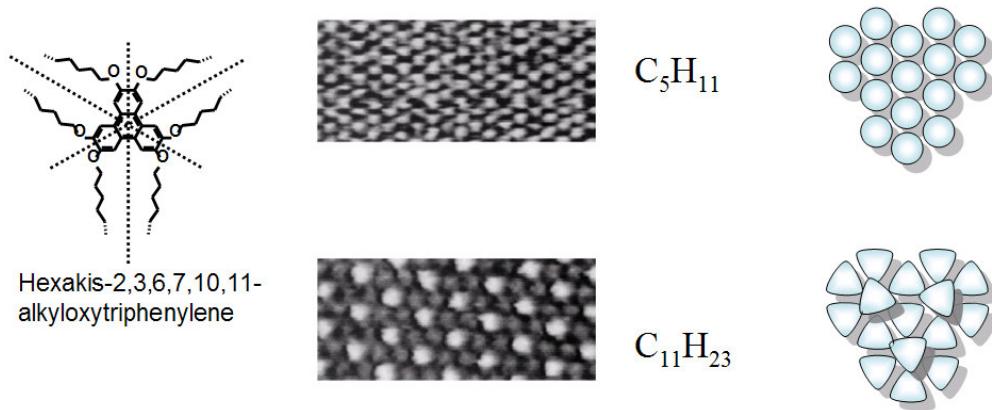


Figure 3.4.2 : Formules de molécules modifiées de triphénylène (à gauche), images STM de leurs auto-assemblages sur des surfaces de graphite HOPG pour des chaînes comportant 5 (en haut) ou 11 (en bas) carbones, et modèles simplifiés de leur organisation.

Les réseaux obtenus pour la molécule de H11T (longues chaînes) se différencient nettement de l'organisation hexagonale attendue pour une molécule discotique, et proposent une organisation intermédiaire avec la matrice en nid d'abeilles attendue pour une molécule parfaitement triangulaire. Il semble donc qu'en augmentant la longueur de chaîne de cette molécule, on a en même temps modifié sa forme. Ainsi, si la molécule comportant des chaînes en C5 (H5T) peut être considérée comme discotique, la molécule fonctionnalisée avec des chaînes en C11 (H11T) doit être considérée comme « plus triangulaire ». Le modèle du bas figure 3.4.2 montre comment ce type de molécule conduit à la singularisation d'une molécule sur 3.

Les molécules de TSB3,5 :

La molécule de TSB3,5 est également de symétrie trois et est, comme la molécule de H11T, composée d'une partie conjuguée et de 6 chaînes alkyles. Cependant, on observe un accroissement de la taille de la partie conjuguée de la TSB par rapport aux molécules de Triphénylène. Celui-ci induit un renforcement du caractère triangulaire de la molécule et conduit, comme nous l'avons vu chapitre 2, à l'obtention d'un réseau en nid d'abeilles.

Ce réseau permet également l'obtention de zones régulièrement disposées où le substrat n'est pas recouvert. Ces zones que nous avons appelé cavités sont situées aux centres des hexagones composés par les molécules. En observant attentivement les images réalisées sur des réseaux de TSB3,5 déposées dans du **tétradécane**, on remarque l'apparition de « disques brillants » au centre de certaines des cavités. Ce phénomène déjà observable dans les images des chapitres 2 et 3, est présenté sur l'image de la figure 3.4.3.

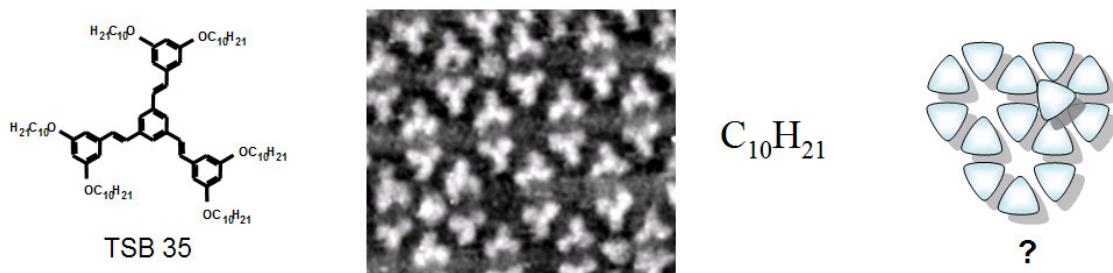


Figure 3.4.3 : Formule d'une molécule TSB3,5 (à gauche), et image STM ($I_t=25\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$, $16\times14\text{nm}^2$) de son organisation sur HOPG réalisée dans du tétradécane. On note l'apparition de disques brillants au centre de certaines cavités. A droite le modèle simplifié proposé pour cet assemblage.

Le modèle proposé figure 3.4.3 fait l'hypothèse que les « disques brillants » correspondent à des molécules de TSB3,5, adsorbées au centre des cavités. On remarque cependant que ces points brillants n'adoptent pas une symétrie d'ordre 3, caractéristique des molécules de TSB. Au vu de cette seule image, il semble donc difficile de conclure avec certitude quant à la nature de ces disques.

Afin de répondre à ce problème nous avons tenté d'en obtenir des images avec une meilleure résolution, et donc multiplié les expériences jusqu'à obtenir une pointe adéquate. La figure 3.4.4 reprend des images STM acquises avec des pointes différentes sur des dépôts de TSB3,5 réalisés dans du tétradécane.

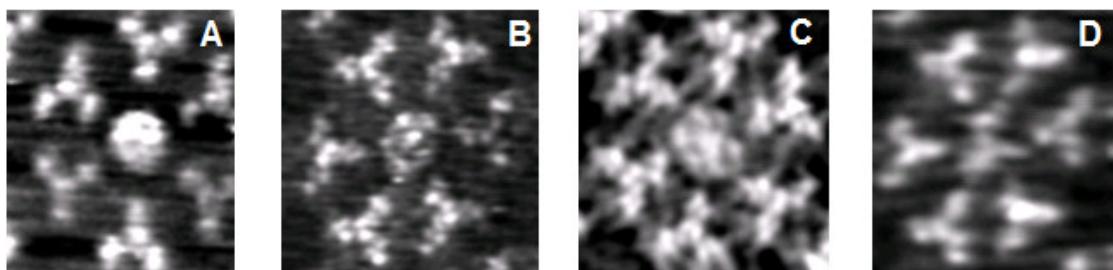
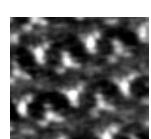


Figure 3.4.4 : 4 images STM obtenues sur des cavités de TSB3,5 occupées par un disque brillant. Si l'image A est obtenue avec une résolution moyenne, les images B et C correspondent à des images haute résolution. Enfin l'image D constitue un cas particulier.

Observations :

- L'image A montre un disque brillant imager avec une résolution moyenne. On observe dans ce cas un disque homogène, dont la hauteur est à peu près équivalente à celle des molécules de TSB formant la cavité.



- Les images B et C montrent des images réalisées avec des pointes permettant d'observer les molécules de TSB de la matrice avec une résolution intramoléculaire. Pour ces 2 images, il est également possible d'observer des sous-structures à l'intérieur des « disques brillants ». Ainsi, sur l'image B, le disque brillant apparaît comme un anneau centré d'un point, et sur l'image C, on distingue des sous-structures au sein même de l'anneau.
- Enfin sur l'image D, le disque brillant correspond clairement à une molécule de TSB fixe. A la suite de cette image plusieurs autres ont été réalisées sur cette même cavité, et seule celle-ci présente une molécule fixe. De tels événements n'ont ainsi été observés que dans de rares occasions, et constituent des cas particuliers.

Interprétations :

1. Considérations statiques :

- Bien qu'il s'agisse d'un événement rare (probablement lié à un léger défaut dans l'organisation de la cavité) l'image D semble confirmer l'hypothèse de molécules de TSB piégées (que nous qualifierons désormais de **molécules supplémentaires**) au sein des cavités du réseau. Cependant, s'il s'agit effectivement de molécules de TSB piégées, nous remarquons que la cavité est trop petite pour permettre l'adsorption complète d'une molécule de TSB, et notamment de ses chaînes alkyles (de couleur foncée en A figure 3.4.5.)

Dans ce cas nous devons considérer que ces chaînes sont :

1. ou relevées (et donc partiellement solubilisées)
2. ou ré-adsorbées sur les autres molécules du réseau (comme pour une deuxième couche).

Pour les deux cas ci-dessus les énergies d'interaction molécule-substrat et molécule-molécule, essentiellement liées aux chaînes alkyles (chapitre 2), doivent être sensiblement moins importantes que pour les molécules de TSB formant la matrice en nid d'abeilles. Ainsi, l'énergie d'adsorption de ces molécules supplémentaires doit être également beaucoup plus faible.

- La cavité étant hexagonale, et donc de symétrie 6, il est légitime de considérer, pour un objet de symétrie 3, 2 positions de stabilité équivalente. Les 2 modèles en B figure 3.4.5, considèrent deux positions équivalentes pour des molécules de TSB (représentées sans leurs

chaînes) adsorbées au sein de la cavité hexagonale. Ces deux positions sont celles pour lesquelles la molécule supplémentaire se trouve la plus éloignée des autres molécules du réseau, et devraient constituer les positions les plus stables. Quand on compare ce modèle à l'image D figure 3.4.4, on remarque que la position dans laquelle est bloquée la molécule correspond à une des deux positions intuitivement les plus stables suggérées par le modèle.

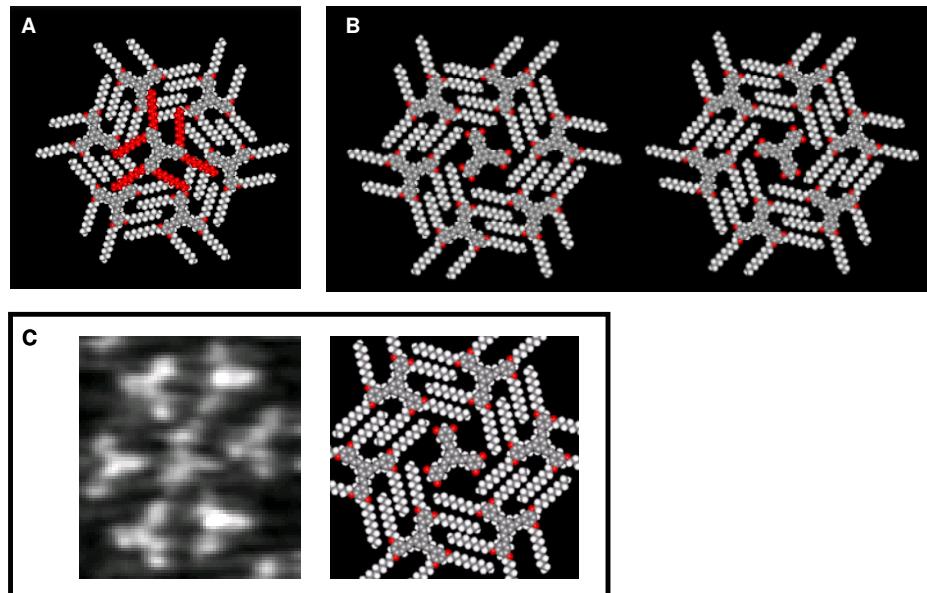
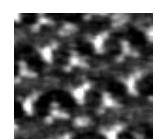


Figure 3.4.5 : Modèle montrant qu'il est impossible pour une molécule de TSB d'adsorber ces chaînes sur le substrat lorsqu'elle se situe dans une cavité (A). Si ces chaînes sont considérées partiellement solubilisées (effacée sur le modèle), le modèle B suggère des positions probables de plus grande stabilité. L'image D figure 3.4.4 confirme ce modèle (C).

Les modèles proposés ci-dessus montrent que le « disque brillant » en D figure 3.4.4 correspond à une molécule de TSB3,5 adsorbée dans la cavité. La position de cette molécule semble elle aussi pouvoir s'expliquer à partir de ces modèles. Néanmoins cette image n'est qu'un cas particulier de « disque brillant » observé au sein des cavités qui, s'il nous renseigne sur la nature des disques brillants en général, n'explique ni la forme des disques proposés en A, B ou C figure 3.4.4 ni l'organisation des sous-structures observées sur les images hautes résolutions. Afin de comprendre ces images, il convient de considérer la faible stabilité de la position d'une molécule adsorbée au sein de telles cavités, et la grande mobilité induite pour des molécules ainsi positionnées.



2. Considérations dynamiques :

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les molécules de TSB3,5 adsorbées sur le graphite, étaient susceptibles de changer de position du fait de l'agitation thermique à température ambiante. Dans le cas présent nous venons de voir que si les « disques brillants » observés dans certaines cavités correspondent à des molécules de TSB3,5, alors ces molécules supplémentaires occupent des positions bien moins stables que les autres molécules du réseau. On peut dès lors imaginer qu'à température ambiante, l'énergie fournie au système soit suffisante pour permettre un mouvement beaucoup plus rapide des molécules qui occupent ces positions instables¹. Cette hypothèse est-elle en accord avec les résultats expérimentaux ?

Si la vitesse de ces mouvements est de plusieurs ordres de grandeur supérieure au temps caractéristique de l'acquisition d'un pixel ($10\mu\text{s}$ au minimum), il est alors impossible de suivre en temps réel la course de ces molécules par STM. Par contre, les variations d'intensité observées pour chacun de ces pixels correspondent dans ce cas à des variations de temps passé par la molécule sous la pointe pendant l'acquisition de ce pixel. Ainsi, plus un pixel est brillant et plus le temps passé par la molécule sous la pointe est important, et inversement, plus le pixel est sombre moins la molécule a passé de temps sous la pointe au cours de l'acquisition de ce pixel. L'image obtenue avec de telles mesures permet alors de comparer de manière relative, le temps passé par la molécule en chacun des pixels de la cavité. On obtient donc une **image moyenne de la position de la molécule dans la cavité en fonction du temps**^{1,2}.

De telles considérations sont-elles susceptibles d'expliquer les images A, B et C figure 3.4.4 ?

- Si l'on considère un mouvement rapide et aléatoire de la molécule supplémentaire dans sa cavité, l'image obtenue doit alors correspondre à un disque uniformément brillant. La surface de ce disque correspond dans ce cas à l'ensemble des zones occupées par la molécule supplémentaire au cours de ces mouvements au sein de la cavité. L'image A figure 3.4.4 pourrait donc correspondre à l'observation d'une molécule de TSB3,5 en mouvement rapide dans une cavité.
- Les images réalisées à haute résolution montrent quant à elles d'importantes inhomogénéités dans l'image des cavités occupées (B et C figure 3.4.4). Sur l'image A figure 3.4.6, la structure observée dans la cavité propose une forme presque hexagonale composée de 6 points

¹ J. K. Gimzewski, C. Joachim, R. R. Schlittler, V. Langlais, H. Tang, I. Johannsen. *“Rotation of a Single Molecule Within a Supramolecular Bearing”* Science **281**, 531 (1998).

² S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. A. Heckl. *“Incorporation and manipulation of Coronene in a organic template structure.”* Langm. **20**, 9403 (2004).

brillants aux extrêmes et un point central. Comment expliquer ce type de structure ? La figure 4.1.6 apporte des éléments de réponse à cette question.

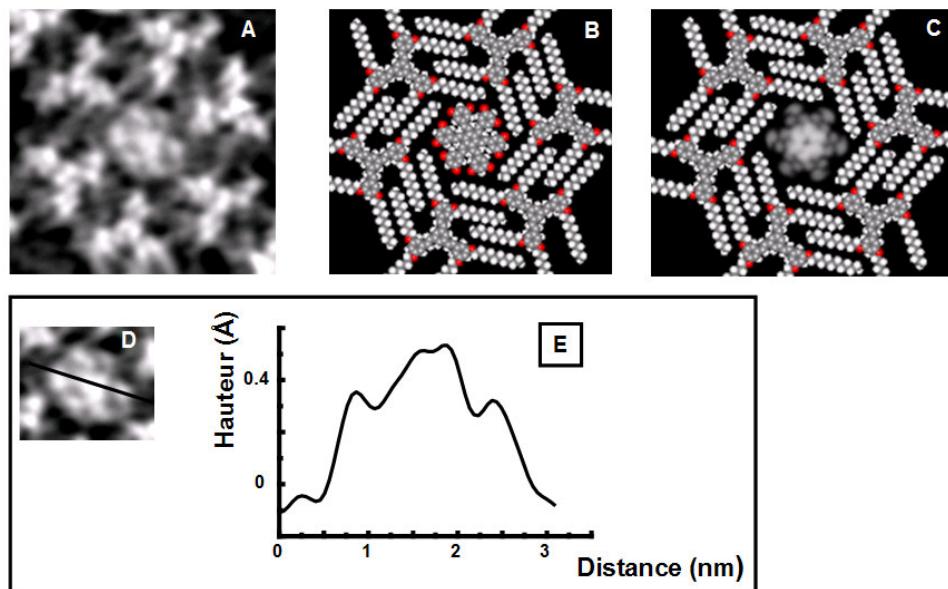
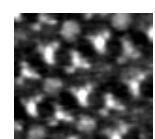


Figure 3.4.6 : Image haute résolution d'une cavité occupée (A). Dans les modèles B et C, la cavité est occupée par deux molécules de TSB superposées. Celles-ci sont représentées respectivement en tenant compte des rayons de Van der Waals (B) et à partir d'image STM calculées (C). L'image STM (D) est un agrandissement de la structure hexagonale observée au centre de la cavité imagée en A. Le diagramme E rapporte le profil des hauteurs de la section représentée par un trait noir sur l'image D.

Description :

Si l'on superpose des molécules de TSB3,5 dans les 2 positions stables équivalentes décrites figure 3.4.5 pour une molécule supplémentaire, nous obtenons alors une forme hexagonale au sein de la cavité. Ce modèle est donné avec une représentation tenant compte des rayons de Van der Waals des molécules en B figure 3.4.6. L'image C propose la même situation, mais les 2 molécules de TSB représentée au centre de la cavité sont obtenues à partir d'images STM calculées de molécule de TSB (Tersoff-Hamann), disposées dans la même position qu'en B et en transparence. Le graphique E est le profil des hauteurs correspondant à la section représentée sur l'image D. Ceci nous permet de comparer les hauteurs relatives des différentes sous-structures observées pour l'image de la molécule supplémentaire.



Discussion :

Si l'on admet que les « disques brillants » imaginés dans les cavités correspondent à des molécules de TSB3,5, alors les sous structures observées dans la cavité image A figure 3.4.6 pourraient avoir deux origines :

1. Deux molécules de TSB sont adsorbées l'une sur l'autre de manière à former (comme pour le modèle C) un hexagone au sein de la cavité. Cette hypothèse est cependant fortement improbable. Si deux molécules se trouvaient adsorbées l'une sur l'autre alors la hauteur imagée d'une telle structure devrait être sensiblement ($\sim 2x$) plus importante que celle des autres molécules de TSB fixe sur la surface. Or la hauteur de la structure hexagonale apparaît, en moyenne, moins haute que les autres molécules.
2. La molécule de TSB supplémentaire diffuse très rapidement au sein de la cavité. Certaines positions dans la cavité sont alors plus stables que d'autres et, bien qu'elle ne puisse s'y arrêter (à l'échelle de temps de la mesure !!), la molécule en mouvement y passe plus de temps que dans les autres positions de la cavité. Ces positions apparaissent alors plus intenses sur l'image STM.

Si l'on compare l'image A figure 3.4.6 avec le modèle C figure 3.4.6 on remarque que les 6 points intenses sur l'image correspondent aux positions les plus stables de la molécule de TSB dans la cavité (proposée figure 3.4.5). Ce qui signifierait que la molécule de TSB supplémentaire oscille très rapidement entre ces deux positions stables.

Dans ce cas la zone centrale de la cavité doit toujours être occupée par la molécule, comme on peut le remarquer sur le modèle C. Cela signifie que le signal sur l'image doit être plus intense au niveau de ce point qu'au niveau des 6 points extérieurs. C'est ce que nous pouvons observer sur le profil des hauteurs E figure 3.4.6, où le point central apparaît environ 50% plus intense (ou plus haut) que les points extérieurs. Cette observation conforte l'hypothèse de molécules en mouvement, qui oscillent entre deux positions stables au sein des cavités du réseau.

Conclusions :

- La molécule de TSB3,5 propose un réseau en nid d'abeilles composé de cavités régulièrement espacées. Certaines de ces cavités sont occupées par des molécules de TSB3,5. Un tel réseau constitue une étape intermédiaire entre le réseau des molécules de H11T et un réseau obtenu avec des molécules triangulaires. Il semble donc que la molécule de TSB3,5 OC10 puisse être considérée comme plus « triangulaire » que la molécule de H11T.

- Les molécules de TSB3,5 supplémentaires occupent des positions moins stables que les molécules du réseau, car elles ne disposent pas de la surface nécessaire pour adsorber leurs chaînes alkyles. Cela entraîne une grande mobilité de ces molécules au sein des cavités. La vitesse de déplacement de ces molécules dans leurs cavités ne peut cependant être mesurée par STM à température ambiante, les molécules diffusant (beaucoup) plus vite que le temps nécessaire à la réalisation d'une seule mesure de courant tunnel ($10\mu\text{s}$, ce qui constitue la résolution temporelle ultime de notre STM). De tels comportements dynamiques sont rapportés dans la littérature^{1,2,3,4} et sont généralement qualifiés de « rotor » moléculaire.
- Les images réalisées sur un objet dont les temps caractéristiques de déplacement sont très supérieurs à ceux de l'acquisition du pixel sont sensibles à la position moyenne de cet objet. Les images obtenues sur les molécules supplémentaires en mouvement montrent que ces molécules oscillent entre deux positions de stabilité équivalente. Ces deux positions semblent correspondre aux deux positions stériquement les plus stables pour l'adsorption d'une molécule de TSB dans une cavité (B et C figure 3.4.5).

De même qu'elle permet la diffusion des molécules supplémentaires de TSB3,5 au sein des cavités, nous allons voir que la faible stabilité de ces sites d'adsorption permet également la diffusion de ces molécules de cavité en cavité.

3.4.2 Dynamique inter cavités :

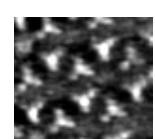
Dans les chapitres précédents nous avons montré qu'il était possible d'étudier la dynamique de molécules situées aux joints de grains, ou à l'intérieur même des domaines. Dans ces deux cas la dynamique des molécules s'est avérée fortement conditionnée par leur environnement, et ceci à cause des fortes interactions liant les molécules les unes aux autres. Le réseau en nid d'abeilles de la TSB3,5 a montré qu'il permettait d'obtenir un réseau régulier de cavités dont certaines sont occupées par des molécules individuelles de TSB. Nous avons vu également, que ces cavités constituaient des sites d'adsorption instables pour leurs invités, du fait des faibles interactions entre les molécules supplémentaires et les molécules du réseau. Ces molécules, peu contraintes par la matrice, se sont révélées être en rotation rapide dans leur cavité.

¹ F. Charra, J. Cousty. « *Surface-induced chirality in a self-assembled monolayer of discotic liquid crystal* » *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1682 (1998).

² B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho. *"Inducing and viewing the rotational motion of a single molecule."* *Science* **279**, 1907 (1998).

³ J. K. Gimzewski, C. Joachim, R. R. Schlittler, V. Langlais, H. Tang, I. Johannsen. *"Rotation of a Single Molecule Within a Supramolecular Bearing"* *Science* **281**, 531 (1998).

⁴ M. Stöhr, T. Wagner, M. Gabriel, B. Weyers, R. Möller. *"Direct observation of hindered eccentric rotation of an individual molecule: Cu-phthalocyanine on C60."* *Phys. Rev. B* **65**, 033404 (2001).



De même que ces instabilités sont à l'origine du mouvement des molécules au sein des cavités, nous allons montrer qu'elles ont également pour conséquence le transport de molécules individuelles de TSB3,5 de cavités en cavités.

A l'interface liquide-solide :

Afin d'observer le saut des molécules supplémentaires de TSB3,5, nous avons réalisé des images successives sur une même zone de l'échantillon. Les images proposées ont été obtenues à l'interface liquide-solide et exclusivement à partir de solution de **tetradécane**. La figure 3.4.7 propose 4 images consécutives obtenues dans ces conditions sur une zone de $70 \times 70 \text{ nm}^2$, et séparées de $1'25''$ entre elles.

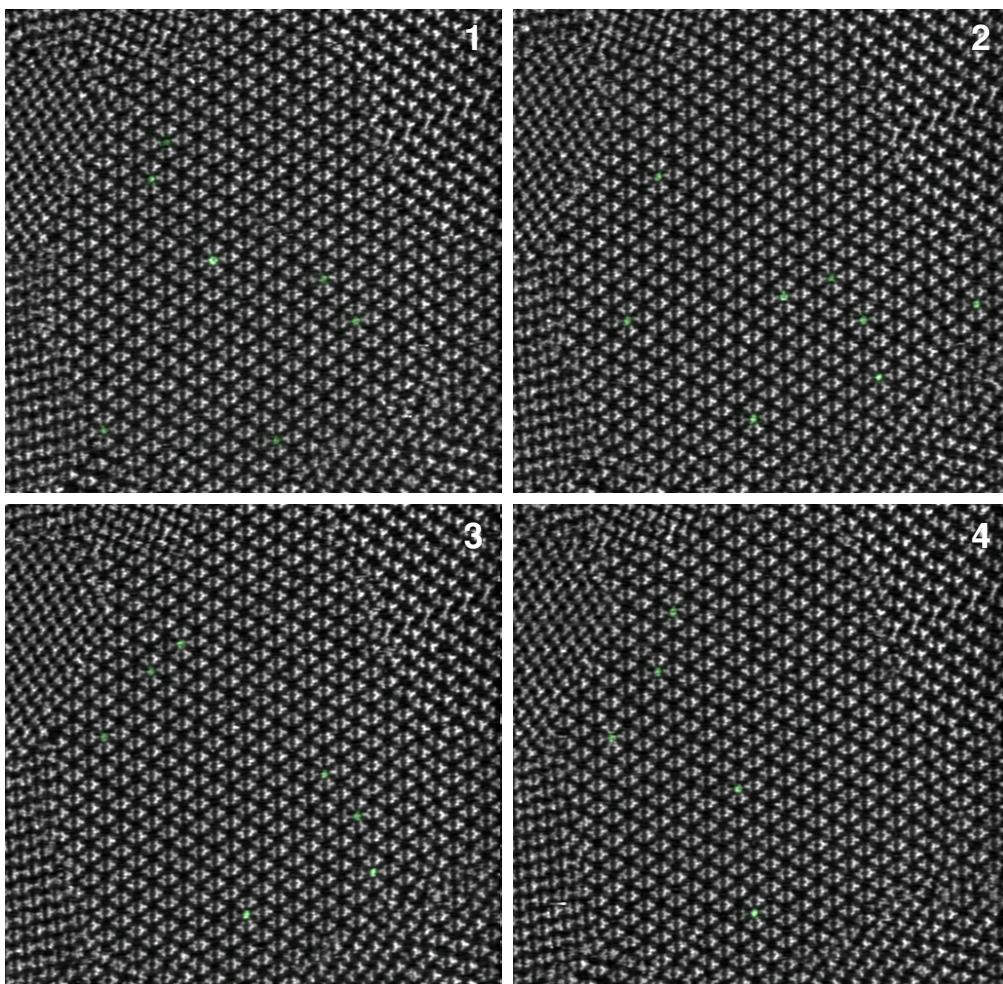


Figure 3.4.7 : 4 images STM consécutives d'un dépôt de TSB3,5 réalisée à l'interface HOPG-Tetradécane ($70 \times 70 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_{sample} = -1 \text{ V}$, fréquence d'acquisition = 85sec/images). Les molécules supplémentaires de TSB piégées au sein des cavités sont surlignées en vert. Notons que ces images font parties de la série ayant permis la réalisation de l'image de variance figure 3.2.3 D.

Résultats :

Les 4 images consécutives figure 3.4.7 font parties des treize images ayant permis la réalisation de l'image en variance figure 3.2.3 D du chapitre 3.2 qui a permis la mise en évidence de mouvement de molécules au niveau des joints de domaines. Cette image montre également la présence de « disques brillants » au centre de certaines des cavités. Cela signifie que les cavités concernées ont été successivement occupées puis inoccupées. Sur la succession d'images figure 3.4.7, nous pouvons en effet repérer des phénomènes d'apparition et de disparition de ces disques brillants (surlignés en vert). Si certaines cavités restent remplies pendant plusieurs images d'autres ne sont occupées que durant l'acquisition d'une image. L'image en variance du chapitre 3 n'est sensible qu'aux fluctuations autour de positions d'équilibres et ne permet pas d'obtenir des informations sur la durée de vie d'occupation d'un site. Pour cela il est nécessaire de relever le nombre d'images pendant lequel une molécule reste dans une cavité. La figure 3.4.7 montre que cette valeur varie légèrement selon les molécules. Afin d'obtenir le temps de résidence moyen caractéristique de la dynamique des molécules de TSB3,5 supplémentaires au sein du réseau, nous avons fait cette mesure pour 27 événements. Notons également que ce temps de résidence est indépendant de la vitesse de balayage. Si cela exclu une quelconque influence de la pointe, il est nécessaire pour suivre la dynamique de ces molécules d'ajuster astucieusement la fréquence d'acquisition des images.

Le diagramme figure 3.4.8 représente le nombre de molécules dont la position est restée inchangée au bout d'une image, deux images etc... Le temps d'acquisition d'une image est ici de 20 secondes.

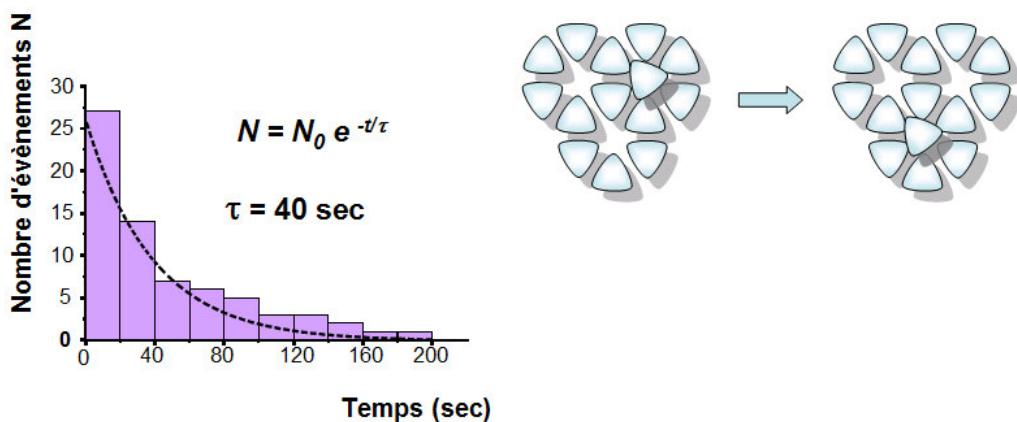
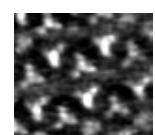


Figure 3.4.8 : Diagramme représentant le nombre de molécules supplémentaire n'ayant pas changée de position à un temps t . La largeur de chaque barre correspond à la durée (20 sec) séparant des images consécutives de la série considérée (65 images acquises avec $I_t=22\text{pA}$ et $V_{tip}=0.9\text{V}$). Le diagramme a été ajusté par une exponentielle décroissante (pointillés noirs), dont le temps caractéristique τ correspond au temps moyen séparant l'arrivée du départ d'une molécule de TSB3,5 en rotation dans une cavité (modèle à droite).



- La dynamique décrite ici ne semble pas avoir pour origine une interaction avec la pointe. Pour que la pointe soit mise en cause il faudrait que la position de la molécule change en cours de balayage¹. Cela se traduirait par des modifications de la position de la molécule en cours d'image. Or dans la très grande majorité des cas, les sauts se produisent alors que la pointe ne balaye pas la zone où la molécule est positionnée. Nous avons pris soins de réaliser les images à bas courant afin de limiter au maximum les éventuels effets de pointe. Enfin, comme signalé ci-dessus, le temps de résidence des molécules n'est pas affecté par les modifications de la fréquence de balayage.
- On observe que le diagramme de la durée de vie d'une molécule de TSB3,5 dans une cavité s'ajuste par une exponentielle décroissante. Un tel phénomène caractérise comme nous l'avons déjà vu un processus Markovien.
- La durée de vie moyenne d'une molécule dans sa cavité est de 40 secondes à température ambiante.

Afin de mieux comprendre les mécanismes régissant la dynamique de ces molécules supplémentaires de TSB3,5, nous avons réalisé deux expériences complémentaires.

1. Expérience en concentration croissante.

Nous avons tenté de réaliser les mêmes expériences en augmentant la concentration de TSB3,5 dans la solution de tetradécane. Pour cela nous avons procédé de deux manières différentes :

- a- En modulant la concentration de la solution lors de sa préparation.
- b- En laissant évaporer la goutte de solvant sur l'échantillon tout en imageant.

L'objectif de ces expériences est d'observer l'influence de la concentration en solution des molécules de TSB3,5 sur l'occupation des cavités.

Résultat :

Les images obtenues n'ont montré aucune modification notable du nombre de molécules supplémentaires de TSB3,5 au sein des cavités, à quelque concentration que ce soit.

¹ S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. M. Heckl. "Room-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Manipulation of Single C₆₀ Molecules at the Liquid-Solid Interface: Playing Nanosoccer." *J. Phys. Chem. B* **108**, 11556 (2004).

2. Changement de solvant.

Nous avons tenté d'observer l'influence d'un changement de solvant sur la dynamique de nos molécules. Ainsi les mêmes expériences ont été répétées dans le phénol-octane. Rappelons que ce changement de solvant a pour conséquence la disparition complète des réseaux dits « carré » et « trapézoïdale » (chapitre 2, 4^{ème} série).

Résultat :

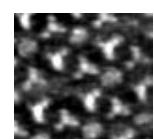
Dans ce solvant nous avons observé la disparition quasi-totale des molécules supplémentaires.

Discussion :

- Les résultats proposés décrivent des phénomènes dynamiques de molécules individuelles. La grande mobilité de ces molécules, caractérisée par un temps de résidence faible au sein d'une cavité, est probablement liée à l'instabilité du site d'adsorption. Comme pour les autres phénomènes de mobilité de molécules décrits jusqu'ici, toute influence de la pointe a pu être écartée. Le moteur de cette dynamique est ainsi très vraisemblablement l'agitation thermique.
- *A priori* rien ne permet de conclure à une diffusion de surface des molécules supplémentaires de cavités en cavités. Dans une première approximation, la dynamique décrite ici pourrait s'expliquer par des phénomènes d'adsorption-désorption liés à un équilibre entre molécules de la surface et de la solution. De même, il semble légitime de se demander d'où viennent ces molécules supplémentaires.

Notons, pour répondre à cette question, que des expériences réalisées en concentration croissante ne modifient pas la proportion de molécules supplémentaires. Or, si les molécules supplémentaires sont piégées au sein des cavités depuis la solution, on s'attendrait à en faire varier le nombre en surface en augmentant le nombre de candidats en solution (loi d'action de masse). Cette (non-) observation semble invalider la possibilité d'une dynamique d'échange entre molécules de la surface et molécules de la solution, et milite pour un mécanisme de diffusion de surface. L'origine des molécules supplémentaires reste cependant mystérieuse, surtout que leur nombre varie fortement en fonction du solvant utilisé.

Les résultats obtenus à l'interface liquide-solide ne permettant pas de conclure sur des points essentiels tels que l'origine des molécules supplémentaires ou la nature des phénomènes dynamiques, nous avons réalisé des expériences sous Ultra Haut Vide (UHV) de manière à éliminer la possibilité d'échanges entre surface et solution.



Sous ultra vide :

Organisation des molécules :

Les images proposées dans cette partie ont été obtenues sous ultra vide (sauf contre indication). Elles ne concernent que des dépôts de TSB3,5_OC10 réalisés par évaporation du solvant comme expliqué chapitre 1. Dans le cas présent, les dépôts ont été réalisés exclusivement avec du tétradécane, de manière à se replacer dans les conditions qui ont permis l'observation de molécules supplémentaires à l'interface liquide-solide.

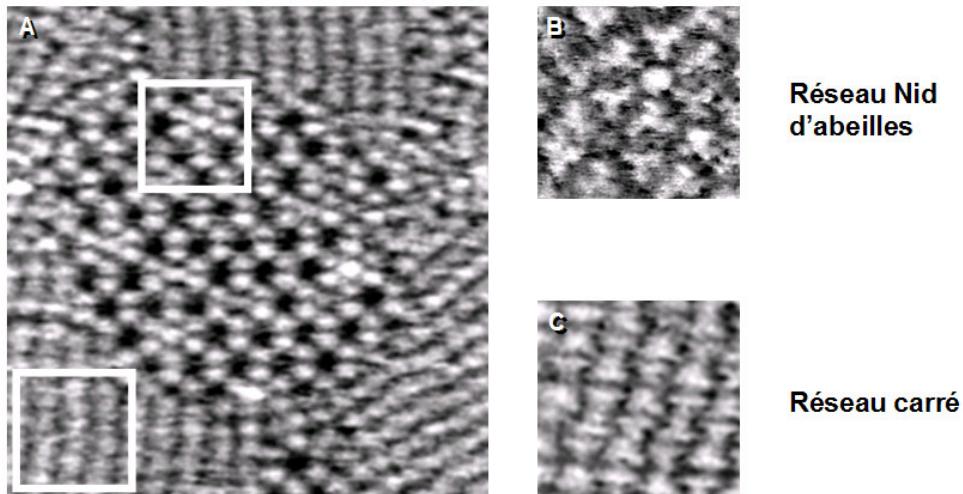


Figure 3.4.9 : Image STM sous UHV d'un dépôt de TSB3,5 sur graphite (A, $I_t=65\text{pA}$, $V_{sample}=1.3\text{V}$, $41\times41\text{nm}$), et les agrandissements en B ($I_t=37\text{pA}$, $V_{sample}=-1\text{V}$, $8.5\times8.5\text{nm}$) et C ($I_t=37\text{pA}$, $V_{sample}=-1\text{V}$, $10\times10\text{nm}$), des deux types de domaine observés.

Résultats :

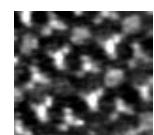
- Nous pouvons observer sur l'image de la figure 3.4.9 l'obtention de monocouches de TSB3,5 présentant les mêmes réseaux carrés et nid d'abeilles (mêmes paramètres de mailles) décrits dans le chapitre 2 pour des dépôts réalisés à l'interface liquide-solide. Par contre le réseau trapézoïdal, qui nécessite la co-adsorption de plusieurs molécules de solvant par maille, n'a jamais pu être imaginé.
- Les cavités du réseau en nid d'abeilles peuvent être, comme à l'interface liquide solide, occupées ou non, comme on peut le voir sur les images A et B figure 3.4.9.

Interprétations :

- Cette méthode permet la réalisation de dépôts ne présentant que 1 couche de molécules, alors que nous nous attendions plutôt à ce qu'elle impose des organisations tri-dimensionnelles. En regardant l'échantillon plus attentivement on se rend compte que les molécules s'agrègent en amas autour des défauts macroscopiques de l'échantillon. Pour expliquer cela, on peut supposer qu'une couche de molécules s'adsorbe (du fait de l'affinité entre ces molécules et le substrat), tandis que les autres restent en solution jusqu'à ce que le liquide arrive à saturation. Du fait de phénomènes de capillarité, ce liquide à tendance à se concentrer autour des défauts macroscopiques de l'échantillon, délaissant complètement lors de son évaporation, ses parties les plus plates. Ainsi, si le liquide arrive à saturation après avoir complètement délaissé certaines zones de l'échantillon, ces zones présentent alors des dépôts monocouches.
- L'absence du réseau trapézoïdal observé à l'interface liquide-solide, est probablement liée à la forte influence du solvant dans l'organisation de cette maille. On peut en effet supposer que, à l'interface liquide-solide, il existe des échanges fréquents entre les molécules du solvant co-adsorbées au sein des réseaux et les mêmes molécules à l'état liquide. Sous ultravide, si ces molécules de solvant se désorbent elles ne peuvent être remplacées. Etant donné l'importance majeure qu'occupe le solvant dans la stabilité de la maille trapézoïdale les résultats montrent que dans ces conditions les molécules de TSB préféreront se réorganiser en réseaux carré ou nid d'abeilles. Il se peut également que la disparition du réseau trapézoïdal soit due à l'augmentation de la concentration des molécules de TSB dans la solution au cours de l'évaporation de la solution. Par la loi d'action de masse, les réseaux présentant peu de molécules de solvant co-adsorbées se verrait favorisés.
- On retrouve, comme à l'interface liquide-solide, des cavités occupées et d'autres vides. Pour les mêmes raisons qu'énoncées pour les expériences en concentrations croissantes (cf : au dessus), cette observation semble montrer que les molécules supplémentaires ne sont pas directement adsorbées depuis la solution.

Dynamique des molécules :

Des images successives ont été enregistrées sur une même zone de l'échantillon afin d'observer le comportement des molécules supplémentaires. Trois images successives (séparées de 2'50") qui font partie d'un film qui en comporte 11 au total sont proposées en B, C et D figure 3.4.10. La zone sondée pour ce film est représentée par un carré blanc sur l'image A. Cette image est la même que celle proposée en A figure 3.4.9 et 3.4.11. Ainsi tous les phénomènes décrits dans cette partie correspondent à des observations réalisées sur une même zone de l'échantillon.



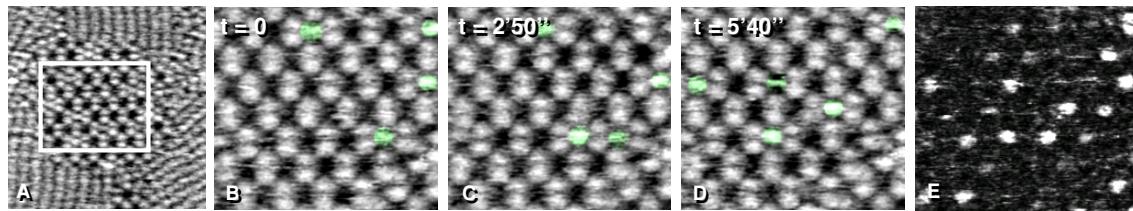


Figure 3.4.10 : L'image STM A est la même que celle proposée en A figure 3.4.9. Le cadre blanc marque la zone sur laquelle a été réalisée une série de 11 images successives ($I_t=65\text{pA}$, $V_{sample}=1.3\text{V}$, $17\times 15\text{nm}$, fréquence d'acquisition = 2'50''), dont 3 sont proposées en B, C et D, et pour laquelle nous avons réalisé une image en variance E.

Observations :

- Les molécules supplémentaires appartenant au domaine délimité par un cadre blanc en figure 3.4.10 ont été surlignées en vert afin de pouvoir les repérer aisément. On remarque que la plupart de ces points occupent des positions différentes sur chacune des 3 images. Une image en variance réalisée à partir des 11 images du film est proposée en figure 3.4.10. On y observe des points brillants d'intensité variable, qui correspondent exactement aux positions des cavités. Cette image reflète la dynamique des molécules supplémentaires sur l'ensemble de la série et permet de montrer que les 3 images proposées ne constituent pas un cas particulier.

La vitesse de balayage étant moins modulable sur notre microscope fonctionnant sous UHV, la fréquence de saut des molécules, légèrement trop rapide, n'a pu être mesurée avec précision à partir de ces images. Ce temps de résidence τ se situe néanmoins entre le temps nécessaire pour imager une cavité et le temps nécessaire à la réalisation de deux images consécutives : $12\text{sec} < \tau < 167\text{sec}$ (température ambiante $\sim 24^\circ\text{C}$).

- Une série de 52 images acquises sur une période de 2h28minutes a ensuite été réalisée au même endroit de l'échantillon, mais sur une surface plus importante. Trois images de cette série (non consécutives !) espacées entre elles de 74 minutes sont proposées en figure 3.4.11. Elles sont caractéristiques de la zone en début, au milieu, et à la fin de l'expérience. On y observe un accroissement de la surface occupée par le réseau nid d'abeilles au détriment des domaines de réseaux carré. Le diagramme en D rapporte l'évolution du nombre de cavités sur cette zone de l'échantillon en fonction du temps, et pour chaque image. On observe que ce nombre augmente de manière non régulière au cours de cette période. Sur cette même série nous avons également relevé le nombre de « molécules supplémentaires » présentes sur chaque image (E). Celui-ci est également en augmentation, et est globalement

multiplié par deux entre le début et la fin de l'expérience. Le rapport entre le nombre de cavités et le nombre de molécules supplémentaires a été rapporté pour chaque image sur le diagramme F. Ce nombre fluctue autour d'une valeur **constante** de 0,14 molécules\cavités. Chaque cavité est composée de 6 molécules, et chacune de ces molécules appartient à 3 cavités. Nous obtenons donc 0.14 molécules supplémentaires pour 2 molécules du réseau. La maille en nid d'abeilles étant composée de 2 molécules, nous obtenons donc 0.14 molécules supplémentaires par maille de réseau nid d'abeille.

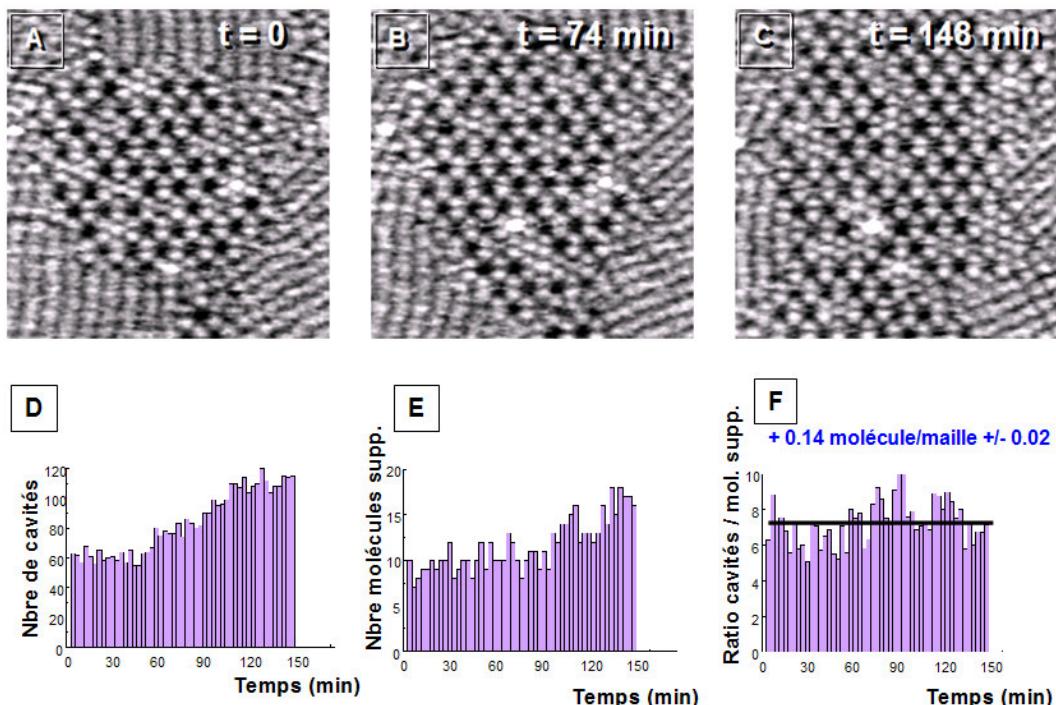
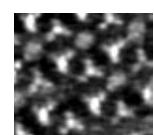


Figure 3.4.11 : Trois images STM d'une série en comportant 52, réalisées sur la même zone de l'échantillon que celle de l'image A figure 3.4.9 sont proposées en A, B et C ($I_t=65\text{pA}$, $V_{\text{sample}}=1.3\text{V}$, $41\times41\text{nm}$, fréquence d'acquisition= 2'50"). Elles correspondent respectivement au début, à la moitié et à la fin de la série. Le nombre de cavités, le nombre de molécules mobiles, et le rapport entre les deux ont été relevés pour chaque image de la série et correspondent respectivement aux diagrammes D, E et F. Pour ces diagrammes la largeur des barres correspond au temps nécessaire à l'acquisition d'une image (2'50"). Le diagramme F est ajusté avec une droite horizontale, dont l'ordonnée à l'origine correspond au nombre moyen (et constant) de molécules mobiles par cavité.

- Trois images contenant des informations complémentaires ont été réalisées sur la même zone à partir des mêmes 52 images, et sont proposées en figure 3.4.12. : L'image moyenne (A), une image en variance (B) et la superposition des deux (C).



- L'image moyenne ne fait ressortir que les zones où les molécules sont présentes régulièrement tout au long de la série. On remarque sur cette image que les molécules composant la matrice apparaissent très nettement, et qu'à une ou deux exceptions près, les cavités apparaissent vides. Ceci montre que les cavités sont moins souvent occupées que les sites d'adsorption classique du TSB, et s'explique par des phénomènes d'apparition et de disparition au sein des cavités.
- L'image en variance présente des points brillants d'intensité variable qui marquent la position des cavités (voir image C). Dans ce cas l'intensité lumineuse d'un point est directement proportionnelle au nombre de molécules ayant transité par cette cavité. Notons que si une cavité restée inoccupée tout au long de l'expérience apparaîtra en noir sur cette image, une cavité qui aura accueilli une molécule tout au long de l'expérience apparaîtra également en noir. Une « forte brillance » pour une cavité est ici caractéristique d'une fréquence d'arrivé importante des molécules supplémentaires mais également d'un temps de résidence faible pour ces molécules.

Sur les images nous avons marqué une zone d'un cadre blanc. Celle-ci correspond à la zone de l'échantillon qui a présenté un domaine en nid d'abeilles tout au long de la série d'image. Les signaux obtenus sur l'image en variance pour chacune des cavités appartenant à cette zone peuvent donc être directement comparés. On remarque que les points brillants et les points plus sombres n'y sont pas disposés aléatoirement, et semblent suivre des lignes. Les domaines qui ont changé de nature au cours de l'expérience apparaissent plus clairs que les autres sur l'image en variance.

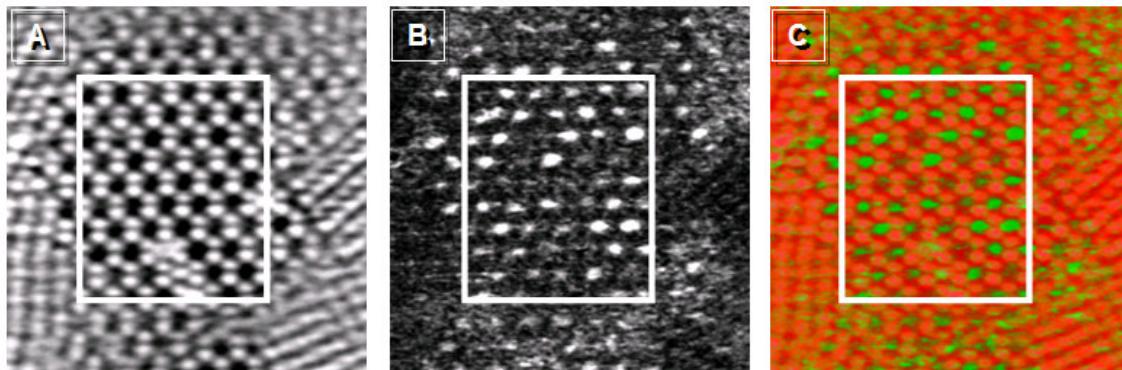


Figure 3.4.12 : L'image moyenne et l'image en variance réalisées à partir de la séquence de 52 images décrit en figure 3.4.11 sont présentées respectivement en A et B. L'image C propose une superposition de ces deux images. Les cadres blancs marquent la zone de l'échantillon qui fut occupée par le réseau nid d'abeilles tout au long de la série.

Discussion :

1. Mécanisme de la dynamique des molécules supplémentaires :

Tout comme à l'interface liquide-solide, ces expériences sous ultra-vide ont révélé les caractéristiques dynamiques des molécules supplémentaires, que nous pouvons maintenant qualifier de molécules mobiles. Les phénomènes d'apparition et de disparition de ces molécules ne peuvent pas s'interpréter sous ultra-vide par un échange avec une phase liquide (ou même gazeuse) se situant au-dessus de l'échantillon. Ceci nous permet de conclure à un processus de diffusion de surface. Les caractéristiques de la dynamique semblant, au vu des résultats expérimentaux, de nature équivalentes dans les deux environnements, nous concluons à un même mécanisme sous-vide qu'à l'interface liquide-solide.

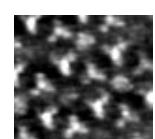
Le fait que seul les centres des cavités apparaissent sur les images en variance semble indiquer que seules ces zones sont le siège de modifications de position des molécules mobiles. Nous pourrions être tenté de conclure directement à un phénomène de transport des molécules mobiles de cavités en cavités. Néanmoins un autre mécanisme de surface, aboutissant aux mêmes résultats expérimentaux, peut être envisagé :

- Echanges entre molécules mobiles et molécules du réseau ?

Comme nous l'avons observé pour des molécules de BSB piégées au sein du réseau en nid d'abeille de la TSB (chapitre 3.3 figure 3.3.7), les molécules constitutants le réseau ont la possibilité d'échanger leur position avec une autre molécule stable du même réseau sans passer par le liquide. Si ce phénomène a été observé avec une faible fréquence au regard des autres phénomènes dynamiques décrit jusqu'ici, il prenait place entre deux molécules fixes de la matrice qui possédait donc des positions stables.

Les phénomènes dynamiques observés au sein des cavités pourraient-ils s'expliquer par une dynamique d'échange similaire ? L'échange se ferait cette fois entre une molécule en rotation dans sa cavité qui prendrait la place de l'une des 6 molécules de TSB « fixes » entourant cette cavité. La molécule délogée de son site d'adsorption serait alors repoussée vers une des 2 autres cavités adjacentes (NB : chaque molécule de TSB est connectée à 3 cavités au sein du réseau en nid d'abeille), donnant ainsi l'impression de déplacement de cavité en cavité. Les deux molécules étant identiques, aucune différence ne peut être observée sur l'image de variance au niveau des molécules fixes de la matrice. La fréquence d'un tel évènement serait plus importante que celle observée pour l'échange entre deux molécules fixes puisque l'une des deux molécules est en rotation, et donc dans une position instable.

Ce mécanisme aurait de plus l'avantage d'expliquer simplement comment une molécule peut rejoindre des sites séparés les uns des autres par des molécules, en l'absence de possibilité de passer par une solution. Néanmoins deux arguments majeurs sont en forte opposition avec ce mécanisme.



- Il est difficile de suivre le cheminement d'une molécule supplémentaire en mouvement sur la surface. Nous en concluons que lorsqu'une molécule disparaît d'une cavité, elle n'est pas automatiquement suivie par une apparition dans une des cavités directement adjacentes. Pour expliquer cette observation à partir d'un modèle d'échange entre molécules mobiles et molécules de la matrice il faudrait :
 - soit que plusieurs échanges consécutifs se produisent en un très faible laps de temps.
 - soit que lorsque la molécule mobile prend la place d'une molécule fixe, celle-ci, plutôt que de se diriger dans une cavité adjacente, prenne la place d'une autre molécule fixe, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'une de ces molécules se redirige vers une cavité.

Si ces deux mécanismes donneraient l'impression de sauts à longue distance des molécules mobiles, ils auraient néanmoins, un coût énergétique très important.

- Le deuxième contre argument est apporté par les deux images consécutives figure 3.4.13. On y observe la disparition d'une molécule supplémentaire de TSB. L'image a été réalisée à partir de molécules de TSB_N déposées et imagées à l'interface-liquide solide. Pour ce dépôt nous pouvons retrouver la position relative des atomes d'azote de chacune des molécules fixes. Comme nous l'avons déjà vu, le mouvement d'une molécule fixe de la matrice se traduirait dans au moins 2 cas sur 3 (la molécule a effectivement une chance sur trois de replacer son azote dans la même position) par une modification de l'orientation de son azote.

Si la disparition des molécules supplémentaires s'explique par leur échange avec des molécules fixes de la matrice, alors la position de l'azote d'une des 6 molécules fixes entourant la cavité devrait (pour 2/3 des événements en moyenne) être différente avant et après la disparition (ou l'apparition) de la molécule mobile occupant cette cavité. Les images figure 3.4.13 ne montrent, comme dans la quasi-totalité des événements étudiés dans ces conditions, aucunes modifications de la position d'une des 6 molécules fixes de la cavité.

Nous en concluons que ce mécanisme ne peut expliquer la dynamique des molécules supplémentaires

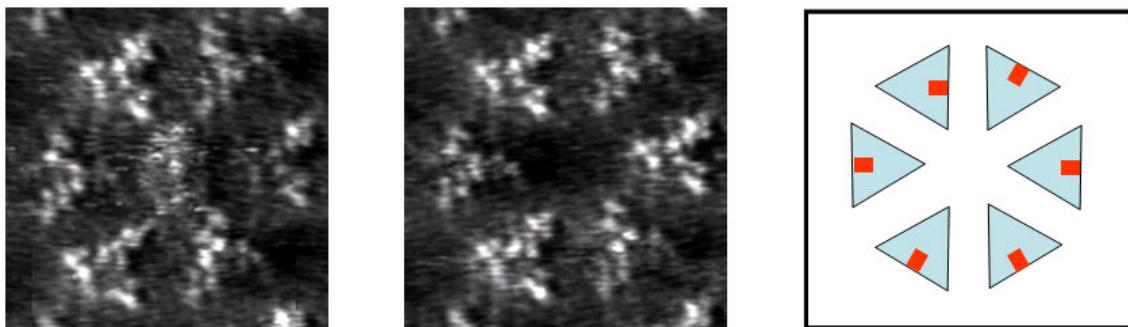
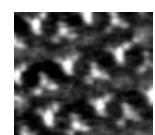


Figure 3.4.13 : 2 images STM consécutives d'un dépôt de TSB35_N obtenues à l'interface liquide-solide dans du tétradécane ($6.5 \times 6.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 13 \text{ pA}$, $V_{\text{sample}} = -1 \text{ V}$, fréquence d'acquisition = 85sec). On observe la disparition de la molécule mobile occupant la cavité. En regardant attentivement on remarque que les positions des azotes appartenant aux 6 molécules (rapportées en rouge sur le modèles de droite) constituant la cavité est la même avant et après le départ de la molécule.

- Diffusion en surface des molécules mobiles de cavités en cavités :
 - Les autres possibilités ayant été écartées, nous pouvons affirmer que pour la très grande majorité des événements observés, les molécules mobiles de TSB3,5 diffusent de cavité en cavité via un processus de surface. Le fait que la disparition d'une molécule dans une cavité n'est pas systématiquement suivie de son apparition dans une cavité directement adjacente impose des sauts multiples ou à longue distance. Le temps de résidence des molécules mobiles étant trop court au regard de la vitesse de balayage, leur libre parcours moyen en surface n'a pu être mesuré.
 - De même, le trajet suivi par les molécules mobiles pour passer d'une cavité à une autre reste inconnu. En effet, les molécules n'apparaissent jamais sur les images STM lorsqu'elles sont en transit. Nous en concluons que la vitesse de diffusion des molécules une fois sortie de la cavité est très élevée, et donc que les états intermédiaires par lesquels transitent les molécules sont instables. Les molécules mobiles diffusent ainsi jusqu'à ce qu'elles retrouvent une cavité inoccupée où elles seront stabilisées pour une durée moyenne de 40 secondes (à température ambiante et à l'interface liquide-solide).



2. Origine des molécules supplémentaires et conséquences :

Les résultats obtenus à l'interface liquide solide ne nous ont pas permis de trouver l'origine des molécules mobiles. Les études sous ultra vide apportent de nouvelles informations sur ce sujet.

- La série d'images figure 3.4.11 réalisée sous ultra-vide montre une modification de l'organisation de certaines molécules depuis les réseaux carrés vers les réseaux nid d'abeilles. Si l'énergie nécessaire à cette transformation peut-être apportée par l'agitation thermique, rien dans le cas que nous rapportons ne peut exclure qu'elle ne soit fournie par le passage de la pointe.
- Quoi qu'il en soit, nous avons pu mesurer l'accroissement en temps réel de la surface occupée par le réseau en nid d'abeilles sur une zone délimitée. Comme nous l'avons signalé (tableau 2.1.23, chapitre 2), la densité surfacique de molécules pour ce réseau est plus faible que pour le réseau carré. La transformation de l'un en l'autre induit la création de molécules surnuméraires qui ne trouvent pas de place au sein du réseau en nid d'abeilles. Le devenir de ces molécules sous ultra-vide est forcément lié à la surface.
- On remarque que le nombre de molécules mobiles est constant en fonction du nombre de cavités et représente une augmentation moyenne de 7% de la densité surfacique du réseau en nid d'abeilles. La densité de ce réseau est alors équivalente à celle du réseau carré (tableau 3.4.14).

Type de maille	Carré	Nid d'abeille	Nid d'abeilles + molécules supp.
Densité surfacique (molécule/nm ²)	0.173	0.159	0.171

Tableau 3.4.14 : Tableau rapportant les densités surfaciques des réseaux carré, nid d'abeilles et nid d'abeilles+molécules supplémentaires. La densité surfacique liée aux molécules supplémentaires est obtenue à partir du diagramme F figure 3.4.11, et constitue une élévation de 7% de la densité surfacique du réseau en nid d'abeilles

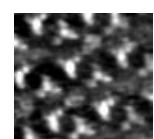
Il semble donc que les molécules mobiles présentes au sein du réseau en nid d'abeille correspondent aux molécules surnuméraires générées par la transformation de domaines carrés en domaines nid d'abeilles. Les valeurs mesurées rapportent qu'une molécule mobile est obtenue, en moyenne, chaque fois que 14 molécules passent d'un domaine carré à un domaine en nid d'abeilles.

Cette conclusion apporte également des réponses à différentes questions posées auparavant :

Tout d'abord on peut maintenant expliquer pourquoi des dépôts réalisés en prenant du phényl-octane comme solvant ne présentaient pas ou peu de molécules supplémentaires. En effet, seul des domaines en nid d'abeilles sont obtenus à partir de ce solvant. Si les molécules mobiles résultent de transformations entre le domaine carré et le domaine en nid d'abeilles, il est normal que nous n'en observions pas pour ce solvant.

De même cela nous permet de comprendre pourquoi une augmentation de la concentration des molécules de TSB en solution n'a pas d'influence sur le nombre de molécules mobiles, et permet de confirmer que ces molécules ne sont pas piégées au sein des cavités depuis la solution, mais depuis la surface.

Cette observation pose également un nouveau problème. Pourquoi une molécule de TSB provenant d'un réseau carré peut trouver sa place au sein d'une cavité et une molécule venant du solvant ne peut pas ? En effet, l'état final est énergétiquement le même quel que soit l'origine de la molécule mobile. Un tel fonctionnement trouve probablement son explication dans la présence d'une barrière de désorption importante pour les molécules adsorbées en surface. En supposant l'énergie des molécules en solution inférieure à celle des molécules mobiles piégées au sein des cavités, la seule solution pour que l'on puisse observer des molécules sur la surface est la présence d'une barrière de désorption importante. Un schéma énergétique qualitatif est proposé pour représenter les différents états accessibles d'une molécule mobile de TSB3,5.



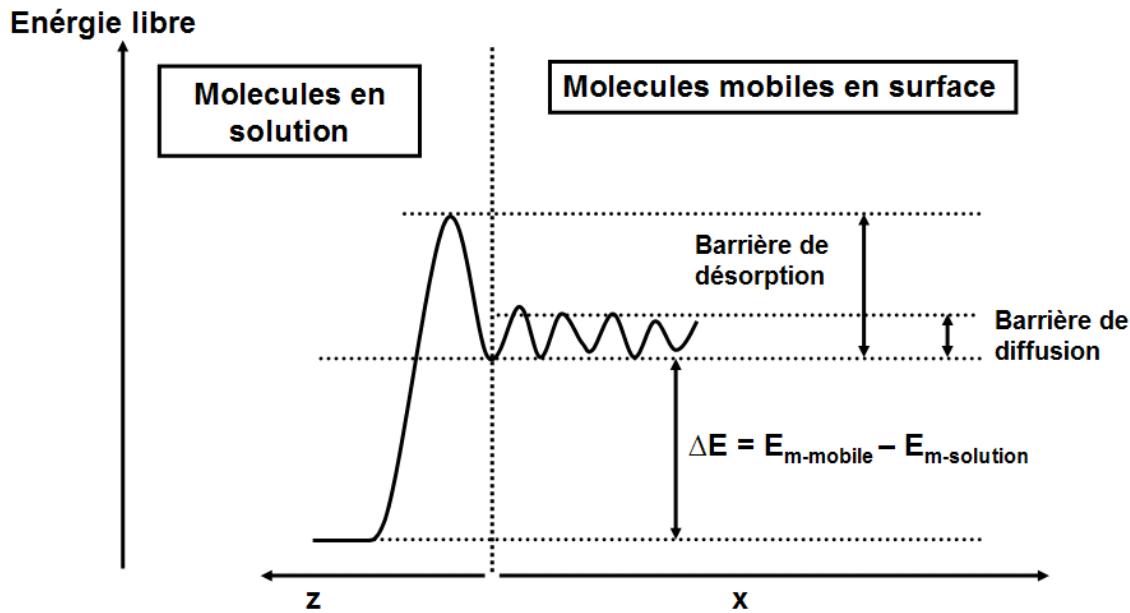


Figure 3.4.14 : Schéma qualitatif des états accessibles pour une molécule mobile de TSB3,5 à l'interface liquide-solide. Ces molécules sont supposées plus stables dans la solution que dans les cavités. Néanmoins, une forte barrière de désorption retient en surface celles déjà piégées au sein du réseau de cavités. Enfin la barrière de diffusion est moins importante que celle de désorption, nous permettant d'observer une diffusion en surface des molécules mobiles, avant qu'elles ne retournent en solution.

Le fait que les molécules en solution soient plus stables que les molécules piégées au sein des cavités s'explique probablement par un plus grand nombre de configurations possibles dans la solution. Le modèle proposé permet dès lors de comprendre pourquoi les molécules de la solution ne s'adsorbent pas au sein des cavités, et pourquoi ces dernières restent piégées en surface et ne retournent pas directement en solution.

3. Cavités défectueuses et contraintes à longue distance.

Les deux images de variance proposées ont montré des points brillants au milieu des cavités, marquant la dynamique des molécules mobiles de cavités en cavités. Cependant, l'intensité de ces points brillants varie de manière importante, ce qui signifie que certaines cavités ont vu passer un plus grand nombre de molécules que d'autres. Nous supposons que cela est dû à de faibles différences de la géométrie des différentes cavités, déjà impliquées dans les images haute résolution de molécules supplémentaires (cf : dynamique intra cavités).

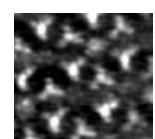
L'étude approfondie de ces images en variance montre que les points brillants (ou sombres) ne s'organisent pas de manière aléatoire, mais semblent plutôt former des lignes de points de brillance équivalente. Cela signifierait que le défaut incriminé pour expliquer la variation de « fréquentation »

des cavités est le même pour toute les cavités de la ligne. De même que pour expliquer la dynamique des bords de domaine, les contraintes à longues distances (élastiques) sont seules à pouvoir expliquer ce genre de comportement.

Conclusions :

Les études décrites ici ont tenté de démontrer et d'expliquer les propriétés dynamiques de molécules singulières apparaissant au centre des cavités du TSB3,5. Ces molécules ont tout d'abord été caractérisées. On a ainsi pu déterminer qu'il s'agissait de molécules supplémentaires de TSB3,5 oscillant très rapidement entre des positions de stabilité variable au sein même des cavités. La nature instable de ces positions est également à l'origine de phénomènes d'apparition et de disparition de ces molécules, pour lesquels les expériences menées sous ultra-vide ont permis de conclure à un processus de transport en surface de cavité en cavité. Comme observé pour la mobilité des joints de domaines, les dynamiques intra et inter cavités des molécules supplémentaires de TSB sont sujettes aux imperfections de la matrice, celles-ci étant liées aux contraintes élastiques à longue distance.

Enfin, l'origine de ces molécules a pu être déterminée. Elles correspondent aux molécules surnuméraires produites lors de changements de phases des molécules en surface, qui évoluent de domaines carré (denses) vers des domaines nid d'abeilles (moins dense). Ces molécules, piégées en surface (modèle figure 3.4.14), se positionnent au cœur des cavités qui constituent alors les positions accessibles de plus forte stabilité.



Conclusion du chapitre.

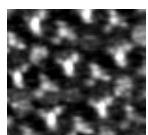
Au cours du chapitre précédent (chapitre 2) nous avons mis en avant la forte influence des chaînes alkyles dans l'ordonnancement et la stabilité des auto-assemblages de molécules de tristilbène. Ce chapitre (chapitre3) est focalisé sur les propriétés dynamiques des molécules constituant ces organisations. Il révèle de fréquentes modifications de la position des molécules à température ambiante. Si ces déplacements sont plus importants pour les molécules dont la position est énergétiquement peu favorable, nous avons pu montrer qu'ils apparaissent également pour les molécules occupant les positions les plus stables. Pour l'ensemble des phénomènes dynamiques considérés, les résultats obtenus convergent systématiquement vers une explication liée à la dynamique intrinsèque de chaînes alkyles constituant les molécules. Des résultats de la littérature décrivant la dynamique de monocouches de chaînes d'alcanes sur HOPG viennent étayer cette conclusion¹.

Nous avons ainsi pu montrer que ces chaînes pilotent, de manière un peu paradoxale, à la fois la stabilité des réseaux de molécules de TSB en surface, mais également l'élasticité, voire la fluidité, en surface de ces derniers.

Dans la dernière partie du chapitre nous avons vu que des molécules de TSB3,5 particulières sont capables de diffuser, en surface, de cavités en cavités. Au cours du chapitre 4 nous verrons s'il est possible d'étendre ces propriétés dynamiques à d'autres molécules.

¹ C. L. Pint. « *Simulation of the chain length dependence of the melting mechanism in short-chain n-alkane monolayers on graphite.* » *Surf. Scien.* **600**, 921 (2006).

Chapitre 4 : Etude et contrôle de la dynamique de molécules individuelles : Systèmes hôte-invité.



Introduction :

Le chapitre précédent a révélé la capacité de la matrice de TSB3,5 à piéger des molécules individuelles de TSB3,5 au sein de cavités mono-moléculaire, ainsi qu'à leur conférer des propriétés dynamiques particulières. L'objectif de ce chapitre est de montrer que de tels comportements peuvent être obtenus en insérant d'autres molécules au sein des cavités de la matrice. Le réseau de TSB3,5 servira alors de matrice hôte, et des molécules de nature différente co-adsorbées au sein des cavités seront considérées comme des molécules invitées (figure 4.1.1). De tels systèmes hôtes-invités sont le centre de nombreuses recherches, et plusieurs exemples réalisés aussi bien sous-vide^{1,2,3} qu'à l'interface liquide-solide^{4,5} ont été récemment mis en évidence. Ces études se sont, jusqu'à présent, focalisées principalement sur la compréhension des propriétés organisationnelles et statiques de tels assemblages.

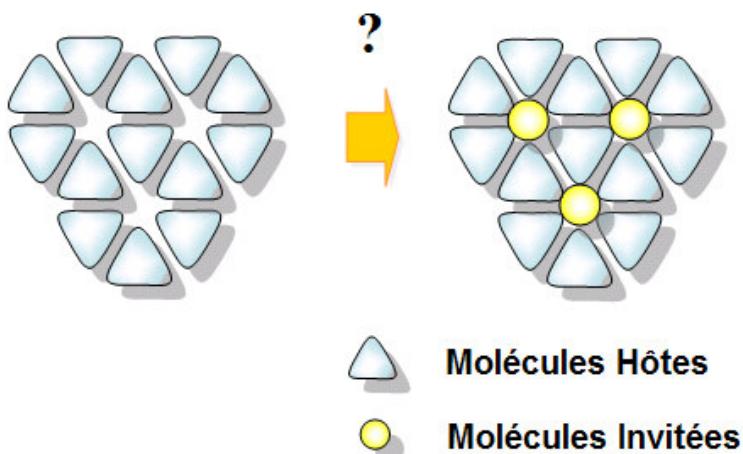


Figure 4.1.1 : Schémas d'auto-assemblages de molécules s'organisant en matrice nid d'abeilles (qualifiées de molécules hôtes) présentant des cavités régulièrement organisées, et permettant potentiellement l'adsorption de molécules de nature différente (dites molécules invitées).

¹ J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton. "Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies." *Nature* **424**, 1029 (2003).

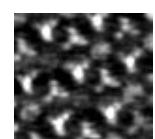
² S. Stepanov, M. Lingenfelder, A. Dimitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth, K. Kern. "Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems." *Nat. Mater.* **3**, 229 (2003).

³ M. Stohr, M. Wahl, C. H. Galka, T. Riehm, T. A. Jung, L. H. Gade. "Controlling molecular assembly in twodimensions: The concentration dependence of thermally induced 2D aggregation of molecules on a metal surface." *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7394 (2005).

⁴ S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. A. Heckl. "Incorporation and manipulation of Coronene in a organic template structure." *Langm.* **20**, 9403 (2004).

⁵ J. Lu, S. B. Lei, Q. D. Zeng, S. Z. Kang, C. Wang, L. J. Wan, C. L. Bai. « *Template-Induced Structures with Copper(II) Phthalocyanine and Coronene as Guests in Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Host Networks.* » *J. Phys. Chem. B* **108**, 5161 (2004).

Dans notre cas, la réalisation de telles structures s'articule en plusieurs étapes. Il convient tout d'abord de se placer dans des conditions favorisant la disparition complète des molécules de TSB3,5 supplémentaires qui, cette fois, « encombrent » les cavités. Après quoi nous démontrerons les propriétés d'adsorption sélectives de matrices de TSB3,5 comportant différentes longueurs de chaînes. Dans ce cadre, nous observerons que les molécules invitées sont régies par différentes propriétés dynamique intra-cavités. Enfin, une étude détaillée des propriétés dynamique inter-cavité de différentes molécules invitées pour différentes matrices hôtes sera proposée. Elle devrait permettre une meilleure compréhension de ce phénomène singulier. En s'appuyant sur les conclusions de ce chapitre, de premières expériences en vue d'un contrôle orienté de la diffusion de molécule seront proposées.



4.1 Propriétés sélectives d'adsorption et dynamique intra sites\cavités :

Prérequis :

Dans le chapitre 2 nous avons déterminé en détails les paramètres de maille de l'organisation en nid d'abeilles des molécules de TSB3,5 pour différentes longueurs de chaîne. Ces résultats ont montré qu'en « rallongeant » les chaînes alkyles de cette molécule, nous générions un agrandissement de la taille des cavités obtenues lors de l'organisation de cette molécule sur le graphite. Les dimensions caractéristiques de ces cavités peuvent alors être estimées pour chaque longueur de chaîne. La cavité étant hexagonale nous considérerons deux distances d_1 et d_2 représentées figure 4.1.2. Ces distances ont été obtenues en considérant la position exacte, ainsi que les rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène appartenant aux chaînes alkyles des différentes molécules constituant la cavité. Ces valeurs sont reportées dans le tableau figure 4.1.2.

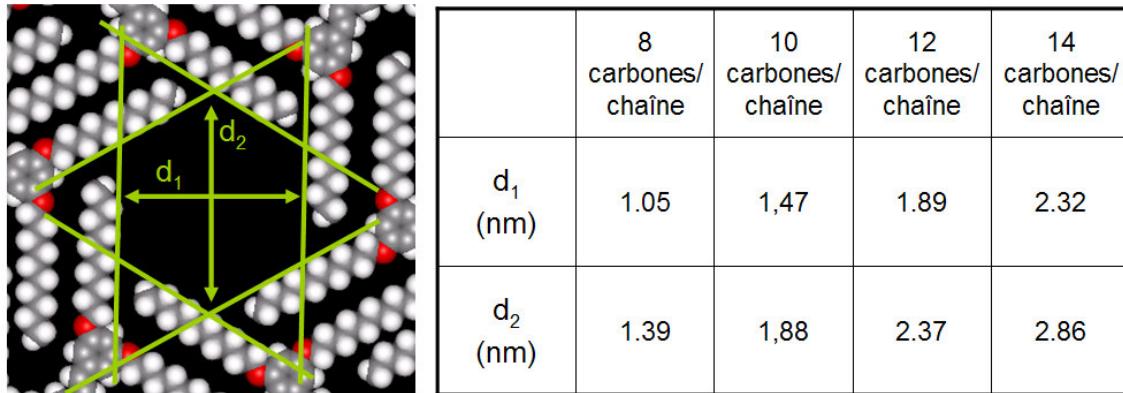


Figure 4.1.2 : Modèle représentant une cavité du réseau en nid d'abeilles obtenu avec des molécules de TSB3,5. Le tableau récapitule les distances caractéristiques d_1 et d_2 des cavités en fonction de la longueur des chaînes alkyles des molécules de TSB3,5. Ces distances sont calculées en tenant compte de la position exacte des atomes d'hydrogène des chaînes ainsi que de leur rayon de Van der Waals.

Dans la suite du texte nous nous référerons régulièrement à la taille de la cavité. Celle-ci correspondra à la distance d_2 qui correspond à la taille maximum que peut avoir un objet que l'on désire piéger au sein de cette cavité.

Précaution expérimentale nécessaire :

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les interactions entre la matrice de TSB3,5 et des molécules invitées. La première étape est donc d'éviter la formation de molécules supplémentaires de TSB3,5 au sein des cavités, afin de ne pas les confondre avec les molécules invitées. Les molécules supplémentaires de TSB proviennent, comme nous l'avons décrit précédemment, de la transformation des domaines carré en domaines nid d'abeille. En évitant la formation de domaines carré nous évitons également l'apparition de molécules mobiles de TSB3,5. Pour cela toutes les expériences proposées dans ce chapitre ont été réalisées en utilisant du phénol-octane comme solvant, qui n'autorise que la formation de réseau en nid d'abeilles.

Adsorption sélective de molécules par matrices TSB3,5 : Chaînes $OC_{10}H_{21}$:

Dans le chapitre 2, nous avons montré que la longueur des chaînes de molécules de TSB3,5 influait fortement sur la nature et les paramètres des mailles élémentaires des réseaux. Ainsi, le réseaux de TSB3,5 chaînes OC14 ne présente aucun domaines organisé en nid d'abeilles, et donc aucune cavité. Par contre, ces réseaux ont été observés pour tous les dépôts de TSB3,5 comportant 12 atomes de carbone ou moins par chaîne. Il a été observé également, que la taille des cavités formées diminuait rapidement avec la longueur des chaînes.

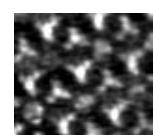
Les réseaux obtenus avec les chaînes en C10 sont ceux qui présentent les plus grandes cavités tout en ne proposant que des domaines en nid d'abeilles (à condition de travailler dans le phenyl-octane). C'est donc sur cette molécule que c'est tout d'abord porté notre choix. Nous nous proposons de détailler les résultats obtenus à partir de dépôts de molécules de TSB3,5 fonctionnalisées avec des chaînes en $OC_{10}H_{21}$, dont les cavités serviront d'hôtes à l'adsorption de différentes molécules invitées.

Nous étudierons l'évolution des propriétés dynamiques intra-cavité de ces systèmes en fonction de la taille et de la géométrie des molécules invitées choisies.

Méthode :

Les images proposées ont été réalisées sur des co-dépôts de molécules. Sauf indications contraires, ceux-ci ont été réalisés comme suit :

- 1- Clivage de l'échantillon de graphite HOPG, qui est immédiatement placé sous le STM.
- 2- Ajout de $10\mu L$ d'une solution de phénol-octane contenant des molécules de TSB3,5 (avec des chaînes comportant 10 carbones) solubilisées.



- 3- On vérifie alors par STM que le dépôt ne comporte que des domaines organisés en nid-d'abeilles, et que les cavités sont toutes vides.
- 4- On relève la pointe du STM, et on ajoute une goutte de $10\mu\text{L}$ de solution saturé de la molécule dans le phényl-octane.
- 5- On ré approche la pointe, et on observe directement les modifications obtenues.

Vérifier que les cavités sont vides avant l'ajout d'une goutte de solution contenant la molécule invitée nous permet de nous assurer de la propreté de l'échantillon et de la solution initiale contenant le TSB3,5. De cette manière nous sommes sûrs que les modifications observées après ajout de la seconde goutte sont bien liées aux molécules invitées. Ces images ne seront pas proposées afin d'alléger ce chapitre, mais elles ont été réalisées systématiquement pour chaque expérience.

Les molécules invitées utilisées dans ce chapitre sont toutes commerciales (achetées chez Aldrich, pureté minimum 98%) à l'exception de l'hexabenzocoronène (HBC) synthétisé par André-Jean Attias suivant la procédure décrite en référence¹. La plupart de ces molécules font partie de la famille des Poly-Aromatiques Hydrocarbure (PAH), et correspondent à des fragment d'une feuille de graphène terminée H. Ces molécules sont globalement peu solubles, c'est pourquoi nous avons utilisé des solutions saturées. Des expériences réalisées pour différentes concentrations seront présentées plus loin.

Les conditions d'imagerie seront précisées pour chacune des images.

Molécule invitée 1 : l' HexaBenzoCoronène (HBC).

La première molécule que nous avons choisie comme invitée est l'HexaBenzoCoronène (HBC). Ce choix a été motivé par différents paramètres. Tout d'abord la taille de cette molécule (1,6 nm dans son grand axe) est très proche de celle estimée pour la cavité (1,9 nm voir modèle figure 4.1.2) ce qui, comme nous le verrons plus tard, est essentiel pour qu'elle puisse y prendre place. Ensuite cette molécule peut-être considérée comme un fragment d'une feuille de graphène (terminée H) ce qui devrait générer une affinité suffisante avec la surface pour qu'elle si adsorbe. Enfin, cette molécule présente la même symétrie hexagonale que la cavité. Toutes ces caractéristiques et correspondances entre molécule invitée et cavité hôte sont supposées favoriser un processus d'adsorption du HBC au sein des cavités du réseau de TSB3,5 chaîne OC10.

¹ A. C. Grimsdale, K Mullen. "The chemistry of organic nanomaterials" Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 5592 (2005).

Observations :

La figure 4.1.3 montre une image caractéristique d'un dépôt de molécules de HBC au sein d'une matrice de TSB3,5 OC10. Ce dépôt a été réalisé selon la méthode décrite en début de chapitre.

On observe sur l'image des structures étoilées organisées en nid d'abeilles, et dont les paramètres de maille sont caractéristiques du réseau de la TSB3,5 chaîne OC10. La très bonne résolution de cette image permet également de reconnaître les chaînes alkoxy appartenant à chacune des molécules. On remarque surtout l'apparition de « disques brillants » de taille identique (~ 1.5 nm) au centre de chacune des cavités de la matrice. Ces « disques brillants » n'apparaissent que lors de l'ajout du HBC en solution.

Notons que l'ajout d'une solution contenant du HBC sur un échantillon d'HOPG sans dépôt préalable d'une matrice de TSB3,5, ne permet pas l'obtention de dépôt organisé.

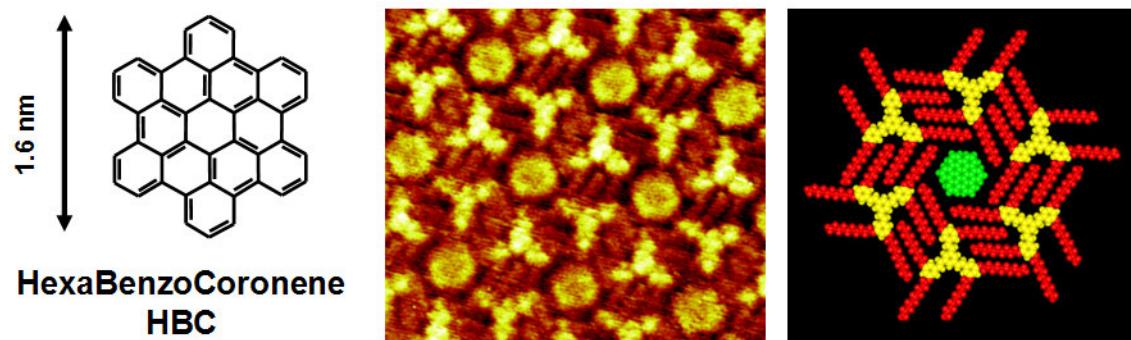


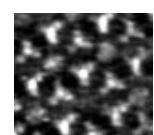
Figure 4.1.3 : Image STM (B ($I_t=15\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$, $13\times 11\text{nm}^2$)) d'un dépôt de molécule de HexaBenzoCoronene (A) au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 avec des chaînes OC10, et son modèle (C). La taille de $1,6\text{nm}$ prend en compte les rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène périphérique de la molécule de HBC.

Discussion :

Les résultats proposés montrent sans ambiguïté la capacité du réseau de TSB3,5 à servir de matrice d'accueil pour l'adsorption de nouvelles molécules. Les molécules de HBC qui présentent des caractéristiques chimiques et morphologiques adaptées aux cavités et au substrat apparaissent nettement au centre de chacune des cavités.

Une dynamique d'échange entre ces molécules et la solution ne peut être exclue directement à partir des images présentées. Néanmoins, en considérant les résultats obtenus par Zacharia et al.¹ il est

¹ R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel. "Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons". Phys Rev B. **69**, 155406 (2004).



possible de déterminer une barrière énergétique de désorption pour le HBC de 2,6eV. Pour une telle barrière, le temps de désorption moyen est de l'ordre de $4,65 \times 10^{22}$ siècles à température ambiante.

Si les molécules ne s'échangent pas avec la solution elles sont tout de même susceptibles de se mouvoir sur la surface, la barrière de diffusion sur le graphite pouvant être inférieure à celle de désorption.

Sur les images obtenues, il est évident que les molécules de HBC ne bénéficient pas de suffisamment de place pour que des mouvements de translation soient possibles au sein de la cavité. Il est néanmoins envisageable qu'elles aient une dynamique de rotation ou de vibration sur leur position.

La cavité est de symétrie 6, comme la molécule, et dans le cas présent, on peut supposer qu'il y a une position de stabilité optimum quand la molécule invitée s'oriente en superposant les axes des hexagones (modèle figure 4.1.3). Notons que toute rotation dans le plan (d'axe le centre de la cavité) d'un angle de $(n\pi)/3$ de la molécule invitée conduit le système exactement à la même situation énergétique qu'avant la rotation.

En fonction de la valeur de la barrière de saut entre deux de ces positions équivalentes, plusieurs phénomènes peuvent apparaître¹, pour lesquels l'image obtenue sera différente :

- Cas d'une barrière très importante ($E_{\text{saut}} \gg k_B T$) : La barrière de saut entre deux positions stables est très importante et la molécule reste fixe dans sa cavité, ou au mieux vibre légèrement autour de cette position d'équilibre, pendant la durée d'une image. Nous avons vu que pour des barrières comprises entre 0,7 et 1 eV le saut de molécules peut tout de même être observé.
- Cas d'une barrière faible ($E_{\text{saut}} \sim k_B T$) : La molécule invitée de HBC oscille entre des positions de stabilité équivalente (comme nous l'avons déjà vu pour les molécules mobiles de TSB). Sur l'image de la molécule en mouvement cela peut se traduire par l'apparition de sous structures dont la position correspond aux zones les plus stables de l'échantillon.
- Cas d'une barrière très faible ($E_{\text{saut}} < k_B T$) : La molécule de HBC ne se soucie pas de la forme de la cavité et tourne sur elle-même comme s'il n'y avait pas de barrière à franchir. Dans ce cas la vitesse de la molécule peut-être estimée à partir de son énergie cinétique $k_B T = \frac{1}{2} j w^2$. La molécule ferait alors environ 10^8 tours par seconde à température ambiante. Le résultat sur l'image serait un disque complètement uniforme.

La nature de la barrière est probablement en grande partie liée à des phénomènes stériques entre invitée et hôte. Ainsi, plus la taille de la molécule de HBC correspond exactement à celle de la cavité plus la barrière de saut entre deux positions équivalentes sera élevée.

Malheureusement, les images obtenues sur ce système ne permettent de connaître précisément le comportement dynamique du HBC au sein de la cavité. Cela est essentiellement lié à la symétrie du HBC qui fait que ses positions stables dans la cavité sont indiscernables les unes des autres. Afin de

¹ J. V. Barth. "Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors" Surf. Sci. Rep. **40**, 75 (2000).

lever cette dégénérescence, nous avons répété cette expérience avec des molécules de symétrie 2 et 4 qui présentent de grandes similitudes avec la molécule de HBC.

Molécule invitée 2 : Le Benzo(rst)PentaPhene ou BPP.

Cette molécule de symétrie 2 est également un PAH et possède (dans une première approximation) la même affinité avec la surface de graphite que le HBC. De plus, comme on peut le voir en insert en A figure 4.1.4, elle a la même taille que le HBC le long de son grand axe.

Observations :

La figure B 4.1.4 montre une image caractéristique d'un dépôt de molécules de BPP au sein d'une matrice de TSB3,5 OC10. Ce dépôt a été réalisé selon la méthode décrite en début de chapitre. On y reconnaît les structures étoilées organisées en nid d'abeilles qui correspondent aux molécules de TSB3,5. Les cavités sont occupées par des « disques brillants » qui n'apparaissent qu'après ajout d'une goutte de solvant contenant les molécules de BPP. Ces disques brillants présentent des sous-structures. Ces sous-structures sont constituées de 6 points brillants qui forment (presque) un hexagone, plus 1 point brillant au centre (B figure 4.1.4). Une légère asymétrie peut-être remarquée pour ces hexagones sur l'image présentée. Comme celle-ci apparaît toujours du même côté des molécules, et n'a pas été observée sur les autres images réalisées sur ce système, nous l'attribuons à un effet de convolution par la structure de cette pointe particulière.

De même que pour le HBC, les molécules de BPP n'ont pas pu être imagées sur HOPG à l'interface liquide-solide sans le dépôt préalable de la matrice de TSB3,5.

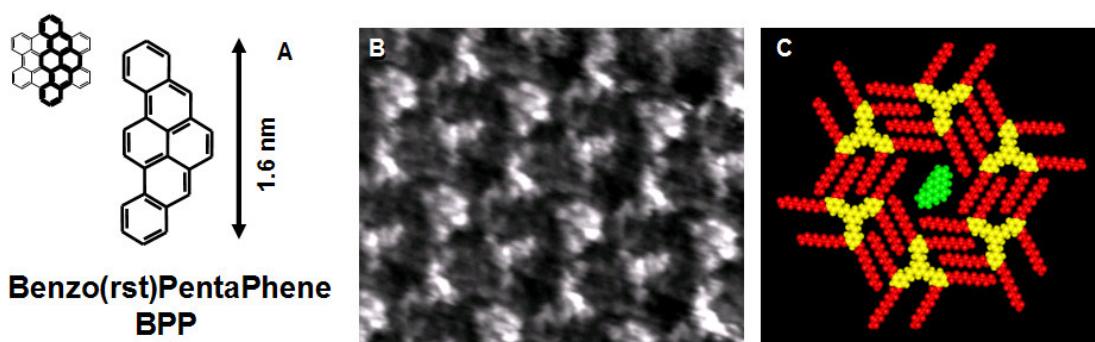
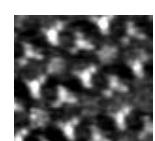


Figure 4.1.4 : Image STM (B ($I_t=13\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$, $11\times9\text{nm}^2$)) d'un dépôt de molécule de Benzo(rst)PentaPhene (A) au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 avec des chaînes OC10, et son modèle (C).



Discussion :

- Comme dans le cas du HBC, on observe l'adsorption de molécules de BPP individuellement dans chacune des cavités de la matrice de TSB3,5.
- Une fois encore, les images ne permettent pas directement d'exclure des échanges entre les molécules de BPP adsorbée en surface et celles de la solution. Néanmoins, selon les résultats obtenus par Zacharia et al.¹ il est possible de déterminer une barrière énergétique de désorption de 1,5 eV. Pour une telle barrière, le temps de désorption moyen serait alors de l'ordre de $3,6 \times 10^3$ siècles.
- La molécule de BPP a la particularité de pouvoir être considérée comme un fragment de HBC et, le long de son grand axe, le BPP en a même exactement la taille. Ainsi, dans une première approximation, cette molécule peut-être considérée comme une molécule marquée, permettant de déterminer les propriétés dynamiques au sein de la cavité de TSB3,5 OC10 de molécules ayant la même taille que le HBC.

Si la barrière de saut est très élevée nous avons signalé que la molécule resterait fixe dans la cavité. Si ce cas est difficilement différentiable des cas où la molécule est en rotation rapide sur elle-même pour le HBC, les images obtenues avec le BPP montrent clairement un phénomène de diffusion rapide de la molécule au sein de la cavité. La fréquence d'oscillation de la molécule de BPP est suffisamment élevée pour que l'image obtenue puisse être considérée comme une image moyenne de la position de la molécule de BPP (voir chapitre 3.4). On peut dès lors exclure une barrière de saut très importante pour le BPP et par extension, pour le HBC. Il est donc très vraisemblable que ce dernier soit également en rotation rapide au sein de la cavité.

- L'apparition de sous-structures sur les images des molécules de BPP est caractéristique de positions de plus grande stabilité pour cette molécule au sein de la cavité. Pour une molécule de symétrie 2 au sein d'une cavité de symétrie 6 on peut prévoir 3 positions de stabilité équivalentes. Une d'entre elle est présentée sur le modèle C figure 4.1.4.

Les résultats présentés ci-dessus montrent que des molécules individuelles de BPP sont piégées au sein de chacune des cavités. Leur forme de symétrie 2 nous a permis de déterminer que ces molécules sont en rotation rapide au sein des cavités. De manière plus fine, nous avons vu que ces molécules oscillaient entre plusieurs positions de stabilité équivalente.

¹ R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel. "Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons". Phys Rev B. **69**, 155406 (2004).

La proximité géométrique et chimique des molécules de BPP avec les molécules HBC suggère que leurs propriétés dynamiques sont comparables et, aux vu des résultats, équivalentes. Afin de confirmer ces observations, nous allons nous intéresser à une molécule légèrement plus grande que ces deux molécules.

Molécule invitée 3 : Le Phthalocyanine.

L'utilisation de cette molécule à plusieurs intérêts. Elle est légèrement plus grande que les molécules de HBC et BPP ($\sim 1.8\text{nm}$), et elle est de nature chimique, et géométrique (axe de symétrie d'ordre 4) différentes. Elle présente aussi l'intérêt de pouvoir servir d'hôte, à son tour, pour l'accueil d'ions métalliques.

Cette étude devrait notamment nous permettre de déterminer si les propriétés d'adsorption et de diffusion de la matrice de TSB3,5 sont limitées ou non à des molécules de type PAH.

Observations :

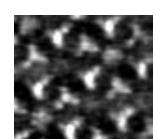
La figure B 4.1.5 montre une image caractéristique d'un dépôt de molécules de Phthalocyanine au sein d'une matrice de TSB3,5 OC10. Ce dépôt a été réalisé selon la méthode décrite en début de chapitre. On y reconnaît les structures étoilées organisées en nid d'abeille qui correspondent aux molécules de TSB3,5.

Au centre des cavités les images (voire figures 4.1.5 et 4.1.6) rapportent trois résultats différents :

- Environ 45% des cavités présentent des disques brillants uniformes.
- Environ 45% sont vides.
- 10% des cavités environ présentent des structures en forme de croix particulièrement intense.

Notons encore une fois que les disques brillants et les structures en forme de croix qui apparaissent au sein des cavités n'apparaissent qu'après ajout d'une goutte de solution contenant des molécules de Phthalocyanine.

Sur l'image grande échelle ($65\times 65\text{nm}^2$) figure 4.1.6-A, nous observons des lignes de points plus intenses orientées selon trois directions à 120° les unes des autres. L'image B réalisée à plus petite échelle ($28\times 32\text{nm}^2$) montre que ces lignes correspondent à des cavités occupées par les structures en forme de croix déjà décrites plus haut. Une image de cavité obtenue pour chacune des 3 orientations de ces lignes est proposée en C figure 4.1.6. Notons que ces trois images correspondent à trois sélections obtenues sur une même image STM. Chacune de ces 3 images montre une structure en forme de croix au sein de la cavité. Ces structures présentent des géométries identiques (à la dérive près) mais orientées selon trois axes différents. On peut mesurer un angle d'approximativement 120° entre chacune de ces directions.



De même que pour les molécules de HBC et de BPP, les molécules de Phthalocyanine n'ont pas pu être imaginées sur HOPG à l'interface liquide solide sans le dépôt préalable de la matrice de TSB3,5.

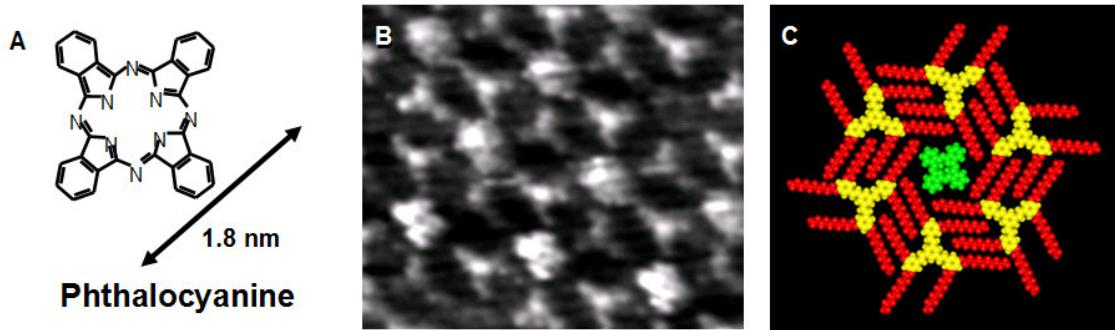


Figure 4.1.5 : Image STM (B ($I_t=20\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$, $13\times 11\text{nm}^2$)) d'un dépôt de molécules de Phthalocyanine (A) au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 avec des chaînes OC10, et son modèle (C).

Discussion :

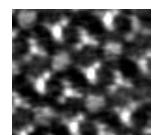
- Bien que la nature chimique de la molécule de Phthalocyanine soit différente de celle des molécules de type PAH, l'apparition de disques brillants au sein des cavités marque l'adsorption de cette molécule au sein de la matrice de TSB3,5.
- La présence de cavités vides est ici liée à une trop faible concentration des molécules de Phthalocyanine en solution. Ces phénomènes seront explorés plus en détails par après, avec notamment des études en concentration variable.
- La majeure partie des cavités occupées présentent des disques brillants caractéristiques, comme nous l'avons vu, de molécules en mouvement à l'intérieur des cavités. L'absence de sous structures sur l'image de ces disques brillants est probablement due à une résolution insuffisante et ne permet pas de conclure expérimentalement quant à l'existence de position plus stables au sein de la cavité. Il est néanmoins intéressant de noter qu'une molécule plus grande que le HBC peut avoir une dynamique de rotation au sein de la cavité. Cette observation confirme que le HBC est bien en mouvement au sein de cette cavité.

- Les structures en forme de croix imagées au sein de certaines cavités sont caractéristiques d'images STM de molécules fixes de Phthalocyanine sur des surfaces de graphite¹. Nous en concluons que certaines de ces molécules sont stériquement bloquées au sein de leur cavité.
- Bien que le nombre de ces molécules soit largement inférieur à celui des molécules en rotation, leur nombre est trop important pour qu'on puisse l'expliquer par des défauts ponctuels et aléatoires de l'organisation de la matrice. Cette déduction est confirmée à la fois par l'alignement de ces molécules et l'orientation selon trois axes à 120° les uns des autres de ces alignements. La formation de lignes présentant des molécules invitées fixes peut s'expliquer par un « défaut d'empilement le long d'une ligne ». De tels défauts apparaissent en effet selon les angles « caractéristiques » de l'organisation des cristaux. De plus, l'orientation des molécules invitées fixes dépend elle aussi de l'orientation de la ligne au sein de laquelle la molécule est piégée. Tout ceci suggère l'apparition de défauts d'empilements des molécules constituant la matrice, et qui apparaissent selon les trois orientations caractéristiques du cristal 2D de TSB3,5.

Cependant, quand on compare les cavités contenant les molécules de phtalocyanine fixes à celles contenant des molécules mobiles, on ne remarque pas de modifications importantes. Pour nous en assurer nous avons cherché à comparer avec précision deux sélections d'une même image ; une image de cavités contenant des molécules mobiles (D-1 figure 4.1.6) à une image de cavités contenant des molécules fixes (D-2 figure 4.1.6). Ces deux sélections ont été choisies sur la même image afin d'éliminer les problèmes liés à la dérive thermique. Dans ce cas, en effet, la dérive est identique pour les deux sélections d'images. Nous avons également pris soin de superposer avec exactitude les parties supérieures de chacune de ces deux sélections, que nous avons pris de même taille. L'image D-3 figure 4.1.6 correspond au carré de la différence entre ces deux sélections, et peut être considérée comme une image en variance. Les zones brillantes de cette image sont ici caractéristiques des différences organisationnelles entre les deux images. On s'intéressera ici particulièrement aux variations de position des molécules de TSB3,5 formant le réseau.

On remarque tout d'abord que les molécules de TSB3,5 du haut de la sélection d'image n'apparaissent pas sur l'image en variance. On en déduit que ces molécules sont disposées de manière identique pour les deux types de cavité. Des zones intenses apparaissent au centre de chacune des cavités et correspondent aux différences d'images entre molécules mobiles et fixes de Phthalocyanine. Le bas de l'image en variance montre des structures intenses disposées régulièrement. Celles-ci sont caractéristiques d'une modification de la position des molécules du bas de l'image par rapport à celles du haut, entre les deux types de cavité. Elles nous permettent de mesurer un déplacement de ~0.6 nm de toute une ligne de

¹ X. Qiu, C. Wang, Q. Zeng, B. Xu, S. Yin, H. Wang, S. Xu, C. Bai. "Alkane-Assisted Adsorption and Assembly of Phthalocyanine and Porphyrins." *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5550 (2000).



molécules. De telles images peuvent être réalisées pour les lignes de défauts de chacune des trois orientations.

Nous concluons de ces observations que les cavités présentant des molécules de Phthalocyanine fixes présentent également un défaut d'organisation régulier correspondant à un déplacement de ~ 0.6 nm d'une molécule de la maille sur deux.

Notons que nous n'avions jamais observé ce défaut dans d'autres conditions. Nous pensons que la molécule de Phthalocyanine permet de stabiliser cette nouvelle configuration. Il ne s'agit donc pas tout à fait d'un système de type hôte-invité, mais plutôt d'une véritable co-adsorption, où les deux espèces interagissent de manière à permettre la stabilisation d'un réseau nouveau. De telles interactions entre molécules hôtes et invités ont été récemment démontrées par Spillmann¹ et al. sur un système proche.

- La différence d'intensité entre les images de molécules fixes et mobiles persiste après intégration. Cela indique peut-être une surélévation des molécules fixes par rapport aux molécules mobiles, probablement due à un réarrangement des chaînes alkyles des molécules de TSB3,5 autour des invités.

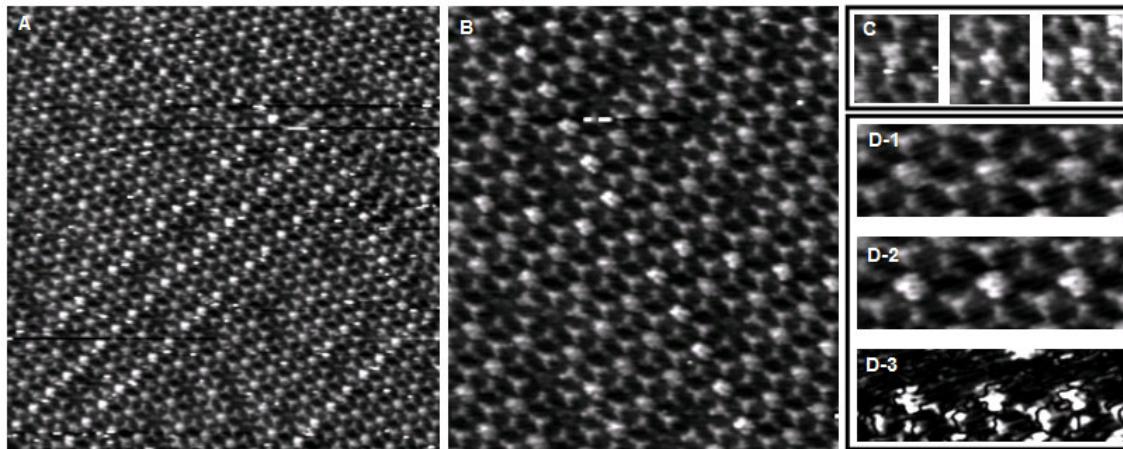


Figure 4.1.6 : Images STM (I = 20 pA ; V_t = 1000 mV.) en A (65x65nm) B (28x32nm) d'un dépôt de molécule de Phthalocyanine (A) au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 comportant des chaînes OC10. Images des trois différentes orientations de molécules de Phthalocyanine bloquées dans leurs cavités (C). Sélections d'images STM de cavités contenant des molécules mobiles (D-1) ou fixes (D-2). L'image (D-3) est obtenue en soustrayant ces deux images l'une par l'autre, puis en élevant le résultat au carré. Le résultat reflète les différences entre ces deux images.

¹ H. Spillmann, A. Kiebele, M. Stöhr, T. Jung, D. Bonifazi, F. Cheng, F. Dietrich. « A Two-Dimensionnal Porphyrin-Based Porous Network Featuring Communicating Cavities for the Templated Complexation of Fullerenes. » *Adv. Mater.* **18**, 275 (2006).

En réalisant l'adsorption de molécules de Phthalocyanine au sein des cavités de TSB3,5 nous avons tout d'abord montré que la fonction d'hôte de notre réseau n'est pas limitée à des molécules de type PAH.

L'observation de dynamique de rotation pour la plupart des molécules de Phthalocyanine confirme également la capacité de rotation du HBC (plus petit) dans sa cavité.

Enfin, cette étude aura permis de mettre en évidence une influence de l'invité sur l'organisation de l'hôte. Il semble en effet que les cavités soient capables, dans une certaine proportion, de se déformer dans le but de stabiliser la position de leur invité. Cette marque particulière de civilité de l'hôte à l'égard des molécules de Phthalocyanine est caractéristique d'un processus de co-adsorption. Cette observation met une nouvelle fois en avant la grande « élasticité » des réseaux de molécules stabilisées par interdigitation de chaînes alkyles sur HOPG.

Nous avons jusqu'à présent étudié la dynamique de molécules invitées ayant une taille proche de celle de la cavité. Nous allons nous intéresser maintenant à des molécules sensiblement plus petites.

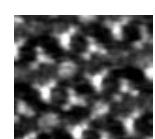
Molécule invitée 4 : Le Coronène.

Jusqu'ici nous avons choisi des molécules invitées dont la taille est proche de celle des cavités formées par le réseau de TSB3,5. Le Coronene (A figure 4.1.7) est une molécule sensiblement plus petite que les précédentes (1,2nm). Cette molécule est également un PAH et possède des propriétés chimiques équivalentes au HBC et au BPP. Dès lors, les éventuelles différences que nous pourrions observer avec le Coronène ne pourront être liées qu'aux différences de taille ou de forme de cette molécule.

Observation :

La figure B 4.1.7 montre une image caractéristique d'un dépôt de molécules de Coronène au sein d'une matrice de TSB3,5 OC10. Ce dépôt a été réalisé selon la méthode décrite en début de chapitre. On y reconnaît les structures étoilées organisées en nid d'abeille qui correspondent aux molécules de TSB35. Les cavités sont occupées par des « disques brillants » qui n'apparaissent qu'après ajout d'une goutte de solvant contenant les molécules de Coronène.

Ces disques brillants présentent une taille équivalente à celle des disques observés dans les cavités lors du dépôt de HBC ou BPP (~1,5nm). On observe au centre de chacun de ces disques un point plus brillant. En insert (en B figure 4.1.6) on présente une image d'une cavité défectueuse observée fréquemment une fois ajouté le Coronène sur l'échantillon. Celle-ci, comme dans le cas des molécules fixes de Phthalocyanine, a été choisie au coeur d'une ligne présentant le même défaut. De telles lignes orientées à 120° les unes des autres peuvent être observées régulièrement sur l'ensemble de l'échantillon. A l'intérieur de ces cavités défectueuses, on observe deux disques d'environ 1 nm de diamètre (jamais observé avec les molécules plus grosses).



De même que pour les molécules de HBC de BPP et de Phthalocyanine, les molécules de Coronène n'ont pas pu être imagées sur HOPG à l'interface liquide solide sans le dépôt préalable de la matrice de TSB3,5.

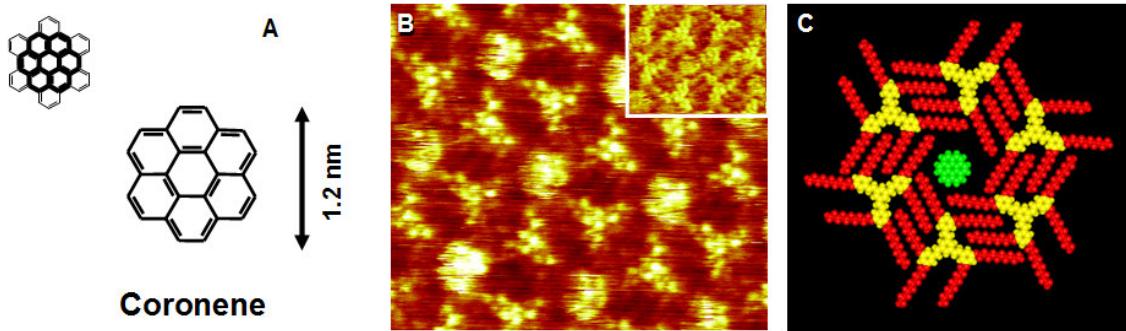


Figure 4.1.7 : Image STM (B ($I_t=25\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$, $12\times10\text{nm}^2$)) d'un dépôt de molécule de Coronène (A) au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 comportant des chaînes OC10, et son modèle (C). En insert (B), une image STM de cavité défectueuse fréquemment observée après ajout en solution du Coronène.

Discussion :

- Comme dans le cas du HBC, et du BPP l'apparition de disques brillants au sein des cavités est corrélée à l'ajout de molécules de Coronène en solution. Cette fois cependant la taille du disque obtenue est sensiblement supérieure à celle de la molécule invitée. Au vu du modèle (5 figure 4.1.7) il n'y a pas assez de place pour adsorber (à plat) plus d'une molécule de Coronène au sein d'une cavité, cette hypothèse ne peut donc pas expliquer la taille des disques brillants.

La taille des disques s'explique donc par la rapide diffusion des molécules de Coronène au sein de la cavité. Comme la molécule de Coronène est sensiblement plus petite que la cavité, elle a la possibilité de s'y déplacer librement. Cette hypothèse explique alors l'observation d'un point plus intense au centre des disques brillants. En effet, cette zone de la cavité est recouverte par la molécule de Coronène quel que soit la position de cette dernière dans la cavité, et donc plus souvent que toute les autres zones de la cavités au cours du temps.

Un mouvement de la molécule de Coronène au sein de la cavité explique donc ces différentes observations. Cette fois-ci on ne considérera pas un mouvement de rotation de la molécule au sein de la cavité mais un mouvement de translation. En l'absence (ou presque !) de barrière de saut à franchir entre les différentes positions occupée par la molécule de Coronène, la vitesse de déplacement de la molécule peut s'estimer à partir de l'expression de son énergie cinétique : $k_B T = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}jw^2$. Si l'on considère les deux composantes égale, alors a

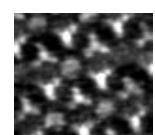
température ambiante la molécule de Coronène se déplace à la vitesse de 2 m/s à l'intérieur de la cavité. La cavité mesurant 1.9 nm, une molécule de Coronène doit parcourir une distance de $\sim 0,4$ nm pour aller d'un côté à l'autre de cette cavité. Elle en heurte ainsi les « parois » à une fréquence de $\sim 10^{10}$ Hz. La fréquence d'acquisition d'un pixel étant au mieux de 10^5 Hz, l'image obtenue peut dès lors être considérée comme une image moyenne de la position de la molécule de Coronène dans sa cavité.

La molécule de Coronène diffuse donc rapidement dans une cavité sensiblement plus grande qu'elle. Elle en sonde la totalité de la surface accessible : le disque brillant délimite avec précision l'aire accessible au sein de la cavité. Ainsi, des molécules de taille sensiblement inférieure à celle de la cavité constituent un moyen efficace d'en sonder la surface d'accueil.

- Une fois encore, les images ne permettent pas directement d'exclure des échanges entre les molécules de Coronène adsorbées en surface et celles de la solution. Néanmoins, en suivant les résultats obtenus par Zacharia et al.¹ il est possible de déterminer une barrière énergétique de désorption de 1,5 eV. Pour une telle barrière, le temps de désorption moyen serait alors de l'ordre de $3,6 \times 10^3$ siècles. Les échanges entre molécules de Coronène adsorbées en surface et la solution font l'objet d'une étude approfondie par la suite.
- Nous rapportons l'apparition de deux petits disques brillants au cœur de cavités déformées. A la fois l'aspect et la taille de ces disques correspondent aux caractéristiques de molécules fixes de Coronène. Cela confirme d'ailleurs que les disques brillants observés dans les cavités normales correspondent bien à des molécules de Coronène. Une nouvelle fois, des défauts d'empilement des molécules formant la cavité semblent expliquer ces cavités défectueuses. Notons qu'une fois encore la déformation subie par les cavités est différente de celle observées jusqu'à présent. Comme pour le Phthalocyanine, il semble que l'on puisse parler de co-adsorption entre molécules de Coronène et molécules de TSB3,5. En effet, le réseau de TSB3,5, en hôte attentif, se remodèle d'une manière originale afin de stabiliser la position des ces invitées. Le fait d'observer pour deux invités différents, deux réorganisations originales du TSB3,5 de manière à stopper la dynamique de rotation ou de translation des molécules invités, suggère qu'immobiliser la molécule invitée constitue un gain d'énergie important pour le réseau. Ceci s'explique en partie par une augmentation des interactions molécules-molécules entre hôtes et invités, mais également par une maximisation de l'occupation de la surface ce qui constitue un facteur stabilisant important pour ces organisations.

Au cours de ce chapitre nous avons pu observer les propriétés dynamiques de molécules piégées au sein de cavités mono-moléculaires. Certaines de ces molécules se sont révélées en rotation sur elles-

¹ R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel. "Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons". Phys Rev B. **69**, 155406 (2004).



mêmes, alors que d'autres, plus petites, diffusent librement sur toute la surface de ces cavités. A plusieurs reprises, nous avons également pu observer des réorganisations originales des molécules constituant la matrice, et ceci afin d'optimiser l'occupation de la surface, ce qui a pour conséquence de stopper le mouvement des molécules invitées. Enfin, et bien que nous n'ayons fait que le signaler pour chacun des différents exemples, nous avons réussi au cours de ces expériences, à localiser individuellement sur la surface des molécules qui ne s'y organisent pas naturellement à l'interface liquide solide, et qu'on ne pourrait donc pas étudier autrement dans ces conditions.

Dans l'ensemble des cas présentés nous avons adapté la taille, la nature chimique ou la géométrie des molécules invitées aux caractéristique de la matrice de TSB3,5 OC10, et ceci afin d'observer tel ou tel comportement dynamique. Dans les exemples qui viennent nous nous proposons maintenant d'observer l'évolution de ces paramètres dynamiques en adaptant, cette fois, la taille des cavités.

Adsorption sélective de molécules par matrices TSB3,5 : Chaînes OC_8H_{17} :

Méthode :

La méthode mise en place pour les expériences proposées pour ce chapitre est équivalente à celle présentée dans le chapitre précédent, à ceci près que les molécules utilisées pour la matrice ont été réalisées à partir de molécule de TSB3,5 comportant des chaînes en OC_8H_{17} .

Molécule invitée 1 : le Coronène.

Nous commençons cette fois ci avec la plus petite des molécules invitées que nous avions précédemment testée ; le Coronène. Comme pour le HBC dans la cavité de TSB3,5 OC10, le Coronène est la molécule qui possède la taille et la géométrie les plus adaptées à la cavité de TSB3,5 OC8 (voir figure 4.1.8)

Observations :

La figure 4.1.8 propose une image caractéristique d'un dépôt de molécules de Coronène au sein d'une matrice de TSB3,5 OC8. On observe sur l'image le réseau caractéristique de cette molécule de tristilbène. On remarque également l'apparition de « disques brillants » de taille identique (~1.3 nm) au centre de chacune des cavités de la matrice. Ces « disques brillants » n'apparaissent que lors de l'ajout du Coronène en solution.

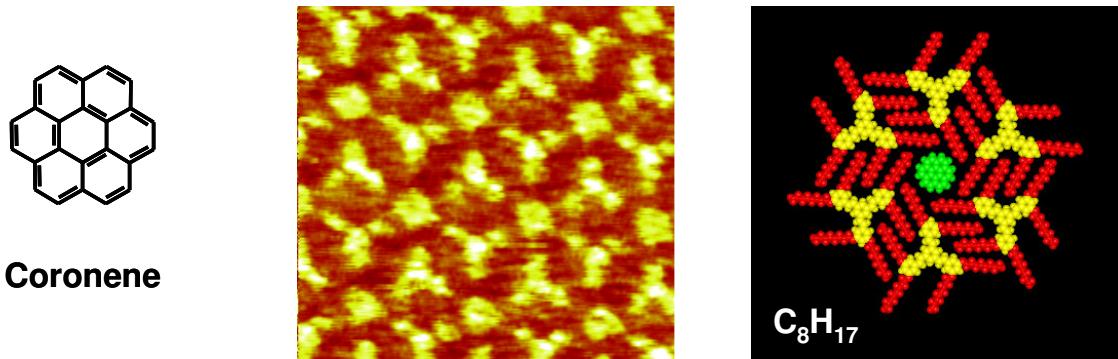
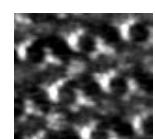


Figure 4.1.8 : Image STM (B ($I_t=15\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$, $8\times 8\text{nm}^2$)) d'un dépôt de molécules de Coronène (A) au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 comportant des chaînes OC8, et son modèle (C).

Discussion :

- L'apparition de disques brillants au centre des cavités du réseau en nid d'abeille de la TSB3,5 chaînes C8 montre que des molécules de Coronène s'y sont adsorbées.
- Le diamètre de ces disques est sensiblement plus petit que celui mesuré pour le Coronène dans la matrice de TSB3,5 chaînes C10 (~1.3 nm pour les cavités C8 contre ~1.5 nm pour les cavités C10). Cette différence s'explique par la diminution de la taille de la cavité, et donc par la diminution de l'aire accessible pour la molécule de Coronène invitée.
- Dans le cas présent, le diamètre du disque est également très proche du diamètre de la molécule de Coronène. Celles-ci ne sont donc pas en translation dans la cavité. Comme pour le HBC dans la cavité obtenue à partir de molécules de TSB3,5 chaînes C10, le Coronène doit être en rotation sur lui-même.

Ces résultats montrent qu'en modifiant la taille des chaînes de la molécule de TSB3,5, et par voie de conséquence la taille de la cavité, on est capable de modifier les propriétés dynamiques intra-cavité des molécules invitées. Cette modification est essentiellement liée à des considérations stériques entre la taille de la cavité et celle de la molécule invitée.



Autres molécules invitées :

Nous avons successivement essayé d'incorporer dans la matrice de TSB3,5 OC8 toutes les autres molécules invitées testées précédemment (HBC, BPP, Phthalocyanine). Aucune apparition de « disques brillants » n'a pu être observée au sein des cavités pour aucune de ces trois molécules. Notons que ces trois molécules ont une taille largement supérieure à celle de la cavité considérée (1.3nm).

Ces résultats montrent la capacité de la matrice hôte à choisir ses invités en fonction de leur taille. Des molécules plus grandes que les cavités sont ainsi incapables de s'y adsorber, et sont obligées de rester en solution. Cette matrice fonctionne donc comme une sorte de tamis moléculaire. Dans le cas d'un mélange en solution entre deux types de molécule de taille différente, cette matrice sera donc capable de séparer les grosses des petites. On voit ici que la taille des cavités est aisément modulable (contrairement à la grande majorité des autres matrices hôtes^{1,2,3,4}). On peut ainsi obtenir des propriétés d'adsorption adaptées aux molécules invitées à piéger.

Adsorption sélective de molécules par matrices TSB3,5 : Chaînes OC₁₂H₂₅ :

Les études réalisées pour les chaînes ayant 10 et 8 carbones, ont permis de mettre en avant les principales propriétés dynamiques susceptibles d'être observées pour des molécules invitées au cœur des cavités. On a également pu montrer que ces systèmes fonctionnent comme des tamis moléculaires capables d'opérer une sélection en taille des molécules à piéger. Ces propriétés physiques restent sensiblement les mêmes qu'en on augmente la taille des chaînes de manière à obtenir 12 carbones par chaîne. Néanmoins, l'étude de ce système avec différentes molécules invitées a révélé des phénomènes inattendus. Nous nous concentrerons donc sur ces cas particuliers sans revenir de manière systématique sur chacune des molécules invitées.

¹J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton. *“Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies.”* Nature **424**, 1029 (2003).

²S. Stepanov, M. Lingenfelder, A. dimitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth, K. Kern. *“Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems.”* Nat. Mater. **3**, 229 (2003).

³M. Stohr, M. Wahl, C. H. Galka, T. Riehm, T. A. Jung, L. H. Gade. *“Controlling molecular assembly in twodimensions: The concentration dependence of thermally induced 2D aggregation of molecules on a metal surface.”* Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 7394 (2005).

⁴S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. A. Heckl. *“Incorporation and manipulation of Coronene in a organic template structure.”* Langm. **20**, 9403 (2004).

Méthode :

La méthode mise en oeuvre pour les expériences proposées pour ce chapitre est équivalente à celle présentée dans le chapitre précédent, à ceci près que les molécules utilisées pour la matrice ont été réalisées à partir de molécule de TSB3,5 comportant des chaînes « en C₁₂ ».

Molécule invitée 1 : la Phthalocyanine.*Observations :*

- La figure 4.1.9 présente une image caractéristique d'un dépôt de molécules de Phthalocyanine au sein d'une matrice de TSB3,5 OC12. On observe sur l'image la structure caractéristique de cette molécule de tristilbène. On remarque également l'apparition de « disques brillants » de taille identique (~1.8nm) au centre de chacune des cavités de la matrice. Ces « disques brillants » n'apparaissent que lors de l'ajout de Phthalocyanine en solution.

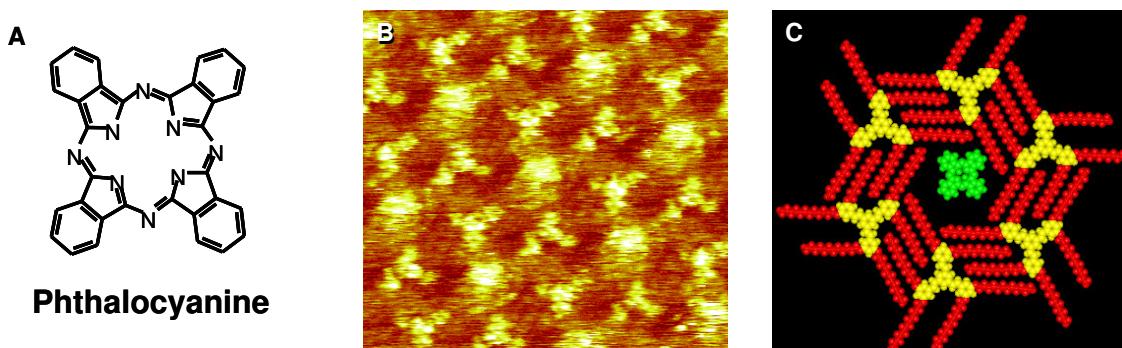
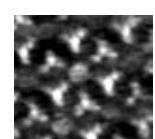


Figure 4.1.9 : Image STM (B (I=20pA, Véchantillon=-1V, 12x11nm²)) d'un dépôt de molécules de Phthalocyanine (A) au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 comportant des chaînes OC12, et son modèle (C).

- Dans le chapitre 2 nous avions indiqué que pour une telle longueur de chaîne les molécules de TSB3,5 présentent, à température ambiante, deux types d'organisation concurrente : Le réseau en nid d'abeilles classique, et un réseau carré. Dans le cas présent réseaux en nid d'abeilles et réseau carré ont pu être observés avant et pendant pratiquement la première heure après l'ajout de molécules de Phthalocyanine. Mais la proportion de réseau carré va



décroissante dès l'ajout de Phthalocyanine pour complètement disparaître en fin d'expérience. Si les temps caractéristiques à cette disparition n'ont pas été mesurés, le phénomène a été observé systématiquement quel que soit l'invité accueilli. Des expériences réalisées à température plus élevée ont également révélé une disparition rapide du réseau carré au profit du réseau nid d'abeille en présence, en solution, de molécules hôtes.

- L'image A figure 4.1.10 montre l'apparition de lignes présentant des cavités défectueuses, au sein desquelles on observe deux structures en forme de croix (voir agrandissement en insert). On a pu relever que de telles lignes s'organisaient selon 3 directions différentes orientées à 120° les unes des autres. Notons également que ce défaut d'organisation n'a pu être observé qu'en présence de molécules de Phthalocyanine en solution.

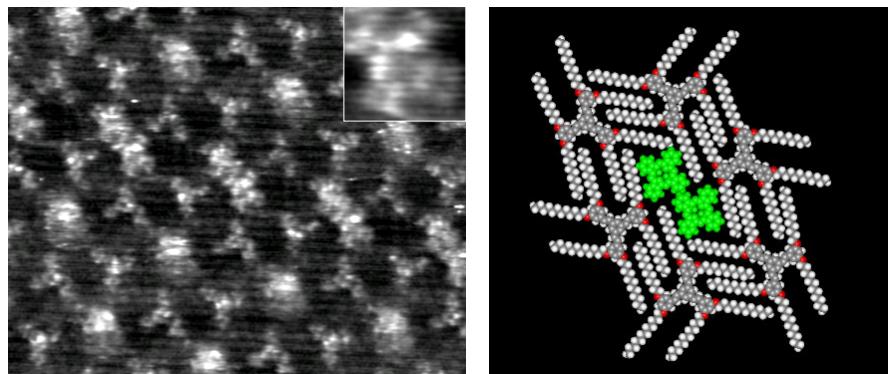


Figure 4.1.10 : Image STM (A) d'une ligne de cavités défectueuses au sein d'un réseau de TSB3,5 OC12 après adsorption de molécule de Phthalocyanine. Au cœur des cavités déformées de ces lignes apparaissent deux structures en forme de croix dont un agrandissement est proposé en insert. Un modèle expliquant cette organisation est proposé en B.

- Des images ont été réalisées avec une très bonne résolution (une pointe « en forme ! ») sur ce système. Ces images (exemple en A figure 4.1.11) montrent des sous-structures très particulières à l'intérieur des disques brillants observés. En effet des images de ces cavités ont révélé des sous-structures en forme de spirale (voir insert). Notons que sur les images réalisées les cavités appartiennent toutes à un même domaine et que les spirales observées « tournent » toutes dans le même sens.

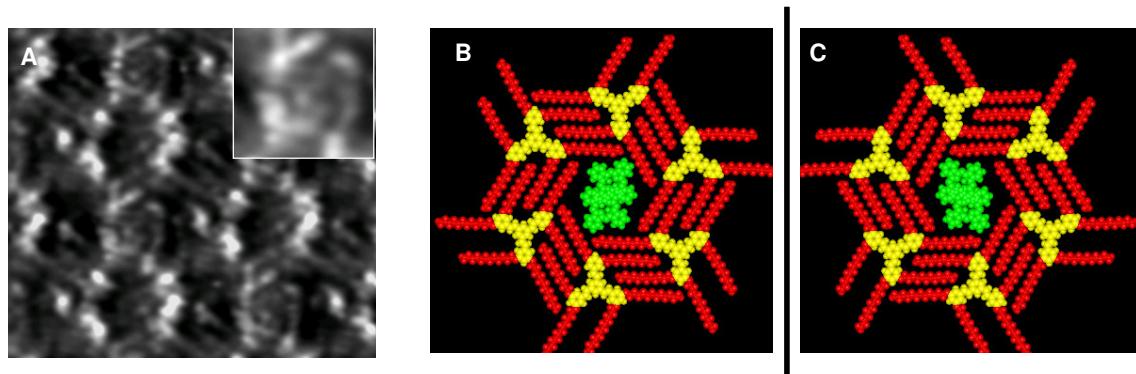
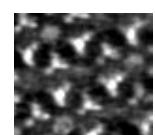


Figure 4.1.11 : Image STM (B) d'un dépôt de molécules de Phthalocyanine (A) au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 comportant des chaînes OC12, et son modèle (C).

Discussion :

- Comme dans les cas précédents, l'apparition de disques brillants au sein des cavités est corrélée à l'ajout de molécules de Phthalocyanine en solution. Cependant le disque à ici un diamètre plus important (~1.8nm) que ceux imaginés pour les cavités en C8 (~1,3nm) ou C10 (~1,5nm). Des résultats identiques ont été obtenus pour d'autres molécules invitées. Ainsi dans le cas présent, la molécule de Phthalocyanine qui était limité à une dynamique de rotation sur elle-même dans des cavités C10, dispose de l'espace suffisant pour avoir une dynamique de translation dans la cavité en C12. Le diamètre observé pour les disques brillants correspond comme dans les autres cas, au diamètre de la cavité.
- Les structures en forme de croix sont, comme nous l'avons déjà observé pour les cavités en C10, caractéristiques d'image STM de molécules de Phthalocyanine fixes. Ces molécules fixes sont ici piégées par deux aux sein de cavités déformées de TSB3,5 OC12 s'organisant en lignes. De tels phénomènes sont caractéristiques de défauts d'empilement lors de l'organisation de la matrice. Néanmoins, le fait que de tels défauts n'aient pas pu être observés en l'absence de molécules de Phthalocyanine, suggère une nouvelle fois que les molécules invitées peuvent stabiliser certaines organisations jusqu'alors énergétiquement défavorables. Si, pour des cavités réalisées à partir de TSB3,5 chaînes C10, cela à conduit à la stabilisation d'une molécule de Phthalocyanine, le modèle en B figure 4.1.10 montre comment une réorganisation de molécules de TSB3,5 chaînes C12 peut permettre l'adsorption de deux molécules de Phthalocyanine. Notons pour ce modèle, que l'épitaxie de toutes les molécules de TSB3,5 sur HOPG est préservée. Cela explique pourquoi ces structures en accord de maille avec le substrat peuvent s'observer fréquemment.



- Les défauts caractéristiques relevés ici et pour les autres longueurs de chaîne, montrent clairement l'influence stabilisatrice de molécules invités fixes sur l'organisation de la matrice. La disparition progressive du réseau carré, pourtant organisation la plus stable pour les molécules de TSB3,5 chaînes C12, montre que même lorsqu'elles sont en mouvement très rapide au sein de la cavité, les molécules invités stabilisent la structure nid d'abeille du réseau au détriment des organisations incapables d'accueillir un invité. Nous verrons plus loin comment nous pourrons expliquer et appliquer cette observation.
- L'observation de sous-structures en forme de spirale « tournant » dans le même sens au sein des cavités est tout d'abord assez surprenant. En effet on s'attendrait plutôt à de tels phénomènes si la molécule invitée était prochirale, ce qui n'est pas le cas de la molécule de Phthalocyanine. Par contre, la cavité est chirale. Les modèles en B et C présentent deux cavités de TSB3,5 OC12 images l'une de l'autre dans un miroir. Nous avons représenté à l'intérieur de ces cavités des molécules de Phthalocyanine dans des positions possibles de plus grande stabilité. L'existence de telles positions est démontrée par l'apparition de sous-structures au sein des disques brillants imaginés au sein des cavités. Dans le cas présent, ces positions ont été choisies de manière arbitraire, mais elles permettent de comprendre le phénomène observé. En effet, sur le modèle on remarque que ces positions ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir. L'image STM des cavités étant ici une image moyenne de la position des molécules des invités, l'observation de structures chirales montre que ces positions stables suivent la chiralité de la cavité. On peut donc dire que la molécule de Phthalocyanine est un révélateur de la chiralité des cavités du réseau de TSB3,5 OC12.

De la même manière que nous avons pu limiter la dynamique du Coronène en diminuant la taille de la cavité, nous venons de voir qu'augmenter la taille des chaînes permet la dynamique en translation de molécules jusqu'ici cantonnées à une rotation sur leur site. Ainsi un choix astucieux de la taille des chaînes permet de conférer les propriétés dynamiques intra-cavité désirées à la molécule invitée choisie, et ce en fonction de la taille de cette dernière.

Nous venons de voir que la molécule de Phthalocyanine a fonctionné comme un révélateur de la chiralité de la cavité. Il serait également intéressant de voir si une telle cavité n'est pas également capable de séparer en surface des mélanges de molécules « énantiomères ».

Enfin, l'ensemble des résultats présentés ici a montré l'existence de fortes interactions entre hôtes et invités. Nous avons déjà souligné que de telles observations étaient caractéristiques de phénomènes de co-adsorption. Dans le dernier exemple nous venons de voir que même lorsque l'invité est en mouvement rapide, sa présence au sein de la cavité est suffisante pour rendre le réseau nid d'abeille plus stable que le réseau carré. Une extension de ces phénomènes est proposée maintenant.

Adsorption sélective de molécules par matrices TSB3,5 : Chaînes OC₁₄H₂₉ :

Pouvoir réaliser des matrices présentant des cavités plus spacieuses serait particulièrement intéressant, dans la mesure où cela nous permettrait de piéger des molécules invitées elles-mêmes plus grandes. Malheureusement, les résultats présentés chapitre 2 rapportent que les réseaux formés avec des molécules de TSB3,5 dont les chaînes comportent plus de 12 atomes de carbone, ne présentent plus d'organisations de type nid d'abeilles. Dès lors, l'étude de la molécule de TSB3,5 OC14 semble incongrue dans le cadre de ce chapitre, sa matrice ne pouvant accueillir de molécules invitées. Certaines observations rapportées précédemment justifient malgré tout une étude plus approfondie de cette molécule :

- Que ce soit une co-adsorption avec le solvant (chapitre 2) ou entre molécules hôtes et invitées (ci-dessus), les résultats précédents ont montré qu'une grande affinité entre molécules de différentes natures pouvait conduire à la création de réseaux originaux en surface.

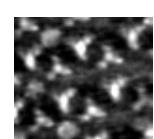
Nous allons montrer comment l'utilisation de ces résultats nous a permis de modifier le réseau de la molécule de TSB3,5 C14 de manière à ce qu'il se comporte comme une matrice hôte.

Méthode :

La première partie de la méthode mise en place pour ces expériences, est équivalente à celle décrite en début de chapitre, à ceci près que les molécules utilisées pour la matrice ont été réalisées à partir de molécule de TSB3,5 comportant des chaînes en OC₁₄H₂₈. Après ajout des molécules invitées de HBC en solution, le dépôt est sondé par STM. Puis, à partir d'un élément Peltier (chapitre1), la température de l'échantillon est élevée jusqu'à 60°C pendant 15 minutes. L'échantillon peut alors être étudié à cette température, ou après qu'il soit revenu à température ambiante. Nous privilégierons les images obtenues à cette température pour des problèmes de dérive thermique.

Observations :

- Avant ajout des molécules invitées en solution nous avons vérifié l'organisation des molécules de TSB3,5 chaînes C14 sur la surface d'HOPG. Celle-ci présente la même organisation que celle décrite en chapitre 2. Nous avons alors recuit l'échantillon jusqu'à 60°C, et nous avons pu constater que l'échantillon présentait toujours l'organisation en chevrons.
- Après ajout de molécules de HBC en solution, peu de modifications peuvent être observées en surface. Seuls quelques disques brillants ayant la taille de molécules de HBC ont pu être observés au niveau de joints entre domaines.



- L'image figure 4.1.12 a été obtenue après que l'échantillon ait été chauffé pendant 15 minutes à 60°C, puis redescendu à température ambiante. On reconnaît différentes organisations en surface, dont le réseau en chevrons classiquement obtenu pour les molécules de TSB3,5 chaînes C14 (cadre 1 en figure 4.1.12) après chauffage de l'échantillon. Tous les autres domaines observés sont originaux et n'ont jamais été obtenus auparavant :
 1. Des domaines présentant les caractéristiques exactes prévues pour des réseaux de type nid d'abeilles avec des molécules de TSB3,5 avec des chaînes C14 (cadre 2 et image 2 figure 4.1.12). Au centre de chacune des cavités ainsi créées, apparaît un disque brillant peu intense, d'environ 2.5nm, au sein duquel on discerne des sous-structures (présentées en insert).
 2. Des domaines de type nid d'abeilles, mais pour lesquels la distance entre molécules dans une direction est fortement diminuée (3 figure 4.1.12). Le réseau présente dès lors une maille parallélépipédique. Au centre de chacune de ces cavités créées au coeur de ces domaines, on observe l'apparition de disques brillants intenses de ~1,5 nm.
 3. Des domaines présentant le même type d'organisation que les lignes de défauts observées pour la Phthalocyanine dans les cavités en C12 (4 figure 4.1.12). Dans le cas présent en effet, on observe également l'apparition de deux disques de ~1,5nm brillants au sein de chaque cavité ainsi déformée.

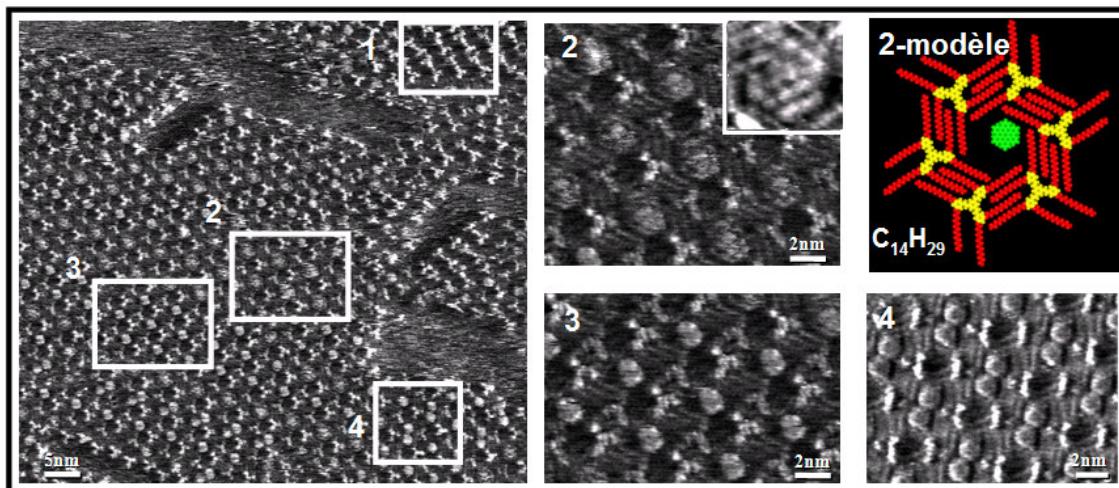


Figure 4.1.12 : Images STM ($I=15\text{pA}$, $V_{\text{échantillon}}=-1\text{V}$) caractéristiques d'un dépôt, chauffé à 60°C pendant 15 minutes, de molécules de HBC sur une matrice de TSB3,5_OC14 préalablement déposée. Le cadre blanc 1 correspond au réseau en chevrons classique observé pour la molécule de TSB3,5_OC14 (cf chapitre 2), les images 2, 3 et 4 correspondent à des agrandissements des cadres blancs de l'image de gauche. Pour l'organisation imagée en 2 nous proposons un modèle en haut à droite de la figure.

Notons également que des réseaux en nid d'abeilles similaires à ceux observés ici ont été obtenus avec du Coronène comme molécule invitée du réseau C14.

Discussion :

Nature des différents disques brillants :

Les disques brillants ainsi observés au centre des cavités présentent des tailles, et des intensités différentes, bien que seul le HBC ait été rajoutée en solution. Au vu des résultats proposés dans les chapitres précédents on peut supposer que ces disques correspondent à des molécules de HBC en mouvement rapides (disques de $\sim 2.5\text{nm}$) ou fixées par les molécules de la matrice (disque de $\sim 1.5\text{nm}$).

Deux images consécutives (figure 4.1.13) obtenues sur un tel dépôt, et retracant l'évolution de deux cavités mitoyennes et de leur contenu, confirme que ces disques brillants, bien que de diamètres différents, sont de même nature.

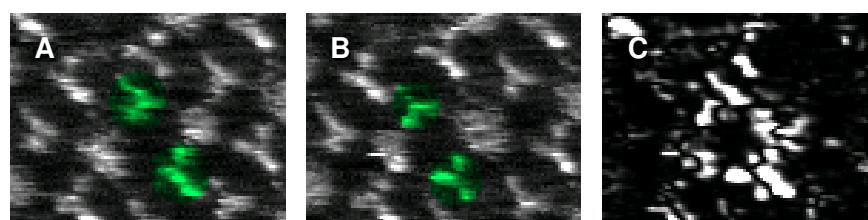
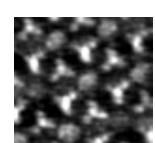


Figure 4.1.13 : Les images STM A et B ont été obtenues consécutivement (20 secondes d'écart) sur une même zones d'un dépôt de molécules de HBC au sein de cavités de TSB3,5_OC14 obtenues après chauffage de l'échantillon. Sont surlignées en vert les molécules de la matrice qui se déplacent entre ces deux images. Celles-ci apparaissent nettement sur l'image de variance (C).

La cavité de droite sur l'image A est occupée par une molécule fixe de HBC, alors que celle de gauche est occupée par une molécule en déplacement rapide. Sur l'image B, la situation est inversée, et la cavité de droite est occupée par une molécule mobile quand la cavité de gauche est occupée par une molécule fixe. On a également pu réaliser le carré de la différence entre ces deux images. L'image obtenue fait ressortir les changements de positions des molécules. On y observe le déplacement de deux molécules (colorées en vert) de la matrice (voir image en variance C figure 4.1.14).

Ainsi, le faible déplacement des 2 molécules en vert de la matrice aura permis, en même temps, de bloquer le mouvement en translation d'une molécule invitée de HBC (cavité de gauche), et de permettre le mouvement en translation de la molécule de HBC présente dans la cavité attenante. Ceci montre sans ambiguïté que les disques brillants de $\sim 2.5\text{nm}$ et de $\sim 1.3\text{nm}$ correspondent aux mêmes objets.



Pourquoi certains disques apparaissent plus intenses sur l'image STM que d'autres ?

Quand la molécule invitée est fixe, l'ensemble de la cavité est occupé en permanence. Quand la cavité est plus grande, la molécule invitée oscille entre les différentes positions accessibles. Ainsi chaque zone de la cavité n'est occupée que pendant une fraction du temps, et l'intensité du disque correspondant sur l'image en est amoindrie. C'est pourquoi les disques ayant un diamètre de ~2.5nm apparaissent moins brillants que les disques de ~1,3nm, alors même qu'il correspondent à des objets de même nature. Si on intègre l'intensité de chacun de ces disques on trouve d'ailleurs des valeurs comparables.

Qu'en déduire pour la matrice de TSB3,5 C14 ?

Les images proposées ici montrent l'obtention de réseaux en nid d'abeilles avec des molécules de TSB3,5 chaînes C14, ainsi que d'autres réseaux proposant également des cavités. Tous ces réseaux présentent systématiquement des cavités occupées, et ne sont obtenus qu'après recuit de l'échantillon.

De ces observations nous déduisons que le réseau en nid d'abeilles est thermodynamiquement plus stable que le réseau classique en chevrons pour la molécule de TSB3,5 OC14, **à partir du moment où ses cavités sont occupées** par au moins une molécule invitée de HBC.

Pour obtenir de telles organisations nous avons vu qu'il est nécessaire de fournir de l'énergie au système (sous forme de chaleur) de manière à accélérer la cinétique. Le réseau reste inchangé lorsque l'on rediminue la température ce qui prouve qu'il s'agit de la forme thermodynamiquement stable.

Une nouvelle fois la présence en surface de molécules invités, fixes ou mobiles, agit comme un facteur stabilisant pour des organisations jusqu'ici énergétiquement défavorable. On peut expliquer cette stabilisation par deux phénomènes différents :

- Interactions molécules invitée-substrat : Comme dans les cas de co-adsorption avec le solvant, on peut remarquer que la présence d'une molécule au centre de la cavité contribue à diminuer l'énergie par unité de surface du réseau nid d'abeilles comparativement à la cavité vide.
- Interactions molécules invitées-molécules de la matrice : Des interactions de type Van der Waals doivent intervenir entre molécules invitées et molécules de la matrice, de la même manière qu'entre chaînes alkyles. Ces interactions expliquent probablement pourquoi les différentes matrices de TSB3,5 se sont régulièrement réorganisées de manière à bloquer des molécules invitées. Dans ces conditions les interactions molécules-molécules sont maximisées. Néanmoins, quand les molécules invitées sont en mouvement dans la cavité, de telles interactions apparaissent également, notamment quand la molécule invitée est à proximité des limites de la cavité. C'est pourquoi nous avons fréquemment observé des

positions plus stables au sein des cavités, même quand les molécules invitées présentaient des dynamiques de translation.

Dans le chapitre 2 (2^{ème} série) nous avons comparé quantitativement la stabilité des réseaux en nid d'abeilles avec les réseaux chevrons pour différentes longueurs de chaîne. Le graphique 4.1.14 montre l'influence de l'adsorption d'une molécule de HBC dans chaque cavité sur la stabilité du réseau en nid d'abeilles. Pour faire ce graphique, nous n'avons considéré l'apport énergétique lié à l'augmentation du taux de couverture de la surface, et donc aux interactions entre le HBC et le substrat. Pour des raisons de simplification, nous avons négligé les interactions entre hôtes et invités.

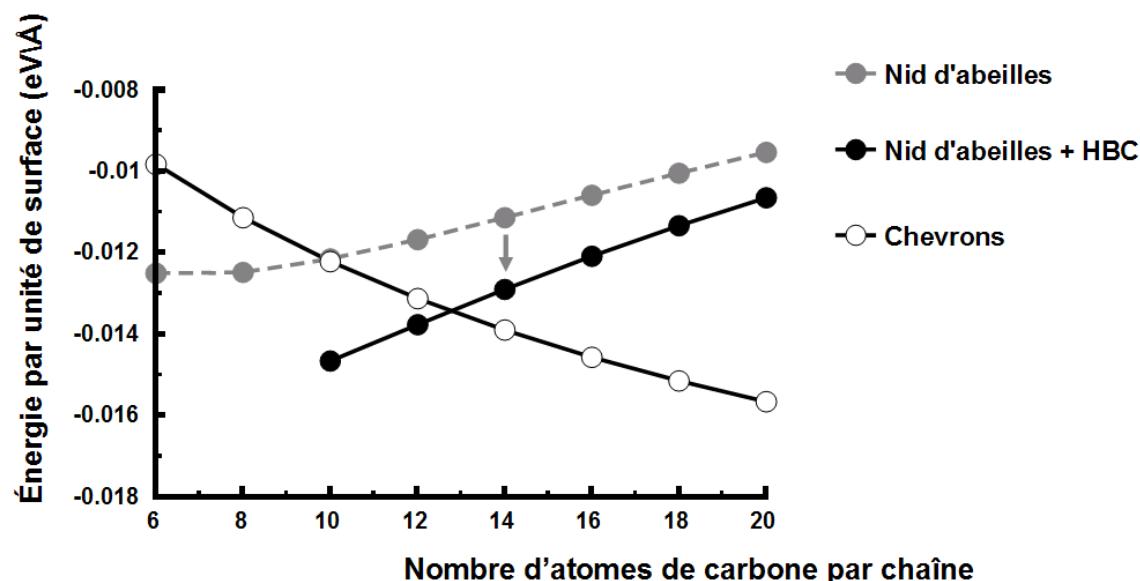
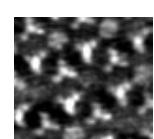


Figure 4.1.14 : Influence de l'adsorption de molécules de HBC au sein de chaque cavité du réseau en nid d'abeilles sur la stabilité de cette organisation. Seules les interactions molécules invitées-substrat sont prises en compte.

Ce graphique montre une forte stabilisation du réseau nid d'abeilles liée à l'adsorption de molécules de HBC au sein des cavités. Ce phénomène est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Le réseau en nid d'abeilles+HBC est rapporté comme étant le plus stable pour des chaînes allant jusqu'à 13 atomes de carbone environ, au lieu de 10 en l'absence d'invités. Pour des raisons expliquées chapitre 2, cette modélisation sous-estime la stabilité des réseaux en nid d'abeilles par rapport au réseau chevrons. La correction à appliquer (si elle est du même ordre que chapitre 2) justifie une plus grande stabilité du réseau en nids d'abeilles + HBC pour des chaînes allant jusqu'à 15 atomes de carbone. Les interactions intervenant entre la molécule invitée et la matrice hôte ne sont, de plus, pas considérées pour ce modèle. Celles-ci devraient encore stabiliser le réseau en nid



d'abeilles au détriment du réseau chevrons. Cet effet s'estompe cependant avec l'accroissement du rapport aire de la cavité/aire occupée par la molécule, et devient assez vite négligeable. Notons cependant que quand ce rapport devient trop important, il y a alors la possibilité d'adsorber plusieurs molécules en même temps dans la cavité...

Conclusions :

Adsorption sélective et adaptabilité de la matrice :

Ce chapitre démontre que les matrices de TSB3,5 peuvent servir de matrice hôte pour l'adsorption d'autres molécules, isolées les unes des autres, au sein de pores mono-moléculaires. Nous avons vu que ces molécules invitées sont triées en fonction de leur taille, et qu'ainsi celles qui sont plus grandes que la cavité hôte ne pourront y résider (phénomène d'exclusion stérique). Si d'autres systèmes aux propriétés équivalentes ont déjà été observés (aussi bien sous ultra-vide qu'à l'interface liquide-solide) aucun n'a montré une grande flexibilité quand à l'obtention de cavités de taille modulable. La réalisation avec la TSB3,5 de réseaux présentant des tailles de cavités variables présente ici de nombreux avantages et notamment de pouvoir adapter la taille des pores de la matrice à celle des molécules invitées choisies.

Dans le chapitre 2 nous avions montré que les molécules de TSB3,5 possédant des chaînes composées de 12 carbones étaient les dernières à présenter des réseaux en nid d'abeilles. De cette observation nous avions tout d'abord déduit que les cavités constituées à partir de telles molécules seraient les plus grandes susceptibles d'être utilisées. Cependant, en utilisant les interactions entre molécules invitées et substrat, ainsi qu'entre molécules invitées et molécules de la matrice, et en fournissant suffisamment d'énergie au système (en chauffant !), nous avons pu réaliser l'adsorption de molécules de HBC au sein des cavités d'une matrice de TSB3,5 comportant 14 atomes de carbone par chaîne. Des résultats identiques ont de grandes chances d'être obtenus avec des molécules comportant des chaînes encore plus longues. On peut dès lors imaginer qu'il soit possible de piéger individuellement des molécules invitées (planaires et conjuguées) de taille encore plus grande, à condition de choisir la molécule de TSB3,5 ayant la taille de chaînes permettant la réalisation de cavités adaptées, et de fournir une énergie suffisante.

Une fois encore ces résultats soulignent la grande flexibilité des réseaux de TSB3,5 sur graphite. Cette propriété régule grandement la dynamique des molécules de la matrice, mais également, à l'image de la figure 4.1.13, celle des molécules invitées qui résident dans les cavités.

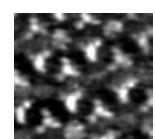
Contrôle de la dynamique des molécules invitées au sein des cavités :

Si un choix astucieux de la taille de chaîne permet de sélectionner la taille des molécules que l'on désire piéger, il permet également de contrôler leurs propriétés dynamiques (rotation ou/et translation) au sein de la cavité hôte. Le tableau 4.1.15 rapporte ces résultats.

Molécules invitées	TSB35 OC8 (cavité : $d_1 = 1.1\text{nm}$ $d_2 = 1.4\text{nm}$)	TSB35 OC10 (cavité : $d_1 = 1.5\text{nm}$ $d_2 = 1.9\text{nm}$)	TSB35 OC12 (cavité : $d_1 = 1.9\text{nm}$ $d_2 = 2.4\text{nm}$)
Coronène (taille= 1.2nm)	Rotation	Translation + Rotation	Translation + rotation
BPP (taille= 1.6nm)	-	Rotation	Translation + rotation
HBC (taille= 1.6nm)	-	Rotation	Translation + rotation
Phthalocyanine (taille= 1.8nm)	-	Rotation	Translation + rotation

Tableau 4.1.15 : Tableau récapitulatif de l'évolution des propriétés dynamiques des différentes molécules invitées au sein des cavités, en fonction de la taille de la molécule invitée considérées et de celle de la cavité hôte.

Si la matrice hôte est capable de contrôler la dynamique de ses invités au sein même de la cavité elle est peut-être également capable de contrôler leur dynamique entre ses cavités. Le chapitre suivant est consacré à cette question.



4.2 Dynamique inter sites\cavités de molécules invitées:

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les molécules de TSB3,5 piégées au sein de leurs propres cavités, étaient susceptibles de diffuser de cavités en cavités. Dans un deuxième temps nous avons montré que ces mêmes cavités pouvaient servir de sites spécifiques d'adsorption pour d'autres molécules (molécules invitées). Nous venons de voir que ces molécules piégées possédaient des propriétés dynamiques contrôlables au sein de la cavité hôte. Ce chapitre a logiquement pour but d'étudier les propriétés dynamiques de ces molécules invitées de cavités en cavités.

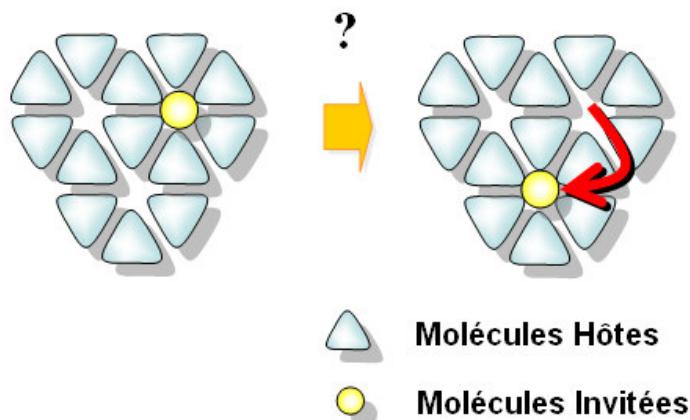


Figure 4.2.1 : Schémas présentant la diffusion possible de molécules invitées entre les cavités du réseau de TSB3,5.

1- Observations préliminaires :

Afin d'observer une éventuelle mobilité des molécules invités entre les cavités nous en avons tout d'abord abaissé le taux de remplissage. Pour cela nous avons diminué la concentration des molécules invitées en solution. Nous avons étudié des dépôts réalisés dans de telles conditions, et en choisissant les molécules de Coronène comme invitées et les molécules TSB3,5 OC10 pour réaliser le réseau hôte. Ce système nous servira de modèle de référence pour la suite.

Méthode:

Comme dans le chapitre précédent tous les résultats présentés ici ont été réalisés en utilisant le phenyl-octane comme solvant. Les images proposées ont été réalisées sur des co-dépôts de molécules. Sauf indications contraires ceux-ci ont été réalisés comme suit :

- 1- Clivage de l'échantillon de graphite HOPG, qui est immédiatement placé sous le STM.
- 2- Ajout de $10\mu\text{L}$ d'une solution de phénol-octane contenant des molécules de TSB3,5 OC10 solubilisées.
- 3- Vérification par STM que le dépôt ne comporte que des domaines organisés en nids-d'abeilles, et que toutes les cavités sont vides.
- 4- Ajout d'une goutte de $10\mu\text{L}$ de phenyl-octane contenant les molécules invitées choisies (pointe relevée).
- 5- Observation des modifications obtenues.

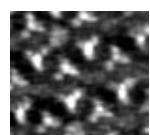
Vérifier que les cavités sont vides avant l'ajout d'une goutte de solution contenant la molécule invitée nous permet de nous assurer de la propreté de l'échantillon et de la solution initiale contenant le TSB3,5. De cette manière nous sommes assuré que les modifications observées après ajout de la seconde goutte sont bien liées aux molécules invitées qui y sont contenues. Ces images ne seront pas proposées afin d'alléger ce chapitre, mais elles ont été réalisées pour chaque expérience.

Les molécules invitées utilisées dans ce chapitre sont toutes commerciales (Aldrich, pureté minimum 98%) à l'exception de l'Hexabenzocoronène (HBC) synthétisé par l'équipe d'André-Jean Attias suivant la procédure¹. La plupart de ces molécules font partie de la famille des Poly-Aromatique Hydrocarbures (PAH), et correspondent à des fragments d'une feuille de graphène terminés H. Ces molécules sont peu solubles dans les solvants organiques utilisés.

Afin de pouvoir étudier le saut de molécules invitées de cavité en cavité, il est impératif de ne pas remplir l'ensemble des cavités. Pour cela nous avons travaillé avec des solutions dont la concentration en molécules est beaucoup plus faible que précédemment. Sauf indications contraires, les dépôts étudiés ont été réalisés avec des solutions diluées 100 ou 1000 fois par rapport à la concentration à saturation. Une étude en concentration variable est proposée plus loin.

Une image STM correspond à une juxtaposition de profils de hauteur obtenus lors du balayage de la pointe au-dessus de la surface. Les images A et B figure 4.2.2 sont obtenues sur la même zone, mais pour des sens de balayage différents. Ainsi l'image A correspond à une succession de lignes acquises dans un sens (depuis la gauche vers la droite ou trajet aller). A la fin de chaque ligne il est nécessaire que la pointe du STM revienne à sa position d'origine avant de réaliser la ligne suivante. L'image B correspond aux profils des hauteurs obtenus lors du retour de la pointe (de la droite vers la gauche ou trajet retour). Les conditions d'imagerie, ainsi que la vitesse de balayage de la pointe (dont nous allons voir qu'elle joue un rôle prépondérant dans ce chapitre) seront précisées systématiquement.

¹ A. C. Grimsdale, K Mullen. “*The chemistry of organic nanomaterials*” Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 5592 (2005).



Résultats :

Les images A (trajet aller) et B (retour) figure 4.2.2 sont des images STM caractéristiques de ce que l'on peut obtenir sur un dépôt de molécules de Coronène, en faible concentration, au sein d'une matrice de TSB35 OC10 à température ambiante et pour une cadence de balayage courante (21ms/lignes).

- On y observe tout d'abord les molécules de TSB3,5 organisées en nid d'abeilles.
- Au cœur des cavités de la matrice de TSB3,5 on observe des successions de bandes claires ou sombres, parallèles à la direction de balayage rapide. L'agencement des bandes claires et bandes sombres est identiques sur les images A et B pour chacune des cavités. Des profils de hauteur (non présentés) réalisés sur les bandes claires montrent qu'elles sont toutes d'intensité équivalente, et il en va de même pour les bandes sombres. Par contre le nombre de lignes qui composent ces bandes (« l'épaisseur des bandes ») est variable.
- Le diagramme C figure 4.2.2 présentent la courbe de décroissance de l'épaisseur des bandes claires. L'épaisseur de chacune de ces bandes correspond à un nombre de lignes. Connaissant le temps nécessaire pour réaliser une ligne (ici on considère le temps nécessaire à un aller-retour de la pointe soit 42ms), on peut exprimer l'épaisseur des lignes comme un temps. Ainsi on a réparti les bandes en fonction du temps séparant leur apparition de leur disparition dans une cavité. Ce diagramme a été ajusté par une exponentielle décroissante. Le temps caractéristique de cette exponentielle est $\tau = 120$ ms.

Notons que ces bandes claires n'apparaissent qu'après ajout de la solution de Coronène sur l'échantillon.

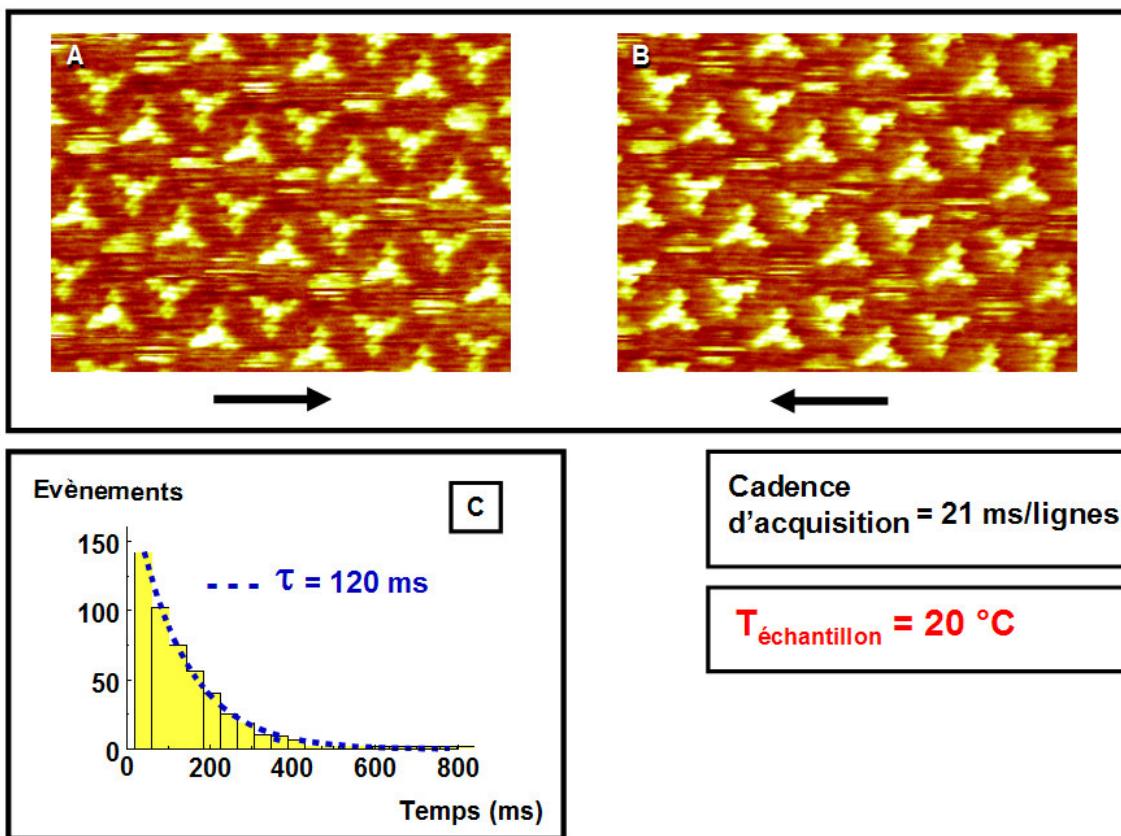
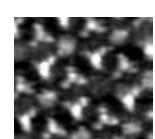


Figure 4.2.2 : Images STM correspondant aux balayages aller (A) et retour (B) opérés par la pointe, sur un dépôt de molécules de Coronène (faiblement concentrées en solution), au sein de cavités de TSB3,5 OC10 ($I_t = 22 \text{ pA}$, $V_t = 1 \text{ V}$, cadence d'acquisition = 21ms/lignes, Température de l'échantillon = 20 °C, $17 \times 12 \text{ nm}^2$). Le diagramme en C, donne la courbe de décroissance de l'épaisseur des bandes claires (exprimée en millisecondes).

Discussion :

Le fait que les bandes décrites ci-dessus sont superposables sur les images aller et retour, montre que ces bandes ne sont pas liées à des problèmes de fluctuations du courant (« bruits ») susceptibles d'apparaître lors d'acquisition d'images STM. De plus, les stries observées sont limitées aux cavités, et n'apparaissent qu'après ajout de la solution de Coronène. Les bandes sombres séparant les bandes claires correspondent à ce que l'on observe au centre des cavités quand elles ne sont pas occupées, alors que les bandes claires ont la même intensité que les cavités imagées après un dépôt de Coronène réalisé avec une solution saturée (voir chapitre précédent).

Ces images montrent donc des cavités successivement vides (stries sombres), puis occupées par des molécules de Coronène (stries claires). Dans le cas présenté, le temps de résidence moyen des molécules est inférieur au temps nécessaire pour imager la totalité de la cavité, c'est pourquoi nous



observons ces stries. De fait, « l'épaisseur » des stries claires correspond au temps de présence des molécules au sein des cavités, alors que « l'épaisseur » des stries sombres correspond au temps où les cavités restent inoccupées. Dès lors le diagramme en C figure 4.2.2, représente la courbe de décroissance de la présence des molécules au sein des cavités. Le fait que celle-ci suive une loi exponentielle nous renseigne sur la nature du processus d'apparition et de disparition des molécules. Dans le cas présent on peut parler de processus Markovien, ce qui signifie qu'il n'y a pas corrélation entre les différents événements successifs. De plus, la constante de temps τ de cette exponentielle correspond au temps de résidence moyen des molécules dans les cavités, qui est dès lors mesuré avec une bonne précision.

Ces résultats montrent des phénomènes successifs d'apparition et de disparition des molécules de Coronène au sein des cavités du TSB3,5 OC10 que nous n'avions pas observer lors de dépôts réalisé en solution saturée. Les images réalisées permettent également de mesurer un temps de résidence caractéristique de ce phénomène. Toutefois de nombreux paramètres sont susceptibles d'influer sur ce phénomène et nous nous proposons de les détailler maintenant.

6- Influences de la cadence de balayage et des interactions avec la pointe :

Comme nous l'avons fait pour les autres phénomènes dynamiques décrit jusqu'ici, nous devons nous assurer de l'absence de l'influence du balayage, et donc de la pointe sur les phénomènes observés. Dans le cas présenté la question semble d'autant plus légitime que les molécules de Coronène apparaissent et disparaissent alors que la cavité où elles résident est encore balayée par la pointe. Pour estimer l'influence des interactions pointe-molécule sur le phénomène de stries, nous avons relevé les modifications induites par un changement de la vitesse de balayage sur l'épaisseur des stries (tout cela en conservant température de l'échantillon et conditions tunnel identiques). Nous proposons donc deux séries d'images obtenues pour des cadences de balayage plus et moins importantes que celles des l'images figure 4.2.2.

Méthode :

- Les images A et B présentées figure 4.2.3 ont été réalisées sur le même échantillon, le même jour, à la même température et pour les mêmes conditions tunnel que les images figure 4.2.2, et ceci afin de limiter les paramètres susceptibles d'influer sur la dynamique des molécules de Coronène.
- Ces images ont été obtenues avec des cadences de balayage différentes. Pour cela il nous suffit de modifier le temps nécessaire à l'acquisition d'un pixel ou/et le nombre de pixels par

lignes. Ainsi il aura fallu 8ms pour enregistrer une ligne pour les images A, et 164ms pour les images B.

- Nous proposons comme pour les images figure 4.2.2 les images relatives aux trajets aller et retour de la pointe pour chaque fréquence de balayage.

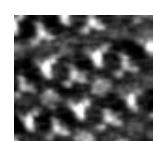
Résultats :

- **Balayage Rapide :**

Sur ces images nous n'observons quasiment aucunes stries, par contre des cavités restent occupées ou inoccupées le temps nécessaire à les imager. Pour ces images, le nombre de pixels ayant été réduit afin d'augmenter la vitesse de balayage, il faut environ 16 lignes (8 lignes aller et 8 lignes retour) pour imager entièrement une cavité, soit ~ 130 ms. Notons enfin que les images aller et retour sont strictement identiques.

- **Balayage Lent :**

Cette fois le balayage est beaucoup plus lent que précédemment, et le temps nécessaire à la réalisation d'une seule ligne est de 164 ms. Au centre des cavités on observe des successions de stries sombres et claires à priori équivalentes à celles observées sur les images figures 4.2.2. En comparant attentivement les images aller et retour obtenues à cette fréquence de balayage, on remarque que l'enchaînement des stries sombres et claires ainsi que l'épaisseur de ces stries sont différents sur les deux images.



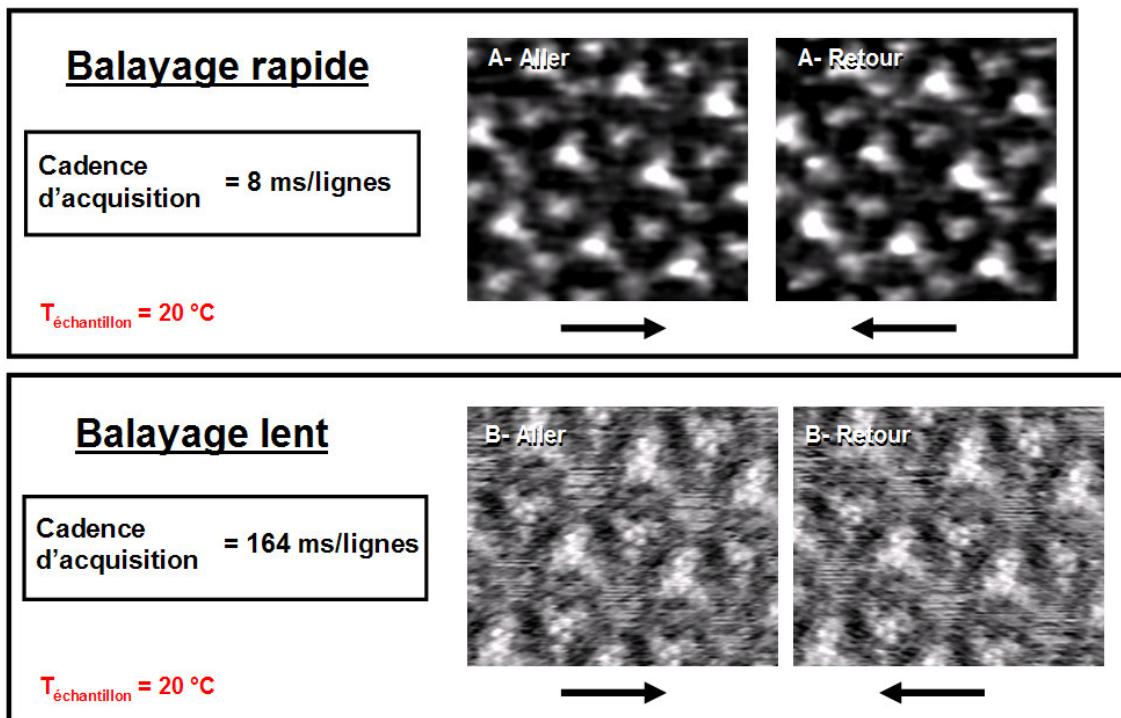


Figure 4.2.3 : Images STM obtenues pour des cadences d'acquisition importantes (8ms/lignes images A) ou faibles (164ms/lignes images B) sur un dépôt de molécules de Coronène (faiblement concentrées en solution), au sein de cavités de TSB3.5 OC10 ($I_t = 16\text{pA}$, $V_t = 1\text{V}$, Température de l'échantillon = 20°C). Pour chacune de ces cadences d'acquisition les images aller et retour sont proposées.

Discussion :

Si le temps de résidence des molécules de Coronène au sein des cavités n'est pas lié à la vitesse de balayage alors l'épaisseur des stries doit augmenter quand la vitesse de balayage augmente (puisque plus de lignes seront sondées en un temps équivalent) et diminuer quand la vitesse de balayage est réduite. Si par contre l'apparition ou la disparition des molécules est liée à une interaction avec la pointe, on s'attend à ce que le temps de résidence des molécules de Coronène soit lié au nombre de passage de la pointe au-dessus des molécules en somme à la fréquence d'acquisition. Ainsi, dans une première approximation, « l'épaisseur » des bandes devrait être identique (en moyenne) qu'elle que soit la vitesse de balayage.

Les images des cavités proposées montrent de grandes différences en fonction de la vitesse de balayage. Pour les images obtenues à balayage rapide (haute cadence d'acquisition figure 4.2.3) le temps nécessaire pour imager une cavité est de 130 ms soit approximativement le temps de résidence mesuré pour les molécules de Coronène. Cela explique pourquoi nous avons pu imager des cavités « entièrement » occupées ou inoccupées. Pour les images obtenues pour de faibles cadences d'acquisition (balayage lent) le temps nécessaire pour réaliser une ligne est de 164 ms, quand le temps de résidence des molécules n'est que de 120 ms. Ainsi, si le temps de résidence est

constant quelle que soit la vitesse de balayage, le temps moyen séparant l'arrivée et le départ d'une molécule est inférieur à celui nécessaire pour balayer une ligne aller et une ligne retour. Ceci explique pourquoi les stries sont différentes sur les images aller et retour.

Ces deux observations sont en accord avec un temps de résidence indépendant de la vitesse de balayage. Notons néanmoins que les images présentées ici, qu'il s'agisse de celle à haute ou basse cadence, ne permettent pas une mesure directe du temps de résidence. En effet dans les deux cas nous sommes incapables de mesurer avec exactitude le temps séparant l'arrivée du départ des molécules au sein des cavités. Nous voyons ainsi qu'il est nécessaire d'adapter judicieusement la vitesse de balayage au temps de résidence des molécules.

Enfin des expériences réalisées à des cadences de balayages légèrement différente de celles utilisées figure 4.2.2, mais permettant de mesurer le temps de résidence des molécules ont été réalisées. Celles-ci rapportent des temps de résidence équivalents (120ms +/- 20ms).

L'ensemble de ces observations nous permet de conclure que le balayage de la surface par la pointe du STM n'a pas d'influence sur le temps de résidence des molécules invitées. Nous verrons dans les expériences suivantes que de nouveaux arguments viennent confirmer cette conclusion.

7- Diffusion de surface ou échange avec la solution ?

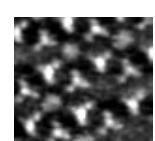
Nous venons de montrer que les stries qui apparaissent au centre des cavités étaient liées à l'apparition puis à la disparition de molécule de Coronène au sein des cavités. Une fois les interactions avec la pointe écartées, ces phénomènes peuvent s'expliquer de deux manières différentes :

- soit les molécules s'adsorbent au centre des cavités puis se désorbent vers la solution. Auquel cas nous parlerons d'une dynamique d'échange surface-solution.

- soit les molécules diffusent de cavités en cavités sans passer par la solution. Dans ce cas il s'agira d'un mécanisme de surface.

Cette question constitue un point essentiel du mécanisme des phénomènes dynamiques observés, et nous pensons qu'il est nécessaire de l'éclaircir avant toute autre étude de ce système.

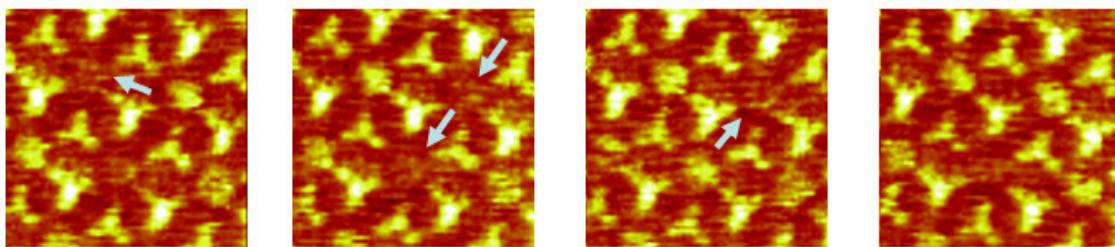
Ainsi, et afin de déterminer quel mécanisme régit la dynamique des molécules de Coronène, nous avons réalisé des expériences différentes et complémentaires, que nous avons pu recouper avec des articles de la littérature. Ces études nous ont amené à conclure à **une diffusion de surface des molécules de Coronène**. Nous nous proposons maintenant de fournir trois arguments soutenant cette conclusion :



Argument 1- Paramètres statistiques :

Précédemment nous avons vu qu'en modifiant la vitesse de balayage de la pointe il était possible d'imager les molécules en entier dans leur cavité. En réalisant des images successives à des cadences d'acquisition élevées il semble possible de pouvoir suivre le trajet des molécules. La figure 4.2.4 propose 4 images STM successives obtenues dans de telles conditions (NB : que la température de l'échantillon est maintenue à 10°C au cours de cette expérience afin de pouvoir suivre plus aisément la course des molécules. Nous reviendrons sur ce phénomène plus en détails par la suite).

Sur ces images nous reconnaissions la forme triangulaire caractéristique des molécules de TSB3,5, ainsi que leur organisation en nid d'abeilles. Les cavités de la matrice apparaissent sur ces images vides ou occupées par un disque brillant uniforme attribuable aux molécules de Coronène. Le fait que les cavités n'apparaissent pas striées signifie que la vitesse de balayage est suffisamment élevée (à la température de l'échantillon considérée) pour imager les molécules invitées dans leur totalité.



→ Trajet supposé

Figure 4.2.4 : 4 Images STM successives (tirées d'une séquence de 50 images au total, voir animation en bas de pages) d'un dépôt de molécules de Coronène (faiblement concentré en solution), au sein de cavités de TSB3,5 OC10 ($I_t = 13\text{pA}$, $V_t = 1\text{V}$, cadence d'acquisition= 21ms/lignes, Température de l'échantillon=10°C, $8\times 8\text{nm}^2$). Les flèches bleues indiquent le trajet supposé des molécules de Coronène.

En comparant la position des molécules de Coronène entre images successives nous observons des phénomènes de disparition et d'apparition de molécules de Coronène au sein des cavités. Dans un nombre significatif de cas l'apparition d'une molécule dans une cavité est concomitante avec la disparition d'une molécule dans une cavité voisine. Si l'on suppose que ces deux molécules sont les mêmes alors les flèches bleues figure 4.2.4, retracent leur parcours sur la surface. Un tel phénomène serait caractéristique d'une diffusion de surface. En effet, une molécule repartant en solution n'aurait aucune raison de s'adsorber systématiquement dans une cavité proche de celle préalablement occupée.

Malheureusement, les molécules de Coronène ne peuvent être discernées les une des autres, ainsi nous ne pouvons prouver que la molécule qui apparaît dans une cavité est la même que celle ayant

disparu dans la cavité adjacente. Par contre des considérations statistiques concernant le nombre de molécules de Coronène imagées sur une zone délimitée peuvent apporter des arguments objectifs.

Description :

Les trois images consécutives proposées A figure 4.2.5 font parties d'une succession de 110 images consécutives obtenues sur la même zone et dans les mêmes conditions (voir légende). On y observe 15 cavités, dont 5,2 sont occupées en moyenne par des molécules de Coronène. On a relevé pour chacune de ces images le nombre de cavités occupées. Nous avons ainsi pu construire un diagramme (B figure 4.2.5) représentant le nombre d'images obtenues au cours de la série pour chaque taux de remplissage des cavités (nombre de cavités occupées imagées). Ce diagramme est ajusté par une gaussienne dont l'écart type vaut 1,42.

Dans le cadre d'échanges entre molécules de surface et molécules de la solution, la répartition statistique théorique du nombre de molécules au sein des cavités sur chaque image doit suivre une loi binomiale, dont le sommet de la gaussienne de situe à 5,2 molécules (nombre de cavités occupées en moyenne). L'écart type de cette gaussienne est égale à 1,95 (C figure 4.2.5).

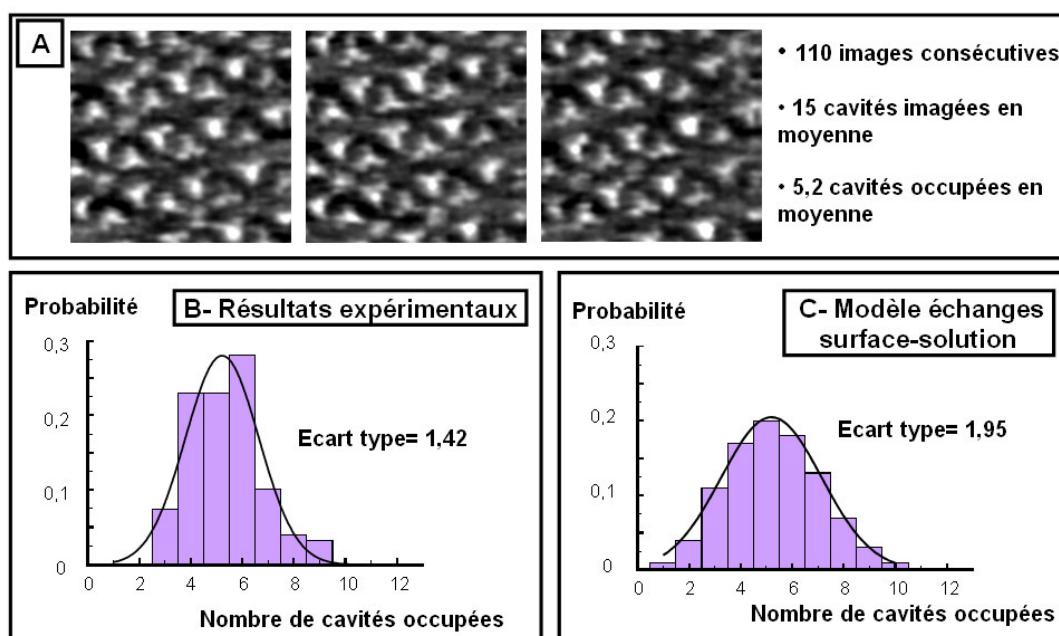
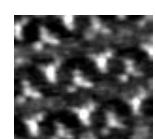


Figure 4.2.5 : 3 Images STM successives (tirées d'une séquence de 110 images) obtenues sur une même zone d'un dépôt de molécules de Coronène (faiblement concentrées en solution), au sein de cavités de TSB35 OC10 ($I_t = 13\text{pA}$, $V_t = 1\text{V}$, cadence d'acquisition= 12ms/lignes, Température de l'échantillon=10°C, $16 \times 16\text{nm}^2$). Cette série d'images est réalisée sur une surface contenant 15 cavités dont 5,2 en moyenne sont imagées occupées. Le diagramme B propose la distribution des 110 images de la série en fonction du nombre de cavités occupées imagées. Le diagramme C propose ce qui serait observé dans le cas d'une dynamique d'échange entre molécule de la surface et solution.



Discussion :

Si les phénomènes d'apparition et de disparition des molécules de Coronène sont liés à des échanges entre surface et solution (et en supposant une concentration constante des molécules de Coronène en solution), alors le nombre de molécules en surface à un temps t doit obéir à une distribution binomiale dont l'écart type est important (~1,95 en C figure 4.2.5).

Si au contraire, les invités ne se déplacent qu'en surface, leur nombre sur cette surface doit être constant (à l'échelle de temps de la séquence d'image considérée).

Cela serait le cas si l'on pouvait obtenir une image de l'ensemble de la surface à un temps donné. Or, nous sommes limités à balayer de petites surfaces. Dans ces conditions des molécules de Coronène pourraient diffuser depuis la zone imagée jusqu'à l'extérieur de cette zone (et inversement) entre images consécutives. Certaines molécules peuvent également être imagées deux fois sur une même image. Il leur suffit d'être imagées une première fois au début de l'acquisition de l'image, puis de diffuser vers la partie de l'image non encore balayée par la pointe. De telles molécules seraient alors dénombrées à deux reprises. Le corollaire est vrai également ; des molécules diffusant de la partie non encore imagée vers la partie déjà imagée, au cours de l'acquisition de l'image, ne pourront être décomptées.

Ainsi, même si les molécules diffusent en surface, le nombre de molécules imagées ne sera pas constant tout au long de la séquence. Néanmoins, l'écart type de cette distribution doit être sensiblement plus faible que celui donnée par une loi binomiale. Ce qui est bien ce que nous obtenons ($1,42 \ll 1,95$).

Ceci constitue le premier argument militant pour un transport des molécules de Coronène en surface.

Argument 2- Paramètres énergétiques :

A partir de techniques de spectrométrie de désorption thermique (TDS), l'énergie nécessaire à la désorption de molécules de PAH (Coronène, HBC...) depuis une surface de HOPG vers une phase gaz a pu être mesurée¹. Celle-ci conduit à une énergie de 0,061eV par carbone hybridé SP2. On obtient ainsi une énergie de désorption vers le vide de 1,46 eV pour une molécule de Coronène adsorbée sur HOPG.

Dans le cas d'échange entre surface et solution la désorption des molécules se fait vers une phase liquide et non gazeuse comme dans l'exemple considéré ci-dessus. Un cycle de type « Born Haber » permet néanmoins d'estimer l'énergie de désorption vers la phase liquide :

¹ R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel. "Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons". Phys Rev B. **69**, 155406 (2004).

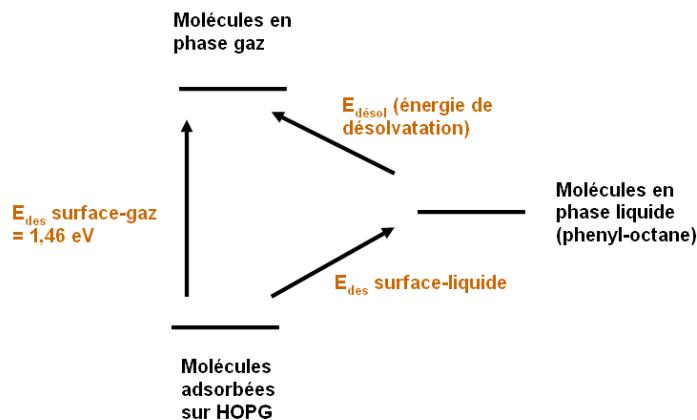


Figure 4.2.6 : Cycle de Born-Haber permettant d'estimer l'énergie nécessaire à la désorption de molécules de Coronène vers la solution de phényl-octane.

On voit dès lors que :

$$E_{des} \text{ surface-liquide} = E_{des} \text{ surface-gaz} - E_{desol}$$

Or, le phényl-octane étant un très mauvais solvant pour les molécules de Coronène, l'énergie de solvatation des molécules ($-E_{desol}$) est largement inférieure à 0,2 eV (Energie de solvatation d'une molécule de benzène dans l'eau¹).

Ainsi l'énergie nécessaire aux molécules de Coronène pour désorber vers la phase liquide depuis la surface de HOPG ne peut être inférieure à 1,25 eV. Nous verrons dans la suite du chapitre que cette énergie est sensiblement supérieure à la barrière franchie par les molécules de Coronène lorsqu'elles sortent de leur cavité.

Ceci constitue le deuxième argument militant pour un transport des molécules invitées en surface.

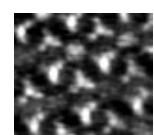
Argument 3- Diffusion sous ultra-vide :

Afin d'éliminer définitivement tout mécanisme d'échange entre molécules de la surface et solution, nous avons tenté de réaliser les mêmes expériences sous ultra-vide.

Méthode :

Pour cela nous avons procédé, comme expliqué en détails chapitre 1, au dépôt des deux molécules en solution (selon la méthode habituelle), puis nous avons laissé évaporer le solvant en créant un vide

¹ J. D. Kubicki "Molecular simulations of benzene and PAH interactions with soot." Environ. Sci. Technol. 40, 2298 (2006).



primaire dans le sas d'introduction du bâti UHV. Une fois le solvant évaporé, l'échantillon est introduit dans la chambre STM-UHV. [Notons que la solution de Coronène doit être très fortement diluée pour cette expérience (10^{-8} mol/L).]

Résultats :

Nous présentons en figure 4.2.7 deux images STM, correspondant au trajet aller (A-aller) et retour (A-retour) de la pointe, obtenues sous ultra-vide, d'un dépôt sous-stoéchiométrique de molécules de Coronène au sein des cavités de la matrice de TSB3,5 OC10. La température de l'échantillon, ne pouvant être contrôlée sur ce bâti, est considérée égale à la température ambiante soit 26°C . Sur les images, obtenues à une cadence de balayage relativement faible (164ms/lignes), nous observons des structures triangulaires organisées en nid d'abeilles. Bien que la résolution des images soit de qualité moyenne, on peut affirmer que ces structures correspondent aux molécules de TSB3,5 OC10. Au sein de la quasi-totalité des cavités nous observons une succession de stries « claires » et « sombres » d'épaisseur variable. L'épaisseur et la distribution de ces stries sont identiques sur les images aller et retour, si bien qu'elles ne peuvent être imputées à un quelconque artefact instrumental.

Enfin le diagramme figure 4.2.7, rapporte la courbe de décroissance de l'épaisseur des bandes claires, et a été obtenue à partir de plusieurs images réalisées dans les mêmes conditions que les images proposées en A.

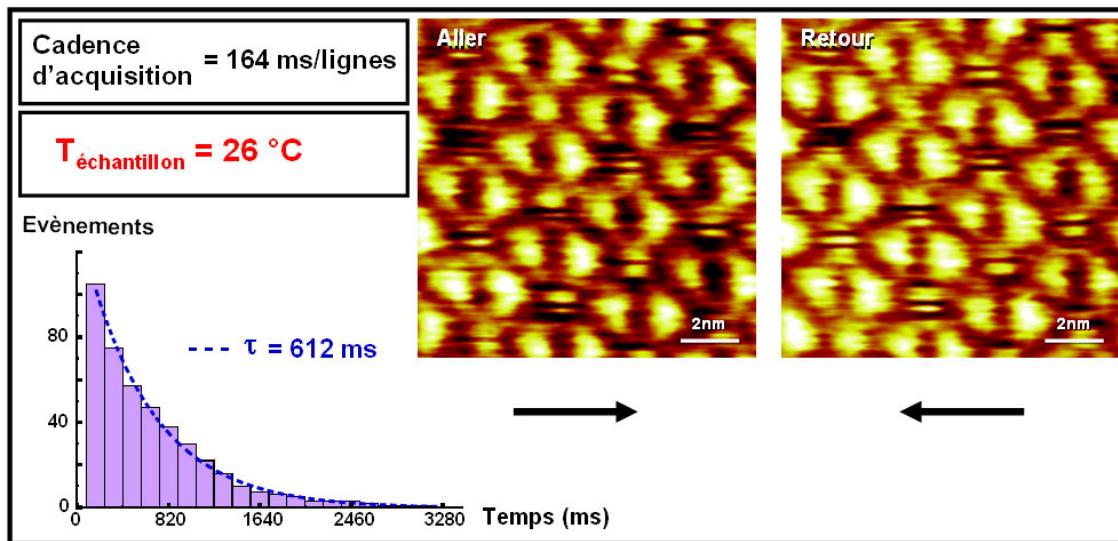


Figure 4.2.7 : Images STM obtenues sous UHV d'un dépôt de molécules de Coronène (faiblement concentrées en solution), au sein de cavités de TSB3,5 OC10. ($I_t = 10\text{pA}$, $V_t = 1\text{V}$, cadence d'acquisition = 164ms/lignes, Température de l'échantillon= 26°C , $15 \times 15 \text{ nm}^2$). Les images aller et retour sont proposées. Le diagramme donne la courbe de décroissance de l'épaisseur des bandes claires (exprimée en millisecondes).

Discussion :

Comme à l'interface liquide-solide, l'observation de stries au sein des cavités est ici caractéristique de phénomènes d'apparition et de disparitions successives de molécules au sein des cavités. Ce résultat ayant été obtenu sous ultra-vide, et donc en l'absence totale de liquide à l'interface avec la surface, l'observation de ces stries prouve sans ambiguïté que les molécules diffusent de cavités en cavités via un processus de surface.

Les temps de résidence mesurés semblent cependant assez différents selon qu'ils soient obtenus à l'interface avec un liquide ou avec une phase gazeuse. Nous verrons par la suite que ces différences correspondent finalement à de très faibles variations (6%) de la barrière de saut permettant à une molécule de Coronène de passer d'une cavité à une autre.

En vertu de quoi il semble raisonnable de considérer que les mécanismes régissant la dynamique des molécules de Coronène sous ultra-vide et à l'interface liquide-solide sont identiques.

Ceci constitue le troisième argument militant pour un transport des molécules de Coronène en surface.

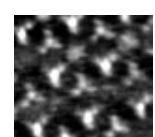
Conclusion :

Au vu de l'ensemble des arguments présentés ici, nous concluons que les phénomènes d'apparition et de disparition successives de molécules de Coronène au sein des cavités de TSB3,5 OC10 sont régis par des mécanismes de diffusion de surface. D'autres arguments viendront confirmer cette conclusion au cours de ce chapitre.

Des échanges entre molécules de la surface et solution ne sont cependant pas exclus (et même probable) mais doivent intervenir à une échelle de temps plus longue.

L'observation de différences entre les temps de résidence sous vide et à l'interface liquide-solide suggère également une influence de l'environnement sur la dynamique des molécules invitées.

Si un premier pas est franchi dans la compréhension des mécanismes régissant la diffusion de molécules invitées entre les cavités de TSB3,5 d'autres paramètres peuvent et doivent être sondés afin de mieux appréhender l'ensemble du processus. Nous proposons maintenant d'observer de manière systématique l'influence de la concentration en solution des molécules de Coronène sur la dynamique des molécules invitées.



8- Influence de la concentration

Nous avons vu que selon la concentration des molécules de Coronène en solution, la proportion de molécules de Coronène au sein des cavités était variable. Nous proposons de sonder l'évolution du taux de remplissage des cavités en fonction de la concentration en solution des molécules invitées de manière plus systématique, et d'étudier en parallèle l'évolution de la dynamique en surface de ces molécules.

Méthode :

Jusqu'à présent la concentration des molécules en solution a été estimée à partir d'une fraction de la concentration à saturation, permettant de comparer de manière relative les concentrations des différentes solutions utilisées. Pour obtenir des valeurs absolues pour ces concentrations nous avons réalisées un spectre d'absorption de la molécule en solution pour diverses concentrations. Ces spectres ont été réalisés dans la gamme UV-Visible. Connaissant le coefficient d'absorption de la molécule Coronène, sa concentration **C** (mol/L) se déduit directement à partir de l'équation suivante :

$$C = A / (\varepsilon I)$$

Où **A** est l'absorbance mesurée de la solution, **ε** le coefficient d'absorption molaire de la molécule de Coronène à la longueur d'onde considérée, et **I** la l'épaisseur de la cuve utilisée.

Une fois la concentration des solutions déterminée, une goutte de solvant est déposée sur l'échantillon selon la même méthode qu'exposé au début du chapitre. Pour chaque concentration de Coronène en solution, nous avons mesuré, à température ambiante, la concentration en surface, le temps de résidence moyen des molécules de Coronène à température ambiante, ainsi que le temps moyen pendant lequel les cavités restent inoccupées (stries sombres).

Résultats :

Le tableau 4.2.8 rapporte (à température ambiante) l'évolution du taux de remplissage des cavités, du temps de résidence moyen des molécules de Coronène au sein des cavités, et du temps moyen pendant lequel les cavités restent inoccupées en fonction de la concentration en solution des molécules de Coronène.

Ce tableau montre une évolution lente du taux de couverture avec la concentration en solution. Notons également que le temps de résidence des molécules de Coronène reste relativement constant pour des taux de remplissage faible, alors qu'il semble infini pour un taux de remplissage égal à 1.

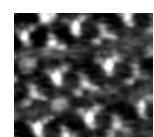
Enfin, plus le taux de remplissage des cavités est important, plus le temps durant lequel ces cavités restent inoccupées est faible.

Concentration Coronène en solution (mol/L).	Taux de remplissage des cavités.	Tps de résidence moyen (ms).	Tps moyen d'inoccupation d'une cavité (ms).
6.9×10^{-8}	0,05	120 ms	> 1200ms
6.9×10^{-7}	0,20	120 ms	370ms
6.9×10^{-6}	0,60	140ms	75ms
6.9×10^{-5}	1	-	< 1 lignes (46ms)

Tableau 4.2.8 : Tableau rapportant les variations de divers paramètres relatifs à la présence de molécules invitées de Coronène au sein de cavités hôtes en fonction de la concentration de molécules de Coronène en solution.

Discussion :

- Bien que le nombre de molécules de Coronène en solution varie sur trois ordres de grandeur, seules de faibles variations de la concentration de ces molécules en surface ont été observées. Cela signifie que la solution se comporte comme un réservoir en molécules au regard de la surface. Des expériences en température montrent que le taux de remplissage des cavités varie également très peu lorsque la température de l'échantillon est modifiée.
- Les résultats obtenus montrent que le taux d'occupation des cavités n'a pas ou peu d'incidence sur le temps de résidence des molécules. Cela signifie que la fréquence avec laquelle les molécules de Coronène quittent leur cavité n'est pas dépendante de l'occupation des cavités adjacentes. Cela signifie simplement qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules invitées des différentes cavités (ce qui semble logique au vu de la distance séparant ces cavités). Par contre, plus il y a de molécules sur la surface, moins les cavités restent longtemps inoccupées. Quand le taux de couverture est proche de 1, à peine une molécule sort de sa cavité, qu'une autre la remplace. Si la vitesse de « remplacement » de cette molécule est plus rapide que le temps nécessaire à la réalisation d'une ligne, aucune strie n'est imagée, et nous ne sommes plus sensible à la dynamique des molécules. Dès lors, le temps de résidence des molécules apparaît infini, alors qu'il est exactement le même qu'à plus basse concentration. C'est pourquoi le taux d'occupation des cavités sera, dans la mesure du possible, toujours maintenu inférieur à 50%.



Nous avons montré que si la concentration en solution des molécules de Coronène influe sur le taux d'occupation des cavités, il n'avait aucune influence sur le temps de résidence des molécules au sein de la cavité, même à fort taux de couverture. On peut tout de même se demander quel est le devenir d'une molécule invitée qui ne trouve pas de cavités inoccupées parmi celles directement adjacentes à sa cavité de départ ? (Des processus de sauts à longue distance semblent pouvoir expliquer cette dynamique comme nous le verrons par après).

9- Influence de la température

Pour les phénomènes dynamiques rapportés dans les chapitres précédents nous avons systématiquement supposé qu'en l'absence d'autre source d'énergie, ils devaient être activés thermiquement. Cette fois-ci nous proposons d'étudier systématiquement la variation du temps de résidence des molécules de Coronène au sein des cavités en fonction de la température de l'échantillon.

Résultat préliminaire :

Méthode :

- La méthode de dépôt des molécules est identique à celle proposée en début de chapitre.
- La température de l'échantillon est modifiée à partir d'un élément Peltier placé sous l'échantillon. La mesure de la température est ici réalisée *in-situ* à partir d'une sonde de Pt(100) avec une précision de ± 0,5°C. Les détails du montage expérimental sont proposés dans le chapitre 1.
- Les conditions tunnel seront précisées pour chacune des images.

Résultats :

La figure 4.2.8 présente deux images STM réalisées sur des dépôts identiques de Coronène (faiblement concentrés en solution) adsorbés au sein de cavités de la matrice de TSB3,5 OC10. Ces images ont été réalisées à deux températures différentes (20°C image A et 14°C image B), avec les **mêmes paramètres** de balayage.

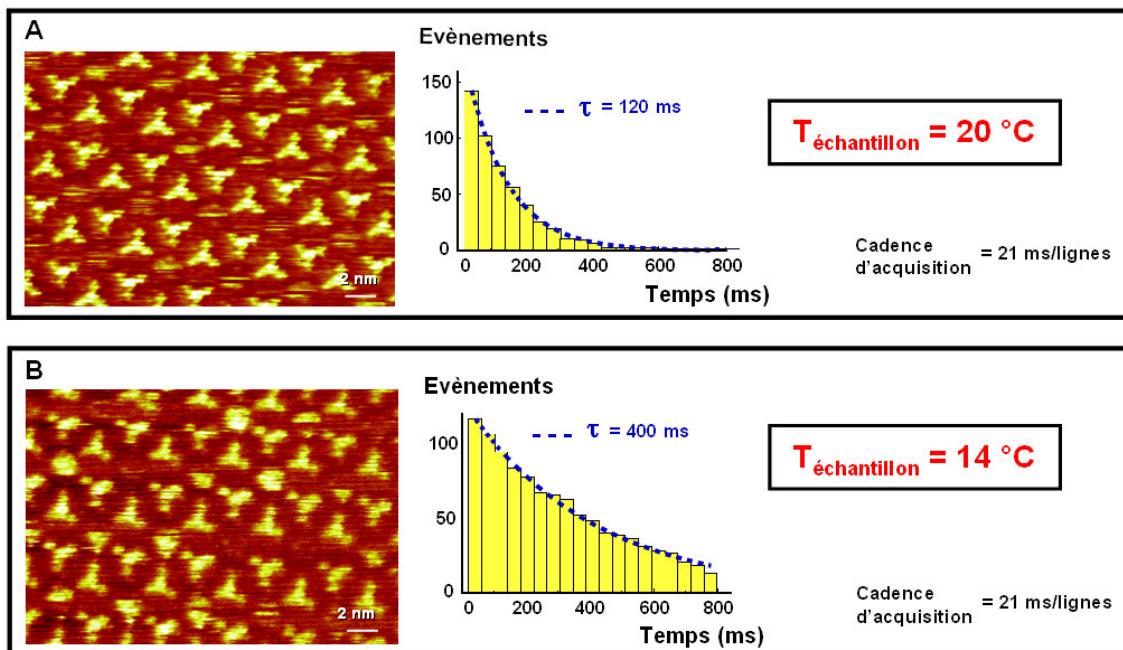
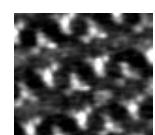


Figure 4.2.8 : Images STM obtenues à 20°C (A) et 14°C (B) pour une même fréquence d'acquisition, sur un dépôt de molécules de Coronène (faiblement concentrées en solution), au sein de cavités de TSB35 OC10. ($15\text{pA} < I_t < 20\text{pA}$, $V_t = 1\text{V}$, cadence d'acquisition = 21ms/lignes, $21 \times 15\text{nm}^2$). Les diagrammes donnent les courbes de décroissance de la présence des molécules au sein des cavités, pour chacune des températures considérées.

On observe sur ces deux images des stries claires et sombres caractéristiques de la diffusion des molécules invitées au sein des cavités. En observant attentivement les stries, nous remarquons qu'à 14°C les stries claires sont en moyenne plus « épaisses » qu'à 20°C. Afin de quantifier ce phénomène nous avons réalisé les courbes de décroissance de la présence des molécules invitées pour chacune des températures. Le temps nécessaire à la réalisation d'une ligne étant connu, le nombre de lignes en abscisse du diagramme est exprimé en millisecondes. Enfin pour ces diagrammes, la largeur des barres correspond au temps nécessaire à la réalisation d'une seule ligne de balayage. Les cadences d'acquisition de ces lignes étant identiques pour les deux images, on peut directement comparer les diagrammes obtenus.

Comme précédemment ces deux diagrammes peuvent être ajustés par des exponentielles décroissantes. De même, les temps caractéristiques déterminés correspondent au temps de résidence moyen des molécules au sein des cavités. On note que si le temps de résidence des molécules à 20°C est de 120 ms, il est de 400 ms à 14°C.



Discussion :

Les images comme les diagrammes montrent que le temps de résidence des molécules de Coronène au sein des cavités de TSB3,5 OC10 augmente quand on baisse la température de l'échantillon. Cette observation est en accord avec une activation thermique du phénomène de diffusion des molécules. Afin de confirmer cette hypothèse nous nous proposons maintenant de mesurer les variations du temps de résidence des molécules invitées de Coronène sur une plus grande plage de température.

Autres températures :*Méthode :*

- La méthode de dépôt des molécules est identique à celle proposée en début de chapitre.
- Les conditions tunnel précisées pour chacune des images.
- Mesure du temps de résidence :

Le système Peltier que nous avons utilisé pour modifier la température de l'échantillon, fonctionne entre -10°C et +60°C. Nous avons donc tenté de relever le temps de résidence des molécules sur cette gamme de température. Néanmoins le temps de résidence des molécules variant rapidement avec la température (un rapport 3,3 entre 20°C et 14°C), la méthode permettant de le mesurer varie elle aussi avec la température :

- Températures comprises entre +60°C et +45°C : Le temps de résidence des molécules au sein des cavités est très (trop) court. Pour le mesurer dans ces conditions il serait nécessaire de stabiliser la pointe au-dessus d'une cavité. Les fluctuations du courant que nous pourrions mesurer seraient alors caractéristiques des arrivées et des départs de molécules de Coronène. Cette expérience est cependant irréalisable du fait de la dérive spatiale importante de la pointe induite par l'augmentation de la température de l'échantillon.

- Températures comprises entre +45°C et +8°C : En augmentant la vitesse de balayage avec la température, et en la diminuant pour les températures plus basses, nous avons pu mesurer le temps de résidence moyen en suivant la même méthode que précédemment (en comptant **le nombre de lignes** séparant apparition et disparition).

- Températures comprises entre -2°C et -10°C : A ces températures le temps de résidence devient trop long pour être mesuré à partir du nombre de lignes séparant apparition et disparition de molécules au sein des cavités. On pourrait certes ralentir suffisamment la vitesse de balayage afin de suivre la dynamique de disparition des molécules, néanmoins pour ces températures la dérive thermique est difficile à atténuer et, afin de suivre une même

zone, il est souvent nécessaire d'accélérer la vitesse de balayage. Ainsi il devient plus évident de compter **le nombre d'images** séparant l'arrivée du départ des molécules au sein des cavités. On obtient des diagrammes équivalents à ceux proposés précédemment sauf que chaque barre correspond cette fois au temps nécessaire à l'acquisition d'une image.

Notons que pour les températures comprises entre +8°C et -2°C, le temps de résidence des molécules est difficilement mesurable par l'une comme par l'autre des méthodes.

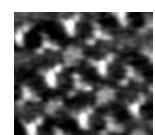
Résultats :

Le tableau 4.2.9 récapitule en fonction de la température de l'échantillon, le temps de résidence moyen mesuré pour des molécules de Coronène au sein de cavités de TSB3,5 OC10 à l'interface liquide-solide. Nous avons également représenté dans ce tableau le point obtenu sous UHV.

Température de l'échantillon T (°C)	Temps de Résidence T (ms)
31,9	40
22,5	95
19,8	120
17	165
15,2	277
13,7	443
11,7	560
-7,4	2800
-9,1	5300
UHV : 26°C	612

Figure 4.2.9 : Ce tableau donne les temps moyen de résidence des molécules de Coronène mesurés à différentes températures de l'échantillon.

Notons que le temps de résidence varie sur plus de deux ordres de grandeur sur la gamme de température sondée.



Discussion :

Un nouvel argument justifiant un processus de surface :

Le tableau présenté figure 4.2.9 rapporte que le temps de résidence des molécules varie sur deux ordres de grandeur, sur la gamme de température étudiée ($\sim 40^\circ\text{C}$). Si les phénomènes dynamiques rapportés ici, étaient régulés par des échanges surface-solution, alors une augmentation d'un facteur 100 du temps de résidence des molécules signifierait une diminution égale du flux de molécules surface \rightarrow solution. Dans le même temps, le flux de molécules allant de la solution \rightarrow surface resterait à peu près le même. Dès lors, la variation d'un facteur 100 du temps de résidence devrait avoir des conséquences de même ampleur sur le taux de remplissage des cavités. Or, nous avons signalé dans la section précédente que le taux d'occupation des cavités ne variait que très faiblement avec la température de l'échantillon. Ce raisonnement simple, basé sur des résultats expérimentaux, est un argument définitif invalidant l'hypothèse d'une dynamique régulée par des échanges surface-solution.

Influence de la température :

Les résultats présentés dans le tableau montrent une forte dépendance du temps de résidence des molécules en fonction de la température. Cela suggère une activation thermique du phénomène observé. Comme nous l'avons exprimé dans les chapitres précédents, ce type de phénomène suit généralement une représentation de type Arrhenius :

$$\frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{E_{\text{saut}}}{k_B T}} \quad (1)$$

Où τ est le temps de résidence moyen des molécules de Coronène dans leurs cavités, A est le facteur pré-exponentielle, E_{saut} correspond à la barrière énergétique que doit franchir une molécule de Coronène pour sortir de sa cavité, k_B est la constante de Boltzmann et T la température de l'échantillon.

L'équation (1) peut se linéariser sous la forme :

$$\ln \frac{1}{\tau} = \ln A - \frac{E_{\text{saut}}}{k_B T} \quad (2)$$

Cette expression offre l'avantage d'être facilement ajustable via une droite de régression.

Afin de vérifier si dans notre cas le temps de résidence suit ce type de loi, nous avons construit la dépendance expérimentale de $\ln(1/\tau)$ en fonction de $1/(k_B T)$. Ce diagramme est proposé figure 4.2.10. Nous avons également représenté sur ce diagramme le point obtenu sous UHV.

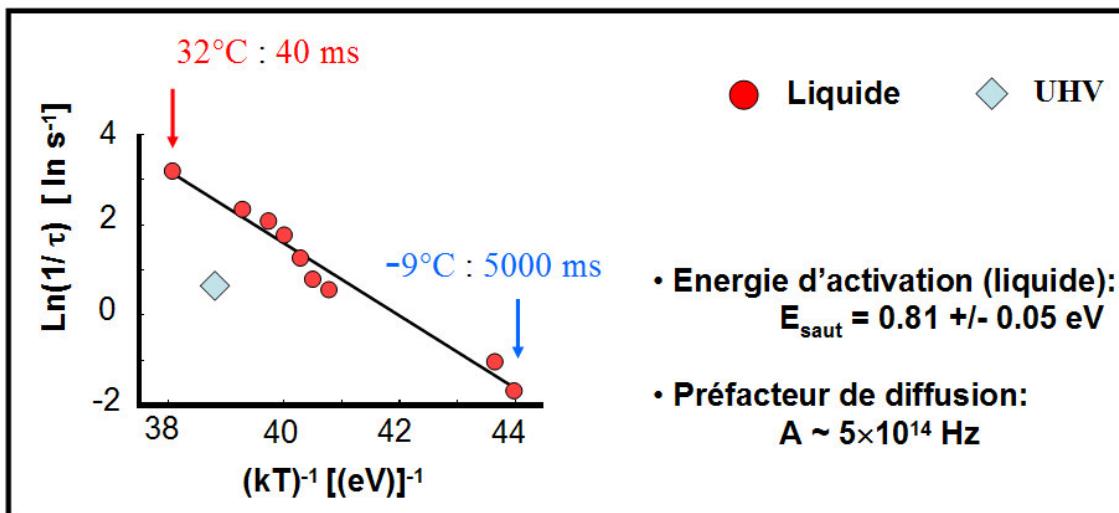


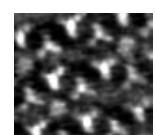
Figure 4.2.10 : Représentation logarithmique du temps de résidence des molécules de Coronène en fonction de la température de l'échantillon. Les points obtenus ont été ajustés par une droite, caractéristique d'une représentation d'Arrhenius. Le coefficient directeur de cette droite correspond à l'énergie d'activation du saut des molécules, alors que son ordonnée à l'origine ($T \rightarrow \infty$) nous permet d'obtenir le préfacteur de diffusion.

Comme on peut le voir sur le graphique, les points représentant la variation du temps de résidence en fonction de la température, peuvent être ajustés par une droite (représentée en noir sur le graphe). Cette droite correspond à une loi d'Arrhenius, et vérifie l'expression (2). Pour une telle représentation on remarque que le coefficient directeur de la droite correspond à une barrière d'activation, quant son ordonnée à l'origine permet d'obtenir le préfacteur de diffusion.

Que peut-on dire de ces deux valeurs ?

Barrière d'activation :

- La barrière d'activation correspond à l'énergie nécessaire à une molécule de Coronène pour sortir de sa cavité. Elle est ici égale à 0,81 eV. Cette valeur paraît très élevée au regard de kT (0,025 eV à 300 K), et l'on peut se demander comment l'agitation thermique peut permettre l'observation d'un phénomène nécessitant une telle énergie. Celui-ci est en fait rendu possible par la grande fréquence d'essais de la molécule dans sa cavité ($\sim 5 \times 10^{14} \text{ Hz}$). Dans ces conditions, et bien qu'énergétiquement défavorable, la molécule va pouvoir sauter (rarement



au regard du nombre de tentatives, mais fréquemment à notre échelle de temps) de cavités en cavités à température ambiante.

- On peut comparer l'énergie d'activation mesurée ici à l'énergie de désorption du Coronène depuis une surface d'HOPG que nous avons donnée précédemment (Energie désorption surface-liquide > 1,2eV). En considérant un même préfacteur de 5×10^{14} Hz, une barrière d'activation 1,2eV signifierait un temps de résidence de plusieurs jours à 20°C, ce qui se situe loin en dehors des barres d'erreurs. Il s'agit donc d'une confirmation d'un des arguments militant pour une diffusion de surface des invités.
- Sur le diagramme nous avons également placé la valeur du temps de résidence des molécules de Coronène obtenu sous UHV (diamant bleu clair sur le graphique). N'ayant pas la possibilité de faire varier la température sur le système expérimental nous n'avons pas pu obtenir de point à une autre température. Cependant, si le préfacteur de l'exponentielle ne dépend que de l'environnement en surface de la molécule (taille de la cavité par rapport à celle de la molécule, nature des interactions entre molécules invitées et hôtes...), alors on peut supposer que ce préfacteur est le même sous-vide et à l'interface liquide-solide. Ainsi en considérant un préfacteur de 5×10^{14} Hz, on obtient une énergie d'activation de 0,86eV, soit une différence de 0,05eV (6%) avec la valeur obtenue à l'interface avec le solvant. Si cette observation montre que les deux phénomènes ont (très probablement) la même nature, elle montre néanmoins que le solvant joue un rôle (faible mais mesurable) dans la dynamique des molécules de Coronène. Une hypothèse pour expliquer l'influence du solvant serait peut-être liée à une solvatation partielle des molécules de Coronène qui sont en contact direct avec les molécules du solvant. Cette dernière diminuerait légèrement l'énergie de diffusion des molécules invitées. Une étude de la dynamique des molécules invitées pour des solvants comportant des viscosités et des « pouvoirs de solubilisation » différents devrait permettre d'apporter des éléments de réponse à cette hypothèse. Cette étude n'a pu être réalisée avant la rédaction de ce manuscrit.
- On peut également comparer cette valeur à d'autres énergies de diffusion, mesurées selon le même type de méthode, et pour des molécules de masse et de nature équivalente^{1,2,3}. On remarque alors que la valeur que nous avons obtenue est proche d'énergies d'activation de phénomènes de diffusion observés pour des molécules en forte interaction avec le substrat (chimisorption). La molécule de Coronène n'est elle que physisorbée sur le graphite. Cette comparaison semble donc montrer que la barrière de saut des molécules de Coronène est fortement influencée par ses interactions avec les molécules constituant la matrice hôte.

¹ J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern. "Direct observation of surface diffusion of large organic molecules at metal surfaces: PVBA on Pd(110)." *J. Chem. Phys.* **110**, 5351 (1999).

² J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern. « Mobility and bonding transition of C₆₀ on Pd(110). » *Phys. Rev. B* **64**, 161403 (2001).

³ M. Schunack, T. R. Linderoth, F. Rosei, E. Laesgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher. « Long Jumps in the Surface Diffusion of Large Molecules. » *Phys. Rev. Lett.* **88**, 156102 (2002).

Préfacteur de diffusion :

Le préfacteur de l'exponentielle est plus difficile à interpréter. Nous pouvons tenter plusieurs approches pour expliquer sa nature physique :

- Approche « mécanistique » :

Traditionnellement, on interprète ce préfacteur comme une fréquence d'essais de « saut »¹.

Dans le cas présent on pourrait donc le comparer à la fréquence avec laquelle la molécule invitée entre en collision avec les molécules délimitant la cavité. Dans une approche mécanistique cette dernière peut être estimée à partir de la vitesse de diffusion de la molécule dans la cavité, que nous avons donné dans le chapitre précédent (4m/s à température ambiante). Si l'on considère que le centre de masse de la molécule de Coronène doit parcourir une distance de 0,4nm pour rejoindre l'autre bord de la cavité, alors la fréquence d'essais obtenue est de 10^{10} Hz. Cette valeur obtenue est donc inférieure par 4 ordres de grandeur à celle mesurée.

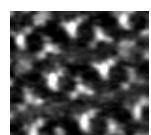
- Approche « physique des surfaces » :

En physique des surfaces, la loi d'Eyring est souvent utilisée pour décrire des phénomènes simples de diffusion de surface. Pour la diffusion d'un atome individuel sur une surface la fréquence d'essai est considéré égale à celle de phonons de surface de plus hautes énergie, excités à une température T, soit kT/\hbar ($=10^{13}$ Hz). La fréquence d'essais correspond alors à une fréquence de vibration de l'atome sur la surface. Dans notre cas la problématique est assez différente. Il ne s'agit pas d'observer la diffusion d'un seul atome, mais d'une molécule en comportant 42. De plus celle-ci ne diffuse pas de sites atomique en sites atomique, mais de cavités en cavités, séparées entre elles par 3,8nm. Les deux dynamiques considérées sont très différentes aussi bien dans la nature de l'objet en mouvement, que dans le trajet parcouru par cet objet. Bien que la valeur mesurée soit assez proche de kT/\hbar , il paraît assez difficile d'attribuer des propriétés identiques à des objets si différents.

- Approche « visco-élastique » :

Les interprétations du préfacteur de diffusion donnée ci-dessus ne sont pas pleinement satisfaisantes. Jusqu'ici, nous avons considéré que la loi d'Arrhenius obtenue était caractéristique d'une diffusion de surface « classique ». Si ce modèle est effectivement adapté à de tels phénomènes il s'applique également à un grand nombre d'autres réactions.

¹ J. V. Barth « *Transport of adsorbates at metal surfaces : from thermal migration to hot precursors* » Surf. Sci. Rep. **40**, 75 (2000).



Notons tout d'abord que la loi d'Arrhenius a été établie empiriquement, et dans le but d'expliquer des réactions chimiques du premier ordre, telle que la dissociation de H_2O_2 . La barrière d'activation représentant dans ces cas l'énergie nécessaire pour permettre l'activation du processus considéré, et le préfacteur une fréquence de collision entre particules. Cette loi a, dès lors, été utilisée pour décrire des processus de diffusion de surface, mais également pour décrire l'évolution de la viscosité d'un fluide avec sa température.

L'étude de la dynamique des molécules de TSB3,5 composant les matrices (présentée chapitres 3.2, 3.3) a révélé une surprenante mobilité de ces molécules en surface, notamment due à la mobilité des chaînes alkyles sur la surface d'HOPG. De cette étude nous avons conclu que les propriétés dynamiques de ces réseaux (pourtant cristallins) montraient de nombreuses similitudes avec celles d'un liquide de surface de forte viscosité. Dès lors on peut se demander si la diffusion des molécules de Coronène de cavités en cavités ne peut s'interpréter comme un transport de ces molécules à travers une barrière « visqueuse » constituée par les molécules de TSB3,5 du réseau, et plus particulièrement par les chaînes alkyles de ces molécules. Dans ces conditions, la dynamique des molécules de Coronène serait régie par la variation de la « viscosité » de la matrice avec la température, qui peut suivre une loi d'Arrhenius, identique à celle que nous avons mesuré.

Le fait que nos valeurs expérimentales suivent une loi d'Arrhenius n'est donc pas forcément caractéristique d'une diffusion de surface classique, mais peut également s'interpréter par une modification de « viscosité » de la barrière composée par les chaînes des molécules de la matrice. En allouant une forte responsabilité aux chaînes alkyles des molécules de TSB3,5 dans la dynamique des molécules invitées, cette hypothèse permet également de comprendre pourquoi les systèmes hôtes-invités décrits dans la littérature ne rapportent pas (ou rarement) de phénomènes de diffusion des molécules invitées. En effet, les molécules hôtes de ces systèmes sont toutes dépourvues de chaînes alkyles ou de groupements susceptibles de jouer un rôle équivalent^{1,2,3}. Cette hypothèse est également en accord avec de fortes interactions entre molécules hôtes et invitées évoquées au-dessus. La différence entre les paramètres dynamiques obtenus sous vide et à l'interface liquide-solide, trouve également une nouvelle justification dans le cadre de cette hypothèse : le solvant devant modifier la stabilité des chaînes et, du coup, la dynamique des invités.

Afin d'obtenir une meilleure représentation du fonctionnement de la matrice de nouvelles données sont nécessaires. Nous reviendrons donc plus en détail sur l'interprétation du préfacteur et de l'énergie de saut en fin de chapitre.

¹ S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. A. Heckl. "Incorporation and manipulation of Coronene in a organic template structure." *Langmuir* **20**, 9403 (2004).

² J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton. "Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies." *Nature* **424**, 1029 (2003).

³ S. Stepanov, M. Lingenfelder, A. Dimitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth, K. Kern. "Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems." *Nat. Mater.* **3**, 229 (2003).

Conclusions :

Nous avons vu dans ce sous-chapitre que lorsqu'elles sont déposées dans des cavités de TSB3,5 OC10 en conditions sous-stoéchimétrique, les molécules de Coronène diffusent en surface de cavités en cavités. Cette diffusion s'est révélée être un processus Markovien, peu dépendant du taux d'occupation des cavités, et dont le moteur est l'agitation thermique. Ainsi le temps de résidence des molécules au sein des cavités est fortement influencé par la température de l'échantillon. Cette dépendance du temps de résidence avec la température a pu être ajustée sur une loi d'Arrhenius. Ceci nous a permis de mesurer la barrière d'activation de la dynamique ainsi qu'un préfacteur de diffusion dont une interprétation satisfaisante n'a pu être apporté pour le moment. Néanmoins ces résultats ont pu montrer que l'énergie de diffusion des molécules était fortement dépendante des interactions entre molécules invitées et molécules hôtes, au sein desquelles les chaînes alkyles sont suspectées de jouer un rôle majeur.

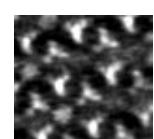
Si cette étude a permis d'observer et de comprendre certains des paramètres influant sur la dynamique des molécules de Coronène invitées, de nombreuses questions restent en suspend : Quel est le trajet suivi par les molécules pour passer d'une cavité à une autre ? Sur quelle distance moyenne diffusent les molécules invitées ? Pourquoi les études réalisées sur des systèmes hôtes-invités, **à priori** équivalents, ne rapportent-elles pas de phénomènes dynamiques identiques ? Quel est le rôle joué par les chaînes alkyles ? Peut-on utiliser ces propriétés afin de contrôler la dynamique des molécules invitées ?...

Afin de mieux comprendre les différents mécanismes intervenant dans la diffusion des molécules invitées et pour tenter d'élucider certaines des interrogations formulées ci-dessus nous proposons d'étudier en détails les propriétés dynamiques du HBC au sein des mêmes cavités, avant d'étendre l'étude à d'autres molécules invitées, ainsi qu'à d'autres molécules hôtes.

10- Influences de la molécule invitée : Molécule d'Hexabenzocoronène (HBC)

Dépôt de HBC :

Nous venons de voir que la dynamique des molécules invitées est fortement influencée par ses interactions avec les molécules de TSB3,5. La molécule de HBC est de même nature chimique que le Coronène, mais de taille supérieure. Dans une approche naïve on peut penser que les interactions plus nombreuses que la molécule de HBC entretient avec la cavité peuvent induire des propriétés dynamiques sensiblement différentes de celles observées pour des molécules de Coronène.



Méthode :

Les méthodes de dépôt et d'imagerie sont équivalentes à celles utilisées pour l'étude de la dynamique du Coronène.

Résultats :

L'image B figure 4.2.11 est caractéristique d'un dépôt de molécules de HBC au sein de cavités de TSB35 OC10, à partir de solutions faiblement concentrées en molécules invitées. Cette image acquise à la même température, et avec une vitesse de balayage inférieure à celle de l'image A figure 4.2.2, ne révèle que des cavités occupées ou vides, et aucune cavité striée. Des images réalisées à la suite de celle proposées (non présentées dans le manuscrit) **ne montrent aucune modification de la répartition des molécules de HBC au sein des cavités**. Une expérience équivalente réalisée à 47°C rapporte exactement les mêmes résultats qu'à 20°C.

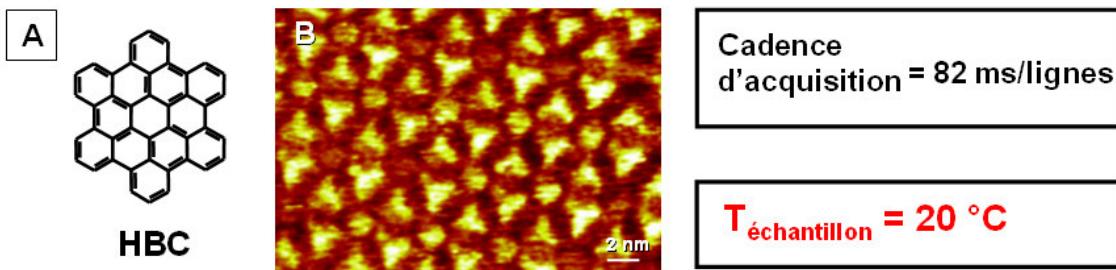


Figure 4.2.11 : Image STM ($I_t=15\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$) d'un dépôt faiblement concentré de molécule de HBC au sein d'une matrice hôte de TSB3,5_OC10.

L'image A figure 4.2.12 a été obtenue dans les mêmes conditions d'images et sur le même échantillon que l'image A figure 4.2.11. On y observe un **défaut** (rarement observé) dans l'organisation des molécules du réseau, se traduisant par une augmentation de ~50% (flèche noire) de la distance séparant deux molécules de TSB3,5 adjacentes par rapport à la distance habituelle (flèches bleues). Dans les deux cavités situées de part et d'autre de ce défaut on observe des stries caractéristiques de phénomènes dynamiques. Le diagramme en B rapporte la superposition des profils des hauteurs réalisés sur ces stries suivant les traits noir et bleu dessinés sur l'image en insert en B. On observe une parfaite complémentarité de ces deux profils.

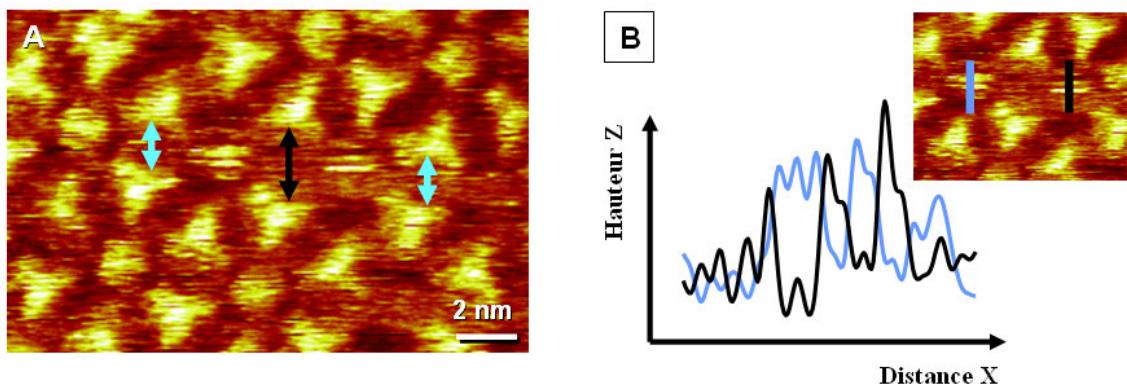
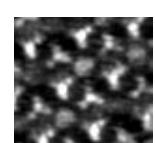


Figure 4.2.12 : Image STM ($I_t=15\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$) d'un dépôt faiblement concentré de molécule de HBC au sein d'une matrice hôte de TSB3,5_OC10 (A). Un défaut d'organisation de la matrice résultant en un accroissement de 50% de la distance séparant 2 molécules de TSB3,5 (flèche noire) est observable sur cette image. Les profils des hauteurs relevés dans les cavités se trouvant de part et d'autre de ce défaut sont proposés en B.

Discussion :

- Les premiers résultats décrits ici montrent sans ambiguïté que la molécule de HBC une fois adsorbée au sein des cavités y reste piégée, et ne peut diffuser en direction d'une autre cavité. Ceci montre que la matrice est capable de conférer des propriétés dynamiques différentes aux molécules qui s'adsorbent dans ses cavités, en fonction de leurs caractéristiques géométriques. Ces deux molécules ayant la même nature chimique, les différences de dynamiques observées ici doivent être liées à la taille des molécules. La matrice agit donc comme un tamis moléculaire de surface permettant à certaines molécules de diffuser quand d'autres restent piégées dans les cavités.
- Dans les cavités situées de part et d'autre du défaut imagé en figure 4.2.12, l'apparition de stries complémentaires marque les sauts successifs (5 sauts) d'une même molécule de HBC entre ces deux cavités. En effet, la disparition de la molécule dans une cavité étant systématiquement corrélée avec son apparition dans la cavité voisine du défaut permet de conclure qu'il s'agit de la même molécule, et que la molécule ne visite aucune autre cavité. Cette observation peut paraître surprenante après que nous ayons conclu à l'incapacité des molécules de HBC à diffuser de cavités en cavités au sein de la matrice. Il faut cependant noter que cette mobilité n'a été observée que dans le cas particulier d'un accroissement d'environ 50% de la distance séparant les deux molécules de TSB3,5 qui marquent la frontière entre ces cavités. Notons également, que les autres cavités inoccupées de l'image ne sont jamais « visitées » par cette molécule de HBC. L'agrandissement de cette zone est donc la raison ayant permis la diffusion du HBC. Notons que cette zone est occupée par les chaînes alkyles des molécules de TSB3,5.



- La diffusion, même liée à un défaut, de cette molécule de HBC est un nouvel argument confirmant une diffusion de surface des molécules.

Nous avons signalé précédemment que les chaînes alkyles des molécules de TSB3,5 doivent jouer un rôle majeur dans la diffusion des molécules invitées. Cette constatation est confirmée par les résultats présentés ici, où la dynamique des molécules de HBC est interdite à l'exception d'un défaut correspondant à un accroissement de la zone occupée par les chaînes alkyles. Si la matrice de TSB3,5 peut être considérée comme un tamis moléculaire de surface, il semble alors que les zones occupées par ces chaînes agissent comme **des « canaux »** régulant le passage des molécules en fonction de leur taille. En effet, si les molécules de HBC, « trop larges » (1,6 nm), ne passent pas à travers ces canaux, les molécules de Coronène, « plus étroites » (1,2 nm), y circulent plus librement. Cela signifie également que les parties conjuguées des molécules de TSB3,5, agissent comme des zones « isolantes » au passage des molécules invitées. Ce résultat explique une nouvelle fois pourquoi les résultats obtenus avec des molécules hôtes composées uniquement de parties conjuguées ne permettent pas la diffusion de molécules invitées.

Co-dépôt HBC-Coronène :

Afin de confirmer ce résultat nous avons réalisé des expériences de co-dépôt de Coronène et de HBC, tous deux en faible concentration en solution, au sein des cavités de TSB3,5 OC10. L'image A figure 4.2.13 est caractéristique d'un tel dépôt pour une vitesse de balayage lente, alors que les trois images successives (tirées d'un film en contenant 50) proposées en B ont été obtenues pour une cadence de balayage plus importante sur un même échantillon. (Notons que sur ces trois images nous avons surligné artificiellement en bleue les molécules invitées dont la position est restée la même tout au long de la séquence, et en vert les molécules invitées mobiles.)

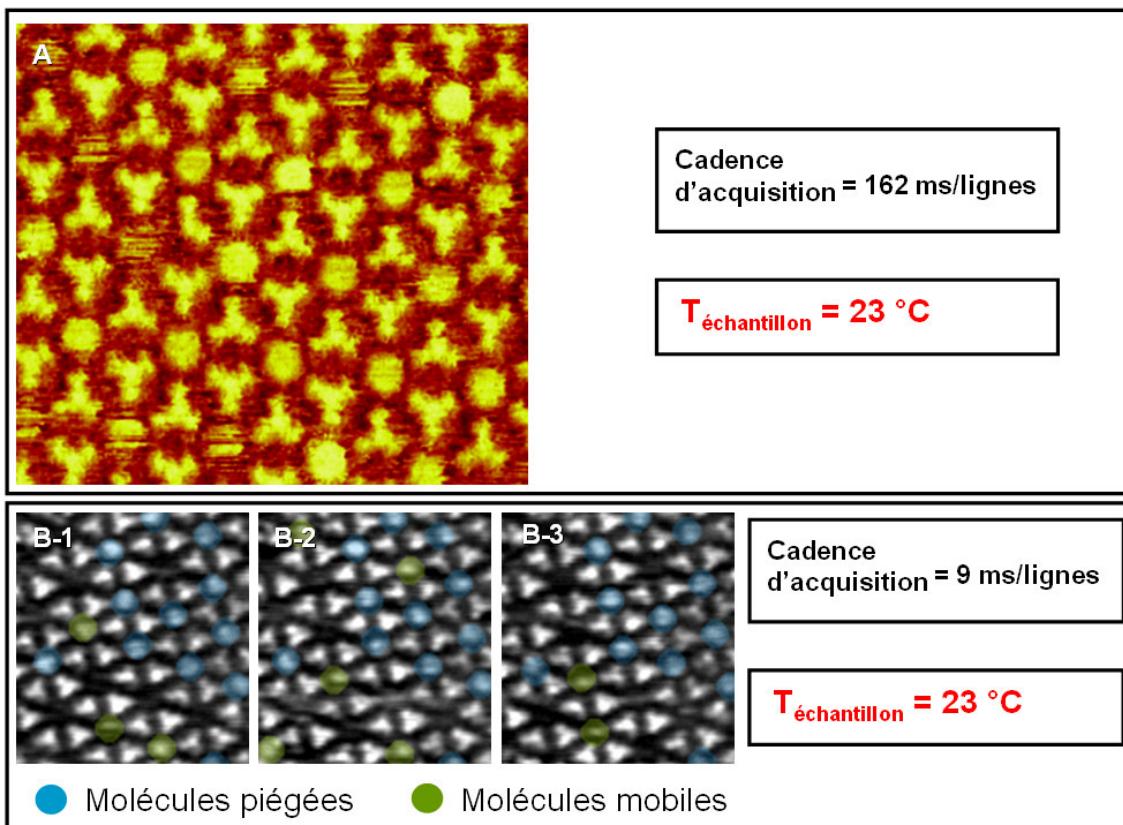
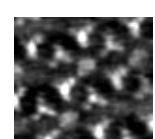


Figure 4.2.13 : Images STM d'un dépôt réalisé à partir d'une solution faiblement concentrée en molécules de Coronène et de HBC sur une matrice de TSB3,5_OC10, pour des vitesses de balayage lentes (A ($I_t=8\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$, $20\times20\text{nm}^2$)), ou rapide (B, $I_t=16\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$, $16\times16\text{nm}^2$). Les images B-1, B-2, B-3 sont consécutives, et font parties d'une série comportant 50 images. Nous y avons artificiellement surligné en bleue les molécules invitées restées immobiles tout au long de la séquence et en vert les molécules invitées mobiles.

Résultats :

Sur l'image A obtenue avec une faible cadence d'acquisition, on observe des disques brillants caractéristiques de molécules immobiles et des disques striés caractéristiques de molécules en mouvement. Le caractère mobile ou immobile des molécules occupant chacune des cavités se conserve sur plusieurs images successives sans modifications. A cadence d'acquisition plus élevée (Images B) on n'observe plus de stries, mais des cavités vides ou occupées tout au long de l'acquisition de l'image. Sur une seule image aucune différence ne peut être observé entre les différents occupants des cavités. Par contre, si on compare des images successives on peut repérer des occupants immobiles tout au long de la série (surlignés en bleu), et d'autres apparaissant et disparaissant continuellement (représentés en vert). Sur l'image B-1 on observe une cavité inoccupée entourée de 6 cavités occupées par des occupants immobiles. Cette cavité apparaît occupée sur



l'image B-2, puis vide à nouveau sur l'image B-3. Ce phénomène a pu être observé plusieurs fois au cours de la série d'images, avec approximativement la même fréquence que pour les autres cavités.

Discussion :

En réalisant un co-dépôt de molécules de Coronène et HBC en faible concentration au sein des cavités de TSB3,5 OC10, nous avons obtenu des invités présentant des caractéristiques dynamiques de deux natures différentes. De ces observations nous déduisons que les invités immobiles (bleus) correspondent à des molécules de HBC piégées quand les invités mobiles (verts) correspondent à des molécules de Coronène diffusant entre les cavités non occupées par le HBC. Des mesures de temps de résidence de ces molécules de Coronène ont été réalisées sur des échantillons comportant des taux d'occupations variable en HBC. Elles n'ont révélé aucune altération de la mobilité des Coronène. Ce résultat montre que la présence de molécules de HBC dans une cavité ne modifie pas la dynamique des molécules de Coronène adsorbées dans les cavités adjacentes.

Le fait que des molécules de Coronène puissent apparaître puis disparaître d'une cavité entourée de cavités occupées par des molécules de HBC confirme que le HBC n'influe pas sur la diffusion des molécules de Coronène.

Cela confirme également que le transport des molécules invitées n'est pas limité à des sauts de cavités adjacentes en cavités adjacentes, et que des sauts à longue distance participent à cette dynamique.

Les résultats présentés ci-dessus peuvent être résumés à partir de deux images :

- l'image moyenne (B figure 4.2.14) où seules les molécules de HBC apparaissent.
- l'image en variance (C figure 4.2.14) où seules les cavités où diffusent les molécules de Coronène apparaissent.

L'image de variance, également caractéristique des fréquences d'arrivée et de départ des molécules, montre que la cavité encerclée par des molécules de HBC piégées à une fréquence d'occupation équivalente aux cavités directement connectées entre elles.

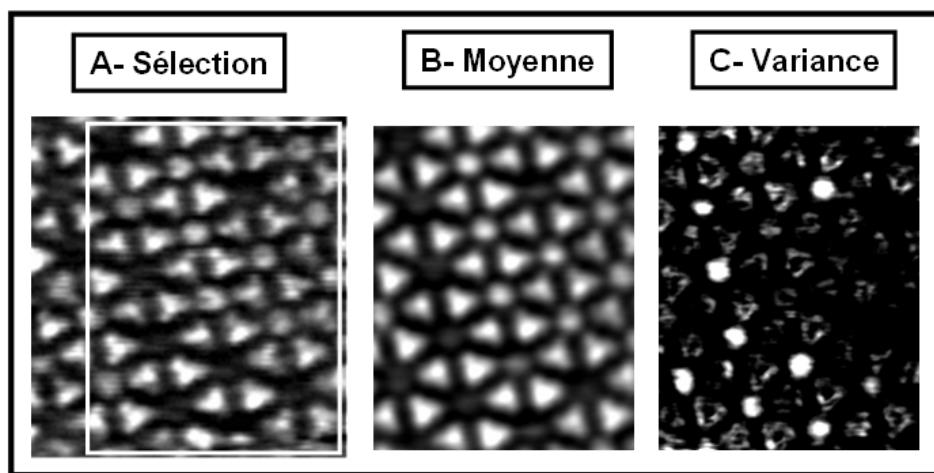
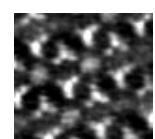


Figure 4.2.14 : Image STM brute appartenant à la série de 50 images consécutives mentionnée figure 4.2.13 (A). En B nous représentons l'image moyenne obtenue à partir de ces 50 images, et en C l'image de variance. Ces deux images correspondent à la zone comprise à l'intérieur du cadre blanc de l'image A. Seule cette zone a pu être traitée correctement pour des problèmes de dérive thermique au cours de l'acquisition de la séquence.

Conclusions :

Ces résultats illustrent les propriétés de tamis moléculaire 2D des matrices réalisées à partir de molécules de TSB3,5 OC10, capable de contrôler simultanément, et sélectivement en fonction de leur taille, la dynamique de différentes molécules invitées. En observant en temps réel le fonctionnement de ce tamis de surface, il a ainsi été possible d'obtenir une résolution chimique sur les objets piégés au sein des cavités, et ceux à partir de leurs propriétés dynamiques.

Si la sélectivité en taille de la diffusion des molécules invitées par la matrice hôte semble assurée par les chaînes alkyles, les parties conjuguées des molécules formant la matrice semble empêcher la diffusion, et joue le rôle de « barrière ». Ces résultats montrent également que l'occupation d'une cavité par une molécule invitée ne modifie n'y la fréquence de saut, ni le trajet des molécules situées dans les cavités adjacentes. Cette observation aura permis en outre de confirmer l'existence de sauts à longue distance.



11- Influences de la molécule invitée suite: BPP et BPL vs Coronène

Afin de comprendre les mécanismes fins assurant la sélectivité entre molécules mobiles et molécules fixes, nous proposons maintenant d'observer comment évolue la mobilité des molécules invitées en fonction de leur nature.

Ainsi deux autres molécules seront testées ici : Le Benzo(rst)PéryLène (BPL) et le Benzo(rst)PentaPhène (BPP). Ces deux molécules ont été choisies car elles possèdent des propriétés complémentaires au Coronène, puisque la molécule de BPL possède approximativement la même taille et la même forme que le Coronène mais est plus légère de deux carbones, quand la molécules de BPP a la même masse que le Coronène, mais une forme plus allongée. Cette étude devrait donc nous permettre d'observer séparément les influences respectives du nombre de carbones (de la masse ?) et de la forme de la molécules invitée.

Méthode :

- Les dépôts ont été réalisés suivant la même méthode que précédemment.

Résultats :

Comme pour le Coronène, l'observation de dépôts faiblement concentrés en solution de molécules de BPL et BPP au sein des cavités du TSB3,5 OC10 conduit à l'observation de stries (ou d'apparition et de disparition de molécules selon la température) au sein des cavités. En suivant la méthode précédemment expliquée nous avons réalisé des mesures de temps de résidence pour chacune de ces molécules à différentes températures.

Les diagrammes présentés figure 4.2.15 donnent la variation du temps de résidence mesuré en fonction de la température de l'échantillon (selon la représentation d'Arrhenius) des molécules de BPP et BPL comparée à celle du Coronène.

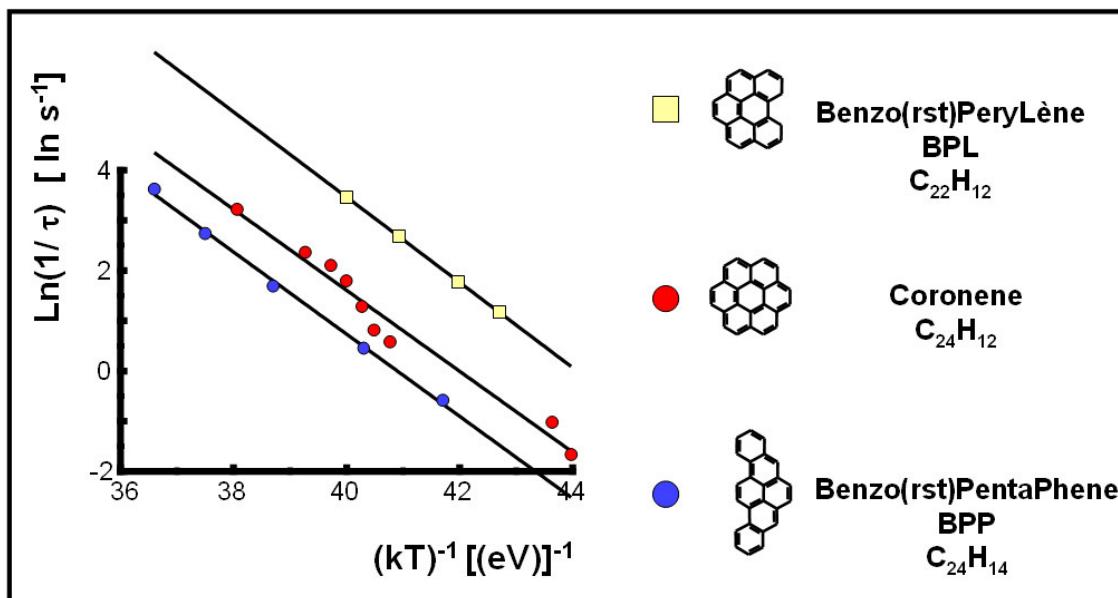
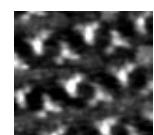


Figure 4.2.15 : Graphique représentant la variation du temps de résidence moyen en fonction de la température de l'échantillon, de trois molécules invitées différentes : le BPL, le Coronène et le BPP, au sein des cavités de la molécule de TSB3,5_OC10. Les points expérimentaux sont ajustés par une droite de régression.

Pour chacune des molécules les points expérimentaux ont été ajustés sur une loi d'Arrhenius. A partir de ces courbes nous pouvons mesurer le préfacteur de diffusion et l'énergie d'activation de cette diffusion. Les résultats sont rapportés tableau 4.2.16 :

	Energie d'activation (eV)	Préfacteur de diffusion (Hz)
BPL	0,85	$1,8 \times 10^{16}$
Coronène	0,81	$5,2 \times 10^{14}$
BPP	0,82	$3,4 \times 10^{14}$

Tableau 4.2.16 : Tableau rapportant les valeurs expérimentales des énergies d'activation et du pré-facteur de diffusion obtenues à partir d'une représentation d'Arrhenius pour les trois invitées.



Discussion :

- La première conclusion des résultats proposés ici, est que les phénomènes de transport observés au sein de la matrice de TSB3,5 OC10 ne sont pas limités aux seules molécules de Coronène et s'applique, au minimum, aux autres molécules de type PAH de taille et de forme adaptées.
- Dans une première approximation, on remarque que les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation ou le préfacteur de diffusion sont relativement proches pour les trois molécules. Cependant les différences de temps de résidence mesurées pour ces molécules à une même température sont sensiblement différents, et ne peuvent être imputées à un artefact expérimental ou une erreur de mesure (par exemple à 15°C le temps de résidence du BPL est de 40ms, celui du Coronène est de 280ms, et celui du BPP est de 635ms). Les droites obtenues pour les 3 molécules caractérisent donc bien des dynamiques différentes.
- Aux vues des valeurs expérimentales obtenues il est cependant difficile de déterminer qui de la hauteur de barrière ou de préfacteur de diffusion (ou les deux) varie d'une molécule à l'autre. Pour illustrer cette observation (figure 4.2.17) nous avons représenté les mêmes points expérimentaux proposés figure 4.2.15, mais ajustés en maintenant constant le préfacteur de diffusion (A), ou l'énergie d'activation (B). Les mesures obtenues à partir de ces ajustements d'Arrhenius sont données respectivement pour chaque molécule. Les droites d'ajustement présentées semblent toutes pouvoir correspondre aux valeurs expérimentales mesurées.

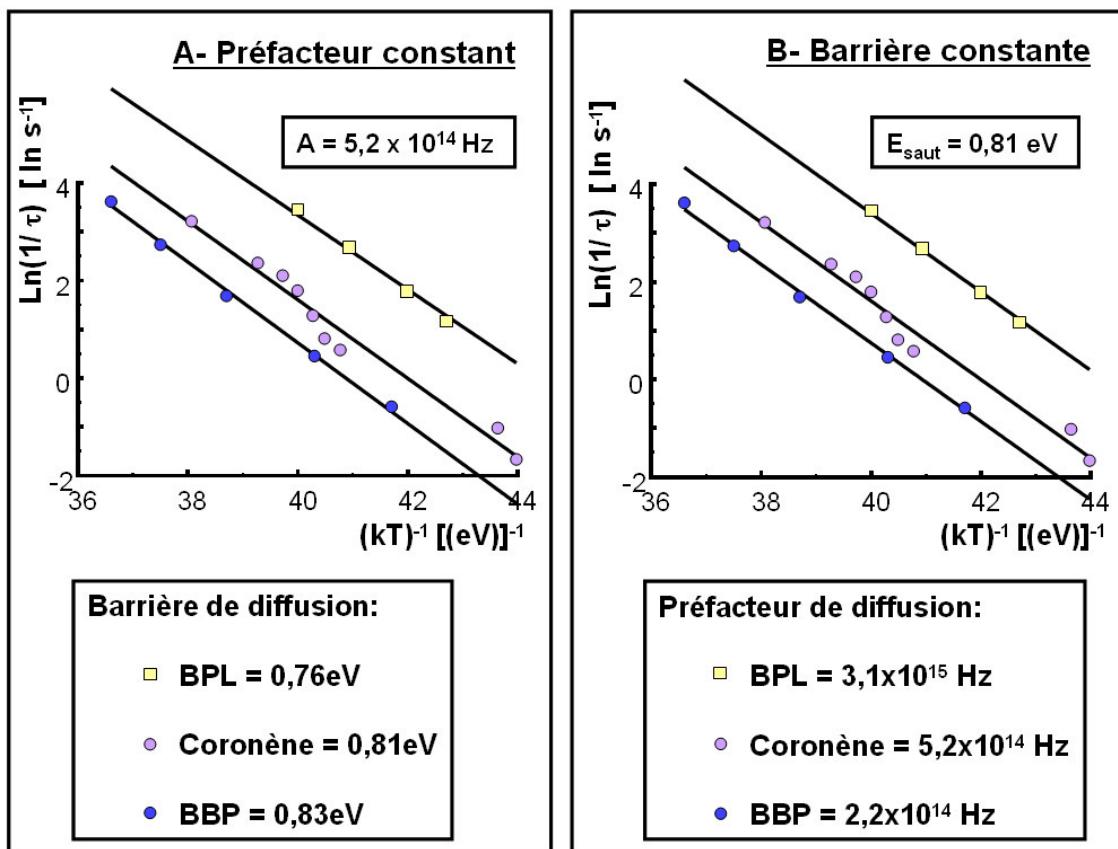
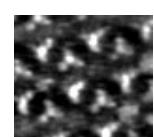


Figure 4.2.17 : Nous avons ajusté ici les points expérimentaux obtenues pour les 3 molécules invitées différentes, en maintenant constant l'ordonnée à l'origine (préfacteur de diffusion (A)) ou le coefficient directeur (barrière d'activation (B)) des droites de régression.

- Les résultats présentés montrent que le couple « préfacteur de diffusion + barrière d'activation » est différent pour chacune des trois molécules. Cela signifie que la matrice confère à ces molécules des propriétés dynamiques spécifiques à chacune.
- La figure 4.2.17 montre par contre qu'on ne peut déterminer à partir des résultats présentés ici, qui, du préfacteur ou de la barrière, varie dans chacun des cas. Il est néanmoins possible de faire certaines hypothèses :

- BPL vs Coronène :

Le BPL est, comme nous l'avons décrit, une molécule plus légère de deux carbones, et de forme (quasi)équivalente à la molécule de Coronène. Dans ces conditions, l'énergie d'activation permettant à l'invité de sortir d'une cavité (que cette énergie soit liée aux interactions entre cette molécule et le substrat ou à des interactions avec les molécules de la matrice) devrait être inférieure à celle du Coronène. Dès lors la valeur 0,85eV



obtenue par un ajustement libre des valeurs expérimentales paraît peu crédible pour cette molécule. Les limitations expérimentales qui ne nous ont pas permis d'obtenir des points à des températures plus élevées (temps de résidence trop courts) ou plus basses (trop de dérive thermique au regard de la mesure) induisent des barres d'erreurs (figure 4.2.17) pouvant expliquer cette mesure.

Si on fait l'hypothèse d'un préfacteur de diffusion identique pour ces deux molécules, on obtient alors une diffusion plus basse de 0,05eV pour l'activation du saut du BPL par rapport à celui du Coronène ce qui semble plus raisonnable.

- BPP vs Coronène :

Cette fois nous nous retrouvons dans le cas inverse, puisque le BPP à la même masse (à 2 atomes d'hydrogène près) que la molécule de Coronène mais une forme très différente puisque, comme nous l'avons souligné dans le chapitre relatant la dynamique intra cavité des molécules invitées, le BPP possède, dans son grand axe, la même taille que le HBC. Ainsi les différences observées dans la dynamique de ces deux molécules ne devraient pouvoir s'expliquer que par les différences de forme entre le BPP et le Coronène.

Le nombre de carbones (tous hybridés de la même manière) étant identique on peut faire l'hypothèse que les interactions entre molécules invitées et substrats et molécules invitées-molécules hôtes sont du même ordre. Si l'énergie d'activation du saut des molécules dépend de ces différentes interactions il paraît alors raisonnable de conclure que cette énergie est du même ordre pour les deux invitées. Dans ces conditions on mesure un préfacteur environ 2,5 x plus important pour le Coronène que pour le BPP.

Dans les deux hypothèses que nous venons de faire, l'énergie d'activation des molécules est essentiellement dépendante des interactions molécules-molécules et molécules-substrat, alors que le préfacteur de diffusion semble varier avec la forme des molécules. Si pour l'énergie d'activation la dépendance paraît assez naturel, peut-on expliquer la dépendance du préfacteur avec la forme de l'invité ?

Le réseau de la molécule de TSB3,5 OC10 s'est révélé capable de contrôler la dynamique de molécules invitées sélectivement en fonction de leur masse, de leur forme ou de leur taille. Les zones occupées par les chaînes alkyles qui séparent les cavités semblent être à l'origine de cette sélectivité. Afin de sonder plus avant l'influence de ces zones, et dans le but d'accroître le contrôle sur la mobilité en surface des molécules, nous proposons maintenant d'étudier l'évolution de la dynamique du Coronène au sein de matrices composées de molécules hôtes comportant des chaînes de longueur différentes.

12- Influences de modifications de la structure des tamis ...

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, diminuer ou augmenter la taille des chaînes des TSB3,5 signifie également diminuer ou augmenter la surface de la cavité et la largeur des « canaux ». Il semble dès lors particulièrement intéressant d'observer l'influence des modifications de la structure des tamis sur la dynamique des molécules invitées.

...sur la dynamique du HBC :

Au sein de la matrice réalisée à partir de molécules de TSB3,5 chaînes OC10, la molécule de HBC reste piégée au sein des cavités. La raison évoquée au cours de l'étude précédente était que les zones séparant les parties conjuguées de molécules de TSB3,5, les « canaux », sont trop étroits et empêchent le passage de la molécule de HBC. Nous avons donc déterminé, à partir des modèles proposés pour l'organisation en nid d'abeilles des molécules de TSB3,5 chapitre 2, la distance séparant les parties conjuguées des molécules de TSB3,5 pour les différentes longueurs de chaînes figure 4.2.18. Ce tableau montre qu'en élargissant la taille des « canaux » de deux atomes de Carbone (chaînes OC12) ceux-ci restent trop étroits pour permettre la mobilité des molécules de HBC.

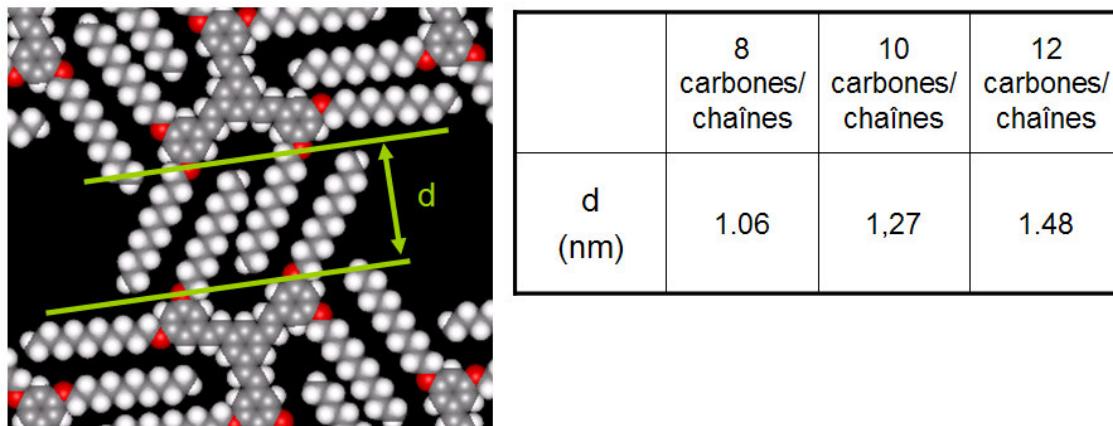
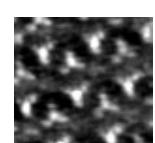


Figure 4.2.18 : Largeur estimée du canal en fonction de la longueur des chaînes.

Cette vision très mécaniste, ne semble pas autoriser la diffusion des molécules de HBC au sein de la matrice obtenue à partir de molécules de TSB3,5 OC12. Il se peut cependant qu'augmenter de deux carbones la taille des zones occupées par les chaînes alkyles constitue un abaissement suffisant de l'énergie d'activation de saut des molécules de HBC, et puisse leur permettre de diffuser de cavités en cavités. Nous nous proposons maintenant de vérifier cette possibilité.



Méthode :

Celle-ci est identique en tous points à celle du chapitre précédent, si ce n'est que les matrices sont ici réalisées à partir de molécules de TSB3,5 chaînes OC12.

Résultats :

Les molécules de HBC restent piégées au sein des cavités, même quand on augmente la température à 50 °C.

Discussion :

Comme lorsqu'elles étaient piégées au sein des cavités obtenues avec la molécule de TSB3,5 comportant des chaînes plus courtes, les molécules de HBC ne peuvent diffuser entre les cavités constituées à partir de molécules comportant 12 carbones par chaîne. Ce résultat ne remet pas en cause le mécanisme proposé jusqu'ici. L'augmentation de la taille des chaînes de 10 à 12 carbones ne constitue peut-être pas une diminution suffisante de la barrière de saut pour permettre la diffusion de la molécule de HBC.

Afin de pouvoir discuter plus avant le mécanisme, nous proposons d'observer l'influence de la taille des chaînes sur la mobilité d'une autre molécule : Le Coronène.

...sur la dynamique du Coronène :

Le Coronène qui présentait déjà des propriétés dynamiques au sein de la matrice de TSB3,5 chaînes C10, devrait nous permettre de sonder plus facilement d'éventuelles modifications de l'énergie d'activation de saut lorsque l'on modifie la structure du tamis. De plus cet invité est capable de s'insérer à la fois au sein des matrices réalisées à partir de molécules comportant des chaînes plus longues (OC12) mais également plus courtes (OC8). Nous allons donc pouvoir comparer la dynamique de nos molécules invitées de Coronène pour ces deux matrices.

Méthode :

- La méthode de réalisation de dépôt de molécules de Coronène (faiblement concentré en solution) au sein de cavités obtenues à partir de molécules de TSB3,5 OC8 et OC12 est identique à celle utilisée (et présentée) précédemment.
- Les mesures de temps de résidence ont été réalisées suivant les mêmes principes qu'exposés auparavant.

Résultats :

De même qu'au sein des cavités réalisées à partir de molécules de TSB3,5 OC10, l'observation de dépôts faiblement concentrés en solution de molécules de Coronène au sein des cavités TSB3,5 comportant des chaînes à 8 et 12 carbones conduit à l'observation de stries (ou d'apparition et de disparition de molécules selon la température) au sein des cavités. En suivant la méthode précédemment expliquée nous avons réalisé des mesures de temps de résidence pour chacune des matrices et à différentes températures.

Les diagrammes présentés figure 4.2.19 donne la variation du temps de résidence mesuré en fonction de la température de l'échantillon (selon la représentation d'Arrhenius) des molécules de Coronène pour trois longueurs de chaîne (OC8, OC10 et OC12) de molécules hôtes.

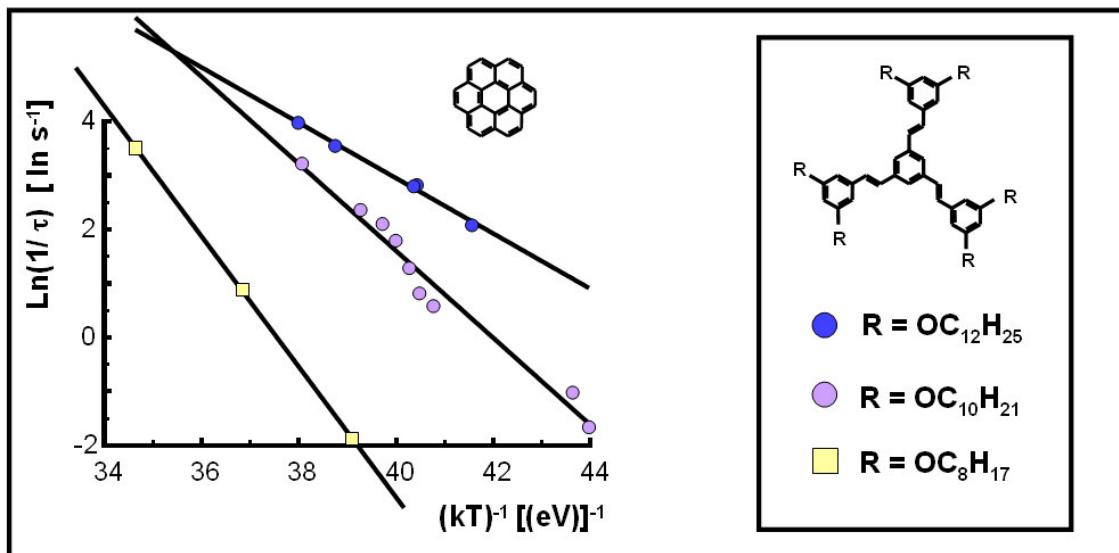
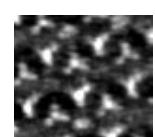


Figure 4.2.19 : Variation du temps de résidence moyen en fonction de la température de molécules invitées de Coronène en fonction de la longueur des chaînes alkyles de la molécules hôte de TSB3,5. Les points expérimentaux sont ajustés par une droite de régression.



Pour chacune des molécules les points expérimentaux ont été ajustés à partir d'une loi d'Arrhenius. A partir de ces ajustements nous pouvons mesurer les préfacteurs de diffusion et les énergies d'activation du saut de molécules de Coronène au sein de chacun des tamis. Les résultats sont rapportés figure 4.2.20 pour chaque longueur de chaîne :

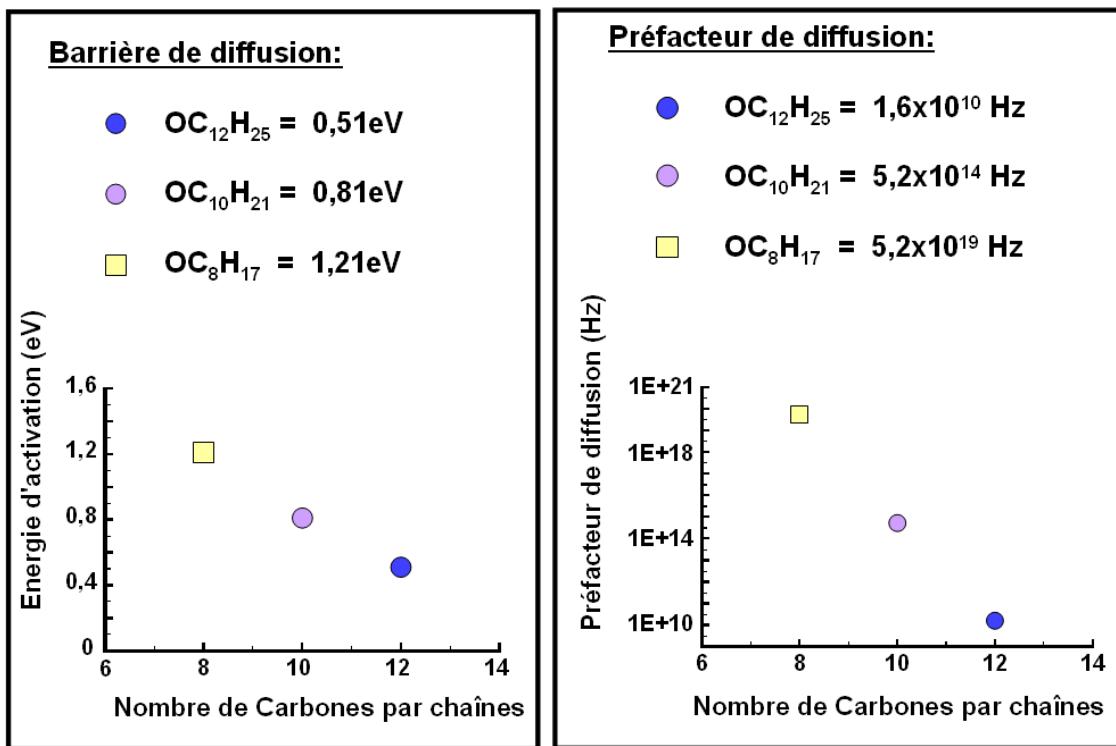


Figure 4.2.20 : Evolution de l'énergie d'activation et du préfacteur de diffusion reliés à la dynamique de surface de molécules invitées de Coronène en fonction de la longueur des chaînes alkyles de la molécules hôte de TSB3,5.

Discussion :

- La première conclusion de ces résultats est que les phénomènes de transport observés au sein de la matrice de TSB3,5 OC10 ne sont pas limités à cette seule longueur de chaîne.
- Cette fois, les mobilités mesurées pour la molécule de Coronène sont sensiblement différentes d'une matrice à l'autre et peuvent générer des différences très importantes du temps de résidence à une température donnée (e.g ; à 15°C le temps de résidence du Coronène est de 30s au sein des cavités C8, de 280ms au sein des cavités C10 et de 60ms

au sein des cavités C12). De même les préfacteurs de diffusion et les énergies d'activation varient très nettement pour chaque structure de la matrice. Comme on peut le voir sur les diagrammes figures 4.2.20 à la fois l'énergie d'activation et le préfacteur de diffusion décroissent rapidement avec la longueur de chaîne des molécules hôtes. Ces résultats confirment également que les chaînes jouent un rôle majeur dans la régulation de la diffusion des molécules invitées.

- Enfin, si l'on considère la taille de canal obtenu avec la molécule de TSB comportant des chaînes de 8 carbones (1,06nm cf. figure 4.2.18) on remarque que le Coronène (1.2nm) ne devrait pas pouvoir y diffuser de cavité en cavité. Or il y diffuse. On en déduit que l'image d'une matrice composée de « canaux » et de « barrières » nettement délimités est insuffisante à expliquer les phénomènes dynamiques observés.

Comment expliquer l'évolution des paramètres de diffusion :

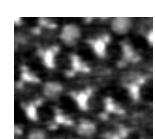
- Décroissance de la barrière d'activation avec la longueur des chaînes :

En réduisant la longueur des chaînes c'est à la fois la taille de la cavité et des « canaux » que nous restreignons. Comme nous l'avons vu, ces deux paramètres sont susceptibles de modifier la barrière de saut des molécules invitées :

- Dans des cavités plus petites, la molécule de Coronène est mieux « entourée » et, de fait, les interactions latérales entre molécules invitées et molécules hôtes (de type Van der Waals) deviennent plus importantes. Ces interactions accroissent la stabilité de la molécule invitée qui se retrouve dans un puit de potentiel plus profond. Le corollaire est une augmentation de la hauteur de barrière de saut.
- Quel que soit le mécanisme régulant la dynamique des molécules invitées, nous avons vu que les chaînes alkyles y jouent un rôle essentiel. En diminuant la longueur de ces chaînes on diminue également la place relative qu'elles occupent en surface au profit des parties conjuguées des molécules de la matrice. Celles-ci ont été considérées jusqu'à présent comme des zones « imperméables » au passage des molécules invitées. On comprend dès lors que la barrière de saut augmente avec la diminution de la longueur des chaînes.

- Décroissance du préfacteur de diffusion avec la longueur des chaînes :

Précédemment, nous avons considéré différentes interprétations pour ce préfacteur de diffusion. Dans le cadre d'une diffusion de surface classique, nous avons montré que ce préfacteur était assimilé à une fréquence d'essais de saut comprise, selon la représentation



considérée, entre 10^{10} et 10^{13} Hz. Nous avons également considéré une approche visco-élastique, mais sans donner de valeurs pour le préfacteur dans cette représentation. Si le préfacteur expérimental obtenu pour la diffusion de molécules de Coronène au sein de la matrice réalisée à partir de molécules de TSB_OC10 ($5,2 \times 10^{14}$) est susceptible d'être expliqué par chacune des méthodes, ceux obtenus avec des molécules de TSB_OC8 ou TSB_OC12 sont loin des valeurs attendues.

Jusqu'à présent nous avons ajusté nos résultats à partir de représentations de type Arrhenius. La loi de Eyring¹ donne, quand à elle, une expression physique du préfacteur de l'exponentielle :

$$\frac{1}{\tau} = A \frac{q_a^*}{q_n} e^{-\frac{\Delta E_{\text{saut}}}{k_B T}} \quad (1)$$

où **A** est la fréquence d'essais de saut, q_n la fonction de partition dans l'état normal, et q_a^* la fonction de partition dans l'état activé. L'étoile * signifie ici que l'on exclu le degré de liberté relatif à la composante perpendiculaire à la barrière¹.

La fonction de partition d'un état dépend directement du nombre de degrés de liberté de l'objet en mouvement, dans l'état considéré. Cette expression est directement liée à l'entropie de cet objet dans chacun des états :

$$S_n = k \ln(q) \text{ et } S_a^* = k \ln(q_a^*)$$

où S_n est l'entropie de l'objet dans l'état stable, et S_a^* celle de ce même objet dans l'état transitoire. Dans ces conditions, l'expression de Eyring peut se réécrire :

$$\frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{(\Delta E_{\text{saut}} - T \Delta S)}{k_B T}} \quad (2)$$

$$\text{où } \Delta S = S_a^* - S_n.$$

Dans la plupart des cas de diffusion de surface, on simplifie cette expression en ne considérant que le degré de liberté relatif à la composante perpendiculaire à la barrière, qui possède une fréquence de $\sim kT/h$. On retrouve, dès lors, l'expression classique du préfacteur de diffusion. Ce type d'approximation suppose que les deux états sont de nature équivalente.

¹ Eyring, H "Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates." J. Chem. Phys. 4, 283 (1936).

Dans le cas qui nous concerne, l'état stable de la molécule invitée de Coronène correspond à la cavité, et l'état transitoire aux zones de chaînes alkyles. La différence d'entropie entre ces deux états peut-elle expliquer nos résultats expérimentaux ?

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les chaînes alkyles des molécules sont sujettes à une très grande mobilité. Nous avons vu que cette mobilité entraîne des phénomènes de déplacement de molécules entière, voire de groupes de molécules. Afin de mieux comprendre ces mécanismes nous nous sommes référés à des résultats obtenus par C. L. Pint¹. Il décrit dans ces travaux, les transitions de phase de monocouche d'alcane adsorbées sur graphite en fonction de la température. Celles-ci passent successivement d'une phase 2D cristalline à une phase dite « nématische » pour transiter finalement vers une phase liquide 2D. Les molécules dans cette étude sont composées de 8, 10 ou 12 carbones par chaîne. L'auteur montre que plus la longueur de la chaîne est importante, plus la température de « fusion » est élevée. Cette « fusion », telle qu'elle est décrite par l'auteur, correspond au passage de la phase « nématische » à la phase liquide. Le tableau 4.2.21 rapporte ces valeurs :

	Octane (C8)	Décane (C12)	Dodécane (C14)
Température de « fusion » (°K)	225 +/- 2	255 +/- 2	285 +/- 3

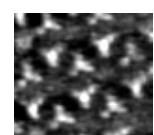
Tableau 4.2.21 : Ce tableau rapporte les températures de fusion d'un film ordonné de molécules d'alcane adsorbées sur graphite comportant 8, 10 et 12 carbones par chaînes

Dans le cas des auto-assemblages de molécules de TSB3,5, les chaînes alkyles peuvent être considérées comme des alcanes (étant donné qu'elles sont rattachées par un côté au cœur de la molécule, il convient probablement de les considérer légèrement plus longue que l'alcane correspondant). Elles doivent dès lors être sujettes aux mêmes dynamiques que celles décrites par Pint. Cette observation constitue d'ailleurs l'explication des phénomènes dynamiques décrits les chapitres précédents.

Cette étude justifie également que nous nous représentions les zones occupées par les chaînes alkyles comme des zones « visqueuses », où la mobilité des chaînes varie en fonction de la température. On comprend dès lors que l'état d'une molécule de Coronène se situant au cœur de cette zone, et celui de la même molécule située au cœur d'une cavité, présentent des entropies complètement différentes. Le travail de Pint montre de plus, que plus les chaînes sont courtes et plus leur assemblage est désorganisé à une température donnée.

Dans notre cas cela signifie que plus les chaînes sont courtes et plus les zones qu'elles

¹ C.L. Pint « *Simulations of the chain length dependence of the melting mechanism in short-chain n-alkane monolayers on graphite.* » *Surf. Sc.* **600**, 921 (2006).



occupent, ressemblent à des barrières fluides. On imagine dès lors, que la différence entre l'entropie dans cet état, et l'entropie dans l'état normal, aille croissant à mesure que l'on diminue le nombre de carbones par chaîne. Dans le même temps, l'entropie de la molécule invitée dans la cavité diminue avec la longueur des chaînes, puisque le nombre de configuration accessible diminue. Ces deux observations justifie une augmentation du rapport q_a^*/q_n , ce qui signifie une augmentation du préfacteur avec la diminution de la taille des chaînes. Cette conclusion est en accord avec les résultats expérimentaux.

Peut-on aller plus loin ?

On peut maintenant considérer que le rapport q_a^*/q_n est minimum pour la molécule ayant les plus longues chaînes (C12), puisque c'est pour cette molécule que les « canaux » sont les moins fluides. Si l'on considère que pour cette molécule ce rapport est proche de 1 ($\Rightarrow \Delta S = 0$), on obtient alors un préfacteur de $\sim 10^{10}$ Hz. Cette valeur correspond à peu près à la fréquence avec laquelle la molécule invitée de Coronène heurte les bords de la cavité (réalisée à partir de TSB OC12). Cette fréquence semble donc correspondre à la fréquence d'essais de saut **A** des expressions (1) et (2). Si l'on calcul la fréquence d'essais de la même manière pour les dynamiques observées avec les autres longueurs de chaînes on peut calculer ΔS pour une molécule invitée de Coronène au sein de chacune des matrices. Le tableau 4.2.22 rapporte les résultats obtenus.

	TSB3,5 OC8	TSB3,5 OC10	TSB3,5 OC12
ΔS (eV/K)	$1,89 \times 10^{-3}$	$8,94 \times 10^{-4}$	0
ΔF (eV) à 300°K	0,64	0,54	0,51

Tableau 4.2.22 : Mesure de la variation d'entropie ΔS , et de l'énergie libre ΔF (de saut) à 300°K, pour une molécule invitée de Coronène en fonction de la longueur des chaînes des molécules de la matrice hôte.

Cette différence d'entropie module l'énergie de saut et, si on va au bout du raisonnement, il est maintenant possible de calculer l'énergie libre $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$, pour chaque longueur de chaîne, et à une température donnée. Le tableau 4.2.22 montre que ces valeurs sont à peu près similaire pour les trois longueurs de chaîne à 300°K.

Nous venons de signaler que ΔS peut être considérée comme une modulation de l'énergie de saut. Cette modulation peut être interprétée comme la partie de l'énergie de saut qui

évolue avec la température. Cette modulation reflète la partie de l'équation liée à la viscosité des « canaux ».

Nous pouvons donc visualiser directement l'influence de la viscosité des canaux sur la dynamique des molécules invitées comme une modification de l'énergie de saut, variant avec la température et la longueur des chaînes.

Conclusions :

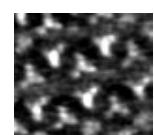
Nous avons souligné précédemment que des matrices hôtes dépourvues de chaînes alkyles (par ailleurs sur le même substrat, et avec la même molécule hôte¹) ne permettaient pas la dynamique de leurs hôtes. Les conclusions de ce chapitre expliquent cette différence avec nos résultats, puisqu'elles confirment que la dynamique des molécules hôtes à lieu à travers les zones occupées par les chaînes alkyles, et que les parties conjuguées, rigides et non sujettes à une grande mobilité, restent imperméables au passage de molécules invitées. Les conclusions de ce chapitre nous amènent à conclure que la diffusion de molécules invitées de cavités en cavités se fait au travers des zones occupées par les chaînes alkyles, dont le comportement est proche de celui d'un liquide de forte viscosité. Cette viscosité varie avec la température et la longueur des chaînes alkyles, et est prépondérante dans les mécanismes régulant les paramètres dynamiques des molécules invitées. De part ce biais, nous avons pu réaliser des matrices apportant chacune un contrôle différent sur la dynamique de molécules de Coronène.

Avant de conclure nous proposons une dernière étude statistique qui n'a été rendue possible que par la réalisation d'une matrice où la dynamique des molécules de Coronène se produit relativement lentement à température ambiante (matrice de TSB3,5 OC8). Cette étude nous éclairer sur la distance moyenne parcourue par les molécules de Coronène à chaque saut.

13- Distance moyenne de saut :

Pouvoir suivre le cheminement des molécules de Coronène lors de leurs déplacements de cavités en cavités pourrait être particulièrement intéressant pour mieux comprendre le mécanisme général de diffusion des invités. Cette étude devrait également pouvoir confirmer l'existence de sauts à longue distance. Si de tels sauts existent il serait important d'en connaître la fréquence ainsi que la distance moyenne. Pour cela il est nécessaire de pouvoir suivre le déplacement de chacune des molécules

¹ S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. A. Heckl. "Incorporation and manipulation of Coronene in a organic template structure." Langmuir. **20**, 9403 (2004).



invitées or, ces molécules sont indiscernables les une des autres. Il est dès lors compliqué de corrérer le départ d'une molécule invitée d'une cavité avec son arrivée dans une cavité environnante.

Afin de réaliser ce type d'expérience nous avons eu à optimiser les conditions expérimentales. Tout d'abord nous avons essayé de limiter le nombre moyen de sauts par image. Nous avons pour cela choisi d'utiliser la matrice de TSB3,5 OC8, puisque la dynamique des molécules de Coronène y est plus faible qu'au sein des autres matrices (aux températures concernées). Nous pouvons également accroître la vitesse de balayage et diminuer la température. Ce dernier point pose néanmoins de grands problèmes de dérive thermique aux températures les plus basses où il devient difficile de suivre une même zone de l'échantillon. C'est pourquoi la température sera maintenue entre 10 et 25°C pour ces expériences.

Discerner les molécules les unes des autres reste un point essentiel et très difficile à résoudre. Nous avons donc décidé de le contourner. Nous avons choisi de travailler avec de faibles densités surfaciques en molécules invitées (seulement 14% des cavités occupées en moyenne), de cette manière il devrait être plus simple de corrérer le départ d'une molécule et son arrivée.

Méthode :

- La méthode de réalisation de dépôt de molécules de Coronène (très faiblement concentré en solution) au sein de cavités de TSB3,5 OC8 est identique à celle utilisée (et présentée) précédemment.
- La température de l'échantillon est maintenue à 14°C, tandis que la vitesse de balayage est de 16ms/lignes, ce qui correspond dans le cas de la série considérée à faire une image toutes les 3,6 secondes.

Résultats :

Nous avons réalisé une séquence d'images sur un dépôt de molécules de Coronène au sein d'une matrice de TSB3,5 OC8. Cette série comporte 124 images d'une même zone de l'échantillon de 22x24nm². 3 images appartenant à cette série sont proposées figure 4.2.23. On y observe 55 cavités, dont le taux d'occupation moyen est de ~14,4%, ce qui représente 7,9 molécules de Coronène en moyenne sur la zone considérée. Le graphe d'Arrhenius réalisé figure 4.2.19 nous apprend qu'à 14°C, le temps de résidence moyen de molécules de Coronène au sein des cavités de TSB3,5 OC8 est de 33,2 secondes.

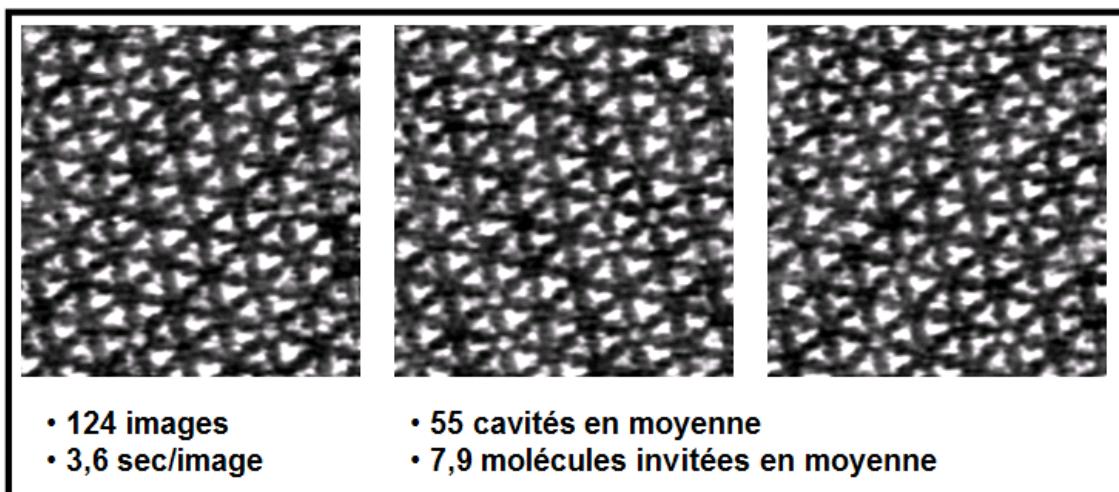


Figure 4.2.23 : 3 images STM successives faisant partie d'une séquence en comportant 124, d'un dépôt très faiblement concentré de molécules de Coronène au sein des cavités de la matrice de TSB3,5_OC8 (22 x 24nm² ; I= 14,5pA ; V_t= 1V).

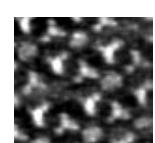
Théoriquement, sachant qu'il y a 7,9 molécules invitées par image, dont le temps de résidence est de 33,2 secondes en moyenne, et sachant que l'on réalise une image toute les 3,6 secondes, nous devrions observer 0,86 départ de molécules par image en moyenne. Expérimentalement, pour les 124 images de la série nous avons relevé 116 départs de molécules, ce qui fait 0,94 départ par image en moyenne, ce qui se rapproche de ce que nous venons d'estimer (cette valeur correspond à une température de l'échantillon de 14,6°C, cette différence de 0,6°C peut s'expliquer par des phénomènes de thermalisation en cours d'expérience). Dans ces conditions il semble possible de pouvoir « suivre » le cheminement des molécules invitées au cœur de la matrice.

a- Phénomène de surface !

Afin d'infirmer définitivement un processus d'échanges entre molécules de la surface et molécules de la solution, nous avons procédé à un raisonnement statistique simple. Nous avons tout d'abord calculé la probabilité P_a d'observer une arrivée de molécule de Coronène par cavité et par image, en considérant que tous les événements sont indépendants :

$$P_a = \frac{\text{Nbre total d'arrivées (séquence entière)}}{\text{Nbre d'images} \times \langle \text{Nbre cavités vides} \rangle} = \frac{116}{124 \times 47.1} = 0,019 \text{ arrivée / image / cavité}$$

Dans le cadre d'une dynamique d'échange entre surface et solution, cette probabilité doit être celle mesurée, quelle que soit la cavité considérée.



Dans un deuxième temps nous avons relevé pour notre série d'images, quelle était la probabilité d'apparition par image, d'une molécule de Coronène au sein de cavités restreintes à des conditions particulières. En effet, nous avons choisi de mesurer cette probabilité pour les cavités directement attenantes (cavités de type 1 figure 4.2.25) à une cavité pour laquelle une disparition a été relevée l'image précédente. Cette mesure correspond donc à mesurer une probabilité P_{a-ppv} d'observer une apparition dans une cavité, lorsque une disparition a été observée l'image précédente au sein d'une cavité plus proche voisine :

$$P_{a-ppv} = 0,046 \text{ arrivées / image / cavité}_{ppv}$$

Pour obtenir ce résultat nous avons, pour chaque disparition de molécule, regardé sur l'image suivante les arrivées au sein des cavités plus proches voisines. Chaque fois que l'une d'entre elle se retrouve occupée nous considérons qu'il s'agit d'un évènement positif. Ainsi, sur 519 évènements (correspondant en fait à 116 disparitions), 24 se sont révélés positifs. De là, nous obtenons la probabilité P_{a-ppv} qui correspond au rapport entre le nombre d'évènements positif et le nombre d'évènements total.

Cette probabilité montre que lorsqu'il y a disparition d'une molécule de Coronène dans une cavité, la probabilité d'observer une apparition dans les cavités directement voisines est beaucoup plus importante que la probabilité moyenne d'apparition ($P_{a-ppv} \gg P_a$). On peut montrer que cet écart est très important et ne peut être lié aux fluctuations statistiques :

Dans le cas où la dynamique des molécules de Coronène est liée à des échanges entre surface et solution nous venons de voir que la probabilité d'apparition par image et par cavité est $P_a=0,019$. Dans ces conditions, sur 519 évènements on devrait observer $519 \times 0,019 = 9,86$ évènements positifs. La courbe figure 4.2.24 donne pour ces 519 évènements, la répartition normale centrée en 9,86 de l'évènement correspondant à une apparition dans une cavité de type 1.

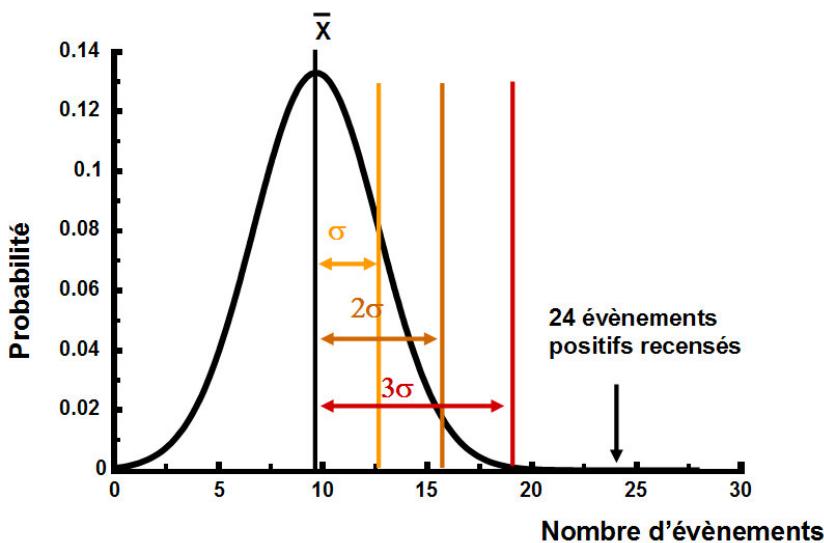


Figure 4.2.24 : Ce graphique donne pour 519 événements, la répartition normale centrée en 9,86.

On observe que la probabilité d'obtenir 24 événements positifs est très éloignée des 3σ .

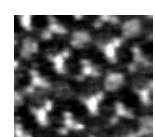
Dans ce modèle, on remarque qu'obtenir 24 événements positifs ou plus est très improbable (6×10^{-5}). Dès lors la probabilité que la dynamique des molécules de Coronène soit liée à des échanges avec la solution est également de 6×10^{-5} . **Cette étude montre que les disparitions et les apparitions de molécules invitées sont corrélées, et confirme un mécanisme de diffusion de surface.**

On peut également déterminer la proportion **observée** de sauts qui se font entre cavités plus proches voisines soit : $P_{a-ppv} \times \text{Nombre de cavités}_{ppv} = 0,046 \times 6 = 27,6\%$.

Cela signifie également que ~2/3 des disparitions de molécules ne sont pas suivies d'une apparition dans une des 6 cavités directement attenante. Nous nous proposons maintenant de déterminer si ces disparitions correspondent à plusieurs sauts de cavités adjacentes en cavités adjacentes que nous n'avons pu dissocier, ou s'il s'agit de sauts à longue distance.

b- Sauts multiples ou sauts à longue distance ?

La figure 4.2.25 représente un réseau de cavités de type nid d'abeilles, dont la cavité centrale est occupée par une molécule de Coronène. Nous avons ensuite marqué d'un 1 les cavités directement adjacentes (6 cavités plus proches voisines de type 1), et d'un 2 les cavités situées à une distance de deux « canaux » (12 cavités « seconds voisins » de type 2).



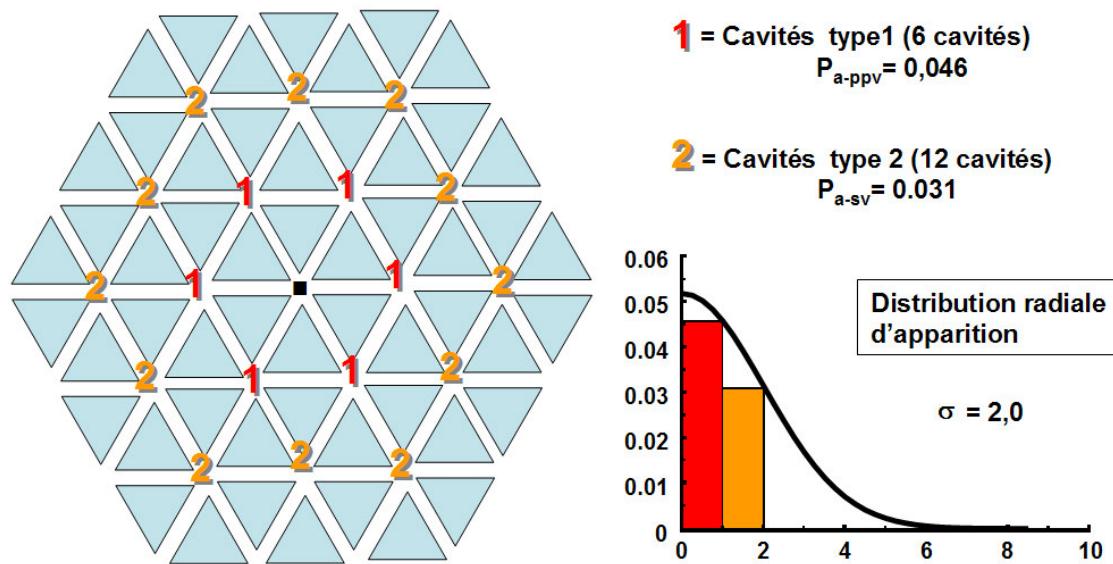


Figure 4.2.25 : réseau de cavités de type nid d'abeilles, dont la cavité centrale est supposée occupée par une molécule de Coronène. Les cavités marquées d'un 1 correspondent aux plus proches voisines (type 1), et celles marquées d'un 2 aux cavités de type second voisin (type 2). Le graphite à droite rapporte les distributions radiales d'apparition d'une molécule invitée en fonction de sa distance à la cavité où a eu lieu une disparition.

Soit P_{a-sv} la probabilité pour une molécule de Coronène d'apparaître dans une cavité éloignée de 2 « canaux » (cavité de type 2 ou « second voisin ») d'une cavité où a disparue une molécule invitée l'image précédente.

$$P_{a-sv} = 0,031 \text{ arrivées / image / cavité}_{sv}$$

Pour obtenir ce résultat nous avons, pour chaque disparition de molécule, regardé sur l'image suivante les arrivées au sein des cavités « second voisin » (ou type 2). Chaque fois que l'une d'entre elle se retrouve occupée nous considérons qu'il s'agit d'un évènement positif. Ainsi, sur 843 évènements sondés (correspondant en fait à 116 disparitions), 26 se sont révélés positifs. De la nous obtenons la probabilité P_{a-sv} qui correspond au rapport entre le nombre d'évènements positif et le nombre d'évènements total.

La question est de savoir si ces évènements s'expliquent par une succession de deux sauts entre cavités plus proche voisine ou s'il s'agit de sauts uniques de plus grande distance. Pour cela il faut considérer la probabilité de saut par molécule et par image :

$$P_s = \frac{\text{Nbre total de sauts}}{\text{Nbre d'images} \times \langle \text{Nbre d'invitées} \rangle} = \frac{116}{124 \times 7.9} = 0,119 \text{ saut / molécule / image}$$

Dès lors, la probabilité d'enchaîner deux sauts consécutifs au cours d'une même image de manière à apparaître dans une cavité de type 2 = 1/4 $P_s^2 = 0,0035$. Dans ces conditions, la proportion (théorique) de sauts dans les cavités de type 2 est de $0,0035/0,119 = 2,9\%$. Or la proportion observée (expérimentale) de sauts qui se font vers une cavité de type 2 est : $P_{a\text{-sv}} \times \text{Nombre de cavités}_{sv} = 0,031 \times 12 = 37,2\%$. Ce résultat montre que la proportion d'apparitions de molécules invitées au sein des cavités « seconds voisins » (type 2) ne peut être dû à une succession de sauts entre plus proche voisins ayant lieu au cours de l'acquisition d'une même image. **Nous concluons, dès lors, à l'existence de sauts à longue distance** (de nombreux articles traitent de ce type sauts¹). Nous allons voir que les paramètres calculés ici vont également nous renseigner sur la longueur moyenne de saut des molécules de Coronène dans cette matrice, ainsi que sur le coefficient de diffusion à une température donnée.

c- Longueur moyenne de saut et Coefficient de diffusion

On peut dès lors estimer la longueur de saut moyen : \bar{x} . Pour cela nous considérons que la distribution radiale des longueurs de saut suit une Gaussienne (approximation continue : figure 4.2.25). Celle-ci passe par les points correspondant aux probabilités de sauts vers les plus proches voisins ($P_{a\text{-ppv}}$) et vers les seconds voisins ($P_{a\text{-sv}}$). L'écart type de cette Gaussienne est de 2,0. Nous devons appliquer un facteur correctif à cette valeur de $2/\sqrt{\pi}$ pour obtenir la distance moyenne de saut, et ce afin de tenir compte du caractère bidimensionnel de cette diffusion. Nous obtenons dès lors : $\bar{x} \approx 2,3 d$, où d est la distance séparant deux cavités (3,8nm).

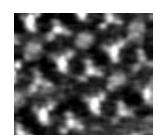
Le coefficient de diffusion D vérifie l'expression : $D = \frac{\bar{x}^2}{2\tau}$

où τ est le temps nécessaire pour parcourir la distance \bar{x} . Dans le cas considéré, \bar{x} étant la distance moyenne parcouru en 1 saut, τ est le temps de résidence moyen des molécules invitées à cette température, soit 33,2 sec.

Donc le coefficient de diffusion D de molécules invitées de Coronène sautant entre les cavités d'une matrice TSB3,5 OC8 à 14°C, est de :

$$D \approx 1,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$$

¹ M. Schunack, T. R. Linderoth, F. Rosei, E. Laesgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher. « Long Jumps in the Surface Diffusion of Large Molecules. » Phys. Rev. Lett. **88**, 156102 (2002).



Conclusion du chapitre

Les études présentées dans la première partie du chapitre nous ont permis de conclure quant à certaines des caractéristiques du processus de diffusion des molécules invitées au cœur des matrices de TSB3,5 :

- Processus Markovien
- Processus de surface
- Processus thermiquement activé

Elles ont également souligné une probable influence des chaînes dans le mécanisme de saut. Cette hypothèse s'est vue confirmée dans la seconde partie de ce chapitre, lorsqu'une molécule de HBC s'est « servie » d'un élargissement de la zone occupée par les chaînes pour diffuser entre deux cavités. En modifiant successivement la nature des molécules invitées puis, surtout, celle des molécules hôtes, nous sommes arrivés à la conclusion que ces zones de chaînes alkyles pouvaient être interprétées comme des « canaux », empruntés par les molécules invitées lors de leurs trajets inter-cavités.

A l'aide des conclusions obtenues les chapitres précédents, nous avons pu déduire que la mobilité importante de ces chaînes est à l'origine de leur perméabilité et, à l'aide de l'expression d'Eyring, nous avons conclu que cette fluidité des chaînes de la matrice induisait une forte augmentation de l'entropie des molécules invitées dans l'état transitoire.

Cette mobilité des chaînes sur la surface de graphite dépendant directement de leur longueur, nous avons réalisé une matrice à partir de la molécule de TSB3,5 OC8, au sein de laquelle la dynamique du Coronène se trouve réduite. Ce système hôte-invité particulier, nous a permis de mesurer la longueur moyenne de saut des molécules de Coronène, de conclure à l'existence de saut à longue distance et de déterminer le coefficient de diffusion du Coronène (dans cette matrice et à une température donnée). Ainsi, en comprenant les paramètres régulant la vitesse de diffusion des molécules invitées, nous avons obtenu une matrice présentant les propriétés dynamiques désirées en vue d'une application précise.

Chapitre 5 : Dynamique d'échange surface-solution : Contrôle optique

Les expériences présentées jusqu'ici nous ont permis de mieux comprendre la nature de phénomènes dynamiques de molécules. Ceux-ci ont été décrit systématiquement comme des mécanismes de surface. Néanmoins des dynamiques d'échange entre molécules de la surface et molécules de la solution ne sont pas à exclure^{1,2} et pourraient intervenir, à des échelles de temps plus importantes ou plus courte³, selon la nature de l'interface. Ce chapitre va montrer comment des expériences STM réalisées en présence d'un champ optique focalisé à la jonction (pour ce type d'expériences se référer à l'article de revue de Grafström⁴) nous ont permis de sonder ces propriétés d'échange particulières.

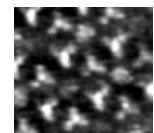


¹ S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. A. Heckl. "Incorporation and manipulation of Coronene in a organic template structure." *Langmuir*. **20**, 9403 (2004).

² J. Cousty, L. Pham Van. "Formation of partially demixed two-dimensional solid solutions from binary mixtures of *n*-alkanes with very different lengths." *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 599 (2003).

³ K. Perronnet, G. Schull, P. Raimond, F. Charra. "Single-molecule fluctuations in a tunnel junction: A study by scanning-tunnelling-microscopy-induced luminescence." *Eur. Phys. Lett.* **74**, 313 (2006).

⁴ S. Grafstrom. "Photoassisted scanning tunneling microscopy." *J. App. Phys.* **91**, 1717 (2002).



5.1 : Excitation optique et modifications de la nature des assemblages.

Méthode :

1-dispositif expérimental :

Comme énoncé ci-dessus, nous avons soumis la jonction STM à un champ optique. Celui-ci est obtenu à partir de lasers (Helium-Néon et Hélium-Cadmium) fonctionnant à différentes longueurs d'onde (633nm et 442nm respectivement), et dont la puissance maximale est de 5mW. Afin d'augmenter localement la puissance de ces lasers, une lentille convergente (7mm de distance focale) est ajoutée sur le trajet du laser à 7mm de la pointe. Afin de contrôler de manière précise la puissance et la polarisation des faisceaux nous avons également placé une lame demi-onde et un polariseur sur le trajet. Le schéma de ce montage est donné en figure 5.1.1 :

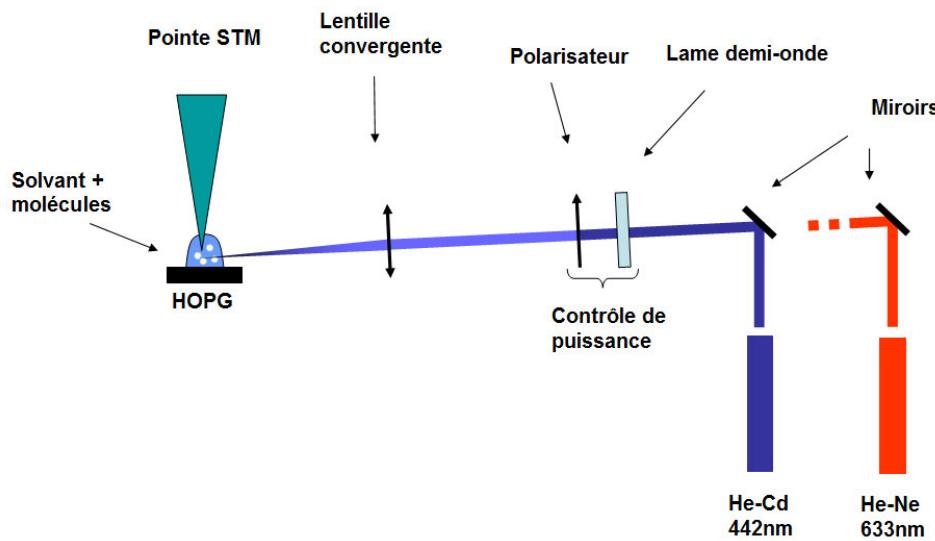


Figure 5.1.1 : Dispositif expérimental utilisé pour les expériences STM réalisées sous champs optique incidents.

Notons que les faisceaux sont dirigés de telle sorte à former un angle de $\sim 10^\circ$ avec le plan de l'échantillon de graphite (angle d'incidence = 80 %).

2- Choix des molécules :

Les expériences que nous allons rapporter ont été réalisées en présence d'une goutte de solvant (tétradécane dans ce cas) contenant des molécules de TSB comportant ou non des groupements cyano dont nous avons étudié les propriétés d'assemblage chapitre 2.

La présence des groupements cyano a des répercussions sur l'organisation des molécules, mais également sur la structure électronique de chacune d'entre elles. Ainsi la bande interdite séparant les états HOMO et LUMO est réduite par rapport aux molécules de TSB classique. Les spectres d'absorption donnés ci-après (figure 5.1.2) montrent le décalage du maximum d'absorption pour ces deux molécules (NB : Le spectre d'absorption des molécules ne dépend pas du nombre ou de la position des chaînes aliphatiques, mais uniquement de la nature du cœur conjugué).

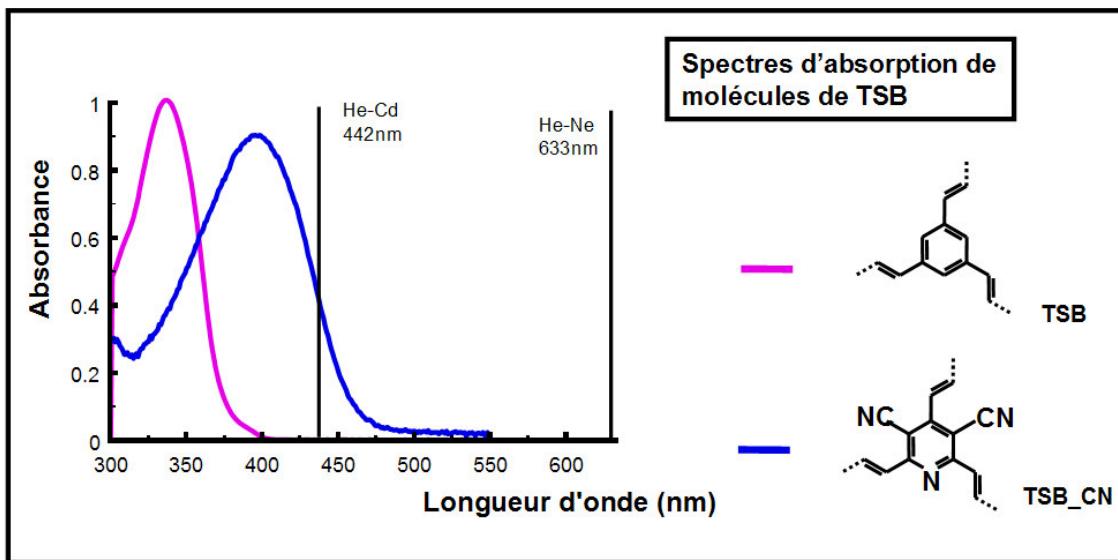


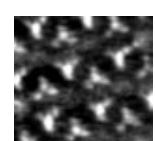
Figure 5.1.2 : Spectre d'adsorption dans du phénol-octane de molécules de TSB et TSB_CN.

Ainsi, si les molécules de TSB_CN absorbent la lumière à la longueur d'onde du laser He-Cd, elles sont transparentes à celle du laser He-Ne. Les molécules de TSB à cœur benzène n'absorbent à la longueur d'onde ni de l'un ni de l'autre de nos lasers.

Nous travaillerons avec différentes molécules de la famille des TSB. Le choix sera systématiquement signalé et justifié.

3- Méthode

La réalisation d'une telle expérience se fait en plusieurs étapes :



- On prépare l'échantillon et la pointe en suivant la même méthode usuelle. La pointe est ensuite approchée grossièrement de l'échantillon.
- On allume le laser, dont on aligne, en l'absence de lentille, le faisceau sur la jonction STM.
- On insère la lentille convergente sur le trajet du faisceau à une distance de la pointe correspondant à la distance focale de cette lentille, puis on la déplace de manière à positionner le « spot » du laser à l'endroit désiré. .
- Le laser est ensuite éteint, mais les paramètres d'alignement sont conservés.
- On ajoute une goutte de solvant contenant les molécules sur l'échantillon, puis on commence les expériences STM.
- Le laser peut maintenant être mis en fonctionnement ou arrêté à tous moments, sans qu'il soit nécessaire de le réaligner.

De cette manière il est possible d'obtenir un faisceau aligné avec la jonction STM alors même qu'elle est recouverte de liquide. Notons que de petites déviations liées à la réfraction du faisceau à l'interface liquide-air peuvent nécessiter de petits ajustements de la position du spot après l'ajout du liquide.

Résultats :

Nous avons tout d'abord travaillé sur des dépôts de molécules de TSB3,4-CN sur HOPG. Cette molécule a été choisie car elle absorbe à la longueur d'onde du laser Hélium Cadmium (He-Cd) alors qu'elle est transparente à la longueur d'onde de l'Hélium-Néon (He-Ne). Nous pourrons donc distinguer les influences respectives de l'absorption optique par les molécules et de l'échauffement optique local de la pointe¹, tous deux pouvant apparaître lors de l'application d'un champ optique sur la jonction.

1- Laser He-Cd ($\lambda=442\text{nm}$) :

Nous proposons deux expériences réalisées en présence de ce laser et suivant les conditions pré-exposées :

a- Expérience 1 :

La figure 5.1.3 propose une succession d'images réalisées sur une même zone de l'échantillon, et séparée les unes des autres de 42 secondes. Le champ optique est appliqué sur la jonction au cours de l'acquisition de la première image, et avec une puissance de 5mW (max). Cela se traduit d'ailleurs

¹ S. Grafstrom, P. Schuller, J. Kowalski, R. Newmann. " *Thermal expansion of scanning tunneling microscopy tips under laser illumination.*" J. App. Phys. **83**, 3453 (1998)

par un « saut » de lignes observable sur le haut de l'image. Ce « saut » correspond à une dilatation thermique rapide du système pointe-surface due à l'échauffement par le faisceau du laser¹. Ce « saut » permet donc de dater précisément le moment où le champ optique est appliqué.

- Sur la première image on observe plusieurs domaines de molécules de TSB3,4_CN, organisées selon leur réseau habituel, et recouvrant l'ensemble de la zone sondée.
- Dès l'image suivante des zones sombres apparaissent au sein des domaines. Celles-ci correspondent à des disparitions des molécules de TSB3,4_CN. En observant attentivement ces images, on remarque que ces zones sombres nucléent préférentiellement au niveau des joints séparant les domaines.
- Sur les images suivantes, la taille, et le nombre, de ces zones sombres augmentent, jusqu'à ce que tous les domaines de l'image aient disparu.

Notons que cette expérience a été reproduite de nombreuses fois.

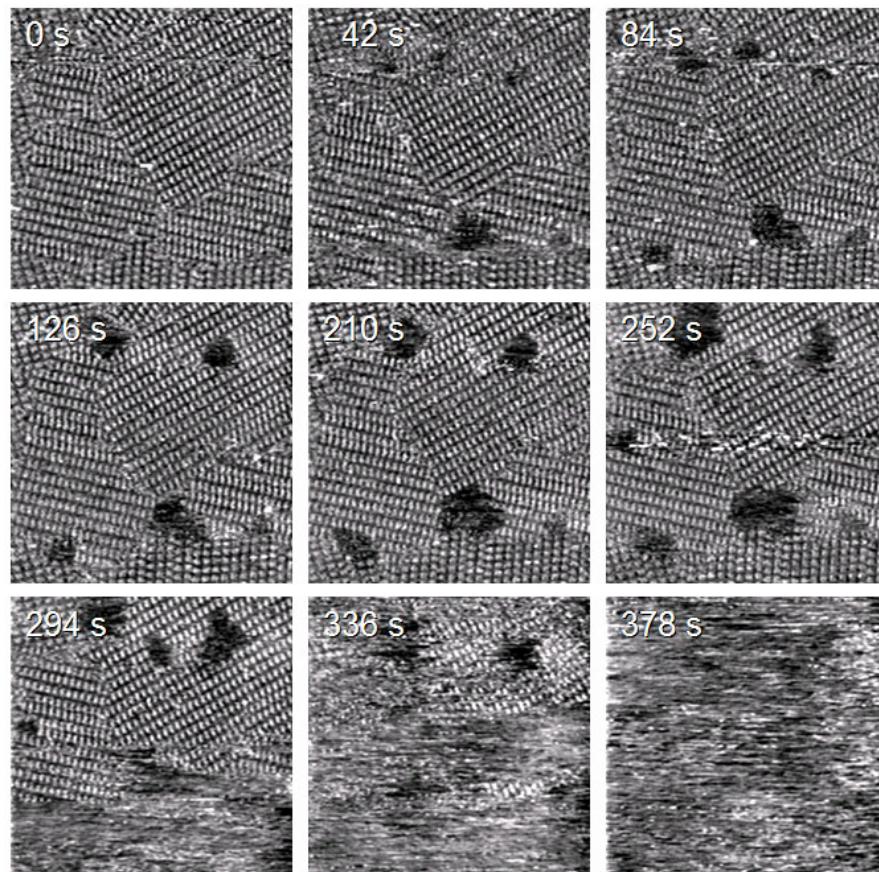
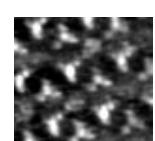


Figure 5.1.3 : Images STM ($I_t=32\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$) successives, enregistrées toutes les 42 secondes, d'une même zone d'un dépôt de molécules de TSB3,4_CN sur HOPG. Cette surface est soumise au champ optique d'un laser He-Cd dès la première image.



b- Expérience 2 :

La figure 5.1.4 propose également une succession d'images réalisées sur une même zone de l'échantillon. Nous ne proposons que les 12 images les plus marquantes de la série. Ainsi l'intervalle de temps entre les images n'est pas constant. Le champ optique est appliqué sur la jonction au cours de l'acquisition de la première image, et avec une puissance de 5mW (max). Comme précédemment cela se traduit par un « saut » de lignes observable sur le haut de l'image.

Contrairement à la série précédente, le laser est stoppé au cours de l'acquisition de la série (image $t=840s$). Cela se traduit également par un « saut » de ligne sur cette image (milieu).

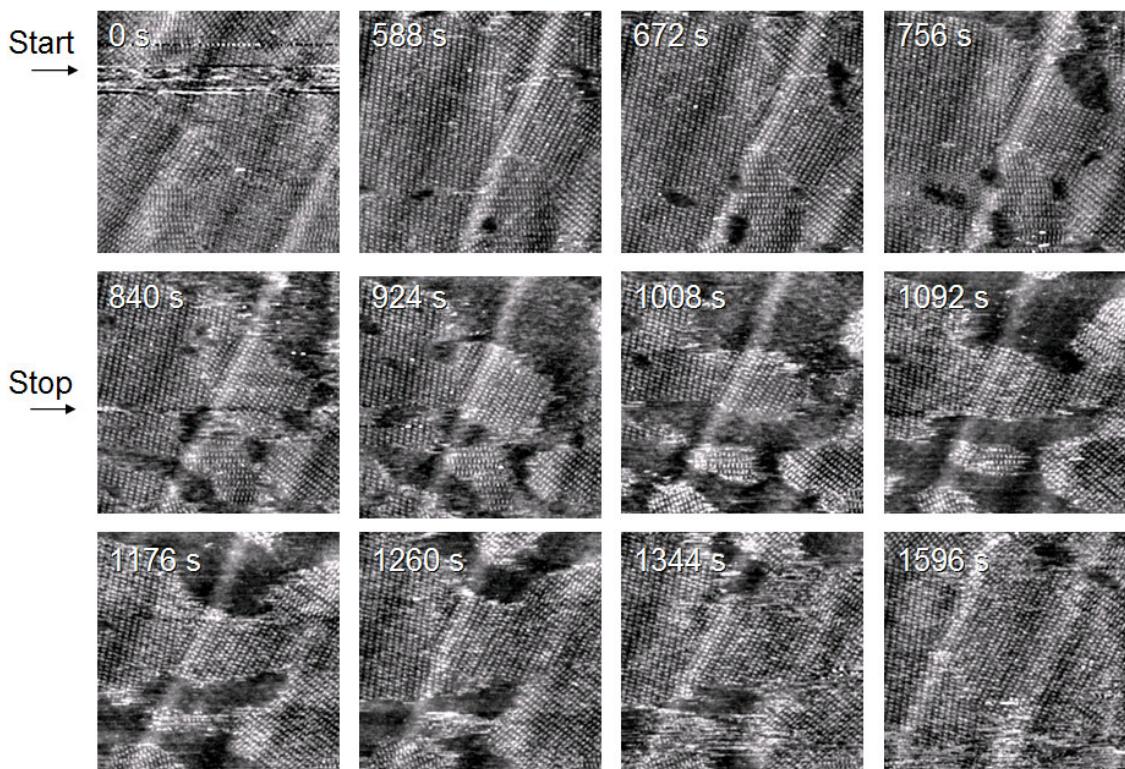


Figure 5.1.4 : Images STM ($I=32pA$, $V_{échantillon}=-1V$) consécutives d'une même zone d'un dépôt de molécules de TSB3,4_CN sur HOPG. Cette surface est soumise au champ optique d'un laser He-Cd. Le laser est allumé lors de l'acquisition de la première image, et éteint lors de l'acquisition de l'image $t = 840s$.

- Les premières zones sombres apparaissent 588 secondes après la mise en fonction du laser.
- Sur les images suivantes les zones sombres augmentent en nombre et en taille. Elles apparaissent préférentiellement aux joints séparant les domaines.
- Le laser est arrêté lors de l'acquisition de l'image $t=840s$. Néanmoins les zones sombres continuent de croître jusqu'à l'image $t=1008s$, où elles coalescent.

- Sur les images suivantes les zones sombres disparaissent progressivement, et laissent place à nouveau, aux réseaux de la TSB3,4_CN.

Un diagramme représentant l'évolution du taux de couverture de la surface par les molécules de TSB3,4_CN obtenue à partir des images de la série est présenté figure 5.1.5.

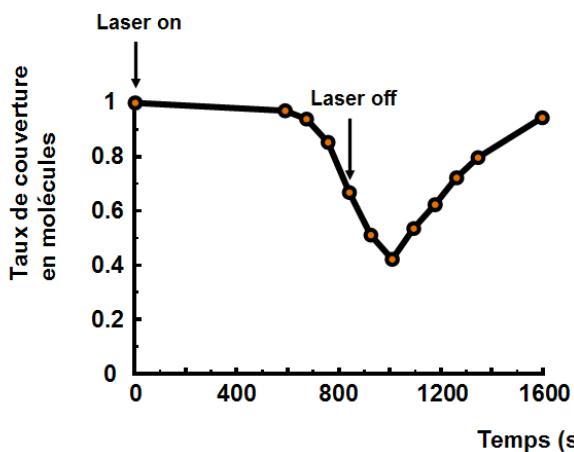


Figure 5.1.5 : Diagramme obtenu à partir de la série d'image figure 5.1.4, et représentant l'évolution du taux de couverture en molécules de la surface en fonction du temps.

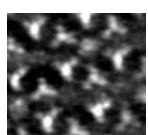
2- Laser He-Ne ($\lambda=663\text{nm}$) :

Les mêmes expériences ont été reproduites avec un laser Hélium-Néon. Aucune modification des réseaux de TSB3,4_CN n'a pu être relevée, quel que soit le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau incident, et quelle que soit la puissance de ce faisceau.

Discussion :

Influence de la longueur d'onde du laser :

Les résultats ci-dessus montrent des apparitions de zones sombres au sein des domaines de TSB3,4_CN suite à l'application d'un champ optique sur la jonction. La longueur d'onde de ce champ optique doit se trouver dans le spectre d'absorption des molécules pour que le phénomène soit observé. Cette observation montre que l'apparition des zones sombres est directement corrélée à l'absorption du champ optique par les molécules, et exclut la possibilité d'une réaction des réseaux de molécules à une élévation locale de la température.



Nature des zones sombres :

Les résultats ci-dessus permettent de poser deux hypothèses différentes quant à la nature des zones sombres :

- Soit elles correspondent à des zones de la surface desquelles les molécules se sont désorbées.
- Soit elles correspondent à des molécules dont on a modifié la nature électronique. Il s'agirait ici d'une dégradation de la molécule suite à une excitation optique (photo blanchiment). Ce type de phénomène se produit aléatoirement lors des processus d'absorption-réémission de photons par les molécules. L'image STM de telles molécules s'en trouverait également modifiée, et pourrait conduire à l'observation de zones sombres. Notons qu'un tel phénomène peut s'opérer en surface comme en solution.

Au cours de la réalisation de nos expériences, nous avons remarqué que ces zones sombres apparaissaient, dans la très grande majorité des cas, au niveau des joints de domaines. Si ces zones sombres sont dues à un phénomène de photo blanchiment des molécules en surface, alors la position des molécules sur cette surface ne doit pas avoir d'influence sur ce phénomène. Or nous avons montré (chapitre 3) que les molécules situées en bord de domaine étaient moins stables sur la surface que les molécules situées à l'intérieur des domaines. Si les zones sombres s'expliquent par une désorption des molécules depuis la surface vers la solution, il est logique que les molécules les moins stables soient les premières à disparaître de nos images. Nous verrons que d'autres observations viennent confirmer cette hypothèse.

Phénomène de surface ?

Nous avons vu au cours de la seconde série d'images, que les réseaux de molécules sont susceptibles de se reformer si on coupe le laser au cours de l'acquisition. Cela suggère qu'en absence de champ optique les molécules de la surface ne se désorbent plus, et que les zones sombres sont progressivement réoccupées par les molécules de TSB3,4_CN. Néanmoins, et comme on peut le voir sur le graphique (figure 5.1.5), le moment où la désorption des molécules est stoppée au profit de la reformation des réseaux est retardée par rapport à l'arrêt du laser. Un effet mémoire de ce type est en désaccord avec un modèle de désorption de surface optiquement stimulé.

Pour mieux comprendre le mécanisme de ce phénomène nous avons tenté de réaliser la même expérience, mais en désalignant le faisceau du laser. Celui-ci est toujours focalisé dans la goutte, mais à l'écart de la zone sondée par la pointe. Pour cette expérience nous avons pu réaliser des séries d'images identiques à celles proposées figure 5.1.3 et 5.1.4. Dans ce cas, les molécules se

désorbent de l'échantillon sans même avoir « vu » le faisceau du laser. Cette observation confirme que cette désorption n'est pas stimulée par l'adsorption de photons par les molécules de la surface.

Dès lors nous pouvons déduire que le mécanisme de ce phénomène est lié à une interaction entre le champs optique et les molécules de TSB3,4_CN présentes en solution. Nous avons signalé auparavant que ce champ optique est susceptible de dégrader les molécules (photo blanchiment). Si ce phénomène n'apparaît pas en surface, il devrait se produire en solution. Ainsi, et après une période prolongée sous ce champ optique, la proportion de molécules dégradées au sein de la goutte peut devenir beaucoup plus important que celle des molécules de TSB3,4 normales. Dès lors si des échanges se produisent entre molécules de la surface et molécules de la solution alors :

- Soit il reste si peu de molécules de TSB3,4_CN en solution que la surface reste inoccupée.
- Soit des molécules dégradées (beaucoup plus nombreuses) s'adsorbent en lieu et place des molécules de TSB3,4_CN (loi d'action de masse).

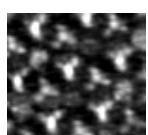
Ces deux hypothèses pouvant conduire à l'observation de zones sombres.

Notons que de tels phénomènes se produiraient même si le faisceau n'est pas aligné sur la jonction. Ce mécanisme permet également d'interpréter le phénomène retard observé figure 5.1.4 et 5.1.5. En effet, si le champ optique n'est pas appliqué sur une période trop longue, seules les molécules présentent dans la partie de la goutte soumise au champ optique seront dégradées. Une fois le laser éteint, un certain temps est nécessaire pour homogénéiser les molécules dégradées ou non au sein de la goutte. Ce temps correspond à celui séparant l'arrêt du laser du moment où le nombre de molécules non dégradées augmente sur les images (~200s figure 5.1.5).

Conclusions :

Ces expériences ont montré que des zones sombres apparaissent au sein des domaines de la molécule de TSB3,4_CN lorsqu'un champ optique de longueur d'onde adapté est appliqué sur la jonction STM. La disparition de ces molécules s'explique par un phénomène en plusieurs étapes :

- 1- Les molécules de la solution sont photo dégradées sous l'effet du champ optique
- 2- Dès lors la proportion de molécules non dégradées en solution diminue au sein de la solution. Si le temps d'exposition est suffisamment long toutes les molécules sont dégradées.
- 3- S'il existe des échanges entre molécules de la surface et molécules de la solution, alors les molécules désorbées ne peuvent être remplacées, ce qui conduit à la création des zones sombres.



Ainsi le phénomène décrit dans ce chapitre sont révélateur d'échanges de molécules entre surface et solution. Ces échanges se sont révélés être fortement corrélés aux proportions respectives des molécules (dégradées ou non) en solution. Notons que la pointe semble jouer un rôle important dans le processus de désorption qu'il nous reste à déterminer avec précision.

5.2 : Contrôle optique de la nature de l'adsorbat

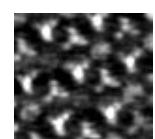
Les résultats que nous proposons ci-après ont pour but de confirmer le mécanisme énoncé ci-dessus, mais également d'utiliser les propriétés de ce phénomène afin de réguler la nature des espèces adsorbées en fonction de leurs propriétés optiques.

Pré requis :

Pour cela nous avons travaillé avec deux molécules de TSB qui diffèrent à la fois par la nature chimique du cœur conjugué et le nombre de chaînes alkyles :

- La molécule de TSB3,4,5_CN (A figure 5.2.1) présente un réseau original que nous n'avons pas décrit dans le chapitre 2. Il s'agit d'une maille hexagonale compacte comme on peut le voir sur l'image. Le spectre d'absorption de cette molécule est rapporté figure 5.1.2.
- Le réseau de la molécule de TSB3,4 proposé en B figure 5.2.1 est un réseau dont la maille est (presque) rectangulaire (décris en détail chapitre 2). Elle est aisément différentiable de celle du TSB3,4,5_CN. Le spectre d'absorption de cette molécule est également proposé en figure 5.1.2.

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'organisation des molécules est essentiellement liée au nombre et à la position des chaînes. Par contre les propriétés d'absorption optique dépendent principalement de la nature du cœur conjugué. Nous allons voir que les propriétés organisationnelles différentes des réseaux de ces deux molécules vont être utilisées comme des marqueurs permettant de suivre l'évolution respective de leurs domaines sous l'effet d'une même excitation optique.



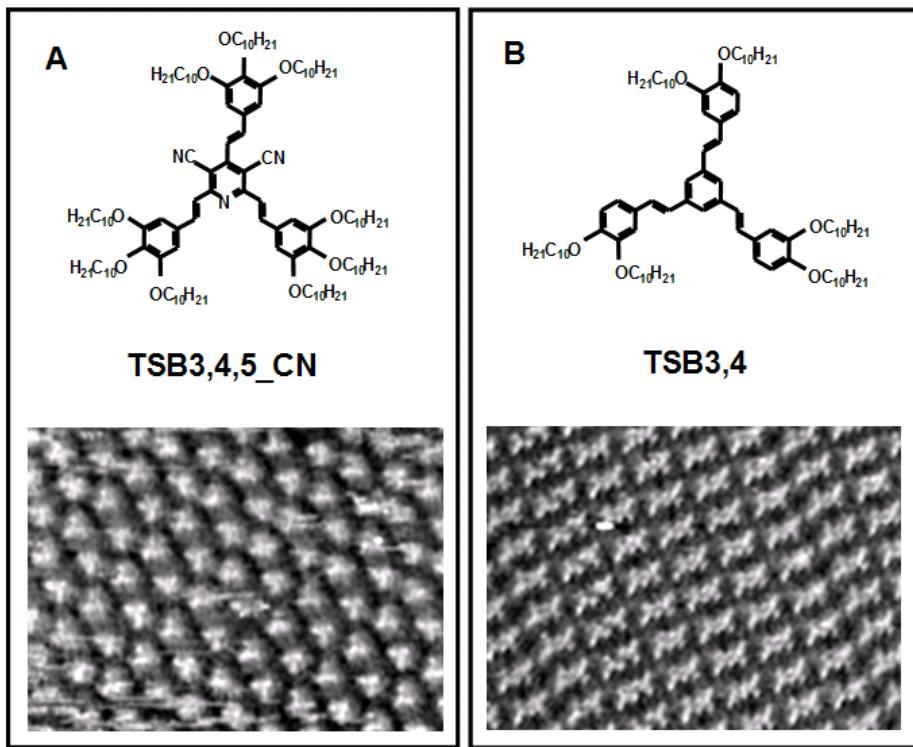


Figure 5.2.1 : Représentations et images STM des auto-assemblages sur graphite, des molécules de TSB3,4,5_CN (A) et TSB3,4 cœur benzène (B).

Résultat :

Nous avons réalisé un dépôt sur graphite à partir d'une solution contenant des molécules de TSB3,4,5_CN et TSB3,4. Comme on peut le voir sur les images en figure 5.2.2, la surface présente des domaines correspondant à l'organisation de chacune des deux molécules prises séparément. Aucune des organisations observées pour un tel dépôt ne présente les deux molécules au sein d'un même domaine. Il n'y a donc pas de phénomènes de co-adsorption. L'image d'un joint séparant des domaines de chaque molécule est proposée image A. Cette image correspond à un agrandissement de la zone marquée d'un cadre blanc sur l'image t=0s.

Nous rapportons une série d'images acquises toutes les 170 secondes sur une même zone de l'échantillon. Le faisceau du laser He-Cd (442nm) est appliqué sur l'échantillon à partir de l'image t=0s, avec une puissance de 5mW. Comme précédemment, cela se traduit par des sauts de ligne caractéristiques d'une élévation soudaine de la température à la jonction.

Au cours de la séquence, on observe la disparition progressive du domaine composé de molécules de TSB3,4,5_CN. Celui-ci est majoritairement remplacé par des réseaux composés de molécules de TSB3,4, mais également par des zones sombres identiques à celles décrites précédemment.

On remarque également que la disparition du domaine de molécules de TSB3,4,5_CN se fait exclusivement à partir des joints de domaines.

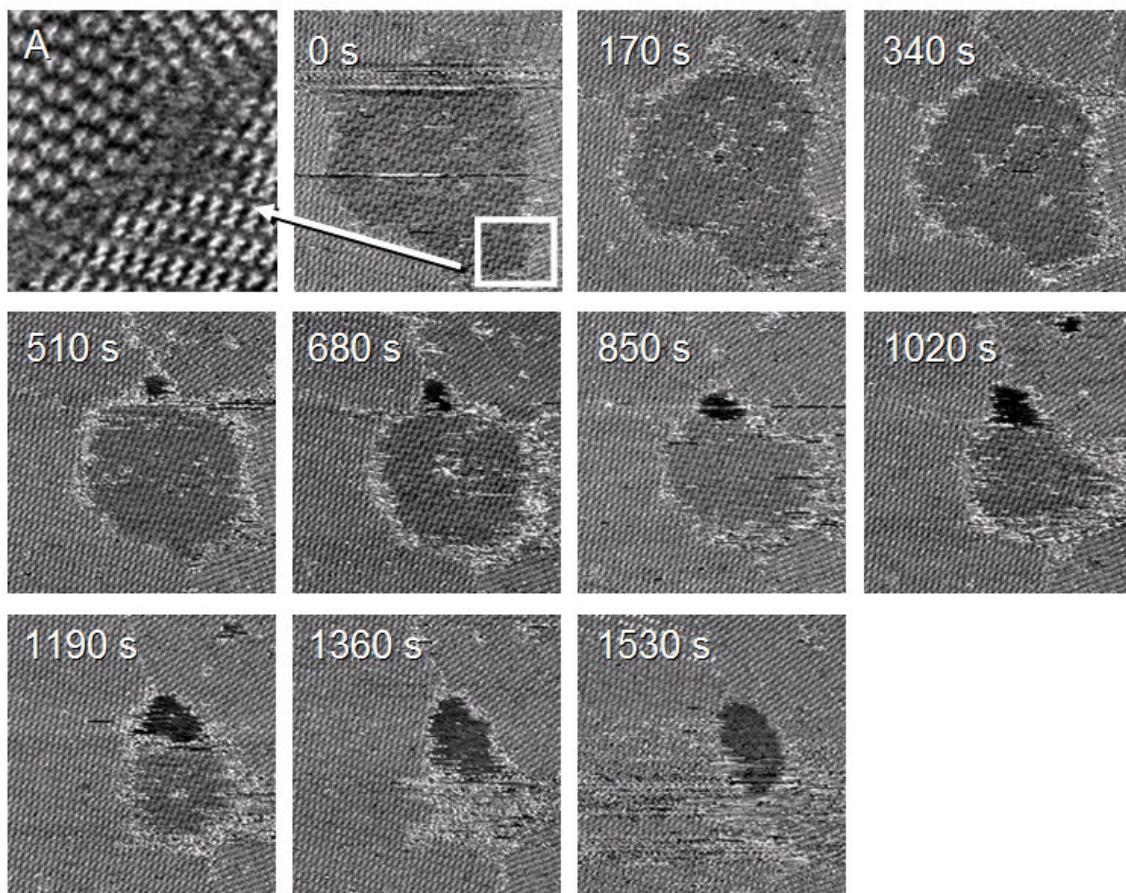
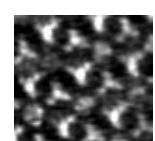


Figure 5.2.2 : Images STM ($I_t=28\text{pA}$, $V_{échantillon}=-1\text{V}$) consécutives, séparées chacune par 170s, d'une même zone d'un co-dépôt de molécules de TSB3,4,5_CN et TSB3,4 cœur benzène sur graphite. L'image A propose un agrandissement d'une zone (cadre blanc image 0s) de la surface sondée, qui nous permet de conclure que le domaine enclavé situé au centre de l'image 0s est composé de molécules de TSB3,4,5_CN, alors que le reste de l'aire imagée est occupée par des molécules de TSB3,4 cœur benzène. Cette surface est soumise au champ optique d'un laser He-Cd dès l'image 0s.

Discussion :

La série d'image proposée figure 5.2.2 montre la disparition des molécules de TSB3,4,5_CN de la surface. Au vu des conclusions énoncées précédemment, cela s'explique par la dégradation d'une grande partie de ces molécules en solution sous l'effet du champ optique. Les molécules de TSB3,4, qui n'absorbent pas à la longueur d'onde du laser Hélium Cadmium (442nm), ne sont pas dégradées. De fait la plus grande partie de la surface libérée par la désorption des molécules de TSB3,4,5_CN est réoccupée par les molécules de TSB3,4 cœur benzène.



Ces résultats nous renseignent également quand à la nature des « zones sombres ». En effet, s'il s'agissait de parties de la surface à nu, alors des molécules de TSB3,4 (nombreuses en solution) devraient s'y adsorber. On en déduit que ces zones sont occupées par des molécules de TSB3,4,5_CN photo-blanchies (et donc non conjuguées ce qui explique pourquoi elles apparaissent sombres sur nos images STM) qui interdisent l'adsorption d'autres molécules.

Conclusions :

Les présents résultats confirment le mécanisme énoncé auparavant. Ils indiquent également que les « zones sombres » correspondent à des zones de l'échantillon occupées par des molécules photo-dégradées en solution.

Enfin il s'agit ici d'un premier pas en vue d'un contrôle externe et spécifique de la dynamique d'échange entre molécules adsorbées en surface et molécules de la solution, qu'il conviendra d'étendre à d'autres molécules, et à d'autres longueurs d'ondes.

Conclusions générales et perspectives

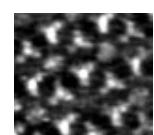
Les travaux présentés dans ce manuscrit se sont focalisés sur l'étude des paramètres statiques et dynamiques de l'organisation d'une famille de molécules à priori particulière sur une surface de Graphite HOPG. Au fil des chapitres nous avons pu apprécier le rôle prépondérant joué par les chaînes alkyles de ces molécules dans les processus de contrôle de ces paramètres :

- Contrôle de l'épitaxie des molécules sur le substrat de graphite du fait d'un excellent accord de maille avec le plan de cette surface.
- Contrôle de l'agencement des molécules les unes par rapport aux autres au travers des interactions de type Van-der-Waals caractéristiques de ces chaînes.
- Contrôle de la « flexibilité » des réseaux. En effet, si les interactions décrites ci-dessus se sont révélées suffisantes à organiser les arrangements des molécules, nous avons vu qu'elles ne permettent pas de les rigidifier complètement. La fragilité des liens qui unissent les molécules entre elles est donc également à l'origine de la grande mobilité des molécules. Cette constatation nous ayant amené à qualifier leur organisation de matrice élastique, presque liquide.

De ces constatations nous avons déduit les conditions nécessaires à la réalisation d'une structure supramoléculaire 2D capable d'apporter un contrôle simultané, individuel et spécifique sur le positionnement et la mobilité de surface d'un grand nombre d'objets de taille nanométrique. Si, comme nous l'avons signalé, cette « superstructure » fonctionne comme un tamis moléculaire 2D elle « recèle » également des caractéristiques biomimétiques. On peut en effet la comparer à une membrane poreuse agissant en surface comme un filtre pour le passage de molécules spécifiques, un peu à l'image de la membrane cytoplasmique d'une cellule vivante. La comparaison entre ces objets est d'autant plus justifiée qu'ils fonctionnent tous deux dans des milieux et des conditions de température et de pression comparable. Est-il surprenant dès lors de remarquer que leur « perméabilité » est assurée dans les deux cas par un arrangement de chaînes alkyles...

Comme nous l'avons signalé à plusieurs reprises, le tamis moléculaire 2D étudié ici est un cas original de SAM ayant un réel potentiel fonctionnel. Si l'on peut trouver d'autres systèmes proposant des propriétés de filtrage 2D équivalentes¹, aucun n'est capable d'opérer une sélection sur des objets si petits, avec une précision de l'ordre de l'angstrom (sur la taille des objets sélectionnés), tout en

¹ N. Flavio, X. Jingming, D. S. Choi, B. D. Hunt, M. E. Hoenk, R.S. Kowalczyk. « *Development of a gel-free molecular sieve based on self-assembled nano-arrays* » Brevet: United States Patent 6,685,810.



proposant une adaptabilité (taille et disposition des chaînes) importante aux objets à filtrer. Cette constatation a conduit au dépôt d'un brevet au cours de cette thèse¹. Ce dernier a notamment pour but de protéger cette découverte en vue d'applications à court ou moyen termes dans des domaines tels que la catalyse. Dans ce cadre notre tamis pourrait sélectionner parmi plusieurs molécules invitées, celles capables d'accéder jusqu'à un catalyseur (placé au hasard sur la surface). Cette sélection pourrait s'opérer entre des molécules invitées aux propriétés chimiques équivalentes, et favoriserait celles aux propriétés de diffusion adaptées au tamis utilisé.

Dans un cadre plus fondamental, ces structures aux propriétés dynamiques particulières sont susceptibles d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation. De l'explication des mécanismes régissant la diffusion sélective de molécules invitées, nous avons pu déduire les grandes lignes en vue de la réalisation d'auto-assemblage de géométries diverses susceptibles de proposer des propriétés équivalentes. De ces études à venir on peut espérer un contrôle sur l'orientation de la diffusion des molécules invitées ou encore une amélioration de la sélectivité de la matrice hôtes (sélection en taille, forme, ou masse, mais aussi en fonction des propriétés chimiques, ou électroniques des molécules invitées). Toutefois, si la capacité de ce système à fonctionner à l'identique sur de grandes échelles en constitue la première qualité, elle en est également la plus grande limitation.

Dans ce cadre, nous avons posé chapitre 5 les jalons permettant à l'expérimentateur d'exercer un contrôle externe et potentiellement local sur la dynamique des molécules. Nous avons notamment vu qu'il était possible de favoriser l'auto-organisation d'une molécule au détriment d'une autre en utilisant les propriétés électro-optiques de ces molécules. Des études sous champ optique incident sont actuellement en cours et devraient contribuer à la réalisation de ces objectifs. A partir de propriétés d'exaltations locales du champ optique sous pointe STM (phénomène d'antenne), nous devrions être capable de créer un échauffement très local de l'échantillon. Les molécules invitées situées dans cette zone (aire à définir) se verraient alors conférer une plus grande mobilité. Des expériences de migration de matière photo induite pourraient dès lors être envisagées, et étudiée avec la résolution propre au STM.

"If the Lord Almighty had consulted me before embarking upon the Creation,
I should have recommended something simpler."
Alphonso X, the Wise of Spain (1223-1284)

¹ G. Schull, F. Mathevet, L. Douillard, C. Fiorini, D. Kreher, A. J. Attias, F. Charra. "Procédé de traitement d'un fluide à l'aide d'un réseau auto-organisé adsorbé sur une surface." Brevet BD 1669