



HAL
open science

Influence des paramètres physiques sur l'auto-assemblage bidimensionnel d'une série d'hexa-péri-hexabenzocoronènes étudiée par STM à l'interface liquide-solide

Camille Marie

► **To cite this version:**

Camille Marie. Influence des paramètres physiques sur l'auto-assemblage bidimensionnel d'une série d'hexa-péri-hexabenzocoronènes étudiée par STM à l'interface liquide-solide. Chimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : . tel-00517755

HAL Id: tel-00517755

<https://theses.hal.science/tel-00517755>

Submitted on 15 Sep 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

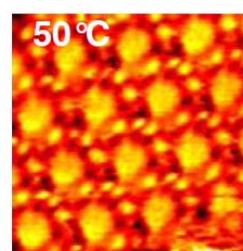
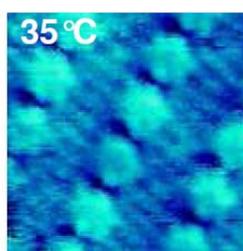
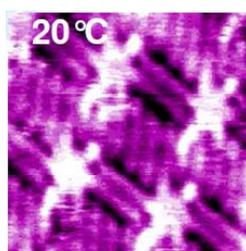
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité :
Chimie Moléculaire

Présentée par
Camille MARIE

Pour obtenir de grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI



Sujet de la thèse :

Influence des paramètres physiques sur l'auto-assemblage bidimensionnel d'une série
d'hexa-*péri*-hexabenzocoronènes étudiée par STM à l'interface liquide-solide

Soutenue le 6 Novembre 2009 devant le jury composé de :

M. Denis Fichou	Directeur de thèse
M. Gérald Dujardin	Rapporteur
M. Jacques Cousty	Rapporteur
M. Max Malacria	Examineur

Thèse préparée au CEA-Saclay
Laboratoire Nanostructures et Semi-Conducteurs Organiques CNRS-CEA-UPMC

Remerciements

Je souhaite remercier M. Denis Fichou de m'avoir accueillie au laboratoire Nanostructures et Semi-conducteurs Organiques au CEA-Saclay pour développer un sujet intéressant ainsi que M. Klaus Müllen du laboratoire des Polymères Max Planck pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur leurs molécules.

Je remercie Elizabeth Bouchaud et Serge Palacin pour leur accueil au sein du Service de Physico-chimie des Surfaces et Interfaces, pour leur écoute et leur gentillesse.

Je voudrais témoigner ma gratitude à Mrs Jacques Cousty et Gérard Dujardin d'avoir été les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également M. Max Malacria pour avoir accepté le rôle d'examineur.

Je remercie Alexandr Marchenko de m'avoir appris la technique de microscopie tunnel. J'exprime ma profonde gratitude à Ludovic Tortech pour m'avoir appris la microscopie à force atomique et pour son aide à la préparation de la soutenance. Merci à Fabien Silly pour les conseils prodigués durant ma dernière année.

Je remercie Fabrice Charra de m'avoir permis d'explorer une autre utilisation du microscope, pour sa disponibilité constante à la discussion scientifique, Ludovic Douillard pour ses conseils en traitement d'images et sa patience pour résoudre les problèmes informatiques ainsi que Céline Fiorini pour ses conseils sur le module Peltier et les substrats d'or.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Nick Barrett grâce à qui j'ai pu réaliser des expériences au Synchrotron ainsi qu'à Yanyu Mi, Jocelyne Leroy et Bruno Delomez pour leur aide durant les expériences.

Un grand merci à Jérôme Polesel pour son aide à déjouer quelques pièges de la technique de microscopie, pour sa disponibilité et son soutien. Merci à Sylvain et Christophe de m'avoir aidée à résoudre des problèmes de mécanique et d'électronique.

Merci au groupe de Serge Palacin, de m'avoir permis d'utiliser les appareils d'Absorption-Réflexion des Infra-rouge, d'angle de contact, à Bruno Jousset et Pascal Viel pour les discussions sur les SAMs, le greffage, ou encore de PDMS sur les gants en latex...

Merci à Sylvain Latil, pour son aide en chimie théorique et son précieux soutien moral.

Je remercie enfin Jérôme Polesel pour la relecture du premier chapitre et Fabien pour le troisième.

Un grand merci aux collègues thésards qui sont devenus des amis : Alexandre, Nripan, Odile, Hélène, Claire et Sylvia. Ensemble nous avons « refait le monde », je leur dois des fous rires (notamment après la fameuse chute de vélo), des encouragements, les petits cafés du lundi matin, la piscine du jeudi midi, et le soutien scientifique et moral, avec une mention particulière pour Alexandre. Merci à Guillaume pour sa constante bonne humeur et ses bons gâteaux. J'adresse également toute ma sympathie à Yolande et Catherine, pour leur gentillesse et leur aide à résoudre les soucis administratifs, ainsi qu' Yasmina. Bravo à Sylvain, Jean-Baptiste, Fabien et Ludovic pour leur interprétation de « I shot the sheriff... ».

Je remercie chaleureusement mes parents, ma sœur Adèle, ma famille, et en particulier Moyou et Marianne. J'exprime ma gratitude à Vincent, qui m'a supporté et aidé pendant les derniers mois.

Merci à Elodie, Florence, Alex, Thias, Mathieu, Anne-Claire, Mathilde, Clara, Pia, Emma et Myriam, mes amis fidèles dont le soutien n'a jamais failli.

Table des matières

Introduction.....	1
CHAPITRE I Auto-assemblages et Microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide.....	7
Partie 1 : Auto-assemblages moléculaires sur des surfaces atomiquement planes.....	9
I.1. Auto-assemblages 2D de systèmes organiques.....	9
I.1.1. Panorama général des Auto-assemblages.....	9
I.1.2. Interactions mises en jeu dans les auto-assemblages organiques 2D à l'interface liquide-solide.....	10
I.1.3. Interactions inter-moléculaires et contrôle des auto-assemblages 2D.....	13
I.1.3.1. Liaisons hydrogènes.....	13
I.1.3.2. Les interactions de van der Waals.....	14
I.1.3.3. Les interactions π - π	16
I.1.3.4. Auto-assemblages de molécules fonctionnelles pour l'électronique organique.....	17
I.2. Intérêt des molécules étudiées HBC.....	18
I.2.1. Structure moléculaire.....	19
I.2.2. Synthèse des HBC.....	19
I.2.3. Phase cristal liquide discotique des HBC.....	20
I.2.4. Propriétés de transport des HBC cristaux liquides.....	24
Partie 2 : Microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide.....	27
I.3. Introduction à la microscopie à effet tunnel (STM).....	27
I.3.1. Principe de l'effet tunnel.....	27
I.3.2. Interprétation du courant tunnel : modèle de Tersoff et Hamann.....	28
I.3.3. Fonctionnement général d'un STM.....	30
I.3.4. La spectroscopie tunnel (STS).....	31
I.4. STM à l'interface liquide-solide.....	31
I.4.1. Dispositif expérimental.....	31
I.4.1.1. Introduction d'un module Peltier.....	32
I.4.1.2. Conditions expérimentales.....	34
I.4.2. Les échantillons.....	35
I.4.2.1. Le graphite HOPG.....	35
I.4.2.2. L'or Au(111).....	36
I.4.2.3. Choix du solvant.....	38
I.4.3. Principe d'acquisition des images.....	39
I.4.3.1. Problèmes d'instabilités.....	39
I.4.3.2. Traitement d'images.....	40
Bibliographie du chapitre I.....	43

CHAPITRE II Croissance hiérarchisée de nano-colonnes HBC « edge-on»	47
<u>II.1. Croissance de nanocolonnes « edge-on » par physisorption sur HOPG</u>	49
II.1.1. Conditions expérimentales	49
II.1.2. Morphologie des nano-colonnes « edge-on»	50
II.1.2.1. <i>Structure 2D</i>	50
II.1.2.2. <i>Structure 3D</i>	51
II.1.2.3. <i>Orientation des colonnes vis-à-vis de la surface</i>	54
II.1.3. Influence de la tension tunnel sur l'imagerie	55
II.1.4. Processus de croissance des nanocolonnes « edge-on »	56
<u>II.2. Chimisorption de nano-colonnes « edge-on » sur Au(111)</u>	57
II.2.1. Conditions expérimentales	58
II.2.1.1. <i>Molécules utilisées</i>	58
II.2.1.2. <i>Préparation de l'échantillon</i>	59
II.2.1.3. <i>Paramètres tunnel</i>	59
II.2.2. Influence de la fonction greffante sur la morphologie des nano-colonnes	60
II.2.2.1. <i>Morphologie des nano-colonnes HBC-Sac</i>	60
II.2.2.2. <i>Morphologie des nano-colonnes HBC-SS</i>	61
II.2.2.3. <i>Comparaison des morphologies</i>	63
II.2.3. Influence des paramètres extérieurs	64
II.2.3.1. <i>Immersion du substrat : augmentation partielle du taux de recouvrement</i>	64
II.2.3.2. <i>Influence de la concentration</i>	67
II.2.3.3. <i>Auto-assemblage de la monocouche de HBC-SS sur HOPG</i>	69
II.2.4. Chimisorption de HBC-SS co-adsorbées avec le dodécane-thiols	70
II.2.4.1. <i>Structure de la monocouche de C₁₂H₂₅SH</i>	71
II.2.4.2. <i>Morphologie du mélange HBC-SS / C₁₂H₂₅SH</i>	72
II.2.5. Caractérisations complémentaires	75
II.2.5.1. <i>Mesures de l'épaisseur des couches</i>	75
II.2.6. Perspectives	76
Bibliographie du chapitre II	79
CHAPITRE III Auto-assemblages de dérivés HBC sur HOPG : influence de la concentration, de la nature du solvant, des substituants et d'une première monocouche	81
<u>III.1. Phases de HBC-C₁₂ observées dans le n-tétradécane</u>	84
III.1.1. Phase α	85
III.1.2. Phase γ	87
III.1.3. Phase β	88
III.1.4. Phase η	90
III.1.5. Chiralité des domaines HBC-C₁₂	91
III.1.6. Analyse comparative de la morphologie et des énergies d'adsorption des phases α, β, γ, η	93
III.1.6.1. <i>Taux d'occupation des phases</i>	93
III.1.6.2. <i>Energies d'adsorption des phases</i>	94

III.2. Influence de la concentration en HBC-C₁₂ dans C₁₄H₃₀	96
III.2.1. Concentration inférieure à une ML	97
III.2.2. Concentration proche d'une ML : Co-adsorption avec le solvant	98
III.2.1. Concentration supérieure à une ML : formation de multicouches.....	100
III.2.4. Evolution du taux d'occupation avec la concentration	102
III.3. Influence de la nature du solvant	103
III.3.1. Les solvants aliphatiques linéaires	103
III.3.1.1. Influence du solvant sur la géométrie de la maille	104
III.3.1.2. Influence des solvants aliphatiques sur la proportion surfacique des phases	105
III.3.2. Les solvants benzéniques.....	106
III.3.2.1. Adsorption de HBC-C ₁₂ dans le phényloctane	107
III.3.2.3. Adsorption de HBC-C ₁₂ dans la tétraline	108
III.3.2.2. Récapitulatif des caractéristiques des domaines de HBC-C ₁₂ selon les solvants.....	109
III.4. Influence des substituants périphériques des HBC	111
III.4.1. Introduction d'un hétéroatome Br	111
III.4.2. Influence de la longueur des substituants.....	112
III.4.2.1. Adsorption de HBC-C ₁₀ et HBC-C ₁₄ : Présence d'une phase métastable	112
III.4.2.2. Dépôt de HBC-C ₁₀ et HBC-C ₁₄ dans C ₁₄ H ₃₀ et C ₁₆ H ₃₄	113
III.4.2.3. Evolution des proportions des phases selon la longueur des substituants et du solvant ...	116
III.4.3. Substituants aliphatiques branchés	118
III.4.3.1. Dépôt de HBC-C _{14,10}	118
III.4.3.2. Dépôt de HBC-C _{10,6}	120
III.5. Influence d'une première monocouche sur l'auto-organisation des HBC sur HOPG	121
III.5.1. Choix des molécules.....	122
III.5.1.1. Sous-couche matrice	122
III.5.1.2. Molécules utilisées.....	122
III.5.2. Protocole expérimental	123
III.5.3. HBC-C ₁₂ sur une monocouche d'alcane physisorbés sur HOPG.....	124
III.5.3.1. Observation d'alcane linéaires de différentes tailles 30 < n < 60	125
III.5.3.2. Dépôt et observation de HBC-C ₁₂ sur la monocouche d'alcane C ₃₃ H ₆₈	130
III.5.4. Dépôt de HBC-C ₁₂ sur une monocouche d'acide.....	132
III.5.4.1. Structure de la monocouche d'acide mélassique	132
III.5.4.2. Monocouche de HBC-C ₁₂ sur C ₂₉ H ₅₈ COOH.....	135
III.5.5. Dépôt de HBC-Br sur une monocouche d'halogéno-alcane.....	136
III.5.5.1. Structure de la monocouche de C ₁₆ H ₃₁ Br	136
III.5.5.2. Monocouche de HBC-Br sur C ₁₆ H ₃₁ Br	137
Bibliographie du chapitre III	143
CHAPITRE IV Influence de la température sur l'auto-assemblage d'une série de HBC	147
IV.1. Influence de la température sur des HBC branchés et linéaires sur HOPG	150
IV.1.1. Influence de recuits sur l'auto-assemblage de HBC-C _{8,2}	150
IV.1.1.1. Structure de l'auto-assemblage à température ambiante.....	150
IV.1.1.2. Influence d'un recuit à 40°C et à 70°C sur la monocouche de HBC-C _{8,2}	154

IV.1.2. Défauts structuraux de la monocouche de HBC-C_{6.2} dans le phényloctane	156
IV.1.2.1. <i>Structure de la monocouche HBC-C_{6.2} à T_{amb}.....</i>	156
IV.1.2.2. <i>Influence de la tension tunnel : mise en évidence de défauts structuraux</i>	158
IV.1.3. Transitions de phases de HBC-C₁₂ dans le n-tétradécane	163
IV.1.3.1. <i>T = 40°C : transition $\alpha \rightarrow \beta$</i>	163
IV.1.3.2. <i>T = 50°C : transition $\beta \rightarrow \gamma$</i>	164
IV.1.3.3. <i>T = 70°C : transition $\gamma \rightarrow \eta$.....</i>	164
<u>IV.2. Polymorphisme de HBC-C₁₂ sur Au(111) contrôlé avec la température.....</u>	167
IV.2.1. T=20°C : Phase méta-α et α.....	167
IV.2.1.1. <i>Phase métastable méta-α.....</i>	167
IV.2.1.2. <i>Stabilisation de la phase α</i>	169
IV.2.2. T= 26°C : Phases α et γ	170
IV.2.2.1. <i>Phase α</i>	170
IV.2.2.2. <i>Phase mixte α et γ</i>	171
IV.2.3. Formation de multicouches.....	172
IV.2.4. 30°C < T < 45° C : phase γ.....	174
IV.2.4.1. <i>Structure de la phase γ</i>	174
IV.2.4.2. <i>T = 40°C : phase γ et η</i>	176
IV.2.6. T > 45° : phase η.....	177
IV.2.7. Evolution du taux de couverture avec la température	180
<u>IV.3. Influence de la longueur des substituants sur les transitions de phases sur Au(111).....</u>	183
IV.3.1. Chaîne courte : HBC-C₁₀	183
IV.3.1.1. <i>Observation à T = 20° : phase α' et η</i>	183
IV.3.1.2. <i>Observation à T > 30° : phase labyrinthe</i>	184
IV.3.1.3. <i>Observation à T > 45° : phase η.....</i>	185
IV.3.2. Chaîne longue : HBC-C₁₄	186
IV.3.2.1. <i>Observation à T = 25°C : phase désordonnée γ</i>	186
IV.3.2.2. <i>Observation à T > 40° : phases γ et η.....</i>	187
IV.3.2.3. <i>Observation à T > 60° : phase η.....</i>	188
Bibliographie du chapitre IV	193
Conclusion	195

Introduction

Depuis ces vingt dernières années, l'étude d'objets sur des surfaces suscite un intérêt croissant pour la communauté scientifique. Les objets déposés tels que des atomes ou des molécules modifient les propriétés d'une surface créant ainsi un matériau original. Le développement d'outils scientifiques à la précision atomique apporte constamment une amélioration de la compréhension de phénomènes ayant lieu à cette échelle. Parallèlement, les principes de la chimie supramoléculaire inspirés de comportements naturels de la matière, permettent la conception de matériaux nano-structurés. Les perspectives apportées par ces deux savoir-faire distincts ouvrent la voie à la maîtrise des nanotechnologies, trouvant des applications dans les domaines tels que la chimie, la biologie, l'électronique ou encore l'écologie.

L'étude des nanosciences a été révolutionnée par le développement de techniques adaptée à l'étude et la manipulation de systèmes à l'échelle nanométrique. Contrairement aux techniques en champ lointain (microscope électronique et optique), les microscopies en champ proche telles que la microscopie à effet tunnel (STM) permettent une mesure locale de la surface dans l'espace direct. Selon les systèmes étudiés et les propriétés recherchées, l'imagerie peut avoir lieu sous ultra-vide ou à l'air. La microscopie tunnel à l'air est une alternative dont le laboratoire s'est fait une spécialité, ou le vide est remplacé par un liquide tunnel dans le lequel sont dissociées les molécules. L'interface liquide-solide est un milieu adapté à l'étude de molécules fragiles et permet des mesures rapides et reproductibles.

Depuis la compréhension des mécanismes de formation de systèmes biologiques, le comportement naturel de la matière est imité afin de construire des systèmes artificiels. L'auto-assemblage est un parfait exemple de reconnaissance moléculaire. C'est un processus collectif d'assemblage d'entités telles que des atomes ou des groupements d'atomes conduisant à un système ordonné. Cette méthode constitue une alternative pour réaliser des systèmes ordonnés sur de grandes distances et cela sans apport extérieur. L'assemblage est le résultat d'un équilibre entre les forces des interactions intermoléculaires. Celles-ci sont généralement faibles et non-covalentes (type van der Waals, interactions de Coulomb, hydrophobiques ou liaisons H) ou faiblement covalentes (liaisons de coordination).

Par ailleurs, l'auto-assemblage est adapté à l'étude et l'utilisation de molécules fonctionnelles organisées aux échelles où l'on veut exploiter leurs propriétés. Dans le cadre de l'électronique organique, les auto-assemblages sont particulièrement intéressants car ils utilisent une approche ascendante dite « bottom-up », à l'inverse de l'approche « top-down » qui est celle actuellement utilisée dans la fabrication des composants électroniques. Les petites molécules conjuguées et plus particulièrement les cristaux liquides représentent une classe de molécules prometteuses pour être intégrées dans des dispositifs électroniques. En effet, elles possèdent un ordre important qui sont directement liées aux propriétés physiques (optiques, électroniques) recherchées. Les molécules d'hexa-*peri*-hexabenzocoronene sont des cristaux liquides discotiques dont le transport de charges est remarquablement élevé le long d'une colonne. Ce système intéresse donc la communauté scientifique pour ses propriétés de transporteurs de

charges. Dans un dispositif, ces molécules seraient déposées sur une surface. Il devient alors crucial de connaître les propriétés de ces molécules aux interfaces tant elles sont susceptibles d'affecter les propriétés de la surface. Caractériser et contrôler l'arrangement de telles molécules sur des surfaces permettraient de comprendre et prédire le comportement des molécules aux interfaces.

Au regard d'une surface, des études ont montré que les molécules HBC adoptaient deux positions, à plat (l'axe de la molécule est parallèle au substrat), ou sur la tranche (l'axe de la molécule est perpendiculaire au substrat). Il a également été montré que l'ordre permettant l'établissement des colonnes était régi par le recouvrement des cœurs aromatiques, ainsi que par les substituants entourant la molécule. L'étude de la modification chimique peut donc être un premier moyen pour modifier et donc contrôler l'ordre moléculaire. Suivant les substituants, nous verrons qu'il s'établit différentes phases cristallographiques. Si celles-ci sont bien caractérisées dans le volume, elles ne sont pas bien connues sur des surfaces. Nous étudierons alors les transitions de phases sur des substrats. Afin de comprendre le système et son évolution, les paramètres environnant la molécule sont importants à contrôler tant ils peuvent influencer sur la stabilité d'un auto-assemblage. Nous étudierons ainsi le rôle des paramètres tels que le solvant et la concentration. Enfin, la température est un paramètre rarement utilisé à l'interface liquide-solide. Nous étudierons son influence sur les auto-assemblages et plus particulièrement la caractérisation des transitions de phases.

Après avoir décrit les concepts généraux des auto-assemblages moléculaires, nous détaillerons dans une première partie du chapitre I l'intérêt et les propriétés des molécules utilisées. Dans une deuxième partie, les techniques expérimentales mises en œuvre dans durant cette thèse seront présentées.

Dans un deuxième chapitre, nous reproduirons les résultats concernant la croissance de molécules en colonnes « edge-on ». Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de ceux de L.Piot durant sa thèse. Les colonnes sont formées à partir de deux voies : par physisorption sur le graphite et par chimisorption sur Au(111). Nous expliquerons la croissance et les structures résultantes en termes d'interactions molécules-molécules et molécules-substrat. Les conditions expérimentales (telles que la concentration, la température et le temps du dépôt) seront modifiées afin d'améliorer l'ordre des colonnes chimisorbées. Enfin, nous avons envisagé des caractérisations supplémentaires afin de compléter les résultats obtenus en STM. Nous mettrons notamment en exergue le rôle du substrat et celui de la première monocouche sur laquelle se forment les colonnes physisorbées.

Dans un troisième chapitre, nous nous intéresserons à l'étude de la monocouche de molécules physisorbées à plat sur une surface HOPG. Nous verrons que les molécules adoptent plusieurs phases. Le chapitre III est consacré à l'étude du polymorphisme de dérivés HBC et à l'influence des paramètres physiques environnants la molécule. Nous expliciterons le polymorphisme en termes de différentes interactions et déterminerons l'énergie des réseaux à l'équilibre. Afin de modifier cet équilibre, nous ferons varier la concentration et le solvant. Nous montrerons également le rôle prépondérant des substituants sur l'organisation des phases en étudiant l'auto-assemblage de molécules

possédant différents groupes chimiques (alkyles, branchés, hétéroatomes). Enfin, nous déposerons les molécules HBC sur un substrat recouvert d'une première monocouche auto-assemblée et déterminerons si ce « nouveau substrat » peut diriger ou non les auto-assemblages.

Enfin, un dernier chapitre sera consacré à l'influence de la température sur l'organisation de différentes monocouches physisorbées sur HOPG et Au(111). Des recuits à différentes températures seront ainsi réalisés pour divers systèmes {HBC/solvant}. Nous évaluerons ainsi le rôle de la température dans l'amélioration de l'ordre dans le cas d'arrangements désordonnés. Sur les systèmes présentant un polymorphisme, les recuits permettront de révéler des transitions de phases.

Chapitre I

Auto-assemblages et Microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide

CHAPITRE I Auto-assemblages et Microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide

Partie 1 : Auto-assemblages moléculaires sur des surfaces atomiquement planes

I.1. Auto-assemblages 2D de systèmes organiques

I.1.1. Panorama général des Auto-assemblages

La notion d'auto-assemblage a émergé des études biologiques. En effet, la nature regorge de systèmes auto-assemblés, à l'échelle de la molécule comme par exemple la structure des membranes cellulaires. L'exemple le plus connu est l'ADN. ¹ C'est un processus collectif d'assemblage ordonné de briques élémentaires (telles des petites molécules) de manière spontanée et sans apport extérieur, via par des interactions essentiellement non-covalentes. Le terme auto-assemblage est communément utilisé pour les assemblages moléculaires, mais il englobe à la fois l'association de molécules organique tridimensionnelle en solution comme la croissance de quantum dots sur des substrats solides bidimensionnelle. ²

Le besoin de comprendre des systèmes biologiques dans lesquels les interactions non-covalentes jouent un rôle primordial a amorcé les recherches dans le domaine de la chimie supramoléculaire. Un certain nombre de concepts développés depuis ces dernières années se base largement sur les principes de cette chimie notamment grâce aux travaux de J.M Lehn³ et des américains D.J. Cram et C.J. Pedersen, récompensés par le prix Nobel de Chimie en 1987.

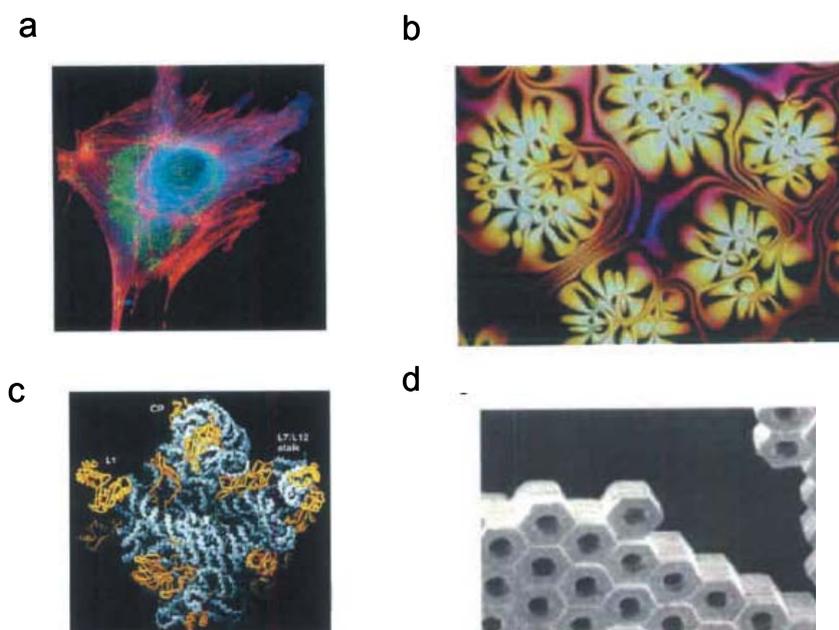


Figure 1.1 : a) Exemple d'un auto-assemblage dynamique : cellule marquée de fluorochromes vue au microscope optique par fluorescence. b)c)d) auto-assemblages statiques. b) film mince de cristaux liquides nématiques. c) Structure cristalline d'un ribosome. d) hexagones d'or auto-assemblés en 3D par capillarité.

On distingue deux types d'auto-assemblages : les auto-assemblages statiques et dynamiques⁴. L'auto-assemblage dynamique signifie que les interactions mises en jeu ne sont créées que si le système dissipe de l'énergie. Ce type d'auto-assemblage intéresse la communauté scientifique depuis peu notamment pour l'étude de systèmes vivants. Les auto-assemblages statiques impliquent des systèmes qui sont à l'équilibre thermodynamique et ne dissipe pas d'énergie. Ils demandent de l'énergie pour être formés mais une fois créés, ils sont stables. Ils concernent entre autres les cristaux atomiques, moléculaires, les monocouches auto-assemblées (SAMs pour Self-Assembled Monolayers), les cristaux liquides et colloïdaux. La figure 1.1 illustre quelques exemples d'auto-assemblages.

I.1.2. Interactions mises en jeu dans les auto-assemblages organiques 2D à l'interface liquide-solide

Le contrôle des phénomènes d'auto-assemblage permet de réaliser un grand nombre de structures à partir d'éléments simples. Cependant, une telle réalisation nécessite la maîtrise de trois points importants :

- le premier est la fabrication sur-mesure des briques élémentaires, soit les molécules, ayant la taille, la forme et les propriétés physiques voulues. Les progrès issus de la synthèse organique permettent de répondre à ce défi.
- le second est la compréhension des différentes interactions entre les molécules, à l'origine de leur auto-organisation.
- Le troisième est la maîtrise de l'environnement de dépôt des molécules (surface, solvants,...)

Le premier point ne sera pas abordé dans cette thèse. En effet, les molécules sont synthétisées à Mayence dans le laboratoire de K. Müllen. La plupart des molécules a été réalisée dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques dans leur phase cristal liquide comme nous l'explicitons dans la partie consacrée à leur description. Dans ce travail nous avons principalement cherché à comprendre les interactions entre les molécules et à contrôler les auto-assemblages formés en modifiant les paramètres physiques accessibles.

Les auto-assemblages décrits dans ce manuscrit sont étudiés sur des surfaces atomiquement planes, ils sont majoritairement 2D et statiques. Les expériences sont effectuées à l'interface liquide-solide, les molécules à étudier sont donc déposées via un solvant. Dans ces conditions, la structure et la stabilité d'un auto-assemblage sont régies par un ensemble de processus intervenant simultanément ou consécutivement. Les forces à l'origine des processus proviennent d'interactions molécules-molécules, molécules-substrat et molécules-solvant que nous allons détailler dans la suite de ce chapitre en les illustrant d'exemples tirés de la littérature. Les processus mis en jeu sont illustrés sur la figure 1.2. Le tableau 1.1 résume de manière non-exhaustive la nature, les distances et les énergies liées aux différentes interactions.

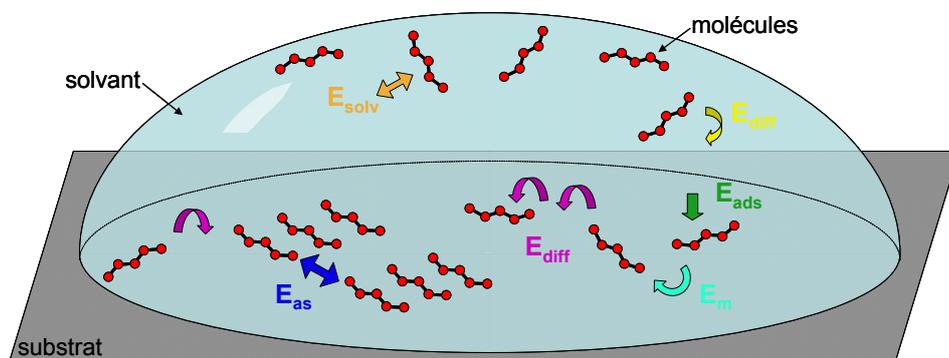


Figure 1.2 : Schéma des processus mis en jeu lors d'un auto-assemblage. Les molécules sont dispersées dans un solvant approprié. Puis elles diffusent vers le substrat et s'adsorbent (E_{ads}). Elles peuvent prendre une position différente via E_m due à des sites spécifiques du substrat, ou se déplacer par translation ou rotation. Elles diffusent (E_{diff}) pour s'assembler entre elles via des interactions intermoléculaires E_{ass} .

Interactions	Gamme d'énergie	Distance	Caractère
Solvatation	$E_{solv} \sim E_{dissociation}$	-	
Adsorption	$E_{ads} \sim 0.5 - 10 \text{ eV}$	$\sim 1.5 - 3 \text{ \AA}$	Directionnel, selectif à des sites spécifiques
Déplacement lié à la reconstruction du substrat	$E_m \sim 0.001 \text{ eV} - 0.1 \text{ eV}$	$\sim \text{nm}$	oscillatoire
Diffusion sur la surface	$E_{diff} \sim 0.05 - 3 \text{ eV}$	$\sim 2.5 - 4 \text{ \AA}$	1D / 2D
Electrostatique, ionique	$E_{ass} \sim 0.05 - 2.5 \text{ eV}$	Longue portée	Non selectif
Liaisons H	$E_{ass} \sim 0.05 - 0.7 \text{ eV}$	$\sim 1.5 - 3.5 \text{ \AA}$	Selectif, directionnel
Interactions metal-ligand	$E_{ass} \sim 0.5 - 2 \text{ eV}$	$\sim 1.5 - 2.5 \text{ \AA}$	Selectif, directionnel
Interactions π - π	$E_{ass} \sim 0.02 - 1 \text{ eV}$	$\sim \text{qq \AA}$	Selectif
Van der Waals	$E_{ass} \sim 0.02 - 0.1 \text{ eV}$	$< 1 \text{ nm}$	Non selectif

Tableau 1.1 : Liste non exhaustive des interactions et processus impliqués dans l'établissement d'un auto-assemblage ainsi que les énergies et distances associées.

Les interactions molécules-solvant

En premier lieu interviennent les interactions molécules-solvant (E_{solv}). Elles interviennent dans la dissociation des molécules qui sont le plus souvent sous forme de solide cristallisé à l'état ambiant. Bien qu'il puisse y avoir une affinité des molécules dans le liquide (qui s'associent par dimères ou oligomères), celles-ci sont dispersées de part

leur faible concentration : les interactions molécules-molécules dans le liquide peuvent alors être considérées comme négligeables.

D'une part, le solvant agit comme vecteur de transfert des molécules. En addition aux contributions enthalpiques, il est bien connu que l'auto-assemblage de molécules rigides se déplaçant dans un liquide est favorisé entropiquement.

D'autre part, selon sa nature, le solvant crée des interactions avec les molécules et/ou le substrat, modifiant ainsi la diffusion et donc la cinétique d'adsorption des molécules. L'adsorption du solvant peut aussi coïncider avec celles des molécules et donner lieu à de la co-adsorption.⁵ Il peut également induire du polymorphisme, comme nous l'illustrons figure 1.3.⁶

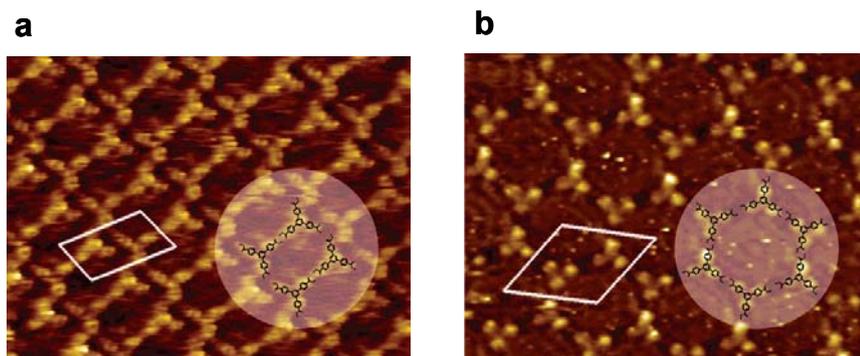


Figure 1.3 : Polymorphisme dû à la co-adsorption des molécules d'acide trimésique et du solvant qui s'assemblent par des liaisons hydrogènes (H) fortes. a) Structure oblique obtenue dans l'acide butanoïque b) Structure en « chicken wire » obtenue dans l'acide nonanoïque. Exemples tirés de la référence ⁶

Les interactions molécules-substrat

Une fois dissociées, les molécules diffusent de la goutte vers le substrat (E_{diff}), avec lequel il doit se créer des interactions suffisamment favorables pour qu'elles s'adsorbent (E_{ads}). Deux types d'interactions avec le substrat sont possibles : la *physisorption* et la *chimisorption*. Les molécules chimisorbées sont liées de manière covalente tandis que la physisorption fait intervenir des liaisons faibles de type van der Waals (VDW). Dans les deux cas, l'adsorption des molécules peut être influencée par la nature et la symétrie du substrat.^{7,8}

De nombreuses études décrivent l'influence des reconstructions de surface sur l'adsorption des molécules.^{9,10} Aussi, l'interaction avec le réseau atomique de la surface modifie le déplacement ainsi que la conformation des molécules différant de celle qui stable en 3D.

Dans de nombreux cas, les structures moléculaires sont commensurables (il y a accord de maille du réseau des molécules avec le réseau sous-jacent du substrat), signifiant ainsi que l'adsorption sur des sites spécifiques prédomine.¹¹ Néanmoins, ce n'est pas toujours le cas. L'exemple simple des alcanes montre l'importance du rôle du substrat. L'angle entre l'axe des molécules et les lamelles est toujours à 90° sur le graphite¹² alors qu'il diffère selon la longueur des alcanes sur l'or.¹³ Par conséquent, les relations d'épitaxie adoptées par une molécule avec la surface sont importantes à déterminer tant elles

peuvent refléter la balance entre les interactions molécules-molécules et molécules-substrat.

A noter que l'on peut tirer bénéfice des différences rencontrées entre les substrats afin d'ajuster l'effet de patron pour l'assemblage bidimensionnel.^{14,15}

Une fois adsorbées, les molécules peuvent diffuser sur la surface et s'assembler via un équilibre entre les interactions répulsives et attractives. A l'interface liquide-solide, la température ambiante apporte suffisamment d'énergie pour que les molécules diffusent (E_{diff}) sur la surface. Leur déplacement peut se faire par « hopping » (à l'interface liquide solide ce mécanisme signifie une désorption, diffusion dans le liquide et adsorption) ou par diffusion en surface. Les molécules peuvent également effectuer des translations ou des rotations, permises par leur forme et surtout par la géométrie du substrat (E_m). Le confinement spatial impose des contraintes stériques pour la reconnaissance moléculaire et induit fréquemment de la chiralité 2D,^{16,17} et ce pour de nombreuses molécules, même achirales en 3D.

Interactions molécules-molécules

Dans les auto-assemblages par chimisorption, la contribution principale de l'interaction provient de la liaison forte par échange électronique avec le substrat qui dicte la position des molécules. Ensuite, les interactions molécules-molécules interviennent pour l'établissement final des structures moléculaires.^{18,19}

Dans le mode d'assemblage par physisorption, les liaisons faibles créées avec le substrat permettent plus facilement aux molécules de diffuser dans le plan. Lorsque les interactions molécules-substrat deviennent comparables à celles molécules-molécules, il est possible d'obtenir des auto-assemblages plus riches en structure et en comportement différents. Ce mode permet donc de favoriser les interactions molécules-molécules et de les valoriser dans le but de créer des assemblages fonctionnels.

Le contrôle de la balance entre toutes ces interactions permet de construire des réseaux structurés d'un haut degré de complexité et de fonctionnalités. L'ingénierie bidimensionnelle de réseaux de molécules ouvre la voie pour l'établissement de nouveaux matériaux nanostructurés avec des propriétés uniques.

I.1.3. Interactions inter-moléculaires et contrôle des auto-assemblages 2D

I.1.3.1. Liaisons hydrogènes

De nombreux systèmes utilisent les liaisons hydrogène (H) fortes pour construire des réseaux,²⁰ mais les liaisons H faibles sont tout aussi intéressantes pour construire des édifices supramoléculaires.^{21,22} Ces interactions ont permis récemment l'établissement de nano-cavités comme le montre la figure 1.4.

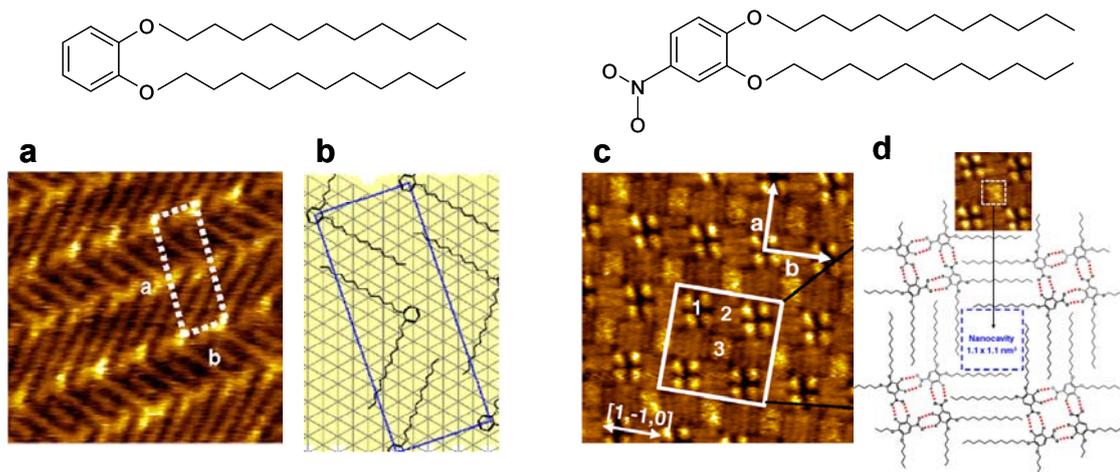


Figure 1.4 : Exemples de l'utilisation de liaisons H faibles, issus de la référence.²³ a) Adsorption du 1,2-didodecyloxybenzene sur Au(111) dont l'arrangement des molécules est dicté par l'interdigitation des chaînes dodécyles. b) Modèle associé sur Au(111). c) Adsorption du 4-nitro-1,2-didodecyloxybenzene. L'arrangement des molécules en quartet est principalement régi par l'interaction des liaisons H faibles (en rouge sur le modèle figure d).

D'autres interactions interviennent dans ces systèmes, telles que les liaisons faibles de type van der Waals ou les interactions π de par la présence du cœur aromatique. Nous décrirons plus particulièrement ces deux types d'interactions car nous les retrouverons dans la description de nos systèmes auto-assemblés.

1.1.3.2. Les interactions de van der Waals

L'interaction de VDW est la somme d'interactions électriques de faible intensité entre atomes, molécules ou entre une molécule et un cristal. Plusieurs forces sont à l'origine de cette interaction :

- les forces de Keesom ou effets d'orientation et qui sont dues à l'interaction entre deux molécules polaires.
- Les forces de Debye, dues à l'interaction entre une molécule polaire et un dipôle induit.
- Les forces de London ou de dispersion, qui sont dues à l'interaction entre dipôles instantanés.

Les interactions de dispersion sont attribuées aux fluctuations de polarisation moléculaires comme attendu d'après l'équation classique de London.²⁴ Elles sont omniprésentes dans des nombreux systèmes comme l'ADN,²⁵ les protéines, les systèmes hôte-invité et dans les architectures supramoléculaires auto-assemblées en général, elles sont également responsables des phénomènes d'agrégation.

Ces interactions existent du fait que la densité électronique probabiliste des molécules si bien qu'à tout moment, cette densité peut être répartie inégalement à travers la molécule et créant ainsi un moment dipolaire. Le moment dipolaire induit peut alors interagir avec les moments dipolaires des molécules voisines : une force s'exerce ainsi entre les molécules même électriquement neutres. Si les molécules étudiées sont apolaires, la contribution de la force de London représente alors la composante la plus importante des forces de VDW.

Les interactions de type Van Der Waals se manifestent largement dans les structures lamellaires de chaînes carbonées liées à plat sur une surface ou bien dans les SAMs sur l'or. Un exemple typique d'auto-assemblage dirigé par les forces de van der Waals est celui des alcanes linéaires qui sont parmi les objets moléculaires les plus simples à être étudiés sur des surfaces.¹³

Lorsque les chaînes sont incluses dans un composé possédant un cœur conjugué, il s'établit une compétition entre les différentes interactions moléculaires. La variation de la longueur de la chaîne permet alors d'ajuster les structures moléculaires.²⁶ Un tel exemple est montré figure 1.5. Récemment, les auteurs ont montré un ajustement de ce polymorphisme en modifiant la concentration.²⁷ Ces études montrent notamment l'importance de contrôler ce paramètre pour l'ajustement d'une structure moléculaire.

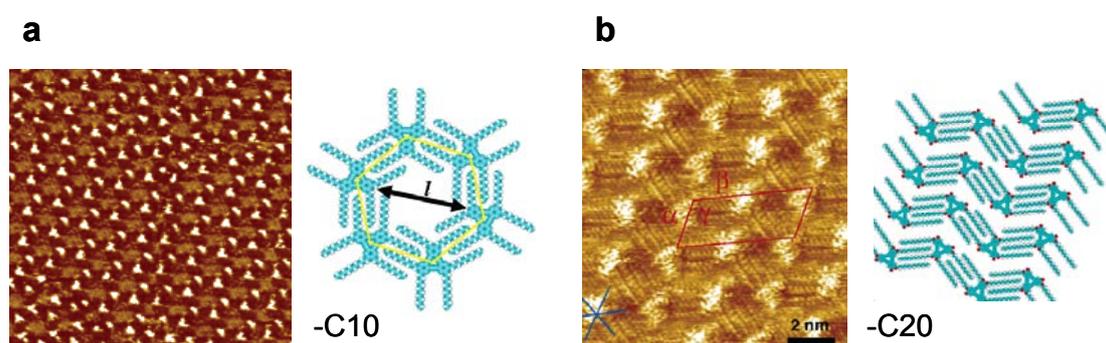


Figure 1.5 : Exemple d'interdigitation de chaînes formant différents réseaux selon la longueur des chaînes alkyles. Exemples tirés de la référence.²⁶

Par physisorption et à température ambiante, les molécules de faible poids moléculaires sont trop mobiles et rarement observées à l'interface liquide-solide, sauf si elles sont piégées par une matrice ou bien prennent part à l'établissement d'une matrice.

Initiée par Rabe *et al*,²⁸ l'auto-assemblage de plusieurs composants est une voie intéressante,²⁹ car elle permet l'assemblage de molécules qui ne s'assembleraient pas seules. Elle donne ainsi lieu à des morphologies et nano-structures différentes des composés seuls. Par exemple, les liaisons VDW, qui sont à l'origine de l'interdigitation de chaînes alkyles, ont été utilisées former des matrices nano-poreuses, piégeant sélectivement des molécules (image de la figure 1.6b).³⁰ L'avantage d'un tel système hôte-invité réside également dans l'utilisation de molécules ayant des propriétés différentes. Par exemple, si la molécule hôte est donneuse d'électrons et l'invité est acceptrice ce type d'assemblage trouve des applications dans le photovoltaïque (image de la figure 1.6a).³¹

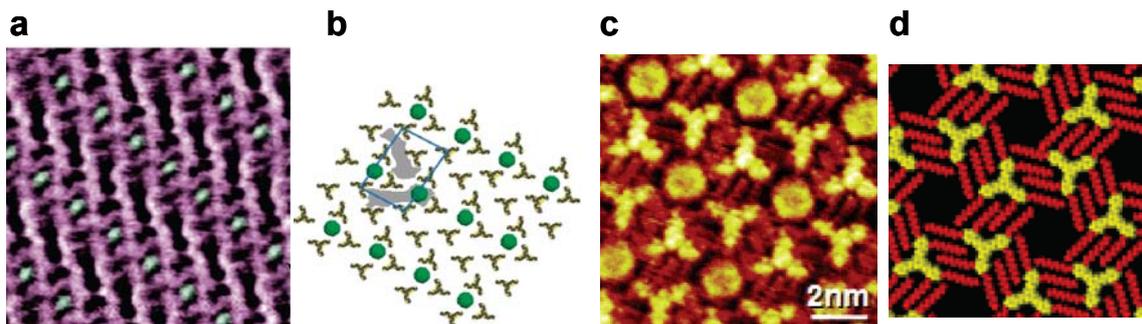


Figure 1.6 : Exemples de systèmes hôte invité. a)b) Molécules d'oligothiophene générant des doubles-cavités dans lesquelles s'insèrent des molécules de fullerènes (sur le schéma en vert) tirés de la référence³¹ ainsi que de la référence³⁰. c)d) Molécules de tristyrylbenzene formant des cavités en nid d'abeille dans lesquelles s'insèrent des molécules (sur l'image STM un HBC simple).

D'autres auto-assemblages mettent en jeu des liaisons de coordination avec des éléments de transitions, ou des interactions métal-ligand.³²

Entre les cœurs aromatiques il peut se créer des interactions communément appelées « π - π » : elles proviennent également d'une force de VDW mais aussi d'autres contributions.

I.1.3.3. Les interactions π - π

Les interactions entre molécules aromatiques sont des liaisons faibles très importantes dans le domaine de la chimie, de la biologie et des sciences des matériaux. L'empilement π est un type d'interaction entre des systèmes π en contact direct par juxtaposition de deux molécules aromatiques. Des études par diffraction des rayons X de molécules aromatiques telles que le benzène, le naphthalène, le coronène et d'autres PAHs (PolyAromatiquesHétérocycliques) ont montré l'existence de plusieurs configurations distinctes pour les molécules possédant un cœur aromatique.³³ La molécule de benzène est utilisée comme modèle pour illustrer ces configurations montrées figure 1.7 : en vis-à-vis (schéma 1.7.1) en forme de T (schéma 1.6.2) ou déplacées parallèlement (schéma 1.7.3). Dans ces configurations, les forces attractives sont principalement dues aux interactions faibles π - π et aux interactions quadrupole-quadrupole. Le modèle décrit par Hunter et Sanders indique que les contributions de l'interaction π proviennent d'une composante électrostatique et VDW.³⁴

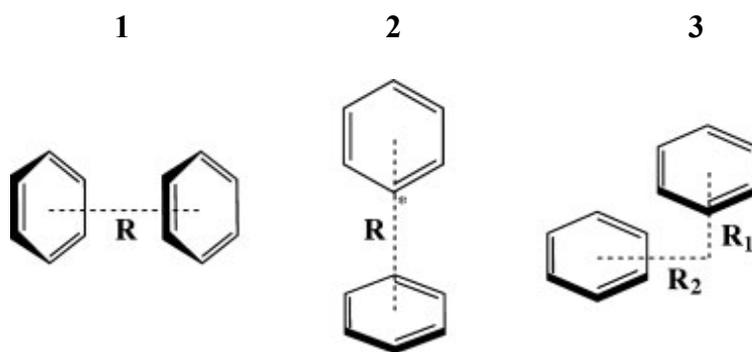


Figure 1.7 : Les différentes configurations adoptées par la molécule de benzène. 1) en face à face (parallèle entre elles) 2) en forme de T (perpendiculaire entre elles), 3) décalées parallèlement.

La distance entre les molécules positionnées en vis-à-vis (figure 1.71) est de 3.4 Å. L'énergie apparente de l'interaction entre deux molécules inclut l'association des deux molécules et le déplacement du solvant. Dans un solvant apolaire, les interactions électrostatiques sont négligeables. L'interaction électrostatique dominante vient alors de l'énergie d'association. En solution, le solvant va diminuer la contribution VDW à l'énergie du π -stacking. C'est l'attraction σ - π plutôt que l'interaction électronique π - π qui conduit à des interactions favorables. Ces effets électrostatiques déterminent la géométrie des interactions mais ce sont les forces de VDW et solvophobiques qui contribuent essentiellement à l'intensité des interactions. Des calculs théoriques permettent de prédire l'ajustement des configurations en changeant les substituants d'un système aromatique.³⁵

Les interactions π - π causent rarement une distorsion du spectre UV-visible, donc les deux systèmes interagissant ne distordent pas les orbitales moléculaires. Cette technique ne permet donc pas de quantifier les empilements π . Comme elles ne représentent qu'une faible fraction de l'énergie totale, ces interactions sont difficiles à mesurer expérimentalement. Elles ont tout de même pu être quantifiées grâce à des études de spectroscopies par désorption thermique (TDS) de différents PAHs (PolyAromatique Hétérocycliques) sur du graphite.³⁶ Ces mesures permettent ainsi d'évaluer l'énergie d'interaction d'une telle molécule sur le substrat.

1.1.3.4. Auto-assemblages de molécules fonctionnelles pour l'électronique organique

Les auto-assemblages constituent une méthode prometteuse pour construire des objets organisés à l'échelle du nanomètre ou du micromètre. Ils permettent l'établissement de structure via l'approche « bottom-up » par opposition à celle dite « top down ». Dans l'approche « top down », on part d'un matériau qu'on découpe et sculpte pour réduire le plus possible des dimensions de l'objet ou du composant que l'on veut fabriquer. C'est la voie suivie par la microélectronique depuis 40 ans assurant des révolutions technologiques dans l'intégration et la compacité des transistors au sein des microprocesseurs. En adoptant une voie ascendante « bottom-up », les éléments de base

fonctionnels sont assemblés un à un pour former des systèmes plus complexes, eux-mêmes pouvant être assemblés ou intégrés dans des systèmes plus grands. C'est l'approche envisagée par l'électronique organique, puisque ce domaine cherche à développer des petits ensembles de molécules réalisant des fonctions élémentaires (résistances, transistors) pour les assembler ensuite dans des circuits plus grands.³⁷

L'électronique organique utilise majoritairement de molécules conjuguées comme composants actifs dans les dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes, les diodes photovoltaïques, les transistors à effet de champ, les éléments mémoires et les capteurs. Le challenge réside dans la création de nouveaux matériaux conjugués autres que des oligomères ou polymères. L'assemblage ordonné de molécules vers des systèmes supramoléculaires apportent une classe alternative de matériaux fonctionnels.³⁷ Parmi elles, les cristaux liquides sont considérés comme une nouvelle génération de semi-conducteurs organiques car ils apportent de l'ordre et une dynamique. L'ordre est le paramètre le plus important pour gouverner les performances du semi-conducteur au sein du dispositif électronique, tandis que la dynamique (nettement moins étudiée) permet au système de s'« auto-réparer » en présence de défauts structuraux.

L'ingénierie de matériaux avec une précision à l'échelle moléculaire requiert des méthodes de fabrication et caractérisations appropriées. La microscopie à effet tunnel est une technique ultime pour observer une surface dans l'espace direct avec la résolution atomique. Nous introduirons les concepts principaux de cette technique dans la deuxième partie de ce chapitre.

I.2. Intérêt des molécules étudiées HBC

Les hexa-*peri*-benzocoronène (HBC) sont de larges molécules planes constituées de noyaux benzéniques. Elles font partie des familles des PAHs (PolyAromatiqueHétérocycliqueS). Cette molécule a été retrouvée dans les milieux interstellaires et dans les météorites ou les comètes ; elle a en premier lieu intéressé la communauté scientifique qui l'avait envisagé comme une molécule prébiotique. De part leur nature à s'assembler par π -stacking, elles peuvent également aider à la compréhension des mécanismes d'empilement dans l'ADN. Ce sont majoritairement pour leurs propriétés électroniques mises en évidence en 1998 qu'elles sont maintenant synthétisées.³⁸ D'un point de vue symétrique, les HBC sont des « superbenezène »,³⁹ mais pour leurs propriétés électroniques, elles sont maintenant communément appelés « nanographène ».⁴⁰

I.2.1. Structure moléculaire

Le cœur conjugué du HBC est constitué de 13 noyaux benzéniques possédant 42 carbones. C'est un coronène auquel 6 noyaux benzéniques ont été rajoutés en périphérie. La structure moléculaire est montrée figure 1.8.

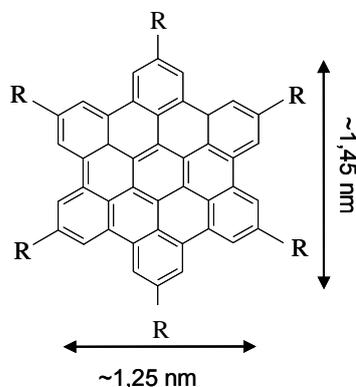


Figure 1.8 : Structure moléculaire du HBC et longueurs associées. ⁴¹

Le groupe de K. Müllen à Mayence a synthétisé de nombreux dérivés de HBC en modifiant les substituants R par des groupes linéaires, ⁴² branchés, ⁴³ ou bien des groupes fonctionnels. ^{44,45} L'ajustement des propriétés de phase cristal liquide est rendue possible par une modification des substituants. ⁴³ Cela permet de moduler les propriétés électroniques ou de rajouter des fonctionnalités vers l'application de composants électroniques. ⁴⁶ Dans tous les cas, la modification des substituants va influencer le mode d'auto-assemblage de la molécule.

I.2.2. Synthèse des HBC

Les molécules sont synthétisées à l'institut Max Planck de recherche sur les Polymères à Mayence dirigée par K.Müllen avec lequel nous avons une collaboration.

Le composé symétrique **1c** substitué 6 fois par le même groupe a été obtenu à partir de dialkyldiphenyl-acétylènes (**1a**). ^{42,47} Après une cyclotrimérisation catalysée par du octacarbonyl-dicobalt, le produit (**1b**) est obtenu. Une cyclodeshydrogénation par du trichlorure de fer dans du dichlorométhane permet d'arriver au produit (**1c**).

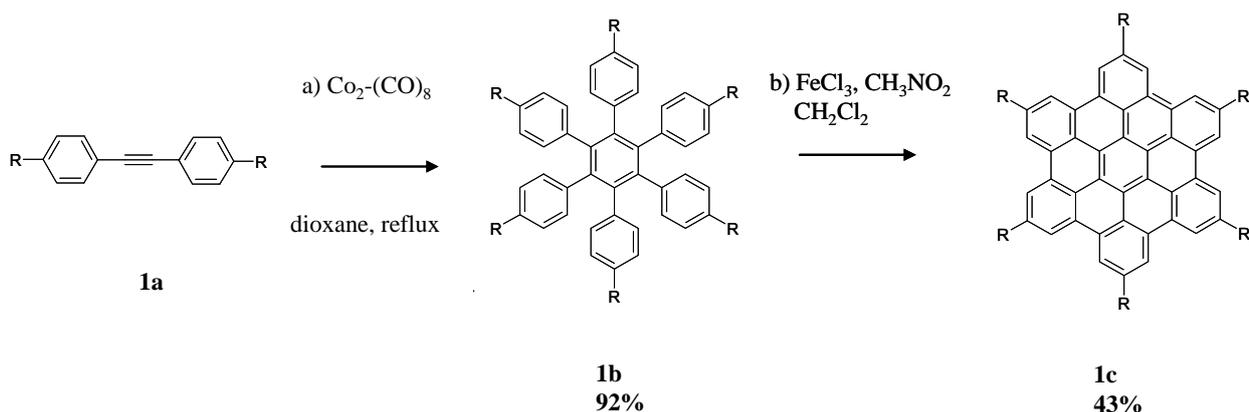


Figure 1.9 : Schéma de synthèse simplifié d'un composé HBC symétrique.

$\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$		HBC-C₁₀
$\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$		HBC-C₁₂
$\text{R} = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$		HBC-C₁₄
$\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{19}$		HBC-C_{6,2}
$\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$		HBC-C_{8,2}
$\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$		HBC-C_{10,6}
$\text{R} = \text{C}_{24}\text{H}_{49}$		HBC-C_{14,10}

Tableau 1.2 : Les dérivés HBC symétriques étudiés, R la formule du substituant, sa structure, et le nom associé au dérivé.

Une partie des molécules utilisées dans cette thèse sont décrites dans le tableau 1.2 ci-dessus. Les noms associés seront repris dans la suite du manuscrit. Toutes les molécules utilisées sont issues de produits racémiques.

I.2.3. Phase cristal liquide discotique des HBC

Parmi les structures de molécules en forme de disques on trouve des arrangements cristal liquide (LC) colonnaire, discotique nématique, colonnaire nématique, et smectique lamellaire. Les HBC font partie des cristaux liquides thermotropes discotiques. Ils changent de phase avec la température et l'ordre discotique (ou colonnaire) est assuré par un empilement des cœurs HBC par π -stacking formant ainsi des colonnes. Les colonnes

entre elles peuvent s'arranger en un réseau 2D. On trouve ainsi des structures colonnaires hexagonales (CoI_h), rectangulaire (CoI_r) et oblique (CoI_{ob}).⁴⁸

Nous montrerons par la suite un polymorphisme des molécules en 2D. Bien qu'il soit différent de celui en 3D, la description des phases cristal liquide est un premier moyen de comparer les différences d'organisation entre les différentes molécules selon leur substituant.

Rôle du cœur aromatique

L'ordre supramoléculaire au sein des mésophases est un paramètre important pour le contrôle du transport de charge.⁴⁹ Celui-ci est assuré par l'empilement des noyaux benzéniques via des interactions π . Plus le cœur comporte des noyaux, et plus les interactions π seront importantes ce qui conduira à un ordre supramoléculaire important et donc une augmentation de la mobilité des transporteurs de charges.³⁴

Néanmoins, d'autres conditions doivent être remplies afin de transférer les avantages des cristaux liquides vers des applications dispositifs. Ainsi, une bonne solubilité des molécules dans les solvants organiques est recherchée afin de permettre leur processabilité via des techniques comme le dépôt à la tournette dit « spin-coating ». De plus, leur processabilité requiert un recuit en température qui ne doit pas excéder 200°C. Les molécules possédant la mésophase à température ambiante et stable dans une gamme relativement importante en température sont recherchées. Ajuster le comportement thermotropique des mésogènes est donc devenu un autre enjeu crucial.

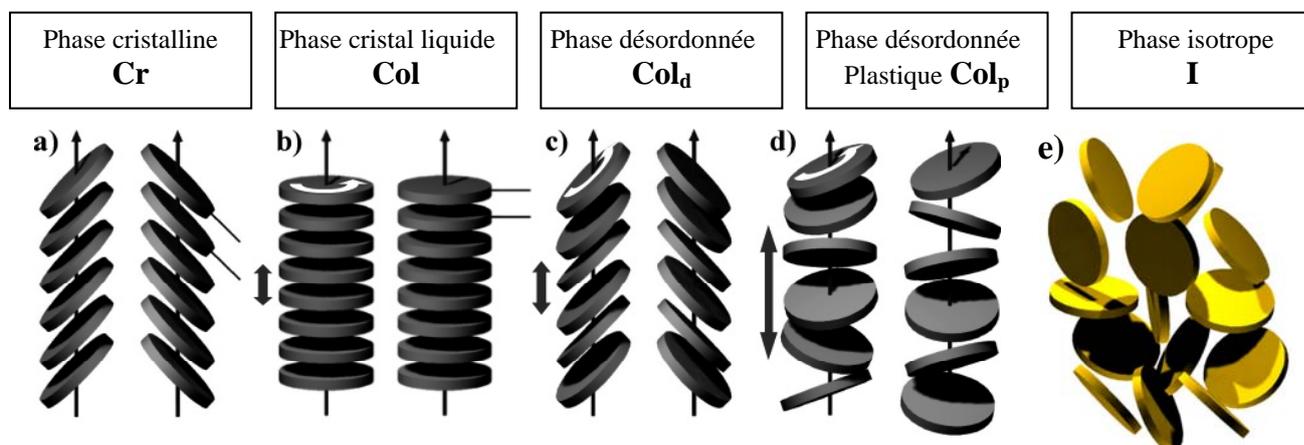


Figure 1.10 : La phase cristalline **Cr** en herringbone est représentée par la figure a). Les phases cristal liquide **LC** peuvent prendre différents arrangements selon les molécules : b) mésophase **Col** : phase cristal liquide des molécules à faible gêne stérique, typiquement pour les HBC linéaires. c) Arrangement colonnaire désordonné **Col_d** de la molécule HBC-C_{6.2} d) Mésophase **Col_p** de HBC-C_{10.6}. e) Phase isotrope **I**.

Le comportement thermotrope est étudié par analyse calorimétrique différentielle (DSC), par microscope optique en lumière polarisée (POM), par diffusion des rayons X aux petits angles (WAXS) et par résonance magnétique nucléaire (NMR) à l'état solide. L'ordre supramoléculaire et les paramètres de maille associés au réseau peuvent être étudiés par diffraction des rayons X (XRD).⁴⁸ On peut décrire les changements de conformation impliqués lors des transitions des phases grâce au schéma présenté figure 1.10.

La transition de phase Cr \rightarrow LC induit une perte de la cristallinité des chaînes et s'accompagne d'une augmentation de la dynamique moléculaire comme la rotation des disques autour de l'axe colonnaire. Aussi, l'organisation intra et inter-colonnes change drastiquement. Les centres de gravité des molécules dans les colonnes sont situés le long de l'axe colonnaire et les colonnes peuvent glisser les unes sur les autres donnant le caractère fluide de la phase. Pour certains systèmes, une mésophase intermédiaire entre la phase Cr et la LC (Col) est observée et nommée « phase cristalline plastique ». Cette phase est nommée ainsi à cause de sa déformation plastique à température ambiante. Dans cette phase, les centres de gravité des molécules forment un réseau tridimensionnel alors que les molécules conservent leur liberté de rotation. C'est le cas de la molécule HBC-C_{10,6} dont l'arrangement est représenté figure d). La dernière transition est le passage d'une phase liquide cristal à la phase isotrope I pour laquelle il n'y a plus d'ordre colonnaire.

Influence des chaînes périphériques sur les transitions de phase

L'alignement des colonnes entre elles est différent d'une molécule à l'autre suivant les chaînes en périphérie, ce qui va modifier le recouvrement des orbitales π et donc affecter le transport de charge. Outre l'amélioration des conditions de préparation de ces molécules sur des surface en vue de créer des dispositifs (leur processabilité), le changement de substituants va modifier la structure intra et intercolonnaire, et donc affecter le transport.

Une approche simple pour ajuster les températures de transitions de phase est de modifier les substituants des HBC. La température de transition de phase entre la phase cristalline (Cr) et cristal liquide (LC) ou entre la phase LC et la phase liquide isotrope (I) est ajustable en faisant varier la longueur des substituants (par exemple des chaînes alkyles). La température Cr \rightarrow I diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes mais cette tendance s'inverse lorsque la taille des chaînes atteint une taille critique qui impose une cristallisation de celles-ci et donc un gain supplémentaire pour les liquéfier. Une deuxième approche a donc consisté à introduire du désordre entre les chaînes et les cœurs. Afin de limiter leur cristallisation à température ambiante, les chaînes alkyles sont remplacées par des chaînes branchées. La gêne stérique imposé par les chaînes branchées empêche aux chaînes de s'empiler régulièrement et crée également plus d'espace entre les cœurs et donc diminue l'interaction résultante. Par conséquent, cela abaisse la température de transition Cr \rightarrow LC. En première conséquence, l'ordre supramoléculaire va être diminué.

Structure cristalline

L'ordre intra-colonne est déterminé par WAXS. Au sein des colonnes, la distance entre les cœurs est d'environ 0.35 nm (comme celle trouvée entre deux feuillets de graphite) pour la molécule HBC-C₁₂. L'arrangement entre les colonnes est déterminé par diffraction des rayons X (dans les poudres).

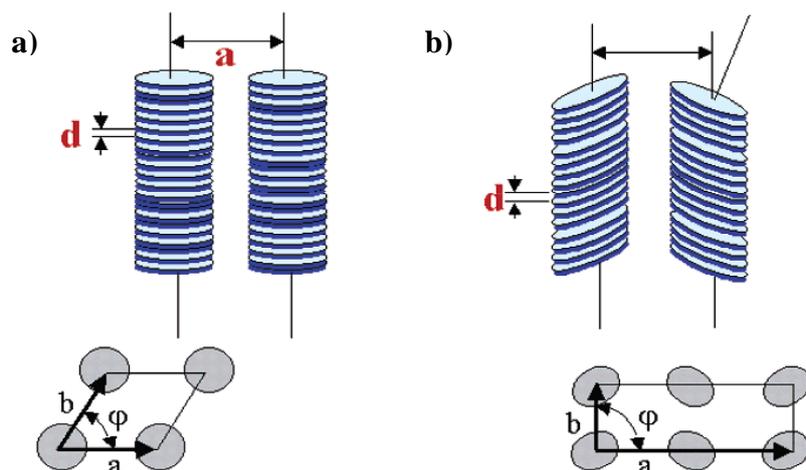


Figure 1.11 : Arrangement inter-colonnaire de la molécule HBC-C₁₂ a) dans la mésophase à 400K et b) dans la phase cristalline à 300 K.

La figure 1.11 schématise la structure de la molécule HBC-C₁₂ dans les phases cristallines et liquide cristal à 300 et 400K. L'orientation des disques au sein des colonnes est illustrée ainsi que le réseau bidimensionnel de l'arrangement inter-colonnaire avec les paramètres de maille a, b et φ pour le décrire.

A 300K, les cœurs de HBC-C₁₂ sont orientés d'un angle entre deux colonnes et s'organisent en chevrons. Cette phase est appelée « herringbone ». Le réseau 2D est orthorhombique. Les centres des molécules sont décalés, et cela est en accord avec les mesures d'angle magique corrélé à des calculs *ab initio*^{50,51}. A 400K, les cœurs ne sont plus tournés et l'organisation entre les colonnes est de structure hexagonale. Les cœurs sont donc rapprochés. La perte de l'angle induit un recouvrement plus important des cœurs entre eux. En revanche, le recouvrement des cœurs dans cette position est interdit. Il est donc fort probable que les cœurs entre eux soient tournés d'un angle. Une conformation au sein des colonnes a été montrée par WAXS pour laquelle les axes des cœurs adjacents sont décalés et forment un arrangement hélicoïdal.⁵²

Pour les molécules branchées, des études WAXS et DRX permettent de déterminer les paramètres de maille liés aux différentes phases cristal liquide de ces composés.⁴⁹ A température ambiante un angle de 40° a été trouvé pour HBC-C_{6.2} alors que pour HBC-C_{10.6} et HBC-C_{14.10} il est de 25°. Les trois possèdent une structure en herringbone monoclinique. La même période inter-chaines de 0.5 nm a été trouvée. Les chaînes imposeraient une conformation des colonnes et cela expliquerait la différence d'angle entre les cœurs.

Le tableau 1.3 ci-dessous résume l'organisation des colonnes aux différentes températures. Ainsi, la phase LC désordonnée (Cold) de HBC-C_{6.2} reste en structure monoclinique, alors que pour les deux autres une structure orthorhombique a été déterminée. Dans les deux cas de températures, la cristallinité de HBC-C_{6.2} est meilleure que ces deux homologues. Ils montrent également qu'à température de transition isotrope, les molécules ne sont pas totalement libres et forment des agrégats de quelques molécules.

molécules	Transition	T [°C]	ΔH [J.g ⁻¹]	Structure cristallographique
HBC-C ₁₀	Cr-Col _{he}	115		-
	Col _{he} -I	133		
HBC-C ₁₂	Cr-Col _{he}	106.5	60.6	Herringbone hexagonale
	Col _{he} -I	417	5.7	Herringbone orthorhombique
HBC-C ₁₄	Cr-Col _{he}	98		-
	Col _{he} -I	116		
HBC-C _{8.2}	Cr-Col _{he}	81	31	-
	Col _{he} -I	420		
HBC-C _{6.2}	Cr-Col _d	97	25.3 (J.mol ⁻¹)	Herringbone monoclinique
	Col _d -I	420		Herringbone monoclinique
HBC-C _{10.6}	Col _p -Col _d	17	27.5	Herringbone monoclinique
	Col _d -I	97	4.7	Herringbone orthorhombique
HBC-C _{14.10}	Col _p -I	92.5	92.5	Herringbone orthorhombique

Tableau 1.3 : Structure cristalline des composés dans les différentes phases cristalline et cristal liquide. Les structures n'ont pas pu être déterminées pour toutes les molécules.

Les expériences de microscopie à effet tunnel se déroulent à l'interface liquide-solide, dans un solvant organique non conducteur. Il est donc important de connaître leur comportement suivant le liquide, tant cette première étape peut avoir une influence sur l'organisation en surface.

L'effet des substituants linéaires ou branchés a été reporté sur le comportement et l'organisation des molécules en solution et dans des films déposés en solution.^{53,54} Les propriétés d'association de différents dérivés HBC ont été suivies par plusieurs techniques telles que : la RMN H¹ étudiée en température et en concentration variable, l'UV/vis, et la spectroscopie de photoluminescence dans différents solvants. Les résultats montrent que les molécules s'agrègent par dimères puis oligomères même dans des solvants benzéniques (plutôt dissociants pour les HBC) et pour de faibles concentrations.

Les dérivés branchés C_{14.10} et C_{10.6} n'ont pas l'aspect d'une poudre cristalline. Ces molécules ont plutôt l'aspect d'une pâte. Leur mise en solution requiert moins d'énergie. Elles se dissolvent dans le *n*-tétradécane sans avoir recours à la sonification ou au chauffage.

I.2.4. Propriétés de transport des HBC cristaux liquides

Les cristaux liquides discotiques sont particulièrement intéressants pour leur propriété d'auto-assemblage et leurs propriétés électroniques associées.⁵⁵ Le possible recouvrement des orbitales π^* - π^* induit une bande de conduction pour le transport des charges selon l'axe de la colonne. Les agrégats formés ont une mobilité de porteur de charge relativement importante (pour des organiques). Ils représentent donc une classe de molécule intéressante comme composés actifs dans les dispositifs électroniques.⁵⁶

Le cœur aromatique peut être considéré comme la version oligomérique d'un feuillet bidimensionnel de graphite. Les chaînes autour du cœur sont isolantes. Le réseau colonnaire formé peut donc être assimilé à des câbles conducteurs isolés co-axialement et donc se comporter comme un graphite en 1D dimension. Le transport des charges dans ce nanofil est assuré par le recouvrement entre les orbitales π délocalisées dans les macrocycles adjacents. La mobilité des transporteurs de charges unidimensionnels le long des colonnes a été mesurée par MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption/ionisation-Time of Flight)⁵⁷ et PR-TRMC (pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity). Dans le cas du MALDI-TOF, les charges sont générées par irradiation lumineuse, puis le courant transitoire est estimé par le temps que met la charge pour arriver au détecteur. Contrairement au MALDI-TOF, les mesures de mobilité par PR-TRMC ne nécessitent pas un haut degré d'ordre, c'est pourquoi elles sont la plupart du temps préférées. Le tableau suivant récapitule les valeurs de mobilités mesurées par PR-TRMC.^{49,58}

Composés	Phases	Mobilité $\Sigma\mu_{1D}$ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
HBC-C₁₀	Cr	0,55
	Col_d	0,26
HBC-C₁₂	Cr	0,96
	Col_d	0,38
HBC-C₁₄	Cr	1,13
	Col_d	0,31
HBC-C_{6,2}	Cr	0,25
	Col_d	0,29
HBC-C_{10,6}	Col_p	0,73
	Col_d	0,08
HBC-C_{14,10}	Col_p	0,47

Tableau 1.4 : Mobilité des porteurs de charges dans les différentes phases.

Les résultats reportent des valeurs de mobilité de transport de charges très importantes pour des matériaux à phase cristal liquide discotique. Elles sont supérieures à la valeur $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ mesurée pour un hexakis-hexylthio-triphenylene.

La mobilité accrue pour les composés à plus longues chaînes est liée à l'ordre intra colonnaire et à la diminution des recombinaisons de charges entre colonnes.⁵⁹ Le composé HBC-C_{10,6} est intéressant car il se trouve sous forme cristal liquide et possède une bonne conductivité à température ambiante. L'association d'une haute mobilité ainsi que la cristallinité à température ambiante et une solubilité dans des solvants organiques fait de cette molécule un candidat intéressant pour des applications comme couche conductrice dans les dispositifs électroniques moléculaires.

Comme la plupart des molécules organiques, le HBC est un porteur de trous. Cette molécule a été associée avec un pérylène afin d'intégrer un dispositif photovoltaïque et a montré des résultats très prometteurs. ⁴⁶

Positionnement sur une surface

Nous distinguons deux positions adoptées par les colonnes au regard d'une surface. De part sa structure et sa forme plane, la molécule d'HBC se dépose naturellement à plat sur une surface et l'axe des colonnes est perpendiculaire à la surface. Nous appellerons cette première position "face-on". Elle est schématisée sur la figure 1.12a. Cette position peut donner lieu à des structures type co-planaire. Ces structures pourraient intégrer des dispositifs comme des cellules solaires ou afficheurs à cristaux liquides (Liquid Crystal Display).

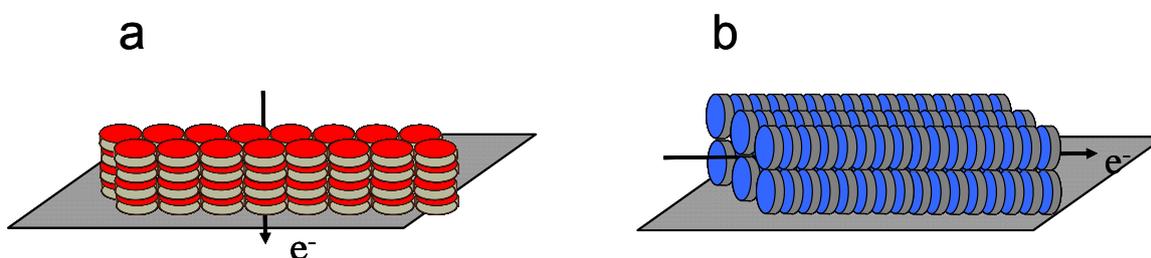


Figure 1.12 : a) Position à plat des molécules vis-à-vis d'une surface. b) le plan de la molécule est perpendiculaire à la surface, soit en position « edge-on ».

L'autre position appelée « edge-on » est schématisée figure 1.12b : la surface plane de la molécule est perpendiculaire et l'axe des colonnes qui est parallèle à la surface. Cette configuration est envisageable dans des dispositifs FET (transistor à effet de champ), où les colonnes remplacent l'oxyde de grille.

Afin de transférer ces propriétés de phase cristal liquide sur une surface, de nombreuses études ont été menées afin de former ces colonnes « edge-on » sur des surfaces. On peut relever la technique de « zone-casting », ⁶⁰ l'alignement par application d'un champ magnétique ⁶¹ ou électrique ⁶², le transfert mécanique à l'aide d'une surface modifiée par du PTFE, ⁶³ films de Langmuir-Blodgett. ^{64,65} Ces techniques souffrent néanmoins de précision sur la structure et l'organisation moléculaire. Les études menées par L.Piot que nous reprenons dans le chapitre II ont permis de palier ce manque.

Partie 2 : Microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide

I.3. Introduction à la microscopie à effet tunnel (STM)

Le microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope ou STM) a été développé par Binnig et Rohrer dans les années 80 au laboratoire de recherche IBM en Suisse. Les deux inventeurs ont été récompensés en 1986 par le Prix Nobel de Physique pour cette innovation et qu'ils ont partagé avec Ruska pour l'invention du microscope électronique. Leurs travaux ont également permis le développement de l'AFM (Microscope à Force Atomique) dont l'usage est étendu à des échantillons conducteurs comme non conducteurs.

I.3.1. Principe de l'effet tunnel

L'effet tunnel est interprété grâce à la mécanique quantique. Cette théorie indique qu'une particule, comme un électron, peut être décrite par une fonction d'onde. Un modèle simple de l'effet tunnel à une dimension considère deux zones 1 et 2 (figure 1.13) séparées par une barrière de potentiel carrée $U(z)$ de largeur spatiale d et de hauteur énergétique U ($0 < z < d$). Soit un électron se déplaçant entre les deux zones avec une énergie $E < U$. En mécanique classique, la loi de conservation de l'énergie n'autorise pas l'électron à franchir la barrière de potentiel : l'électron est donc rétrodiffusé ou adsorbé. En mécanique quantique, l'électron est considéré comme une onde. Sa fonction d'onde décroît exponentiellement dans la zone de barrière. Si d est suffisamment petit (inférieure au nanomètre), l'électron aura une probabilité non nulle de traverser la barrière. La figure 1.13 schématise l'électron qui traverse par effet tunnel une barrière de potentiel.

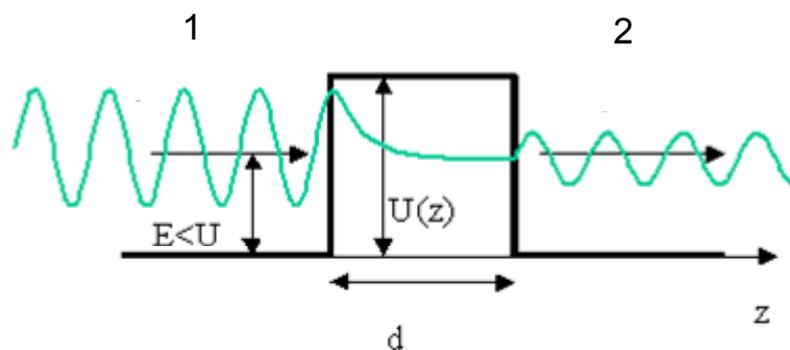


Figure 1.13: Barrière de potentiel dans un modèle unidimensionnel.

En pratique, une pointe métallique est approchée au voisinage d'une surface métallique ou semi-conductrice. A une distance très faible (< 1 nm), un courant tunnel s'établit entre l'échantillon et la pointe. Comme première approche du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel, on considère deux électrodes polarisées de travaux de sortie $\Phi_{\text{éch}}$ et Φ_{pointe} , séparées par un isolant (comme le vide). Lorsqu'on applique une faible tension U_T ($U_T \ll \Phi_{\text{moy}}$ hauteur moyenne de la barrière), il s'établit un courant à travers la barrière (figure 1.14).

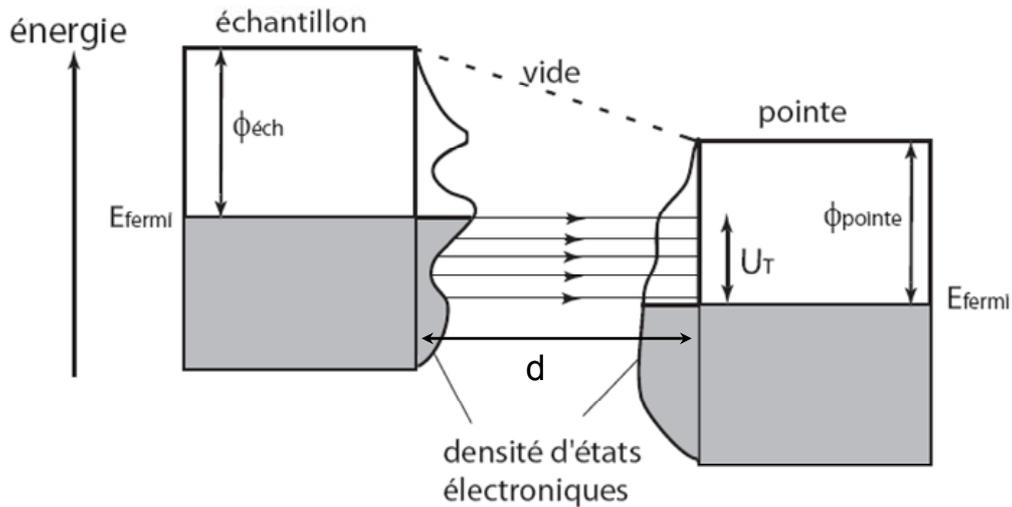


Figure 1.14: Modèle d'une jonction tunnel de microscopie à effet tunnel. Une tension U_T est appliquée entre la pointe et l'échantillon.

On peut démontrer que dans ce cas, le courant tunnel s'écrit comme :

$$I_t \propto \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m(U - E)}{\hbar^2}}d\right)$$

Cette expression fait apparaître la dépendance exponentielle du courant avec la distance pointe-échantillon. Cette dépendance exponentielle explique que seul le dernier atome de l'apex de la pointe sonde l'état électronique de la surface avec une résolution atomique.⁶⁶

1.3.2. Interprétation du courant tunnel : modèle de Tersoff et Hamann

Le modèle précédent permet de comprendre la dépendance du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon ainsi que l'influence de la barrière de potentiel, mais ne rend pas compte des propriétés électroniques des électrodes. Les travaux théoriques de Tersoff et Hamann ont décrit plus finement le courant tunnel en faisant intervenir les densités électroniques de la pointe et l'échantillon.^{67,68}

Suivant leur approche, la pointe est modélisée par un puits de potentiel sphérique de rayon de courbure R centrée en r_0 et située à une distance d d'une surface plane, comme montré sur le schéma figure 1.15. A noter que la contribution la plus significative du courant correspond au chemin le plus court entre la pointe et l'échantillon (I_t sur le schéma). Si la pointe est très fine, elle agit comme une sonde locale de la surface et la zone imagée est de l'ordre de 1 \AA^2 . Une pointe émoussée peut également fournir la résolution atomique sur une surface plane, mais sera plus sujette aux effets de pointes multiples.

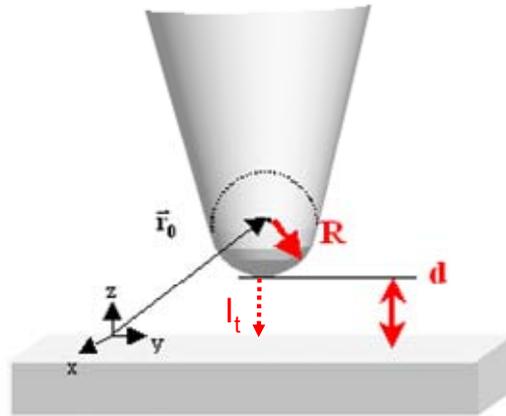


Figure 1.15 : Modèle de la pointe selon Tersoff et Hamann. La pointe est modélisée par une sphère de rayon R située à une distance d de la surface.

Le travail de sortie de la surface Φ est pris égal à celui de la pointe. En se plaçant dans des conditions limites telles que :

- de faibles tensions appliquées ($< 1V$)
- $kT \ll U_t \ll \Phi$ soit pour des températures basses et tensions tunnel faible devant la hauteur de la barrière tunnel.

Dans ces conditions, les auteurs ont montré que le courant tunnel vérifiait l'expression :

$$I_t = \frac{32\pi^3 \hbar^3 e^2}{(2m)^2} R^2 U_t \exp(-2\kappa R) D_t(E_F) \rho(r_0, E_F)$$

Où

- D_t est la densité locale d'états électroniques de la pointe à l'énergie de Fermi.
- $\rho(r_0, E_F)$ est la densité locales (au niveau de la pointe) d'états électroniques de la surface à l'énergie de Fermi.
- $\kappa = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}$
- V_t la tension appliquée à la pointe du STM
- \hbar , m et e respectivement la constante réduite de Planck, la masse et la charge de l'électron.

Cette relation montre que le courant tunnel est proportionnel à la densité d'états de la pointe et à la densité d'états locale de la surface à la position r_0 de la pointe et au niveau de Fermi. Nous retiendrons également que le courant tunnel varie linéairement avec la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon.

Nous voyons ici que les images STM ne peuvent être considérées simplement comme une image topographique de la surface puisque les propriétés électroniques (et finalement chimiques) influent sur le courant. Les images sont caractéristiques de la répartition spatiale des états électroniques de l'échantillon, couplée avec ceux de la pointe. En

fonction de la différence de potentiel U_t entre l'échantillon et la pointe (le potentiel de la pointe est pris comme référence), on ne sondera pas les mêmes états électroniques et les images STM peuvent être modifiées.

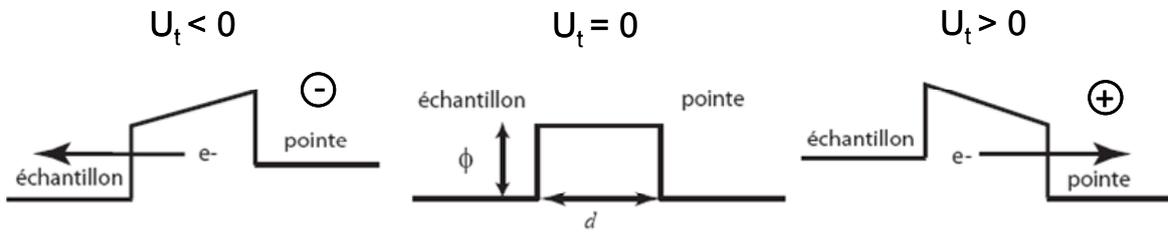


Figure 1.16 : Schéma simplifié de la contribution au courant tunnel en fonction de la polarité et de la tension.

Le schéma 1.16 illustre le fait qu'en polarité négative, les électrons tunnel traversent la barrière de potentiel de la pointe vers les états vides de la densité d'états de l'échantillon. Ainsi, une variation de tension permet en théorie de sonder les états vides de la surface. En polarité positive, les électrons contribuant au courant tunnel proviennent du niveau de Fermi de la surface de l'échantillon. Dans ce cas, l'image devient peu sensible à la densité d'états pleins de la surface.

I.3.3. Fonctionnement général d'un STM

En mode topographique, le microscope peut fonctionner selon deux modes :

Mode hauteur constante

Selon ce mode, la pointe du STM est maintenue à une hauteur constante au dessus de la surface. Le déplacement en X-Y de la pointe permet d'enregistrer les variations du courant tunnel. Ce mode est particulièrement utile pour balayer très vite une surface car il n'y a plus de dépendance avec la constante de temps de la boucle d'asservissement. Néanmoins, il requiert l'utilisation de surfaces très planes sur des petites aires de balayage x y car dans le cas contraire, la pointe entre en collision avec des reliefs de hauteurs trop importantes. Cela entraîne généralement une dégradation de la pointe. C'est pourquoi le mode courant constant est généralement préféré.

Mode courant constant

Dans ce mode de fonctionnement, la valeur du courant est régulée autour d'une consigne définie par l'utilisateur. Une boucle d'asservissement à commande proportionnelle et intégrale permet de maintenir le courant tunnel aussi proche de la valeur souhaitée. Cette boucle agit sur la tension appliquée aux éléments piézoélectriques contrôlant le déplacement vertical de la pointe. Les différences de signaux en tension appliqués sur le scanner vertical en z sont enregistrées lors du balayage de la pointe et sont ensuite traduit en image « topographique » de la surface. Avec un réglage optimisé des gains de la boucle d'asservissement, ce mode permet un suivi conforme des reliefs de

la surface par la pointe lors du balayage vertical. En revanche, comme dans tout système régulé par ce type de commande, il existe des régimes oscillants suivant les paramètres de la boucle de régulation. Il convient d'ajuster correctement ces paramètres afin d'éviter une diminution de la qualité de l'image voire un endommagement de la pointe. Ce mode est celui qui a été utilisé tout au long de cette thèse.

I.3.4. La spectroscopie tunnel (STS)

Des mesures de spectroscopie tunnel ou STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) sont réalisables par le logiciel de contrôle du STM. Dans une expérience typique de STS, la pointe balaye la surface en mode topographique normal et réalise la spectroscopie en un certain nombre de points (répartis sur une grille ou bien selon notre guise). En ces points, la pointe est immobilisée et la boucle de régulation est ouverte, la tension suit une rampe linéaire fixée par l'utilisateur. Le courant tunnel est enregistré pour ces différentes tensions donnant des courbes courant-tension dites I-V. Plusieurs critères doivent être respectés afin de garantir la validité de ces courbes :

- les mesures doivent s'opérer sur une image topographique très nette. En effet, il faut savoir exactement où la spectroscopie a lieu.
- la stabilité du scanner X-Y-Z en boucle ouverte à température ambiante doit être assurée lors du balayage rapide en tension.
- si l'image est modifiée après passage de la pointe sur un point spectroscopique, la courbe correspondante devra être rejetée.
- la courbe I-V doit passer par le point de consigne (I_0, U_0) normalement utilisé pour l'acquisition de l'image topographique.

A partir des courbes I-V, on peut déduire les caractéristiques électroniques de l'échantillon. Les méthodes spectroscopiques apportent des renseignements sur la répartition en énergie des états électroniques en un point de la surface.

Cette technique s'avère particulièrement bien adaptée pour l'étude de molécules dans le cadre de l'électronique moléculaire. Elle est cependant limitée pour l'interface liquide-solide. En effet, les mesures de STS sont souvent accompagnées d'erreurs et artéfacts car elles dépendent de la qualité de la pointe et de la surface.

I.4. STM à l'interface liquide-solide

I.4.1. Dispositif expérimental

Le STM a été longtemps développé dans des systèmes Ultra-Vide dits UHV (Ultra-High Vacuum). Le vide de la chambre d'analyse permet de se prémunir contre les impuretés présentes dans l'air qui contaminent la surface. Les technologies UHV sont cependant lourdes et coûteuses et la mise en œuvre d'une expérience peut-être très longue et atteindre quelques jours.

Dans des conditions de températures et pressions ambiantes, le STM à l'interface liquide-solide est une alternative intéressante au STM sous UHV.

- 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. Dans ces conditions, changer de pointe ou d'échantillon ne prend que quelques minutes.
- le solvant agit comme une barrière entre l'air et la surface de l'échantillon, ce qui la préserve des impuretés atmosphériques (O_2 , CO_2 , H_2O). On peut ainsi travailler dans différents solvants afin de faire des études comparatives sur leurs interactions avec les molécules.
- La réalisation d'expériences permettant l'étude de dynamiques d'échange entre la surface et un liquide.
- Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de molécules organiques. Parfois fragiles, elles ne peuvent être déposées par sublimation sous UHV. De plus, l'étude se fait dans des conditions proches des conditions à l'ambiante.

Le schéma d'une expérience de STM à l'interface liquide-solide est présenté figure 1.17. Les molécules à étudier sont dispersés dans une goutte de solvant et déposés sur la surface étudiée. La pointe du STM est immergée dans cette goutte et balaye la surface dans les conditions ambiantes. Suite à la mise en évidence de transitions de phases, nous avons entrepris d'effectuer des expériences en température variable. Pour cela, nous avons conçu un porte-échantillon contenant un module Peltier.

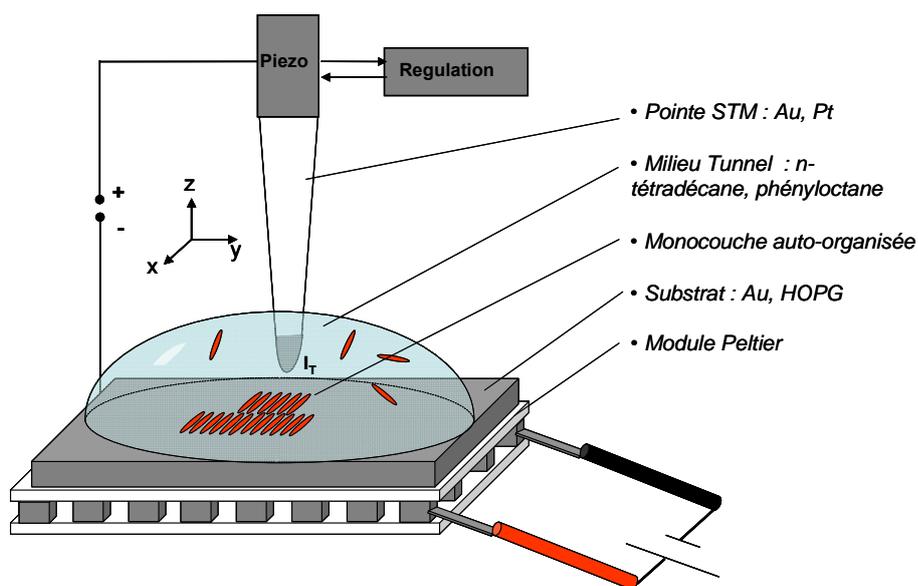


Figure 1.17 : Schéma du STM à l'interface liquide-solide

I.4.1.1. Introduction d'un module Peltier

L'effet Peltier est un phénomène physique qui se produit entre deux matériaux conducteurs de natures différentes liés électriquement. L'application d'un courant électrique entre les deux produit un déplacement de chaleur : alors qu'un des contacts se réchauffe, l'autre se refroidit.

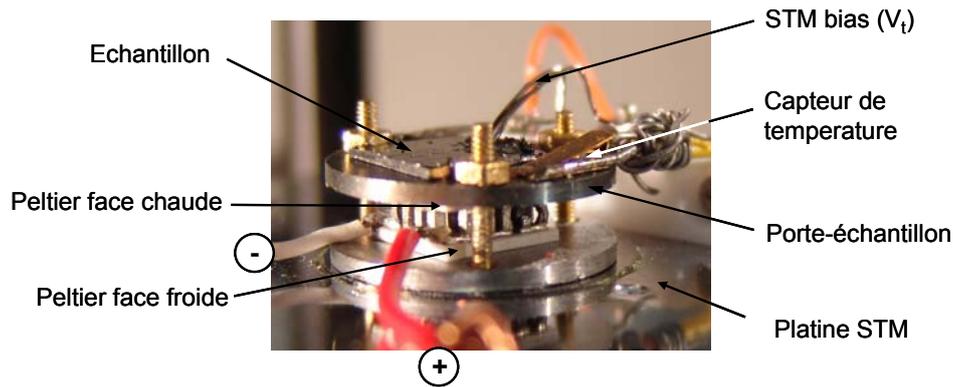


Figure 1.18 : Photographie du porte-échantillon et du module Peltier.

Le module choisi (de marque Supercool) permet de couvrir une gamme de température allant de 15 à 90°C. Un porte-échantillon a été conçu pour s'adapter à la platine STM, il est montré sur la photographie figure 1.18. Il permet de fixer le module exactement sous l'échantillon. Un ressort de faible raideur maintient la sonde de température.

En premier lieu, nous avons voulu contrôler la température via un régulateur et une interface informatique. Un tel système existe dans le commerce mais son prix élevé nous a amené à le construire nous-mêmes. La température se mesure grâce à une sonde PT1000 et le module Peltier est relié à une alimentation fixe. Malheureusement, la régulation en température génère des impulsions électriques par paliers. Ces impulsions trop importantes altèrent le courant tunnel. Même la pointe rétractée et le système isolé électriquement, l'imagerie STM est toujours perturbée lors de l'application de la régulation en température. Ce système de régulation étant incompatible, nous ne l'avons pas utilisé.

Nous avons alors utilisé un thermocouple de type K (Chromel-Alumel) à la place de la sonde, permettant de lire la température via un boîtier. Le module peltier est relié à une alimentation variable. On calibre manuellement le module en faisant varier le couple courant-tension puis on obtient la courbe Température = $f(I)$.

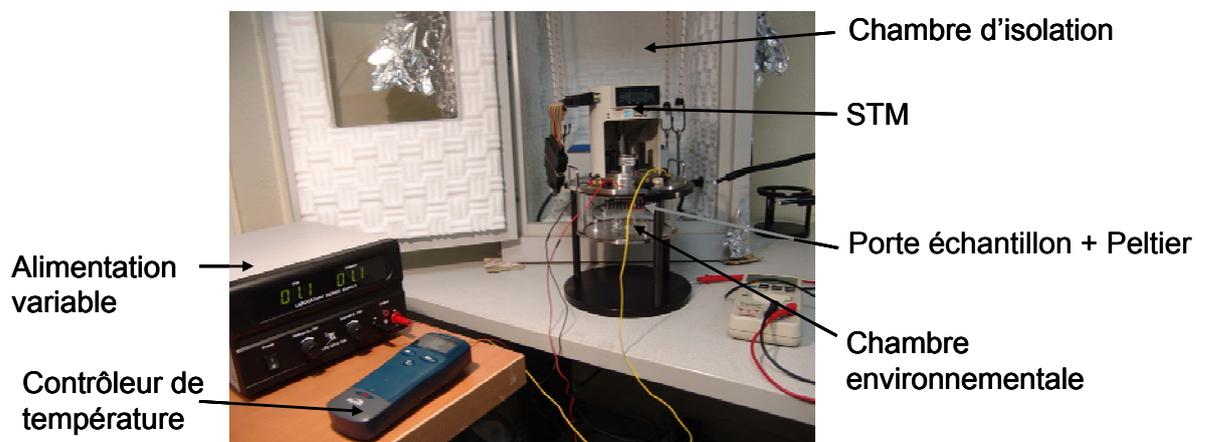


Figure 1.19 : Photo du montage expérimental

L'atmosphère est contrôlée à l'aide d'une enceinte environnementale installée sur le microscope. Un récipient contenant du solvant est introduit dans l'enceinte ce qui permet de créer une atmosphère saturée en solvant (voir figure 1.19).

Protocole de mise en température

Nous appliquons une température voulue en faisant varier le courant sur l'alimentation. Pour des faibles variations de températures, on continue à balayer la surface. Des phénomènes de dérives de la pointe peuvent apparaître. De ce fait, l'application d'une température se fait la pointe rétractée puis on attend la stabilisation thermique avant de rapprocher la pointe. Suivant les phénomènes que l'on veut mettre en évidence, on choisit ensuite de balayer à température ambiante, ou bien d'observer à une température voulue, stabilisée.

Le choix de balayer à température ambiante a été motivé par deux observations. La première est que les transitions au sein des domaines moléculaires que l'on a mis en évidence sont irréversibles : les phases formées à haute température perdurent après la remise en température ambiante. D'autre part, le système risque d'évoluer plus rapidement si l'on balaye à haute température, nous pourrions alors perdre des informations. L'imagerie est donc la plupart du temps effectuée à température ambiante, où le système est alors considéré « figé » dans une configuration obtenue à une autre température.

Après l'application d'une température, nous attendons systématiquement une dizaine de minutes afin de stabiliser la température. Nous prenons comme convention de relever les proportions surfaciques des molécules après une heure de stabilisation.

1.4.1.2. Conditions expérimentales

Contrairement aux expériences sous vide, les échantillons utilisés sont préparés à l'air avant le début de l'expérience, ce qui limite le choix du substrat. Les substrats utilisés doivent être :

- de bons conducteurs électriques
- atomiquement plan sur de grandes surfaces
- inertes chimiquement et non oxydables à l'air afin d'éviter toute pollution atmosphérique.

Les substrats qui satisfont ces exigences sont le graphite HOPG, l'or Au(111), le bisulfure de Molybdène (MoS_2) et l'hexaborure de lanthane LaB_6 . Nous décrivons ceux que nous avons utilisés dans le cadre de cette thèse : le graphite HOPG et l'or Au(111).

I.4.2. Les échantillons

I.4.2.1. Le graphite HOPG

Le substrat de graphite utilisé se présente sous forme d'échantillons carrés de 5 mm de côté et de 2 mm d'épaisseur achetés chez Goodfellows. L'échantillon est clivé avant chaque expérience à l'aide d'un ruban adhésif afin d'obtenir une surface propre, exempte de tout dépôt, comportant des terrasses pouvant atteindre le micron carré.

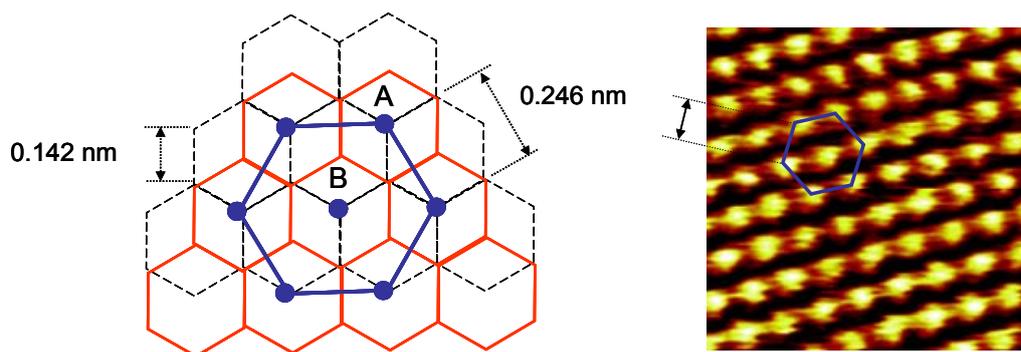


Figure 1.20 : Modèle représentant la superposition des deux dernières couches du graphite HOPG (trait plein rouge couche inférieure, trait en pointillé couche supérieure). A droite : image STM faisant apparaître un atome de carbone sur deux.

Le graphite est une forme thermodynamiquement stable du carbone. Sa structure est constituée de feuillets de graphène empilés les uns au dessus des autres et séparés d'une distance de 3.35 Å. Les atomes de carbones au sein des feuillets adoptent un arrangement en nid d'abeille et sont séparés d'une distance de 1.42 Å. Un feuillet sur deux est translaté latéralement de 1.42 Å. A la surface de l'échantillon, les atomes de carbones ne sont pas tous équivalents, comme le montre la figure 2.6. Les atomes de type A sont situés exactement à la verticale d'un atome de carbone de la couche inférieure, alors que les atomes de type B coïncident avec le centre d'un hexagone de la couche inférieure.

Cette inéquivalence est retrouvée sur les images STM. La figure 1.20 est une image STM de la surface de graphite. On reconnaît le réseau hexagonal dont la constante de maille est égale à 2.46 Å. Cette distance correspond à la distance entre seconds voisins. Seul un atome sur deux est observé. Plusieurs hypothèses ont été suggérées pour expliquer cette asymétrie apparente dans la densité de charge des proches voisins.⁶⁹ L'interprétation de cette image dans le cadre du modèle de Tersoff et Hamann permet d'expliquer ce résultat en termes de différences d'états électroniques. A noter que des images ont été obtenues montrant tous les atomes de carbone par des études AFM à basse température.⁷⁰

1.4.2.2. L'or Au(111)

Les substrats d'or utilisés dans cette étude sont commerciaux (Goodfellow ou Scientec). Ils ont été obtenus par évaporation d'une couche d'or (~ 150 nm) sur une surface de mica (d'épaisseur ~ 200 μm). Ils se présentent sous forme d'échantillons rectangulaires de 1 cm de côté sur 2.5 cm. L'échantillon est découpé en morceaux plus petits, chaque morceau servant pour une expérience STM unique. Les substrats sont systématiquement « flammés » dans mélange butane-propane. Cette opération s'apparente à un recuit où l'échantillon est placé sous la flamme puis retiré rapidement de manière répétitive jusqu'à ce que le bord de la surface apparaisse rouge (environ 500-600°C). Cette étape doit être correctement menée afin d'obtenir la reconstruction caractéristique de l'or, préalable avant toute expérience sur ce substrat.

La surface obtenue après évaporation correspond à la face cristalline (111) du réseau de l'or.

L'or est de structure cubique face centrée (fcc pour face-centered cubic) dont le paramètre de maille est $a = 4.08$ Å. Avec l'argent, c'est l'unique métal fcc dont la face cristalline (111) se reconstruit. Dans le plan (111), les atomes d'or s'organisent en structure hexagonale compacte, comme le schématise la figure 1.21a, et s'organisent en structure ABC selon l'axe [111].

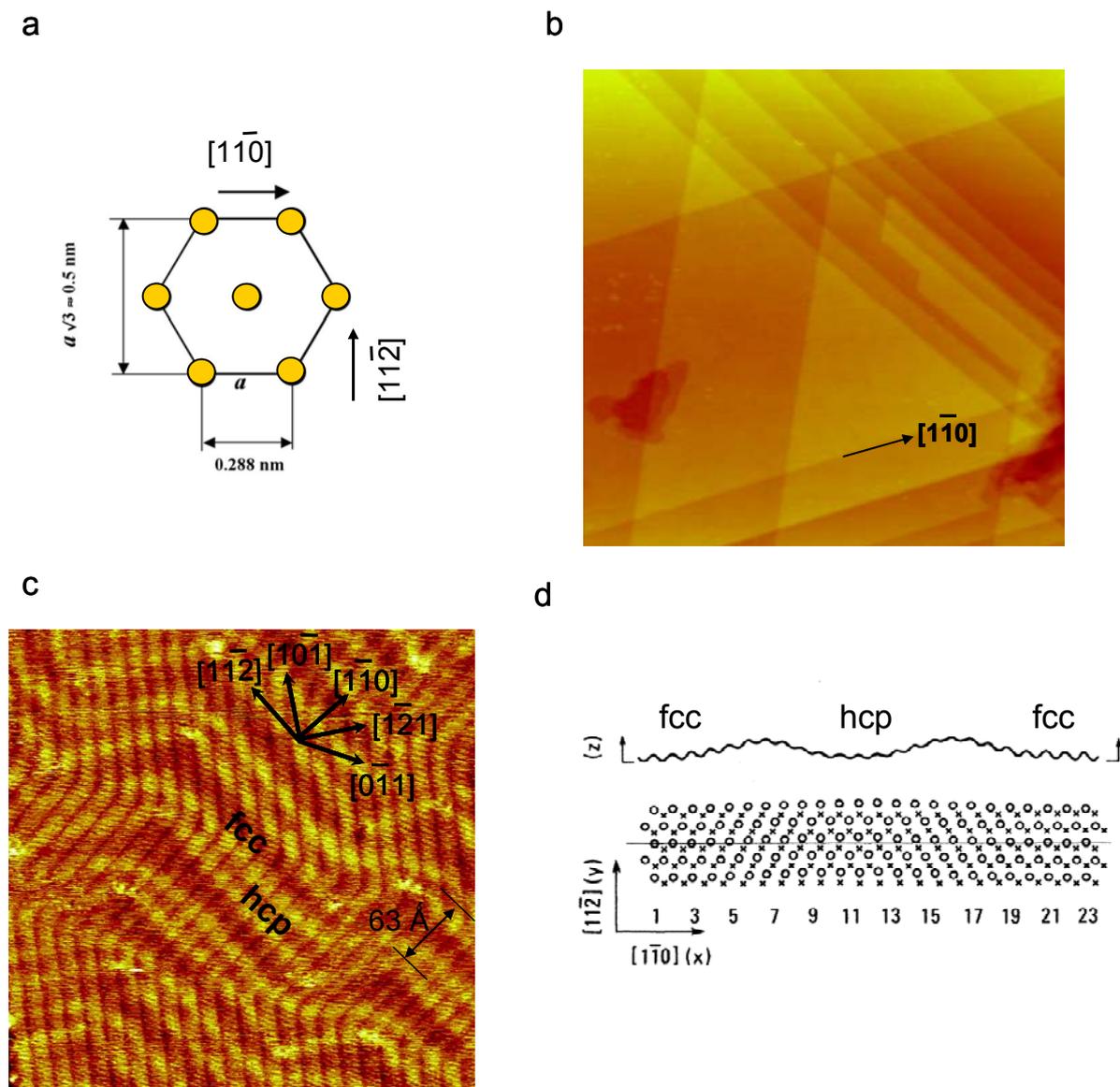


Figure 1.21 : a) Arrangement hexagonal des atomes d'or dans la face (111), b) Image STM des terrasses formées après reconstruction $351 \times 351 \text{ nm}^2$, $I_t = 47 \text{ pA}$, $V_t = -0.327 \text{ V}$, c) Image STM ($44 \times 44 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.242 \text{ V}$) de la surface d'or reconstruite en chevrons. Les lamelles formées par les molécules de *n*-tétradécane sont également observées et orientées en chevrons. d) Modèle de la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$. Les croix représentent les atomes de la couche inférieure tandis que les cercles sont les atomes d'or de couche supérieure reconstruite.

Après reconstruction, la surface présente une topographie montrée sur l'image STM de la figure 1.21b. Elle se caractérise par de larges terrasses triangulaires atomiquement planes qui s'étendent sur plusieurs centaines de nanomètres. Ces terrasses sont séparées par des marches monoatomiques d'une distance de $\sim 2.4 \text{ \AA}$, proche de la valeur entre deux plans atomiques (111). A l'intérieur des terrasses à l'interface avec le *n*-tétradécane, la figure 1.21c révèle un réseau périodique de lignes de corrugations organisées par paire. Ces motifs typiques de la reconstruction de l'or résultent de la relaxation des atomes d'or en surface. Un réarrangement atomique s'opère via une compression uniforme et uniaxe selon l'axe [110].

Des expériences en diffraction d'électrons, d'atomes d'Hélium, de TEM (microscopie électronique en transmission) et STM s'accordent sur l'établissement d'une superstructure du réseau d'or $22 \times \sqrt{3}$. Un modèle de la reconstruction est proposé figure 1.21d, où 23 atomes d'or sont placés sur 22 sites. La distance inter-atomique dans la plus petite partie entre les lignes correspond à celles d'atomes arrangés selon un mode *ABA* soit en structure hexagonale compacte (hcp). L'alternance de domaines hcp et fcc crée des zones de transitions dont le contraste électronique est plus intense et qui forment des motifs en chevrons. Etant donné la symétrie de la structure, trois domaines de rotations coexistent au sein de la même terrasse. La transition d'un domaine à l'autre s'effectue par une courbure de la ligne de corrugation selon un angle de 120° (ou coudes, montrés sur l'image de figure 1.21c). A noter que ces domaines de transitions peuvent prendre d'autres formes telles que des lignes, ou en forme de U. ⁷¹

1.4.2.3. Choix du solvant

Le solvant étant au centre des expériences à l'interface liquide-solide, il assure le rôle de :

- isolant tunnel entre la pointe et l'échantillon. Il permet de protéger la surface et la monocouche des impuretés atmosphériques et des réactions chimiques.
- vecteur de transfert des molécules qui y ont été dissoutes, de la goutte à la surface.

Ces caractéristiques physico-chimiques doivent donc satisfaire plusieurs critères :

- il doit être diélectrique afin d'éviter toute conduction parasite. Les solvants peu ou pas polaires sont rarement de bons solvants.
- les solvants peuvent être relativement visqueux afin de ne pas s'étaler sur l'ensemble de la surface. Des études en fonction de la viscosité du solvant ont notamment été envisagées.
- on les choisit plus ou moins volatils suivant que l'expérience souhaitée se déroule à sec ou dans le liquide.
- il doit être non toxique par rapport à l'expérimentateur. (par exemple, les dépôts dans le benzène et le 1,2- dichlorobenzène sont réalisés sous hotte puis l'échantillon est placé sous pointe STM).

Les propriétés des solvants seront rappelées dans le chapitre consacré à leur influence sur les auto-assemblages.

I.4.3. Principe d'acquisition des images

Les microscopes utilisés lors de cette thèse sont les modèles PicoSPM de Agilent technology (Molecular Imaging). L'électronique de contrôle ainsi que le logiciel utilisateur sont commerciaux.

I.4.3.1. Problèmes d'instabilités

La résolution du microscope dépend très fortement de la stabilité de la pointe par rapport à l'échantillon et donc de son isolation vis-à-vis des vibrations internes et externes. Les vibrations mécaniques externes sont des vibrations de basses fréquences (10 ~ 100 Hz) provenant de l'environnement. Le microscope est suspendu par des tendeurs et placé dans une enceinte environnementale ce qui permet une isolation acoustique et sismique. Le contact électrique doit être bien assuré entre le porte-échantillon et le substrat. Dans le cas contraire, un mauvais contact (tel un contact capacitif) engendre un bruit électrique de ~ 50 Hz.

Une des principales difficultés des études de surfaces par STM réside dans l'interprétation des images. Celles-ci dépendent de la structure de la surface de l'échantillon étudié mais aussi de la géométrie et de la structure de la pointe qui n'est pas connue. La pointe utilisée est constituée d'un alliage en Pt/Ir (en proportion massique 90/10). La pointe est préparée par une coupe mécanique, sans traitement supplémentaire (tel que l'attaque chimique). Une pointe suffisamment fine est néanmoins obtenue avec cette simple préparation, assurant des résultats reproductibles. Une des fonctions du logiciel de contrôle du STM permet l'envoi d'impulsions brèves (quelques μ s) de tensions élevées (1-10V) afin de nettoyer et d'affiner la pointe au cours du balayage. Cela permet notamment de s'affranchir des éventuels phénomènes de double-pointe voire de triple-pointe.

Une fois la pointe isolée des bruits acoustiques mécaniques ou électriques, d'autres problèmes peuvent affecter le balayage et l'imagerie. Ainsi, le piézoélectrique peut être sujet à des instabilités dues à la température ou à la planéité du substrat. Comme nous travaillons à différentes températures, il n'est pas rare que les images montrent des dérives du piézoélectrique. En outre, l'approche de la platine portant le porte-échantillon se faisant manuellement avant l'approche de la pointe, il est impossible d'obtenir une planéité totale de l'échantillon. On peut toutefois assurer une planéité horizontale en effectuant une rotation de la pointe. Ces instabilités se traduisent par des erreurs de distances et d'angle sur les images. Du fait des possibles erreurs, le balayage est effectué dans les deux sens (scan vers le haut, scan vers le bas). Parfois, les informations obtenues selon le sens du scan peuvent être complètement différentes (voir figure 1.21). Il arrive de choisir préférentiellement une direction lorsque celle-ci amène à l'image la plus probable, ou comparée aux images de la littérature (ici l'image la plus représentative de la molécule est dans le sens du scan vers le haut).

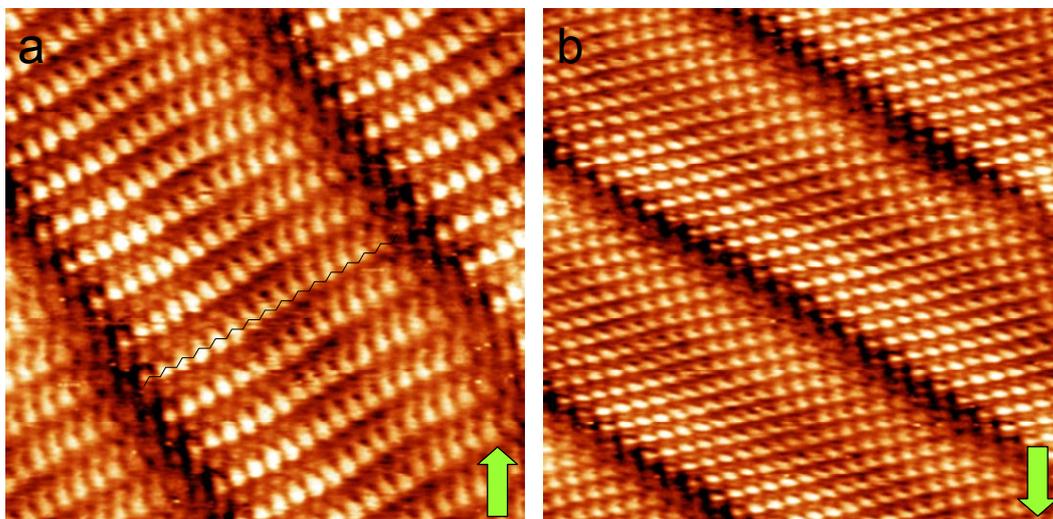


Figure 1.22 : Images STM consécutives de lamelles d'alcane $C_{32}H_{66}$ dans les deux directions de balayage. Un balayage de la pointe de bas en haut révèle le réseau des molécules d'alcane (image a). Le balayage de haut en bas (image b) montre des distances et angles biaisés par la dérive thermique. $9.2 \times 9.2 \text{ nm}^2$, $I_t = 70 \text{ pA}$, $V_t = 0.071 \text{ V}$.

Par ailleurs, la calibration du scanner piézoélectrique XYZ se fait l'aide des substrats HOPG et Au(111). Le premier substrat permet de vérifier l'exactitude de distances selon x,y , tandis que le deuxième assure la distance en z . Lors des expériences sur HOPG, l'image du réseau atomique est d'ailleurs souvent obtenue afin de déterminer la relation d'épitaxie des molécules vis-à-vis du substrat.

D'autre part, différents types de moiré sont à considérer afin d'éviter des erreurs d'interprétations de contraste. Les moirés sont des phénomènes d'interférences résultant de la superposition de deux réseaux. Un tel effet de contraste se produit lors de la superposition de deux plans de graphène dans HOPG orientés d'un angle l'un par rapport à l'autre. Il donne lieu à un réseau hexagonal de point de contraste très intense.⁷² Un effet de moiré peut se créer également entre le réseau des molécules et celui du substrat. Il traduit alors une incommensurabilité entre les deux réseaux.

1.4.3.2. Traitement d'images

Les images STM peuvent être traitées par le logiciel d'acquisition d'images Picoscan. Néanmoins, ce logiciel comporte peu de fonctions. Nous avons plutôt utilisé le logiciel de traitements d'images développé par F.Silly.⁷³ De nombreuses images ont été corrigées grâce à ce logiciel (correction de plan, régression ligne par ligne, ajustement du contraste, Transformée de Fourier...).

Conclusion

La technique STM permet d'obtenir des informations inatteignables par d'autres techniques. Elle permet notamment d'accéder aux propriétés électroniques de molécule unique grâce aux mesures STS. Cependant, bien que la spectroscopie tunnel soit envisageable en milieu liquide, les résultats que nous avons obtenus ainsi que ceux d'un précédent étudiant en thèse sont peu reproductibles.⁷⁴ Nous avons donc essentiellement utilisé le mode topographique. Afin de compléter les expériences, il peut être intéressant de coupler la STM à d'autres techniques. D'autres techniques expérimentales de spectroscopie sont envisageables telles que l'Infrarouge ou les spectroscopies optiques UV/visible. En outre, les résultats expérimentaux peuvent être corrélés avec des calculs théoriques. Les techniques numériques permettent ainsi de modéliser certaines interactions dans les auto-assemblages.

Parmi les méthodes de modélisations numériques de chimie quantique, la seule qui soit *ab initio* est la méthode de Fonctionnelle de la Densité (DFT). Dans cette méthode, les électrons se meuvent dans un potentiel créé par les autres électrons. Ce potentiel est moyenné, figé. Nous verrons que les principales interactions créées dans les auto-assemblages étudiés sont de type VDW. Or, l'interaction de VDW fait appel à des corrélations entre dipôles oscillants. Le potentiel est donc mal défini dans le contexte de la DFT qui ne peut traiter ces interactions. Un autre frein à l'utilisation d'une telle technique réside dans la taille de la molécule et le nombre important d'électrons. Par conséquent, nous n'avons pas eu recours à ces techniques pour modéliser les auto-assemblages. Elles s'avèrent toutefois puissantes dans le cadre des liaisons H.

Bibliographie du chapitre I

- (1) Rothmund, P. W. K. *Nature* **2006**, *440*, 297-302.
- (2) Whitesides, G. M.; Boncheva, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, *99*, 4769-4774.
- (3) Lehn, J. M. *Science* **1985**, *227*, 849-856.
- (4) Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science* **2002**, *295*, 2418-2421.
- (5) Mamdouh, W.; Uji-i, H.; Ladislaw, J. S.; Dulcey, A. E.; Percec, V.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 317-325.
- (6) Kampschulte, L.; Lackinger, M.; Maier, A. K.; Kishore, R. S. K.; Griessl, S.; Schmittel, M.; Heckl, W. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 10829-10836.
- (7) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Fichou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13682-13683.
- (8) Perronet, K.; Charra, F. *Surface Science* **2004**, *551*, 213-218.
- (9) Gao, L.; Liu, Q.; Zhang, Y. Y.; Jiang, N.; Zhang, H. G.; Cheng, Z. H.; Qiu, W. F.; Du, S. X.; Liu, Y. Q.; Hofer, W. A.; Gao, H. J. *Physical Review Letters* **2008**, *101*.
- (10) Silly, F.; Shaw, A. Q.; Briggs, G. A. D.; Castell, M. R. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*.
- (11) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Taillemite, S.; Fichou, D.; Chouraqui, G.; Aubert, C.; Malacria, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2574-2581.
- (12) Morishige, K.; Takami, Y.; Yokota, Y. *Physical Review B* **1993**, *48*, 8277-8281.
- (13) Marchenko, A.; Lukyanets, S.; Cousty, J. *Physical Review B* **2002**, *65*.
- (14) Piot, L.; Marchenko, A.; Wu, J. S.; Mullen, K.; Fichou, D. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16245-16250.
- (15) Lei, S. B.; Wang, C.; Wan, L. J.; Bai, C. L. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 1173-1175.
- (16) Charra, F.; Cousty, J. *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 1682-1685.
- (17) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Fichou, D. 2004, p 73-77.
- (18) Poirier, G. E.; Pylant, E. D. *Science* **1996**, *272*, 1145-1148.
- (19) Nion, A.; Jiang, P.; Popoff, A.; Fichou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2450-+.
- (20) Ruben, M.; Payer, D.; Landa, A.; Comisso, A.; Gattinoni, C.; Lin, N.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; De Vita, A.; Kern, K. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15644-15651.
- (21) Popoff, A.; Fichou, D. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* **2008**, *63*, 153-158.
- (22) Llanes-Pallas, A.; Palma, C. A.; Piot, L.; Belbakra, A.; Listorti, A.; Prato, M.; Samori, P.; Armaroli, N.; Bonifazi, D. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 509-520.
- (23) A.Popoff; D.Fichou *Journal of Molecular Structure* **2009**, ASAP.
- (24) Zeinalipour-Yazdi, C. D.; Pullman, D. P. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 24260-24265.
- (25) Spöner, J.; Riley, K. E.; Hobza, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 2595-2610.
- (26) Tahara, K.; Furukawa, S.; Uji-I, H.; Uchino, T.; Ichikawa, T.; Zhang, J.; Mamdouh, W.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16613-16625.
- (27) Lei, S. B.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 2964-2968.

- (28) EichhorstGerner, K.; Stabel, A.; Moessner, G.; Declerq, D.; Valiyaveettil, S.; Enkelmann, V.; Mullen, K.; Rabe, J. P. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, *35*, 1492-1495.
- (29) Palma, C. A.; Bonini, M.; Llanes-Pallas, A.; Breiner, T.; Prato, M.; Bonifazi, D.; Samori, P. *Chemical Communications* **2008**, 5289-5291.
- (30) Schull, G.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A. J. *Nano Letters* **2006**, *6*, 1360-1363.
- (31) L.Piot; F.Silly; L.Tortech; Y.Nicolas; P.Blanchard; J.Roncali; D.Fichou *Journal of the American Chemical Society* **2009**, ASAP
- (32) Stepanow, S.; Lingenfelder, M.; Dmitriev, A.; Spillmann, H.; Delvigne, E.; Lin, N.; Deng, X. B.; Cai, C. Z.; Barth, J. V.; Kern, K. *Nature Materials* **2004**, *3*, 229-233.
- (33) Desiraju, G. R.; Gavezzotti, A. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1989**, *45*, 473-482.
- (34) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 5525-5534.
- (35) Ringer, A. L.; Sinnokrot, M. O.; Lively, R. P.; Sherrill, C. D. *Chemistry-a European Journal* **2006**, *12*, 3821-3828.
- (36) Zacharia, R.; Ulbricht, H.; Hertel, T. *Physical Review B* **2004**, *69*.
- (37) Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2045-2060.
- (38) van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Mullen, K.; Geerts, Y.; Brand, J. D. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 36-+.
- (39) Watson, M. D.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1267-1300.
- (40) Wu, J. S.; Pisula, W.; Mullen, K. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 718-747.
- (41) Keil, M.; Samori, P.; dos Santos, D. A.; Kugler, T.; Stafstrom, S.; Brand, J. D.; Mullen, K.; Bredas, J. L.; Rabe, J. P.; Salaneck, W. R. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 3967-3975.
- (42) Ito, S.; Wehmeier, M.; Brand, J. D.; Kubel, C.; Epsch, R.; Rabe, J. P.; Mullen, K. *Chemistry-a European Journal* **2000**, *6*, 4327-4342.
- (43) Pisula, W.; Tomovic, Z.; El Hamaoui, B.; Watson, M. D.; Pakula, T.; Mullen, K. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 893-904.
- (44) El Hamaoui, B.; Laquai, F.; Balushev, S.; Wu, J. S.; Mullen, K. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 1182-1186.
- (45) Watson, M. D.; Jackel, F.; Severin, N.; Rabe, J. P.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1402-1407.
- (46) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- (47) Fechtenkotter, A.; Tchebotareva, N.; Watson, M.; Mullen, K. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3769-3783.
- (48) Fischbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K.; Spiess, H. W.; Saalwachter, K. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 6408-6418.
- (49) Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Mondeshki, M.; Piris, J.; Schnell, I.; Mullen, K. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 3634-3640.
- (50) Brown, S. P.; Schnell, I.; Brand, J. D.; Mullen, K.; Spiess, H. W. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 6712-6718.
- (51) Ochsenfeld, C.; Brown, S. P.; Schnell, I.; Gauss, J.; Spiess, H. W. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 2597-2606.

- (52) Pisula, W.; Tomovic, Z.; Watson, M. D.; Mullen, K.; Kussmann, J.; Ochsenfeld, C.; Metzroth, T.; Gauss, J. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 7481-7487.
- (53) Kastler, M.; Pisula, W.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4286-4296.
- (54) Wu, J. S.; Fechtenkotter, A.; Gauss, J.; Watson, M. D.; Kastler, M.; Fechtenkotter, C.; Wagner, M.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11311-11321.
- (55) Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hagele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 4832-4887.
- (56) Sergeev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1902-1929.
- (57) Kastler, M.; Pisula, W.; Laquai, F.; Kumar, A.; Davies, R. J.; Balushev, S.; Garcia-Gutierrez, M. C.; Wasserfallen, D.; Butt, H. J.; Riekel, C.; Wegner, G.; Mullen, K. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2255-+.
- (58) van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Fechtenkotter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Mullen, K. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1469-1472.
- (59) Warman, J. M.; Piris, J.; Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14257-14262.
- (60) Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Siringhaus, H.; Pakula, T.; Mullen, K. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 684-+.
- (61) Shklyarevskiy, I. O.; Jonkheijm, P.; Stutzmann, N.; Wasserberg, D.; Wondergem, H. J.; Christianen, P. C. M.; Schenning, A.; de Leeuw, D. M.; Tomovic, Z.; Wu, J. S.; Mullen, K.; Maan, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16233-16237.
- (62) Cristadoro, A.; Lieser, G.; Rader, H. J.; Mullen, K. *Chemphyschem* **2007**, *8*, 586-591.
- (63) van de Craats, A. M.; Stutzmann, N.; Bunk, O.; Nielsen, M. M.; Watson, M.; Mullen, K.; Chanzy, H. D.; Siringhaus, H.; Friend, R. H. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 495-499.
- (64) Reitzel, N.; Hassenkam, T.; Balashev, K.; Jensen, T. R.; Howes, P. B.; Kjaer, K.; Fechtenkotter, A.; Tchegotareva, N.; Ito, S.; Mullen, K.; Bjornholm, T. *Chemistry-a European Journal* **2001**, *7*, 4894-4901.
- (65) Kubowicz, S.; Pietsch, U.; Watson, M. D.; Tchegotareva, N.; Mullen, K.; Thunemann, A. F. *Langmuir* **2003**, *19*, 5036-5041.
- (66) G.Binnig; H.Rohrer; C.Gerber; E.Weibel *Physical Review Letters* **1982**, *49*.
- (67) Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Physical Review Letters* **1983**, *50*, 1998-2001.
- (68) Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Physical Review B* **1985**, *31*, 805-813.
- (69) Atamny, F.; Spillecke, O.; Schlogl, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4113-4118.
- (70) Hembacher, S.; Giessibl, F. J.; Mannhart, J.; Quate, C. F. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, *100*, 12539-12542.
- (71) Barth, J. V.; Brune, H.; Ertl, G.; Behm, R. J. *Physical Review B* **1990**, *42*, 9307-9318.
- (72) Beyer, H.; Muller, M.; Schimmel, T. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **1999**, *68*, 163-166.
- (73) F.Silly In *Journal of Microscopy Oxford*
- (74) A.Popoff **2007**.

Chapitre II

Croissance hiérarchisée de nanocolonnes HBC « edge-on »

CHAPITRE II Croissance hiérarchisée de nano-colonnes HBC « edge-on »

Ce chapitre concerne l'étude de monocouches dont l'auto-assemblage des molécules conduit à la formation de colonnes « edge-on ». Cet arrangement particulier a été mis en évidence par L.Piot lors de sa thèse. La formation de ces colonnes à l'échelle nanométrique sur des surfaces représente un enjeu. Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, la propriété de transport de charges au sein des colonnes est intrinsèquement liée à l'arrangement supramoléculaire. Le contrôle de l'arrangement nécessite donc une compréhension fine des processus de formation. Si le comportement des molécules est bien connu dans le volume, celui vis-à-vis d'une surface est mal compris. De nombreuses techniques ont été utilisées par différents groupes pour former ces colonnes. Elles comprennent la technique de zone-casting,¹ l'alignement par un champ électrique,² magnétique,³ les films de Langmuir-Blodgett,⁴ ou bien l'alignement mécanique via utilisation d'une couche de polymères.⁵ Ces techniques ne permettent pas un contrôle précis de la structure intra-colonne.

En premier lieu, nous avons reproduit les résultats obtenus par L.Piot afin d'apporter des précisions sur les conditions de formation. Deux autres objectifs étaient visés. Le premier était d'améliorer l'ordre des colonnes. Dans cette optique, nous avons fait varier les paramètres extérieurs tels que la concentration, la température et la méthode de dépôt. Enfin, l'objectif final était de transférer le savoir-faire de formation de ces colonnes sur d'autres substrats. Des essais ont été réalisés mais n'ont pas été concluants, ils ne seront donc pas développés dans le manuscrit.

II.1. Croissance de nanocolonnes « edge-on » par physisorption sur HOPG

Bien que d'autres molécules aient été étudiées (HBC-C₁₄ et HBC-Br), les résultats les plus significatifs ont été obtenus avec la molécule HBC-C₁₂ et sont ceux qui seront présentés dans ce paragraphe. L.Piot a montré dans sa thèse que l'on pouvait former des multicouches. Cependant, les conditions dans lesquelles elles se forment n'ont pas été bien définies. Nous proposerons notamment une interprétation expliquant le processus de croissance.

II.1.1. Conditions expérimentales

Une solution de la molécule HBC-C₁₂ est préparée dans le *n*-tétradécane, chauffée puis placée dans un bain à ultra-sons. Une première goutte est déposée sur HOPG puis la surface est imagée. Ce simple procédé ne permet pas d'observer les colonnes. Nous avons donc fait varier les conditions telles que la concentration puis les méthodes de dépôt. Nous avons ainsi testé celle de l'évaporation du solvant à l'air, l'évaporation sous cloche à vide et le dépôt de la solution à froid ou à chaud.

Finalement, le protocole permettant l'obtention de colonnes a consisté à déposer une première goutte de solution en concentration en HBC à saturation puis de laisser évaporer le solvant durant une journée, à température ambiante. Le lendemain, la même solution est chauffée à une température proche de celle la de transition de phase cristal liquide (80-90°C). Une goutte supplémentaire de cette solution est alors ajoutée.

II.1.2. Morphologie des nano-colonnes « edge-on »

II.1.2.1. Structure 2D

Les deux images présentées figure 2.1 ont été enregistrées consécutivement à deux tensions différentes. La première (figure 2.1a) à 0.5 V montre une surface recouverte partiellement d'une monocouche de molécules en position « face-on » (cette structure sera par ailleurs décrite en détails dans le chapitre III suivant). La résolution dans le bas de l'image est brouillée. Lorsque la tension est augmentée de 0.5 à 0.8 V (figure 2.1b), des lignes parallèles de contraste très intense apparaissent dans cette zone.

La distance entre les rangées est de ~ 4.8 nm. Cette distance est cohérente avec l'espacement de deux molécules de diamètre ~ 3 nm. L'autre position qu'est susceptible d'adopter la molécule vis-à-vis d'une surface est sur la tranche : le plan de la molécule est alors vertical vis-à-vis du substrat. Ces contrastes représentent des molécules en position « edge-on » associées par interactions π formant ainsi des colonnes.

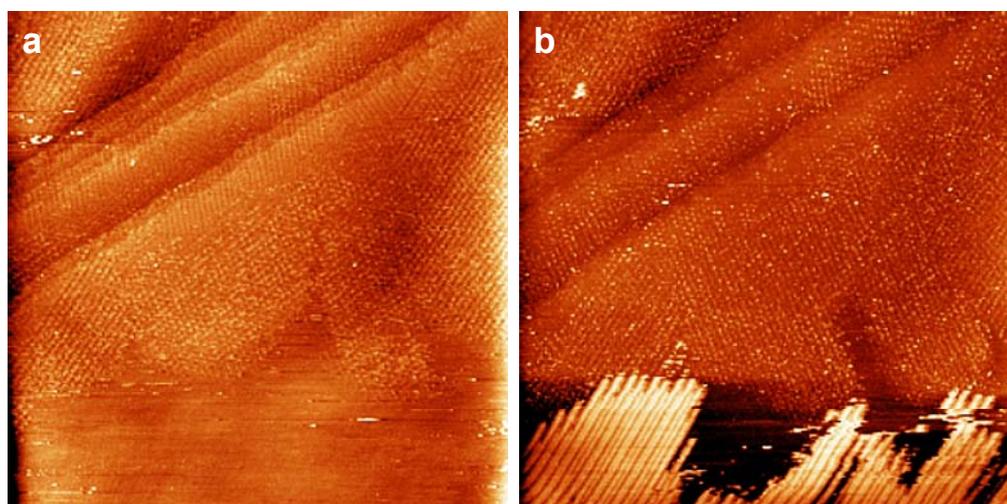


Figure 2.1 : Observation des nano-colonnes « edge-on » pour des tensions inférieures et supérieures à 0.6 V. a) $233 \times 233 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.500 \text{ V}$. b) $233 \times 233 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$.

Les longueurs de colonnes ont été mesurées d'après différentes expériences. Les statistiques ont été effectuées sur des images montrant le plus possible de colonnes entières. Un histogramme représentant la dispersion des longueurs de colonnes a ainsi été réalisé. Il est montré figure 2.2. Il précise que les longueurs varient entre 10 à 360 nm et que la majorité des longueurs est comprise entre 50 et 150 nm.

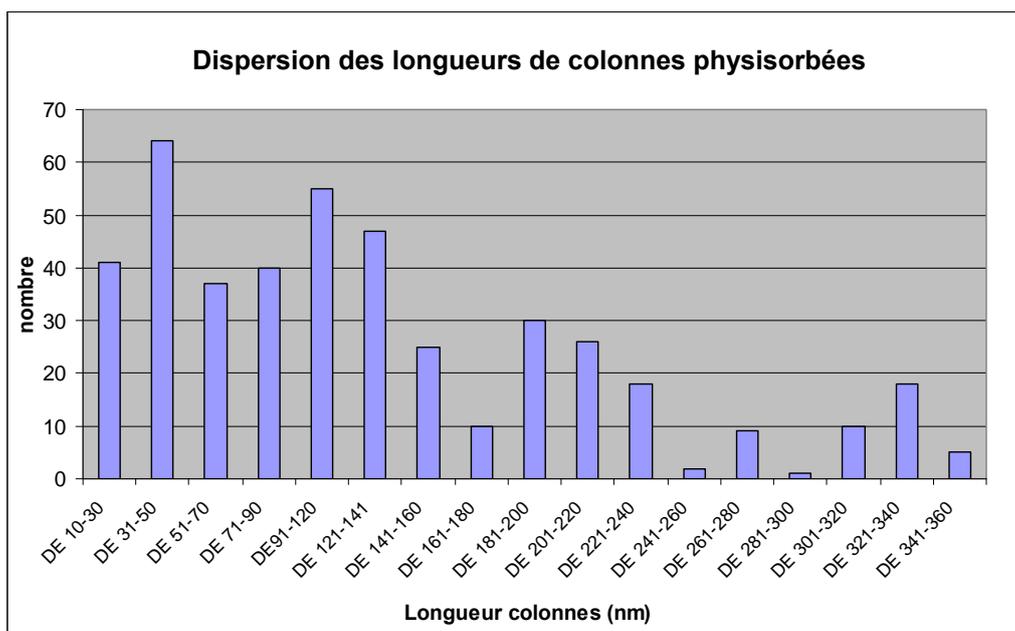


Figure 2.2 : Histogramme représentant la dispersion des longueurs de colonnes physisorbées de molécules HBC-C₁₂ sur HOPG.

Les images STM des figures 2.3a et 2.4a ont été enregistrées au même endroit avec une séparation dans le temps d'environ 1h.

L'image de la figure 2.3b présente plusieurs domaines de colonnes parallèles entre elles, uniaxes et de différentes longueurs. La distance inter-colonnes est ~ 4.8 nm. Cette valeur diffère de celle rencontrée dans la phase cristalline.⁶ La phase cristalline à 300K est orthorhombique avec un paramètre de maille de 3 nm. D'après le diamètre de la molécule ($d_{\text{cœur+chaînes}} \sim 2.8$ nm), la valeur de 3 nm suggère une interdigitation entre les chaînes des molécules de colonnes adjacentes. D'après la valeur que nous mesurons, nous déduisons que les molécules issues de colonnes adjacentes ne sont pas interdigitées.

II.1.2.2. Structure 3D

On remarque que les terminaisons des colonnes sur la figure 2.3a présentent deux types de contrastes. Cette résolution a été obtenue sur des images issues d'autres expériences, nous excluons donc un effet de pointe.

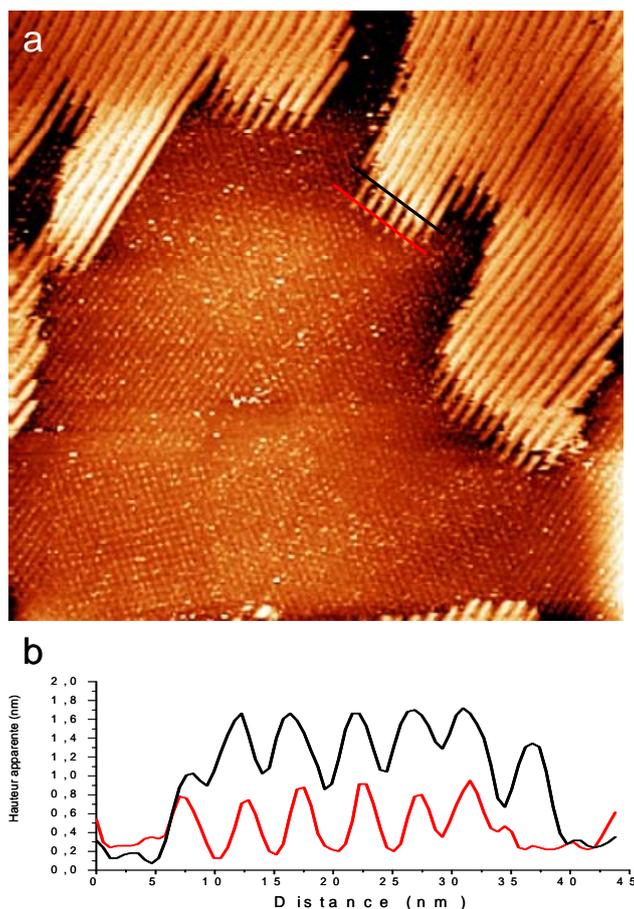


Figure 2.3 : Domaines de colonnes « edge-on » sur une monocouche « face-on » a) $233 \times 233 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$. b) Hauteurs apparentes correspondants aux profils rouge et noir tracés exactement en vis-à-vis.

La figure 2.3b présente les profils correspondant aux hauteurs apparentes issues des tracés rouge et noir sur l'image 2.3a. Même s'ils ne reflètent pas la hauteur réelle des molécules, les hauteurs permettent de mettre en évidence deux niveaux de colonnes superposées. Les colonnes du niveau supérieur se positionnent exactement au dessus de celles de la couche inférieure. La structure 3D de l'arrangement s'apparente ainsi à une structure rectangulaire et se rapproche de la structure orthorhombique de la phase cristalline.⁶

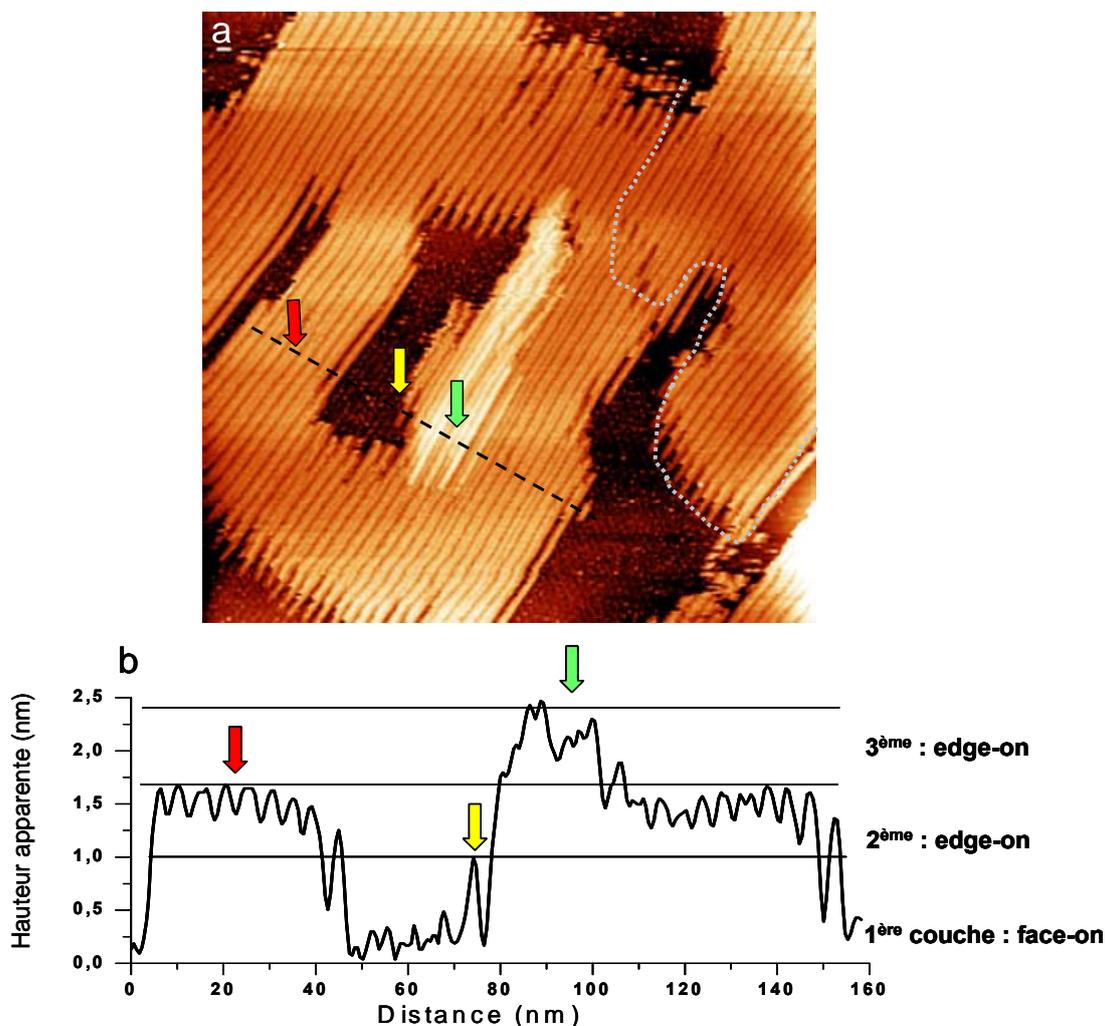


Figure 2.4 : Image STM de domaines de colonnes en multicouches enregistrée 1h après l'image 2.3a. a) $233 \times 233 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.900 \text{ V}$, b) Hauteurs apparentes issues du profil (représenté par un trait noir en pointillé). Les pointillés gris délimitent le bord de domaine correspondant à l'image 2.3a.

Du fait de la faible distance séparant les molécules au sein d'une colonne, nous n'avons pu obtenir la résolution intramoléculaire. On suppose que cette distance est de l'ordre de celle entre deux plans de graphène, soit $\sim 3.4 \text{ \AA}$. De plus, les molécules sont inclinées par rapport à la normale à l'axe des colonnes dans la phase cristalline et cristal liquide. Il y a donc de forte chance qu'elles le soient aussi dans la phase « edge-on » sur une surface. Nous ne pouvons également déterminer si les colonnes issues des deux monocouches sont interdigitées. Nous remarquons que la configuration en bicouche est celle qui a été le plus souvent observée. Nous supposons que cette configuration est plus stable que celle en monocouche.

L'image 2.4a a été prise 1h après l'image 2.3a. Nous retrouvons les bords de domaines de l'image 2.3a dans la partie droite de l'image 2.4a (délimités par des pointillés gris sur l'image 2.4a). On remarque des contrastes moins intenses le long de la délimitation, il s'agit de défauts marquant la jonction entre deux domaines.

Sur le milieu de l'image 2.4a sont observées des contrastes très intenses. Ils révèlent ainsi des couches supplémentaires de colonnes. Cette observation est soutenue par les hauteurs apparentes issues du profil tracé sur l'image (représentées sur la figure 2.4a). Chaque flèche

indique des niveaux différents de couches superposées. La hauteur d'une nano-colonne sur une monocouche face-on correspond à ~ 1 nm (flèche jaune). La 2^{ème} couche de nano-colonnes apparaît à ~ 1.7 nm (flèche rouge). L'image permet de révéler une 3^{ème} voire une 4^{ème} couche de nano-colonnes dont les hauteurs apparentes (flèche verte) se situent autour de 2.5 nm. On remarque que cette dernière hauteur est remarquablement élevée comparativement aux hauteurs habituelles mesurées en STM. Compte-tenu de la dépendance du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon, il conviendrait d'expliquer les mécanismes possibles permettant la conduction à travers ces multicouches. Le système représente plusieurs barrières tunnel qui doivent être franchies par le courant. Comme première approximation, on suppose que la conduction au sein de la molécule est la même dans une molécule dont le plan est soit parallèle ou perpendiculaire à la pointe. Une fois injecté, l'électron traverse alors aussi bien la molécule en face-on que la molécule edge-on. Les contraintes au passage du courant proviennent probablement des interfaces entre molécules face-on et colonnes et colonnes-colonnes. On sait que la conduction à travers la monocouche face-on est assuré par le couplage entre la molécule et le substrat dû au recouvrement des orbitales π . En revanche, on ne connaît pas le couplage des colonnes edge-on entre elles. La présence des chaînes alkyles de nature isolante aux extrémités des molécules induit probablement une gêne au passage du courant. Le courant appliqué est de l'ordre de quelques pA, il est donc très faible. Du fait de ces différents couplages, les états énergétiques du système multicouche sont vraisemblablement décalés par rapport à la molécule seule. C'est pourquoi il faut appliquer une tension élevée pour sonder toutes les couches.

II.1.2.3. Orientation des colonnes vis-à-vis de la surface

Lorsqu'on peut imager la surface à travers les colonnes (images montrées dans l'article consacré à cette étude ⁷) on remarque que les colonnes se positionnent sur une monocouche de molécules en position « face-on ». L'image STM de la figure 2.5 révèle des petits domaines de colonnes de différentes orientations. Elles peuvent s'orienter à 60, 120 mais aussi 90°. Les orientations à 60 et 120° suggèrent une épitaxie due au substrat HOPG.

L'image 2.5 montre différents types de contrastes. Les domaines en face-on sont caractérisés par une maille rectangulaire de type α (décrit dans le chapitre 3). L'image STM de la figure 2.5a permet de déterminer l'arrangement des nano-colonnes edge-on vis-à-vis de la première couche. La figure 2.5b schématise les différentes positions vis-à-vis de la première monocouche face-on (en bleue).

L'angle de 90° n'est pas dû à une orientation préférentielle du graphite, mais il correspond à une direction le long de l'axe de la maille α . On conclut alors que l'orientation des colonnes dépend de l'organisation de la première monocouche.

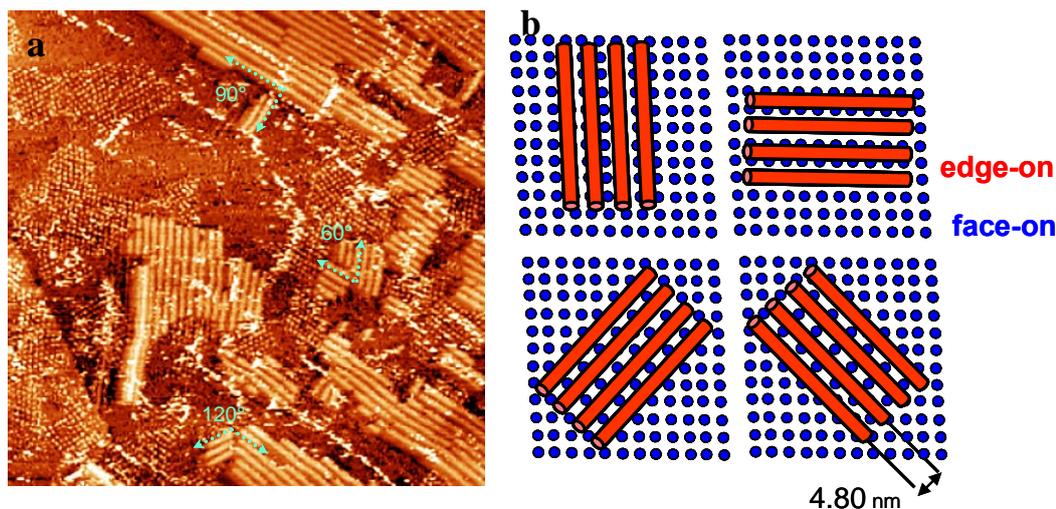


Figure 2.5 : a) Image STM ($274 \times 274 \text{ nm}^2$, $I_t = 77 \text{ pA}$, $V_t = 1.100 \text{ V}$) montrant des domaines d'adsorption de molécules HBC-C₁₂ en position « face-on » et en nano-colonnes selon différentes orientations. b) Schéma illustrant les orientations possibles de l'axe des colonnes « edge-on » vis-à-vis de la première monocouche « face-on ».

II.1.3. Influence de la tension tunnel sur l'imagerie

On remarque d'après les expériences que l'imagerie des colonnes n'est possible que pour des tensions tunnel $V_t > 0.8 \text{ V}$. Cette observation suggère deux hypothèses : soit les colonnes sont formées par l'effet du champ électrique de la pointe STM, soit elles sont transparentes au courant tunnel pour des valeurs en deçà de 0.8V.

La première hypothèse qui consiste en l'influence du champ électrique sur les molécules a été décrite par L.Piot. Les molécules sont toutes initialement en position « face-on », le plan de la molécule parallèle au substrat. Le champ électrique généré par la pointe implique une polarisation des molécules les forçant alors à se positionner une à une sur la tranche. Les molécules s'assemblent ensuite en colonnes par recouvrement des orbitales π . L'effet du champ électrique sur la polarisation des molécules n'a pas souvent été décrit.^{8 9}

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons analysé des images consécutives prises à différentes tensions. 3 séquences de 3 images ont été enregistrées en appliquant le même cycle de tensions (0.6 V, 0.8V, 1.0 V).⁷ Une application progressive de la tension entre 0.6 V et 1.0 V fait apparaître les colonnes tandis que le passage de 1.0 V à 0.6 V les fait disparaître de l'image STM.

Le fait de ne pas observer les colonnes ne signifie pas qu'elles se sont désorbées de la surface. Si les colonnes se dissociaient lors du passage de 1.0 V à 0.6 V, les molécules retourneraient dans la goutte. La probabilité qu'il se reforme des colonnes au même endroit avec la même structure serait alors très faible. Après plusieurs cycles d'augmentation et diminution de la tension, les images montrent des domaines de colonnes quasiment identiques. La variation de la tension n'est donc pas responsable du processus

de formation/dissociation des colonnes mais plutôt d'un phénomène de transparence tunnel (apparition/disparition).

L'effet de la tension sur l'imagerie de plusieurs couches a déjà été reporté sur des systèmes.¹⁰

Du fait de l'importante épaisseur des couches de nano-colonnes superposées, la conductivité à travers l'assemblage {face-on/edge-on} est alors faible. Il faut alors appliquer une tension plus élevée pour imager le système. D'une part, augmenter la tension permet de rétracter la pointe. D'autre part, une tension plus élevée permet de sonder les niveaux énergétiques des molécules en colonnes. Il existe un régime tunnel qui ne permet pas d'imager toutes les molécules. En effet, une tension relativement faible ($V_t < 0.5$ V) ne permet pas de sonder toutes les densités électroniques. Dans notre cas, les molécules sous forme d'agrégats deviennent alors transparentes au courant tunnel.

II.1.4. Processus de croissance des nanocolonnes « edge-on »

Ces dernières observations nous ont amené à modifier l'interprétation initiale de la croissance des colonnes. Nous suggérons un processus de formation à plusieurs étapes :

1. Formation d'oligomères par agrégation des molécules dans le liquide tunnel

L'influence des substituants linéaires ou branchés sur le comportement et l'organisation des molécules en solution et dans des films déposés en solution a été décrite.^{11,12} Les propriétés d'association de différents dérivés HBC ont été suivies par plusieurs techniques telles que : la RMN H1 étudiée en température et concentration variable, UV/vis, et la spectroscopie de photoluminescence dans différents solvants. Même dans des solvants benzéniques très dissociants pour les HBC, pour des concentrations faibles et à température ambiante, les auteurs montrent que les molécules s'agrègent par dimères puis oligomères. Le nombre de molécules formant les oligomères n'a pu être déterminé. En se basant sur ces résultats, nous supposons que les molécules s'agrègent dans le liquide tunnel pour former des oligomères. Les oligomères s'adsorbent ensuite simultanément sur la surface. La plus petite taille d'oligomères que nous avons recensée est de 10 nm, elle correspondrait à ~ 30 molécules.

D'autre part, les distances inter-colonnes mesurées sur les images indiquent que les chaînes de colonnes adjacentes ne sont pas interdigitées. Or, elles le sont dans le volume. Cette différence peut être le résultat de deux processus. En premier lieu, l'agrégation des molécules se faisant par π -stacking, il se forme des colonnes indépendamment les unes des autres. En second lieu, on a remarqué que les colonnes suivaient des orientations préférentielles et qu'elles se formaient systématiquement au-dessus d'une première monocouche « face-on ». L'influence de la surface pourrait également expliquer cette différence de morphologie.

2. Adsorption des oligomères sur la surface

Les nano-colonnes formées occupent un volume plus important que celui d'une molécule unique si bien qu'elles sont moins mobiles que ces dernières dans le liquide tunnel. Par conséquent, les molécules seules qui ne participent pas à l'établissement de colonnes s'adsorbent plus rapidement que les nano-colonnes et forment une première couche « face-on ». Une raison cinétique explique donc l'assemblage des molécules « edge-on » sur la première monocouche « face-on ». Cette monocouche est largement composée de molécules en phase α , comme l'ont montré les différentes images. Par exemple, l'image 2.5 montrent que les orientations des colonnes ne suivent pas uniquement les directions du graphite mais suivent aussi une direction à 90° . Cette direction est permise si l'on place les colonnes selon les directions de la maille α . Cela renforce l'hypothèse de l'influence de la première monocouche sur l'organisation des colonnes.

3. Formation de longues colonnes par auto-assemblage d'oligomères

L'établissement de longues colonnes est le résultat de la reconnaissance et l'assemblage des oligomères sur la surface. On a vu que des domaines de colonnes se réunissaient, donnant lieu à des défauts. Cela est supporté par les contrastes moins intenses sur l'image 2.4a, reflétant des lacunes de molécules.

Les expériences réalisées montrent le plus souvent des double-couches voir des multicouches. On a déterminé que la deuxième couche de formait exactement au dessus d'une première. Si l'on se réfère à la littérature, les molécules sont probablement inclinées au sein des colonnes. Une simple monocouche « edge-on » est plus rarement observée. Cela suggère qu'il existe une cohésion entre les colonnes. Les colonnes ont pu être imagées durant quelques heures. Néanmoins, elles finissent par se désorber. Il est possible que leur désorption résulte d'un processus naturel d'adsorption-désorption avec le liquide ou bien soit provoqué par l'effet mécanique de la pointe. Dans les deux cas, cela montre la faible interaction avec la surface.

En conclusion, nous avons reproduit les résultats de L.Piot et avons apporté une explication différente pour la formation des nano-colonnes. Nous avons également modifié des paramètres accessibles et susceptibles de modifier l'agrégation : la concentration et la température. Bien que l'on ait montré qu'il se forme des multicouches, nous n'avons pu corrélérer ce résultat à une influence de la concentration ou de la température. L'agrégation dans le liquide n'est pas un processus que l'on peut facilement contrôler. De plus, de part la faible interaction des colonnes sur la surface, leur stabilité physique n'est pas assurée. Ces inconvénients constituent un frein pour l'éventuelle utilisation de ces colonnes comme transporteurs de charges dans un dispositif électronique type OFETs (Organic Field Effect Transistors).

II.2. Chimisorption de nano-colonnes « edge-on » sur Au(111)

Un moyen pour fixer les colonnes sur un substrat est d'utiliser le greffage chimique. De plus, ce processus apporte une stabilité nécessaire pour envisager des mesures

électriques.¹³ Outre ses qualités de conducteurs et son utilisation dans l'industrie électronique, l'or présente l'avantage de former des liaisons covalentes avec certains atomes comme le soufre. Des molécules de HBC terminées par des fonctions soufrées avaient donc été demandées par L.Piot lors de sa thèse.¹⁴ Il a mis en évidence un arrangement différent selon la fonction terminale, que nous rappellerons puis expliciterons plus en détail dans ce chapitre. Nous verrons que l'ordre des colonnes reste plus faible comparé à celui des nano-colonnes sur HOPG. Nous avons alors modifié les paramètres extérieurs dans le but d'améliorer l'ordre et l'organisation des colonnes.

II.2.1. Conditions expérimentales

II.2.1.1. Molécules utilisées

Les deux molécules étudiées dans ce paragraphe possèdent le même cœur aromatique HBC substitués par 5 chaînes diméthyl-octyles et la 6^{ème} est terminée la fonction greffante soufrée. Leurs structures chimiques sont représentées sur la figure 2.6.

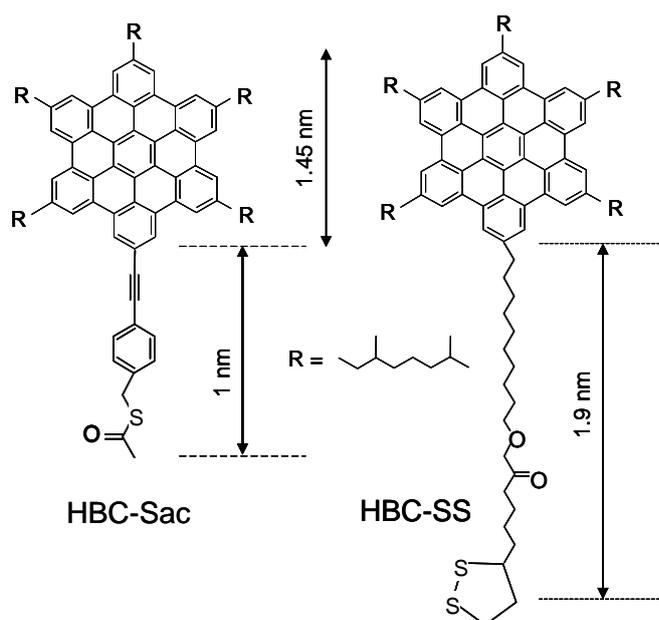


Figure 2.6 : Structure chimique et les longueurs associées des deux dérivés HBC présentant deux fonctions terminales différentes.

Les deux molécules diffèrent de part la longueur et nature de leur fonction greffante, appelé communément « espaceur ». L'espaceur de HBC-SS est constitué d'une chaîne en C₁₈ terminée par une fonction thioctique. Les nombreux carbones sp₃ de la chaîne permettent une rotation de la molécule selon de nombreux angles.

Le substituant de la molécule HBC-Sac se compose d'un acétylène puis d'un groupement phényle avec une fonction thio-acétate en *para*. Le thio-acétate est une fonction protectrice du thiol. Afin de le déprotéger, on peut réduire la molécule. Des exemples pris de la littérature ainsi que les expériences faites par L.Piot dans sa thèse ont montré qu'il n'y avait pas de

différences de morphologie entre un thiol protégé et un thiol déprotégé. Ce résultat suggère que la déprotection s'effectue lors du greffage de la molécule sur Au(111). Nous avons donc déposé la molécule sans la déprotéger.

II.2.1.2. Préparation de l'échantillon

Une solution est préparée en dissolvant quelques grains de la molécule à étudier dans le *n*-tétradécane. La solution est chauffée puis passée aux ultra-sons. Une solution mère est préparée puis diluée afin d'obtenir les concentrations voulues. Le substrat d'Au(111) est préparé à l'aide d'une flamme propane-butane puis imagé aussitôt après flammage. Après s'être assuré de la bonne reconstruction de Au(111), les molécules sont déposées par drop-casting.

Une fois les molécules déposées, les conditions d'observation de la surface d'or sont appliquées : un fort courant tunnel (> 100 pA) et une faible tension tunnel (< 0.100 V). La reconstruction typique de Au(111) n'est plus observable, attestant le mécanisme de chimisorption.

II.2.1.3. Paramètres tunnel

Les images obtenues dans les conditions d'imagerie des molécules en position face-on ($V_t \sim 0.2 - 0.5$ V, $I_t = 20$ pA) ne montrent aucun arrangement. Pour des conditions tunnel très précises : à faible courant ($I_t < 20$ pA) et tension élevée ($V_t > 1.5$ V), on distingue un contraste important comme montré sur les images de la figure 2.7. Afin de comprendre l'origine de ce contraste, on se réfère aux études STM sur les monocouches d'alcane-thiols. Il a été proposé que le contraste observé dans ces monocouches pouvait être dû soit à la position des atomes de soufre,¹⁵ soit à la position des groupements méthyles dans le haut de la monocouche.^{16,17} Dans notre cas, la largeur du contraste ne s'accorde pas avec le contraste qui serait dû à la position des atomes de soufre sur l'or. La largeur observée (~ 2.6 nm) correspond au diamètre du cœur aromatique HBC. Nous déduisons alors que le contraste provient des densités d'états du groupement terminal HBC de la molécule.

On remarque que la résolution est atteinte pour une tension positive de la pointe, soit négative pour le substrat. Dans le sens inverse (tension négative de la pointe), l'image des colonnes mais n'est pas aussi bien obtenue. Cette première observation indique le courant est passant d'un côté (du substrat vers la monocouche), et bloquant de l'autre (de la pointe vers la monocouche). On note également que l'on peut imager les colonnes jusqu'à une tension $V_t = 2.8$ V, ce qui correspond au gap optique de la molécule (2.9 eV).¹⁸

De même que pour les colonnes physisorbées, on remarque que la conduction tunnel s'effectue à travers une couche d'épaisseur de molécules ($> 2,3$ nm) lorsqu'on applique un très faible courant. L'image provient vraisemblablement des cœurs aromatiques assemblés par recouvrement des orbitales π . Bien que les cœurs soient découplés du substrat par un espaceur, la conduction s'effectue entre les deux. On suppose que le gap de la molécule chimisorbée se rapproche de celui de la molécule seule. Il faut alors appliquer une tension importante ($V_t > 1.5$ V) pour atteindre le potentiel des molécules et observer les nano-colonnes.

II.2.2. Influence de la fonction greffante sur la morphologie des nano-colonnes

II.2.2.1. Morphologie des nano-colonnes HBC-Sac

L'image STM de la figure l'allure générale du dépôt de la molécule HBC-Sac dans $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ sur Au(111). On constate que toute la surface est recouverte de molécules.

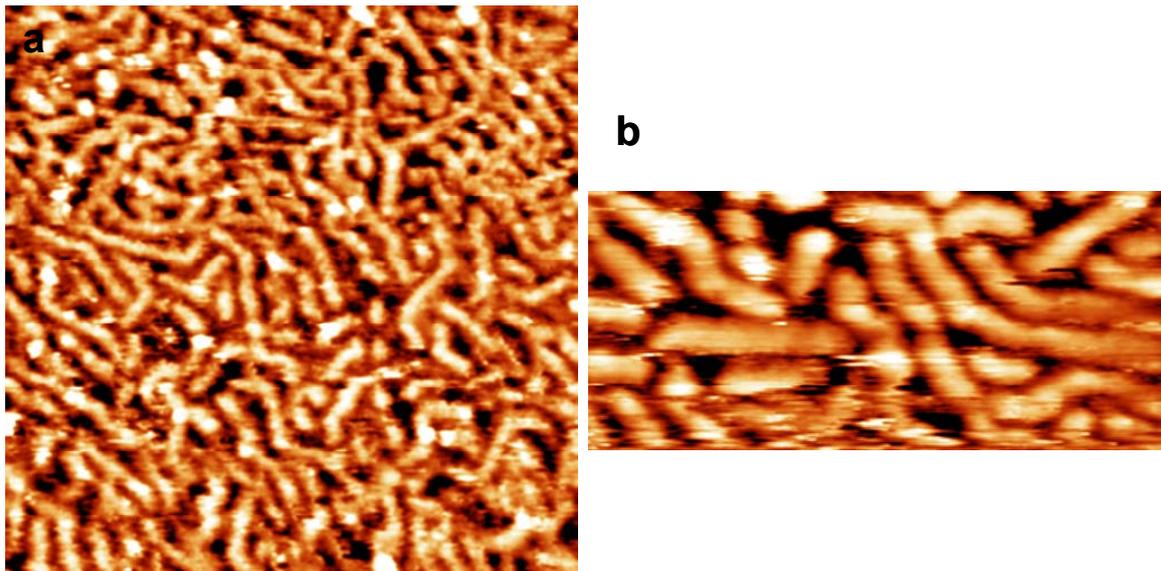


Figure 2.7 : Images STM de la monocouche de HBC-Sac chimisorbée sur Au(111) formant des méandres. a) $59 \times 59 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 1.6 \text{ V}$. c) $34 \times 15 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 1.7 \text{ V}$.

La morphologie des colonnes diffère de celle observée pour les molécules edge-on physisorbées : elles ne sont plus uniaxes mais sont méandrées et de plus courtes longueurs. Elles ne suivent pas de direction particulière mais semblent s'orienter dans des directions aléatoires. Comme la reconstruction de Au(111) n'est plus visible, il n'est pas possible de corréler les positions des molécules avec celles des sites d'adsorption de l'or.

Les tailles de colonnes ont été relevées sur plusieurs images. On détermine une dispersion des longueurs comprise entre 5 et 70 nm dont la majorité est comprise entre 3 et 30 nm.

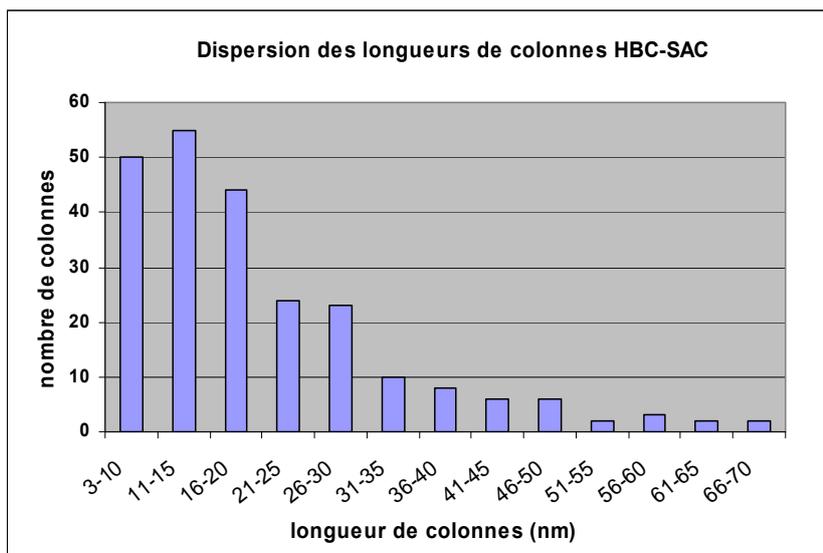


Figure 2.8 : Histogramme représentant la dispersion des longueurs de colonnes HBC-Sac.

On remarque sur l'image 2.7a que les colonnes adoptent différentes configurations, elles sont courbées selon différents angles. Les motifs ne sont pas uniformes. De ce fait, selon les configurations, les distances inter-colonnes fluctuent. La plus petite distance mesurée est de 2.6 nm mais nous relevons aussi des valeurs au-delà de 3 nm. Ces valeurs se rapprochent de celles mesurées par DRX. En revanche, les distances inter-colonnes sont plus courtes que celle obtenue dans le cas des nano-colonnes physisorbées sur HOPG (~ 4.8 nm). La longueur des chaînes plus courte pour les chimisorbées (C_{8.2} contre C₁₂) s'accorde avec un rapprochement des cœurs. De plus, la distance inter-colonnes dans le cas des chimisorbées implique une interdigitation des substituants adjacents jusqu'à la moitié de la longueur des chaînes (soit ~ 4 carbones). Cette interdigitation n'a pas été remarqué avec les colonnes physisorbées.

II.2.2.2. Morphologie des nano-colonnes HBC-SS

La figure 2.9 présente l'organisation générale de la molécule HBC-SS sur Au(111). Les 3 images STM sont prises dans la même zone. Les terrasses caractéristiques de l'Au(111) reconstruit sont visibles par transparence, tandis que la reconstruction atomique en $\sqrt{3} \times 22$ n'est plus observable.

Contrairement aux nano-colonnes de HBC-Sac, les nano-colonnes de HBC-SS sont continues sur de grandes distances. Elles s'organisent parallèles les unes aux autres par domaines. Les nombreuses directions observées excluent un éventuel effet de broissage de la pointe pour orienter mécaniquement les molécules. On relève des angles formés entre les colonnes de 30, 60, 90, 120° qui pourraient rappeler la symétrie de Au(111). A noter que la distance inter-colonnes est proche de la valeur entre les domaines fcc et hcp de la reconstruction de l'Au(111).

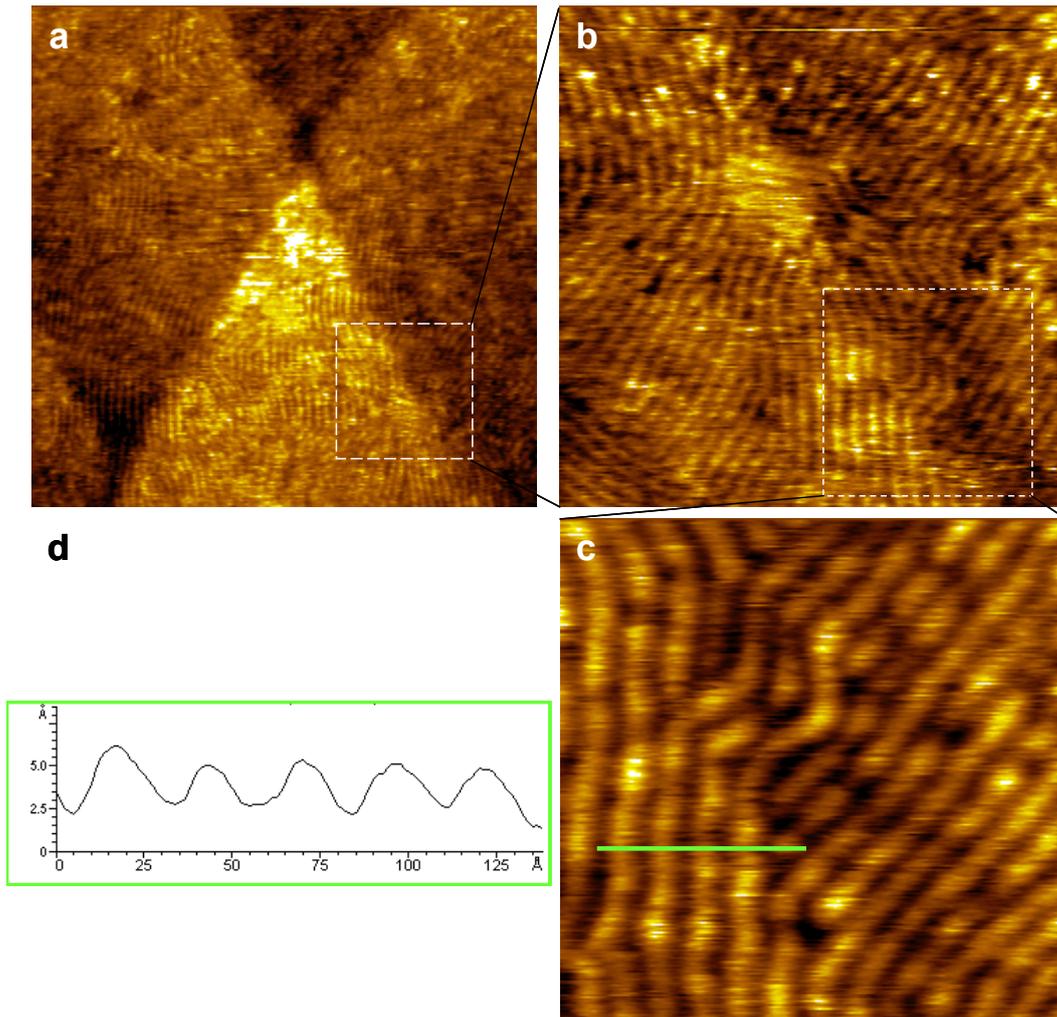


Figure 2.9 : Nano-colonnes formées avec la molécule HBC-SS sur Au(111). a) Les terrasses de l'or sont observables par transparence. $150 \times 150 \text{ nm}^2$, $I_t = 14 \text{ pA}$, $V_t = 2 \text{ V}$. b) $73.7 \times 73.7 \text{ nm}^2$, $I_t = 14 \text{ pA}$, $V_t = 2 \text{ V}$. c) $32.4 \times 32.4 \text{ nm}^2$, $I_t = 14 \text{ pA}$, $V_t = 2.0 \text{ V}$.

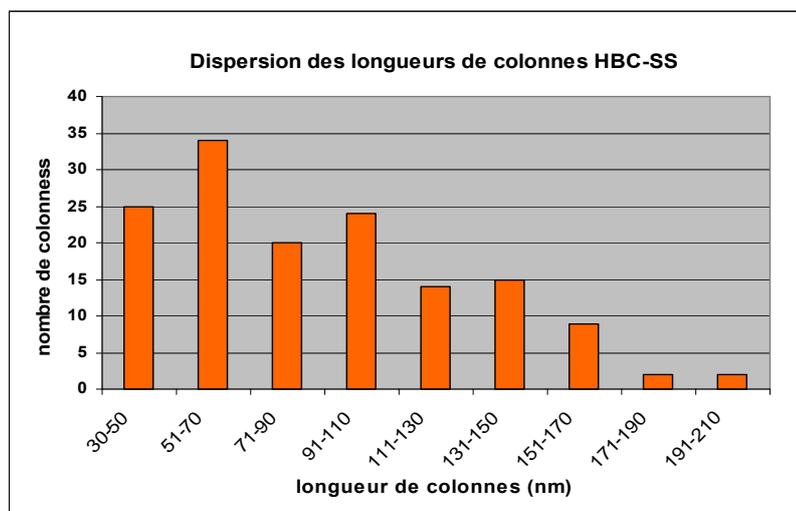


Figure 2.10 : Histogramme représentant la dispersion des longueurs de colonnes HBC-SS.

Les longueurs de colonnes varient entre 30 et 210 nm. La majorité des longueurs est comprise entre 50 et 100 nm, comme le montre l'histogramme figure 2.10. Un profil tracé sur l'image figure b) et indique la distance inter-colonnaire d'environ 2.6 nm.

II.2.2.3. Comparaison des morphologies

La distance inter-colonnaire est ~ 2.5 nm dans les domaines denses pour les deux molécules HBC-SS et HBC-Sac étudiées. Cette distance ne dépend pas de la nature de la fonction greffante. Les deux molécules possèdent les mêmes substituants en $C_{8.2}$. La distance semble donc être fixée par la longueur du substituant.

La résolution intra-colonne n'a pas pu être obtenue au sein d'une colonne du fait du très faible espace entre les cœurs HBC. Afin d'estimer le nombre de molécules présentes dans une colonne, on utilise la distance qui a été déterminée par DRX de 3.5 \AA .⁶ Connaissant les longueurs de colonnes au sein d'une image, on peut alors évaluer un taux de recouvrement des molécules par unité de surface (en nombre de molécules/nm²). Ce taux est évalué pour les trois types de colonnes puis présenté dans le tableau 2.1.

Le taux de recouvrement des molécules HBC sur Au(111) est moins important que celui des molécules d'alcane-thiols sur l'Or dans la phase $c(4 \times 2)$ qui est ~ 3.5 molécules/nm². Cette première remarque suggère que tous les sites d'adsorption possibles de l'Au(111) ne sont pas occupés lors de la chimisorption des HBC. Cela s'explique par la gêne stérique due au cœur aromatique HBC. Cet effet a été montré récemment avec des molécules portant des cœurs anthracènes.^{19,20} En outre, on remarque que la distance entre deux sites d'adsorption de l'or pour un alcane-thiols (voir paragraphe II.2.4.1) est de 5 \AA . L'espacement entre les cœurs aromatiques (3.5 \AA) et celui de deux sites d'adsorption ne correspondant pas, il se crée probablement des défauts d'alignement dans les colonnes ce qui engendre les formes discontinues observées.

	HBC-C₁₂ physisorption	HBC-Sac chimisorption	HBC-SS chimisorption
longueurs min-max (nm)	20 - 400	5 - 70	20 - 200
Distance inter-colonnes (nm)	4.8	2.5 - 3	2.6-2.7
Taux de recouvrement par unité de surface (molécules/nm ²)	~ 0.6	0.5 - 0.8	0.8-1

Tableau 2.1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques morphologiques des trois types de nano-colonnes.

Les colonnes HBC-SS sont continues sur de plus grandes distances (>200nm) que les HBC-Sac. Elles sont parallèles et uniaxes sur des domaines plus étendus. De ce fait, l'ordre est la densité des nano-colonnes HBC-SS sont plus importants que celles de HBC-Sac.

La longueur et la nature de la fonction alkyle apportent une flexibilité à la molécule. Les différents degrés de liberté des carbones sp^3 permettent de s'ajuster aux défauts et rugosité de la surface afin d'assurer une continuité dans l'empilement des cœurs HBC. Cette habilité permet aux molécules de traverser les bords de marches comme on l'observe figure 2.9a pour la molécule HBC-SS. Ce résultat n'a pas été reporté pour les HBC-Sac. Le schéma présenté sur la figure 2.11 illustre l'influence de la nature de l'espaceur sur la continuité des nano-colonnes traversant un bord de marches monoatomiques de l'Au(111).

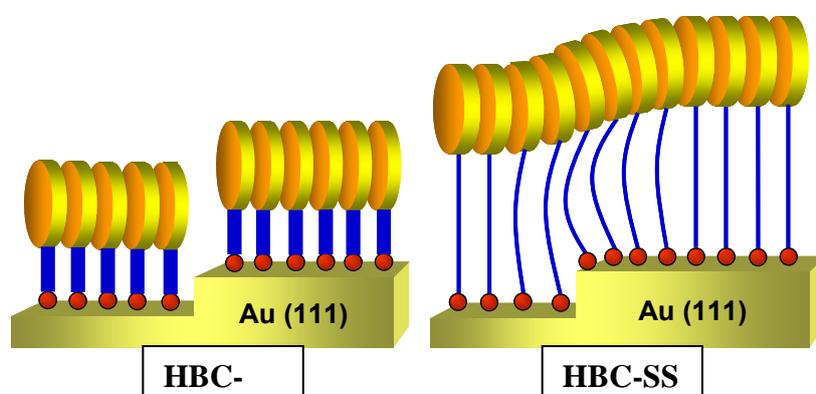


Figure 2.11 : Structure des colonnes chimisorbées sur Au(111). La fonction greffante de HBC-Sac courte et rigide ne permet pas une continuité des colonnes entre les molécules séparées par une marche atomique. La continuité est assurée avec la molécule de HBC-SS qui porte une fonction longue et flexible.

Malgré la rigidité du substituant et la direction imposée par la liaison Au-S, le cœur aromatique peut tourner autour de l'axe de l'espaceur. Ce degré de liberté permet aux colonnes d'adopter des formes coudées selon différents angles tels que 90° ou $> 120^\circ$ sur l'image haute résolution figure 2.7b. Ces formes révèlent des défauts dans l'empilement π - π .

Les nano-colonnes formées par chimisorption recouvrent toute la surface, le taux de recouvrement des molécules est donc plus important avec ce procédé comparé à celui obtenu par physisorption. Néanmoins, la chimisorption induit une diminution de l'ordre supramoléculaire. L'adsorption des molécules est imposée par les sites de Au(111) si bien qu'elles ne sont plus aussi libres de s'arranger comme dans le cas de la physisorption. Par conséquent, la continuité des colonnes est altérée et c'est pourquoi on observe des défauts de structure ou défauts d'empilement. La modification de substituants a permis d'améliorer l'ordre et la densité des colonnes. Néanmoins, l'ordre reste peu élevé.

Nous avons alors entrepris des expériences supplémentaires sur ces monocouches dans le but d'améliorer l'ordre. Premièrement, on recense les différentes interactions qui interviennent dans l'établissement des nano-colonnes :

- la liaison Or-Soufre à caractère covalent. Elle fixe la molécule au substrat. Cette liaison s'étudie par XPS. Des études préliminaires faites dans le laboratoire de photoémission ont montré qu'il n'était pas possible avec une source classique de rayons X de distinguer une simple ou double liaison par le soufre.
- les interactions inter-chaînes entre substituants des molécules adjacentes. Cette énergie est assimilable à une énergie de cristallisation des alcanes.
- les interactions cœur-cœur via recouvrement des orbitales π et de type VDW.

Les conditions expérimentales ainsi que les paramètres extérieurs ont été modifiés dans le but de modifier l'équilibre entre les interactions mises en jeu.

II.2.3. Influence des paramètres extérieurs

La molécule HBC-SS présentant un ordre plus important que HBC-Sac, elle sera utilisée par la suite notamment pour étudier l'influence de la concentration, de la méthode de dépôt et de la température.

II.2.3.1. Immersion du substrat : augmentation partielle du taux de recouvrement

Le substrat est flammé à l'aide d'un mélange butane-propane puis plongé dans une solution contenant la molécule à étudier. Le substrat est ensuite rincé à l'éthanol afin d'éliminer les molécules excédentaires qui n'ont pas réagi avec la surface. L'observation est faite sur substrat sec.

Par analogie avec les études réalisées sur les alcanes-thiols, on laisse le substrat immerger pendant plusieurs temps : quelques minutes, puis quelques heures. L'image figure 2.11 présente la monocouche formée après avoir laissé trempé 2h le substrat dans une solution concentrée.

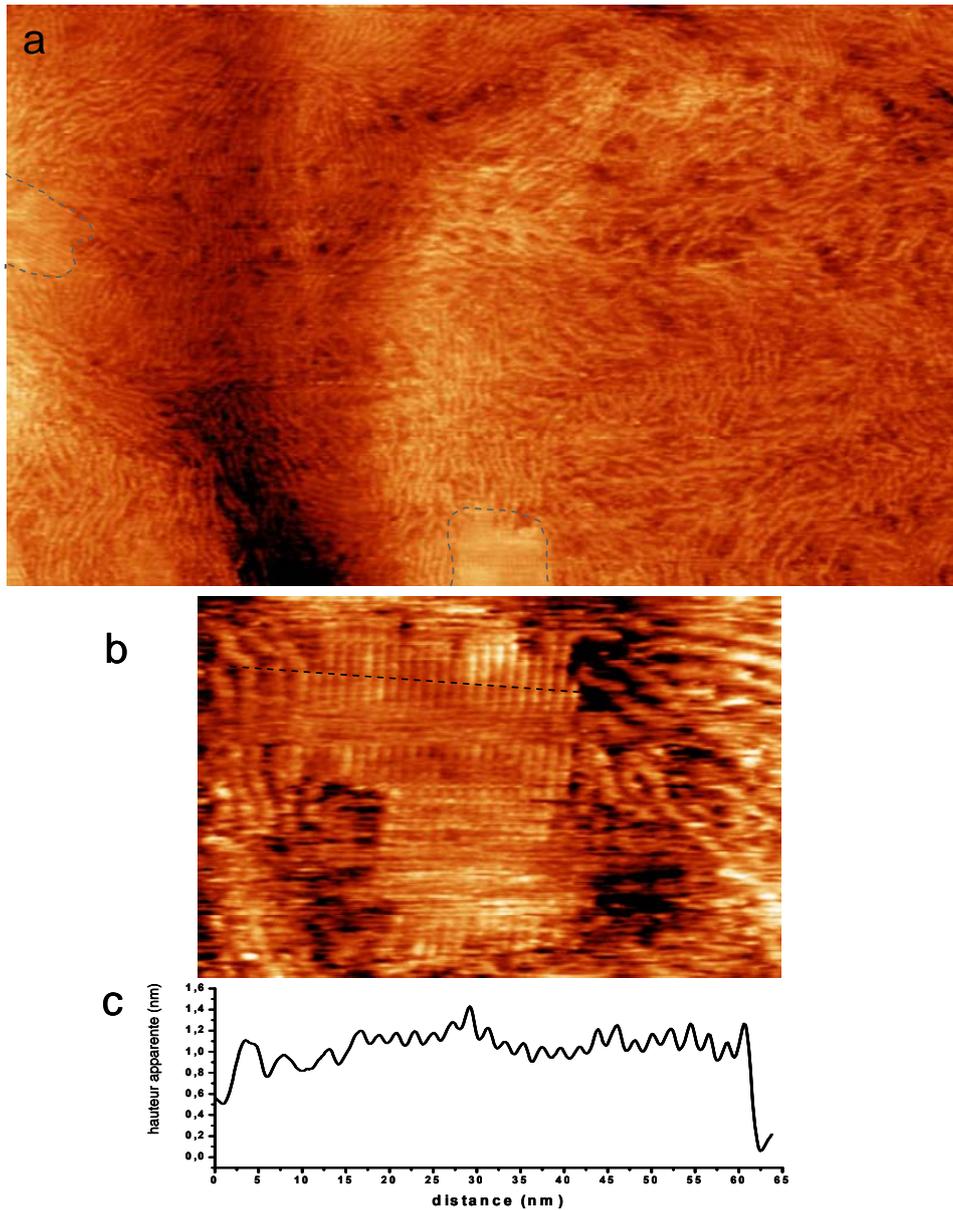


Figure 2.12 : Image STM ($244 \times 400 \text{ nm}^2$, $I_t = 16 \text{ pA}$, $V_t = 2.0 \text{ V}$) d'un large domaine de colonnes HBC-SS chimisorbées. *b*) Zoom d'une zone de forte densité en colonnes. $62 \times 95 \text{ nm}^2$, $I_t = 10 \text{ pA}$, $V_t = 2.0 \text{ V}$. *c*) Hauteur apparente issue du profil de l'image.

L'image de la figure 2.12 montre l'extension des colonnes sur un large domaine. Elle fait notamment apparaître différentes distances inter-colonnaires. Certaines zones présentent un nombre moins important de colonnes tandis que d'autres sont très denses en molécules (délimitées par des lignes grises discontinues sur l'image STM).

L'image d'une zone dense en molécules est montrée figure 2.11b. Les conditions d'imagerie sur substrat sec sont propices à des instabilités de la pointe c'est pourquoi la résolution est altérée. Dans les deux zones, les colonnes sont uniaxes. Le tracé du profil (figure 2.12c) indique une distance inter-colonnaire de 2.1 nm. Cette valeur est plus faible que celle rencontrée précédemment qui était de 2.5 nm. Cette fois-ci, la distance mesurée s'accorde avec une interdigitation maximale des chaînes. En effet, si l'on retranche de cette valeur le diamètre du cœur : $2.15 - 1.35$ (diamètre cœur) $\sim 0.8 \text{ nm}$. Cette valeur correspond

à la longueur d'une chaîne octyle (C_8). La compacité de cet arrangement est donc plus élevée que dans la configuration décrite sur les images de la figure 2.9.

Cependant, cette configuration compacte n'occupe pas une proportion importante sur la surface. Nous avons alors cherché quel paramètre thermodynamique ou cinétique pouvait être à l'origine de l'établissement de ce réseau. On suggère en premier lieu que l'adsorption progressive des molécules sur la surface pourrait être la cause de cet arrangement. Celui-ci serait alors limité par la cinétique d'adsorption des molécules. Afin d'accélérer cette cinétique, nous avons entrepris d'autres expériences en faisant varier :

- le temps d'immersion du substrat : un substrat d'or flammé est immergé durant plusieurs heures voire plusieurs jours.
- la concentration de la solution dans laquelle le substrat est immergé : de 10^{-5} à 10^{-8} mol.L⁻¹.
- la température du substrat pendant l'imagerie et celle de la solution dans laquelle on immerge le substrat. Le substrat est chauffé jusqu'à la limite du module Peltier, soit 90°C. La solution dans laquelle est immergé le substrat est chauffée durant l'immersion à plusieurs températures.

Aucun changement dans l'arrangement de la monocouche n'a été relevé après ces expériences. La compacité des colonnes reste identique à celle obtenue dans les conditions à l'ambiante. Ces expériences permettent tout-de-même de faire remarquer que la monocouche est très stable dans le temps et après plusieurs recuits en température.

Dans la suite de l'étude des paramètres extérieurs sur la morphologie de la monocouche, la méthode de dépôt *in situ* est préférée. En effet, elle permet de suivre en temps réel l'évolution de la couche juste après le dépôt. L'or est imagé seul, puis une goutte de solution est déposée sur le substrat via une seringue.

II.2.3.2. Influence de la concentration

Pour chaque dépôt *in situ*, on remarque que l'observation des colonnes est instantanée. L'arrangement observé n'évolue pas après quelques heures d'observation. Cela suggère une cinétique relativement rapide par rapport au temps d'observation. En outre, nous n'avons pas observé de phases intermédiaires avant l'établissement des colonnes.

Les nombreuses études qui ont été réalisées sur les thiols décrivent que l'établissement de l'arrangement final n'est pas instantané.²¹ Cette cinétique vient notamment du fait que les molécules adoptent plusieurs phases. Ainsi, l'adsorption des alcanes-thiols présente une cinétique d'adsorption à deux étapes. La première est limitée par la concentration en thiols, tandis que la deuxième est due à l'énergie de cristallisation des chaînes. La cinétique est d'autant plus rapide que les chaînes sont longues pouvant ainsi créer plus d'interactions VDW. La cinétique est encore plus lente pour une fonction disulfure. On s'attendrait alors dans notre cas à ce que la cinétique soit lente. Par ailleurs, nous n'avons pas relevé de

différences de cinétique d'adsorption entre les deux molécules HBC, bien que l'une (HBC-SS) possède plus de chaînes alkyles que l'autre (HBC-Sac). Dans les deux cas, la cinétique de formation des colonnes ne semble pas être limitée par les chaînes alkyles ni par la nature de la liaison S-Au.

En général, nous travaillons dans des gammes de concentration importante (proche de la saturation, $[C] \sim 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Il se pourrait qu'il existe une phase intermédiaire aux colonnes, mais que la cinétique soit trop rapide dans l'échelle de temps de l'observation. Afin de ralentir la cinétique d'adsorption des molécules, nous avons travaillé à des concentrations en HBC très faibles. Pour une concentration trop faible ($[C] < 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$, on n'observe pas d'arrangement. Vers $[C] \sim 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, l'arrangement est similaire à celui observé pour la concentration à saturation. Il semble exister une concentration critique en deçà de laquelle nous n'observons pas les colonnes.

Dans la plupart des adsorptions d'alcane-thiols par chimisorption, la monocouche présente des trous noirs d'une épaisseur atomique dans la surface d'or. Ces îlots manquants sont nommés « etch-pits ».²² Il s'agit d'un phénomène d'adsorption-désorption. L'origine de ce phénomène est attribuée à plusieurs mécanismes largement décrits dans la littérature.²³⁻²⁵ Leur présence est tout d'abord liée à la nature du groupement qui vient se greffer. Les etch-pits sont également rencontrés dans le cas de fonction -SH et -S-S-. Sur les images de colonnes chimisorbées, les dépressions typiques liées à l'adsorption des thiols ne sont pas observés. Nous discutons alors deux hypothèses :

- soit ils sont présents mais ne sont pas observés. Les molécules s'adsorbent sur toute la surface, notamment dans les dépressions. La continuité assurée entre molécules empêcherait de distinguer les rugosités liées aux marches atomiques de l'or. Comme nous l'avons montré, il est possible d'imager les bords de marches, même avec la présence de molécules. Cette hypothèse ne semble donc pas valide.
- soit leur absence est due à une adsorption très rapide des molécules. Cela s'expliquerait par une différence de cinétique de formation des etch-pits et de la monocouche. Si la formation des etch-pits s'opère via une mobilité des molécules, le fait de ne pas observer les dépressions peut signifier que les molécules sont figées. Une fois chimisorbées, elles ne peuvent plus diffuser. La différence avec les alcanes-thiols classiques et les HBC est la présence des cœurs aromatiques. La force générée par leur empilement pourrait alors être responsable de la cohésion de la couche, « figeant » ainsi le système et empêchant alors la formation des etch-pits.

Cette dernière force évoquée et qui contribuerait à accélérer la cinétique de formation est celle qui est générée par le recouvrement des orbitales π entre les cœurs. Nous avons vu dans le paragraphe suivant que l'interaction entre les cœurs de type VDW était responsable de la formation de colonnes dans le volume. Comme dans le cas des physisorbées, on peut imaginer qu'il s'opère une agrégation des molécules HBC-SS dans le liquide avant le dépôt et qui accélérerait la cinétique de formation des colonnes sur la surface. Si des oligomères devaient ainsi se former dans le liquide, il devrait être possible de les observer sur HOPG. Nous avons donc déposé les molécules HBC-SS et HBC-Sac sur HOPG afin de vérifier s'il pouvait se former des colonnes indépendamment du greffage chimique.

II.2.3.3. Auto-assemblage de la monocouche de HBC-SS sur HOPG

Les deux dérivés HBC soufrés ont été déposés sur HOPG à partir d'une solution concentrée dans le *n*-tétradécane. Pour comparer les auto-assemblages, la molécule substituée de 6 chaînes équivalentes (HBC-C_{8,2}) sera étudiée dans le chapitre 3. Sur les deux substrats Au(111) et HOPG, l'auto-assemblage de cette molécule forme un réseau hexagonal.

Aucun n'arrangement de la molécule HBC-Sac sur HOPG n'a été mis en évidence. En revanche, le dérivé HBC-SS d'adsorbe sur HOPG selon plusieurs domaines. La figure 2.12 présente deux images STM. D'après leurs formes, les contrastes sont attribués à l'adsorption du cœur : les molécules sont donc adsorbées à plat et non en position « edge-on ».

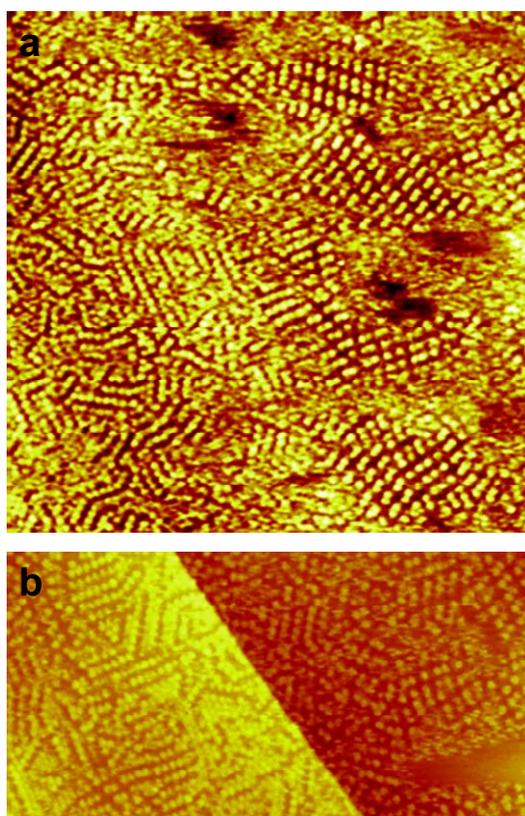


Figure 2.13 : Monocouche physisorbée de la molécule HBC-SS dans C₁₄H₃₀ sur HOPG présentant des phases désordonnées. a) 120 × 120 nm², I_t = 25 pA, V_t = 0.800 V. b) 119 × 62 nm², I_t = 25 pA, V_t = 0.400 V.

On distingue plusieurs petits domaines de différentes phases : la phase hexagonale η mais aussi β et γ , ces deux dernières n'étant pas présentes avec HBC-C_{8,2}. De part sa longueur et sa nature à créer des interactions avec la surface, la chaîne en 18 carbones de l'espaceur peut s'adsorber. Cela génère d'ailleurs des phases caractérisées par l'adsorption partielle des chaînes β et γ (décrites dans le chapitre 3). L'unique longue chaîne ne permet de créer autant d'interdigitations que dans le cas de 6 substituants linéaires. Il en résulte des phases faiblement étendues qui donnent l'aspect désordonné à moyenne distance.

II.2.4. Chimisorption de HBC-SS co-adsorbées avec le dodécane-thiols

L'objectif de la co-adsorption est d'améliorer l'ordre des colonnes formées par les molécules HBC-SS et HBC-Sac, qui ne sont pas uniaxes mais méandrées. Cette morphologie est le résultat du concours des différentes interactions intervenant dans leur formation. La première provient de la liaison forte Au-S qui fixe les extrémités des molécules.²⁰ La formation de colonnes s'établit par un assemblage via recouvrement des orbitales π des cœurs aromatiques. Enfin, l'espacement influence la morphologie finale des colonnes.²⁶ Bien que l'ordre soit amélioré en utilisant un groupement long et flexible, il reste moindre par rapport aux colonnes de HBC-C₁₂ sur HOPG.⁷

La taille du cœur aromatique crée une gêne stérique empêchant tous les sites d'adsorption potentiels d'être occupés. Cela a été montré dans des expériences avec des anthracènes comme groupement terminal.²⁷ Dans notre cas, l'ordre ne peut être atteint comme dans le cas des thiols, dont les sites sont régulièrement espacés créant la structure c (4 x 2) décrite par Poirier.²⁸ On a également suggéré une inadéquation entre les sites potentiels de l'or (espacés de 5Å) et l'espacement intra-colonnaire (3.5 Å) comme responsable de la discontinuité des colonnes. L'idée est donc de diriger les chaînes en C18 de la molécule HBC-SS en les intercalant dans une matrice ordonnée de molécules de même nature, ici des alcanes.

Nous nous sommes donc intéressés à la co-adsorption des molécules HBC-SS sur Au(111). Nous avons également cherché à disperser les colonnes, en essayant d'intercaler des molécules entre les cœurs aromatiques. Très peu de cas de co-adsorption ont été traités.^{29,30} Des expériences incluant des solvants autres que le *n*-tétradécane (tel que le phényloctane) et la co-adsorption d'autres molécules ont été envisagées, mais le manque de temps ne nous a pas permis de toutes les mettre en œuvre. L'étude développée dans ce paragraphe concerne la co-adsorption de HBC-SS et de l'alcane-thiols C₁₂H₂₅SH. Plusieurs protocoles expérimentaux ont été testés pour effectuer la co-adsorption :

- dépôts successifs : dépôt de la molécule puis celui de la matrice *in situ*, ou dépôt de la matrice puis celle de la molécule.
- dépôt concomitant : mélange des deux molécules dans le même solvant puis dépôt du mélange.

La première méthode ne permet pas d'imager les deux molécules en même temps. En effet, lorsque la molécule de HBC-SS est déposée en premier, on observe les colonnes mais lorsqu'on dépose la matrice, celle-ci fait désorber les HBC. Les thiols occupent alors toute la surface. Cela s'explique en partie par la liaison Au-S qui est plus forte que la liaison Au-S-S-. Pour les mêmes raisons, la formation de la matrice en premier ne permet plus aux molécules par la suite de se chimisorber. Cela résulte également d'une cinétique d'adsorption plus lente pour les HBC-SS. Afin d'observer les colonnes, il aurait fallu faire des études en laissant immerger le substrat recouvert de la matrice dans une solution de HBC-SS, comme le suggèrent des études de co-adsorption d'alcane-thiols avec d'autres molécules chimisorbées.^{31,32} D'autre part, certains articles montrent que les molécules de disulfure sont susceptibles de se chimisorber autour des etch-pits formés par l'adsorption de la matrice, ou bien aux joints de domaines des thiols.³³

Nous avons finalement privilégié la deuxième méthode consistant à mélanger dans le même solvant les deux molécules HBC-SS et l'alcane-thiol. La concentration relative a donc été contrôlée. Bien que l'on observe instantanément les colonnes sur l'Au(111), la cinétique d'adsorption d'une fonction -S-S- est supposée être plus faible que celle d'une fonction -S-H.²¹ On a donc effectué le mélange des deux molécules en introduisant HBC-SS en large excès (8/1).

II.2.4.1. Structure de la monocouche de $C_{12}H_{25}SH$

Afin de s'assurer des phases formées par l'alcane-thiols $C_{12}H_{25}SH$, on dépose seule cette molécule sur l'or. Au premier instant du dépôt, la surface est recouverte d'une monocouche observée figure 2.14a.

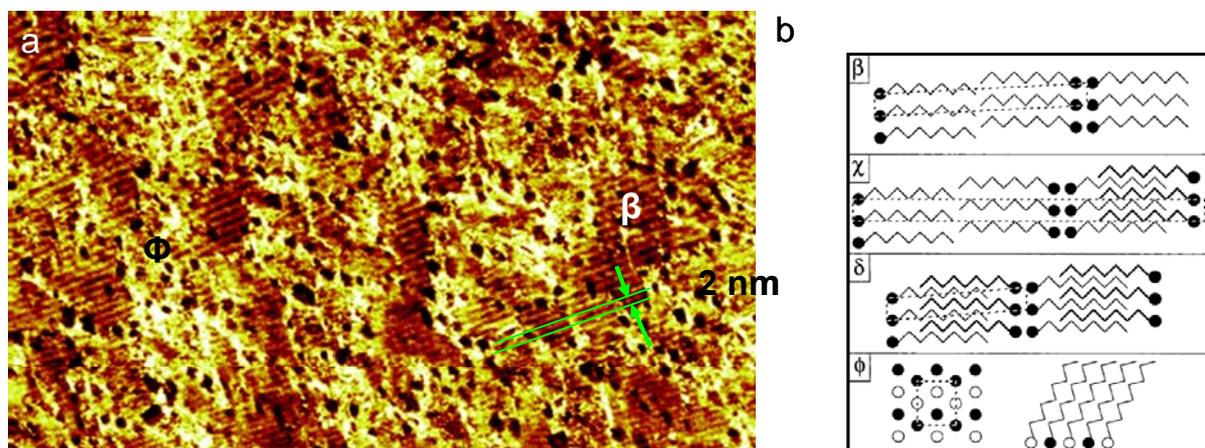


Figure 2.14 : a) Structure de la monocouche de $C_{12}H_{25}SH$ au premier instant du dépôt : présence des phases métastables β et Φ . $120 \times 71 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.500 \text{ V}$. b) Modèle des différentes phases. La distance inter-lamellaire délimitée par des traits verts sur l'image est $\sim 2 \text{ nm}$.

L'image de la figure 2.14a présente la monocouche au premier instant du dépôt. Il s'établit plusieurs phases décrites dans la littérature dont une première phase peu dense en molécules.^{28, 34} C'est une structure lamellaire qui se caractérise par l'adsorption des chaînes alkyles. Il s'agit de la phase appelée β et qui est métastable. En effet, après quelques minutes d'observation, le réseau moléculaire se densifie et d'autres phases se forment. Celles-ci sont illustrées sur le dessin de la figure 2.14b. Les zones de contrastes foncés sont caractéristiques des etch-pits formés après l'arrachement d'atomes d'or lors de l'adsorption des molécules.

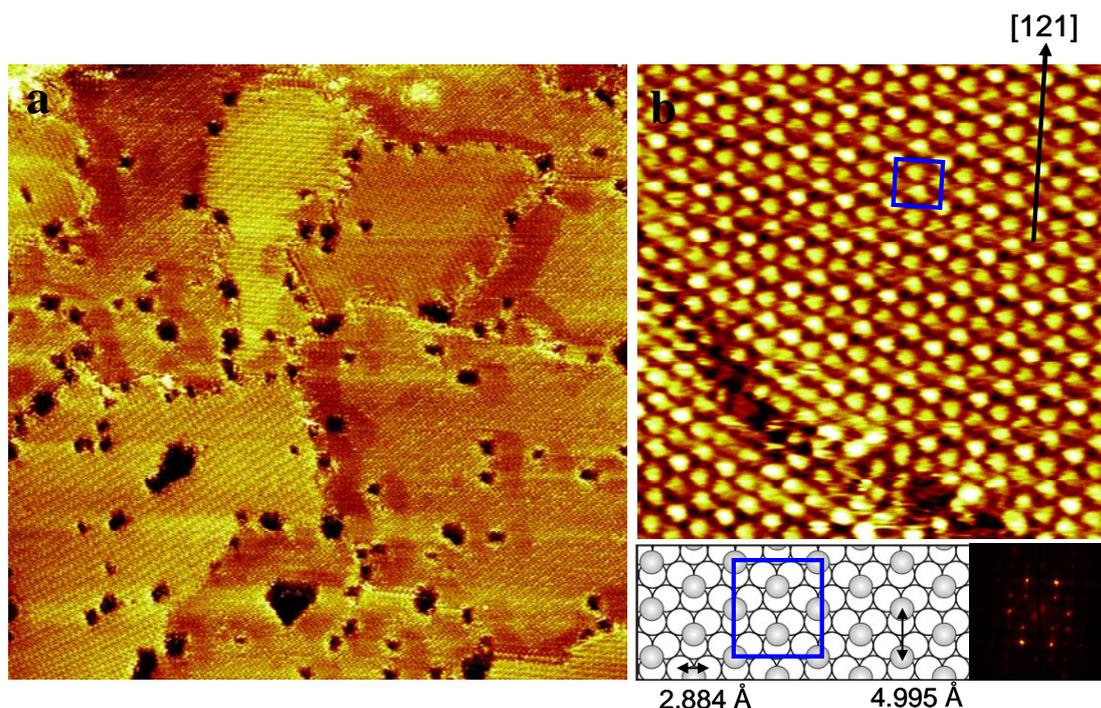


Figure 2.15: Structure de la phase Φ du dodecane-thiols. a) $109 \times 109 \text{ nm}^2$, $I_t=30 \text{ pA}$, $V_t = -0.300 \text{ V}$. b) $9 \times 9 \text{ nm}^2$, $I_t = 25 \text{ pA}$, $V_t = -0.300 \text{ V}$. Encart bas : maille orthorhombique $c(4 \times 2)$. La flèche noire indique la direction préférentielle $[121]$ de l'or.

Après quelques minutes il n'est donc plus possible d'imager la phase β . La phase la plus compacte Φ est majoritaire et s'organise selon différents domaines délimités par des etch-pits comme le montre l'image STM de la figure 2.15a.

L'image de la figure 2.15b est une image haute résolution de la phase dense Φ . Chaque point brillant correspond à une molécule de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$. L'atome de soufre se lie à l'or sur un site « hollow », c'est-à-dire au milieu du triangle formé par 3 atomes d'or. Le réseau formé est quadratique et la distance séparant deux molécules est de 4.995 \AA .

Connaissant les paramètres de mailles, on détermine un taux de couverture de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ de $3.5 \text{ molécules/nm}^2$. Celui des molécules HBC-SS a été évalué à $\sim 1 \text{ molécule/nm}^2$, donc 3 fois moins. Ces valeurs nous ont été utiles notamment pour ajuster la concentration.

II.2.4.2. Morphologie du mélange HBC-SS / $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$

Le dépôt de la solution HBC-SS + $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ diluée dans le *n*-tétradécane donne lieu à la monocouche présentée figure 2.16a.

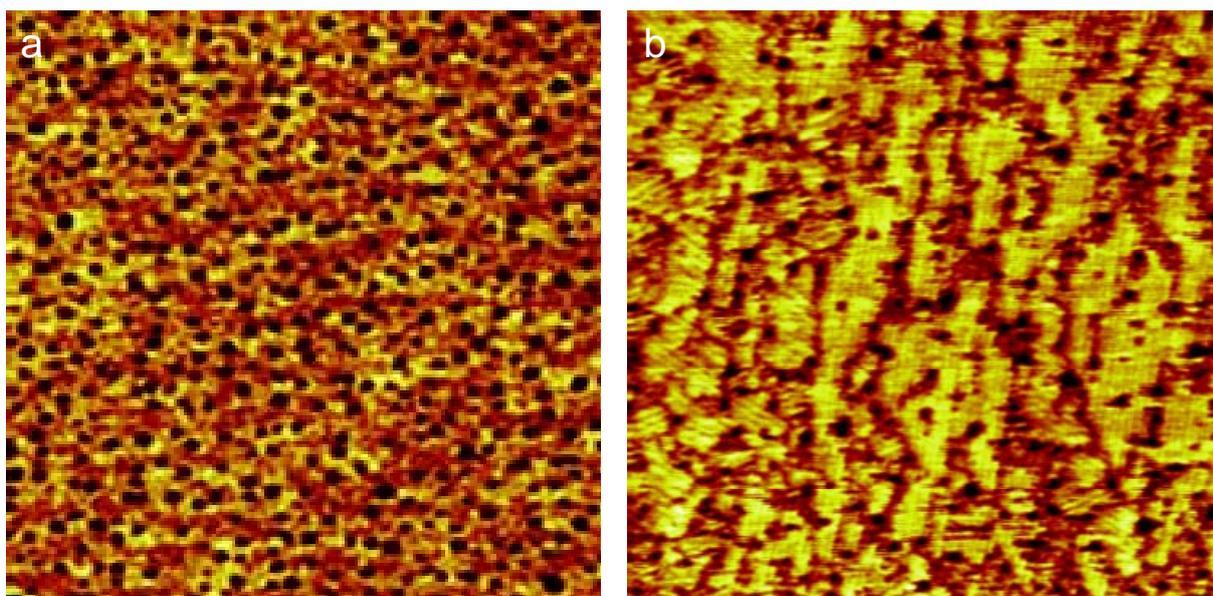


Figure 2.16 : Image STM de la monocouche mixte des molécules HBC-SS et dodécane-thiols à deux tensions tunnel. a) Image STM ($180 \times 180 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.400 \text{ V}$) typique de l'adsorption de thiols, avec les dépressions caractéristiques. b) Image STM ($180 \times 180 \text{ nm}^2$, $I_t = 16 \text{ pA}$, $V_t = 2.500 \text{ V}$) faisant apparaître des motifs en stries de contraste clair.

La figure 2.16a a été enregistrée à une tension de 0.4 V. La monocouche de thiols est observée ainsi que les motifs caractéristiques des etch-pits. En augmentant la tension (ici à 2.5 V), l'image STM de la figure 2.16b révèle des contrastes très intenses. Les domaines sont très brillants et dessinent des formes linéaires autres que celles imagées à 0.4 V. Malgré la faible résolution à cette échelle, des motifs en stries sont distingués au sein de chaque domaine. Les lamelles sont uniaxes. Sur l'image elles sont principalement verticales, on distingue également d'autres domaines (à gauche de l'image) orientés à 60° et 120° .

La forme de ce contraste rappelle celui de la structure lamellaire β préalablement décrit sur la figure 2.14a.³⁵ Nous avons imagé ces contrastes plus d'une heure après le dépôt, on suppose alors que dans notre cas, la phase compacte Φ a été obtenue. De plus, l'observation de la phase β ne nécessite pas l'application d'une tension tunnel aussi élevée, nous excluons donc cette phase comme responsable de ce contraste en lamelles.

Le phénomène d'apparition/disparition des motifs striés est confirmé par l'alternance de la tension montrée sur les images figure 2.17. Ces trois images ont été prises consécutivement. On aperçoit plus distinctement le motif des lamelles.

Le profil tracé sur la figure 2.17 (en pointillé noir) indique une distance entre chaque rangée de contraste clair de 2.6 nm. D'une part, il faut appliquer une tension plus importante pour imaginer ces objets. D'autre part, ils présentent des largeurs proches de celles des colonnes HBC-SS ou HBC-Sac, ces contrastes sont donc attribués aux cœurs aromatiques de la molécule HBC-SS assemblés en colonnes.

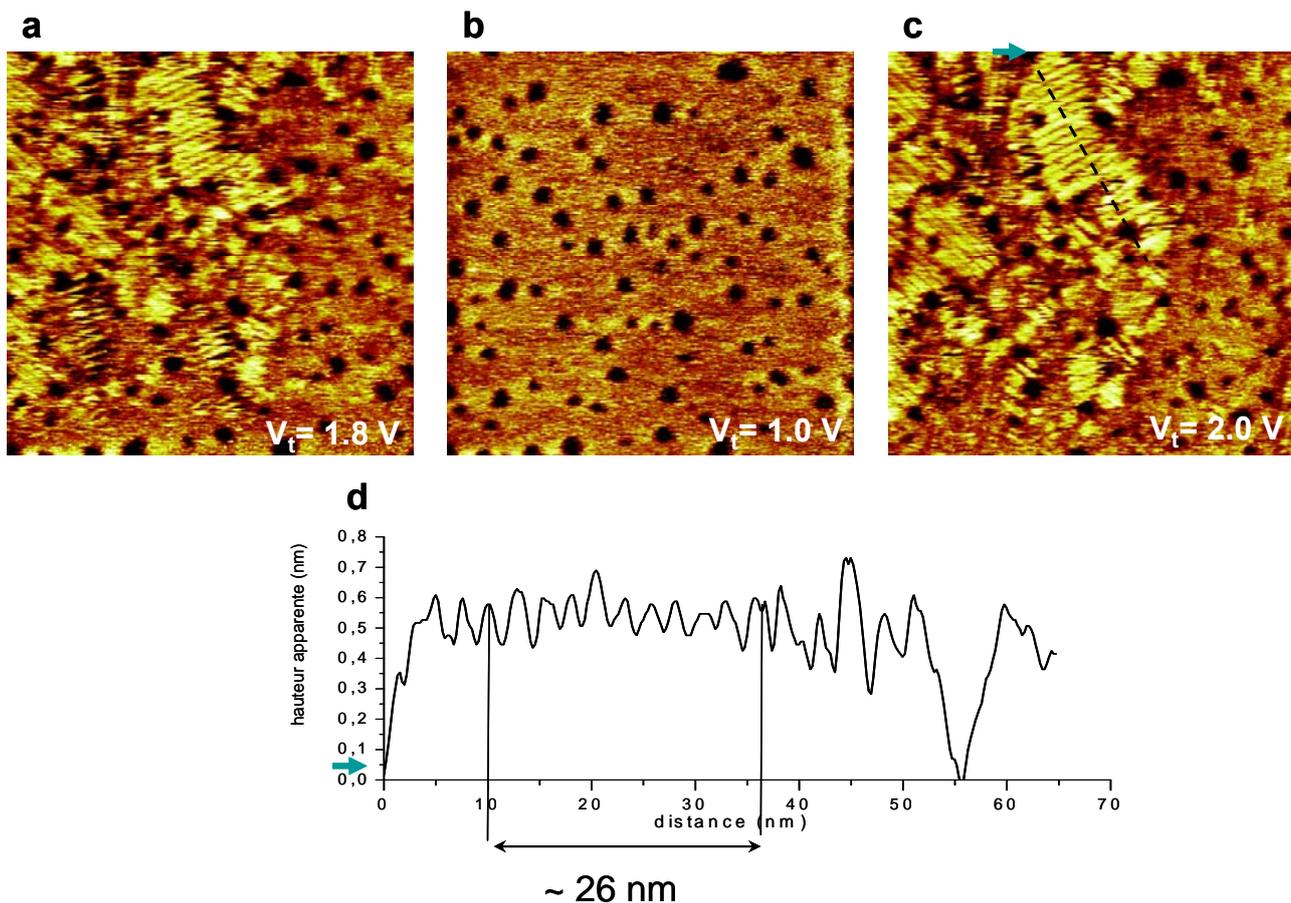


Figure 2.17 : Images STM consécutives de la monocouche mixte HBC-SS/C₁₂H₂₅SH en faisant varier la tension tunnel. a) 111 x 111 nm², $I_t = 16$ pA, $V_t = 1.8$ V. b) 111 x 111 nm², $I_t = 16$ pA, $V_t = 1.0$ V c) 111 x 111 nm², $I_t = 16$ pA, $V_t = 2.0$ V.

Ces observations signifient que les colonnes se sont créées dans une matrice thiols. Contrairement à celles formées sur l'or sans matrice, elles sont ici uniaxes. Deux processus sont envisageables (illustrées grâce à des schémas figure 2.18) pour expliquer cette morphologie :

- soit les HBC-SS sont chimisorbées (figure 2.18b). Les chaînes en C18 de HBC-SS sont insérées dans la matrice C₁₂H₂₅SH. Sur le schéma 2.18b, les molécules de HBC-SS sont représentées de manière plus simple que dans la réalité : l'espaceur est représenté par une chaîne en C18. Telles que nous les avons représentées, les phases Φ et HBC-SS sont ségrégués. On peut aussi imaginer que les molécules HBC-SS soient dispersées dans la matrice thiols.³⁶
- soit les colonnes sont simplement physisorbées sur la monocouche d'alcane-thiols (figure 2.18a) sans qu'il y ait chimisorption. Se pose alors la question du devenir et de l'encombrement de l'espaceur, non adsorbé sur l'Or.

En premier lieu, cette dernière configuration expliquerait mieux le fait que l'on obtienne des colonnes uniaxes. Sans la chimisorption, les cœurs HBC sont libres de s'assembler linéairement. Si tel était le cas, le dépôt d'une molécule HBC sans fonction greffante devrait alors mener à l'observation de colonnes. Cette hypothèse a été vérifiée en utilisant la molécule HBC-C₁₂ simple. Le dépôt de cette molécule sur une matrice thiols n'a pas donné lieu à l'observation de colonnes.

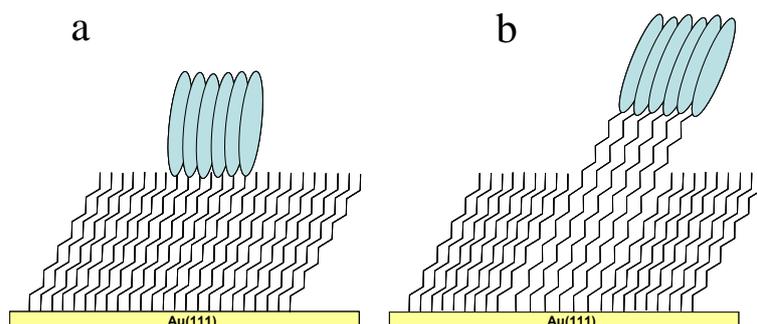


Figure 2.18 : Schéma représentant les deux possibilités d'assemblages. Les chaînes sont placées orientées à 30° de la normale au substrat. a) Les molécules HBC-SS ne sont pas chimisorbées mais physisorbées sur le haut de la monocouche d'alcane-thiols. b) Les molécules sont chimisorbées et insérées dans la matrice $C_{12}H_{25}SH$.

Finalement, nous déduisons des domaines distincts montrés sur les images 2.16 et 2.17 qu'il y a une ségrégation de phases entre les molécules d'alcane-thiols et HBC-SS. Nous concluons que les molécules HBC-SS se sont donc chimisorbées dans la matrice thiols.

Une autre molécule terminée par thiols a été étudiée comme éventuel candidat pour former une matrice. Il s'agit d'une molécule dont l'extrémité opposée à la fonction thiol est terminée par un groupement phényle. Cette fonction étant de même nature que les cœurs HBC, l'idée était de voir si ces molécules pouvaient mieux disperser les HBC-SS. La matrice donne lieu à une monocouche dont la reconstruction est quasiment identique à la précédente. Le groupement phényle ne change pas la structure de la matrice de reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° . Des expériences supplémentaires seraient à prévoir afin de conclure sur le résultat de la co-adsorption (les observations réalisées n'ont pas permis d'obtenir la résolution des colonnes).

II.2.5. Caractérisations complémentaires

Plusieurs techniques expérimentales sont utilisables sur les monocouches auto-assemblées et permettent d'obtenir des informations telles que le groupe chimique (Reflexion-Absorption des Infra-rouge), l'épaisseur (ellipsométrie), la bande de valence (UPS, Ultra-violet Photoemission Spectroscopy).

II.2.5.1. Mesures de l'épaisseur des couches

Les images STM ne nous permettent pas de distinguer les molécules au sein des colonnes, cela du fait de la faible distance entre molécules. Nous ne connaissons pas l'arrangement des molécules ni l'angle moléculaire. Afin d'évaluer ce dernier, on a voulu mesurer

l'épaisseur de la monocouche aux moyens de plusieurs techniques : l'ellipsométrie et la réflectivité des rayons X.

La technique de l'ellipsométrie a été choisie car elle est relativement simple d'utilisation. Les expériences ont été réalisées au laboratoire de Physique du Solide à Orsay. Lorsqu'on connaît l'indice de réfraction, on déduit l'épaisseur de la couche. La mesure doit s'effectuer sur un substrat plan. Si l'Au(111) sur mica est plan à l'échelle atomique, il ne l'est pas à l'échelle millimétrique car le mica est ondulé. Il n'a donc pas été possible de faire l'image de la réflexion du laser. Nous prenons donc la référence sur un wafer de Silicium qui nous permet d'ajuster la planéité. La valeur risque d'être biaisée mais nous obtenons un ordre de grandeur et une différence entre les deux couches.

En prenant un indice de réfraction $n=1,47$, on obtient $d_{\text{HBC-SS}} = 9 \text{ nm}$ et $d_{\text{HBC-Sac}} = 7,5 \text{ nm}$. Ces valeurs montrent un écart d'épaisseur entre les deux monocouches de $\sim 17\%$.

La réflectivité des rayons X a été effectuée au laboratoire du SPEC sur un conseil de G. Andreatta qui a gracieusement fait les expériences. La mesure nécessite l'alignement du faisceau. La rugosité de l'échantillon doit être inférieure à 50 nm sur une surface de $\sim 0.5 \text{ cm}^2$. Les mêmes soucis de planéité de l'échantillon qu'avec l'ellipsométrie n'ont pas permis l'alignement du faisceau. Nous avons essayé de coller le substrat de mica sur une lame de verre afin d'améliorer la planéité. Les résultats avec ce nouveau substrat n'ont pas été plus concluants.

Par ailleurs, les caractéristiques structurales de colonnes de HBC obtenues par la méthode de Langmuir-Blodgett sur des substrats (tels que wafer de Si et sur du quartz) ont été obtenues par la technique de GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) et de réflectivité des rayons X.³⁷ Elles montrent une inclinaison de l'axe des molécules par rapport à l'axe des colonnes. Déposées sur un substrat d'Ag(111), une orientation des molécules a également été déterminée par NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption fine Structure).³⁸ A noter que toutes les techniques citées utilisent le rayonnement synchrotron. En s'inspirant de ces résultats, on conclut que les colonnes observées sur l'Or sont également orientées d'un angle par rapport à la normale au plan.

II.2.6. Perspectives

On a pu imager les nano-colonnes durant plusieurs jours sans observer d'altération de la monocouche. L'or ne semble pas s'être dégradé. Le substrat peut être laissé à l'air ou sous vide sans que la monocouche ne se désorbe.

Dans l'éventualité d'utiliser ces colonnes sur un autre substrat propice à la fabrication de dispositifs électroniques, les stabilités « chimique » et « mécanique » de la couche sont à considérer. La stabilité mécanique a été testée lors d'application de cycles électriques.¹³ Malgré de multiples balayages effectués au même endroit pour imager les colonnes physisorbées, celles-ci finissent par se désorber de la surface, laissant place à la monocouche « face-on ». Un possible effet mécanique de la pointe est susceptible de désorber les molécules. Pour les nano-colonnes chimisorbées, un tel effet n'a pas été observé, du fait de la forte interaction avec le substrat. En revanche, lorsque l'on image l'or

en appliquant un fort courant, la pointe se rapproche du substrat et risque de toucher les colonnes. Lorsque la pointe balaie, on peut alors s'attendre à altérer les colonnes et l'assemblage. Nous avons pour cela effectué des expériences d'aller et retour de la pointe en se plaçant successivement dans les conditions d'imagerie de l'or ou de celles des nano-colonnes. Après avoir imagé l'or il est possible d'imager à nouveau les colonnes.

Caractérisations supplémentaires

On souhaite relier les propriétés d'auto-assemblages des colonnes à la liaison Or-S, afin de déterminer l'influence de cette dernière sur l'orientation des molécules. Dans le cas de HBC-SS, on cherche particulièrement à distinguer si la molécule est liée simplement ou doublement à la surface. La nature de la liaison Or-Soufre s'étudie par XPS (X-ray photoemission spectroscopy). Des expériences préliminaires d'XPS sur la monocouche HBC-SS sur Au(111) ont été menées dans le laboratoire de Photoémission par N. Barrett. La source utilisée est la raie $K\alpha$ de l'aluminium (1486 eV), la résolution est de 0.6-0.7 eV. Les résultats montrent que le pic du Soufre est trop large pour distinguer si la molécule est liée simplement ou doublement à la surface. De plus, le signal du carbone, élément en majorité, est très intense. La résolution fine des différents éléments nécessite une source variable en énergie permettant d'augmenter la sensibilité de la surface et donc la section efficace de photoémission des éléments. Le rayonnement synchrotron peut produire cette source. Nous avons déposé un projet afin de faire des expériences au synchrotron Soleil. Nous planifions de faire de l'XPS, afin de distinguer l'état chimique des deux soufres inéquivalents. L'orientation des colonnes vis-à-vis de la surface sera étudiée par XPD (X-ray Photoemission Diffraction) ainsi que par XAS (X-ray Absorption Spectroscopy). Enfin, l'UPS (Ultra-violet Photoemission Spectroscopy) donnera le travail de sortie de l'échantillon ainsi que la bande de valence, ce qui permettra de décrire la structure électronique de la monocouche.

Transfert vers un autre substrat

Connaître l'impact de la surface Au(111) sur l'établissement des colonnes s'avère être important si l'on veut transposer ces colonnes sur un autre substrat. En tant que conducteur, les substrats HOPG et d'or ne constituent pas des substrats propices pour réaliser des dispositifs type OFET. La chimisorption peut d'opérer sur un autre type de substrat. En particulier, on avait cherché à utiliser une surface isolante. Des substrats tels qu'un wafer de Si oxydé, ou un oxyde de Fer ont été envisagés. Bien que ces substrats soient relativement peu rugueux (rms ~ 20 nm), ils ne sont pas propices à l'observation par STM. Or, la résolution des colonnes nécessitent la précision de cette technique. La morphologie des surfaces d'oxydes a pu être caractérisée avec l'AFM de notre laboratoire en mode tapping, mais nous n'avons pu obtenir la résolution des colonnes.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption de molécules HBC formant des colonnes sur les substrats HOPG et Au(111). Nous avons vu que les structures des colonnes étaient différentes selon les processus par lesquels elles étaient formées (physisorption ou chimisorption). Les colonnes obtenues par physisorption forment des domaines très étendus et uniformes. Cette organisation est le résultat d'une auto-organisation au préalable des molécules dans le liquide. Nous avons contrôlé la concentration et la température, mais n'avons pas vu d'influence particulière sur l'arrangement. L'agrégation des molécules dans le liquide reste donc un processus difficilement ajustable. Nous nous sommes alors concentrés sur l'étude des nano-colonnes chimisorbées. Si le greffage constitue une amélioration pour la stabilité de ces dernières, elle représente également une limitation. En effet, l'adsorption des molécules est en partie régie par les sites d'adsorption de l'Au(111) et impose un confinement stérique. Il en résulte des défauts d'empilement se traduisant par des colonnes discontinues : l'ordre de ces colonnes reste moindre comparé à celui des colonnes physisorbées. Les études en modifiant les paramètres extérieurs avaient alors pour but d'améliorer l'ordre des nano-colonnes. Un arrangement relativement ordonné a été obtenu en modifiant l'espaceur des molécules. L'espaceur de la molécule HBC-SS possède une longue chaîne alkyle qui assure une flexibilité et permet une continuité des nano-colonnes. De plus, il permet de s'adapter à la relative rugosité de la surface de l'or polycristallin. Nous montrons ainsi l'importance des interactions dues à l'empilement π dans l'établissement de ce système. Nous avons également commencé des expériences de co-adsorption. Dans certaines conditions, cela permet d'améliorer partiellement l'ordre supramoléculaire.

Le processus de chimisorption est très robuste et les colonnes formées restent stables et insensibles aux stimuli extérieurs auxquelles elles sont soumises : température du substrat supérieure à 100°C, changement de solvant, et approche mécanique de la pointe. Finalement, le greffage chimique présente des intérêts mais comporte également des limites. La liaison or-soufre dirigeant très fortement les auto-assemblages, elle limite ainsi nos champs d'action pour les contrôler. La co-adsorption peut néanmoins être une piste intéressante à explorer. On peut envisager des études en modifiant la matrice (et la longueur de l'alcane-thiols) ainsi que la concentration relative de chaque constituant.

Bibliographie du chapitre II

- (1) Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Siringhaus, H.; Pakula, T.; Mullen, K. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 684-+.
- (2) Cristadoro, A.; Lieser, G.; Rader, H. J.; Mullen, K. *Chemphyschem* **2007**, *8*, 586-591.
- (3) Shklyarevskiy, I. O.; Jonkheijm, P.; Stutzmann, N.; Wasserberg, D.; Wondergem, H. J.; Christianen, P. C. M.; Schenning, A.; de Leeuw, D. M.; Tomovic, Z.; Wu, J. S.; Mullen, K.; Maan, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16233-16237.
- (4) Kubowicz, S.; Pietsch, U.; Watson, M. D.; Tchebotareva, N.; Mullen, K.; Thunemann, A. F. *Langmuir* **2003**, *19*, 5036-5041.
- (5) van de Craats, A. M.; Stutzmann, N.; Bunk, O.; Nielsen, M. M.; Watson, M.; Mullen, K.; Chanzy, H. D.; Siringhaus, H.; Friend, R. H. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 495-499.
- (6) Fischbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K.; Spiess, H. W.; Saalwachter, K. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 6408-6418.
- (7) Piot, L.; Marie, C.; Feng, X. L.; Mullen, K.; Fichou, D. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 3854-+.
- (8) W.Guo; S.X.Du; Y.Y.Zhang; W.A.Hofer; C.Seidel; L.F.Chi; H.Fuchs; H-J.Gao *Surface Science* **2009**, *603*, 2815-2819.
- (9) Riedel, D.; Bocquet, M. L.; Lesnard, H.; Lastapis, M.; Lorente, N.; Sonnet, P.; Dujardin, G. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7344-7352.
- (10) Jackel, F.; Ai, M.; Wu, J. S.; Mullen, K.; Rabe, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14580-14581.
- (11) Kastler, M.; Pisula, W.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4286-4296.
- (12) Wu, J. S.; Fechtenkotter, A.; Gauss, J.; Watson, M. D.; Kastler, M.; Fechtenkotter, C.; Wagner, M.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11311-11321.
- (13) Duati, M.; Grave, C.; Tchebotareva, N.; Wu, J. S.; Mullen, K.; Shaporenko, A.; Zharnikov, M.; Kriebel, J. K.; Whitesides, G. M.; Rampi, M. A. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 329.
- (14) L.Piot **2006**.
- (15) Schonenberger, C.; Jorritsma, J.; Sondaghuethorst, J. A. M.; Fokkink, L. G. J. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 3259-3271.
- (16) Delamarche, E.; Michel, B.; Biebuyck, H. A.; Gerber, C. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 719-&.
- (17) Kawasaki, M.; Sato, T.; Tanaka, T.; Takao, K. *Langmuir* **2000**, *16*, 1719-1728.
- (18) Bohme, T.; Simpson, C. D.; Mullen, K.; Rabe, J. P. *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*, 7349-7357.

- (19) Dou, R. F.; Ma, X. C.; Xi, L.; Yip, H. L.; Wong, K. Y.; Lau, W. M.; Fan, X. L.; Jia, J. F.; Xue, Q. K.; Yang, W. S.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2008**, *20*.
- (20) Jiang, P.; Nion, A.; Marchenko, A.; Piot, L.; Fichou, D. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12390-12391.
- (21) Ulman, A. *Chem. Rev* **1996**, *96*, 21.
- (22) Schonenberger, C.; Sondaghuethorst, J. A. M.; Jorritsma, J.; Fokkink, L. G. J. *Langmuir* **1994**, *10*, 611-614.
- (23) Poirier, G. E. *Langmuir* **1997**, *13*, 2019-2026.
- (24) Edinger, K.; Grunze, M.; Woll, C. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1997**, *101*, 1811-1815.
- (25) Petri, M.; Kolb, D. M.; Memmert, U.; Meyer, H. 2003, p 175-182.
- (26) Piot, L.; Marie, C.; Dou, X.; Feng, X.; Mullen, K.; Fichou, D. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1378-+.
- (27) Dou, R. F.; Ma, X. C.; Xi, L.; Yip, H. L.; Wong, K. Y.; Lau, W. M.; Jia, J. F.; Xue, Q. K.; Yang, W. S.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. *Langmuir* **2006**, *22*, 3049-3056.
- (28) Poirier, G. E. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 1117-1127.
- (29) Pace, G.; Petitjean, A.; Lalloz-Vogel, M. N.; Harrowfield, J.; Lehn, J. M.; Samori, P. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 2484-2488.
- (30) Smith, R. K.; Reed, S. M.; Lewis, P. A.; Monnell, J. D.; Clegg, R. S.; Kelly, K. F.; Bumm, L. A.; Hutchison, J. E.; Weiss, P. S. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 1119-1122.
- (31) Kwon, S.; Choi, Y.; Choi, J.; Kang, H.; Chung, H.; Noh, J. 2008, p 1311-1314.
- (32) Kim, M.; Hohman, J. N.; Morin, E. I.; Daniel, T. A.; Weiss, P. S. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 3895-3903.
- (33) Lussem, B.; Muller-Meskamp, L.; Karthausser, S.; Waser, R.; Homberger, M.; Simon, U. *Langmuir* **2006**, *22*, 3021-3027.
- (34) Poirier, G. E.; Pylant, E. D. *Science* **1996**, *272*, 1145-1148.
- (35) Poirier, G. E.; Fitts, W. P.; White, J. M. *Langmuir* **2001**, *17*, 1176-1183.
- (36) Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 7164-7175.
- (37) Laursen, B. W.; Norgaard, K.; Reitzel, N.; Simonsen, J. B.; Nielsen, C. B.; Als-Nielsen, J.; Bjornholm, T.; Solling, T. I.; Nielsen, M. M.; Bunk, O.; Kjaer, K.; Tchebotareva, N.; Watson, M. D.; Mullen, K.; Piris, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 4139-4146.
- (38) Glowatzki, H.; Gavrilu, G. N.; Seifert, S.; Johnson, R. L.; Rader, J.; Mullen, K.; Zahn, D. R. T.; Rabe, J. P.; Koch, N. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1570-1574.

Chapitre III

**Auto-assemblages de dérivés HBC sur
HOPG : influence de la concentration, de la
nature du solvant, des substituants et d'une
première monocouche**

CHAPITRE III Auto-assemblages de dérivés HBC sur HOPG : influence de la concentration, de la nature du solvant, des substituants et d'une première monocouche

Ce chapitre concerne l'étude par STM des propriétés d'auto-assemblages de dérivés HBC lorsqu'ils sont positionnés à plat sur la surface : dans la phase « face-on ». Les exemples décrits dans le chapitre I ont montré que les paramètres expérimentaux étaient susceptibles de jouer sur l'équilibre des forces intervenant dans les processus d'auto-assemblages. Après avoir décrit les auto-assemblages formés dans des conditions précises, nous modifierons les paramètres tels que afin la concentration, le solvant, la nature des substituants et le substrat.

L'étude de la molécule d'HBC-C₁₂ a été approfondie ici car elle possède des propriétés intéressantes observables par STM, à savoir la formation de colonnes « edge-on ».¹ L'établissement de ces colonnes est régi par un ensemble de processus lié à la nature et la forme des molécules, mais également aux conditions expérimentales. Ces colonnes apparaissent sur une première monocouche de molécules en position « à plat », ce qui suggère que celle-ci influence la formation des colonnes. D'autre part, un polymorphisme avait précédemment été décrit.² Il est donc indispensable de connaître les modes d'assemblages « face-on » de la molécule afin d'avoir un contrôle sur cette première monocouche et par la même sur les colonnes. Par ailleurs, il est important de comprendre l'interface entre un métal (tel que l'or ou le HOPG) et les nano-colonnes dans l'optique de les utiliser comme composants.

La molécule de HBC-C₁₂ constituera un modèle pour décrire le rôle des chaînes par rapport à celui du cœur. Elle servira notamment de référence pour la description des modes d'auto-assemblages d'autres dérivés HBC comme par exemple des HBC asymétrique (HBC-Br) ou possédant des substituants branchés (tels que HBC-C_{10,6}).

En premier lieu, les différentes phases de HBC-C₁₂ seront décrites en détail sur HOPG dans le *n*-tétradécane, à une concentration à saturation et à température ambiante. Nous expliquerons ensuite l'origine du polymorphisme observé. A partir de cette référence, nous étudierons l'influence de paramètres physiques accessibles lors des expériences. Ce chapitre s'articulera autour de 5 parties qui décriront :

- les différentes phases de HBC-C₁₂ dans le *n*-tétradécane
- l'influence de la concentration en HBC
- l'influence de la nature du solvant / liquide tunnel
- le rôle des substituants périphériques
- l'influence d'une première monocouche auto-assemblée sur l'auto-organisation de dérivés HBC.

III.1. Phases de HBC-C₁₂ observées dans le *n*-tétradécane

Le dépôt des molécules HBC-C₁₂ sur HOPG conduit à la formation d'une monocouche physisorbée montrée sur l'image de figure 3.1. Chaque point de contraste intense est attribué à une molécule unique.

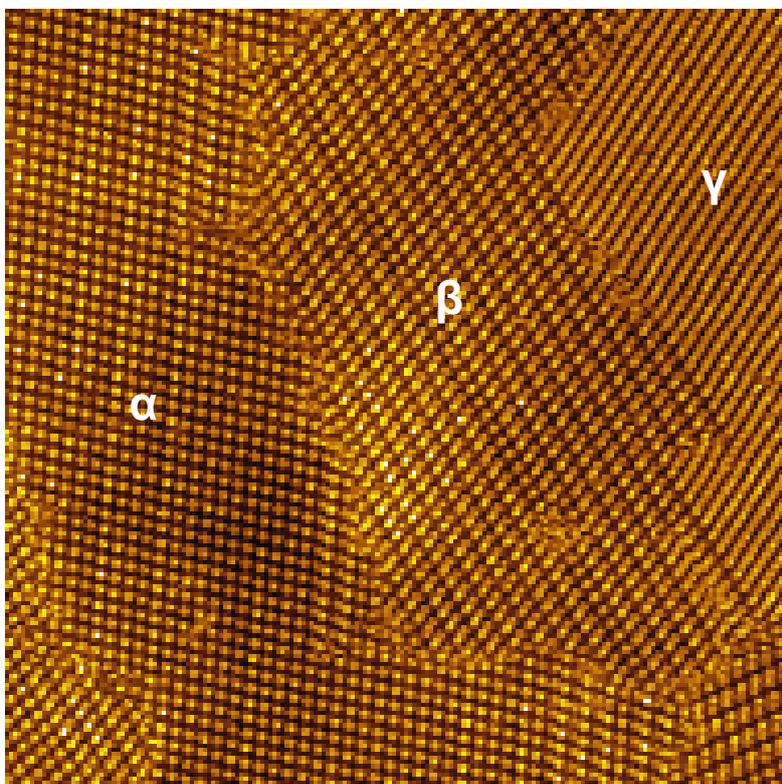


Figure 3.1 : Domaines de HBC-C₁₂ dans le C₁₄H₃₀ déposées sur HOPG à T_{ambiante} . . $149 \times 149 \text{ nm}^2$, $I_t=30 \text{ pA}$, $V_t= 0.350 \text{ V}$.

Comme on peut le distinguer sur l'image STM de la figure 3.1, La monocouche est composée de domaines distincts et de différentes structures. Ces structures seront nommées :

- phase α : rhombique
- phase γ : en rangée
- phase β : en dimères
- phase η : hexagonale compacte

Les trois premières structures sont présentes à température ambiante. Pour la molécule HBC-C₁₂ dans le *n*-tétradécane, nous verrons qu'il est possible d'obtenir une phase η à température élevée (étude développée dans le chapitre suivant). Nous déterminons que la phase β se définit comme un mélange deux phases dont la phase γ , la description de cette dernière précèdera alors celle de la phase β .

III.1.1. Phase α

L'image haute résolution figure 3.2a permet de résoudre la structure interne de cette phase. Le contraste clair correspond au cœur aromatique tandis que le contraste plus foncé entre les cœurs est dû aux chaînes alkyles. Cette structure se décrit par la répétition régulière d'une maille rectangulaire simple de type P. Ce terme provient de la nomenclature reconnue par l'union internationale cristallographique et qui inclut les opérations de symétrie.³ Le motif unitaire comporte une molécule : $Z=1$. Le paramètre de maille est $a_\alpha = 3.1 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $b_\alpha = 3.6 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 85^\circ \pm 2^\circ$.

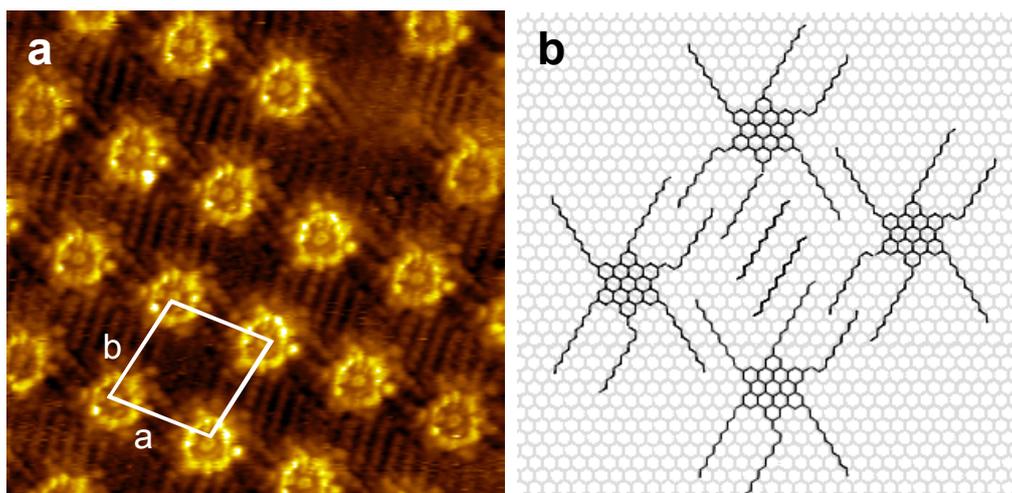


Figure 3.2 : a) Image STM ($14.8 \times 14.8 \text{ nm}^2$, $I_t = 29 \text{ pA}$, $V_t = 0.413 \text{ V}$) d'un domaine de phase α de HBC-C₁₂ dans n-C₁₄H₃₀. b) Modèle proposé de la phase α sur un feuillet HOPG. Les deux molécules de n-tétradécane co-adsorbées sont représentées en noir au milieu de la maille.

Sur l'image STM sont décomptées huit chaînes alkyles rapportées à une maille. Six d'entre elles appartiennent à la molécule et deux restent excédentaires. L'autre molécule présente dans la goutte et susceptible de s'adsorber est le solvant, ici le n-tétradécane. En condition ambiante et seul sur HOPG, le tétradécane est rarement observé. En revanche, déposé avec une autre molécule, il peut se co-adsorber grâce aux interactions supplémentaires avec la seconde molécule.⁴ Dans la structure présentée ici, le solvant est de même nature chimique et de taille similaire aux chaînes dodécyles de HBC-C₁₂. Il se co-adsorbe grâce aux interactions favorables entre les chaînes. L'absence de cette phase lorsque la molécule est déposée dans un solvant de géométrie non linéaire (voir section 3.2.c) confirme la co-adsorption du solvant.

Le modèle de la structure sur HOPG est construit à partir de l'image STM de la figure 3.2a ainsi que des modes usuels d'interactions. Sur l'image 3.2a, les chaînes dodécyles suivent deux directions orientées à 120° . Comme dans le cas des alcanes, elles s'adsorbent le long d'une direction préférentielle de HOPG. La figure 3.2b illustre le modèle de la maille α sur HOPG. Afin de respecter le modèle de Groszek,⁵ les chaînes sont espacées de sorte que la distance soit $\sim 0.5 \text{ nm}$. D'autre part, nous avons été amenés à positionner certaines chaînes en alternant leur configuration en cis/trans plutôt que trans/trans. La rotation libre du carbone hybridé sp^3 autorise la chaîne à adopter une conformation *cis* plutôt que *trans* afin de faire concorder les chaînes avec un des axes du graphite. L'énergie

nécessaire au repliement de la chaîne équivaut au passage d'une chaîne butyle de configuration *trans* à la configuration *cis* et vaut 18 kJ.mol⁻¹ soit 0.170 eV.⁶ L'énergie de stabilisation due à l'interdigitation de 2 chaînes dodécyles équivaut à 0.264 eV : elle compense ainsi l'énergie de repliement.

Une forme particulière du contraste du cœur HBC se remarque sur la figure 3.2a. Malgré la symétrie 6 de la molécule, l'image montre une symétrie 3 pour chacun des cœurs, ce qui évoque les différentes épitaxies que peut adopter le cœur aromatique au regard d'une surface. Dans les études à l'interface liquide-solide, il est intéressant de déterminer les modes d'épitaxies car ils reflètent l'équilibre subtil entre les énergies molécules-substrat et molécules-molécules. Différentes techniques sont utilisées pour déterminer les épitaxies telles que le RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) et le LEED (Low Energy Electron Diffraction).^{7,8} Cependant, lorsque ces techniques ne sont pas accessibles et pour un examen plus fin des énergies impliquées, les calculs théoriques peuvent être de puissants outils.^{9,10} La modélisation de l'interaction de la molécule avec le substrat requiert l'emploi de la DFT. Cette méthode est difficilement applicable dans notre cas notamment car la molécule comporte un nombre important d'atomes. Les images STM représentent une convolution des densités électroniques de la molécule et du substrat. L'image ne reflète donc pas systématiquement la forme ni la position de la molécule. Nous avons néanmoins cherché à déduire l'épitaxie des molécules à partir des images STM. Le tableau suivant présente plusieurs orientations que peut adopter la molécule au regard de la surface :

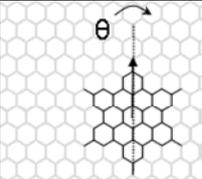
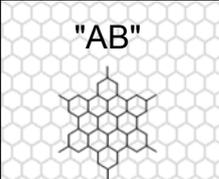
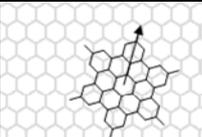
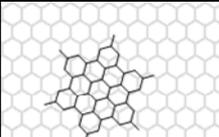
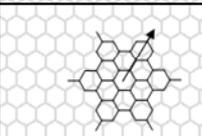
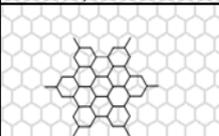
Angle entre l'axe de HBC-C ₁₂ et l'axe [010] de HOPG	Position relative du centre de la molécule sur HOPG		Variants liés à la symétrie du graphite
	Atome de carbones en apex	Décalé d'1/2 réseau	
0°		"AB" 	2
8°			2
15°			2
30°			0

Tableau 3.1 : Les différentes épitaxies de la molécule sur HOPG. L'axe de symétrie C₆ de la molécule est représenté par une flèche noire.

Par analogie avec l'adsorption du benzène sur HOPG puis en faisant l'approximation que le HBC se comporte sur le HOPG comme un deuxième « nanofeuillet » de graphène, la configuration « AB » est la plus favorable.¹¹ Les empilements turbostatiques (où l'axe c de la molécule est tourné d'un angle entre 0° et 30° par rapport à l'axe de la molécule ou motif inférieur) existent mais sont moins favorables. Selon la même analogie avec HOPG, le centre de la molécule ne peut coïncider avec le centre d'un hexagone du graphite. La première position à 0° est donc interdite.

Dans le modèle, les cœurs HBC sont donc positionnés selon un empilement de type « AB ».

III.1.2. Phase γ

Cette phase est caractérisée par une maille de structure rhombique simple de type P. Les paramètres de maille sont ici $a_\gamma = 2.0 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $b_\gamma = 3.5 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 100^\circ \pm 5^\circ$. Le motif unitaire comporte une molécule : $Z=1$.

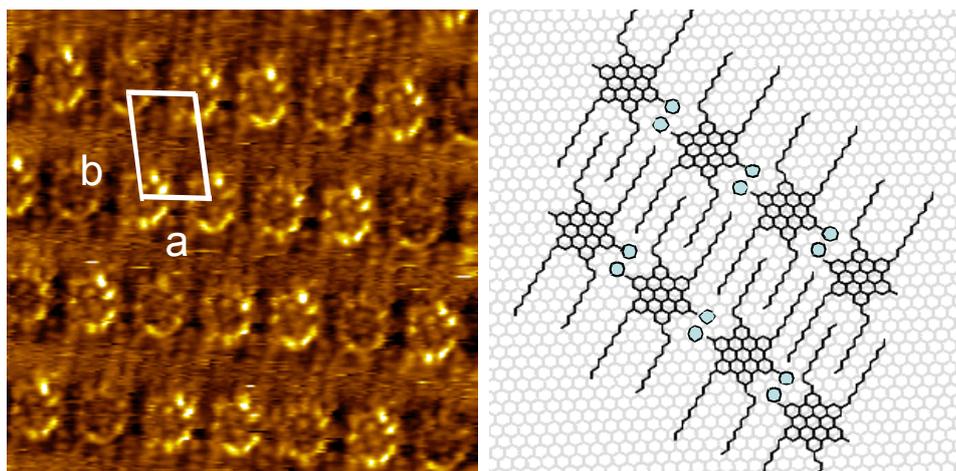


Figure 3.3 : Image STM de la phase γ de HBC- C_{12} dans $C_{14}H_{30}$ et le modèle associé. $14.3 \times 14.3 \text{ nm}^2$, $I_t = 90 \text{ pA}$, $V_t = 0.684 \text{ V}$.

Cette phase est constituée de rangées de molécules alignées selon la direction du paramètre a_γ et séparées par les chaînes alkyles. Comparée à la maille précédente, celle-ci résulte d'une compression des molécules selon la direction a_γ . De plus, les molécules de solvant ne sont plus insérées. Le nombre de chaînes adsorbées attribuées à une maille est de 4, soit 4 chaînes par molécule. La distance entre deux molécules selon a_γ est insuffisante pour que les chaînes s'adsorbent.

Nous proposons deux hypothèses expliquant la position des chaînes non visibles sur les images STM :

1. Soit elles s'adsorbent sous le cœur HBC directement sur la surface de graphite.

2. Soit elles se relèvent et se positionnent hors du plan de la surface. Cette conformation implique une seule fois le repliement des chaînes en configuration *trans*.

Les interactions π favorables du cœur aromatique avec le substrat ne s'accordent pas avec la première hypothèse. De plus, les chaînes n'ont *a priori* pas d'interactions favorables avec le cœur HBC. En revanche, on peut imaginer qu'en se relevant, il se crée des interactions favorables entre les deux chaînes adjacentes qui stabiliseraient cette position, comme c'est le cas pour les arrangements d'alcane thiols sur l'or.¹²

D'après ces remarques, il est fort probable que les chaînes pointent hors du plan.

Sur la figure 3.3, nous proposons un des modèles possibles de l'adsorption de HBC-C₁₂ dans cette phase projeté selon $x y$. L'emplacement des chaînes manquantes est matérialisé par des disques bleus.

III.1.3. Phase β

La troisième phase observée est une structure en dimères également de type P. Le motif unitaire est décrit ici avec 2 molécules par maille $Z=2$. Les paramètres de maille sont : $a_\beta = 3.3 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $b_\beta = 5.6 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 100^\circ \pm 5^\circ$.

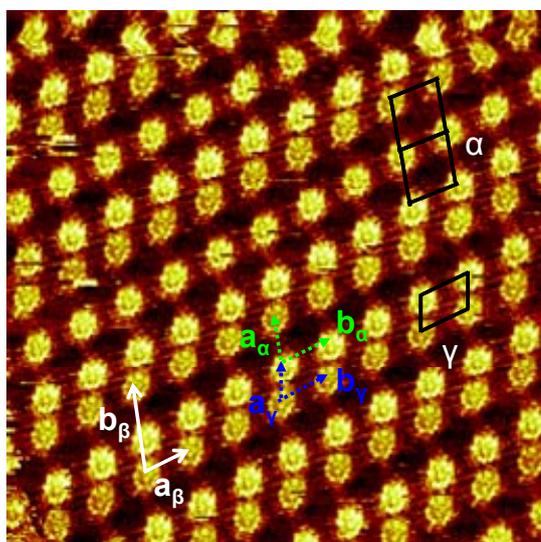


Figure 3.4 : Structure de la maille β pour HBC-C₁₂ dans C₁₄H₃₀. $34.5 \times 34.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 96 \text{ pA}$, $V_t = 0.700 \text{ V}$.

La maille de cette structure se décompose à l'aide des vecteurs des mailles α et γ . Ceux-ci sont représentés sur l'image figure 3.4 par des flèches interrompues vertes pour la maille α et bleues pour la maille γ . La valeur du paramètre de maille est alors déterminé comme $a_\beta = b_\alpha = b_\gamma$. Le vecteur b_β se décompose comme : $b_\beta = a_\alpha + a_\gamma$. Cette phase se définit comme l'alternance d'une maille α et d'une maille γ . La succession de deux mailles α (représentée en noir sur l'image figure 3.4) donne lieu à une rangée simple de molécules.

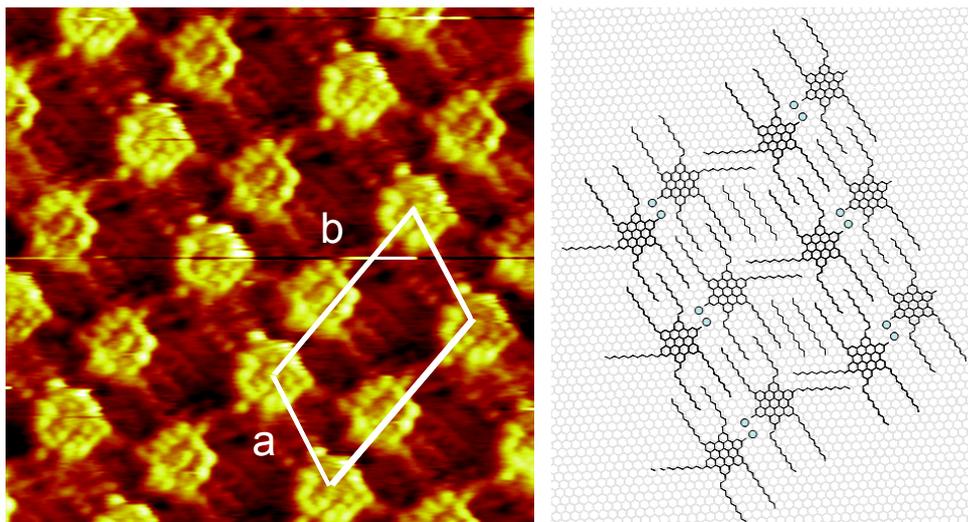


Figure 3.5 : Image STM ($11.5 \times 11.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 15 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$) des HBC- C_{12} assemblées en structure β et le modèle sur HOPG associé.

La résolution obtenue d'après l'image 3.5a permet de préciser la structure intermoléculaire de la phase β . Toutes les chaînes ne sont pas adsorbées. Il est possible de placer 5 chaînes des 6 imputables à une molécule. Il manque une chaîne par molécule le long du vecteur a_γ , comme dans le cas de la maille γ . Dans les cavités formées par la maille α sont observées les molécules de solvant, co-adsorbées selon des interactions favorables avec les chaînes alkyles des substituants.

Le contraste des cœurs HBC adopte un motif triangulaire similaire à celui qui est observé avec la maille α mais sa répartition au sein des molécules est différente. Une rangée de triangles pointant vers le haut alterne avec une rangée de triangles pointant vers le bas. En outre, nous avons pu remarquer à plusieurs reprises que l'intensité du contraste entre les deux molécules d'un dimère était différente (montré sur l'image figure 3.4). Cet effet de contraste disparaît avec l'application d'une tension plus élevée. L'alternance du contraste clair/foncé des cœurs peut avoir plusieurs origines :

1. Effet double-pointe

Un effet double-pointe ou une forme spécifique de la pointe peut donner lieu à un effet électronique. La molécule serait ainsi imagée deux fois. Cette phase a été imagée de nombreuses fois avec des pointes différentes, et en présence d'autres phases non dédoublées. L'hypothèse de la double-pointe peut donc être écartée.

2. Position inéquivalente des cœurs HBC sur HOPG

L'épitaxie des cœurs HBC dans le dimère serait différente. Si l'un d'eux est en position AB et l'autre en position turbostatique, ce dernier imposerait une distance molécule-substrat légèrement supérieure. Il en résulterait par conséquent un contraste différent (contraste électronique).

3. Incommensurabilité du réseau β avec celui de HOPG

Une incommensurabilité du réseau HBC-C₁₂ avec HOPG pourrait créer un moiré. Seule la position d'un cœur sur deux coïnciderait avec la périodicité du réseau d'HOPG et induirait un contraste (contraste topographique).

Des calculs *ab initio* permettent de prédire une répartition du contraste dépendant de l'épitaxie pour des molécules aromatiques.¹¹ Si le contraste observé était dû à un contraste électronique, on devrait s'attendre à observer des motifs différents pour les cœurs. Dans notre cas, la forme du contraste des deux molécules de dimères est identique : l'épitaxie des cœurs est donc la même. Ce contraste est alors attribué à une inéquivalence des sites d'adsorption entre les cœurs ce qui crée une incommensurabilité. Celle-ci génère le contraste topographique observé et inverse le motif géométrique d'une molécule à l'autre.

III.1.4. Phase η

Contrairement aux phases α , β et γ , la phase η n'est pas observée à T_{ambiante} . Par contre, elle apparaît lorsque $T > 40^\circ\text{C}$ et pour d'autres solvants. Nous décrivons néanmoins sa structure dans ce paragraphe et la retrouverons par la suite dans ce chapitre ainsi que dans le chapitre IV.

La phase η est une structure hexagonale compacte. La maille comporte une molécule et les paramètres sont : $a_\eta = 2.0 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $b_\eta = 2.0 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 60^\circ \pm 2^\circ$.

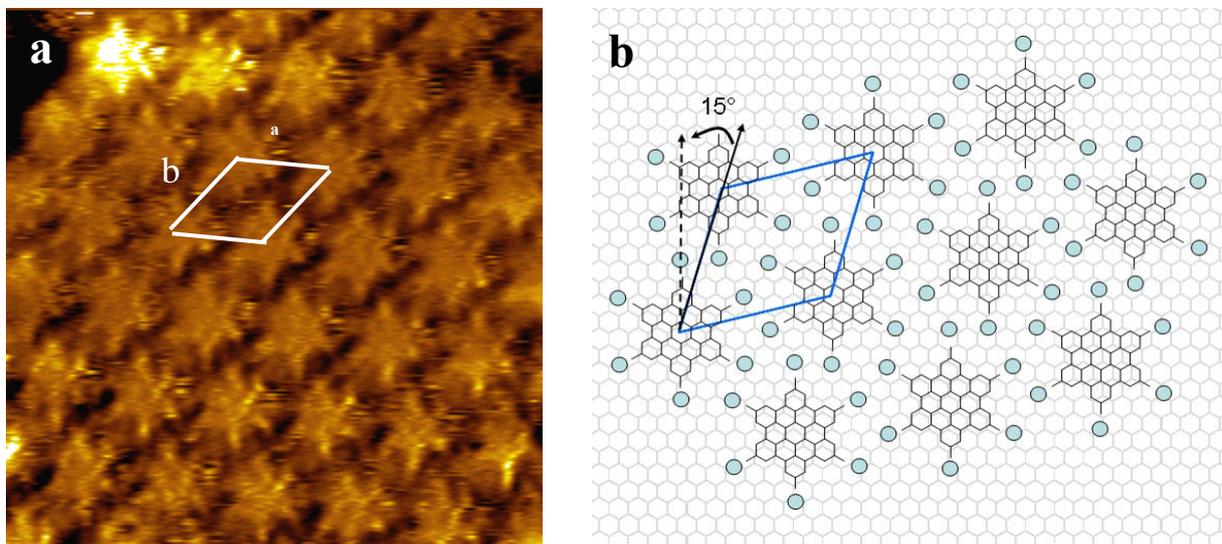


Figure 3.6 : a) Image STM ($11 \times 11 \text{ nm}^2$, $I_t = 23 \text{ pA}$, $V_t = 0.941 \text{ V}$) de la structure hexagonale η obtenue après chauffage du substrat recouvert d'une monocouche de HBC-C₁₂ dans C₁₄H₃₀. b) Modèle associé sur HOPG. Les disques bleus représentent les six chaînes dodécyles situées hors du plan.

Par rapport aux mailles précédentes, celle-ci se caractérise par un rapprochement des molécules selon les deux directions de a_α et b_α . Le contraste des chaînes ne se distingue pas

entre les cœurs HBC. En revanche, le contraste intense de forme hexagonale rappelle la géométrie du cœur de la molécule. Chaque extrémité (similaire à une branche d'étoile) est assimilée à celle de la molécule pointant selon son axe C₆. Il est orienté selon un angle de 15° avec la direction de la maille. En considérant l'épitaxie du cœur à 0° par rapport à HOPG, on construit le modèle de la structure figure 3.6b. Les chaînes sont supposées perpendiculaires au plan et sont matérialisées par des cercles bleus sur le modèle.

Dans cette configuration, l'espacement entre les chaînes est ~0.5 nm. Cette valeur rappelle la distance minimale d'interactions des chaînes dans le modèle de Groszek.¹³ Il n'est donc pas exclu qu'une énergie d'interactions VDW entre les chaînes désorbées assiste la stabilité de cette structure.

Les paramètres de maille ainsi que les aires associées et le taux d'occupation des molécules dans chacune des phases sont reportées dans le tableau 3.2. L'aire d'une maille permet d'obtenir celle d'une molécule. L'inverse de cette valeur représente le taux d'occupation des molécules, en molécules par unité d'aire.

Phases	Structure	Z	Paramètres de maille	Aire de la maille (nm ²)	Taux d'occupation (nombre de molécules/ nm ²)
α	Rhombique	1	a= 3.1 nm b= 3.5 nm $\theta= 85^\circ$	$A_\alpha = 10.8 \text{ nm}^2$	$\rho_\alpha = 0.092$
β	Rhombique	2	a= 3.3 nm b= 5.6 nm $\theta= 100^\circ$	$A_\beta = 18.2 \text{ nm}^2$	$\rho_\beta = 0.11$
γ	Rhombique	1	a= 2 nm b= 3.5 nm $\theta= 100^\circ$	$A_\gamma = 6.9 \text{ nm}^2$	$\rho_\gamma = 0.15$
η	Hexagonale	1	a= 2 nm b= 2 nm $\theta= 60^\circ$	$A_\eta = 3.5 \text{ nm}^2$	$\rho_\eta = 0.29$

Tableau 3.2 : Récapitulatif des phases observées, Z le nombre de molécules par maille, les paramètres de maille et l'aire associée. ρ est le nombre de molécules par nm².

On note que l'aire de la phase α inclut les molécules de solvants insérées dans la maille. Pour avoir un taux d'occupation plus affiné, il faudrait retrancher l'aire occupée par 2 molécules de solvant ($2 \times 0.66 = 1.32 \text{ nm}^2$). On obtient alors un nombre de molécules par unité de surface de 0.105 pour la maille α .

III.1.5. Chiralité des domaines HBC-C₁₂

Les résultats présentés ci-dessus ont montré que les molécules occupaient des positions bien déterminées sur la surface du graphite. Cela signifie que seuls certains sites d'adsorption sont possibles pour les molécules sur la surface de graphite. Le nombre d'orientations possibles pour les réseaux de molécules en surface est donc limité.

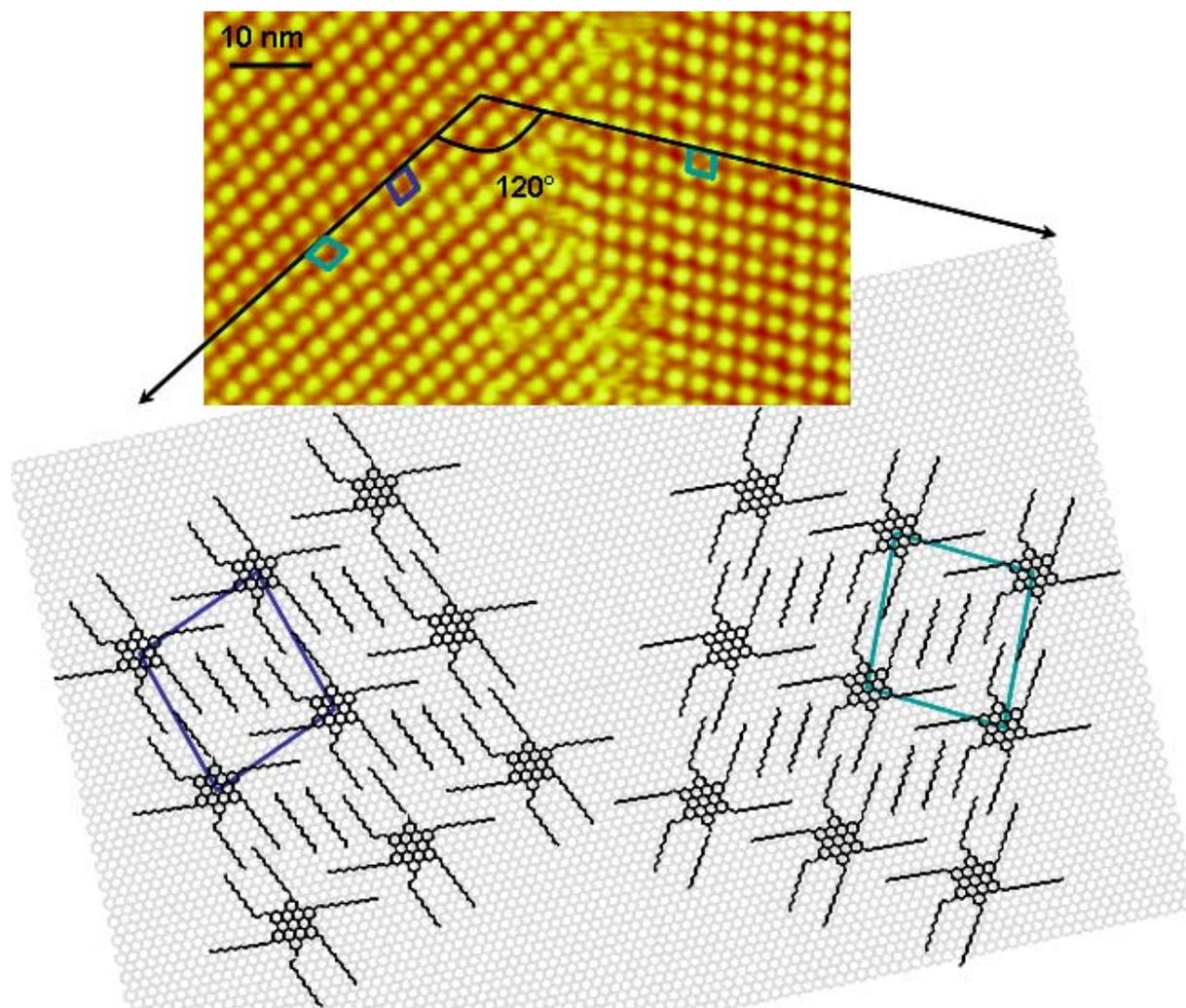


Figure 3.7 : Deux domaines α sur HOPG. L'un se déduit de l'autre par une symétrie axiale et une rotation de 120° .

La figure 3.7 propose une image STM montrant 2 domaines de réseaux α . Ils sont modélisés sur une même feuille de graphite, et orientés en accord avec les domaines de l'image STM. Ceux-ci ne peuvent se déduire l'un de l'autre par une simple rotation (ici 120°). L'un se déduit de l'autre par une symétrie axiale puis une rotation de 120° . La rotation de 120° est due à la symétrie du graphite. Les deux domaines sont images l'un de l'autre dans un miroir, ils sont donc énantiomères. En raison de la flexibilité des chaînes dodécyles et de leur positionnement le long de certaines directions cristallographiques

privilégiées du graphite, l'adsorption des molécules HBC-C₁₂ conduit à des domaines chiraux. La rupture de symétrie est directement liée à la présence de la surface. Cet effet a été décrit à de nombreuses reprises pour les systèmes 2D sur des surfaces.¹⁴⁻¹⁷

La chiralité démultiplie le nombre d'orientations possibles pour un même domaine. Comme les chaînes s'adsorbent préférentiellement sur des axes HOPG, la maille subit également la symétrie 3 du graphite. Nous avons évoqué des positions inéquivalentes de sites d'adsorption. Cela signifie qu'une même maille peut être translaturée. Ces observations nous amènent à considérer les variants permettant de déterminer la multiplicité des domaines :

- les variants liés à la symétrie 3 du graphite : 3 variants.
- les cœurs de deux domaines de même orientation sont décalés d'un vecteur en translation due à leur adsorption possible sur deux sites inéquivalents : 2 variants en translation.
- un domaine possède son image par rapport à un axe : 2 variants.

Tous les réseaux α , β et γ possèdent une maille simple de type P et ont une symétrie différente du HOPG. Ils subissent alors toutes les opérations que nous venons d'évoquer et se déclinent selon des orientations bien définies. Théoriquement, il est possible dénombrer plusieurs orientations pour une même structure : 2 (énantiométrie) \times 3 (orientations du graphite) \times 2 (variants en translation) soit 12 possibilités.

Dans le cas des mailles hexagonales et pour des molécules possédant des chaînes branchées, nous verrons que la multiplicité des domaines est différente.

III.1.6. Analyse comparative de la morphologie et des énergies d'adsorption des phases α , β , γ , η

III.1.6.1. Taux d'occupation des phases

La proportion surfacique de chaque phase α , β et γ est déterminée à partir des images STM, à température ambiante et après quelques heures d'imagerie où l'équilibre thermodynamique de la monocouche est supposé atteint. La surface moyenne occupée par une phase est calculée en effectuant la moyenne des surfaces mesurées issues d'un nombre important de grandes images.

On définit ainsi :

- ρ : taux d'occupation (en molécules / nm²) correspondant à la surface occupée par une molécule dans chaque phase.
- χ : proportion surfacique des phases : surface occupée par une phase/ surface totale
- μ : proportion de molécules occupant les phases : proportion surfacique en nombres de molécules.

Phases	Taux d'occupation (ρ)	Proportion surfacique (χ) des phases	Proportion (μ) en nombre de molécules dans les phases
α	0.092	55%	47 %
β	0.11	25%	25 %
γ	0.15	20%	28 %

Tableau 3.3 : Proportions surfaciques des différentes phases dans $C_{14}H_{30}$ à T_{ambiante} .

Ces valeurs montrent une proportion surfacique importante de la phase α comparativement aux deux autres. Bien que son taux d'occupation ρ soit le plus faible, cette phase est stabilisée. Cela résulte notamment des interactions créées avec le solvant.

III.1.6.2. Energies d'adsorption des phases

L'observation de plusieurs réseaux coexistant au sein du même dépôt donne lieu à deux interprétations :

- Soit les phases disposent d'une énergie libre très proche et sont en équilibre thermodynamique.
- Soit l'évolution du système vers un réseau de plus basse énergie est limitée par la cinétique.

Une approche simple permet de discuter ces interprétations de manière plus quantitative. En effet, nous pouvons calculer et comparer l'énergie d'adsorption par unité de surface pour chacune des phases.

Plusieurs composantes sont à considérer pour évaluer l'énergie d'adsorption :

- **L'énergie d'interaction cœur-substrat E_{c-s} .** L'énergie d'interaction entre le cœur aromatique et la feuille de graphite est assimilée à celle séparant deux 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.^{18,19} Ces mesures rapportent une valeur ~ 1.7 eV pour la désorption d'un cœur HBC.
- **Les interactions chaînes-substrat E_{c-HOPG}** résultent principalement de forces de type Van der Waals à courte distance. Des résultats expérimentaux obtenus par désorption thermique rapportent l'énergie d'adsorption de chaînes de différentes longueurs.²⁰ Une valeur de 108 kJ.mol^{-1} (soit 1.04 eV) correspond à l'énergie de désorption d'une chaîne dodécyle de HOPG. Il faut par ailleurs retrancher à cette valeur l'énergie nécessaire pour replier une chaîne (voir modèle) qui est de 18 kJ.mol^{-1} (soit 0.17 eV).

- **Les interactions entre chaînes** E_{c-c} résultent également d'interactions de Van der Waals à courte distance et correspondent à des énergies de cristallisation dans le plan de surface. Dans un article théorique,²¹ les auteurs considèrent l'énergie d'interaction pour une distance inter-chaînes comme identique à celle qui sépare des chaînes en épitaxie sur le graphite. Pour ces positions, ils obtiennent des énergies d'interaction de -22 meV ou -49 meV par CH_2 selon que la chaîne est encadrée par une chaîne (simplement interdigitée) ou deux autres chaînes alkyles (doublement interdigitée). Cette composante prendra également en compte les interactions entre deux chaînes situées hors du plan du substrat.

Le tableau 3.4 suivant recense les configurations adoptées par les chaînes d'une molécule dans les différentes phases.

Motifs	Nombre de chaînes adsorbées		Nombre de chaînes désorbées
	Simplement interdigitées	Doublement interdigitées	
α	2	4	0
β	1	4	1
γ	0	4	2
η	0	0	6

Tableau 3.4 : Position et relation inter-chaînes dans chacune des phases.

L'énergie d'adsorption d'une molécule au sein d'un réseau vérifie :

$$E_{ads} = E_{c-s} + E_{c-HOPG} + E_{c-c}$$

Les valeurs d'énergie d'adsorption pour chaque phase sont résumées dans le tableau suivant :

Motifs	E_{ads}	E_{c-s}		E_{c-HOPG}		E_{c-c}	
	eV/nm ²	eV/nm ²	% de total	eV/nm ²	% du total	eV/nm ²	% du total
α	-0,951	-0,148	16%	-0,552	58%	-0,251	26%
β	-1,030	-0,187	18%	-0,554	54%	-0,289	28%
γ	-1,169	-0,255	22%	-0,560	48%	-0,354	30%
η	-0,942	-0,493	-	-	-	-0,459	-

Tableau 3.5 : Tableau récapitulant les différentes composantes de l'énergie d'adsorption relatives aux 4 motifs. * énergie due aux repliements des chaînes.

On remarque que l'énergie d'adsorption du cœur participe à ~ 50% de l'énergie totale. En tenant compte de l'énergie d'adsorption du solvant inséré dans le motif α , son énergie d'adsorption E_{ads} devient -1,146 eV/nm². Les valeurs pour les trois motifs α , β , γ sont donc très proches.

La phase η est stabilisée après un apport d'énergie (par la température), elle doit donc posséder l'énergie la plus basse. En outre, l'énergie liée aux interactions inter-chaînes a été sous-estimée : le modèle de cette phase (cf figure 3.6b) montre que les chaînes désorbées sont entourées de 3 molécules. Cette configuration doit apporter une énergie de cristallisation et participer à la stabilité du système.

Une fois formées, les 3 phases sont stables : il est possible de les retrouver quelques jours après le dépôt. Cette observation montre une grande stabilité du système. Nous pouvons donc les considérer dans leur état à l'équilibre thermodynamique. Nous avons déterminé que leurs énergies étaient relativement proches les unes des autres ce qui explique pourquoi elles sont observées simultanément.

L'hypothèse d'une cinétique permettant la formation d'un réseau n'est cependant pas écartée. En effet, l'observation de domaines recouvrant toute la surface est rapide. Cette cinétique peut être attribuée, entre autres, à une forte concentration. Une façon de ralentir la cinétique d'adsorption des molécules afin d'accéder aux premiers instants du dépôt consiste à diminuer la concentration en molécules. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

III.2. Influence de la concentration en HBC-C₁₂ dans C₁₄H₃₀

Des études en concentration ont été menées en présence de plusieurs composés au sein du même dépôt et reportent un ajustement du polymorphisme selon la concentration relative en molécules.^{22,23} Dans le cas de structure à un seul composant, les structures les moins denses sont favorisées à basse concentration. Dans le cas d'un polymorphisme, la variation de la concentration permettrait de favoriser une phase, ou bien d'en révéler une nouvelle.

Le nombre de molécule nécessaire pour former une monocouche est calculé afin d'évaluer la concentration minimum à préparer.

- **Evaluation du nombre de molécules dans une monocouche (=ML)**

La concentration surfacique en molécules nécessaire à former une monocouche (ML pour monolayer) peut se calculer ainsi :

Connaissant l'aire de la molécule HBC et la surface du substrat, on détermine le nombre de molécules nécessaires pour paver la surface. Le nombre d'Avogadro permet de remonter à la concentration en mol.L⁻¹. En considérant un taux d'occupation de ~ 0.1 molécule/nm², il faut donc ~ 0.1 × (1 cm² / 1 nm²) soit 1 × 10¹⁶ molécules dans un microlitre soit ~1×10⁻¹⁰ mol.L⁻¹. Cette concentration implique de peser des faibles quantités de produit (ce qui est limité par la précision de la balance à 0,1 mg près) ou bien d'utiliser un volume important de solvant.

- **Détermination de la concentration dans la solution**

La solubilité de la molécule HBC dans un solvant donné est mal définie. Les HBC étant faiblement solubles dans les solvants usuels, les solutions préparées habituellement à saturation et donc troubles.

L'étude de l'absorption optique de la molécule à différentes dilutions permettrait de déduire la concentration grâce à la loi de Beer-Lambert : $Abs = \epsilon l C$. Il reste cependant une inconnue dans l'équation : le coefficient d'extinction molaire (ϵ) qui diffère pour chaque longueur d'onde.

Par conséquent, une autre méthode a consisté à préparer une solution mère saturée, puis à rajouter du solvant jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Nous pouvons approcher une valeur de la concentration en procédant à plusieurs dilutions. Cette méthode est moins précise mais permet d'évaluer la concentration à saturation vers $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur reste largement supérieure à la concentration nécessaire à former une monocouche. = 1 ML.

L'évaporation progressive du solvant peut modifier la concentration au cours d'une expérience. Elle est minimisée en utilisant une chambre environnementale (voir chapitre I.211). Celle-ci permet d'obtenir une saturation de l'air en solvant et assure une concentration constante dans la gouttelette de *n*-tétradécane.

III.2.1. Concentration inférieure à une ML

Lorsque la solution est très peu concentrée ($<10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$) il se forme des îlots de constitués d'une phase unique comme le montre la figure 3.8 pour un îlot de phase α .

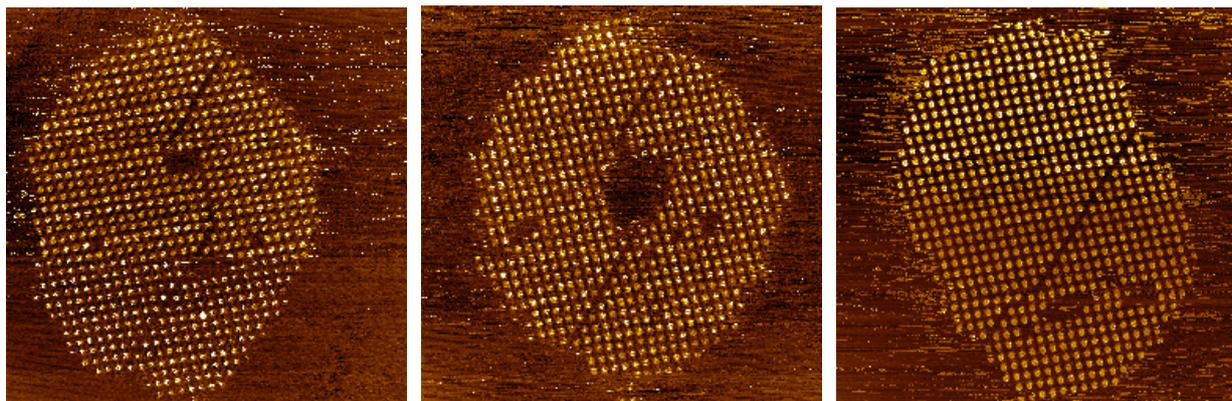


Figure 3.8 : Images consécutives d'un îlot de HBC-C₁₂ dans le *n*-tétradécane adoptant la phase α . Les lignes de fautes d'empilements se rejoignent pour ne former qu'une seule ligne. $121 \times 121 \text{ nm}^2$, $I_t = 72 \text{ pA}$, $V_t = 0.543 \text{ V}$.

Les 3 images présentent la reconstitution d'une cavité centrale par un réarrangement spontané (« auto-repair »). Elles montrent que le domaine répare son défaut, ici la cavité au milieu de l'image de la figure 3.8b par un remplissage des molécules provenant du domaine lui-même. Nous avons calculé le nombre de molécules dans chaque îlot et vérifions que ce nombre n'évolue pas d'une image à l'autre. Le réarrangement se traduit ainsi par une modification de la géométrie de l'îlot. En outre, on constate un déplacement des lignes de fautes d'empilement. Ces lignes se rejoignent pour n'en former qu'une seule. Le réarrangement consiste à diminuer la longueur du défaut afin de minimiser son énergie de ligne.

La présence de fautes d'empilements sur les trois images est due à la rencontre entre deux domaines α non équivalents. Les deux domaines se sont formés séparément à partir de deux germes de molécules positionnées sur des sites d'adsorption différents. Cet exemple illustre ainsi le variant en translation évoqué précédemment. Les deux germes croissent et lorsque les domaines se rapprochent, il se crée un désaccord des réseaux qui se traduit par une rangée de fautes d'empilements ou joints de domaines.

III.2.2. Concentration proche d'une ML : Co-adsorption avec le solvant

Les images STM de la figure 3.9 montrent des surfaces partiellement occupées par les molécules HBC. Les domaines comportent des lacunes et la phase majoritairement observée est la phase α .

L'image 3.9a montre un grand monodomaine de phase α ainsi que des zones de contrastes plus foncés et mal résolues. Il s'agit de domaines de phase désordonnée. Les points de contraste brillant (entourés de cercles verts sur l'image) indiquent la présence de molécules qui diffusent.

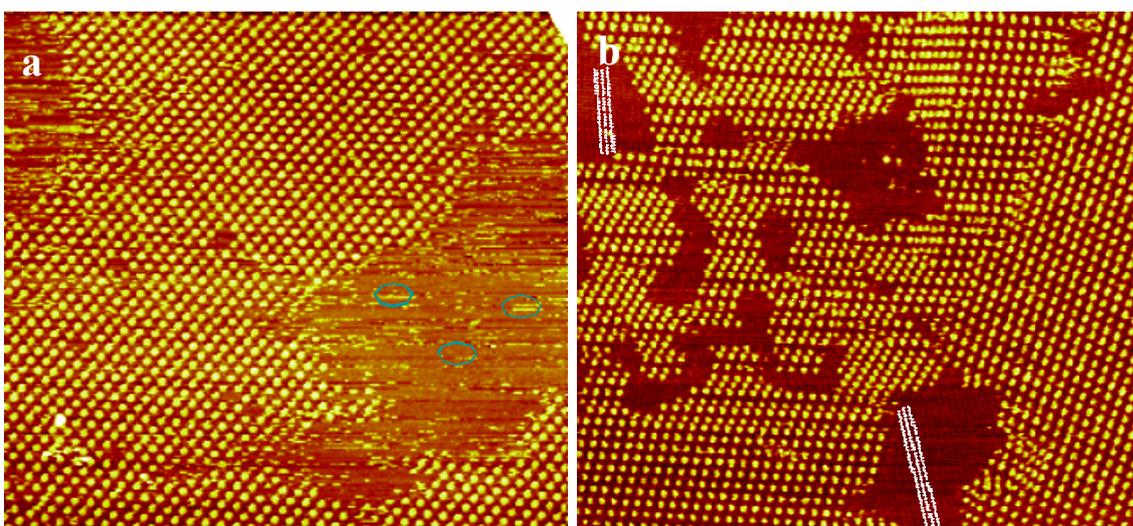


Figure 3.9 : Dépôt de HBC-C₁₂ à concentration proche d'une ML. a) Image STM (146 × 146 nm², $I_t = 14$ pA, $V_t = 0.279$ V) montrant un monodomaine de même orientation α . b) Image STM (150 × 150 nm, $I_t = 55$ pA, $V_t = 0.260$ V) montrant plusieurs domaines et des lacunes occupées par le solvant.

Sur l'image 3.9b, les autres phases β et γ sont présentes mais en plus faible proportion comparativement à la phase α . La phase hexagonale η n'est pas observée. La surface présente des domaines d'adsorption du solvant, l'axe des lamelles est tracé en pointillé blanc sur l'image 3.9b.

L'image de la figure 3.10 montre un bord de domaine entre une phase α et les lamelles de solvant. Le début d'un domaine α coïncide avec l'axe d'une lamelle. Les molécules de solvant sont perpendiculaires à l'axe des lamelles, dans la même orientation que celles qui sont insérées dans la matrice α . Le solvant forme une phase lamellaire qui coexiste avec le réseau des molécules.

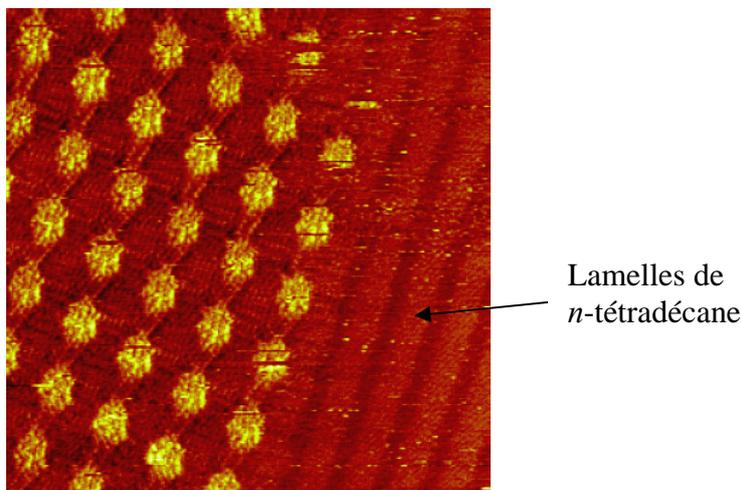


Figure 3.10 : Image STM ($23.5 \times 23.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 100 \text{ pA}$, $V_t = 0.310 \text{ V}$) montrant un bord de domaine de HBC- C_{12} en phase α coïncidant avec le bord d'une lamelle de n -tétradécane.

Malgré une concentration supérieure 1 ML, nous n'observons pas de recouvrement total de la surface par les molécules comme montré sur la figure 3.9. Le solvant présent en large excès s'est déposé sur la surface. On peut alors comparer les énergies d'adsorption de chaque composé. D'après les études par TDS dans l'article de Gellman,²⁰ l'énergie associée à la désorption d'une molécule de n -tétradécane est de $119.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Rapportée à l'unité de surface, l'énergie d'adsorption de cette molécule devient -1.3 eV/nm^2 . Cette énergie est plus importante que celle de la phase α . L'adsorption du solvant est donc en compétition avec celle des molécules. Compte-tenu de la forte proportion en solvant par rapport aux HBC, on comprend aisément que le solvant se dépose majoritairement sur la surface.

Une faible concentration permet de former des monodomains étendus sur de grandes surfaces. Cette extension de domaines s'explique en termes de cinétique de croissance. Une faible concentration est propice à une formation lente des auto-assemblages. Les molécules vont adopter une configuration stable thermodynamiquement et riche en solvant : la phase α . La limite de diffusion créée par le solvant et le faible nombre de molécule empêche la germination de nombreux petits domaines. Un domaine va donc pouvoir croître dans la même configuration jusqu'à ce qu'il rencontre un autre domaine. Si ces deux domaines ne sont pas équivalents, un joint de domaines se crée entre les deux.

III.2.1. Concentration supérieure à une ML : formation de multicouches

Les expériences réalisées à des concentrations 10^{-5} , 10^{-6} et 10^{-7} mol.L $^{-1}$ ont donné des résultats similaires. Les 3 phases préalablement décrites sont toujours présentes.

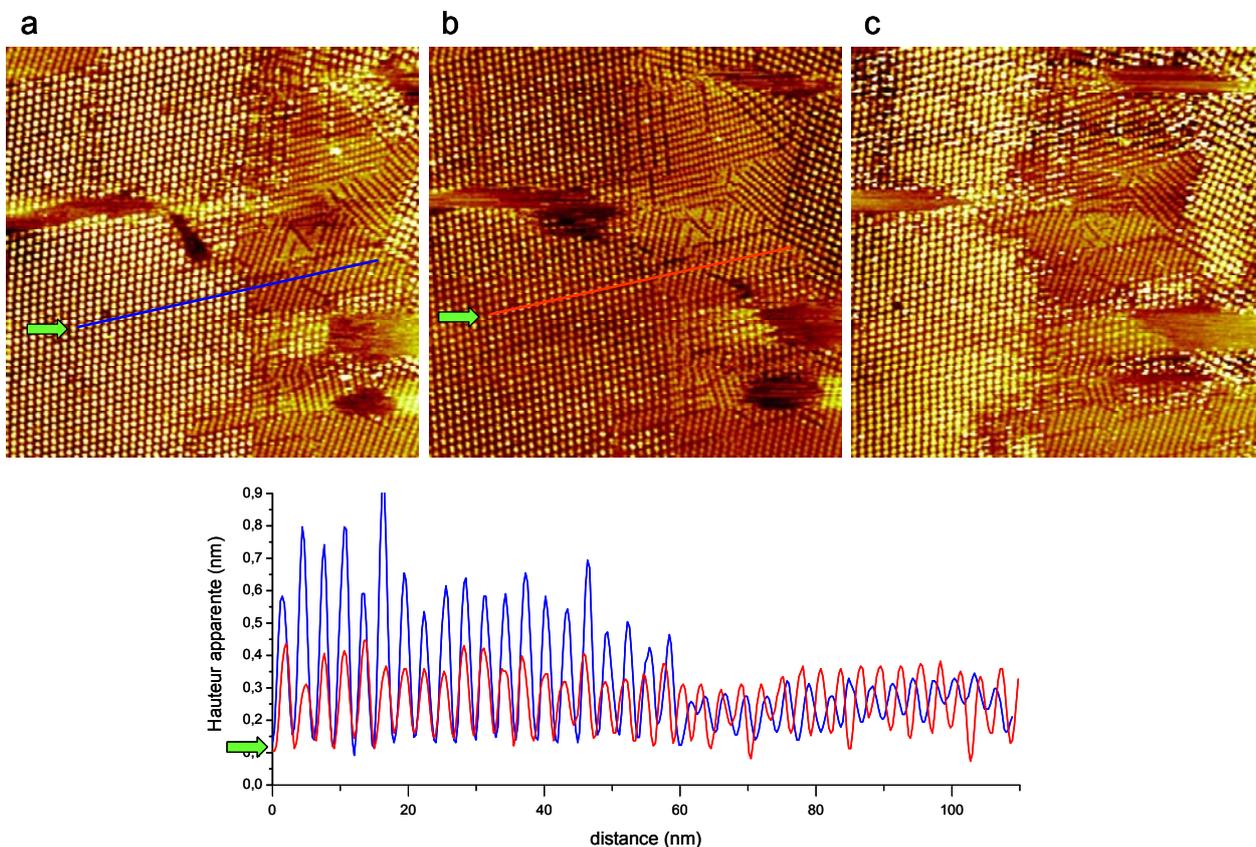


Figure 3.11 : Images successives d'un domaine de molécules HBC-C $_{12}$ après variation de la tension tunnel. I_t reste constant. a) b) c) 150×150 nm 2 , $I_t = 25$ pA. Les deux profils sont tracés exactement au même endroit sur les deux images. La première moitié du tracé traverse un domaine α tandis que le deuxième traverse un domaine plus dense γ . Sur le profil bleu, les hauteurs apparentes au niveau de la phase α sont quasiment deux fois plus importantes que celles dans la phase γ . D'après le profil rouge, les hauteurs des molécules sont identiques dans les deux types de phases.

Dans les mêmes conditions ambiante (température, concentration, solvant), la monocouche est observée comme précédemment pour des tensions tunnel entre 0.3 - 0.6 V (image STM de la figure 3.11a). La partie gauche de l'image est majoritairement recouverte de la phase α tandis que la partie droite comporte des phases plus denses de type γ .

L'image figure 3.11b montre qu'à une tension de 0.6 V, les molécules ont le même contraste selon qu'elles appartiennent aux phases α , β ou γ . Les hauteurs apparentes issues du profil tracé en pointillé vert sur l'image 3.11b sont montrées figure 3.11e. Elles indiquent que les molécules appartiennent à la même monocouche. On remarque toutefois des points de contraste intense répartis au sein du domaine α .

Lorsqu'on augmente la tension à 1.0 et 1.2 V comme sur les images 3.11a et 3.11c, le contraste des molécules change selon les différentes phases. Le contraste de la phase α apparaît beaucoup plus intense comparativement à celui des autres phases. Le profil tracé au même endroit que celui de la figure 3.11e montre cette fois-ci des hauteurs apparentes différentes entre les domaines de phase α ou γ .

La différence de contraste est donc attribuée à la présence d'une couche supplémentaire de molécule au dessus de la phase α .

Il existe généralement trois positions que peut adopter une molécule d'une seconde couche vis-à-vis d'une molécule de la couche inférieure :

- « *on top* » : la molécule est exactement au-dessus d'une autre.
- « *bridge* » : la molécule est au milieu du segment séparant deux molécules.
- « *hollow* » : la molécule est au milieu du triangle formé de trois molécules.

Dans le cas d'atomes assimilés à des sphères, la position « *hollow* » est la plus stable car elle conduit à un réseau compact. Dans notre cas, la structure de la deuxième couche est similaire à la première et le motif apparaît exactement au dessus de celui de la couche inférieure. On en déduit que les molécules se placent en position à plat sur une autre, soit en position « *on top* ». Les molécules sont liées par interactions favorables π des cœurs aromatiques, ce qui stabilise cette position comme dans la phase colonnaire cristalline ou cristal liquide.

La hauteur apparente d'une première monocouche est de 3 Å. La distance intermoléculaire dans une colonne est ~ 3.5 Å.²⁴ Nous notons que les molécules issues de la couche supérieure apparaissent à une hauteur de 6 Å ce qui correspond à la hauteur réelle d'une deuxième monocouche. La faible conductivité des molécules et l'épaisseur résultant de l'empilement rendant difficile l'imagerie de nombreuses couches, on conclut qu'une seule deuxième couche a été imagée.

La conduction à travers deux monocouches diffère de celle à travers une monocouche et va créer un contraste électronique plus important. Celui-ci résulte probablement d'un décalage des niveaux HOMO-LUMO dû au couplage électronique entre les deux molécules. Il faut donc appliquer une tension plus élevée afin d'imager le dimère formé.

L'absence de contraste intense au niveau des autres phases β et γ indique qu'une deuxième couche ne s'est pas formée au dessus de ces phases. Cette observation confirme l'hypothèse selon laquelle les chaînes des molécules dans les phases β et γ se situent hors du plan. La disposition des chaînes dans ces phases crée une gêne stérique empêchant des molécules supplémentaires de s'assembler par-dessus des molécules. La distance molécules-molécules n'est plus propice au recouvrement des orbitales π et une couche supplémentaire ne peut alors être stabilisée. Dans la phase α , les molécules sont entièrement à plat, l'espace est suffisant pour qu'une monocouche supplémentaire se forme.

III.2.4. Evolution du taux d'occupation avec la concentration

Pour chacune des concentrations, on mesure les proportions occupées par les différentes phases. On remonte ainsi au taux d'occupation des molécules sur la surface pour chaque concentration. La figure suivante est un graphe montrant l'évolution du taux d'occupation des molécules de la surface avec la concentration en HBC-C₁₂.

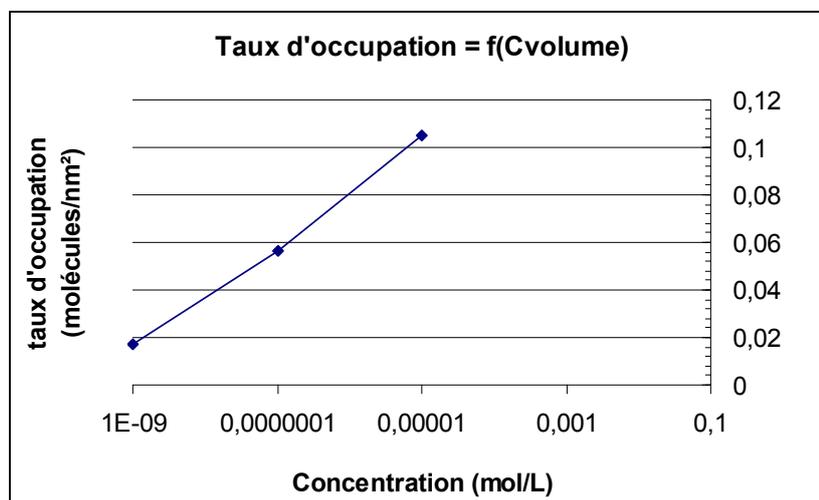


Figure 3.12 : Evolution du taux d'occupation de la surface avec la concentration tracée en échelle logarithmique.

Le taux d'occupation évolue linéairement avec la concentration en échelle logarithmique.

- Pour de très faible concentration ($<10^{-10}$ mol.L⁻¹), les domaines de molécules sont peu nombreux sur la surface. Ils sont essentiellement constitués d'un seul domaine majoritairement en phase α .
- Entre 10^{-8} et 10^{-10} mol.L⁻¹, l'adsorption des molécules est en compétition avec le solvant. On observe majoritairement la phase α . La rencontre de deux domaines peut créer une faute d'empilement ou un joint de domaines. Ces défauts sont des lieux de moindre énergie pour favoriser la croissance des autres phases. L'étude en faible concentration a notamment permis de mettre en évidence des phénomènes de dynamiques de molécules de manière beaucoup plus systématique que dans le cas des hautes concentrations. On observe notamment des déplacements de dislocations, mûrissement d'Ostwald, ce qui permet de comprendre les déplacements de molécules. Nous les montrons en annexe 3.1. Nous déduisons de ces observations que le mécanisme de croissance des phases se fait par diffusion des molécules en surface.
- Une concentration élevée ne permet pas de sélectionner les phases les plus denses. Leur présence n'est donc pas due à une occupation progressive de la surface par les molécules. Néanmoins, on remarque qu'il est possible d'observer la structure hexagonale η à cette concentration, mais dans une proportion moindre (~1 %) comparée aux trois autres phases α , β , γ . Le taux d'occupation n'évolue pas jusqu'au taux d'adsorption maximum théorique : 100 % de phase η soit 0.29 molécules/nm².

En travaillant avec de très faibles concentrations, nous avons sondé les premiers instants du dépôt. Des phases autres que α , β , γ , η n'ont pas été révélées. Pour des faibles concentrations, Enfin, on conclut que l'évolution du taux d'occupation n'est pas uniquement dépendante de la concentration. Le taux d'occupation est donc limité par d'autres facteurs.

Par ailleurs, nous avons montré que la structure des auto-assemblages était dépendante du solvant. Le paragraphe suivant s'intéresse à l'influence des solvants sur les auto-assemblages formés.

III.3. Influence de la nature du solvant

Outre les rôles de milieu tunnel et dispersant de la molécule à étudier, le solvant peut créer des interactions supplémentaires avec la molécule et influencer la structure des auto-assemblages. Lorsque différents groupes fonctionnels sont mis en jeu au sein d'une molécule, le solvant peut favoriser un certain type d'interactions et stabiliser une structure. Certaines structures sont obtenues grâce à un type de solvant qui s'insère dans la structure, même s'il n'est pas imagé.²⁵

La molécule de HBC comporte deux groupes chimiques différents : le cœur aromatique et les chaînes alkyles. En utilisant des solvants soit benzéniques ou soit linéaires, l'idée est de favoriser certaines interactions afin de modifier le polymorphisme. Les études préliminaires dans le *n*-tétradécane ont montré que le solvant s'insérait et stabilisait la structure α grâce à des interactions VDW. Nous avons utilisé des solvants linéaires de différentes longueurs afin de vérifier l'insertion du solvant dans les différentes phases. En outre, il convient de tenir compte des caractéristiques physiques du solvant telles que le point de fusion et la viscosité, susceptible d'intervenir dans la cinétique d'adsorption.

III.3.1. Les solvants aliphatiques linéaires

Trois solvants aliphatiques linéaires ont été utilisés : le *n*-dodécane, *n*-tétradécane, le *n*-hexadécane. Au-delà de la longueur de chaîne en C₁₆, les alcanes sont solides à température ambiante. Nous n'avons pas utilisé de solvants linéaires en deçà d'une certaine longueur pour des raisons de volatilité trop importante. Bien qu'il comporte une chaîne alkyle en C₈, le phényloctane sera traité avec les solvants benzéniques.

Solvant	Formule	Longueur (Å)	Température (°C)		Viscosité (mPs)
			mp	bp	
Dodécane	C ₁₂ H ₂₆	13.97	-9.6	215	1.35
Tétradécane	C ₁₄ H ₃₀	16.51	5.5	253	2.18
Héxadécane	C ₁₆ H ₃₄	19.01	18	287	3.34

Tableau 3.7 : Caractéristiques physico-chimiques de solvants linéaires utilisés. *mp* : melting point ; *bp* : boiling point.

III.3.1.1 Influence du solvant sur la géométrie de la maille

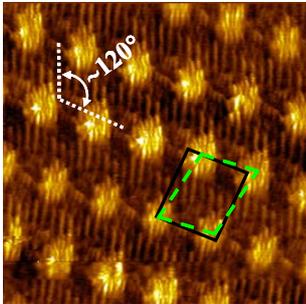
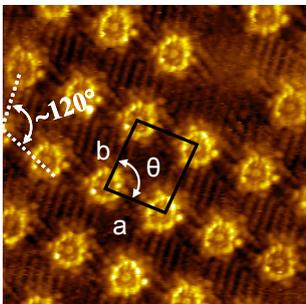
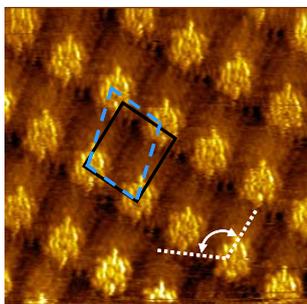
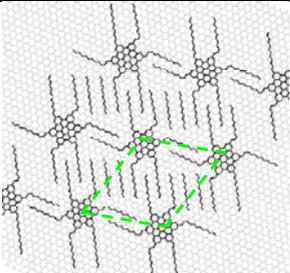
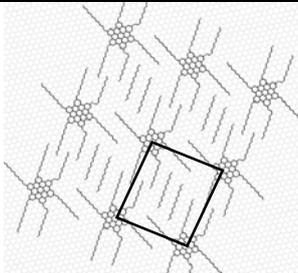
Solvant	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{16}H_{34}$
Images STM	 $16.5 \times 16.5 \text{ nm}^2$	 $14.8 \times 14.8 \text{ nm}^2$	 $15.2 \times 15.2 \text{ nm}^2$
Modèle sur HOPG			
Paramètres de maille phase α	a= 2.9 nm b= 3.4 nm $\theta= 70^\circ$	a= 3.1 nm b= 3.5 nm $\theta= 85^\circ$	a= 2.9 nm b= 3.1 nm $\theta= 80^\circ$
Paramètres de maille phase β	a= 3.1 nm b= 5.2 nm $\theta= 70^\circ$	a= 3.5 nm b= 5.6 nm $\theta= 100^\circ$	-

Tableau 3.8 : Comparaison des paramètres de maille de la phase α de la molécule HBC- C_{12} déposées dans 3 solvants. Les angles de 120° attestent la configuration des chaînes selon les axes du graphite. La maille obtenue dans le n-tétradécane (en noir) est répétée sur les autres modèles.

Les phases α et γ sont présentes avec les trois solvants. En revanche, la phase β n'est pas stabilisée dans le $C_{16}H_{34}$. Le tableau suivant résume uniquement les résultats obtenus pour la phase α .

Alors que les paramètres de mailles de γ ne changent pas, on relève une différence de paramètres de la phase α et par conséquent, de ceux de β . Les modèles montrent que 2 molécules de solvant sont insérées dans la maille. La résolution des chaînes dans $C_{16}H_{34}$ n'a pas été atteinte. La co-adsorption avec ce solvant n'a donc pas pu se vérifier. Les paramètres de maille seraient cependant cohérents avec la co-adsorption de 2 molécules de $C_{16}H_{34}$.

Ces observations montrent que la géométrie de la maille s'est adaptée à la taille du solvant. Les cœurs se réarrangent afin de faire correspondre les tailles des substituants à celles des chaînes et maximiser les interactions entre elles.

III.3.1.2. Influence des solvants aliphatiques sur la proportion surfacique des phases

Solvants	Proportion surfacique des phases			Proportion surfacique du solvant		Extension des phases
	α	β	γ	Inséré dans la maille	démixtion	
$C_{12}H_{24}$	54 %	32 %	14 %	15 %	-	Etendus
$C_{14}H_{30}$	55 %	25 %	20 %	15 %	-	Etendus
$C_{16}H_{34}$	17 %	1 %	14 %	?	68 %	Peu Etendus

Tableau 3.9 : Proportion surfacique de chaque phase selon les solvants.

Nous avons relevé les proportions surfaciques de chaque phase dans les trois solvants considérés (voir le tableau 3.9). Dans les mêmes conditions de température et concentration, le dépôt des molécules dans le dodécane ou le tétradécane donne lieu à des surfaces entièrement recouvertes de molécules. Les proportions des phases α , β et γ sont quasiment identiques. Par conséquent, le changement de solvant de $C_{12}H_{30}$ à $C_{14}H_{34}$ ne modifie pas le taux d'occupation des molécules. On tient compte des molécules de solvant insérées dans les cavités moléculaires, leur proportion s'élève à 15 %.

En revanche, la proportion surfacique des molécules dans $C_{16}H_{34}$ est différente. En effet, la majorité de la surface est occupée par les lamelles de solvant co-adsorbées dans une proportion ~ 68 %. Les phases α et γ occupent une surface quasiment similaire. On remarque que l'on travaille à l'ambiante, la température est donc proche du point de fusion de $C_{16}H_{34}$ (18°C).

Ces études réalisées dans les solvants linéaires permettent de faire des premières remarques :

- La phase α est présente dans les trois solvants. La géométrie de la maille s'adapte selon les solvants pour maximiser les interactions entre les chaînes du solvant et du substituant.
- La phase β n'est pas quasiment pas observée dans l'héxadécane : cette phase dépend donc de la taille du solvant. Cela pourrait résulter d'un écart de tailles entre celle des substituants (C_{12}) et de celles du solvant (C_{16}).
- La phase γ ne comporte pas de molécules de solvant. Sa structure comme sa proportion surfacique est donc invariante à la longueur du solvant.

On confirme que l'adsorption du solvant est en compétition avec celle des molécules HBC. Plus le solvant est long, plus il peut créer des interactions avec le substrat. Son adsorption rentre ainsi en compétition avec l'adsorption des molécules HBC. C'est pourquoi la proportion surfacique des molécules dans l'hexadécane est très inférieure aux deux autres solvants. On remarque que la plus faible proportion des phases est obtenue dans le solvant le plus visqueux. L'adsorption des molécules est ici ralentie par la viscosité importante de l'hexadécane.

III.3.2. Les solvants benzéniques

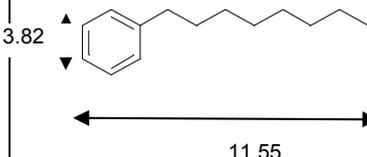
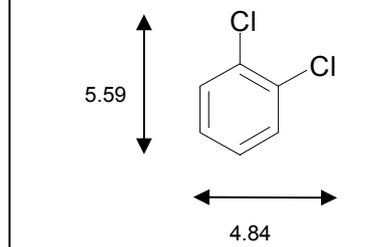
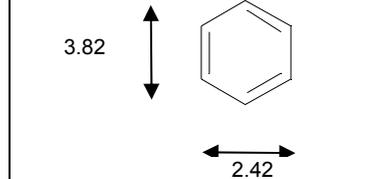
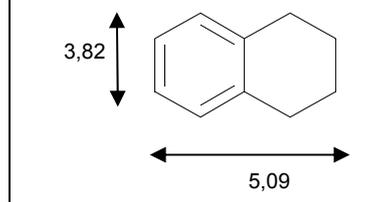
Solvant	Structure moléculaire et longueur associée (Å)	Température (°C)		Viscosité (mPs)
		mp	bp	
1-phényloctane		-36	262	2.3
1,2-dichlorobenzène		-17	180	-
benzène		5.5	80	0.652
1,2,3,4, tétrahydronaphtalene « tétraline »		-35	205	2,015

Tableau 3.10 : Principales caractéristiques des solvants benzéniques utilisés

III.3.2.1. Adsorption de HBC-C₁₂ dans le phényloctane

Le dépôt de HBC-C₁₂ dans le phényloctane conduit à la formation d'une monocouche présentée figure 3.14a. L'image STM de la figure 3.14a montre des domaines de phases γ dans différentes orientations, ainsi qu'un domaine de contraste plus sombre dans la partie droite de l'image nommé phase « labyrinthe ».

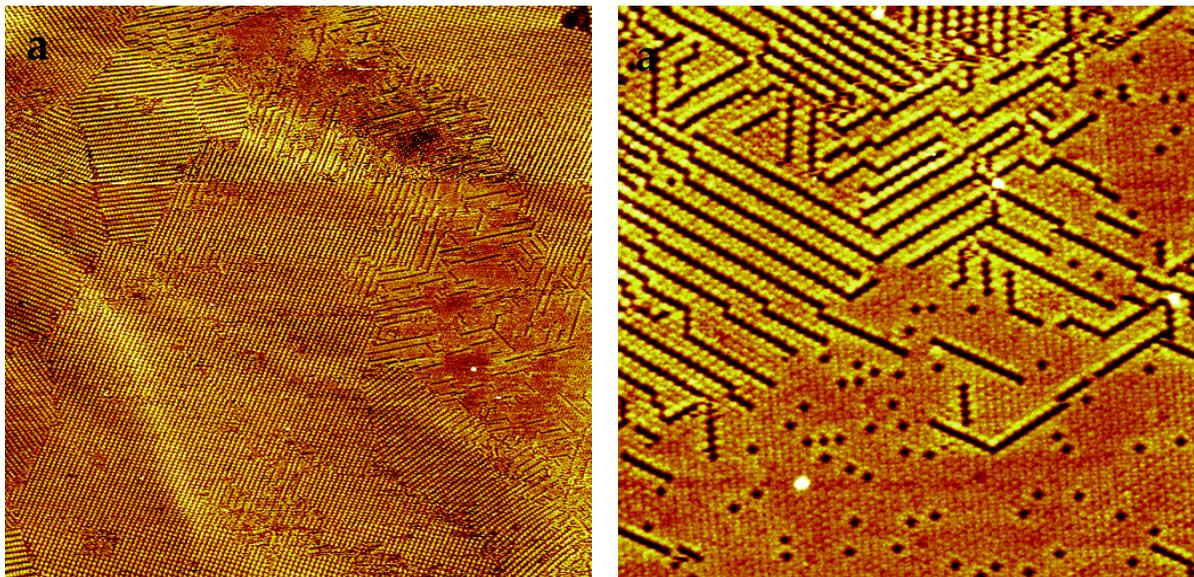


Figure 3.14 : Image STM de HBC-C₁₂ dans le phényloctane. a) A grande échelle des domaines γ sont majoritaires et coexistent avec une phase « labyrinthe ». 300 x 300 nm², I_t = 60 pA, V_t = 1.500 V. b) Image STM (100 x 100 nm², I_t = 60 pA, V_t = 1.5 V) des phases mixtes γ et η .

Au sein du domaine labyrinthe apparaissent des contrastes sombres sous forme de lacunes de molécules ou sous forme de rangées. Ces rangées sont orientées entre elle selon des angles de 60°, 120° traduisant ainsi la symétrie du HOPG sous-jacent. En haut de l'image sont observées des rangées de molécules simples alternées avec ce contraste sombre : il s'agit d'un domaine de phase γ . Orientées selon la même direction et dans le milieu gauche de l'image 3.14b, des dimères de molécules arrangées en structure hexagonale sont également alternées avec ces contrastes. Toutes les molécules ne sont pas en structure hexagonale. Ce domaine « labyrinthe » est donc une phase mixte de phase hexagonale η et γ .

En plus des domaines γ sont observés des domaines β , comme le montre l'image de la figure 3.15b. Entre ces domaines apparaît un arrangement en structure nid d'abeille se propageant linéairement et qui n'avait pas été observé jusqu'ici. L'arrangement décrit une structure ouverte en hexagone mesurant 3.5 nm de côté. Dans cette cavité ainsi qu'au sein des réseaux β , on distingue des contrastes qui rappellent ceux de chaînes aliphatiques adsorbées sur HOPG. Ces contrastes sont attribués à l'adsorption du solvant.

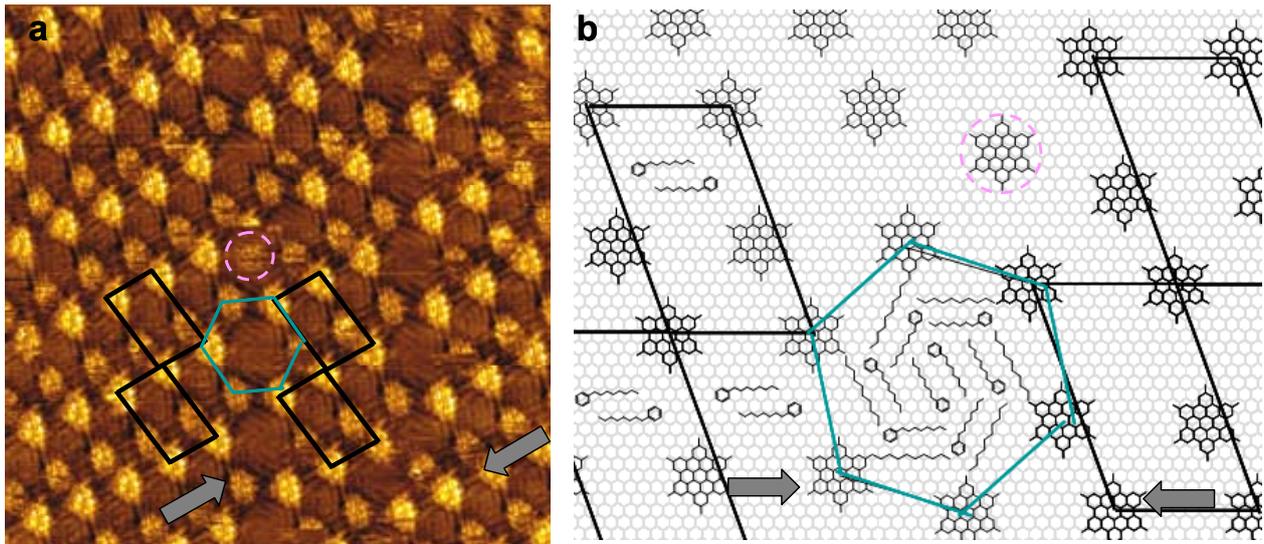


Figure 3.15 : a) Image STM ($34.5 \times 34.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 30 \text{ pA}$, $V_t = 0.400 \text{ V}$) montrant la structure intramoléculaire de HBC-C₁₂ dans le phényloctane. La rencontre de deux domaines de phase β crée des joints de domaines (indiqué par les flèches) adoptant une structure en nids d'abeilles. b) Modèle proposé du joint de domaines sur HOPG.

Afin de vérifier l'insertion du solvant dans les cavités, nous avons déposé la molécule de HBC-C₁₀ dans le phényloctane. Le même type de joints de domaines a été mis en évidence. Sa présence est due à la co-adsorption du solvant dont la taille est appropriée pour remplir la cavité en nid d'abeille et s'insérer dans une maille de type β .

Le modèle est construit d'après l'image de la figure 3.15a et présenté figure 3.15b. Pour plus de clarté, une seule chaîne dodécyle de HBC-C₁₂ est représentée. Nous proposons un modèle d'insertion des molécules de phényloctane dans la cavité hexagonale qui s'accorderait avec le contraste obtenu.

Cette structure en nid d'abeille résulte d'un désaccord entre deux domaines β inéquivalents. La résolution des molécules au niveau des joints de domaines est parfois mal définie, comme celle qui est entourée d'un cercle rose sur l'image. Il s'agit d'une molécule mobile qui glisse d'un domaine β à un autre.

III.3.2.3. Adsorption de HBC-C₁₂ dans la tétraline

La monocouche formée à partir d'une solution de HBC-C₁₂ dans la tétraline recouvre toute la surface. Des domaines largement étendus de type γ sont observés. L'image de la figure 3.17a présente un domaine γ . La réunion de deux domaines γ inéquivalents se traduit par un arrangement de type β . La structure de cette phase est précisée figure 3.16b.

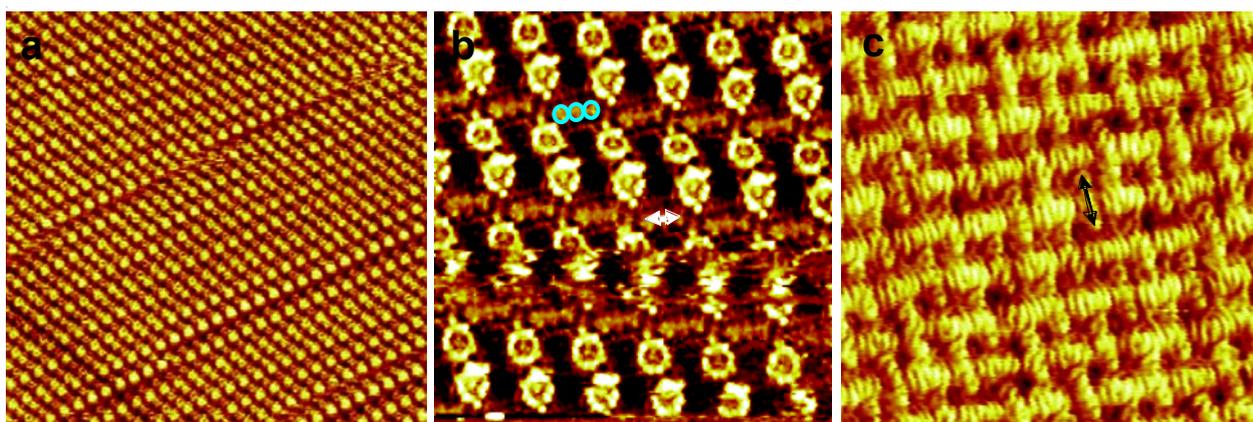


Figure 3.16 : Monocouche de HBC-C₁₂ dans la tétraline. a) Domaines γ et β . $80 \times 80 \text{ nm}^2$, $I_t = 39 \text{ pA}$, $V_t = -0.384 \text{ V}$. b) Phase β de HBC-C₁₂ dans la tétraline. Trois contrastes dans la maille sont matérialisés par des cercles turquoise. $19 \times 18 \text{ nm}^2$, $I_t = 38 \text{ pA}$, $V_t = 0.294 \text{ V}$. c) Réseaux de molécules de tétraline seules sur HOPG. $13.4 \times 13.4 \text{ nm}^2$, $I_t = 18 \text{ pA}$, $V_t = 0.600 \text{ V}$.

Nous remarquons des contrastes à l'intérieur de la structure β (entourés par des cercles turquoise sur l'image STM), signifiant la présence d'objets insérés. L'autre molécule présente dans la solution étant le solvant, on suppose que celui-ci s'est inséré. Par ailleurs, les molécules de tétraline ont été imagées seules lors d'une expérience sur HOPG. Il se forme un système carré qui est représenté sur l'image de la figure 3.16c. La longueur d'un segment est $\sim 1.4 \text{ nm}$ (flèche noire). La longueur de la molécule de tétraline étant de $\sim 0.5 \text{ nm}$, la longueur des objets insérés dans la maille β de $\sim 1.5 \text{ nm}$ (flèche blanche) corrobore l'insertion de 3 molécules de tétraline. L'image STM est en accord avec cette insertion.

La tétraline a été utilisée avec d'autres molécules. D'une façon générale, il apparaît qu'elle favorise l'auto-assemblage sur de grandes distances ($>150 \text{ nm}$). Cette observation pourrait s'expliquer par la forte viscosité du solvant ce qui provoquerait une adsorption lente des molécules.

III.3.2.2. Récapitulatif des caractéristiques des domaines de HBC-C₁₂ selon les solvants

Solvant	Taux de recouvrement	Taux d'occupation μ			Taille des domaines (nm)
		β	γ	η	
Phényloctane	100 %	7 %	67 %	26 %	50-200
Tétraline	100 %	34 %	66 %	-	50-200
Dichlorobenzène	100 %	-	99 %	-	10-50
Benzène	100 %	-	99 %	-	10-50

Tableau 3.10 : Tableau récapitulatif des phases observées selon le solvant benzénique. La proportion et taille des domaines sont précisées.

Des expériences ont également été réalisées dans le dichlorobenzène et le benzène mais ne sont pas montrées ici. Des domaines faiblement étendus de phases γ ont été observés.

Les exemples décrits dans les différents solvants confirment l'importance du solvant dans l'observation de phases et dans la cinétique de formation des auto-assemblages :

- La phase α n'est pas observée dans les solvants benzéniques. Le phényloctane présente une chaîne trop courte en C_8 . Cette phase est stabilisée en présence d'un solvant linéaire pouvant créer des interactions favorables avec les chaînes alkyles de la molécule. La phase β n'est pas non plus observée dans les solvants benzéniques tels que le benzène ou le dichlorobenzène. En revanche, elle peut être stabilisée dans le phényloctane ou la tétraline. La phase β possède une cavité qui, pour minimiser son énergie de surface, se remplit de molécules. Cette phase est donc stabilisée en présence d'un solvant qui peut s'insérer dans la cavité. La capacité à s'adsorber permet également au phényloctane de former les joints de domaines en nid-d'abeilles.
- Une phase « labyrinthe » mixte de phase η et γ a été mise en évidence dans les solvants benzéniques. Ces solvants privilégient les phases denses, c'est-à-dire celles où les chaînes sont situées hors du plan du substrat. Les phases peu denses sont caractérisées par l'adsorption des chaînes. Or, celle-ci est stabilisée par les interactions créées avec le solvant dont la forme ou la nature chimique est compatible avec les substituants.
- La cinétique d'adsorption des molécules est différente selon la nature du solvant. Les coefficients de diffusion des HBC ne sont pas connus. On peut s'inspirer des études menées avec le coronène. Dans la littérature, la valeur du coefficient de diffusion du coronène seul est trois fois plus importante dans le toluène ($2.43 \text{ cm}^2/\text{s}$) que dans le cyclohexane ($0.77 \text{ cm}^2/\text{s}$).²⁶ On peut faire le même raisonnement dans notre cas. Les molécules diffusent plus rapidement dans les solvants benzéniques, entraînant un taux d'adsorption plus élevé. Le benzène possède de surcroît une viscosité faible par rapport à la tétraline et le phényloctane. Le taux d'adsorption très élevé se traduit par l'établissement de nombreux petits domaines désorientés. Pour la tétraline, on suppose que la vitesse de croissance est limitée par une diffusion lente des molécules dans le liquide (due à sa viscosité relativement importante). Le système a donc le temps de se réarranger et les domaines de croître selon une même orientation sur des domaines plus étendus.

On conclut que l'observation des HBC dans des solvants de faible viscosité favorise l'établissement de domaines HBC peu étendus. A l'inverse, les domaines étendus sont obtenus dans des solvants visqueux et résultent d'une cinétique lente. En revanche, un solvant visqueux tel que l'héxadécane susceptible de créer des interactions avec la surface rentre en compétition avec les molécules et constitue une gêne pour l'étude d'auto-assemblage.

III.4. Influence des substituants périphériques des HBC

Le polymorphisme est un phénomène rencontré lors d'assemblage bi-moléculaire. Ainsi, la combinaison de liaisons H et VDW faibles est souvent employée afin de former différents auto-assemblages, qui sont ainsi modulables par la structure chimique. Nous allons maintenant étudier l'influence des substituants périphériques des HBC sur les auto-assemblages.

III.4.1. Introduction d'un hétéroatome Br

La molécule HBC-Br est un dérivé du HBC-C₁₂ dont l'un des substituants dodécyles a été remplacé par un hétéroatome de brome. La molécule n'est plus de symétrie 6 mais de symétrie 2. La figure 3.17 présente une image STM caractéristique du dépôt de HBC-Br dans le *n*-tétradécane sur HOPG.

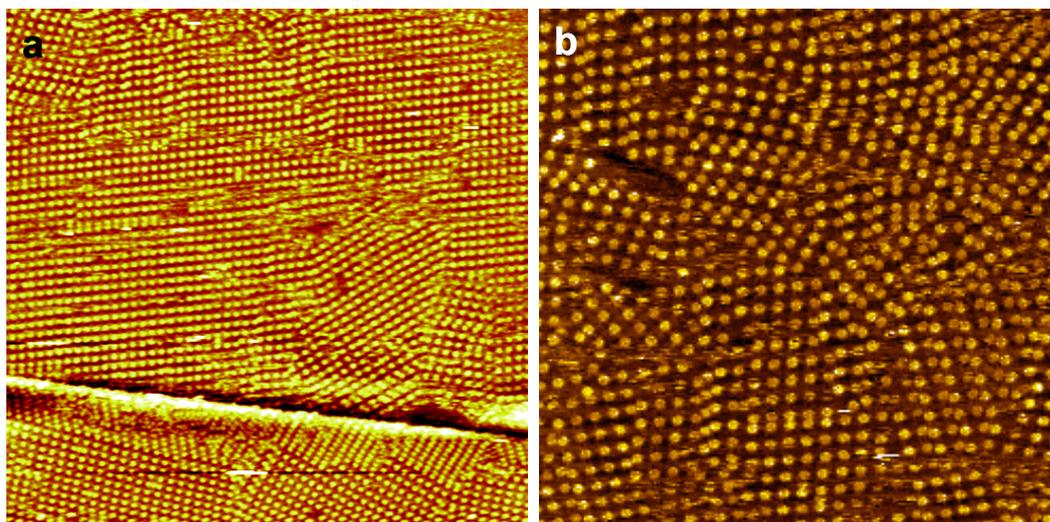


Figure 3.17: Image STM de la monocouche de HBC-Br dans le C₁₄H₃₀. a) 150 × 150 nm², I_t = 15 pA, V_t = 1.8 V. b) 76.7 × 76.7 nm², I_t = 36 pA, V_t = 0.632 V.

Les mêmes phases α , β et γ observées pour HBC-C₁₂ sont également observables pour la molécule HBC-Br. Alors que les surfaces de domaines de HBC-C₁₂ sont comprises entre 50-200 nm, celles de HBC-Br varient entre 20-100 nm. A concentration équivalente à HBC-C₁₂, la taille des domaines est plus réduite. Il est possible d'observer de nombreuses orientations au sein de la même image comme c'est le cas figure 3.17b. La résolution des domaines sur cette image est altérée du fait du champ électrique élevé régnant entre la pointe et le substrat.

Bien que l'atome de Br possède une densité électronique plus importante que celle du carbone, nous n'avons pas relevé de contraste particulier lié à cet atome. La présence de l'atome de Brome implique cependant quelques différences :

- la monocouche « face-on » est imagée avec le même contraste même pour des tensions $V_t > 2.5$ V. Une couche supplémentaire comme celle qui est montrée à la section III.2.1. n'a pas été révélée.
- la taille des domaines est plus restreinte. L'ordre est plus faible comparativement à HBC-C₁₂. La chaîne manquante induit probablement moins d'interdigitations. On suggère que désordre à moyenne distance est directement lié à la perte de symétrie de la molécule.

III.4.2. Influence de la longueur des substituants

Nous nous sommes intéressés à déposer la molécule HBC-C₁₄ car elle présente de bonnes caractéristiques pour s'agréger et former des colonnes à température ambiante et dans un liquide. Si les cœurs sont responsables de l'agrégation, nous avons vu que les chaînes périphériques jouaient un rôle dans l'agrégation et participaient à la stabilité des colonnes (cf chapitre 1 et 2). Une chaîne plus longue va créer plus d'interactions chaînes-chaînes.

D'autre part, la variation de la longueur des chaînes joue sur le polymorphisme.²⁷ Sur un système similaire cœur aromatique-chaîne linéaire formant des auto-assemblages par interdigitations, des études ont montré que plus la surface du cœur par rapport aux chaînes était importante, et moins l'interdigitation était favorisée.²⁸ Dans notre cas, la taille du cœur est fixe et l'on fait varier la longueur des chaînes (10 et 14 carbones).

Selon les solvants linéaires employés, des différences d'auto-assemblage ont été observées. Nous décrivons l'influence des longueurs des chaînes selon chaque solvant afin de montrer s'il existe un comportement systématique lorsque la longueur d'une chaîne d'un substituant est égale à celle du solvant aliphatique ($n_{\text{substituants}} = n_{\text{solvants}}$). Les limites de stabilité des phases seront alors déterminées ce qui permettra de construire un diagramme des phases.

Pour toutes les expériences suivantes, la concentration utilisée est proche de 10^{-5} mol.L⁻¹.

III.4.2.1. Adsorption de HBC-C₁₀ et HBC-C₁₄ : Présence d'une phase métastable

Les dépôts de HBC-C₁₀ et HBC-C₁₄ dans le dodécane se distinguent de HBC-C₁₂ par la présence d'une phase supplémentaire de structure hexagonale.

L'image STM de la figure 3.18a montre un large domaine de cette phase pour la molécule HBC-C₁₀, telle qu'observée au début du dépôt. Elle coexiste avec les autres phases α , β et γ . L'image 3.18b est un agrandissement de cette phase. Il s'agit d'une structure hexagonale dont les paramètres sont $a = b = 3.3$ nm, ± 0.1 nm et $\theta = 60^\circ \pm 2^\circ$. L'aire de cette maille est plus importante que celle de la phase α , elle est donc moins dense en molécules HBC. Quelques minutes après le dépôt, la surface est majoritairement recouverte des phases α et β tandis que la phase méta- α disparaît.

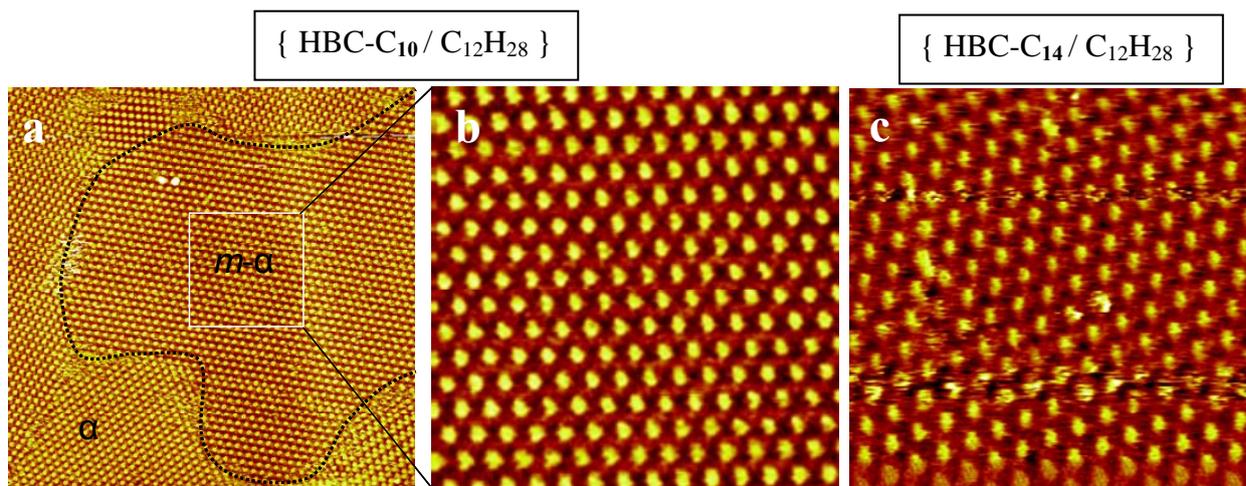


Figure 3.18 : a) b) Images de l'auto-assemblage de HBC-C₁₀ dans C₁₂H₂₈ a) Quelques minutes après le dépôt, plusieurs domaines dont la structure méta- α qui est délimitée par un trait noir. a) 148 × 148 nm², I_t = 20 pA, V_t = 0.500 V. b) Détails de la phase métastable m- α de HBC-C₁₀ dans C₁₂H₂₈. 44 × 44 nm², I_t = 30 pA, V_t = 0.300 V. c) Image STM de l'unique domaine m- α de HBC-C₁₄. 43 × 43 nm², I_t = 16 pA, V_t = 0.430 V.

Une phase similaire est rencontrée avec la molécule HBC-C₁₄, comme cela est montré sur l'image de la figure 3.18c. La phase méta- α pour HBC-C₁₄ possède des paramètres de mailles similaires : $a = b = 3.3 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, et $\theta = 60^\circ \pm 2^\circ$.

- Le paramètre de maille de la phase méta- α est quasi identique avec les deux molécules, bien que la longueur des chaînes soit différente. Cette phase n'a pas été observée avec HBC-C₁₂.
- La molécule HBC-C₁₄ ne présente aucune autre phase dans ce solvant dans l'échelle de temps de la mesure (quelques heures). Soit il ne se crée pas suffisamment d'interactions favorables pour stabiliser cette structure, soit l'établissement d'un domaine est limité par la cinétique. Nous discuterons ces hypothèses en déposant cette molécule dans un autre solvant.

III.4.2.2. Dépôt de HBC-C₁₀ et HBC-C₁₄ dans C₁₄H₃₀ et C₁₆H₃₄

Contrairement à HBC-C₁₂, l'auto-assemblage formé avec ses homologues HBC-C₁₀ et HBC-C₁₄ dans C₁₄H₃₀ présente des domaines ségrégués de molécules et de solvant.

La figure 3.19 est une image à grande échelle montrant l'adsorption des molécules HBC-C₁₀ majoritairement en phase β , puis en phase γ sur les bords de marches. On observe les lamelles correspondant à l'assemblage des molécules de solvant. On remarque que les phases α ou méta- α ne sont pas observées. L'observation de cette co-adsorption est instantanée. De plus, les domaines ségrégués de molécules et de solvant perdurent dans le temps. Les lamelles ne se sont pas désorbées.

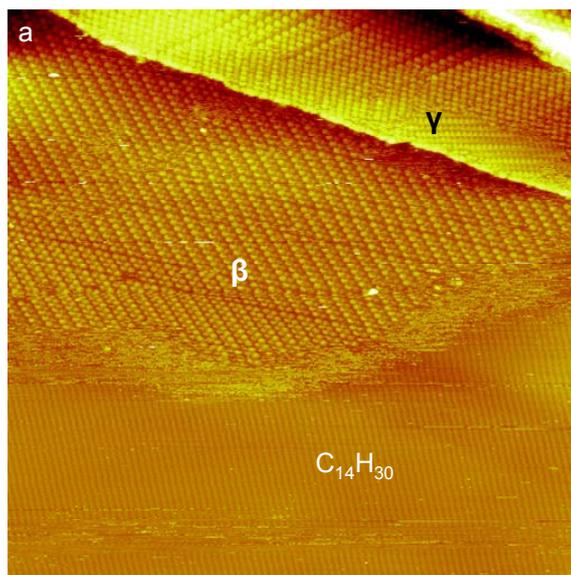


Figure 3.19 : Adsorption de HBC-C₁₀ et C₁₄H₃₀. La phase majoritaire β et la phase γ en bords de domaines coexistent avec les lamelles de solvant. $180 \times 180 \text{ nm}^2$, $I_t = 40 \text{ pA}$, $V_t = 0.400 \text{ V}$.

Cette co-adsorption est donc stable. A concentration égale, l'adsorption de la molécule HBC-C₁₀ par rapport à HBC-C₁₂ est en compétition avec l'adsorption du solvant. L'absence de phase α s'explique par une inadéquation dans la longueur des chaînes des substituants et du solvant. Le solvant est trop important pour rentrer dans la cavité réduite que formeraient les chaînes décyles de la molécule. Il ne peut alors stabiliser la phase α . En revanche, il peut s'insérer partiellement dans une cavité et stabiliser la phase β .

Contrairement à HBC-C₁₀, L'adsorption de HBC-C₁₄ dans C₁₄H₃₀ n'est pas instantanée. Les images figure 3.20 montrent l'adsorption progressive de HBC-C₁₄ dans le *n*-tétradécane. Au premier instant du dépôt, des domaines de structure α et γ sont observés majoritairement sur les bords de marches.

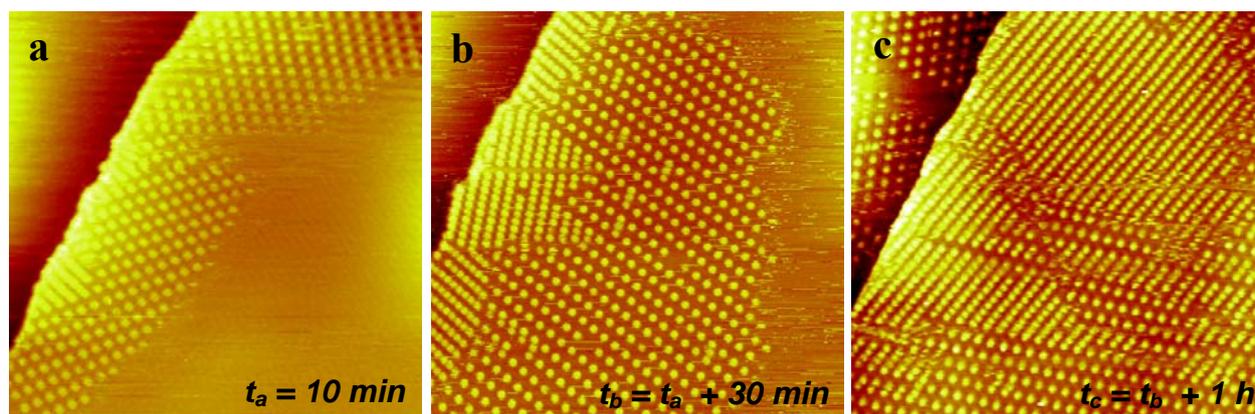


Figure 3.20 : Trois images STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t = 15 \text{ pA}$, $V_t = 0.430 \text{ V}$) prises au même endroit. La première montre la co-adsorption de HBC-C₁₄ avec le solvant et montrant l'évolution de l'adsorption au cours du temps.

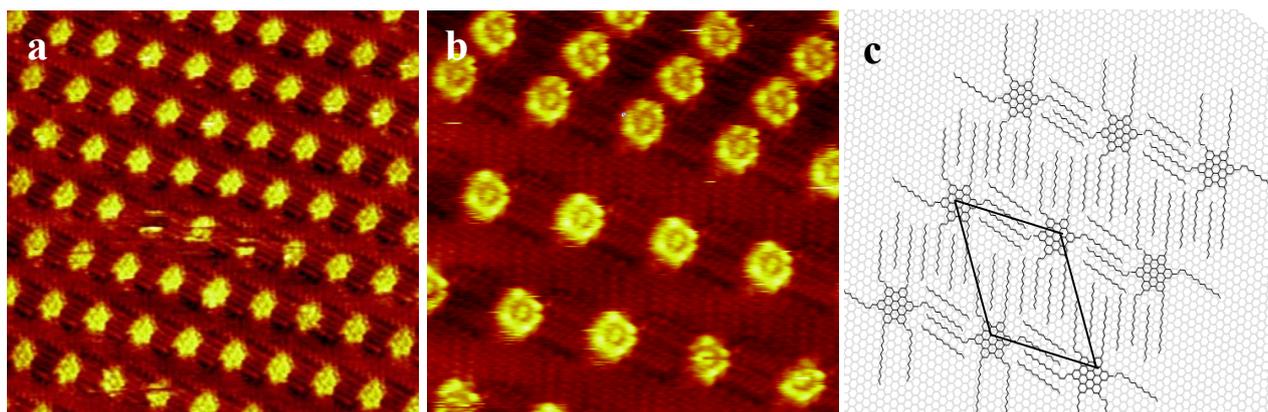


Figure 3.21 : Images STM de la phase α de HBC-C₁₄ dans le C₁₄H₃₀. a) $29 \times 29 \text{ nm}^2$, $I_t = 15 \text{ pA}$, $V_t = 0.500 \text{ V}$. b) $22 \times 22 \text{ nm}^2$, $I_t = 15 \text{ pA}$, $V_t = 0.500 \text{ V}$. c) Modèle associé sur un feuillet de graphène.

L'image STM de la figure 3.20a montre que la surface est partiellement recouverte par les molécules, puis par celle du solvant organisé en lamelles. Contrairement à l'adsorption de HBC-C₁₂ dans le *n*-tétradécane, la surface se recouvre progressivement des molécules avec le temps. Après quelques heures d'imagerie, on ne distingue plus de lamelles. Le solvant ne se désorbe pas entièrement puisque il s'insère dans la structure de type α comme nous le décrivons grâce aux images suivantes de la figure 3.21.

Des images en plus hautes résolutions permettent de définir les deux phases présentes de type α et γ . A partir des images 3.21a et 3.21b où l'on distingue l'adsorption des chaînes, on construit le modèle proposé figure 3.21c. Le paramètre de maille de la phase α est : $a_\alpha = 3.5 \text{ nm}$, $b_\alpha = 3.9 \text{ nm}$, $\theta = 80^\circ$.

La longueur des substituants (tétradécyle) et celle du solvant (C₁₄H₃₀) correspondent exactement, il y a adsorption supplémentaire de solvant dans la maille initiale α . On dénombre 4 molécules de solvant insérées dans la maille (au lieu de 2 dans le cas de HBC-C₁₂ dans C₁₂H₂₆ ou C₁₄H₃₀). Du fait des insertions supplémentaires, la phase α est la plus interdigitée et possède une grande stabilité. On remarque notamment qu'elle occupe une importante proportion surfacique (60 %).

Contrairement à HBC-C₁₂ dans C₁₄H₃₀, le recouvrement de la surface n'est pas instantané, ce qui signifie que la cinétique d'adsorption de HBC-C₁₄ est plus lente. Aussi, le solvant semble s'adsorber plus vite que les molécules. On peut évoquer différents mécanismes susceptibles de limiter l'adsorption des molécules. La diffusion des molécules dans le solvant est plus faible du fait de la longueur accrue des chaînes par rapport à HBC-C₁₂. L'établissement du réseau moléculaire en lui-même est plus lent que celui de HBC-C₁₂ du fait des interdigitations supplémentaires qui se sont créées.

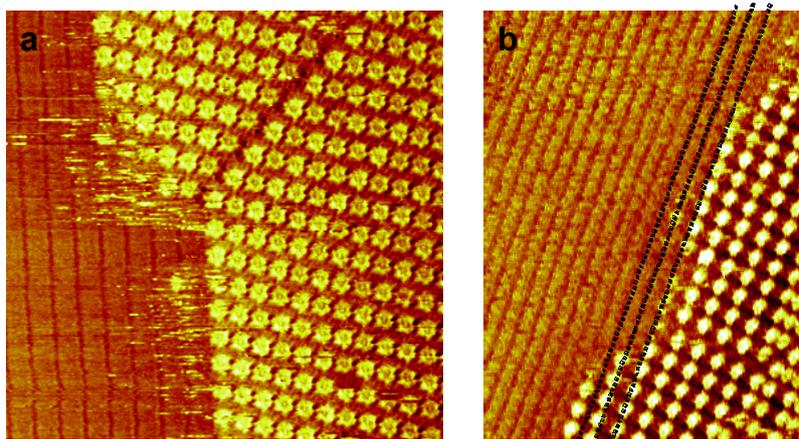


Figure 3.22 : Co-adsorption des molécules de HBC-C₁₀ (a) et HBC-C₁₄ (b) dans C₁₆H₃₄. a) HBC-C₁₀ : phase γ , $42 \times 42 \text{ nm}^2$, $V_t = 0.800 \text{ V}$, $I_t = 15 \text{ pA}$. b) HBC-C₁₄ : phases α et γ . $48 \times 64 \text{ nm}^2$, $I_t = 50 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$.

Quelle que soit la molécule déposée dans l'héxadécane, l'adsorption du solvant prédomine celle des molécules. Seule la phase γ est observée pour la molécule HBC-C₁₀ alors que la HBC-C₁₄ présente deux phases α et γ . Les images présentées figure 3.22 illustrent les domaines ségrégués de molécules HBC et du solvant C₁₆H₃₄.

On remarque sur l'image figure 3.22a que le bord de domaine γ correspondant à la direction des cœurs selon le vecteur b_γ est rectiligne. Il coïncide avec un bord de lamelle. Si l'on suit la continuité de l'axe d'une lamelle comme sur l'image 3.23b, on s'aperçoit que l'axe des molécules peut être positionné entre les lamelles. Dans ce cas-là, on peut imaginer que les molécules se placent au-dessus des lamelles.

III.4.2.3. Evolution des proportions des phases selon la longueur des substituants et du solvant

Nous avons rassemblé les données concernant les auto-assemblages obtenus. Le diagramme montré figure 3.23 illustre les proportions de chaque phase et cela pour chaque expérience. Le tableau présenté à la suite résume les principales caractéristiques et phases obtenues.

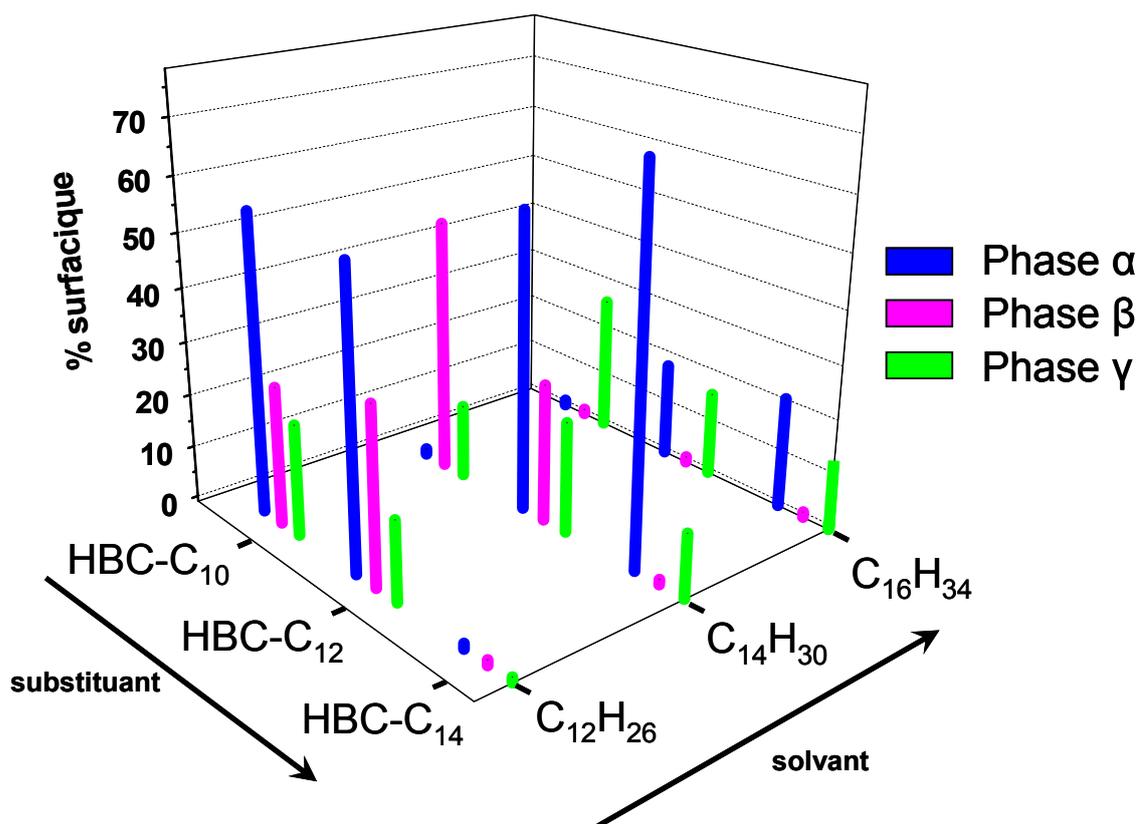


Figure 3.23 : Proportions des phases représentées en fonction de la longueur du solvant et de la longueur des chaînes alkyles des substituant

	HBC-C ₁₀	HBC-C ₁₂	HBC-C ₁₄
C ₁₂ H ₂₆	- phase méta- α - $\alpha + \beta + \gamma$ - solvant non co-adsorbé - rapide	- $\alpha + \beta + \gamma$ - solvant non-co-adsorbé - rapide	- phase méta- α - solvant non-coadsorbé - lent
C ₁₄ H ₃₀	- $\beta + \gamma + \text{C}_{14}\text{H}_{30}$ - solvant co-adsorbé - rapide	- $\alpha + \beta + \gamma$ - solvant non co-adsorbé - rapide	- $\alpha + \gamma + \text{C}_{14}\text{H}_{30}$ - solvant co-adsorbé - lent
C ₁₆ H ₃₄	- $\gamma + \text{C}_{16}\text{H}_{34}$ - solvant co-adsorbé - lent	- $\alpha + \gamma + \text{C}_{16}\text{H}_{34}$ - solvant co-adsorbé - lent	- $\alpha + \gamma + \text{C}_{16}\text{H}_{34}$ - solvant co-adsorbé - lent

Tableau 3.11 : Récapitulatif des principales caractéristiques issues des auto-assemblages formés par les dérivés HBC linéaires dans les solvants aliphatiques. En rouge sont écrites les phases en proportion majoritaire. L'attribut lent ou rapide désigne la cinétique de formation des auto-assemblages.

Conclusion

- La proportion de phase γ est quasiment identique dans toutes les situations. Elle ne dépend pas du solvant et c'est la phase la plus dense à température ambiante.
- La phase β n'est jamais observée dans l'héxadécane. Comme la phase α , cette phase dépend du solvant. Néanmoins, sa présence relève d'autres paramètres. Par exemple, nous voyons qu'elle n'est jamais observée avec la molécule de HBC-C₁₄. La stabilité de cette phase résulte d'un équilibre entre la taille des chaînes n et l'insertion du solvant.
- Les phases α sont le plus souvent les phases majoritaires. Elles sont stabilisées par l'insertion du solvant qui stabilise le réseau par interdigitation.
- Un comportement systématique dans les situations où la longueur des substituants est égale à celle du solvant $n_{\text{substituants}} = n_{\text{solvant}}$ ou $n_{\text{substituants}} + 2 = n_{\text{solvant}}$ n'a pas été observé. Cela résulte d'un équilibre délicat entre l'adsorption des chaînes et celui des cœurs. Les chaînes ont tendance à s'adsorber sur HOPG, mais lorsqu'elles sont trop longues, les cœurs sont alors éloignés les uns des autres, ce qui n'est pas favorable énergétiquement.
- On remarque que la phase la plus interdigitée est obtenue pour la molécule possédant les chaînes les plus longues, HBC-C₁₄ lorsqu'elle est co-adsorbée avec le solvant de même longueur.

III.4.3. Substituants aliphatiques branchés

Les substituants branchés possèdent un carbone asymétrique mais le produit est un mélange racémique si bien que la molécule n'est pas chirale. La molécule HBC-C_{14,10} possède des substituants doublement branchés dont la structure est représentée figure 3.24c.

III.4.3.1. Dépôt de HBC-C_{14,10}

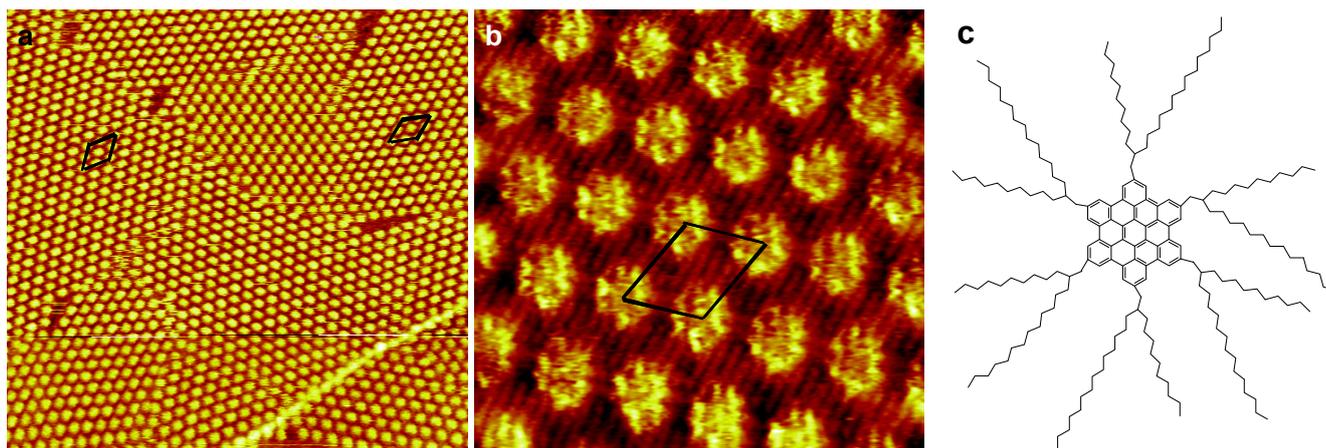


Figure 3.24: Réseaux moléculaires formés par l'assemblage de HBC-C_{14.10} dans n-C₁₄H₃₀ et le phényloctane. a) 100 × 100 nm², I_t = 18 pA, V_t = 0.700 V. b) 17.3 × 17.3 nm², I_t = 20 pA, V_t = -0.500 V. c) Structure moléculaire de HBC-C_{14.10}.

Une seule phase a été mise en évidence. L'image de la figure 3.24 montre plusieurs domaines orientés à 30° de la même phase. Elle se caractérise par une maille rhombique de paramètres : a = 3.2 nm, b = 3.5 nm, $\theta = 70^\circ$.

Cette molécule a été déposée dans deux solvants. Qu'elles soient observées dans le n-tétradécane ou dans le phényloctane, les molécules forment des domaines dont la structure et les orientations sont les mêmes. Cette structure n'est donc pas le résultat d'une co-adsorption avec le solvant.

L'image STM montrée figure 3.24b permet de préciser la structure intermoléculaire. On dénombre 6 chaînes adsorbées attribuées à 2 molécules soit 3 chaînes par molécules. En supposant que toutes les chaînes des branchements d'adsorbent, on devrait observer 8 chaînes par maille. On propose que le contraste observé provient de l'adsorption des 4 chaînes en C₁₄ puis de 2 chaînes en C₁₀.

Malgré la longueur du branchement, toutes les chaînes ne se sont pas adsorbées. La tétravalence du carbone au sein du branchement crée une gêne en 3D et ne permet pas l'adsorption de toutes les chaînes en C₁₀. Par rapport à son homologue linéaire HBC-C₁₄, la molécule HBC-C_{14.10} ne présente qu'un type de structure. Bien qu'elle possède plus de chaînes que HBC-C₁₄, sa structure est moins interdigitée. La phase de type γ n'a jamais été observée car le rapprochement des cœurs pour former cette phase γ n'est plus favorable. Nous attribuons ces différences à la gêne stérique issue du carbone asymétrique. Du fait de leur longueur, les chaînes s'adsorbent mais la gêne 3D ne permet pas à l'autre partie du branchement (ici C₁₀) de s'adsorber.

III.4.3.2. Dépôt de HBC-C_{10.6}

Le dépôt de HBC-C_{10.6} dans le phényloctane conduit à la formation d'une monocouche présentée figure 3.25. Deux réseaux hexagonaux différents co-existent :

- Un réseau majoritaire compact noté η_1 de paramètres $a = b = 2.1 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 60^\circ$. Cette structure est présente sous deux orientations, à $\sim 30^\circ$ l'une de l'autre.
- Un réseau minoritaire moins dense η_2 de paramètres $a = b = 2.9 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 60^\circ$. Au sein de la même image, 3 orientations ont été remarquées : par rapport à une première, une deuxième est orientée à 15° puis une troisième à 30° de la première.

Le plus petit angle relevé entre deux domaines η_1 et η_2 est de 8° . Cela suggère une épitaxie des HBC branchés différente des HBC linéaires.

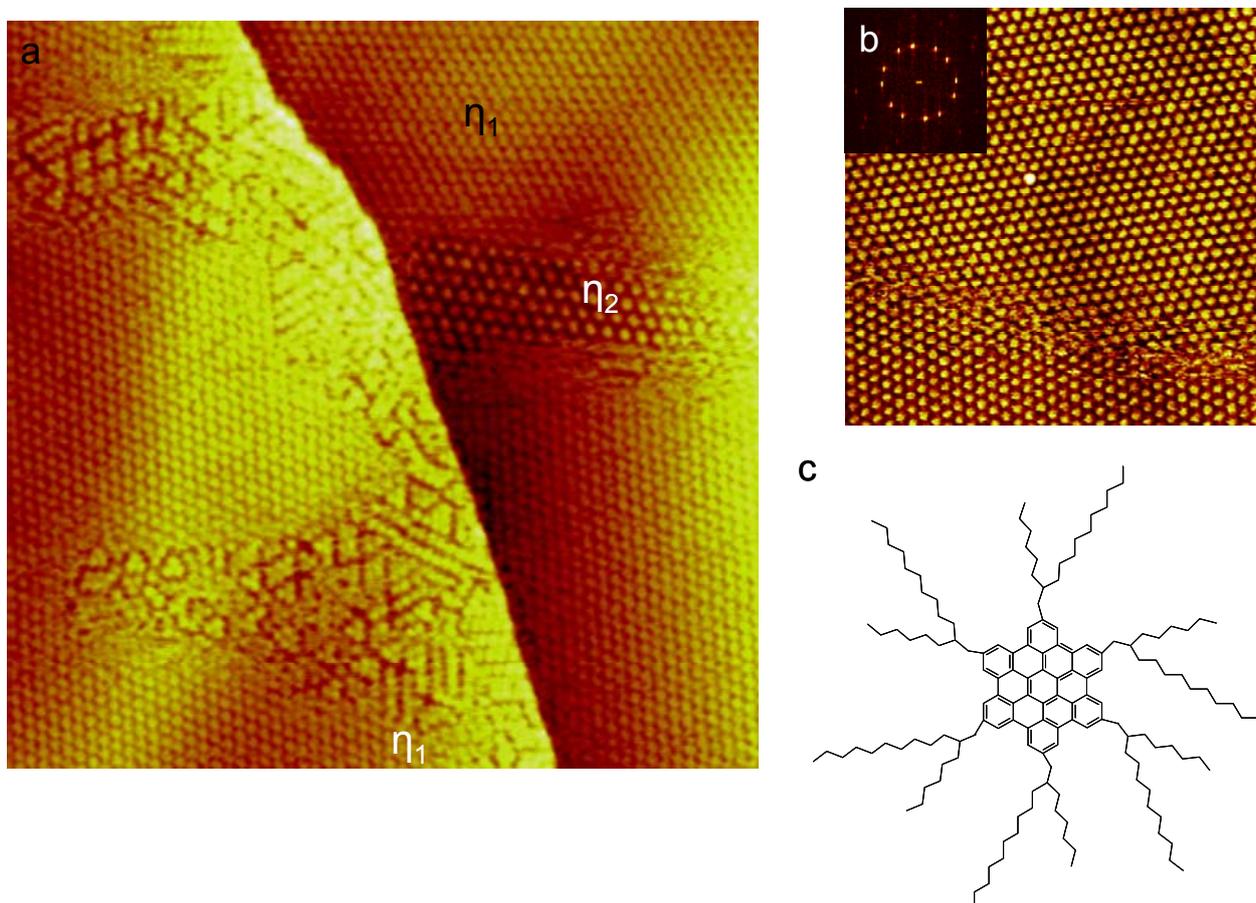


Figure 3.25 : Monocouche HBC-C_{10.6} sur un bord de marche du graphite. a) Présence des deux phases η_1 et η_2 et une phase labyrinthe $128 \times 128 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.400 \text{ V}$ b) Deux domaines η_1 orientés à 30° l'un de l'autre. $76 \times 76 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.300 \text{ V}$. Encart gauche : transformée de Fourier. c) structure moléculaire de HBC-C_{10.6}.

La résolution des chaînes entre les molécules dans les deux phases n'a pas été obtenue. Comme dans le cas de la phase η dont les structures sont quasiment similaires, les chaînes dans la phase hexagonale compacte pointent probablement hors du plan. La deuxième phase hexagonale η_2 est caractérisée par une plus importante aire de maille. On peut alors supposer que les chaînes des substituants sont adsorbées partiellement.

Comme précédemment, la présence du carbone asymétrique ne permet plus aux chaînes de toutes s'adsorber. C'est pourquoi on observe la phase dense η_1 . Les phases observées pour HBC-C₁₀ n'existent pas.

Du fait de la présence d'un carbone asymétrique, les chaînes branchées ne peuvent plus s'adsorber aussi aisément que les chaînes linéaires. L'adsorption de ces dernières imposait un confinement du système alors frustré entre l'adsorption des chaînes et celle des cœurs. Nous avons vu que la position des cœurs s'adaptait pour une meilleure interdigitation des chaînes sur la surface. Il semblerait qu'une fois désorbées, les chaînes imposent également une configuration particulière au cœur.

Dans le cas des molécules branchées, la gêne stérique implique que certaines chaînes se désorbent de la surface. Il en résulte alors des systèmes moins interdigités à la surface.

Une fois désorbées, les chaînes influencent néanmoins l'auto-assemblage puisque les orientations des domaines sont différents. La molécule HBC-C_{10.6} présente deux réseaux, qui sont caractérisés par une épitaxie des mailles différentes. Ces observations montrent une probable implication des chaînes. Nous ne savons pas pour l'instant quel arrangement elles occupent dans l'espace. Une explication plus approfondie sera apportée dans le chapitre IV consacré aux études en température.

III.5. Influence d'une première monocouche sur l'auto-organisation des HBC sur HOPG

Les auto-assemblages peuvent être influencés par les interactions créées avec le substrat.^{2,29-31} Or, le nombre de substrats utilisables pour les études STM à l'interface-liquide est très limité (Au(111) et HOPG). Les études présentées dans ce chapitre sont issues de l'idée d'utiliser une première monocouche afin de créer un « nouveau substrat » puis de déposer une seconde monocouche par-dessus. Cette dernière pourrait être influencée et de fait modifiée par la première préalablement formée et ayant une structure différente.^{32,33} Un tel comportement permettrait la manipulation de monocouches ayant une structure intéressante constituant ainsi une sorte de lithographie par couches.

L'utilisation d'une première couche organique afin de diriger l'auto-assemblage d'une seconde est très étudiée.³⁴⁻³⁷ Par exemple, la première peut jouer le rôle de matrice accueillant un hôte,³⁸⁻⁴¹ la molécule que l'on veut manipuler. La matrice peut être formée grâce à des liaisons faibles de type H,⁴² ou par interdigitation de chaînes alkyles⁴¹ et la molécule que l'on veut immobiliser possède des propriétés physiques ou biologique intéressantes. Les associer nanométriquement représente un enjeu lorsque les deux

molécules ont des propriétés physiques différentes (par exemple donneur-accepteur) exploitables dans le cadre d'applications dans l'électronique organique (photovoltaïque). Pour que le processus de « template » soit observable, il a été reporté que l'énergie de la couche modifiée par le « template » doit être similaire à celle sans « template », et une des deux structures doit être métastable.⁴³ Nous avons vu dans ce chapitre que les assemblages de HBC en position « face-on », suivant leur substituant, comportent plusieurs phases, dont certaines sont métastables. En utilisant une première monocouche, on souhaite moduler l'influence du substrat et voir si les molécules peuvent adopter de nouvelles phases ou bien si on peut en sélectionner une parmi toutes celles qui ont été décrites.

Les études que l'on va décrire maintenant s'inscrivent dans la continuité de celles commencées par L. Piot durant sa thèse.⁴⁴ Seulement 2 alcanes avaient alors été utilisés. Ces molécules ont été choisies car elles sont simplement composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ils représentent donc des composés de choix pour faire une matrice simple pouvant accueillir des molécules. Les alcanes à longues chaînes en particulier forment en solution spontanément des monocouches ordonnées sur de nombreuses surfaces notamment le graphite,⁴⁵ l'Or,^{46,47} MoS₂ et WS₂.⁴⁸ La formation des monocouches est rendue possible grâce à des interactions favorables VDW et des liaisons H entre molécules adsorbées, ainsi que par des interactions surface-adsorbat. Par conséquent, l'organisation des molécules au sein de ces couches est principalement déterminée par la structure des molécules ainsi que par leur groupe fonctionnel.

III.5.1. Choix des molécules

III.5.1.1. Sous-couche matrice

L. Piot avait observé une différence d'auto-assemblage des HBC selon la monocouche sur lesquels ils étaient adsorbés (25 ou 50).⁴⁴ Nous avons repris cette idée et avons utilisé différentes longueurs de chaînes. Nous avons donc étudié un panel de longueurs d'alcanes, leur adsorption sur HOPG puis leur qualité de matrice en déposant des molécules par dessus. Différents templates ont donc été observés en faisant varier leur longueur ou structure chimique :

- *Variation de la longueur n de chaînes d'alcanes linéaires* comprise entre 30 et 60. Nous avons également choisi des alcanes au nombre de carbones impairs ($n=33,35$). Il est connu que le nombre pair ou impair d'unités moléculaires d'un matériau peut influencer ses propriétés structurales et/ou physiques.⁴⁹ On souhaite déterminer si un tel effet « pair-impair » peut se transférer à l'auto-assemblage de la deuxième monocouche.

Nous verrons par la suite que l'adsorption de HBC par-dessus un alcane ne permet pas de visualiser facilement l'alcane en dessous des molécules. En effet, les alcanes et les chaînes des substituants étant de même nature chimique, il n'est pas évident de différencier leur contraste STM.⁵⁰ Nous étudierons alors des molécules possédant un atome autre que le carbone et dont la densité électronique et les interactions vont être modifiés. Il en résulte

une différence de contraste comparée à celui des carbones et que l'on espère visualiser à travers les HBC.

- *Variation de la fonction terminale :*

Introduction de liaison hydrogène : *acide carboxylique, alcool, thiol.*

Introduction de liaison halogène : *Bromo-alcane.*

L'introduction d'une fonction acide, alcool et thiol comme groupement terminal va modifier la densité électronique et la structure de la couche. De plus, cela vient renforcer la cohésion de la couche grâce aux interactions supplémentaires créées (liaisons faibles H, halogènes).⁴² Nous ne présenterons que les résultats obtenus sur une monocouche d'acide carboxylique et une de bromo-alcane.

- *Variation de la nature des chaînes*

Finalement, nous nous sommes intéressés à une monocouche de molécules créant un espace plus important entre le substrat et les molécules fonctionnelles. Ainsi, l'utilisation de molécules possédant un atome tétravalent tel que le Silicium ou pentavalent comme le Phosphore a été envisagé. Afin de les déposer facilement sur HOPG, les substituants liés à ces atomes sont dotés de chaînes alkyles longues.

III.5.1.2. Molécules utilisées

Nous avons privilégié l'étude de quelques molécules en particulier et choisi de les observer sur de nombreuses sous-couches dont on vient de définir la composition.

Sur le graphite, la molécule modèle est HBC-C₁₂, notamment car elle présente de nombreuses phases et qu'elle est candidate pour former des colonnes¹. Nous avons pu constater l'influence du substrat sur l'adsorption du cœur dans les chapitres précédents, mais aussi sur les chaînes, qui s'orientent selon les orientations préférentielles du HOPG.

Sur HOPG, la molécule HBC-Br présente les mêmes phases que HBC-C₁₂ mais avec un ordre plus faible (cf chapitre 3). Nous verrons que celui-ci peut être amélioré par la première monocouche.

III.5.2. Protocole expérimental

1) Dépôt successif des deux molécules

Après avoir dissous la molécule du template dans le n-C₁₄H₃₀, la solution est chauffée (50-60°) pour l'homogénéiser, puis elle est passée dans un bain ultra-sons. Le dépôt de quelques gouttes sur HOPG permet de visualiser rapidement une monocouche par STM. On rince ensuite le substrat avec de l'éthanol (ultra-pur 99.9%) afin d'éliminer le solvant et le reste de

molécules n'ayant pas réagi. On obtient donc un substrat sec, recouvert d'une monocouche d'alcanes. On s'assure que la monocouche est toujours présente en imageant au STM à sec. Le dépôt de HBC sur la surface modifiée {template /HOPG} se fait *in situ* grâce à une seringue via une solution dans $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$.

2) Concentration de la solution

Il faut tenir compte de la concentration. Celle des molécules HBC doit être largement inférieure à une monocouche. L'observation d'une surface entièrement recouverte de molécules HBC ne permettra pas de distinguer la sous-couche.

Une fois la monocouche d'alcanes formée, on suppose que son énergie d'adsorption est suffisamment importante pour que les molécules ne se désorbent pas lors de l'ajout de la solution contenant les molécules HBC. Il n'a pas été évident d'observer simultanément les lamelles et les molécules avec cette méthode. La question s'est alors posée de savoir si les molécules d'alcanes ne retournaient pas en solution pour laisser place aux molécules d'HBC, qui sont probablement plus stabilisées en monocouche qu'en solution.

Afin de comparer les adsorptions des deux types de molécules, nous avons essayé une autre méthode de dépôt.

3) Dépôt concomitant

Une autre méthode a consisté à mélanger les deux molécules (alcanes + HBC) dans une solution de $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ puis de faire le dépôt du mélange, en se plaçant dans plusieurs conditions de concentrations. A concentration égale, on observe la première monocouche d'alcanes, mais quasiment jamais la monocouche d'HBC. Cela signifie que les alcanes forment plus rapidement une monocouche que les HBC. Ce premier résultat indique que la monocouche d'alcanes semble être stabilisée et n'est pas perturbée par les autres molécules. On peut l'expliquer en termes de cinétique d'adsorption. La formation d'auto-assemblages d'HBC est défavorisée par la faible diffusivité des molécules dans le mélange solvant + longues chaînes d'alcanes. Ces expériences ont donc permis de comparer les adsorptions respectives de deux produits et appuient l'idée que les alcanes ne vont pas être désorbés lors du rajout d'une goutte de la solution contenant les molécules HBC.

La méthode de dépôts successifs a donc été privilégiée et plusieurs essais en concentration ont été menés afin de déterminer celle permettant l'observation simultanée des lamelles et des molécules.

III.5.3. HBC- C_{12} sur une monocouche d'alcanes physisorbés sur HOPG

Nous ferons un rappel de l'adsorption des alcanes sur HOPG. Bien qu'ils aient été très étudiés, ⁴⁵ nous décrirons les contrastes obtenus notamment pour éviter les leurres après l'adsorption d'une deuxième monocouche par-dessus le patron. Il convient donc de décrire l'adsorption des molécules que nous avons utilisées et de discuter les contrastes obtenus.

III.5.3.1. Observation d'alcane linéaires de différentes tailles $30 < n < 60$

En étudiant cette série d'alcane, l'idée est de voir une influence de la longueur ainsi qu'un éventuel effet « odd-even » sur les auto-assemblages des HBC. ⁵¹

Les alcanes longs s'adsorbent depuis une solution pour former une monocouche dense. L'adsorption a été largement étudiée dans la littérature notamment grâce à des mesures d'isothermes d'adsorption, d'enthalpies d'adsorption, et spectroscopie de désorption thermique⁵². La chaleur d'adsorption augmente avec la longueur de chaîne. Plusieurs études ont discuté si l'assemblage était mené par les interactions molécules-substrat ou molécules-molécules. Des études DRX ont conclu une proche commensurabilité des alcanes sur HOPG alors que les alcools sont incommensurables. ⁵³

A l'interface liquide-solide, seule une monocouche se crée sur HOPG à température ambiante. L'adsorption des alcanes linéaires donne lieu à de grands domaines formés de lamelles et présentent plusieurs orientations comme le montre l'image figure 3.26. L'angle à 60° nous indique que les lamelles suivent les orientations préférentielles du graphite.

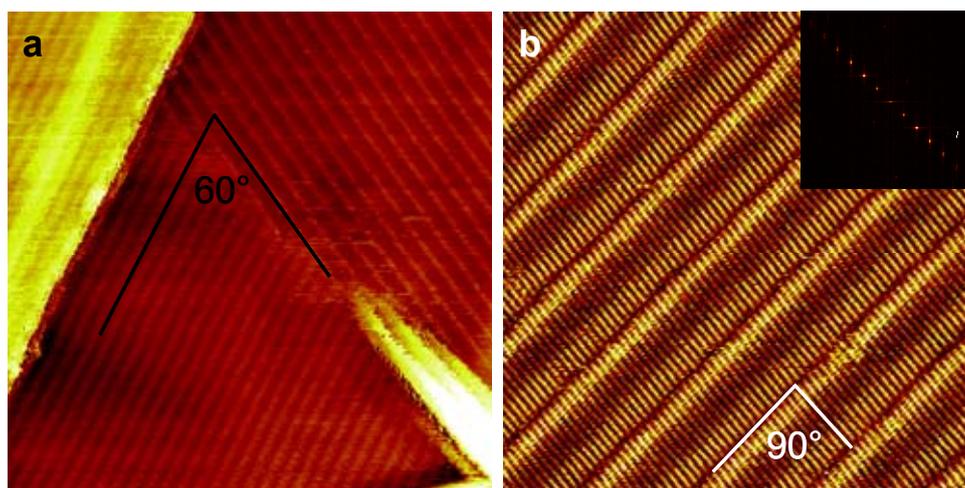


Figure 3.26 : Adsorption d'alcane linéaires longs. a) Dépôt de $C_{33}H_{68}$; $150 \times 150 \text{ nm}^2$, $I_t = 50 \text{ pA}$, $V_t = 0.09 \text{ V}$, b) Dépôt de $C_{34}H_{70}$; $32 \times 32 \text{ nm}^2$, $I_t = 117 \text{ pA}$, $V_t = 0.08 \text{ V}$. L'encadré en haut à droite présente la transformée de Fourier de l'image correspondante.

Chaque lamelle est composée de molécules positionnées en vis-à-vis parallèles les unes entre elles. La figure 3.26b montre l'axe des lamelles perpendiculaire à l'axe des molécules. La transformée de Fourier nous indique la périodicité du réseau de molécules. Les molécules sont décalées d'une période d'une lamelle à l'autre.

Un contraste non uniforme se remarque le long des molécules sur l'image 3.26b. Il a été suggéré que le contraste pouvait être dû à une différence de configuration du squelette carboné. Certains l'attribuent à un tilt du squelette carboné soit parallèle ou perpendiculaire^{54,55}. Il convient de lever le doute sur ce sujet. En effet, on envisage de déposer des molécules par-dessus, cet effet de configuration pourrait influencer les sites d'adsorption des molécules. Voyons tout d'abord l'effet de la tension tunnel, premier

paramètre source de modulation de contraste. De plus, il permet d'obtenir des informations sur la commensurabilité des réseaux moléculaires.

- *Dépendance de la tension tunnel sur l'observation*

L'image des lamelles ainsi que les modulations de contraste dépendent de la tension appliquée.⁵⁶

Les deux images figure 3.27 représentent l'adsorption de molécules de $C_{32}H_{66}$. Elles ont été enregistrées au même endroit à deux tensions de pointe différentes. A très faible tensions, l'image STM est dominée par le substrat. En effet, l'image 3.27a révèle le réseau du graphite. A une tension intermédiaire, l'image comprend des motifs associant la contribution du substrat et de la monocouche : l'image 3.27b montre le contraste des alcanes. Les motifs du contraste sont asymétriques, le contraste est plus élevé un atome de carbone sur deux.

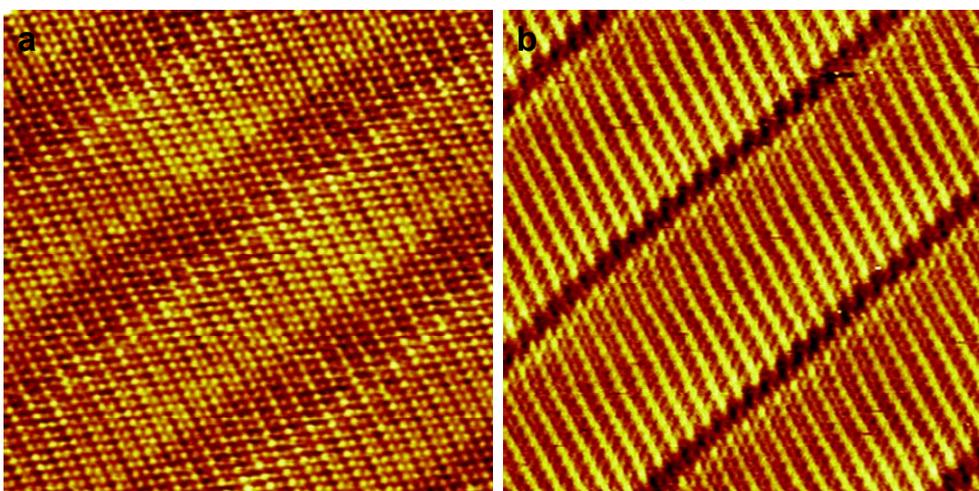


Figure 3.27 : Lamelles de $C_{32}H_{66}$ sur HOPG dans deux conditions tunnel différentes. a) $13 \times 13 \text{ nm}^2$, $I_t = 90 \text{ pA}$, $V_t = 0.079 \text{ V}$ b) $13 \times 13 \text{ nm}^2$, $I_t = 65 \text{ pA}$, $V_t = 0.300 \text{ V}$.

Des calculs basés sur la DFT⁵⁵ suggèrent que le motif asymétrique est induit par le couplage des orbitales frontières de l'alcane avec les carbones non équivalents de type A ou B du substrat, comme cela a déjà été reporté pour le benzène.¹¹ Ce couplage pourrait être à l'origine des contrastes observés sur les images figure 3.27. Les rangées de molécules présentent un contraste alterné de spots brillants et plus foncés qui correspondent à la rangée des atomes d'hydrogène (hydrogène à droite du squelette carboné figure 3.28a, couplées à un carbone inéquivalent du graphite (cercle rouge sur le modèle figure 3.29a).

Cette simple variation de la tension permet de déterminer si le réseau est commensurable avec le graphite. On observe une alternance régulière du contraste montrant que les molécules sont commensurables, en accord avec les études expérimentales reportées.

- *Structure moléculaire*

La configuration adoptée est celle décrite par le modèle de Groszek.⁵⁷ L'accord du squelette carboné avec le réseau du graphite se fait selon l'axe [010] (représenté par le vecteur a_1 sur la figure 3.28).

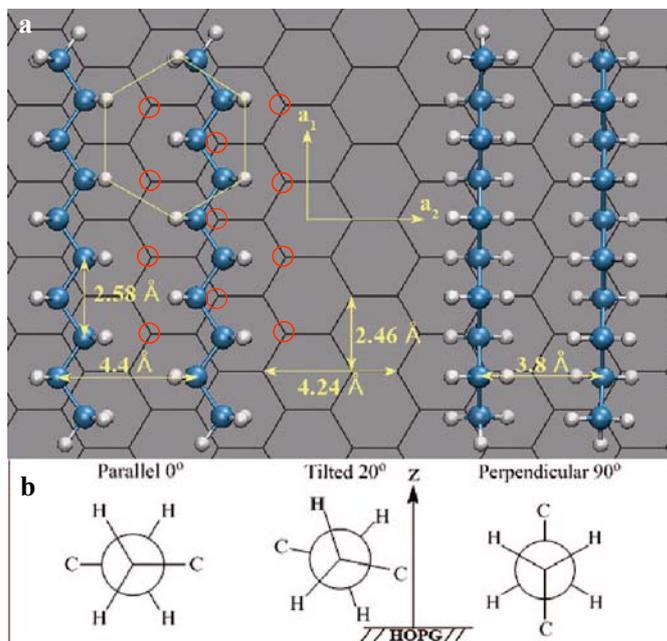


Figure 3.28 : Modèle de l'adsorption du squelette carboné sur le réseau hexagonal HOPG tiré de la référence.⁵⁵ a) à gauche : le squelette est parallèle à la surface, droite : le squelette est perpendiculaire à la surface. b) Modèles de Newton correspondants. Les cercles rouges différencient les carbones de type A.

Bien avant l'invention du STM, Groszek avait proposé un modèle basé sur des expériences d'isothermes d'adsorption de longs alcanes en solution.⁵ Son modèle implique une compression uniaxe de la monocouche de plus de 10% par rapport à la structure moléculaire cristalline. Basée sur des mesures de diffraction des rayons X, une distance interchaines de $\sim 4.8 \text{ \AA}$ a été déterminée. Les calculs ainsi que des études STM et de diffractions de neutrons⁵⁸ s'accordent vers une adsorption du squelette parallèle au substrat. La distance entre 2 carbones est de 2.58 \AA . Cette distance ne correspond pas exactement à l'espacement dans le réseau HOPG qui est de 2.46 \AA . Il va donc résulter un moiré correspondant à ce désaccord de réseau. Ce désaccord change avec la longueur des chaînes, on s'attend donc à voir une modulation de contrastes lorsqu'on dépose des alcanes de différentes longueurs.

- *Influence de la longueur des chaînes sur la modulation du contraste*

La figure suivante 3.29 présente quatre images haute résolution d'alcanes de longueurs de chaînes $n = 32, 33, 34, 36$.

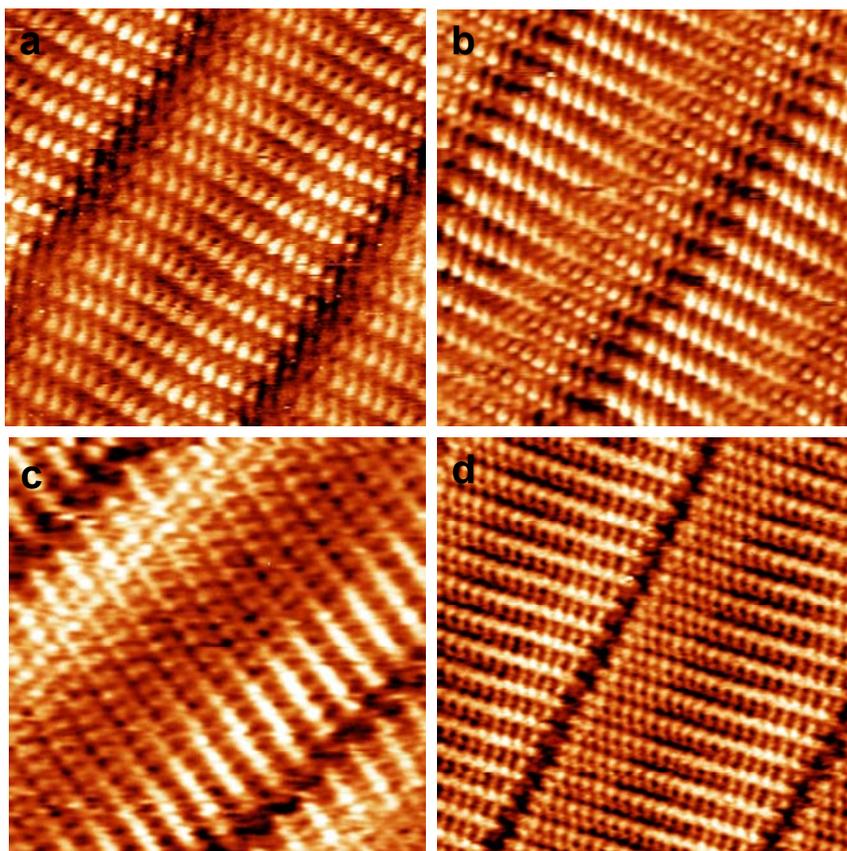


Figure 3.29 : Images haute resolution des lamelles d'alcane de différentes longueurs a) $C_{32}H_{66}$. $9.2 \times 9.2 \text{ nm}^2$, $I_t = 70 \text{ pA}$, $V_t = 0.071 \text{ V}$. b) $C_{33}H_{68}$ $7.9 \times 7.9 \text{ nm}^2$, $I_t = 218 \text{ pA}$, $V_t = 0.175 \text{ V}$, c) $C_{34}H_{70}$. $6.3 \times 6.3 \text{ nm}^2$, $I_t = 23 \text{ pA}$, $V_t = 0.013 \text{ V}$ d) $C_{36}H_{74}$ $8.5 \times 8.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 54 \text{ pA}$, $V_t = 0.054 \text{ V}$.

Le contraste est plus intense un atome de carbone sur deux, comme c'est le cas sur la figure 3.27a. La forme de l'image des carbones est régulière (malgré la modulation de l'intensité du contraste) tout le long d'une molécule. Ce n'est plus le cas pour l'image des molécules $C_{33}H_{68}$ où le contraste est réparti différemment sur les carbones. La présence d'un atome de carbone en plus va donc induire un motif différent.

La taille d'alcane la plus longue disponible commercialement est $n=60$ carbones. Le résultat de son adsorption est montré figure 3.30b. Les motifs du contraste sont répartis différemment.

Nous observons donc une modulation de contraste selon les longueurs des alcanes. Le contraste très brillant en bords de lamelles pourrait résulter d'un tilt de l'axe du squelette vis-à-vis du substrat. Bien qu'il persiste des discussions sur leur conformation, on exclut une conformation en *cis* qui pourrait induire ce type de contraste et nous les représentons en *trans*. De plus, les longueurs mesurées s'accordent avec cette dernière conformation pour chacun des alcanes.

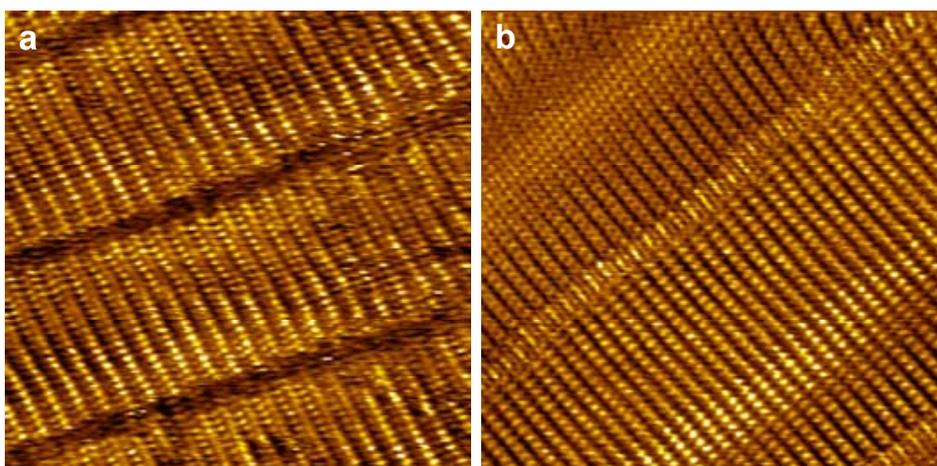


Figure 3.30 : a) Lamelles de $C_{46}H_{94}$.13 × 13 nm², $I_t = 225\text{pA}$, $V_t = 0.056\text{V}$, b) Lamelles de $C_{60}H_{122}$, 12 × 12 nm² , $I_t = 40\text{pA}$, $V_t = 0.195\text{V}$.

Sur HOPG, il n’y aucune différence d’assemblage entre des alcanes courts (C14) ou long (C60). Les molécules s’assemblent une à une en parallèle via des liaisons VDW formant ainsi des lamelles dont la direction est perpendiculaire à l’axe des molécules. La monocouche résulte de l’assemblage de lamelles parallèles les unes entre elles. L’auto-assemblage d’alcanes sur Au(111) a été étudié par A.Marchenko et J.Cousty.⁵⁹ Suivant la longueur des chaînes, l’inclinaison des lamelles change. Au sein de l’assemblage, les lamelles sont décalées créant ainsi des rangées de lamelles en chevrons formant des angles de 60, 120°.

L’uniformité de l’angle des lamelles selon la longueur des chaînes sur HOPG résulte d’une interaction forte avec le substrat. Les interactions molécules-molécules qui étaient prépondérantes sur Au(111) ne le sont plus sur HOPG. Cela indique que les interactions molécules-substrat sont plus fortes sur HOPG. Cela provient notamment du fait que le potentiel de la surface de HOPG est corrugué⁶⁰ comparativement à celui de Au(111) qui est assimilé très plat.⁶¹ Ces potentiels imposent aux molécules des sites d’adsorption préférentiels.

Leur adsorption est régit par l’adsorption des chaînes sur HOPG ainsi qu’une énergie de cristallisation des chaînes. Cette énergie sera d’autant plus importante que la longueur des chaînes sera importante. Lors de l’adsorption d’acide ou alcool, une composante liées aux liaisons H ce qui rajoute à la stabilité du système.

La modulation de contraste observé est similaire à un effet de moiré, et n’aura donc pas d’influence sur l’adsorption des molécules par-dessus cette première sous-couche.

III.5.3.2. Dépôt et observation de HBC-C₁₂ sur la monocouche d'alcane C₃₃H₆₈

Le dépôt d'une goutte de HBC-C₁₂ sur la monocouche d'alcane C₃₃H₆₈ conduit à la formation de domaines présentés figure 3.31.

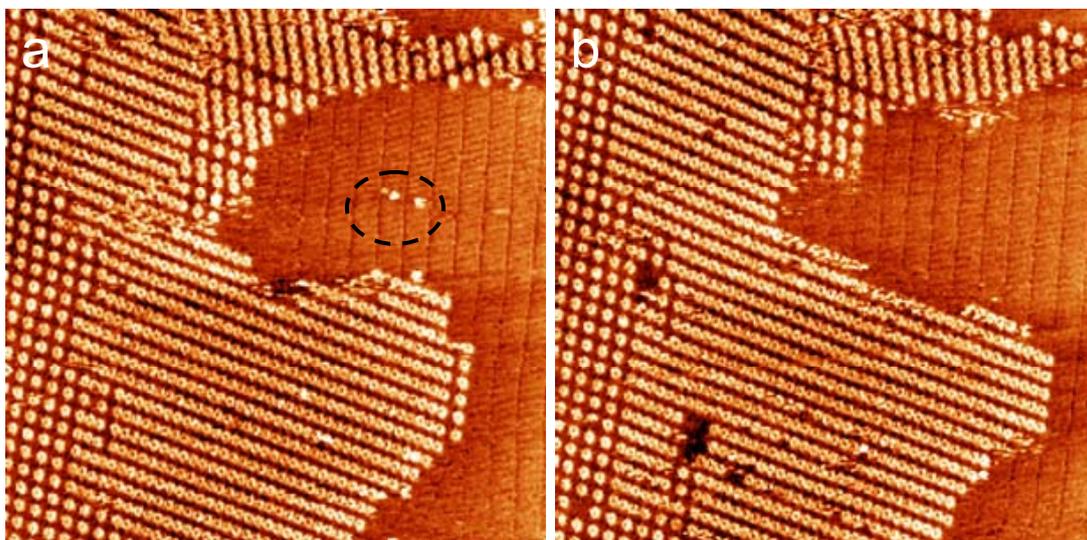


Figure 3.31 : Images consécutives d'un domaine de molécules HBC-C₁₂ sur une monocouche de C₃₃H₆₈. 100 × 100 nm², I_t = 97 pA, V_t = 0.745 V. Les pointillés noirs entourent deux molécules HBC isolées sur la sous-couche.

On observe à la fois les lamelles d'alcane ainsi que les molécules HBC qui sont représentées par des points de contrastes très clairs.

Les deux images sont séparées de quelques minutes et l'on peut observer quelques différences dans l'arrangement. Des lacunes de molécules sont observables figure 3.31b, mais la faible résolution ne nous permet pas d'identifier les lamelles de la première couche. Comme on avait pu le constater dans les études en concentration, une concentration inférieure à la monocouche est propice à observer des dynamiques de domaines. Comme sur le graphite (cf chapitre 1) les molécules se déplacent, comme l'atteste les points de contraste très clair sur la figure. Les molécules seules ne sont pas stables et préfèrent s'assembler entre elles. Il y a un réarrangement des bords de domaines (au milieu de l'image) vers une minimisation de leur énergie de surface.

Les phases adoptées par les molécules sont celles décrites sur HOPG dans ce chapitre : α , β , γ . Le fait d'observer les mêmes phases que sur le graphite à douter de l'adsorption des molécules sur le patron.

Nous allons maintenant étayer les arguments qui expliquent que les molécules sont bien adsorbées sur la monocouche.

1^{er} argument : Mobilité des molécules sur le substrat modifié.

Nous avons remarqué sur la figure 3.31 la présence de molécules uniques sur les lamelles. Les images suivantes montrés figure 3.32 ont été enregistrées consécutivement. La résolution des alcanes ainsi que celle des molécules a été obtenue.

On remarque un déplacement de molécules sur entre l'image 3.32a et 3.32b sur les lamelles. Les cercles en pointillés noirs indiquent le même emplacement d'une image à l'autre. Les deux molécules entourées d'un cercle vert sur l'image 3.32c ont un contraste flou, composé d'une alternance de trait clair/ foncé. Ce type de contraste indique que les molécules sont mobiles.

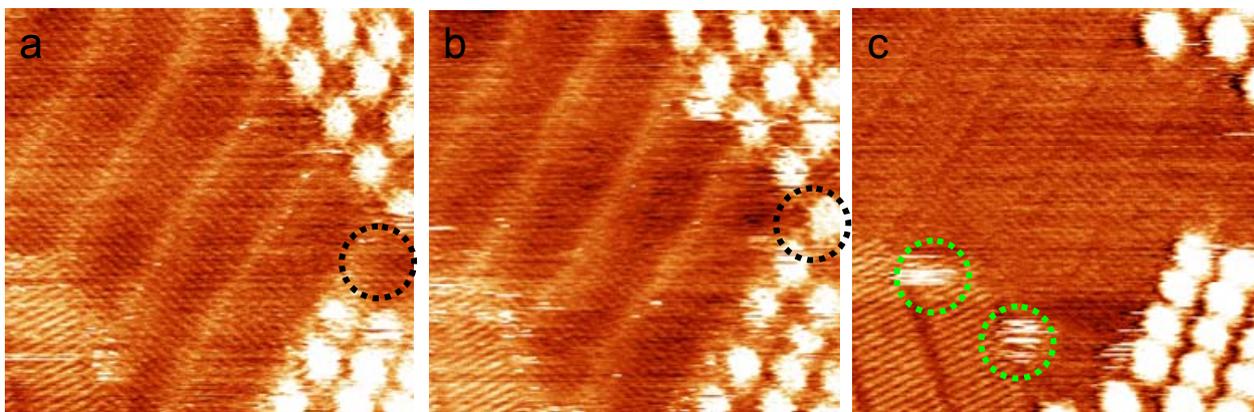


Figure 3.32 : Observations des molécules HBC-C₁₂ sur le template C₃₃H₆₈. a) b) 25 × 25 nm², I_t = 82 pA, V_t = 0.347 V. c) 25 × 25 nm², I_t = 82 pA, V_t = 0.719 V.

Ces observations constituent un premier argument qui atteste de leur adsorption au dessus de la première monocouche.

2^{ème} argument : Influence de la monocouche sur le contraste des cœurs.

Si les molécules sont espacées du substrat par la monocouche, le contact électrique entre les molécules et le substrat doit être modifié. Cela se traduit par un contraste électronique différent et donc une image des cœurs différente de celle sur HOPG.

Les images de la figure 3.32 montrent que le contraste des cœurs est très intense. Cette observation montre donc une différence de contraste. Néanmoins, afin de comparer précisément les contrastes en excluant l'effet de la pointe, il aurait fallu avoir au sein de la même image les molécules sur le HOPG et sur les lamelles. Cela n'a pas pu être possible. Le fait d'observer un contraste intense montre que les molécules sont toujours couplées au substrat, malgré la présence d'alcanes entre les deux.

3^{ème} argument : Position des molécules aux bords de domaines.

L'image STM de la figure 3.33 montre que les molécules ne s'adsorbent pas uniquement au bord des lamelles mais entre les lamelles (en supposant une continuité des lamelles comme indiquée par les traits discontinus sur l'image). Cette remarque constitue un autre argument qui montre l'adsorption des molécules sur les lamelles. On distingue un contraste entre les cœurs dans la continuité des lamelles. Les chaînes des substituants sont toujours orientées selon les axes préférentiels du graphite.

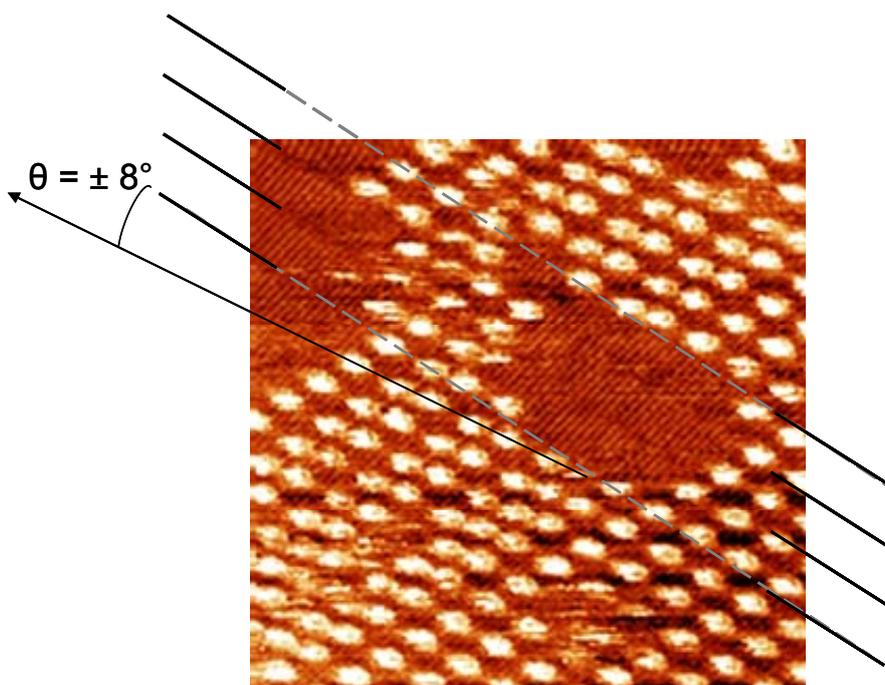


Figure 3.33 : Adsorption des HBC-C₁₂ sur C₃₃H₆₈. 44 × 44 nm², I_t = 70 pA, V_t = 0.743V.

Nous avons relevé les angles formés entre les molécules et les lamelles afin de déterminer si l'orientation des molécules était différente selon leur adsorption sur HOPG ou sur les différentes lamelles. L'angle relevé entre l'axe des mailles et les lamelles ne varie pas selon les templates utilisés.

D'après les images, on remarque que les mailles des phases formées par HBC-C₁₂ sur les sous-couches d'alcane prennent les mêmes configurations que sur HOPG. Cela atteste qu'elles subissent les orientations du graphite. Les alcanes s'adsorbent eux-aussi en épitaxie sur HOPG.

III.5.4. Dépôt de HBC-C₁₂ sur une monocouche d'acide

III.5.4.1. Structure de la monocouche d'acide mélissique

Le dépôt de la molécule d'acide mélissique C₂₉H₅₈COOH dans le *n*-tétradécane conduit à la formation d'une monocouche qui recouvre toute la surface. Un moiré typique du graphite est observé par transparence sur la figure 3.34. Ce Moiré n'empêche par l'adsorption des lamelles. Les images révèlent deux tailles de lamelles : ~6,6 nm et ~4,6 nm.

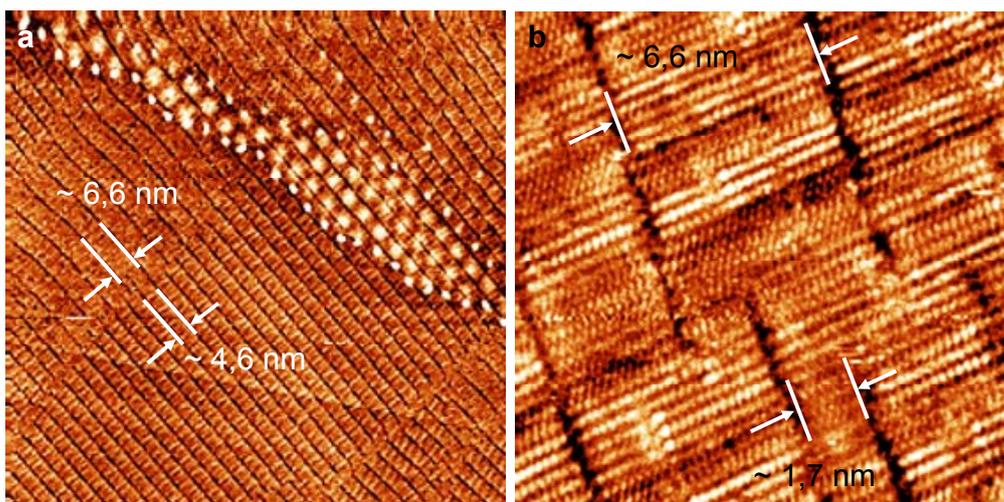


Figure 3.34 : a) Images STM ($146 \times 146 \text{ nm}^2$, $I_t = 24 \text{ pA}$, $V_t = 0.189$) montrant les lamelles d'acide mélistique co-adsorbées avec le *n*-tétradécane. Un moiré typique du HOPG est observé par transparence b) Image ($17 \times 17 \text{ nm}$, $I_t = 18 \text{ pA}$, $V_t = -0.509 \text{ V}$) montrant la continuité des lamelles formées par l'acide et le solvant.

Une image à plus haute résolution figure 6.34b montre une continuité entre les deux types de lamelles. Il s'agit d'une co-adsorption de la molécule d'acide avec le tétradécane, dont l'adsorption seule crée une lamelle de largeur $\sim 1,7 \text{ nm}$ sur l'image figure 6.34b. Comme dans le cas des alcanes, les molécules de lamelles adjacentes sont décalées d'une périodicité, et leur axe est perpendiculaire à l'axe des lamelles.

Cette co-adsorption est particulièrement favorisée du fait de l'accord entre les distances et explique cette continuité dans de l'image figure 6.8b. Il y a un rapport de $1/3$, $2/3$, $3/3$ entre la taille du $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, $\text{C}_{29}\text{H}_{57}\text{COOH}$, et les deux réunis. Une telle observation a été montrée par Thibaudau *et al.*⁵⁰

L'utilisation d'un autre solvant comme le phényloctane permet de s'affranchir de cette co-adsorption.

Discussion sur la commensurabilité

Les images STM présentées figure 3.35 révèlent une modulation de l'intensité du contraste dans la direction perpendiculaire à l'axe moléculaire (soit parallèle à l'axe des lamelles/rangées). Ce contraste est toujours observé lors du dépôt de la molécule dans le phényloctane. Le profil sur la figure 3.35c fait apparaître la modulation de contraste. On détermine la périodicité qui est de $\sim 3 \text{ nm}$, soit d'une largeur équivalente à 5-6 molécules. La hauteur apparente des molécules au niveau de cette modulation est deux fois plus importante que la hauteur apparente des autres rangées de molécules.

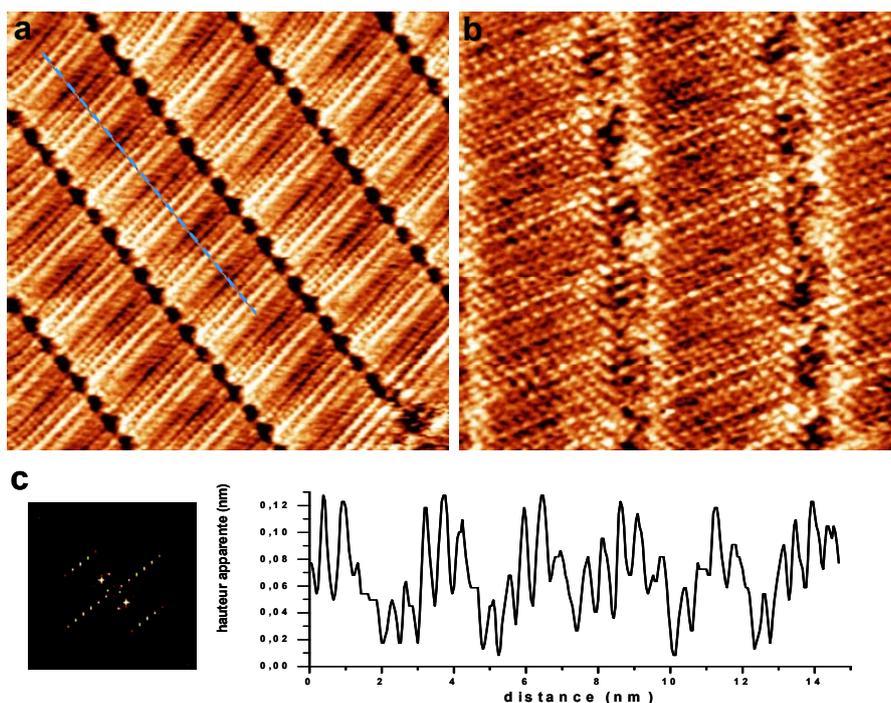


Figure 3.35 : Monocouche formée de molécules l'acide mélissique révélant un moiré. a) $45.1 \times 45.1 \text{ nm}^2$, $I_t = 24 \text{ pA}$, $V_t = 0.215 \text{ V}$. b) $12.5 \times 12.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 18 \text{ pA}$, $V_t = 0.190 \text{ V}$. c) Transformée de Fourier et hauteur apparente issue du profil tracé en bleu sur l'image 3.35a.

L'image de la figure 3.35b fait apparaître le réseau du graphite. Le moiré est toujours observable. On remarque en bord de domaines des points de contrastes plus prononcés. Il s'agit du contraste tête-tête du à l'assemblage par liaison H des deux fonctions acides carboxyliques. Suivant la longueur et le nombre pair ou impair des molécules, l'orientation des molécules va être différente et donnera lieu à des domaines de chiralité différente.⁵¹

Ce motif de moiré ou modulation de l'intensité n'est pas visible sur les images d'alcane et d'alcool. Le groupe terminal ou tête acide demande plus d'espace pour que la molécule s'adsorbe sur le graphite. Par conséquent, la distance entre les lamelles ($\sim 0.55 \text{ nm}$) est plus importante que celle décrite pour les alcanes (0.44 nm). Le réseau des molécules est incommensurable avec le substrat selon la direction des rangées, et il en résulte un motif d'interférences entre les molécules adsorbées et le graphite. Le modèle présenté figure 3.36 reflète le réseau moléculaire de l'acide mélissique.

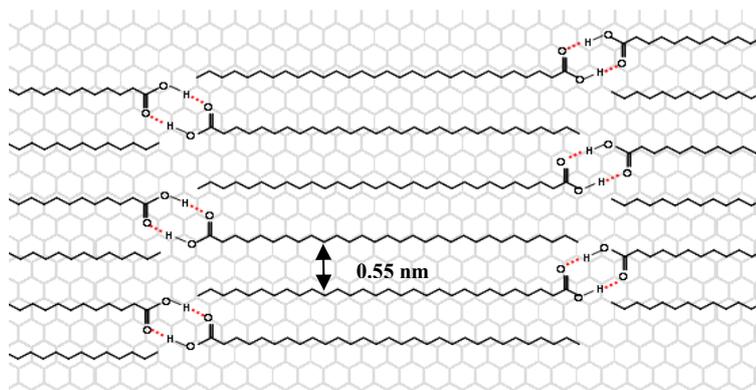


Figure 3.36 : Modèle de l'auto-assemblage de $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{COOH}$. Les liaisons hydrogènes apparaissent en pointillés rouges.

Contrairement à l'adsorption des alcanes qui est principalement régie par des forces inter-moléculaires et molécules-substrat, la monocouche formée de molécules d'acide carboxylique est influencée par les liaisons H fortes. Elles dictent la position des molécules entraînant une incommensurabilité sur le graphite.

III.5.4.2. Monocouche de HBC-C₁₂ sur C₂₉H₅₈COOH

Lorsqu'on dépose des molécules par-dessus la monocouche d'acide, on ne distingue plus le moiré préalablement observé le long des lamelles. Sur l'image figure 3.37, le contraste est cette-fois-ci intense entre les lamelles, au niveau des oxygènes et liaisons H impliquées.

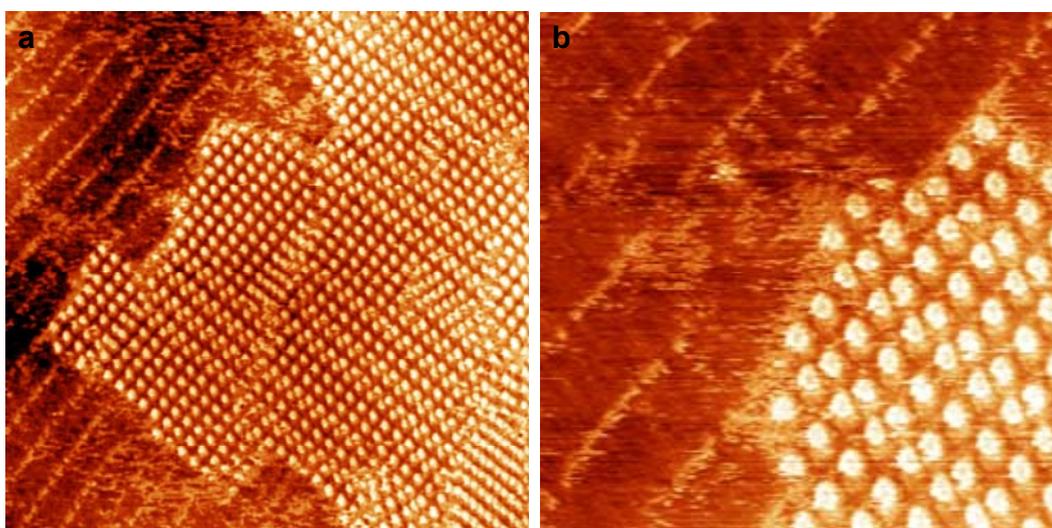


Figure 3.37 : Auto-assemblage de HBC-C₁₂ sur la monocouche d'acide. a) $115.1 \times 115.1 \text{ nm}^2$, $I_t = 27 \text{ pA}$, $V_t = 0.719 \text{ V}$. b) $25.2 \times 25.2 \text{ nm}^2$, $I_t = 22 \text{ pA}$, $V_t = 0.746 \text{ V}$.

Le dépôt de HBC-C₁₂ donne lieu à l'établissement d'une monocouche similaire à celle observée sur HOPG. Les domaines sont identiques à ceux rencontrés sur HOPG ou sur C₃₃H₆₈. Il n'est pas possible de distinguer le contraste de la sous-couche à travers la monocouche d'HBC, notamment parce que le contraste entre les molécules est uniforme et brouillé.

Le contraste des cœurs est très intense. Cependant, la résolution est moins précise que lorsque les molécules sont sur le graphite. On ne peut plus distinguer les lobes aussi précisément que sur HOPG. On suppose qu'il y a continuité entre les lamelles. De plus, les domaines des molécules (ici phase α) ne sont pas arrêtés par un bord de lamelles. Comme sur les monocouches d'alcanes, l'adsorption de HBC-C₁₂ sur une sous-couche d'acide conduit aux mêmes domaines de phases $\alpha \beta \gamma$.

III.5.5. Dépôt de HBC-Br sur une monocouche d'halogéno-alcane

III.5.5.1. Structure de la monocouche de $C_{16}H_{31}Br$

En utilisant cette molécule comme « template », on souhaitait exploiter les liaisons halogènes. A l'instar des liaisons H faibles, les liaisons halogènes faibles peuvent influencer les auto-assemblages, comme cela a été montré récemment.⁶² Le dépôt du dérivé bromé conduit à l'observation de lamelles comme montré figure 3.38a.

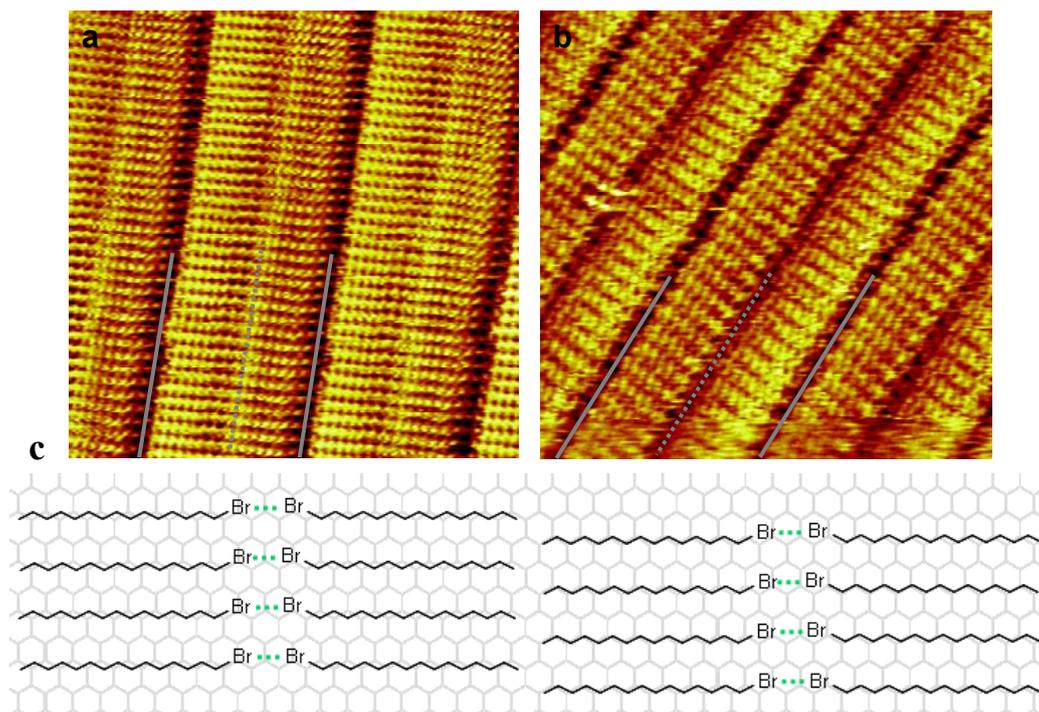


Figure 3.38 : Lamelles de bromohéxadécane sur HOPG. a) $13 \times 13 \text{ nm}^2$, $I_t = 23 \text{ pA}$, $V_t = -0.260 \text{ V}$. b) $12 \times 12 \text{ nm}^2$, $I_t = 28 \text{ pA}$, $V_t = 0.400 \text{ V}$. c) Modèle sur HOPG.

En modifiant les paramètres tunnel, il apparaît un contraste au milieu de la lamelle qui délimite deux rangées de lamelles. La distance d'une lamelle ($d \sim 1.9 \text{ nm}$) concorde avec la longueur théorique d'une molécule de $C_{16}H_{33}Br$. Comme dans le cas des alcanes, le contraste est plus important un atome de carbone sur deux.

Comme cela a déjà été observé,⁶³ on suggère un assemblage tête-tête de deux molécules avec les atomes de Br en vis-à-vis. La rencontre des deux atomes de brome est au milieu d'une lamelle. La rangée de contraste foncé sur la figure 3.38a. sépare deux extrémités méthyles des molécules. Cela met en évidence une interaction halogène-halogène, à l'instar des liaisons hydrogènes faibles. Cette interaction est de l'ordre de 15.4 kJ.mol^{-1}

III.5.5.2. Monocouche de HBC-Br sur $C_{16}H_{31}Br$

La molécule utilisée ici est HBC-Br. Cette molécule a été choisie pour deux raisons :

- la présence de l'atome de Br. Même si elles sont faibles, les liaisons halogènes pourraient modifier l'auto-assemblage.
- les phases formées sur HOPG sont désordonnées. On souhaite voir l'influence de la première monocouche sur l'ordre de la deuxième.

Le dépôt des molécules HBC-Br sur la monocouche d'héxabromodécane donne lieu aux auto-assemblages montrés figure 3.39.

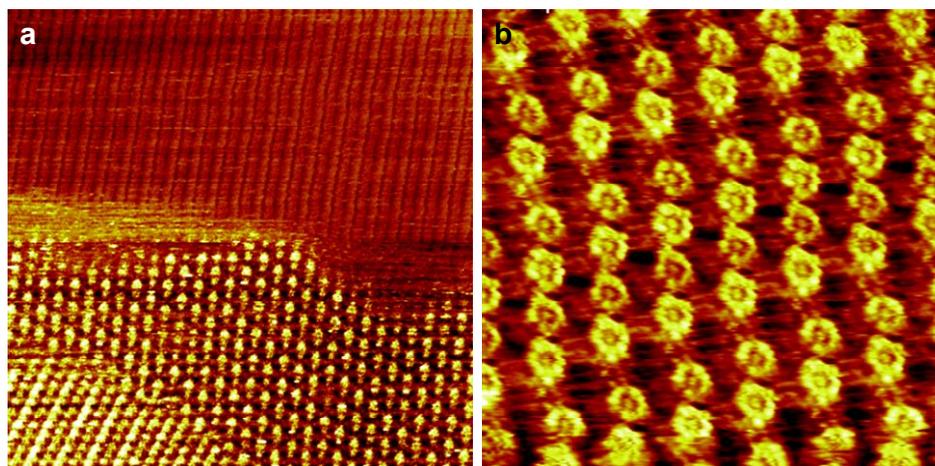


Figure 3.39 : Observation de molécules HBC-Br sur la monocouche de Bromohéxadecane. a) $92 \times 92 \text{ nm}^2$, $I_t = 52 \text{ pA}$, $V_t = -0.445 \text{ V}$. b) $20.5 \times 20.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 34 \text{ pA}$, $V_t = 0.387 \text{ V}$.

Les seules phases rencontrées sont les phases γ et β . La phase α n'a pas été obtenue. Ceci constitue une première différence avec l'adsorption de HBC-Br sur HOPG. La monocouche présente des domaines relativement étendus contrairement aux images obtenus sur HOPG et il y a moins de désordre apparent entre les domaines. La présence de la monocouche a donc permis une amélioration de l'ordre.

Evidence de la superposition des couches grâce aux hauteurs apparentes

Le tracé du profil peut renseigner sur les hauteurs relatives des couches. On a tracé deux profils sur l'image figure 3.40a. Il aurait été plus juste de comparer les hauteurs de chaque molécule en comparant avec celle depuis le graphite. Comme les molécules de la première monocouche recouvrent toute la surface, cette comparaison n'est pas possible.

Les cœurs apparaissent avec une hauteur plus élevée, car leurs densités électroniques sont plus importantes que les chaînes, non conductrices. Entre les cœurs, les chaînes devraient être au même niveau que les lamelles, puisque de même nature chimique. Le profil indique une hauteur à peu près équivalente entre les substituants des HBC et les chaînes au sein des lamelles.

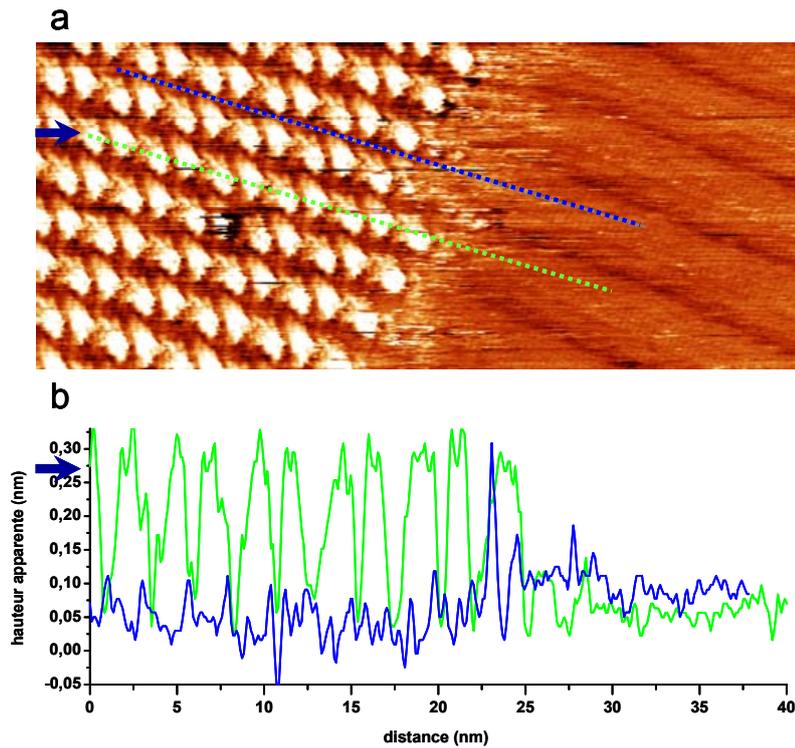


Figure 3.40 : Image d'une phase β de la monocouche d'HBC-Br et des lamelles de Bromohéxadécane. a) $53 \times 23 \text{ nm}^2$, $I_t = 25 \text{ pA}$, $V_t = 0.344 \text{ V}$. b) Les hauteurs apparentes correspondent aux profils tracés sur l'image STM.

Un outil supplémentaire pouvant révéler la présence d'une sous-couche est l'utilisation de la transformée de Fourier. Le LEED (Low Energy Electron Diffraction) est également utilisé⁶⁴. Il permet de retrouver la périodicité du réseau sous-jacent. L'analyse FFT de nombreuses images ne nous a pas été utile car le réseau sous-jacent n'était pas visible. Les auto-assemblages de HBC- C_{12} présentent les mêmes phases α , β , γ . Les paramètres de mailles de la phase α obtenue avec les différentes matrices sont consignés dans le tableau 3.11.

Substrat modifié par une monocouche de n : chaînes alkyles + fonctions terminales	Paramètres de maille de la phase α		
	a (nm)	b (nm)	θ (°)
HOPG seul	3.5	3.2	85
n = 25	3.4	3.2	85
n = 30	3.5	3.0	76
n = 32	3.5	3.2	80
n = 33	3.5	3.3	79
n = 34	3.5	2.9	79
n = 36	3.4	3.1	85
n = 46	3.6	3.1	85
n = 50*	3.5	3.2	84
n = 60	3.3	3.0	
Thiols (n=18)	3.4	3.0	81
Alcool (n=22)	3.4	3.1	77
Acide (n=30)	3.3	3.1	90
Brome (n=16)	-	-	-

Tableau 3.12 : Paramètres de maille mesurés d'après les images des monocouches d'HBC-C12. * d'après la référence⁴⁴

Les écarts rencontrés entre les différentes valeurs sont largement dans la gamme d'erreur des mesures. En premier lieu, les valeurs d'angles et images sur lesquelles sont effectuées les mesures peuvent être sujettes à caution. Suivant la planéité, la température et les conditions expérimentales, et le module piézoélectrique, le balayage de la pointe subit des dérives qui peuvent fausser les distances et les angles (voir chapitre I.4.3.1). Il n'est pas aberrant d'avoir des erreurs d'angle comprises entre 10 et 50 %.

L'image du graphite permet d'obtenir le réseau hexagonal et de s'en servir comme outil de comparaison.

Conclusion

Il n'y a pas de modifications de l'assemblage des molécules HBC-C₁₂ sur les alcanes et autres sous-couche. Cela confirme le rôle prépondérant des interactions molécules-molécules dans l'établissement de leur auto-assemblage.

Le fait de ne pas observer de structure différente ne signifie pas pour autant qu'il n'y a pas découplage des molécules du graphite mais il nous est difficile de le vérifier. Pour cela, il faudrait faire des expériences de spectroscopie. Un découplage électronique de molécule de pentacene sur une monocouche de HBC a été démontré à l'aide de la spectroscopie DRS (Differential Reflectance Spectroscopy).⁶⁴ Les auteurs montrent que l'assemblage est le même si la molécule est sur l'Au(111) ou sur la monocouche d'HBC. En revanche, mais les réponses optiques sont différentes. Dans ce cas, le découplage électronique n'était pas dû à une distance importante entre l'adsorbat et le substrat mais résulte d'une différence entre les bandes de niveaux d'énergie. La spectroscopie tunnel aurait pu être envisagée mais les mesures sur le HOPG et à l'interface liquide-solide ne sont pas reproductibles (thèse A.Popoff).

Dans notre cas, la séparation due à l'adsorption d'alcanes est d'environ 4.5 Å. L'espace créé entre les molécules et le substrat est suffisamment important pour découpler les molécules. On peut supposer les interactions avec le substrat diminuées.

Le gap des alcanes est grand (~7-8 eV),⁶⁵ son adsorption ne va donc pas modifier les états énergétiques du métal. L'écrantage serait alors principalement dû à la distance créée par la monocouche. Nous avons voulu vérifier cette hypothèse en envisageant des monocouches créant une gêne 3D importante et espaçant encore plus les molécules du substrat. Nous avons ainsi déposé deux molécules dans le *n*-tétradécane : un ester tristéaryl phosphite, ainsi qu'un dérivé silyllé. Les résultats n'ont pas été concluants puisque nous n'avons pas pu observer de monocouche avec ces deux composés.

Annexes du chapitre III

Annexe 1. Observation de dynamiques entre domaines

- Réarrangement de phases par diffusion des molécules en surface

Un réarrangement consiste en un changement de phase. Les séries d'images suivantes sont consécutives, le temps entre chaque image est de $\Delta T = 1 \text{ min } 20 \text{ s}$.

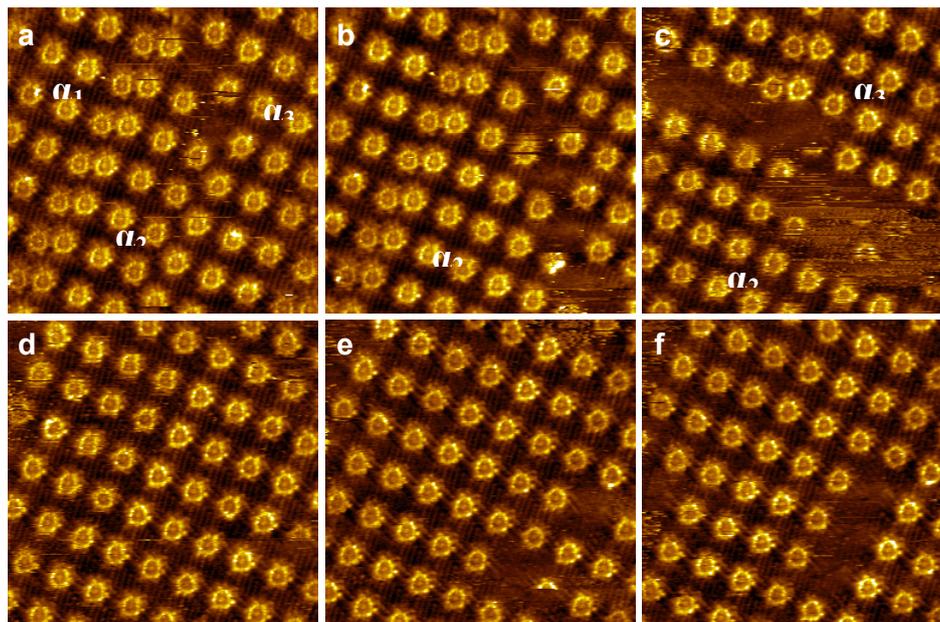


Figure A3.1 : 6 images consécutives montrant un réarrangement de deux domaines α . $24.7 \times 24.7 \text{ nm}^2$, $I_t = 29 \text{ pA}$, $V_t = 0.500 \text{ V}$.

Dans ce cas, la rencontre entre deux domaines α inéquivalents α_1 α_2 donne lieu à deux rangées de molécules en phase β . Les deux domaines α_2 et α_3 sont séparés par une ligne de dislocations image 12b). Celle-ci se déplace via un réarrangement des domaines puis disparaît pour ne laisser place qu'à un seul domaine figure 12d). Les images 12 e) f) montrent que les molécules continuent de bouger.

- Déplacement d'une ligne de molécules vers un réarrangement de phases :

La série d'images suivante montre des déplacements de rangées de molécules menant à l'établissement d'autres phases. Une rangée de molécules organisée dans la phase γ (pointillé bleu) se déplace pour former une rangée de dimère avec une rangée de molécules d'une phase α . Deux rangées de dimères s'assemblent vers l'établissement de la phase γ via le déplacement d'une seule rangée (pointillé jaune). Le temps écoulé entre chaque image est $\Delta T = 1 \text{ min}$.

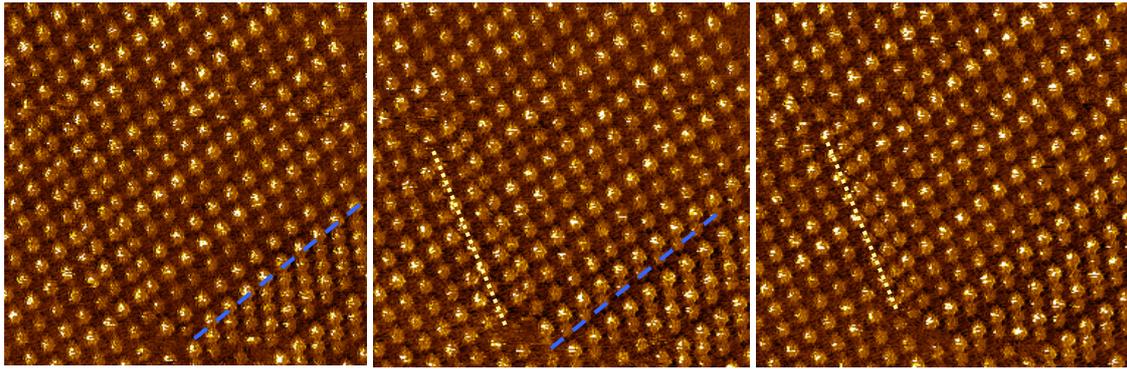


Figure A3.2 : Images consécutives montrant des rangées de molécules oscillant entre plusieurs positions. $52.3 \times 52.3 \text{ nm}^2$, $I_t = 30 \text{ pA}$, $V_t = -0.350 \text{ V}$

- Mûrissement d'Oswald

Nous reportons ici un phénomène de mûrissement d'Oswald qui a largement été observé dans de nombreux systèmes 3D (ref) et aussi dans des cristaux 2D. Un petit domaine (démarqué en pointillé blanc) disparaît au profit d'un domaine adjacent afin de minimiser l'énergie d'interface créée par les joints des deux domaines. Les deux images sont séparées par un temps $\Delta T = 2 \text{ min}$.

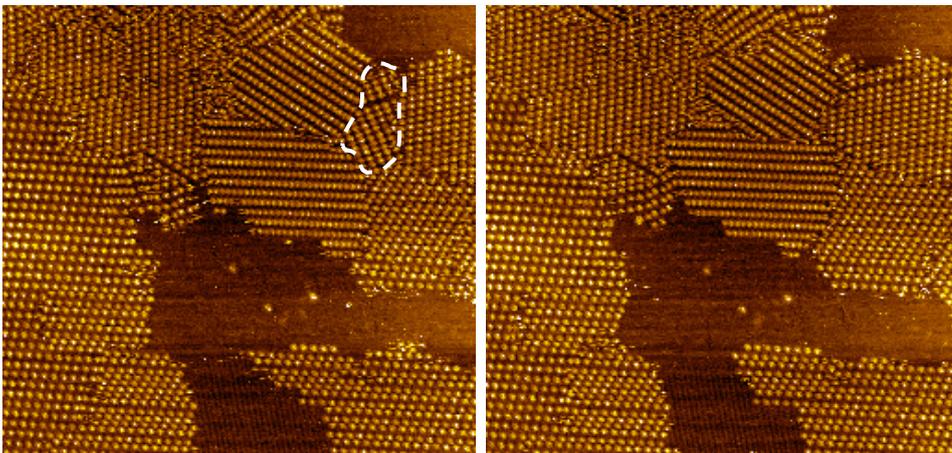


Figure A3.3 : Deux images consécutives montrant la disparition d'un petit domaine vers un domaine plus large. $150 \times 150 \text{ nm}^2$, $I_t = 55 \text{ pA}$, $V_t = 0.260 \text{ V}$.

Ces observations permettent de valider l'hypothèse de changement de phase par diffusion en surface des molécules et non un échange avec la solution. Le changement de phases n'est pas dû à un ajout de molécules autrement dit à des molécules venant du solvant mais plutôt du à un déplacement de molécules en surface soit une diffusion en surface.

Bibliographie du chapitre III

- (1) Piot, L.; Marie, C.; Feng, X. L.; Mullen, K.; Fichou, D. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 3854-+.
- (2) Piot, L.; Marchenko, A.; Wu, J. S.; Mullen, K.; Fichou, D. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16245-16250.
- (3) Schattschneider, D. *American Mathematical Monthly* **1978**, *85*, 439-450.
- (4) Mamdouh, W.; Uji-i, H.; Ladislaw, J. S.; Dulcey, A. E.; Percec, V.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 317-325.
- (5) Groszek, A. J. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1970**, *314*, 473-&.
- (6) J.Clayden; N.Greeves; S.Warren; P.Wothers *Organic chemistry* 2001.
- (7) Sellam, F.; Schmitz-Hubsch, T.; Toerker, M.; Mannsfeld, S.; Proehl, H.; Fritz, T.; Leo, K.; Simpson, C.; Mullen, K. *Surface Science* **2001**, *478*, 113-121.
- (8) Hooks, D. E.; Fritz, T.; Ward, M. D. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 227-+.
- (9) Mannsfeld, S. C. B.; Fritz, T. *Physical Review B* **2005**, *71*.
- (10) Franke, R.; Franke, S.; Wagner, C.; Dienel, T.; Fritz, T.; Mannsfeld, S. C. B. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*.
- (11) Fisher, A. J.; Blochl, P. E. *Physical Review Letters* **1993**, *70*, 3263-3266.
- (12) Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 321-335.
- (13) Groszek, A. J. *Nature* **1964**, *204*, 680-&.
- (14) Charra, F.; Cousty, J. *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 1682-1685.
- (15) Dmitriev, A.; Spillmann, H.; Stepanow, S.; Strunskus, T.; Woll, C.; Seitsonen, A. P.; Lingenfelder, M.; Lin, N.; Barth, J. V.; Kern, K. *Chemphyschem* **2006**, *7*, 2197-2204.
- (16) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Fichou, D. 2004, p 73-77.
- (17) Mamdouh, W.; Uji-i, H.; Gesquiere, A.; De Feyter, S.; Amabilino, D. B.; Abdel-Mottaleb, M. M. S.; Veciana, J.; De Schryver, F. C. *Langmuir* **2004**, *20*, 9628-9635.
- (18) Zacharia, R.; Ulbricht, H.; Hertel, T. *Physical Review B* **2004**, *69*.
- (19) Karl, N.; Gunther, C. In *28th Annual Scientific Meeting of Deutsche-Gesellschaft-fur-Kristallwachstum-und-Kristallzuchtung / 6th Annual Meeting of the Deutsche-Gesellschaft-fur-Kristallographie* Karlsruhe, Germany, 1998, p 243-254.
- (20) Gellman, A. J.; Paserba, K. R. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 13231-13241.
- (21) Yin, S. X.; Wang, C.; Qiu, X. H.; Xu, B.; Bai, C. L. In *Asia-Pacific Surface and Interface Analysis Conference (APSIAC 2000)* Beijing, Peoples R China, 2000, p 248-252.
- (22) Palma, C. A.; Bonini, M.; Breiner, T.; Samori, P. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1383-1386.
- (23) Palma, C. A.; Bonini, M.; Llanes-Pallas, A.; Breiner, T.; Prato, M.; Bonifazi, D.; Samori, P. *Chemical Communications* **2008**, 5289-5291.

- (24) Fischbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K.; Spiess, H. W.; Saalwachter, K. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 6408-6418.
- (25) Jackel, F.; Ai, M.; Wu, J. S.; Mullen, K.; Rabe, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14580-14581.
- (26) Hejtmanek, V.; Schneider, P. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1993**, *38*, 407-409.
- (27) Shao, X.; Luo, X. C.; Hu, X. Q.; Wu, K. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15393-15402.
- (28) Tahara, K.; Johnson, C. A.; Fujita, T.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Haley, M. M.; Tobe, Y. *Langmuir* **2007**, *23*, 10190-10197.
- (29) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Fichou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13682-13683.
- (30) Nion, A.; Jiang, P.; Popoff, A.; Fichou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2450-+.
- (31) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Taillemite, S.; Fichou, D.; Chouraqui, G.; Aubert, C.; Malacria, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2574-2581.
- (32) Qiu, X. H.; Wang, C.; Zeng, Q. D.; Xu, B.; Yin, S. X.; Wang, H. N.; Xu, S. D.; Bai, C. L. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 5550-5556.
- (33) Lei, S. B.; Yin, S. X.; Wang, C.; Wan, L. J.; Bai, C. L. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 224-227.
- (34) Kudernac, T.; Lei, S. B.; Elemans, J.; De Feyter, S. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 402-421.
- (35) Yoshimoto, S.; Tsutsumi, E.; Narita, R.; Murata, Y.; Murata, M.; Fujiwara, K.; Komatsu, K.; Ito, O.; Itaya, K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4366-4376.
- (36) Spillmann, H.; Kiebele, A.; Stohr, M.; Jung, T. A.; Bonifazi, D.; Cheng, F. Y.; Diederich, F. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 275-+.
- (37) Lei, S.; Surin, M.; Tahara, K.; Adisojoso, J.; Lazzaroni, R.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2541-2546.
- (38) Griessl, S. J. H.; Lackinger, M.; Jamitzky, F.; Markert, T.; Hietschold, M.; Heckl, W. A. *Langmuir* **2004**, *20*, 9403-9407.
- (39) Schull, G.; Ness, H.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A. J. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 14058-14063.
- (40) Lu, J.; Lei, S. B.; Zeng, Q. D.; Kang, S. Z.; Wang, C.; Wan, L. J.; Bai, C. L. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 5161-5165.
- (41) Schull, G.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A. J. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2954-+.
- (42) Popoff, A.; Fichou, D. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* **2008**, *63*, 153-158.
- (43) Weaver, J. F.; Carlsson, A. F.; Madix, R. J. *Surface Science Reports* **2003**, *50*, 107-199.
- (44) Piot, L.; Marchenko, A.; Wu, J. S.; Mullen, K.; Fichou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16245-16250.
- (45) Rabe, J. P.; Buchholz, S. *Science* **1991**, *253*, 424-427.

- (46) Uosaki, K.; Yamada, R. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4090-4091.
- (47) Marchenko, O.; Cousty, J. *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 5363-5366.
- (48) Cincotti, S.; Rabe, J. P. *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 3531-3533.
- (49) Tao, F.; Bernasek, S. L. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1408-1453.
- (50) Thibaudau, F.; Watel, G.; Cousty, J. *Surface Science* **1993**, *281*, L303-L307.
- (51) Tao, F.; Goswami, J.; Bernasek, S. L. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 4199-4206.
- (52) Paserba, K. R.; Gellman, A. J. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 6737-6751.
- (53) Morishige, K.; Takami, Y.; Yokota, Y. *Physical Review B* **1993**, *48*, 8277-8281.
- (54) Yang, T.; Berber, S.; Liu, J. F.; Miller, G. P.; Tomanek, D. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*.
- (55) Ilan, B.; Florio, G. M.; Hybertsen, M. S.; Berne, B. J.; Flynn, G. W. *Nano Letters* **2008**, *8*, 3160-3165.
- (56) Claypool, C. L.; Faglioni, F.; Goddard, W. A.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; Marcus, R. A. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 5978-5995.
- (57) Groszek, A. J. *Nature* **1962**, *196*, 531-&.
- (58) Herwig, K. W.; Matthies, B.; Taub, H. *Physical Review Letters* **1995**, *75*, 3154-3157.
- (59) Marchenko, A.; Lukyanets, S.; Cousty, J. *Physical Review B* **2002**, *65*.
- (60) Tersoff, J. *Physical Review Letters* **1986**, *57*, 440-443.
- (61) Barth, J. V.; Brune, H.; Ertl, G.; Behm, R. J. *Physical Review B* **1990**, *42*, 9307-9318.
- (62) Metrangolo, P.; Resnati, G. *Science* **2008**, *321*, 918-919.
- (63) Florio, G. M.; Ilan, B.; Muller, T.; Baker, T. A.; Rothman, A.; Werblowsky, T. L.; Berne, B. J.; Flynn, G. W. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 3631-3640.
- (64) Forker, R.; Kasemann, D.; Dienel, T.; Wagner, C.; Franke, R.; Mullen, K.; Fritz, T. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 4450-4454.
- (65) Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 605-+.

Chapitre IV

Influence de la température sur l'auto- assemblage d'une série de HBC

CHAPITRE IV Influence de la température sur l'auto-assemblage d'une série de HBC.

Parmi les nombreuses voies pour moduler la structure d'un auto-assemblage, la méthode la plus courante consiste à modifier la structure chimique.¹ D'autre part, l'influence des paramètres extérieurs tels que le solvant, la concentration, ou la modification de substrat a été étudiée dans le chapitre précédent. L'ordre moléculaire peut également être modifié par l'application de stimuli externes tel qu' une irradiation lumineuse,² un champ électrique,³ un champ magnétique,^{4,5} ou un changement de potentiel électrochimique.⁶

La température est un paramètre physique utilisé lors des expériences de STM sous vide.⁷ Des recuits sont effectués pour moduler les réarrangements moléculaires. Le contrôle de la température permet de mettre en évidence des phénomènes tels que la diffusion, la croissance et les dynamiques de domaines. D'autre part, il convient d'effectuer les mesures de spectroscopie tunnel à des températures très basses (quelques K).

La stabilité thermique s'avère un aspect important pour l'étude des assemblages moléculaires.⁸ Des études reportées sur des SAMs sur Au(111)⁹⁻¹¹ montrent l'importance du contrôle de ce paramètre pour construire des structures et développer des nanomatériaux. La variation de température a été notamment utilisée pour provoquer des changements de phases impliquant des liaisons H.¹²

Très peu d'expériences en température variable ont été réalisées à l'interface liquide-solide sur des molécules physisorbées.¹³⁻¹⁵ Généralement, la température à l'ambiante apporte suffisamment d'énergie pour observer des phénomènes de dynamiques.¹⁶ Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'auto-assemblage de dérivés HBC donnait lieu à un polymorphisme à T_{amb} . Afin de mettre en évidence des phénomènes de transitions de phases *in situ*, les expériences STM seront menées à différentes températures. Nous commencerons ce chapitre par l'étude de deux dérivés HBC branchés sur HOPG à T_{amb} puis décrirons l'évolution de leur arrangement après des recuits. Indépendamment de la température, des effets de contrastes au sein de la monocouche de HBC-C_{6.2} seront également montrés dans ce chapitre. Nous décrirons ensuite les transitions de phases de HBC-C₁₂ sur HOPG et Au(111). Cette dernière étude fait l'objet d'une publication.¹⁷ Enfin, nous étudierons deux autres dérivés afin de vérifier l'influence de la longueur des substituants sur les transitions de phase.

IV.1. Influence de la température sur des HBC branchés et linéaires sur HOPG

IV.1.1. Influence de recuits sur l'auto-assemblage de HBC-C_{8.2}

La molécule étudiée dans ce paragraphe se compose d'un cœur HBC substitué par 6 chaînes 4,8-diméthyl-octyle. Sa structure est présentée sur la figure 4.1a. Le quatrième carbone de la chaîne est un carbone asymétrique. La molécule a été synthétisée à partir d'un mélange de précurseurs énantiomères, le produit est donc racémique.¹⁸

IV.1.1.1. Structure de l'auto-assemblage à température ambiante

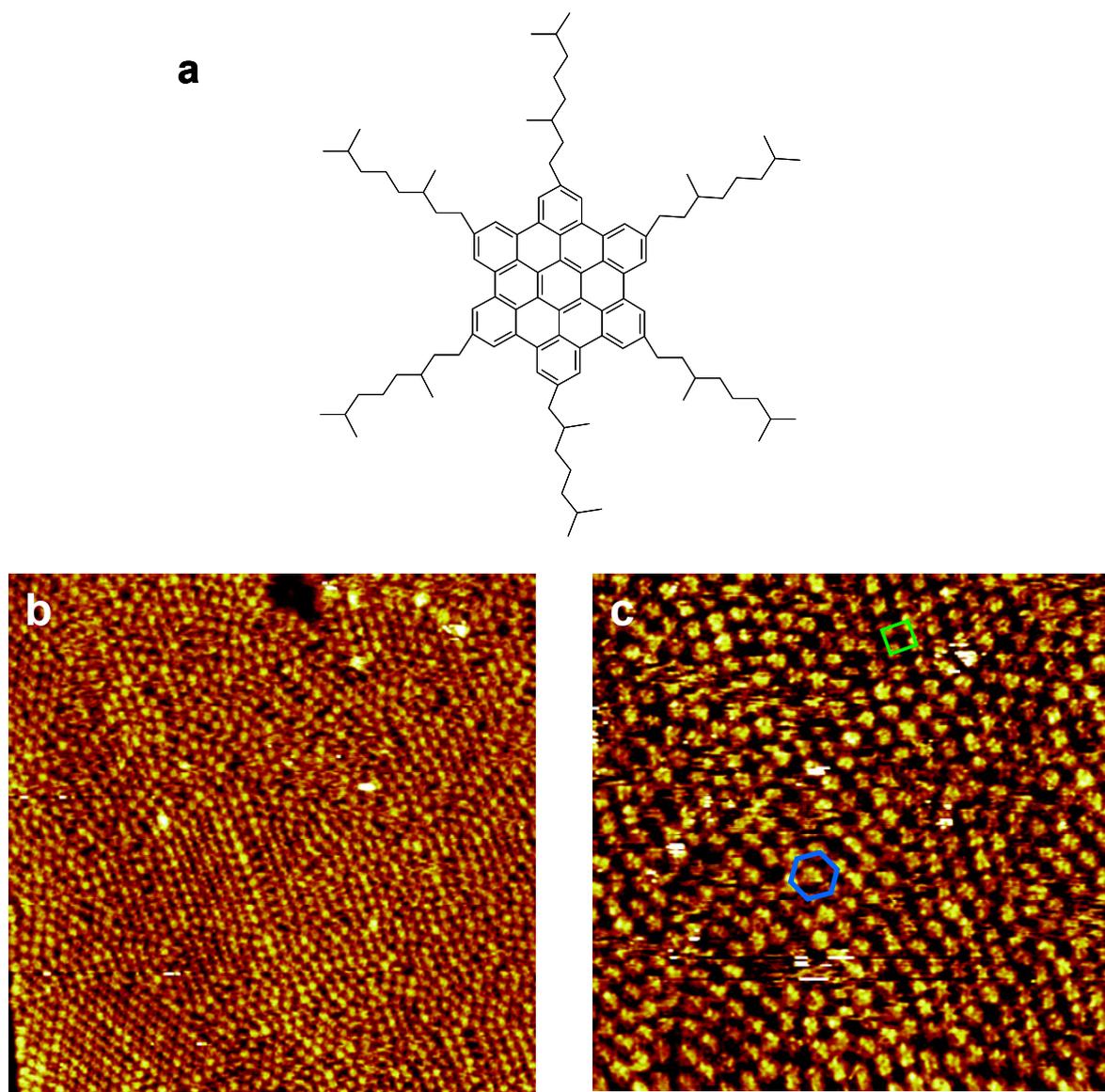


Figure 4.1 : a) Structure moléculaire de HBC-C_{8.2} racémique dans le phényloctane sur HOPG. b) Images STM ($80 \times 80 \text{ nm}^2$, $I_t = 77 \text{ pA}$, $V_t = 0.560 \text{ V}$) montrant des domaines de HBC-C_{8.2} à T_{amb} constitués de phases de structure hexagonale et carrée. c) Image STM ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$) montrant la répartition aléatoire des domaines hexagonaux (en bleu) et de structure carrée (en vert).

L'image STM de la figure 4.1b montre une organisation des molécules sur la surface qui ne présente pas un ordre élevé à longue distance. Néanmoins, on remarque sur l'image 4.1c que les molécules adoptent deux structures qui se déclinent en 2 orientations :

- une structure hexagonale compacte η de paramètres $a = b = 2.0 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 60^\circ \pm 0.5^\circ$. Deux domaines de cette même structure existent et sont orientés à 30° l'un de l'autre (la structure est matérialisée par un hexagone bleu sur l'image 4.1c).
- une structure carrée, faiblement étendue et de paramètres $a = b = 2.0 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 90^\circ \pm 0.5^\circ$. Deux domaines sont observées, également à orientés à 30° entre elles (la maille unitaire est représentée en vert sur l'image 4.1b).

Les domaines de chaque structure sont peu étendus ($\sim 10 \text{ nm}$). Les structures sont réparties de manière aléatoire donnant un aspect désordonné à la monocouche.

La distance mesurée entre les cœurs HBC est suffisamment grande (2 nm) pour que les chaînes à 8 carbones (de longueur $\sim 1 \text{ nm}$) s'adsorbent sur le substrat. Leur adsorption n'a cependant pas été établie. Le double branchement de la chaîne engendre probablement une gêne stérique qui empêche les chaînes de s'adsorber sur la surface HOPG. Une telle observation a déjà été rapporté Zhang *et al.* avec une molécule comportant un carbone asymétrique.¹⁹ Comme les auteurs, nous concluons que les chaînes se relèvent hors du plan.

L'image de la figure 4.2 fait apparaître la résolution intramoléculaire des cœurs conjugués ainsi que les chaînes octyles. Cette image montre un domaine de transition entre les structures carrées et hexagonales.

Après avoir observé l'arrangement moléculaire dans des conditions tunnel appropriée, les paramètres tunnel sont modifiés (fort courant, faible tension) afin d'accéder à la résolution du réseau de HOPG (cf chapitre I). Ainsi, nous pouvons déterminer l'orientation du réseau moléculaire vis-à-vis du réseau sous-jacent. On peut ainsi replacer les axes cristallographiques du graphite sur l'image montrant le réseau moléculaire. L'axe des molécules dans la maille est orienté à 15° d'un des axes préférentiels du graphite. Sur la figure 4.2a, le contraste des cœurs rappelle la symétrie 6 de la géométrie de la molécule. L'attribution du contraste est complexe et les motifs observés ne reflètent pas systématiquement la position et la forme de la molécule. Nous négligerons la possible contribution du solvant dans le contraste et faisons l'hypothèse que chaque point de contraste brillant correspond à chaque extrémité de la molécule. On détermine ainsi que l'axe C_6 des cœurs HBC est orienté à 0° de l'un des axes cristallographiques du graphite, soit en position « AB » (Chapitre III).

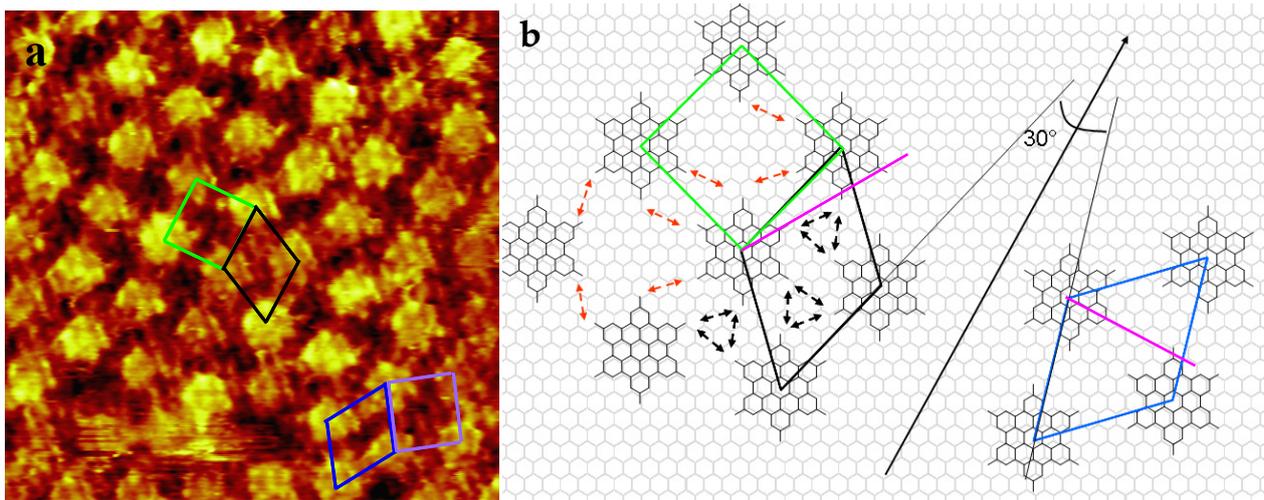


Figure 4.2 : Images STM ($15 \times 15 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.800 \text{ V}$) d'un domaine de transitions entre phases hexagonales et carrées HBC- $C_{8.2}$. Modèle proposé sur HOPG. Les deux structures hexagonales de l'image (en noir et bleu) sont orientées de 30° . Les flèches matérialisent les distances entre plus proches voisins via une possible interaction entre les substituants. L'angle formé entre l'axe C_6 et l'axe des mailles (trait rose) est différent selon les deux mailles hexagonales et explique la présence des deux domaines.

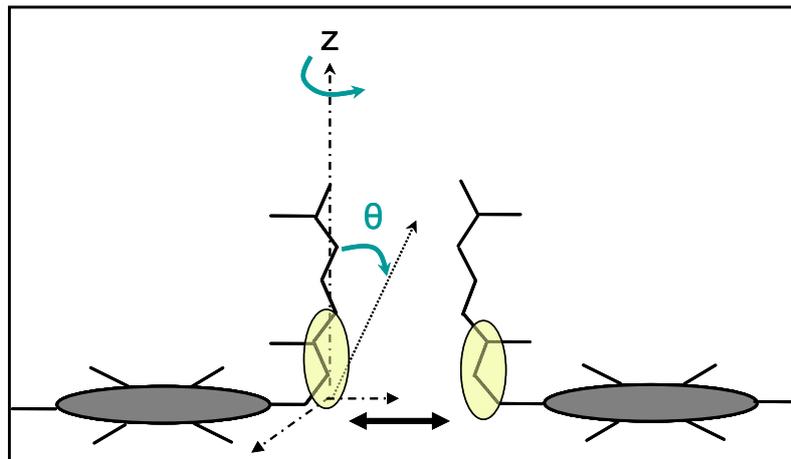


Figure 4.3 : Schéma de deux molécules HBC- $C_{8.2}$ dans la phase η . Le cœur est représenté par un disque gris. Les chaînes ne sont pas strictement perpendiculaires mais peuvent s'orienter selon un angle θ et tourner selon l'axe z . Le deuxième carbone partant du cœur HBC est soit adsorbé sur HOPG, soit hors du plan. Différentes conformations des chaînes sont possibles mais nous suggérons que les chaînes se positionnent afin de favoriser leurs interactions (comme le montre la flèche noire).

Les éléments de symétrie déterminés précédemment permettent de proposer un modèle (figure 4.2b) de l'arrangement des domaines de HBC- $C_{8.2}$ sur HOPG. L'existence de deux mailles provient du fait que l'angle de l'axe C_6 d'une molécule (représenté en rose sur la figure 4.2b) est tourné d'un angle différent de 30° vis-à-vis de l'axe de la maille. La position du cœur peut donc adopter deux configurations donnant alors lieu à deux domaines. On remarque que les deux mailles unitaires hexagonales se déduisent l'une de l'autre en effectuant une symétrie axiale par rapport à l'axe du graphite (voir modèle figure 4.). En

outre, la maille unitaire hexagonale est de même symétrie 3 que HOPG. Ainsi, elle est invariante aux opérations de symétries du substrat. Cela explique l'observation unique de 2 domaines au lieu de 12 déterminés pour les mailles de HBC linéaires dans le chapitre III.

La figure 4.3 représente de manière schématique le positionnement possible des chaînes situées hors du plan. En raison de la flexibilité de la chaîne carbonée, celle-ci peut former un angle θ et autour de l'axe z. La première liaison -C-C- du substituant partant du cœur aromatique reste néanmoins fixée par le carbone sp^2 . Il est possible que les deux premiers carbones de la chaîne alkyle soient adsorbés sur le substrat et participent au contraste tunnel observé entre les cœurs (dessiné en jaune sur la figure 4.3). De plus, d'après des études expérimentales⁹ et théoriques, les auteurs ont montré une influence de la longueur des chaînes sur le contraste tunnel en raison du transfert électronique à travers des liaisons σ dans des chaînes carbonées.

Pour des raisons de simplicité, les chaînes ne sont pas représentées sur le modèle 4.3. D'une part, nous avons conclu qu'elles se situaient hors du plan et d'autre part, nous n'avons pas clarifié leur position d'après l'image 4.2. Cette image permet néanmoins de visualiser des contrastes entre les cœurs mais le fait qu'ils soient tous orientés verticalement suggèrent un effet de contraste dû au balayage et non à l'arrangement des chaînes.

Le positionnement des chaînes entre les cœurs HBC est différent d'une structure à l'autre (hexagonales ou carrées) matérialisé par des flèches sur le modèle de la figure 4.2b). La position des 3 substituants convergent vers le même point dans la structure hexagonale, (flèches noires sur le modèle figure 4.2). Seules deux extrémités sont des proches voisins dans le cas de la structure carrée (flèches rouges).

La présence de branchement méthyle est une source de désordre dans l'arrangement 2D. Pourtant, Samori *et al* montre dans un article que la molécule purement énantiomère HBC-C_{8.2} forme un domaine hexagonal régulier.²⁰ Les substituants de la molécule étudiée dans notre cas comportent des carbones asymétriques qui sont répartis de manière aléatoire.¹⁸ Cette dissymétrie pourrait alors expliquer le désordre observé. La molécule HBC-C_{6.2} que nous étudierons dans le paragraphe suivant est aussi un produit issu d'une synthèse de réactifs racémiques et nous verrons qu'elle s'auto-assemble selon un arrangement très ordonné. La présence de branchement ne constitue donc pas un argument valable pour expliquer le désordre apparent. De plus, il y a été montré que la chiralité d'une molécule en 3D ne se transférait pas systématiquement en 2D.¹⁹ La nature des chaînes induit un encombrement stérique. De plus, les chaînes adoptent différentes conformations (une seule est représentée sur la figure 4.3). Elles empêchent ainsi une croissance homogène des domaines.

Il a été montré qu'un recuit permettait d'améliorer l'ordre à longue distance afin d'obtenir une phase dense (comme par exemple le cas des alcanes-thiols sur l'or²¹). Ainsi, afin de vérifier le rôle des chaînes dans l'ordre des domaines, deux recuits ont été effectués sur la monocouche HBC-C_{8.2} désordonnée.

IV.1.1.2. Influence d'un recuit à 40°C et à 70°C sur la monocouche de HBC-C_{8,2}

L'image STM de la figure 4.4a montre l'auto-assemblage du composé HBC-C_{8,2} après un recuit à 40°C. Les domaines sont majoritairement constitués de phases hexagonales η . Ils sont délimités par des lignes de contrastes plus sombres orientées selon une même direction et parallèles entre elles (le long du profil blanc sur l'image). Au bord de ces domaines, l'arrangement adopte une structure carrée. Deux autres zones de contrastes sont également observées :

- la première, en contraste clair, délimite des domaines η et forme des méandres. Ce contraste est similaire à celui des molécules (hauteur apparente flèche rose). Ces alignements en méandres sont horizontaux et suivent préférentiellement des directions telles que 60° et 120°.
- la deuxième, en contraste foncé (voir flèches vertes) semble représenter des défauts. Il peut s'agir de lacunes de molécules ou bien de molécules associées par paires (dimères) dans une autre conformation ce qui induirait un contraste moins intense. La hauteur apparente tirée du profil (trait blanc) révèle que les molécules en dimères sont situées à une hauteur deux fois plus faibles que la majorité (flèche bleue).

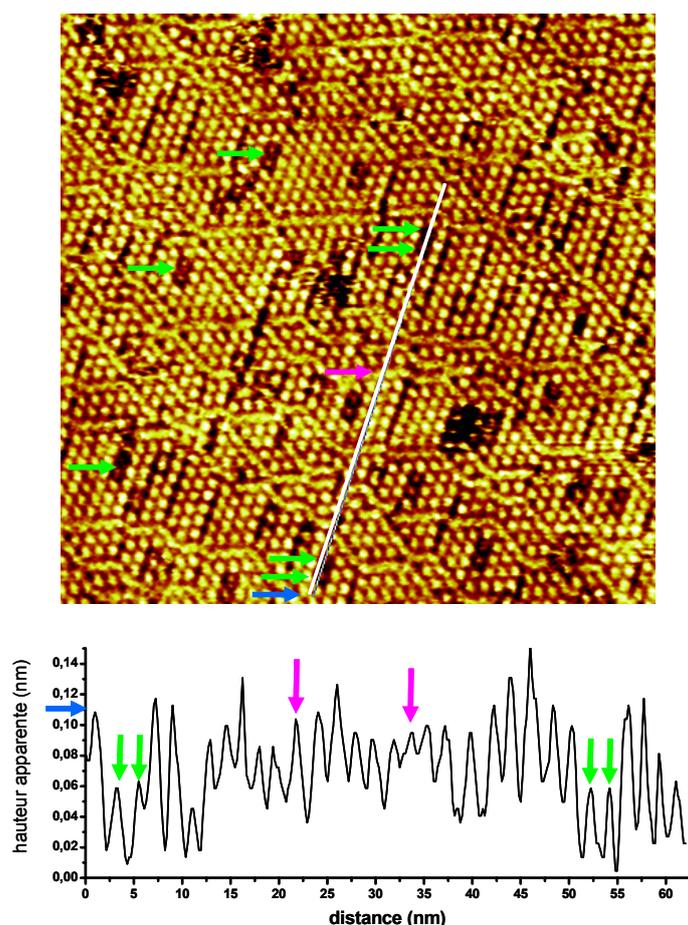


Figure 4.4 : Image STM ($84 \times 84 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 1.0 \text{ V}$) de la monocouche HBC-C_{8,2} sur HOPG dans le phényloctane après un recuit à 40°C. Hauteur apparente correspondante au profil tracé en blanc sur l'image. Les flèches de couleurs signalent des molécules présentant des contrastes différents.

Les deux types de contrastes montrés par l'image de la figure 4.4a sont assimilés à des défauts structuraux, que nous expliciterons dans le paragraphe suivant avec l'exemple de la molécule HBC-C_{6.2}. Malgré la persistance de défauts, la répartition des domaines après recuit n'est plus aléatoire et suit des orientations à 60 et 120° qui rappelle la symétrie du graphite.

La monocouche obtenue après un recuit au-delà de 70°C est présentée sur la figure 4.5. On constate que les phases η sont ordonnées sur des distances plus importantes (~ 30 nm) que ceux de la monocouche obtenue à T_{amb} ou après un recuit à T=40°.

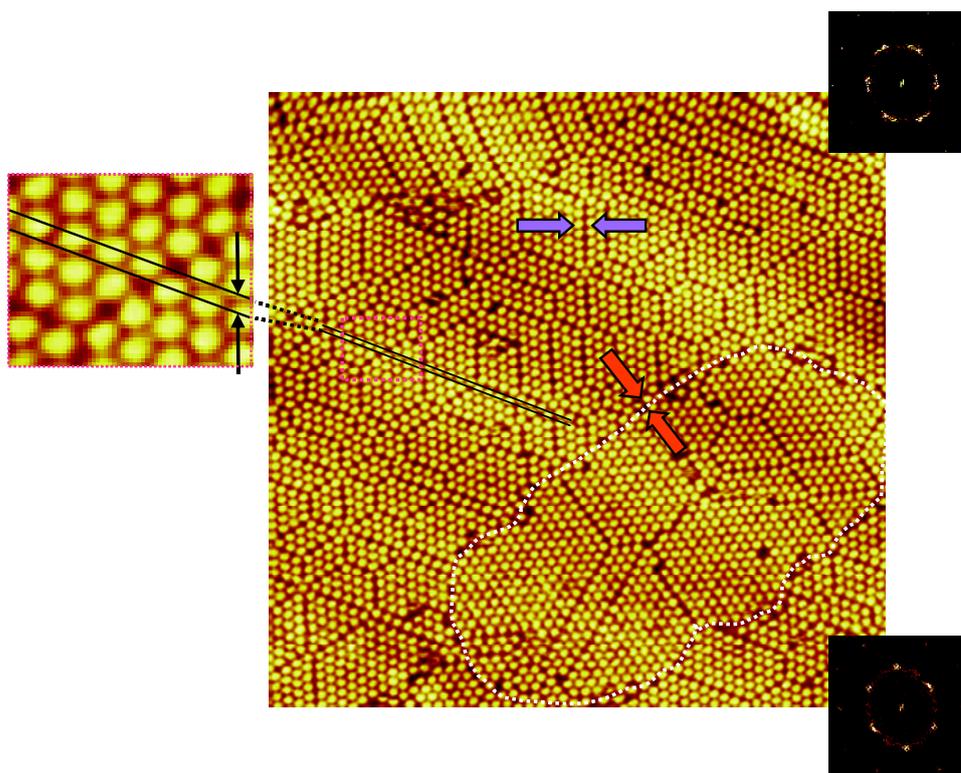


Figure 4.5 : Image STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$) après un recuit à 70° de HBC-C_{6.2} montrant des domaines majoritairement hexagonaux facettés. Le domaine délimité par des pointillés blancs est orienté selon un angle de 30° par rapport aux autres domaines de l'image. Les flèches violettes montrent l'arrangement carré des molécules le long des fautes d'empilement. L'encart à gauche est un zoom (délimité en rose) montrant le décalage en translation entre les mailles issues de deux domaines adjacents. Encart droit haut : Transformée de Fourier du domaine majoritaire. Encart droit bas : Transformée de Fourier du domaine délimité par les pointillés blancs.

L'image 4.5 révèle deux domaines différents de phase η séparés par des joints de domaines en contraste plus foncé. Les premiers sont de même orientation et occupe la majeure partie de l'image. Un deuxième domaine (délimité en blanc) est orienté à 30° par rapport aux autres domaines de l'image. On remarque que les phases forment des motifs facettés (en losange, en triangle, en parallélogramme ou en pentagone). Les fautes d'empilement suivent en effet des directions préférentielles telles que 60 et 120°. Les molécules le long de ces lignes s'organisent en structure carrée (flèches bleues et zoom). En

revanche, les molécules au sein des joints de domaines de deux phases η orientés à 30° sont mal ordonnées (flèches rouges).

Par ailleurs, on remarque que les domaines issus d'une même orientation et délimités par une phase carrée diffèrent les uns des autres par la position de leur maille. Si l'on trace deux lignes le long de chaque rangée (lignes noires sur l'image zoom), on remarque un décalage entre les deux de ~ 1 nm. Deux mailles adjacentes sont donc décalées par translation d'une valeur correspondant à la moitié du paramètre de maille de la phase η .

Après un recuit à 70°C de la monocouche désordonnée HBC-C_{8,2}, on constate que l'ordre à moyenne distance s'est amélioré. L'arrangement résultant correspond à une structure de type η . Afin d'adapter les différents domaines entre eux, les molécules au sein des lignes adoptent une configuration en structure carrée. Ces observations illustrent ainsi la diffusion des molécules sous l'effet de la température vers un arrangement final plus ordonné et de structure hexagonale. Par analogie, l'effet du recuit sur cette monocouche rappelle les arrangements de billes sphériques dans une boîte qui adoptent majoritairement une phase compacte hexagonale.²² Lorsque ces billes sont mélangées, elles adoptent également une phase carrée pour s'adapter aux bords de la boîte.

Nous allons maintenant décrire l'arrangement d'une molécule dont les branchements diffèrent de quelques atomes de carbone.

IV.1.2. Défauts structuraux de la monocouche de HBC-C_{6,2} dans le phényloctane

IV.1.2.1. Structure de la monocouche HBC-C_{6,2} à T_{amb}

Contrairement à HBC-C_{8,2}, l'adsorption de HBC-C_{6,2} dans le phényloctane conduit à la formation de domaines hexagonaux très étendus (sur plusieurs centaines de nanomètres). Les paramètres de mailles sont $a = b = 2.0 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 60^\circ \pm 2^\circ$. Comme cela a été observé avec HBC-C_{8,2}, seules deux orientations de la phase η coexistent sur HOPG. Compte-tenu de la symétrie 3 du substrat, on s'attendrait à observer 3 orientations de la maille plutôt que 2. Nous n'avons jamais relevé 3 orientations différentes. Cela s'explique tout d'abord par l'angle formé entre les domaines. La figure 4.5 présente deux domaines de phases η orientés les uns par rapport aux autres de 15° .

Comme précédemment, le réseau du graphite a été imagé après celui de la monocouche. Cela permet de déduire la relation d'épitaxie d'une maille η_A avec le graphite. On détermine également que l'axe des molécules dans la maille est orienté à $\sim \pm 8^\circ$ selon un axe cristallographique du graphite.

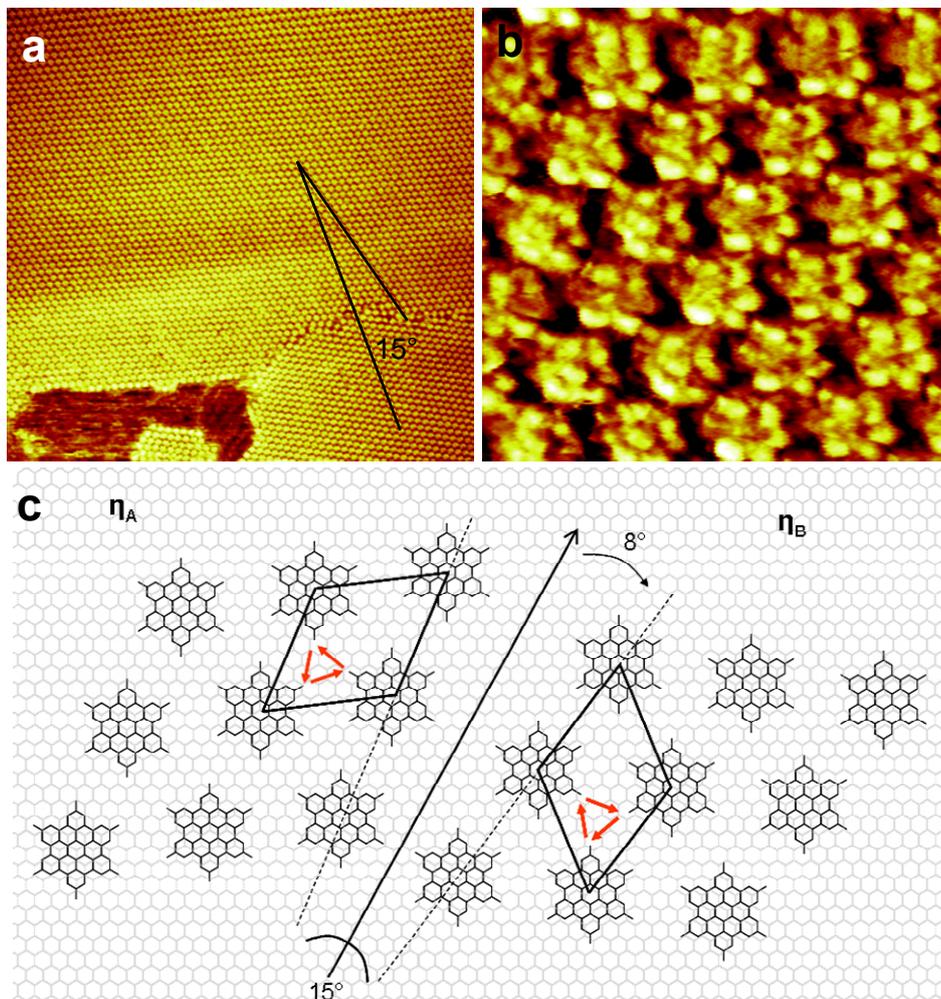


Figure 4.5 : a) Images STM ($120 \times 120 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.500 \text{ V}$) montrant deux domaines de HBC- $C_{6.2}$ orientés l'un par rapport à l'autre de 15° . b) Image STM ($9 \times 9 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.600 \text{ V}$). c) Modèle probable des deux réseaux η_A et η_B . Chaque réseau est orienté à $\pm 8^\circ$ d'un axe préférentiel de HOPG.

A partir des éléments de symétrie, la maille η_A est modélisée sur un feuillet de graphite est présentée sur la figure 4.5c. La maille η_B ne se déduit pas de la maille η_A par une simple rotation de 15° . Si tel était le cas, l'axe moléculaire serait orienté à 15° du graphite. Or, il est peu probable que la molécule adopte deux épitaxies (à 0 et 15°) au sein du même dépôt. Les deux domaines η_A et η_B se déduisent l'un de l'autre par une symétrie axiale et se placent à $\pm 8^\circ$ de part et d'autre d'un axe préférentiel du graphite. D'après ces observations et les paramètres de symétrie, le modèle le plus probable est proposé figure 4.5c. Comme pour HBC- $C_{8.2}$, les deux domaines existent de fait de l'angle entre l'axe C_6 de la molécule et l'axe de la maille. Il a en effet deux possibilités pour positionner une molécule vis-à-vis de sa voisine (flèches rouges). Les deux configurations possibles pour les chaînes génèrent ainsi deux domaines énantiomorphes.

On a pu voir dans le chapitre III que la chiralité des domaines de dérivés HBC linéaires venait de l'adsorption des chaînes. Lorsque les chaînes sont relevées comme dans l'adsorption des molécules branchées, il en résulte une maille hexagonale qui est de même symétrie que le réseau du graphite. La maille est alors invariante aux symétries du substrat. Le deux seuls domaines observés ici sont dus à la position du cœur vis-à-vis de la maille.

En outre, les différences relevées entre les deux molécules HBC-C_{6.2} et HBC-C_{8.2} confirment l'influence de la taille et de la géométrie des chaînes sur les auto-assemblages :

- bien que la géométrie de la maille et l'épitaxie des deux molécules branchés soient les mêmes, l'orientation des molécules dans la maille est légèrement différente. Plus précisément, la position des extrémités des cœurs diffère de 8° entre les deux configurations.
- l'ordre des domaines est relativement faible pour HBC-C_{8.2}, alors qu'il est important pour HBC-C_{6.2}.

Ces remarques montrent le rôle important des substituants, même désorbés, sur la formation des auto-assemblages. Les chaînes branchées ne sont pas adsorbées mais sont situées hors du plan de la surface. Cela entraîne une gêne stérique entre les cœurs. Plus particulièrement, on distingue deux positions possibles pour une molécule voisine vis-à-vis d'une première générant ainsi deux domaines orientés. Ces conformations accréditent l'influence des chaînes sur l'auto-assemblage et leur possible interdigitation dans l'espace. Bien que l'énergie d'adsorption des molécules soit majoritairement gouvernée par l'énergie d'interactions des cœurs avec le substrat, ces observations nous montrent une probable contribution liée à l'interaction entre les chaînes.

IV.1.2.2. Influence de la tension tunnel : mise en évidence de défauts structuraux

L'image STM de la figure 4.6 révèle différents contrastes entourant les molécules HBC-C_{6.2}. Une majorité de molécule est entourée d'un contraste aussi intense que celui du cœur, tandis qu'une proportion de ~15% est entourée d'un contraste faible. (les statistiques ont été réalisées d'après 5 images suffisamment grande tirées d'expériences et emplacements différents).

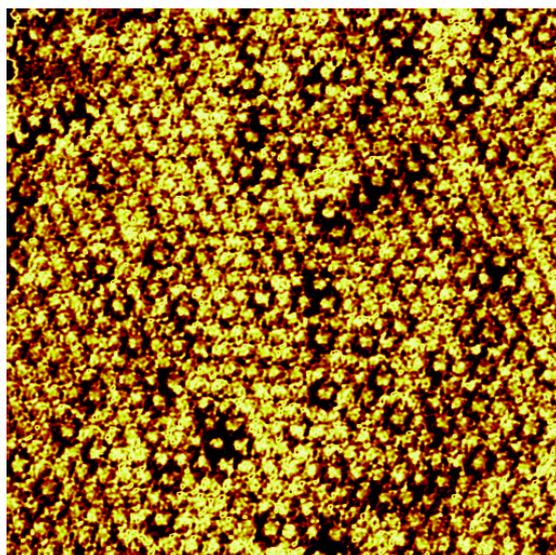


Figure 4.6 : Image STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$) révélant une répartition irrégulière des contrastes autour du cœur des molécules au sein d'un large domaine de phase η de HBC-C_{6.2} dans le phényloctane.

Ce type de contraste a été obtenu à plusieurs reprises, un effet de pointe est donc exclu.²³ La distribution des défauts ne suit pas une périodicité particulière. De plus, ils sont répartis en petits domaines et n'impliquent qu'une ou plusieurs molécules : un effet de moiré est également exclu. Ce contraste perdure après une variation des paramètres tunnel comme la tension, on déduit qu'il s'agit d'un contraste topographique.

La distance entre proches voisins a été mesurée pour les différents types de molécules. La distance moyenne séparant les molécules participant aux défauts est de 2.2 nm soit 10 % de plus que la distance moyenne entre les autres molécules (2.0 nm). Cette première observation met en évidence un lien inégal entre les différentes molécules. Ce contraste topographique est attribué à des défauts structuraux au sein de la monocouche.

Des conditions particulières d'imagerie ont permis de révéler un contraste différent de celui précédemment décrit, il concerne cette fois-ci l'image du cœur de la molécule. Les figures a) et b) ainsi que c) et d) présentées sur la figure 4.7 ont été enregistrées au même emplacement avec des valeurs de tensions différentes.

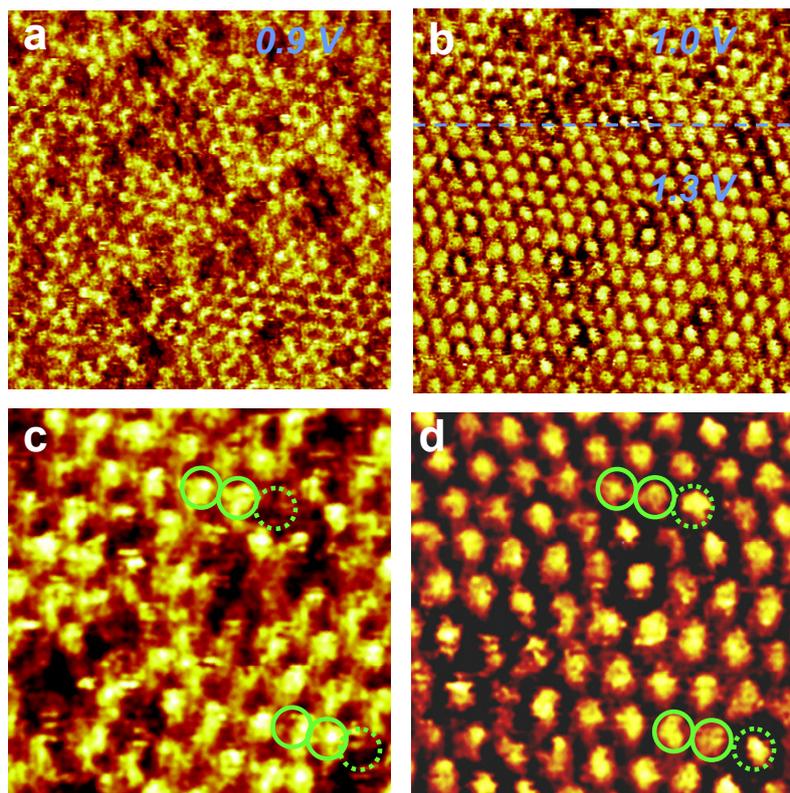


Figure 4.7 : Images STM montrant l'effet de la variation de la tension sur l'imagerie du réseau HBC-C_{6.2} dans le phényloctane. Les cercles verts entourent les mêmes molécules d'une image à l'autre. a) 37 × 37 nm², I_t = 20 pA, V_t = 0.9 V. b) 37 × 37 nm², I_t = 20 pA, V_t = 1.3 V c) 18 × 18 nm², I_t = 20 pA, V_t = 0.9 V d) 18 × 18 nm², I_t = 20 pA, V_t = 1.3 V.

Les contrastes topographiques de faible intensité dessinent des motifs reconnaissables sur les images 4.7c et 4.7d. Ils permettent ainsi de positionner les molécules d'une image à l'autre (entourées par des cercles dessinés sur les figures 4.7c et 4.7d). Le contraste des molécules au sein de défauts (entourées d'un cercle en pointillé vert sur les images de la figure 4.7a et 4.7c) est beaucoup moins intense que celui des autres molécules.

Lorsqu'on applique une tension de pointe de 0.9 V (figure 4.7a et 4.7c), les cœurs des molécules impliquées dans un défaut apparaissent avec une faible résolution et sont quasiment indiscernables. En augmentant progressivement la tension à 1.0 V (haut de la figure 4.7b.) à 1.3 V, les molécules apparaissent avec un contraste de plus en plus brillant. A une tension de 1.3 V, le motif des cœurs est rond et uniforme et surtout, il apparait avec le même contraste pour toutes les molécules.

La dépendance du contraste des cœurs HBC avec la tension indique qu'il s'agit d'un contraste électronique. On déduit que les molécules sous un défaut n'ont pas les mêmes propriétés électroniques que leurs voisines.²⁴

Discussion sur l'origine du contraste

Le contraste en STM peut avoir différentes origines.²⁵ La différence de contraste observée entre les cœurs évoque celle qu'il pourrait y avoir entre deux molécules appartenant à deux couches superposées. L'hypothèse que l'on puisse imager une première couche à 0.9 V puis une deuxième à 1.3 V a donc été discuté. En effet, selon leurs positions par rapport à la sous-couche (en *hollow*, *bridge* ou *on top* cf chapitre 3 paragraphe III.2.1) les molécules sont couplées différemment entre elles et avec le substrat, et cela influence le contraste final. On a donc suggéré que les molécules sous défauts appartenaient à une première couche, tandis que l'image à 1.3 V révélait toutes les molécules. Un tel phénomène avait été observé dans le cas de porphyrines.²⁶

Lors d'une expérience STM, nous avons obtenu des images qui semblaient montrer deux niveaux de molécules superposés. Les bords de la supposée première monocouche épousaient la même forme que ceux de la deuxième et d'autres motifs se répétaient. Le même effet est reporté dans la littérature où les auteurs montrent une image STM censée représenter une multicouche de phtalocyanines.²⁷ Il s'agit en fait d'un effet double-pointe. De plus, l'arrangement hexagonal des molécules n'est pas propice à la formation d'une seconde couche. En effet, les chaînes relevées créent une gêne stérique qui empêcherait d'autres molécules de venir s'assembler sur la première couche.

L'analyse de nombreuses images montre qu'il ne s'est pas formé de multicouches. En observant des bords de domaines, seul le graphite a pu être imagé. On conclut que les molécules font partie de la même monocouche, qu'elles soient en contraste faible ou intense.

Les défauts de structure révélés par les images STM indiquent que les molécules n'ont pas les mêmes liens entre elles selon leur appartenance à un réseau de défauts ou non. Cela est appuyé par une distance intermoléculaire plus grande. Il en résulte un faible lien entre les molécules qui impacte leur contact avec le substrat. Par conséquent, le contact électrique avec le substrat est différent et donne lieu au contraste électronique observé figure 4.7.

L'image de la figure 4.8a apporte des précisions quant à l'interprétation de ces contrastes. Elle révèle des contrastes très intenses entre les molécules. L'image 4.8c est un zoom de l'image 4.8a qui précise les motifs de contraste très intense entourant la majeure partie des molécules. Ce type de contraste a été observé plusieurs fois avec une pointe différente, un effet de substrat ou de pointe est donc exclu. On note que les molécules impliquées dans des défauts ne possèdent pas ces motifs particuliers.

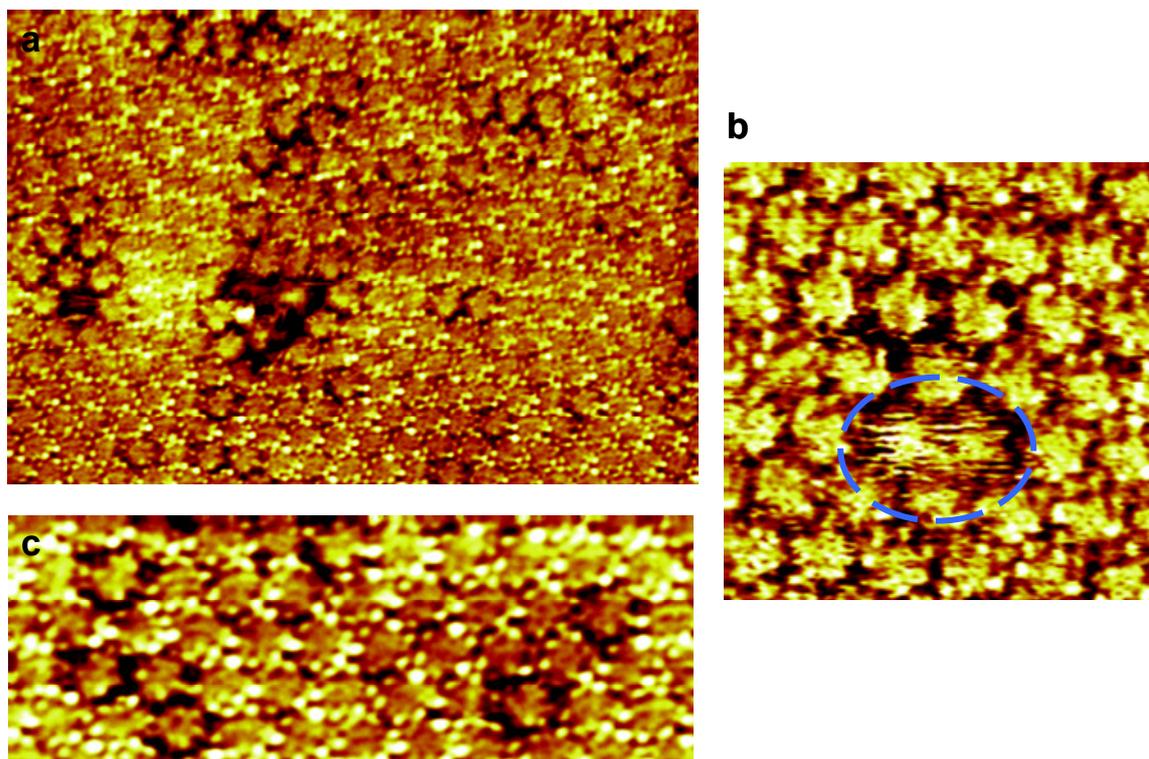


Figure 4.8 : Monocouche de HBC-C_{6.2} dans le phényloctane sur HOPG. a) Résolution intermoléculaire de la monocouche, $39 \times 27 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.800 \text{ V}$. b) Le contraste de deux molécules au sein d'un défaut (entourées d'un trait bleu) est typique de leur mobilité. $11 \times 11 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$. c) Zoom précisant la forme des contrastes entre les molécules. $22 \times 8 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.800 \text{ V}$.

En excluant le solvant, les seules molécules susceptibles de produire du contraste entre les cœurs sont les substituants branchés. Par ailleurs, il est étonnant de voir que l'intensité de ces contrastes est plus importante que celle des cœurs alors que ces derniers sont plus conducteurs que les chaînes.

On dénombre 12 points de contrastes très brillants, qui pourraient correspondre aux 12 substituants entourant une molécule. Le modèle des molécules est schématisé avec les chaînes relevées sur la figure 4.9. Il est possible de placer les chaînes en accord avec l'image 4.8. Les extrémités des 3 cœurs dessinent 3 motifs qui sont singulièrement plus intenses que les autres.

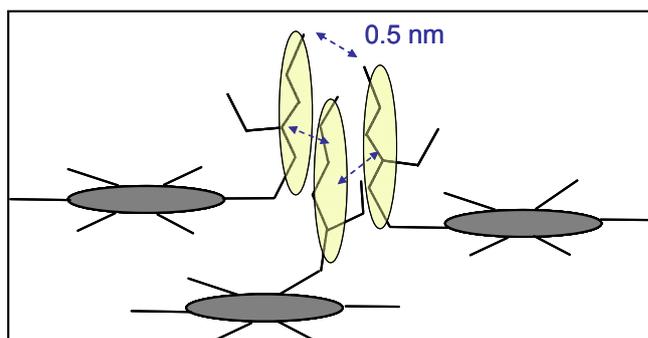


Figure 4.9 : Schéma de 3 molécules HBC-C_{6.2} et les possibles interactions entre les substituants. Le courant tunnel pouvant traverser les chaînes perpendiculaires au substrat menant au contraste observé figure 4.8b.

D'après l'image 4.8c, on remarque un espace entre chaque point de ~ 0.5 nm qui est la distance minimale pour laquelle l'interaction entre deux chaînes alkyles est favorable. L'observation de ce contraste pourrait signifier que les chaînes sont liées par une force qui les maintiendrait cristallisées entre elles. Cette observation confirme l'implication des chaînes dans la stabilisation de l'assemblage. Les molécules impliquées dans les défauts structuraux ne montrent pas ce type de contraste et cela confirme qu'elles ne sont pas dotées des mêmes interactions.

L'image STM présentée figure 4.8b montre une zone de défauts impliquant 6 molécules. Celles qui sont entourées par un trait interrompu bleu sur l'image sont faiblement résolues. Leur contraste se décrit comme une alternance de traits horizontaux clair/foncé. Cette résolution évoque celle d'un objet mal fixé et donc mobile.²⁸ Cette observation apporte donc une évidence supplémentaire de la mobilité de ces molécules. Le faible nombre de molécules impliquées dans les défauts indique que ceux-ci ne se propagent pas sur de grandes distances. Leigh *et al* ont reporté une variation de contraste au sein d'auto-assemblages similaire de fullerènes qu'ils ont imputés à la rotation des molécules.²⁹

Lors d'une même expérience où la monocouche HBC-C_{6.2} est visualisée comme quasiment parfaite, une simple modification des paramètres tunnel a permis de mettre en évidence des contrastes révélant des défauts dans la monocouche. Nous attribuons le contraste topographique à des liens inégaux entre les molécules. Les molécules impliquées dans les défauts sont par conséquent plus mobiles que les autres. Il en résulte un couplage différent des molécules mobiles avec le substrat. Ainsi, elles sont couplées différemment entre elles et avec le substrat : elles ont donc une densité électronique différente ce qui se traduit par un contraste électronique différent.²⁸

Influence de la température sur la monocouche

La monocouche a été observée après plusieurs mises en température, de 40° à 80°. L'auto-assemblage n'est pas modifié et les défauts structuraux décrits précédemment sont toujours présents. L'arrangement est déjà très compact à température ambiante, il ne peut donc pas y avoir de densification supplémentaire avec la température. Les défauts perdurent après recuit.

D'après les deux exemples présentés ci-dessus, on a montré que les interactions entre les substituants étaient en partie responsables des auto-assemblages formés. Si l'adsorption des cœurs est l'interaction première, l'interaction inter-chaîne régit la structure finale en influençant l'épitéxie des mailles. Les molécules ne peuvent plus adopter les différentes configurations liées à la symétrie du substrat. La désorption des chaînes induit une perte de chiralité 2D et amène à l'observation de deux domaines.

IV.1.3. Transitions de phases de HBC-C₁₂ dans le *n*-tétradécane

On a pu voir dans le chapitre III que l'auto-assemblage de HBC-C₁₂ présentait un polymorphisme. Celui-ci est notamment dû aux différentes possibilités qu'ont les chaînes pour se placer sur le substrat. Nous avons également pu remarquer une grande stabilité des domaines avec le temps. Afin de modifier l'équilibre entre les phases nous avons observé l'influence de la température sur le polymorphisme de HBC-C₁₂. La solution utilisée est relativement concentrée en molécules de HBC-C₁₂ diluée dans le *n*-tétradécane.

IV.1.3.1. $T = 40^{\circ}\text{C}$: transition $\alpha \rightarrow \beta$

A température ambiante, la majorité des molécules adopte la structure α . La phase β est également présente, comme montré sur l'image de la figure 4a capturée à 25°C.

La température est augmentée par palier : une température de 30°C est tout d'abord appliquée. La phase α étant toujours présente à cette température, nous appliquons une température de 40°. Après ce recuit, les deux phases α et β ne coexistent plus. Cela suggère que toutes les molécules se sont organisées en phase β et que la phase α a disparu. L'image figure 4.10b montre l'arrangement β majoritaire et organisé selon différentes orientations. Sur l'image 4.10b on remarque des lacunes de molécules entre les domaines. Il s'agit de zones de molécules mal résolues toujours en mouvement.

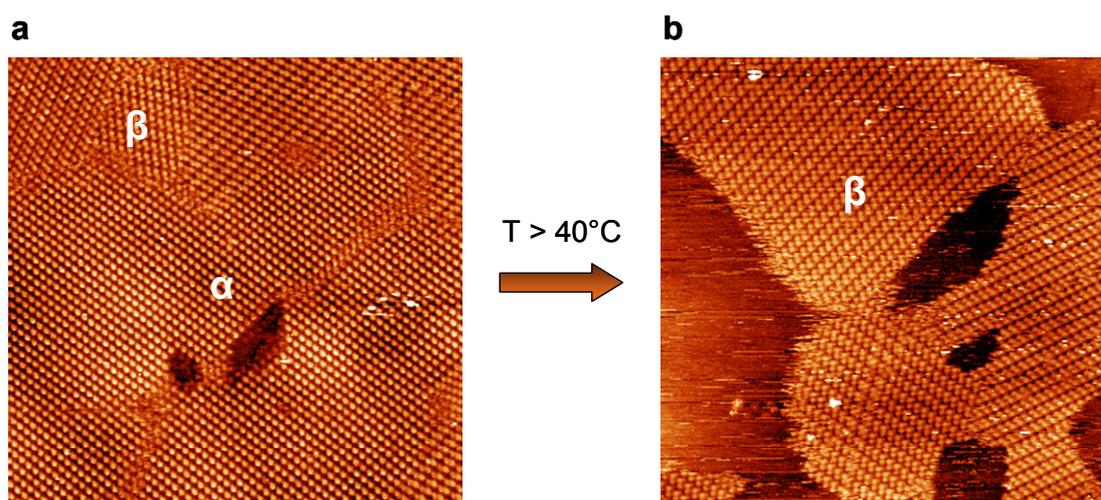


Figure 4.10 : Image STM montrant l'évolution de l'arrangement de HBC-C₁₂ dans C₁₄H₃₀ après $T=40^{\circ}\text{C}$ a) Phases α et β à T_{amb} ($148 \times 148 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.500 \text{ V}$). b) Monocouche formée uniquement de phase β après application d'une température de 40°C. $148 \times 148 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.5 \text{ V}$.

IV.1.3.2. $T = 50^{\circ}\text{C}$: transition $\beta \rightarrow \gamma$

En appliquant une température de 50°C , on observe la transition de phases $\beta \rightarrow \gamma$. Les trois images montrées figure 4.11 ont été prises consécutivement après application d'une température de 50°C durant plusieurs minutes. Les images ont été enregistrées à $T \sim 30^{\circ}\text{C}$, c'est pourquoi le système évolue plus rapidement qu'à T_{amb} .

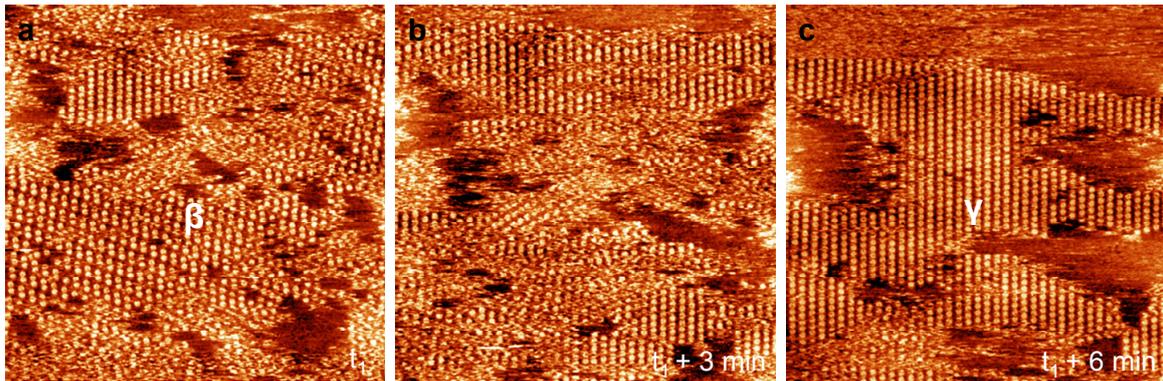


Figure 4.11 : Images successives ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t = 30 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$) montrant le passage discontinu de HBC- C_{12} d'une phase β à γ après application de $T=50^{\circ}\text{C}$ puis imagerie à $T \sim 30^{\circ}\text{C}$.

Cette transition n'est pas progressive. A $t = t_1$ on distingue les molécules en β , tandis que certaines sont déjà en phase γ . Sur l'image à $t = t_1 + 3 \text{ min}$ la résolution des molécules est brouillée. La désorption ainsi que l'effet de la température provoque un réarrangement des molécules et leur déplacement conduit à ce contraste. A $t = t_1 + 6 \text{ min}$, toutes les molécules adoptent la phase γ .

Une dizaine de minutes de chauffage a suffi pour révéler cette transition. En effet, il faut peu d'énergie pour modifier la structure puisque les énergies des systèmes sont très proches (cf chapitre III.1.6.2).

Après quelques minutes d'observation, la quasi-intégralité de la surface est recouverte de molécules en phase γ , comme l'illustre la figure 4.12a.

IV.1.3.3. $T=70^{\circ}\text{C}$: transition $\gamma \rightarrow \eta$

L'image figure 4.12.a présente deux domaines de phase γ . L'angle entre les rangées de molécules est de 150° . Il s'agit de deux domaines énantiomorphes tournés d'un angle de 120° , opération permise par la symétrie 3 du graphite.

Après un recuit à $T=70^{\circ}\text{C}$, les phases γ évoluent vers un réseau plus dense en molécules. La transition des molécules de la phase $\gamma \rightarrow \eta$ n'est pas totale mais s'effectue progressivement sur la surface. Les domaines de molécules en phase hexagonale sont séparés par des rangées de contraste sombre. Le même angle de 150° est rencontré entre l'axe des molécules. Une phase mixte des phases γ / η (la phase « labyrinthe ») s'est formée. Elle est illustrée sur l'image de la figure 4.12b.

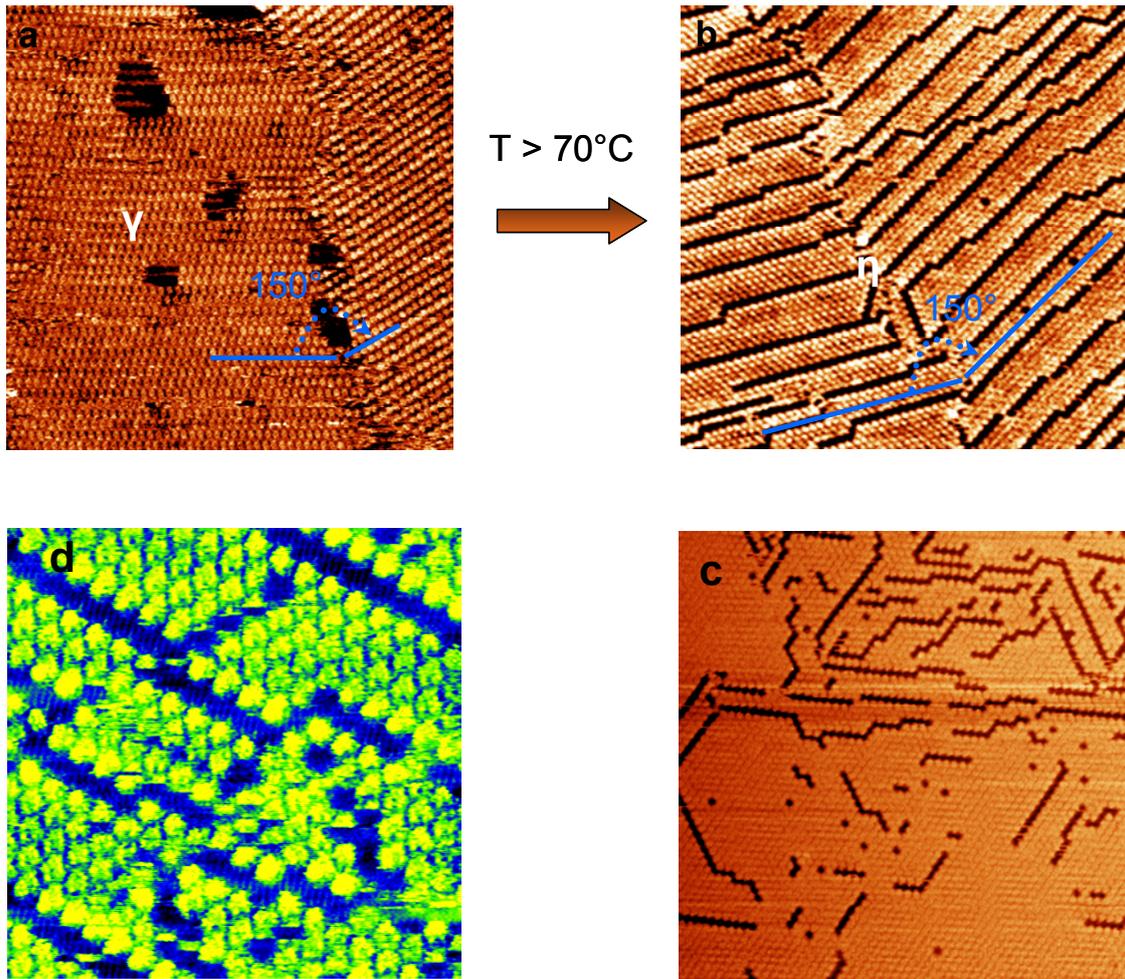


Figure 4.12 : a) Image STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t = 30 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$) montrant deux domaines chiraux en phase γ orientés à 150° . b) Image STM d'un même domaine après recuit à 70°C ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t = 13 \text{ pA}$, $V_t = 0.650 \text{ V}$) montrant des structures hexagonales orientées selon le même angle de 150° . c) Image STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t = 70 \text{ pA}$, $V_t = 0.700 \text{ V}$) obtenue après $T > 80^\circ\text{C}$. d) Image ($29 \times 29 \text{ nm}^2$, $I_t = 69 \text{ pA}$, $V_t = 0.700 \text{ V}$) montrant la résolution des molécules entre les domaines de phase η .

Les rangées de contrastes sombres qui délimitent les domaines denses η sont des lacunes de cœurs HBC. En fait, ce sont des zones d'adsorption des chaînes. Les molécules situées aux extrémités de ces domaines sont en configuration γ , comme le montre une image présentée figure 4.12d.

Les domaines moléculaires obtenus après $T > 70^\circ$ résultent d'une désorption partielle des chaînes rapprochant les cœurs vers une phase de type η . Les domaines η ainsi formés sont séparés par une zone de transition où une partie des chaînes des molécules reste adsorbée. La phase formée à $T=70^\circ$ est une phase mixte en phase γ et phase η . La monocouche n'a donc pas encore atteint son taux de compacité maximal.

On applique alors une température plus élevée $T > 80^\circ\text{C}$. Il y a moins de lacunes sur l'image de la figure 4.12c que sur celle de l'image 4.12b. En effet, la répartition des

domaines γ est moins étendue et plus aléatoire. Le taux de recouvrement des molécules à cette température est donc plus important. Cette phase est riche en phase η avec quelques domaines en phase γ .

A ces températures relativement élevées, se sont posées les questions du devenir du solvant ainsi que son rôle dans les transitions de phases. L'atmosphère saturée rendue possible grâce à la chambre environnementale n'empêche pas l'évaporation du solvant. Il est toujours présent pour des températures de 30-40° et permet la formation des phases α et β . Les expériences à température élevée ont été réalisées dans deux conditions : avec et sans rajout de solvant. On remarque que les transitions ont lieu pour les mêmes conditions de température : le solvant n'a donc plus d'influence une fois la phase γ formée.

Pour vérifier la stabilité des phases après chaque température, le substrat est laissé 24h. Lorsque la phase γ est formée, on laisse le substrat refroidir à T_{amb} . Lorsqu'il est imagé le lendemain, la phase γ perdure. L'opération est répétée pour toutes les phases formées. On conclut que les transitions de phases sont irréversibles. Cela indique qu'une fois formés, les réseaux sont stables. Ces études montrent également que le système évolue vers un réseau de plus basse énergie. La température apporte ainsi une énergie d'activation afin de franchir une barrière de potentiel.

Conclusion

Nous avons fait varier la température de 30 à 80°C d'une monocouche de molécules HBC-C₁₂ dans le *n*-tétradécane sur HOPG. De ces expériences nous déduisons plusieurs remarques :

- en augmentant la température, il est possible d'isoler chaque phase.
- les transformations de phase $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \eta$ s'accompagnent d'une compacité du réseau moléculaire.
- toutes les transitions sont irréversibles. Cette observation renseigne sur la stabilité relative des phases. Une fois formée, la phase hexagonale est stabilisée et perdure à température ambiante.
- l'application d'une température a permis l'évolution de réseaux de plus basses énergies. La barrière de potentiel à franchir est due à la désorption des chaînes.

Le but de ces expériences en température était de révéler les transitions de phases. On a pu déterminer les températures pour lesquelles il est possible d'isoler des phases. Le contrôle de la température pourrait être un moyen de « sélectionner » une phase.

Afin de généraliser ce résultat, les expériences ont été réalisées sur un autre substrat, l'Au(111).

IV.2. Polymorphisme de HBC-C₁₂ sur Au(111) contrôlé avec la température

L'influence de la température sur les molécules HBC-C₁₂ sur Au(111) a été étudié. On caractérise ainsi les transitions de phases dépendantes de la température pour le système {HBC-C₁₂/C₁₄H₃₀}.

Une solution de HBC-C₁₂ dans le *n*-tétradécane est préparée dans une gamme de concentration proche de la saturation (10⁻⁵-10⁻⁶ mol.L⁻¹). Une goutte de la solution est ensuite déposée sur l'Au(111) fraîchement flammé à l'air à l'aide d'une flamme propane-butane.

IV.2.1. T=20°C : Phase méta- α et α

IV.2.1.1. Phase métastable méta- α

La figure 4.13a présente une image de la surface Au(111) au premier instant du dépôt. Les domaines d'or nu caractérisés par l'alternance de domaines fcc et hcp ici alignés rectilignement sont visibles à travers les lamelles d'alcanes, attestant de sa bonne reconstruction $a(22 \times \sqrt{3})$.

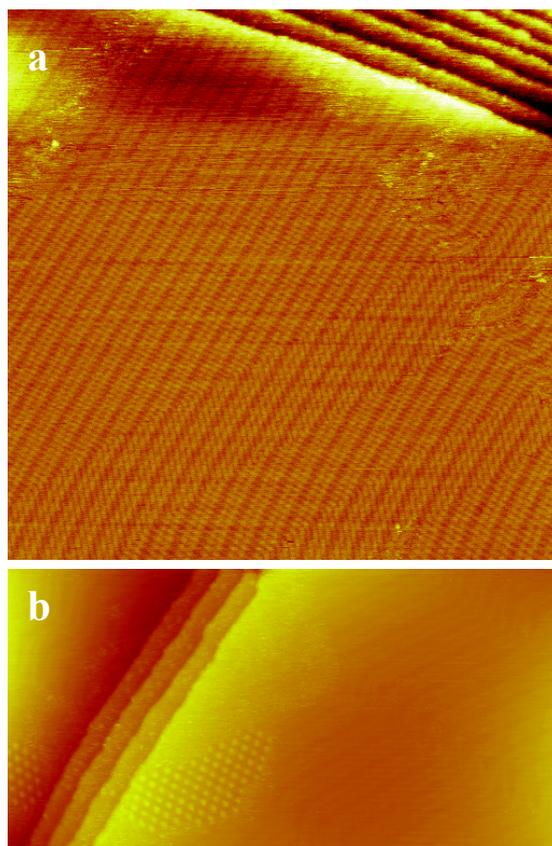


Figure 4.13 : Surface d'Au(111) au premier instant du dépôt HBC-C₁₂ dans le *n*-tétradécane. a) Domaines d'adsorption du *n*-tétradécane organisé en lamelles. La reconstruction typique de l'or est visible par transparence. 155 × 155 nm², I_t = 20 pA, V_t = 0.300 V. b) Observation de domaine méta- α en bords de marches. 50 × 26 nm², I_t = 20 pA, V_t = -0.200 V.

Sur les bords de marches en haut de la figure 4.13a, certaines zones sont mal résolues. Elles sont attribuées à des molécules mal adsorbées. On distingue des lamelles d'alcane, physisorbées et orientées suivant un angle de 120° sur la figure 4.13a. A cette température, l'adsorption du solvant prédomine celle des molécules.

Après une dizaine de minutes d'observation apparaissent des domaines peu étendus de molécules en bords de marches, comme montré sur l'image de la figure 4.13b. Ce premier domaine est appelé méta- α . Une image haute résolution révèle la structure interne du réseau figure 4.14. Ce réseau coexiste avec celui du solvant visible dans la partie haute de l'image STM figure 4.14a.

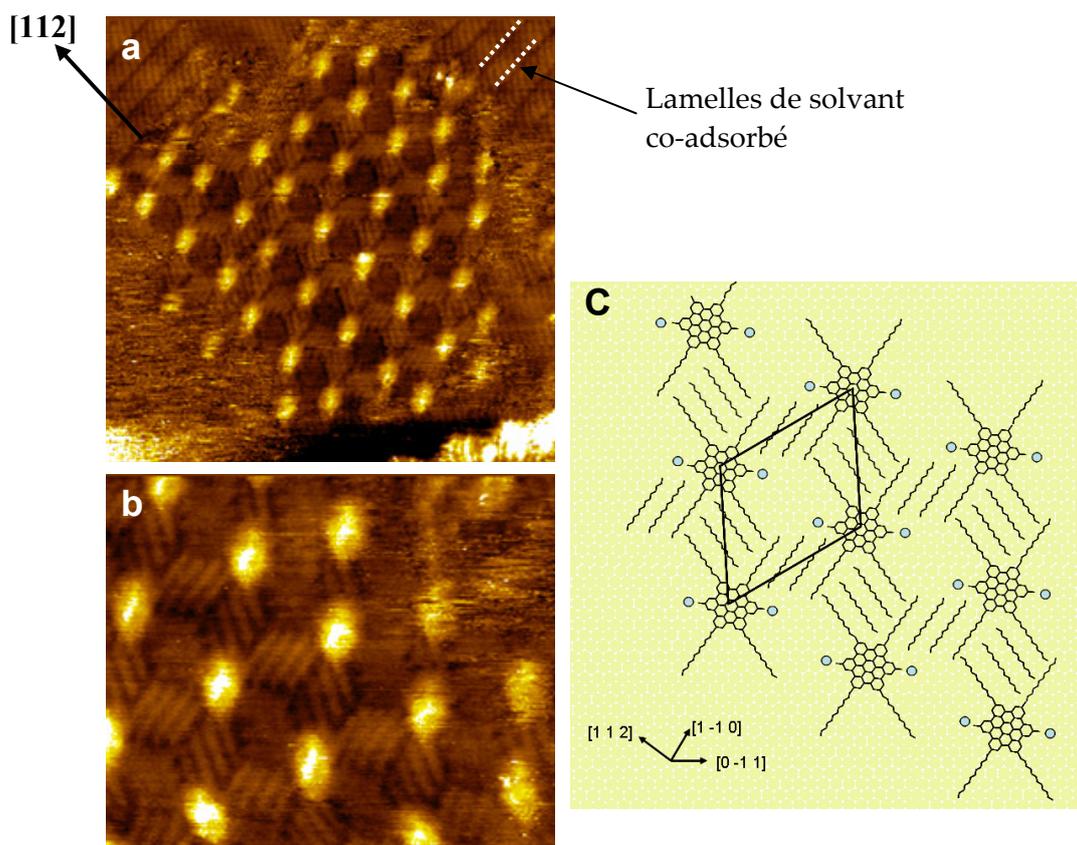


Figure 4.14 : Phase méta- α de la molécule HBC- C_{12} sur Au(111) en bords de marches. a) $30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.200 \text{ V}$. b) Détails de la phase montrant les chaînes adsorbées $14.2 \times 12 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.200 \text{ V}$. c) Modèle de l'adsorption des molécules en phase méta- α .

Le réseau méta- α possède un motif principal en forme de parallélogramme de paramètres de maille $a = b = 3.6 \text{ nm}$ avec un angle entre les deux axes moléculaires de 70° . La reconstruction en chevrons de l'or est discernable près des domaines de HBC et de n -tétradécane (image STM de la figure 4.14a). Cela permet de déterminer la relation d'épitaxie du réseau moléculaire avec la surface reconstruite. D'après l'image de la figure 4.14a, les cœurs HBC sont alignés suivant la direction $[112]$ et situés entre les domaines hcp et fcc de l' Au(111). Les chaînes dodécyles et le tétradécane sont orientées selon les axes $[10-1]$ et $[1-10]$.

Entre les molécules et le long de la direction [112], on remarque un contraste de faible intensité. On suppose que les chaînes ne sont pas adsorbées dans ces zones, situées entre les domaines fcc et hcp. Il est possible que cette direction ne soit pas favorable à l'adsorption des chaînes en termes d'énergie. D'après l'image de la figure 4.14b, les autres chaînes sont très bien distinguées, et s'adsorbent le long des régions fcc et hcp. Certaines zones de l'or, plus particulièrement les coudes, sont effectivement connus pour favoriser l'adsorption d'atomes métalliques.³⁰ Par ailleurs, on ne connaît pas l'énergie d'adsorption des chaînes alkyles sur Au(111). Il ne nous est donc pas possible de discuter ce résultat de manière quantitative. Le modèle de cette phase est montré sur la figure 4.14c, les chaînes non adsorbées sont représentées par des cercles. L'observation s'accorde avec la co-adsorption de deux molécules de *n*-tétradécane insérées entre deux chaînes linéaires.

Ce réseau est peu dense en molécule et présente une cavité de part l'espace laissé vacant par les chaînes désorbées. En effet, il semblerait que l'adsorption des chaînes soit défavorisée selon certaines directions préférentielles de l'or. Ces observations peuvent expliquer le caractère métastable de cette phase. Une structure plus dense que la phase méta- α est effectivement observée après quelques minutes d'observation. Il s'agit d'une phase de type α .

IV.2.1.2. Stabilisation de la phase α

A température ambiante, on constate que la phase méta- α disparaît au profit de la phase α , comme le montre la figure 4.15a prise quelques minutes après la figure 4.14a.

Les domaines de molécules HBC en phase α ainsi que ceux formés par le solvant coexistent. Les molécules de solvant sont en large excès relativement aux nombres de molécules HBC. L'influence du temps couplé à celui de la température engendre la désorption du solvant au profit de l'adsorption des molécules qui est favorisée par une diffusion accrue avec la température.

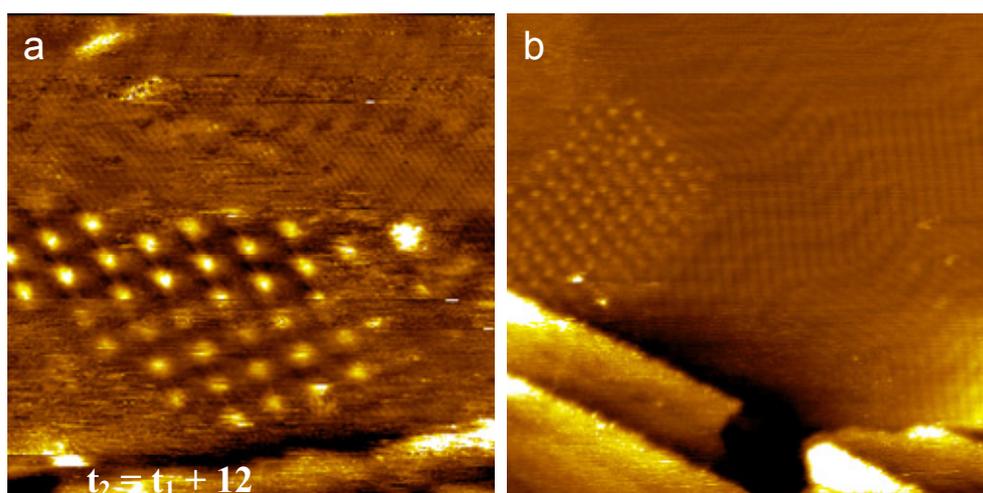


Figure 4.15 : Image STM ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.200 \text{ V}$) montrant l'arrangement de HBC- C_{12} de type α coexistant avec les lamelles de *n*-tétradécane. L'image a été capturée 12 minutes après l'observation de l'image 4.14a. b) Réseau peu étendu d'un domaine α et la reconstruction de l'or. $70.5 \times 70.5 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.200 \text{ V}$.

IV.2.2. T= 26°C : Phases α et γ

IV.2.2.1. Phase α

Entre T=20°C et T=25°C la phase majoritaire est la phase α et son taux de recouvrement atteint presque 100 %. L'augmentation de la température accélère vraisemblablement la cinétique d'adsorption des molécules. Plusieurs domaines orientés selon différentes directions sont distingués d'après l'image figure 4.16.

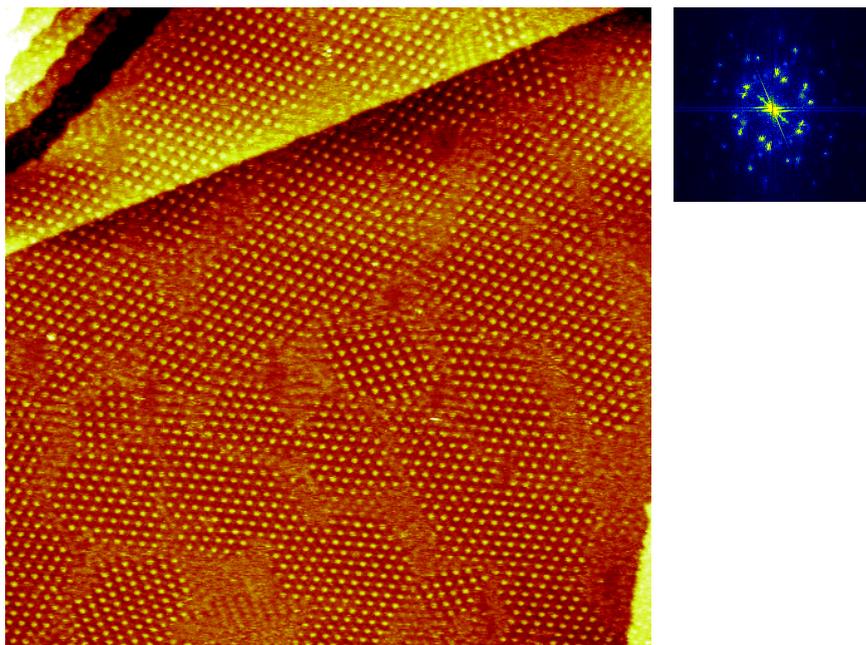


Figure 4.16 : Image ($150 \times 150 \text{ nm}$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.300 \text{ V}$) montrant des domaines de phases α de HBC- C_{12} sur Au(111) selon plusieurs orientations. Haut droit : transformée de Fourier correspondante.

Les multiples domaines observés sur la figure 4.16 sont dus aux différentes orientations que peut adopter la maille α . Comme expliqués au chapitre 3, la maille a 12 possibilités pour se positionner sur le substrat d'après les variants dus à la symétrie de l'or (3), à l'épitaxie de la maille créant deux énantiomères (2) et la position du cœur (2).

La cellule unitaire de la phase α comporte 1 molécule par maille. C'est une maille rhombique proche de celle observée sur le graphite. Les paramètres de maille sont $a_\alpha = b_\alpha = 3.0 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ et $\theta_\alpha = 87^\circ \pm 1^\circ$. L'image montrée sur la figure 4.7a fait apparaître le contraste dû à l'adsorption des chaînes. On remarque la présence de deux chaînes de n -tétradécane insérées dans la maille. D'après ces observations, on construit le modèle présenté figure 4.17b.

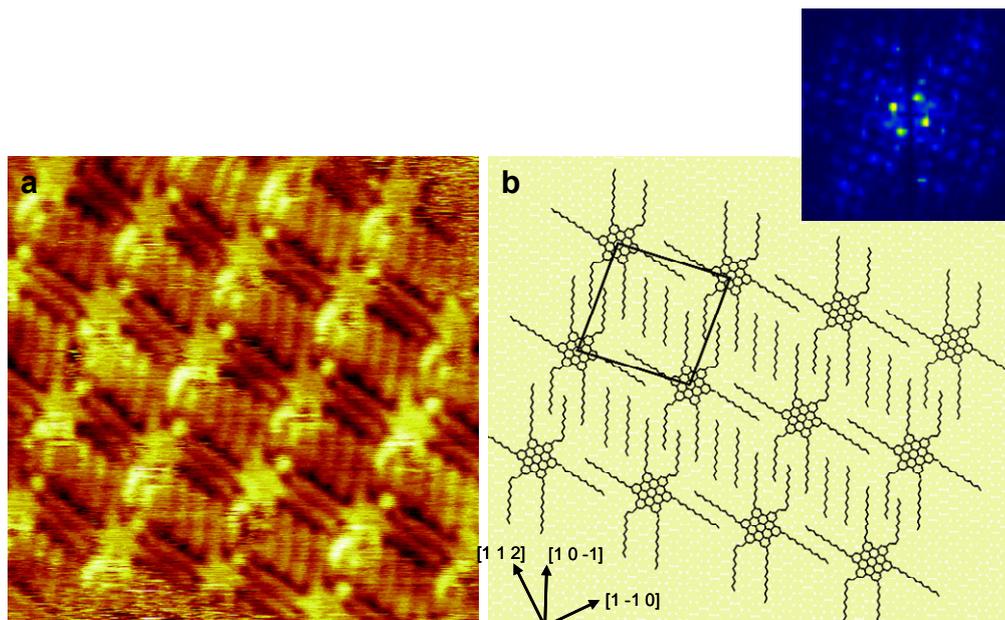


Figure 4.17 : a) Image STM ($13 \times 13 \text{ nm}^2$, $I_t=109 \text{ pA}$, $V_t = -0.270 \text{ V}$) de la phase α de HBC- C_{12} dans le *n*-tétradécane sur Au(111). b) Modèle de l'arrangement sur Au(111). Encart droit en haut : Transformée de Fourier.

Les chaînes dodécyles de la molécule et le *n*-tétradécane sont orientées selon la direction [110] de l'or. L'axe des molécules selon a_α est orienté à 15° de l'axe [112], l'axe selon b_α est à 30° de [10-1]. D'après l'image haute résolution figure 4.17a, le contraste du cœur rappelle la forme hexagonale de la molécule. La forme étoilée du contraste est donc attribuée à chaque cœur aromatique HBC. L'axe de la molécule est orienté à 15° de l'axe dense en atomes d'or [10-1]. Cette épitaxie diffère de la phase α observée sur HOPG.

Toutes les chaînes des substituants sont discernables d'après l'image 4.17a, elles sont placées selon des orientations préférentielles de l'or sur le modèle montré figure 4.17b. Afin de permettre aux chaînes de s'interdigiter au maximum, certains carbones sont placés en position *cis*. Cette configuration induit une rotation de la chaîne, qui l'obligerait à se soulever du substrat. La hauteur résultante pourrait être alors à l'origine du contraste intense relevée à ces endroits sur l'image 4.17a.

IV.2.2.2. Phase mixte α et γ

Après un recuit à 26°C , il apparaît une phase plus dense en molécules. Sur la figure 4.18, on aperçoit des joints de domaines mal résolus entre les réseaux de phase α . Les parois de domaines et les bords de marches sont vraisemblablement des lieux de moindre énergie pour la croissance d'une autre phase (voir chapitre III).

La figure 4.18a montre un arrangement de type γ au sein des joints de domaines entre les phases α . Le bord de marche indiqué par une flèche noire sur l'image 4.18b est une direction préférentielle de l'Au(111) et il permet de déterminer l'orientation des domaines.

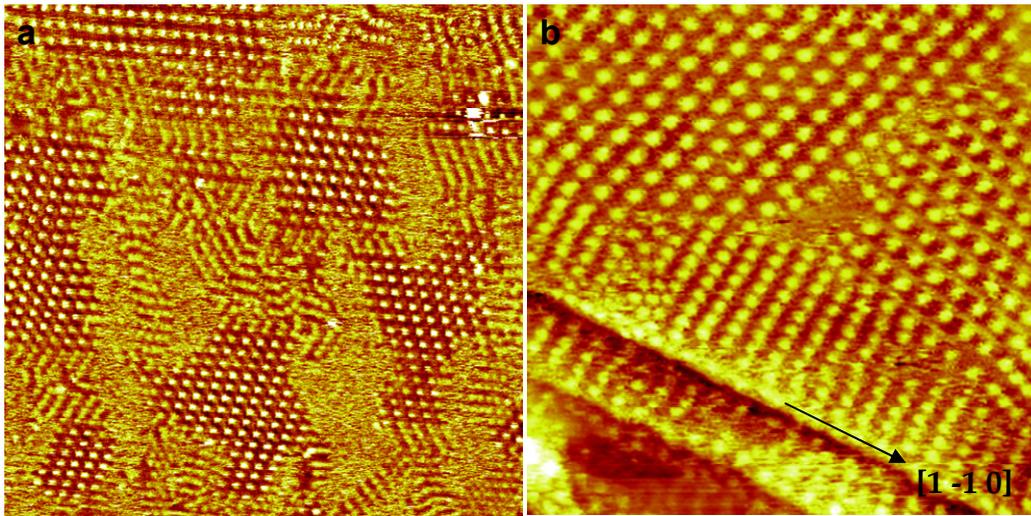


Figure 4.18 : Images STM montrant l'apparition de phases γ entre des domaines α à $T = 30^\circ\text{C}$. a) Entre les joints de domaines α . $105 \times 105 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.400 \text{ V}$. b) Sur les bords de marches de l'or. $57 \times 57 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.500 \text{ V}$.

Alors que les rangées de la phase γ sur le graphite sont essentiellement rectilignes et uniaxes, les rangées de phase γ sur l'or s'orientent selon différentes directions sur des distances plus courtes. Cette remarque indique que les molécules sont plus libres sur l'Au(111) que sur HOPG pour s'accorder et relier les domaines entre eux. Cette mobilité accrue sur l'Or peut s'expliquer en termes de différences d'interactions molécules-substrat.

IV.2.3. Formation de multicouches

Parallèlement aux mesures en température, nous avons relevé un phénomène de contraste sur la monocouche formée à $T=30^\circ\text{C}$ que nous décrivons ici.

Dans le chapitre III précédent nous avons discuté la possibilité de former des multicouches en position « face-on » sur HOPG. Une différence de contraste au sein des molécules montre qu'elles appartiennent à deux niveaux. De plus, nous avons pu mettre en évidence que les molécules se positionnaient sélectivement sur certaines phases afin de former une couche supplémentaire. Ainsi, les configurations des phases dont les chaînes sont relevées ne sont pas adaptées pour l'association de molécules supplémentaires. Il y a donc une sélectivité géométrique. Ce même phénomène est retrouvé sur l'Au(111). La variation de tension permettant l'observation de multicouches est illustrée sur les images de la figure 4.19.

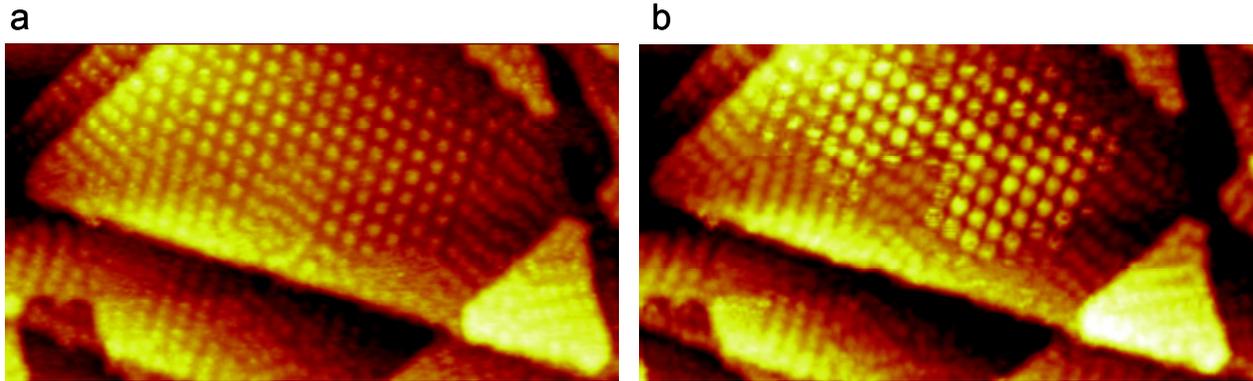


Figure 4.19 : Mise en évidence d'une seconde couche au dessus d'un domaine de phase α après variation de la tension tunnel. a) $87 \times 56 \text{ nm}^2$, $I_t = 40 \text{ pA}$, $V_t = 0.400 \text{ V}$. b) $87 \times 56 \text{ nm}^2$, $I_t = 40 \text{ pA}$, $V_t = 1.000 \text{ V}$.

Les images des figures 4.19.a et 4.19b montrent un même domaine capturé avec deux tensions de pointe différentes. Sur la première (figure 4.19a), les molécules des phases α ou γ présentent un contraste similaire à une tension de 0.4 V. En augmentant la tension de 0.4 à 1.0 V, le contraste des cœurs se différencie suivant les différentes phases. Tandis que les molécules dans les phases γ gardent le même contraste que l'image précédente, le contraste des molécules au dessus de la phase α est plus intense.

Comparativement à la première monocouche, les cœurs de la deuxième apparaissent avec un motif plus gros et de même forme ronde. On remarque qu'en bord de domaines (rangées de 3 molécules délimitant un domaine α de γ), les molécules apparaissent avec un contraste flou.

Ce contraste ayant été observé à de nombreuses reprises, un effet de pointe a été exclu.

La différence de contraste est encore plus flagrante sur les images suivantes figure 4.20.

Les profils sont tracés strictement au même endroit sur les deux images 4.20a(en rouge) et sur l'image 4.20b(en noir) et sont représentés figure 4.20c. Le tracé rouge indique une hauteur quasiment équivalente pour toutes les molécules de la rangée. Les molécules imagées sur cette image font donc partie de la même monocouche. Le tracé noir reflète la hauteur des molécules de la couche supplémentaire : elles apparaissent avec une valeur bien supérieure comparée à celles de la première. La présence d'une couche supplémentaire crée une distance si bien que ces molécules ne sont plus couplées au substrat comme celles de la première. La courbure des niveaux énergétiques est par conséquent accentuée. La conduction au sein à travers une multicouche est moins favorable, c'est pourquoi il faut appliquer une tension plus élevée pour les imager.

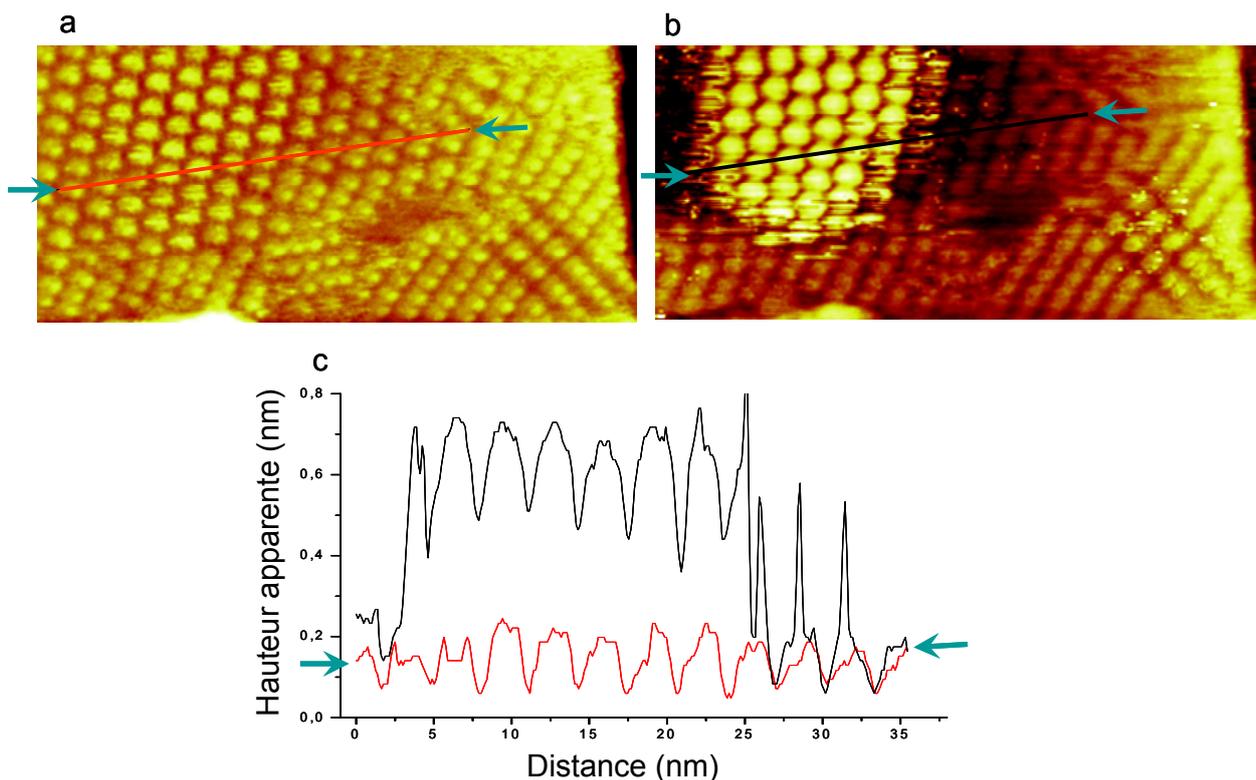


Figure 4.20 : Images de domaines de molécules HBC-C₁₂ enregistrées à deux tensions tunnel différentes révélant la présence de multicouches. a) 58 × 27 nm², I_t = 20 pA, V_t = 0.200 V. b) 58 × 27 nm², I_t = 20 pA, V_t = 1.500 V. c) Les hauteurs apparentes issues des profils tracés sur les images mettent en évidence la superposition de molécules.

Ce phénomène d'apparition/disparition du contraste est réversible. A 0.4 V, les molécules de la deuxième couche sont probablement déjà présentes mais ne sont pas imagées. La différence de hauteur est de ~ 4.5 Å. Cette valeur est plus importante que celle supposée entre deux molécules au sein d'une colonne (3.5 Å). On sait par ailleurs qu'on ne peut pas se fier aux hauteurs apparentes pour les molécules organiques. On suppose néanmoins qu'une unique seconde couche est observée.

IV.2.4. 30°C < T < 45° C : phase γ

IV.2.4.1. Structure de la phase γ

A 30°C, la surface est majoritairement recouverte de molécules en phase γ comme le montre la figure 4.23.

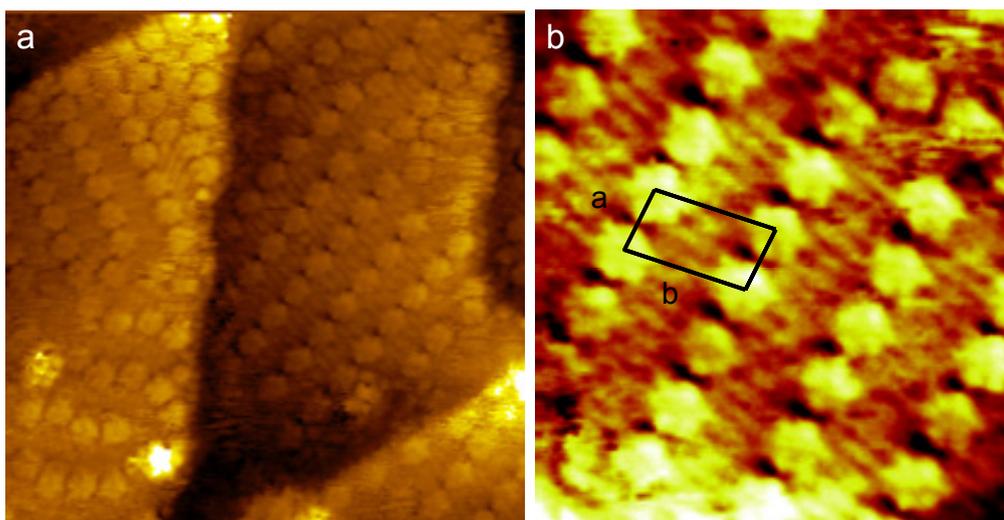


Figure 4.23 : a) Image STM ($27.4 \times 27.4 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.500 \text{ V}$) de la phase γ de HBC- C_{12} sur Au(111) après $T = 30^\circ\text{C}$ a). b) Détails de la phase γ montrant 3 chaînes dodécyles adsorbées par maille. $11 \times 12 \text{ nm}$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.500 \text{ V}$.

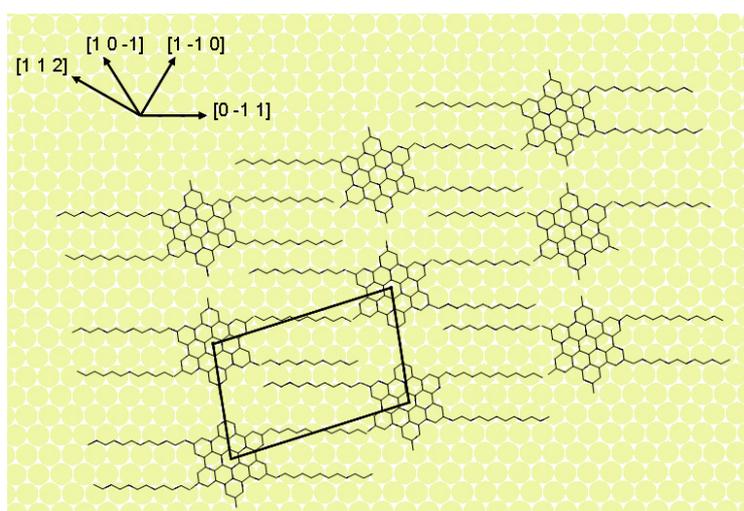


Figure 4.24 : Modèle proposé de la phase γ de HBC- C_{12} sur Au(111). Seules 3 chaînes sont dessinées.

Le paramètre de maille de cette phase est : $a = 1.6 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $b = 2.9 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ avec un angle entre les axes de $75^\circ \pm 2^\circ$. Le réseau est constitué de rangées de molécules séparées par les chaînes alkyles des substituants, adsorbées sur la surface. D'après l'image 4.23a, on place la direction de l'axe des rangées par rapport à l'axe de Au(111). Les rangées sont majoritairement alignées selon la direction [112] et les chaînes sont ici modélisées selon [1-10]. L'orientation des cœurs HBC à toujours à 15° de l'axe cristallographique [112].

Sur le graphite et pour la phase γ , le nombre de chaînes adsorbées est inférieur au nombre de chaînes présentes, 4 étaient adsorbées tandis que 2 étaient relevées, par manque de place entre les cœurs. Ici, seule la moitié des chaînes d'une molécule est visible sur l'image. L'emplacement d'une chaîne coïncide avec l'adsorption de deux (une

de chaque molécule). Les deux chaînes sont vraisemblablement l'une au dessus de l'autre. Cette configuration ne donnerait pas lieu à un contraste plus intense. Nous suggérons cette position dans le modèle présenté figure 4.24.

Ce réseau γ est plus compact que celui observé sur HOPG. Le long des rangées, les cœurs sont rapprochés au maximum selon l'axe [112] avec une distance de 1.6 nm sur Au(111) contre 2 nm sur HOPG. La distance séparant deux rangées est également plus faible, elle est de 2.9 nm contre 3.4 nm. On remarque que l'axe des molécules vis-à-vis de l'axe des rangées se trouve ainsi modifié si bien que le premier groupement méthyl du substituant est quasiment en vis-à-vis avec celui de la molécule voisine. Il est probable que ce rapprochement soit responsable de la désorption d'une des chaînes, contraintes à se positionner au dessus d'une voisine.

L'axe d'adsorption des chaînes est orienté selon un axe compact de l'or [121]. Les configurations et différentes orientations rencontrées s'accordent avec une rotation du cœur à 15° . En outre, toutes les chaînes sont placées en *trans* qui est la configuration stable énergétiquement.

L'énergie liée à l'interdigitation ainsi que celle due à l'adsorption des chaînes selon un axe dense doit compenser celle qui est nécessaire à désorber une chaîne et permettre la stabilisation du système.

IV.2.4.2. $T=40^\circ\text{C}$: phase γ et η

Au-delà de 35°C , une phase hexagonale de type η se forme. A une température proche de 40°C , les deux réseaux γ et η coexistent comme l'illustre l'image STM de la figure 4.25. Le changement de phase se caractérise par un rapprochement des rangées de molécules selon le vecteur b_γ . Les phases γ et η sont bien distinctes : une phase mixte de type labyrinthe comme observée sur HOPG n'a pas été mise en évidence.

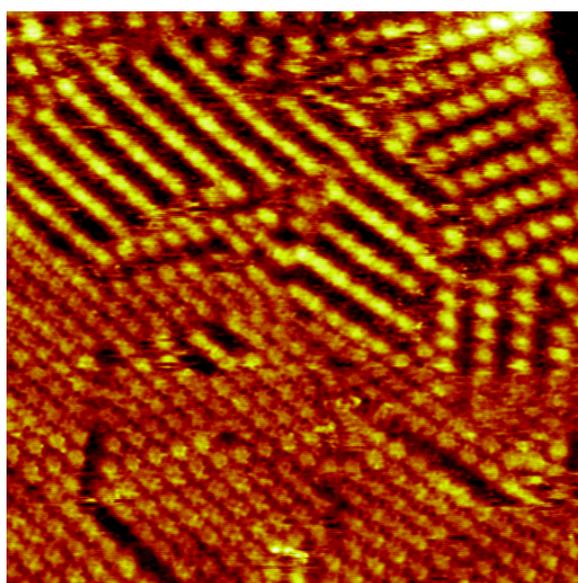


Figure 4.25 : Image STM ($43 \times 43 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.370 \text{ V}$) montrant la coexistence de phases γ et η de HBC- C_{12} dans le *n*-tétradécane sur Au(111) après $T=40^\circ$.

IV.2.6. $T > 45^\circ$: phase η

En chauffant au-delà de 40°C , la phase hexagonale η croit sur de larges domaines et occupe progressivement la surface. Cette phase est stabilisée et occupe la majeure partie de la surface pour une température proche de 45°C . Sur la figure 4.26 se voit par transparence la reconstruction de l'or, ce qui permet de placer l'axe des molécules.

Le paramètre de maille est de $a = b = 1.9 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 60^\circ \pm 1^\circ$. Toutes les chaînes sont relevées. Le taux de compacité est maximal.

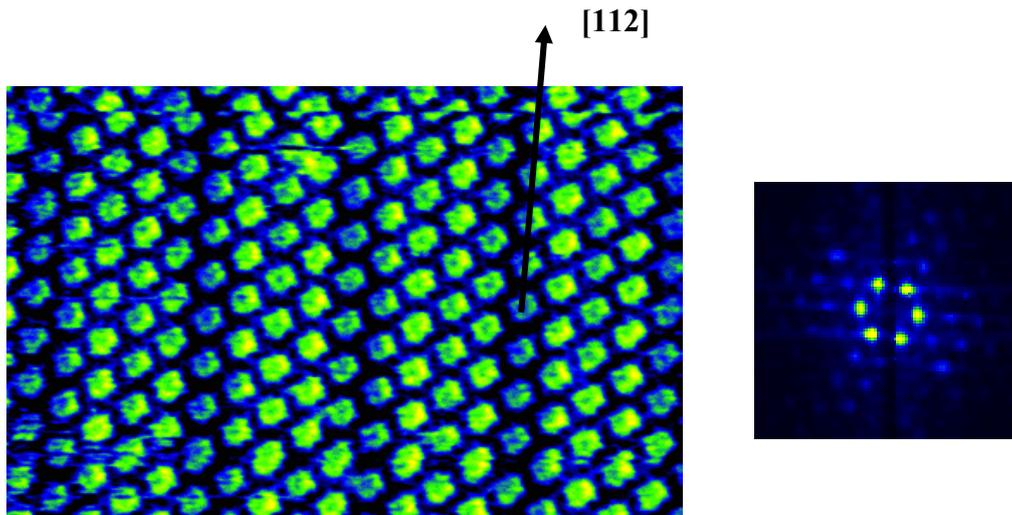


Figure 4.26 : Image STM ($29 \times 20 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.37 \text{ V}$) de la phase η de HBC- C_{12} au dessus des domaines fcc et hcp de la reconstruction de Au(111) après un recuit à 40°C . Transformée de Fourier montrant l'arrangement hexagonal.

Des conditions tunnel particulières ont permis d'acquérir l'image figure 4.27a. Elle révèle des motifs de contrastes évidents entre les cœurs. Douze spots de contrastes aussi intenses que le cœur se distinguent autour d'un cœur HBC. On rappelle que les chaînes désorbées de la surface sont mobiles grâce à la flexibilité des carbonnes sp^3 . La probabilité que le courant tunnel traverse les 12 carbonnes est donc faible. C'est pourquoi ce type de contraste n'a que très rarement été observé. Ce contraste est cependant attribué aux chaînes pointant hors du plan.

En se basant sur les orientations déterminées d'après les images précédentes, on peut replacer l'axe de la maille ainsi que l'axe des molécules (toujours à 15° de l'axe [112]). On détermine ainsi le modèle qui est montré sur la figure 4.27b. Les 12 points brillants autour des molécules sont ensuite placés. On voit que l'on peut attribuer les points alternativement à la molécule centrale (disques rouges sur le modèle 4.27b) puis à ses proches voisins (disques bleus).

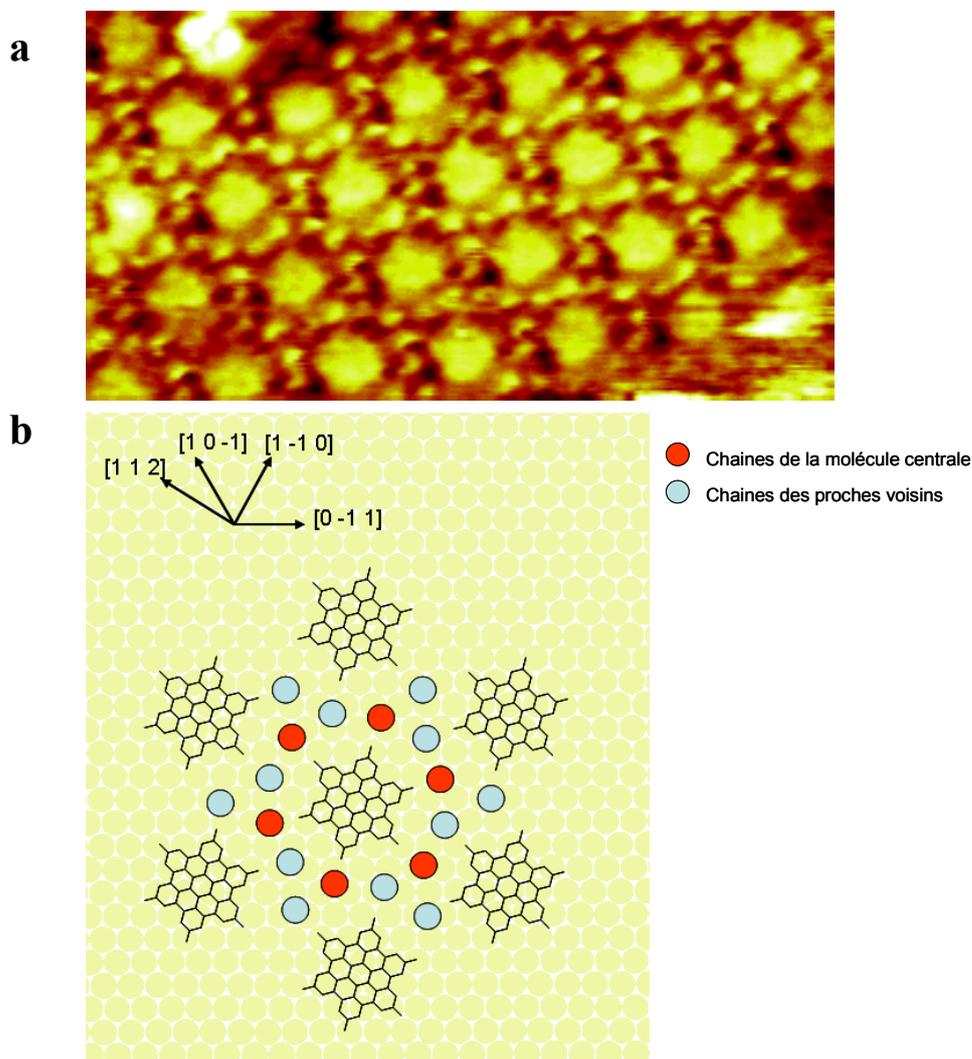


Figure 4.27 : Image STM haute résolution ($12 \times 6 \text{ nm}^2$, $I_t = 47 \text{ pA}$, $V_t = 0.091 \text{ V}$) révélant la structure intermoléculaire de la phase η . Chaque point de contraste clair autour du cœur HBC correspond aux chaînes dodécyles situées hors du plan. Issu de l'image et de la position des cœurs, les 12 points entourant une molécule sont attribués à un HBC (6 disques rouges sur le modèle) et sont alternés avec les chaînes des proches voisins (6 disques bleus).

Les points brillants sont espacés de $\sim 0.5 \text{ nm}$, la distance minimale d'interactions favorables entre deux molécules d'alcane. Cela indique que les chaînes adoptent une configuration stable énergétiquement. Comme dans le cas de la phase η observée sur HOPG, chaque chaîne est entourée de 3 voisines. L'énergie résultant de la cristallisation des chaînes s'ajoute à la stabilité du système.

Les différents paramètres de maille des différentes phases et les taux d'occupation correspondant sont consignés dans le tableau 4.1 suivant :

Phases	Structure de la maille	Paramètres de maille	Surface de la maille (nm ²)	Nombre de molécules /maille	Nombre de chaînes adsorbées	Proportion des molécules HBC mol/nm ²
méta- α	rhombique	a = 3.6 nm b = 3.6 nm $\theta = 70^\circ$	12.2	1	6	0.082
α	rhombique	a = 3.0 nm b = 3.0 nm $\theta = 85^\circ$	9.0	1	6	0.111
γ	rhombique	a = 1.6 nm b = 2.9 nm $\theta = 75^\circ$	4.5	1	3	0.223
η	hexagonale	a = 1.8 nm b = 1.8 nm $\theta = 60^\circ$	2.8	1	0	0.356

Tableau 4.1 : Caractéristiques morphologiques des phases de HBC-C₁₂ observées sur Au(111).

Discussion

A température ambiante, on a observé une phase méta- α dont la structure est la moins dense de toutes les phases caractérisées sur Au(111). Cette phase n'a pas été observée sur HOPG. Les molécules selon l'axe du paramètre $a_{\text{méta-}\alpha}$ forment des rangées qui sont orientées selon l'axe [112]. Dans l'espace entre ces rangées correspondant à des domaines fcc et hcp, certaines chaînes dodécyles ne s'adsorbent pas. Ce réseau est donc influencé par la reconstruction de l'or. De plus, cette structure méta- α est un réseau ouvert. Ces observations concordent pour expliquer le caractère métastable de cette phase à température ambiante. On a en effet observé que le réseau n'était pas stable et disparaissait à même température après quelques minutes d'observation au profit de la phase α .

Le premier réseau stabilisé est la phase α . L'alignement des molécules est cette fois-ci selon un angle de 15° par rapport à l'axe cristallographique [112]. Les chaînes sont toutes adsorbées le long des directions denses en atomes d'or [10-1]. On a déterminé que l'axe du cœur est orienté à 15° de la direction [10-1]. Il semble que le cœur s'oriente afin de favoriser les interactions inter-chaînes, qui dictent alors l'auto-assemblage. Comme sur HOPG, les chaînes sont orientées à 120° entre elles le long des axes cristallographiques. En revanche, le cœur est positionné en « AB » par rapport à HOPG, alors qu'il s'oriente de 15° sur l'Au(111). Cette différence d'épitaxie du cœur se traduit par une structure de maille légèrement différente entre le réseau α sur l'or ou sur HOPG (a # b).

Il est à noter que nous n'apercevons pas la phase intermédiaire β qui avait été observée sur HOPG. L'existence de cette phase est donc en partie liée au substrat HOPG.

La phase γ a été stabilisée après un recuit de 30°C . Cette phase est quasiment deux fois plus compacte que la phase α . Seule la moitié des chaînes est adsorbée. Le long de l'axe [112], les chaînes ne sont plus adsorbées du fait du rapprochement des cœurs (la

distance intermoléculaire est de 1.6 nm). Un des axes moléculaires (selon b_γ) est toujours à 15° de [112], tandis que l'axe moléculaire le plus dense en molécules (selon a_γ) est maintenant orienté selon l'axe [112]. L'apport d'énergie par la température s'est traduit par une compacité du réseau moléculaire, et celle-ci s'est effectuée selon un axe cristallographique de Au(111).

Le dernier réseau moléculaire stabilisé est la phase de structure hexagonale. Toutes les chaînes sont désorbées. Cette structure est la plus dense qui a pu être relevée. L'axe des molécules est selon l'axe [112]. L'axe du cœur est toujours orienté à 15° de l'axe [112].

Comme sur HOPG, les transformations de phases sont irréversibles. La monocouche se densifie en molécules avec la température, comme le montre le taux d'occupation croissant avec l'évolution des phases dans le tableau 4.1.

On peut maintenant établir l'évolution de la compacité du réseau moléculaire selon la température.

IV.2.7. Evolution du taux de couverture avec la température

L'analyse de plusieurs images prises au cours des expériences a permis d'évaluer les proportions des phases à chaque température considérée. Ces proportions sont déterminées une fois la température stabilisée, lorsque les réseaux sont supposés stabilisés. Nous avons donc pris la convention de mesurer ces aires une heure après la mise en température.

Les proportions sont déterminées en mesurant les surfaces occupées par les phases sur de grandes images. Elles sont relevées sur un nombre relativement important d'images (10 au minimum) prises à des endroits différents.

L'histogramme de la figure 4.28 présente la répartition en proportion surfacique des différentes phases aux températures étudiées. A partir de ces données et connaissant le taux d'occupation des molécules dans chaque phase, on trace l'évolution du taux d'occupation pour chaque phase.

La pente du taux d'occupation de la phase α décroît faiblement entre 20 et 30°C puis décroît rapidement entre 30 et 40°C. La pente de la phase η suit une tendance inverse, une croissance faible entre 30 et 40°C puis importante entre 40 et 50°C. Le taux d'occupation de la phase γ croît faiblement jusqu'à 25°C puis de manière presque linéaire jusqu'à 40°C, température pour laquelle son taux d'occupation est maximal.

L'intersection entre la courbe α et γ signifie qu'à $T \sim 33^\circ\text{C}$, ces deux phases sont en équilibre, pour la valeur de $\mu_\alpha = \mu_\gamma = 45\%$. Celle entre γ et η indique que $\mu_\gamma = \mu_\eta = 50\%$ à $T \sim 42^\circ\text{C}$.

En multipliant chaque taux d'occupation par la surface occupée par une molécule, on obtient le nombre de molécules par unité de surface. L'évolution générale du taux d'occupation de la surface en fonction de la température est représentée par la courbe figure 4.29.

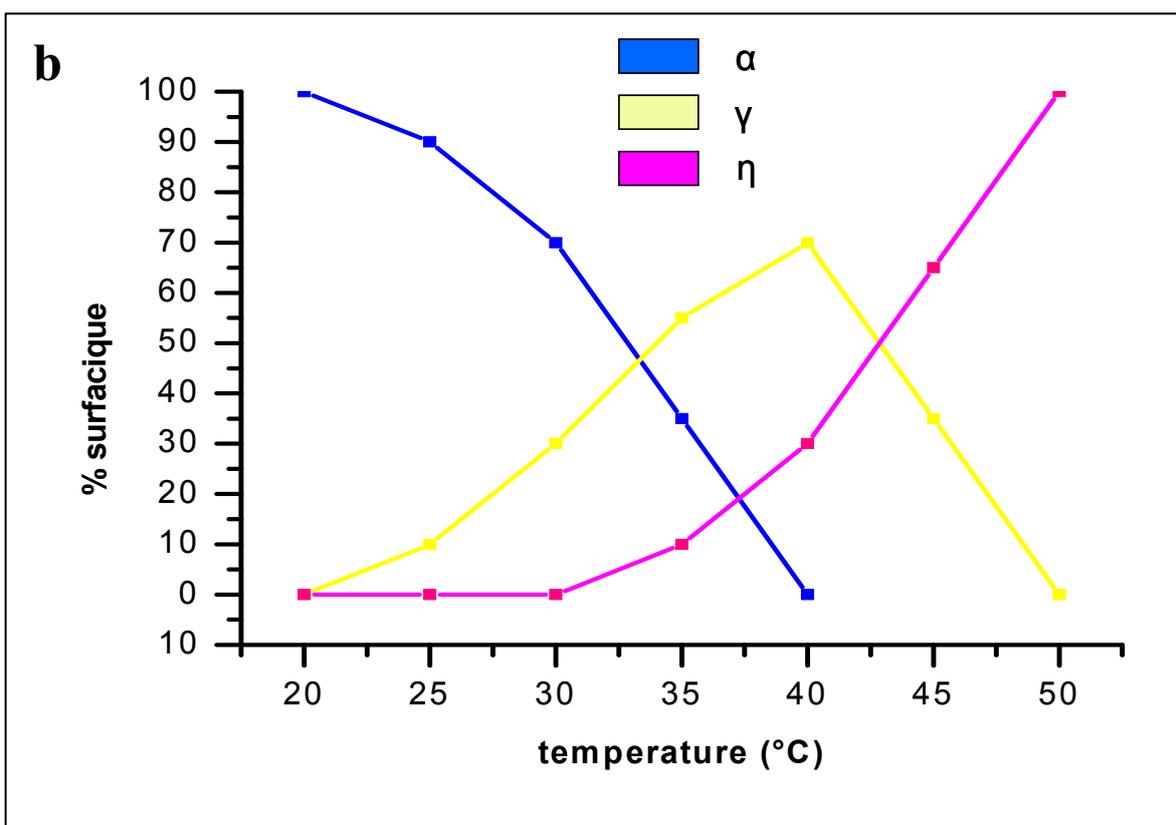
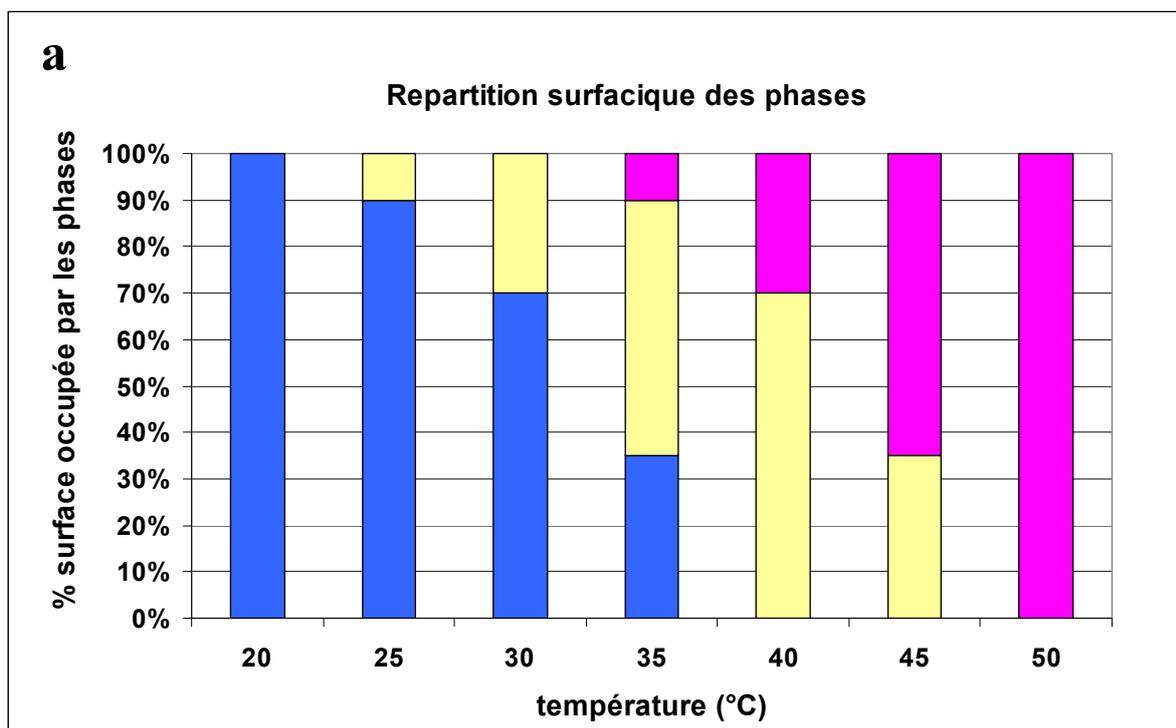


Figure 4.28 : Evolution de la proportion des phases stabilisées α , β , et η de HBC- C_{12} dans le n-tétradécane sur Au(111) selon la température. a) L'évolution est représentée sous forme d'un histogramme. b) Proportion surfacique de chaque phase.

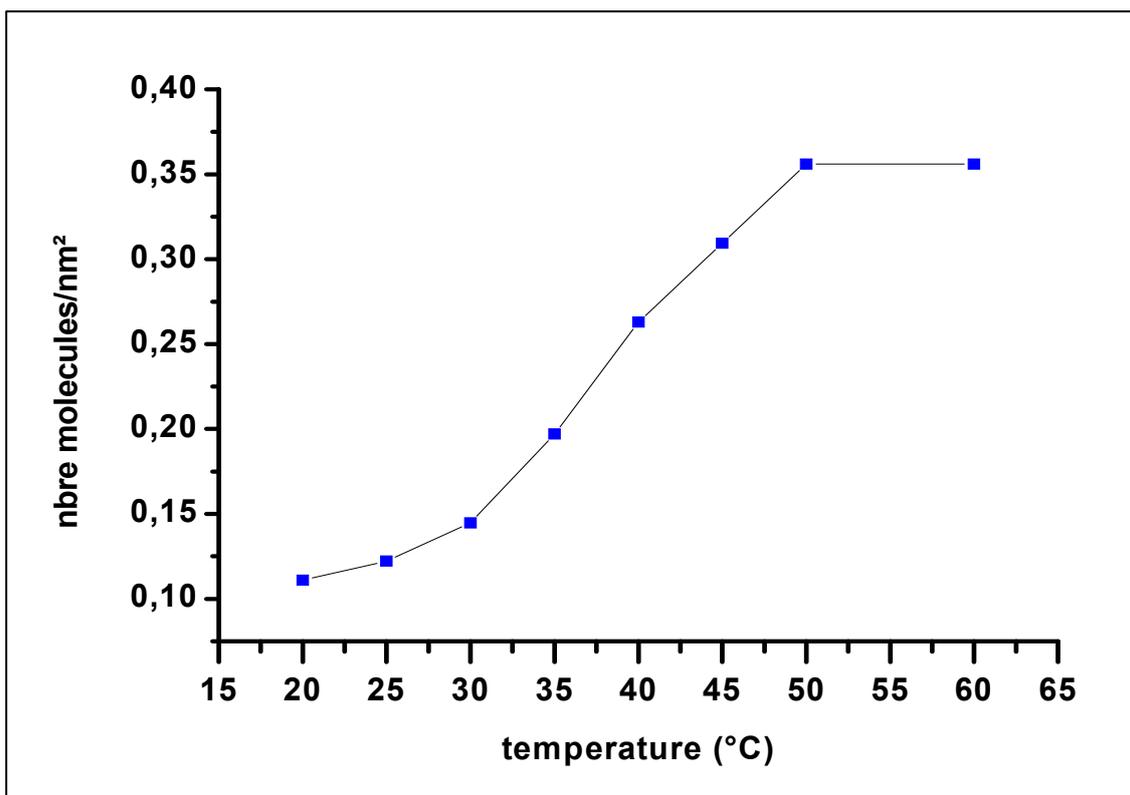


Figure 4.29 : Accroissement non linéaire du nombre de molécules HBC-C₁₂ par unité de surface en fonction de la température.

La tendance générale de la courbe suit une croissance. Sa non-linéarité provient de l'existence de phases bien distinctes. L'évolution des structures est non linéaire car elle dépend de différents processus d'adsorption/désorption de chaînes.

Cette étude a permis de révéler un effet du substrat. La phase méta- α n'existe que sur l'or. Différentes phases ont été mises en évidence, de part un accord particulier entre les molécules (notamment les chaînes) et l'Au(111). L'augmentation de la température permet de former les phases les plus compactes et qui sont les plus stables.

IV.3. Influence de la longueur des substituants sur les transitions de phases sur Au(111)

La désorption des chaînes est activée par la température, cela permet d'obtenir les phases denses et stables. En faisant varier la longueur des chaînes périphériques, on s'attend alors à voir des changements de phases à des températures différentes.

IV.3.1. Chaîne courte : HBC-C₁₀

IV.3.1.1. Observation à $T=20^\circ$: phase α' et η

Le composé HBC-C₁₀ a été déposé sur l'Au(111) à partir d'une solution de *n*-tétradécane. Les résultats obtenus à température ambiante sont présentés figure 4.30.

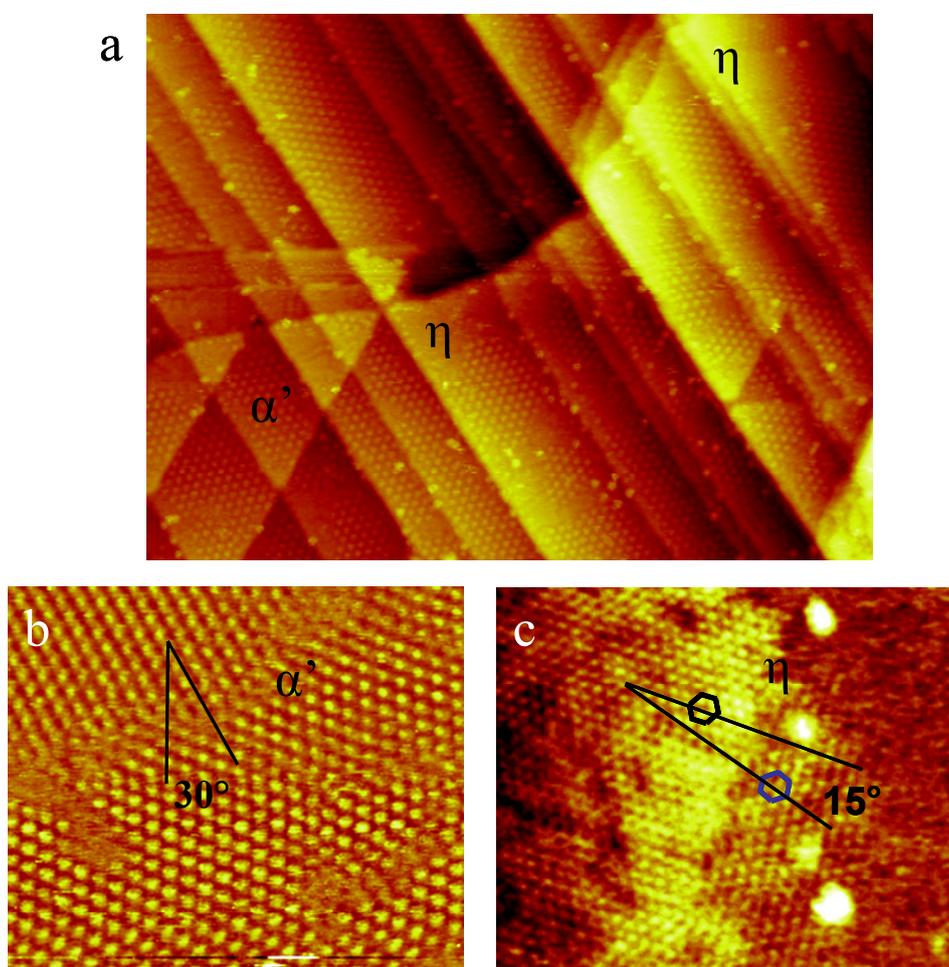


Figure 4.30 : Adsorption de HBC-C₁₀ sur Au(111) à T_{amb} a) Phase hexagonale α' : $150 \times 198 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.300 \text{ V}$. b) Phase η : $51.2 \times 51.2 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.500 \text{ V}$. c) Deux phases η orientés à 15° l'un de l'autre. $45 \times 45 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.300 \text{ V}$.

Deux phases de densités différentes coexistent au sein du même dépôt :

- une phase hexagonale α' de paramètres $a = b = 2.9 \text{ nm}$, $\theta = 60^\circ$. Cette phase est majoritaire à température ambiante comme le montre la figure 4.30a. La taille de la maille suggère une adsorption des chaînes, bien que la résolution de ces dernières n'ait pas été obtenue. Nous avons pu observer une deuxième monocouche au dessus de cette phase. Ce résultat est un argument qui appuie l'adsorption des chaînes. Cette phase ne présente que deux orientations à 30° (voir figure 4.30.b).
- une phase hexagonale de type η dont les paramètres sont $a = b = 1.9 \text{ nm}$, $\theta=60^\circ$. Cette phase est normalement obtenue après chauffage pour la molécule HBC-C₁₂. Elle est présente selon deux orientations à 15° , comme cela est montré sur l'image de la figure 4.30c.

IV.3.1.2. Observation à $T > 30^\circ$: phase labyrinthe

La phase α' disparaît progressivement avec l'augmentation de la température. Le rapprochement des rangées de molécules s'opèrent par une désorption des chaînes selon l'axe la maille α' . L'image de la figure 4.31 montre la phase intermédiaire qui s'est formée. Elle rappelle la phase labyrinthe observée sur HOPG. Il est étonnant de voir ce domaine alors que la phase γ n'a pas été observée.

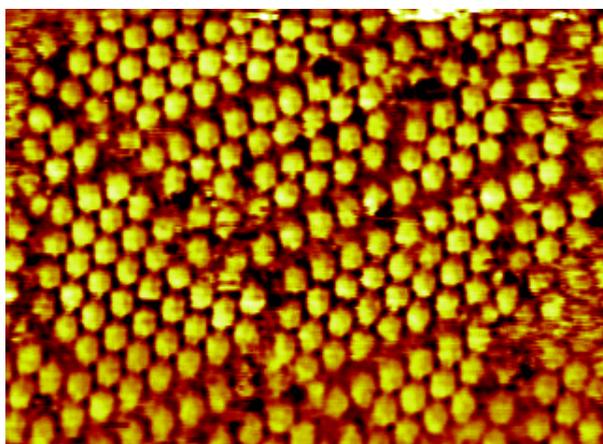


Figure 4.31: Image STM ($27 \times 37 \text{ nm}^2$, $I_t = 15 \text{ pA}$, $V_t = 1.500 \text{ V}$) de la phase labyrinthe de HBC-C₁₀ dans le *n*-tétradécane sur Au(111) obtenue après $T = 30^\circ\text{C}$.

La proportion de la phase η augmente avec la température et devient majoritaire pour des températures $T > 45^\circ\text{C}$.

IV.3.1.3. Observation à $T > 45^\circ$: phase η

On détermine l'épitaxie des cœurs sur la figure 4.32a où la reconstruction de l'or est visible à travers les molécules. La figure 4.32b est une image haute résolution où l'on distingue un contraste clair entre ceux des cœurs très brillant. Il pourrait s'agir des chaînes des substituants.

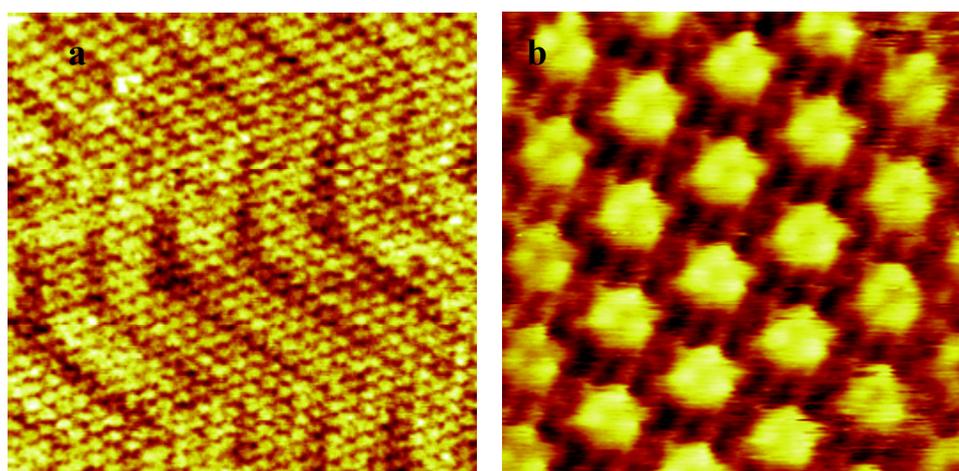


Figure 4.32 : Adsorption de HBC- C_{10} dans le n -tétradécane sur Au(111) après $T = 45^\circ\text{C}$. a) Image STM ($42 \times 42 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = 0.300 \text{ V}$) montrant l'arrangement moléculaire η et la reconstruction en chevrons par transparence. b) Image STM haute résolution ($9 \times 9 \text{ nm}^2$, $I_t = 80 \text{ pA}$, $V_t = -0.422 \text{ V}$) précisant la structure intramoléculaire.

Le modèle de cette phase est présenté figure 4.32c. Les deux orientations proviennent du fait que les cœurs peuvent adopter deux épitaxies sur l'Au(111). Afin de faire correspondre les deux structures, la seule façon de placer les cœurs est de les orienter à 8° de part et d'autres de l'axe [112].

Le tableau 4.2 récapitule les caractéristiques des deux structures observées.

Phases	Structure de la maille	Paramètres de maille	Surface de la maille (nm^2)	Nombre de molécules/maille	Nombre de chaînes adsorbées	Proportion molécule HBC mol/nm^2
α'	hexagonale	$a = 2.9 \text{ nm}$ $b = 2.9 \text{ nm}$ $\theta = 60^\circ$	7.9	1	6	0.126
η	hexagonale	$a = 1.8 \text{ nm}$ $b = 1.8 \text{ nm}$ $\theta = 60^\circ$	3.1	1	0	0.320

Tableau 4.2 : Caractéristiques morphologiques des 2 phases observées pour HBC- C_{10} dans $C_{14}H_{30}$ sur Au(111).

On remarque que les deux phases rencontrées sont hexagonales et possèdent un haut degré de symétrie. Malgré une application progressive de la température, d'autres phases de type γ n'ont pas été remarquées. Pourtant, la présence de la phase labyrinthe suggère une évolution des phases comme montré dans la section 4.1b avec la présence d'une structure de type γ . On peut supposer que cette phase est stable dans une gamme de température restreinte ou alors qu'elle est métastable.

De part sa structure, la première phase rappelle la phase méta- α observée pour HBC- C_{12} sur Au(111). A la différence de cette dernière, toutes les chaînes de la phase α' de HBC- C_{10} sont adsorbées. Cela contribue à sa stabilité à T_{amb} , alors que la méta- α de HBC- C_{12} est métastable à la même température. Les changements de phases s'accompagnent d'un rapprochement des cœurs. Avec la molécule HBC- C_{10} , les chaînes plus courtes induisent déjà un rapprochement des cœurs et contribue donc à stabiliser ce domaine. La désorption d'une chaîne en C_{10} requiert moins d'énergie que la C_{12} , cela explique pourquoi la phase hexagonale compacte peut se former à température ambiante contrairement à son homologue en C_{12} pour laquelle il fallait apporter de l'énergie. Comme nous l'avions remarqué sur HOPG (cf chapitre III), il semble y avoir une longueur de chaîne pour laquelle il existe un équilibre entre la distance des cœurs et la longueur des chaînes.

On suggère qu'il existe une énergie d'interactions (similaire à un effet de vibration de phonons dans un cristal) entre les cœurs et qui serait intimement liée à la distance les séparant. Une telle énergie demeure toutefois difficile à quantifier.

IV.3.2. Chaîne longue : HBC- C_{14}

IV.3.2.1. Observation à $T = 25^\circ\text{C}$: phase désordonnée γ

A température ambiante, la surface est entièrement recouverte de molécules dont l'ordre n'est pas bien établi. Il s'agit en fait de domaines peu étendus de phases de type γ . Les autres phases moins denses ne sont pas observées.

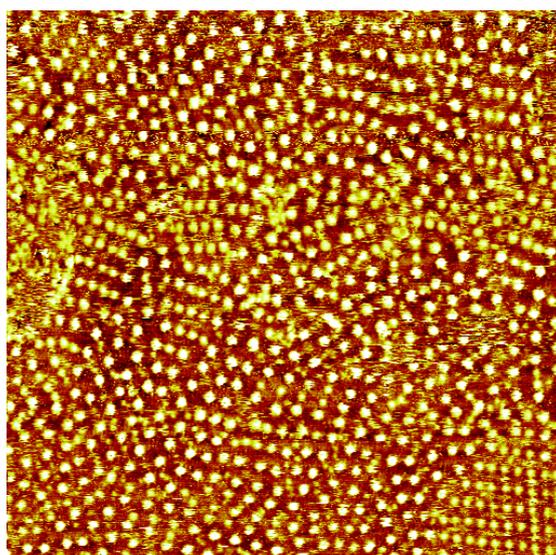


Figure 4.33 : Image STM à T_{amb} ($80 \times 80 \text{ nm}^2$, $I_t = 25 \text{ pA}$, $V_t = -0.300\text{V}$) montrant des domaines de phases γ désordonnées.

Le nombre de molécules a été compté dans la phase désordonnée γ , on relève une densité de ~ 0.125 molécules/ nm^2 .

En effectuant un recuit de l'échantillon à une température $T=30^\circ$, les différents domaines de γ s'ordonnent sur des plus grandes distances (image de la figure 4.34). Le paramètre de maille de la phase γ est $a = 2.0 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $b = 3.3 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 85^\circ \pm 0.5^\circ$. La surface occupée par une molécule est de 6.6 nm^2 soit ~ 0.152 molécules/ nm^2 . L'augmentation de la température s'est accompagnée d'une amélioration de l'ordre à moyenne distance.

Des domaines de taille restreinte entraîne un nombre de défauts au paroi de domaines, c'est pourquoi la densité de la phase désordonnée à T_{amb} est plus faible que celle à 30°C . L'augmentation de la température a permis d'accroître la taille des domaines et donc de diminuer le nombre de parois de domaine. Cela entraîne une densité surfacique de molécules plus importante.

IV.3.2.2. Observation à $T > 40^\circ$: phases γ et η

L'image suivante présente plusieurs terrasses de l'Au(111) reconstruit. Des domaines de phases γ physisorbées occupent majoritairement la surface, et on relève la présence de la phase dense η .

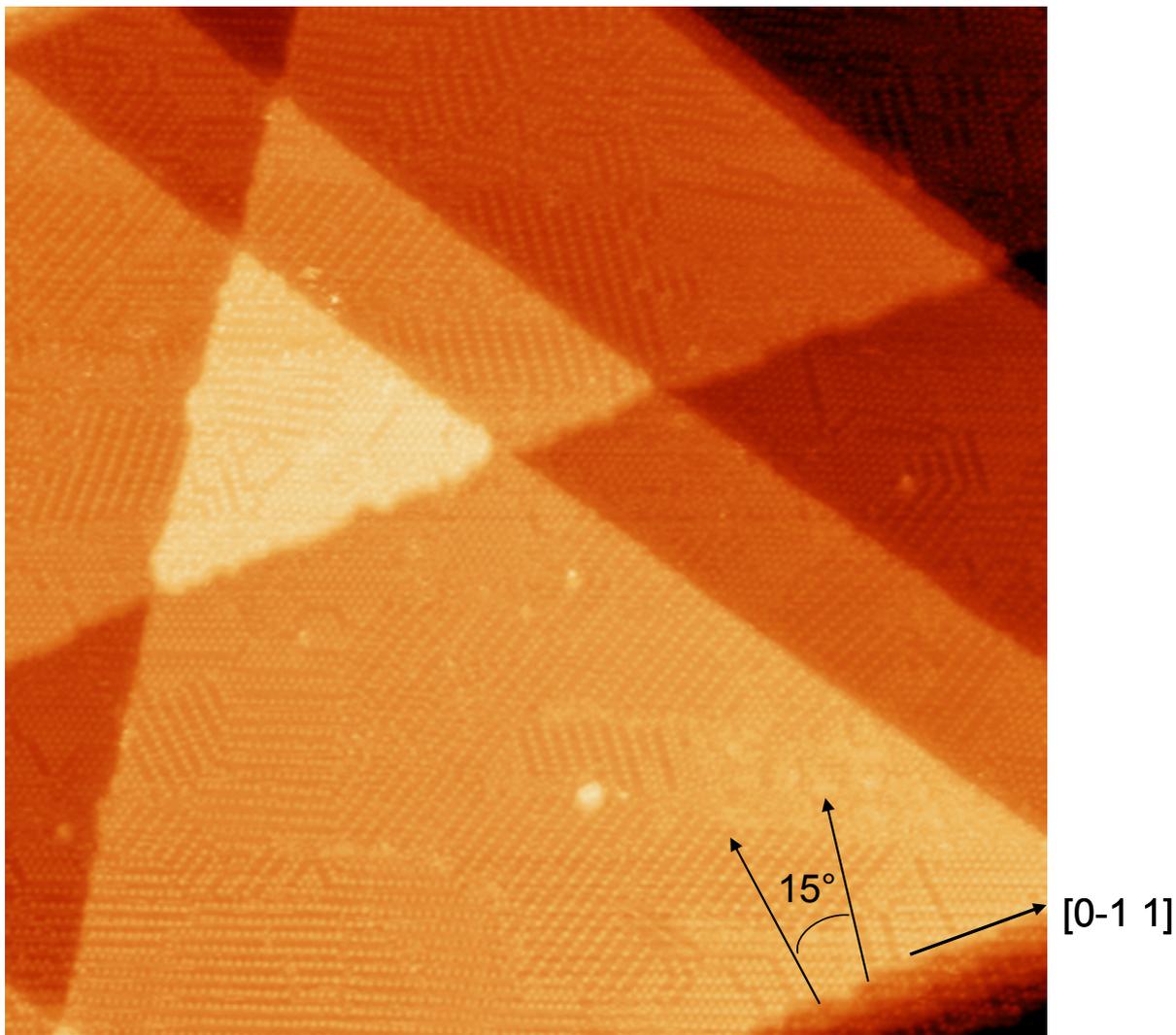


Figure 4.34 : Image STM ($200 \times 200 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = -0.600 \text{ V}$) montrant les phases γ et η du dérivé HBC- C_{14} sur Au(111) après application de $T = 40^\circ\text{C}$. Les domaines η forment un angle de 15° entre eux et sont orientés à $\pm 8^\circ$ d'un axe à 90° d'un axe cristallographique dense, soit selon [121].

Les domaines γ adoptent différentes orientations. L'axe des rangées suit des orientations à $\sim 90^\circ$ de l'axe [112] soit selon l'axe [10-1] comme la phase γ de HBC- C_{12} sur Au(111) décrit plus haut. On relève ainsi 3 orientations à 60° les unes des autres.

On remarque une continuité dans les domaines malgré les bords de marches. Les domaines peuvent donc croître malgré le défaut représenté par une marche de l'Au(111).

On mesure un angle de 15° entre deux domaines η sur les bords de marches. Une image haute résolution montre plus précisément ces deux domaines figure 4.35.

IV.3.2.3. Observation à $T > 60^\circ$: phase η

La phase η est majoritaire après application d'une température $> 60^\circ\text{C}$. Le paramètre de maille est $a = b = 2.0 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$, $\theta = 60^\circ \pm 2^\circ$.

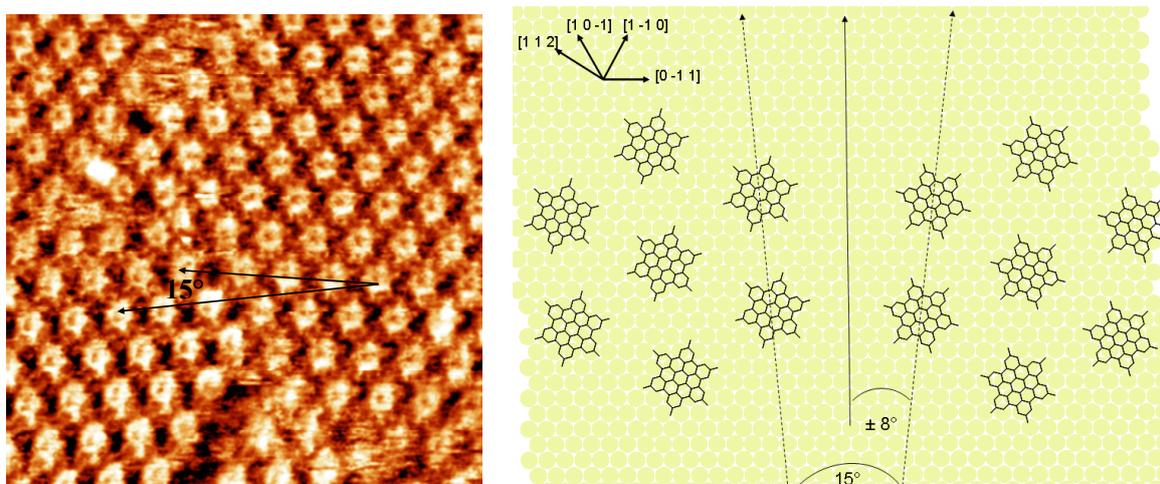


Figure 4.35 : Image STM ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, $I_t = 80 \text{ pA}$, $V_t = 0.800 \text{ V}$) de la phase η de HBC- C_{14} dans $C_{14}H_{30}$ sur Au(111). Deux domaines η orientés à 15° . D'après l'image 4.34, on propose un modèle de ces deux phases sur Au(111).

Le contraste entre les cœurs est attribué aux chaînes relevées. La résolution n'est cependant pas suffisante pour déterminer leur position. En revanche, on distingue la forme hexagonale des molécules permettant de positionner la projection de l'axe C_6 du cœur aromatique à 15° de l'axe de la maille. L'image précédente de la figure 4.34 montre deux domaines η à 15° . Elle permet de positionner l'axe de la maille par rapport à l'axe dense en atomes d'or $[0-11]$ à $\sim 8^\circ$. Un modèle probable de ces deux réseaux est proposé sur la figure 4.35.

Une simple opération de rotation de 15° ne permet pas de déduire une maille de la deuxième. Les deux mailles sont images l'une de l'autre. La dissymétrie provient de la position de l'axe C_6 qui peut prendre deux orientations (ici 8°) de part et d'autres d'un axe préférentiel.

Phases	Structure de la maille	Paramètres de maille	Surface de la maille (nm ²)	Nombre de molécules par maille	Nombre de chaînes adsorbées	Densité de molécule (mol/nm ²)
désordonnée γ	-	-	-	-	-	0.125
γ	rhombique	a= 2.0 nm b= 3.3 nm $\theta= 85^\circ$	6.6	1	4	0.152
η	hexagonale	a= 2.0 nm b= 2.0 nm $\theta= 60^\circ$	3.5	1	0	0.29

Tableau 4.3 : Les phases observées pour HBC- C_{14} dans $C_{14}H_{30}$ sur Au(111).

On relève les proportions surfaciques à chaque température considérée. Connaissant l'occupation d'une molécule dans chaque phase, on trace la densité surfacique en fonction de la température.

On trace l'évolution de la densité surfacique en fonction de la température pour les 2 dérivés HBC-C₁₀ et HBC-C₁₄. Celle de HBC-C₁₂ a été rajoutée afin de comparer les trois tendances. Les barres d'erreurs ont été calculées à partir de calculs d'incertitudes développés ci-dessous.

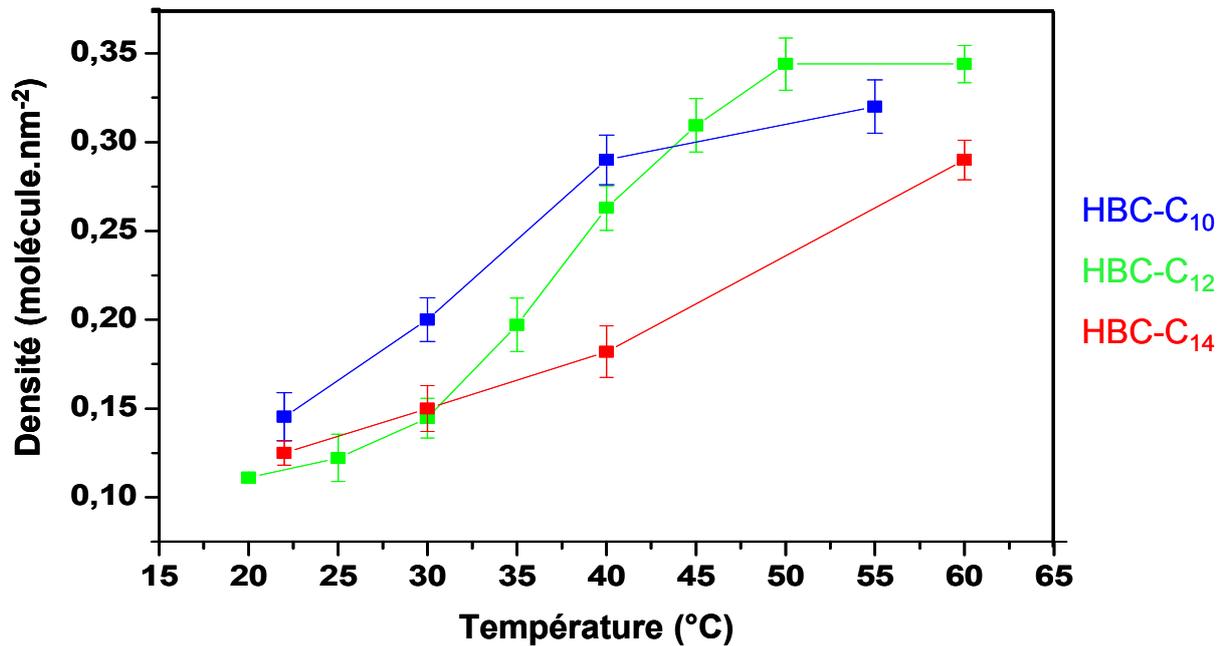


Figure 4.36 : Evolution du taux d'occupation des molécules HBC-C₁₀, HBC-C₁₂ et HBC-C₁₄ en fonction de la température appliquée. Selon y sont représentées les barres d'erreurs correspondant aux incertitudes de mesures. La précision sur la température étant de $\sim 0.1^\circ$, elle est négligeable sur cette représentation.

Calcul d'incertitudes sur les mesures

Le taux d'occupation de la surface à une température donnée se calcule d'après la formule :

$$\rho = \frac{\chi_\alpha}{S_\alpha} + \frac{\chi_\gamma}{S_\gamma} + \frac{\chi_\eta}{S_\eta}$$

Avec :

- ρ : taux d'occupation en molécules par unité de surface (nm^2)

- χ : proportion surfacique : surface occupée par une phase par rapport à la surface totale, s'exprime en pourcentage.

De l'expression du taux d'occupation on déduit celle de son incertitude, qui permettra d'évaluer la marge d'erreur :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta\chi_\alpha}{\chi_\alpha} + \frac{\Delta S_\alpha}{S_\alpha} + \frac{\Delta\chi_\gamma}{\chi_\gamma} + \frac{\Delta S_\gamma}{S_\gamma} + \frac{\Delta\chi_\eta}{\chi_\eta} + \frac{\Delta S_\eta}{S_\eta}$$

- l'incertitude de mesure sur l'aire se calcule ainsi :

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta\theta}{\theta}$$

Les incertitudes sur les distances et les angles peuvent provenir de deux types d'erreurs. La première concerne l'erreur due à la mesure elle-même : le module piézoélectrique peut dériver de sa position (par des effets thermiques ou mécaniques) et donc déformer les images. La deuxième concerne la mesure des distances sur l'image. Pour minimiser cette dernière, les distances intermoléculaires sont déterminées à partir de grandes images, et dans la mesure du possible, provenant de différentes expériences. Les distances et angles nous paraissant aberrants sont exclus puis on calcule l'écart-type par rapport à la moyenne de toutes les distances mesurées. Nous considérons ainsi :

$$\Delta a = \Delta b = 0.1 \text{ nm}$$

Une dérive du piézoélectrique peut amener à des erreurs sur l'angle parfois très importante. Néanmoins, le piézoélectrique de notre microscope est relativement stable. Il est possible d'obtenir un balayage stable durant toute une expérience. De plus, les images sont prises dans les deux sens de balayage, permettant de vérifier l'exactitude d'une distance. Enfin, on s'assure le plus souvent de la précision du piézoélectrique en imageant le graphite sous-jacent. Ainsi, on estime l'erreur sur l'angle de :

$$\Delta\theta \approx 2^\circ$$

- l'incertitude de mesure sur la proportion surfacique provient de l'écart-type calculé à partir des écarts à la moyenne de toutes les surfaces mesurées sur différentes images. Nous l'évaluons à :

$$\Delta\chi \approx 5 \%$$

Conclusion

Comme sur HOPG, la modification de la longueur des substituants induit des auto-assemblages différents. Cela se traduit par des proportions surfaciques différentes. Il n'y a pas de co-adsorption avec le solvant pour les molécules HBC-C₁₄ et HBC-C₁₀. Il y a moins de phases présentes pour ces deux molécules.

La phase la plus dense est déjà présente à température ambiante pour la molécule HBC-C₁₀. De plus, sa densité atteint un niveau de saturation à une température plus faible que ces homologues. (40°C au lieu de 50°C pour HBC-C₁₂ et 60°C pour HBC-C₁₄). La courbe de densité de HBC-C₁₄ a une pente plus faible que HBC-C₁₂ ou HBC-C₁₀. Cela est probablement dû à la désorption des chaînes qui s'effectue à une température plus élevée.

- les molécules ne présentent pas les mêmes phases aux températures considérées.
- Les taux d'occupation croissent avec la température mais suivent des tendances différentes.
- l'influence du substrat a été mise en évidence.
- les transformations de phases sont toutes irréversibles.

Pour les 3 molécules étudiées, l'influence de la température se traduit par la même observation : une densification du réseau moléculaire. Les paramètres de mailles des phases hexagonales compactes sont quasiment identiques. La conformation finale des cœurs semble donc être indépendante de la taille des chaînes.

Les températures auxquelles s'opèrent les transitions sont différentes du fait de la longueur différente des chaînes. Ainsi, un recouvrement total de la surface par la molécule HBC-C₁₄ est obtenu à une température plus élevée que ces deux homologues aux chaînes plus courtes.

Une chaîne longue semble induire plus de défauts comme le montrait l'adsorption de HBC-C₁₄ à T_{ambiante}. Du fait des interactions moins dirigées que sur HOPG, les chaînes peuvent suivre différentes directions (comme montré avec les phases γ de HBC-C₁₂), leur donnant ainsi plus de degré de liberté. Cela engendre des domaines faiblement étendus (comme c'est souvent le cas sur l'or). Les chaînes en C₁₄ sont trop longues pour stabiliser la phase α et encore moins la phase méta- α .

Enfin, la molécule HBC est un système frustré. En effet, son auto-assemblage est régi par une balance entre l'adsorption des cœurs et des chaînes.

En outre, on pense qu'il existe une compétition entre le rapprochement des cœurs et l'adsorption des chaînes.

A l'équilibre thermodynamique, ce sont principalement les chaînes qui dictent l'auto-assemblage.

Bibliographie du chapitre IV

- (1) Barth, J. V. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 375-407.
- (2) Xu, L. P.; Yan, C. J.; Wan, L. J.; Jiang, S. G.; Liu, M. H. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 14773-14778.
- (3) Cristadoro, A.; Lieser, G.; Rader, H. J.; Mullen, K. *Chemphyschem* **2007**, *8*, 586-591.
- (4) Shklyarevskiy, I. O.; Jonkheijm, P.; Christianen, P. C. M.; Schenning, A.; Meijer, E. W.; Henze, O.; Kilbinger, A. F. M.; Feast, W. J.; Del Guerzo, A.; Desvergne, J. P.; Maan, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 1112-1113.
- (5) Shklyarevskiy, I. O.; Jonkheijm, P.; Stutzmann, N.; Wasserberg, D.; Wondergem, H. J.; Christianen, P. C. M.; Schenning, A.; de Leeuw, D. M.; Tomovic, Z.; Wu, J. S.; Mullen, K.; Maan, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16233-16237.
- (6) Cai, L. T.; Yao, Y. X.; Yang, J. P.; Price, D. W.; Tour, J. M. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 2905-2909.
- (7) Konishi, Y.; Yoshida, S.; Sainoo, Y.; Takeuchi, O.; Shigekawa, H. *Physical Review B* **2004**, *70*.
- (8) English, W. A.; Hipps, K. W. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 2026-2031.
- (9) Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Dunbar, T. D.; Allara, D. L.; Weiss, P. S. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8122-8127.
- (10) Yamada, R.; Wano, H.; Uosaki, K. *Langmuir* **2000**, *16*, 5523-5525.
- (11) Cyganik, P.; Buck, M.; Strunskus, T.; Shaporenko, A.; Wilton-Ely, J.; Zharnikov, M.; Woll, C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13868-13878.
- (12) Ruben, M.; Payer, D.; Landa, A.; Comisso, A.; Gattinoni, C.; Lin, N.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; De Vita, A.; Kern, K. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15644-15651.
- (13) Kong, X. H.; Deng, K.; Yang, Y. L.; Zeng, Q. D.; Wang, C. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 9235-9239.
- (14) Rohde, D.; Yan, C. J.; Yan, H. J.; Wan, L. J. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 3996-4000.
- (15) Schull, G.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A. J. *Nano Letters* **2006**, *6*, 1360-1363.
- (16) Samori, P.; Mullen, K.; Rabe, H. P. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1761-+.
- (17) C.Marie; F.Silly; L.Tortech; K.Muellen; D.Fichou *Chemical Communications* **2009**, *en cours de soumission*.
- (18) Fechtenkotter, A.; Tchegotareva, N.; Watson, M.; Mullen, K. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3769-3783.
- (19) Zhang, J.; Gesquiere, A.; Sieffert, M.; Klapper, M.; Mullen, K.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S. *Nano Letters* **2005**, *5*, 1395-1398.
- (20) Samori, P.; Fechtenkotter, A.; Jackel, F.; Bohme, T.; Mullen, K.; Rabe, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 11462-11467.
- (21) Cyganik, P.; Buck, M.; Strunskus, T.; Shaporenko, A.; Witte, G.; Zharnikov, M.; Woll, C. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 16909-16919.
- (22) D.Bonamy "Phénomènes collectifs dans les empilements granulaires" **2001** Thèse de l'université d'Orsay.

- (23) Riedel, D.; Lastapis, M.; Martin, M. G.; Dujardin, G. *Physical Review B* **2004**, *69*.
- (24) Hallmark, V. M.; Chiang, S.; Meinhardt, K. P.; Hafner, K. *Physical Review Letters* **1993**, *70*, 3740-3743.
- (25) Sautet, P. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 1097-1116.
- (26) Comanici, K.; Buchner, F.; Flechtner, K.; Lukasczyk, T.; Gottfried, J. M.; Steinruck, H. P.; Marbach, H. *Langmuir* **2008**, *24*, 1897-1901.
- (27) Liu, Y. H.; Yin, S. X.; Ma, C. C.; Chen, G. H.; Wang, C.; Wan, L. J.; Bai, C. L. *Surface Science* **2004**, *559*, 40-46.
- (28) Gusev, A. O.; Taleb, A.; Silly, F.; Charra, F.; Pileni, M. P. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1583-+.
- (29) Leigh, D. F.; Norenberg, C.; Cattaneo, D.; Owen, J. H. G.; Porfyrakis, K.; Bassi, A. L.; Ardavan, A.; Briggs, G. A. D. In *International Conference on NANO-Structures Self Assembling Aix en Provence, FRANCE, 2006*, p 2750-2755.
- (30) Repain, V.; Berroir, J. M.; Rousset, S.; Lecoer, J. *Surface Science* **2000**, *447*, L152-L156.

Conclusion

Les travaux présentés dans ce manuscrit se sont focalisés sur le rôle des paramètres physico-chimiques sur les auto-assemblages de molécules fonctionnelles sur des surfaces de graphite HOPG et d'or Au(111). Bien que la technique de microscopie à force atomique ait été utilisée, les études montrées dans ce manuscrit ont été réalisées par microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide.

La molécule HBC constitue un modèle d'étude intéressant de part les différentes interactions générées à la fois par les chaînes et par le cœur aromatique. Les substituants des molécules assurent une flexibilité ce qui permet au système d'adopter différents arrangements, créant ainsi un polymorphisme. Le contrôle de ce polymorphisme est un pré requis pour exploiter les propriétés (électroniques, optiques...) des HBC. Nous avons alors étudié les paramètres susceptibles d'ajuster ce polymorphisme dans le but de contrôler l'arrangement moléculaire.

Nous avons montré dans le deuxième chapitre que la variation de la concentration permettait d'ajuster le taux d'occupation des molécules sur la surface. Elle ne permet pas de sélectionner une phase par rapport à une autre mais permet de contrôler l'adsorption relative de deux composés, dans notre cas les HBC et le solvant. Le solvant s'adsorbe ainsi préférentiellement pour une faible concentration en molécules. Une faible concentration ralentit ainsi la cinétique d'adsorption des HBC, la surface étant déjà occupée par le solvant. Par conséquent, la phase formée est la moins dense, notamment car celle-ci insère le plus de molécules de solvant dans sa maille. Le solvant assure différentes fonctions dont nous pouvons tirer profit afin de contrôler l'auto-assemblage. Nous montrons par le premier exemple de HBC-C₁₂ dans le *n*-tétradécane, que le solvant favorise les interactions inter chaînes. En faisant varier sa nature, il est alors possible de stabiliser certaines phases par rapport à d'autres. Alors que certaines phases (telles que η) sont obtenues en chauffant le substrat (donc en apportant de l'énergie) avec le *n*-tétradécane, il suffit d'utiliser un solvant aromatique afin de former cette phase. Nous concluons que les solvants linéaires aliphatiques permettent de stabiliser les phases peu denses de type α . Lorsqu'on utilise un solvant aromatique, on favorise les phases caractérisées par le rapprochement des cœurs et donc les phases les plus denses. Les différentes phases sont caractérisées par l'adsorption des chaînes, du solvant, et de l'interdigitation des chaînes entre elles. Nous avons alors fait varier la longueur et la nature des chaînes pour comprendre leur rôle. Dans un même solvant, l'adsorption d'un dérivé aux chaînes plus courtes (C10) ou plus longues (C14) va donner lieu à un polymorphisme différent de HBC-C₁₂. Il existe une relation entre la longueur des substituants et celle du solvant. Nous avons alors observé une analogie dans le comportement de différents couples molécules/solvants de différentes longueurs.

Toujours dans le but de modifier les auto-assemblages, on a étudié les arrangements de HBC sur une première monocouche adsorbée. Les monocouches étudiées se composent d'alcanes de plusieurs longueurs et de différentes fonctionnalités. Dans tous les cas étudiés, les résultats montrent que les molécules adoptent le même arrangement que celui sur HOPG. Les lamelles sont en épitaxie sur HOPG, les arrangements de HBC déposées par-dessus sont alors dépendant eux-aussi des orientations de HOPG. Malgré l'épaisseur représentée par la première monocouche, il existe un couplage entre les molécules et le substrat qui assiste la conduction électronique et permet leur observation. Des calculs pourraient être

envisageables afin de déterminer exactement le rôle de cette première couche en terme de barrière tunnel.

Dans le dernier chapitre, on a montré l'influence de recuits sur les auto-assemblages. L'ajustement de la température est un moyen d'apporter de l'énergie au système et de modifier son équilibre thermodynamique. Sur les systèmes faiblement ordonnés, le changement de température a permis une amélioration de l'ordre. En contrôlant finement la température, on a pu caractériser les transitions de phases du composé HBC-C₁₂. Un ajustement de la température permet ainsi d'isoler une phase par rapport à une autre. Ce moyen simple peut à l'avenir être utilisé pour sélectionner spécifiquement une phase ayant une propriété particulière. De part l'interaction molécule-substrat plus faible, les dérivés HBC linéaires sur Au(111) semblent posséder plus de degrés de liberté que sur HOPG. Elles adoptent des phases de structure et stabilité différentes. L'augmentation de la température permet ainsi de révéler des transitions de phases peu denses vers des phases plus compactes. L'élévation de la température a donc permis de densifier l'arrangement de la monocouche. Une fois formées, les phases obtenues pour chaque température sont stables. Cela suggère que le système évolue vers un système de plus basse énergie.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons exploré les voies accessibles par nos moyens pour contrôler les auto-assemblages. La résolution exceptionnelle du STM et la relative simplicité de l'interface-liquide solide en font une technique de choix pour l'étude de molécules fonctionnelles. Cette technique permet notamment de suivre des croissances ou dynamiques de molécules. La température s'avère être un paramètre important qui permet un contrôle cinétique et/ou thermodynamique. Cependant, il serait intéressant d'aller au-delà de la description des images afin de mieux interpréter les contrastes électroniques, ou bien d'accéder à des données numériques. Afin de mieux caractériser nos systèmes, il est envisageable de coupler les observations STM à d'autres techniques, à la fois théoriques et expérimentales. Des techniques telles que les spectroscopies (photoémission, spectroscopie UV) apporteraient des précisions sur les propriétés électroniques des couches. En outre, nous avons vu que des multicouches se formaient. L'arrangement tridimensionnel résultant pourrait se caractériser par des techniques telles que le RHEED ou bien le TEM. Enfin, les interprétations du contraste STM requièrent un appui théorique qui pourrait être apporté par une collaboration avec des théoriciens utilisant les outils numériques tels que la DFT.

Résumé :

Les réseaux moléculaires bidimensionnels représentent un intérêt considérable pour fabriquer des matériaux fonctionnalisés pour des applications dans les nanotechnologies. L'enjeu réside dans le contrôle de l'ordonnement des entités moléculaires vers des architectures périodiques étendues sur plusieurs échelles de longueurs avec une précision atomique. Ces réseaux sont obtenus par l'auto-assemblage de molécules qui interagissent par des interactions de type chimique ou physique. Ce travail de thèse a porté sur l'influence des paramètres physiques et chimiques sur l'auto-assemblage d'une famille de larges molécules conjuguées dérivées du coronène étudiés par microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide. En modifiant l'équilibre des interactions molécules-molécules et molécules-substrat, il est possible d'ajuster les propriétés structurales de ces molécules possédant des phases cristal liquide. Le contrôle de la nanostructuration est une étape cruciale afin d'optimiser les propriétés de transport de ces molécules et de les étudier dans des dispositifs de type transistor à effet de champ ou cellule photovoltaïque. Les réseaux moléculaires étudiés résultent d'interactions faibles (type Van Der Waals, π , liaisons H) entre les molécules, et d'interactions faibles ou fortes (covalentes) entre molécules-substrat. Nous montrons comment les variations du solvant, de la nature des substituants moléculaires, de la concentration, de la nature ainsi que de la température du substrat, affectent la balance de ces interactions et donc le polymorphisme. Nous faisons une corrélation entre l'effet de la variation du solvant et de celui de la longueur des substituants sur les phases ainsi formées. Afin d'étudier la stabilité de ces phases, un ajustement de la température est effectué *in situ* lors des expériences STM. Les études en température permettent de révéler des transitions de phases. La corrélation de l'effet des différents paramètres permet de construire un diagramme de phases et de comprendre les mécanismes de leur formation.

Mots-clefs : Auto-assemblages bidimensionnels, Microscopie à effet tunnel, Interface liquide-solide, Chimie des interactions, Surface

Abstract :

Supramolecular 2D networks are attracting considerable interest as highly ordered functional materials for applications in nanotechnology. The challenge consists in directing the ordering or pre-designed molecular species into periodic architectures over extended length scales with atomic precision. Highly-organized supramolecular 2D arrays can be obtained by self-assembly of molecules which interlock via chemical or physical interactions. This work carries on the impact of the chemical and physical parameters on the self-assembly processes of a series of coronene derivatives studied by scanning probe microscopy at the liquid-solid interface. By adjusting the subtle interplay between molecule-molecule and molecule-substrate, it is possible to tailor a variety of 2D self-organized architecture based on functional organic molecules bearing crystal liquid phases. Controlling the nanostructuration is an important step to optimize the transport properties and consequently their studies in a device conformation like in a field effect transistor or in a photovoltaic cell. The studied 2D supramolecular networks depends on weak interactions (Van Der Waals type, π , H-bondings) between molecules, and on weak or strong (covalent) interactions between molecules-substrate. We show here that the variation of the solvent, the concentration, the substitution, the temperature and nature of the substrate can modify the interplay of these interactions and consequently, the observed polymorphism. We found a correlation between the effect of the variation of the solvent and this of the length of the substituents and we determine the conditions to stabilize one phase compare to another one. In order to study the temperature effect, we perform our experiments by adjusting *in situ* the substrate temperature. This allows to reveal phases transitions induced by the temperature. Correlations of all these parameters allows to build a phase diagram and to deep insight their formation mechanisms.

Key-words : Self-Assembly, Scanning Tunneling Microscopy, Liquid-solid interface, Chemistry of interactions, Surface