DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

LES TP DU CEA



Corrigé

Autoassemblage des alcanes étudié par AFM

Table des matières

AUTOASSEMBLAGE DES ALCANES ÉTUDIÉ PAR AFM (CORRIGÉ)

CORRIGÉ 3

- **Activité 1 :** La longueur d'une molécule d'hexadécane 3
- **Activité 2 :** La largeur des lamelles 4
- **Activité 3 :** Épitaxie sur le graphite HOPG 4
- **Activité 4 :** Exploitation d'une courbe d'approche 5
- **Activité 5 :** Détermination des longueurs caractéristiques des molécules d'hexadécane 7
- **Activité 6 :** Autoassemblage des l'hexadécane sur le HOPG.....8

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

CORRIGÉ

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

La molécule d'hexadécane a l'allure suivante :

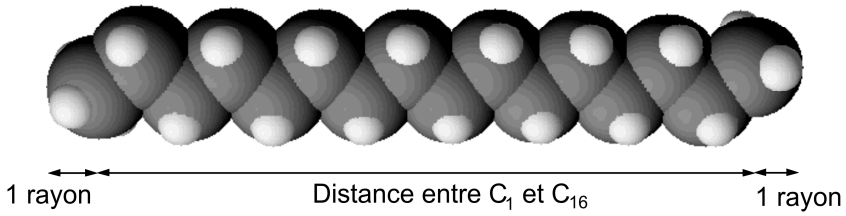


Figure 1 : *Modèle compact d'une molécule d'hexadécane.*
Image : François Saint-Jalm (CEA).

Chaque séquence C_n, C_{n+1}, C_{n+2} se présente de la façon suivante :

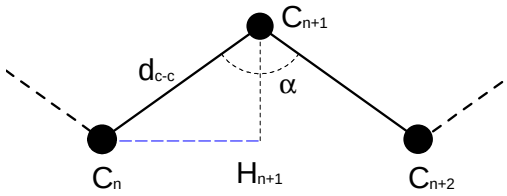


Figure 2 : *Liaisons carbone – carbone.*
Image : François Saint-Jalm (CEA).

Comme il y a 16 atomes de carbone, il y a 15 intervalles et la distance $d(1,16)$ entre C_1 et C_{16} est égale à 15 fois le projeté de d_{C-C} sur l'axe horizontal. Nommons α l'angle valant 109°28'. On obtient : $d(1,16) = 15 \times d_{C-C} \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$.

Si, par ailleurs, l'on considère que la valeur d'un rayon atomique est égale à $\frac{d_{C-C}}{2}$, la longueur d'une molécule d'hexadécane est : $L = d_{C-C} + 15 \times d_{C-C} \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$. Cela donne finalement :

$$\boxed{L = d_{C-C}\left(1 + 15\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right)}$$

A.N. : $L = 154\text{ pm} \times \left(1 + \left(15 \times \sin\left(\frac{109° 28'}{2}\right)\right)\right) \Rightarrow \underline{L = 2{,}04\text{ nm}}$.

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

On a mesuré sur le document de la figure 15 les longueurs suivantes :

- 8 largeurs de lamelles : 10,2 cm.
- Largeur de l'image : 14 cm.

La largeur de l'image correspondant à 28 nm, on a donc :

$$\boxed{\ell = \frac{10{,}2\text{ cm} \times 28\text{ nm}}{8 \times 14\text{ cm}} \Rightarrow \underline{\ell = 2{,}55\text{ nm}}}$$

La première conclusion que l'on peut tirer de ces mesures est que la largeur d'une lamelle est supérieure à la longueur d'une molécule.

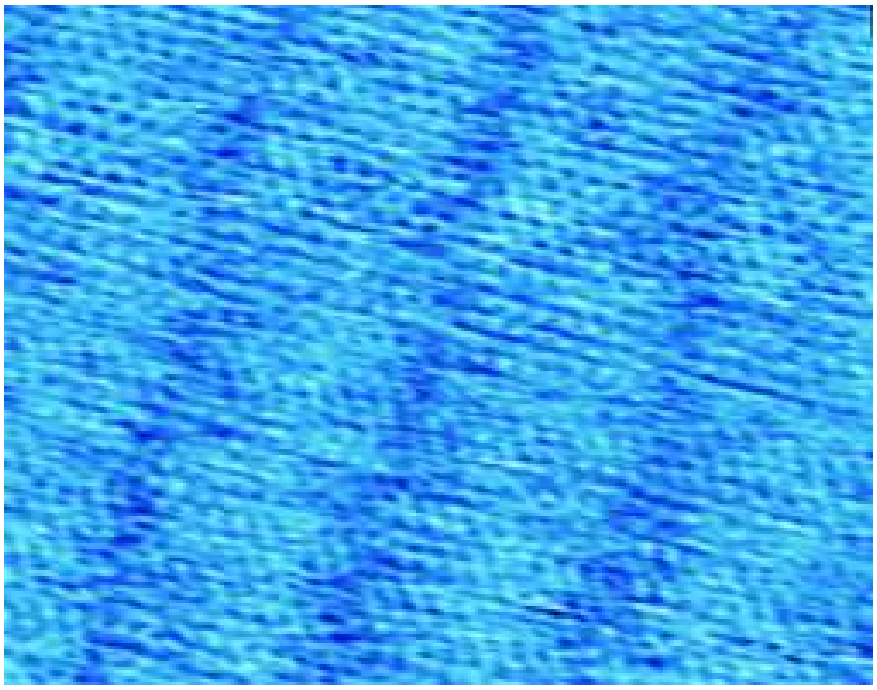


Figure 3 : *Lamelles avec résolution intramoléculaire*
(On distingue les groupements CH_2 : taches claires). Comme les molécules on vraisemblablement des mouvements d'agitation thermique, on ne voit qu'une topographie moyennée dans le temps. Image : Laurent Pham Van (CEA).

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

Une lamelle est ce qui est compris entre les deux traits bleus de la figure ci-dessous :

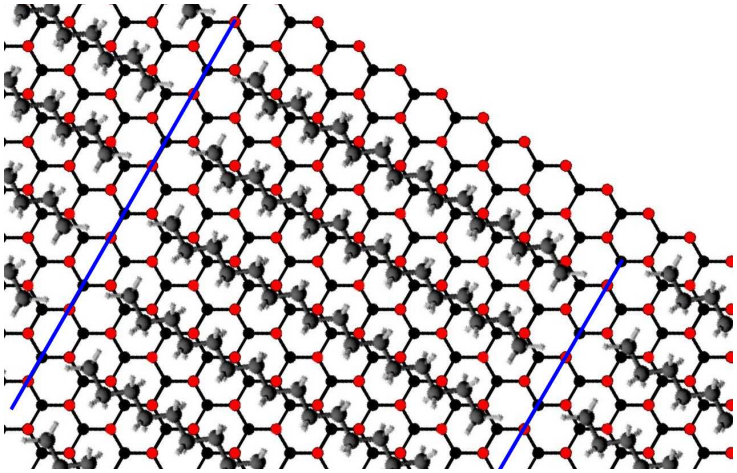


Figure 4 : *Visualisation d'une lamelle.*
Image : François Saint-Jalm (CEA).

Cela correspond à la largeur de 9,5 hexagones.
Or la largeur d'un hexagone est égal à $\ell_{\mathrm{hex}} = 2 \times \mathrm{d_{C-C}} \cdot \cos 30°$. On obtient donc :

$$\ell' = 9{,}5 \times 2 \times \mathrm{d_{C-C}} \cdot \cos 30°$$

A.N. : $\ell' = 9{,}5 \times 2 \times 142\ \mathrm{pm} \times \cos 30° \quad \Rightarrow \quad \underline{\ell' = 2{,}34\ \mathrm{nm}}$.

Conclusion : La valeur ℓ' trouvée est très proche de la valeur ℓ mesurée à l'AFM. On peut se demander si les molécules en épitaxie ne seraient pas en réalité décalées d'un demi-hexagone en plus. Alors, on trouverait $\ell' = 2{,}56\ \mathrm{nm}$.

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

Les maxima de la courbe d'approche sont de moins en moins marqués. Vraisemblablement, les molécules formant les différentes couches déposées sur le cristal d'HOPG bougent et se déforment à l'approche de la pointe de l'AFM.
Ces maxima correspondent au déphasage le plus important que connaît le système diapason-pointe par rapport au signal excitateur. C'est un lieu où l'interaction pointe-molécule est maximal. Mais il est difficile d'affirmer que cela a lieu au milieu de la molécule ou à un autre point, dans la mesure où la pointe a une certaine extension spatiale. Ainsi les mesures effectuées sont difficiles à interpréter. Elles peuvent cependant donner quelques indications sur ce qui se passe à l'interface liquide-substrat.

Pour exploiter la courbe d'approche, il est plus prudent de lisser la courbe brute obtenue à partir des mesures. On obtient ainsi :

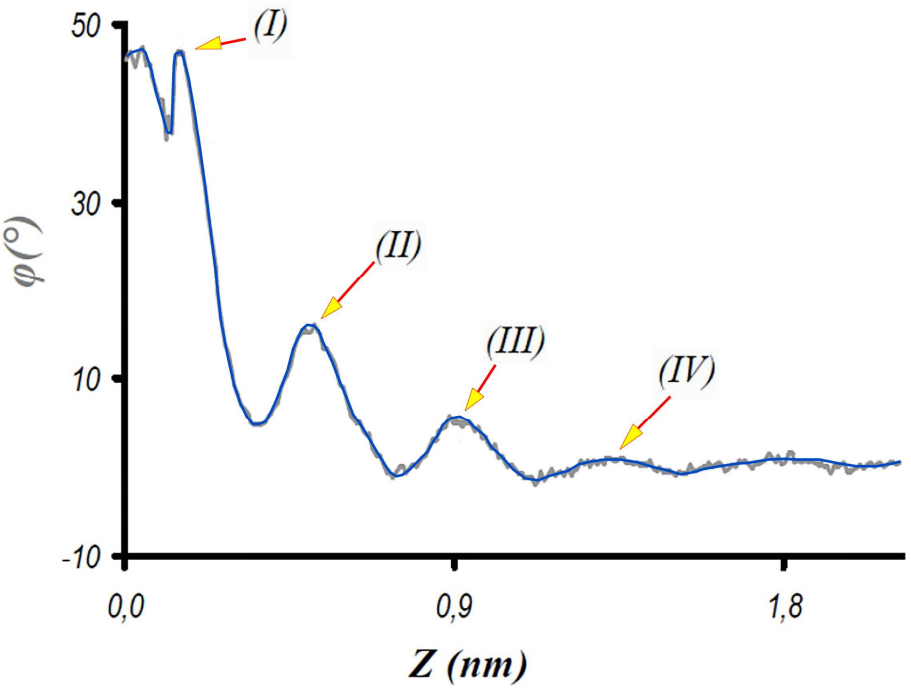


Figure 5 : *Courbe d'approche lissée.*
Image : Laurent Pham Van et François Saint-Jalm (CEA).

On peut ensuite repérer la position des maxima et déterminer les trois distances D(I,II), D(II,III) et D(III,IV) :

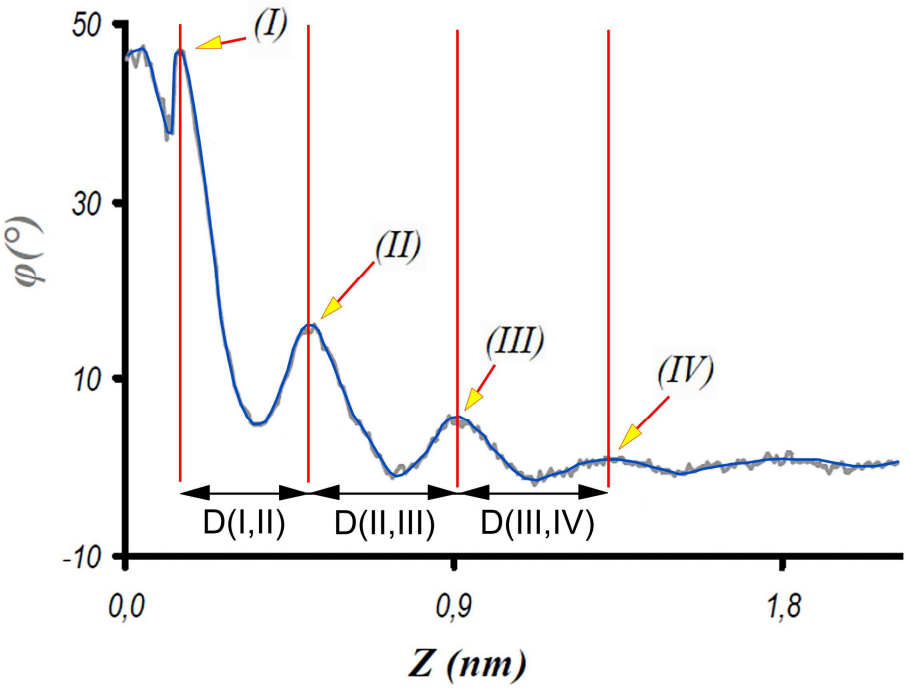


Figure 6 : *Maxima de la courbe d'approche.*
Image : Laurent Pham Van et François Saint-Jalm (CEA).

On a mesuré les longueurs suivantes :

$$1{,}8\ \text{nm} \quad \leftrightarrow \quad 9{,}15\ \text{cm}$$

$$D(\text{I,II}) \quad \leftrightarrow \quad 1{,}85\ \text{cm}$$

$$D(\text{II,III}) \quad \leftrightarrow \quad 2{,}15\ \text{cm}$$

$$D(\text{III,IV}) \quad \leftrightarrow \quad 2{,}2\ \text{cm}$$

Remarque : ces mesures peuvent être différentes sur le document de l'énoncé. Cela ne change pas le résultat du calcul.

On obtient donc pour résultats :

- $D(\text{I,II}) = \dfrac{1{,}85\ \text{cm}}{9{,}15\ \text{cm}} \times 1{,}8\ \text{nm} \quad \Rightarrow \quad \underline{D(\text{I,II}) = 364\ \text{pm}}$.
- $D(\text{II,III}) = \dfrac{2{,}15\ \text{cm}}{9{,}15\ \text{cm}} \times 1{,}8\ \text{nm} \quad \Rightarrow \quad \underline{D(\text{II,III}) = 422\ \text{pm}}$.
- $D(\text{III,IV}) = \dfrac{2{,}2\ \text{cm}}{9{,}15\ \text{cm}} \times 1{,}8\ \text{nm} \quad \Rightarrow \quad \underline{D(\text{III,IV}) = 433\ \text{pm}}$.

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

Le calcul des longueurs « h » et « b » s'appuie sur le schéma ci-dessous :

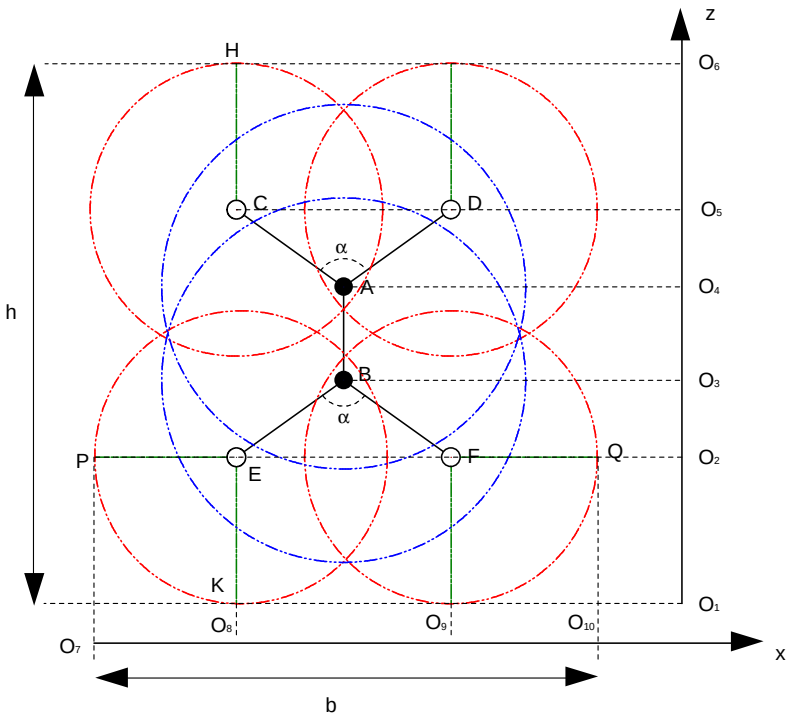


Figure 7 : *Visualisation des longueurs caractéristiques de la molécule d'hexadécane.*
Image : François Saint-Jalm (CEA).

Calcul de « h »

On a projeté tous les points sur l'axe O_1z. Et on a : $h = O_1O_6$.

Notons R_C et R_H les rayons de Van der Waals du carbone et de l'hydrogène. Notons également r_C et r_H les rayons covalents de ces mêmes éléments.

On a évidemment : $O_1O_2 = O_5O_6 = R_H$.

De plus, on peut dire que $BE = AC = r_C + r_H$. Les projetés de ces longueurs sur l'axe O_1z sont donc : $O_2O_3 = O_4O_5 = (r_C + r_H)\cdot\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$.

De la même façon, la longueur AB est le projeté d'une liaison C -– C sur le plan de la figure. La longueur de cette liaison est égale à $2\,r_C$. On a donc : $O_3O_4 = 2\,r_C\cdot\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$.

Finalement on trouve : $\boxed{O_1O_6 = 2\,R_H + (4\,r_C + 2\,r_H)\cdot\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$

A.N. : $O_1O_6 = 2\times 120\text{ pm} + \left((4\times 77\text{ pm}) + (2\times 31\text{ pm})\right)\times\cos\left(\frac{109°\,28'}{2}\right) \Rightarrow \underline{O_1O_6 = 454\text{ pm}}$.

On a donc trouvé : $\underline{h = 454\text{ pm}}$.

Calcul de b

On a $b = O_7O_{10}$.

De la même façon que précédemment, on a : $O_7O_8 = O_9O_{10} = R_H$.

Par projection sur O_7x, on obtient rapidement : $O_8O_9 = 2\,(r_C + r_H)\cdot\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$.

On obtient donc : $\boxed{b = 2\left(R_H + (r_C + r_H)\cdot\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right)}$

A.N. : $b = 2\times\left(120\text{ pm} + (77\text{ pm} + 31\text{ pm})\times\sin\left(\frac{109°28'}{2}\right)\right) \Rightarrow \underline{b = 416\text{ pm}}$.

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

On obtient donc les résultats suivants :

- $D(I,II) \approx b$
- $D(II,III) = D(III,IV) \approx h$

Le signe « ≈ » signifie ici : « assimilable à ». En effet, plusieurs sources d'imprécision peuvent être relevées.

La première porte sur la notion de « rayon de Van der Waals ». Ce rayon correspond à l'interaction de type Van der Waals (lié à la polarisation intrinsèque ou induite des liaisons auxquelles cet atome participe) d'un atome avec son environnement extérieur. Cette interaction est fortement conditionnée par la nature de cet environnement. Ici, les molécules sont au voisinage immédiat d'un substrat sur lequel elles sont déposées en épitaxie. On peut penser que dans cet environnement, l'encombrement réel des molécules d'hexadécane est inférieur à ce que les valeurs théoriques du rayon de Van der Waals laissent penser.

La seconde est relative aux conditions de mesure. La pointe de l'AFM s'approche de la surface du substrat en vibrant initialement à sa fréquence de résonnance. Elle traverse successivement une certaine épaisseur de liquide où règne un désordre moléculaire caractéristique de la température du dispositif expérimental. Progressivement, elle pénètre dans les couches moléculaires qui sont en interaction avec le substrat. Celles-ci sont d'autant plus fixées qu'elles sont proches de lui. Ainsi, on peut penser qu'une première couche est en épitaxie à proximité immédiate du cristal d'HOPG. Au-dessus, une deuxième couche s'organise, puis vraisemblablement une troisième. On ne sait pas exactement à quel niveau des molécules rencontrées le maximum d'interaction entre elles et la pointe de l'AFM a lieu.

Les résultats obtenus suggèrent que la première couche de molécules est disposée avec le côté « h » de ces molécules parallèle au substrat. Elles sont couchées à plat, comme il est montré sur la figure 16 de l'énoncé. Dans les deux couches qui surmontent cette première couche, les molécules semblent être disposées perpendiculairement au substrat.

On remarque que les longueurs mesurées par l'AFM sont inférieures aux dimensions caractéristiques des molécules d'hexadécane. Une partie de ces écarts pourrait résulter des dérives des actionneurs piézoélectriques. Ces dérives affectent les mesures absolues, mais très peu les mesures relatives. En réalité, compte tenu de la pression exercée par la pointe, les molécules sont comprimées pendant le tracé de la courbe d'approche. Nous faisons l'hypothèse suivante : les molécules de la deuxième couche sont intercalées par rapport à celles de la première et celles de la troisième couche sont intercalées par rapport à celles de la deuxième couche.
Dans le schéma ci-dessous, on a représenté les molécules d'hexadécane de la première couche avec les atomes de carbone en noir et les atomes d'hydrogène en blanc. Les molécules de la deuxième couche ont leurs atomes de carbone en bleu et ceux d'hydrogène en jaune. Enfin, les molécules de la troisième couche ont leurs atomes de carbone en rouge et leurs atomes d'hydrogène en cyan.

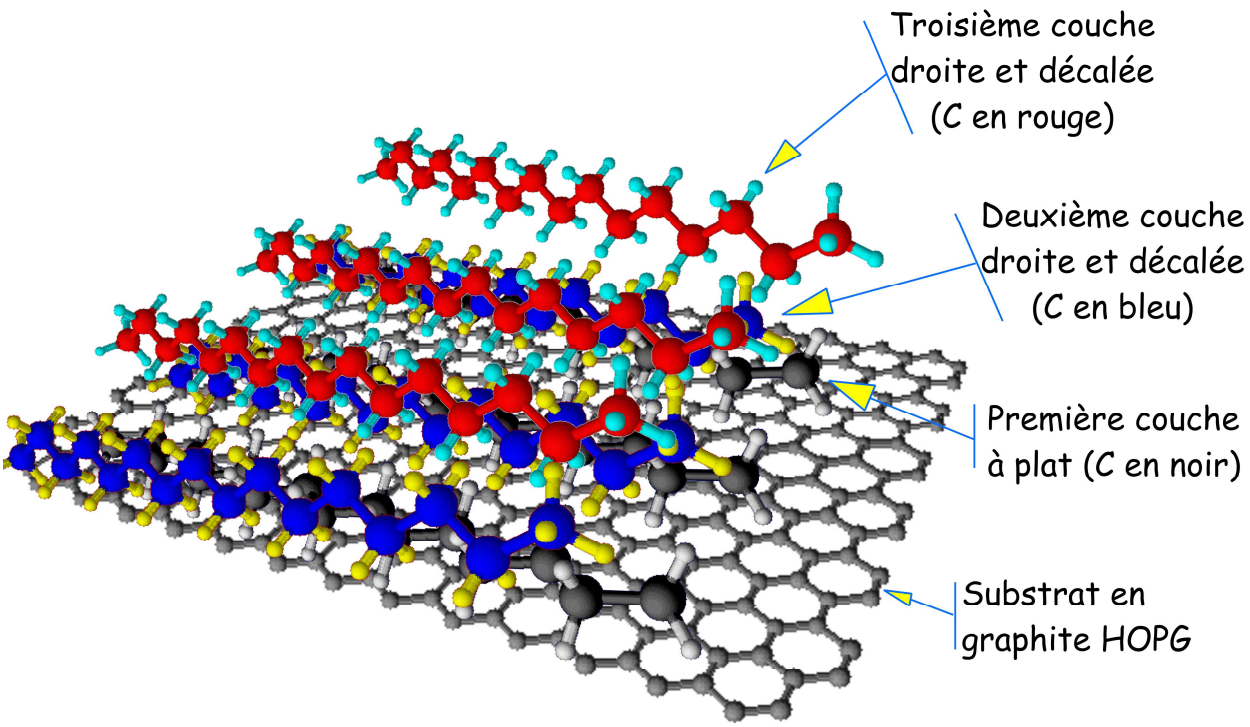


Figure 8 : *Molécules d'hexadécane en épitaxie sur trois couches (vue de profil)*
Image : François Saint-Jalm (CEA)

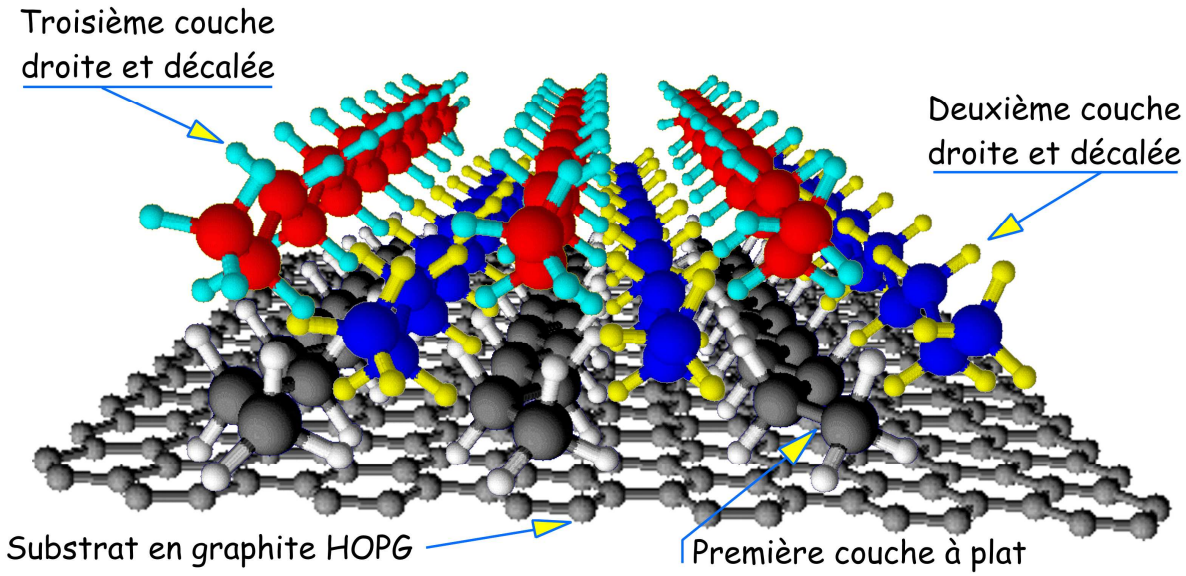


Figure 9 : *Molécules d'hexadécane en épitaxie sur trois couches (vue de face).*
Image : François Saint-Jalm (CEA).

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