DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

LES TP DU CEA



Autoassemblage des alcanes étudié par AFM

Table des matières

AUTOASSEMBLAGE DES ALCANES ÉTUDIÉ PAR AFM

INTRODUCTION 3

- Les microscopes à sonde locale 3
- Les microscopes à force atomique 4
- Avantages et inconvénients des différents types de microscopes à sonde locale (STM ou AFM) 6

ACTIVITES 9

Dispositif expérimental 9

- **Activité 1 :** La longueur d'une molécule d'hexadécane 9
- **Activité 2 :** La largeur des lamelles 10
- **Activité 3 :** Épitaxie sur le graphite HOPG 10
- **Activité 4 :** Exploitation d'une courbe d'approche 11
- **Activité 5 :** Détermination des longueurs caractéristiques des molécules d'hexadécane 12
- **Activité 6 :** Autoassemblage des l'hexadécane sur le HOPG 12

Produit par : CEA / Direction de la Communication / Service Édition Événements
Auteurs : François Saint-Jalm, Professeur de Physique - Chimie à l'Éducation Nationale
Laurent Pham Van, Ingénieur de recherche au CEA
Conception graphique : Lucille Colombel, CEA / Direction de la Communication
Image couverture : François Saint-Jalm

AUTOASSEMBLAGE DES ALCANES ÉTUDIÉ PAR AFM

INTRODUCTION

■ Les microscopes à sonde locale

Le Microscope à Force Atomique (ou AFM) appartient à la famille des microscopes à sonde locale. On peut citer parmi eux le Microscope à Effet Tunnel (STM) et le microscope à Luminescence induite par Effet Tunnel (STL). Ce type de microscope a été inventé en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer. Son principe consiste à approcher une pointe très fine d'un échantillon de matériau conducteur. Établissant une tension électrique entre la pointe et l'échantillon, on recueille le faible courant traversant, par effet tunnel, le vide qui les sépare. Son intensité dépend de la distance pointe-surface. Elle est d'autant plus faible que la séparation est grande. Le microscope pilote le positionnement de cette pointe de façon à ce qu'elle parcoure une zone prédéfinie de l'échantillon (balayage x,y) tout en variant sa hauteur z afin de garder le courant tunnel constant (régulation). Le signal z recueilli est ensuite traduit en image de topographie.

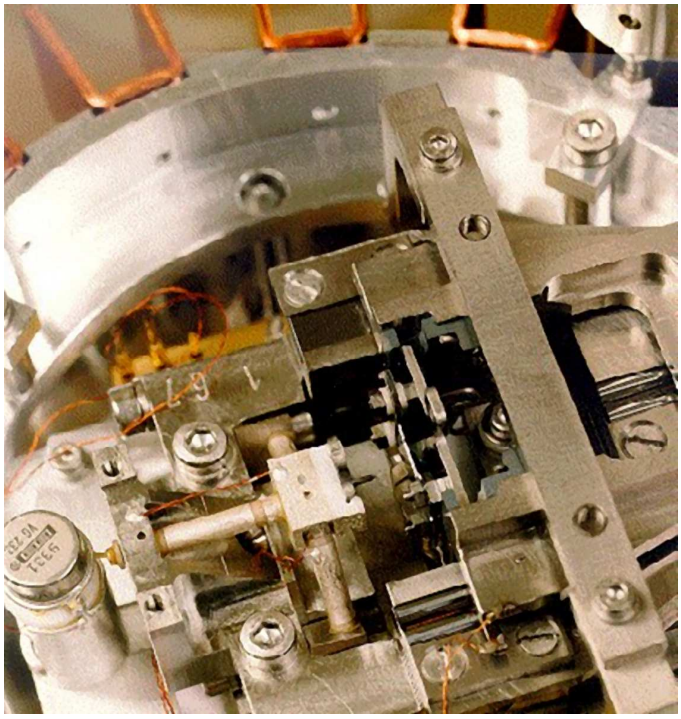


***Figure 1** : Tête du STM Omicron sous vide à température fixe.*
On distingue en particulier la pointe métallique
ainsi que les trois tubes piézo-électriques. Image : CEA.

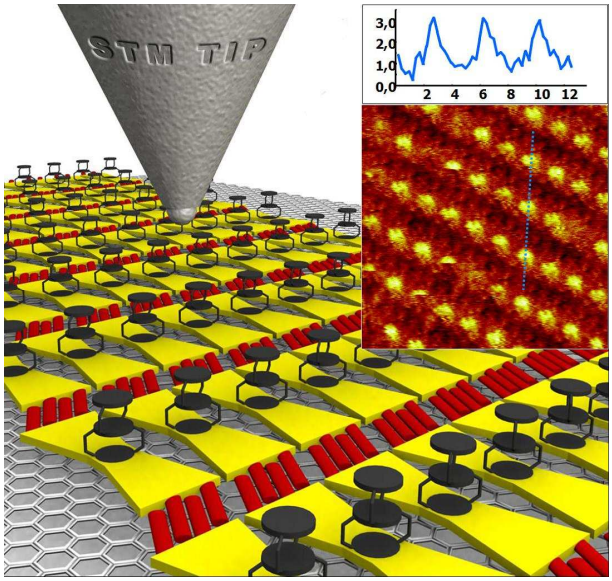


Figure 2 : *Vue schématique tridimensionnelle de l'acquisition d'une image STM d'un réseau bidimensionnel de molécules avec ses colonnes paracyclophane. Insert : image STM (19×19 nm^2) et profil de corrugation. Image : CEA*

Les microscopes à force atomique

Inventé en 1985 par Gerd Binnig, Christoph Gerber et Calvin Quate, le Microscope à Force Atomique peut fonctionner sur des échantillons non conducteurs. Il est lui aussi constitué d'une pointe très fine (sa finesse est plus essentielle que pour le STM) montée sur un petit levier flexible appelé « cantilever ». La position de ce levier est repérée grâce à un faisceau laser qui s'y réfléchit et qui est ensuite détecté par des photodiodes capables d'en déduire les mouvements.

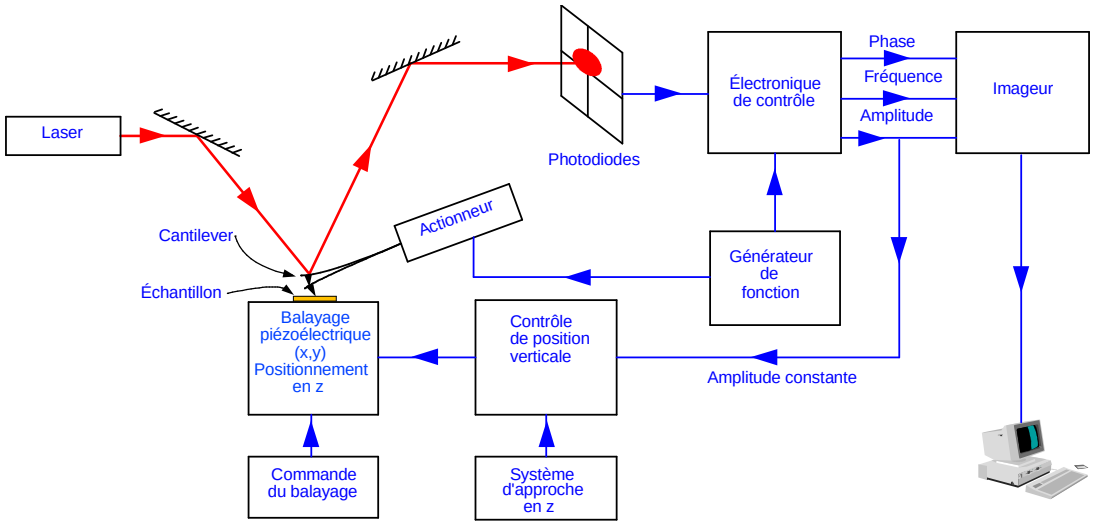


Figure 3 : *Schéma de principe de l'AFM. Image : François Saint-Jalm (CEA).*

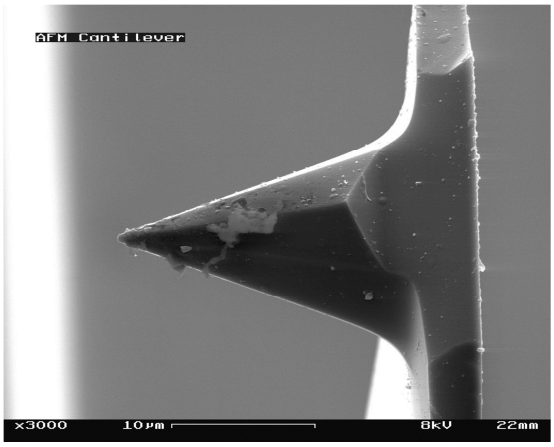


Figure 3 : *Pointe montée sur un « cantilever ». Image : Wikipédia.*

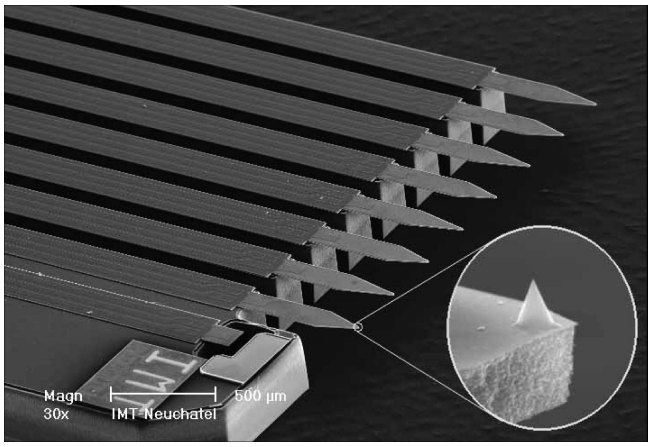


Figure 4 : *Rangée de « cantilevers » de l'AFM embarqué à bord du robot « Phoenix » envoyé sur Mars par la NASA et qui a fonctionné près du pôle Nord martien entre le 25 mai 2008 et le 02 novembre 2008. Image : NASA.*

L'AFM peut être utilisé selon plusieurs modes.

Le premier (le mode « contact ») suppose la mise en contact de la pointe avec l'échantillon. La pointe est amenée à le balayer la surface de l'échantillon de façon à maintenir constante la force de répulsion grâce au pilotage du positionnement de ce dernier selon trois axes (l'axe vertical contrôlant la répulsion). Ce procédé permet l'exploration d'une surface malgré quelques inconvénients liés à la friction et à l'usure de la pointe.

Le second est le mode « tapping ». Introduit tardivement (1993), il consiste à mettre le « cantilever » en vibration de telle sorte que l'amplitude, la fréquence et le déphasage de ces vibrations par rapport au signal excitateur soient affectés par la proximité de l'échantillon. Chacun de ces signaux permet d'obtenir des images dont l'interprétation dépend fortement des hypothèses que l'on fait sur l'interaction entre la pointe et les atomes de l'échantillon.

Le troisième est le mode « non-contact », ou « near-contact » et consiste à procéder comme en mode « tapping » mais en évitant de s'approcher trop de façon à exclure tout contact. L'un des intérêts de cette méthode est, par exemple, de permettre l'étude des interfaces liquide-solide. Dans ce cas, les molécules d'un liquide sont invitées à s'organiser sur un substrat et le microscope va permettre d'observer de quelle façon elles se placent, et cela sur plusieurs couches.

Un dernier mode est une variante du troisième, ne faisant pas intervenir de faisceau laser pour la détection des mouvements de vibrations a été mis au point au CEA par l'équipe de Laurent Pham Van. Là, le cantilever est remplacé par le diapason d'une montre à quartz dont la fréquence propre en mode antisymétrique est de 32768 Hz (2^{15} Hz). Une pointe de tungstène effilée est collée sur l'une des branches et constitue la sonde locale.

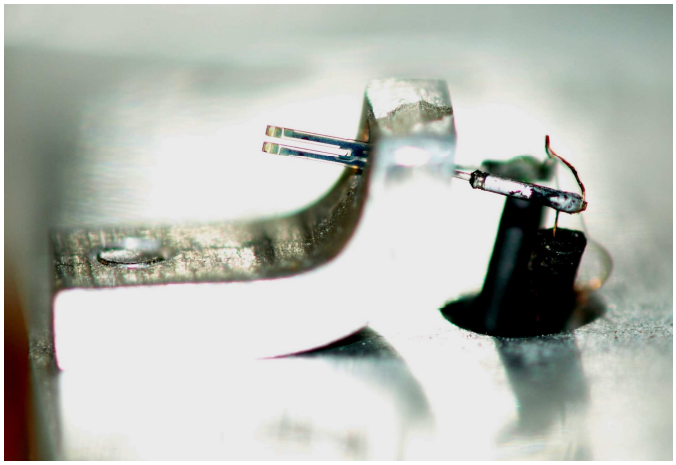


Figure 6 : *Diapason monté sur support.*
Image : François Saint-Jalm (CEA).



Figure 7 : *Diapason muni de sa pointe.*
Image : François Saint-Jalm (CEA).

À l'approche d'un échantillon, l'interaction avec la pointe modifie l'amplitude, la fréquence et la phase des oscillations et un système électronique détecte ces variations. Le balayage de l'échantillon par la pointe permet ensuite de produire des images.

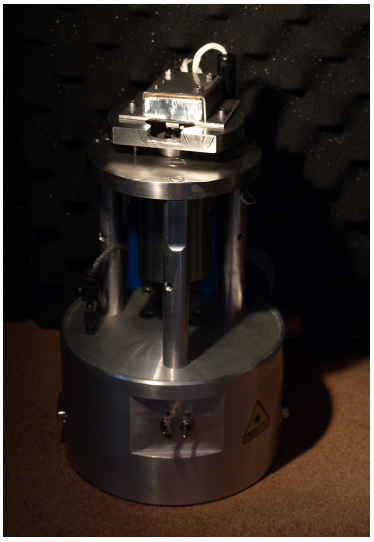


Figure 8 : *AFM de Laurent Pham Van*
Image : François Saint-Jalm (CEA) .

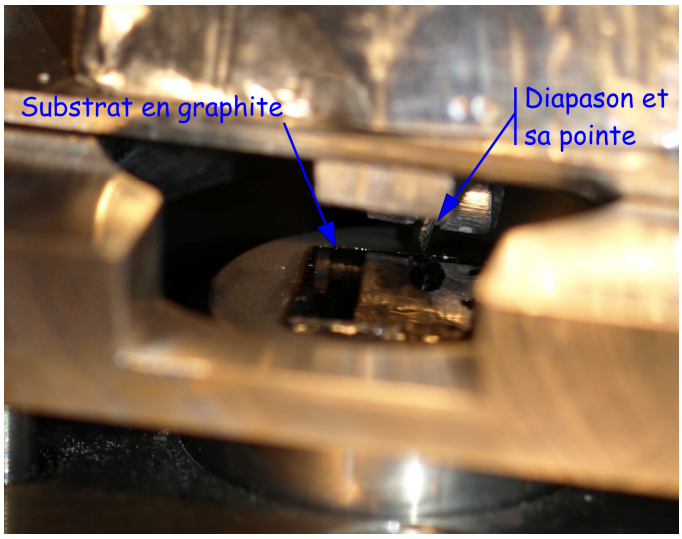


Figure 9 : *Diapason et échantillon.*
Image : François Saint-Jalm (CEA).

■ Avantages et inconvénients des différents types de microscopes à sonde locale (STM ou AFM)

Le microscope à effet tunnel (STM) permet d'explorer à l'échelle atomique la surface de matériaux solides ou de substrats recouverts d'une monocouche moléculaire, à condition que les échantillons utilisés soient conducteurs. On obtient des images très fines, mais limitées à ce type de matériaux.

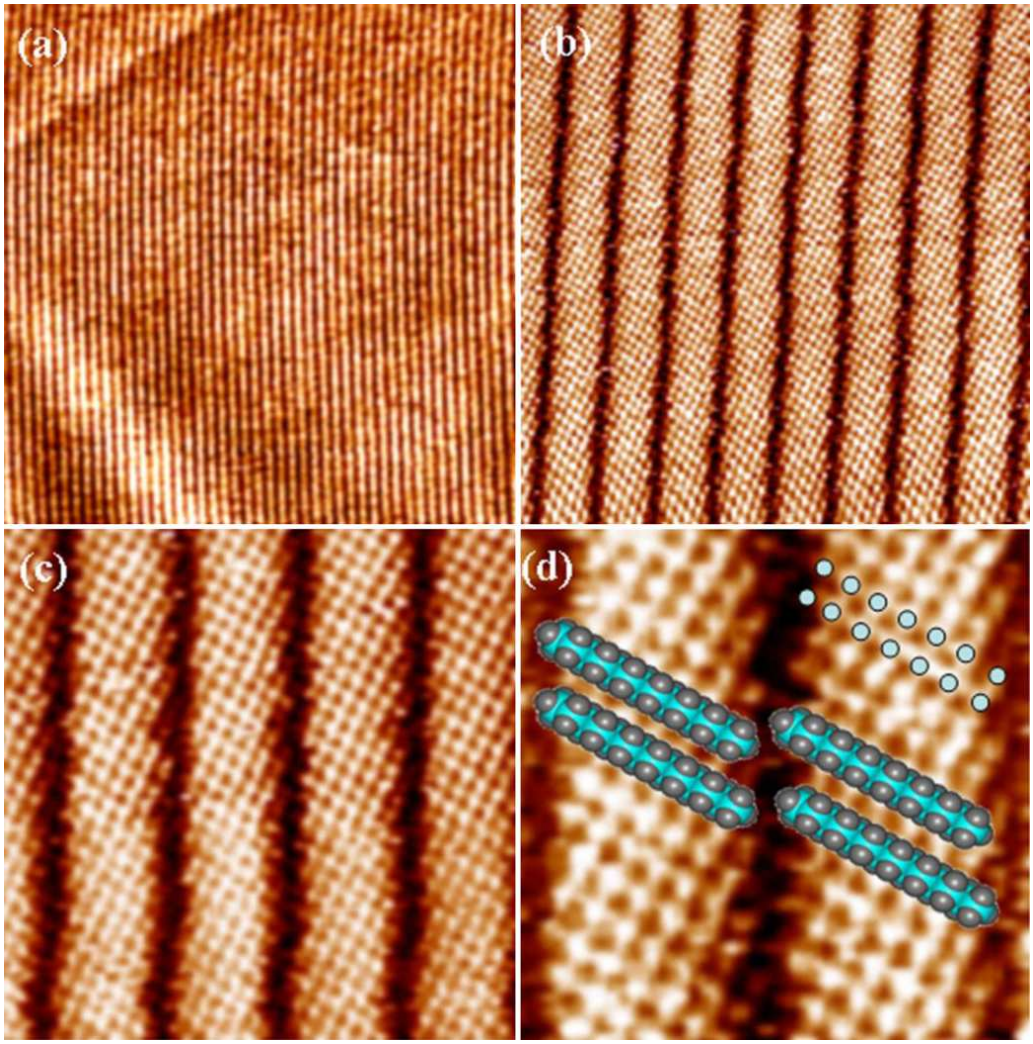


Figure 10 : *Images STM d'une monocouche de tétradécane ($C_{14}H_{30}$) sur un substrat de HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) à l'interface liquide-graphite à différentes échelles : (a) 100×100 nm^2 ; (b) 20×20 nm^2 ; (c) 10×10 nm^2 ; (d) 5×5 nm^2.*

Miao Zhao (1, 2), Peng Jiang (1), Ke Deng (1), Ai-Fang Yu(1), Yan-Zhong Hao (3), Si-Shen Xie (5), Jie-Lin Sun (4)
(1) National Center for Nanoscience and Technology, China. Zhong-Guan-Cun, Beiyitiao, No. 11, Beijing 100190, PR China
(2) Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, PR China
(3) Hebei University of Science & Technology, College of Science, Shijiazhuang 050018, PR China
(4) School of Life Science and Biotechnology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, PR China
(5) Institute of Physics, Beijing National Lab for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100190, PR China

L'AFM est a priori plus délicat à manipuler. En effet, en mode contact, les forces de friction peuvent faire en sorte que l'image obtenue ne corresponde pas exactement au profil de l'échantillon. De plus, l'utilisation de l'AFM à l'air libre peut être perturbée par la présence d'humidité.

En mode « tapping », la finesse de la pointe devient très importante car, si celle-ci est trop évasée, son interaction concernera une trop large zone de l'échantillon et l'image perdra de la netteté.

La méthode « non-contact » peut paraître la moins intéressante mais elle permet certaines explorations impossibles dans d'autres conditions. L'utilisation d'un diapason de montre à quartz en guise de « cantilever » présente également l'avantage d'augmenter la sensibilité dans les trois usages possibles : exploitation des variations d'amplitude de vibration (AM-AFM), exploitation des variations de fréquence de vibration (FM-AFM) et exploitation des déphasages par rapport à la

tension excitatrice (PM-AFM). Cette méthode permet de descendre à l'échelle atomique ou subatomique.

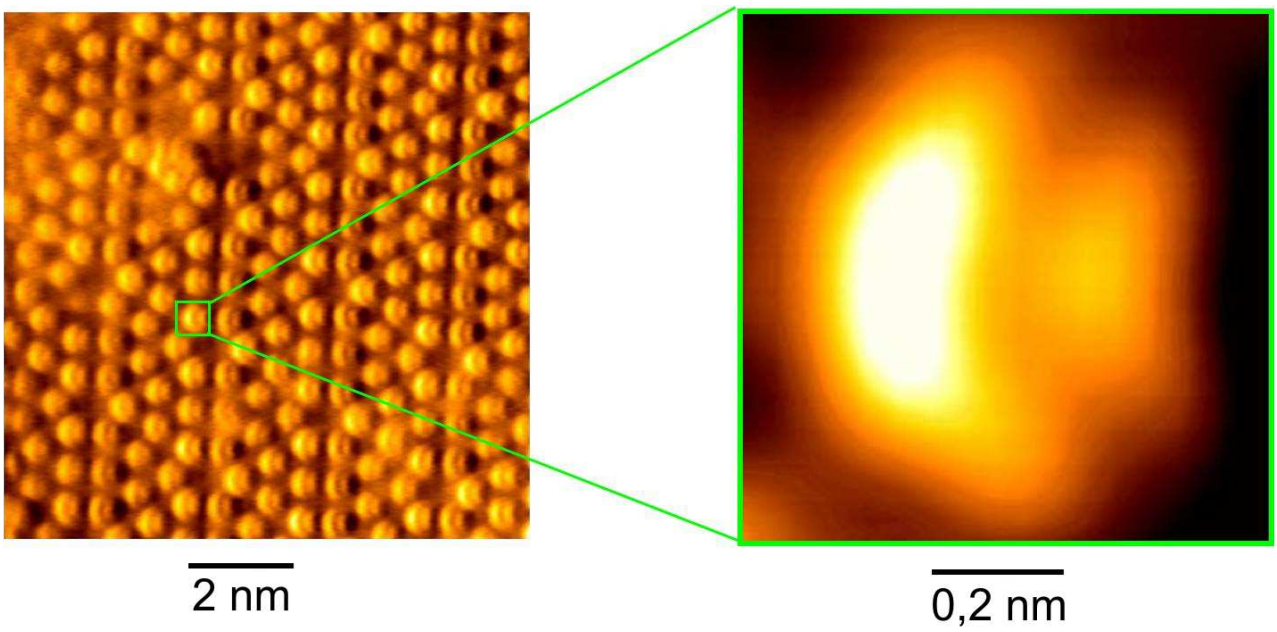


Figure 11 : *Première image expérimentale montrant la structure interne d'atomes (liée à la distribution des charges) sur un échantillon de Silicium « 7×7 ». Image : Chair Prof. Dr. Franz J. Gießibl (University of Regensburg).*

On peut également explorer l'interface liquide-substrat sur plusieurs couches de molécules du liquide afin d'en étudier l'autoassemblage. En effet, la très grande sensibilité de ce mode d'exploration permet d'obtenir un signal exploitable (en PM-AFM) lors de la plongée de la pointe vers le substrat. C'est l'objet du présent TP.

ACTIVITÉS

Dispositif expérimental

L'AFM est ici utilisé pour étudier l'autoassemblage de molécules d'hexadécane sur un substrat de graphite. Celui-ci est constitué d'une lame de graphite HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) récemment clivée en surface à l'aide de papier collant. La structure microscopique de cette lame est caractérisée par des feuillets constitués d'atomes de carbone formant des hexagones. Ces feuillets sont reliés les uns aux autres par des liaisons de Van der Waals, ce qui explique la facilité avec laquelle on peut les séparer.

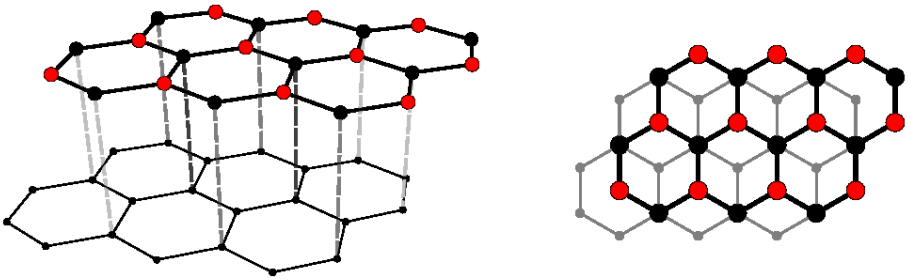


Figure 12 : *Structure microscopique du graphite.*
Image : « Le monde et nous ».

La distance entre deux atomes de carbone est : $d_{C-C} = 142\ \text{pm}$. Les angles sont tous de 120°.

On dépose à la surface de substrat une goutte d'hexadécane. Cet alcane, de formule $C_{16}H_{34}$, a une molécule linéaire :

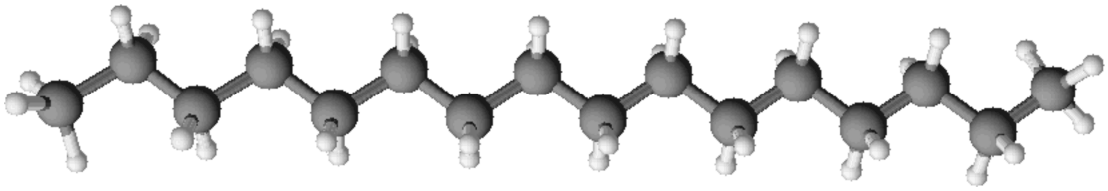


Figure 13 : *Molécule d'hexadécane (modèle éclaté). Image François Saint-Jalm (CEA)*

■ **Activité 1 :** La longueur d'une molécule d'hexadécane

La distance (de centre à centre) entre deux atomes de carbone consécutifs est $d_{C-C} = 154\ \text{pm}$. Les angles $\widehat{CCC}$ valent : $\widehat{CCC} = 109°28'$. L'encombrement de la molécule est mieux rendu avec la représentation suivante :

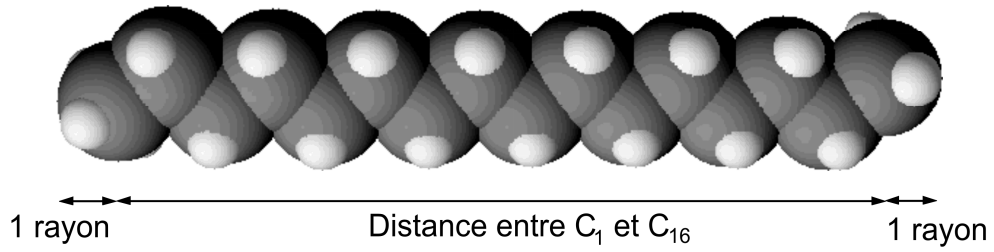


Figure 14 : *Molécule d'hexadécane (modèle compact). Image : François Saint-Jalm (CEA)*

En considérant que la longueur de la molécule est égale à la distance de centre à centre entre le premier et le dernier carbone, augmentée de deux rayons d'atome de carbone (c'est-à-dire d'une distance C-C), calculer la longueur L d'une molécule d'hexadécane.

■ **Activité 2 :** La largeur des lamelles

L'image que donne l'AFM avec une goutte de $C_{16}H_{34}$ déposée sur du graphite HOPG est la suivante :

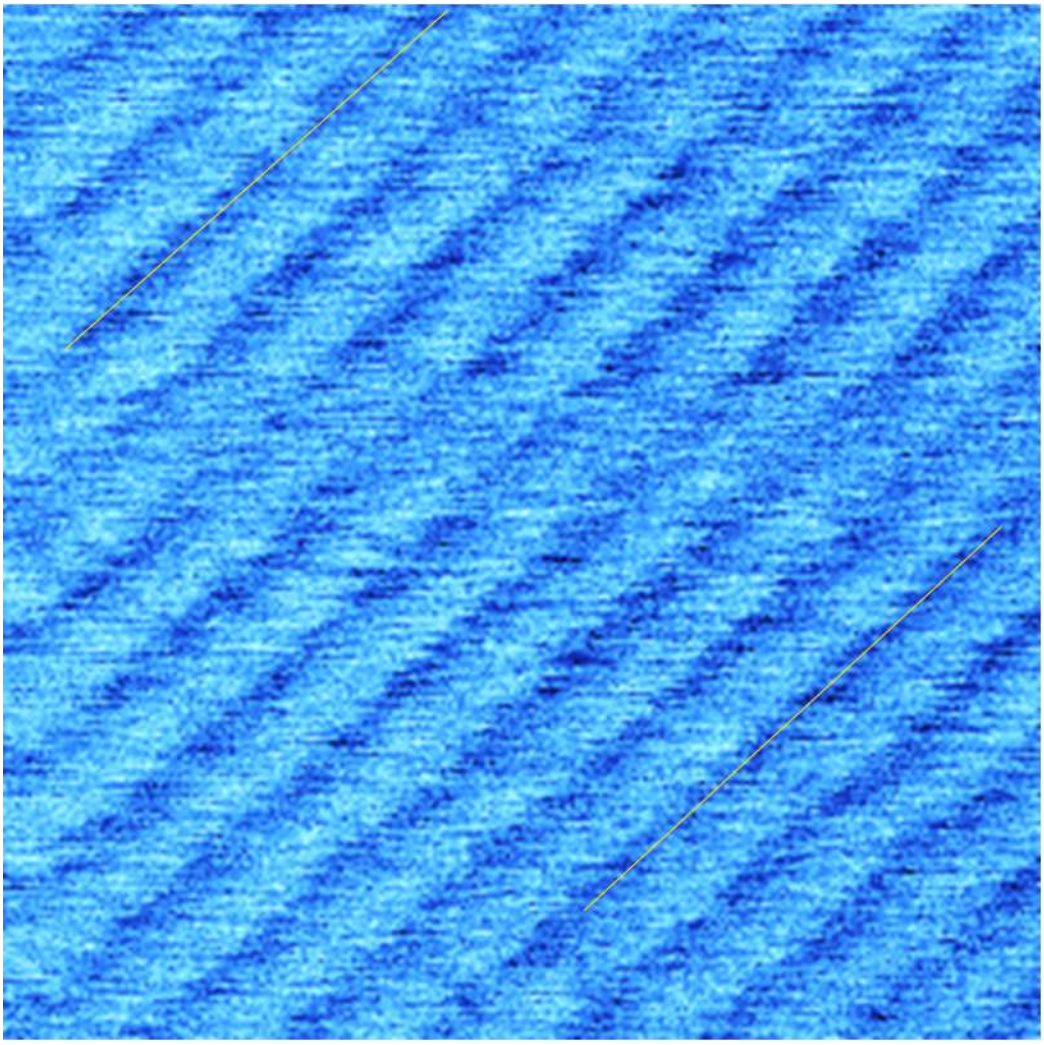


Figure 15 : *Image PM-AFM de molécules d'hexadécane à l'interface liquide-solide sur du graphite HOPG. Les molécules sont disposées en « lamelles ». L'image correspond à 28×28 nm^2. Image : Laurent Pham Van (CEA).*

La longueur d'une molécule correspondant à la largeur ℓ d'une lamelle, calculer, en utilisant l'échelle, la longueur apparente d'une molécule. Que peut-on en conclure ?

■ **Activité 3 :** Épitaxie sur le graphite HOPG

Pour expliquer l'écart entre les deux résultats, on suppose que les molécules d'hexadécane s'adaptent au substrat de la façon suivante (on dit qu'elles se déposent en épitaxie, c'est-à-dire qu'elles adoptent les caractéristiques géométriques du substrat cristallin de façon à minimiser leur énergie potentielle) :

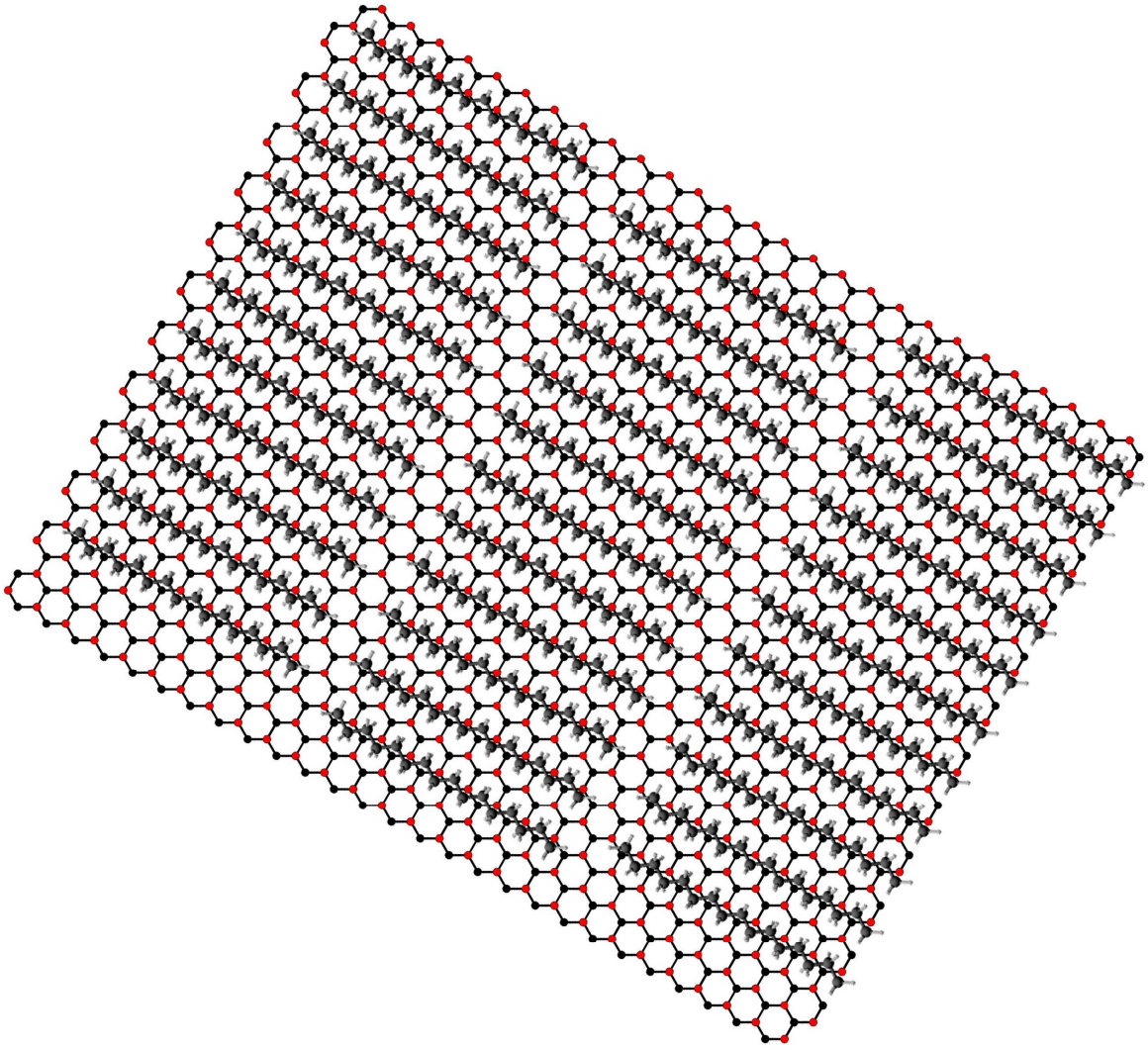


Figure 16 : *Molécules d'hexadécane en épitaxie sur le substrat de graphite HOPG.*
Image : François Saint-Jalm (CEA).

Connaissant les caractéristiques de la maille du graphite (voir « dispositif expérimental »), calculer la largeur ℓ' d'une lamelle selon ce modèle. Que peut-on en conclure ?

■ **Activité 4 :** Exploitation d'une courbe d'approche

L'utilisation d'un AFM en mode FM-AFM et en mode PM-AFM permet une sensibilité élevée au paramètre physique détecté, à savoir la raideur de l'échantillon. Pour cela, il est nécessaire d'exciter l'oscillateur servant de « cantilever » (ici, le diapason de montre à quartz) à proximité de sa fréquence de résonnance. La sensibilité est telle qu'il est possible de détecter les variations minimes de raideur lorsque la pointe commence juste à toucher le liquide.
L'approche « grossière » de la pointe du substrat (réglage en « z ») est assurée par un moteur pas-à-pas. La pointe va en premier traverser le liquide, puis lorsqu'elle se trouve suffisamment proche de la surface du graphite (0,5 nm), le moteur pas-à-pas est arrêté. C'est alors le système de déplacement « fin », assuré par l'actionneur piézoélectrique qui terminera l'approche. Ce dernier permet d'obtenir la courbe suivante qui mesure la variation de phase (que l'on peut relier à la raideur) en fonction de la distance de la pointe au substrat en graphite.

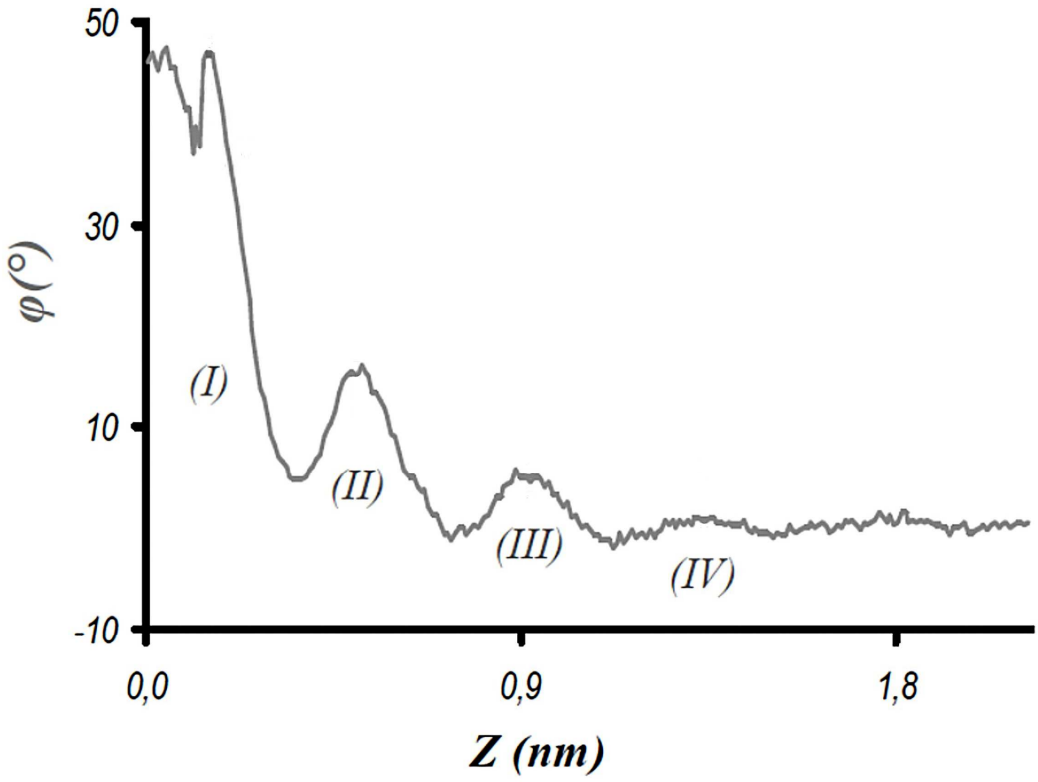


Figure 17 : *Courbe d'approche. Image : Laurent Pham Van (CEA).*

On note la présence de quatre maxima repérés par des nombres écrits en chiffres romains.

Évaluer, à l'aide de l'échelle, et après avoir lissé la courbe, les trois distances D(I,II), D(II,III) et D(III,IV).

■ **Activité 5 :** Détermination des longueurs caractéristiques des molécules d'hexadécane

Il est apparu que les molécules d'hexadécane se sont rangées sur le substrat en formant des lamelles (épitaxie). Mais la courbe d'approche semble indiquer qu'il n'y a pas qu'une seule couche de molécules. Nous allons donc tenter de vérifier que les distances déterminées à partir de la courbe d'approche correspondent à des longueurs caractéristiques de la molécule d'hexadécane.
Le modèle compact de la molécule d'hexadécane vu en perspective est le suivant :

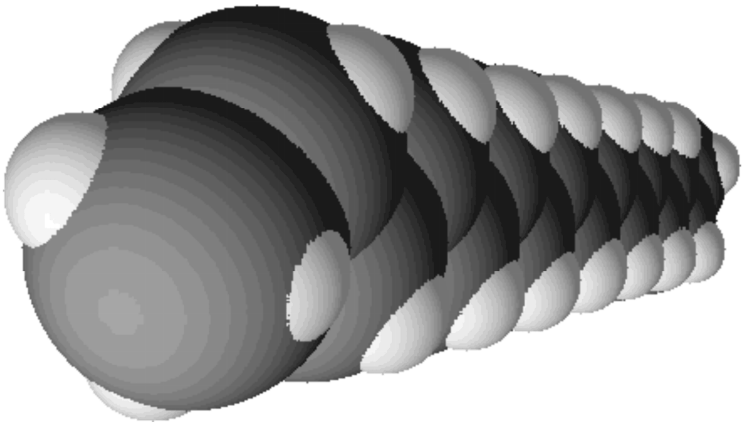


Figure 18 : *Modèle compact de la molécule d'hexadécane.*
Image : François Saint-Jalm (CEA).

Vu de face, cela ressemble à ceci :

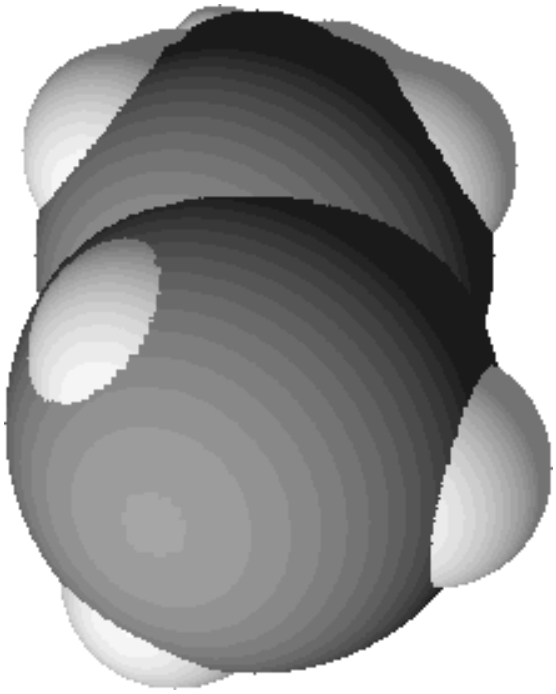


Figure 19 : *Molécule d'hexadécane vue de face.*
Image : François Saint-Jalm (CEA).

On peut schématiquement considérer que cette molécule a une forme parallélépipédique :

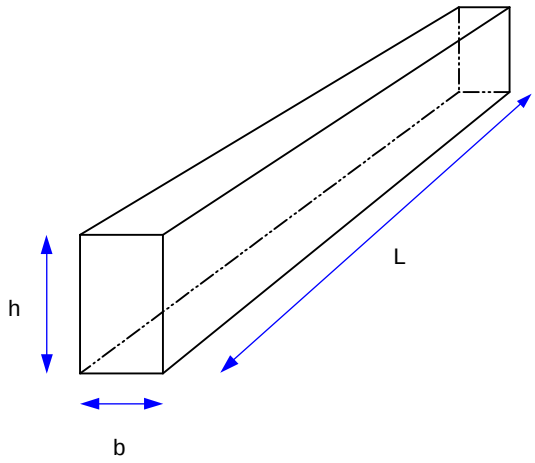


Figure 20 : *Forme schématique de la molécule d'hexadécane. Image : François Saint-Jalm (CEA).*

Tentons d'évaluer les longueurs h et b.

Ce n'est pas si simple que cela. En effet, les atomes n'ont pas de limite bien précise. On définit cependant pour chaque atome plusieurs sortes de rayons :

☞ Il y a le rayon atomique, qui est conventionnel et qui correspond à la zone de présence la plus probable des électrons du nuage électronique de l'atome seul. Ce rayon n'a pas grande utilité en chimie, sauf pour les gaz rares.

☞ Il y a le rayon de covalence, qui est une distance calculée de telle sorte que la distance entre deux atomes liés par cette liaison de covalence soit égale à la somme de leurs rayons de covalence.

☞ Il y a enfin le rayon de Van der Waals, qui correspond à la distance d'influence de chaque atome au moyen d'une liaison de Van der Waals. Ce type de liaison est de nature électrostatique et fait intervenir la distribution inégale des charges négatives dans le nuage électronique, du fait de plusieurs types de causes. Cette inégale distribution de charges est à l'origine d'une polarisation des liaisons covalentes.

Données :

- *Hydrogène :* Rayon atomique : 25 pm.
  Rayon covalent : 31 pm.
  Rayon de Van der Waals : 120 pm.

- *Carbone :* Rayon atomique : 70 pm. (sp^3)
  Rayon covalent : 77 pm.
  Rayon de Van der Waals : 150 pm.

On considère dans la molécule d'hexadécane deux atomes de carbone adjacents ainsi que les atomes d'hydrogène qui leurs sont liés de façon covalente. Les lettres désignent les centres des atomes considérés :

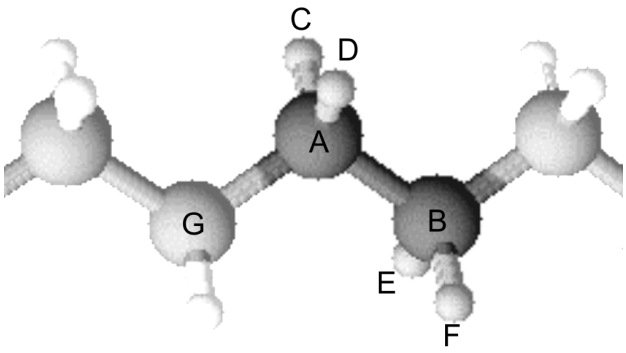


Figure 21 : *Fragment de la molécule d'hexadécane (modèle éclaté).*
Image François Saint-Jalm (CEA)

En utilisant les rayons atomiques convenables, calculer les longueurs AC, AD, AB, BE et BF.

Les atomes de carbone sont dans un état d'hybridation sp^3, ce qui a pour conséquence géométrique que les quatre liaisons qu'il établit avec ses quatre partenaires sont orientées vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier. Ainsi, la valeur des angles utiles est :

- $\widehat{\mathrm{GAB}} = 109° 28'$
- $\widehat{\mathrm{CAD}} = 109° 28'$
- $\widehat{\mathrm{EBF}} = 109° 28'$

Vue de face, c'est-à-dire en projection sur le plan perpendiculaire à l'axe de la molécule, les points A, B, C, D, E et F sont disposés de la façon suivante :

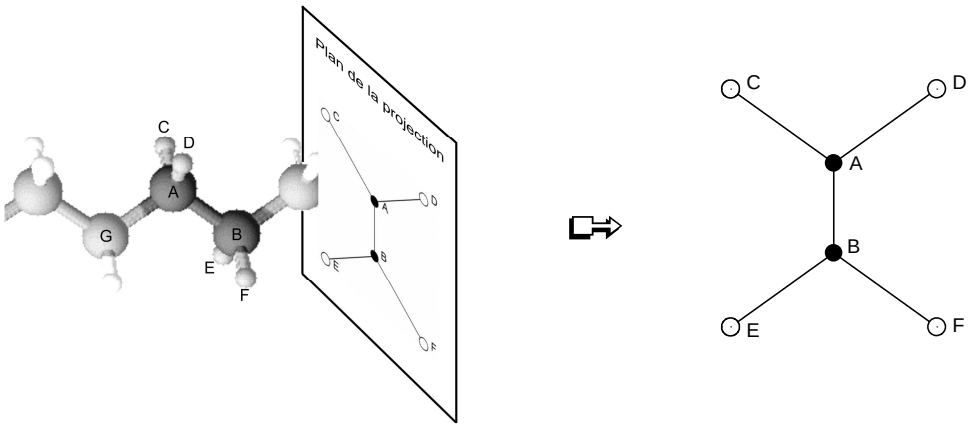


Figure 22 : *Projection des centres des atomes utilisés pour calculer h et b.*
Images : François Saint-Jalm (CEA).

Ces atomes interagissent avec l'extérieur (les autres molécules d'hexadécane ou le substrat de HOPG) par des interactions de type Van der Waals. Les « sphères de Van der Waals » qui visualisent l'encombrement extérieur de la molécule sont représentées sur le schéma suivant :

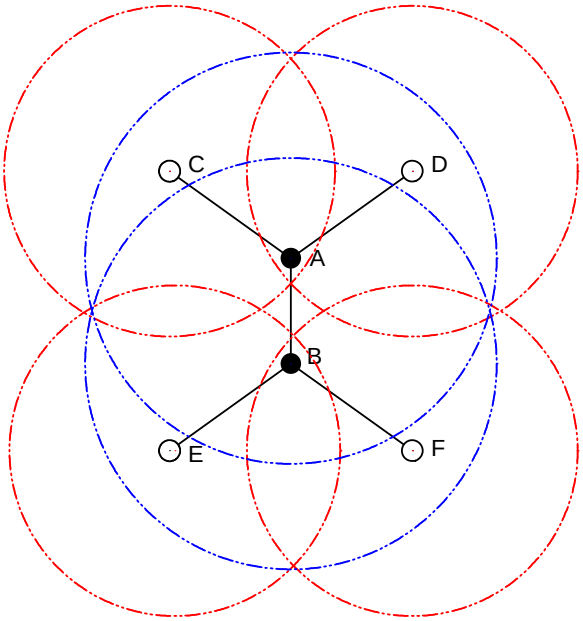


Figure 23 : *« Sphères de Van der Waals ». Image : François Saint-Jalm (CEA).*

On voit que ce sont les interactions avec les atomes d'hydrogène qui bornent l'encombrement extérieur des molécules d'hexadécane.
On obtient donc le schéma suivant à partir duquel il est possible de calculer les longueurs h et b :

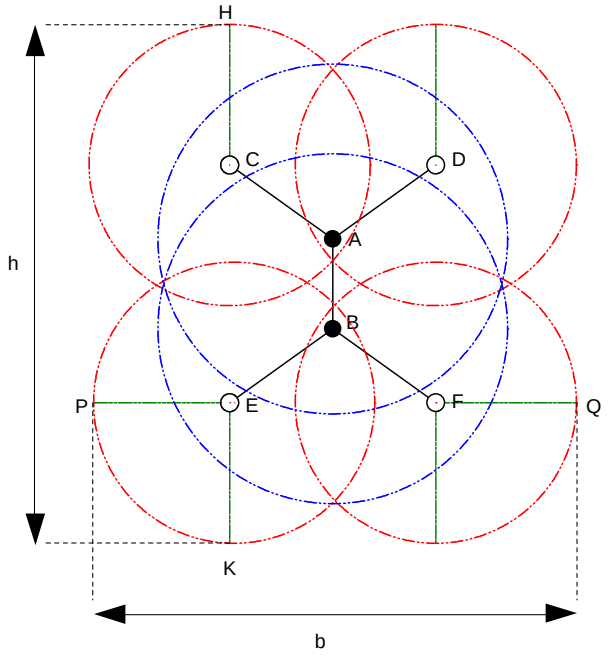


Figure 24 : *Schéma permettant le calcul de h et b. Image : François Saint-Jalm (CEA).*

En utilisant les données appropriées, et en n'oubliant pas que le segment AB est le projeté de la liaison carbone-carbone sur le plan du schéma, calculer les longueurs h et b.

■ **Activité 6 :** Autoassemblage de l'hexadécane sur le HOPG

Sachant que les rayons de Van der Waals sont définis de façon conventionnelle, comparer ces longueurs avec les longueurs D(I,II), D(II,III) et D(III,IV) obtenues lors de l'activité 4.

Exploiter l'ensemble des résultats obtenus pour proposer une description de l'autoassemblage de l'hexadécane sur le graphite HOPG.

www.cea.fr

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Direction de la Communication | Service Editions - Evènements
91191 Gif-sur-Yvette Cedex | T. +33 (0)1 64 50 16 09

Établissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019