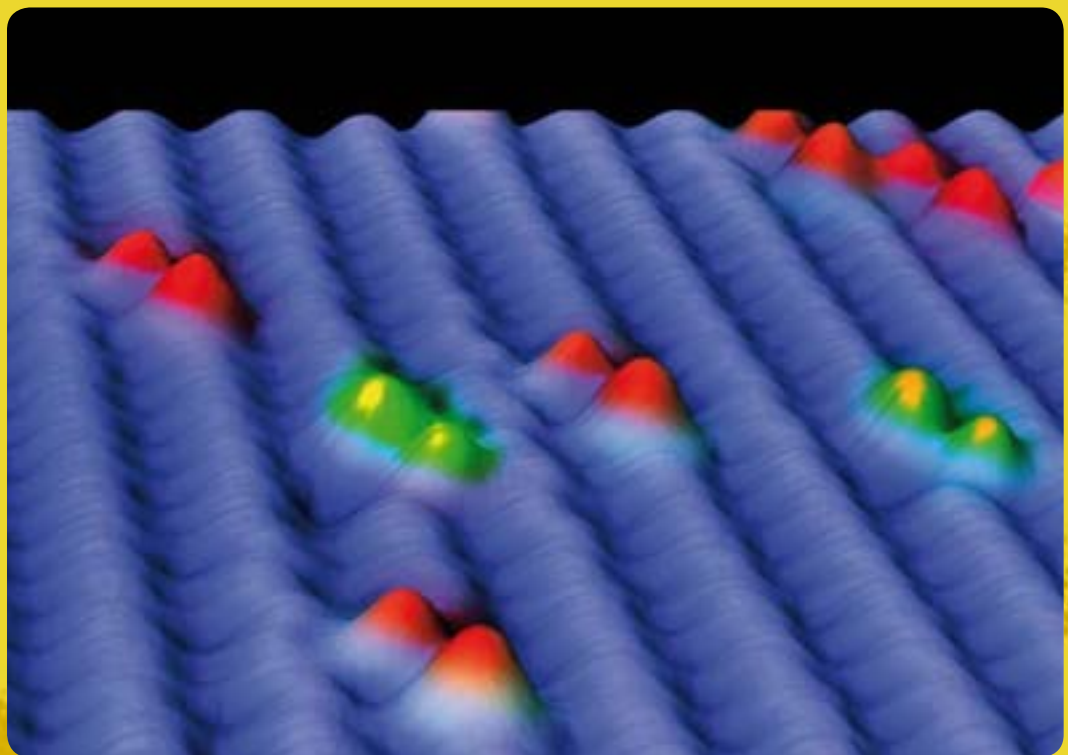




DAMIEN RIEDEL, ANDREW MAYNE, GÉRALD DUJARDIN, AMANDINE BELLEC*,
FRANCO CHIARAVALOTTI*, MARION CRANNEY*, MATHIEU LASTAPIS*

Groupe Nanoscience Moléculaire, Laboratoire de Photophysique Moléculaire - Faculté des Sciences d'Orsay
* Doctorants

Sonder les mouvements de la molécule unique



Dès 1959, le visionnaire physicien américain Richard Feynman lançait le défi à la communauté scientifique, d'aller au cœur de la matière pour la transformer, molécule par molécule. Complètement fou à l'époque, ce défi est désormais relevé.

Photo : Image des molécules de biphenyl (en rouge et vert) sur une surface de silicium, réalisée avec un microscope à effet tunnel.

Les nanosciences moléculaires connaissent un engouement grandissant dans les domaines de la biologie, des matériaux, de l'astronomie ou de l'électronique par exemple. La microscopie à sonde locale apporte depuis les années 80 des moyens d'investigation particulièrement adaptés à l'étude de structures moléculaires de très faibles dimensions. Notre groupe de recherche s'investit tout particulièrement dans l'étude des propriétés et du contrôle de molécules uniques* déposées sur des surfaces de semi-conducteurs. A l'aide du microscope à effet tunnel à basse température, nous avons pu observer certains aspects de la dynamique moléculaire. En cherchant à isoler les propriétés intrinsèques des molécules de celles de la surface, nous pouvons également explorer des nouveaux modes d'excitation et de contrôle. Il s'agit pour nous de comprendre le nano-monde et, à plus long terme, d'imaginer ce que pourraient être les composants de demain faits « à l'intérieur d'une molécule » pour réaliser des calculs ou une fonction logique.

Un microscope pour voir une molécule...

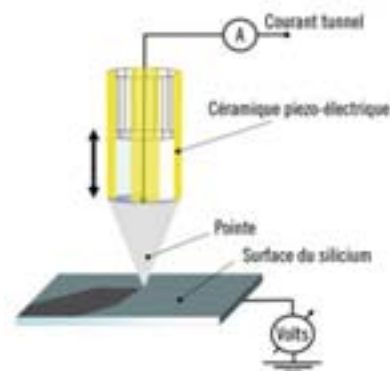
Le groupe « Nanoscience Moléculaire » étudie, pour une part de ses activités, les comportements et propriétés de molécules uniques déposées sur des surfaces de semi-conducteur. Intimement liés au domaine de l'électronique mono-moléculaire*, nos travaux ont un objectif de compréhension et de contrôle de l'infiniment petit dans une approche dite « ascendante* » des Nanotechnologies. D'un point de vue expérimental, l'outil majeur de notre recherche est le microscope à effet tunnel (**encadré 1**). Avec une résolution spatiale extrême, cet outil nous permet de

cartographier la surface mais également d'activer les mouvements d'une seule molécule à la fois.

Depuis quelques années, nous nous sommes équipés d'un microscope à effet tunnel à basse température. Ce microscope fonctionne sous ultravide et utilise des fluides cryogéniques – azote liquide et hélium liquide* – pour le refroidir. L'immense avantage de ce microscope réside dans sa grande stabilité (très faible dérive thermique). Cette stabilité permet d'atteindre une résolution latérale d'environ 50 picomètres* – par comparaison, la distance entre deux atomes de silicium est de 200 pm. En atteignant ces résolutions extrêmes, la manipulation de molécules individuelles devient particulièrement intéressante car elle implique la possibilité d'appliquer un pinceau d'électrons très fin pour produire des excitations à des endroits très précis à l'intérieur même de la molécule.

FIGURE 1

Schéma de principe du microscope à effet tunnel.



1 « Voir » la matière à l'échelle moléculaire

Le microscope à effet tunnel est constitué d'une pointe métallique effilée surplombant une surface (**figure 1**). La surface (ici du silicium) a été traitée – en la chauffant – afin d'obtenir ce que l'on appelle une reconstruction. Cette reconstruction est cruciale car elle permet d'organiser les atomes de la surface – par diffusion – et de diminuer sa rugosité à des « marches » de quelques atomes seulement. Pour que le microscope fonctionne, il faut que l'extrémité de la pointe soit très proche de la surface (quelques angströms*). Ceci est réalisé par des céramiques piézoélectriques*. Grâce à ces « moteurs »

piézoélectriques ultra-précis, le mouvement de la pointe est parfaitement contrôlé à l'échelle de l'atome. Pourquoi si près? C'est parce que l'effet tunnel électronique ne peut avoir lieu que pour de très petites distances entre atomes. En polarisant la surface du silicium avec une tension continue, on peut observer un courant électrique circulant entre la pointe et la surface. Ce courant tunnel devient alors une donnée fondamentale du microscope puisque c'est grâce à sa mesure que nous allons pouvoir cartographier la surface et les molécules obtenue résulte d'un déplacement de

gauche à droite et de haut en bas de la pointe du microscope, un peu comme le faisait le faisceau d'électrons d'un de nos anciens postes de télévision à tube. Lorsqu'elle se déplace, la pointe du microscope fait successivement face aux différents éléments atomiques de la surface et à leur conductance locale – plus précisément on parle de densité électronique. Le courant tunnel sera d'autant plus important que la densité électronique est élevée. L'image réalisée est alors une carte de l'enchevêtrement des « nuages électroniques » des atomes et ne représente pas exactement la position exacte de leur noyau.

Le bistable moléculaire flashé...

Différentes méthodes nous sont offertes pour manipuler une molécule individuelle adsorbée* à la surface de notre échantillon. Dans notre groupe, nous nous concentrons sur un type de manipulation particulier qui consiste à utiliser les électrons tunnels pour provoquer une excitation électronique ad-hoc de la molécule. Pour comprendre ce type de manipulation spécifique, nous allons nous attarder sur un exemple concret, la molécule de biphényle. Après avoir déposé des molécules de biphényle sur la surface du silicium (**figure 3**) nous pouvons cartographier celle-ci avec notre microscope. On observe alors que la molécule est attachée à deux endroits sur le silicium. Lorsque la pointe du microscope est placée

FIGURE 2

Topographie – hauteurs – d'une surface réalisée grâce au microscope à effet tunnel.

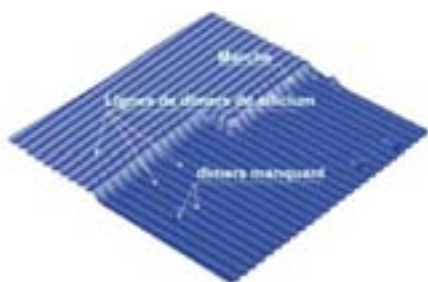
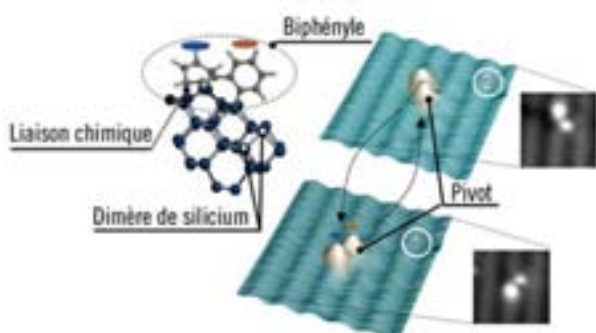


FIGURE 3

Mouvements d'une molécule de biphényle sur une surface de silicium. Les lignes parallèles de l'image correspondent aux atomes de dimères de silicium formant des bandes et des sillons sur la surface – ils se disposent ainsi par paires pour augmenter la stabilité de la surface. Les deux lobes brillants représentent une partie des nuages électroniques de la molécule de biphényle. En appliquant la pointe du microscope à effet tunnel à différents endroits – point rouge ou point bleu – on provoque plus ou moins efficacement le basculement de la molécule autour de son pivot, entre la configuration 1 et la configuration 2, comme indiqué sur le schéma central ou montré sur l'image de droite.



au dessus de la molécule (au niveau du point bleu) on procède à son excitation. Pour cela, des électrons tunnel de plus forte énergie que ceux utilisés pour l'imagerie interagissent avec la fraction du nuage électronique de la molécule placée juste en dessous de la pointe du microscope. Suite à cette excitation, la molécule brise l'une de ses liaisons chimiques avec la surface puis tourne autour de son pivot pour aller s'attacher sur une position symétrique à la précédente – mouvement de la position 1 vers la position 2. En manipulant plusieurs fois cette molécule, nous avons découvert que ce mouvement (de la position 1 vers la position 2) est réversible, le biphényle devient un bistable*. Lorsqu'on s'intéresse en détail au processus électronique de cette manipulation, on se rend compte que la molécule de biphényle, ainsi liée au silicium, possède ce que l'on appelle des résonances moléculaires localisées spatialement, un peu comme des « boutons de contrôle ». Ce sont en quelque sorte des « grumeaux » dans son nuage électronique, qui permettent l'accès à des excitations spécifiques. En effectuant diverses excitations électroniques à différents endroits de la molécule, nous avons pu observer que, contrairement à ce que l'on pourrait penser, il fallait appliquer l'excitation électronique au niveau du point rouge, c'est-à-dire sur son pivot, pour que le mouvement de bistable soit très efficace. Par analogie, on peut imaginer un ballon qui, lié à une corde elle-même attachée à un piquet enfoncé dans le sol (**figure 4**), se met à pivoter en shootant dans le piquet. Ce type d'expérience passionnante nous permet de mieux comprendre comment fonctionne l'infiniment petit et, de là, établir certaines règles courantes. Autre exemple, cette molécule bistable possède, comme en électronique mésoscopique*, un état transitoire, c'est-à-dire une conformation métastable* par laquelle la molécule doit transiter pour passer de la position 1 vers la position 2. Ainsi, c'est en excitant la molécule sur son « bouton » bleu que nous favorisons le mouvement vers cet état transitoire T, la molécule revenant alors dans sa position initiale après avoir passé un certain temps dans la configuration T. Ce qui est étonnant, c'est que nous avons pu observer le mouvement du bistable lors du passage dans cet état T, c'est-à-dire pendant sa rotation autour du pivot. Pour cela nous avons fait se déplacer la pointe du microscope très rapidement – 100 fois plus rapidement que lors d'une mesure d'image classique – sur une ligne unique traversant la molécule, là où on peut exciter le « bouton » bleu. Cette ligne croise le chemin de la conformation transitoire car sa position est située entre les conformations 1 et 2. Ainsi le mouvement rapide de la pointe permet d'exciter la molécule lors de son passage sous le point bleu. Puis de sonder la position de la molécule sur le trajet allant vers l'état T. La **figure 5** montre le résultat de cette expérience. L'image présentée est une succession de profils de la molécule en fonction du temps. Sur certains de ces profils, on observe de très brèves disparitions de la molécule – traits noirs – alors que celle-ci était

initialement dans sa position 1. Au bout d'un certain temps, la molécule a basculé dans sa configuration 2 et le profil nous montre alors quatre transitions dans l'état T – voir les traits noirs dans un profil suivi d'un trait blanc. Ainsi nous pouvons observer la dynamique de la molécule unique lors de ce mouvement bistable, le microscope agissant similairement à un « radar moléculaire » qui pourrait flasher la molécule pendant son mouvement.

L'environnement c'est important...

Lorsque la molécule de biphényle s'attache à la surface du silicium, l'un de ses atomes d'hydrogène se détache d'elle pour aller se fixer sur un atome de silicium voisin. Nous nous sommes rendu compte que, de manière surprenante, cet atome d'hydrogène s'est fixé sur le chemin de la conformation transitoire T, c'est-à-dire entre les deux positions stables 1 et 2. Nous nous sommes intéressés à cet atome et tout particulièrement à son influence sur la dynamique du bistable moléculaire. En utilisant les électrons tunnels du microscope et en les injectant au dessus de cet atome d'hydrogène, il est possible de briser localement la liaison silicium-hydrogène afin que celui-ci diffuse loin du bistable. Puis on ré-image la molécule et l'on se rend compte qu'elle n'a pas changé après cette manipulation. Cependant, en excitant de nouveau le bistable par son « bouton » rouge, ou bleu, on se rend compte que la molécule possède deux nouvelles configurations que l'on peut imager avec notre microscope. Nous avons découvert que ce nouveau dispositif est un multistable moléculaire – multistable, car il a deux nouveaux états stables – et qu'il possède toujours des états transitoires. Le plus important est que nous avons constaté que les fréquences de basculement du multistable étaient multipliées par cinquante lors d'excitations tunnel identiques au bistable.

Ce type d'expérience illustre combien le fonctionnement d'une « machine » moléculaire peut être influencé par son environnement : dans notre cas, c'est en retirant un seul atome d'hydrogène au voisinage de la molécule que la dynamique de son mouvement a été amplifiée. Dans d'autres cas particuliers, notamment lors d'étude du transport électronique, la modification d'un atome au voisinage de la molécule peut engendrer des changements drastiques de comportement. D'autres paramètres peuvent agir sur les propriétés dynamiques du bistable. En effet la surface du silicium que nous utilisons est composée d'un grand nombre d'atomes de dopants* afin d'augmenter ses propriétés conductrices. Leur concentration peut devenir très importante lors de nos expériences à basse température. Dans ces conditions, certains types de dopant agissent sur les atomes de la surface comme des millions de petites charges positives ou négatives qui se répartissent le long des états de surface* du substrat. Nous avons pu

observer que ces charges partielles peuvent agir sur la dynamique de la molécule, soit en repoussant soit en attirant le bistable pendant son basculement.

La surface dans tous ses états...

L'exemple du bistable était constitué d'une molécule fixée sur la surface du silicium, on parle alors de chimisorption. Dans ces conditions, ses propriétés en tant que molécule unique peuvent être drastiquement modifiées par rapport aux molécules « libres » en phase gazeuse. Lorsque la molécule étudiée possède des fonctions chimiques intrinsèques connues

FIGURE 4

Schéma illustrant le principe du basculement de la molécule de biphényle sur la surface de silicium. Lorsqu'on shoote dans le piquet, le ballon se met à pivoter, de la même façon que la molécule pivote lorsque la pointe du microscope excite un endroit précis de la molécule.

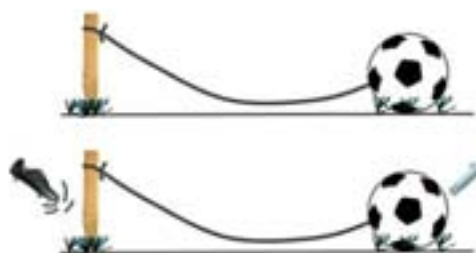
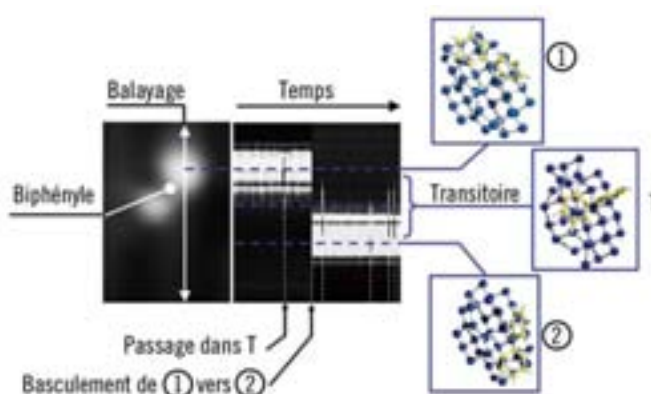


FIGURE 5

Succession de profils sur la molécule de biphényle en fonction du temps. La pointe du microscope passe continuellement au dessus de la molécule – sur une ligne croisant le point bleu – puis revient sur la même ligne de balayage. Le courant tunnel est alors élevé au dessus de la molécule, et le profil est blanc, sinon le profil est noir. Sur certains de ces profils, on observe de très brèves disparitions de la molécule alors que celle-ci était initialement dans sa position 1. Au bout d'un certain temps, la molécule a basculé dans sa configuration 2 et on observe 4 transitions dans l'état T – trait noir dans un profil suivi d'un trait blanc.



en phase gazeuse, il est peu désirable que celle-ci se fixe chimiquement à la surface, mais au contraire que la surface interagisse le moins possible avec la molécule, on parle alors de physisorption. Le stilbène est une molécule possédant deux isomères qui ont été très étudiés en phase gazeuse, le trans-stilbène et le cis-stilbène. Cette molécule (**figure 6**) peut passer de l'un à l'autre de ces isomères en phase gazeuse par un processus photochimique. Lorsque la même molécule est déposée délicatement – à basse température – sur la surface du silicium, nous avons observé des conformations moléculaires physisorbées, très similaires aux deux isomères connus de la phase gazeuse. En manipulant les molécules de stilbène comme nous avons pu le faire pour le biphenyle, nous nous sommes rendu compte que l'isomérisation trans ↔ cis similaire à la phase gazeuse n'avait pas lieu mais que de nouvelles conformations prenaient place. Nous avons pu observer que chaque isomère

du stilbène de la phase gazeuse – c'est-à-dire le trans-stilbène et le cis-stilbène – se transforme en un isomère de surface qui lui est spécifique. Grâce aux faibles liens chimiques avec la surface (force de van der Waals*) ce type d'expérience nous a permis d'observer l'influence que pouvait avoir la charge partielle des états de surface due aux dopants sur la dynamique moléculaire. En mesurant l'efficacité de l'isomérisation de surface du stilbène sur le silicium, nous avons observé que celle-ci était amplifiée lors de l'utilisation de substrat dopé n*. Ainsi, nous avons pu montrer que, cette fois, c'était la dynamique des processus électroniques induit par les électrons tunnel lors de l'isomérisation de surface qui était modifiée lors de l'excitation de la molécule de stilbène contrairement au biphenyle où seule la dynamique du mouvement est accrue.

FIGURE 6

Isomérisation de la molécule de stilbène. A gauche, en phase gazeuse, la lumière provoque l'isomérisation, à droite topographie du stilbène sur le silicium.

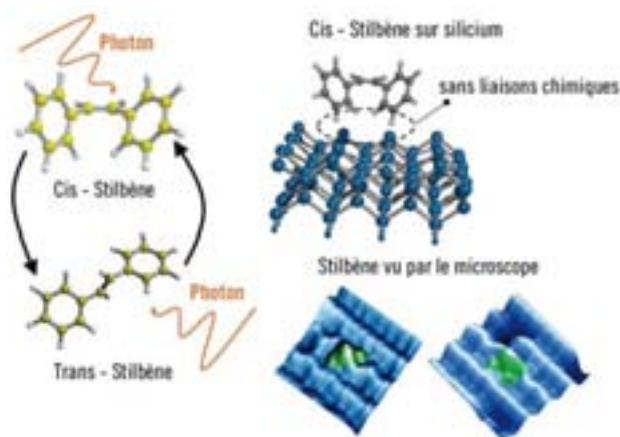
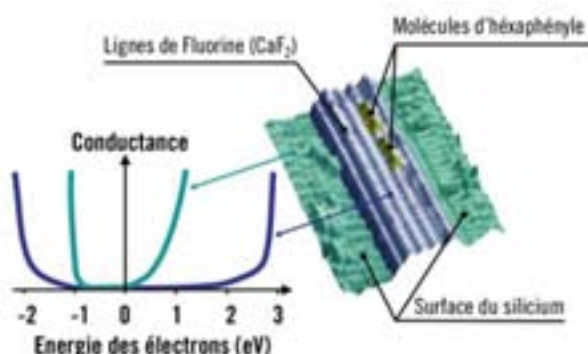


FIGURE 7

Molécules d'hexaphényle sur une surface de silicium partiellement isolée par quelques couches de CaF₂. Les molécules d'hexaphényle s'adsorbent en s'orientant le long des rails formés par les molécules de CaF₂. La mesure de la conductance montre que la présence des molécules de CaF₂ augmente d'un facteur 4 la largeur de la bande interdite.



Isolant mais conducteur quand même...

Nos recherches nous ont montré qu'une molécule déposée sans lien chimique sur un semi-conducteur parvenait quand même à « sentir » à distance certaines des caractéristiques de la surface – comme la présence de charge en surface. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à un moyen d'isoler partiellement – ou de manière contrôlée – les propriétés électroniques de la surface du silicium de celles de la molécule. Pour cela nous avons recouvert la surface de quelques couches de molécule de fluorine (CaF₂). Ce matériau est trouvé dans la nature sous forme d'un cristal ionique qui est intrinsèquement isolant car sa bande interdite* atteint les 12 eV – contre 1.1 eV pour le silicium propre. En ne déposant que quelques couches atomiques de ce matériau, nous n'atteindrons pas les propriétés d'un cristal de fluorine massif. En effet, il ne faut pas que la surface soit parfaitement isolante : il est crucial de pouvoir contrôler sa conductance obtenue après le dépôt de CaF₂ car notre microscope exige la présence d'un courant électrique mesurable pour pouvoir fonctionner. Après avoir déposé quelques couches de ce matériau ionique sur le substrat de silicium nous avons observé la surface avec notre microscope comme le montre la **figure 7**. Cette surface présente différentes structures formées par les molécules de CaF₂. Celle qui est tout particulièrement intéressante ici est formée de lignes parallèles plus larges que les lignes de dimères de silicium. En mesurant la conductance de ces structures nous nous sommes rendus compte qu'il existe une bande interdite quatre fois plus large que celle du silicium. En plus d'être partiellement isolante, cette nouvelle surface est fonctionnalisée. Pour l'illustrer, nous ne déposerons pas les molécules précédemment étudiées mais des molécules d'hexaphényle – longue chaîne de 6 cycles benzéniques – sur ces structures. La fonctionnalisation de la surface est obtenue car 80% de ces molécules d'hexaphényle s'adsorbent en s'orien-

tant le long de ces « rails ». D'autre part, nous avons effectué des manipulations sur ces molécules d'hexa-phényle et avons observé que celles-ci effectuaient des mouvements latéraux le long des lignes de CaF_2 . Ainsi, leur manipulation est également guidée par la structure de la couche isolante, contrairement au stilbène qui diffuse de manière aléatoire sur la surface du silicium. Cette étude sur la croissance de couches de CaF_2 sur silicium fait partie du projet PicoInside 'Computing Inside a single Molécule'.

Des composants électroniques dans une molécule, un rêve ?

Ultimement, ces recherches visent à utiliser une structure moléculaire unique plus ou moins complexe comme composant électronique visant à effectuer plusieurs actions ou plusieurs fonctions. Par exemple, la molécule de biphényle pourrait servir de commutateur de courant si elle était connectée à des

fils atomiques conducteurs. De là, d'autres exemples de structures moléculaires plus complexes ont été envisagés pour former par exemple une porte logique. Un tel dispositif n'existe pas pour le moment expérimentalement, car nous ne possédons toujours pas la maîtrise des contacts, ni des lignes atomiques conductrices – pour relier entre elles deux structures moléculaires – ni d'un microscope à plusieurs pointes permettant d'adresser à plusieurs endroits ces structures moléculaires de quelques nanomètres. Diverses voies d'investigation parallèles sont également envisageables. Celles-ci explorent la possibilité de confiner un champ électromagnétique cohérent – un faisceau laser – façonné*, sous la pointe du microscope à effet tunnel. Il s'agit ici de mieux comprendre les propriétés dynamiques des structures moléculaires étudiées – grâce à des études avec la lumière – ou de pouvoir activer optiquement ces dispositifs. Le calculateur moléculaire n'est pas encore né, mais l'étude de son concept permet nombre de découvertes de physique fondamentale passionnantes! ■

Glossaire

Adsorbée :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur des surfaces solides selon divers processus plus ou moins intenses. On parle de physisorption en cas de faible interaction avec la surface et de chimisorption lorsque de véritables liaisons sont formées.

Angström :

Unité de distance. $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ mètre.

Approche ascendante :

L'approche ascendante est fondée sur la construction de nano-objets à partir des éléments constitutifs de la matière comme des atomes ou des molécules. L'approche descendante consiste à graver dans la matière solide un circuit ou un composant (par lithographie par exemple).

Azote liquide :

L'azote liquide est le gaz di-azote refroidi en dessous de son point d'ébullition à 77,36 K (-195,79° C). L'hélium est liquéfié à 4,2K (-269 °C).

Bande interdite :

Dans les solides, les « niveaux électroniques » des atomes deviennent des bandes. Les bandes de niveaux permis (bandes permises) sont séparées par des bandes d'énergie dépourvues de niveaux permis (bandes interdites).

Bistable :

En électronique, un signal bistable a 2 états logiques stables 0 et 1. Le passage d'un état à un autre ne peut s'opérer qu'à la suite d'une action extérieure.

Céramiques piezoélectriques :

Cristaux ioniques, le plus souvent fait de titanate de baryum (BaTiO_3) ou de pérovskite (CaTiO_3), qui ont la particularité de se déformer sous l'action d'un champ électrique.

Dopant :

Impureté ajoutée à un cristal semi-conducteur en plus ou moins forte concentration afin de modifier ses propriétés optiques et/ou électriques. Un dopage de type n correspond à l'introduction d'impuretés donneuses de charge négatives supplémentaires au réseau cristallin.

Electronique mono-moléculaire :

L'un des domaines de l'électronique moléculaire concerne l'étude de molécules uniques (par opposition à l'étude de couches moléculaires auto-assemblées) et vise à construire des fonctions électroniques plus ou moins complexes à l'aide d'une seule molécule.

Etat de surface :

Un état de surface électronique se forme lors d'une transition brutale d'un matériau solide dans le vide.

Façonnage d'impulsion Laser :

Le façonnage d'impulsions consiste à mettre en phase, et de manière contrôlée, les différentes fréquences présentes dans une impulsion laser de très courte durée.

Mésoscopique (échelle) :

Échelle intermédiaire entre l'échelle microscopique, qui caractérise les atomes ou les molécules, et l'échelle macroscopique de notre monde quotidien.

Métastable :

La métastabilité est la capacité pour un état d'être stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement. C'est-à-dire que le passage dans cet état métastable peut être relativement lent mais il ne correspond pas à un minimum d'énergie du système.

Molécules uniques :

Molécules adsorbées en si faibles quantités qu'elles sont considérées comme seules sur la surface, isolées de leur voisines.

Picomètre :

Unité de distance. $1 \text{ pm} = 10^{-12}$ mètre.

Van der Waals (liaison de) :

Interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal.