



**HAL**  
open science

# Étude par microscopie à effet tunnel sous ultravide et à basse température de complexes de ruthénium

Loranne Vernisse

► **To cite this version:**

Loranne Vernisse. Étude par microscopie à effet tunnel sous ultravide et à basse température de complexes de ruthénium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2014. Français. NNT: . tel-01792739

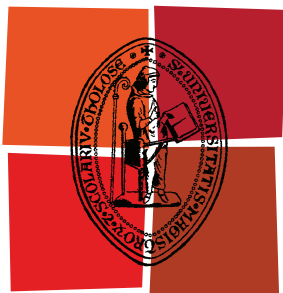
**HAL Id: tel-01792739**

**<https://theses.hal.science/tel-01792739>**

Submitted on 15 May 2018

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

**Discipline ou spécialité :**

Nanophysique

---

**Présentée et soutenue par :**

Loranne Vernisse

**le :** vendredi 20 juin 2014

**Titre :**

Étude par Microscopie à Effet Tunnel sous Ultra-Vide et à Basse Température  
de Complexes de Ruthénium

---

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES-CNRS)

**Directeur(s) de Thèse :**

Roland CORATGER, Professeur des Universités

Olivier GUILLERMET, Maître de Conférences

**Rapporteurs :**

Mathieu ABEL, Professeur des Universités

Andrew MAYNE, Directeur de Recherche

**Membre(s) du jury :**

Jean-Pierre BUCHER, Professeur des Universités

Alain BERNES, Professeur des Universités



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Techniques et dispositifs expérimentaux</b>	<b>5</b>
I. 1 Microscopie à effet tunnel	6
I. 1. a Courant tunnel	6
I. 1. b Microscopie tunnel	9
I. 1. c Interprétation des images	10
I. 1. c. i Modélisation de la pointe	10
I. 1. c. ii Spectroscopie tunnel (STS)	11
I. 2 Principe de l'AFM	12
I. 2. a Historique	13
I. 2. b Interactions pointe/échantillon	13
I. 2. c Modes de fonctionnement	16
I. 2. d NC-AFM	17
I. 3 Présentation du dispositif expérimental	19
I. 3. a Présentation générale	19
I. 3. b LT-UHV	21
I. 3. c Tête du STM	22
I. 4 Préparation des pointes	23
I. 4. a Pointe STM	23
I. 4. b Dispositif qPlus	25
I. 4. b. i Présentation du dispositif	25
I. 4. b. ii Fabrication	26
I. 5 Étude STM des surfaces utilisées	27
I. 5. a Préparation	27
I. 5. b Cristallographie	28
I. 5. c État de surface	30
I. 6 Fines couches de NaCl	31
I. 6. a Croissance	31
I. 6. b Travail de sortie	35



I. 7	Préparation et évaporation des molécules.....	37
I. 7. a	Préparation des molécules . . . . .	37
I. 7. b	Évaporation des molécules . . . . .	38
I. 8	Conclusion . . . . .	40
<b>II</b>	<b>Étude du premier complexe de ruthénium</b>	<b>43</b>
II. 1	Description du projet . . . . .	43
II. 1. a	Présentation de la molécule finale . . . . .	44
II. 1. b	Principe du SWAP . . . . .	45
II. 1. c	Évolution temporelle du système. . . . .	46
II. 1. d	Mise en place du projet . . . . .	49
II. 2	Première molécule étudiée : Ru(dbm) <sub>3</sub> . . . . .	50
II. 2. a	Description . . . . .	50
II. 2. b	Adsorption sur Ag(111) et Cu(111) . . . . .	50
II. 2. b. i	Premières observations expérimentales . . . . .	50
II. 2. b. ii	Confirmation théorique . . . . .	53
II. 2. b. iii	Alignement cristallographique . . . . .	54
II. 2. c	Évolution en tension . . . . .	56
II. 2. d	Analyse spectroscopique . . . . .	59
II. 2. d. i	Données expérimentales . . . . .	59
II. 2. d. ii	Calculs DFT . . . . .	61
II. 2. e	Adsorption sur Au(111). . . . .	63
II. 3	Manipulation sous pointe. . . . .	65
II. 3. a	Modification de la géométrie d'adsorption . . . . .	65
II. 3. a. i	Protocole expérimental . . . . .	65
II. 3. a. ii	Irréversibilité . . . . .	66
II. 3. b	Obtention d'une nouvelle géométrie S . . . . .	67
II. 3. b. i	Protocole expérimental . . . . .	67
II. 3. b. ii	Orientation de la base carrée . . . . .	69
II. 3. c	Switch sur Cu(111) . . . . .	71
II. 3. c. i	Protocole expérimental . . . . .	71
II. 3. c. ii	Explication du phénomène : différentes hypothèses . . . . .	75
II. 3. d	Effet du champ . . . . .	81
II. 4	Conclusion . . . . .	82
<b>III</b>	<b>Étude de composés mono et dinucléaires</b>	<b>85</b>
III. 1	Différents complexes de Ru(III) . . . . .	85
III. 1. a	Présentation des molécules . . . . .	85
III. 1. b	Géométries d'adsorption . . . . .	87
III. 1. b. i	Molécule d'acac . . . . .	87
III. 1. b. ii	Molécule d'acac-Br. . . . .	88
III. 1. b. iii	Molécule TIPSA. . . . .	89

III. 1. c	Calculs . . . . .	90
III. 1. d	Spectroscopie . . . . .	92
III. 2	Complexes de Ru(II) . . . . .	95
III. 2. a	Présentation des molécules . . . . .	96
III. 2. b	Ru(bpd)(bpy) <sub>2</sub> . . . . .	96
III. 2. b. i	Adsorption . . . . .	96
III. 2. b. ii	Chiralité . . . . .	99
III. 2. c	Évolution en tension . . . . .	99
III. 2. d	Calculs . . . . .	100
III. 2. e	Difficultés d'évaporation . . . . .	102
III. 2. f	Spectroscopie . . . . .	104
III. 3	Complexe symétrique. . . . .	105
III. 3. a	Motivation . . . . .	105
III. 3. b	Évaporation sur Ag(111) . . . . .	107
III. 3. c	Calcul des orbitales . . . . .	110
III. 3. d	Évaporation sur NaCl sur Ag(111). . . . .	111
III. 4	Conclusion . . . . .	115
<b>IV</b>	<b>Étude de composés dérivés du pérylène</b>	<b>117</b>
IV. 1	Motivation . . . . .	117
IV. 2	Acide 2-(3-pérylène) éthanoïque ou APE . . . . .	120
IV. 2. a	Adsorption à l'ambiante . . . . .	120
IV. 2. b	Déprotonation . . . . .	128
IV. 2. c	Adsorption sur NaCl . . . . .	129
IV. 3	Précurseur : pérylène 3-carbaldéhyde . . . . .	132
IV. 3. a	Adsorption sur Ag(111). . . . .	132
IV. 3. a. i	Évaporation à l'ambiante . . . . .	132
IV. 3. a. ii	Imagerie par NC-AFM . . . . .	132
IV. 3. a. iii	Évaporation à basse température . . . . .	135
IV. 3. a. iv	Interprétation . . . . .	136
IV. 3. b	Évolution des topographies sur NaCl en fonction de l'énergie . . . . .	139
IV. 3. b. i	Description . . . . .	139
IV. 3. b. ii	Interprétation : rôle du substrat . . . . .	140
IV. 4	Conclusion . . . . .	142
	<b>Conclusion générale</b>	<b>143</b>
	<b>Annexe : Calcul d'images par l'approche mono-orbitalaire</b>	<b>147</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>154</b>
	<b>Table des Figures</b>	<b>167</b>

## TABLE DES MATIÈRES

---

# Remerciements

Je souhaite tout d'abord, et bien évidemment, remercier les membres de mon jury : Mathieu Abel et Andrew Mayne pour le soin qu'ils ont mis à rapporter mon travail, ainsi que mes examinateurs Jean-Pierre Bucher et Alain Bernès.

Je remercie également Jean-Pierre Launay, ancien directeur du CEMES et Alain Claverie, actuel directeur pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Un(e) thésard(e) ne saurait mener sa thèse à bien sans la supervision de ses directeurs. Je souhaite donc remercier Roland Coratger et Olivier Guillermet pour leur soutien et leur aide tout au long de ces années. Quand je dis ces années, je ne parle pas uniquement du doctorat, mais également de mes deux stages. Roland ne savait pas en m'offrant un stage en master 1 qu'il allait signer pour un stage de M2 et une thèse. Je te remercie pour ta bonne humeur constante qui habitait le bureau ou les salles de manip, ta disponibilité, nos discussions et débats sur tout ce que l'on pouvait comprendre, ou pas et ton soutien indéfectible. Nous sommes beaucoup à être d'accord sur le fait que tu sois le parfait directeur de thèse ! Je suis également heureuse d'avoir pu être la première thésarde d'Olivier. Je te remercie pour ta disponibilité et ton aide dans les manips, pour nos rires, pour les week-ends au labo, pour le café (parce que oui, dans une thèse, c'est vital!).

Ma thèse n'aurait jamais pu avancer sans molécules, et donc sans chimistes ! Je remercie sincèrement donc Jacques Bonvoisin pour m'avoir fait découvrir le ruthénium. Merci pour ta réactivité face à mes quelques appels à l'aide et pour m'avoir enseigné les prémices de la chimie pour les nuls. Merci également à André Gourdon et ses pérylènes (même si le LT les remercie beaucoup moins...). Bien sûr merci également à Christine Viala et Sabrina Munery pour les différentes synthèses. Ma compréhension des molécules a également été développée grâce aux calculs de Youness Benjalal, Sandra Garcia-Gil et Xavier Bouju. Je les remercie donc énormément également. En résumé, une thèse c'est avant tout un travail d'équipe !

Et rien ne vaut un thésard heureux ! La bonne humeur continuelle du bureau n'aurait pas été la même sans le passage de Renaud Pechou et François Ajustron, leurs plaisanteries, leur aide précieuse.

Durant ces trois années, j'ai également eu l'opportunité d'avoir en charge un certain nombre d'enseignements dans le cadre de mon monitorat. Cette expérience a été pour moi très enrichissante. Je souhaiterais donc remercier chaleureusement tous les enseignants m'ont accordé leur confiance en me confiant des séances de travaux pratiques. J'aimerais

## INTRODUCTION

---

notamment remercier tous ceux avec qui j'ai eu la joie de partager ces heures de TP et qui ont toujours été là pour m'aider. Merci aussi aux étudiants et à leurs perles mémorables.

Merci également aux différents membres du laboratoire pour les conseils et l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de mon parcours. Merci donc aux membres du groupe nanoscience : Véro, Seb, Gwenaël, Claire, Thierry, Clémence, ... Merci également aux membres des autres groupes, en particulier mon parrain d'enseignement Robert, Jesse, Florence, Joël, ...

Je souhaite remercier chaleureusement les « vieux de la vieille ». Merci donc à Maxime, qui me supporte depuis les bancs de la fac. En reprenant tes mots, je ne peux pas décrire en quelques lignes ce que je pense de toi depuis 6 ans. Mais sache que la puce implantée dans ta tête n'a pas fini de te suivre ! Merci également à Julien (DdB), mon collègue de bureau des docs et grand organisateur de soirée. Tes chocolats et tes PhD comics ont participé à la survie de tous les picoLabiens ! Merci également à ceux que j'ai rencontré ou appris à connaître au labo. Merci aux centraliens Agnès et Audrey (mes « choupinettes en sucre »), ainsi qu'à Rémi. Merci aux picoLabiens Marc, Delphine et Marie. Merci à vous pour votre soutien, votre joie de vivre, les soirées au dubli, les repas du midi, les spams, ... Je n'oublie pas les anciens. Merci à Roman, Mamie Audrey, Olivier le grand. Les couloirs du CEMES n'étaient plus tout à fait les mêmes sans vous.

Je remercie Elodie qui me soutient et m'encourage depuis toutes ces années, les longues discussions plus ou moins sérieuses (surtout moins) avec Nicolas, les courses effrénées avec Mojo.

Quelques remerciements hors catégorie pour le plaisir... Merci aux blagues générales sur les  $P_x$ , au LT et à sa capacité d'obtenir ses meilleures images à partir de 17h55 les vendredis de veille de départ en vacances, au Dubli, aux bureaux des docs, aux CRCL de Juju, à Aurélie et Dargaud grâce à qui Bill a pu jouer avec une balle quantique, à Kongregate, à la faune du laboratoire, aux plongeurs, à Konoha pour avoir été si peu exigeant ces dernières années et avoir survécu malgré tout, à la terrasse de pico, au carnaval de Rio et à son image mémorable, aux stagiaires, aux membres du forum sonde locale. Pour conclure ce vrac, merci à la Boule, qui veille sur nous tous tout au long de notre séjour au CEMES.

Merci à ma famille, pour qui mon travail est encore un vaste mystère. Je vous remercie pour avoir cru en moi et pour votre soutien sans faille.

Bien sûr, je ne peux pas finir ces remerciements sans dire merci à Yoann, le seul, l'unique, pour tout ce qu'il est et tout ce qu'il représente depuis toutes ces années à mes côtés. Même si tu as dû t'exiler à la capitale et (ou pour) échapper au quotidien de la rédaction, tu as toujours su rester présent et disponible tout au long de ma thèse.

*"Si tu n'y arrives pas, il faut y arriver"*  
Manoel Manghi

# Introduction

L'Eau, la Terre, le Feu, l'Air. Pendant près de vingt siècles, quatre éléments ont permis de décrire la matière. Cette matière était continue, exempt de vide et divisible à l'infini. Pourtant, dès le IV<sup>ème</sup> siècle, Démocrite d'Abdère a considéré une toute autre théorie grâce à son maître à penser Leucippe de Milet. Ce dernier pensait que le monde n'était qu'une quantité inimaginable d'atomes, dont le tournoiement incessant serait la cause du monde. En se heurtant, certains atomes se rassembleraient pour former des figures se distinguant par leur taille, leur poids et leur rythme et pouvant entrer dans la composition d'objets plus complexes. C'est de cette théorie que partit Démocrite. Il avançait ainsi que la matière, peu importe sa nature, était constituée de particules si petites qu'elle en paraissait continue. Mais cette continuité n'était qu'illusion. Ainsi, il était possible de diviser la matière en particules plus petites, elles même divisibles encore et encore jusqu'à une unité indivisible : l'atome. Cette théorie, tombée dans l'abandon, ne fut développée que près de deux mille ans plus tard par John Dalton à travers plusieurs postulats dont les principaux sont les suivants : (1) La matière est constituée de minuscules particules invisibles et indivisibles appelées atomes. (2) Les éléments sont caractérisés par la masse des atomes qui les composent. (3) Quand des éléments réagissent, leurs atomes se combinent avec un rapport simple dont la valeur est un entier. Dans la même vague, Avogadro déclarera que : « La plus petite particule constitutive d'un gaz n'est pas nécessairement un atome unique, mais une combinaison d'un certain nombre de ces



FIGURE 1 – Extrait de "Democrite le philosophe rieur". Johan Moreelse, Huile sur Toile (84.5 x 73 cm), vers 1630 (Musée royal des peintures Mauritshuis/Prolitteris 2011)

atomes unis par des forces attractives pour former une molécule unique. » Il est ainsi établi que l'atome est la "brique" de la matière, même si cette brique n'est pas élémentaire.

Grâce aux progrès formidables des techniques expérimentales de pointe, les atomes et molécules sont aujourd'hui observables et manipulables. Pourquoi donc ne pas exploiter ces "briques" et les organiser nous même afin de façonner des éléments utiles à notre quotidien et ainsi relever les enjeux technologiques actuels. C'est le domaine de l'électronique moléculaire. Cette réflexion est motivée par le besoin technologique imposé par la miniaturisation des dispositifs électroniques conventionnels basés sur les semi conducteurs. Cette miniaturisation est spécifiée par la loi de Moore, selon laquelle le nombre de transistor sur une puce double tous les 18 mois environ. Les scientifiques ont donc prévu depuis longtemps que cette spectaculaire évolution technologique allait se heurter prochainement à des limitations physiques incontournables qui nécessiteront une remise en question complète des filières technologiques actuelles. Il est ainsi indispensable à long terme de pouvoir mettre au point de nouveaux dispositifs. L'un des défis à long terme consiste à mettre en œuvre de futurs dispositifs contenant une unité fonctionnelle définie par une molécule unique, et les intégrer à des circuits électroniques d'une manière reproductible. Ces molécules devront ainsi exécuter des fonctions équivalentes à celles des transistors, des diodes, des commutateurs et autres composants utilisés en microélectronique sur silicium.

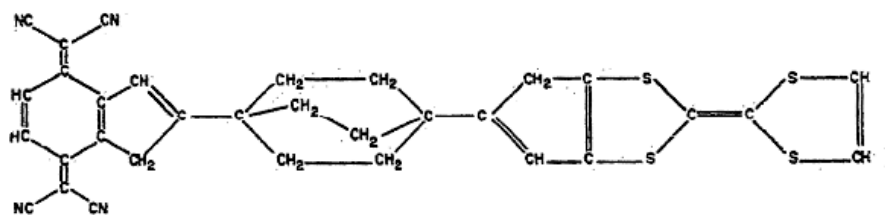


FIGURE 2 – Exemple de la diode moléculaire proposée par Aviram [1]

L'électronique moléculaire offre plusieurs avantages par rapport à l'électronique conventionnelle sur silicium. Notamment, la miniaturisation ultime des composants aurait des avantages en termes de coût de production, d'efficacité ou de dissipation de puissance. Pour cela, il faut être capable de contrôler, avec une précision atomique, les mécanismes intervenant dans ces molécules, tels que le transport électronique ou les interactions magnétiques. L'utilisation de molécules en électronique a été suggérée pour la première fois en 1971, soit il y a plus de quarante ans, par Mann et al [2]. Ces derniers ont proposé l'étude d'un sel organique aliphatique de cadmium à longueur de chaîne variable reliant deux électrodes métalliques (Hg, Al, Pb, et Au). Ils montrent ainsi la décroissance exponentielle de la conductance en fonction de la chaîne aliphatique prédite par la théorie de la conduction tunnel. Cependant, si ces travaux se basent sur des monocouches moléculaires, c'est trois ans plus tard qu'Aviram et al. mettent théoriquement en relation transport électronique et structure moléculaire dans un dispositif à molécule unique [1]. Les auteurs

discutent en effet de la construction de diodes moléculaires basées sur l'utilisation d'une molécule organique unique.

En assemblant ces diodes de manière précise, il est possible de former des portes logiques. Ce sont ces portes qui, elles-mêmes assemblées, permettront d'effectuer des calculs simples tels des additions, des multiplications, ou le stockage d'information. Ainsi, lorsqu'un grand nombre de portes logiques est mis en parallèle, il est possible d'accéder à des fonctions complexes indispensables aux circuits intégrés. Cette thèse s'inscrit dans un projet consistant à être capable de créer une molécule à quatre centres métalliques pouvant directement agir comme une porte logique moléculaire. Pour cela, nous avons étudié grâce à des techniques de microscopie champ proche, notamment la microscopie à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM) des molécules utilisées dans la synthèse d'un tel composé. En effet, avant d'être capable de contrôler une molécule complexe, il faut comprendre le fonctionnement de chaque brique, les interactions entre elles ou avec la surface sur laquelle elles sont placées. Ces briques sont des composés constitués d'un ou deux atomes de ruthénium au degré d'oxydation II ou III. De plus, induire une fonction logique au sein de la molécule nécessite une maîtrise du transfert de charge entre ses différentes parties. Il s'agit donc au préalable de trouver une ou plusieurs molécules de référence afin de repérer de façon reproductible une charge locale et induire son transfert au sein d'une même molécule. Pour décrire l'ensemble de cette étude, ce manuscrit sera divisé en quatre chapitres.

Dans un premier chapitre, nous reviendrons sur les principes de la microscopie à effet tunnel et de la microscopie à force atomique. Nous présenterons ensuite le dispositif expérimental fonctionnant sous ultra-vide et à très basse température qui a été utilisé. Nous détaillerons également les techniques de fabrication des pointes et la préparation des échantillons utilisés dans le cadre de nos expérimentations.

Le second chapitre sera consacré à l'étude de la première molécule contenant un atome de ruthénium au degré d'oxydation III, le  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ . Nous avons évaporé cette molécule sur trois surfaces métalliques : Au(111), Cu(111) et Ag(111). Nous étudierons donc les différentes géométries d'adsorption de la molécule sur ces différentes surfaces. Nous manipulerons également les molécules grâce à la pointe STM, ce qui permettra notamment de mettre en évidence un switch original. Enfin, nous nous intéresserons à la présence de signatures spectroscopiques caractéristiques de l'atome de ruthénium.

Dans le troisième chapitre, trois molécules supplémentaires contenant un atome de ruthénium au degré d'oxydation trois ont été étudiées. Nous comparerons leurs différents comportements sur la surface, ainsi que leurs signatures électroniques mises en évidence par des analyses spectroscopiques. Nous nous intéresserons ensuite à un autre type de molécules contenant un atome de ruthénium au degré d'oxydation II. Une analyse spectroscopique nous permettra de déterminer si ces complexes présentent des signatures caractéristiques. Nous comparerons alors les différents résultats obtenus sur chaque type de complexe afin de mettre en évidence des comportements spécifiques de l'état d'oxydation



de l'atome de ruthénium. Nous terminerons ce chapitre avec les premières investigations faites sur un composé contenant deux atomes de ruthénium au degré d'oxydation III. Cette molécule volumineuse nécessite une technique d'évaporation spécifique et présente de nombreuses géométries d'adsorption qui ont été étudiées. Une analyse spectroscopique nous permettra de relier les résultats obtenus à ceux validés sur les molécules mononucléaires précédemment étudiées.

Le quatrième chapitre sera consacré à deux molécules pouvant servir de molécules de référence dans le repérage et à terme le transfert de charges. Ces molécules sont des dérivés du pérylène et ont l'avantage, contrairement aux molécules de ruthénium, d'avoir une géométrie d'adsorption en deux dimensions. L'acide 2-(3-pérylène) éthanoïque et son précurseur le pérylène 3-carbaldéhyde ont été évaporés sur la surface d'Ag(111) placée soit à température ambiante, soit à basse température. L'évaporation sur la surface à température ambiante permettra d'étudier les différences d'auto-organisation des molécules alors que l'évaporation sur la surface refroidie à basse température sera d'une grande utilité pour l'investigation de molécules uniques. Une partie de ce chapitre sera également consacrée au comportement de ces deux molécules sur des films ultrafins de NaCl. Cette bicouche isolante découple les molécules de la surface et permet d'accéder à leurs orbitales frontières. De plus, nous verrons que l'énergie de ces orbitales semble étroitement liée au site d'adsorption de la molécule sur le film isolant.

Enfin, une conclusion permettra de faire le bilan de ces investigations et d'introduire les perspectives nécessaires à la réalisation de ce projet.

# CHAPITRE I

## Techniques et dispositifs expérimentaux

Jusqu'à la fin du XXème siècle, les scientifiques pensaient observer l'infiniment petit grâce à l'augmentation du grandissement des microscopes optiques et à la réduction des phénomènes perturbateurs. Cependant, le problème principal de cette approche réside dans le critère de Rayleigh qui établit que la taille du plus petit détail détectable ne peut être inférieure à la demi longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière utilisée. Trente ans plus tard, Louis de Broglie relança la course à la résolution en mettant en évidence la dualité onde-corpuscule. Cette propriété fut d'abord mise en application par Bush en 1927 afin de focaliser un faisceau d'électrons. Mais c'est Ruska qui donna le point de départ des générations de microscopes à balayage et à transmission en inventant le premier microscope électronique, augmentant ainsi la résolution d'un facteur 100 par rapport à un microscope optique, tout en restant dans le domaine du "champ lointain".

Une autre approche consiste à s'orienter vers le domaine du "champ proche" et vers une microscopie à "sonde locale", ce qui est le cas de la microscopie à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM). La fabrication du premier microscope à effet tunnel par Gerber, Binnig et Rohrer en 1981 est partie d'une idée "qui n'aurait en principe jamais dû marcher", comme ils se l'ont si souvent entendu dire [3]. Elle leur a pourtant valu un prix Nobel en 1986. À l'origine, il ne s'agissait pas de construire un microscope, mais de pouvoir effectuer des spectroscopies locales sur une zone d'aire inférieure à 100 Å de diamètre. Ils ont pourtant réalisé que la sonde qu'ils avaient mise au point n'avait pas seulement un intérêt spectroscopique, mais qu'en s'en servant pour imager la surface, ils pouvaient également remonter aux paramètres topographiques de cette dernière. Ils avaient donc bel et bien mis au point un nouveau microscope, fonctionnant grâce au principe de l'effet tunnel. Ce microscope a alors ouvert la voie à toutes les techniques à sondes locales.

Dans ce chapitre, nous reviendrons sur le principe de la microscopie à effet tunnel et à force atomique. Nous présenterons notre dispositif expérimental fonctionnant sous ultravide et à basse température. Avant toute expérience, nous avons besoin de préparer les électrodes de la jonction, à savoir les pointes et la surface. Nous détaillerons donc

les différents protocoles de préparation utilisés. Enfin les méthodes d'évaporation des molécules seront présentées.

## I. 1 Microscopie à effet tunnel

### I. 1. a Courant tunnel

Rien de plus "classique" qu'une balle rebondissant contre un mur. Peu importe le nombre de lancers, elle rebondira toujours. Cependant, d'un point de vue quantique, la balle a une probabilité non nulle de traverser le mur. Ce phénomène est schématisé figure I.1.

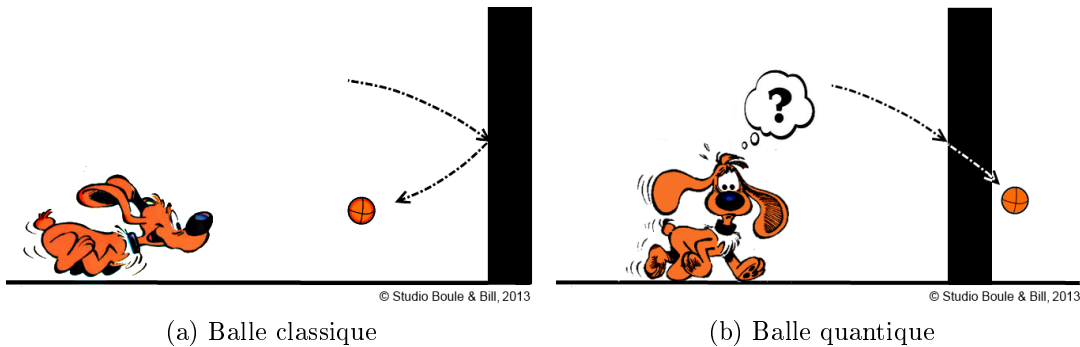


FIGURE I.1 – Première approche de l'effet tunnel

Considérons désormais que notre balle soit un électron et qu'elle doive traverser une barrière de potentiel. En mécanique classique, il est impossible à cet électron de traverser cette barrière s'il possède une énergie  $E$  inférieure à sa hauteur. En revanche, en mécanique quantique, les électrons ont la possibilité de franchir l'obstacle pour peu que sa largeur ne soit pas trop grande, c'est à dire typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètre. Ce phénomène peut être interprété grâce à la description de l'électron en terme de fonction d'onde  $\psi$ , définie comme une onde évanescente à l'intérieur de la barrière et comme une onde progressive dans chacune des électrodes. La figure I.2 modélise de manière unidimensionnelle une barrière d'énergie potentielle formée de deux électrodes séparées par un isolant d'une épaisseur  $d$  (largeur de la barrière) .

Considérons un électron incident d'énergie  $E < V_0$  se propageant dans chacun des trois domaines suivants définis selon l'axe  $z$  tels que :

$$V(z) = 0 \text{ pour } z < 0 \text{ (région I)}$$

$$V(z) = V_0 \text{ pour } z \in [0, d] \text{ (région II)}$$

$$V(z) = 0 \text{ pour } z > d \text{ (région III)}$$

Indépendamment du temps, l'équation de Schrödinger pour un électron d'énergie  $E$ ,

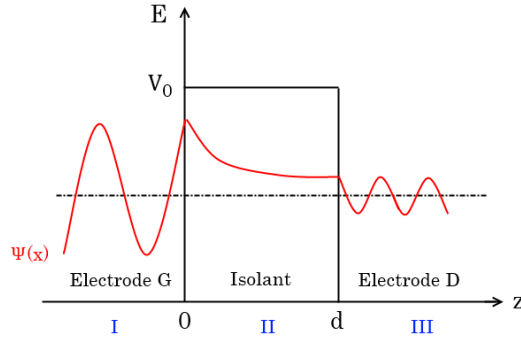


FIGURE I.2 – Modélisation d'une barrière de potentiel

de masse  $m$ , évoluant selon l'axe  $z$  et traversant une barrière d'énergie potentielle  $V(z)$  peut s'écrire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z)\right] \cdot \psi(z) = E \cdot \psi(z) \quad (\text{I.1})$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite.

Sa résolution dans les trois domaines précédents donne :

$$\psi_I(z) = A_I \cdot e^{ikz} + A'_I \cdot e^{-ikz} \quad (\text{I.2})$$

$$\psi_{II}(z) = A_{II} \cdot e^{\rho z} + A'_{II} \cdot e^{-\rho z} \quad (\text{I.3})$$

$$\psi_{III}(z) = A_{III} \cdot e^{ikz} \quad (\text{I.4})$$

où  $A_{I,II,III}$  et  $A'_{I,II}$  sont des constantes,  $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$  et  $\rho = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)}$ .

Ces équations permettent de définir le coefficient de transmission  $T(E)$  d'un électron se propageant de la région I vers la région III. En prenant en compte les conditions aux limites s'appliquant aux points  $z=0$  et  $z=d$ , il est ainsi possible d'écrire :

$$T(E) = |A_1|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V_0^2}{E(V_0 - E)} \sinh^2 \left[ \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \cdot d \right]} \quad (\text{I.5})$$

Dans le cas d'une jonction tunnel,  $\rho d \gg 1$ . On a donc :

$$T \simeq \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\rho d} \quad (\text{I.6})$$

Il est ainsi établi une dépendance exponentielle du coefficient de transmission  $T$  de la barrière tunnel en fonction de sa largeur  $d$ . De plus, l'intensité du courant est directement

proportionnelle à la probabilité des électrons de passer à travers la barrière, et donc à  $|\psi_{II}|^2$ . Si la barrière est suffisamment fine, le terme  $A_{II}.e^{\rho z}$  devient négligeable devant  $A'_{II}.e^{-\rho z}$ . On déduit donc de l'équation I.3 :

$$I_t \propto e^{-2\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}z} \quad (\text{I.7})$$

Dans le cas de la figure I.2, la jonction n'est pas polarisée. Ceci implique que le nombre d'électrons transitant de la gauche vers la droite est égal au nombre d'électrons transitant en sens inverse. La différence de flux étant nulle, aucun courant ne peut ainsi être mesuré dans la barrière. Pour observer ce courant, il est donc nécessaire d'induire une différence d'énergie potentielle entre les électrodes en polarisant la jonction.

Considérons maintenant deux électrodes de travaux de sortie respectifs  $\phi_G$  et  $\phi_D$ , toujours séparées par un isolant et polarisées l'une par rapport à l'autre. Le potentiel, rectangulaire dans la figure I.3a, devient trapézoïdal (fig I.3b), ce qui induit un décalage relatif des niveaux de Fermi de chaque électrode en fonction de la tension de polarisation  $V_p$  appliquée. Pour deux électrodes conductrices, de même nature et faiblement polarisées (régions I et III), la quantité  $(V_0 - E)$  peut donc être remplacée par les travaux de sortie des métaux conducteurs. On en déduit la formule du courant tunnel  $I_t$  dans laquelle  $z$  est la distance séparant les électrodes :

$$I_t \propto e^{-2\sqrt{\frac{2m}{\hbar}} \cdot \sqrt{\phi} \cdot z} \quad (\text{I.8})$$

où  $\phi = \frac{\phi_1 + \phi_2}{2}$ .

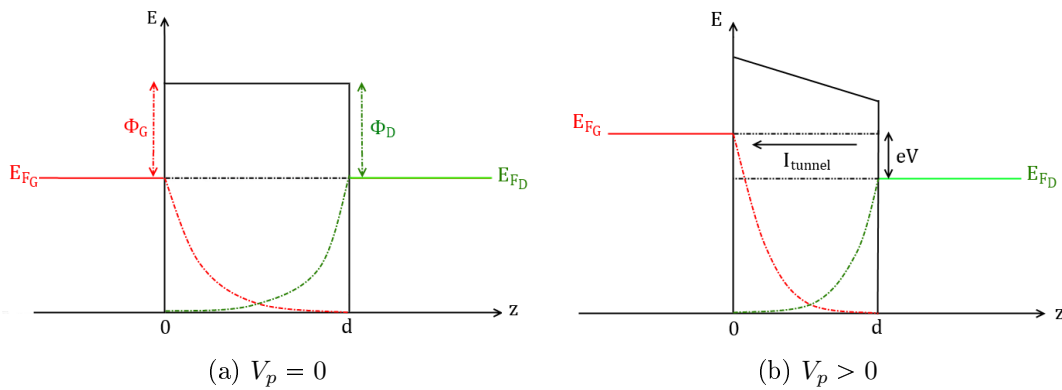


FIGURE I.3 – Forme du potentiel en fonction de la tension de polarisation  $V_p$  appliquée. Les courbes pointillées indiquent la décroissance exponentielle des fonctions d'onde à l'intérieur de la barrière tunnel.

De plus, lorsque l'on applique une faible tension entre les deux électrodes telle que  $|eV| \ll \Phi$ , on peut démontrer que [4] :

$$I \propto V_p \cdot e^{-1.025\sqrt{\Phi} \cdot d} \quad (\text{I.9})$$

où  $V_p$  la différence de potentiel entre les électrodes (en V) ,  $d$  la distance qui les sépare (en Å) et  $\Phi$  le travail de sortie (en eV).

Le courant tunnel est donc directement proportionnel à la tension de polarisation et dépend exponentiellement de la distance entre les électrodes.

### I. 1. b Microscopie tunnel

Le microscope à effet tunnel ou STM (Scanning Tunneling Microscopy) a été mis au point au début des années 80, dans les laboratoires d'IBM Zúrich en Suisse. À cette époque, beaucoup de surfaces, telle la surface de Si(111), suscitaient de nombreuses interrogations. Ces ambiguïtés furent levées suite à la mise en place d'un nouveau microscope, inventé par Gerd Binnig et Heinrich Róhrer, qui leur permit d'obtenir les premières images à l'échelle atomique de surfaces de silicium [5,6]. Cette découverte leur valut le prix Nobel de Physique en 1986 [3].

Comme son nom l'indique, le fonctionnement du microscope à effet tunnel se base sur le principe du courant tunnel. Dans ce cas, une pointe métallique (jouant le rôle d'électrode sonde) est approchée au voisinage d'une surface métallique ou semi-conductrice au moyen de tubes piézo-électriques. Comme expliqué précédemment, il est nécessaire de polariser la jonction afin d'obtenir un courant tunnel. Cette approche est donc effectuée à une tension de polarisation non nulle afin de mesurer un courant dès que les électrodes sont suffisamment proches (avec typiquement une distance inter-électrodes de l'ordre du nanomètre).

La pointe balaie ensuite la surface suivant différents modes dépendants de la façon dont les mouvements verticaux sont contrôlés.

- Le premier mode, appelé mode en boucle ouverte, permet de maintenir la hauteur  $z$  de la pointe constante durant tout le balayage. Les variations du courant tunnel  $\Delta I(x,y)$ , dues non seulement à la morphologie, mais également à la densité électronique de la surface, permettent de tracer une topographie de la zone étudiée. Il est schématisé Figure I.4.

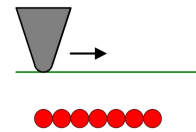


FIGURE I.4 – Mode en boucle ouverte

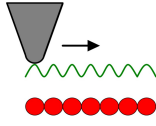


FIGURE I.5 – Mode en boucle fermée

- Dans un second mode, dit en boucle fermée, le courant  $I$  est maintenu constant. La topographie de la surface est donc tracée à partir des variations de hauteur  $\Delta z(x,y)$  de la pointe. Ce mode, schématisé Figure I.5, est le plus couramment utilisé.

Les données correspondant au courant tunnel et à la hauteur de la pointe sont relevées point par point. L'image se construit donc ligne par ligne et un logiciel convertit les données en une échelle de couleurs de façon à obtenir l'image STM finale.

## I. 1. c Interprétation des images

### I. 1. c. i Modélisation de la pointe

Comme calculé dans la section I. 1. a, le courant tunnel est directement proportionnel à la tension de polarisation et dépend exponentiellement de la distance entre la pointe et la surface. Pour aller plus avant dans le calcul du courant, Tersoff et Hamann [7] ont développé une théorie à partir de considérations simples sur la géométrie de la pointe et la forme des fonctions d'onde présentes. Ils ont ainsi pu obtenir les premières images calculées de reconstructions de la surface d' Au(110).

Dans leurs travaux, la pointe est modélisée par un puit de potentiel sphérique correspondant à une orbitale atomique  $s$ . L'apex est ainsi représenté par une sphère de rayon  $R$  et de centre situé en  $\vec{r}_0$ . La fonction d'onde de la pointe est alors définie telle que :

$$\psi^p = \frac{C}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} e^{-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (\text{I.10})$$

où  $C$  est une constante et  $\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}$  est la longueur de décroissance de la fonction d'onde dans le vide.

Les fonctions d'onde des états électroniques de surface sont quant à elles développées sous la forme :

$$\psi^s \propto \sum_{i>0} a_G . \exp \left[ -\sqrt{\kappa^2 - |\vec{k}_{||} + \vec{G}|^2} z \right] . \exp \left[ i(\vec{k}_{||} + \vec{G}) \vec{r}_{||} \right] \quad (\text{I.11})$$

où  $\kappa$  est défini comme ci-dessus,  $\phi$  représente le travail de sortie des électrons (considéré comme étant le même pour la surface et la pointe),  $\vec{k}_{||}$  est un vecteur d'onde de Bloch et  $\vec{G}$  un vecteur du réseau réciproque de la surface. Ces fonctions d'ondes sont périodiques dans le plan de la surface et décroissantes dans le vide. À partir de ces définitions de  $\psi^p$  et  $\psi^s$ , on en déduit l'expression du courant tunnel suivante :

$$I \propto V.n_p(E_f).e^{-2\kappa R}.n_s(E_f, \vec{r}_0) \quad (\text{I.12})$$

où  $n_p(E_f)$  est la densité d'états au niveau de Fermi pour la pointe et  $n_s(E_f, \vec{r}_0)$  est la densité d'états au niveau de Fermi pour la surface en  $\vec{r}_0$ .

À une tension donnée, le courant tunnel est donc proportionnel à la densité d'état de la pointe et à la densité d'état locale de l'échantillon au voisinage du niveau de Fermi. Aussi, les images STM mesurent localement les courbes d'isodensité d'états. L'équation I.12 n'étant valable que lorsque la différence de potentiel appliquée est faible devant les travaux de sortie des électrodes, le modèle doit intégrer le cas des tensions plus élevées [8]. Dans ce cas, l'expression du courant devient :

$$I \propto \int_0^{eV} n_s(E, \vec{r}_0).n_p(E - eV).T(E, V, d).dE \quad (\text{I.13})$$

où  $n_p(E_f)$  est la densité d'états au niveau de Fermi pour la pointe et  $n_s(E_f, \vec{r}_0)$  est la densité d'états au niveau de Fermi pour la surface,  $d$  la distance pointe-surface,  $T(E, V, d)$  est le coefficient de transmission de la barrière tunnel pour un électron d'énergie  $E$ . Ce dernier terme dépend de la nature de la barrière et inclut la dépendance exponentielle du courant par rapport à la distance  $d$ .

### I. 1. c. ii Spectroscopie tunnel (STS)

En première approximation, il est possible de considérer que la densité d'état de la pointe ne varie que très peu en fonction de la tension appliquée [9]. L'équation I.13 peut alors s'écrire :

$$I \propto \int_0^{eV} n_s(E, \vec{r}_0).T(E, V, d).dE \quad (\text{I.14})$$

La dérivée de l'équation précédente par rapport à la tension de polarisation permet donc d'accéder à la conductance. Il s'en suit que :

$$\frac{dI}{dV} = n_s(E, \vec{r}_0).T((E_F - eV), d) \quad (\text{I.15})$$

La conductance est donc proportionnelle à la densité d'état locale de la surface  $n_s(E, \vec{r}_0)$  près du niveau de Fermi. Pour s'affranchir de la dépendance de la transmission en fonction de  $V$ , la conductance différentielle  $dI/dV$  peut également être normalisée par la conductance totale  $I/V$ . Il en résulte ainsi que :

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto n_s(E_F, eV) \quad (\text{I.16})$$

La figure I.6 illustre l'influence de la différence de potentiel sur le courant tunnel.



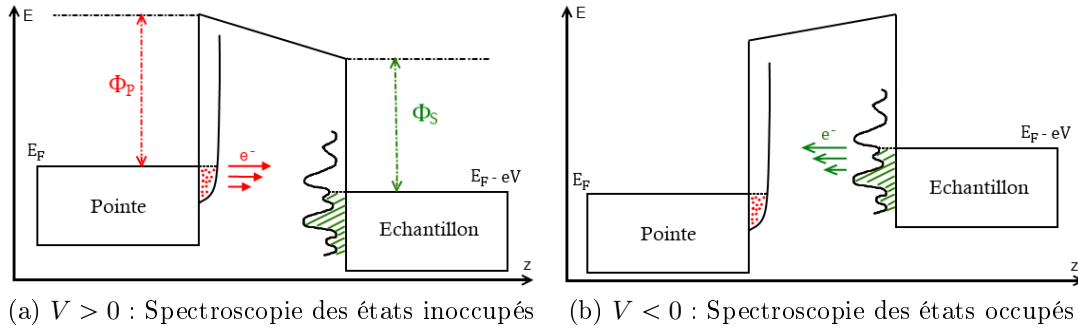


FIGURE I.6 – Contribution du courant tunnel en fonction de la tension de polarisation  $V$  appliquée sur l'échantillon

En polarité positive, les électrons tunnel traversent la barrière de potentiel de la pointe vers les états vides de l'échantillon. En polarité négative, les électrons contribuant au courant tunnel proviennent des états occupés proches du niveau de Fermi de la surface. Dans ce cas, il est donc possible de sonder les états occupés de l'échantillon.

Un important atout du STM réside donc dans la possibilité d'enregistrer des spectroscopies locales. À cette fin, la hauteur  $z$  de la pointe est fixée et le courant tunnel est mesuré comme une fonction de la tension de polarisation. La boucle de régulation est ouverte afin de garder la distance  $z$  constante et une rampe de tension est appliquée. Le temps moyen entre chaque point de mesure influence la résolution en énergie du spectre. Plus ce temps est long, plus le spectre sera résolu. Néanmoins, le phénomène de dérive thermique sera à considérer. Comme décrit précédemment, une telle courbe  $I(V)$  contient des informations sur la structure électronique locale de l'échantillon et sa dérivée peut être directement reliée à la densité d'états locale ou LDOS (Local Density of States). De plus, la DOS de la pointe étant relativement uniforme en comparaison de la DOS de la surface, c'est cette dernière qui sera sondée grâce aux mesures STS.

Afin de mesurer directement  $dI/dV$ , il est possible d'utiliser une détection synchrone. Dans ce cas, la tension de polarisation  $V_0$  est modulée par une faible tension alternative  $V_m \cdot \sin(\omega t)$  à une fréquence  $\omega$ . En mesurant le courant  $I$  à la fréquence  $\omega$ , le Lock-In crée alors en sortie une tension continue proportionnelle à  $dI/dV$ . La DOS ne résulte alors plus de la dérivée d'un spectre sur une large gamme d'énergie mais d'une mesure directe à une tension donnée.

## I. 2 Principe de l'AFM

Si la microscopie à effet tunnel excelle dans l'étude de surfaces conductrices et semi-conductrices, elle atteint ses limites pour les surfaces isolantes ou les semi-conducteurs grand gap. L'impossibilité de voir un courant apparaître sur ces matériaux a donc entraîné la mise au point d'une nouvelle technique en champ proche, la microscopie à force atomique, ou AFM pour Atomic Force Microscopy. L'idée est non pas de mesurer un cou-

rant, mais une force d'interaction entre un atome de la sonde et un atome de la surface, cette force existant quel que soit le milieu ou l'atome concerné. Dans cette technique, la sonde est toujours représentée par une pointe, mais elle est désormais collée sur un levier qui va se déformer selon l'intensité de la force d'interaction pointe/surface. Ce système pointe levier est appelé cantilever.

### I. 2. a Historique

Le premier AFM a été créé en 1986 par Binnig, Quate et Gerber [10]. Une pointe en diamant était collée sur un feuillet d'or de 0,8 mm de longueur et  $25\mu\text{m}$  d'épaisseur servant de levier. Plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM avaient déjà été mis en place. Soit le levier était fixe, soit il était mis en oscillation à sa fréquence de résonance avec une amplitude contrôlée (de 0.1 à 10 Å). Ses déflexions étaient ensuite captées grâce à une pointe STM. La difficulté principale résidait dans la nécessité d'un double système d'asservissement : un premier pour asservir la pointe STM par rapport au levier, et un second pour asservir le levier par rapport à la surface.

Plus tard, d'autres techniques ont été mises au point afin de détecter les déflexions du cantilever. La technique la plus couramment utilisée est celle du tout optique. Un faisceau lumineux est réfléchi sur la face arrière du cantilever puis récupéré sur un détecteur quatre cadrans. La déflexion du cantilever induite par les forces d'interaction entre la surface et la pointe est alors mesurée grâce à la variation de position du faisceau qu'elle entraîne sur le détecteur 4 cadrans.

Dans notre cas, le levier est piezoélectrique. Chaque déflexion entraîne des variations de tension du piezoélément, ce qui permet de remonter à la force d'interaction pointe-surface [11].

### I. 2. b Interactions pointe/échantillon

Lorsque le cantilever oscille loin de l'échantillon, il ne ressent pas l'interaction avec la surface. Il oscille donc librement. En revanche, en se rapprochant du substrat, son oscillation va être perturbée par les forces d'interaction avec la surface. Ces dernières n'ont pas un comportement monotone et leurs contributions évoluent selon la distance inter-électrode. La sensibilité de la détection vis à vis de la force à étudier doit donc être optimisée, alors que celle vis à vis des autres forces doit être minimisée.

Une première approche pour décrire les forces mises en jeu en microscopie à force atomique consiste à considérer l'énergie d'interaction qui existe entre deux atomes (ou molécules) non liés. Cette énergie est très souvent exprimée sous la forme d'un potentiel de Lennard-Jones. Ce potentiel est la combinaison d'une interaction attractive de Van der Waals qui prédomine à "grande distance" et d'une interaction répulsive qui intervient de façon prépondérante à "faible distance" et qui répond au principe d'exclusion de Pauli. La force interagissant entre les deux atomes et dérivant de ce potentiel est illustrée sur

la figure I.7. Trois zones peuvent être définies selon la portée des forces appliquées : les forces à courte portée (région I), les forces à moyenne portée (région II) et les forces à longue portée (région III).

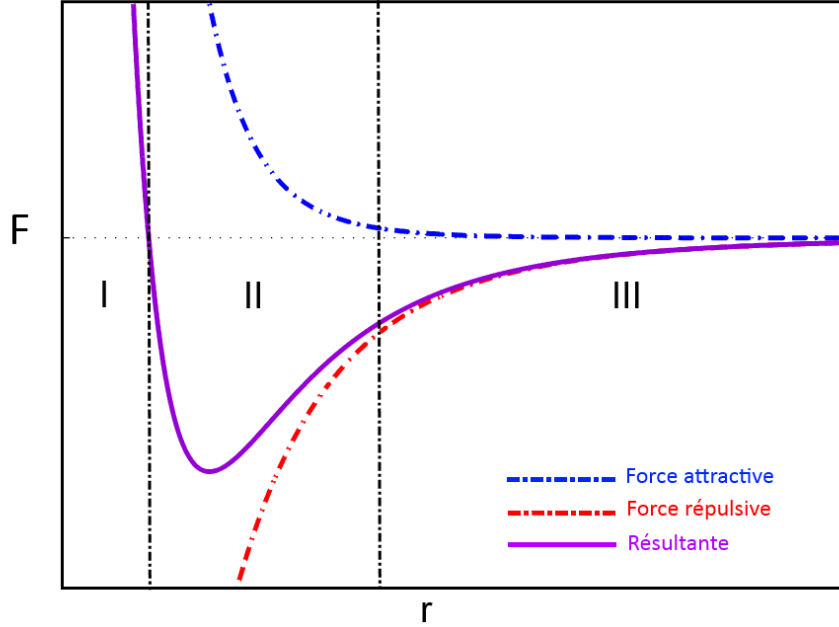


FIGURE I.7 – Graphique représentant l'évolution de la résultante des forces en fonction de la distance pointe-échantillon

### Forces de courte portée

Ces forces sont majoritairement de nature répulsive, et varient en  $z^{-12}$ . Elles sont prépondérantes dans la région I. Il s'agit principalement de l'énergie de Coulomb et de l'énergie d'échange. La première provient en majorité de la répulsion entre les charges négatives des nuages électroniques qui s'interpénètrent, ainsi que de la répulsion entre les charges positives des noyaux. Elle peut s'exprimer de la forme :

$$\vec{F}_c = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\vec{u}}{d^2} \quad (\text{I.17})$$

où  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $d$  la distance entre les charges et  $\vec{u}$  un vecteur unité dirigé de la charge  $q_1$  à la charge  $q_2$ . La seconde dérive du principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci stipule que deux fermions dans le même état quantique ne pourront se trouver dans une même région de l'espace. Aussi, lorsque deux nuages électroniques se trouvent à proximité l'un de l'autre, leurs fonctions d'onde électroniques ne peuvent pas se recouvrir. Cette impossibilité est la cause de l'interaction répulsive d'échange.

### Forces de portée intermédiaire

Dans la région II, les forces attractives et répulsives se côtoient, offrant au système un minimum d'énergie potentielle et du fait, un point d'équilibre. Outre les forces à courte portée, il faut également tenir compte de termes attractifs entre charges positives des noyaux et charges négatives des électrons, ou encore de forces covalentes dues aux liaisons entre atomes. Les forces présentes sont donc majoritairement de nature chimique et peuvent être décrites par le potentiel de Morse  $V_{Morse}$  tel que [12] :

$$V_{Morse} = E_{liaison}(1 - e^{-\kappa(z-\sigma)})^2 \quad (I.18)$$

où  $E_{liaison}$  est l'énergie de liaison,  $\sigma$  la distance d'équilibre et  $\kappa$  une constante décrivant la "largeur" du puit et définie par  $\kappa = \sqrt{\frac{k_\sigma}{2E_{liaison}}}$  où  $k_\sigma$  la constante de force de la liaison à la distance  $\sigma$ .

### Forces longue portée

La région III est le siège de nombreuses forces.

Les premières sont les interactions de Van der Waals qui sont basée sur l'interaction entre des atomes globalement neutres, mais localement chargés. Le potentiel de VdW entre deux atomes a une dépendance à la distance en  $z^{-6}$ . Dans le cas des mesures AFM, le nombre d'atomes présents au niveau de la pointe ou de l'échantillon fait que la force résultante peut être définie comme la somme des interactions de Van der Waals entre atomes. Cette interaction de VdW entre deux échantillons macroscopiques a été calculée par Hamaker [13]. Pour une pointe sphérique, de rayon  $R$  et une surface plane, l'expression de la force de Van der Waals est donnée par [14] :

$$F_{vdW} = -\frac{A_H R}{6z^2} \quad (I.19)$$

où  $z$  la distance entre l'apex de la pointe et la surface et  $A_H$  la constante de Hamaker dépendant des propriétés physique d'un matériau, telle que la polarisabilité, ainsi que la masse volumique de la pointe et de la surface.

Les forces de Van der Waals ont ici deux origines principales : l'énergie d'induction et l'interaction de dispersion. L'interaction d'induction ou interaction de Debye est de type dipôles permanents - dipôles induits. Une molécule dipolaire crée un champ électrique dans son voisinage, ce qui polarise les molécules qui s'y trouvent. Ces molécules sont alors attirées par les molécules polaires. L'interaction de dispersion ou interaction de London est une interaction dipôle instantané-dipôle induit. Les molécules non polaires peuvent présenter à chaque instant un moment dipolaire dû aux mouvements relatifs des électrons et des noyaux. Si la molécule peut avoir en moyenne un moment dipolaire nul, à chaque instant elle présente un moment instantané agissant sur les voisines et engendre ainsi des dipôles induits.

Une autre force à prendre en compte est la force électrostatique. Cette dernière a lieu généralement entre une pointe chargée ou conductrice et un échantillon sur lequel est appliqué une différence de potentiel  $U$ . Si la distance pointe-échantillon  $z$  est inférieure au diamètre  $R$  de l'apex de la pointe, la force électrostatique est donnée par :

$$F_{es}(z) = -\frac{\pi\epsilon_0 R U^2}{z} (\Psi_p - \Psi_s + U)^2 \quad (\text{I.20})$$

où  $\epsilon_0$  la constante diélectrique,  $\Psi_p$  la fonction d'onde de la pointe et  $\Psi_s$  la fonction d'onde de la surface.

Suite à la dépendance de  $F_{es}$  en raison inverse de la distance pointe-échantillon, la force électrostatique a une plus longue portée que les forces de Van der Waals.

## I. 2. c Modes de fonctionnement

### Mode contact

Ce mode a été le premier mode de fonctionnement de l'AFM mis en place par Binnig et al en 1986 [10]. Il est fonctionnel dans la région I, où la pointe est à des distances très faibles de la surface. L'avantage de travailler à des distances très faibles est l'augmentation de l'interaction pointe-surface. La force d'interaction à détecter est de ce fait plus importante et entraîne de grandes variations de  $\Delta z$ . Le mode contact permet également de grandes vitesses de balayage. La limite principale réside dans la sensibilité de l'échantillon. En effet, ce mode permet l'étude d'échantillons très résistants. En revanche, il sera destructif pour des échantillons plus fragiles, tels que les échantillons biologiques ou les polymères.

### Mode tapping

Les distances moyennes de fonctionnement de ce mode se situent dans la région II. La pointe est ici solidaire d'un levier vibrant, oscillant avec de fortes amplitudes (de l'ordre de la dizaine de nm) au voisinage de la fréquence de résonance. Lorsque la pointe image une protubérance de la surface, la distance pointe-surface diminue et l'amplitude d'oscillation tend également à diminuer sous l'effet de la force. Au contraire, lorsque la pointe image un creux de la surface, la force d'interaction est moindre et l'amplitude d'oscillation a tendance à augmenter. Une boucle de régulation mesure alors cette amplitude afin de la maintenir constante au cours du balayage.

Cette technique a pour avantage de respecter l'intégrité de la surface tout en obtenant de hautes résolutions latérales (de l'ordre de quelques nanomètres). Les temps de balayages sont cependant plus importants. Ceci est dû au régime transitoire du cantilever. Il faut ainsi prendre en compte le temps de stabilisation de l'oscillation entre deux mesures.

## Mode résonnant

Pour obtenir des résolutions ultimes, la microscopie à force atomique est principalement utilisée dans son mode non-contact. Dans ce mode développé par Albrecht *et al* [15], les déflexions du cantilever en oscillation sont enregistrées et régulées de manière à contrôler le décalage en fréquence et en amplitude du levier. Ce mode de fonctionnement, appelé également mode non-contact ou mode linéaire, est le mode utilisé pour les travaux développés dans la suite de cette thèse. Il est donc détaillé dans le paragraphe suivant.

### I. 2. d NC-AFM

Dans ce type de fonctionnement, l'amplitude d'oscillation du cantilever est maintenue constante. Lorsque la pointe est suffisamment éloignée de l'échantillon, le cantilever est excité à sa fréquence de résonance  $f_0$  avec une amplitude  $A_0$ . Il peut être alors assimilé à un oscillateur harmonique dont les oscillations sont forcées et amorties. Lorsque le cantilever est approché de l'échantillon, l'interaction pointe-échantillon n'est plus négligeable et perturbe l'oscillation, entraînant un décalage de la fréquence d'oscillation du cantilever  $\Delta f$ . Une boucle à verrouillage de phase ou PLL (Phase-locked loop) détecte les variations de  $\Delta f$  et génère un signal d'excitation dont la fréquence est égale à la fréquence  $f = f_0 + \Delta f$  du cantilever. Le cantilever est donc toujours excité à sa fréquence de résonance afin de maximiser la réponse en amplitude par rapport à l'excitation.

Lorsque l'amplitude de vibration du cantilever est faible (typiquement inférieure à 1 nm), l'équation du mouvement de la pointe limitée à une dimension s'écrit sous la forme :

$$\ddot{z}(t) + \alpha\dot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = \frac{f(t, u)}{m} + \gamma \cos(\omega t) \quad (\text{I.21})$$

où

- $z$  la hauteur de la pointe
- $\alpha$  le coefficient de frottement visqueux
- $\gamma$  l'amplitude d'oscillation
- $u$  la position moyenne de la pointe
- $f(t, u)$  la force d'interaction apex/surface
- $m$  la masse effective de la pointe
- $\omega$  la pulsation du cantilever à une fréquence  $f$
- $\omega_0$  la pulsation du cantilever à sa fréquence de résonance  $f_0$

Lors de l'excitation du système, la pointe entre en mouvement, la force d'interaction entre d'apex et la surface  $f(u, t)$  évolue donc vers une nouvelle force  $F(z+u, t)$ . L'équation I.21 devient alors :

$$\ddot{z}(t) + \alpha\dot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = \frac{F(z, u, t)}{m} + \gamma \cos(\omega t) \quad (\text{I.22})$$

La variable  $z$  étant reliée à l'amplitude d'excitation du levier, nous admettons que  $z \ll u$ . Il est alors possible de considérer le développement limité de  $F(u + z)$  tel que :

$$F(u + z) = F(u) + z \frac{\partial F(u)}{\partial z} + o(z^2) \quad (\text{I.23})$$

Ceci entraîne :

$$\ddot{z}(t) + \alpha\dot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = \frac{F(u)}{m} + \frac{z}{m} \cdot \frac{\partial F(u)}{\partial z} + \gamma \cos(\omega t) \quad (\text{I.24})$$

Soit

$$\ddot{z}(t) + \alpha\dot{z}(t) + \left( \omega_0^2 - \frac{1}{m} \cdot \frac{\partial F(u)}{\partial z} \right) z(t) = \frac{F(u)}{m} + \gamma \cos(\omega t) \quad (\text{I.25})$$

Nous posons alors :

$$\omega_E^2 = \omega_0^2 - \frac{\tilde{F}(u)}{m} \partial z \quad (\text{I.26})$$

où  $\tilde{F}(u) = \frac{\partial F(u)}{\partial z}$ .

Lors de l'excitation, tout se passe donc comme si la fréquence de résonance du système avait été modifiée. Si la force pointe/surface est attractive,  $\omega_E < \omega_0$ . Si en revanche, la force devient répulsive,  $\omega_E > \omega_0$ .

Les solutions de l'équation [I.25](#) sont alors de la forme :

$$z(t) = A e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (\text{I.27})$$

où  $A$  l'amplitude telle que

$$A(\omega_E) = \frac{A_0 \omega_0^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_E^2)^2 + \frac{\omega_0^2 \omega_E^2}{Q^2}}} \quad (\text{I.28})$$

et  $\varphi$  la phase telle que

$$\varphi(\omega_E) = \arctan \left[ \frac{\omega_0 \omega_E}{Q(\omega_0^2 - \omega_E^2)} \right] \quad (\text{I.29})$$

avec  $Q$  le facteur de qualité défini par  $\frac{f_0}{\Delta f}$ .

Reprenons l'expression [I.26](#) afin de déterminer le décalage en fréquence de la courbe de résonance en amplitude :

$$\Delta\omega = \omega_E - \omega_0 \quad (\text{I.30})$$

$$= \omega_0 \left( \sqrt{1 - \frac{\tilde{F}(u)}{m\omega_0^2}} - 1 \right) \quad (\text{I.31})$$

Sachant que  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ , avec  $k$  la constante de raideur du levier, cela nous donne :

$$\Delta\omega = \omega_0 \left( \sqrt{1 - \frac{\tilde{F}(u)}{k}} - 1 \right) \quad (\text{I.32})$$

Si  $|\frac{\tilde{F}(u)}{k}| \ll 1$ , un développement de Taylor permet ainsi d'obtenir :

$$\Delta\omega \approx -\omega_0 \frac{\tilde{F}(u)}{2k} \quad (\text{I.33})$$

Soit finalement :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2k} \tilde{F}(u) \quad (\text{I.34})$$

Expérimentalement,  $A_0Q$  et  $\varphi(\omega)$  sont mesurés en balayant en fréquence afin de remonter aux valeurs de la fréquence de résonance  $f_0$  et au facteur de qualité  $Q$ . La fréquence de résonance se détermine à amplitude maximale et  $\Delta f$  correspond à la largeur du pic à une amplitude  $A = \frac{A_0}{\sqrt{2}}$ . Il est alors possible de déterminer le facteur de qualité  $Q$ . Le graphique I.8 montre le pic en amplitude et la variation de phase d'un levier oscillant à la résonance lorsque la pointe est loin de la surface (donc à force d'interaction nulle) calculé à partir de l'expression I.8a et mesuré expérimentalement sur le dispositif I.8b.

## I. 3 Présentation du dispositif expérimental

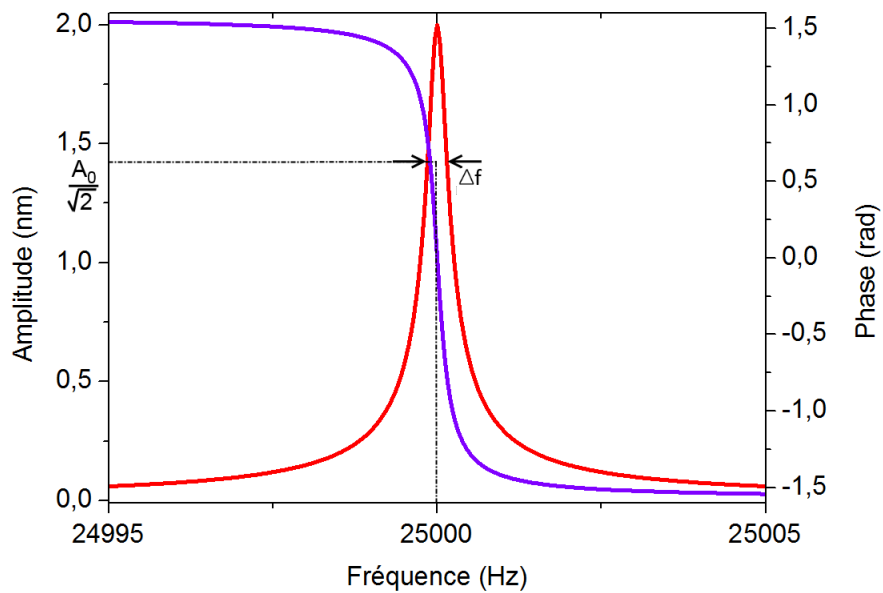
### I. 3. a Présentation générale

Le dispositif utilisé est un microscope commercialisé par la société Omicron fonctionnant sous ultra-vide afin d'observer des structures exemptes de toute contamination et à très basse température afin de favoriser la stabilité des objets observés sur la surface. La figure I.9 est une photographie de l'ensemble du dispositif expérimental.

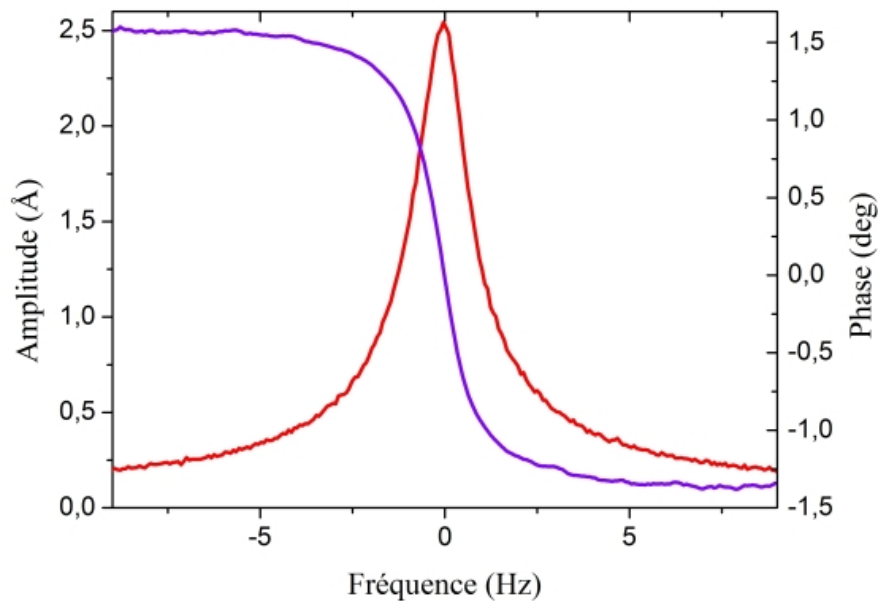
Le microscope est placé dans une salle blanche de classe ISO 3 ou classe 1000. Cette pièce est climatisée afin de conserver une température constante tout au long de l'année.

Lors de l'acquisition des images, les signaux mis en jeu sont très faibles. Afin de préserver l'intégrité de la pointe et d'optimiser le rapport signal sur bruit, il est donc essentiel de s'affranchir des diverses sources de bruits, qu'ils soient électroniques ou mécaniques.





(a) Courbes calculées à l'aide des relations I.28 et I.29 Paramètres :  $A_0 = 2$  nm,  $f_0 = 25$  kHz,  $Q = 100000$



(b) Courbes expérimentales Paramètres :  $A_0 = 2,54$  Å,  $f_0 = 25,817$  kHz,  $Q = 19907$

FIGURE I.8 – Courbes représentant l'amplitude (courbe rouge) d'oscillation du tuning fork et la phase (courbe violette) en fonction de la fréquence d'oscillation. La largeur du pic pour une amplitude  $A = \frac{A_0}{\sqrt{2}}$  donne la valeur de  $\Delta f$ .

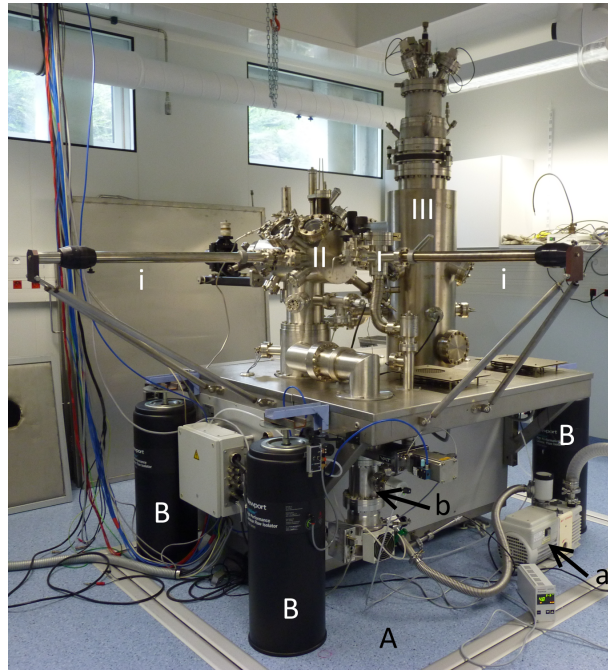


FIGURE I.9 – Photographie du LT-UHV-STM utilisé. Le microscope repose sur une dalle de béton A grâce à quatre pieds pneumatiques B. Les éléments sont introduits dans le microscope par le sas d'entrée I, puis placés dans la chambre de préparation II et la chambre du STM III grâce à des cannes de transfert i. L'ultravide se fait dans les différents bâtis grâce à une pompe primaire a, une pompe turbomoléculaire b, ainsi qu'une pompe ionique non visible sur l'image.

Pour limiter au maximum les sources de bruit d'origine mécanique, le microscope repose sur une dalle de béton (A sur figure I.9) découplée du reste du bâtiment par l'intermédiaire de quatre pieds pneumatiques (B). Concernant les bruits électroniques, l'électronique enregistrant des différentes mesures durant l'acquisition est branchée sur un réseau dit propre isolé du reste des installations électriques.

Les divers éléments nécessaires aux expériences sont introduits dans le microscope grâce à un sas d'entrée (I). Ils sont ensuite placés dans la chambre dite de préparation (II). Cette dernière est séparée de la chambre du microscope par une vanne étanche. Grâce à ce dispositif, la tête du microscope, située dans la chambre (III) est préservée des contaminations inhérentes au nettoyage des pointes et des échantillons ou à l'évaporation de certaines molécules (NaCl, composés à base de pérylène, ...).

### I. 3. b LT-UHV

#### Ultra-Vide

L'observation à l'échelle atomique nécessite des conditions de travail les plus propres possibles. Afin de réduire la contamination des échantillons ou des pointes, il est donc

nécessaire de travailler sous ultravide. Ce dernier est obtenu à l'aide de différents systèmes de pompage. Un premier système (Fig I.9 a), composé d'une pompe à palettes permet d'atteindre un vide primaire de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar. Puis entre en jeu une pompe turbomoléculaire (b) qui amène au vide secondaire, puis à l'ultravide. Enfin, une pompe ionique permet de descendre à des pressions de  $10^{-11}$  à  $10^{-12}$  mbar.

Cependant, tous les contaminants, tels que par exemple les molécules d'eau, ne peuvent être désorbés des parois de l'enceinte. Des processus d'étuvage sont alors mis en place. Ils consistent à chauffer l'enceinte à une température avoisinant  $140^\circ\text{C}$ . Les pompes turbomoléculaires et à palettes extraient alors seules les molécules désorbées. Ces procédures pouvant durer plusieurs jours, elles ne sont utilisées que deux à trois fois par an.

### Maintien de la basse température

Deux enceintes cryogéniques entourent l'enceinte du STM afin de fixer la température lors des observations. Le cryostat externe, rempli d'azote liquide à 77 K, assure simplement la fonction de bouclier thermique. Le cryostat interne, rempli soit d'azote liquide soit d'hélium liquide (4,5 K), fixe quant à lui la température de la surface et de la pointe. L'autonomie d'une séance de travail à l'hélium liquide est faible (environ 24 h) mais la très faible température a comme avantage de réduire considérablement la diffusion, la dérive thermique et d'augmenter de ce fait la résolution. Typiquement, la résolution verticale est de l'ordre de 2 à 3 pm à 4,5 K

### I. 3. c Tête du STM

La tête du STM, visible est figure I.10, est la partie essentielle du microscope. Elle est l'unique élément à être thermalisé aux très basses températures. Le porte-pointe (A) est bloqué par l'intermédiaire d'un aimant à l'extrémité d'un tube piézoélectrique (B). Ce dernier va contrôler les mouvements par rapport à l'échantillon, placé dans l'emplacement indiqué par la lettre C. La pointe est donc orientée vers le haut, et la surface vers le bas.

En D se situe une série d'ailettes de cuivres qui entourent la tête du STM. Ces ailettes viennent se placer dans une couronne d'aimants permanents sans qu'il n'y ait contact. Lorsque la tête du STM entre en mouvement, un courant de Foucault est induit dans les plaques de cuivre par le champ magnétique permanent des aimants. La force de frottement  $\vec{F} = -k\vec{v}$  qui en résulte s'oppose au mouvement des ailettes et vient ainsi freiner les oscillations de la tête. Ce système permet ainsi de parfaire l'isolation du microscope face aux vibrations mécaniques.

La partie active du microscope est enfin entourée de trois cylindres concentriques recouverts d'une fine dorure. Cette dernière augmente la réflectivité des pièces métalliques et limite donc leur réchauffement par rayonnement. De plus, ces cylindres sont reliés thermiquement aux cryostats et servent ainsi de boucliers thermiques.

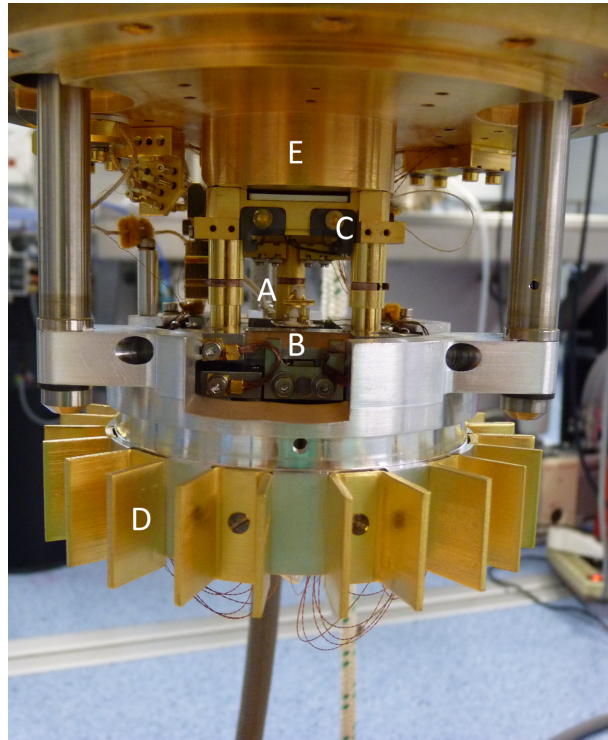


FIGURE I.10 – Photographie de la tête du STM. A : Pointe ; B : Tube piezo-électrique ; C : Emplacement de l'échantillon ; D : Ailettes de cuivre ; E : Partie basse du cryostat

## I. 4 Préparation des pointes

### I. 4. a Pointe STM

Afin d'obtenir la meilleure résolution possible, il est essentiel qu'un seul atome participe au courant tunnel. Dans l'idéal, la pointe devrait donc être terminée par un atome unique.

Les pointes utilisées sont réalisées le plus généralement à partir d'un fil de tungstène de diamètre  $250 \mu\text{m}$ . Ce dernier est plongé de quelques millimètres dans une solution corrosive de soude à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . En appliquant une tension de polarisation continue de l'ordre de  $3 \text{ V}$  entre la solution et la pointe, la soude attaque le fil électro-chimiquement [16]. Afin d'éviter que l'attaque ne continue après la rupture du fil, il est nécessaire de stopper la réaction dès qu'il se rompt. En effet, la rupture du fil s'accompagne d'une brusque chute du courant. Un dispositif électronique permet de détecter cette chute et de stopper l'application de la tension de polarisation afin de conserver la finesse de la pointe. Notons également que la réaction s'effectuant dans le ménisque à l'interface électrolyte-air, il est capital d'éviter toute vibration lors de l'attaque. Un schéma du processus d'attaque est présenté figure I.11.

Lors du processus, le fil de tungstène se dissout pour former de l'oxyde de tungstène

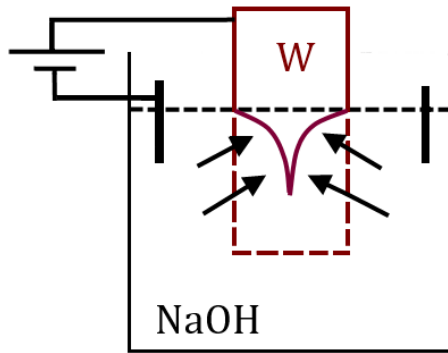


FIGURE I.11 – Schéma de l'attaque électrochimique d'une pointe en tungstène

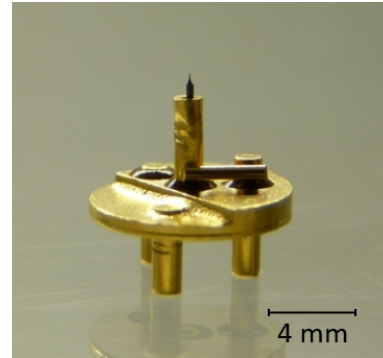
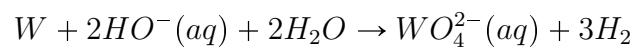


FIGURE I.12 – Photographie d'une pointe STM montée sur son porte pointe

(soluble dans l'eau) au niveau du ménisque selon la réaction :



Un problème majeur réside dans la création d'oxyde de tungstène autour de la pointe. Cet oxyde étant un très bon isolant, il est impératif de nettoyer la pointe avant toute expérimentation.

Un premier nettoyage s'effectue juste après l'attaque électrochimique. Il consiste en un bain d'acide fluorhydrique (HF) ou d'acide chlorhydrique (HCl) pendant une à deux minutes. Dans le cadre de cette thèse, seuls des bains d'HCl, nécessitant moins de précautions, ont été utilisés.

La pointe peut alors être sertie sur son porte-pointe (Figure I.12). Afin de préserver son intégrité lors de l'insertion au niveau la tête du STM, la longueur de fil dépassant du porte-pointe ne doit pas excéder 1.5 mm.

La pointe est ensuite introduite dans la chambre de préparation du STM où elle va subir une première étape de nettoyage. Pour cela, elle est chauffée par effet Joule à des températures avoisinant les 900 ° C afin d'éliminer les différents contaminants, dont l'oxyde de tungstène. Ce processus de chauffage arrondissant la pointe, il peut être nécessaire de la ré-affiner par une technique d'émission de champ. Un dernier nettoyage est réalisé directement dans l'enceinte du STM. Après avoir approché la pointe de la surface, des impulsions de tension pointe-surface sont appliquées. Chacune va former un champ électrique intense au niveau de l'apex, ce qui va permettre d'éjecter sur la surface les éventuels contaminants restés en bout de pointe et ainsi de l'affiner.

## I. 4. b Dispositif qPlus

### I. 4. b. i Présentation du dispositif

Dans les expériences par AFM présentées au cours de cette thèse, nous utilisons un système qPlus. Le cantilever est remplacé par un diapason en quartz, ou tuning fork. Ce dernier possède une constante de raideur d'environ 1800 N/m, ce qui est supérieur à celle d'un cantilever classique (qq N/m). L'augmentation de la constante de raideur permet au levier de mesurer des forces plus faibles avec de plus petites amplitudes d'oscillation que des cantilevers conventionnels, augmentant considérablement la résolution des images. De plus, les diapasons ont des bras relativement larges, ce qui permet de pouvoir coller des pointes de différents types. Ainsi, des pointes servant à l'imagerie par STM peuvent également être utilisées en NC-AFM.



FIGURE I.13 – Photographie d'un dispositif qPlus

Dans la configuration dite qPlus développée par Giessibl [11], un des bras du diapason est fixé sur une plaque en céramique isolante, de façon à donner au tuning fork une géométrie équivalente à celle du cantilever. En parallèle, une pointe est montée sur le bras libre du diapason. Le tout est posé sur un socle servant d'interface entre le tuning fork et le tube piézoélectrique, ainsi que de blindage électromagnétique. Une photographie du dispositif est présentée figure I.13. Cette sonde qPlus possède de nombreux avantages. Le premier est lié au facteur de qualité du tuning fork. Le facteur de qualité (ou facteur  $Q$ ) d'un système est une mesure indirecte du taux d'amortissement d'un oscillateur. Nous avons vu que  $Q$  était défini comme le rapport de la fréquence propre  $\nu_0$  (fréquence à laquelle le gain est maximal) à la largeur  $\Delta\nu$  de la bande passante à la résonance. Au niveau d'une sonde qPlus,  $Q$  a l'avantage de rester pratiquement constant, même si la fréquence du bras libre varie suite aux interactions pointe-surface. De plus, outre la compatibilité de la sonde en ultra-vide,  $Q$  augmente au fur et à mesure que la température diminue. Ainsi, un tuning fork de  $Q \approx 1000$  à la température ambiante pourra atteindre un  $Q \approx 100\,000$  à la température de l'hélium liquide. La bande passante très fine permet donc de sélectionner uniquement la gamme de fréquence correspondant à la résonance du cantilever et de filtrer toute fréquence parasite.

Afin de s'affranchir de modes de vibrations parasites, un tuning fork présente un câ-

blage croisé. Le bras inférieur transmet le courant tunnel, alors que le bras supérieur transmet les informations liées à l'AFM. À proximité de la surface, une force supplémentaire due à l'interaction pointe-échantillon vient s'exercer sur la branche supérieure. Cette force va entraîner une modification de la fréquence d'oscillation du levier, d'où le décalage en fréquence  $\Delta f$ .

#### I. 4. b. ii Fabrication

##### Collage

Dans la première étape de la fabrication du tuning fork, ce dernier est collé par sa branche inférieure à la base en céramique grâce à de la colle Torr-Seal, une résine époxy compatible avec l'ultraviolet et les très basses températures. La qualité de collage du tuning fork sur son support est fondamentale si l'on veut obtenir des facteurs de qualité élevés. La deuxième étape consiste alors à coller un fil de Platine Iridium (PrIr) grâce à une colle époxy conductrice.

##### Attaque électrochimique

Afin d'affiner une première fois la pointe, cette dernière est plongée dans une solution constituée de 14g de  $\text{CaCl}_2$  en poudre dilués dans un mélange d'eau (80 mL) et d'acétone (40 mL). L'application d'une tension sinusoïdale de 10 V entre la solution et la pointe va alors permettre de déclencher l'attaque électrochimique.

##### Passage au FIB

La dernière étape de fabrication consiste à affiner une dernière fois la pointe grâce à une sonde ionique focalisée ou FIB (Focused ion beam). Cet appareil est proche d'un microscope électronique à balayage (MEB) de par son fonctionnement, mais à la place des électrons, il utilise un faisceau d'ions focalisés. Pour cela, une source de gallium est

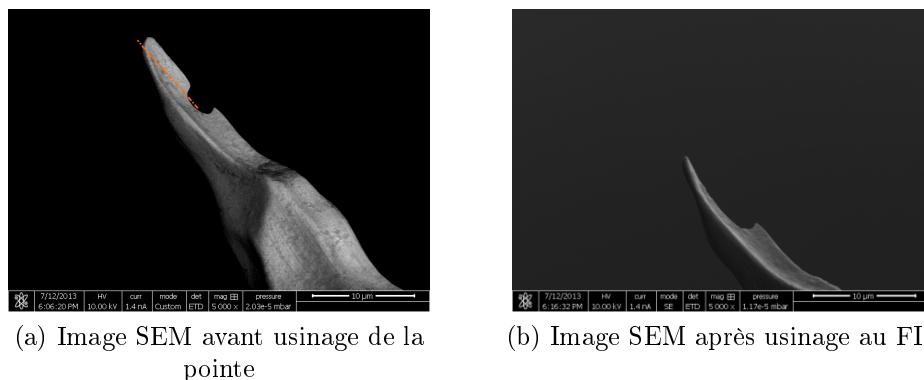


FIGURE I.14 – Évolution de l'apex de la pointe avant et après usinage au FIB

chauffée par un filament en tungstène dans un champ électrique, provoquant l'ionisation des atomes. Les ions ainsi formés sont alors accélérés puis focalisés par des lentilles électrostatiques. De nature destructive, ce faisceau d'ion va permettre de graver la pointe et ainsi affiner l'apex. Les figures I.14a et I.14b montrent une image SEM de l'apex de la pointe respectivement avant et après gravure au FIB selon la ligne orange réalisée sur la fig.I.14a.

## I. 5 Étude STM des surfaces utilisées

### I. 5. a Préparation

Tout comme les pointes, les cristaux doivent être nettoyés avant chaque utilisation selon des cycles composés d'un bombardement ionique suivi d'un recuit. Ce nettoyage s'effectue sous UHV dans la chambre de préparation du STM.

#### Bombardement ionique

Le bombardement ionique permet d'enlever de la surface les différents contaminants par décapage (ou sputtering). Pour cela, des atomes d'argon sont introduits dans l'enceinte via une vanne de type micro-fuite. Ceux-ci sont alors ionisés puis accélérés à 0.6 keV avant de venir bombarder la surface. Ce procédé permet un décapage de la surface grâce aux chocs entre les ions incidents et les atomes ou molécules du substrat. Les ions étant de faible énergie, ils pénètrent peu dans le matériaux, ce qui permet d'ôter uniquement les atomes et les contaminants de surface. Pour contrôler cette étape, une sonde permet d'avoir accès à la mesure du courant généré par le faisceau ionique à la surface de l'échantillon, soit 5 à 6  $\mu\text{A}$ , et donc à la dose d'ions implantés. Cette étape nécessite environ 10 minutes de bombardement.

#### Recuit

Après le bombardement, la surface présente de nombreuses aspérités dues aux impacts des ions. Il est alors nécessaire de la reconstruire. Cette reconstruction consiste en un recuit à température élevée (environ 500 °C) pendant environ 1h dans un four fonctionnant par effet Joule. Pendant ce recuit, les atomes d'argon désorbent et les atomes métalliques diffusent sur la surface et participent à sa réorganisation. Les atomes de soufre présents dans le métal, quant à eux, remontent à la surface de l'échantillon et constituent autant de défauts intrinsèques. Afin d'éviter de brusques changements de température et ainsi éviter une détérioration de l'échantillon, ce dernier refroidit lentement jusqu'à la température ambiante en profitant de l'inertie thermique du four.

Après une série de cycles, la surface est propre. Elle présente des marches cristallographiques monoatomiques ainsi que des plateaux dont la taille peut dépasser les 500 nm de largeur.



### I. 5. b Cristallographie

Les surfaces utilisées au cours de cette thèse sont des surfaces métalliques telles que l'argent, le cuivre et l'or. Ces métaux ont la particularité d'être très peu réactifs à température ambiante, et encore moins à très basse température. Ils ont en commun une cristallisation selon un réseau cubique à faces centrées (fcc), schématisé figure I.15a.

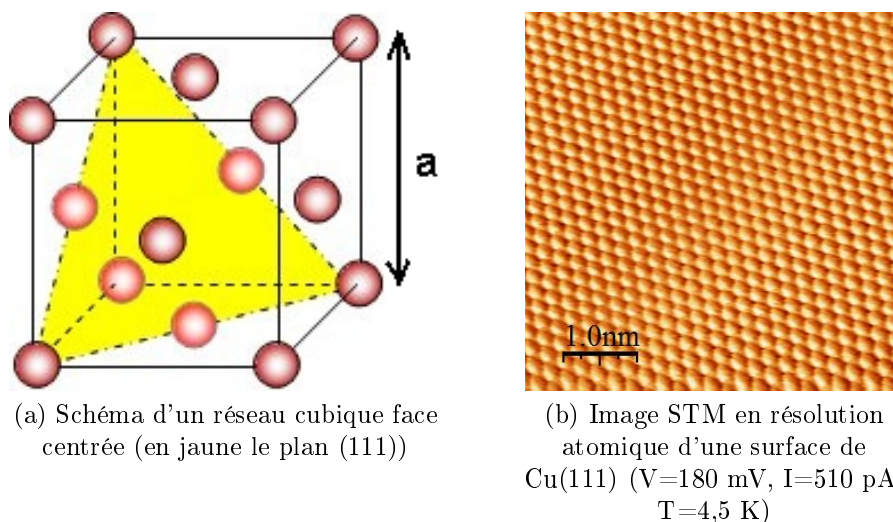


FIGURE I.15 – Organisation de la surface de Cu(111)

Nous utilisons principalement dans nos expériences des surfaces de type (111), et plus particulièrement une surface d'Ag(111) et de Cu(111). La surface de Cu(111) présente une maille de surface hexagonale, dont la distance interatomique est de  $a/\sqrt{2} = 0,256$  nm. La hauteur d'une marche monoatomique sera donc de  $a/\sqrt{3} = 0,209$  nm.

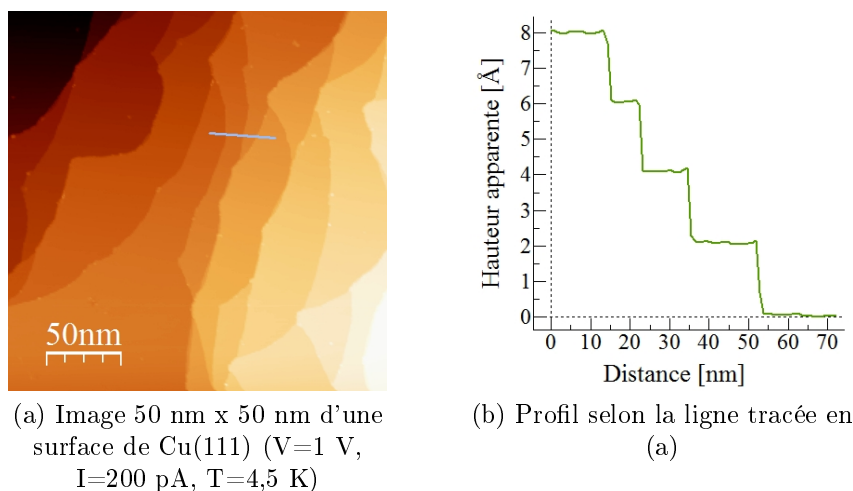
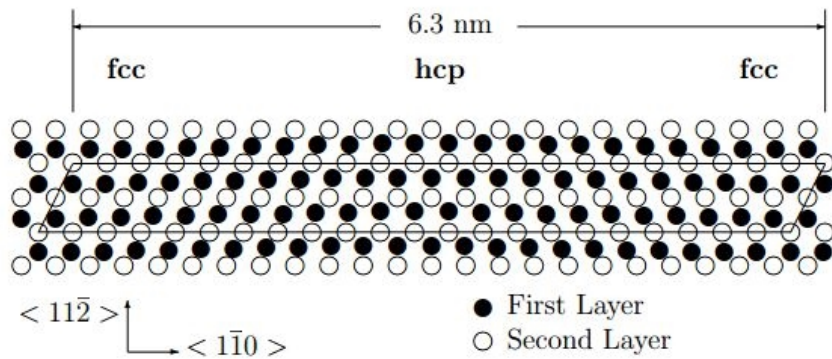


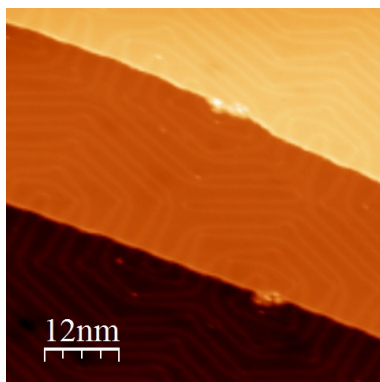
FIGURE I.16 – Mesure de la hauteur d'une marche mono-atome d'un échantillon de Cu(111)

Des mesures effectuées concernant la hauteur des marches et la distance interatomique ont été réalisées sur les images obtenues. Les valeurs mesurées sont de  $0,28 \pm 0,01$  nm pour la distance interatomique dans le plan (111) (Figure I.15b), ce qui correspond aux données cristallographiques. De même, nous obtenons une valeur d'environ  $0,22 \pm 0,01$  nm pour la hauteur d'une marche (Fig I.16a), soit un écart de moins de 10 % avec la valeur théorique. Cet écart minime est dû à l'erreur de mesure de la dilatation du tube piézoélectrique.

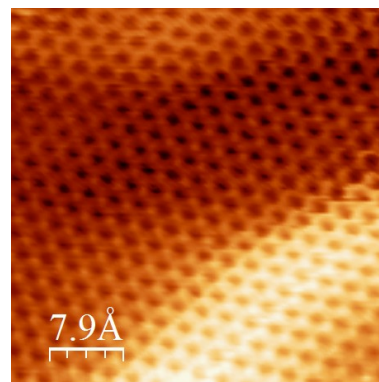
Si les surface de Cu(111) et l'Ag(111) ont le même comportement, ce n'est pas le cas de la surface d'Au(111). En effet, celle si présente une reconstruction caractéristique [18–20]. Appelée également reconstruction en chevrons ou herringbone, elle possède une cellule unité rectangulaire définie par les vecteurs  $22.a.\vec{u}$  et  $\sqrt{3}.a.\vec{v}$  ( $a=0,288$  nm étant le paramètre de maille,  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  étant les vecteurs unitaires du réseau). Elle se compose donc de deux rangées atomiques dans la direction  $[11\bar{2}]$  contenant chacune un atome supplémentaire tous les 22 atomes. Une coupe schématique de la cellule ainsi qu'une image STM de cette reconstruction sont visible figure I.17. L'image STM révèle la reconstruction en chevrons grâce à la présence de zones brillantes et sombres. Ces zones engendrent une



(a) Coupe des premiers plans atomiques de la surface d'Au(111) [17]



(b) Image STM de la surface d'Au(111) (reconstruction  $22 \times \sqrt{3}$ )  
( $V=1$  V,  $I=10$  pA)



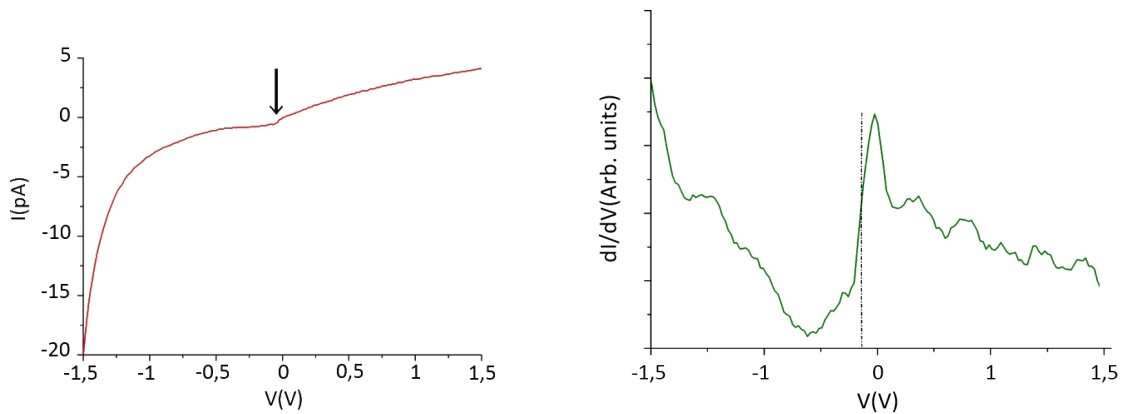
(c) Image STM de la surface d'Au(111) en résolution atomique  
( $V=50$  mV,  $I=500$  pA)

FIGURE I.17 – Reconstruction en chevrons d'une surface d'Au(111)

organisation locale différente, les zones brillantes correspondant principalement à une structure hexagonale compacte (hcp) et les zones sombres à une structure fcc. La présence de ces deux types de structures joue un rôle dans l'adsorption et les propriétés des molécules adsorbées [21]. Enfin, la résolution atomique I.17c montre la structure hcp du plan (111).

### I. 5. c État de surface

La spectroscopie  $I(V)$  permet de caractériser la structure électronique des surfaces ou des objets étudiés. La répartition des états de la pointe pouvant modifier les résultats STS, il est alors nécessaire de s'assurer du comportement métallique de la pointe, ce qui est réalisé en vérifiant la présence caractéristique de l'état de surface du métal. La méthode est la même que celle décrite précédemment dans ce chapitre. Tout d'abord, la position de la pointe (x,y,z) est fixée. La boucle de régulation en z est alors ouverte. Le logiciel va alors enregistrer le courant tunnel en fonction de la tension de polarisation. La figure I.18 représente un spectre  $I(V)$  effectué sur un substrat d'argent (111) ainsi que sa dérivée. Le tracé de la dérivée permet de mettre en évidence une rupture de pente sur la courbe  $I(V)$  à une énergie d'environ 70 meV sous le niveau de Fermi du métal. Cette rupture de pente met en évidence la présence d'un état localisé lié aux électrons de la bande de conduction du métal et confinés en surface. Dans le cas des métaux nobles, les états concernés sont dits « états de Shockley » [22]. L'énergie caractéristique des états de surface des métaux nobles sont aujourd'hui bien définies [23–25]. Elle est par exemple d'environ -450 meV pour le Cu(111) et de -64 meV pour l'Ag(111) par rapport au niveau de Fermi, ce qui confirme la validité de nos mesures.



(a) Spectroscopie  $I(V)$  de la surface d'argent (111)      (b) Dérivée de la spectre  $I(V)$  entre -1 V et 1 V

FIGURE I.18 – Mise en évidence de l'état de surface de l'Ag(111) par spectroscopie tunnel

## I. 6 Fines couches de NaCl

Bien qu'en principe, la microscopie par effet tunnel sur isolant ne soit pas réalisable, il est néanmoins possible d'imager de fines couches non conductrices sur un substrat conducteur, pour peu que leur épaisseur n'excède pas 1 nm. Dans ce cas, la conduction grâce aux états de la surface métallique permet le transfert d'électrons à travers la couche isolante [26]. La croissance de films ultrafins d'isolants permet entre autre de découpler certaines molécules du substrat métallique afin d'obtenir la distribution spatiale de leurs états électroniques. En effet, quand une molécule est adsorbée sur une surface métallique, ses orbitales sont couplées entre elles et avec la surface. Cet effet engendre généralement d'une forte distorsion des états moléculaires, ce qui rend difficile toute ressemblance avec les états de la molécule libre [27]. Quand la molécule est adsorbée sur le NaCl, Les états moléculaires interagissent avec les états du métal à travers le film isolant. Repp et al. ont montré une correspondance directe entre les images expérimentales (STM) et les orbitales moléculaires calculées pour une molécule libre grâce à l'étude de plusieurs molécules, telles que des pentacènes [28, 29] ou des naphthalocyanines [30]. Ceci montrent que le découplage électronique induit par le film isolant est suffisant pour préserver un minimum les propriétés électroniques de la molécule qui seraient alors proches de celles rencontrées en phase gaz.

### I. 6. a Croissance

Dans nos expériences, nous avons évaporé de fines couches de NaCl sur une surface d'Ag(111). Le réseau de NaCl est schématisée figure I.19. Il se compose d'un réseau cfc de Na et d'un réseau cfc de Cl imbriqués. Son paramètre de maille est de 0.565 nm. Après adsorption sur métal, la surface du NaCl est une surface de type (100).

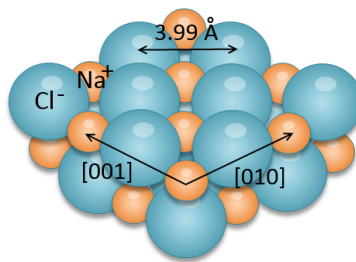


FIGURE I.19 – Schéma du réseau de NaCl

Le mode de croissance des films ultrafins d'isolants, plus particulièrement du chlorure de sodium (NaCl), sur surfaces métalliques dépend de la surface sur laquelle ils sont déposés. Le premier mode étudié a été observé sur Ge(100), où le NaCl adopte un comportement en îlots dit "carpetlike" [31, 32]. Ce type de croissance se retrouve sur de nombreuses surfaces et se fait selon des directions soit préférentielles, comme sur Cu(111)

où les films sont orientés selon les direction de type  $\langle 100 \rangle$  du métal, soit totalement au hasard si l'on prend l'exemple de Al(111) ou Al(100) [33]. En revanche, une organisation différente est observée sur Cu(100), où les films adoptent non plus une croissance 3D, mais une croissance 1D en formant des rangées orientées selon la direction  $\langle 100 \rangle$  [34]. Enfin, sur d'autres substrats tels que la surface vicinale Cu(211), l'interaction avec le NaCl est telle que la surface est restructurée et facettée. La croissance se fait alors uniquement selon certaines facettes [35].

Sur Ag(111), la couche de NaCl semble suivre un comportement "carpetlike" et recouvre les terrasses et les marches (Figure I.20a). Sur le profil tracé Figure I.20c, nous pouvons remarquer que la hauteur de la première couche est plus de deux fois supérieure à celle des couches suivantes, soit respectivement 3,4 Å et 1,3 Å. Ces résultats confirment le fait que le film de NaCl croit dans un premier temps selon une bicouche, comme cela a déjà

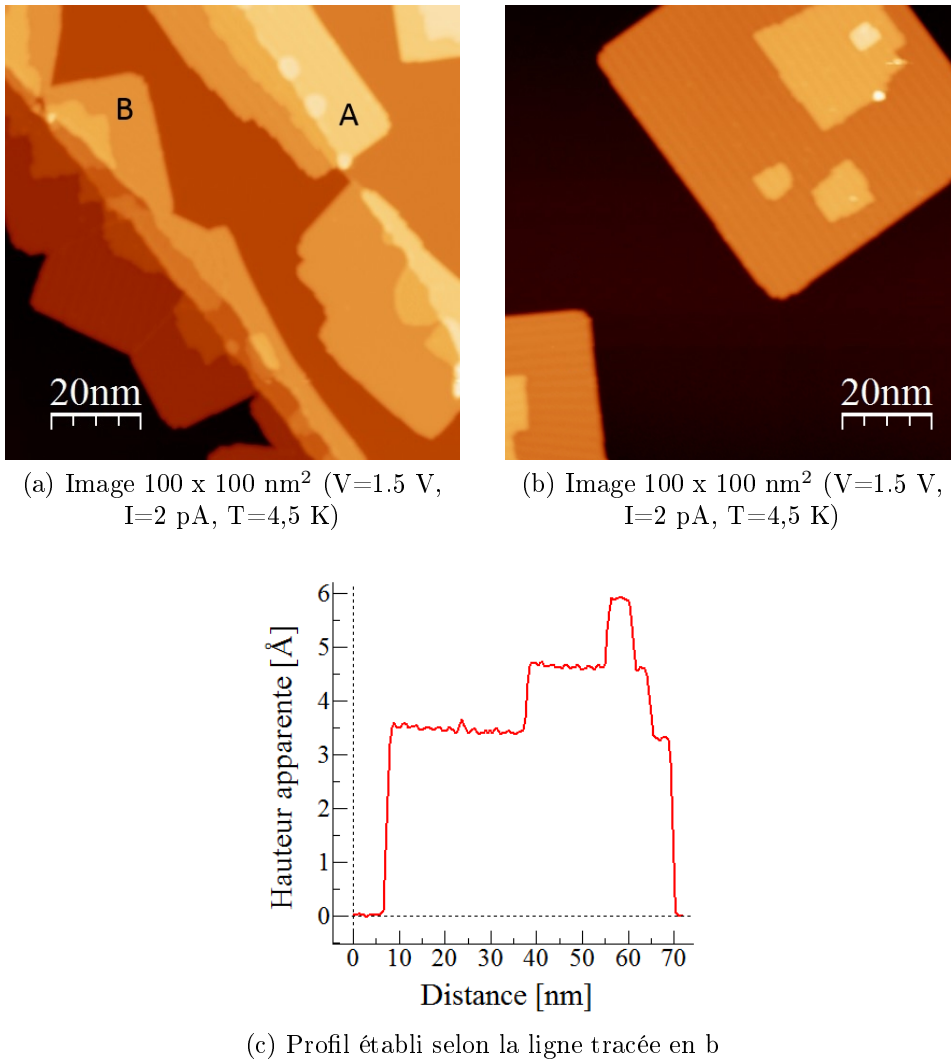


FIGURE I.20 – Observation de la croissance de NaCl après dépôt sur Ag(111)

été remarqué sur Al(100) ou Ag(100) [36]. Apparaissent ensuite des monocouches supplémentaires avant que la croissance de la couche précédente ne soit terminée (croissance de type Volmer-Weber). Nous avons remarqué que la croissance commence principalement en bord de marche. En effet, un bord de marche présente une distribution de dipôles électrostatiques, qui vont jouer le rôle de sites de nucléation pour les molécules de sel. Il semble également y avoir deux orientations préférentielles. La première (A), minoritaire, correspond à des îlots orientés parallèlement aux bords de marches et la seconde (B), majoritaire, à des îlots formant un angle de  $45^\circ$ .

L'alternance de zones sombres et de zones claires visible sur les différentes images correspond à un phénomène de Moiré. Celui-ci est généré par la superposition de deux structures périodiques, ici les réseaux d'argent et de NaCl, dont la différence de périodicité et la différence d'orientation sont assez faibles. Le phénomène a pu être observé suite à l'évaporation de films minces sur différentes surfaces (Ag sur Cu(111) [37], Pb sur Si(111) [38], NaCl sur Cu(111) [26], ...). L'étude se rapprochant le plus de nos expériences a été menée par l'équipe de W.D. Schneider de l'EPFL (Suisse) [36, 39]. Ces derniers ont mis en évidence le fait que la présence de NaCl sur Ag(100) entraînait une modulation locale du travail de sortie de l'argent ( $\Phi = 4,63$  eV pour l'Ag(100) et  $\Phi = 3,65$  eV pour la monocouche de NaCl sur Ag(100)) et un Moiré dont la périodicité dépendait principalement de l'orientation du réseau de sel sur le métal ( $T_{\text{Moiré}} = 1,2$  nm pour la majorité des îlots et  $T_{\text{Moiré}} = 7,8$  nm pour des îlots orientés à  $45^\circ$  par rapport aux précédents). Nos observations montrent que le Moiré a un comportement similaire sur Ag(111).

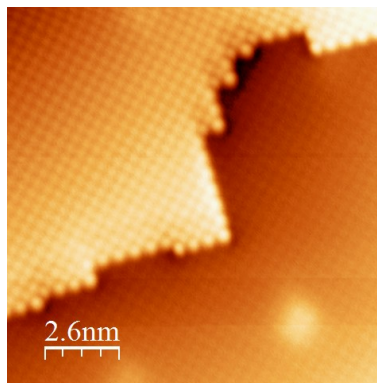
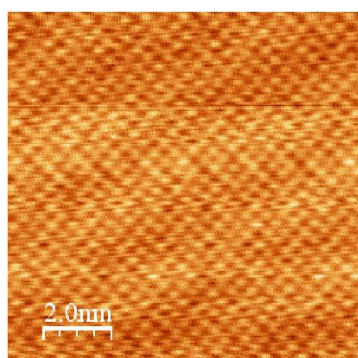
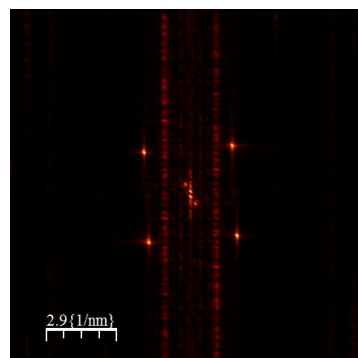


FIGURE I.21 – Résolution atomique sur la bicouche et la tricouche de NaCl ( $V=-1$  V,  $I=2$  pA,  $T=4,5$  K)

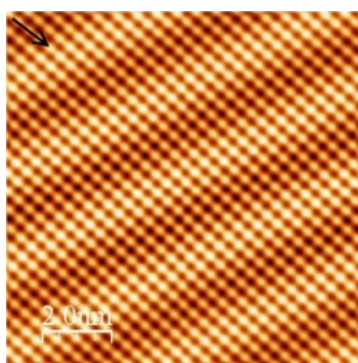
La Figure I.21 montre la résolution atomique obtenue sur la bicouche et la tricouche de NaCl. Elle permet de mesurer une distance inter-atomique de  $3,8 \text{ \AA}$ , ce qui implique qu'un seul type d'ion ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ ) est imagé comme protubérance. Grâce à des comparaisons entre leurs résultats expérimentaux et des calculs de LDOS, l'équipe de W. Hebenstreit a pu mettre en évidence le fait que les ions  $\text{Cl}^-$  présentait une plus grande densité d'états occupés, et les identifier ainsi comme les protubérance [40]. Des taches blanches sont visibles sur l'image et correspondent à des défauts dans la couche de NaCl.



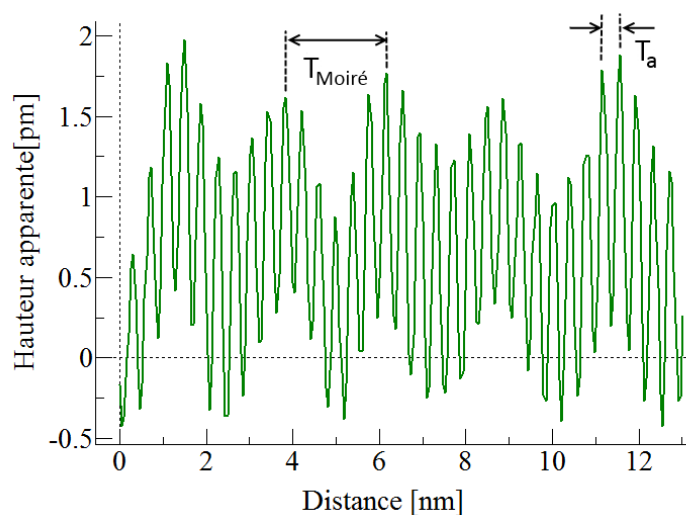
(a) Résolution atomique du réseau de NaCl sur Ag(111) ( $V=-1.1$  V,  $I=1$  nA,  $T=4,5$  K)



(b) Figure de diffraction avant filtrage



(c) Résolution atomique après filtrage de l'image a par FFT



(d) Profil selon la rangée d'atome de l'image b indiquée par une flèche

FIGURE I.22 – Exemple de filtrage FFT sur une image de NaCl en résolution atomique

Lors de l'acquisition d'images à plusieurs centaines de pA ou à quelques mV, des bruits parasites peuvent se superposer au signal durant le balayage de l'image comme cela apparaît figure I.22a. Afin de les éliminer, il est possible de calculer la transformée de Fourier (Fast Fourier Transform ou FFT), puis d'appliquer un filtre passe haut avant de calculer la FFT inverse. Le cliché de diffraction avant filtrage est présenté figure I.22. Les deux réseaux sont bien visibles, le carré lumineux représentant la périodicité atomique et les taches centrales la périodicité du Moiré. L'image présentée Figure I.22c correspond à la résolution atomique après filtrage de l'image Figure I.22a. Le profil tracé à partir de l'image I.22c met en évidence une distance inter-atomique de  $3,8 \text{ \AA}$  au sein du réseau NaCl, ce qui correspond bien à la distance entre deux atomes de chlore ( $d_{th} = 3.99 \text{ \AA}$ ), ainsi qu'un Moiré de période  $2,3 \text{ nm}$ .

### I. 6. b Travail de sortie

La présence des différentes couches de NaCl a pour conséquence un décalage de l'état de surface de l'argent, normalement à  $-70 \text{ eV}$  sous le niveau de Fermi, jusqu'à une valeur d'environ  $70 \text{ meV}$  au-dessus du niveau de Fermi, représenté par une flèche sur les spectres Figure I.23. Ceci résulte du confinement des électrons entre le métal et la couche de NaCl, créant ainsi un état d'interface caractéristique.

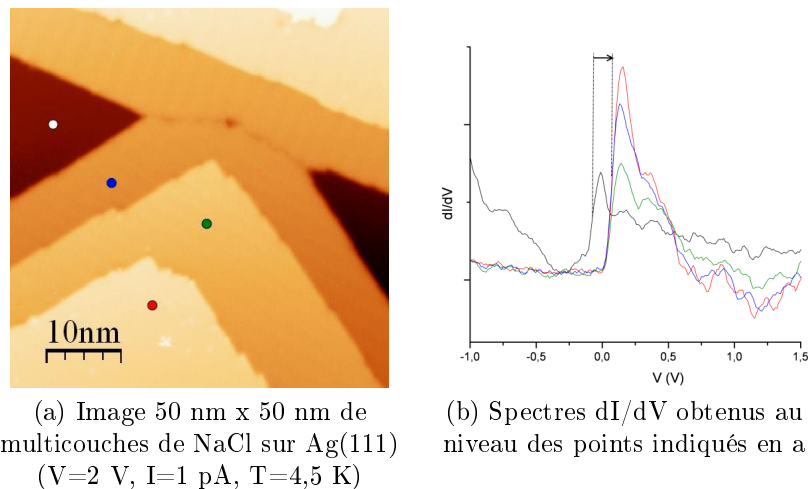
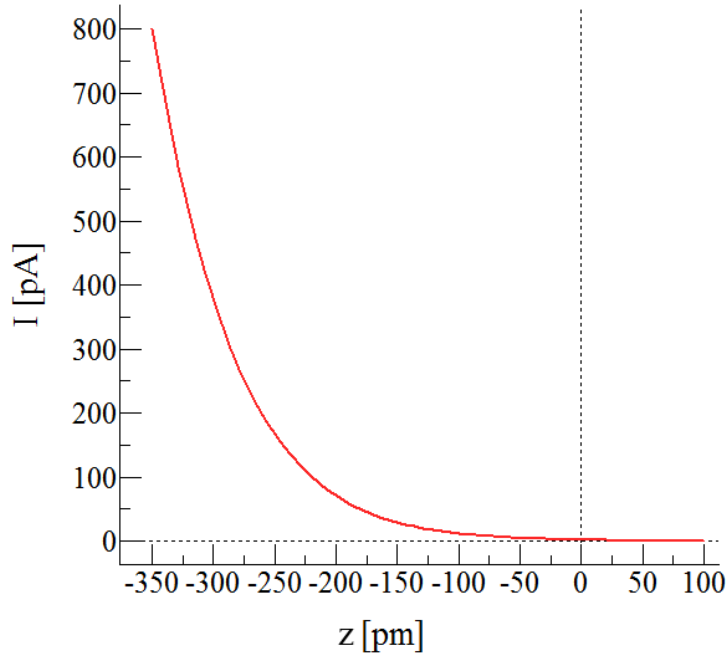


FIGURE I.23 – Évolution des spectres selon le nombre de couches de NaCl

Afin de déterminer l'influence de la présence du NaCl sur la distribution électronique à l'interface, la mesure du travail de sortie au niveau des différentes couches s'avère nécessaire. Pour mesurer ce travail de sortie, un programme en langage C++ a été écrit afin d'analyser les données spectroscopiques. En un point donné, nous faisons l'acquisition d'un spectre en mesurant la variation du courant  $I$ , non plus en fonction de la tension de polarisation, mais en fonction de la hauteur  $z$  de la pointe. Un exemple de spectre  $I(z)$  obtenu sur la bicouche de NaCl est tracé figure I.24.




 FIGURE I.24 – Spectre  $I(z)$  obtenu sur la bicouche de NaCl sur Ag(111)

Le programme permet alors de lire chaque spectre et d'en calculer le logarithme. Les courbes  $\ln(I)$  nouvellement obtenues vont former des droites, dont la pente va permettre d'accéder au travail de sortie grâce à la formule suivante :

$$I = A.e^{-1.025.d.\sqrt{\phi}} \quad (\text{I.35})$$

où :

- $I$  le courant tunnel (en nA)
- $d$  la distance entre les deux électrodes (en Å)
- $\phi$  le travail de sortie (en eV)

Les résultats sont rassemblés dans la table I.1. Nous remarquons que le travail de sortie diminue pour la bicouche et la tricouche. Nous n'avons pas de données concernant les couches supérieures car ces dernières rendent l'imagerie très instable. Des calculs DFT ont été menés par Olsson et al. au niveau des premières monocouches de NaCl sur Cu(111) et ont montré qu'au-dessus de la quatrième monocouche,  $\Phi$  ne diminuait plus quel que soit le nombre de couches considérées [41].

Comme la densité électronique diminue au fur et à mesure que l'épaisseur des couches de NaCl augmente, la pointe STM doit se rapprocher de la surface pour garder le courant tunnel de consigne [40]. Ceci se traduit donc par la diminution de la hauteur apparente de chaque couche de NaCl. En revanche, la diminution du travail de sortie est déterminé par le dipôle de surface, auquel contribuent à la fois les réarrangement électroniques et les réarrangements des ions après l'adsorption. Il a été montré par F. Olsson et al. que

	Ag(111)	Bicouche	Tricouche
$\phi_{exp}$ (eV)	4.3	3.4 (-21%)	3.2 (-26%)

TABLE I.1 – Travail de sortie mesuré à partir de spectroscopies I(Z) réalisée sur l’argent, sur la bicouche de NaCl, ainsi que sur la tricouche.

cette diminution était due pour la monocouche à une grande relaxation des ions  $\text{Na}^+$  en comparaison des ions  $\text{Cl}^-$ , alors que pour les couches supérieures (bicouche, tricouche, ...), elle est gouvernée par les réarrangements électroniques à l’interface isolant/métal [41].

## I. 7 Préparation et évaporation des molécules

### I. 7. a Préparation des molécules

Les molécules étudiées dans ce travail ont été déposées grâce à deux techniques d’évaporation sous vide qui vont être décrites dans les paragraphes ci-dessous.

#### Creuset

Les creusets utilisés sont des creusets en nitrure de bore autour desquels est enroulé un filament de tungstène de 0,15 mm de diamètre. Lorsque le creuset est mis en place sur son support, une lame métallique vient faire contact. Un courant de l’ordre de quelques ampères peut alors passer dans le filament, qui va chauffer le creuset par effet Joule. Les molécules étant déposées dans le creuset sous forme de cristaux, elles ne sont pas directement en contact avec le filament. Le chauffage est donc soumis à une certaine inertie. Il s’agit du mode d’évaporation que nous avons utilisé afin de déposer de fines couches de chlorure de sodium (NaCl) sur la surface. Un courant de 2 A est appliqué sur le filament. Afin d’atteindre un flux constant de NaCl, un temps de préchauffage de 15 min est requis. L’échantillon est ensuite placé devant le creuset pendant environ 2 min. Ce temps d’évaporation permet d’atteindre un taux de recouvrement de l’ordre de 0,1 monocouche, soit une vitesse de dépôt de l’ordre de 0,05 couche par minute.

#### Filament en tungstène

Il est également possible de déposer des molécules sur un filament de tungstène. Ce dernier, de diamètre 0.25 mm, est fixé sur une plaquette porte objet en acier. Le système plaquette-filament est visible figure I.25. Il s’agit du mode d’évaporation utilisé pour tous les complexes étudiés.

Quelques  $\mu\text{g}$  de molécules sont dissoutes dans un solvant très volatil, le dichlorométhane. La solution est alors prélevée à l’aide d’une micropipette et une à deux gouttes

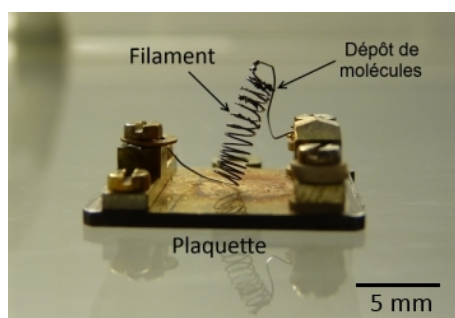


FIGURE I.25 – Photographie d'un filament

sont déposées sur le filament. Le dichlorométhane s'évaporant rapidement, les molécules recristallisent en quelques secondes sur le fil de tungstène. Après dépôt, la présence de molécules est clairement visible comme le montre la figure I.25. Les vapeurs de dichlorométhane étant nocives, ces manipulations s'effectuent sous hotte. Le filament est ensuite introduit dans la chambre de préparation du microscope pour des évaporations sur un échantillon à température ambiante ( $\simeq 293$  K) ou dans la chambre du STM pour des évaporations lorsque le substrat est maintenu à basse température (77 K ou 4,5 K).

Dans les deux cas, un contact s'établit entre une languette et le support sur lequel est fixé le filament. Grâce à ce contact, un courant peut être amené jusqu'à ce dernier, ce qui va ainsi augmenter sa température jusqu'à permettre la désorption des molécules. Typiquement, les courants utilisés sont de l'ordre de l'ampère ( $\simeq 0,5$  A) pour une tension de 0,5 V, ce qui correspond à des puissances de l'ordre de 0,25 W.

## I. 7. b Évaporation des molécules

### Étape préliminaire

Tout comme les pointes STM qui subissent un traitement sous vide avant utilisation, les filaments et creusets doivent être dégazés afin d'éliminer impuretés, fragments de molécules ou restes de solvant. Ce dégazage s'effectue dans l'enceinte de préparation et consiste à augmenter graduellement le courant dans le filament afin d'augmenter également sa température. Les contaminants ayant un poids moléculaire inférieur aux molécules à évaporer seront désorbés à plus basse température.

La seule donnée à notre disposition pour contrôler ce processus est la pression dans l'enceinte ultravide. Les contaminants étant présent en faible quantité, lorsque la température du filament ou du creuset atteint leur température de désorption, la pression augmente temporairement avant de redescendre. En revanche, lorsque la température atteint la température d'évaporation des molécules, la pression augmente puis se stabilise. Cette stabilisation traduit la présence d'un flux faible mais constant de molécules évaporées. Le courant correspondant  $I_{evap}$  et la tension  $V_{evap}$  sont alors relevés. Cette puissance

consommée correspond à la puissance thermique minimum qui doit être apporté à la molécule pour qu'elle soit désorbée de l'évaporateur.

### Évaporation longue

Ces étapes préliminaires accomplies, l'évaporateur doit être placé de façon à ce que son angle solide intercepte la surface de l'échantillon.

- Dans le cas où l'échantillon est à température ambiante, le processus s'effectue dans la chambre de préparation du microscope. L'évaporateur est aligné à environ 5 cm de la surface et un courant  $I = I_{evap}$  est envoyé à travers le filament durant quelques minutes. Les flux effectifs sont tels qu'une monocouche est obtenue après environ 30 s d'évaporation.
- Dans le second cas, l'échantillon est placé sur le support du microscope, à l'intérieur des cryostats. Il est donc refroidit soit à la température de l'azote liquide (77 K) soit à la température de l'hélium liquide (4,5 K). L'évaporateur est quant à lui placé à l'extérieur des cryostats où il est aligné grâce à un trou aménagé à travers les boucliers thermiques. Dans cette configuration, l'évaporateur ne peut être approché à moins de 20 cm de l'échantillon. Cette différence de distance entraîne une différence notable d'angle solide, ce dernier variant en  $\frac{1}{r^2}$ . Le flux effectif de molécules est donc fortement réduit. En effet, le taux de couverture après 20 min d'évaporation est de quelques molécules pour une zone de 100 nm x 100 nm. Ce type d'évaporation est donc réservé à l'étude de molécules uniques.

Au final et quel que soit le mode d'évaporation choisi, le taux d'évaporation est contrôlé en imageant la surface. Si le taux de recouvrement est insuffisant, le processus est recommencé.

### Évaporation pulsée

Lors de certaines expériences, nous avons constaté que les molécules pouvaient se fragmenter avant de s'adsorber sur la surface. En effet, pour des molécules à fort poids moléculaire, l'énergie thermique apportée pour désorber les molécules du filament est trop importante et conduit à la fragmentation. Pour pallier à cela, une solution consiste à faire monter brutalement la température du filament afin d'amener directement assez d'énergie thermique pour que la molécule puisse arriver entière sur la surface. Pour cela, un système simple a été mis en place. Il se compose d'un condensateur ( $C=10$  mF) relié à un générateur et au filament ( $\varnothing = 0,25$  mm et  $l = 2,5$  cm).

La représentation électrique du schéma est présentée figure I.26. Dans une première phase, le générateur charge le condensateur avec un courant de 0.1 A et une tension de 20 à 30 V. Dans un second temps, ce dernier est déchargé dans le filament. La forte tension fait brutalement augmenter la température du filament et désorber les molécules. Pour les molécules utilisées, un taux de couverture adéquat est obtenu pour des brèves remontées de pression atteignant les  $10^{-8}$  mbar à chaque impulsion. Ces pressions sont obtenues lorsque le filament est parcouru par une tension comprise entre 25 et 30 V, soit

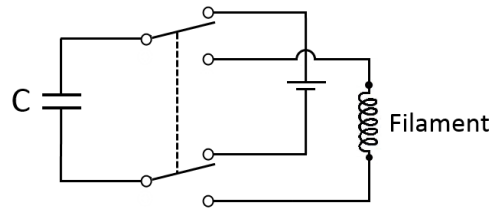


FIGURE I.26 – Schéma électrique de l'évaporateur pulsé utilisé

en moyenne une puissance dissipée de 3,8 W. Calculons la variation de température du filament induite par une telle puissance. Comme décrit précédemment, le filament utilisé est un fil de tungstène ( $\rho = 19.3 \text{ g.cm}^{-3}$ ) de diamètre de  $250 \mu\text{m}$  et 2,5 cm de longueur. La variation de température du filament est donnée par :

$$\Delta T = \frac{P.t}{m.c} \quad (\text{I.36})$$

où P la puissance apportée au système (en W), t le temps de chauffe (en s), m la masse du système (en kg) et c la chaleur massique (en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

En fournissant au filament une puissance de 3,8 W et en négligeant l'inertie thermique du fil, il se produit une variation de température d'environ  $1125^\circ$  par seconde. Sachant que le temps de décharge d'un condensateur est donnée par la relation  $\tau = \sqrt{RC}$ , nous pouvons déterminer que  $\tau = 0,15 \text{ s}$ . Il en résulte une variation de température d'environ  $170^\circ$ , valeur cohérente avec ce qui peut être mesuré pour une évaporation non pulsée.

Lors d'une évaporation "classique", il n'est plus possible de prendre en compte uniquement le filament. En effet, il faut prendre en compte la thermalisation par les bords et donc le rayonnement au niveau de la plaquette. La tension appliquée au système est comprise entre 0,5 et 1 V pour des courants de 0,5 A, ce qui correspond à des puissances de 0,25 à 0,5 W. En considérant l'ensemble filament-plaquette ( $\approx 10 \text{ g}$ ), la variation de température du système est donc comprise entre  $0,07$  et  $0,11^\circ$  par seconde, soit entre  $110$  et  $160^\circ$  après 25 minutes de chauffage. La faible variation de température a pour conséquence un apport d'énergie thermique insuffisant pour désorber les molécules de haut poids moléculaire du filament et conduit à leur fragmentation.

## I. 8 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté la microscopie et à la spectroscopie à effet tunnel, ainsi que la microscopie à force atomique. Les techniques basées sur l'effet tunnel permettent d'observer la densité d'états au niveau de Fermi de la pointe, de la surface, ou d'un objet placé entre les deux, tandis que la microscopie à force atomique met en évidence les forces d'interactions. Cependant, de tels résultats nécessitent la mise

en place de protocoles expérimentaux contraignants, comme la nécessité de travailler sous ultravide ou aux basses températures.

Le dispositif expérimental utilisé est en effet prévu pour fonctionner à des pressions extrêmement faibles pouvant atteindre  $10^{-12}$  mb afin d'éviter la présence de contaminants sur les surfaces, ainsi qu'à de très basses températures afin de s'affranchir essentiellement de la diffusion des objets sur la surface du fait de leur faible agitation thermique.

Par ailleurs, nous avons également décrit les différentes méthodes permettant non seulement de préparer pointes et échantillons mais aussi de déposer de façon contrôlée les différents complexes que nous souhaitons étudier.



## CHAPITRE II

# Étude du premier complexe de ruthénium

### II. 1 Description du projet

Afin d'augmenter continuellement les performances et les capacités de stockage de nos dispositifs électroniques, leurs composants sont de plus en plus miniaturisés. Ce processus de miniaturisation, réalisé jusqu'à présent par des approches top-down, consiste à obtenir un composant de taille nanométrique à partir d'un matériaux de taille micrométrique afin d'en reproduire les propriétés. Cette démarche se heurte néanmoins à de plus en plus de limites, qu'elles soient de taille, de coût de production ou de consommation énergétique. Afin de palier à ces limites, il s'agit de s'orienter vers une approche "inversée", dite bottom-up, afin de reproduire, par exemple, les fonctionnalités d'un transistor, à l'échelle moléculaire.

Aujourd'hui, différents projets visent ainsi à répondre à l'augmentation des fonctions introduites dans les puces et proposent des alternatives au traitement classique de l'information. L'une d'elles a été énoncée récemment et consiste à intégrer une fonction logique dans une molécule unique, ce qui pourrait permettre d'atteindre les limites physiques de la miniaturisation des machines à calcul [42]. Ainsi, inter-connectées dans un circuit électrique, des molécules uniques pourront non seulement permettre la construction d'un ordinateur, mais également être elles-mêmes des unités de calcul grâce à une approche architecturale quantique. L'information sera ainsi codée par l'intermédiaire de qubits, constitués d'une superposition linéaire de deux états de base, nommés par convention  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ .

A cette fin, un projet a été développé au CEMES par Jacques Bonvoisin et al. visant à synthétiser une molécule capable de remplir une fonction de porte logique, telle une fonction SWAP ("inverseur quantique") ou CNOT ("ou exclusif quantique") [43]. Une porte SWAP ou porte Fredkin est une transformation impliquant trois qubit (figure II.1). Un bit de contrôle dirige l'évolution du système. Si ce dernier est fixé à  $|0\rangle$ , rien ne se



pas. En revanche, si le contrôle est fixé à  $|1\rangle$ , les deux autres qubits sont échangés. Dans une porte CNOT, lorsque le bit de contrôle est activé, chaque qubit change d'état indépendamment (de  $|0\rangle$  à  $|1\rangle$  ou inversement).

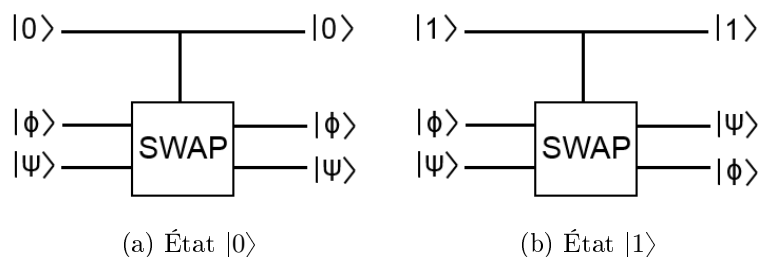


FIGURE II.1 – Fonctionnement d'une porte SWAP selon l'état du bit de contrôle

## II. 1. a Présentation de la molécule finale

La molécule cible est représentée figure II.2. Elle sera constituée de quatre atomes de ruthénium. Un atome central, de degré d'oxydation II (entouré en bleu) sera maintenu, via un squelette organique, en interaction magnétique avec trois ruthénium périphériques, quant à eux de degré d'oxydation III et encadrés en rouge. Cette interaction magnétique sera exclusivement contrôlée via le degré d'oxydation du ruthénium central. Aussi, pour y accéder, il s'agit non seulement de maîtriser le transfert de charge entre les atomes métalliques, mais également de pouvoir accéder aux charges présentes. Une fois ce contrôle obtenu, il sera alors possible de faire interagir les différentes branches du complexe pour ainsi créer une porte logique.

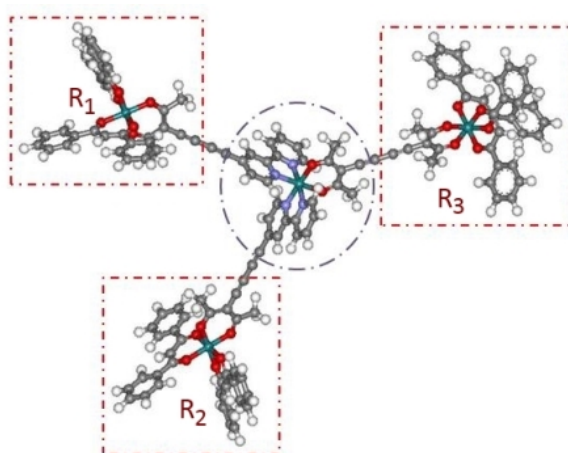


FIGURE II.2 – Représentation de la molécule cible

## II. 1. b Principe du SWAP

La mise en place de la fonction logique dans la molécule cible comporte plusieurs étapes. Schématisons tout d'abord la molécule (Figure II.3). Seuls les atomes de ruthénium sont explicitement représentés. Chacun est donc défini par un cercle de couleur rouge ou bleue selon son degré d'oxydation, en accord avec la légende de la figure II.2. Chaque atome de ruthénium périphérique porte un électron célibataire dans un état de spin ( $s=\frac{1}{2}$ ,  $m_s = \pm\frac{1}{2}$ ). Dans la suite, nous poserons l'état  $|0\rangle$  tel que  $m_s=\frac{1}{2}$  et l'état  $|1\rangle$  tel que  $m_s=-\frac{1}{2}$ .

La première étape consiste alors à fixer un état initial en fixant l'orientation du spin de l'électron de deux des noyaux périphériques. Lorsque l'atome de ruthénium central est dans un état d'oxydation II, l'interaction magnétique entre  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  est négligeable. Ils ne sont donc pas en interaction et chaque centre métallique peut être préparé séparément. Préparons par exemple la molécule de façon à ce que  $R_1$  et  $R_2$  soient dans un état initial  $|01\rangle$ .

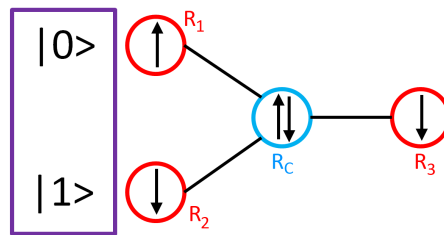


FIGURE II.3 – Première étape : préparation de l'état initial

La seconde étape consiste à venir oxyder l'atome central de ruthénium via une excitation optique dans le proche infrarouge. Cette oxydation va alors induire une réduction de l'un des trois atomes périphériques, ici  $R_3$  et un transfert de charge vers le ruthénium central.

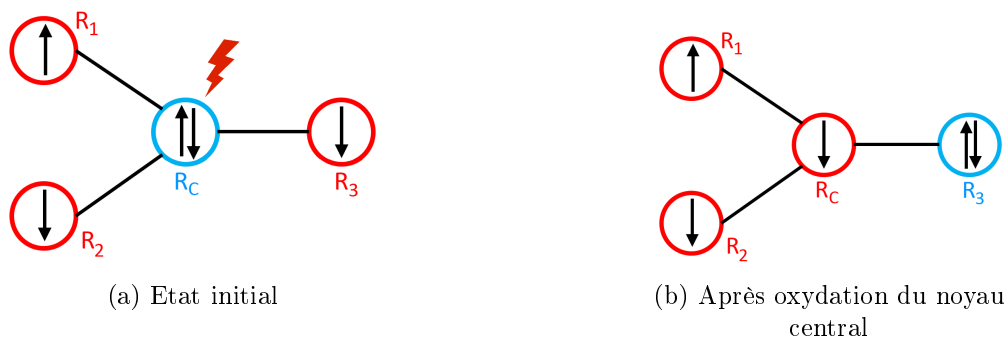


FIGURE II.4 – Deuxième étape : oxydation du noyau central

Cette oxydation du ruthénium central enclenche alors une interaction magnétique entre les électrons appariés des centres métalliques, à savoir entre  $R_1$  et  $R_C$ , ainsi qu'entre

$R_C$  et  $R_2$ . Le complexe transite alors par plusieurs états, dont l'état complémentaire de l'état initial, à savoir l'état  $|10\rangle$  (Figure II.5). Une fois cet état obtenu, le SWAP persiste et le système continue alors d'évoluer dans le temps. La fonction logique ne s'arrêtera que lorsque le noyau central retrouvera un degré d'oxydation II.

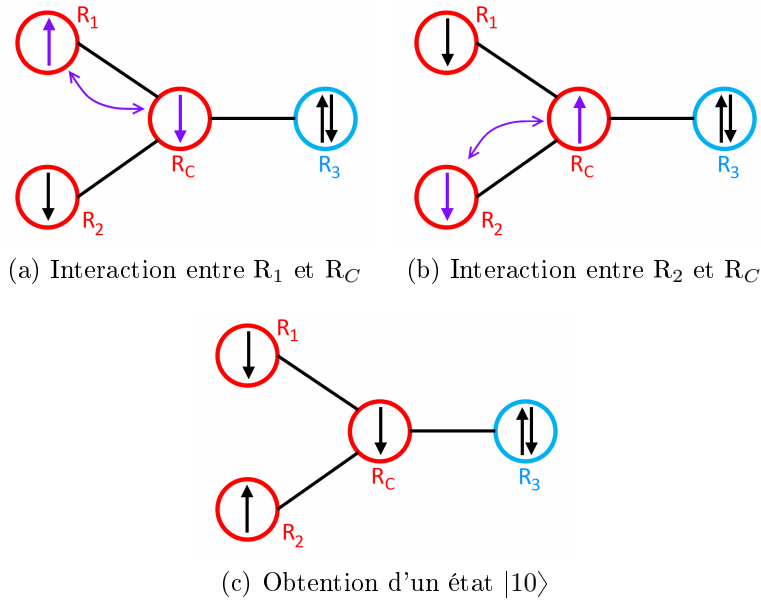


FIGURE II.5 – Troisième étape : Passage d'un état  $|01\rangle$  à un état  $|10\rangle$

Enfin, le ruthénium  $R_3$  se désexcite, ce qui entraîne une réduction du ruthénium central. Les interactions magnétiques entre les noyaux périphériques redeviennent négligeables et la fonction SWAP s'arrête (Figure II.6).

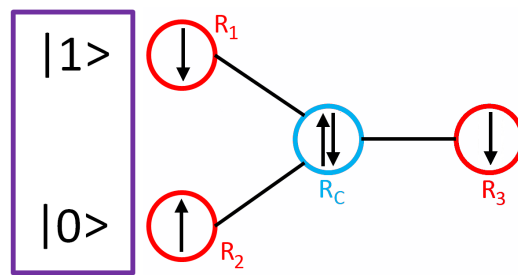


FIGURE II.6 – Arrêt de la fonction SWAP

### II. 1. c Évolution temporelle du système

Afin que le système puisse acquérir sa fonction SWAP, il est nécessaire que le temps d'inversion soit très inférieur au temps de désexcitation du noyau  $R_3$ . Nous nous proposons

donc de calculer l'évolution temporelle du complexe, lorsque la fonction SWAP est active, entre un état  $|01\rangle$  et un état  $|10\rangle$ .

En l'absence d'un champ magnétique externe et quand les interactions spin-orbite sont négligées, les interactions entre deux spins  $\frac{1}{2}$  peuvent être décrites par un hamiltonien  $H$  tel que :

$$H = -JS_1S_2 \quad (\text{II.1})$$

où  $S_1$  et  $S_2$  sont les états de spin et  $J$  représente le couplage entre les spins.

La matrice d'interaction peut alors s'écrire

$$M = \begin{matrix} & |00\rangle & |01\rangle & |10\rangle & |11\rangle \\ \begin{matrix} |00\rangle \\ |01\rangle \\ |10\rangle \\ |11\rangle \end{matrix} & \begin{pmatrix} -J/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -J/4 & -J/2 & 0 \\ 0 & -J/2 & -J/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -J/4 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (\text{II.2})$$

Définissons les états  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  comme une combinaison linéaire des états  $|01\rangle$  et  $|10\rangle$  tels que :

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle)$$

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |10\rangle)$$

La matrice II.2 peut alors se diagonaliser telle que :

$$M = \begin{matrix} & |00\rangle & |+\rangle & |-\rangle & |11\rangle \\ \begin{matrix} |00\rangle \\ |+\rangle \\ |-\rangle \\ |11\rangle \end{matrix} & \begin{pmatrix} -J/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -J/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3J/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -J/4 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Afin de simplifier le système dans la suite des calculs, nous abaissons les niveaux d'énergie de  $\frac{3J}{4}$ , ce qui nous donne :

$$M = \begin{matrix} & |00\rangle & |+\rangle & |-\rangle & |11\rangle \\ \begin{matrix} |00\rangle \\ |+\rangle \\ |-\rangle \\ |11\rangle \end{matrix} & \begin{pmatrix} -J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -J & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -J \end{pmatrix} \end{matrix}$$

La fonction d'onde du système s'écrit alors sous la forme :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\frac{H}{\hbar}t}|\Psi(0)\rangle = a(t)|00\rangle + b(t)|11\rangle + c(t)|+\rangle + d(t)|-\rangle$$

Soit

$$|\Psi(t)\rangle = a(0)e^{i\frac{J}{\hbar}t}|00\rangle + b(0)e^{i\frac{J}{\hbar}t}|11\rangle + c(0)e^{i\frac{J}{\hbar}t}|+\rangle + d(0)|-\rangle \quad (\text{II.3})$$

Au temps  $t=0$ , le système se trouve dans l'état  $|01\rangle$ . Les grandeurs  $a(0)$ ,  $b(0)$ ,  $c(0)$  et  $d(0)$  doivent donc être définies telles que

- $a(0) = b(0) = 0$
- $c(0) = d(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Au temps  $t$ , nous pouvons donc réécrire l'équation II.3 sous la forme :

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\frac{J}{\hbar}t} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle) \right] + \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |10\rangle) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[ e^{i\frac{J}{\hbar}t}(|01\rangle + |10\rangle) + (|01\rangle - |10\rangle) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[ (e^{i\frac{J}{\hbar}t} + 1)|01\rangle + (e^{i\frac{J}{\hbar}t} - 1)|10\rangle \right] \end{aligned}$$

Nous cherchons désormais le temps d'inversion  $\tau$ , c'est à dire le temps pour que le système passe de l'état initial  $|01\rangle$  à l'état  $|10\rangle$ .

À un facteur de phase global près,

$$\begin{aligned} |\Psi(\tau)\rangle = e^{i\phi}|10\rangle &\Leftrightarrow e^{i\frac{J}{\hbar}\tau} + 1 = 0 \\ &\Leftrightarrow e^{i\frac{J}{\hbar}\tau} = -1 \\ &\Leftrightarrow \frac{J}{\hbar}\tau = \pi[2\pi] \end{aligned}$$

Nous avons finalement un temps caractéristique  $\tau$  donné par la relation

$$\tau = \frac{\pi\hbar}{J} \quad (\text{II.4})$$

En spectroscopie, les mesures de  $J$  sont régulièrement données en  $\text{cm}^{-1}$ . Pour des raisons de simplification, nous introduisons un facteur de conversion dans l'expression II.4, ce qui nous donne finalement :

$$\tau = \frac{1,67 \cdot 10^{-11}}{J} \quad (\text{II.5})$$

avec  $\tau$  en secondes et  $J$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

Ainsi, pour une interaction de  $J = 1 \text{ cm}^{-1}$ , le système aura un temps d'inversion de  $t = 16 \text{ ps}$ . Le système oscille donc entre l'état initial et l'état final avec une fréquence de  $f = 62.5 \text{ GHz}$ .

## II. 1. d Mise en place du projet

La microscopie à effet tunnel est utilisée afin d'imager des molécules individuelles. Ainsi, la possibilité d'identifier les conformations moléculaires et l'adsorption couplée aux techniques de manipulation ont été d'un intérêt certain dans l'investigation des propriétés mécaniques et électroniques de molécules uniques. Jusqu'à présent, les molécules uniques les plus régulièrement étudiées sont des molécules telles que les porphyrines [44, 45], des phtalocyanines [46–50], ou des molécules de type Lander [51–54], pouvant permettre, à terme, de relier deux électrodes. Ces Landers sont composées d'un plateau central polyaromatique qui est la partie active de la molécule. Celui-ci est entouré par des groupements, ou "spacers", le découplant du substrats et préservant ainsi son intégrité électronique. Si les molécules Lander sont plus complexes que les porphyrines ou que les phtalocyanines, leur partie active reste plane. L'utilisation du STM demeure donc un défi pour l'étude de molécules organiques, organo-métalliques, ou inorganiques de grande taille. Leur structure en trois dimension et leur haut poids moléculaire est la cause de leur mobilité, de leur instabilité ou de difficultés d'évaporation [55]. De nombreuses études consistent donc à auto-assembler ces complexes à température ambiante [56, 57] ou à les évaporer à basse température via des techniques d'évaporation par vanne pulsée [58, 59]. De tels complexes, adoptant ou pouvant adopter une géométrie d'adsorption en trois dimensions, restent donc peu observés sous la forme de molécules uniques [60–62].

La molécule cible est un système 3D de haut poids moléculaire avec un fonctionnement complexe qui nécessitera d'être à même de sonder le spin des atomes métalliques. L'étude que nous proposons de mener est donc particulièrement novatrice. Elle suscite ainsi quelques questions parmi lesquelles "est-il possible d'évaporer un tel système?", "comment se comporte-t-il sur une surface?", "comment visualiser le transfert de charge ou l'état de spin?". Afin de commencer à répondre à ces nombreuses questions, nous avons étudié par STM et AFM les produits résultant des premières étapes dans la synthèse du composé final.

Dans un premier temps, un composé mononucléaire simple contenant un atome de ruthénium au degré d'oxydation III ou II est synthétisé. Il est ensuite modifié par étapes afin de créer le composé entrant en jeu dans la synthèse des branches ou du cœur du complexe. Ces étapes maîtrisées, il s'agit de se tourner vers l'assemblage des différentes parties synthétisées jusqu'à atteindre le complexe final.

La suite de ce chapitre est consacrée aux travaux réalisés sur la première molécule synthétisée dans le cadre de cette étude. Il s'agit de la première étape dans la synthèse de composés mononucléaires contenant un seul atome de ruthénium au degré d'oxydation III.

## II. 2 Première molécule étudiée : Ru(dbm)<sub>3</sub>

### II. 2. a Description

Le premier complexe que nous avons observé est le ruthénium tri-dibenzoylméthane ou Ru(dbm)<sub>3</sub> [63]. Représenté figure II.7, celui-ci est constitué d'un cœur de ruthénium au degré d'oxydation III entouré par trois ligands dibenzoylméthane. L'avantage de ces ligands réside dans la présence de groupements phényles, qui facilitent l'adsorption de la molécule sur la surface [64, 65].

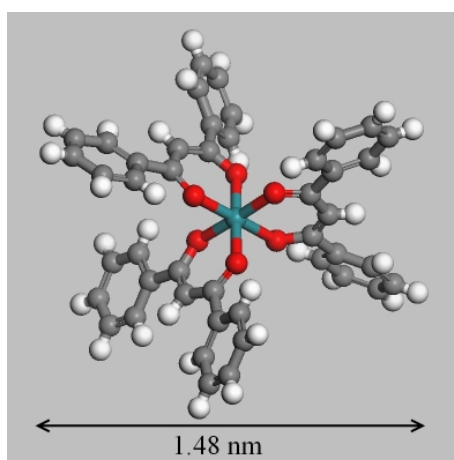


FIGURE II.7 – Structure atomique d'une molécule de Ru(dbm)<sub>3</sub>. Les atomes de carbone sont en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'oxygène en rouge.

Les molécules ont été évaporées sur plusieurs substrats (Ag(111), Cu(111), Au(111) et NaCl sur Ag(111)) via un filament grâce à la méthode décrite au chapitre précédent (section I. 7. a).

### II. 2. b Adsorption sur Ag(111) et Cu(111)

#### II. 2. b. i Premières observations expérimentales

Les premières évaporations ont été faites sur une surface d'Ag(111) refroidie à 77 K. Après évaporation, les objets déposés diffusent et s'adsorbent en bord de marche. Une image STM est présentée figure II.8.

Le premier objet, nommé objet B, présente deux lobes semblant être "à cheval" sur la marche. Le second présente quant à lui une symétrie d'ordre trois et sera nommé objet T. Une première analyse statistique semble indiquer un rapport de l'ordre de 80/20 entre les populations d'objets B et T. Ces objets sont les seuls objets présents sur la surface. S'il s'agissait de fragments, comme les deux parties d'une même molécule, le rapport de

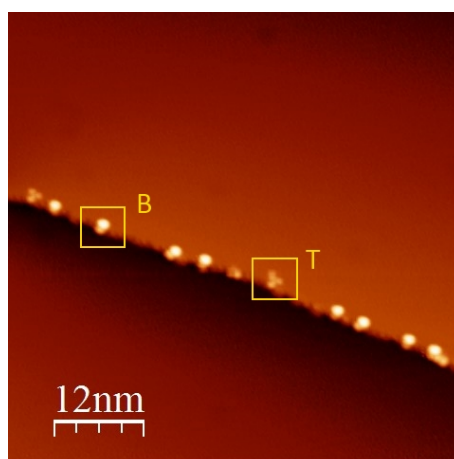


FIGURE II.8 – Image STM après adsorption de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  sur une surface d'Ag(111) refroidie à 77 K ( $V=-2$  V,  $I=1$  pA)

leur population devrait être de l'ordre de 50/50. La molécule reste donc intacte lors de l'évaporation, ces objets correspondant à deux géométries d'adsorption distinctes.

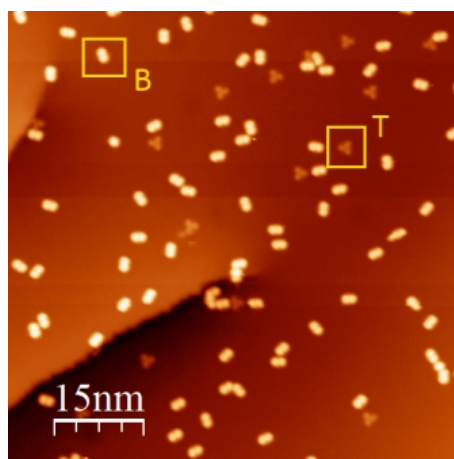


FIGURE II.9 – Image STM après adsorption de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  sur une surface d'Ag(111) refroidie à 4,5 K ( $V=-1$  V,  $I=1$  pA)

Après ces premières observations à la température de l'azote liquide, la molécule a été évaporée sur un échantillon d'Ag(111) refroidi à 4,5 K. Les objets ne diffusent plus et sont désormais présents à l'état isolé au milieu des terrasses. Nous retrouvons les deux formes observées précédemment, à savoir des objets de type B et de type T, présents dans les mêmes proportions que précédemment. Une image STM est présentée figure II.9.

L'objet B (fig II.10a) présente toujours une structure composée de deux lobes, dont le profil est tracé figure II.10d. Chaque lobe a une hauteur apparente d'environ 3,9 Å. Ils sont séparés par une distance d'environ 8,7 Å. La taille globale de la molécule atteint



quant à elle 1,92 nm. Deux petites protubérances apparaissent également de part et d'autre de ces lobes, donnant l'impression que la molécule s'est adsorbée sur la surface par l'intermédiaire d'une base carrée.

L'objet T présente quant à lui une structure centrale composée de trois lobes entourant un centre triangulaire. Chaque lobe externe est décalé d'un angle  $\alpha=20^\circ$  environ par rapport à la symétrie d'ordre 3 de la structure centrale (figure II.10c). Cet angle est orienté soit dans le sens direct (fig II.10b), soit dans le sens indirect (fig II.10c), ce qui met en évidence deux formes chirales.

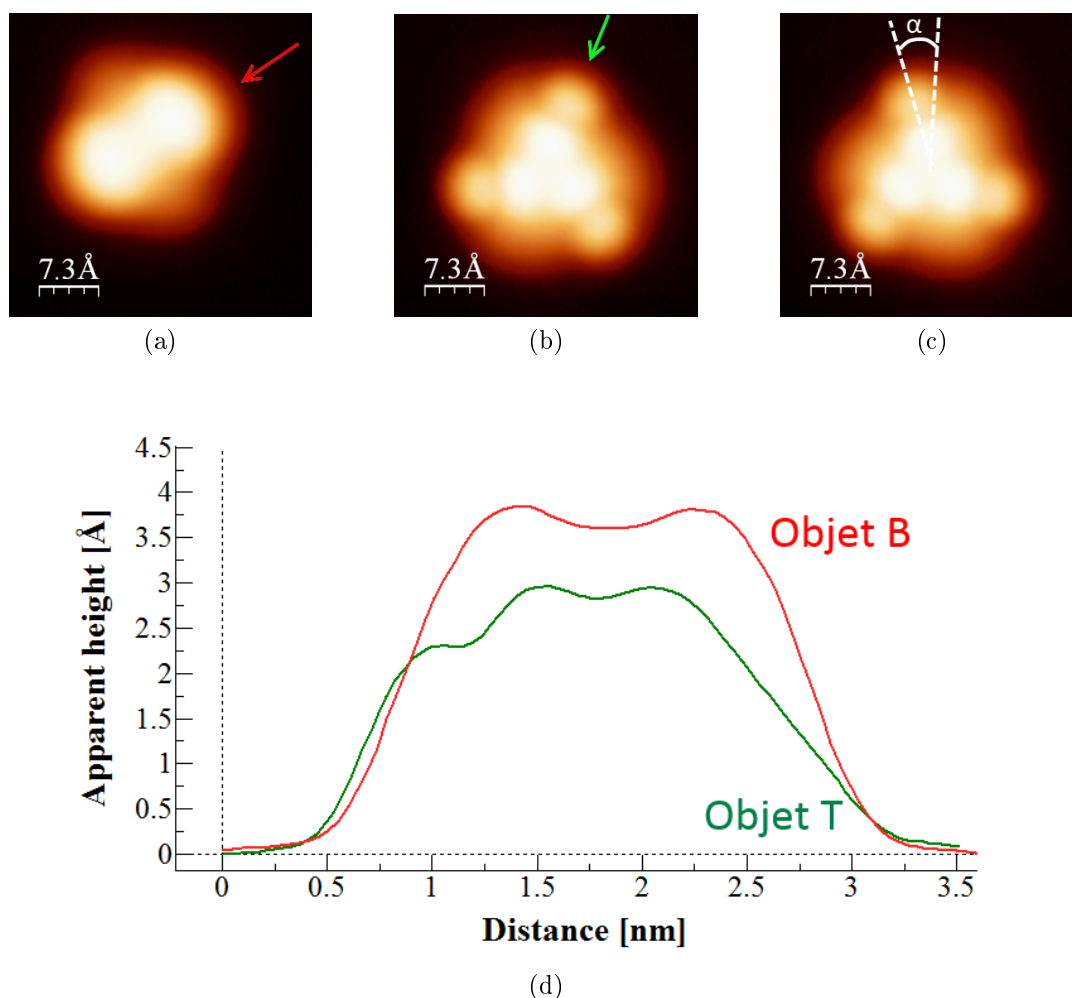


FIGURE II.10 – (a) Zoom sur un objet B. (b) Zoom sur un objet T dont les lobes externes sont orientés dans le sens horaire. (c) Zoom sur un objet T dont les lobes externes sont orientés dans le sens anti-horaire. Conditions d'imagerie :  $V=1,5$  V,  $I=15$  pA,  $T=4,5$  K (d) Profils sur l'objet B (courbe rouge) et sur l'objet T (courbe verte) présenté figure II.10b

Le profil présenté figure II.10d (courbe verte) montre une hauteur apparente de 3 Å pour la partie centrale, de 2,3 Å pour les lobes périphériques, ainsi qu'une taille

latérale de 2 nm. Enfin, il peut être noté qu'un mélange racémique de chacune des formes chirales a pu être observé, ce qui indique que le processus d'adsorption n'est pas énanti-sélectif.

Les mêmes observations peuvent être faites si les molécules sont évaporées dans les mêmes conditions, mais sur un échantillon de Cu(111), lui aussi refroidi à la température de l'hélium liquide, comme le montre la figure II.11.

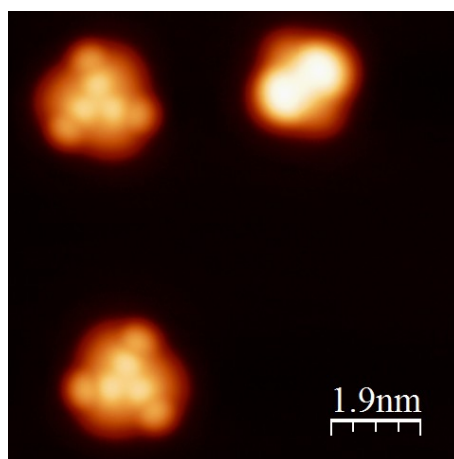


FIGURE II.11 – Image STM après adsorption de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  sur une surface de Cu(111) refroidie à 4,5 K ( $V=1.5$  V,  $I=15$  pA)

## II. 2. b. ii Confirmation théorique

Afin de vérifier que l'adsorption de la molécule induit deux géométries caractéristiques et que nous n'étions pas en présence de fragments, des calculs ont été menés au CEMES par X. Bouju et Y. Benjalal. La géométrie d'adsorption du  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  a été calculée grâce à une approche semi-empirique nommée  $\text{ASED}+$  pour Atom Superposition and Electron Delocalisation. La méthode  $\text{ASED}$  est basée sur le travail d'Anderson et Hoffman permettant de prédire la longueur des liaisons, ainsi que les constantes de force dans des molécules diatomiques [66]. Elle est également utilisée afin d'optimiser la géométrie de molécules organiques [67] ou organométalliques [68].

Après relaxation de la géométrie de la molécule sur la surface, deux structures différentes ont également été obtenues.

La première géométrie est présentée figure II.12a. La molécule s'adsorbe avec une énergie de 0,60 eV et les atomes les plus proches de la surface sont placés à une hauteur de 2,5 Å. Deux des groupements dbm sont posés à plat sur la surface tandis que le dernier est perpendiculaire à celle-ci. Les deux groupements "à plat" expliquent donc l'impression d'une base carrée observée expérimentalement, le dernier groupement dbm donnant les deux lobes caractéristiques de cette géométrie. Dans la seconde structure, les six phényles se positionnent selon une géométrie octaédrique, où chaque atome d'oxygène se situe

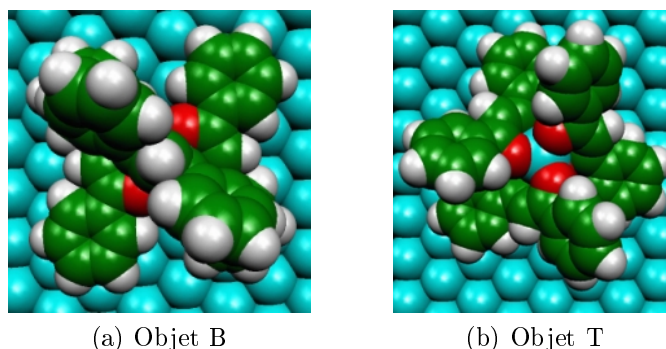


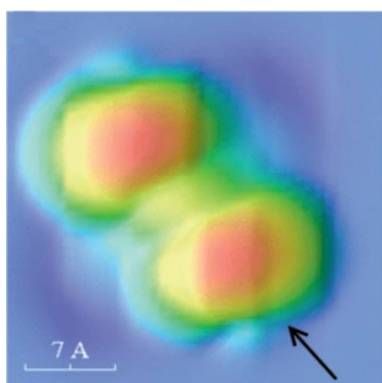
FIGURE II.12 – Calculs des géométries d'adsorption du  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  sur  $\text{Ag}(111)$  grâce à la méthode  $\text{ASED}^+$

au-dessus d'un site "hollow" de l' $\text{Ag}(111)$ . Cette géométrie possède bien la symétrie de rotation observée sur les images STM. De plus, seul un groupement phényle sur deux de chaque ligand dbm est adsorbé sur la surface. Selon le phényle adsorbé, la molécule apparaît chirale sur la surface. L'énergie d'adsorption est désormais de 0,34 eV. Cette valeur est moins élevée que pour la première structure. La géométrie T est donc énergétiquement favorisée, ce qui est cohérent avec les statistiques expérimentales concernant les deux populations.

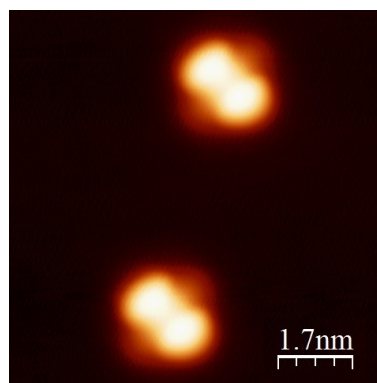
La géométrie relaxée obtenue par  $\text{ASED}^+$  est ensuite intégrée dans un second code de calcul nommé ESQC (pour Electron Scattering Quantum Chemistry) [69]. Cette méthode va cette fois prendre en compte le système molécule-pointe-surface afin de calculer une image STM de la molécule pour un électron incident d'énergie donnée. La figure II.13 montre la comparaison entre les images calculées via ESQC et les images STM expérimentales pour les deux types de géométries. Nous pouvons constater qu'outre la similitude des images, les profils sont également très proches. En effet, la hauteur apparente calculés pour les objets B et T est respectivement de 4,2 Å et 2,7 Å, ce qui est en accord avec les hauteurs apparentes de 3,9 Å et 3 Å mesurées précédemment sur les images STM.

### II. 2. b. iii Alignement cristallographique

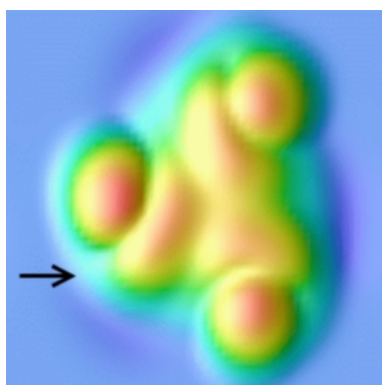
Sur les différentes images STM, nous pouvons remarquer que la plupart des deux lobes supérieurs de la forme B sont orientés selon les directions cristallographiques de type  $[1\bar{1}0]$  de l'échantillon. Cette observation est valable non seulement sur  $\text{Ag}(111)$ , mais également sur  $\text{Cu}(111)$ , comme cela est visible sur la figure II.14 Pour confirmer cette observation, nous avons mesuré les distances séparant les droites pour des molécules orientées selon la même direction et avons constaté que celles-ci étaient toujours séparées d'un multiple de fois le paramètre de maille ( $d=0,29m$  nm pour l' $\text{Ag}(111)$  ou  $d=0.26n$  nm pour le  $\text{Cu}(111)$  avec  $m,n \in \mathbb{N}$ ). Le fait que ce comportement soit indépendant des deux surfaces confirme que cet alignement n'est pas dû au substrat, mais à l'adsorption des ligands dbm eux-mêmes le long des directions cristallographiques denses.



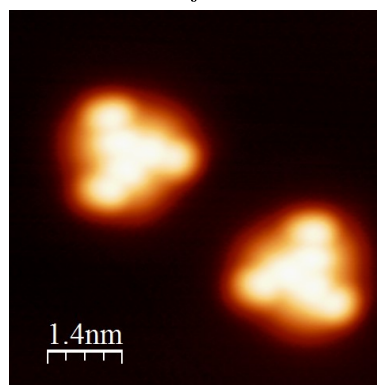
(a) Image ESQC de l'objet B



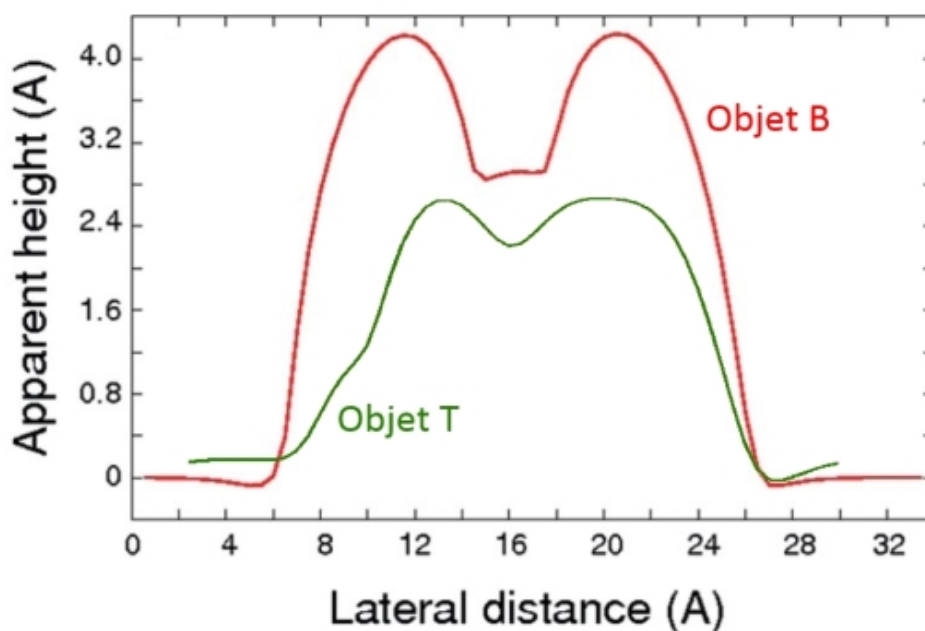
(b) Image expérimentale de l'objet B



(c) Image ESQC de l'objet T



(d) Image expérimentale de l'objet T



(e) Profils obtenu sur les images ESQC présentées en (a) et (c)

FIGURE II.13 – Comparaison entre les images calculées par la méthode ESQC et les images expérimentales

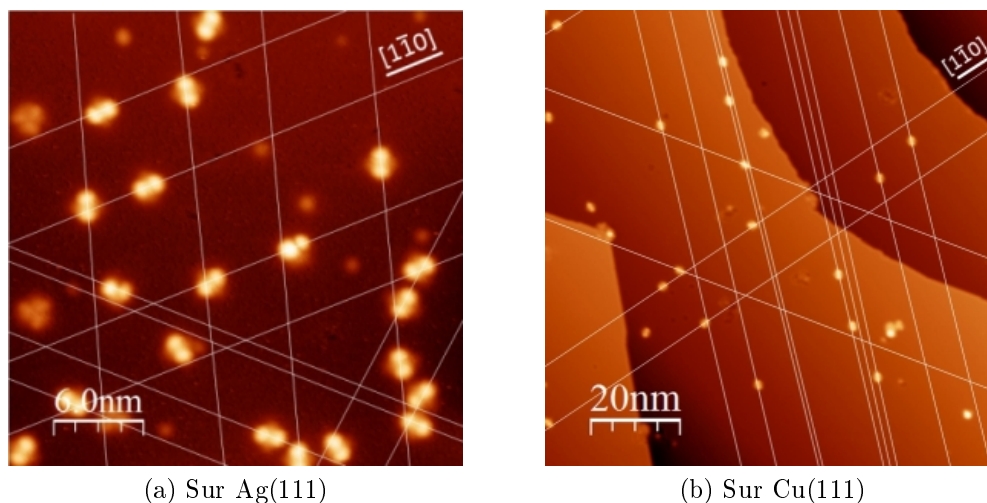


FIGURE II.14 – Mise en évidence de l'orientation de l'objet B par rapport aux directions denses du substrat

## II. 2. c Évolution en tension

La forme des molécules imagées grâce à la pointe STM dépend également de la tension de polarisation. Pour l'objet B (figure II.15), les deux lobes sont séparés par une bande centrale bien définie, en particulier pour des tensions d'imagerie négatives (figure II.15a). En revanche, pour des tensions positives, cette bande disparaît presque totalement. Il reste cependant une extension de part et d'autre du centre de la molécule, donnant l'impression que cette dernière repose sur sa base carrée (figure II.15d). Les images spectroscopiques  $dI/dV$  souffrent d'un important effet géométrique au niveau des molécules, ce qui est largement dû à leur hauteur. Cet effet est particulièrement visible figure II.15e. En effet, les deux molécules présentent toujours des zones sombres situées vers le haut de l'image. Il s'agit donc bien d'un effet de pointe et non de la molécule. Nous pouvons cependant remarquer un comportement caractéristique à  $-900$  mV, où la bande centrale, caractéristique des tensions négatives sur les images STM, disparaît sur les images  $dI/dV$ .

La seconde série d'expériences a été menée sur l'objet T. Les images STM et  $dI/dV$  sont présentées figure II.16. Les images STM obtenues à  $-1,5$  V, à  $-900$  mV et à  $-600$  mV présentent la symétrie d'ordre trois caractéristique de cet objet. Pour des tensions négatives, la structure de la molécule obtenue par le STM est toujours plus ou moins la même. Les trois branches de la molécule sont chacune constituées de deux lobes presque continus. La légère distorsion de chaque lobe périphérique donne toujours à la molécule son aspect chiral. En revanche, les images  $dI/dV$  évoluent considérablement. À  $-1,5$  V (figure II.16d), l'image  $dI/dV$  est assez proche de l'image STM, au détail près que les lobes externes ne sont pas uniformes et apparaissent avec des parties latérales "éteintes". À  $-900$  mV (figure II.16e), le contraste au centre de la molécule a évolué. Les lobes ne contribuent plus à l'image et seule l'étoile centrale apparaît. Comme l'objet B, la molécule présente donc

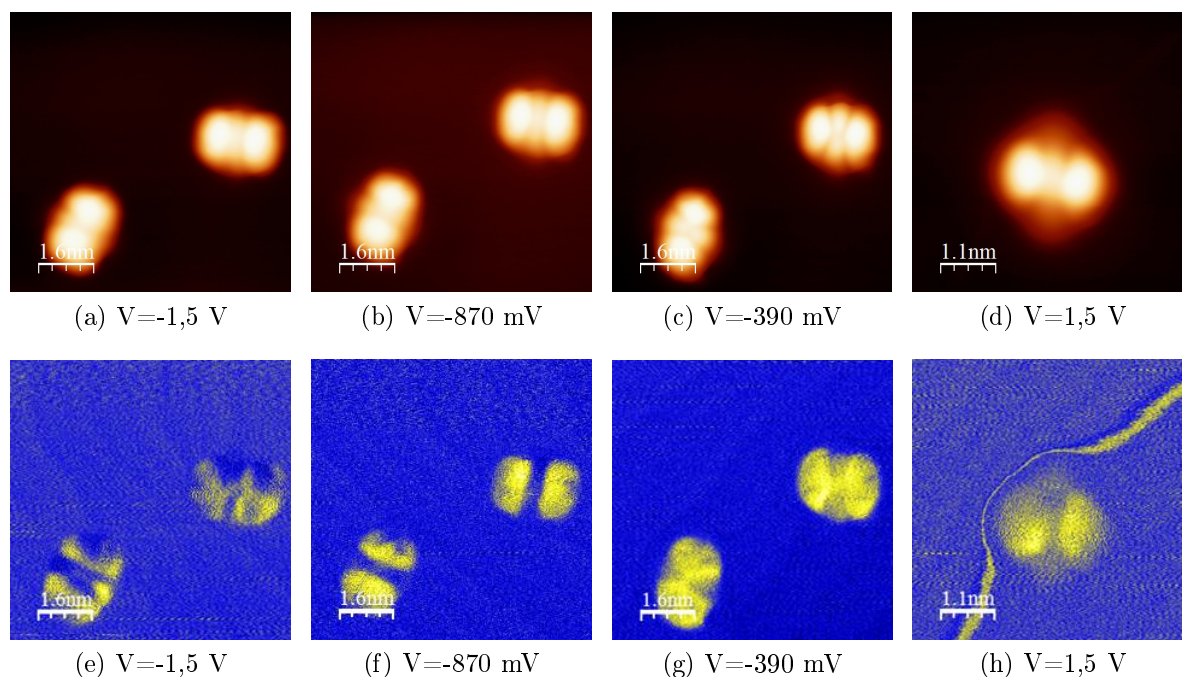


FIGURE II.15 – Images  $dI/dV$  sur l'objet B en fonction de la tension de polarisation. Chaque image  $dI/dV$  est placée sous l'image STM correspondante ( $I=15$  pA). La trainée blanche traversant la figure (h) est un artéfact issu de la numérisation.

des contributions caractéristiques à  $-900$  mV. À  $-600$  mV (figure II.16f), nous retrouvons la même géométrie qu'à  $-1,5$  V, mais la résolution est meilleure. Les lobes externes sont mieux définis et semblent reliés aux lobes centraux par une fine bande. De plus, nous retrouvons une partie centrale présentant elle-aussi une géométrie d'ordre 3.

Entre  $-400$  mV et  $900$  mV, seuls les trois lobes centraux de la molécule apparaissent sur l'image STM. Cette zone en tension pourrait donc correspondre au gap de la molécule. Nous n'observons donc aucune signature spectroscopique et l'aspect général se rapproche de la géométrie moléculaire. Les figures II.16g (Image STM) et II.16j (Image  $dI/dV$ ) illustrent ce qui est obtenu à  $350$  mV.

La forme générale de la molécule donnée par les images STM évolue lorsque l'on observe cette dernière avec des tensions positives supérieures à  $1$  V. À  $1,5$  V (figure II.16h), les lobes centraux apparaissent plus rapprochés que pour les tensions négatives et sont entourés par un halo. Les lobes périphériques sont séparés de façon plus nette des lobes centraux et sont orientés avec un angle d'environ  $25^\circ$  dans le sens horaire ou anti-horaire par rapport à la structure triangulaire centrale de la molécule. L'image  $dI/dV$  (figure II.16k) en revanche est très proche de l'image obtenue à  $-600$  mV. À  $2$  V (figure II.16i), les lobes centraux et le halo atteignent la même corrugation ( $\approx 3,6$  Å) et ne forment presque plus qu'un seul et même lobe. Le comportement des lobes périphériques reste le même qu'à  $1,5$  V. L'image  $dI/dV$  (figure II.16l) est en adéquation avec l'image STM. Nous retrouvons une unique partie centrale entourée de trois lobes périphérique. Cependant, à gauche



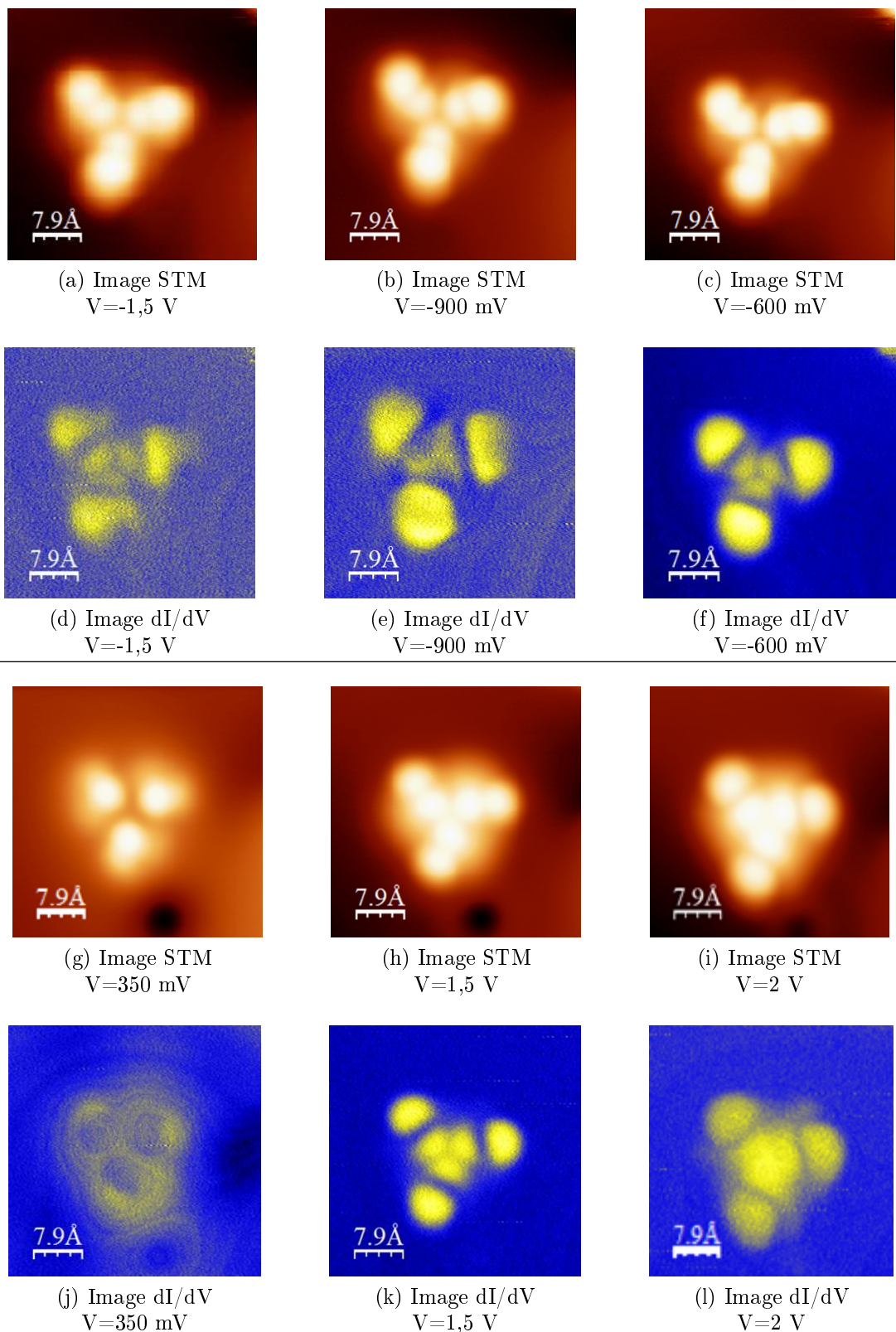


FIGURE II.16 – Images dI/dV sur l'objet T en fonction de la tension de polarisation. Chaque image dI/dV est placée sous l'image STM correspondante.

de chaque lobe, la partie centrale semble s'étirer pour former une bande claire, donnant l'impression que la molécule repose sur une base triangulaire.

Hors de ce qui paraît correspondre au gap de la molécule, les états électroniques donnent des signatures nettes et relativement localisées.

## II. 2. d Analyse spectroscopique

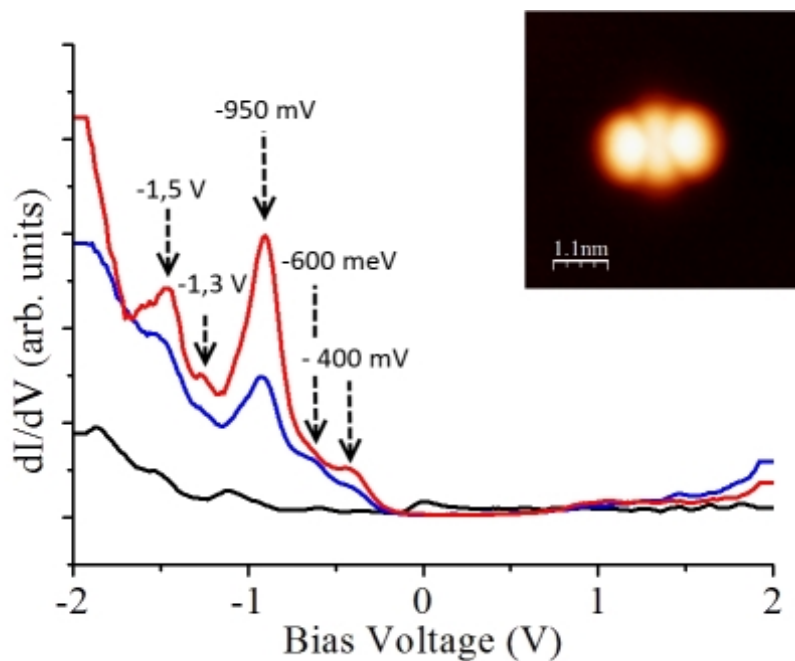
### II. 2. d. i Données expérimentales

Les observations du paragraphe précédent peuvent être rapprochées des résultats obtenus par spectroscopie STS sur ces mêmes objets. Avant chaque série d'acquisition, un spectre sur l'argent est effectué afin de vérifier le caractère métallique de la pointe et s'assurer que les contributions observées correspondent bien à la molécule. Ce spectre est tracé en noir sur chaque graphique. Il montre la présence de l'état de surface caractéristique de l'Ag(111) aux alentours de 70 meV sous le niveau de Fermi. Les spectres obtenus sur l'objet B adsorbé sur Ag(111) sont présentés figure II.17a. Les données ont été acquises soit sur un des deux lobes de la molécule (courbe bleue), soit au centre de la molécule (courbe rouge).

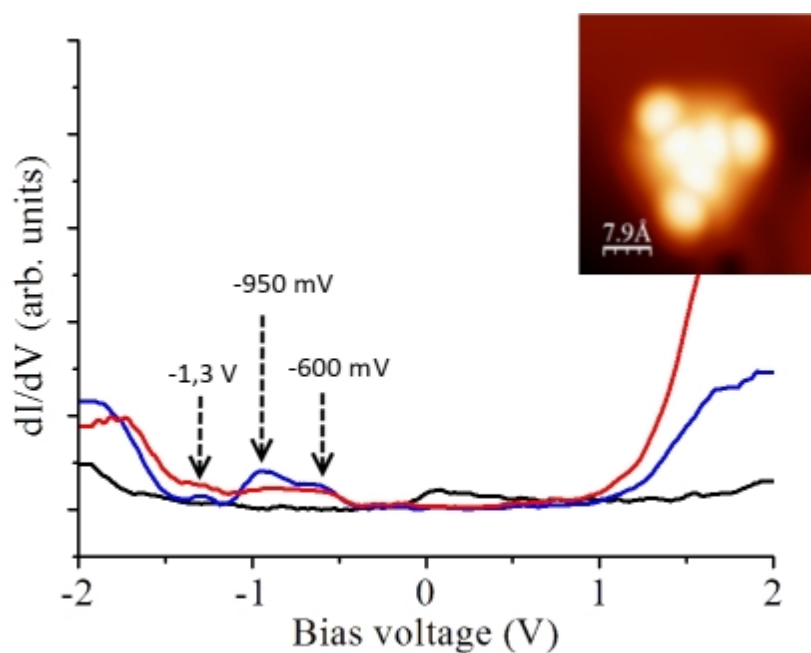
Les mesures  $dI/dV$  présentent différents pics caractéristiques pour des tensions négatives. En premier lieu, les deux courbes commencent à croître dès -180 meV jusqu'à présenter un premier épaulement à 400 meV sous le niveau de Fermi. Ceci signifie que le courant tunnel augmente significativement à cette énergie. Vers -600 meV, contrairement à la courbe rouge, la courbe bleue présente un second épaulement. À -900 meV, un pic fin apparaît sur chacune des courbes mais est plus marqué lorsque le spectre est réalisé au centre de la molécule, ce qui est typique de la présence d'un état électronique. Un quatrième pic, très peu marqué, apparaît sur la courbe rouge vers -1,3 V. Un dernier pic, également plus prononcé au centre, apparaît à -1,45 eV. Cependant, cette caractéristique apparaît également légèrement sur le spectre de l'argent, ce qui ne nous permet pas d'exclure la possible contribution des états de la pointe. Au-dessus du niveau de Fermi, la conductance est très faible et augmente légèrement à partir de 1,75 V. La tension de polarisation ne peut pas être augmentée au-delà de 2 V. En effet, à partir de cette valeur, le courant devient très bruité et les spectres ne sont plus reproductibles. De plus, des tensions supérieures à 2,3 V entraînent la destruction de la molécule. Ce point sera discuté plus en détail dans la suite de ce chapitre.

Lorsque les molécules sont adsorbées selon leur seconde géométrie (forme T), elles présentent un spectre légèrement différent. Les données STS sont présentées figure II.17b. Nous retrouvons toujours l'état de surface caractéristique de l'Ag(111) (courbe noire). Les courbes présentent un épaulement vers -650 meV. Nous retrouvons ici un premier point commun avec les spectres menés sur l'objet B. Un second point commun réside dans la présence sur les deux courbes d'un pic marqué à 900 meV sous le niveau de Fermi. Contrairement à la courbe rouge, la courbe bleue présente un pic très peu marqué





(a) Spectre acquis sur la forme B. Insert : Image STM ( $V=-500$  mV,  $I=5$  pA)



(b) Spectre acquis sur la forme T. Insert : Image STM ( $V=2$  V,  $I=5$  pA)

FIGURE II.17 – Spectres acquis sur les deux géométries d'adsorption du  $\text{Ru}(\text{dbm}_3)$  La courbe en noir représente le spectre sur l'Ag, la courbe en rouge le spectre au centre et la courbe en bleu le spectre sur un des lobes de la molécule.

vers 1,3 V. Nous retrouvons ici un comportement inverse par rapport à l'objet B, où seul le spectre mené au centre de la molécule présentait cette caractéristique. Enfin, la conductance réaugmente en dessous de -1,5 eV. Elle augmente également pour les deux courbes au-dessus de 1 eV au-dessus du niveau de Fermi. Ceci pourrait correspondre au début de l'état LUMO de la molécule. Cependant, nous n'avons pas pu atteindre le maximum de conductance sans endommager la molécule.

Ces similitudes dans les spectres montrent que la contribution vient majoritairement de la molécule et ne dépend que très peu de son interaction avec la surface. Cette hypothèse est confirmée car nous retrouvons les mêmes spectres lorsque la molécule est adsorbée sur Cu(111). De plus, en comparant ces pics de conductance aux images spectroscopiques, nous pouvons constater qu'ils sont liés à une évolution de la partie centrale des différents objets. Ceci nous permet donc de supposer que la contribution observée provient majoritairement de l'atome de ruthénium.

## II. 2. d. ii Calculs DFT

Afin de mieux comprendre nos observations expérimentales et confirmer la similitude spectroscopique entre nos deux objets, des calculs DFT préliminaires utilisant le code SIESTA ont été menés, toujours au CEMES, par S. Garcia-Gil et X. Bouju. Afin de comprendre comment chaque atome contribuait à la densité d'état (DOS) totale de la molécule, leur PDOS (projected density of state) a été calculée par DFT pour chaque géométrie d'adsorption. Le résultat est présenté figure II.18. Pour des raisons de simplicité, les premiers calculs ont été menés sur Au(111). Ces courbes mettent en évidence que la contribution principale provient de l'atome métallique de ruthénium (courbe bleue) via deux pics, distants de 420 meV pour l'objet B et 300 meV pour l'objet T.

Ces premiers résultats sont cohérents avec les observations spectroscopiques. En effet, l'objet B présente deux états principaux à 400 meV et 950 meV sous le niveau de Fermi, soit un écart de 450 eV. Les signatures de l'objet T mettent quant à elles en évidence deux états principaux à 600 meV et 950 meV sous le niveau de Fermi, soit un écart de 350 meV. Les états observés expérimentalement traduisent donc bien de la contribution de l'atome de ruthénium. Nous pouvons donc assimiler le premier pic théorique sous le niveau de Fermi à l'état observé à -400 meV sur l'objet B et -650 meV sur l'objet T et le second pic théorique à l'état présent à -950 meV sur chacune des deux formes. Il y a donc une variation d'énergie du premier pic entre les deux formes de l'ordre de 250 meV. Ceci pourrait être lié à une interaction différente entre le ruthénium et la surface et dépendante de la géométrie, ce qui pourrait entraîner un décalage des niveaux d'énergie.

Une seconde série de calculs préliminaires montrent que les contributions majoritaires à la PDOS de l'atome de ruthénium ne proviennent pas des mêmes orbitales qu'il s'agisse de l'objet B et l'objet T. Ces calculs étant toujours en progression, ils ne seront donc que succinctement discutés. Afin de tracer la contribution de chaque état d sur la PDOS totale, la molécule est considérée comme adsorbée sur la surface. Cette adsorption consiste à

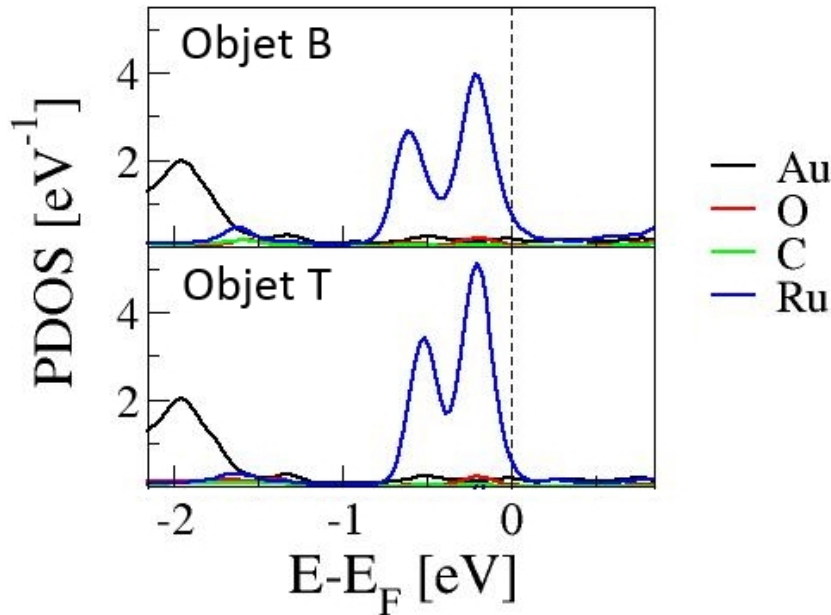


FIGURE II.18 – Calcul des différentes contributions de chaque type d'atomes de la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  à la PDOS

imposer un transfert de charge de la surface vers la molécule, ce qui entraîne le peuplement de chaque orbitale d. Si plusieurs orbitales contribuent au premier pic sous le niveau de Fermi, le second pic ne serait dû qu'à une seule contribution : celle de l'orbitale  $4d_{x^2-y^2}$  pour l'objet B et celle de l'orbitale  $4d_{z^2}$  pour l'objet T.

Afin d'avoir une première interprétation de ces résultats, nous allons prendre une vision simple de l'orientation des orbitales par rapport à la surface. Considérons donc que l'orbitale  $dz_2$  est dirigée principalement perpendiculairement à la surface et que l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  est quant à elle principalement parallèle à la surface. Rapprochons maintenant les résultats DFT des observations faites sur les images en conductance présentées figures II.15 et II.16. Les images  $dI/dV$  menées à  $-900$  mV (proche de ce pic) présentent chacune un comportement particulier. Sur l'objet T, le centre de l'image spectroscopique présente une forme d'étoile à trois branches dont le centre est un maximum, ce qui n'est pas le cas pour les autres tensions de polarisation négatives. Cette contribution du centre peut donc être reliée à la contribution majoritaire de l'orbitale  $d_{z^2}$ . En effet, si elle est perpendiculaire à la surface, sa contribution sera facilement accessible par la pointe, ce qui révélera la partie centrale de la molécule. Sur l'objet B en revanche, la partie centrale est éteinte à  $-900$  mV. Les calculs DFT montrent que seule l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  contribue. Si celle-ci est colinéaire à la surface, sa contribution sera faible devant les effets géométriques dus à la hauteur de la molécule. Elle n'apportera donc aucune contribution notable au courant tunnel au centre de la molécule.

## II. 2. e Adsorption sur Au(111)

L'évaporation des molécules de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  a également été effectuée sur Au(111) et conduit à l'observation sur la surface de différents objets, dont trois pouvant correspondre à l'adsorption de molécules entières. Ils sont désignés sur les images de la figure II.19 sous les lettres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . L'objet  $\alpha$  se compose de deux lobes brillants asymétriques séparés par deux protubérances. L'objet  $\beta$  possède lui aussi deux lobes principaux, mais semblant reposer sur une base. L'objet  $\gamma$  a, quant à lui, la particularité d'être adsorbé exclusivement au sommet des chevrons. Il présente un grand lobe, ainsi que deux lobes plus petits semblant être reliés par une bande brillante. Ces objets sont particulièrement mobiles, même à de faibles courants (jusqu'à 500 fA). Cette mobilité est probablement due à la faible réactivité de l'Au, ce qui entraîne une faible interaction molécule/surface, et donc une plus grande sensibilité à l'effet de la pointe. Les objets  $\alpha$  ne sont pas s'en rappeler les objets B observés précédemment sur Ag(111) et Cu(111). Nous pouvons également remarquer que la forme  $\beta$  pourrait être dérivée d'un objet  $\alpha$  pour lequel les deux lobes auraient été décalés du reste de la molécule. Nous verrons dans la suite de ce chapitre qu'une forme analogue peut être obtenue sur Ag(111) et Cu(111) à partir d'un objet B en lui appliquant un pulse de tension. La réactivité de la surface d'Au(111) pourrait donc induire une évolution analogue, mais de façon spontanée, d'un objet de type  $\alpha$  vers un objet de type  $\beta$  après adsorption.

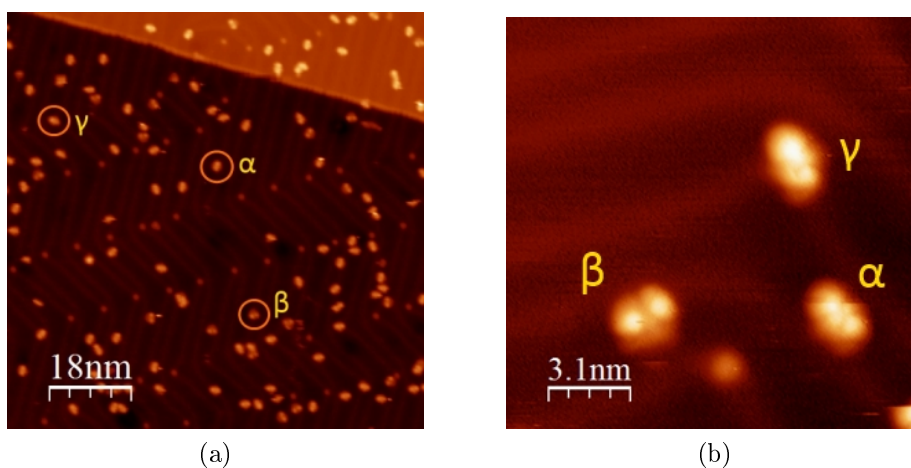


FIGURE II.19 – Images STM après adsorption sur Au(111) (a) Image 90nm x 90nm ( $V=1,3$  V, 1 pA, 4,5 K) (b) Zoom sur les trois types d'objets le plus souvent observés ( $V=1$  V,  $I=800$  fA,  $T=4,5$  K)

En imageant la surface à différentes tensions de polarisation, nous avons remarqué que l'apparence de l'objet  $\alpha$  variait selon que l'on applique une tension positive ou négative. Ce changement est mis en évidence figure II.20. Plus la tension de polarisation diminue, plus la partie centrale séparant les deux lobes principaux disparaît, jusqu'à n'être plus visible à -1 V.

Cette contribution de la partie centrale de la molécule n'a malheureusement pas pu être confirmée par une analyse spectroscopique. En effet, les molécules, même en bord de marche, sont trop mobiles. Il n'a donc pas été possible de mesurer un spectre sur la molécule de façon à obtenir un signal sans qu'elle ne bouge. Les résultats sont cependant comparables aux observations faites précédemment sur Ag(111), où la tension de polarisation influait principalement sur la partie centrale. Plus particulièrement, la bande séparant les deux lobes de l'objet B s'estompait au fur et à mesure que la tension diminuait, ce qui est comparable au comportement de l'objet  $\alpha$  sur Au(111).

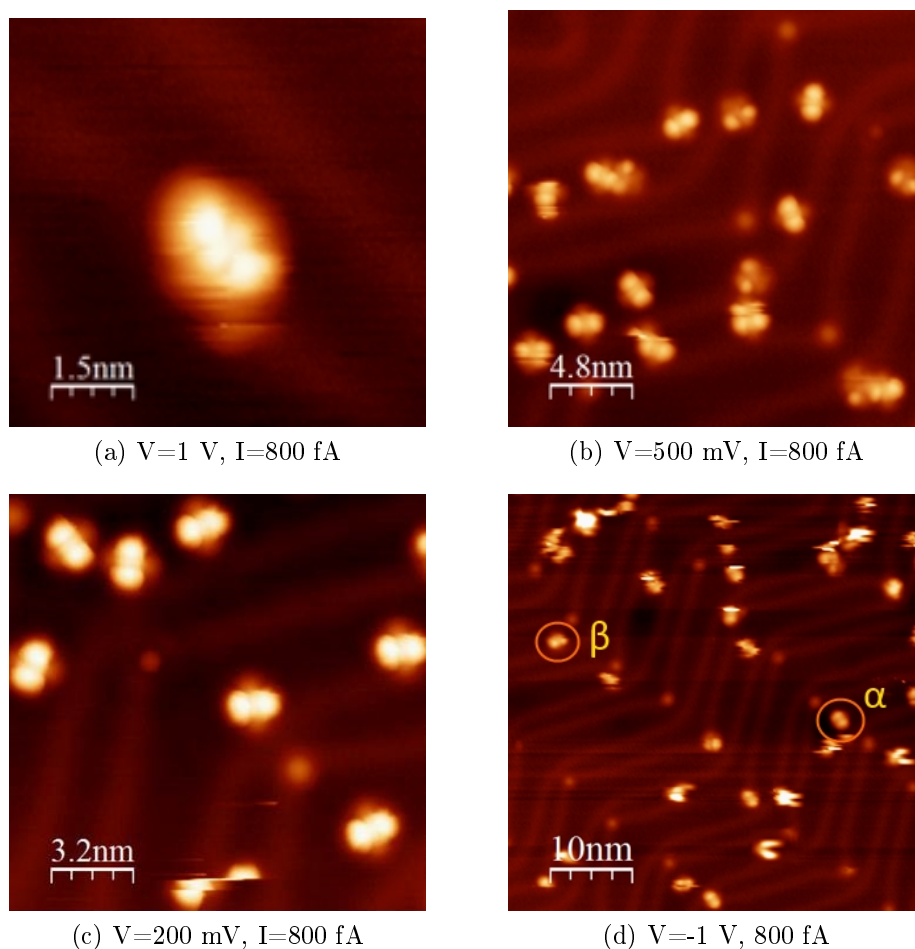


FIGURE II.20 – Évolution de la topographie selon la tension de polarisation sur Au(111)

Suite à la difficulté de l'imagerie sur Au(111), au mouvement des molécules et à la non-reproductibilité des expériences, nous n'avons pas étendu notre étude sur cette surface. La suite des résultats présentés aura donc été obtenue soit sur Ag(111), soit sur Cu(111). Les prochains paragraphes traiteront des manipulations de la molécule grâce à la pointe STM. Nous mettrons ainsi en évidence, à travers deux types de manipulations, l'influence de l'apex de la pointe sur les résultats obtenus.

## II. 3 Manipulation sous pointe

La microscopie à effet tunnel n'est pas seulement un outil d'imagerie à l'échelle atomique. Elle a notamment ouvert la voie, tout d'abord à la manipulation d'atomes et de petites molécules [70, 71], puis à la manipulation de molécules plus grandes. Le couplage entre les techniques de manipulation et la possibilité d'identifier expérimentalement la géométrie d'adsorption d'une molécule unique sur une surface peut donc être utilisée afin d'étudier les propriétés mécaniques et électroniques de molécules individuelles. Par exemple, Moresco et al. ont pu manipuler des molécules de Cu-TBPP et ainsi contrôler la rotation individuelle de chacune de ses roues grâce à la pointe STM [72]. Leoni et al. ont quant à eux réalisé un changement de conformation d'une molécule de Cu(dbm)<sub>2</sub> en modifiant le degré d'oxydation de son atome de cuivre [60]. Afin de parfaire l'investigation des molécules de Ru(dbm)<sub>3</sub>, nous avons donc également cherché à les manipuler. Aussi, les paragraphes suivants vont montrer qu'il est possible de changer la conformation des molécules grâce à la pointe STM [73].

### II. 3. a Modification de la géométrie d'adsorption

La première manipulation réalisée sur les molécules de Ru(dbm)<sub>3</sub> consiste à modifier un objet T de façon à obtenir un objet B.

#### II. 3. a. i Protocole expérimental

Les étapes de cette manipulation sont montrées figure II.21. Dans un premier temps, la pointe est placée au-dessus d'un objet T<sub>1</sub> (figure II.21a). La boucle de régulation restant fermée, la tension de polarisation est alors lentement augmentée jusqu'à une valeur de 2,5 V. La tension étant positive, des électrons sont donc injectés au niveau de la molécule. À cette valeur, un brusque changement de hauteur de la pointe est observé. Une nouvelle image est alors enregistrée. La figure II.21b montre que la molécule manipulée a brusquement changé de géométrie d'adsorption en passant d'une forme T à une forme B.

Pour montrer la reproductibilité de cette procédure, nous l'avons appliquée à une seconde molécule, l'objet T<sub>2</sub> de l'image II.21b. Nous avons constaté que comme précédemment, l'objet T s'est relevé pour former un objet B. Le résultat de cette manipulation est présenté figure II.21c. Cette expérience confirme le fait que les objets B et T sont bien deux géométries d'adsorption de la même molécule de Ru(dbm)<sub>3</sub>.

Cependant, cette manipulation n'est possible que lorsque l'apex de la pointe est relativement arrondi. En effet, le manque de résolution est clairement visible sur les images figure II.21. Il est impossible de distinguer les lobes habituellement visibles dans chaque branche d'un objet T. De plus, l'objet B apparaît comme un seul et même lobe au lieu de deux. Ce manque de résolution est clairement synonyme d'une pointe dont l'apex est arrondi. Le courant ne semblant pas avoir d'influence directe, ce phénomène peut être

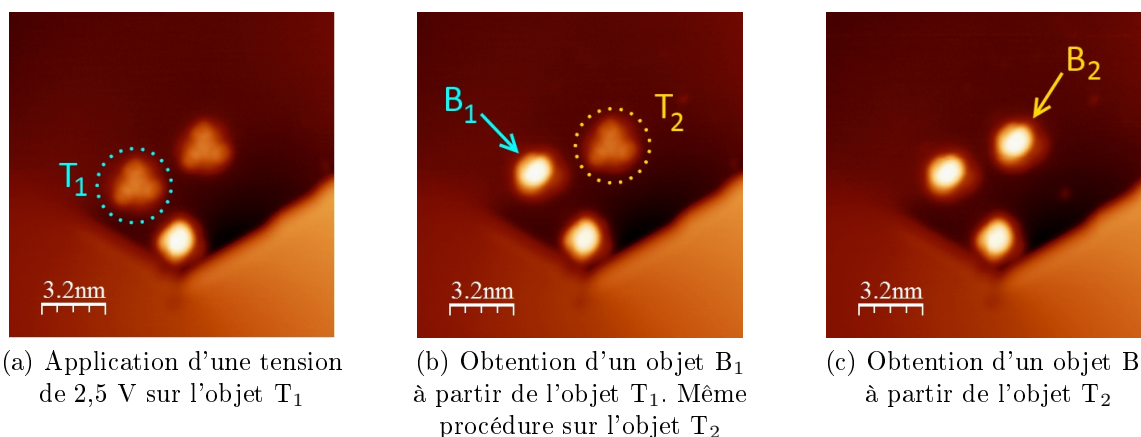


FIGURE II.21 – Modification de la géométrie d'adsorption du  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  : Passage d'un objet de type T à un objet de type B ( $V = 1,5 \text{ V}$ ,  $I = 5 \text{ pA}$ ,  $T = 4,5 \text{ K}$ )

expliqué par la présence d'une large zone dans la jonction pointe-surface dans laquelle le champ électrique est appliqué. Par conséquent, la force électrostatique induite par la présence de ce champ a un effet sur toute la molécule. Cet effet entraîne ainsi une modification globale de la molécule via la modification de sa géométrie d'adsorption plutôt qu'une modification locale comme la rupture une liaison [74] ou une isomérisation [75].

### II. 3. a. ii Irréversibilité

La transformation d'un objet T en objet B est reproductible, pour peu que l'apex de la pointe soit assez arrondi. Cependant, la transformation inverse est impossible. Un objet T n'a donc pu être obtenu à partir d'un objet B. Ceci peut être expliqué par la géométrie d'adsorption de la molécule sur la surface. En effet, lorsqu'elle s'adsorbe selon le type B, deux de ses groupements dbm se "posent" à plat sur le substrat. Cette géométrie permet donc à la molécule d'être particulièrement stable sur la surface, ce qui est confirmé par une énergie d'adsorption presque deux fois plus élevée que si elle s'adsorbait via une forme T (les énergies étant respectivement de 0,60 eV et 0,32 eV). Le dernier groupement dbm pointe quant à lui vers le haut et possède de ce fait de nombreux degrés de liberté. Ce troisième ligand est ainsi le "point faible" de cette géométrie. Lorsqu'un fort champ électrique lui est appliqué, ce ligand sera directement impacté, ce qui peut conduire à une fragmentation plutôt qu'à la desorption des dbm de la surface pour retrouver une géométrie T.

Notons également qu'il est impossible de changer la chiralité d'une forme T, et ce, peu importe le signe ou la valeur de la tension appliquée à la molécule.

### II. 3. b Obtention d'une nouvelle géométrie S

Nous avons pu observer que plus la pointe était fine, plus les molécules adsorbées selon la géométrie bi-lobé (objet B) devenaient instables lorsque la tension excédait 2 V. En effet, lorsque qu'une pointe de ce type est placée en point fixe au-dessus d'un objet B et que la tension de polarisation augmente jusqu'à une valeur de 2,1 V, sa géométrie est légèrement modifiée. Les paragraphes suivants détaillent le protocole utilisé et les résultats obtenus.

#### II. 3. b. i Protocole expérimental

La figure II.22a montre trois conformations bi-lobes (objets B). Les molécules sont bien définies. Elles présentent les deux lobes caractéristiques de cette géométries, sous lesquels la base carrée est visible. La première étape consiste à placer la pointe en point fixe au-dessus de la molécule B<sub>1</sub> indiquée par un cercle bleu. La boucle étant toujours fermée, la tension de polarisation est alors augmentée jusqu'à 2,1 V. Le résultat de cette expérience est montré figure II.22b. La molécule a changé de géométrie. Elle arbore toujours deux lobes, mais leur taille latérale comme leur hauteur apparente ont fortement diminué. De plus, ceux-ci ont pivoté jusqu'à s'orienter selon un des côté de la base carrée. Le même protocole peut être appliqué sur la molécule B<sub>2</sub> marquée par un cercle vert figure II.22b. Nous pouvons alors constater figure II.22c que cette procédure a conduit au même résultat que pour la molécule B<sub>1</sub>. Nous nommerons les nouveaux objets obtenus "objets S". Cette étape ne semble pas dépendre du courant tunnel. En effet, l'augmentation du courant tunnel à une valeur de 10 pA ne change pas la valeur seuil de la tension de polarisation, qui demeure à 2,1 V. Il semble donc bien s'agir d'un effet de champ.

Le tracé des profils présenté figure II.23 des deux types d'objets confirme leur différence

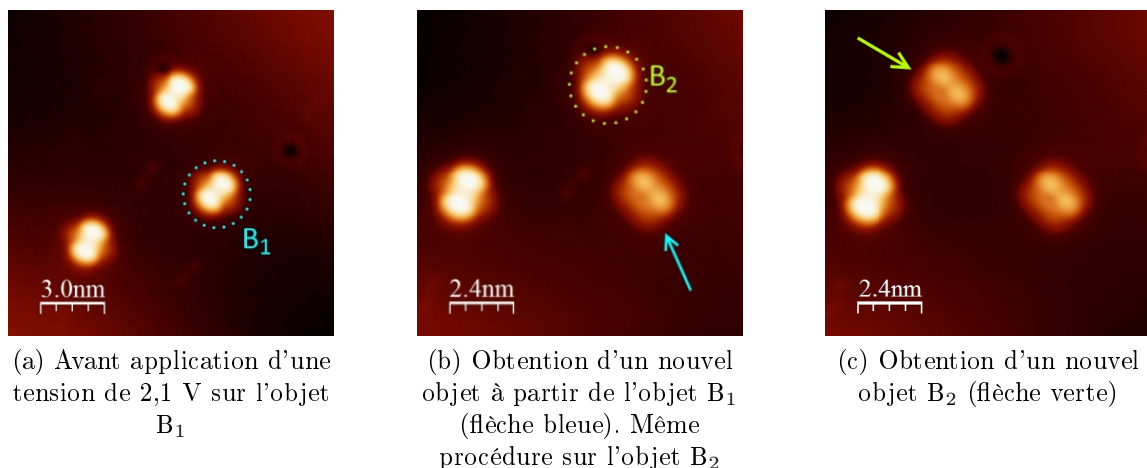


FIGURE II.22 – Modification de la géométrie d'adsorption du Ru(dbm)<sub>3</sub> : Passage d'un objet de type B à un nouveau type d'objet nommé S ( $V = 1,5$  V,  $I = 5$  pA,  $T = 4,5$  K)



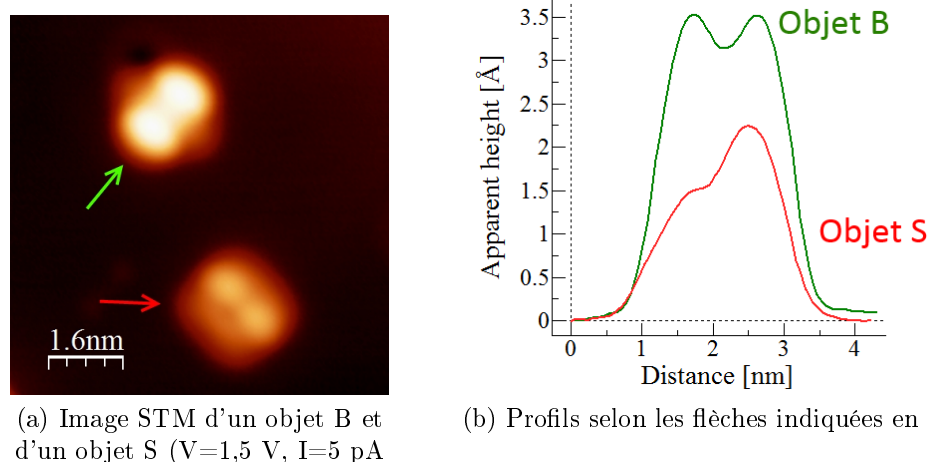
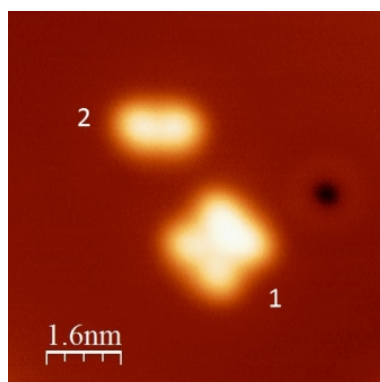


FIGURE II.23 – Profils sur les objets B et S

de hauteur apparente. En effet, l'objet B n'a une hauteur que de  $2,3$  Å contre  $3,6$  Å pour l'objet B. En revanche, la géométrie du nouvel objet permet de mieux déterminer la hauteur apparente de sa base carrée, égale ici à  $1,55$  Å. Nous avons en revanche pu observer que si une tension de polarisation de  $2,3$  V était appliquée sur la molécule, celle-ci était détruite. Sur la figure II.24, nous pouvons toujours observer la base carrée (1) ainsi que deux lobes supplémentaires (2). Ces deux lobes supplémentaires ayant la même dimension latérale que les côtés de la base (environ  $1,75$  nm), ils sont attribués au troisième ligand dbm de la molécule, qui aurait été séparé de la base sous l'effet du champ appliqué.

Afin de déterminer à quel endroit la molécule se scinde, nous avons cherché à repérer dans quel fragment se trouve l'atome de ruthénium. D'après l'analyse spectroscopique effectuée sur la forme B, nous devrions retrouver des signatures spécifiques sous le niveau de Fermi, ce qui traduirait ainsi la présence de l'atome métallique. Les spectres réalisés sont présentés figure II.25. Le spectre de référence sur l'argent est tracé en noir et met


 FIGURE II.24 – Image STM d'une molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  après application d'une tension de  $2,3$  V ( $V=1,5$  V,  $I=10$  pA)

en évidence, outre l'état de surface caractéristique, des états liés à la pointe. Ces états se retrouvent sur les différents spectres enregistrés sur les fragments. Ils ne présentent de ce fait aucune signature particulière. Nous pouvons en déduire que la fragmentation de la molécule augmente le couplage des fragments avec la surface, ce qui masque les états électroniques caractéristiques, dont la contribution de l'atome de ruthénium. Il est donc impossible de déterminer dans quel fragment se trouve ce dernier, ce qui ne nous donne aucun indice quant à la nature exacte de la (des) liaison(s) brisée(s).

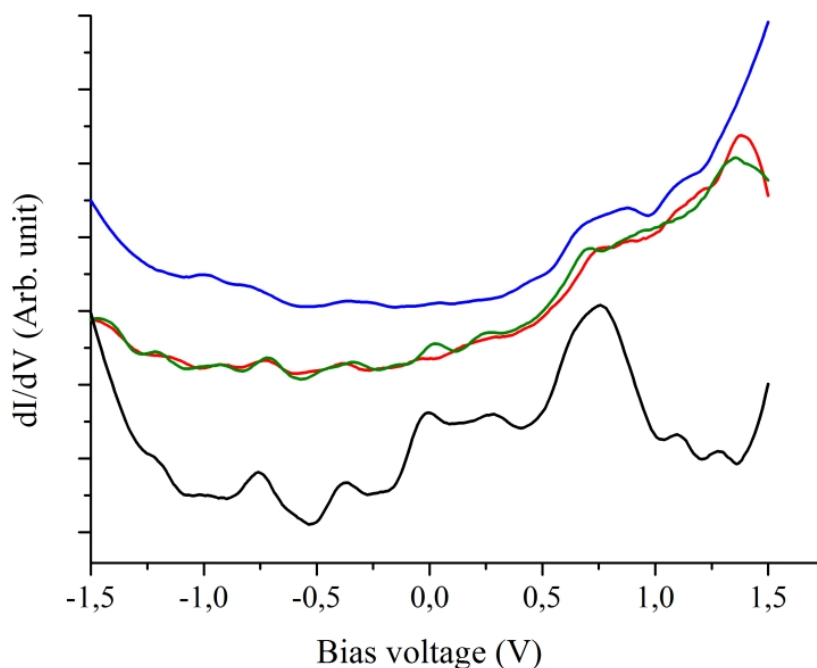


FIGURE II.25 – Spectres acquis après fragmentation de la molécule. La courbe noire représente le spectre sur l'Ag(111). Les courbes rouge et verte représentent respectivement le spectre sur l'un des lobes de la base carrée et l'un des deux lobes supplémentaires. Enfin, la courbe bleue représente le spectre au centre de la base carrée. Les courbes ont été décalées pour des raisons de clarté.

### II. 3. b. ii Orientation de la base carrée

Ce passage de la géométrie B à la géométrie S s'effectue sur Ag(111) et Cu(111) grâce aux mêmes tensions de polarisation (2,1 V). Cependant, nous pouvons observer une différence notable entre les deux surfaces.

En observant attentivement la base carrée des molécules avant et après changement sur Ag(111), nous pouvons constater que cette dernière tourne d'un angle égal à environ  $35^\circ$ . Cette rotation est mise en évidence figure II.26. Si l'on effectue maintenant la même transformation sur Cu(111), la base carrée ne bouge pas lors du changement de géométrie.

La présence ou l'absence de rotation doit être due à la différence de paramètre de maille entre l'Ag(111) et le Cu(111). En effet, nous avons vu précédemment que les objets de

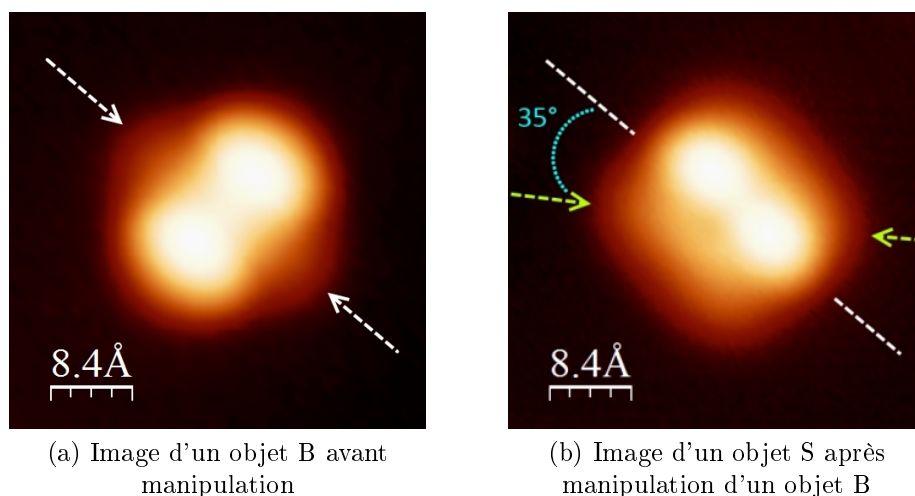


FIGURE II.26 – Rotation de la base carrée lors de la manipulation sur Ag(111)

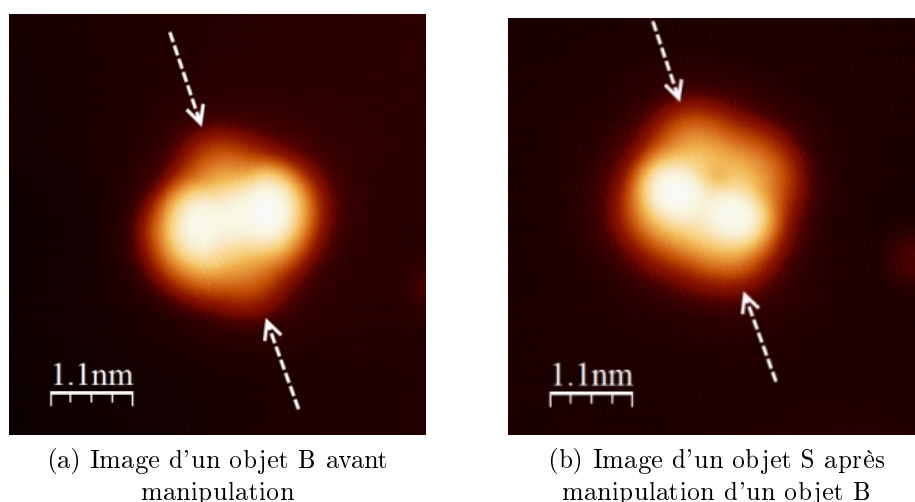


FIGURE II.27 – Immobilité de la base carré lors de la manipulation sur Cu(111)

type B orientait leur base carrée selon les directions cristallographiques denses de type  $[1\bar{1}0]$  de la surface. Aussi, quand la molécule change de géométrie, un changement de site sur l'argent doit être nécessaire pour maintenir sa stabilité. Cet angle pourrait donc correspondre à une orientation de la base carré selon des directions secondaires, telles que les directions de type  $[\bar{2} 1 1]$ . De plus, une fois la base orientée selon une direction secondaire, celle-ci ne se réoriente plus selon une direction dense. Cette irréversibilité semble ainsi être étroitement liée à l'impossibilité de revenir à un objet B à partir d'un objet S.

### II. 3. c Switch sur Cu(111)

Sur Cu(111), l'objet S possède une aptitude supplémentaire. En effet, en gardant les mêmes conditions expérimentales, il est possible de mettre en évidence une seconde géométrie. Sur cette dernière, présentée figure II.28, les deux lobes supérieurs ont tournés d'environ  $30^\circ$  pour se placer presque selon la diagonale de la base carrée. Nous appellerons "état 1" la géométrie retrouvée sur Ag(111) et Cu(111) où les deux lobes de l'objet S s'orientent selon un des côtés de la base carrée et "état 2" la géométrie présente uniquement sur Cu(111) où les deux lobes sont orientés selon la diagonale. Cette particularité sur Cu(111) est probablement due à la plus grande stabilité de ce substrat par rapport à l'Ag(111) (cf. paragraphe précédent), ce qui pourrait lui conférer une meilleure réponse aux stimuli dus à la pointe.

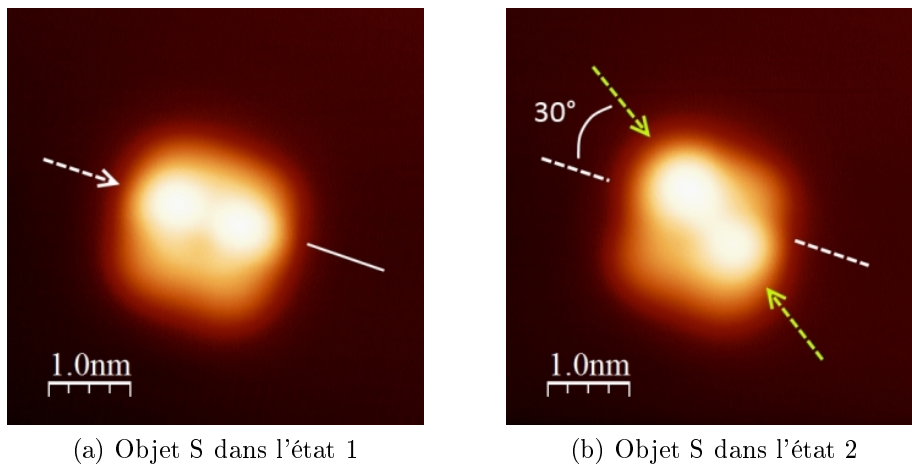


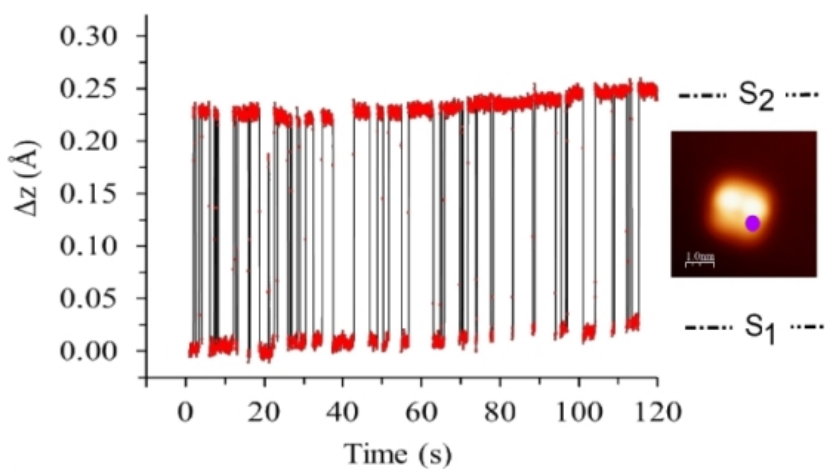
FIGURE II.28 – Modification d'un objet de type B : Obtention des états 1 et 2

#### II. 3. c. i Protocole expérimental

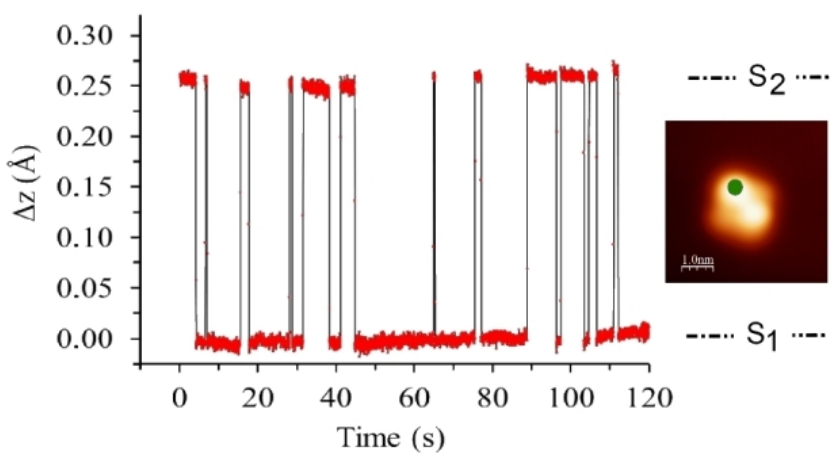
##### Switch entre deux états

Lorsque la pointe est placée au-dessus d'un des lobes de la molécule, le courant est maintenu constant et la distance pointe-molécule est enregistrée en fonction du temps. Pour de faibles valeurs de tensions, cette distance reste la même. En revanche, lorsque la tension atteint la valeur seuil de 2,1 V, la hauteur de la pointe varie par paliers, ce qui traduit une brusque variation de sa hauteur.

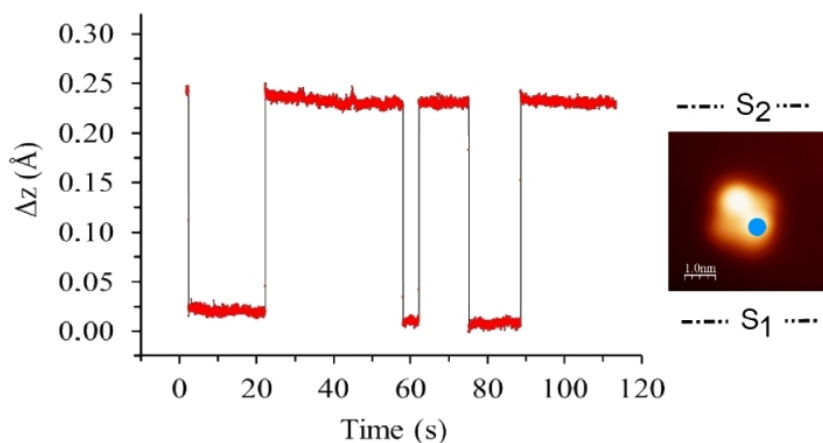
La figure II.29 illustre ce phénomène. Les courbes sont enregistrées durant plusieurs minutes à une tension donnée et présentent deux paliers dont la différence de hauteur est d'environ  $0,25 \text{ \AA}$ . Lors de la première expérience (figure II.29a), la pointe est positionnée au-dessus de la base carrée, juste au-dessous du lobe droit de l'état 1 (point violet). Une tension de 2,2 V est alors appliquée et la structure évolue vers l'état 2. Le lobe droit se déplace donc soudainement sous la pointe. Par conséquence, l'état 1 correspond au



(a) Évolution de la hauteur à une tension  $U=2,2$  V



(b) Évolution de la hauteur à une tension  $U=2,2$  V



(c) Évolution de la hauteur à une tension  $U=2,1$  V

FIGURE II.29 – Évolution de la fréquence de switch en fonction de la tension de polarisation appliquée. Chaque courbe a été extraite d'un enregistrement dont la durée totale varie entre 6 à 8 minutes.

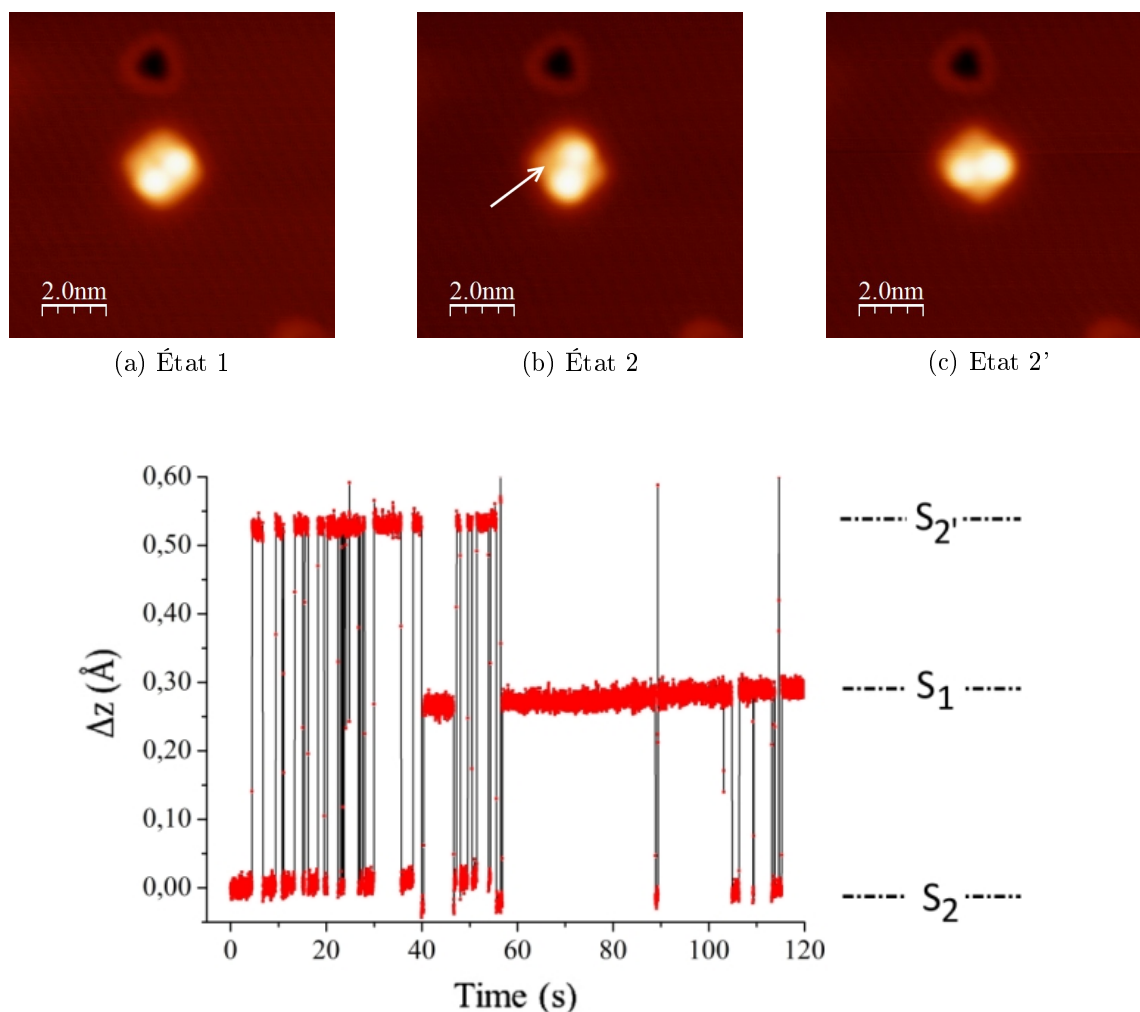
palier inférieur, alors que l'état 2 correspond au palier supérieur. Un calcul du temps de résidence moyen de chaque état montre que la pointe reste en moyenne  $1,70 \pm 0,02$  s sur l'état 1 (où elle est au-dessus de la base carrée) et  $5,60 \pm 0,02$  s sur l'état 2 (où elle est au-dessus d'un lobe). La molécule tend donc à adopter préférentiellement l'état S2. Il est possible de renouveler l'expérience en plaçant la pointe au-dessus d'un lobe de l'état 2 (figure II.29b : point vert). Le même phénomène se produit. Le lobe est soudainement chassé et la hauteur de la pointe diminue brusquement. La molécule passe donc de l'état 2 (palier supérieur) à l'état 1 (palier inférieur), avec toujours la même différence de hauteur de  $0,25 \text{ \AA}$ . Cette valeur ne correspond pas à la différence de hauteur entre le lobe et la base carrée de  $0,75 \text{ \AA}$ . Cet écart est dû au fait que la pointe sonde toujours au moins une partie du lobe.

Le temps passé sur chaque état est aléatoire mais le nombre de switches en fonction du temps dépend directement de la tension de polarisation appliquée. Afin de montrer cette dépendance, la pointe est placée sur la position indiquée figure II.29c (point bleu) et nous appliquons une tension de 2,1 V. Nous pouvons constater que la courbe présente toujours deux paliers, mais que le temps de résidence sur chaque palier a augmenté par rapport au temps enregistré pour une tension de 2,2 V. En effet, la molécule reste désormais en moyenne  $20,25 \pm 0,02$  s dans l'état 2 contre  $9,15 \pm 0,02$  s dans l'état 1. La molécule, particulièrement dans l'état 2, est donc plus stable à cette tension. Le champ appliqué à 2,1 V étant plus faible qu'à 2,2 V, il peut être suffisant pour induire le switch entre les états 1 et 2, mais insuffisant pour diminuer la stabilité de la molécule et donc augmenter le taux de transition.

La valeur de tension seuil du switch, ainsi que le taux de transition ne semble pas dépendre du courant tunnel appliqué. En effet, nous avons reproduit ce phénomène avec des courants allant jusqu'à 70 pA. Nous avons ainsi remarqué que le switch s'enclenche uniquement à partir d'une tension de polarisation de 2,1 V, quel que soit la valeur du courant de consigne.

### Switch entre trois états

Avec certaines pointes, nous pouvons constater que la molécule bascule non plus entre deux, mais entre trois états. Les figures II.30b et II.30c montrent que l'état 2 se décline sous deux formes orientées à  $45^\circ$  à partir de la forme initiale. La présence de ce nouvel état, nommé 2', se retrouve dans le graphique représentant l'évolution de la hauteur de la pointe en fonction du temps pendant le switch (figure II.30d). Pour cet enregistrement, la pointe a été placée à l'endroit indiquée par la flèche figure II.30b et se situe au-dessus de la base carrée. Il s'agit du palier le plus bas sur la figure II.30d. La tension est alors augmentée à 2,1 V de façon à engager le switch. La hauteur de la pointe monte brutalement d'une hauteur d'environ  $0,55 \text{ \AA}$ . La molécule vient donc de passer dans l'état 2'. Les deux lobes se situent désormais selon la seconde diagonale de la base carrée. Le temps de résidence sur chacun de ces états étant faible, le champ électrique dû à la pointe occasionne une



(d) Évolution de la hauteur en fonction du temps

 FIGURE II.30 – Mise en évidence d'un switch entre trois états. Les images (a), (b) et (c) proviennent de la même molécule stoppée respectivement au palier  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_2'$ 

forte instabilité entre eux. Après presque 1 min, la pointe se stabilise à une hauteur intermédiaire. La différence de hauteur avec l'état 2 de départ est de 0,25 Å, ce qui correspond à la différence de hauteur mesurée précédemment lors du switch entre les états 1 et 2. La molécule bascule donc entre les états 1, 2 et 2'. La présence de cet état 2' peut être occasionné par deux évènements différents ; soit seuls les deux lobes supérieurs s'orientent selon la seconde diagonale de la base carrée, soit toute la molécule pivote de  $45^\circ$ . Au vu de la grande stabilité de la base sur la surface, il semble peu probable que celle-ci se déplace. Au fur et à mesure des switches entre les états 1, 2 et 2', nous avons constaté que l'état 1 était toujours orienté dans la même direction. Or, si la base tournait de  $45^\circ$  entre les états 2 et 2', les deux lobes de l'état 1 devraient être orientés aléatoirement le long des quatre côtés du carré. Il semble donc plus probable que ce troisième état provienne de l'unique rotation du ligand supérieur.

Dans chacun de ces switches, il est possible de stopper la molécule dans l'état voulu. En effet, si la molécule est dans un état donné et que la tension est brutalement diminuée à une valeur inférieure à la valeur seuil de 2,1 V, la molécule reste bloquée dans cet état. Le switch est donc contrôlable.

Enfin, cette manipulation fait face à certaines limites. La première réside dans sa grande dépendance vis à vis de la forme de la pointe. Deuxièmement, le phénomène de switch a lieu entre 2,1 V et 2,2 V (la molécule étant détruite à 2,3 V). La plage de tension est donc très réduite. De plus, la valeur du courant tunnel n'entre pas en jeu dans le processus. En effet, l'augmentation du courant (jusqu'à des valeurs atteignant 70 pA) ne permet pas d'engager le switch ou d'augmenter le taux de transition entre les états. Ces différentes limitations ne nous ont donc pas permis d'établir de statistiques avancées de ce phénomène.

### II. 3. c. ii Explication du phénomène : différentes hypothèses

Un switch moléculaire implique une transformation réversible entre au moins deux formes distinctes et stables, typiquement des isomères géométriques ou de valence [72, 76–78]. Par exemple, Lapastis et al. ont induit des mouvements réversibles de molécules biphényles adsorbées sur une surface de Si(100) [79]. Ces molécules se présentent sous la forme de deux lobes asymétriques. En appliquant des tensions négatives de l'ordre de -2 V sur un des lobes de la molécule, la molécule switch vers une autre position. De plus, ils ont pu remarquer que la polarité des pulses de tension engendrait des réactions différentes sur les molécules [?]. Ainsi, seule une polarité positive entraîne une évolution de la géométrie d'adsorption, une polarité négative entraînant uniquement une diffusion de la molécule sur la surface. De la même manière, Grill et al. ont observé l'isomérisation de molécules d'azobenzène [75]. Ces molécules s'adsorbent sous la forme d'ilots. Les auteurs ont montré que ces dernières adoptaient deux conformations différentes : une forme planaire (trans) et une forme non planaire (cis). Ce switch réversible est activé grâce à des pulses de tension d'environ 6 V au-dessus d'un ilot donné. Il est également possible d'obtenir des conformations ou des géométries d'adsorption qui ne sont pas initialement énergétiquement favorables et qui ne serait pas spontanément présentes après évaporation [80]. Généralement, de tels résultats sont obtenus sur des petites molécules. En effet, de tels objets sont facilement manipulables ou extrêmement sensibles au champ électrique produit localement par la pointe STM, ce qui leur permet de switcher entre différents états moléculaires. Pour des objets plus volumineux, de telles expériences sont plus compliquées à mettre en place et souffrent généralement d'un manque de reproductibilité, ce qui s'explique partiellement par la relative fragilité de ces structures.

La possibilité d'observer un switch reproductible sur le Ru(dbm)<sub>3</sub> sur Cu(111) est ainsi particulièrement intéressante. Comme expliqué précédemment, l'application d'une tension de 2,2 V sur un objet de type B permet d'accéder à une nouvelle géométrie. Sur Cu(111), cette géométrie présente deux états, de hauteurs apparentes inférieures à la



géométrie initiale, et dépendant de la tension de polarisation. Pour une tension comprise entre 2,1 V et 2,2 V, les deux états commutent. De plus, en baissant brusquement la tension de polarisation, il est possible de stopper la molécule dans un état donné. En revanche, il est impossible de retrouver la forme B originale. La transformation de B en S est donc irréversible. Enfin, si la tension de polarisation atteint 2,3 V, la molécule se fragmente.

Les paragraphes suivants détaillent les différentes hypothèses avancées afin d'expliquer ce switch et décrire les différents phénomènes observés précédemment.

### Nouvelle géométrie d'adsorption

En premier lieu, nous considérons le fait que la tension de polarisation appliquée pourrait permettre à la molécule d'adopter une nouvelle géométrie d'adsorption qui serait figée grâce à la température du substrat (4,5 K). Cette hypothèse est confirmée par une image NC-AFM de l'état 2 de la forme S présentée figure II.31b. La molécule présente deux cycles à quatre côtés. Le contraste en NC-AFM dépendant fortement de la distance pointe-surface [81], seules les parties de la molécule situées à la même hauteur contribueront à l'image. Ces cycles à quatre côtés sont attribués à quatre des six liaisons C-C des cycles phényles composant un ligand dbm, les deux autres liaisons étant trop proches de l'atome de ruthénium pour être observées. De plus, le diamètre mesuré du cycle est d'environ 5 Å, ce qui correspond à la valeur théorique de 0,526 nm. Aucune image NC-AFM n'a pu être obtenue sur la forme B. Ceci est attribué au fait que les groupements phényles sont alors positionnés trop verticalement pour pouvoir être résolus. La forme S dans son état 2 résulte donc de l'inclinaison du ligand dbm de l'objet B pointant vers le haut, ce qui est cohérent avec la différence de hauteur apparente de l'ordre de 1 Å entre les deux formes mesurée sur les images STM. Cependant, ce changement de géométrie ne suffit pas pour expliquer l'irréversibilité du phénomène et doit certainement s'accompagner d'une modification supplémentaire de la structure.

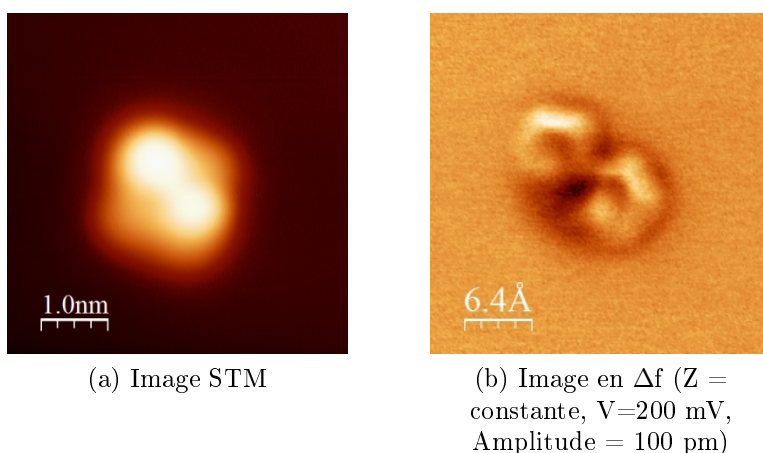


FIGURE II.31 – Images STM et NC-AFM de l'état 2 de la forme S

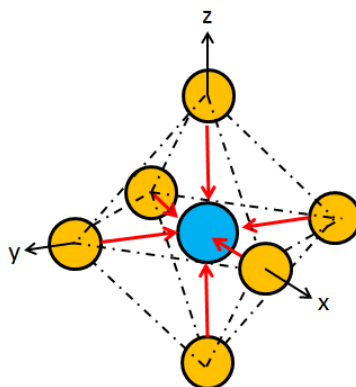


FIGURE II.32 – Organisation des ligands (en jaune) autour du metal (en bleu) selon un octaèdre

### Changement de degré d'oxydation du ruthénium central

Nous nous sommes tout d'abord tournés vers une modification du degré d'oxydation du ruthénium. En effet, un ruthénium au degré d'oxydation III peut passer à un degré d'oxydation II suite à l'injection d'électrons par la pointe STM. Un tel effet a déjà été observé par Leoni et al. sur des complexes de cuivre [60]. Dans ce cas, une molécule de  $\text{Cu}(\text{dbm})_2$  peut basculer entre une forme planaire carrée à une forme 3D tétraédrique selon le degré d'oxydation de son atome de Cu (Cu(I) ou Cu(II)). Cependant, contrairement à nos résultats, ce procédé est parfaitement réversible. Dans le cas du  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ , il est donc improbable qu'une charge négative reste irréversiblement sur le ruthénium, ce qui invalide cette hypothèse.

### Moment dipolaire

Comme expliqué précédemment, le processus observé est dirigé par le champ électrique présent dans la jonction STM. Ce dernier peut non seulement mettre en mouvement des particules chargées, mais il peut également interagir avec le moment dipolaire de certaines molécules. Nous avons vu au début de ce chapitre que le  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  présente une configuration octaédrique  $d^5$  bas spin. Son niveau fondamental étant dégénéré, il est donc sensible à l'effet Jahn Teller [82]. Avant de poursuivre la réflexion sur ce phénomène, faisons tout d'abord le point sur l'influence d'un champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d.

Dans l'atome isolé, les cinq orbitales d ont la même énergie et sont donc dégénérées. Si cet atome est placé au centre d'un environnement octaédrique, comme schématisé figure II.32, ses six atomes d'oxygène de ses ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les cinq orbitales d dépendront de leur orientation. Ces dernières ne seront donc plus équivalentes vis à vis des ligands, ce qui provoquera la levée de la dégénérescence. La figure II.33 indique l'orientation de chaque orbitale selon les axes x, y

et z. Les orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) pointent donc entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit de ce fait une répulsion moindre par les ligands. Elles sont donc stabilisées et leur énergie est abaissée. A l'opposé, les orbitales  $e_g$  ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subira donc une répulsion plus forte des ligands. Elles sont donc déstabilisées et leur énergie est augmentée. L'écart entre les niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$  est le paramètre du champ cristallin et est noté  $10 Dq$  ou  $\Delta_o$ , la lettre "o" correspondant à octaédrique.

Lorsque le nombre d'électrons d est compris entre quatre et sept, il existe deux manières différentes de placer ces électrons dans les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ . En effet, il y a une compétition entre la tendance des électrons à rester aussi loin que possible les uns des autres et la préférence pour occuper les orbitales vides les plus basses en énergie. La répartition électronique peut donc répondre ou non à la règle de Hund, stipulant que dans l'état fondamental, les électrons sont répartis dans l'orbitale la plus basse avec leur multiplicité de spin la plus grande. Les électrons doivent alors occuper chaque orbitale avant de s'apparier. Les configurations possibles sont alors les suivantes : une configuration  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  appliquant la règle de Hund, et une configuration  $(t_{2g})^5(e_g)^0$  n'y répondant pas. Dans la première configuration, les électrons sont moins concentrés dans l'espace. La répulsion interélectronique est donc plus faible et la stabilisation d'échange interélectronique est plus grande. Cet arrangement est donc appelé arrangement champ faible ou haut spin. Dans

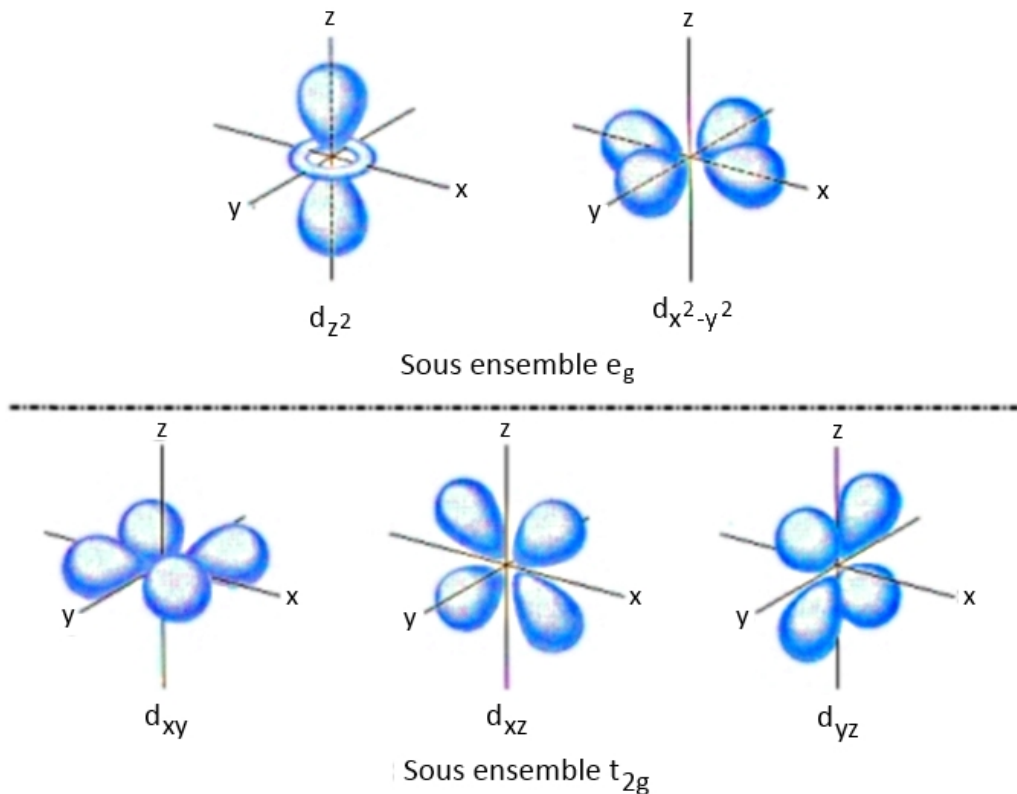


FIGURE II.33 – Schéma représentant l'orientation des orbitales d

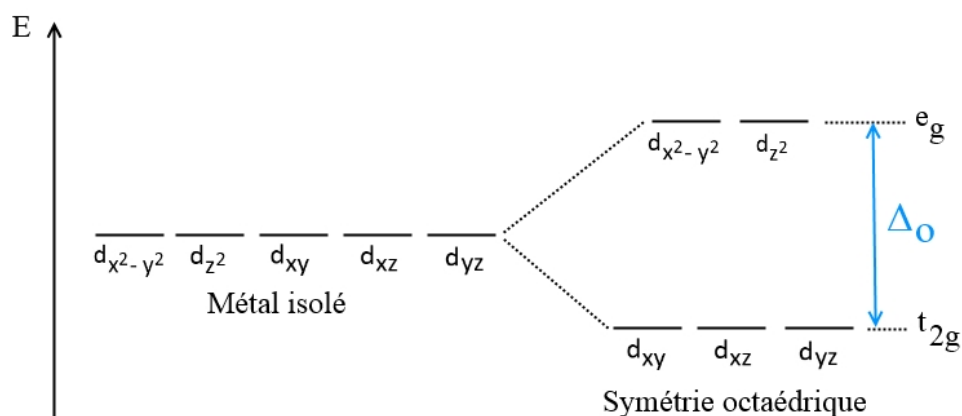


FIGURE II.34 – Schématisation de la levée de dégénérescence du niveau fondamental du métal

la seconde configuration, un ou plusieurs électrons des orbitales  $e_g$  ont été transférés vers les orbitales  $t_{2g}$ , où ils s'apparient. Chaque électron ainsi transféré apporte une stabilisation du champ cristallin. En revanche, les électrons étant plus concentrés dans l'espace, la répulsion interélectronique augmente et la stabilisation d'échange diminue. Il s'agit ici d'un arrangement dit champ fort ou bas spin. Ce mode de remplissage est observé quand l'énergie nécessaire pour apparier deux électrons dans une orbitale est inférieure à  $\Delta_o$ . Le ruthénium III forme un complexe contenant des électrons 4d, moins fortement liés que les électrons 3d. De plus, il possède un fort  $\Delta_o$  ( $\Delta_o = 2400 \text{ cm}^{-1}$  [83]) et présente donc une configuration de type  $d^5$  bas spin, où  $S = 1/2$ .

Ce type de configuration rend donc le complexe particulièrement sensible à l'effet Jahn Teller. Cet effet consiste en une distorsion de la molécule le long de l'axe z, ce qui a pour effet de lever la dégénérescence orbitalaire et de diminuer l'énergie totale du complexe. Cette distorsion se manifeste par une élongation ou une compression des distances métal-ligand le long de l'axe z. Ces manifestations sont dictées par les recouvrements entre les orbitales du métal et celles des ligands.

La stabilisation des orbitales d ayant une composante selon z entraîne une diminution de leur énergie. L'énergie des autres orbitales (sans composante selon z) est donc augmentée. Par exemple, les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{x^2+y^2}$  du métal présentent un fort recouvrement avec les orbitales des ligands, ce qui entraîne une augmentation de leur énergie. Cette levée de dégénérescence est schématisée figure II.35.

Nous avons donc rapproché les effets de cette approche succincte, valables pour une molécule simple en phase gaz, des diverses observations obtenues pour la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ , notamment la perte de symétrie de la cage octaédrique entourant l'atome de ruthénium. Des calculs effectués à partir de la structure RX montrent que les deux liaisons Ru-O de l'un des ligands dbm ont une longueur de  $2,020 \pm 0,005 \text{ \AA}$ , soit  $0,02 \pm 0,005 \text{ \AA}$  de plus que la longueur des liaisons Ru-O des autres ligands. Cette première information ayant été obtenue à partir d'un cristal, nous ne sommes pas dans une configuration mo-

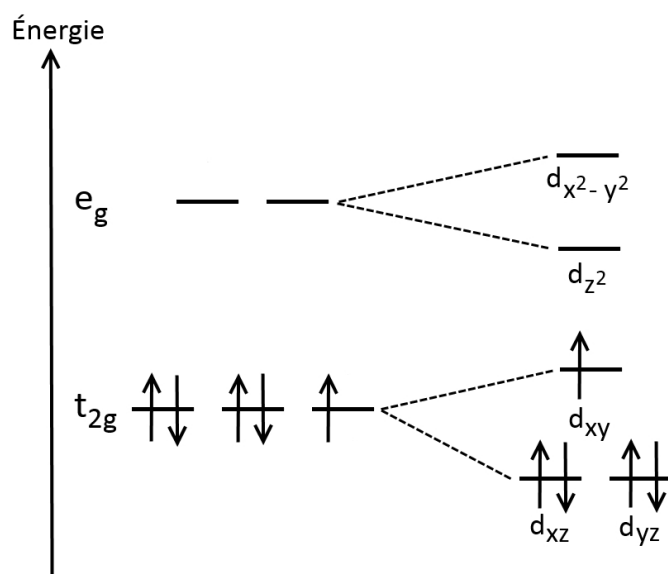


FIGURE II.35 – Exemple de schématisation de l’effet Jahn Teller pour une configuration bas spin

lécule unique. La compacité selon deux des trois directions de l’espace peut ainsi jouer un rôle dans la relaxation et dans la longueur des liaisons. Cependant, cette tendance a été confirmée par des calculs ASED sur la molécule en phase gaz. La rupture de symétrie a pour effet d’induire un moment dipolaire le long de l’axe  $z$ . Un moment de 0.98 D a été calculé par DFT<sup>1</sup> pour une molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  en phase gaz, dont la géométrie a été optimisée en partant de la structure RX. Il s’agit donc d’un dipôle relativement fort. Pour comparaison, l’eau a un moment dipolaire de 1 D. Le calcul valide ainsi la présence d’un moment dipolaire non nul en phase gaz dirigé de l’atome de ruthénium vers l’atome de carbone central du ligand dbm dont les liaisons Ru-O sont les plus longues.

Quand la molécule s’adsorbe sur une surface, cet effet peut être amplifié, réduit, ou bien peut disparaître [85,86]. Dans notre cas, l’adsorption accentue la déformation de la cage octaédrique entourant le ruthénium. Cette déformation aurait donc pour effet de privilégier la conservation du moment dipolaire de la molécule. De plus, l’image AFM montre que le ligand supérieur de la forme S est aplati en comparaison avec la forme B initiale. Ceci entraîne également une inclinaison du moment. Ainsi, si ce dernier n’est pas colinéaire au champ électrique vertical appliqué via la pointe, l’état dans lequel se trouve la molécule devient instable, ce qui peut déclencher un mouvement de rotation du ligand supérieur. Ce mouvement, limité par l’encombrement stérique de la molécule, peut également s’accompagner de légères rotations de chaque groupement phényle, celles ne nécessitant que quelques dizaines de meV [87].

1. Logiciel Gaussian, fonctionnelle d’échange PBE [84]

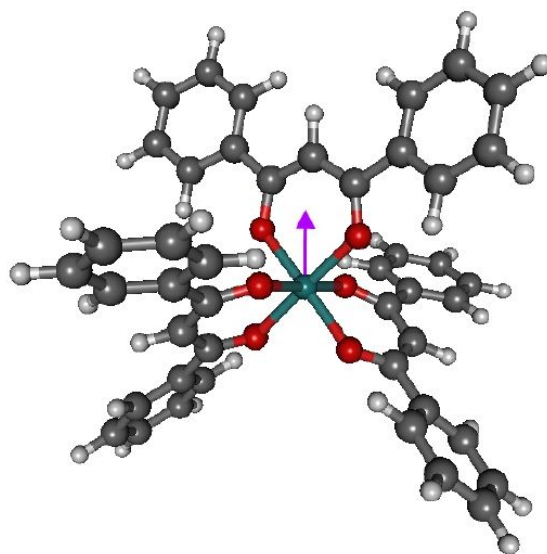


FIGURE II.36 – Représentation du moment dipolaire (flèche violette) obtenu après calcul DFT

### Déprotonation

Nous pouvons également supposer que le passage à la forme S peut être causé par la dissociation d'une des liaisons C-H du ligand supérieur de la molécule. Des cassures contrôlées de liaisons C-H via la pointe STM ont déjà été mises en évidence [88]. Plus particulièrement, l'équipe de Wilson Ho a pu rompre de telles liaisons sur différentes molécules adsorbées sur cuivre, telles que des molécules d'acétylène, de benzène ou de pyridine [89]. Ils ont également pu observer que l'emplacement du H enlevé apparaissait sous la forme d'une dépression. Ceci est en accord avec la légère dépression observée au centre de la forme S dans l'état 1 (figure II.28a). Une déshydrogénation pourrait expliquer non seulement la nécessité d'appliquer une tension positive sur la géométrie B afin qu'elle puisse accéder à sa forme S, mais également l'irréversibilité du processus.

### II. 3. d Effet du champ

Toutes les manipulations que nous avons effectuées sur la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  dépendent directement de la forme de la pointe STM. Si celle-ci est assez fine, elle pourra nous permettre de transformer une forme B en une forme S pouvant sous certaines conditions basculer entre plusieurs états. En revanche, une telle pointe ne nous permettra pas de relever une forme T de manière à obtenir une forme B. La réciproque est également vraie. Ces manipulations dépendent donc intimement de l'aire d'application, et donc de l'intensité du champ sous la pointe [90, 91].

En utilisant un modèle géométrique simple, Coelhu et Debeau [92] ont pu calculer l'extension latérale du champ électrique sous la pointe. Pour cela, la surface est assimilée

à un plan et la pointe est définie par deux ensembles de fonctions hyperboliques. Ils en déduisent que l'aire  $A$  d'application du champ  $E$  est donnée par l'équation :

$$A(E) = \frac{2}{3}\pi r^2 \left( \frac{E_0^3}{E^3} - 1 \right) \quad (\text{II.6})$$

où  $E_0$  la valeur du champ à l'apex et  $r$  le rayon de courbure de la pointe.

Considérons la surface située autour de l'apex et sur laquelle le champ appliqué vaut 75% du champ maximum (à l'apex de la pointe). La valeur de l'aire d'application de ce champ en fonction du rayon de courbure de la pointe est détaillée dans la table II.1.

Rayon de courbure (Å)	Aire d'application (nm <sup>2</sup> )
6	1,03
8	1,84
10	2,87
12	4,13
14	5,63
16	7,35
18	9,30
20	11,48

TABLE II.1 – Calcul de l'aire d'application du champ en fonction du rayon de courbure de la pointe

Nous pouvons donc constater par exemple que si la pointe a un rayon de courbure de 12 Å, l'aire d'application du champ est de 4,13 nm<sup>2</sup>. Elle est donc presque trois fois plus grande qu'avec une pointe de rayon de courbure 7 Å, où le champ d'application de 1,4 nm<sup>2</sup> équivaut à la taille de la molécule ( $\phi \simeq 1,48$  nm, cf figure II.7). De ce fait, pour pouvoir transformer un objet B en en objet S, la pointe doit être terminée par une atome unique. Le champ peut ainsi être appliqué sur un point précis de la molécule. Avec une pointe plus large, où l'apex est constitué d'un cluster atomique, le champ d'application est assez large pour pouvoir manipuler une molécule entière. Ainsi, une telle pointe pourra être utilisée pour relever un objet T, mais ne permettra pas d'effectuer les manipulations liées au switch pour lesquelles seul le groupement dbm doit être activé.

## II. 4 Conclusion

Le projet dans lequel s'inscrit une partie de cette thèse consiste à synthétiser puis étudier par microscopie en champ proche les différentes étapes de synthèse d'un complexe

moléculaire devant jouer un rôle de porte logique. Le processus de mise en place de la fonction logique est sophistiqué et nécessite une parfaite connaissance de la molécule. Dans ce chapitre, un premier produit a été caractérisé : la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ , constitué d'un noyau de  $\text{Ru}(\text{III})$  et trois ligands dbm. Nous avons constaté que la molécule s'évaporait tout d'abord sans fragmentation, et présentait, sous  $\text{Cu}(111)$  et  $\text{Ag}(111)$ , deux géométries d'adsorption caractéristiques. Dans la première géométrie (notée B), la molécule s'adsorbe sur deux des trois ligands dbm, le troisième ligand pointant perpendiculairement à la surface. Dans la seconde géométrie (T), la molécule est "couchée" sur la surface et repose sur ses trois ligands. Ces deux géométries ont été confirmées par des calculs ASED et ESQC. La deuxième particularité du  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  réside dans la présence de signatures spectroscopiques caractéristiques sous le niveau de Fermi, signatures que nous attribuées au noyau métallique. Enfin, cette molécule a pu être manipulée sous pointe. Dans les différentes expériences présentées, le champ électrique dû à la pointe STM a été l'élément précurseur pour chaque manipulation. Nous avons vu que l'aire d'application du champ était proportionnelle au carré du rayon de courbure de l'apex de la pointe. Une pointe large entraînera donc une grande aire d'application et pourra servir à manipuler l'ensemble de la molécule, comme passer d'une géométrie T à une géométrie B. Une pointe fine en revanche, permettra d'agir à des endroits précis de la molécule. Nous avons ainsi pu obtenir une nouvelle géométrie S, pouvant basculer entre plusieurs états sur  $\text{Cu}(111)$ , et ce de façon parfaitement maîtrisée.





## CHAPITRE III

# Étude de composés mono et dinucléaires

Nous avons présenté dans le chapitre précédent le complexe cible devant jouer le rôle d'une porte logique et composé de quatre centres métalliques. Les noyaux de ruthénium sont aux degrés d'oxydation II ou III. Dans un premier temps seront synthétisés les composés mononucléaires entrant dans la composition des branches du complexe et contenant chacune un atome de ruthénium III. La molécule de départ dans la synthèse de ces composés, le  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ , a été observée dans le chapitre précédent. Nous étudierons donc en première partie de ce chapitre les composés issus des différentes étapes de synthèse issues du  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  et contenant systématiquement un atome de ruthénium au degré d'oxydation III. Nous traiterons dans une deuxième partie des molécules issues de la seconde voie de synthèse, c'est à dire entrant dans la composition du cœur de la molécule cible. Leur particularité est d'être constituée par un noyau de  $\text{Ru}(\text{II})$ . Dans une troisième et dernière partie, nous nous intéresserons à la première molécule contenant deux noyaux de ruthénium.

### III. 1 Différents complexes de $\text{Ru}(\text{III})$

#### III. 1. a Présentation des molécules

Les molécules présentées dans cette section sont synthétisées à partir de la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ . La première étape consiste en la suppression d'un des ligands dbm pour le remplacer par un ligand acetylacétone (acac). Ceci entraîne une asymétrisation de la molécule. La représentation ORTEP de ce composé est visible figure III.1a. Par la suite, l'atome d'hydrogène du carbone central de l'acac est substitué par un atome de brome (figure III.1b). Il est également possible de substituer l'hydrogène par un atome d'iode, plus réactif que le brome. En revanche, l'iode est réactif à température ambiante et il faut veiller à refroidir la solution afin de stopper la réaction. Il peut donc être plus commode

d'utiliser le brome, qui nécessite d'être chauffé pour réagir. Les étapes de ces réactions ont été détaillées par Munery et al [93].

L'étape suivante consiste à substituer l'atome de brome par un groupement triisopropylsilylacétylène (TIPSA). Ce groupement, très volumineux, contient un atome de silicium. Il a un rôle protecteur et empêche la molécule de réagir avec d'autres produits présents dans la solution. Cette molécule est la dernière étape de synthèse des composés à un seul atome de ruthénium III. Elle sera le point de départ vers la synthèse des composés dinucléaires. Pour ces réactions, la partie contenant l'atome de silicium est enlevée afin de laisser libre la double liaison du groupement TIPSA et permettre ainsi à la molécule de réagir.

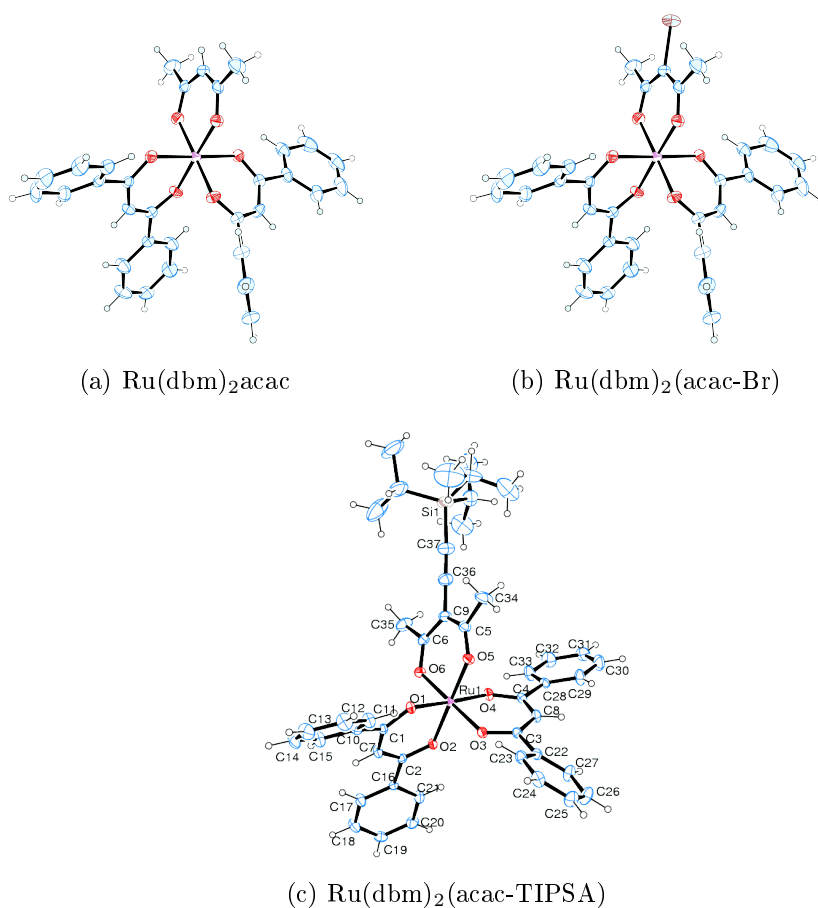


FIGURE III.1 – Représentation ORTEP des molécules de  $\text{Ru}(\text{dbm})_2\text{acac}$ ,  $\text{Ru}(\text{dbm})_2(\text{acac-Br})$  et  $\text{Ru}(\text{dbm})_2(\text{acac-TIPSA})$

Dans la suite de ce manuscrit, pour des raisons de simplification, la nomenclature complète ne sera pas conservée et ces molécules seront nommées respectivement acac, acac-Br et TIPSA.

### III. 1. b Géométries d'adsorption

Ces trois molécules ont été évaporées via un filament, sur une surface d'Ag(111) refroidit à la température de l'hélium liquide (4,5 K). Après adsorption, chaque molécule présente deux types de géométries, et ce malgré des structures relativement différentes.

#### III. 1. b. i Molécule d'acac

La figure III.2 présente les différentes géométries d'adsorption obtenues après adsorption des molécules d'acac sur la surface d'Ag(111). La molécule s'adsorbe et donne deux types d'objets : un premier présentant une hauteur apparente importante noté AcH, et un second de rugosité plus réduite noté AcB. Ces géométries apparentes évoluent selon la tension de polarisation. Ces différences sont nettement visibles sur les figures III.2a et III.2b représentant des molécules imagées respectivement à tension négative et à tension positive.

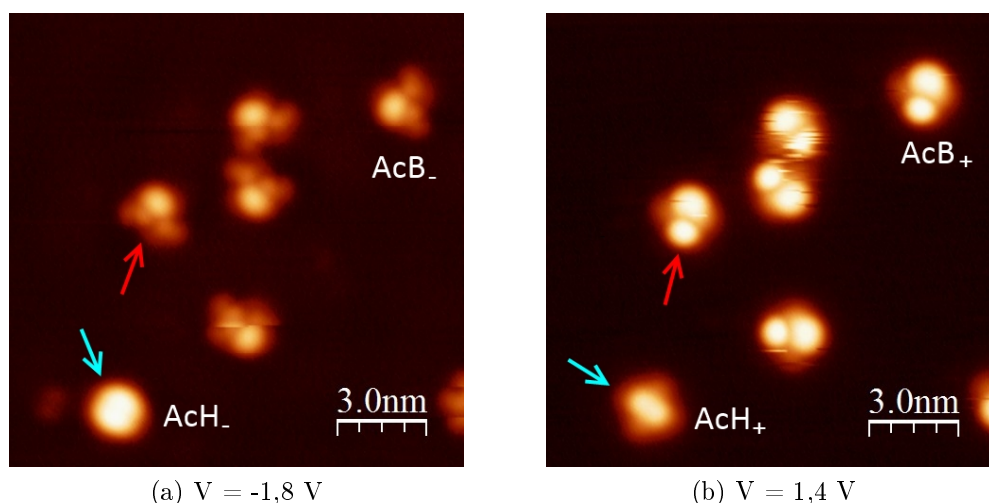


FIGURE III.2 – Images STM de molécules d'acac adsorbées sur Ag(111) ( $I=2$  pA,  $T=4,5$  K)

Pour une tension de polarisation négative, les objets AcH présentent un seul lobe, de hauteur apparente égale à  $3,7$  Å pour une largeur de  $1,5$  nm. Cette forme sera notée AcH<sub>-</sub>. En revanche, pour une tension positive, ils apparaissent comme deux lobes surplombant une base carrée (forme AcH<sub>+</sub>). Leur hauteur apparente est plus faible puisqu'elle n'atteint que  $3$  Å. À tension de polarisation négative, les objets AcB présentent quant à eux un lobe principal, de hauteur apparente  $2,8$  Å, accompagné de deux branches constituées chacune de deux lobes (forme AcB<sub>-</sub>). En tension positive, la molécule présente deux lobes asymétriques, plus hauts, semblant reposer sur une base carrée (forme AcB<sub>+</sub>). Seul l'objet AcB le plus à gauche et désigné par une flèche rouge ne s'est pas déplacé entre les figures III.2a et III.2b. Il est donc possible de comparer les géométries observées pour des tensions positives et négatives. Le lobe le plus volumineux de l'objet AcB<sub>+</sub> se situe

au niveau du lobe principal de la forme  $\text{AcB}_-$ , et le second lobe entre ses deux branches. Les profils tracés selon les flèches de la figure III.2 sont représentés figure III.3.

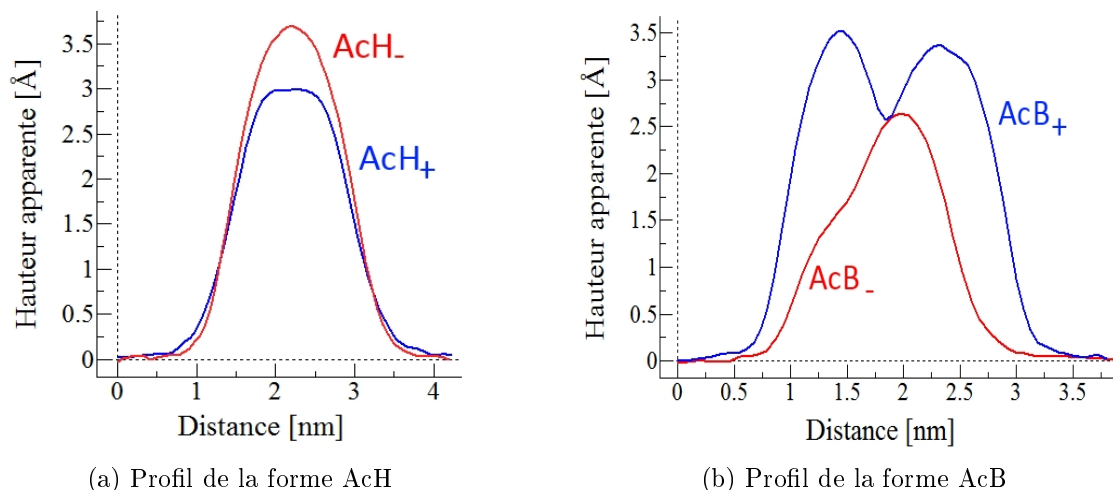


FIGURE III.3 – Profils des objets  $\text{AcH}$  et  $\text{AcB}$  selon la tension de polarisation. Les courbes bleues correspondent au profil d'un objet imagé avec une tension positive (indice +) et les courbes rouges au profil d'un objet imagé avec une tension négative (indice -).

### III. 1. b. ii Molécule d'acac-Br

Comme dit précédemment, les molécules d'acac-Br s'adsorbent elles-aussi selon deux géométries dont les images STM sont présentées figure III.4 et les profils III.5. La première, notée  $\text{BrH}$ , est la géométrie la plus haute. Elle présente un seul lobe semblant surplomber une base carrée. Contrairement à la molécule d'acac, cette géométrie ne varie pas selon la

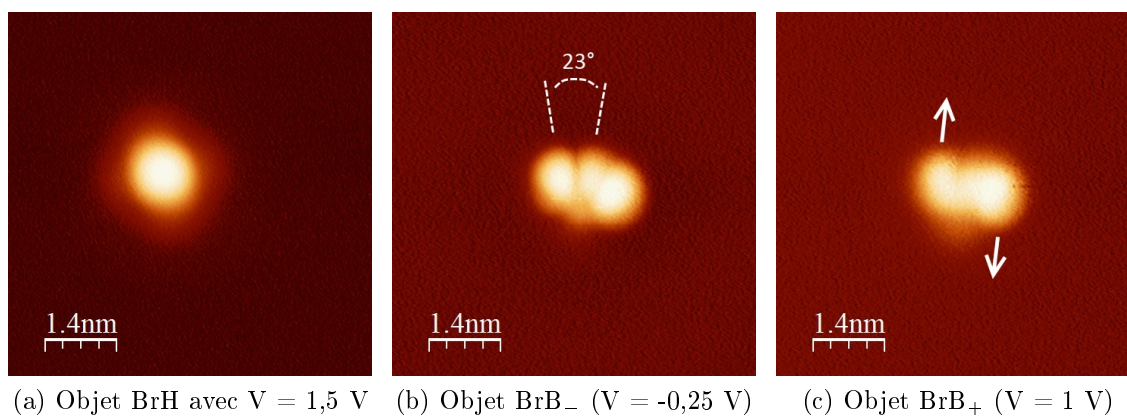


FIGURE III.4 – Images STM des différentes géométries d'adsorption de molécules d'acac-Br selon le signe de la tension de polarisation

tension de polarisation. En revanche, la deuxième géométrie, notée BrB, évolue. Pour des tensions négatives, elle présente deux lobes périphériques orientés symétriquement autour d'une bande centrale selon un angle de  $23^\circ$  (forme BrB<sub>-</sub>). Si la tension de polarisation est supérieure au niveau de Fermi, la molécule comporte toujours deux lobes séparés par une bande centrale, mais ils sont orientés de façon antisymétrique (forme BrB<sub>+</sub>). Par exemple, sur la figure III.4c, le lobe de gauche pointe vers le haut de l'image, alors que le lobe de droite pointe vers le bas de l'image. Ces géométries sont différentes de celles observées pour la molécule d'acac. L'ajout d'un atome de brome apporte donc une contribution non négligeable à la répartition spatiale des états moléculaires.

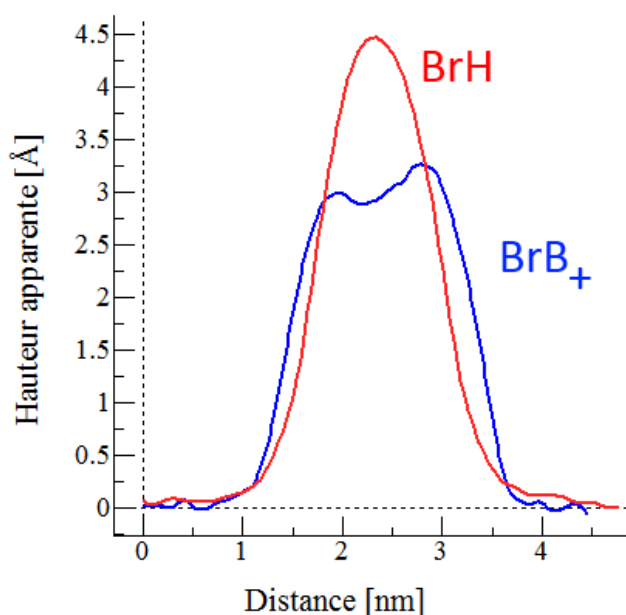


FIGURE III.5 – Profils des objets BrH (courbe rouge) et BrB<sub>+</sub> (courbe bleue)

### III. 1. b. iii Molécule TIPSA

La molécule TIPSA est la dernière molécule de la série des complexes mono-nucléaires contenant un atome de ruthénium au degré d'oxydation III. Comme les molécules précédentes, aucune dégradation n'a été mise en évidence après évaporation, ce qui est prometteur par rapport à la taille de l'objet. Deux géométries sont toujours observées sur la surface [94]. La première, nommée TiB évolue légèrement avec la tension de polarisation. Pour des tensions négatives, la figure III.6a révèle que la géométrie après adsorption peut être divisée en trois parties. Deux d'entre elles, identifiées par 1 et 2, sont similaires et semblent être l'image d'une de l'autre par une symétrie rotationnelle d'angle  $145^\circ$ . Elles sont composées de deux petits lobes. La partie 3 est la plus haute et constitue la plus large protubérance. Elle se compose d'un lobe unique avec une forme "coudée" par un

angle de  $85^\circ$ . Lorsque la tension de polarisation devient positive (figure III.6b), l'apparence de chaque partie évolue. La hauteur apparente du lobe central et des parties 1 et 2 augmente. Le coude de la partie 3 se divise en deux. La partie "extérieure" (3') garde une corrugation élevée (2,6 Å). La hauteur apparente de la partie intérieure (3'') a diminué jusqu'à une valeur d'environ 1 Å. Les différents profils sont tracés figures III.6c et III.6d.

La seconde géométrie, nommée TiH, apparaît comme un lobe unique dont la forme n'évolue pas avec la tension. Elle présente une hauteur apparente de 6 Å pour un diamètre apparent de 2 nm. Cette importante corrugation a pour conséquence l'instabilité de la molécule suite à l'interaction avec la pointe STM lors de l'imagerie, d'où l'apparence bruitée des objets présents figure III.7a. Cette instabilité a été observée quelles que soient les conditions d'imagerie employées, y compris pour de très faibles courants pouvant atteindre 200 fA.

### III. 1. c Calculs

Des calculs ont été menés par Youness Benjalal et Xavier Bouju afin de déterminer l'état d'adsorption de la dernière molécule étudiée, à savoir la molécule TIPSAs. Comme

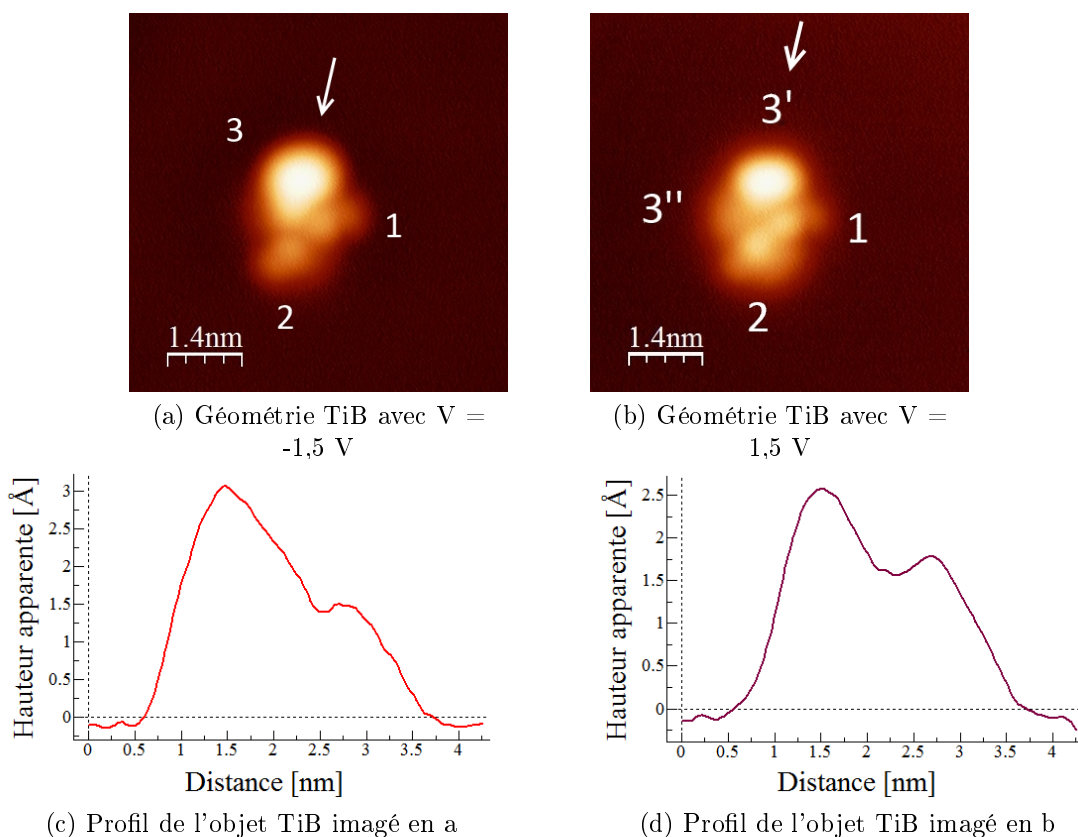


FIGURE III.6 – Images et profils STM de molécules de TIPSAs adsorbées selon la géométries TiB

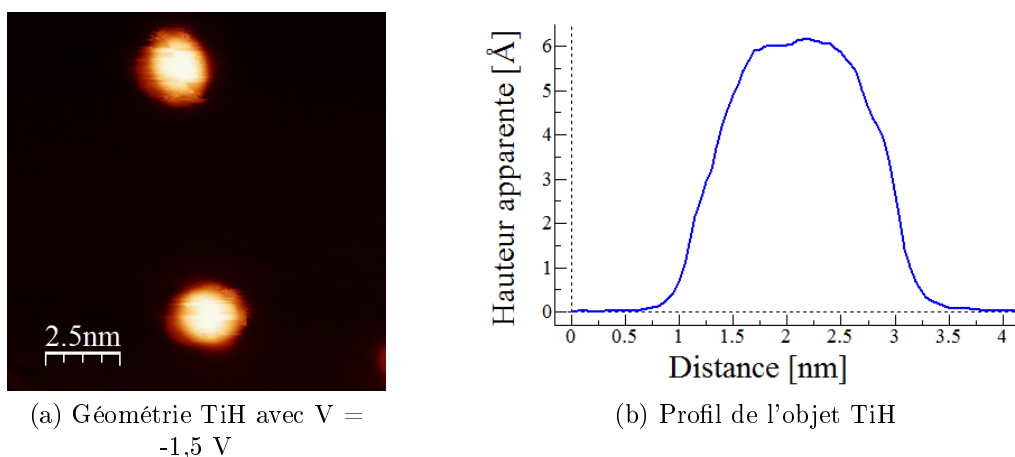


FIGURE III.7 – Images et profils STM de molécules TIPSA adsorbées selon la géométries TiH

pour la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  présentée au chapitre précédent, la première approche a été faite grâce au code `ASED+`. La molécule comportant 103 atomes, cette approche a été préférée pour ce complexe à un calcul DFT afin d'optimiser les temps de calculs. De plus, il a déjà été montré que les résultats obtenus par `ASED+` étaient en accord avec les résultats DFT [95]. Comme pour la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ , deux structures ont été obtenues après relaxation de la géométrie. Dans la première structure, la molécule est "couchée" sur le substrat (forme TiB). Trois des quatre groupements phényles, ainsi que le ligand TIPSAsont adsorbés sur la surface (figures III.8a et III.8b). Les atomes d'oxygènes forment ainsi une géométrie octaédrique autour du noyau de ruthénium et se situent chacun au dessus d'un site hollow de la surface métallique. Dans la seconde structure relaxée (figures III.9a et III.9b), les deux groupements dbm sont placés presque parallèlement au plan de la surface d'Ag(111), alors que le ligand TIPSAs est orienté quant à lui perpendiculairement. La différence d'énergie d'adsorption entre ces deux formes est de 275 meV (la géométrie "basse" étant la plus stable), ce qui comprend la déformation interne de la molécule adsorbée (95 meV) ainsi que l'interaction molécule/surface (180 meV).

En utilisant les structures relaxées calculées par `ASED+`, des images STM d'une molécule TIPSAs ont été calculées via la technique ESQC. Quand la molécule est adsorbée selon la géométrie TiB, l'image ESQC est moins conforme à l'image STM, même si la forme générale de l'objet est respectée (figure III.8c). Ceci vient du fait que cette configuration où le groupement TIPSAs est proche de la surface conduit à une structure moins protubérante que l'image expérimentale. Les contributions des différentes parties de la molécule seront donc légèrement différentes entre le calcul et l'expérience, d'où les variations de contraste. En revanche, les résultats des calculs pour la géométrie TiH, présentés figures III.9c, montrent un seul lobe d'une hauteur apparente de 5,8 Å, ce qui est cohérent avec l'image STM.

Les deux formes obtenues par le calcul sont donc en accord avec les résultats expéri-



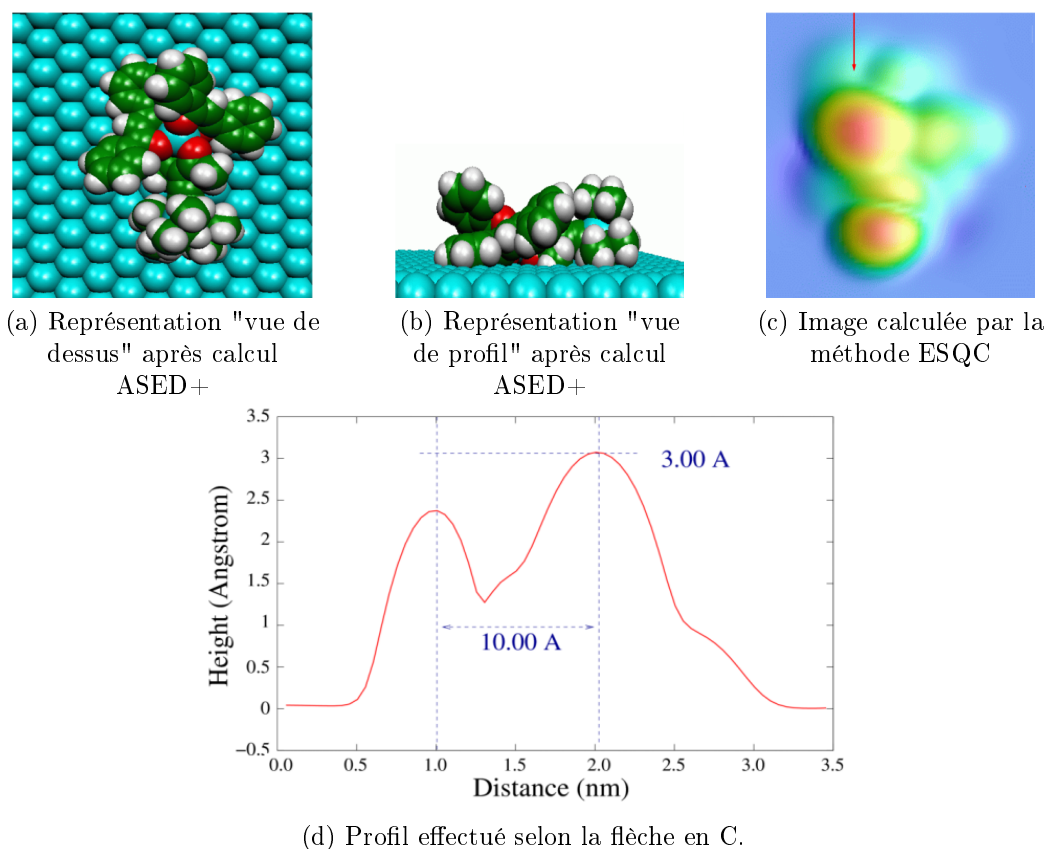


FIGURE III.8 – Calculs effectués sur la forme TiB de la molécule TIPSA

mentaux. La première correspond à la forme B observée expérimentalement, tandis que la seconde correspond à la forme H. Nous pouvons constater que la molécule TIPSA s'adsorbe suivant la même logique que le  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ . Elle présente une forme "couchée" (la forme B) où tous les ligands reposent sur la surface et une forme "debout" (la forme H) où la molécule s'adsorbe sur deux ligands dbm, le dernier ligand pointant perpendiculairement à la surface. Il est donc possible d'extrapoler les géométries d'adsorption des deux molécules intermédiaires, à savoir l'acac et l'acac-Br : les objets AcH et BrH n'étant constitués que d'un seul lobe, ils s'adsorbent selon une géométrie "debout". En revanche, les objets AcB et BrB présentent plus de lobes et de détails avec une hauteur apparente moindre rappelant les objets T de la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  et TiB de la molécule TIPSA. Ils s'adsorbent donc selon une géométrie couchée. Ainsi, les ligands dbm jouent donc un rôle essentiel dans la stabilité de ces molécules sur la surface.

### III. 1. d Spectroscopie

Nous avons déjà analysé dans le chapitre précédent les spectres obtenus pour les deux géométries d'adsorption du  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ . Nous avons ainsi mis en évidence la présence de signatures caractéristiques sous le niveau de Fermi, signatures que des premiers calculs

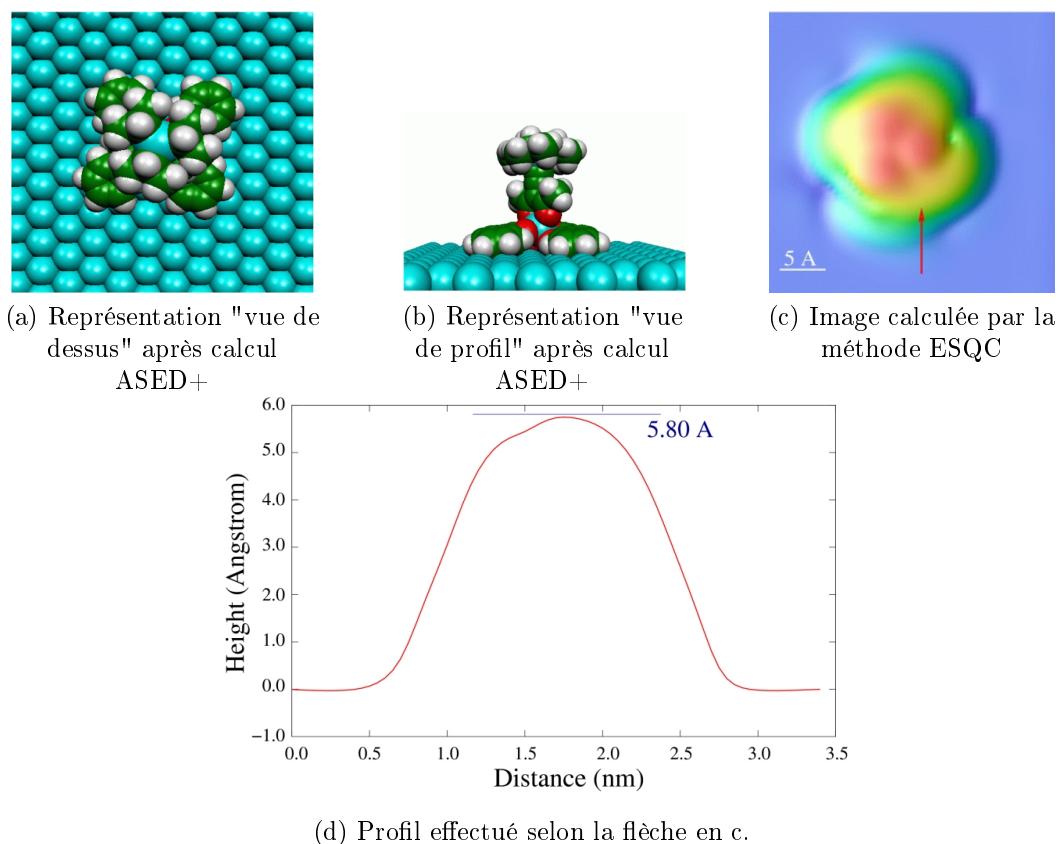


FIGURE III.9 – Calculs effectués sur la forme TiH de la molécule TIPSa

DFT ont attribués à une forte contribution de l'atome de ruthénium. Les figures III.10, III.11 et III.12 présentent respectivement les spectres obtenus sur chacune des géométries d'adsorption des molécules d'acac, acac-Br et TIPSa.

Nous pouvons constater que les signatures spécifiques précédemment observées sur le  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  se retrouvent sur ces nouveaux complexes. En effet, sur les géométries B de chaque molécule, le spectre met en évidence deux pics principaux à -450 meV et -900 meV. Il est intéressant de noter que les géométries H ne présentent pas d'état à 900 meV sous le niveau de Fermi. En revanche, elles ont un pic spécifique vers -700 meV. Ce comportement est également identique à celui observé pour la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ . Cette ressemblance permet ainsi de conclure que l'atome de ruthénium conserve ses signatures spectroscopiques spécifiques peu importe la molécule considérée. De plus, la présence d'états caractéristiques pour chaque géométrie, à -900 meV pour la géométrie B et à -700 meV pour la géométrie H, permet de mettre en évidence une différence dans la répartition des états électroniques du ruthénium. Ceci doit être dû aux différentes configurations d'adsorption des ligands qui influent de façon reproductible sur l'environnement électronique de l'atome métallique. Il sera donc intéressant d'étudier une molécule contenant plusieurs atomes de ruthénium à des degrés d'oxydations différents afin de déterminer

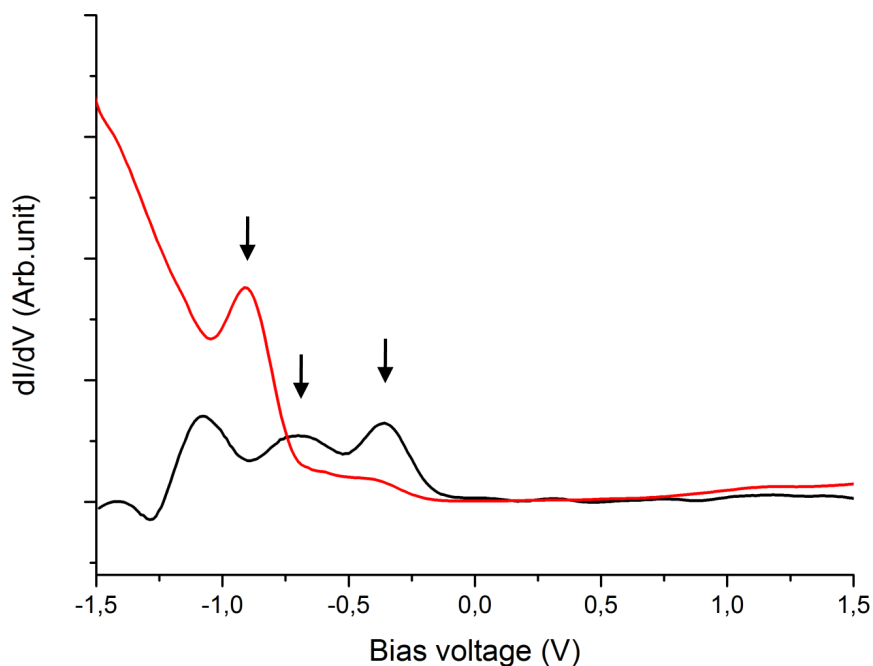


FIGURE III.10 – Spectres obtenus sur les formes AcB (spectre rouge) et AcH (spectre noir) de la molécule acac

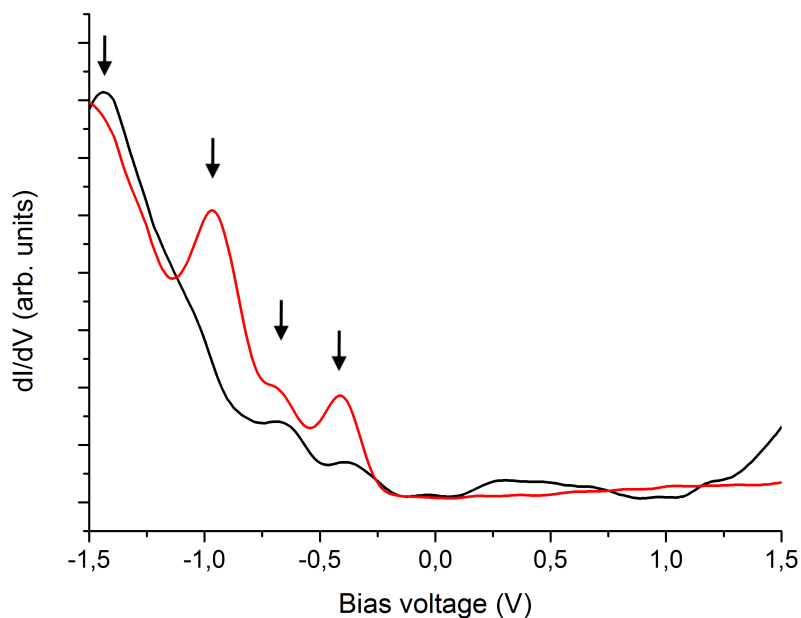


FIGURE III.11 – Spectres obtenus sur les formes BrB (spectre rouge) et BrH (spectre noir) de la molécule d'acac-Br

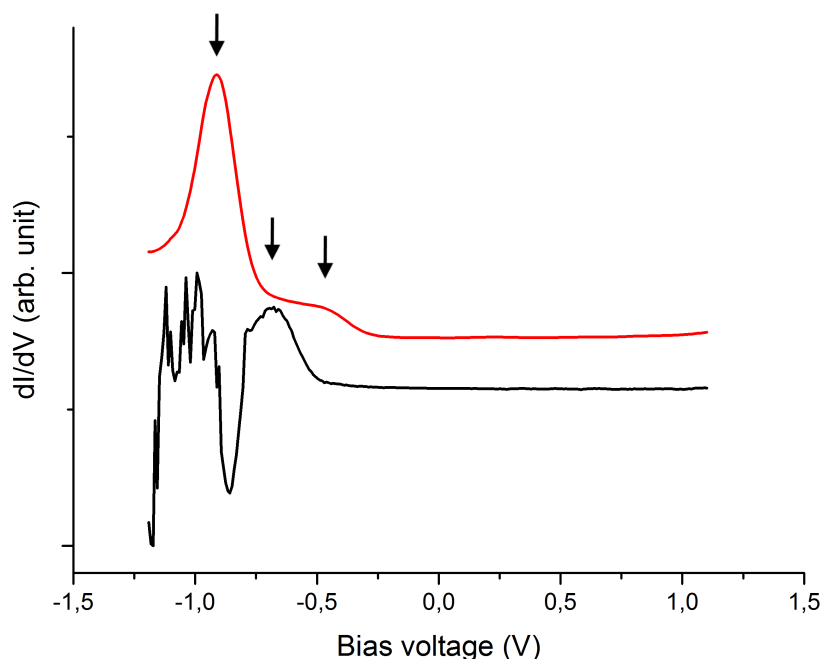


FIGURE III.12 – Spectres obtenus sur les formes TiB (spectre rouge) et TiH (spectre noir) de la molécule Tipsa (Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.)

s'il sera possible de localiser un atome de Ru(III) grâce aux signatures spectroscopiques caractéristiques observées dans les composés mononucléaires.

## III. 2 Complexes de Ru(II)

Après l'étude des composés mononucléaires contenant un atome de ruthénium au degré d'oxydation III, nous sommes passés à l'étude des composés issus de la seconde voie de synthèse, à savoir l'étude de composés mononucléaires contenant un atome de ruthénium au degré d'oxydation II. Ces molécules seront d'un intérêt certain dans le comportement du cœur de la molécule cible, en violet dans la figure III.13.

Comme dit précédemment, dans cette nouvelle famille de complexes, l'atome de ruthénium est au degré d'oxydation II. Il possède donc un électron supplémentaire par rapport au ruthénium III et il présente de ce fait une structure électronique  $4d^6$ . De plus, la répartition de ses électrons d dans les niveaux des orbitales donne une configuration  $(t_{2g})^6(e_g)^0$ . Il s'agit donc, comme pour le ruthénium III, d'une configuration bas spin, mais dû à l'absence d'électron non apparié, le noyau est diamagnétique.

Dans les molécules étudiées, le ruthénium est entouré de deux ligands bipyridine (figure III.14a), neutres, ainsi que d'un ligand 3-R-2,4-pentanedionate (figure III.14b où R = H ou R = Br), quant à lui chargé négativement. Les molécules sont globalement chargées

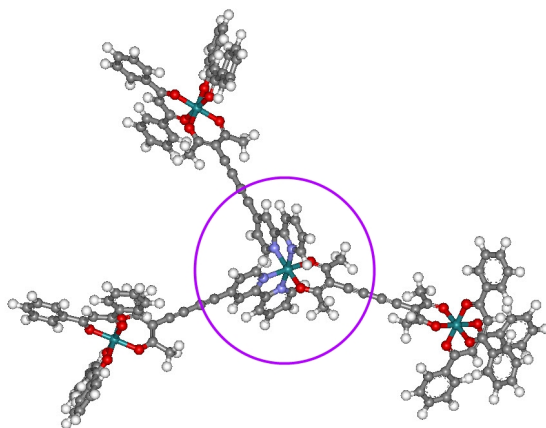


FIGURE III.13 – Représentation RX de la molécule cible

positivement. Aussi, il est nécessaire lors de la synthèse de les stabiliser avec un contre ion, ici un ensemble  $\text{PF}_6^-$ .

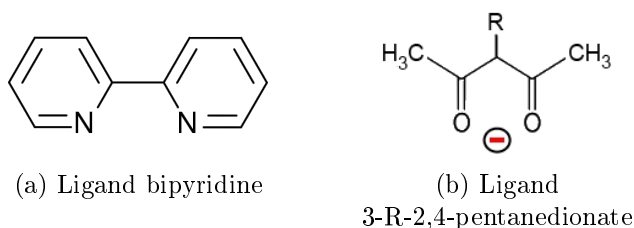


FIGURE III.14 – Description des ligands entourant le noyau de Ru(II)

### III. 2. a Présentation des molécules

Nous avons étudié, exclusivement par STM, trois complexes contenant un noyau central de Ru(II) : le  $[\text{Ru}(\text{acac})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ , le  $[\text{Ru}(\text{bpd})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$  [96] et le  $[\text{Ru}(\text{bpd})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ <sup>1</sup>. Les molécules sans contre-ion sont représentées figure III.15.

Dans cette partie, nous nous attacherons principalement à l'étude de la molécule de  $[\text{Ru}(\text{bpd})(\text{bpy})_2]^+$ , que nous abrègerons en  $\text{bpd}\text{bpy}$ . Nous parlerons par la suite des problèmes rencontrés lors de l'évaporation des deux autres entités.

### III. 2. b Ru(bpd)(bpy)<sub>2</sub>

#### III. 2. b. i Adsorption

Nous avons tout d'abord évaporé la molécule grâce à une évaporation classique sur une surface d'Ag(111) refroidit à 4,5 K. Nous pouvons observer figure III.16a que de nombreux

1.  $\text{bpy}$  = 2,2'-bipyridine,  $\text{bpd}$  = ion 3-Bromo-2,4-pentanedionate

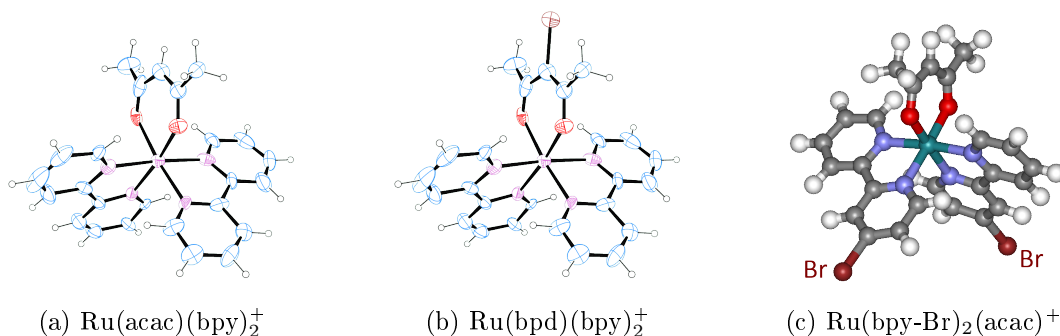


FIGURE III.15 – Représentation ORTEP des molécules de  $[\text{Ru}(\text{acac})(\text{bpy})_2]^+$  et  $[\text{Ru}(\text{bpd})(\text{bpy})_2]^+$  et modèle ball-and-stick de la molécule de  $[\text{Ru}(\text{bpy-Br})_2(\text{acac})]^+$

objets sont présents sur la surface. Cependant, la plupart d'entre eux présentent une faible rugosité ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ) et correspondent certainement soit à des résidus de solvant restés sur le filament, ce dernier n'ayant pas été dégazé avant évaporation, soit aux contre-ion  $\text{PF}_6^-$ . Des auto-organisation de  $\text{PF}_6^-$  ont déjà été observés par STM in situ après dépôt sur une surface d' $\text{Au}(111)$  [97]. De même, des molécules de  $\text{PF}_6^-$  ont pu être retrouvées sous vide dans l'auto-assemblage de complexes  $[\text{Ru}(\text{II})]^+[\text{PF}_6]^-$  évaporés à partir d'une solution via un processus de dépôt pulsé [98]. À 77 K sur  $\text{Au}(111)$ , les ions  $\text{Ru}^+$  s'alignent afin de former des rangées moléculaires compactes espacées de 0,3 nm. Les ions  $\text{PF}_6^-$  sont quand à eux intercalés par paires dans chaque rangées. Ils ont la forme d'un lobe de diamètre égale à 3,5 Å environ. Après adsorption sur la surface, nous n'observons objet de forme régulière et de dimensions analogues aux dimensions des ions  $\text{PF}_6^-$  mesurées sur  $\text{Au}(111)$ . Les tailles apparentes de chaque entité semblent varier d'un objet à l'autre. Il ne s'agirait que de débris issus du composé initial. Il est donc probable qu'au cours du chauffage du filament nécessaire à l'évaporation, la molécule soit séparée de son contre-ion, puis se fragmente. Seuls ces fragments seraient alors présents sur la surface.

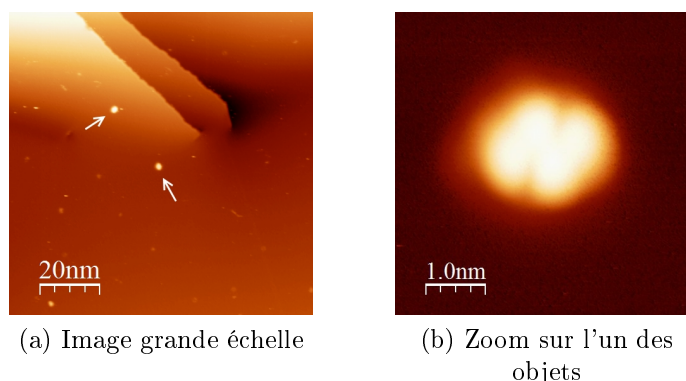


FIGURE III.16 – Images STM après évaporation de bpd bpy ( $V=1,5 \text{ V}$ ,  $I=2 \text{ pA}$ ,  $T=4,5 \text{ K}$ )

Nous avons donc évaporé les molécules de bpdbpy grâce à une évaporation pulsée. Ce type d'évaporation a l'avantage de limiter les risques d'altération de la molécule. Nous pouvons remarquer figure III.16a la présence de deux objets de hauteur apparente élevée ( $\simeq 5 \text{ \AA}$ ), indiqués par une flèche, pouvant correspondre à la molécule évaporée. Un zoom effectué sur l'un de ces objets est présenté figure III.16b.

Cette image STM est reprise figure III.17a afin de mieux décrire l'objet observé. Il est composée de deux parties semblant présenter un centre de symétrie. Chacune de ces parties est elle-même constituée de deux lobes notés 1 et 2 (resp. 1' et 2'). Les profils tracés figure III.17b correspondent aux profils tracés selon les flèches blanche et rouge figure III.17a. La ligne verticale tracée en trait pointillée marron représentant l'intersection des profils au centre de la molécule. La courbe rouge correspond ainsi au profil des lobes 1 et 1'. Ces deux lobes ont approximativement la même hauteur apparente, à savoir respectivement  $4,89 \text{ \AA}$  et  $4,93 \text{ \AA}$ , et sont éloignés de  $6,5 \text{ \AA}$ . D'après la courbe noire, les lobes 2 et 2' ont une hauteur apparente de  $4,6 \text{ \AA}$ , une valeur légèrement inférieure à la hauteur apparente du centre de l'objet ( $4,75 \text{ \AA}$ ), ainsi qu'à celle des lobes 1 et 1'.

La présence de cet objet unique est une première différence par rapport aux deux géométries d'adsorption retrouvées systématiquement pour les composés de  $\text{Ru}(\text{dbm})_2\text{-R}$  (où R représente le troisième ligand). La symétrie de la molécule et sa hauteur apparente de près de  $5 \text{ \AA}$  permettent de supposer que cette dernière s'adsorbe sur ses ligands bpy. Le ligand pbd pointerait perpendiculairement à la surface et ne contribuerait que faiblement à l'image STM. Deux observations viennent étayer cette hypothèse. La dimension totale de la molécule étant de  $1 \text{ nm}$ , une telle géométrie est susceptible de présenter une grande rugosité sur la surface. De plus, une telle géométrie serait analogue aux formes H retrouvées pour les composés constitués d'un atome de  $\text{Ru}(\text{III})$ . Ces objets atteignant des hauteurs apparentes comprises entre  $4$  et  $6 \text{ \AA}$ , or la rugosité de la géométrie observée ici est du même ordre de grandeur.

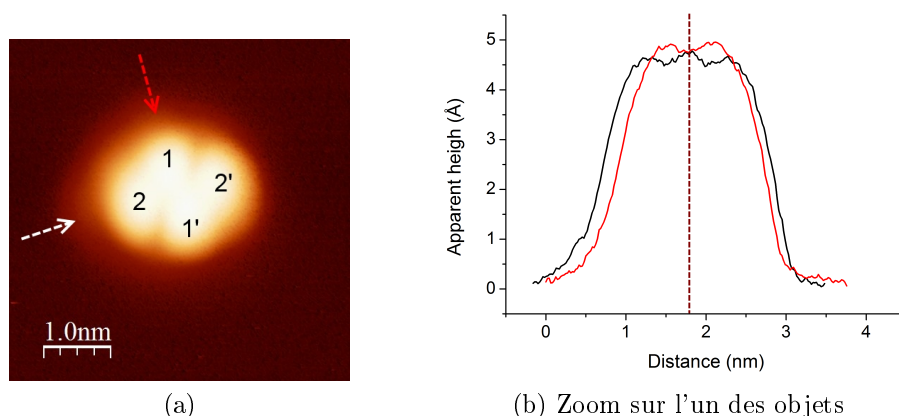


FIGURE III.17 – Images STM après évaporation de bpdbpy ( $V=1,5 \text{ V}$ ,  $I=2 \text{ pA}$ ,  $T=4,5 \text{ K}$ ) (a) Même objet que figure III.16b (b) Profils tracés selon les flèches rouge et blanche visibles figure (a).

### III. 2. b. ii Chiralité

Il est intéressant de remarquer que les objets s'organisent sur la surface selon deux orientations présentées figure III.18. Comme dit précédemment, l'objet est divisé en deux parties, chacune composée de deux lobes, nommés 1 et 2 (resp. 1' et 2') selon leur hauteur apparente. La séparation entre ces parties est mise en évidence par deux flèches vertes placées de part et d'autre de l'objet.

Prenons comme référence une des flèches vertes et relevons l'ordre des lobes selon un sens antihoraire. Sur la figure III.18a, nous pouvons relever l'ordre 1 puis 2, ou 1' puis 2'. En revanche, sur la figure III.18b, nous avons d'abord le lobe 2, puis le lobe 1, respectivement le lobe 2', puis le lobe 1'. Un même objet génère donc après adsorption deux formes chirales avec la surface.

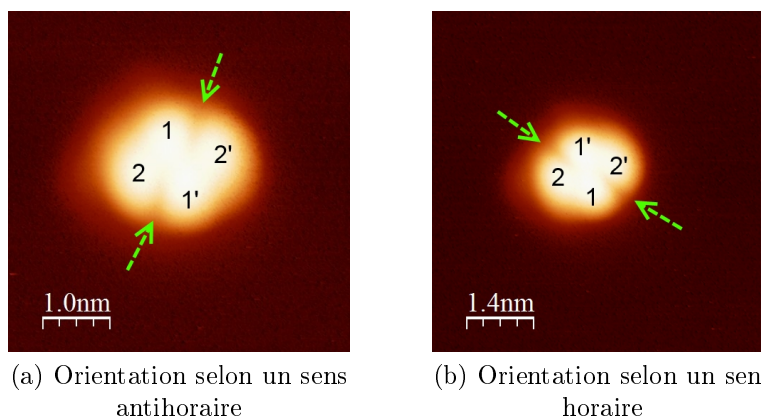


FIGURE III.18 – Chiralité des objets après adsorption sur la surface ( $V=1,2$  V,  $I=2$  pA)

### III. 2. c Évolution en tension

Si les molécules n'ont pas pu être imagées pour des tensions de polarisation négatives à cause de leur trop grande instabilité, les images STM acquises pour différentes tension de polarisation positives montre que la topographie des bpdby évolue. Les images STM du même objet à quatre tensions différentes sont présentées figure III.19. Jusqu'à 500 mV (figure III.19a), la molécule se divise en quatre petits lobes séparés par une bande verticale plus sombre, mise en évidence par deux flèches blanches. De 500 mV à 800 mV, la hauteur apparente des deux lobes suivant la diagonale indiquée par la flèche augmente. Jusqu'à 1,1 V (figure III.19c), les lobes diagonaux gardent la même hauteur apparente, mais une séparation horizontale commence à apparaître (flèche orange). Enfin, au delà de 1,1 V (figure III.19d), les quatre lobes sont séparés deux à deux par une zone plus sombre, mise en évidence par les deux flèches oranges figure III.19c. La conservation de la forme à quatre lobes au cours de cette évolution semble appuyer le fait que seuls les ligands pyridines seraient observés. Afin de comprendre la géométrie particulière de la molécule et les observations faites par STM, différents calculs ont été réalisés.



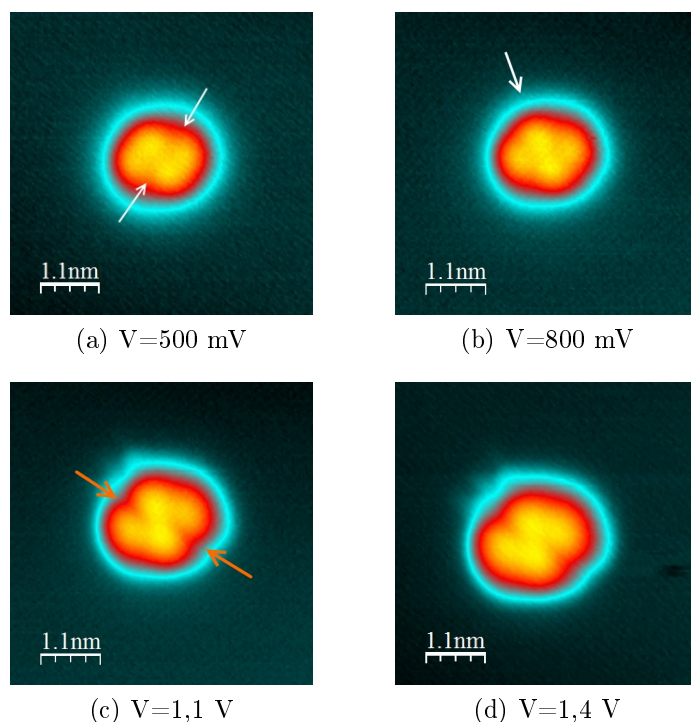


FIGURE III.19 – Évolution en tension d’une molécule de bpdbpy adsorbée sur la surface d’Ag(111)

### III. 2. d Calculs

Des calculs ont été effectués sur la molécule de bpdbpy en phase gaz grâce à deux méthodes. La première utilise la DFT grâce au logiciel Gaussian [99] et la fonctionnelle d’échange PBE [100]. Le résultat de ce calcul est présenté figure III.20. La seconde méthode consiste en une approche mono-orbitale (AMO). Elle a été développée au sein du laboratoire par O. Guillermet et est décrite en annexe. Elle est basée sur l’évaluation de la contribution de chacune des orbitales moléculaires au courant tunnel. Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés figure III.21.

Nous pouvons constater sur ces deux figures que les méthodes de calculs donnent des résultats équivalents. La contribution des orbitales LUMO et LUMO+1 est presque exclusivement située sur les bipyridines. Cette répartition permet d’expliquer que les images STM de la molécule en tension positive montrent quatre lobes. Ces quatre lobes correspondent aux quatre cycles des deux noyaux pyridine qui génèrent la contribution la plus importante à la structure électronique des états occupés. L’atome de brome ne contribue donc pas à l’image. Notons également que les orbitales LUMO et LUMO+1 sont très similaires et proches en énergie (600 meV). Il se peut donc que les images observées proviennent de la contribution de ces deux orbitales. Ces résultats sont particulièrement surprenants car les ligands bipyridines sont adsorbés sur la surface. Or, nous nous atten-

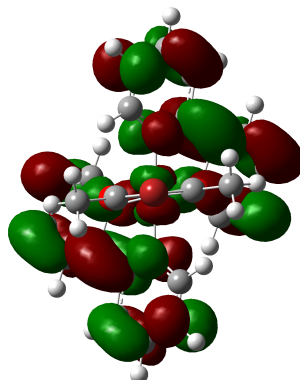
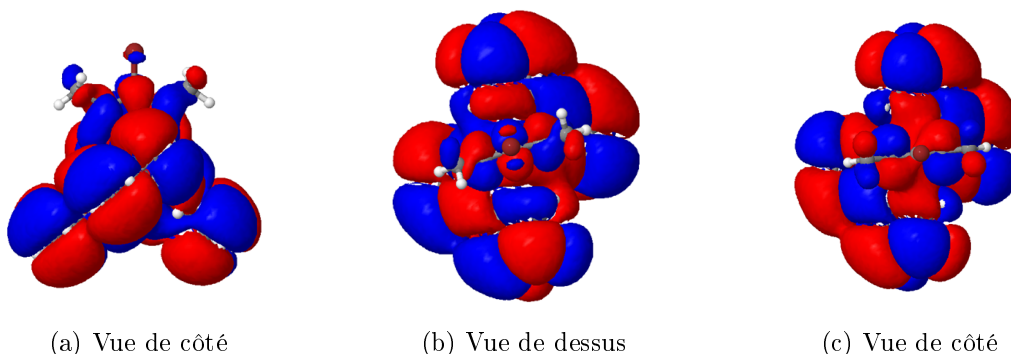


FIGURE III.20 – Représentation vue du dessus de l'orbitale LUMO calculée par la méthode DFT (Gaussian)



(a) Vue de côté

(b) Vue de dessus

(c) Vue de côté

FIGURE III.21 – Calcul des orbitales LUMO et LUMO+1 de la molécule de  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpd})$  par la méthode AMO

dions principalement à une contribution de l'atome de ruthénium ou du groupement bpd, plus proche de la pointe.

Les images illustrées figure III.22 sont calculées grâce à l'approche mono-orbitaire décrite en Annexe et représentent l'énergie de recouvrement entre l'orbitale LUMO+1 et l'orbitale 4s d'un atome de Cu simulant la pointe STM. Elles montrent des images à une hauteur  $Z$  donnée, correspondant à la distance entre le plan de la pointe et le plan de référence contenant le centre de masse de la molécule. En effet, sur la figure III.22a où  $Z=4 \text{ \AA}$ , la molécule apparaît comme deux lobes prolongés d'une queue et séparés par une zone sombre verticale. En augmentant la hauteur jusqu'à  $Z=6 \text{ \AA}$ , une partie centrale apparaît et relie les deux lobes. Enfin, pour  $Z=7 \text{ \AA}$ , cette partie disparaît et la queue de chaque lobe apparaît horizontalement et non plus verticalement. Si les quatre lobes n'apparaissent pas, le comportement général est cependant similaire à celui observé

expérimentalement lorsque l'on augmente la tension de polarisation (figure III.19). Dans ce cas, le nombre d'états sondés par la pointe ainsi que la probabilité de transmission de la barrière augmentent, ce qui engendre également une augmentation de la distance pointe-surface. C'est pourquoi, augmenter la hauteur de la pointe dans le calcul de l'énergie de recouvrement permet de simuler l'augmentation de la tension de polarisation utilisée pour les images expérimentales. La similarité des résultats expérimentaux et calculés permet ainsi de confirmer le fait que la molécule ne se fragmente pas après adsorption et que la géométrie d'adsorption génère bien les lobes observés sur les images expérimentales.

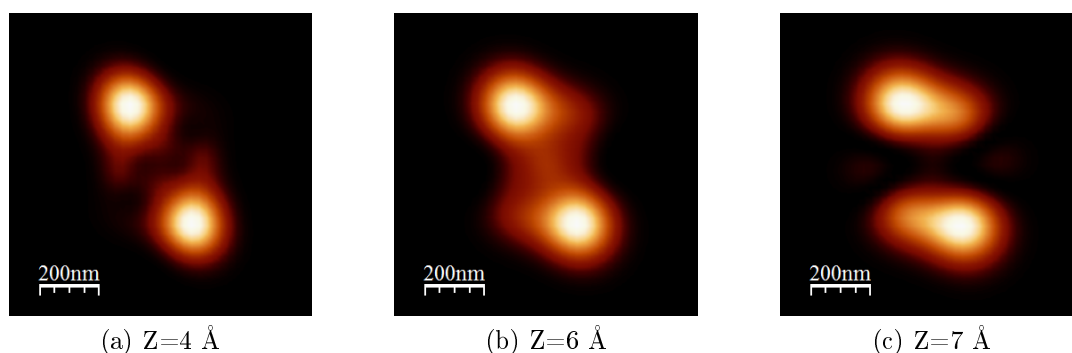


FIGURE III.22 – Images de l'orbitale LUMO+1 calculée par l'approche mono-orbitalaire

### III. 2. e Difficultés d'évaporation

Deux autres complexes, le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acac})](\text{PF}_6)$  et le  $\text{Ru}(\text{bpy-Br})_2(\text{acac})^+$ , ont également été évaporés sur une surface d'Ag(111) refroidie à 4,5 K. L'adsorption de la première molécule engendre la présence d'objets très mobiles lors de l'imagerie. Les objets les plus communs se présentent sous la forme d'un simple lobe et semblent interagir les uns avec les autres, comme cela apparaît sur la figure III.23a, où des groupements de deux à quatre entités sont mises en évidence. Ces entités ont une hauteur apparente du même ordre de grandeur que celle observée pour les molécules de bpd bpy, à savoir ici autour de 5,5 Å. Il n'a pas été possible de faire des images à plus petite échelle, ni à tension de polarisation positive à cause de la mobilité extrême des objets. Il a en revanche été possible d'effectuer des mesures STS sur certains de ces complexes. Ces mesures seront détaillées dans le paragraphe suivant.

La dernière molécule étudiée, le  $\text{Ru}(\text{bpy-Br})_2(\text{acac})^+$  semble principalement se fragmenter lors de l'évaporation. En effet, les divers objets présents sur la surface ont des formes et des tailles différentes. De plus, en imageant des zones plus petites, il est possible de constater que de nombreux objets constitués de deux lobes sont accompagnés d'une zone noire lors de l'imagerie. Son orientation variant selon les objets, il est bien lié à la molécule et non à la pointe ou à la surface. Cette zone noire, visible avec une tension de polarisation négative, peut refléter la présence des deux atomes d'azotes des bipyridines.

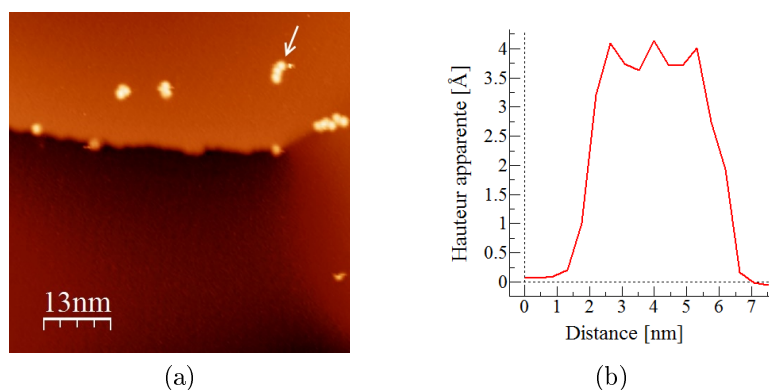


FIGURE III.23 – Observation et caractérisation des objets obtenus après évaporation de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acac})]^+(\text{PF}_6)^-$  (a) Image STM ( $V=-2$  V,  $I=1$  pA,  $T=4,5$  K) (b) Profil tracé selon la flèche en a.

J.R. Hahn et H.S. Kang ont observé des pyridines sur une surface d'Ag(110) [101]. Ces dernières s'adsorbent soit à plat, soit perpendiculairement à la surface. Dans le premier cas, la géométrie observée est un lobe unique asymétrique. Ceci se traduit par la présence d'une zone de plus faible hauteur apparente que le reste de la molécule, que les auteurs assimilent à la présence de l'atome d'azote de la pyridine. La molécule de  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acac})$  est constituée de bipyridines. Les deux atomes azotes sont donc du même côté du ligand. Ainsi, leur proximité peut engendrer une zone sombre unique au lieu d'une zone par atome. Un ligand bipyridine s'adsorberait "à plat" en donnant deux lobes brillants accompagnés par une zone sombre. Il semble ainsi évident que la molécule se fragmente avant adsorption sur la surface en donnant, entre autres, des ligands bipyridines répartis aléatoirement sur le substrat.

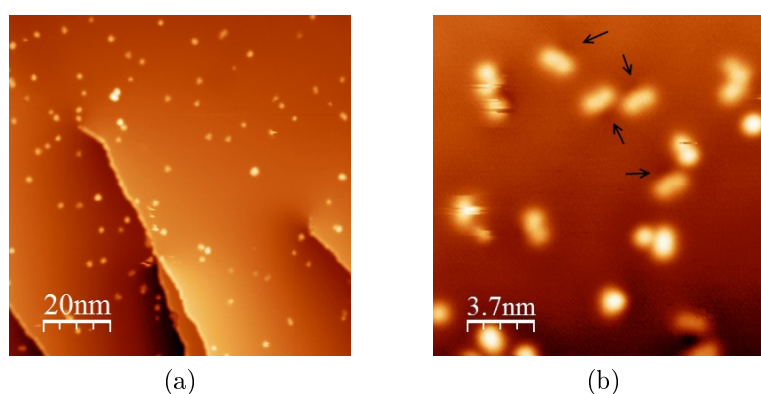


FIGURE III.24 – Observation et caractérisation des objets obtenus après évaporation de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acac})]^+(\text{PF}_6)^-$  (a) Image grande échelle ( $V=1,4$  V,  $I=1$  pA,  $T=4,5$  K) (b) Image STM ( $V=-1,5$  V,  $I=1$  pA,  $T=4,5$  K) Les flèches noires indiquent la présence de la zone sombre sur certains objets.

### III. 2. f Spectroscopie

Malgré les difficultés d'imagerie rencontrées sur les deux derniers complexes, il a été possible de mener une série de mesures STS sur les objets les plus stables de plus forte rugosité. Les résultats obtenus sont présentés figure III.25. Ils mettent en évidence la présence de signatures particulières liées à chaque complexe, observables uniquement pour des tensions de polarisation positive. La courbe noire correspond au spectre mesuré sur un des objets les plus couramment observés après adsorption de  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acac})$ . Elle est caractérisée par une augmentation sensible du courant à partir de 1,3 V au dessus du niveau de Fermi. Le comportement est similaire pour le spectre effectué sur la molécule de  $\text{Ru}(\text{bpy}-\text{Br})_2(\text{acac})$  (courbe bleue), mais la croissance démarre dans ce cas dès 1 V. Dû à l'instabilité de ces deux molécules, il n'a pas été possible d'augmenter l'intervalle de mesure en tension. La position des sommets des pics n'a donc pu être clairement identifiée. Les mesures faites sur les molécules de  $\text{bpd}(\text{bpy})_2$ , représentées en rouge, mettent en évidence deux signatures, la première à 1,1 V et la seconde à 1,3 V, toujours au-dessus du niveau de Fermi. La particularité de ce spectre réside dans la variation d'intensité de ces pics en fonction de la position de la pointe au dessus de la molécule. En effet, si le spectre est effectué au dessus d'un lobe 1 ou 1', l'état situé à 1,1 V sera plus important. En revanche, au dessus d'un lobe 2 ou 2', c'est l'état situé à 1,3 V qui sera le plus marqué.

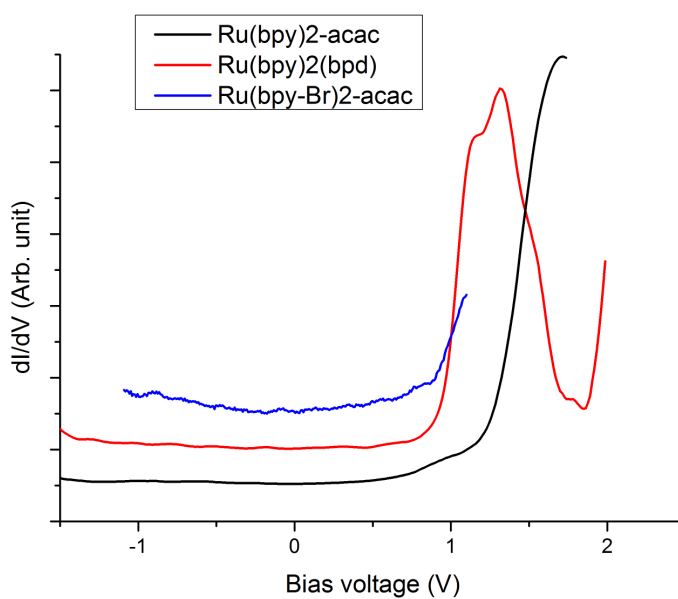


FIGURE III.25 – Comparaison des spectres  $\frac{dI(V)}{dV}$  obtenus sur chaque molécule étudiée

Peu importe la molécule considérée, le spectre  $\frac{dI}{dV}$  est donc marqué par un ou plusieurs pics au dessus du niveau de Fermi. Ces signatures spectroscopiques correspondant aux premiers états au dessus du niveau de Fermi, ils ont pour origine l'état LUMO (et LUMO+1) des différentes molécules. De façon analogue aux complexes constitué d'un

atome de ruthénium au degré d'oxydation III, nous pouvons assimiler ces signatures spectroscopiques à une caractéristique liée au degré d'oxydation II de l'atome de ruthénium. L'atome de ruthénium au degré d'oxydation II possède un électron de plus que l'atome de ruthénium au degré d'oxydation III. Il est donc attendu que ses orbitales frontières soient décalées vers les basses énergies. Les mesures spectroscopiques observées sont donc en accord avec les résultats attendus.

Cette différence majeure dans la localisation des signatures spectroscopiques entre les deux types de complexes (sous le niveau de Fermi pour les complexes constitués d'un atome de Ru(III) et au dessus du niveau de Fermi pour les complexes constitués d'un atome de Ru(II)) devrait permettre à terme de pouvoir identifier le degré d'oxydation de chaque atome de ruthénium d'un complexe plurinucléaire.

### III. 3 Complexe symétrique

#### III. 3. a Motivation

Jusqu'ici, nous avons étudié des composés "simples" constitués d'un seul noyau de ruthénium et dédiés, à terme, à la synthèse d'un complexe pour l'électronique moléculaire. Il s'agit donc désormais de s'intéresser aux premiers complexes di, puis trinucéaires, la prochaine étape clé étant la synthèse, puis l'observation d'une molécule contenant deux noyaux de ruthénium, le premier au degré d'oxydation III, le second au degré d'oxydation II. La figure III.26 présente une représentation RX de cette molécule. L'atome de ruthénium III, à gauche sur la représentation, est entouré de six atomes d'oxygènes (en rouge), alors que l'atome de ruthénium II, à droite, est entouré de deux atomes d'oxygènes (rouges) et de quatre atomes d'azotes (violet). Ce complexe est particulièrement intéressant car les deux atomes de ruthénium n'ont pas le même degré d'oxydation. L'objectif sera donc d'établir un protocole pour repérer et différencier de façon certaine chaque atome métallique.

Ce complexe asymétrique étant particulièrement long à synthétiser, nous avons débuté ce travail par l'étude d'un complexe symétrique, dont la synthèse a pu être réalisée et qui est composé de deux noyaux de ruthénium au degré d'oxydation III. Celui-ci nous a permis non seulement de vérifier la capacité des molécules à être évaporées sans dommages, mais également de voir comment évoluent les caractéristiques des noyaux de Ru(III) par rapport à celles établies précédemment pour les composés mononucléaires. La molécule de  $[\text{Ru}(\text{dbm})_2(\text{acac-yne})]_2$  se compose de deux  $\text{Ru}(\text{dbm})_2\text{-acac}$ , reliés par deux groupements alcyne  $\text{C}\equiv\text{C}$ . La taille du composé atteint ainsi 2,6 nm d'hydrogène à hydrogène, pour une masse molaire de  $1345 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Pour des raisons de simplification, cette molécule sera uniquement désignée par la suite par son suffixe acac-yne.

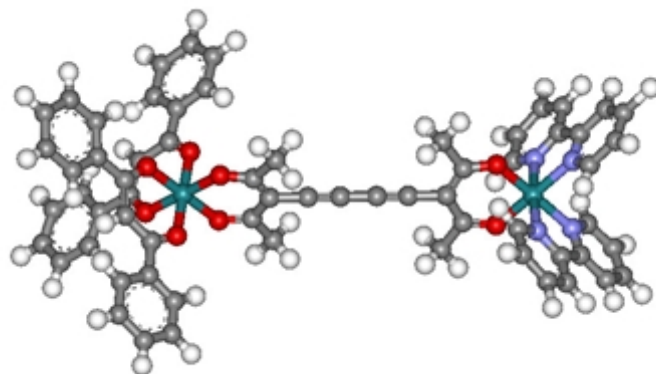


FIGURE III.26 – Représentation RX de la molécule asymétrique

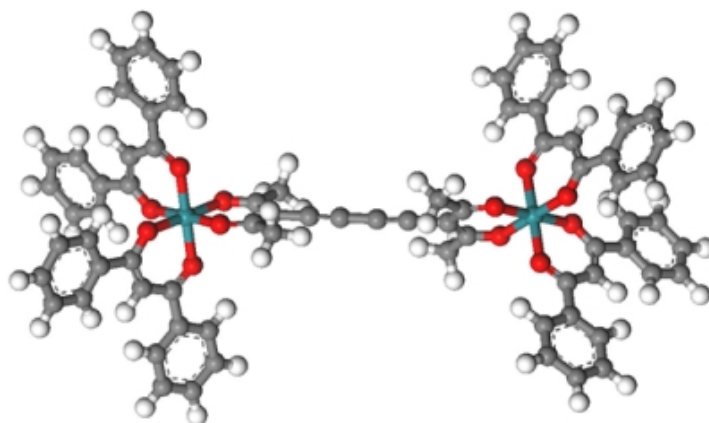
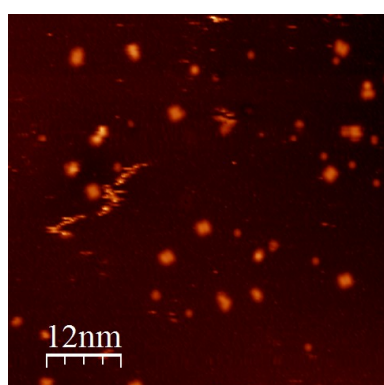
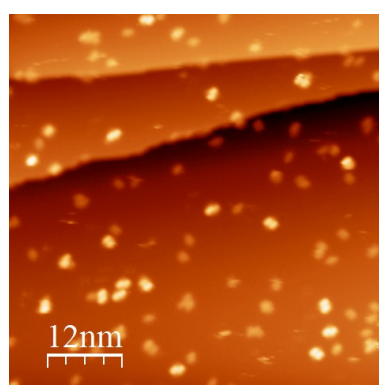


FIGURE III.27 – Représentation RX du composé symétrique



(a) Après évaporation classique



(b) Après évaporation pulsée

FIGURE III.28 – Images STM après évaporation de molécules d'acac-yne selon deux procédures ( $V=1.2$  V,  $I=1$  pA,  $T=4,5$  K)

### III. 3. b Évaporation sur Ag(111)

L'évaporation classique de ce composé a tout d'abord été effectuée sur la surface d'Ag(111) refroidie à 4,5 K. De celle-ci a résulté une fragmentation de la molécule, cette dernière apparaissant sous la forme de carrés sur l'image STM figure III.28a. Aucune molécule entière n'a ainsi pu être observée sur la surface. Nous nous sommes donc orientés vers une évaporation pulsée afin de diminuer le risque de dégradation de la molécule avant qu'elle ne se désorbe du filament. La figure III.28b présente une image grande échelle après évaporation pulsée. Nous pouvons constater parmi les débris que des objets dont la hauteur apparente de près de 4 Å pourrait correspondre à la molécule, sont également présents sur la surface.

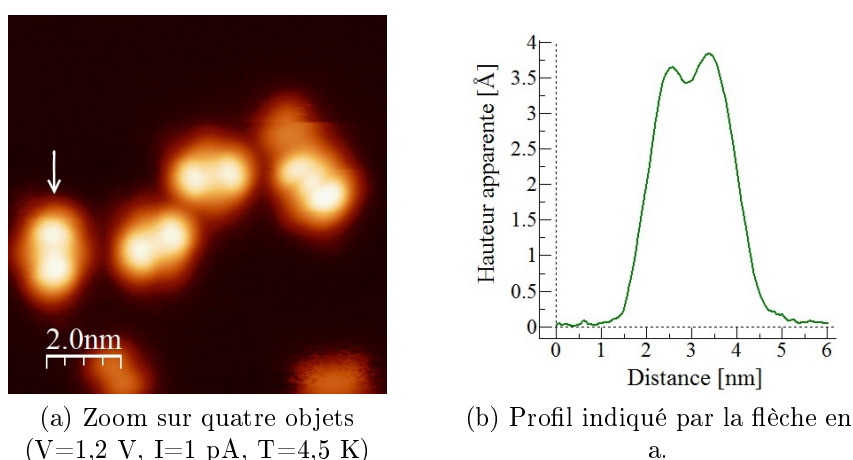


FIGURE III.29 – Images et profil des objets les plus volumineux après adsorption à basse température

L'image STM présentée figure III.29a correspond à un zoom sur quatre objets considérés comme des molécules entières. La géométrie de trois des molécules semble identique, la molécule de droite apparaissant endommagée ou au contact d'un défaut. Elles présentent deux lobes brillants séparés par une bande claire, qui ne sont pas sans rappeler la géométrie B de la molécule de Ru(dbm)<sub>3</sub>. Ces lobes ont une hauteur apparente comprise entre 3,8 et 4 Å. La molécule a une largeur totale d'environ 2 nm. Cependant, les trois objets ne sont pas exactement identiques, ce qui peut laisser penser à de petites variations dans la géométrie d'adsorption.

Les dimensions de l'objet adsorbé sont très proches de celles de la forme B du Ru(dbm)<sub>3</sub>. Cependant, la molécule de Ru(dbm)<sub>3</sub> présente une taille en phase gaz de 1,48 nm, ce qui est presque deux fois plus petit que celle de la molécule d'acac-yne (2,6 nm). Un ratio analogue est donc attendu entre les tailles des composés présents sur la surface pour ces deux molécules. Les objets observés après adsorption de la molécule d'acac-yne pourraient donc être des fragments. Deux remarques s'opposent pourtant à cette hypothèse. Premièrement, la poudre déposée sur le filament d'évaporation est pure. Si les objets observés correspondent à des fragments du composé initial, il s'agirait de



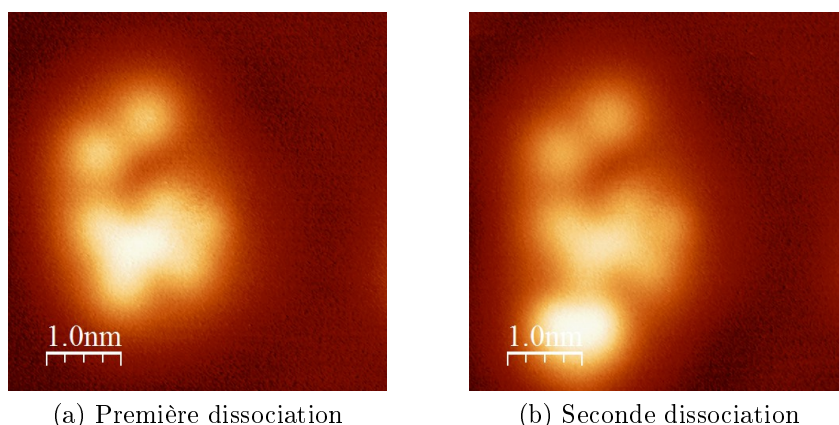


FIGURE III.30 – Dissociation d'un des objets observé figure III.29a ( $V=0,4$  V,  $I=1$  pA,  $T=4,5$  K)

$\text{Ru}(\text{dbm})_2\text{-acac-ine}$ , voire de  $\text{Ru}(\text{dbm})_2\text{-acac}$ . D'après les résultats présentés aux chapitres précédents sur les complexes mononucléaires, les objets devraient générer deux géométries d'adsorption caractéristiques. Or ici, nous n'avons observé aucune de ces géométries. Il a également été possible grâce à la pointe STM de dissocier différentes parties de ces objets. Ceci est représenté figure III.30. Pour ce faire, la pointe STM est placée en point fixe au dessus de la molécule. Un pulse de tension de l'ordre de 2 V est alors appliqué. Après chaque pulse, une nouvelle image de la molécule est faite. Nous pouvons voir qu'après un premier pulse (figure III.30a), deux lobes ont été dissocié du reste de la molécule, qui apparait alors sous la forme d'une base à cinq lobes dont le centre est sensiblement plus haut que la périphérie. Après un second pulse (figure III.30b), le centre brillant de la base s'est lui aussi dissocié. Il est important de noter qu'aucun fragment supplémentaire n'a été observé aux environs de la molécule. À cause de leur nombre et de leur taille, ces différentes parties semblent correspondre à la molécule d'acac-yne. Nous pouvons donc en conclure que les objets observés ont une forte probabilité d'être des molécules entières d'acac-yne.

Une analyse spectroscopique a été menée sur ces objets. Tout comme pour les molécules mononucléaires étudiées précédemment, les spectres  $dI/dV$  réalisés sur la molécule d'acac-yne présentent des signatures spécifiques. Les courbes tracées figure III.31a mettent en évidence la présence de quatre pics. Les spectres enregistrés au niveau des lobes présentent deux pics principaux, le premier à -400 meV et le second à -1.15 eV. Les spectres enregistrés au centre de la molécule montrent les mêmes pics, ainsi que deux pics supplémentaires à -650 meV et à -850 meV. Ces pics sont situés aux mêmes énergies que ceux issus des spectroscopies réalisées sur les complexes mononucléaires constitués d'un atome de Ru(III). Pour mettre en évidence cette analogie, un spectre réalisée sur la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  est présenté figure III.31b. Sur les composés mononucléaires, ces signatures ont été attribuées à l'atome de ruthénium. Il semble donc naturel d'étendre cette conclusion à la molécule d'acac-yne. Nous pouvons également remarquer que plus le spectre est réalisé

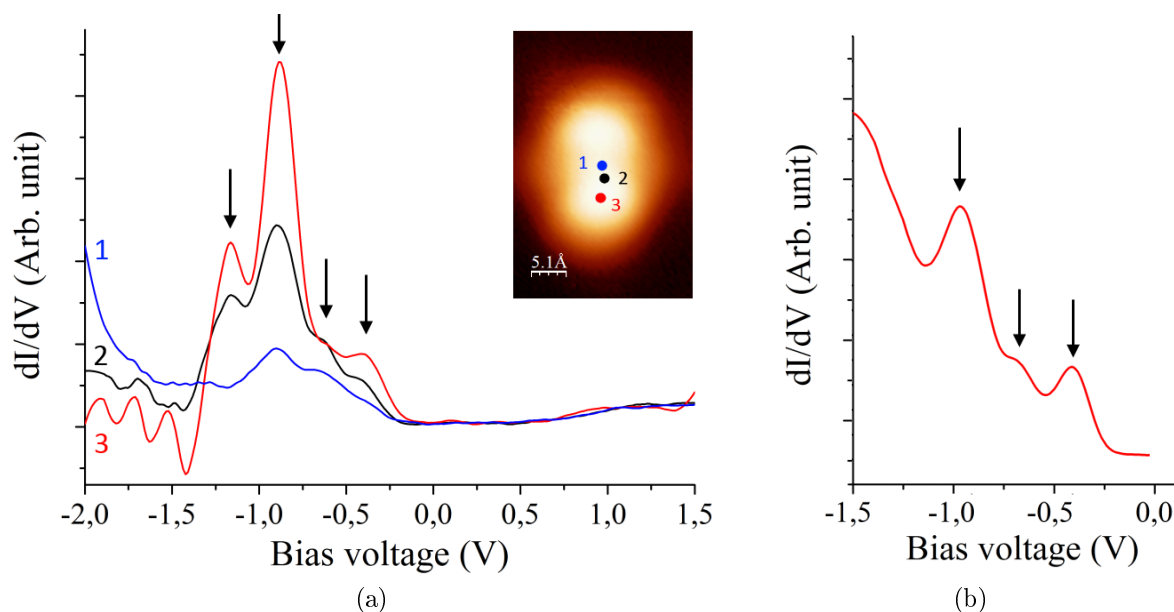


FIGURE III.31 – (a) Spectres  $dI/dV$  effectués au niveau des points 1 (courbe bleue), 2 (courbe noire) et 3 (courbe rouge) de la molécule en encart (b) Rappel des différents pics observés sur une molécule de  $Ru(dbm)_2(acac-Br)$  (Géométrie BrB)

près du centre d'un lobe, plus les pics sont marqués. Si ces signatures spectroscopiques sont caractéristiques du ruthénium, nous pouvons donc en déduire que chaque lobe est constitué d'un atome métallique. Cette dernière conclusion permet ainsi d'appuyer le fait que les objets observés sont des molécules intactes.

Une dernière observation peut donner un indice quant à la géométrie d'adsorption de la molécule. En effet, le pic le plus important des spectres se situe à 900 meV sous le niveau de Fermi. Nous avons remarqué lors des expériences sur les composés mononucléaires que la présence de ce pic était caractéristique de la géométrie B de chaque molécule. Cette géométrie est rappelée pour la molécule TIPSAsur la figure III.32. Sur cette figure,

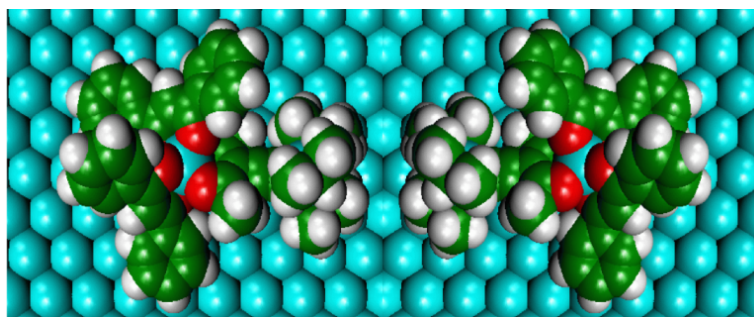


FIGURE III.32 – Hypothèse, à partir d'une image ASED de la molécule TIPSAsur, de la géométrie d'adsorption des ligands dbm de la molécule d'acac-yne. (Les ligands TIPSAsur seraient remplacés par la chaîne carbonée de la molécule d'acac-yne)

deux formes TiB sont placées face à face. En supprimant les groupements TIPSAs et en les remplaçant par une chaîne carbonée, nous pouvons imaginer pour une première hypothèse l'adsorption de la molécule d'acac-yne. Il y a cependant une différence de taille entre la mesure expérimentale (2 nm) et la mesure théorique (2,6 nm). Ceci pourrait être dû à une déformation de la chaîne carbonée ou à un comportement électronique spécifique.

### III. 3. c Calcul des orbitales

Afin de comprendre les observations faites sur les différents objets, des calculs ont été effectués par J. Bonvoisin en utilisant le code Gaussian [99] et la méthode UHF (Unrestricted Hartree Fock) [102]. Cette méthode est particulièrement adaptée pour ce type d'objet, à savoir un système antiferromagnétique contenant un ou plusieurs électrons non appariés (système en couche ouverte). Elle a cependant le désavantage d'être une méthode complexe dans le calcul des orbitales moléculaires. En effet, les orbitales sont calculées pour les électrons de spin  $\alpha$  (up) et pour les électrons de type  $\beta$  (down), ce qui augmente particulièrement les temps de calculs pour les molécules complexes. Les résultats étant similaires, seuls ceux se rapportant aux électrons  $\alpha$  seront présentés (figure III.33). Le calcul

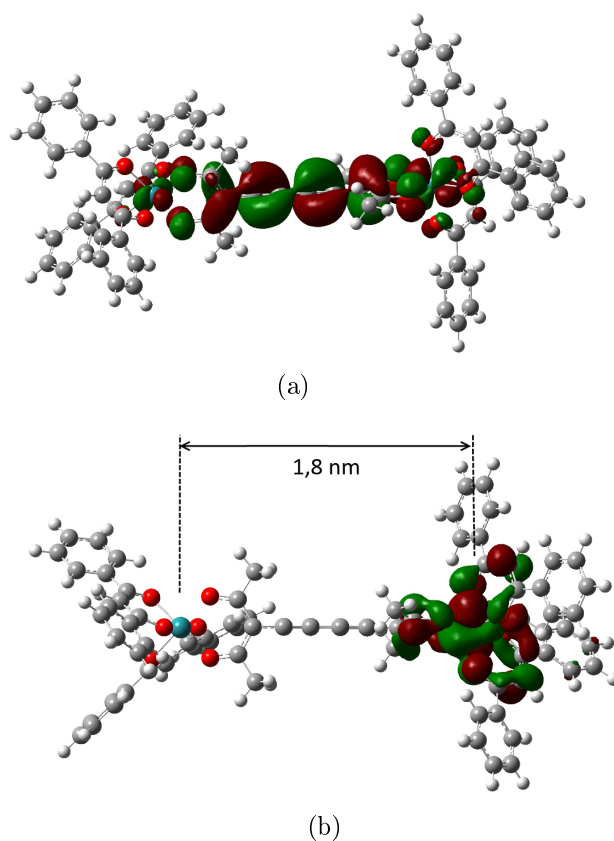


FIGURE III.33 – Calcul des orbitales (a) HOMO et (b) LUMO de la molécule d'acac-yne en utilisant le code Gaussian et la méthode UHF

de l'orbital HOMO montre que celle-ci est restreinte uniquement sur la chaîne carbonée, ainsi que sur les ruthénium. En revanche, l'orbitale LUMO est localisée uniquement sur l'un des ruthénium (les contributions pour les électrons  $\alpha$  et  $\beta$  sont symétriques).

Quelque soit l'orbitale considérée (HOMO ou LUMO), la contribution principale à l'image STM n'est jamais situé au niveau des ligands bpy, ce qui justifie le fait que les dimensions des objets observés soient bien inférieures aux dimensions théoriques de la molécule. L'image STM présentée figure III.29a met en évidence la présence d'objets à deux lobes de dimension latérale égale à 2 Å. Cette image a été enregistrée pour une tension de polarisation de 1,5 V. Elle correspondrait donc principalement à l'orbitale LUMO de la molécule. Chaque lobe reflèterait donc la contribution des atomes de ruthénium. La distance séparant ces deux atomes étant de 1,8 nm sur la molécule libre, ceci concorde avec la dimension latérale des objets adsorbés observés par STM.

### III. 3. d Évaporation sur NaCl sur Ag(111)

La molécule d'acac-yne a également été évaporée sur de fines couches de NaCl, elles-même évaporées sur Ag(111). Après adsorption, peu de débris apparaissent sur les îlots. Seuls des objets de taille importante pouvant être rapprochés de molécules entières sont adsorbés. Ces derniers peuvent être divisés en trois types.

Le premier objet, retrouvé majoritairement sur la surface, est constitué de trois parties et sera nommé R. Il est présenté figure III.34a. La partie 1 présente une hauteur apparente de 4,25 Å pour une dimension latérale de 2,4 nm. Elle est entourée par deux lobes. Le lobe 2 a une hauteur apparente de 3,5 Å pour une largeur de 1 nm. Le lobe 3 est plus petit que le lobe 2. En effet, il n'atteint une hauteur apparente que de 2,5 Å pour une largeur de 7,5 Å. Cet objet est relativement stable et ne bouge que très rarement sous l'effet du balayage de la pointe.

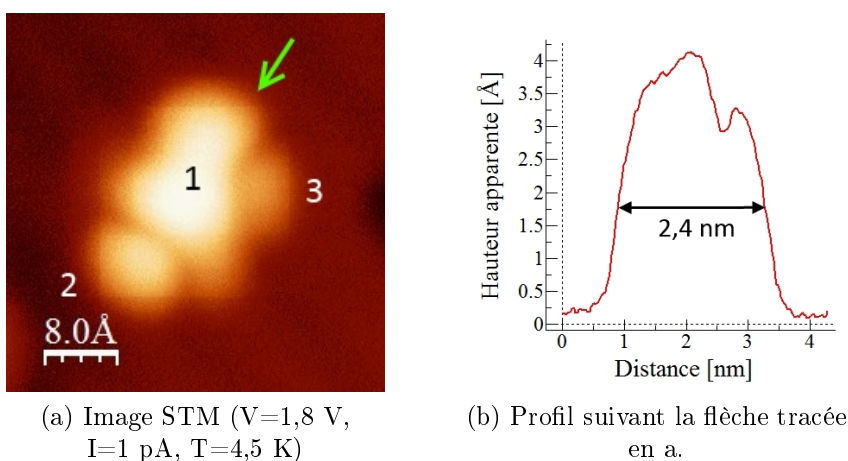


FIGURE III.34 – Image et profil d'un objet R

L'objet R décrit ci-dessus peut être modifié de façon à intervertir les parties 1 et 3.

Il est aisément possible de passer d'une structure à l'autre en appliquant un échelon de tension allant jusqu'à 2 V. La molécule comportant deux noyaux de ruthénium et étant particulièrement volumineuse, son comportement sur la surface est difficile à simuler. Nous ne sommes donc pas encore en mesure de déterminer si cette chiralité est liée à un changement complet de géométrie ou un changement de géométrie au niveau des ligands dbm. Toutefois, cette chiralité souligne le rôle de l'interaction molécule-surface et la difficulté qu'il y a à prédire la géométrie de molécules aussi complexes.

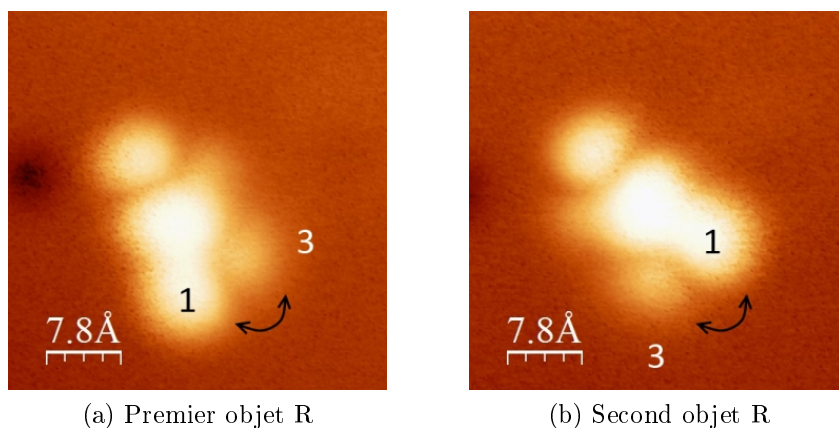


FIGURE III.35 – Images STM de deux objets R chiraux ( $V=1,4$  V,  $I=1$  pA,  $T=4,5$  K)

Des spectres réalisés sur ces formes sont présentés figure III.36a. Le spectre  $dI/dV$  met en évidence une bande interdite très large. Le premier état au dessus du niveau de Fermi débute à 1,3 V et le sommet du pic n'a pu être atteint sans endommager la molécule. En revanche, sous le niveau de Fermi, le pic correspondant à l'état HOMO de la molécule n'a pu être observé, et ce malgré des tensions de polarisation de l'ordre de -3,5 V. Sur l'argent, ce phénomène est inversé, les spectres faisant apparaître des états sous le niveau de Fermi et non au-dessus. Il semble donc que lorsque la molécule est adsorbée sur NaCl, ses états électroniques se décalent vers les basses énergies. Ce comportement est identique à celui du  $Ru(dbm)_3$  adsorbé sur une bicouche de NaCl, dont le spectre est présenté figure III.36b. Cependant, ce comportement est étonnant. En effet, sur les différents spectres réalisés, nous avons pu observer soit l'état HOMO, soit l'état LUMO, mais jamais les deux simultanément. La molécule présenterait donc un grand gap, d'au minimum 4 eV et les états se décaleraient d'au minimum 3 eV vers les basses énergies lorsque la molécule est adsorbée sur la bicouche isolante. Une simple augmentation ou diminution du transfert de charge entre la molécule et la surface ne semble pas suffisante pour expliquer une telle variation. De plus, les calculs préliminaires obtenus par la méthode UHF présentent une bande interdite de 2,55 eV, ce qui est très inférieur à la valeur attendue expérimentalement. L'adsorption doit ainsi jouer un rôle majeur dans la répartition des états électroniques moléculaires. Ces observations expérimentales doivent donc être accompagnées d'une étude théorique complète afin de comprendre les propriétés électroniques d'un tel complexe.

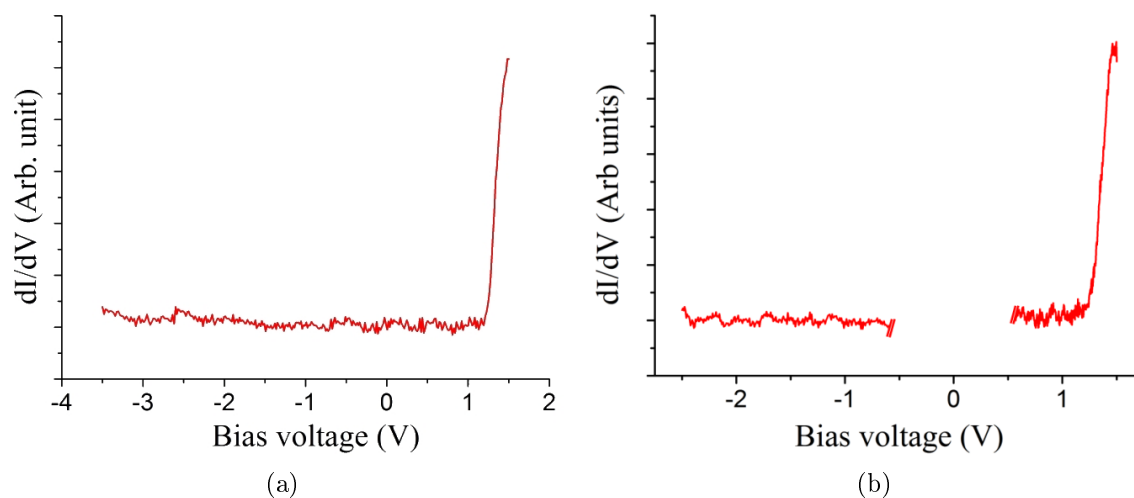


FIGURE III.36 – Comportement entre les spectres obtenus (a) sur la molécule d’acac-yne et (b) sur la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ , toutes deux adsorbées sur  $\text{NaCl}$

Une première hypothèse peut cependant être évoquée. En effet, si l’on considère que la molécule est physisorbée sur la surface, il est possible de décrire la jonction tunnel selon un modèle à double barrière tunnel. Cet effet est surtout évoqué pour des molécules observées sur silicium [46, 103]. Cependant, la molécule est également électroniquement découplée du substrat lorsqu’elle est adsorbée sur  $\text{NaCl}$ . Il est donc possible de considérer un modèle identique. Dans l’approximation la plus simple du modèle à double barrière tunnel décrit par N. Guisinger et al. [103], la molécule et la zone pointe-molécule peuvent

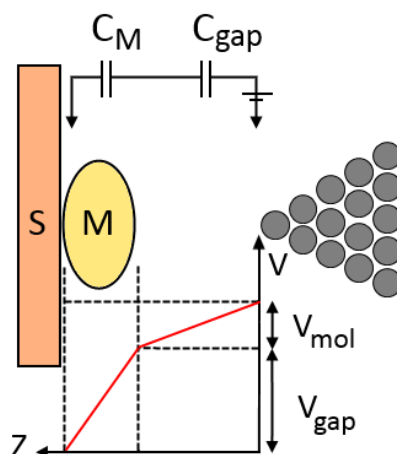


FIGURE III.37 – Illustration schématique d’une jonction tunnel surface-molécule-pointe. Un tracé qualitatif de la tension  $V$  en fonction de la distance  $Z$  entre la pointe et la surface est également représenté

être traitées comme des condensateurs plans, de capacités respectives  $C_{mol}$  et  $C_{gap}$ . La distribution du potentiel électrostatique se comporte donc selon la tendance indiquée figure III.37. Considérons le cas le plus simple où  $C_{mol} = C_{gap}$ . Pour une variation de potentiel  $V$  entre la pointe et la surface, la différence de potentiel entre la pointe et la molécule ne sera donc que de  $\frac{V}{2}$ . Les premiers calculs estiment la valeur du gap de la molécule à 2,55 eV et les observations expérimentales situent l'état LUMO à une énergie d'environ 1,5 eV au dessus du niveau de Fermi. Suivant ce module simple, il faudrait donc appliquer au minimum une tension  $V = -3,6$  eV entre la pointe et la surface pour atteindre l'état HOMO de la molécule, ce qui est impossible sans l'endommager. Ceci explique que cet état ne soit pas observé sur les spectres  $dI/dV$  obtenus.

Une deuxième géométrie, appelée C, a également été obtenue sur NaCl. Elle est présentée figure III.38. Elle a été pour la première fois observée après le mouvement d'un objet R situé sur la troisième couche de NaCl suite à l'enregistrement d'un spectre à 2 V. Elle présente une dimension latérale de 2,2 nm et est composée d'un lobe principal noté 1, entouré de façon symétrique par trois lobes notés 2, 3 et 4. Cette forme est relativement rare et instable, ce qui entraîne une évolution rapide vers un objet R, comme le souligne la figure III.38c.

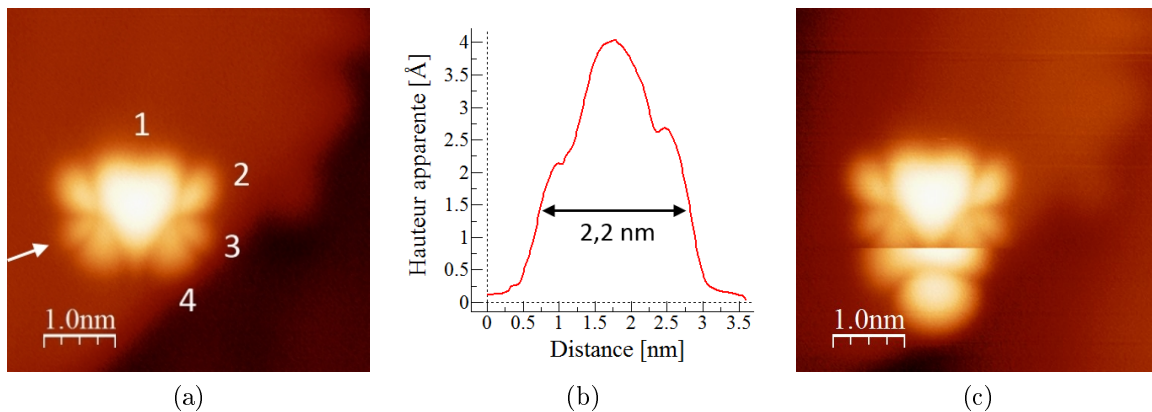
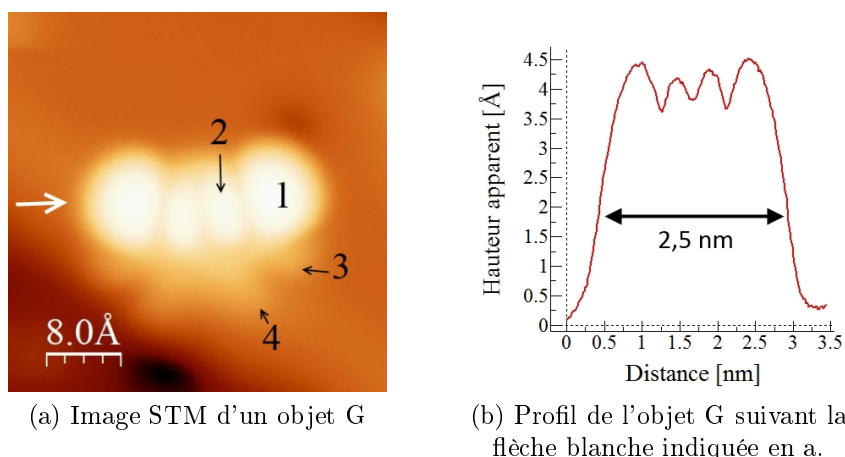


FIGURE III.38 – Images STM du passage d'un objet R à un objet C ( $V=1,4$  V,  $I=1$  pA,  $T=4,5$  K) (a) Image complète d'un objet C (b) Profil établi selon la flèche en a. (c) Passage d'un objet R à un objet C

Une troisième géométrie a également été observée sur NaCl, mais de façon beaucoup plus rare. Nommé G, l'objet présente un plan de symétrie axial comme l'objet C. Il est constitué d'une partie principale, d'une hauteur avoisinant 4,5 Å pour une dimension latérale de 2,5 nm, composée de quatre lobes (deux lobes 1 et deux lobes 2, comme indiqué figure III.39a), ainsi que d'une partie secondaire, beaucoup plus basse d'environ 1,25 Å, composée elle aussi de quatre lobes (deux lobes 1 et deux lobes 2, comme indiqué figure III.39a). Sur l'image STM, l'objet apparaît en bord de marche. Peu d'objets de ce type ayant été observés, il n'est pas encore possible de faire le lien entre la présence de cet objet et la proximité du bord de marche.


 FIGURE III.39 – Image et profil d'un objet G ( $V=1,3$  V,  $I=1$  pA,  $T=4,5$  K)

Nous pouvons remarquer que les différentes géométries observées sur NaCl présentent des dimensions latérales plus importantes que celles observées sur Ag(111). Cette différence peut être expliquée par le fait que la fine couche de NaCl permet de découpler les molécules du substrat et préserve ses propriétés électroniques. En revanche, lorsqu'elles sont adsorbées sur métal, celles-ci sont fortement couplées avec le substrat, ce qui pourrait entraîner un "recentrage" des états électroniques au niveau de la chaîne carbonée et expliquer ainsi la différence de taille observée.

### III. 4 Conclusion

Nous avons étudié, à travers ce chapitre, différents complexes de ruthénium et nous avons pu mettre en évidence des comportements spécifiques liés au degré d'oxydation du ruthénium central. En effet, les molécules contenant un atome central de ruthénium au degré d'oxydation III ont la particularité de s'adsorber selon deux géométries, une basse et une haute. De plus, elles présentent des signatures spectroscopiques identiques sous le niveau de Fermi. Les molécules contenant un atome central de ruthénium au degré d'oxydation II sont quant à elles plus mobiles et difficilement observables. Nous avons cependant pu, non seulement mettre en évidence une seule géométrie d'adsorption, mais aussi, et surtout, des signatures spectroscopiques au-dessus du niveau de Fermi. Cette différence de comportement spectroscopique entre ces deux familles de molécules reflète donc la différence de degré d'oxydation de l'atome de ruthénium et l'excès de charges de l'atome de Ru(II) par rapport à l'atome de Ru(III). Nous avons pu étendre nos investigations à l'étude d'un premier complexe contenant deux noyaux de ruthénium au degré d'oxydation III. Afin de préserver au maximum l'intégrité de la molécule au cours de l'évaporation, nous avons mis en place une technique d'évaporation pulsée. Après adsorption sur Ag(111), la molécule présente une géométrie unique. En revanche, plusieurs géométries ont été mises en évidence après adsorption sur une bicouche de NaCl. Nous avons



également observé un décalage des orbitales frontières vers les basses énergies lorsque la molécule est adsorbée sur NaCl. Pour être poursuivie, cette étude se doit d'être appuyée par une étude théorique complète afin de modéliser la ou les géométrie(s) d'adsorption et prédire les propriétés électroniques du complexe adsorbé. D'un point de vu expérimental, la prochaine étape sera l'étude d'un composé asymétrique constitué d'un atome de ruthénium III et d'un atome de ruthénium II. Il nous faudra donc être capable d'identifier de façon reproductible la charge de ces atomes. Une telle identification sur une molécule en trois dimensions sera complexe. Nous allons donc tout d'abord chercher à identifier et caractériser la présence de charges locales sur des molécules simples qui pourront nous servir de modèles dans la suite de nos expériences.

# CHAPITRE IV

## Étude de composés dérivés du pérylène

### IV. 1 Motivation

À terme, les diverses investigations faites sur les composés à base d'atomes de ruthénium devront se poursuivre par la mesure de l'état de charge d'un atome métallique dans une molécule extrêmement complexe. Afin d'anticiper ces mesures, il s'agit d'étudier une molécule "simple" qui puisse jouer le rôle de molécule modèle. Pour cela, nous nous sommes tournés vers l'étude de composés dérivés du pérylène.

Le pérylène est un hydrocarbure aromatique polycyclique de formule brute  $C_{20}H_{12}$ . Les composés à base de pérylène sont des molécules très intéressantes pour de nombreuses applications. Ces molécules ont connu un intérêt particulier pour leur usage dans le domaine de la photonique et de l'optoélectronique, où les molécules à base de pérylène sont utilisées à l'usage de pigments ou de colorants [104], dans les diodes électroluminescentes [105], les transistors [106], les cellules photovoltaïques [107, 108], ... Les caractéristiques optoélectroniques du pérylène sont liées au système  $\pi$  conjugué de sa structure polycyclique aromatique. Un nombre considérable de recherches s'est également orienté vers l'électronique basée sur des systèmes organiques, notamment pour le contrôle du transport électronique [109, 110]. Nos travaux se sont orientés sur deux molécules, la molécule d'acide 2-(3-pérylène) éthanoïque et son précurseur, la molécule de pérylène 3-carbaldéhyde. Elles seront respectivement abrégée APE et PC. La molécule APE présente localement des zones plus ou moins chargées. Le but est donc d'être capable de les repérer par NC-AFM et de comparer ces résultats à ceux obtenus pour une molécule de PC. Il s'agit d'une molécule "témoin" dont la répartition de charge est uniforme. Les résultats obtenus sur ces deux molécules, qui pourront ainsi être utilisées comme modèles dans le repérage et l'identification de charges locales moléculaires par NC-AFM. Pour cela, des méthodes ont déjà été développées dans les références [81, 111, 112]. Il s'agit tout d'abord de caractériser la force électrostatique exercée par une molécule sur la pointe par NC-AFM. En effet, ce type de force peut être distinguée par AFM grâce à sa dépendance quadratique en fonction de la tension de polarisation  $V$ . En mode non contact, la me-

sure à hauteur constante du décalage en fréquence  $\Delta f$  en fonction de la tension donne une parabole qui atteint un maximum en  $V = V^*$ . En comparant l'évolution des courbes  $\Delta f(V)$  et la valeur  $V^*$ , il sera alors possible de déterminer l'état de charge de la molécule adsorbée [60, 81, 111, 112].

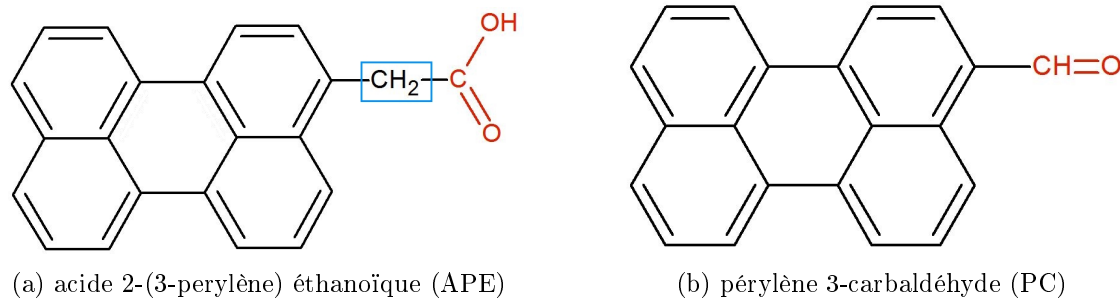


FIGURE IV.1 – Formules semi-développées des deux molécules étudiées. Le radical différent entre les deux molécules est explicité en rouge. Les atomes d'hydrogènes des cycles ainsi que les doublets non liants des atomes d'oxygène ne sont pas représentés pour des raisons de clarté.

Comme représenté sur la figure IV.1a, l'APE possède un groupement pérylène ainsi qu'un groupement carboxylique. La liaison entre le pérylène et les atomes d'oxygène est assurée via un carbone saturé, encadré en bleu, dont les quatre électrons périphériques sont impliqués dans des liaisons. Du fait de sa configuration électronique, les atomes d'oxygène du groupement acide possèdent deux doublets non liants. Il en résulte ainsi que le groupement carboxylique est plus riche en électrons que le groupement pérylène et va donc se comporter comme un donneur d'électrons. Cependant, le carbone saturé séparant les deux groupements tend à diminuer le transfert de charges, diminuant ainsi le moment dipolaire de la molécule. Son précurseur, le PC, possède quant à lui un groupement pérylène et un groupement aldéhyde. De ce fait, aucun pont saturé n'est présent entre les atomes d'oxygène et le pérylène et le transfert de charge est plus important.

Pour voir l'évolution du transfert de charge en fonction du groupement lié au pérylène, des calculs utilisant le code MOPAC (Molecular Orbital PACKage) ont été effectués. Pour cela, trois types de groupements ont été ajoutés au pérylène : un groupement COOH, un groupement COH, ainsi qu'un groupement CH<sub>3</sub>, séparés ou non du pérylène par un pont saturé CH<sub>2</sub>. Ces molécules sont représentées dans la table IV.1. Pour chaque molécule ont été calculés la somme des charges  $q_g$  de chaque atome du groupement considéré (COOH, COH ou CH<sub>3</sub>), ainsi que le moment dipolaire  $\vec{d}$  de la molécule (calculé à partir des charges atomiques et des doublets non liants<sup>1</sup>). Sa norme est exprimée en D et nous considérerons sa composante orientée selon l'axe  $\vec{e}_x$  indiqué sur la molécule 1. Prenons la molécule 1, correspondant à la molécule d'APE qui va être étudiée dans la suite de ce chapitre. Nous pouvons constater qu'une charge de 0,47 |e| est présente au niveau du

1. [http://openmopac.net/manual/dipole\\_moment.html](http://openmopac.net/manual/dipole_moment.html) (Page visitée le 25 février 2014)

Groupement	Représentation		Charge du groupement	Moment dipolaire
COOH	1		-0,47  e	0,035 D
	2		-0,093  e	-3,419 D
CHO	3		0,059  e	1,282 D
	4		0,034  e	-3,339 D
CH <sub>3</sub>	5		0,001  e	1,092 D
	6		0,004  e	1,15 D

TABLE IV.1 – Évolution de la charge du groupement considéré et du moment dipolaire projeté selon l'axe x pour différentes molécules en fonction de la présence ou non d'un pont saturé

groupement COOH et la molécule présente un moment de  $\vec{d} = +0,035 \vec{e}_x$ . Reprenons le même calcul sans le pont saturé (molécule 2). Une charge  $q_g = -0,093|e|$  est présente au niveau du groupement COOH et la molécule présente un moment  $\vec{d} = -3,419 \vec{e}_x$ . La diminution de la charge du COH met en évidence une augmentation du transfert de charge au niveau de la molécule, ce qui se traduit par une augmentation de la norme du moment dipolaire. Outre cette augmentation, il est intéressant de noter que l'absence du pont saturé a également modifié le sens du moment. Modifions le groupement lié au pérylène en considérant désormais un CHO. Avec le pont saturé (molécule 3),  $q_g$  vaut  $0,059 |e|$  et  $\vec{d} = 1,282 \vec{e}_x$ . Sans le pont (molécule 4 correspondant à la molécule PC) et comme dans le cas précédent,  $q_g$  a diminuée. Le transfert de charge a donc augmenté, ce qui se traduit également par une augmentation de  $\|\vec{d}\|$  de 1,282 D à 3,419 D et par un changement d'orientation du moment. Un dernier exemple consiste à considérer un groupement CH<sub>3</sub> simple. Les observations sont les mêmes. En effet, supprimer le pont revient à diminuer la charge du groupement CH<sub>3</sub> et augmenter le moment dipolaire de la molécule.

À travers ces calculs, nous avons pu mettre en évidence le fait que le pont saturé limite le transfert de charge entre le pérylène et le groupement considéré. Ce "blocage" est particulièrement visible pour des groupements fortement chargés, tels que COH ou COOH, à travers l'inversion du moment dipolaire. Les deux molécules étudiées, l'APE et le PC, sont donc censées présenter des comportements électroniques différents. La comparaison de ces deux molécules par NC-AFM pourrait donc s'avérer très utile afin de mettre en évidence la présence ou non d'un transfert de charge au sein de la molécule. Avant de parvenir à cette étude, il s'agit tout d'abord de caractériser les molécules par STM et AFM et d'étudier leur comportement sur les surfaces utilisées.

## IV. 2 Acide 2-(3-pérylène) éthanoïque ou APE

La molécule d'APE est composée d'un groupement pérylène et d'un groupement carboxylique. Cette molécule intervient dans la synthèse de molécules de type Lander afin de rallonger la partie externe du plateau et ainsi améliorer le contact avec les électrodes métalliques placées aux extrémités [51, 113].

### IV. 2. a Adsorption à l'ambiante

La molécule a dans un premier temps été évaporée, via un creuset, sur le substrat maintenu à température ambiante. Le substrat a par la suite été transféré dans la chambre du STM où il a été refroidit à 4,5 K. Nous avons pu constater que des objets ayant la forme d'un unique lobe étaient présents sur la surface. Ceux-ci ont principalement diffusé le long des bords de marche ou autour des défauts, mais se sont également auto-assemblés sur les plateaux. Nous pouvons remarquer figure IV.2a que les objets ont tendance à s'assembler. Ces assemblages s'organisent sur les plateaux par groupes de deux à dix molécules, la

présence de molécules uniques étant particulièrement faible. Nous pouvons remarquer la présence régulière de dimères, ce qui peut laisser penser qu'il s'agit de l'assemblage le plus stable. Le profil d'un des dimères observés est présenté figure IV.3b. Chaque monomère a un diamètre de 1,4 nm pour une hauteur apparente autour de 2,7 Å. Les centres de chaque monomère sont quant à eux séparés de 1,35 nm.

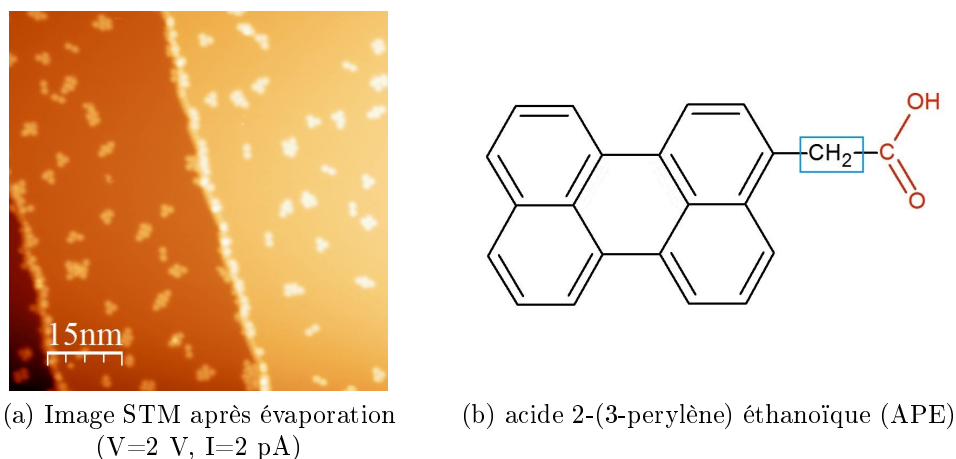


FIGURE IV.2 – Évaporation de molécules de PC sur le substrat d'argent maintenu à température ambiante

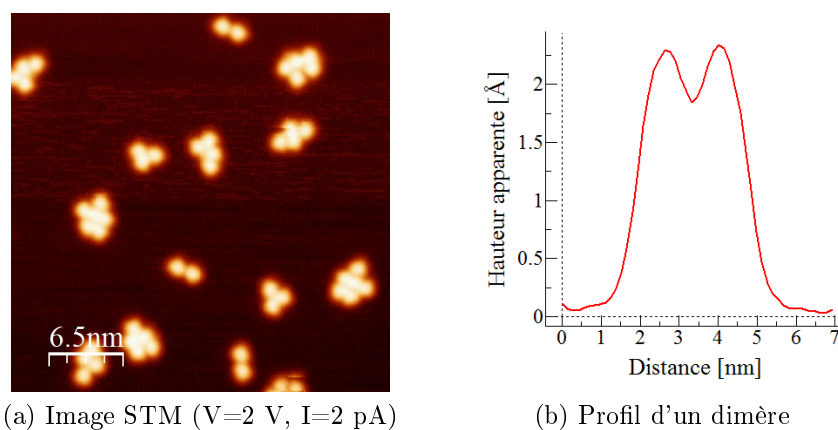


FIGURE IV.3 – Observation d'un dimère

Nous avons ensuite étudié les complexes contenant plus de deux monomères afin de repérer si cette distance était caractéristique au sein des assemblages. La valeur de 1,35 nm déterminée précédemment entre les centres de chaque monomère dans un dimère se retrouve dans les assemblages. Ces derniers correspondent donc eux-mêmes à des assemblage de dimères, auxquels peuvent venir se greffer des monomères isolés. Les flèches sur la figure IV.4 réparties par paire mettent en évidence la localisation des dimères dans chaque structure.

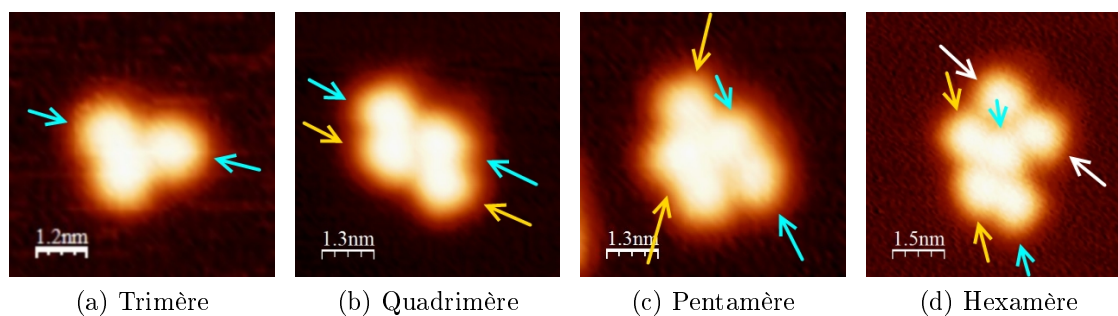


FIGURE IV.4 – Mise en évidence d'une longueur caractéristique dans les divers assemblages

La stabilité de l'assemblage en dimères a été plus particulièrement étudiée en utilisant la manipulation sous pointe STM. Il existe deux principaux types de manipulations en utilisant une pointe STM. La première, appelée "manipulation verticale", consiste à capter un objet sous la pointe afin de le déposer à un endroit donné [70,72,114,115]. Ce type de manipulation n'ayant pas été utilisé au cours de cette thèse, nous nous intéresserons au second type de manipulation, à savoir la manipulation latérale. Elle consiste à déplacer un atome ou une molécule le long d'une surface, sans le capter sous la pointe [116,117]. Le premier exemple, et de ce fait l'exemple le plus connu, est la manipulation par Eigler et Schweizer d'atomes de Xenon sur une surface de Nickel dans le but d'écrire le logo de la compagnie IBM [70]. Pour un atome, la nature du mouvement et le type d'interaction pointe-atome lors d'un processus de manipulation peuvent être déterminés grâce aux signaux de variation de courant si l'on travaille à hauteur constante ou réciproquement, grâce aux signaux de variation de hauteur si l'on travaille à courant constant [114,116,117]. Les forces entrant en jeu dans ce mécanisme ont été analysées par Bartels et al, ce qui leur a permis de distinguer trois modes de déplacement "basiques" [114] : le mode "pushing" où l'atome est "poussé" par la pointe STM, le mode "pulling" où il est "tiré" et le mode sliding, où il "glisse" sur la surface en restant juste sous la pointe. Ces modes sont principalement observés lorsqu'un atome est manipulé le long des directions cristallographiques denses, telles que les directions de type  $[1\bar{1}0]$  pour les surfaces (111). En effet, les atomes suivent principalement ces directions grâce à une barrière de diffusion moins haute que pour une direction "quelconque" [118]. Pour la manipulation d'objets 3D, des mouvements plus complexes ont pu être observés. En effet, ce type d'objet peut présenter de nombreux degrés de liberté, ce qui peut engendrer des modifications de leur géométrie afin de s'adapter aux changements de relief lors de la manipulation [44,72,117].

Quel que soit l'objet, la manipulation horizontale consiste en trois étapes principales : 1. approcher verticalement la pointe de l'objet à déplacer de manière à augmenter l'interaction pointe-objet, 2. déplacer la pointe parallèlement à la surface de façon à faire bouger l'objet grâce à l'influence de la pointe, 3. rétracter la pointe de façon à diminuer l'interaction avec l'objet afin qu'il reste à l'emplacement voulu. Ce protocole est illus-

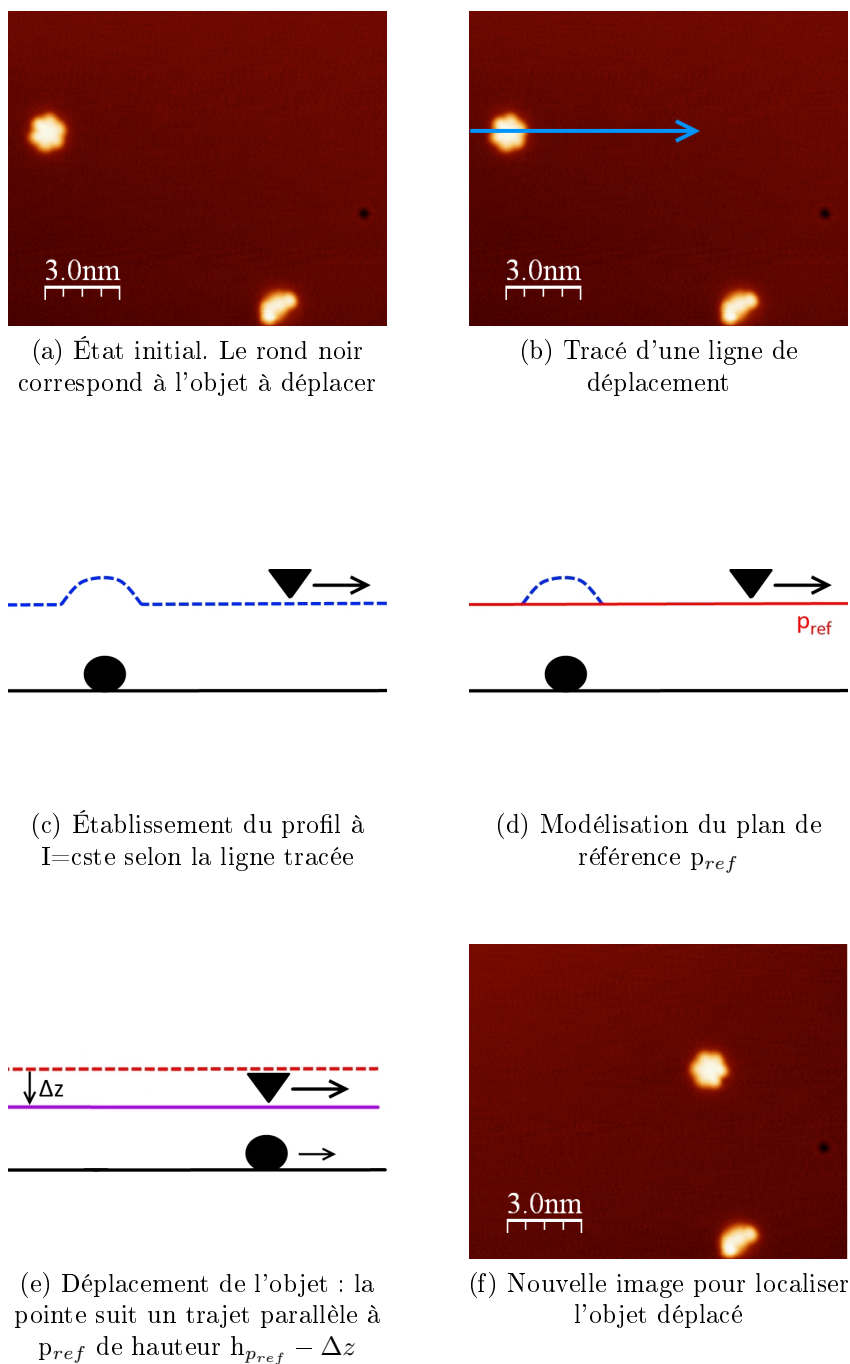


FIGURE IV.5 – Schéma des différentes étapes nécessaires pour manipuler un objet sur la surface, ici une molécule d'hexa-adamantyl-hexa-benzocoronène ( $Ad_6HBC$ )



tré figure IV.5 par la manipulation d'une molécule d'Ad<sub>6</sub>HBC (hexa-adamantyl-hexa-benzocoronène). Dans notre cas, les différentes étapes sont contrôlées via un programme Labview et le processus se déroule comme suit. Premièrement, l'utilisateur fait une image de la zone contenant l'objet à déplacer (figure IV.5a) puis trace une ligne qui correspondra au déplacement imposé à la pointe durant la manipulation (figure IV.5b). La boucle de régulation restant fermée, la pointe va suivre la ligne et en établir un profil (figure IV.5c). La partie basse du profil est modélisé par une droite dont l'équation va permettre de déterminer un plan de référence (figure IV.5d). La boucle de régulation est alors ouverte et la hauteur de la pointe est abaissée d'une valeur  $\Delta z$  par rapport au plan de référence défini précédemment. La pointe STM va alors se déplacer selon la ligne imposée par l'utilisateur tout en étant maintenue à une distance constante du plan de référence (figure IV.5e). Si la distance entre la pointe et l'objet à déplacer est assez faible, la pointe va pouvoir déplacer l'objet. À la fin du déplacement, la pointe est relevée à sa hauteur initiale, la boucle de régulation est refermée et une nouvelle image de la zone de travail est lancée (figure IV.5f). Il est possible de suivre le bon déroulement de la manipulation en enregistrant l'évolution du courant en fonction du temps, comme présenté figure IV.6. Au niveau de la flèche 1, le courant augmente légèrement, ce qui traduit la diminution de la hauteur de la pointe au début de la ligne de manipulation. En 2, le courant augmente brutalement. La pointe est donc à proximité immédiate de la molécule et la diminution de la distance pointe/molécule engendre une augmentation du courant. Le déplacement de la molécule induit alors des variations de courant au cours du temps. En 3, la pointe est relevée. La pointe n'interagit plus avec la molécule et le courant revient à la valeur de consigne.

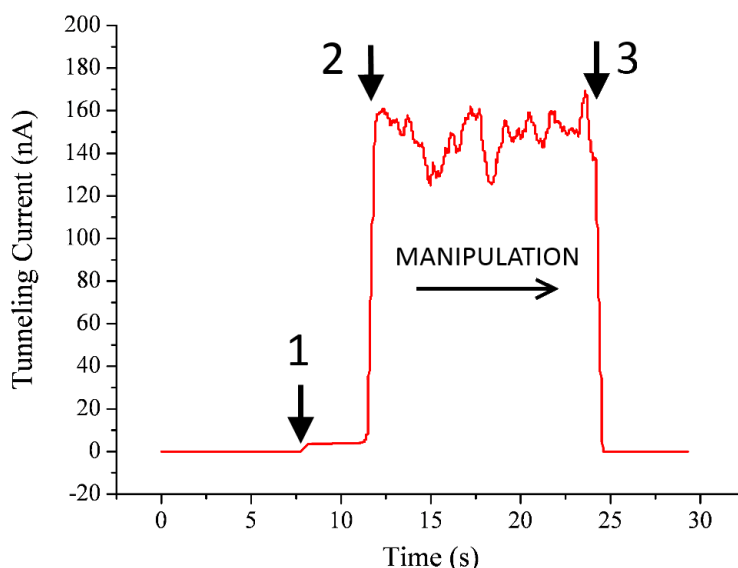


FIGURE IV.6 – Variation du courant  $I$  en fonction du temps lors de la manipulation d'une molécule d'Ad<sub>6</sub>HBC ( IV.5)

Nous avons manipulé deux types d'objets : un quadrimère et un trimère. Prenons tout d'abord l'exemple du quadrimère. Lors de l'imagerie, la pointe est entrée en interaction avec ce dernier et l'a déplacé sur la surface. Cependant, nous avons clairement pu constater que seul un des dimères s'était déplacé, et non l'assemblage entier ou un monomère seul. La même expérience a pu être renouvelée sur un trimère, mais cette fois-ci via une manipulation contrôlée. Nous avons utilisé le protocole de manipulation décrit précédemment afin de déplacer un trimère sur la surface (figure IV.7a). L'image STM enregistrée après manipulation montre que le trimère ne s'est pas déplacé entièrement sur la surface. En effet, ce dernier s'est séparé en deux parties : un dimère et un monomère. Nous n'avons donc déplacé que le dimère, le monomère étant resté à son emplacement initial. Le déplacement du dimère confirme ainsi sa stabilité. Les assemblages sont formés à partir de dimères, les monomères pouvant se greffer occasionnellement via des liaisons plus faibles.

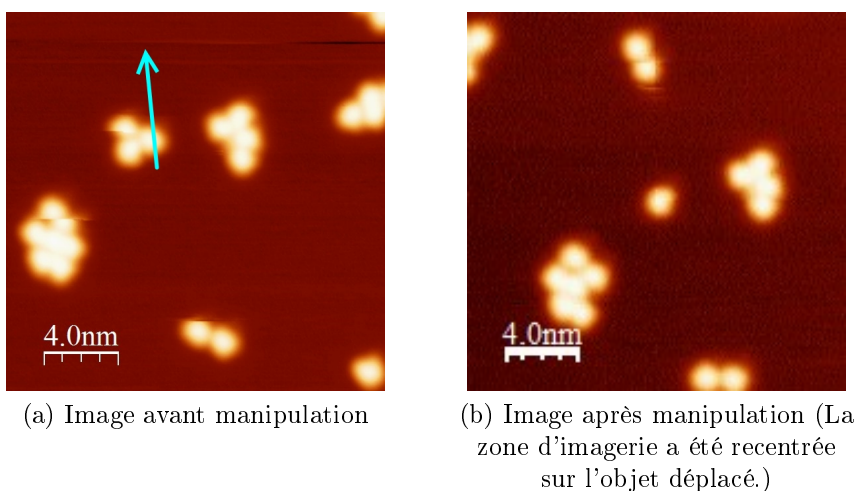


FIGURE IV.7 – Manipulation d'un trimère (Paramètres de manipulation :  $V=2$  V,  $\Delta z=-2$  Å)

Nous avons donc étudié les différentes possibilités de liaisons entre deux molécules d'APE afin que le complexe formé soit stable. La solution retenue consiste à faire intervenir deux liaisons hydrogène de type  $O=C-OH \cdots O=C-OH$ , dont l'enthalpie de liaison calculée atteint  $7,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $0,32 \text{ eV}$ ) en phase gaz [119]. Or cette enthalpie est supérieure à celle d'autres liaisons susceptible d'intervenir dans la formation du dimère, d'où la stabilité accrue de cette structure.

Cet assemblage en dimères explique aussi la chiralité de certains assemblages sur la surface. Nous prendrons deux types d'assemblages comme exemples : en trimères et en quadrimères. L'assemblage en quadrimère est encadré en jaune figure IV.9 et agrandi figure IV.10a. Il s'organise sous la forme d'un parallélogramme. Afin de mettre en évidence la chiralité, schématisons et observons chaque objet IV.10b. Nous pouvons constater

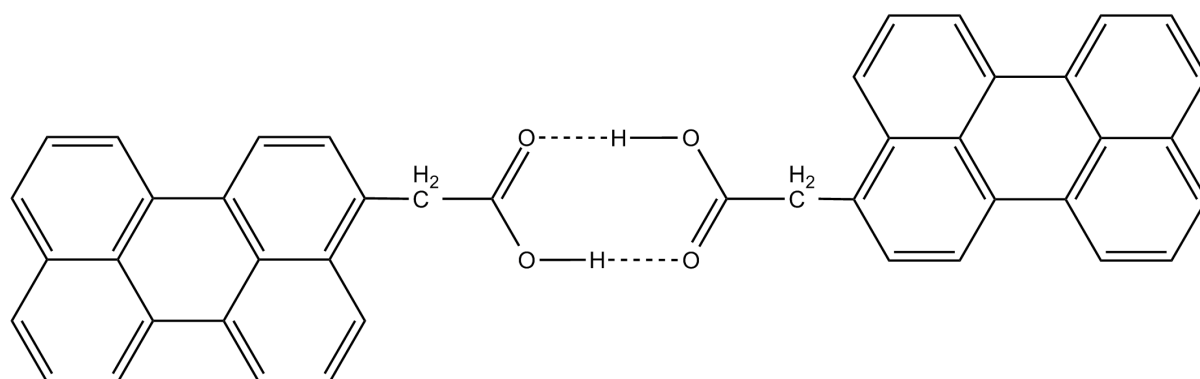


FIGURE IV.8 – Représentation développée d'un dimère. Les deux liaisons hydrogènes sont représentées en pointillés. Pour des raisons de clartés, les atomes d'hydrogène des groupements pérylènes ne sont pas représentés.

qu'après une légère rotation de l'objet 4', il est le symétrique de l'objet 4 par le plan miroir représenté en trait pointillé. Les deux objets sont donc chiraux avec la surface.

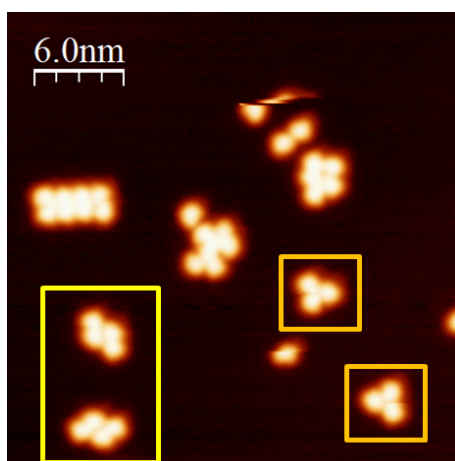


FIGURE IV.9 – Image STM mettant en évidence la chiralité sur la surface de quadrimères (cadre jaune) et de trimères (cadre orange) ( $V=2$  V,  $I=2$  pA)

Concernant les trimères, la chiralité est visuellement moins évidente. Les trimères sont schématisés par des triangles (figure IV.11). Le tracé des profils des différents côtés met en évidence trois distances différentes, chacune étant mesurée entre les sommets de chaque monomère. Nous retrouvons la longueur caractéristique du dimère de  $1,35 \text{ \AA}$  (notée  $n$ , en noir), ainsi que deux autres longueurs valant  $1,1 \text{ \AA}$  (notée  $r$ , en rouge) et  $1,2 \text{ \AA}$  (notée  $b$ , en bleu). Prenons comme référence la longueur  $r$  et tournons selon un sens horaire. Sur l'objet 3, la longueur  $r$  est suivie par la  $b$ , puis la  $n$ . Sur l'objet 3' en revanche, elle est suivie par la longueur  $n$ , puis la longueur  $b$ . Les deux orientations sont bien inversées et les trimères sont bien chiraux sur la surface.

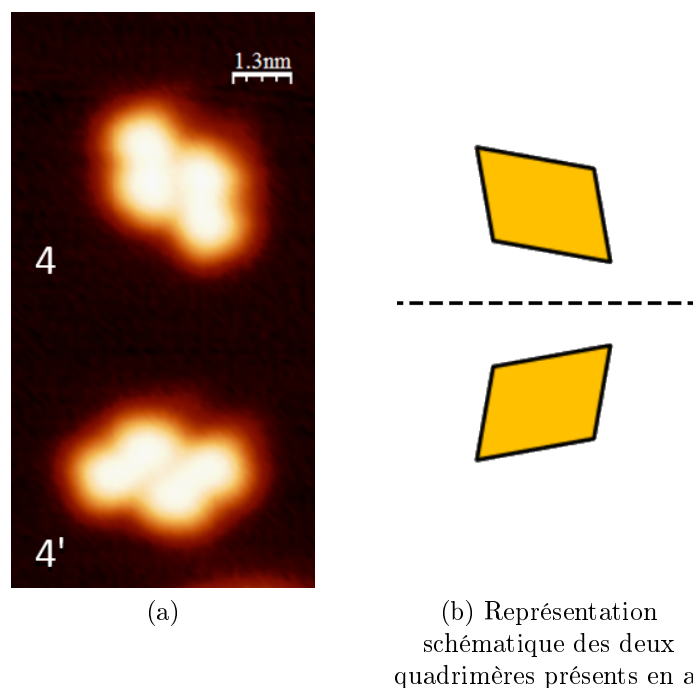


FIGURE IV.10 – Chiralité des structures en quadrimère. (a) Zoom sur le cadre en jaune figure IV.9 (b) Représentation schématique des objets présents en (a) et mise en évidence de la symétrie par le plan miroir représenté en pointillés.

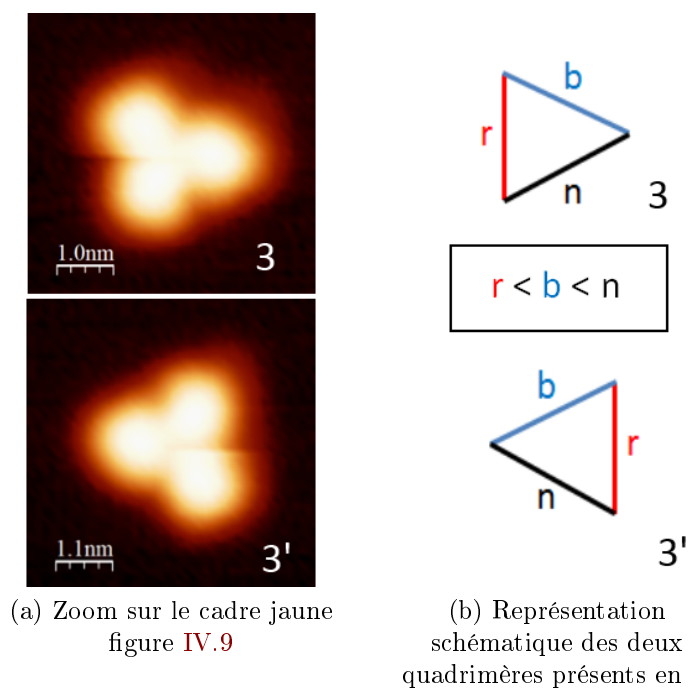


FIGURE IV.11 – Chiralité des structures en trimère en fonction des distances entre molécules

## IV. 2. b Déprotonation

Après adsorption sur le substrat d'argent refroidi à 4,5 K, les molécules sont présentes de manière isolée sur la surface. Elles ont une topologie identique peu importe la tension de polarisation, à savoir une forme légèrement rectangulaire, de hauteur apparente variant entre 1,4 Å à  $V = -2$  V et 2 Å à  $V = 2$  V et de largeur 2 nm. Cette invariance en topologie traduit le fait que la molécule est imagée avec une énergie dans le gap des états moléculaires où les images ne révèlent que la topologie de l'objet [28]. À petite échelle, et surtout en tension positive, les objets sont très mobiles sur la surface à cause de la faible réactivité molécule/surface. La molécule ayant une forte propension à perdre l'atome d'hydrogène de son groupement COOH, nous avons essayé de réaliser cette réaction sous pointe. Des cassures contrôlées de liaisons C-H via la pointe STM ont déjà été mises en évidence [88]. Plus particulièrement, l'équipe de Wilson Ho a pu rompre de telles liaisons sur différentes molécules adsorbées sur cuivre, telles que des molécules d'acétylène, de benzène ou de pyridine [89]. Afin de déprotoner le groupement carboxylique de la molécule d'APE, nous avons placé la pointe au dessus de l'objet à modifier avant d'ouvrir la boucle de régulation. La pointe a ensuite été éloignée d'une distance  $\Delta z = 1$  nm afin d'appliquer une impulsion de tension entre 4 V et 6 V pendant 100 ms. Le fait d'éloigner la pointe avant d'effectuer le pulse permet d'avoir un champ électrique plus largement réparti, et ainsi d'éviter que la molécule ne se déplace pendant l'opération.

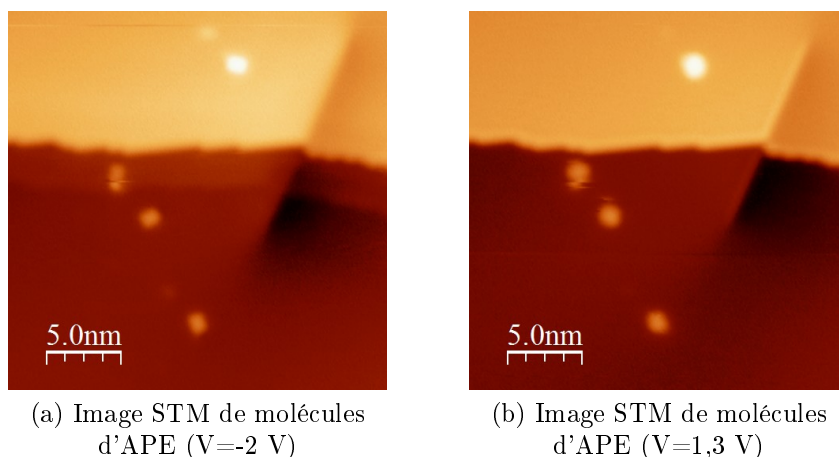


FIGURE IV.12 – Images STM d'une molécule d'APE selon la tension de polarisation ( $I = 2$  pA,  $T = 4,5$  K)

Les images faites après application de cette impulsion mettent en évidence la présence d'une zone sombre qui n'est visible que pour des tensions négatives. De plus, les molécules présentant cette zone sombre sont plus stables sur la surface. Ceci peut donc être le reflet d'un important transfert de charge extrêmement localisé avec la surface. Lorsque la molécule est adsorbée sur une surface de Cu(111), chaque objet présente systématiquement une zone sombre. La plus grande réactivité du cuivre pourrait donc induire une dépro-

tonation systématique de la fonction carboxylique et entrainer un transfert de charge avec le substrat. Cette manipulation est reproductible sur la quasi totalité des molécules adsorbées sur Ag(111) testées, ce qui permet de valider le protocole de déprotonation. Cependant, bien que les objets modifiés soient plus stables, ils sont toujours trop mobiles pour pouvoir étudier la nature de la zone sombre par NC-AFM.

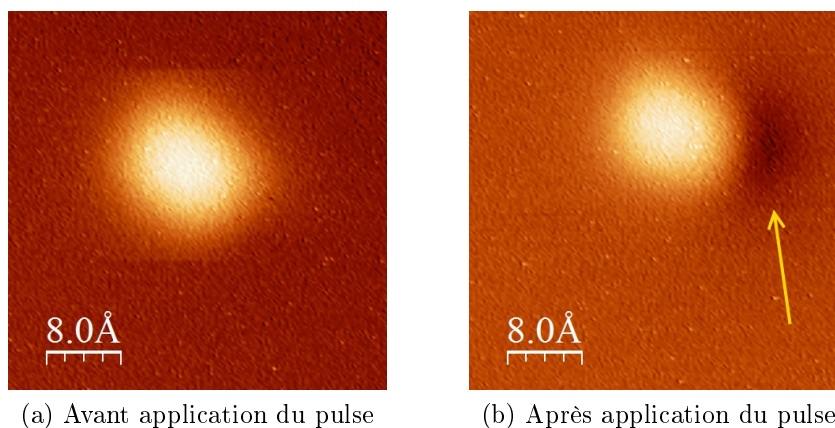


FIGURE IV.13 – Image STM d’une molécule d’APE avant et après application d’un pulse de tension ( $V=-3$  V,  $I=2$  pA,  $T=4,5$  K)

#### IV. 2. c Adsorption sur NaCl

La molécule d’APE a également été évaporée sur une surface d’Ag(111) (refroidie à 4,5 K), préalablement recouverte de films ultrafins de NaCl. Comme expliqué dans le chapitre 1 (Section I. 6), le découplage électronique induit par le film isolant est suffisant pour préserver un minimum les propriétés électroniques de la molécule après adsorption, et ainsi accéder à ses orbitales frontières.

Sur les couches fines de NaCl, la spectroscopie  $dI/dV$  d’une molécule d’APE présente deux pics distincts à partir de -2,5 V et 1,2 V séparés par une région de faible conductance. Ceux-ci révèlent la position respective des états moléculaires HOMO et LUMO [120]. Des topographies STM enregistrées à différentes tension de polarisation peuvent être directement corrélées à ces caractéristiques spectroscopiques. Ainsi, trois types d’images peuvent être obtenues. Lorsque la molécule est imagée à une tension se situant dans le gap des états moléculaires, soit entre l’état HOMO et l’état LUMO (figure IV.16), celle-ci apparaît comme un rectangle de faible hauteur apparente (de 1 à 2 Å selon la tension) sans structure intramoléculaire. Cette topologie rappelle celle obtenue lorsque la molécule est adsorbée sur métal. Dans ce cas, les orbitales HOMO et LUMO sont difficilement accessibles. Afin d’améliorer la résolution spatiale du microscope lors de l’observation des molécules sur la bicouche de NaCl pour des tensions de polarisation inférieures à -2,5 V et supérieures à 1,7 V, la pointe a été fonctionnalisée. En effet, il a été démontré que fonctionnaliser la pointe en captant un atome ou une molécule améliorerait nettement la

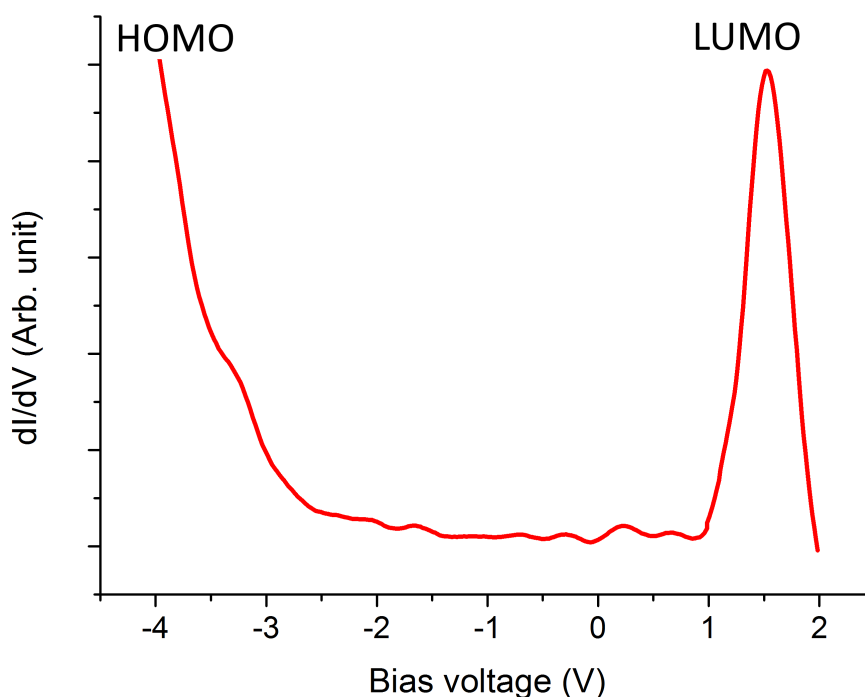


FIGURE IV.14 – Spectre  $dI/dV$  enregistré sur une molécule d'APE adsorbée sur une bicouche de NaCl.

résolution spatiale sur les molécules, que l'on soit en STM [28, 121] ou en AFM [81]. Par exemple, pour améliorer la résolution spatiale lors de l'investigation de molécules de pentacène, Meyer et al ont fonctionnalisé la pointe en captant une molécule. Leurs résultats sont présentés figure IV.15. Les deux premières lignes correspondent aux images STM d'une molécule de pentacène obtenues respectivement avec une pointe métallique et avec une pointe fonctionnalisée. La troisième ligne correspond aux images calculées de la molécule libre par DFT. Nous pouvons ainsi constater que lorsque la molécule est imagée avec une pointe fonctionnalisée, les images STM ressemblent plus fortement aux orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule libre.

Dans notre cas et afin d'accéder aux orbitales après adsorption sur NaCl, une molécule est d'abord captée sous la pointe. Pour cela, la pointe est asservie selon des conditions telles que  $I=1$  pA et  $V=700$  mV. Elle est alors placée au dessus de la molécule à capturer, puis la boucle de régulation est ouverte. La pointe est abaissée d'une hauteur  $z=-6$  Å et la tension diminué à  $-2$  V. Ces conditions ont pour effet d'augmenter l'interaction pointe/-molécule de façon à ce que cette dernière soit captée par la pointe. La capture se traduit par un pic de courant détecté en suivant son évolution au cours du temps. Une nouvelle image de la zone de capture est alors effectuée pour s'assurer que la molécule n'est plus sur la surface. Une image STM avant et après la capture sont représentées respectivement figures IV.16a et b.

Les images enregistrées à des tensions de polarisation inférieures à  $-2,5$  V (fi-

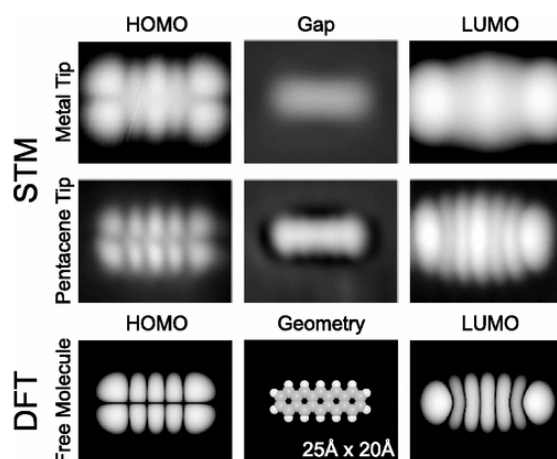


FIGURE IV.15 – Exemple d’amélioration de la résolution spatiale du STM grâce à la fonctionnalisation de la pointe par une molécule de pentacène [28].

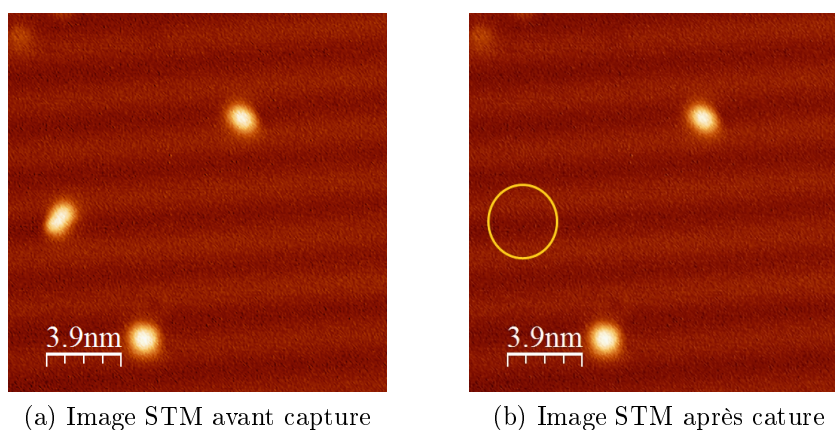


FIGURE IV.16 – Capture d’une molécule d’APE pour fonctionnaliser la pointe ( $V=700$  mV,  $I=2$  pA)

figure IV.17a) et supérieures à 1,7 V (figure IV.17b) ressemblent ainsi très fortement aux images calculées par la méthode AMO (Annexe) des énergies de recouvrement avec les orbitales HOMO et LUMO de la molécule libre (respectivement figures IV.17c et d). Ainsi, les images caractéristiques de l’orbitale HOMO (STM ou calculées) présentent des objets composés de huit lobes, deux lobes à chaque extrémité, ainsi que 4 lobes au centre entourés par trois plans nodaux (où la probabilité de présence des électrons est faible). La forme est asymétrique, puisque l’une de ses extrémités ne possède pas deux lobes de même dimension. Ceci traduit la présence du groupement COOH, comme le montre l’orientation de la molécule figure IV.17e. Les images (STM ou calculées) caractéristiques de l’état LUMO se compose de 2 lobes principaux de part et d’autre de l’orbitale. L’un de ces lobes est relié à un troisième lobe, plus petit. Ce pont indique l’orientation du groupement COOH, visible figure IV.17f. Enfin, l’orbitale LUMO présente, à l’extrémité



opposée à la fonction carboxylique, deux derniers lobes beaucoup moins intenses. L'excellente correspondance entre les images expérimentales et les images calculées montrent que les molécules adsorbées sur NaCl sont bien découplées du substrat et que la fonctionnalisation de la pointe STM permet d'avoir un très bon accès aux orbitales frontières.

### IV. 3 Précurseur : pérylène 3-carbaldéhyde

La molécule PC est issue du commerce. Comme présenté précédemment, elle est composée d'un groupement pérylène, ainsi que d'un groupement aldéhyde.

#### IV. 3. a Adsorption sur Ag(111)

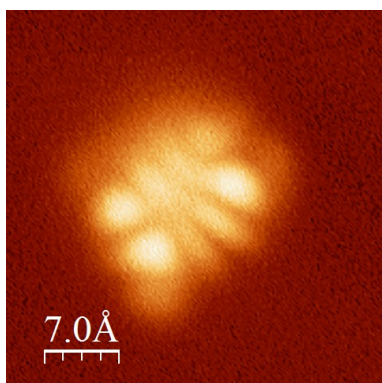
##### IV. 3. a. i Évaporation à l'ambiante

La molécule a dans un premier temps été évaporée, via un filament, sur le substrat gardé à température ambiante. Nous avons pu constater que des objets rectangulaires étaient présents sur la surface. Ceux-ci ont principalement diffusé le long des bords de marche ou autour des défauts, mais se sont également auto-assemblés sur les plateaux. Nous pouvons remarquer figure IV.18a que les objets ont tendance à se regrouper par trois, avec éventuellement un quatrième monomère pouvant s'ajouter au trimère déjà formé.

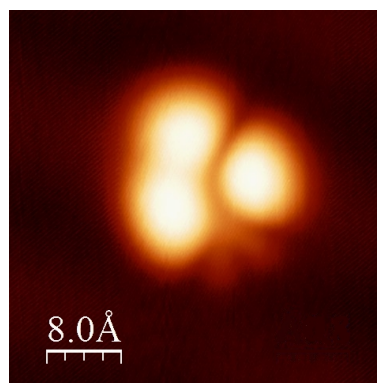
L'organisation des molécules dans la formation du trimère est moins intuitive que pour la formation du dimère d'APE. Il faut en effet invoquer la formation de liaisons de type  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \cdots \text{OH}_2$ , voire de liaisons  $\text{H} \cdots \text{H}$  pour expliquer les structures observées. Afin d'étudier la géométrie des auto-assemblages, un zoom sur un trimère et un quadrimère est présenté figure IV.19b. L'observation du trimère permet de remarquer que chaque monomère est orienté avec un angle de  $60^\circ$  par rapport à son voisin (figure IV.19c). Cet angle de  $60^\circ$  se retrouve si un monomère vient s'ajouter au trimère, comme le montre l'orientation des monomères 3' et 4' figure IV.19a et b. Comme pour la molécule d'APE, il est également possible de noter la chiralité des assemblages sur la surface. Ainsi, le trimère est orienté dans un sens anti-horaire, alors que le triplet de monomère composant le quadrimère est quant à lui orienté selon un sens horaire.

##### IV. 3. a. ii Imagerie par NC-AFM

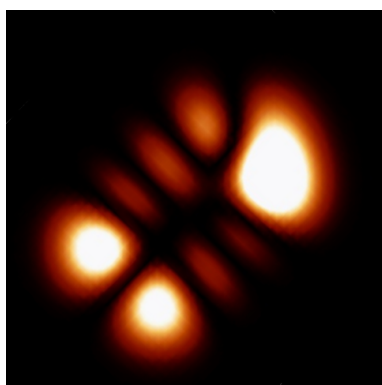
Nous avons également observé un trimère par NC-AFM, après avoir fonctionnalisé la pointe en captant une molécule de PC. L'image du décalage en fréquence obtenue est présentée figure IV.20a. Le halot sombre entourant l'assemblage est principalement dû aux forces attractives de Van der Waals et aux effets géométriques de la structure. Il est possible de distinguer, à l'intérieur de chaque monomère, la présence de cycles. Ces derniers sont particulièrement visibles sur le monomère 1. Ils sont au nombre de cinq et peuvent donc être identifiés comme étant les cycles du pérylène. Le manque de résolution



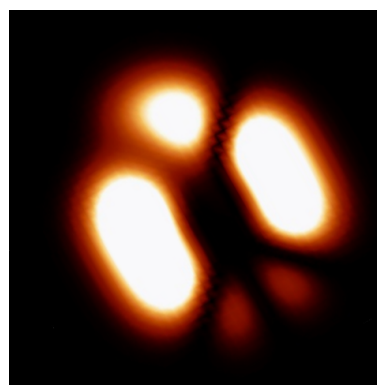
(a) Visualisation par STM de l'orbitale HOMO de la molécule (V=-3 V)



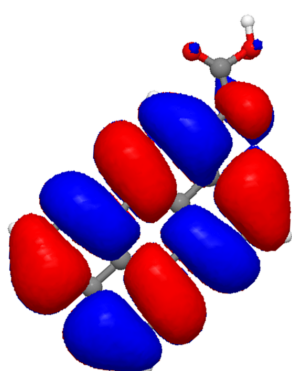
(b) Visualisation par STM de l'orbitale LUMO de la molécule (V=1,5 V)



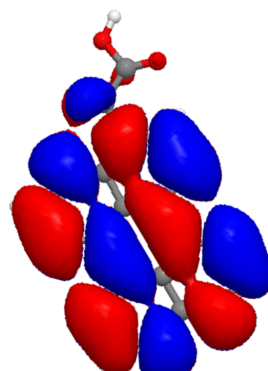
(c) Image calculée de l'énergie de recouvrement avec l'orbitale HOMO



(d) Image calculée de l'énergie de recouvrement avec l'orbitale LUMO



(e) Calcul de l'orbitale HOMO de la molécule



(f) Calcul de l'orbitale LUMO de la molécule

FIGURE IV.17 – (a)(b) Visualisation des orbitales par STM avec une pointe fonctionnalisée (c)(d) Image calculée par l'approche mono-orbitaire ( $\Delta z = -4 \text{ \AA}$ ) (e)(f) Calcul des orbitales

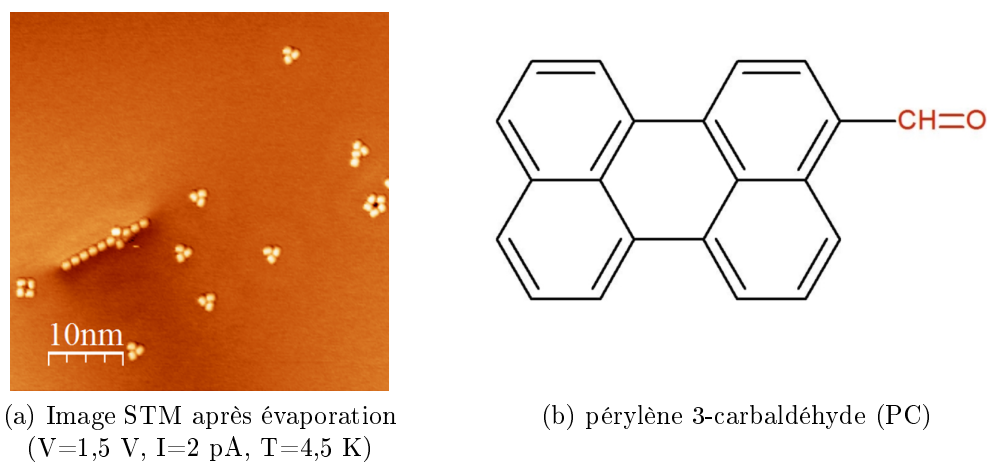


FIGURE IV.18 – Évaporation de molécules de PC sur le substrat d'argent maintenu à température ambiante

atomique au niveau du lobe 2 s'explique par la dérive verticale de la pointe au cours du balayage. En effet, environ vingt minutes sont nécessaires pour acquérir une image. Une faible dérive verticale de pointe (de l'ordre de quelques dixièmes d'angström par seconde) peut être suffisante pour changer le type d'interactions sondées [81, 122]. L'effet de dérive est d'ailleurs visible sur l'image. Le décalage en fréquence a en effet augmenté de 450 mHz et le courant de 200 pA entre le bas et le haut de l'image. Le plan de balayage de la pointe n'est donc pas strictement parallèle à la surface.

Si les cycles composant le pérylène sont particulièrement visibles, il n'en n'est pas de même pour le groupement aldéhyde. Il est tout d'abord possible que cette liaison ne soit pas exactement dans le même plan que le pérylène, ce qui la rendrait peu ou pas visible

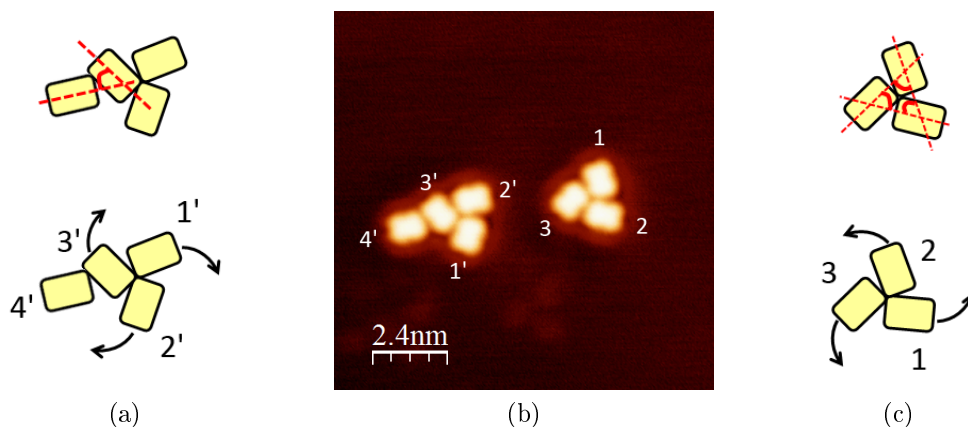


FIGURE IV.19 – Zoom sur l'organisation de l'assemblage en trimère et en quadrimère. (a) Vision schématique du quadrilobe (b) Zoom sur un quadrimère et un trimère de PC ( $V=1,5$  V,  $I=2$  pA,  $T=4,5$  K) (c) Vision schématique du trilobe

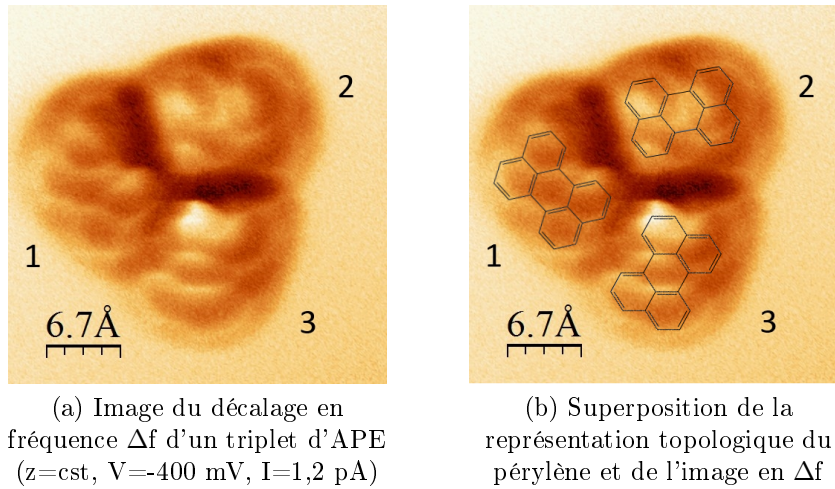


FIGURE IV.20 – Visualisation du squelette du pérylène grâce à une image NC-AFM à hauteur constante

à cette hauteur de pointe. Des liaisons CH-O ont été observées par Zhang et al. [123] sur des molécules de 8-hydroxyquinoline (8-hq) sur Cu(111) grâce à une pointe fonctionnalisée par une molécule de CO. Les auteurs mettent en évidence le fait que la liaison C=O de la molécule de 8hq peut être observée avec une pointe plus proche de la surface ( $\Delta z = 30$  pm) que pour l'observation des cycles. De plus, les images révèlent la présence de liaisons hydrogène entre les molécules. Outre les liaisons entre le groupement OH et l'atome d'azote de deux molécules, ils mettent en évidence la présence de liaisons H entre le cycle aromatique et le groupement OH dans les dimères et les trimères. Ce dernier type de liaison est visible en AFM grâce à la densité d'électron localisée autour de l'atome d'oxygène. Il sera donc intéressant de renouveler nos expériences afin de mettre ces liaisons en évidence. Nous pouvons cependant extrapoler de ces résultats un comportement pour nos molécules de PC. Ces dernières ne contenant pas d'atome d'azote, comme dans le cas des molécules 8hq, des liaisons entre l'oxygène du groupement aldéhyde et des atomes d'hydrogènes des cycles aromatiques sont donc les plus probables pour expliquer les arrangements observés.

#### IV. 3. a. iii Évaporation à basse température

La molécule de PC a été également évaporée sur Ag(111) et sur de fines couches de NaCl maintenues à la température de l'hélium liquide. Le résultat de l'évaporation est présenté figure IV.21.

Sur Ag (Zones A), les molécules, numérotées 1, ont une forme légèrement rectangulaire, de faible hauteur apparente (jusqu'à 1,9 Å). Seule cette géométrie a été observée. Sa forme rectangulaire ressemble à la forme rectangulaire du squelette moléculaire. La molécule est donc imagée à une énergie comprise dans le gap des états moléculaires. En revanche, pour une même tension de polarisation, les molécules (notées 2) adoptent une

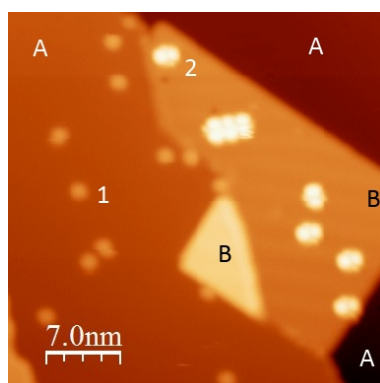
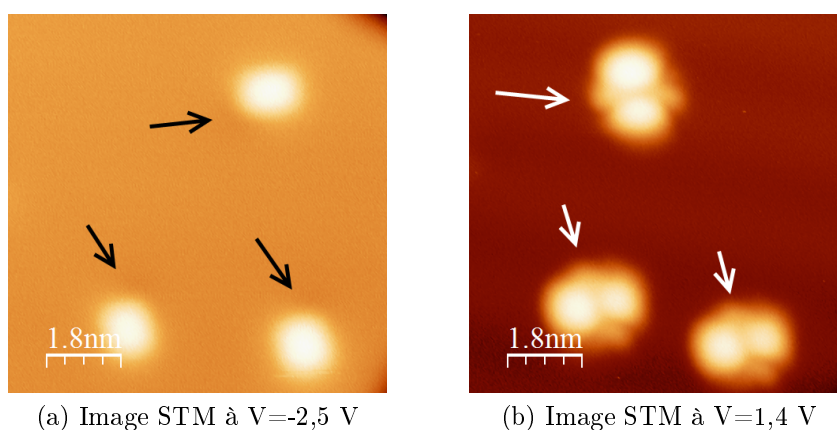


FIGURE IV.21 – Évaporation de PC sur film ultrafin de NaCl ( $V=1,5$  V,  $I=1$  pA) : les zones notées A correspondent à l'Ag, et les zones notées B au NaCl

géométrie plus complexe sur la bicouche de NaCl (zones B). La topographie de la molécule étant combinée avec la contribution des états moléculaires, l'image révèle donc l'état LUMO de la molécule. Cette dernière n'apparaît plus sous une forme rectangulaire, mais comme deux lobes légèrement asymétriques. Lorsque les tensions d'imagerie sont négatives, les objets restent de forme rectangulaire, mais un point noir de profondeur d'environ 7 pm apparaît au niveau de l'un des angles. Contrairement à la molécule d'APE observée précédemment, ce point noir n'a pas été induit par la pointe et est présent sur chaque molécule en dessous de 2 V sous le niveau de Fermi.



(a) Image STM à  $V=-2,5$  V

(b) Image STM à  $V=1,4$  V

FIGURE IV.22 – Image STM de molécules de PC adsorbées sur une bicouche de NaCl ( $I=2$  pA). Les flèches indiquent la position de la tache sombre observée pour des tensions négatives.

#### IV. 3. a. iv Interprétation

Afin d'interpréter les images obtenues, l'énergie de l'orbitale LUMO a été déterminée afin de calculer l'énergie de recouvrement de la molécule de PC par l'approche mono-

orbitale. La figure IV.23 montre une très forte similitude avec l'image STM expérimentale (en b). Cette image se caractérise par deux lobes principaux 1 et 3 séparés par un plan nodal. En haut de ce plan, un lobe avec un fort contraste (2) est accompagné par un lobe secondaire avec une très faible contribution. En bas de ce plan, deux lobes de contraste proche (notés 4 et 5) sont mis en évidence. La modélisation (figures IV.23c et IV.23d) met en évidence la position des différentes parties de la molécule. Le groupement aldéhyde se situe au niveau du simple lobe périphérique (lobe 3), le double lobe (4 et 5) correspondant au pérylène. En comparant les images IV.22a et IV.22b, nous pouvons constater que la zone noire est situé du côté du lobe périphérique simple (lobe 3). Elle est donc due à la présence du groupement aldéhyde. Supposons que le comportement de la molécule soit presque le même, qu'elle soit en phase gaz ou adsorbée sur la surface. En début de chapitre, nous avons noté que cette molécule en phase gaz était fortement polaire ( $\|\vec{d}\|=3.419$  D) et qu'elle présentait un fort transfert de charge de son groupement aldéhyde vers le pérylène. Ce transfert de charge a tendance à dépeupler le groupement CHO et à le rendre légèrement positif, d'où une diminution de la densité d'états occupés. En imageant la surface avec une tension de polarisation négative, la pointe va sonder cette diminution de la densité d'états occupés en la traduisant par une légère déplétion au niveau de la surface.

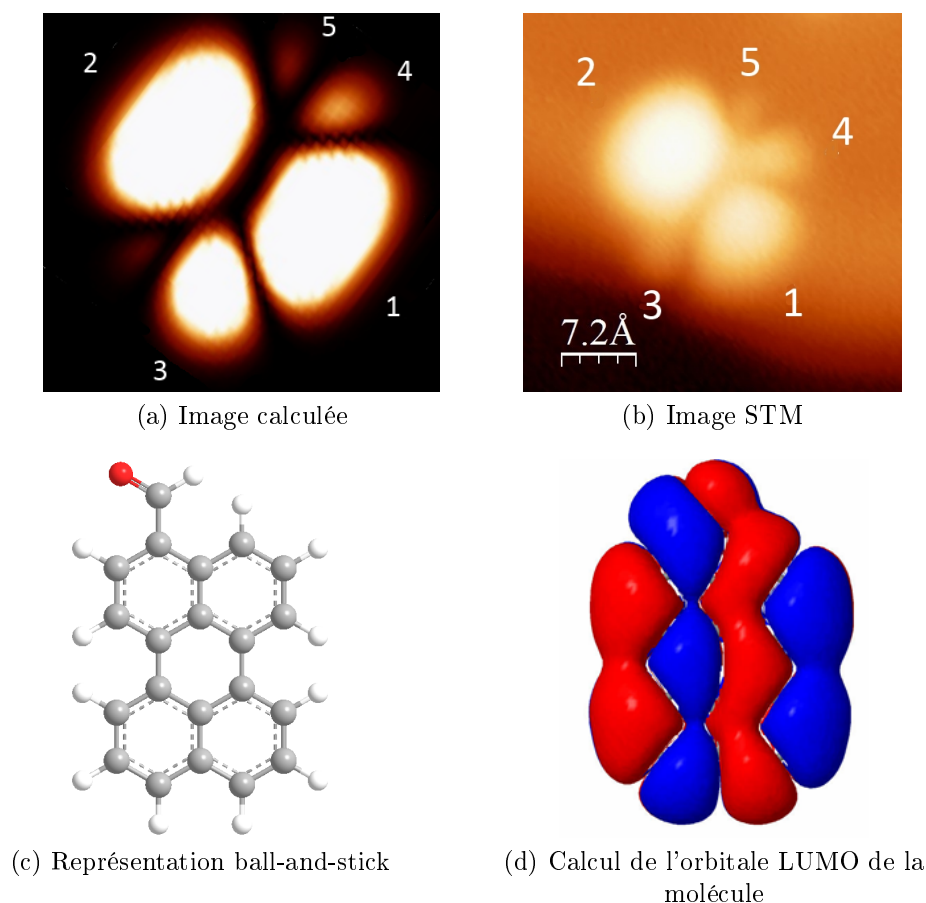


FIGURE IV.23 – **a.** Calcul de l'orbitale LUMO et de son énergie de recouvrement par l'approche mono-orbitale. **b.** Image STM d'une molécule adsorbée sur une bicouche de NaCl ( $V=1,2$  V,  $I=1$  pA) **c.** Représentation ball-and-stick d'une molécule de PC. **d.** Calcul des contributions positives et négatives de l'orbitale LUMO. Afin de faciliter la visualisation, les images **a** et **b**, ainsi que les images **a** et **b** ont la même orientation.



### IV. 3. b Évolution des topographies sur NaCl en fonction de l'énergie

#### IV. 3. b. i Description

Nous avons pu remarquer que lorsque les molécules de PC sont adsorbées sur la bicouche de NaCl, celles-ci ne présentent pas l'aspect caractéristique de l'orbitale LUMO pour la même tension de polarisation. Cette effet est visible figure IV.24. La figure IV.24a montre que les molécules A, B et C ont une morphologie caractéristique d'une énergie comprise dans le gap des états moléculaires, c'est à dire que la topographie ressemble à la forme du squelette moléculaire. À 1,2 V (figure IV.24b), la molécule A a acquis la géométrie caractéristique de l'état LUMO. La molécule B présente une géométrie intermédiaire, entre la celle de l'état LUMO et celle obtenue dans le gap des états moléculaires. Enfin, l'apparence de la molécule C correspond toujours à la topologie du squelette moléculaire. À 1,4 V (figure IV.24c), toutes les molécules présentent la géométrie caractéristique de l'état LUMO. Ainsi, la tension de polarisation nécessaire pour commencer à sonder les états inoccupés est atteinte beaucoup plus rapidement pour la molécule A que pour les molécules B et C. Nous pouvons remarquer que la molécule B est adsorbée à proximité d'un défaut. Sa présence peut modifier l'interaction molécule substrat et entraîner un léger décalage des niveaux d'énergie. À cause de la présence de ce défaut, nous considérerons principalement les molécules A et C.

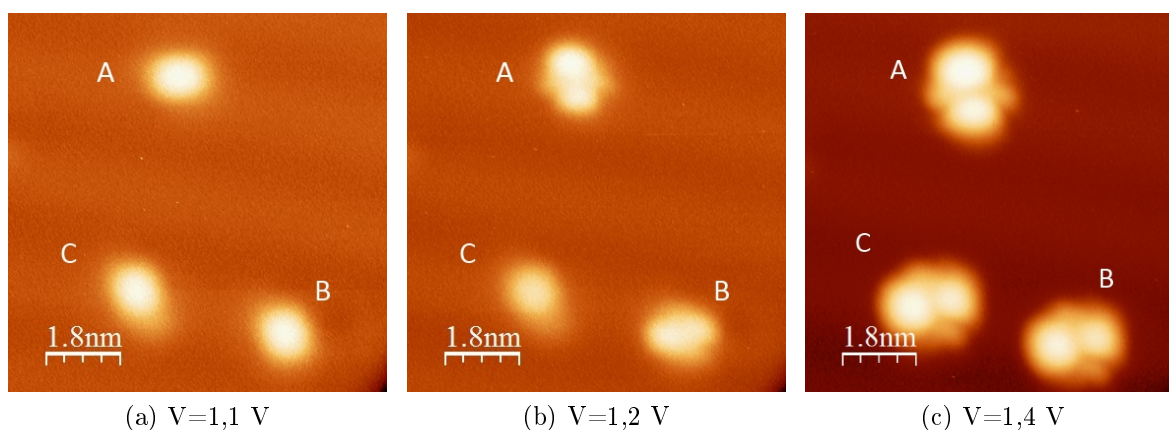


FIGURE IV.24 – Images STM de trois molécules de PC adsorbées sur NaCl en fonction de la tension de polarisation ( $I=2$  pA,  $T=4,5$  K)

Le décalage en énergie entre les molécules A et C semble dépendre essentiellement du site d'adsorption. Ceci est mis en évidence figure IV.25. La figure (a) montre les trois molécules A, B et C au début de la série d'images. À 1,2 V, la molécule C montre la même apparence que la molécule A, à savoir proche de la forme caractéristique de l'état LUMO. Sur la figure b, la tension d'imagerie de la molécule est toujours la même. Pourtant, l'emplacement de la molécule C a changé. En effet, celle-ci s'est légèrement déplacée vers



le bas de l'image en passant d'un creux vers un sommet du Moiré de NaCl. Ce déplacement a donc une forte probabilité d'avoir entraîné un changement de site. La morphologie de la molécule C a évolué. Avant déplacement, sa morphologie était proche de celle de la molécule A. En revanche, après déplacement, elle est plus proche de la molécule B. Le substrat semble donc jouer un rôle dans la répartition des états électroniques moléculaires.

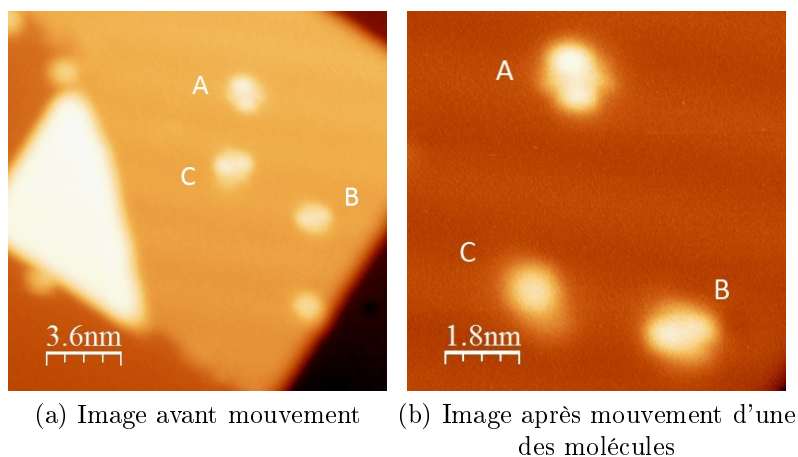


FIGURE IV.25 – Évolution de l'énergie de la LUMO avant et après déplacement de la molécule C ( $V=1,2$  V  $I=2$  pA,  $T=4,5$  K)

#### IV. 3. b. ii Interprétation : rôle du substrat

L'influence du substrat sur les images STM d'une molécule adsorbée dépend du site d'adsorption et de la symétrie résultant du système adsorbat/substrat. Par conséquent, la détermination du site d'adsorption est nécessaire. Sur des films ultrafins de NaCl(100), des images en résolution atomique peuvent être obtenues (Chapitre I. 6). En revanche, l'imagerie simultanée de la molécule et de la résolution atomique de la structure du NaCl est impossible à cause des faibles valeurs de courant nécessaires pour imager la molécule sans dommage. Afin de déterminer si les molécules sont bien adsorbées sur des sites différents, nous avons superposé à l'image figure IV.24c un réseau de paramètre de maille identique à celui du NaCl. Le NaCl s'organise selon une maille carrée. La surface étant de type (100), les bords de marche suivent une direction cristallographique de type [001] ou [010] et correspondent à une alternance d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Un réseau carré de NaCl aura donc la même orientation qu'un réseau carré d'ions  $\text{Cl}^-$  ou d'ions  $\text{Na}^+$ . Pour des raisons de clarté dans la schématisation du réseau, nous pouvons donc ne représenter qu'un seul type d'ion. De plus, nous ne cherchons pas à déterminer le site exact d'adsorption des molécules, mais seulement une éventuelle variation. Il n'est donc pas utile de pouvoir différencier avec exactitude les ions  $\text{Na}^+$  des ions  $\text{Cl}^-$ . Les paramètres importants du réseaux sont donc son paramètre de maille et son orientation.

Afin de déterminer l'orientation du réseau et de la répercuter sur l'image étudiée,

nous nous sommes aidés des bords d'îlots présents sur les images à plus grande échelle. La superposition de l'image étudiée et du réseau est présentée figure IV.26. Un même point de référence, marqué en rouge, a été déterminé pour chaque molécule, à savoir leur centre. Nous pouvons ainsi constater que le centre de la molécule A est situé entre quatre cercles (site hollow), alors que celui de la molécule C est situé au niveau d'un cercle (site top). Nous avons donc bien une différence de site d'adsorption entre les molécules A et C. À l'aide d'images STM acquises à différentes tensions de polarisation, il est possible d'estimer le décalage en énergie entre les molécules A et C à environ 100 meV. Nous pouvons également remarquer que les molécules B et C ont le même site d'adsorption. Pourtant, la tension nécessaire pour sonder l'état LUMO de la molécule B est comprise entre celles nécessaires pour sonder l'état LUMO des molécules A et C. Un simple défaut entre donc en jeu dans le décalage des niveaux d'énergie, ce qui confirme le rôle fondamental du substrat.

Il est admis que la bicouche de NaCl se comporte comme une couche diélectrique. Cette couche est par exemple à l'origine du décalage en énergie de l'état de surface des métaux vers les hautes énergies. Un tel effet a été modélisé par Repp and al. grâce à un modèle d'accumulation de phase à une dimension [26]. Pour cela, la fonction d'onde des électrons de surface est déterminée en comparant la phase de la fonction d'onde de la solution analytique dans le cristal métallique à la solution numérique en dehors du cristal. Cette dernière solution est elle-même obtenue en intégrant l'équation de Schrödinger pour un potentiel électrostatique. Ils montrent ainsi que le décalage en énergie de l'état de surface du métal considéré dépend de la structure de l'interface et de son environnement immédiat. De façon analogue, nous pouvons donc supposer que la variation de morphologie, et donc le décalage en énergie, observé sur les molécules de PC dépend fortement de l'environnement diélectrique lié à leur site d'adsorption. Ainsi, si le site d'adsorption change, le dipôle local "vu" par la molécule sera différent. L'image IV.26 met en évidence le fait que si le centre de la molécule A est adsorbé sur un ion  $\text{Na}^+$  (resp.  $\text{Cl}^-$ ), alors le centre de la molécule C est adsorbé sur un ion  $\text{Cl}^-$  (resp.  $\text{Na}^+$ ). Ce changement d'en-

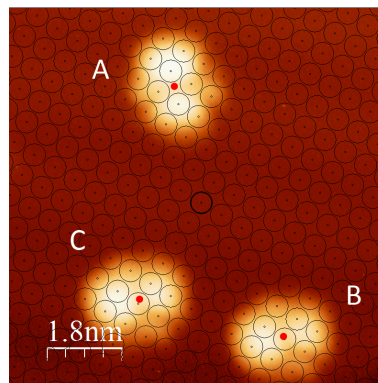


FIGURE IV.26 – Superposition d'un réseau de paramètre de maille identique au réseau de NaCl à une image STM enregistrée à  $V=1,4$  V et  $I=2$  pA

vironnement pour chaque molécule donc certainement la cause du décalage des niveaux d'énergie, et permet de comprendre la différence de morphologie observée à une tension de polarisation donnée.

## IV. 4 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre deux molécules pouvant servir de modèle dans le repérage de charges locales. Il s'agit de deux dérivées du pérylène, l'acide 2-(3-pérylène) éthanoïque (APE) et le pérylène 3-carbaldéhyde (PC). Ces molécules ont tout d'abord été adsorbées sur un substrat à température ambiante. Nous avons ainsi pu constater qu'elles s'assemblaient respectivement en dimères et en trimères via des liaisons hydrogène. Cette différence d'assemblage s'explique par les différentes liaisons possibles pour chaque entité (liaisons de type  $\text{HO-C=O}\cdots\text{HO-C=O}$  pour l'APE et  $\text{H}_2\text{C=CH}_2\cdots\text{OH}_2$  pour le PC). A basse température, les molécules ont été évaporées sur NaCl. Grâce au découplage molécule/substrat induit par le film isolant et après avoir fonctionnalisé la pointe STM, nous avons pu mettre en évidence des géométries caractéristiques des orbitales HOMO et LUMO des molécules. Ces résultats ont été confrontés avec succès aux calculs de structure électronique. Un point particulier a été soulevé sur l'adsorption des molécules sur NaCl. En effet, le site d'adsorption joue un rôle non négligeable car deux molécules identiques adsorbées sur un site différent présentent un décalage de l'ordre de 100 mV sur les états d'énergie. Enfin, la molécule d'APE a ouvert la voie à la caractérisation de charges localisées. En effet, après avoir effectué un pulse de tension au niveau d'une molécule, une légère déplétion est apparue à une des extrémités de la molécule. Cette manipulation sous pointe a très probablement entraîné, via l'effet du champ, la déprotonation du groupement carboxylique. Cependant, les différents résultats ont été obtenus par STM et nous n'avons pas encore eu la possibilité d'étudier ces molécules par NC-AFM. En effet, la poursuite de cette étude est ralentie par le fort dégazage des molécules et leur instabilité sous ultravide, ce qui nécessite des étuvages réguliers du microscope. Avant de continuer ces travaux, il s'agit donc de trouver une parade pour pouvoir observer ces molécules à basse température par NC-AFM.

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit avait pour but l'étude des molécules issues des premières étapes dans la synthèse d'une porte logique moléculaire par microscopie et spectroscopie tunnel et microscopie à force atomique en mode non contact, sous ultravide et à très basse température. Cette porte logique sera composée de quatre centres de ruthénium et sera activée ou désactivée en fonction de leur degré d'oxydation. Une telle molécule nécessite de nombreuses étapes de synthèse. De plus, sa géométrie en trois dimensions et sa taille importante engendrent de nombreuses interrogations quant à son comportement sur une surface. L'étude des produits issus des différentes étapes de synthèse sur une surface métallique devrait permettre de comprendre et de prévoir le futur comportement du complexe cible.

La première étape dans nos travaux a été l'étude de la première molécule issue de la synthèse du composé cible, le  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ . Constituée d'un atome de ruthénium au degré d'oxydation III, elle s'adsorbe sur  $\text{Ag}(111)$  et  $\text{Cu}(111)$  selon deux géométries d'adsorption, confirmées par des calculs  $\text{ASED}+$  et  $\text{ESQC}$ . Dans la première géométrie, notée T, les trois ligands dbm sont adsorbés sur la surface selon deux configurations, ce qui rend la molécule chirale avec la surface. Dans la seconde géométrie, notée B, deux des ligands sont adsorbés "à plat", formant une base carrée, tandis que le troisième ligand pointe perpendiculairement à la surface. Nous avons noté que la base avait la particularité de s'orienter selon les directions cristallographiques dense de type  $[1\bar{1}0]$  de la surface métallique. De plus, nos travaux ont mis en évidence la présence de signatures spectroscopiques caractéristiques de l'atome de ruthénium et situées sous le niveau de Fermi. Cette molécule a également été particulièrement intéressante à manipuler grâce à la pointe STM. Une première série de manipulations nous a permis de modifier une forme T de façon à obtenir une forme B, pour ainsi mettre en évidence que ces deux géométries provenaient du même objet. La deuxième série de manipulations sous pointe a concerné la forme B. Une fois modifiée par un pulse de tension, cette dernière donne une nouvelle forme ayant la particularité de switcher entre 2 ou 3 états. Dans les deux cas, ces deux types de manipulations ont été réalisées grâce au champ électrique induit par la pointe, et non grâce au courant. Nous avons également souligné l'importance de la forme de l'apex de la pointe. En effet, seule une pointe dont l'apex est assez arrondi permet de transformer un objet T en objet B. En revanche, une pointe avec un apex suffisamment fin est nécessaire pour

accéder au switch moléculaire observé. Ces manipulations sous pointe STM sont donc étroitement liées à l'aire d'application du champ électrique induit par la pointe.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié d'autres complexes constitués d'un noyau de ruthénium au degré d'oxydation III. Ces molécules ressemblent à la première molécule étudiée. Elles sont constituées de deux ligands dbm, et d'un troisième ligand R différent pour chaque molécule. Nous avons mis en évidence le fait que chacune des molécules étudiées s'adsorbait selon deux géométries. Comme pour la molécule de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ , la première géométrie est caractérisée par le fait que tous les ligands sont adsorbés sur la surface. Pour la seconde géométrie, les deux ligands dbm sont adsorbés à plat, le ligand R pointant perpendiculairement à la surface. Outre les ressemblances au niveau de la géométrie d'adsorption, tous ces composés présentent des signatures spectroscopiques identiques, situées sous le niveau de Fermi. Nous avons également étudié des composés constitués d'un atome de ruthénium au degré d'oxydation II. Ces composés sont peu stables sur la surface et ne semblent présenter qu'une seule géométrie d'adsorption. Les analyses spectroscopiques se sont révélées particulièrement intéressantes, puisqu'elles ont mis en évidence la présence de signatures spectroscopiques caractéristiques uniquement au dessus du niveau de Fermi. Cette particularité différencie donc le comportement de ces composés du comportement caractéristique des molécules constituées d'un noyau de ruthénium III. Les derniers résultats obtenus sur des composés à base de ruthenium ont été obtenus sur la toute première molécule contenant deux atomes métalliques. Cette dernière est symétrique et possède deux centres métalliques au degré d'oxydation III reliés par une chaîne carbonée. Volumineuse, elle a nécessité la mise en place d'une technique d'évaporation pulsée à partir d'un filament. De plus, la complexité de sa géométrie rend indispensable la présence d'un support théorique (calculs DFT, ESQC, ...). Cependant, nous avons pu étudier la molécule par spectroscopie tunnel. La molécule présente donc les mêmes signatures spectroscopiques que celles déjà observées sur les composés constitués à base de Ru(III). Cette information est particulièrement intéressante. En effet, elle met en évidence le fait que les caractéristiques spectroscopiques propres à l'atome de Ru(III) semblent persister dans les molécules complexes. L'objectif prochain est donc l'étude d'un composé asymétrique composé d'un atome de Ru(III) et d'un atome de Ru(II). Nous pourrions ainsi déterminer si chaque ruthénium garde ou non ses caractéristiques spectroscopiques propres. Ceci permettrait donc d'identifier au préalable chaque ruthénium constituant la molécule avant de pouvoir les étudier par NC-AFM.

Le complexe cible sera activé par un transfert de charge entre l'atome de ruthénium central et un des atomes métalliques périphériques. À terme, il paraît donc intéressant d'être à même de mesurer la charge d'un atome au sein d'une molécule complexe. Pour cela, nous avons choisi d'étudier deux molécules dérivées du pérylène, la molécule d'APE et la molécule de PC afin de tester la faisabilité de ces expériences sur des molécules modèles. Contrairement à la molécule de PC, l'APE présente des zones plus ou moins chargées grâce à la présence d'un carbone saturé entre les groupements pérylène et carboxylique. Ces molécules sont simples et présentent une géométrie plane tout à fait adaptée à des

mesures exploratoires par NC-AFM. Suite à des problèmes récurrents résultant de la volatilité des molécules lors des évaporations, nous n'avons pas encore pu repérer de charges. En revanche, nous avons caractérisé ces entités par STM. Lorsqu'elles sont évaporées sur un substrat à température ambiante, les molécules s'assemblent. Les molécules d'APE sont composées d'un groupement carboxylique. Elles peuvent alors s'organiser en dimères en formant des liaisons hydrogène de type  $\text{HOC}=\text{O} \cdots \text{HOC}=\text{O}$ . En revanche, ce type de liaison hydrogène n'est pas possible dans les molécules de PC qui sont constituées d'un groupement aldéhyde. Elles semblent ainsi s'organiser préférentiellement en trimères via la formation de liaison hydrogène de type  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \cdots \text{OH}_2$ . Lorsqu'elles sont évaporées sur un film ultrafin de NaCl refroidi à la température de l'hélium liquide, les molécules s'adsorbent de façon isolée sur la surface. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les géométries caractéristiques des états frontières de chaque molécule, résultats confrontés avec succès aux calculs de structure électronique. Cependant, ces états sont étroitement liés au site d'adsorption de la molécule sur la couche de NaCl. En effet, une légère variation de site peut entraîner le décalage en énergie des états moléculaires. La molécule d'APE permet également d'envisager la détection de charges localisées. En effet, après l'application d'un pulse de tension lorsque la pointe est en point fixe au dessus d'une molécule, une zone de sombre apparaît à l'extrémité de la molécule correspondant au groupement COOH. Il est donc probable que cette manipulation ait induit la déprotonation de l'un des atomes d'oxygène de ce groupement via l'effet du champ.

Ces travaux ouvrent la voie à de nombreuses perspectives. Concernant les composés à base de ruthénium, il sera intéressant d'étudier une molécule constituée d'atomes métalliques à des degrés d'oxydation différents. Il s'agira notamment d'étudier les centres métalliques afin de voir si chaque atome de ruthénium conserve les propriétés électroniques caractéristiques de son degré d'oxydation. En parallèle, il sera indispensable de trouver des protocoles pour continuer les investigations des molécules dérivées du pérylène sans altérer le bon fonctionnement du microscope. En effet, contrairement à la molécule de PC, l'APE doit présenter des zones plus ou moins chargées. Il sera donc intéressant d'étudier chaque zone par NC-AFM pour ainsi repérer des charges locales au sein d'une molécule. De telles connaissances obtenues sur des molécules planes pourront ensuite être étendues au repérage d'atomes chargés au sein des complexes 3D de ruthénium.



## Annexe : Calcul d'images par l'approche mono-orbitale

L'interprétation des images STM fait couramment appel à l'approximation de Tersoff et Hamann [7], qui associe la densité de courant à la densité locale d'états sous la pointe. Initialement développée pour expliquer les variations de courant dans des jonctions métalliques, cette approximation a largement été utilisée pour expliquer les images de molécules adsorbées sur métaux [124]. Depuis une dizaine d'années, une nouvelle méthodologie expérimentale consistant en l'emploi de films minces isolants [27, 28] permet d'obtenir des images STM dont la morphologie est très proche de celle des orbitales moléculaires. Ce fut plus particulièrement le cas pour la molécule de pentacène adsorbée sur une bicouche de NaCl [28, 29] : la hiérarchie énergétique et les topographies obtenues sont conformes aux calculs des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO). Cependant, ces images présentent des différences notables avec les orbitales de la molécule de pentacène isolée : dans le cas de l'image associée à la HOMO, les lobes aux extrémités apparaissent fortement amplifiés. Cet effet est également associé à une modulation dans la hauteur et la largeur apparente de la molécule. Ces différences peuvent paraître minimales dans le cas du pentacène, cependant une autre étude [120] rapporte la disparition de deux plans nodaux de la molécule de methyl terylene adsorbée sur NaCl. Si, dans un premier temps, l'interaction avec le substrat pouvait être évoquée, de nouvelles observations obtenues par imagerie Lock-In [125] ont permis de confirmer les précédents résultats expérimentaux : les lobes des extrémités de la molécule semblent amplifiés en hauteur et en largeur par rapport aux lobes centraux, et ce, pour toutes les orbitales.

Ces effets, que l'approximation de Tersoff et Hamann ne permet pas d'expliquer, sont pourtant parfaitement reproduits à l'aide de la méthode ESQC. Celle-ci est basée sur le calcul du coefficient de transmission d'un électron à une énergie donnée au travers d'un défaut [126]. Dans son application au STM, le défaut correspond à la jonction tunnel. Elle a dans un premier temps permis de calculer et d'expliquer les images STM du benzène adsorbé sur platine [127] ou rhodium [69]. Par la suite, cette méthode a été utilisée avec succès pour le calcul d'images de molécules adsorbées sur films isolants, sans pour autant qu'une analyse fine, similaire aux cas du benzène sur platine et rhodium, ne viennent expliquer les résultats obtenus. Ceci est principalement dû à l'augmentation quadratique des contributions au courant tunnel avec le nombre d'atomes constituant le système. Afin



d'essayer d'identifier l'origine des images obtenues par ESQC, une nouvelle méthode de calcul a été développée au sein du laboratoire : celle-ci est basée sur l'évaluation de la contribution de chacune des orbitales moléculaires au courant tunnel.

Avant de décrire la méthode de calcul employée, il convient de revenir sur la méthode ESQC : dans une forme "simple" [126], la méthode ESQC consiste en l'évaluation de la probabilité de transmission d'un électron dans une chaîne périodique de type — AAABAAA—. Ce calcul est réalisé à l'aide d'un Hamiltonien de type Tight Binding. Ici, les sites A correspondent aux sites atomiques du substrat et de la pointe, tandis que B représente un défaut qui n'est autre que la jonction tunnel. Si l'on considère un défaut ne comportant qu'une seule orbitale d'énergie  $\omega$ , le système peut être représenté par la figure A.1.

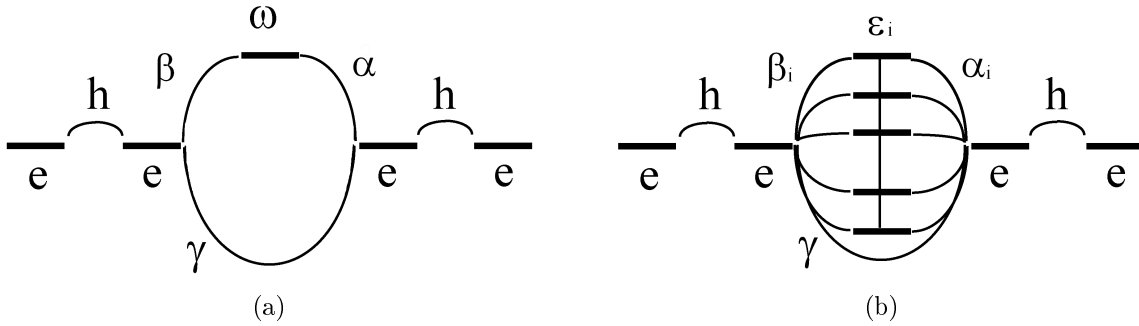


FIGURE A.1 – (a) Représentation d'un défaut entre 2 électrodes infinies.  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les couplages entre les électrodes et un défaut d'énergie  $\omega$ .  $h$  correspond au couplage entre les cellules élémentaires d'énergie  $e$ .  $\gamma$  représente le couplage entre électrodes, non considéré dans le cas présent. (b) Le même système après projection de l'orbitale du défaut dans une base d'orbitale atomiques. À chaque orbitale atomique est associée une énergie  $\epsilon_i$  ainsi que les couplages  $\alpha_i$  et  $\beta_i$ .

En appliquant la procédure décrite dans [126], nous retrouvons le coefficient de transmission suivant :

$$T(E) = \frac{4}{(Z + 1/Z)^2} \frac{1}{1 + \frac{[X - q(1 - W^2)]^2}{W^4(4 - q^2)}} \quad (1)$$

$$\text{avec : } q = \frac{E - e}{h}, X = \frac{\omega - e}{h}, Y = \frac{\alpha}{h}, Z = \frac{\beta}{\alpha} \text{ et } W = Y \sqrt{\frac{1 + Z^2}{2}}$$

Le nombre de systèmes physiques pouvant être décrits par cette équation est relativement important. Cependant nous pouvons nous restreindre à des défauts qui correspondent approximativement à l'idée que l'on se fait d'une molécule étudiée par STM :

- les couplages entre le défaut et les deux électrodes,  $\alpha$  et  $\beta$ , sont faibles comparativement à celui entre sites des électrodes,  $h$ .
- l'énergie du défaut  $\omega$  est relativement éloignée des limites de la conduction des électrodes  $|X| \ll 2$ .

- le couplage du défaut avec les électrodes est asymétrique pour tenir compte de la plus faible interaction entre la pointe et le défaut comparativement à celle entre défaut et le substrat ( $\alpha \ll \beta$ ).

Dans ces conditions, il apparaît que le coefficient de transmission prend la forme d'une lorentzienne dont la position énergétique ne dépend plus de  $\alpha$  :

$$E_0 = e + \frac{\omega - e}{1 - W^2} = e + \frac{\omega - e}{1 - \frac{\beta^2}{2h^2}} \quad (2)$$

À présent, si l'on se place au maximum du coefficient de transmission ( $X - q(1 - W^2) = 0$ ), celui ci prend une forme beaucoup plus simple :

$$T(E_0) = \frac{4}{(Z + 1/Z)^2} = \frac{4}{\left(\frac{\alpha}{\beta} + \frac{\beta}{\alpha}\right)^2} \quad (3)$$

Le coefficient de transmission ne dépend plus que des interactions entre le défaut et les électrodes. De plus, si l'on tient compte de l'asymétrie des couplages  $\alpha \ll \beta$ , alors :

$$T(E_0) = 4 \frac{\alpha^2}{\beta^2} \quad (4)$$

Afin d'utiliser ce résultat, il est nécessaire d'identifier l'évolution de ces deux paramètres lors de la réalisation d'une image STM. Nous pouvons raisonnablement considérer le fait que l'interaction entre la molécule et le substrat est inchangé quelque soit la position de la pointe. Cela signifie que  $\beta$  reste constant lors de l'imagerie.

Par contre, la position relative de la pointe par rapport à la molécule entraîne des valeurs différentes de  $\alpha$  : celui ci sera maximal sur les lobes et nul sur les plans nodaux. Il convient donc de calculer ce terme  $\alpha$  pour remonter à la contribution du couplage avec la pointe au coefficient de transmission.

Pour ce faire, il a été choisi d'utiliser la théorie des orbitales moléculaires, qui décompose une orbitale moléculaire  $|\psi_{OM}\rangle$  en somme d'orbitales atomiques  $|\psi_i\rangle$ , ainsi que la théorie d'Hückel étendue qui permet d'évaluer l'énergie de recouvrement entre orbitales atomiques.

$$\alpha = \langle \phi_{tip} | H | \psi_{OM} \rangle \quad (5)$$

avec

$$\psi_{OM} = \sum_{i=1}^{N_0} C_i |\psi_i\rangle \quad (6)$$

et finalement

$$\alpha = \langle \phi_{tip} | H | \sum_{i=1}^{N_0} C_i \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^{N_0} C_i \langle \phi_{tip} | H | \psi_i \rangle \quad (7)$$

$$\alpha = K \sum_{i=1}^{N_0} \left( \frac{\epsilon_{tip} + \epsilon_i}{2} \right) C_i \langle \phi_{tip} | \psi_i \rangle = K \sum_{i=1}^{N_0} \left( \frac{\epsilon_{tip} + \epsilon_i}{2} \right) C_i S_i = \sum_{i=1}^{N_0} \alpha_i \quad (8)$$

Ainsi, calculer l'énergie de recouvrement entre la pointe et une orbitale moléculaire revient à évaluer la contribution de chaque orbitale atomique à cette énergie. Cependant, ces contributions sont signées ce qui se traduit par un effet d'interférences entre elles.

Détails des calculs :

Afin de calculer  $\alpha$ , il est nécessaire d'évaluer le recouvrement  $S_i$  entre la pointe et chacune des orbitales atomiques de l'orbitale moléculaire en considérant que celles ci sont des orbitales de Slater. Pour cela, il convient de choisir une pointe ainsi que de déterminer les occupations  $C_i$  associées aux orbitales atomiques constituant la molécule. Pour la pointe, seule une orbitale de type 4s est considérée. Les occupations des orbitales atomiques sont, quant à elles, calculées à l'aide du programme MOPAC® (Molecular Orbital PACkage) en utilisant la méthode PM6. Il s'agit d'un programme de calcul semi-empirique de chimie quantique mis au point par Dewar et Thiel<sup>2</sup> [128]. Dans un fichier de sortie de MOPAC, les orbitales atomiques et les positions des atomes sont exprimées en coordonnées cartésiennes. Il est donc nécessaire, pour chaque orbitale atomique et pour chaque positions de la pointe de projeter chaque orbitales atomiques dans un système axial commun. Celui ci associe la droite passant par l'orbitale atomique et l'atome de pointe à l'axe z et va décomposer l'orbitale initiale en une somme de nouvelles orbitales atomiques (figure A.2).

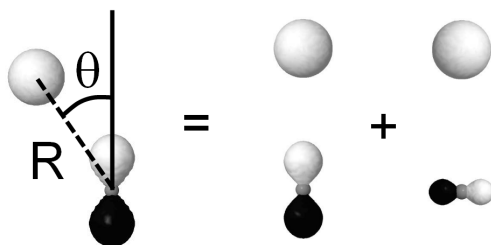


FIGURE A.2 – Représentation schématique d'une projection dans la base axiale commune d'une orbitale s et une orbitale p. Dans le cas présent, une p arbitrairement placée dans l'espace est décomposée en une  $p_z$  ( $m=0$ ) et une  $p_x$  ( $m=1$ ). La taille des lobes est proportionnelle aux nouvelles occupations. Le recouvrement S sera nul entre l'orbitale s de la pointe et l'orbitale  $p_x$ , contrairement au recouvrement avec la  $p_z$ .

Finalement, le recouvrement d'une de ces orbitales atomiques avec la pointe est calculé

2. <http://OpenMOPAC.net> (Page visitée le 25 février 2014)

à l'aide de la formule suivante :

$$\begin{aligned}
S_{n_a, l_a, n_b, l_b, m} = \langle \psi_{n_a, l_a, m} | \psi_{n_b, l_b, m} \rangle &= \frac{\xi_a^{n_a + \frac{1}{2}} \xi_b^{n_b + \frac{1}{2}}}{2} \left[ \frac{(2l_a + 1)(2l_b + 1)}{(2n_a)!(2n_b)!} \right]^{\frac{1}{2}} R^{n_a + n_b + 1} \\
&\sum_{j_a=0}^{(l_a-m)/2} \sum_{j_b=0}^{(l_b-m)/2} \sum_{P_a=0}^{n_a-l_a+2j_a} \sum_{P_b=0}^{n_b-l_b+2j_b} \sum_{q_a=0}^{l_a-m-2j_a} \sum_{q_b=0}^{l_b-m-2j_b} \sum_{k_a=0}^m \sum_{k_b=0}^m \cdot C_{l_a m j_a} \cdot C_{l_b m j_b} \\
&\frac{(l_a - m - 2j_a)!}{(l_a - m - 2j_a - q_a)! q_a!} \frac{(l_b - m - 2j_b)!}{(l_b - m - 2j_b - q_b)! q_b!} \frac{(n_a - l_a + 2j_a)!}{(n_a - l_a + 2j_a - P_a)! P_a!} \quad (9) \\
&\frac{(n_b - l_b + 2j_b)!}{(n_b - l_b + 2j_b - P_b)! P_b!} \frac{m!^2}{(m - k_a)! k_a! (m - k_b)! k_b!} (-1)^{k_a + k_b + m + P_b + q_b} \\
&B_{2k_a + P_a + P_b + q_a + q_b} \left( \frac{R(\xi_a - \xi_b)}{2} \right) \\
&A_{2k_b + n_a - l_a + 2j_a + n_b - l_b + 2j_b - P_a - P_b + q_a + q_b} \left( \frac{R(\xi_a + \xi_b)}{2} \right)
\end{aligned}$$

Pour illustrer l'effet des interférences dans le calcul du coefficient de transmission, un exemple simple n'impliquant qu'un faible nombre d'orbitales peut être détaillé. Il s'agit du cas de trois orbitales  $p_z$  aux occupations alternées. L'occupation des deux  $p_z$  extérieures vaut  $\frac{1}{2}$ , ( $C_1 = C_3$ ) tandis que l'occupation de l'orbitale centrale vaut  $C_3 = -\sqrt{1/2}$ . Ces valeurs sont choisies de manière à respecter la normalisation de l'orbitale moléculaire  $\sum_{i=1}^3 C_i^2 = 1$ . Ces orbitales correspondent à des orbitales atomiques 2p du carbone et sont placées à une distance de 2,4 Å, ce qui représente typiquement la distance entre cotés opposés du benzène.

Ainsi, la représentation de l'orbitale moléculaire donnera un plus gros lobe dans sa partie centrale et l'on peut s'attendre à ce qu'il en soit de même pour la densité d'états (figure A.3a). À présent, une orbitale 4s de cuivre va suivre une trajectoire spécifique représentant un balayage de pointe au dessus de la molécule. Celle ci va être déplacée suivant une droite passant à 6 Å au dessus des orbitales  $p_z$  et sur une distance de 2 nm. La figure A.3b représente l'énergie d'échange  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$  entre l'orbitale 4s et le groupe d'orbitales pour une position X donnée de la pointe. Du fait des signes des orbitales atomiques et de la position de la pointe, nous savons que  $\alpha_1$  et  $\alpha_3$  sont positifs, et que  $\alpha_2$  est négatif. Lorsque la pointe est en X=0, la contribution de la première  $p_z$  ( $\alpha_1$ ) va être la plus importante, du fait de sa proximité. Au fur et à mesure que la 4s se rapproche de celle ci,  $\alpha_1$  va augmenter, mais  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  aussi. Arrivé en X=0,75, la contribution négative de l'orbitale centrale ( $\alpha_2$ ) va augmenter plus vite du fait de son occupation et  $\alpha$  va commencer à décroître, jusqu'à devenir négatif. Si l'on poursuit le calcul, nous retrouvons une courbe symétrique pour l'autre coté de l'ensemble d'orbitales. Si l'on regarde  $\alpha$  au dessus de l'orbitale centrale, on peut voir qu'en valeur absolue, celui-ci est plus faible comparativement aux bords de l'ensemble d'orbitales. Le calcul de  $\alpha^2$ , qui est proportionnel au coefficient de transmission, donne bien trois lobes et deux plans nodaux

mais leurs amplitudes ne correspondent pas à ceux de la densité d'états. Le lobe central apparaît plus bas que les lobes des côtés du fait de l'interférence des trois contributions. De même, les lobes extérieurs ne correspondent pas aux positions des orbitales atomiques. Ceux-ci sont déplacés vers l'extérieur du fait de l'orbitale centrale.

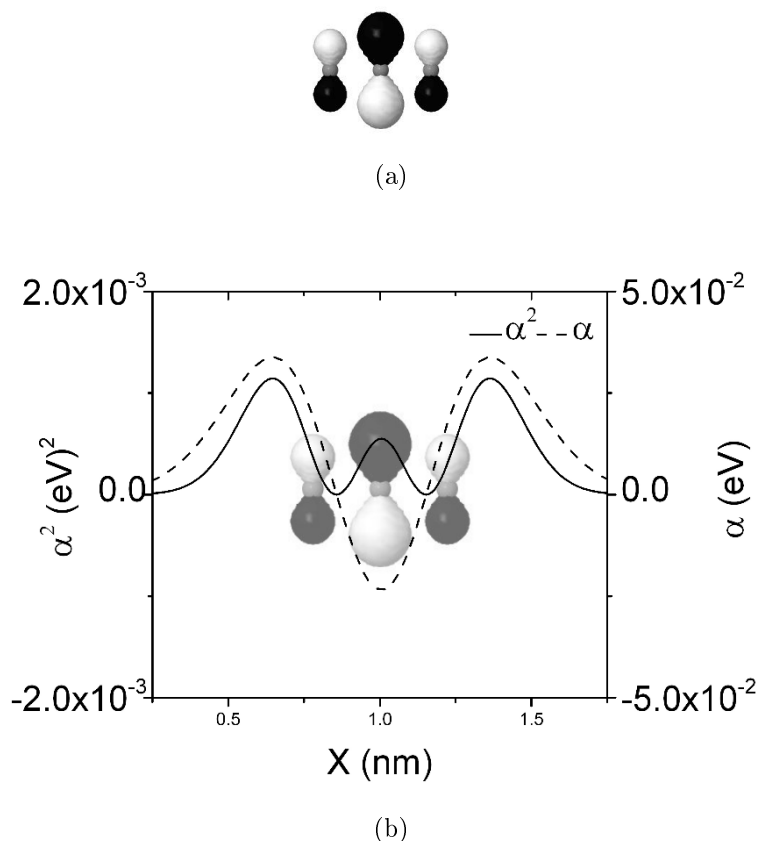


FIGURE A.3 – (a) Représentation de l'orbitale moléculaire utilisée (b) Tracé de  $\alpha$  et  $\alpha^2$  entre l'orbitale 4s et le groupe d'orbitales en fonction de la position  $X$  de la pointe

Le même calcul appliqué à la HOMO du pentacène rend parfaitement compte du résultat expérimental : les lobes extérieurs sont amplifiés et excentrés contrairement à la densité d'états associée à la même orbitale (figure A.4). Cette méthode de calcul présente l'avantage de pouvoir estimer et expliquer rapidement l'origine d'une image STM d'orbitale moléculaire. De plus, celle-ci modifie quelque peu la manière de voir la microscopie à effet tunnel : le recouvrement entre le pointe et les orbitales devient prépondérant dans la formation du contraste, plus que la densité d'états sous la pointe.

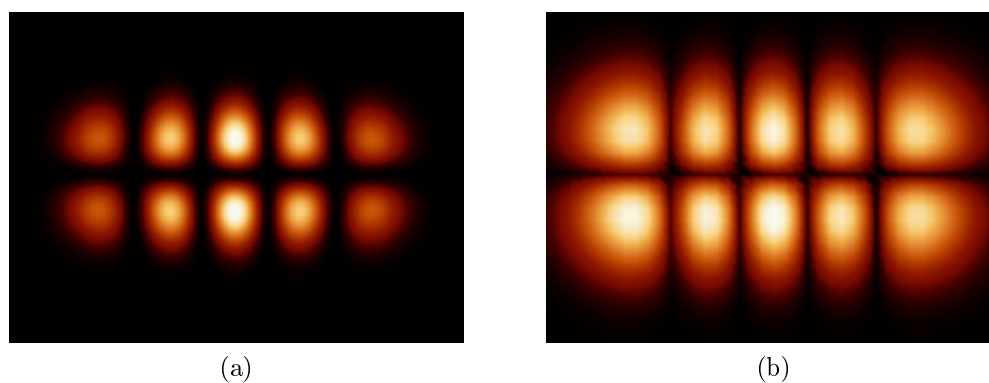


FIGURE A.4 – (a) Calcul de la densité d'états  $\psi^2$  associée à la HOMO de la molécule de pentacene dans un plan placé 6 Å au dessus du plan moléculaire. (b) Image du carré de l'énergie de recouvrement entre une orbitale 4s de cuivre et la HOMO du pentacene, calculée pour le même plan que a. Dimension des images : 2 nm x 1.5 nm.



# Bibliographie

- [1] Aviram, A. and Ratner, M. A. *Chemical Physics Letters* **29**(2), 277–283 (1974). [2](#), [163](#)
- [2] Mann, B. *Journal of Applied Physics* **42**(11), 4398 (1971). [2](#)
- [3] Binnig, G. and Technical, D. *Reviews of Modern Physics* **59**(1986), 615 (1987). [5](#), [9](#)
- [4] Simmons, J. G. *Journal of Applied Physics* **34**(6), 1793 (1963). [8](#)
- [5] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E. *Physical Review Letters* **49**(1), 57–61 (1982). [9](#)
- [6] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E. *Physical Review Letters* **50**(2), 120–123 (1983). [9](#)
- [7] Tersoff, J. and Hamann, D. R. *Physical Review B* **31**(2), 805–813 (1985). [10](#), [147](#)
- [8] Lang, N. (1986). [11](#)
- [9] Stroscio, J., Feenstra, R., and Fein, A. *Physical Review Letters* **57**(20), 2579–2582 (1986). [11](#)
- [10] Binnig, G. and Quate, C. F. *Physical Review Letters* **56**(9), 930–933 (1986). [13](#), [16](#)
- [11] Giessibl, F. J., Hembacher, S., Herz, M., Schiller, C., and Mannhart, J. *Nanotechnology* **15**(2), S79–S86 (2004). [13](#), [25](#)
- [12] Giessibl, F. J. *Reviews of Modern Physics* **75**(3), 949–983 (2003). [15](#)
- [13] Hamaker, H. *Physica* **4**(10), 1058–1072 (1937). [15](#)
- [14] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces : Revised Third Edition*. (2011). [15](#)
- [15] Albrecht, T. R., Grütter, P., Horne, D., and Rugar, D. *Journal of Applied Physics* **69**(2), 668 (1991). [17](#)
- [16] Ibe, J. P. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **8**(4), 3570 (1990). [23](#)
- [17] Takeuchi, N., Chan, C., and Ho, K. *Physical Review B* **43**(17), 13899–13906 (1991). [29](#)
- [18] Wöll, C., Chiang, S., Wilson, R., and Lippel, P. *Physical Review B* **39**(11), 7988–7991 (1989). [29](#)



- [19] Van Hove, M., Koestner, R., Stair, P., Bibérian, J., Kesmodel, L., Bartoš, I., and Somorjai, G. *Surface Science* **103**(1), 189–217 (1981). [29](#)
- [20] Barth, J., Brune, H., Ertl, G., and Behm, R. *Physical Review B* **42**(15), 9307–9318 (1990). [29](#)
- [21] Hanke, F. and Björk, J. *Physical Review B* **87**(23), 235422 (2013). [30](#)
- [22] Shockley, W. *Physical Review* **56**(4), 317–323 (1939). [30](#)
- [23] Paniago, R., Matzdorf, R., Meister, G., and Goldmann, A. *Surface Science* **336**(1), 113–122 (1995). [30](#)
- [24] Kevan, S. and Gaylord, R. *Physical Review B* **36**(11), 5809–5818 (1987). [30](#)
- [25] Hörmandinger, G. *Physical Review B* **49**(19), 13897–13905 (1994). [30](#)
- [26] Repp, J., Meyer, G., and Rieder, K.-H. *Physical Review Letters* **92**(3), 1–4 (2004). [31](#), [33](#), [141](#)
- [27] Lagoute, J., Kanisawa, K., and Fölsch, S. *Physical Review B* **70**(24), 245415 (2004). [31](#), [147](#)
- [28] Repp, J., Meyer, G., Stojković, S., Gourdon, A., and Joachim, C. *Physical Review Letters* **94**(2), 026803 (2005). [31](#), [128](#), [130](#), [131](#), [147](#)
- [29] Repp, J., Meyer, G., Paavilainen, S., Olsson, F. E., and Persson, M. *Science (New York, N.Y.)* **312**(5777), 1196–9 (2006). [31](#), [147](#)
- [30] Liljeroth, P., Repp, J., and Meyer, G. *Science (New York, N.Y.)* **317**(5842), 1203–6 (2007). [31](#)
- [31] Glöckler, K., Sokolowski, M., Soukopp, a., and Umbach, E. *Physical review. B, Condensed matter* **54**(11), 7705–7708 (1996). [31](#)
- [32] Barjenbruch, U ; Fölsch, S ; Henzel, M. *Surface Science* **211/212**, 749–758 (1989). [31](#)
- [33] Bennewitz, R., Foster, a., Kantorovich, L., Bammerlin, M., Loppacher, C., Schär, S., Guggisberg, M., Meyer, E., and Shluger, a. *Physical Review B* **62**(3), 2074–2084 (2000). [32](#)
- [34] Mauch, I. *Surface Science* **522**(1-3), 27–33 (2003). [32](#)
- [35] Riemann, a., Fölsch, S., and Rieder, K. *Physical Review B* **72**(12), 1–10 (2005). [32](#)
- [36] Pivetta, M., Patthey, F., Stengel, M., Baldereschi, A., and Schneider, W.-D. *Physical Review B* **72**(11), 1–6 (2005). [33](#)
- [37] Bendounan, A., Cercellier, H., Fagot-Revurat, Y., Kierren, B., Yurov, V., and Malterre, D. *Physical Review B* **67**(16), 165412 (2003). [33](#)
- [38] Jian, W., Su, W., Chang, C., and Tsong, T. *Physical Review Letters* **90**(19), 196603 (2003). [33](#)
- [39] Ploigt, H.-C., Brun, C., Pivetta, M., Patthey, F., and Schneider, W.-D. *Physical Review B* **76**(19), 1–5 (2007). [33](#)

- [40] Hebenstreit, W. *Surface Science* **424**(2-3), L321–L328 (1999). [33](#), [36](#)
- [41] Olsson, F., Persson, M., Repp, J., and Meyer, G. *Physical Review B* **71**(7), 1–8 (2005). [36](#), [37](#)
- [42] Joachim, C., Gimzewski, J. K., and Aviram, a. *Nature* **408**(6812), 541–8 (2000). [43](#)
- [43] Hliwa, M., Bonvoisin, J., and Joachim, C. *Architecture and Design of Molecule Logic Gates and Atom Circuits*. Advances in Atom and Single Molecule Machines. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2013). [43](#)
- [44] Moresco, F., Meyer, G., Rieder, K.-H., Ping, J., Tang, H., and Joachim, C. *Surface Science* **499**(1), 94–102 (2002). [49](#), [122](#)
- [45] Grill, L., Rieder, K.-H., Moresco, F., Stojkovic, S., Gourdon, A., and Joachim, C. *Nano letters* **6**(12), 2685–9 (2006). [49](#)
- [46] Labidi, H. *Manipulations électriquement induites de molécules individuelles à la surface de semiconducteurs : vers les dispositifs bi-moléculaires*. PhD thesis, (2012). [49](#), [113](#)
- [47] Lippel, P., Wilson, R., Miller, M., Wöll, C., and Chiang, S. *Physical Review Letters* **62**(2), 171–174 (1989). [49](#)
- [48] Liljeroth, P., Repp, J., and Meyer, G. *Science (New York, N.Y.)* **317**(5842), 1203–6 (2007). [49](#)
- [49] Papageorgiou, N., Salomon, E., Angot, T., Layet, J.-M., Giovanelli, L., and Lay, G. L. *Progress in Surface Science* **77**(5-8), 139–170 (2004). [49](#)
- [50] Uhlmann, C., Swart, I., and Repp, J. *Nano letters* **13**(2), 777–80 (2013). [49](#)
- [51] Gourdon, A. *European Journal of Organic Chemistry* **1998**(12), 2797–2801 (1998). [49](#), [120](#)
- [52] Langlais, V., Schlittler, R., Tang, H., Gourdon, A., Joachim, C., and Gimzewski, J. *Physical Review Letters* **83**(14), 2809–2812 (1999). [49](#)
- [53] Kuntze, J., Berndt, R., Jiang, P., Tang, H., Gourdon, A., and Joachim, C. *Physical Review B* **65**(23), 233405 (2002). [49](#)
- [54] Schunack, M., Rosei, F., Naitoh, Y., Jiang, P., Gourdon, A., Lægsgaard, E., Stensgaard, I., Joachim, C., and Besenbacher, F. *The Journal of Chemical Physics* **117**(13), 6259 (2002). [49](#)
- [55] Rivera, M. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* **14**(2), 1472 (1996). [49](#)
- [56] Seo, K., Konchenko, A. V., Lee, J., Bang, G. S., and Lee, H. *Journal of the American Chemical Society* **130**(8), 2553–9 (2008). [49](#)
- [57] Mayor, L. C., Saywell, A., Magnano, G., Satterley, C. J., Schnadt, J., and O’Shea, J. N. *The Journal of chemical physics* **130**(16), 164704 (2009). [49](#)

- [58] Guo, S. and Kandel, S. A. *The Journal of chemical physics* **128**(1), 014702 (2008). [49](#)
- [59] Lu, Y., Quardokus, R., Lent, C. S., Justaud, F., Lapinte, C., and Kandel, S. A. *Journal of the American Chemical Society* **132**(38), 13519–24 (2010). [49](#)
- [60] Leoni, T., Guillermet, O., Walch, H., Langlais, V., Scheuermann, A., Bonvoisin, J., and Gauthier, S. *Physical Review Letters* **106**(21) (2011). [49](#), [65](#), [77](#), [118](#)
- [61] Perera, U. G. E., Ample, F., Kersell, H., Zhang, Y., Vives, G., Echeverria, J., Grisolia, M., Rapenne, G., Joachim, C., and Hla, S.-W. *Nature nanotechnology* **8**(1), 46–51 (2013). [49](#)
- [62] Zhang, R., Zhang, Y., Dong, Z. C., Jiang, S., Zhang, C., Chen, L. G., Zhang, L., Liao, Y., Aizpurua, J., Luo, Y., Yang, J. L., and Hou, J. G. *Nature* **498**(7452), 82–6 (2013). [49](#)
- [63] Munery, S., Ratel-Ramond, N., Benjalal, Y., Vernisse, L., Guillermet, O., Bouju, X., Coratger, R., and Bonvoisin, J. *European Journal of Inorganic Chemistry* **200**(Iii), 2698–2705 (2011). [50](#)
- [64] Chiaravalloti, F., Gross, L., Rieder, K.-H., Stojkovic, S. M., Gourdon, A., Joachim, C., and Moresco, F. *Nature materials* **6**(1), 30–3 (2007). [50](#)
- [65] Abad, E., Dappe, Y. J., Martínez, J. I., Flores, F., and Ortega, J. *The Journal of chemical physics* **134**(4), 044701 (2011). [50](#)
- [66] Anderson, A. B. *The Journal of Chemical Physics* **60**(11), 4271 (1974). [53](#)
- [67] Tupper, K. J., Counts, R. W., and Gajewski, J. J. *Computers & Chemistry* **15**(2), 157–160 (1991). [53](#)
- [68] Savary, F., Weber, J., and Calzaferri, G. *The Journal of Physical Chemistry* **97**(15), 3722–3727 (1993). [53](#)
- [69] Sautet, P. and Joachim, C. *Chemical Physics Letters* **185**(1), 23–30 (1991). [54](#), [147](#)
- [70] Eigler, D. M. and Schweizer, E. K. *Nature* **344**(6266), 524–526 (1990). [65](#), [122](#)
- [71] Meyer, G., Repp, J., Zöphel, S., Braun, K.-F., Hla, S. W., Fölsch, S., Bartels, L., Moresco, F., and Rieder, K. H. *Single Molecules* **1**(1), 79–86 (2000). [65](#)
- [72] Moresco, F., Meyer, G., Rieder, K.-H., Tang, H., Gourdon, A., and Joachim, C. *Physical Review Letters* **86**(4), 672–675 (2001). [65](#), [75](#), [122](#)
- [73] Vernisse, L., Guillermet, O., Bonvoisin, J., and Coratger, R. *Surface Science* **619**, 98–104 (2014). [65](#)
- [74] Chapman, C. and Paci, I. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**(48), 20556–20563 (2010). [66](#)
- [75] Alemani, M., Peters, M. V., Hecht, S., Rieder, K.-H., Moresco, F., and Grill, L. *Journal of the American Chemical Society* **128**(45), 14446–7 (2006). [66](#), [75](#)

- [76] Hla, S.-W. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* **23**(4), 1351 (2005). [75](#)
- [77] Lorente, N., Rurali, R., and Tang, H. *Journal of Physics : Condensed Matter* **17**(13), S1049–S1074 (2005). [75](#)
- [78] Choi, T., Bedwani, S., Rochefort, A., Chen, C.-Y., Epstein, A. J., and Gupta, J. a. *Nano letters* **10**(10), 4175–80 (2010). [75](#)
- [79] Lastapis, M., Martin, M., Riedel, D., Hellner, L., Comtet, G., and Dujardin, G. *Science (New York, N.Y.)* **308**(5724), 1000–3 (2005). [75](#)
- [80] Feringa, B. L., editor. *Molecular Switches*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, FRG, (2001). [75](#)
- [81] Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Liljeroth, P., and Meyer, G. *Science (New York, N.Y.)* **325**(5944), 1110–4 (2009). [76](#), [117](#), [118](#), [130](#), [134](#)
- [82] Jahn, H. A. and Teller, E. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **161**(905), 220–235 (1937). [77](#)
- [83] Ballhausen, C. J. *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill Book Company, New York, first edit edition, (1962). [79](#)
- [84] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **78**(7), 1396–1396 (1997). [80](#)
- [85] Yuan, B., Chen, P., Zhang, J., Cheng, Z., Qiu, X., and Wang, C. *Chinese Science Bulletin* **58**(30), 3630–3635 (2013). [80](#)
- [86] Niu, T., Zhou, M., Zhang, J., Feng, Y., and Chen, W. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**(2), 1013–1019 (2013). [80](#)
- [87] Henningsen, N., Franke, K., Torrente, I., Schulze, G., Priewisch, B., Ruck-Braun, K., Dokic, J., Klamroth, T., Saalfrank, P., and Pascual, J. *Journal of Physical Chemistry C* **111**(40), 14843–14848 (2007). [80](#)
- [88] Kitaguchi, Y., Shiotari, A., Okuyama, H., Hatta, S., and Aruga, T. *The Journal of chemical physics* **134**(17), 174703 (2011). [81](#), [128](#)
- [89] Lauhon, L. and Ho, W. *Surface Science* **451**(1), 219–225 (2000). [81](#), [128](#)
- [90] Füchsel, G., Klamroth, T., Dokić, J., and Saalfrank, P. *The journal of physical chemistry. B* **110**(33), 16337–45 (2006). [81](#)
- [91] Grill, L., Rieder, K.-H., Moresco, F., Stojkovic, S., Gourdon, A., and Joachim, C. *Nano letters* **5**(5), 859–63 (2005). [81](#)
- [92] Coelho, R. and Debeau, J. *Journal of Physics D : Applied Physics* **4**(9), 1266–1280 (1971). [81](#)
- [93] Munery, S., Ratel-Ramond, N., Benjalal, Y., Vernisse, L., Guillermet, O., Bouju, X., Coratger, R., and Bonvoisin, J. *European Journal of Inorganic Chemistry* (17), 2698–2705 (2011). [86](#)

- [94] Vernisse, L., Munery, S., Ratel-Ramond, N., Benjalal, Y., Guillermet, O., Bouju, X., Coratger, R., and Bonvoisin, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**(25), 13715–13721 (2012). [89](#)
- [95] Ample, F. and Joachim, C. *Surface Science* **602**(8), 1563–1571 (2008). [91](#)
- [96] Munery, S., Jaud, J., and Bonvoisin, J. (2008). [96](#)
- [97] Pan, G.-B. and Freyland, W. *Chemical Physics Letters* **427**(1), 96–100 (2006). [97](#)
- [98] Guo, S. and Kandel, S. A. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**(1), 420–424 (2010). [97](#)
- [99] [100](#), [110](#)
- [100] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **77**(18), 3865–3868 (1996). [100](#)
- [101] Hahn, J. R. and Kang, H. S. *Surface Science* **604**(3-4), 258–264 (2010). [103](#)
- [102] Balawender, R. and Geerlings, P. *The Journal of Chemical Physics* **123**(12), 124102 (2005). [110](#)
- [103] Guisinger, N. P., Yoder, N. L., and Hersam, M. C. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**(25), 8838–43 (2005). [113](#)
- [104] Aftergut, S. and Cole, H. (1983). [117](#)
- [105] Tse, S. C., Tsung, K. K., and So, S. K. *Applied Physics Letters* **90**(21), 213502 (2007). [117](#)
- [106] Dodabalapur, A., Katz, H. E., and Torsi, L. *Advanced Materials* **8**(10), 853–855 (1996). [117](#)
- [107] Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **48**(2), 183 (1986). [117](#)
- [108] Ferrere, S. and Gregg, B. A. *New Journal of Chemistry* **26**(9), 1155–1160 (2002). [117](#)
- [109] Ranke, P., Bleyl, I., Simmerer, J., Haarer, D., Bacher, A., and Schmidt, H. W. *Applied Physics Letters* **71**(10), 1332 (1997). [117](#)
- [110] Chesterfield, R. J., McKeen, J. C., Newman, C. R., Ewbank, P. C., da Silva Filho, D. A., Brédas, J.-L., Miller, L. L., Mann, K. R., and Frisbie, C. D. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**(50), 19281–19292 (2004). [117](#)
- [111] Stomp, R., Miyahara, Y., Schaer, S., Sun, Q., Guo, H., Grutter, P., Studenikin, S., Poole, P., and Sachrajda, A. *Physical Review Letters* **94**(5), 056802 (2005). [117](#), [118](#)
- [112] Azuma, Y., Kanehara, M., Teranishi, T., and Majima, Y. *Physical Review Letters* **96**(1), 016108 (2006). [117](#), [118](#)
- [113] Moresco, F. and Gourdon, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102**(25), 8809–8814 (2005). [120](#)

- 
- [114] Bartels, L., Meyer, G., and Rieder, K.-H. *Physical Review Letters* **79**(4), 697–700 (1997). [122](#)
- [115] Bartels, L., Meyer, G., Rieder, K.-H., Velic, D., Knoesel, E., Hotzel, A., Wolf, M., and Ertl, G. *Physical Review Letters* **80**(9), 2004–2007 (1998). [122](#)
- [116] Hla, S.-W., Braun, K.-F., and Rieder, K.-H. *Physical Review B* **67**(20), 201402 (2003). [122](#)
- [117] Hla, S.-W., Braun, K.-F., Wassermann, B., and Rieder, K.-H. *Physical Review Letters* **93**(20), 208302 (2004). [122](#)
- [118] Kühnle, A., Meyer, G., Hla, S., and Rieder, K.-H. *Surface Science* **499**(1), 15–23 (2002). [122](#)
- [119] Steiner, T. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **41**(1), 49–76 (2002). [125](#)
- [120] Villagomez, C. J., Zambelli, T., Gauthier, S., Gourdon, A., Stojkovic, S., and Joachim, C. *Surface Science* **603**(10-12), 1526–1532 (2009). [129](#), [147](#)
- [121] Bartels, L., Meyer, G., and Rieder, K.-H. *Surface Science* **432**(3), L621–L626 (1999). [130](#)
- [122] Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Schuler, B., Criado, A., Guitián, E., Peña, D., Gourdon, A., and Meyer, G. *Science (New York, N.Y.)* **337**(6100), 1326–9 (2012). [134](#)
- [123] Zhang, J., Chen, P., Yuan, B., Ji, W., Cheng, Z., and Qiu, X. *Science (New York, N.Y.)* **342**(6158), 611–4 (2013). [135](#)
- [124] Lippel, P., Wilson, R., Miller, M., Wöll, C., and Chiang, S. *Physical Review Letters* **62**(2), 171–174 (1989). [147](#)
- [125] Soe, W.-H., Manzano, C., De Sarkar, A., Chandrasekhar, N., and Joachim, C. *Physical Review Letters* **102**(17), 176102 (2009). [147](#)
- [126] Sautet, P. and Joachim, C. *Physical Review B* **38**(17), 12238–12247 (1988). [147](#), [148](#)
- [127] Sautet, P. and Bocquet, M.-L. *Physical Review B* **53**(8), 4910–4925 (1996). [147](#)
- [128] Young, D. In *Computational Chemistry : A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, Appendix A. A.3.2. Wiley-Interscience (2001). [150](#)



# Table des figures

1	Extrait de "Democrite le philosophe rieur" . . . . .	1
2	Exemple de la diode moléculaire proposée par Aviram [1] . . . . .	2
I.1	Première approche de l'effet tunnel . . . . .	6
I.2	Modélisation d'une barrière de potentiel. . . . .	7
I.3	Forme du potentiel en fonction de la tension de polarisation $V_p$ appliquée	8
I.4	Mode en boucle ouverte. . . . .	9
I.5	Mode en boucle fermée . . . . .	10
I.6	Contribution du courant tunnel en fonction de la tension de polarisation V appliquée sur l'échantillon . . . . .	12
I.7	Graphique représentant l'évolution de la résultante des forces en fonction de la distance pointe-échantillon . . . . .	14
I.8	Courbes en amplitude et en phase du signal . . . . .	20
I.9	Photographie du LT-UHV-STM utilisé . . . . .	21
I.10	Photographie de la tête du STM . . . . .	23
I.11	Schéma de l'attaque électrochimique d'une pointe en tungstène. . . . .	24
I.12	Photographie d'une pointe STM montée sur son porte pointe . . . . .	24
I.13	Photographie d'un dispositif qPlus. . . . .	25
I.14	Évolution de l'apex de la pointe avant et après usinage au FIB . . . . .	26
I.15	Organisation de la surface de Cu(111) . . . . .	28
I.16	Mesure de la hauteur d'une marche mono-atomique d'un échantillon de Cu(111) . . . . .	28
I.17	Reconstruction en chevrons d'une surface d'Ag(111). . . . .	29
I.18	Mise en évidence de l'état de surface de l'Ag(111) par spectroscopie tun- nel . . . . .	30
I.19	Schéma du réseau de NaCl . . . . .	31
I.20	Observation de la croissance de NaCl après dépôt sur Ag(111) . . . . .	32
I.21	Résolution atomique sur la bicouche et la tricouche de NaCl ( $V=-1$ V, $I=2$ pA, $T=4,5$ K) . . . . .	33
I.22	Exemple de filtrage FFT sur une image de NaCl en résolution atomique.	34
I.23	Évolution des spectres selon le nombre de couches de NaCl . . . . .	35
I.24	Spectre $I(z)$ obtenu sur la bicouche de NaCl sur Ag(111) . . . . .	36



TABLE DES FIGURES

---

I.25	Photographie d'un filament . . . . .	38
I.26	Schéma électrique de l'évaporateur pulsé utilisé . . . . .	40
II.1	Fonctionnement d'une porte SWAP selon l'état du bit de contrôle . . . . .	44
II.2	Représentation de la molécule cible . . . . .	44
II.3	Première étape : préparation de l'état initial . . . . .	45
II.4	Deuxième étape : oxydation du noyau central. . . . .	45
II.5	Troisième étape : Passage d'un état $ 01\rangle$ à un état $ 10\rangle$ . . . . .	46
II.6	Arrêt de la fonction SWAP . . . . .	46
II.7	Structure atomique d'une molécule de $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ . . . . .	50
II.8	Image STM de molécules de $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ après adsorption sur une surface d'Ag(111) refroidie à 77 K . . . . .	51
II.9	Image STM de molécules de $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ après adsorption sur une surface d'Ag(111) refroidie à 4,5 K . . . . .	51
II.10	Chiralité d'un objet T. . . . .	52
II.11	Image STM de molécules de $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ après adsorption sur une surface de Cu(111) refroidie à 4,5 K . . . . .	53
II.12	Calculs des géométries d'adsorption du $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ sur Ag(111) grâce à la méthode AS $\text{ED}^+$ . . . . .	54
II.13	Comparaison entre les images calculées par la méthode ESQC et les images expérimentales. . . . .	55
II.14	Mise en évidence de l'orientation de l'objet B par rapport aux directions denses du substrat. . . . .	56
II.15	Images $dI/dV$ sur l'objet B en fonction de la tension de polarisation. . . . .	57
II.16	Images $dI/dV$ sur l'objet T en fonction de la tension de polarisation. . . . .	58
II.17	Analyse STS sur les deux géométries d'adsorption . . . . .	60
II.18	Calcul des différentes contributions de chaque type d'atomes de la molécule de $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ à la PDOS. . . . .	62
II.19	Images STM après adsorption sur Au(111) . . . . .	63
II.20	Évolution de la topographie selon la tension de polarisation sur Au(111) . . . . .	64
II.21	Modification de la géométrie d'adsorption du $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ : Passage d'un objet de type T à un objet de type B . . . . .	66
II.22	Modification de la géométrie d'adsorption du $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ : Passage d'un objet de type B à un nouveau type d'objet nommé S . . . . .	67
II.23	Profils sur les objets B et S . . . . .	68
II.24	Image STM d'une molécule de $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ après application d'une tension de 2,3 V ( $V=1,5$ V, $I=10$ pA) . . . . .	68
II.25	Spectres acquis après fragmentation de la molécule . . . . .	69
II.26	Rotation de la base carrée lors de la manipulation sur Ag(111) . . . . .	70
II.27	Immobilité de la base carrée lors de la manipulation sur Cu(111) . . . . .	70
II.28	Modification d'un objet de type B : Obtention des états 1 et 2 . . . . .	71

II.29	Évolution de la fréquence de switch en fonction de la tension de polarisation appliquée . . . . .	72
II.30	Mise en évidence d'un switch entre trois états . . . . .	74
II.31	Images STM et NC-AFM de l'état 2 de la forme S. . . . .	76
II.32	Organisation des ligands (en jaune) autour du metal (en bleu) selon un octaèdre . . . . .	77
II.33	Schéma représentant l'orientation des orbitales d. . . . .	78
II.34	Schématisation de la levée de dégénérescence du niveau fondamental du métal . . . . .	79
II.35	Exemple de schématisation de l'effet Jahn Teller pour une configuration bas spin. . . . .	80
II.36	Représentation du moment dipolaire (flèche violette) obtenu après calcul DFT . . . . .	81
III.1	Représentation ORTEP des trois molécules . . . . .	86
III.2	Images STM de molécules d'acac adsorbées sur Ag(111). . . . .	87
III.3	Profils des objets AcH et AcB selon la tension de polarisation . . . . .	88
III.4	Images STM de molécules d'acac-Br adsorbées sur Ag(111). . . . .	88
III.5	Profils des objets BrH et BrB <sub>+</sub> . . . . .	89
III.6	Images et profils STM de molécules de TIPSA adsorbées selon la géométries TiB . . . . .	90
III.7	Images et profils STM de molécules TIPSA adsorbées selon la géométries TiH . . . . .	91
III.8	Calculs effectués sur la forme TiB de la molécule TIPSA . . . . .	92
III.9	Calculs effectués sur la forme TiH de la molécule TIPSA . . . . .	93
III.10	Spectres obtenus sur la molécule acac . . . . .	94
III.11	Spectres obtenus sur la molécule acac-Br . . . . .	94
III.12	Spectres obtenus sur la molécule TIPSA . . . . .	95
III.13	Représentation RX de la molécule cible . . . . .	96
III.14	Description des ligands entourant le noyau de Ru(II) . . . . .	96
III.15	Représentation des molécules contenant un centre de ruthénium au degré d'oxydation II . . . . .	97
III.16	Images STM après évaporation de bdpby . . . . .	97
III.17	Image STM et profils des objets observés après évaporation de bdpby . . . . .	98
III.18	Chiralité des objets après adsorption sur la surface . . . . .	99
III.19	Évolution en tension d'une molécule de bdpby adsorbée sur la surface d'Ag(111). . . . .	100
III.20	Représentation vue du dessus de l'orbitale LUMO calculée par la méthode DFT (Gaussian) . . . . .	101
III.21	Calcul des orbitales LUMO et LUMO+1 de la molécule de Ru(bpy) <sub>2</sub> (bpd) par la méthode AMO . . . . .	101

TABLE DES FIGURES

---

III.22	Images de l'orbitale LUMO+1 calculée par l'approche mono-orbitalaire . . .	102
III.23	Observation et caractérisation des objets obtenus après évaporation . . .	103
III.24	Observation de différents fragments . . . . .	103
III.25	Comparaison des spectres $\frac{dI(V)}{dV}$ obtenus sur chaque molécule étudiée. . .	104
III.26	Représentation RX de la molécule asymétrique . . . . .	106
III.27	Représentation RX du composé symétrique . . . . .	106
III.28	Images STM après évaporation de molécules d'acac-yne selon deux pro- cédures . . . . .	106
III.29	Images et profil des objets les plus volumineux après adsorption à basse température . . . . .	107
III.30	Dissociation d'un des objets observé figure III.29a . . . . .	108
III.31	Spectres effectués sur la molécule d'acac-yne . . . . .	109
III.32	Hypothèse sur la géométrie d'adsorption de la molécule d'acac-yne. . . .	109
III.33	Calcul des orbitales (a) HOMO et (b) LUMO de la molécule d'acac-yne en utilisant le code Gaussian et la méthode UHF. . . . .	110
III.34	Image et profil d'un objet R . . . . .	111
III.35	Images STM de deux objets R chiraux . . . . .	112
III.36	Comportement entre les spectres obtenus (a) sur la molécule d'acac-yne et (b) sur la molécule de Ru(dbm) <sub>3</sub> , toutes deux adsorbées sur NaCl. . .	113
III.37	Illustration schématique d'une jonction tunnel surface-molécule-pointe. .	113
III.38	Images STM du passage d'un objet R à un objet C . . . . .	114
III.39	Image et profil d'un objet G . . . . .	115
IV.1	Formules semi-développée des deux molécules étudiées. . . . .	118
IV.2	Évaporation de molécules de PC sur le substrat d'argent maintenu à température ambiante. . . . .	121
IV.3	Observation d'un dimère . . . . .	121
IV.4	Mise en évidence d'une longueur caractéristique dans les divers assem- blages . . . . .	122
IV.5	Schéma des différentes étapes nécessaires pour manipuler un objet sur la surface, ici une molécule d'hexa-adamantyl-hexa-benzocoronène (Ad <sub>6</sub> HBC) . . . . .	123
IV.6	Variation du courant en fonction du temps lors d'une manipulation . . .	124
IV.7	Manipulation d'un trimère . . . . .	125
IV.8	Représentation développée d'un dimère. . . . .	126
IV.9	Chiralité des assemblages sur la surface . . . . .	126
IV.10	Chiralité des structures en quadrimère . . . . .	127
IV.11	Chiralité des structures en trimère . . . . .	127
IV.12	Images STM d'une molécule d'APE selon la tension de polarisation . . .	128
IV.13	Image STM d'une molécule d'APE avant et après application d'un pulse de tension . . . . .	129

---

IV.14	Spectre $dI/dV$ sur une molécule d'APE sur NaCl . . . . .	130
IV.15	Exemple d'augmentation de la résolution spatiale par fonctionnalisation de la pointe STM . . . . .	131
IV.16	Capture d'une molécule d'APE pour fonctionnaliser la pointe. . . . .	131
IV.17	Observation des orbitales . . . . .	133
IV.18	Évaporation de molécules de PC sur le substrat d'argent maintenu à température ambiante . . . . .	134
IV.19	Zoom sur l'organisation de l'assemblage en trimère et en quadrimère. . .	134
IV.20	Visualisation du squelette du pérylène grâce à une image NC-AFM à hauteur constante . . . . .	135
IV.21	Évaporation de PC sur film ultrafin de NaCl . . . . .	136
IV.22	Image STM de molécules de PC adsorbées sur une bicouche de NaCl . .	136
IV.23	Calcul de l'orbitale LUMO d'une PC . . . . .	138
IV.24	Images STM de PC en fonction de la tension de polarisation . . . . .	139
IV.25	Images STM de PC selon le site d'adsorption. . . . .	140
IV.26	Superposition d'un réseau aux molécules de PC . . . . .	141
A.1	Représentation d'un défaut entre 2 électrodes infinies. . . . .	148
A.2	Représentation schématique d'une projection dans la base axiale commune d'une orbitale s et une orbitale p. . . . .	150