

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DU BUTANETHIOL
ABSORBÉ SUR UNE SURFACE AU(111)

Par

Etienne Paradis

mémoire présenté au Département de Chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, mai 2000

Le 28/06/2020 , le jury suivant a accepté ce mémoire dans sa version finale.
date

Président-rapporteur: M. André D. Bandrauk
Département de chimie _____

Membre: M. Serge Lacelle
Département de chimie _____

Membre: M. Paul Rowntree
Département de chimie _____

À ma femme, Marie-josée

SOMMAIRE

Depuis le début des années 80, il est connu que les alcanethiols peuvent se chimisorber sur une surface d'or et ainsi former des monocouches auto-organisées. La majorité des études sur ce sujet sont faites avec des chaînes d'alcanethiols ayant plus dix groupements CH_2 . On croyait que l'énergie de van der Waals des chaînes courtes (inférieure à 10 groupement CH_2) était insuffisante pour permettre l'auto-organisation sur une surface d'or. Ce fut seulement à la fin de 1998 qu'un groupe de l'Argentine observant une monocouche complète (recouvrement de 100%) de butanethiol adsorbée sur l'or par microscopie à effet tunnel. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés de la monocouche de butanethiol adsorbées sur une surface d'or par microscopie à effet tunnel, par simulation spectrale et simulations de dynamique moléculaire. La microscopie à effet tunnel ex-situ permet de connaître la structure que prend les molécules à la surface de l'or et d'observer cette structure en fonction du temps (plusieurs semaines), tandis que la microscopie à effet tunnel en temps réel, in-situ, nous permet d'observer la formation de la monocouche à la surface de l'or. Les simulations spectrales indiquent l'orientation moléculaire des chaînes du butanethiol à partir de son spectre infrarouge, tandis que les simulations de dynamique moléculaire permettent de comparer les interactions en jeu dans l'auto-organisation des chaînes courtes comme le butanethiol et des chaînes longues d'alcanethiols.

La superstructure $c(4 \times 2)$ pour le butanethiol a été observée à l'aide de la microscopie à effet tunnel. Celle-ci était stable durant plusieurs semaines montrant ainsi que l'ordre que nous retrouvons dans une monocouche de butanethiol était comparable à celle que l'on retrouve pour une monocouche d'une chaîne longue. Les mesures in-situ ont permis d'observer la formation d'une monocouche de butanethiol à partir de sa phase liquide jusqu'à la formation de la superstructure $c(4 \times 2)$. Les résultats des simulations spectrales ont démontrés que l'angle moyen d'inclinaison des chaînes de butanethiol était de 15° comparativement à un angle de 30° généralement obtenu pour les chaînes longues d'alcanethiols. Ainsi les spectres infrarouges du butanethiol sont bien modélisés. La comparaison entre le comportement de la chaîne de C_{12} et de la chaîne de C_4 à l'aide de la dynamique moléculaire nous a permis constater l'importance de l'interface Au/S dans l'auto-organisation de la monocouche

de C_4 et de l'influence des interactions de van der Waals pour les chaînes longues comme le C_{12} .

REMERCIEMENTS

J'aimerais dans un premier temps remercier mon directeur de recherche le Dr. Paul Rowntree pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je le remercie pour m'avoir laissé l'autonomie nécessaire pour exécuter les expériences comme je le désirais, de m'avoir encouragé dans mon désir d'exécuter des simulations de dynamique moléculaire, de m'avoir initié à la chimie des surfaces ainsi que de m'avoir transmis ses connaissances sur les monocouches auto-organisées.

Je remercie également les Dr. Mario Morin et David Jack pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire durant mes séjours à l'Université d'Ottawa et à Concordia University respectivement. Je tiens à remercier mes compagnons de travail, c'est-à-dire Christelle Hauchard, Christian Pépin, Jean-François Picard et Hugo Langlois. Je remercie également Kim Truong pour ces spectres et Denys Boucher pour ces simulations avec l'hybridation sp .

Un gros merci va à ma femme Marie-Josée Gour qui sait toujours comment m'encourager et me pousser pour développer mes possibilités le plus loin possible.

Il ne faut pas oublier le CRSNG qui a contribué au financement de ce projet de recherche et le département de chimie qui a accepté qu'un étudiant en provenance du département de physique puisse faire une maîtrise dans leur département.

TABLES DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLES DES MATIÈRES	v
LISTES DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
Introduction	1
Chapitre 1 Théorie	6
1.1 Microscopie à effet tunnel (STM)	6
1.1.1 Barrières de potentiel (effet tunnel)	8
1.1.2 Mécanismes des images	11
1.1.2.1 Modulation de la fonction de travail	11
1.1.2.2 Mécanisme par les orbitales moléculaires	12
1.1.2.3 Mécanisme par effet tunnel résonant	12
1.2 Détermination de l'orientation moléculaire par spectroscopie infrarouge	12
1.2.1 Spectroscopie infrarouge	13
1.2.2 Spectroscopie des couches organiques	14
1.2.3 Calcul de l'orientation moléculaire	16
1.3 Dynamique moléculaire	19

1.3.1	Notions générales	19
1.3.2	L'algorithme pour l'intégration des équations du mouvement	20
1.3.3	Le champ de force Amber	21
Chapitre 2 Partie expérimentale		24
2.1	Préparation du substrat Au(111)	24
2.2	Préparation des couches organiques auto-organisées	26
2.3	Microscopie à effet tunnel	27
2.3.1	STM in-situ	28
Chapitre 3 Microscopie à effet tunnel		29
3.1	Structure $p \times \sqrt{3}$ du $C_4/Au(111)$ et du $(C_4S)_2/Au(111)$	29
3.2	La superstructure $c(4 \times 2)$ du $C_4/Au(111)$	33
3.2.1	Résultat ex-situ	33
3.2.2	Résultats in-situ	36
3.2.3	Discussion	40
3.3	Comparaison entre le C_4/Au et le $(C_4S)_2/Au$	45
Chapitre 4 Simulation		48
4.1	Simulations spectrales	48
4.1.1	Protocole pour les simulations	55
4.1.2	Simulation pour le spectre de $C_{12}/Au(111)$	56
4.1.3	Simulation pour le spectre de $C_4/Au(111)$	61
4.1.4	Simulation pour les spectres de $C_{16}/Ag(111)$	64
4.1.5	Analyse	69
4.2	Dynamique moléculaire	73
4.2.1	Modèle pour les simulations	73
4.2.2	Protocole pour les simulations et l'analyse des résultats	77

4.2.3	Résultats pour le $C_{12}/\text{Au}(111)$ avec les constantes de forces développées par Bishop	78
4.2.4	Le $C_4/\text{Au}(111)$ avec les constantes de forces développées par Bishop et par Sellers	87
4.2.5	Comparaison entre de C_{12} et le C_4 pour le modèle de Bishop	99
4.2.6	Simulations avec Amber à l'Université Concordia	107
	Conclusion	112
	Bibliographie	114

LISTES DES TABLEAUX

1.	Paramètre utilisé dans le champ de force d'Amber	23
2.	Résultats pour la variation de hauteur pour différentes paramètres d'imagerie	43
3.	Modes d'élongation dans la région 2700 à 3100 cm^{-1} du spectre infrarouge mesurés en configuration de réflexion rasant.	51
4.	Charges utilisées dans les simulations de dynamique moléculaire	76
5.	Angles d'inclinaison du plan H-C _n -H pour tous les carbones formant la chaîne d'alkyle du système C ₁₂ /Au en fonction de la température	82
6.	Résultats avec les constantes de forces de Bishop pour le système C ₄ /Au avec les charges de Mulliken (A) et les charges provenant de Concordia (B)	89
7.	Résultats avec les constantes de force de Sellers pour le système C ₄ /Au avec les charges de Mulliken	89
8.	Variation de l'angle d'inclinaison moyen et de torsion pour le butanethiol avec le modèle de Bishop pour le système C ₄ /Au.	92
9.	Rapport I _{100k} /I _{300k} pour les résultats de dynamique moléculaire pour les dipôles d ⁺ , d ⁻ des systèmes C ₁₂ /Au et C ₄ /Au avec les charges de Mulliken	102
10.	Rapport I _{100k} /I _{300k} expérimentaux et calculées pour les différents dipôles avec les systèmes C ₄ /Au et C ₁₂ /Au	102
11.	Résultats avec le logiciel Amber	109

LISTE DES FIGURES

1.	La structure commensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° par rapport au réseau de l'or pour les alcanethiols	2
2.	Schéma du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel.	7
3.	Schéma d'une barrière de potentiel montrant la possibilité d'un effet tunnel.	8
4.	Barrière de potentiel entre une surface et une sonde, a) barrière trop grande b) effet tunnel entre la sonde et la barrière.	10
5.	Polarisation du champ électrique parallèle au plan d'incidence (p) et perpendiculairement au plan d'incidence (s).	14
6.	Schéma d'un système à trois couches, air/couche organique/métal. Le plan (x,z) représente le plan d'incidence.	15
7.	Image de 58 nm x 58 nm de la reconstruction de l'or	25
8.	Variation de la hauteur de la reconstruction de l'or	26
9.	Image ex-situ de 44 nm x 44 nm du C ₄ /Au montrant une structure p x $\sqrt{3}$	30
10.	Modèle proposé par Kang et Rowntree pour expliquer les structures en lignes dans les images STM du système C ₄ /Au.	31
11.	Image ex-situ de 7.3 nm x 7.3 nm du système (C ₄ S) ₂ /Au	34
12.	Image ex-situ de la superstructure c(4x2) du butanethiol adsorbé sur Au(111), a) 25 nm x 25 nm, b) 7 nm x 7 nm	35
13.	Différence de hauteur entre le liquide 2D et la structure c(4x2)	37
14.	Image STM montrant un mur léger entre deux régions c(4x2)	38
15.	Structure en ligne obtenue à partir de la superstructure c(4x2) après 58 jours en solution	39
16.	Image in-situ du système C ₄ /Au, a) après 30 minutes, b) après 60 minutes	41
17.	Variation relative des auteurs dans la superstructure c(4x2)	44
18.	Modèle pour l'adsorption des atomes de S à la surface de l'or, a) adsorption sur des sites tri- valents, b) adsorption sur des sites tri-valents et bi-valents (modèle de Fenter)	45

19.	Image in-situ du pour le système $(C_4S)_2 / Au$	47
20.	Spectre infrarouge du butanethiol (a) et du dodécane-thiol (b) adsorbé sur Au(111) à 300 K	49
21.	Intensité des bandes d^+ et d^- en fonction du nombre de groupements CH_2 dans la chaîne d'alkyle.	50
22.	Définition des angles α et ϕ dans le repère de la molécule	53
23.	Représentation de l'intensité infrarouge normalisée pour les modes de vibrations d^+ , d^- , r^+ , r_a^- et r_b^- en fonction de l'angle d'inclinaison et de l'angle de torsion moléculaire..... . . .	54
24.	Topographie de χ^2 en fonction de l'angle d'inclinaison (α) et de l'angle de torsion (ϕ) pour le système C_{12}/Au	58
25.	Le χ^2 et l'angle de torsion minimales pour un angle d'inclinaison spécifique pour le système C_{12}/Au	59
26.	Comparaison entre un spectre calculé et un spectre expérimental pour le dodécane-thiol à 300 K	60
27.	Topographie du χ^2 en fonction de l'angle d'inclinaison (α) et de l'angle de torsion (ϕ) pour le système C_4/Au	62
28.	Le χ^2 et l'angle de torsion minimale en fonction de l'angle d'inclinaison pour le système C_4/Au	63
29.	Comparaison entre des spectres calculés et un spectre expérimental pour le butanethiol à 300 K	65
30.	Différents spectres infrarouges mesurés dans un environnement électrochimique pour le $C_{16} / Ag(111)$	67
31.	Résultats de l'analyse des simulations spectrales pour le $C_{16} / Ag(111)$	68
32.	Spectres calculés pour le minimum positif et négatif des angles d'inclinaison de l'analyse spectral du $C_{16} / Ag(111)$	70
33.	Schéma montrant l'hybridation différente entre une surface d'argent et une surface d'or	72
34.	Illustration des potentiels C-S-Au harmoniques utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire	74

35.	Modèle représentant les molécules d'alcanethiols dans les simulations	76
36.	Distributions des angles d'inclinaison pour les carbones C_1 , C_2 , C_3 pour le système C_{12}/Au	79
37.	Distribution de l'angle de torsion à 100, 200 et 300 K pour le système C_{12}/Au	80
38.	Profils de densité de la hauteurs des carbones pour le dodécane-thiol à 100 K, 200 K et 300 K.	83
39.	Schéma représentant, a) la structure (2x1) et b) la structure c(4x2) pour les alcanethiols adsorbés sur Au(111).	85
40.	Schéma de la configuration finale à 100 K pour le système C_{12}/Au avec le modèle de Bishop	86
41.	Distribution de l'angle Au-S- C_1 à 100, 200 et 300 K dans le puits de potentiel du modèle de Bishop pour le système C_{12}/Au	88
42.	Distribution de l'angle Au-S- C_1 dans le puits de potentiel du modèle de Sellers pour le système C_4/Au	91
43.	Distribution de l'angle Au-S- C_1 à 100, 200 et 300 K dans le puits de potentiel du modèle de Bishop pour le système C_4/Au	93
44.	Angle d'inclinaison du plan H- C_n -H à 100, 200 et 300 K pour le système C_4/Au avec les charges de Mulliken	94
45.	Angle d'inclinaison du plan H- C_n -H à 50, 100, 200, 250 et 300 K pour le système C_4/Au avec les charges de provenant de Concordia	95
46.	Angle de torsion à 100, 200 et 300 K pour le système C_4/Au avec les charges de Mulliken	96
47.	Angle de torsion à 50, 100, 200, 250 et 300 K pour le système C_4/Au avec les charges de provenant de Concordia	97
48.	Schéma de la configuration finale à 100 K pour le système C_4/Au avec le modèle de Bishop avec les charges de Mulliken	100
49.	Variation du dipôle r^+ en fonction de la température pour le C_4 et le C_{12} adsorbés sur Au(111)	101

50.	Variation des dipôles d^+ et d^- en fonction de la température pour le système C_4/Au avec les charges de Mulliken	103
51.	Variation des dipôles d^+ et d^- en fonction de la température pour le système C_4/Au avec les charges de provenant de Concordia	104
52.	Variation des dipôles d^+ et d^- en fonction de la température pour le système C_{12}/Au avec les charges de Mulliken	105
53.	Paramètre d'ordre en fonction de m pour trois température, A) C_4/Au B) C_{12}/Au	108
54.	Positions des atomes de soufre à la surface de $Au(111)$ à 1 K pour le système C_4/Au	110
55.	Positions des atomes de soufre à la surface de $Au(111)$ à 300 K pour le système C_4/Au	111

Introduction

En 1983, Nuzzo et Allara (1) ont montré que les alcanethiols (C_n , où n représente le nombre de C dans la chaîne d'alcane) formaient des monocouches auto-organisées sur un substrat Au(111). Ces monocouches ont beaucoup d'intérêts dans le monde scientifique en raison des applications potentielles dans l'électronique, les capteurs biologiques, la passivation des surfaces et la nanotechnologie. Depuis 1983, ces monocouches auto-organisées ont été caractérisées à l'aide d'un grand nombre d'outils analytiques. Les techniques les plus fréquemment utilisées sont la spectroscopie infrarouge (2, 3, 4), l'ellipsométrie (4), la diffraction des rayons-X (5), la diffraction par les atomes d'hélium (6) et le microscope à effet tunnel (7, 8, 9, 10).

L'auto-organisation de ces monocouches provient du lien entre le soufre et l'or (44 Kcal/mol) (65) et de l'énergie de van der Waals entre les groupements méthylènes (représentent une énergie d'environ 1.4 à 1.8 Kcal/mol par CH_2). Il y a donc deux étapes principales lors la formation des monocouches d'alcanethiols: la chimisorption par les atomes de soufres suivis par l'auto-organisation à travers les interactions inter-chaînes. Les premières études effectuées avec les alcanethiols/Au(111) par diffraction des atomes d'hélium(11), ont montré que les groupements méthyles formaient une structure commensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ (figure 1) et que la distance S-S était de 4.99 Å. Le diamètre de van der Waals des groupements de la chaîne d'alcane est trop petit (4.6 Å) pour que la chaîne occupe complètement l'espace. Alors, la superposition la plus efficace pour ces chaînes se produit quand elles s'inclinent vers leurs voisins. Selon les simulations spectrales, l'inclinaison optimale pour ce système est 34° avec une rotation du plan C-C-C de la molécule de 55° (3). L'inclinaison vers le plus proche voisin (NN)¹ a été montrée par la dynamique moléculaire (12), à très basse température (40 K) tandis qu'une phase NNN², c'est-à-dire vers de deuxième plus proche voisin, apparaît vers 275 K. Par contre, dans la phase NNN les molécules ont environ 10 % de défauts gauches (13). Les

¹De l'anglais nearest neighbour (NN)

²De l'anglais next-nearest-neighbour (NNN)

fréquences des elongations symétriques et asymétriques des groupements CH_2 indique que les chaînes de la monocouche sont dans un état ordonné ou désordonné (déplacement vers les plus hautes fréquences). La spectroscopie infrarouge a mis en évidence l'ordre dans les monocouches d'alcanethiols (2, 3). Les mesures ellipsométriques ont indiqué que l'épaisseur d'une monocouche d'alcanethiol peut être estimée à 1.12 Å par groupement CH_2 présente dans la chaîne étudiée(4), une valeur consistante avec une inclinaison de $\approx 30^\circ$.

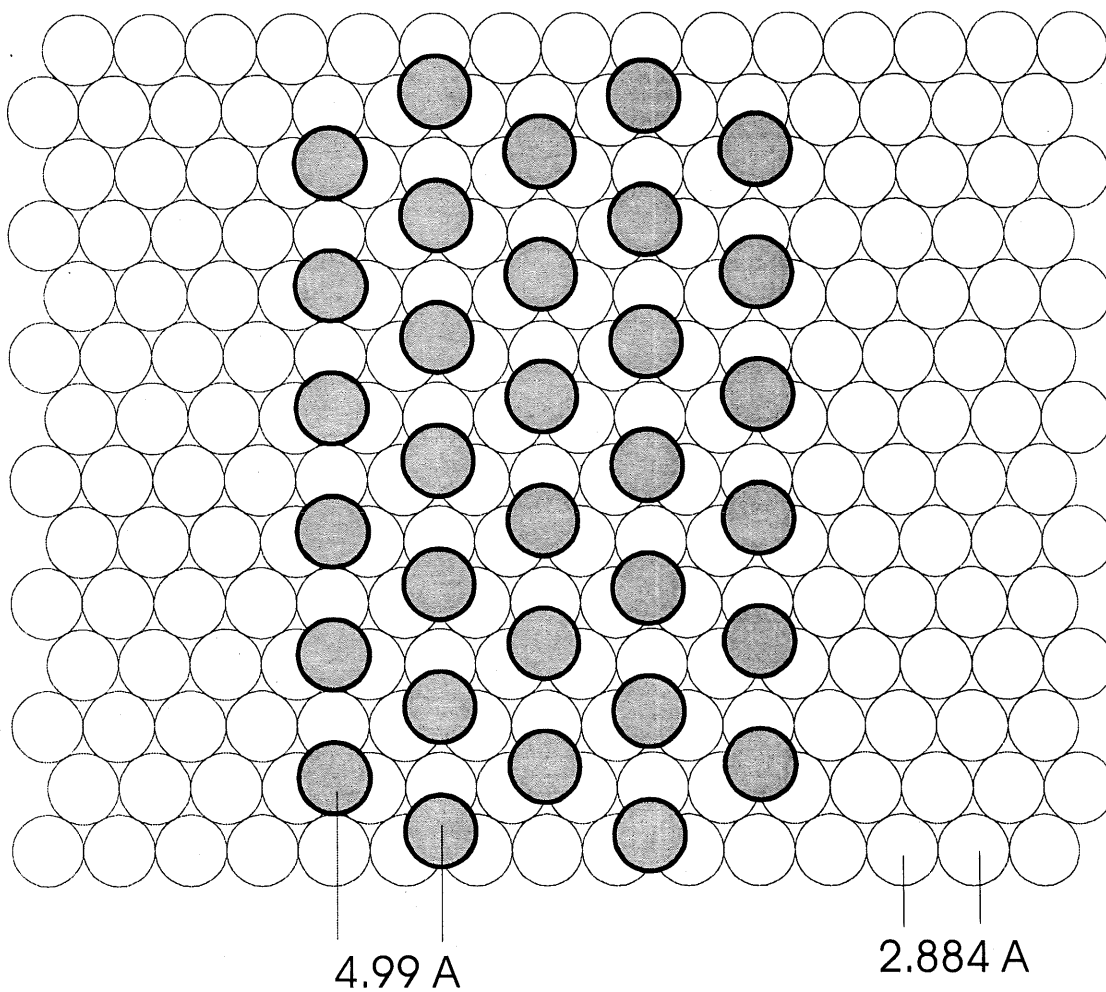


Figure 1. La structure commensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ par rapport au réseau de l'or pour les alcanethiols

Dans les années 1990, des études effectuées par la diffraction des atomes d'hélium par Camillone et al. (6) ont montré que les couches organiques auto-organisées formaient la superstructure $c(4 \times 2)$ (c : centré, 4 et 2 correspond à la grandeur de la cellule, c'est-à-dire 4 fois la maille élémentaire du substrat (2.884 Å)) tout en respectant la symétrie hexagonale ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ de l'interface S-Au(111). Cette structure a une cellule primitive rectangulaire avec des dimensions de 0.868 nm x 1.002 nm. Cette structure, avec 4 molécules par maille fondamentale, est causée par les différents angles de rotation du plan C-C-C des molécules pour les molécules dans la maille fondamentale. Une autre explication pour cette structure a été proposée par Fenter et al.(5), à l'aide de la diffraction des rayons X, comme étant une dimérisation S-S des molécules voisines d'alkanethiols. L'évidence de la superstructure $c(4 \times 2)$ au microscope à effet tunnel a été obtenue pour la première fois pour une chaîne de C_{12} par Delamarche et al.(9) et par la suite par Poirier et Tarlov (8) pour une chaîne de C_8 . Les différentes équipes théoriques ont, par la suite, essayer d'expliquer cette superstructure. Les résultats de dynamique moléculaire ont montré que la structure avec quatre molécules par cellule unitaire est stable, mais a une énergie supérieure à une structure avec deux molécules par cellule unitaire (14,15,16). Les différents résultats présentés ci-haut montrent l'ambiguïté dans la compréhension de ces structures malgré la quantité des études publiées.

Le système C_4/Au a été étudié par de nombreuses équipes. Une étude par spectroscopie infrarouge par Porter et al.(4) a montré que les chaînes courtes (C_4-C_{12}) déposées sur un substrat Au/Cr/SiO₂ n'étaient pas bien organisées comparativement aux longues chaînes d'alkanethiols. Par contre, des mesures infrarouges par Truong et Rowntree (2) ont montré que le système C_4/Au était bien structuré sur un substrat très uniforme, démontrant ainsi l'immense importance de la qualité du substrat pour les études sur les chaînes courtes d'alkanethiols. On peut donc croire que les mauvais résultats pour les chaînes courtes par Porter provient du substrat d'or de piètre qualité. Plusieurs publications par microscopie à effet tunnel (7, 8, 10) ont détaillé la topographie du système C_4/Au . Poirier et Tarlov (8) ont étudié la déposition en temps réel du C_4/Au durant une déposition en phase vapeur. Leurs données montrent l'évolution de l'orientation moléculaire de quasi-parallèle à la surface vers une conformation quasi-verticale. Cette conformation finale correspondrait à un recouvrement de 75% d'une monocouche ($0.75 \times 4.64 \times 10^{14}$ molécules/cm²). Ces structures sont décrites comme

un système $p \times \sqrt{3}$ (où p correspond à la cellule primitive), avec l'apparence de bandes séparés par $p \times 2.88 \text{ \AA}$, et les molécules dans une bande sont séparées par $\sqrt{3} \times 2.88 \text{ \AA}$.

Les études au microscope à effet tunnel effectuées par Kang et Rowntree(7) ont montré que le butanethiol s'organisait à la surface de l'or en prenant la structure $p \times \sqrt{3}$ avec p égale à 7. Par contre, avec cette structure, on n'a pas une monocouche complète mais un recouvrement de 86%. Récemment, Arce et al. (10) ont publié des images de C_4/Au démontrant la superstructure $c(4 \times 2)$. Cette publication est la première publication montrant un recouvrement de 100% pour le système C_4/Au . Bien que la distance moyenne site à site de 5.0 \AA est observé, la superstructure $c(4 \times 2)$ est évidente puisque les lignes de sites blancs et noirs sont alternées. Néanmoins, leurs images montrent une asymétrie pour les distances entre premiers voisins (noir: noir=blanc: blanc= 5.0 \AA ; blanc: noir= 4.6 \AA). La superstructure $c(4 \times 2)$ observée par Arce (10) n'est pas stable comme celle pour les longues chaînes mais ce transforme par hasard en une symétrie $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Cette transition est expliquée par les auteurs, par le déplacement de 50% des molécules d'un site tri-coordonnée vers un site coordonnée. Ce déplacement expliquerait la différence de contraste dans les images STM entre certaines molécules de la structure $c(4 \times 2)$. L'explication de la provenance de ces contrastes dans les images STM est une question encore ouverte. Ce contraste peut être expliqué par une variation des hauteurs des molécules, par le déplacement des atomes de soufre d'un site à l'autre ou par une hybridation différente pour les molécules qui forment la structure $c(4 \times 2)$.

En science des surfaces, il y a considérablement d'intérêt dans l'exploration de chaînes courtes car leurs caractérisations apportent un grand déficit. Il est important de bien comprendre les caractéristiques chimiques et structurales de l'interface S-Au et comment le site de liaison influence la conformation moléculaire locale du composé organique. Pour les longues chaînes, l'équilibre final de la structure sera considérablement influencé par les forces intermoléculaires tandis que ces forces joueront un rôle moindre dans l'équilibre des structures pour les chaînes courtes. L'interface Au-S devrait donc jouer un plus grand rôle dans l'équilibre des courtes chaînes. L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier l'influence de l'interface Au-S dans l'équilibre du système C_4/Au . Pour mieux comprendre cette influence, ce travail est divisé en trois parties.

Nous examinons tout d'abord s'il est possible d'obtenir et de caractériser la superstructure $c(4 \times 2)$ pour le système C_4/Au en utilisant la microscopie à effet tunnel ex-situ et in situ. Par la suite, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour montrer que le spectre du système C_4/Au ne possède que les vibrations du groupement CH_3 (2). Il est donc intéressant de vérifier si cette particularité de ces spectres peut être expliquée par une orientation moléculaire différente des longues chaînes d'alcanethiols. Et finalement, pour mieux comprendre l'influence de l'interaction Au-S dans l'auto-organisation des chaînes courtes et pour regarder cette influence sur l'orientation moléculaire, nous avons modélisé une monocouche de butanethiol à l'aide de la dynamique moléculaire.

Dans le chapitre 1, nous présenterons la théorie essentielle à la bonne compréhension de ce mémoire. Par la suite, le chapitre 2 abordera la préparation des échantillons et le déroulement des expériences de microscopie à effet tunnel ex-situ et in-situ. C'est au chapitre 3 que nous présenterons les résultats obtenus par microscopie à effet tunnel tandis que le chapitre 4 sera consacré aux résultats de simulations spectrales et de dynamique moléculaire.

CHAPITRE 1

THÉORIE

Ce chapitre contient les informations théoriques nécessaires pour une meilleure compréhension de ce mémoire. Nous commencerons par expliquer ce qu'est la microscopie à effet tunnel d'une façon sommaire. Par la suite, nous expliquerons comment il est possible de déterminer l'orientation moléculaire d'une molécule organique adsorbée sur une surface métallique à l'aide de la spectroscopie infrarouge en mode rasant. La dernière section de ce chapitre portera sur les principes de bases de la dynamique moléculaire et du champ de force de Amber, que nous avons utilisé pour modéliser les structures des monocouches minces de butanethiol et de dodécane-thiol en fonction de la température.

1.1 Microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel a vu le jour au début des années 1980 dans les laboratoires de IBM à Zurich. Les deux inventeurs, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, ont reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette grande réalisation. La figure 2 montre un schéma simple du fonctionnement d'un STM. Il s'agit d'approcher une pointe très fine de la surface métallique grâce à trois céramiques piézoélectriques³ XYZ. Les piézoélectriques X et Y permettent le balayage parallèle à la surface tandis que le piézo Z permet le contrôle du courant tunnel grâce à une boucle de régulation. Il est possible alors d'obtenir la topographie d'une surface en enregistrant la tension aux bornes de la céramique Z, qui représente la hauteur de la pointe, en fonction de la tension de balayage sur X et Y qui représentent les coordonnées latérales sur la surface. La majorité des microscopes à effet tunnel fonctionnent selon deux modes: le mode à courant constant ou le mode avec la hauteur de la sonde constante. Le mode à courant constant consiste à maintenir l'intensité du courant tunnel constant

³ Un piézoélectrique est un matériau dont les dimensions varient lorsqu'on lui applique une tension électrique.

durant les mesures. Pour la méthode à hauteur constante, on représente plutôt les variations du courant tunnel. Il existe, par contre peu importe le mode utilisé, plusieurs difficultés à surmonter pour obtenir des images de hautes qualités. Les deux principales difficultés sont la qualité de la sonde et la stabilité mécanique du STM. La stabilité mécanique est primordiale; il est très important d'avoir un système qui va isoler mécaniquement le microscope et amortir les oscillations externes.

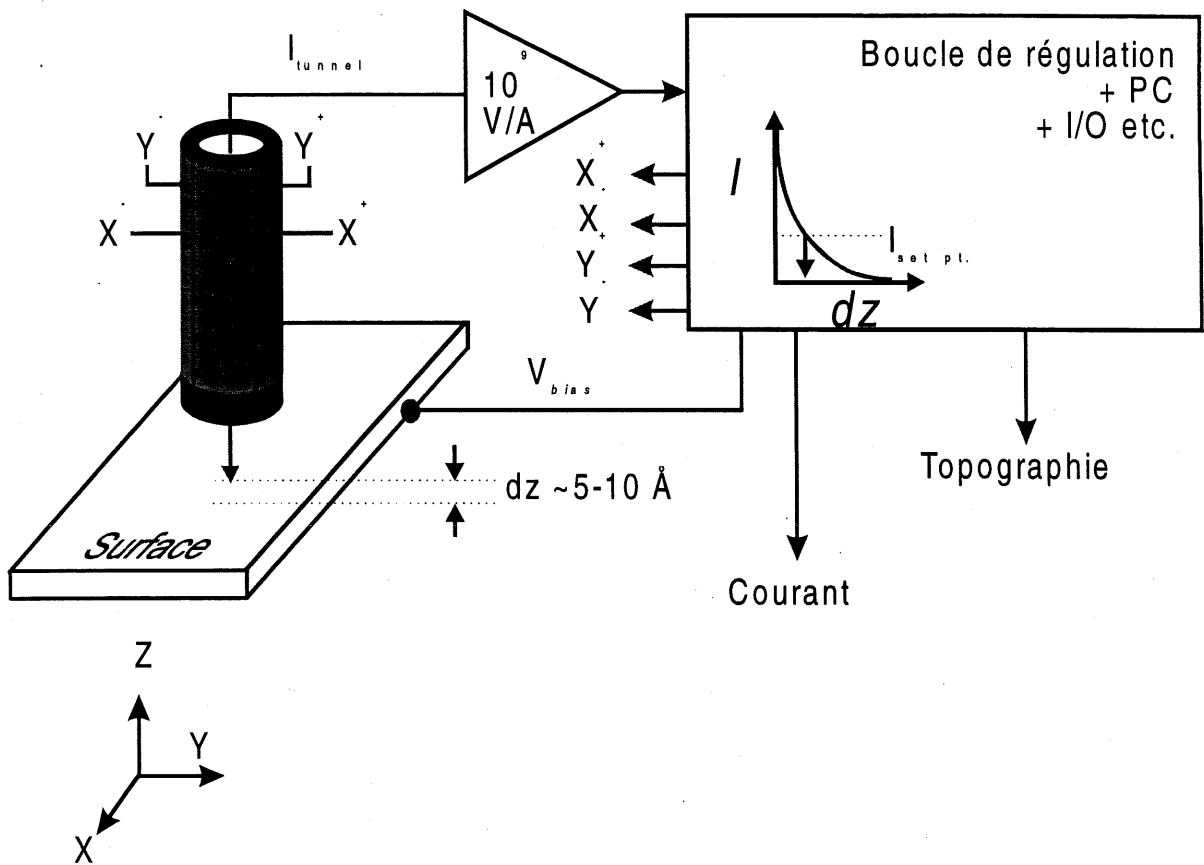


Figure 2. Schéma du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel.

1.1.1 Barrières de potentiel (effet tunnel)

Prenons une particule d'énergie E frappant une barrière de hauteur V et d'épaisseur L , où $E < V$, tel que représenté à la figure 3. Selon la mécanique classique, la particule ne pourra jamais pénétrer la barrière et serait toujours réfléchi. Par contre, selon la mécanique quantique, la fonction d'onde associée à cette particule ne sera pas nulle à l'intérieur de la barrière. Celle-ci sera sinusoïdale dans les régions I et III et exponentielle dans la région II. Par contre, l'amplitude de la fonction d'onde dans la région III est beaucoup plus faible que la région I (voir à la figure 3). La probabilité de la présence d'une particule étant proportionnelle à $|\Psi^2|$, (Ψ étant la fonction d'onde) on pourra en déduire que la probabilité de la présence de la fonction d'onde dans la région III est faible mais non-nulle. Il pourra donc avoir un effet tunnel qui permettra le passage d'une particule à la région III.

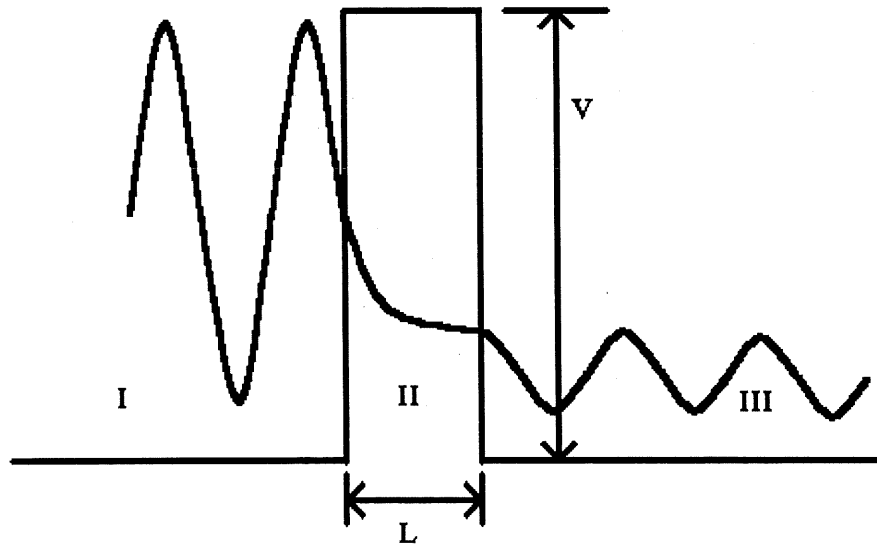


Figure 3. Schéma d'une barrière de potentiel montrant la possibilité d'un effet tunnel.

L'analogie de la barrière de potentiel peut être faite pour expliquer le fonctionnement d'un microscope à effet tunnel. Considérons d'abord deux électrodes métalliques voisines avec une fonction de travail Φ séparées par une grande distance (figure 4a). Le recouvrement des fonctions d'onde au niveau de Fermi est négligeable en raison de la décroissance exponentielle des deux fonctions d'onde. Par contre, si les deux électrodes sont très près l'une de l'autre, avec une séparation s (figure 4b), le recouvrement des fonctions d'onde sera suffisant pour avoir un effet tunnel sous l'influence d'une différence de potentiel. Ainsi, un courant tunnel est mesuré. L'amplitude du courant tunnel I sera alors donnée par:

$$I \propto e^{-2ks} \quad [1.1]$$

où

$$k = \left(\frac{2m\Phi}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

Ce modèle simple, unidimensionnel, ne représente pas complètement ce qui se passe dans un STM. Pour cela, il faut développer un modèle plus complet en trois dimensions. Un des modèles le plus utilisé est celui de Tersoff et Hammann (17). Dans ce modèle, le courant tunnel est représenté par :

$$I = \left(\frac{2\pi e}{\hbar} \right) e^2 V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu,\nu}| 2\delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad [1.2]$$

$$M_{\mu,\nu} = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int dS (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad [1.3]$$

où E_F est l'énergie de Fermi, E_μ est l'énergie de l'état Ψ_μ en l'absence de courant tunnel, et $M_{\mu,\nu}$ représente les éléments de matrice qui représentent le couplage entre les états de la sonde Ψ_μ et les états Ψ_ν de la surface.

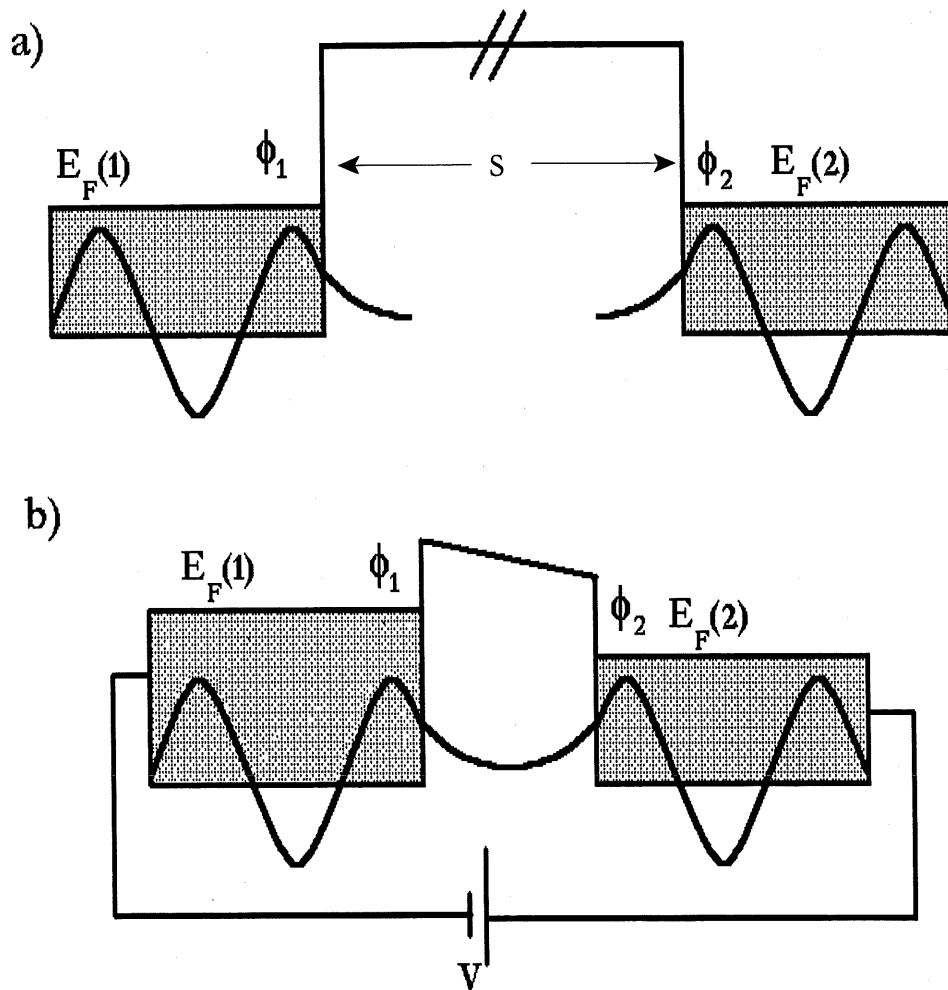


Figure 4. Barrière de potentiel entre une surface et une sonde, a) barrière trop grande
 b) effet tunnel entre la sonde et la barrière.

1.1.2 Mécanismes des images

Dans le cas des surfaces de faible conduction (comme les couches organiques), le mécanisme exact du contraste observé dans les images STM par le balayage de la sonde parallèle à la surface n'est pas encore bien connu. Il existe trois modèles dans la littérature. Un des mécanismes proposés est la modulation horizontale de la fonction de travail du substrat par la présence de molécules à sa surface (18). Un deuxième mécanisme implique que l'on obtient l'image des orbitales moléculaires (19). Un troisième mécanisme proposé est basé sur le modèle de l'effet tunnel résonant (20).

1.1.2.1 Modulation de la fonction de travail

Si la distance entre le substrat et la sonde est petite ($< 10 \text{ \AA}$) alors, les électrons peuvent faire un effet tunnel entre les deux électrodes. L'amplitude du courant tunnel va dépendre de la sensibilité sur la fonction de travail et la distance entre les deux électrodes. Le courant tunnel (équation (1)) révèle alors un changement de la topographie du substrat. Il est bien connu que la hauteur de la barrière pour une surface propre, Φ , est modifiée par une monocouche adsorbée à la surface. La hauteur de la barrière avec la présence d'un adsorbant est alors :

$$\Phi = \varphi - e\mu / \epsilon_0 \quad [1.4]$$

où μ est le moment dipolaire de l'adsorbant, e est la charge électrique et ϵ_0 est la permittivité du vide. Le moment dipolaire de l'adsorbant peut être permanent ou induit par le champ électrique à travers sa polarisabilité. Donc, si la polarisabilité de la surface varie en fonction de la position, le courant tunnel peut aussi être une fonction de la position. Alors, lorsque le microscope fonctionne en mode de courant constant, il est nécessaire que $\Phi^{1/2}s = \text{constante}$, où s est la séparation entre les deux électrodes. Ainsi les variations de la fonction de travail $\Phi(x,y)$ causent la variation en s , observée comme étant le contraste dans les images STM.

1.1.2.2 Mécanisme d'imagerie par les orbitales moléculaires

Un des mécanismes de formation des images proposés impliquent les orbitales moléculaires (HUMO, LUMO) des molécules et de la sonde qui déterminent la densité des états électroniques dans la couche en fonction de l'énergie. On a cru que ces orbitales ne seraient pas observables par STM parce qu'elles sont éloignées énergétiquement (plusieurs électrons volts) des états impliqués dans le processus d'effet tunnel. Cependant, l'adsorption des ces molécules sur la surface décalerait et écarterait les énergies des orbitales moléculaires jusqu'à un degré tels qu'elles peuvent être observées par le STM. Le contraste proviendrait ainsi de la topographie et de la variation électronique de la molécule. Goddard III et al. (64) ont utilisé ce principe pour expliquer le contraste des alcanes adsorbés sur le graphite.

1.1.2.3 Mécanisme d'imagerie par effet tunnel résonant

Les modèles basés sur l'effet tunnel résonnant proposent également que les orbitales moléculaires soient décalées dans l'énergie par le compactage mécanique des molécules via l'extrémité de la sonde. Le contraste résulterait alors de la variation de la pression exigée pour le balayage au-dessus des divers orbitales moléculaires de l'adsorbant sur la surface. L'importance des variations du contraste dépend des propriétés mécaniques de la sonde et du substrat, parce qu'ils dicteront le mouvement en z exigé pour un changement donné de la pression. Si ce modèle est valide, nous observerons une variation importante du contraste en fonction de la tension appliquée entre la sonde et la surface. Même si le mécanisme d'imagerie n'est pas encore complètement compris, les images obtenues dans ce mémoire peuvent être analysées grâce aux ~~les~~ distances entre les molécules. Ces distances nous permettent de démontrer la présence des molécules à la surface et de comprendre la disposition de ces molécules à la surface.

1.2 Détermination de l'orientation moléculaire par spectroscopie infrarouge

1.2.1 Spectroscopie infrarouge

Dans cette section, nous présenterons brièvement la théorie de la spectroscopie infrarouge de façon simple pour ensuite introduire la spectroscopie des monocouches organiques adsorbées sur une surface métallique. La spectroscopie des monocouches permet de déterminer l'orientation moléculaire. La spectroscopie infrarouge est une mesure de l'énergie entre des niveaux vibrationnels couplés par une radiation infrarouge selon les règles de sélection dipolaires. Une molécule possède un certain nombre de fréquences de vibrations fondamentales pouvant correspondre à une absorption d'un rayonnement à cette même fréquence. Ces fréquences varient de 100 à 4000 cm^{-1} pour les alcanes simples. Par contre, pas tous les modes de vibrations des molécules peuvent être observés par la radiation infrarouge. Lorsque les liaisons dans une molécule s'allongent, le moment dipolaire varie. Ce dipôle oscillant provoque des oscillations du champ électrique. L'intensité de la bande qui sera alors observé sera donnée par :

$$I \sim |\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{E}|^2 \quad [1.5]$$

où

$$M_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial q_i}$$

où μ_i est le moment dipolaire et \mathbf{E} le champ électrique et q_i est la coordonnée d'élongation.

Donc, seulement les modes de vibration qui provoquent une modification du moment dipolaire pourront être alors excités par l'irradiation infrarouge. La figure 5 illustre les deux types de polarisations disponibles pour des mesures infrarouges. Pour la polarisation p, le champ électrique est parallèle au plan d'incidence (qui contient le vecteur de propagation et le vecteur normale à la surface), tandis que pour la polarisation s, le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence. Puisque le champ électrique a une orientation particulière au voisinage immédiat du métal, les intensités des bandes observées seront directement reliées à cette orientation par rapport à la surface

métallique. Donc, les bandes de vibrations dont le moment de transition est parallèle à la surface seront complètement éteintes. Seulement les vibrations qui ont un changement du moment perpendiculaire à la surface seront observées.

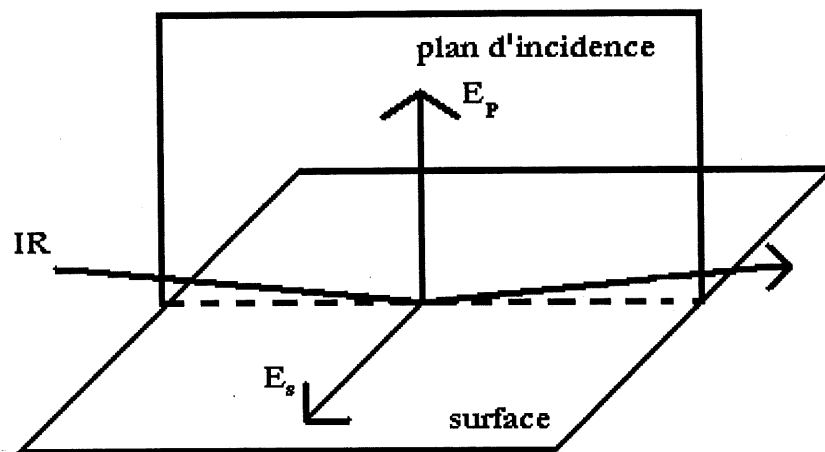


Figure 5. Polarisation du champ électrique parallèle au plan d'incidence (p) et perpendiculairement au plan d'incidence (s).

1.2.2 Spectroscopie des couches organiques

La spectroscopie des couches organiques sur une surface métallique peut être représentée par un modèle à trois couches (voir à la figure 6). Ce type de modèle a été utilisé dans un premier temps par Greenler (63) en 1966 pour obtenir l'angle optimal du rayon incident lors de l'absorption maximale pour une couche mince. Celui-ci a trouvé que l'angle optimal variant entre 80° et 90° pour la majorité des surfaces métalliques (Au, Ag,...). Ce modèle peut être utilisé également pour simuler un spectre infrarouge pour l'ensemble des oscillations. Le modèle utilisé dans ce mémoire pour le calcul des

spectres découle du modèle proposé par Parikh et Allara (21) pour des systèmes air/couche organique/métal.

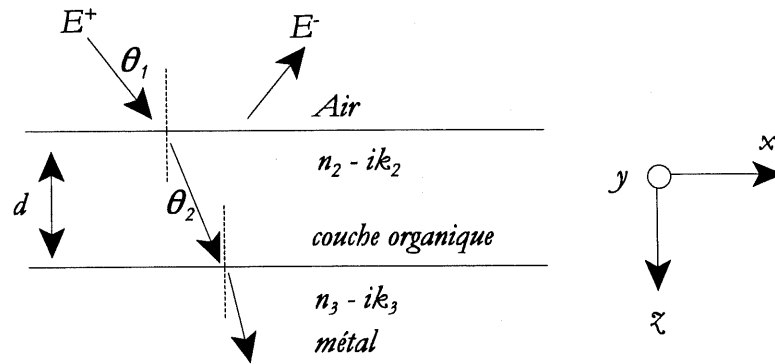


Figure 6. Schéma d'un système à trois couches, air/couche organique/métal. Le plan (x,z) représente le plan d'incidence.

Pour simuler les spectres infrarouges, nous devons développer les équations de réflectivité pour les polarisations p car les bandes d'absorption pour les polarisations s sont nuls. Le coefficient de réflectivité complexe de Fresnel r_{ij}^p , pour un système à deux couches i et j, est représenté par l'équation suivante (22):

$$\hat{r}_{ij}^p(\nu) = \frac{\hat{\epsilon}_j(\nu)\hat{n}_i(\nu)\cos(\theta_j) - \hat{\epsilon}_i(\nu)\hat{n}_j(\nu)\cos(\theta_i)}{\hat{\epsilon}_j(\nu)\hat{n}_i(\nu)\cos(\theta_j) + \hat{\epsilon}_i(\nu)\hat{n}_j(\nu)\cos(\theta_i)} \quad [1.6]$$

Pour un système à trois couches, où la première couche est l'air, la deuxième couche est la monocouche et la 3^{ème} couche, le substrat métallique, le coefficient de réflectivité complexe est alors:

$$\hat{r}_{123}^p(\nu) = \frac{\hat{r}_{12}^p(\nu) + \hat{r}_{23}^p(\nu) \exp\left(\frac{-i4\pi \hat{n}_2(\nu) d \cos(\theta_2)}{\lambda}\right)}{1 + \hat{r}_{12}^p(\nu) \hat{r}_{23}^p(\nu) \exp\left(\frac{-i4\pi \hat{n}_2(\nu) d \cos(\theta_2)}{\lambda}\right)} \quad [1.7]$$

où d est l'épaisseur de la couche, λ la longueur d'onde, ϵ la constante diélectrique complexe, n l'indice de réfraction complexe, ν le nombre d'onde et θ l'angle d'incidence du rayon incident. Puisqu'il y a une relation entre la constante diélectrique complexe et l'indice de réfraction complexe ($n^2 = \epsilon$), il est possible de calculer la réflectance (ce qu'on mesure expérimentalement) en fonction des nombres d'onde par:

$$R(\nu) = \hat{r}_{123}^p(\nu) \hat{r}_{123}^{p*}(\nu) \quad [1.8]$$

et l'absorbance par :

$$Abs = -\log \frac{R(\nu)}{R_0(\nu)} \quad [1.9]$$

ou $R_0(\nu)$ est la réflectance du métal propre.

1.2.3 Calcul de l'orientation moléculaire

Il est possible de représenter l'intensité d'une bande d'absorption d'un groupement fonctionnel par

:

$$I_{\infty} \left| \frac{\partial \mu}{\partial q} \cdot E_z \right|^2 \quad [1.10]$$

L'intensité d'un mode pour un groupe fonctionnel i , varie selon son orientation par rapport à la normale de la surface :

$$I_i \propto |M_{i,z} \cdot E_z|^2 = |M_i \cos(\phi) z \cdot E_z|^2 = M_i^2 E_z^2 \cos^2 \phi \quad [1.11]$$

où ϕ est l'angle entre le moment de transitions et la normal à la surface tandis, que z est le vecteur unitaire dans la direction Z . Dans un premier temps, prenons le cas d'une couche organique où les N moments de transitions d'un groupe fonctionnel i sont orientés perpendiculairement à la surface. Alors, l'intensité sera proportionnelle à :

$$I_i^Z \propto \sum_{j=1}^N |M_{j,z} \cdot E_z|^2 = \sum_{j=1}^N |M_j z \cdot E_z|^2 \quad [1.12]$$

$$I_i^Z = M_i^2 \cdot E_z^2 \quad [1.13]$$

où $\phi = 0$. Par contre, si les N moments de transitions du groupe fonctionnel i , sont orientés au hasard (isotropique), alors l'intensité sera proportionnelle à :

$$I_i^{isotropique} \propto \sum_{j=1}^N |M_{i,z} \cdot E_z|^2 = \sum_{j=1}^N |M_j \cos(\phi_j) \cdot z \cdot E_z|^2 \quad [1.14]$$

$$I_i^{isotropique} = M_i^2 \cdot E_z^2 \sum_{j=1}^N \cos^2 \phi_j \quad [1.15]$$

La sommation sur les N moments de transitions peut être réduit à la moyenne $\langle \cos^2 \phi \rangle$. Alors, l'équation pour l'intensité devient:

$$I_i^{isotropique} \propto M_i^2 \cdot E_z^2 \langle \cos^2 \phi \rangle \quad [1.16]$$

Il a été démontré (23) quand moyennant entre 0 et 2π que $\langle \cos^2 \phi \rangle$ est égale à 1/3. Ainsi la relation qui relie l'intensité d'une bande infrarouge à son spectre isotropique (c'est-à-dire dans une matrice de KBr) est :

$$I_i^{isotropique} \propto M_i^2 \cdot E_z^2 \cdot \langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{M_i^2 \cdot E_z^2}{3} \quad [1.17]$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{I_i^Z}{3I_i^{isotropique}} \quad [1.18]$$

Dans le cas d'une monocouche dont l'orientation n'est pas purement selon l'axe des Z, l'orientation moyenne est déduite de l'expression suivante:

$$I_i^{isotropique} = \frac{I_i^{exp}}{3 \langle \cos^2 \phi \rangle} \quad [1.19]$$

où I_i représente l'intensité expérimentale du système couche organique/métal et $I_i^{isotropique}$ représente

la valeur calculée pour un milieu isotropique.

1.3 Dynamique moléculaire

1.3.1 Notions générales

La dynamique moléculaire est une technique de modélisation numérique qui consiste à calculer l'évolution d'une série d'atomes interagissant entre eux par les forces intermoléculaires. Il s'agit alors de calculer la position et la vitesse des particules afin de résoudre les équations du mouvement classique sujet de ces interactions.

On calcule, pour chaque particule, la force (\mathbf{F}_i) en fonction du temps. Cette force est déterminée par:

$$\vec{F}_i = - \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \quad [1.20]$$

où U est la fonction de l'énergie potentielle totale du système et r est la position de la particule. Il est possible de calculer l'accélération, la variation de la vitesse et la variation de la position à l'aide des équations suivantes:

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad [1.21]$$

$$d\vec{v} = \int \vec{a} dt \quad [1.22]$$

$$d\vec{r} = \int \vec{v} dt \quad [1.23]$$

On exprime ces équations en fonction du temps pour simuler l'évolution mécanique du système. L'énergie totale du système est donnée par la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentiel. L'énergie potentielle est évaluée par le champ de force utilisé lors de la simulation de dynamique moléculaire. Dans ce travail, nous avons utilisé le champ de force de Amber (24). Ce champ de force sera discuté plus en détail à la section 1.3.3.

1.3.2 L'algorithme pour l'intégration des équations du mouvement

Le centre d'un programme de dynamique moléculaire est son algorithme d'intégration du temps, exigé pour intégrer l'équation du mouvement des particules agissant l'une sur l'autre et pour suivre leur trajectoire. Les algorithmes d'intégrations du temps sont basés sur la méthode des différences finis. Il y a deux principales méthodes d'intégration des équations du mouvement utilisées dans un programme de dynamique moléculaire: l'algorithme de Verlet et l'algorithme de Gear (Predictor-corrector). Dans ce mémoire, nous utilisons l'algorithme de Verlet. L'idée fondamentale de l'algorithme de Verlet est d'écrire deux expansions de Taylor au troisième ordre pour la position $\mathbf{r}(t)$, c'est-à-dire une équation pour $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ et une pour $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ ou Δt est la période entre chaque intégration. En appelant \mathbf{v} la vitesse, \mathbf{a} l'accélération, et \mathbf{b} la dérivée d'ordre 3 de \mathbf{r} on a:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 + (1/6)\vec{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad [1.24]$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 - (1/6)\vec{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad [1.25]$$

En additionnant ces deux équations, on obtient:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad [1.26]$$

Pour ce qui est de l'algorithme de Gear, celui-ci se divise en trois étapes. Premièrement, on calcul les nouvelles positions, vitesses et accélérations. Par la suite, la force est évaluée aux nouvelles positions

et les accélérations sont comparées avec les accélérations prévus avec l'expansion de la série de Taylor. Finalement, la différence entre les deux accélérations est utilisée pour prédire les positions et vitesses. Pour ces algorithmes, l'erreur varie avec la grandeur du pas d'intégration utilisé. Par exemple, il a été montré que pour un pas d'intégration petit, la méthode de Gear est plus précise mais pour un pas d'intégration plus grand, l'algorithme de Verlet est meilleur (66). Pour minimiser l'erreur, les algorithmes sont calculés en utilisant la double précision et on effectue l'arrondissement des valeurs seulement à la fin. L'algorithme permettant l'intégration des équations du mouvement est incluse dans un autre algorithme qui permet de contraindre un lien entre deux atomes adjacents dans une molécule pour que celui-ci demeure constante. Par exemple, on contraint la distance C-H dans le groupement méthylène. Le logiciel Tinker utilise l'algorithme Rattle (25) pour effectuer cette tâche.

1.3.3 Le champ de force Amber

Le champ de force de Amber a été développé originalement pour faire des calculs de mécanique moléculaire pour les peptides ou les macromolécules. Dans sa première version, celui-ci utilisait l'approximation "united-atoms". Dans cette approximation, toutes les interactions d'un méthyle avec les autres sites moléculaires sont représentées par un seul atome. Par la suite, le champ de force est développé pour modéliser tous les atomes d'un système (24). Dans notre étude, nous avons utilisé la représentation complète pour exécuter nos modélisations de dynamique moléculaire.

Comme il a été énoncé dans une section précédente, le champ de force permet de calculer l'énergie potentielle du système. Cette énergie potentielle est obtenue par les relations simples de la mécanique classique. L'énergie potentielle totale provient de la contribution des énergies liantes et non-liantes. Les interactions liantes (potentiel de liaison, potentiel angulaire et potentiel de l'angle dièdre) sont représentées par :

$$U_{liantes} = \sum_{liens} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dièdre} \sum_{\eta} \frac{V_\eta}{2} (1 + \cos(\eta\phi - \gamma)) \quad [1.27]$$

où K_r et K_θ sont des constantes de force, θ est l'angle C-C-C ou S-C-C, θ_{eq} est l'angle où le potentiel est minimal, r_{eq} est la distance où le potentiel est minimal, ϕ est l'angle dièdre, η est la périodicité et γ la phase. Les interactions non-liantes, (ie. van der Waals), électrostatiques et les contraintes entre les sites atomiques i et j sont représentées par :

$$U_{non-liantes} = \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum K_c (x - x_o)^2 \quad [1.28]$$

où σ_{ij} est la séparation entre deux atomes pour lequel le potentiel est nul, ϵ_{ij} est la profondeur du puits, x est la position de l'atome et x_o est la position que l'on désire fixée. Dans l'interaction de van der Waals, la dispersion attractive de London entre deux atomes est décrite par le terme en r^{-6} et l'interaction répulsive causée par l'exclusion de Pauli est représentée par le terme en r^{-12} .

L'utilisation des charges dans une simulation est une méthode approximative pour modéliser les interactions électrostatiques. Ces interactions sont essentielles pour bien représenter les forces intermoléculaires dans une simulation. Il est donc critique de bien modéliser l'interaction électrostatique aussi exactement que possible. Le calcul de ces charges est très souvent effectué avec l'analyse de la population de Mulliken car cette méthode est simple (26). L'analyse de population, telle que l'analyse de Mulliken, fractionne la densité électronique de la charge de l'ensemble des orbitales atomiques directement sur les centres atomiques. Cette méthode est stable et donne de bon résultat pour les liaisons chimiques. Or, elle ne modélise pas bien les interactions électrostatiques en dehors de la molécule et exige beaucoup de termes multipolaires pour bien reproduire ces interactions (27).

Puisque le champ de force d'Amber ne procure aucune information sur les interactions Au-S, nous avons dû compléter ces informations. Il existe deux études théoriques dans la littérature qui ont calculé ces constantes (28,29): une optimisation de la géométrie de HS et CH₃S en utilisant un calcul Hartree-Fock RECP de même que les électrons de corrélations par Sellers et al.(28) (qui est la référence de base) et la plus récente fait par Bishop et al (29), où les calculs de la structure

électronique sont exécutés par la fonctionnelle de la densité (GC-DFT). Les calculs effectués par l'équipe de Sellers montrent que les deux hybridations pour Au-S-C (sp , $\theta_{eq} = 180^\circ$, et sp^3 , $\theta_{eq} = 104^\circ$) sont très proche en énergie (ils diffèrent par seulement 0.41 Kcal/mol) avec la liaison sp^3 , Au-S-C à 104° , légèrement plus stable. Les calculs avec la fonctionnelle de la densité ont montré que l'hybridation sp^3 était le plus stable mais avec un angle d'équilibre Au-S-C de $\theta_{eq} = 127.3^\circ$. Pour les calculs d'optimisation de la géométrie, la méthode DFT donne habituellement de meilleurs résultats que la méthode Hartree Fock (HF). Mais, généralement la DFT sur-estime les liaisons tandis que les calculs HF les sous-estime. Par contre, les nouvelles fonctionnelles évaluent de mieux en mieux les liaisons. Généralement, la DFT donne de très bon résultat si on effectue des calculs où il y a aucun bris de lien. Donc, la distance réelle métal-S devrait se situer entre la valeur DFT (2.33 Å) et la distance HF (1.9 Å). Le tableau 1 nous montre les valeurs des constantes de force calculées par ces deux études.

Tableau 1. Paramètres utilisé dans le champ de force d'Amber

(Potentiel quadratique pour les angles)				
i	j	k	θ_{eq} (degré)	k_θ (Kcal/mol.rad ²)
Au	S	C	180.0	2.878
Au	S	C	104.0 (a)	46.346
Au	S	C	127.3 (b)	56.500
(Potentiel quadratique pour les liaisons)				
i	j		r_{eq} (Å)	K_r (kcal/mol)
C	C		1.526	310.00
C	H		1.090	340.00
S	C		1.836	205.00
Au	S		2.330	96.00

(a) Sellers et al. (b) Bishop et al.

CHAPITRE 2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans cette section, nous présentons les principaux outils expérimentaux utilisés dans ce mémoire. Dans un premier temps, nous décrivons la préparation du substrat et des couches organiques auto-organisées utilisé dans les expériences de microscopie à effet tunnel et de spectroscopie infrarouge. La dernière section de ce chapitre sera consacrée au protocole utilisé lors de l'exécution des expériences de microscopie à effet tunnel in-situ et ex-situ.

2.1 Préparation du substrat Au(111)

Pour effectuer une étude avec les alcanethiols, nous avons besoin d'un substrat non réactif avec lequel le soufre peut faire un lien très fort. Les substrats nobles comme l'or et l'argent sont de bons candidats. Pour notre étude, nous avons utilisé un film d'or (ayant une orientation cristallographique préférentielle (111)) puisque l'or est inerte et ne forme pas de couche d'oxyde en surface à l'air ambiant comme l'argent ou le cuivre.

La technique de déposition utilisée pour préparer le substrat Au/mica est très similaire à celui décrit par DeRose(30). Nous évaporons thermiquement environ 200 nm d'or (Johnson-Matley, 99.999%) sur une feuille de mica cristalline fraîchement clivée. Celle-ci est chauffé à 300 °C pendant ~ 12 heures avant le début de l'évaporation. L'évaporation se fait par la suite à un taux d'environ 0.2 nm/s. Suite à l'évaporation, le chauffage est maintenu à 300 °C durant encore une heure pour obtenir des surfaces Au(111) planes. L'observation au STM (figure 7) de la reconstruction $22x\sqrt{3}$ de l'or nous confirme la qualité et la propreté de nos surfaces. Le bâtonnet représente le profile présenté à la figure 8. La figure 8 montre très bien la répétition de 44 Å entre les lignes avec une hauteur de 0.25 ± 0.05 Å. Cette différence de hauteur correspond bien à celle estimée par diffraction des atomes d'hélium(31). Il est connu depuis longtemps que l'arrangement atomique des couches en surface est généralement différent de celui dans le volume. Les atomes qui se trouvent à l'interface cristal-vide

ne voient pas le même environnement atomique que le reste. Ces atomes forment généralement un motif qui est différent de la maille élémentaire dans le volume. On dit alors que la surface est reconstruite. Ce nouvel arrangement est une façon d'abaisser l'énergie de surface. La reconstruction de Au(111) est enlevée avec la présence d'adsorbants, donc l'observation de ce patron est l'évidence d'une surface bien structurée et chimiquement propre.

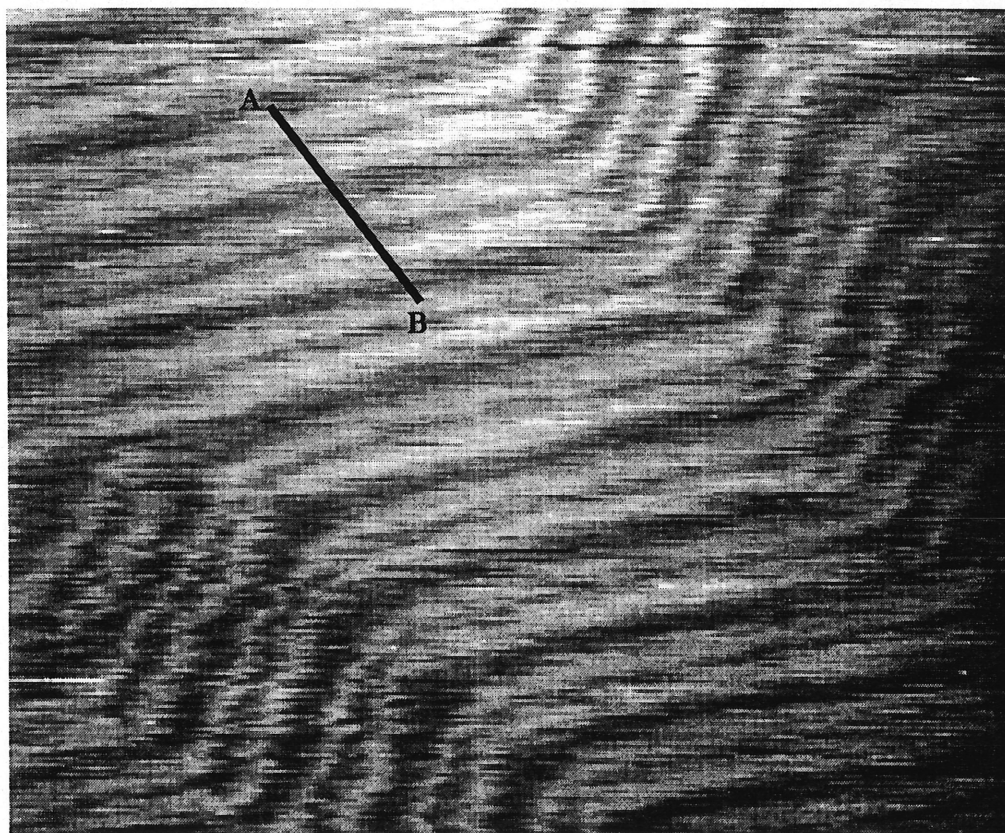


Figure 7. image de 58 nm x 58 nm de la reconstruction de l'or

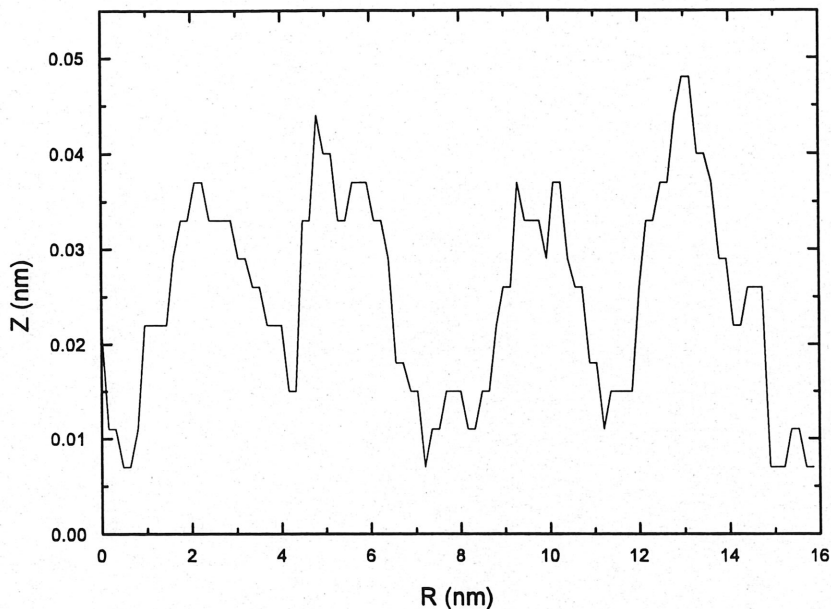


Figure 8. Variation de la hauteur de la reconstruction de l'or (bâtonnet de la figure 7)

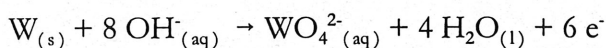
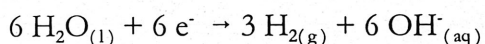
2.2 Préparation des couches organiques auto-organisées

La préparation d'une couche auto-organisée d'alkanethiols est très facilement réalisable. Il s'agit, premièrement, de nettoyer la surface d'or avec l'acide sulfochromique pour une période de 10 minutes afin d'éliminer toute trace d'impureté organique physisorbée à la surface du substrat. Par la suite, la surface est rincée avec de l'eau ultrapure et du méthanol distillé pour être finalement séché par un jet d'azote. Le substrat d'or est alors plongé dans une solution de $5 \mu\text{M}$ de butanethiol, dilué dans le méthanol distillé, pour une durée d'une heure à plusieurs semaines. On a alors la réaction :

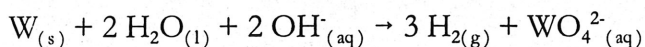


2.3 Microscopie à effet tunnel

Le microscope à effet tunnel utilisé est un appareil conçu et fabriqué dans le laboratoire du professeur Paul Rowntree. Ce microscope fonctionne à la température de la pièce. La sensibilité latérale (x,y) des piézoélectriques est calibrée à l'aide de la résolution atomique du graphite ($\pm 0.1 \text{ \AA}$), tandis que la résolution verticale (z) est obtenue par l'observation de la marche atomique entre les plans (111) de l'or ($2.36 \pm 0.01 \text{ \AA}$). Le STM développé dans le laboratoire du professeur Paul Rowntree se compare très avec les systèmes commerciaux qui fonctionnent à l'air ambiant. Les sondes de tungstène, utilisées avec ce microscope à effet tunnel, sont obtenues par un procédé électrochimique en utilisant une solution 2 M de NaOH. Les sondes s'obtiennent alors en appliquant une tension DC de 2 volts entre le fil de tungstène et la contre électrode d'or. L'érosion des fils de tungstène se fait par les équations (32):



pour une équation globale :



Ces équations montrent qu'on a besoin d'être dans un milieu basique pour favoriser l'érosion de la sonde. Suite à l'érosion, nous utilisons seulement la partie supérieure de la sonde tandis que la partie qui tombe dans la solution est jetée. Typiquement, nous utilisons un courant tunnel entre 50 - 200

pA et une tension de 0.1 à 0.7 volts comme potentiel entre la sonde et la surface pour faire de l'imagerie de haute résolution.

2.3.1 STM in-situ

La microscopie à effet tunnel in-situ (c'est-à-dire avec la surface et la sonde immergées dans un solvant organique) est beaucoup plus difficile à effectuer. Pour cette étude, nous avons utilisé une cellule en Téflon ayant un diamètre de 1 cm avec une profondeur de 0.3 cm. Pour réussir une mesure en temps réel, l'approche finale de la sonde doit se faire en solution pour avoir un meilleur contrôle sur le courant tunnel. Lorsque l'approche finale n'est pas faite en solution, la boucle de régulation a plus de difficulté à stabiliser la régulation du courant tunnel après l'addition du solvant. Cette difficulté est sûrement causée par le décalage thermique. Bien que le méthanol soit utilisé comme solvant dans les expériences ex-situ, nous avons utilisé l'heptane (99%) comme solvant parce qu'il n'y a aucun courant de fuite entre dans l'heptane(même avec des polarisations élevées) et cela sans revêtement sur la sonde pour l'isoler. Un autre avantage de l'heptane est qu'il est possible d'exécuter une expérience plus longtemps à cause de sa faible pression de vapeur. Le déroulement des expériences est simple. Il s'agit premièrement de faire une image de l'or propre dans l'heptane pour s'assurer qu'il y a aucune contamination dans la cellule. La propreté de la cellule est primordiale ainsi que la qualité de l'heptane utilisé. Ensuite, nous ajoutons une solution diluée de thiols pour regarder l'évolution en temps réel. Une sonde parfaite, l'utilisation d'une vitesse de balayage lente et de faible courant tunnel permettent d'améliorer la qualité des images in-situ.

CHAPITRE 3

MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL

Dans ce chapitre, nous présenterons l'éventail des résultats obtenus par microscopie à effet tunnel pour le butanethiol et le butyl disulfure adsorbés sur Au(111). Nous commencerons par l'étude ex-situ, ce qui nous permet de comprendre la structure que prend le butanethiol et le butyl disulfure. Par la suite, nous présenterons l'étude de cette structure en fonction du temps d'incubation en solution ou en fonction des paramètres d'imagerie utilisés. Les expériences in-situ permettent de mieux comprendre la formation de la monocouche et ainsi mieux comparer la formation d'une monocouche de thiols et de disulfure.

3.1 Structure $p \times \sqrt{3}$ du $C_4/Au(111)$ et du $(C_4S)_2/Au(111)$

On commence avec une discussion de la structure $p \times \sqrt{3}$ pour pouvoir la comparer avec la littérature existante. La figure 9 montre une image STM de 44 nm x 44 nm de molécules de butanethiols adsorbés sous forme de lignes sur une surface d'Au(111). Dans cette image, il est possible de voir deux différents types d'adsorption des thiols. Dans le domaine A, les images obtenues avec la plus haute résolution montrent que la distance entre chaque molécule dans une même ligne est de $\sim 5 \text{ \AA}$ et la séparation entre les lignes de molécules sont de $\sim 10 \text{ \AA}$. Dans le domaine B, deux lignes sont séparées par $\sim 4-5 \text{ \AA}$ avec une périodicité de 10 \AA dans la direction perpendiculaire à ces lignes. Ces images peuvent être expliquées avec les modèles proposés par Kang et Rowntree (7). Le schéma de ces modèles est présenté à la figure 10. Ces deux modèles permettent d'expliquer les distances de 5 \AA et de 10 \AA présente dans l'image de la figure 9. Les boules grises représentent les atomes de soufres tandis que les boules blanches représentent la structure de Au(111). Les différentes lignes de molécules sont identifiées comme A ou B, selon le site tri-coordonnée de la surface de Au(111), les atomes d'une même ligne verticale sont dans des sites d'adsorption équivalents. En utilisant leurs notations, l'adsorption des butanethiols se fait soit dans des sites $\langle hcp \rangle$ (A) ou $\langle fcc \rangle$ (B). Les sites $\langle hcp \rangle$ sont les sites placés directement au-dessus d'un

atome d'or dans la couche au-dessous de la surface d'adsorption tandis que les sites fcc sont placés au-dessus des vides de cette couche.

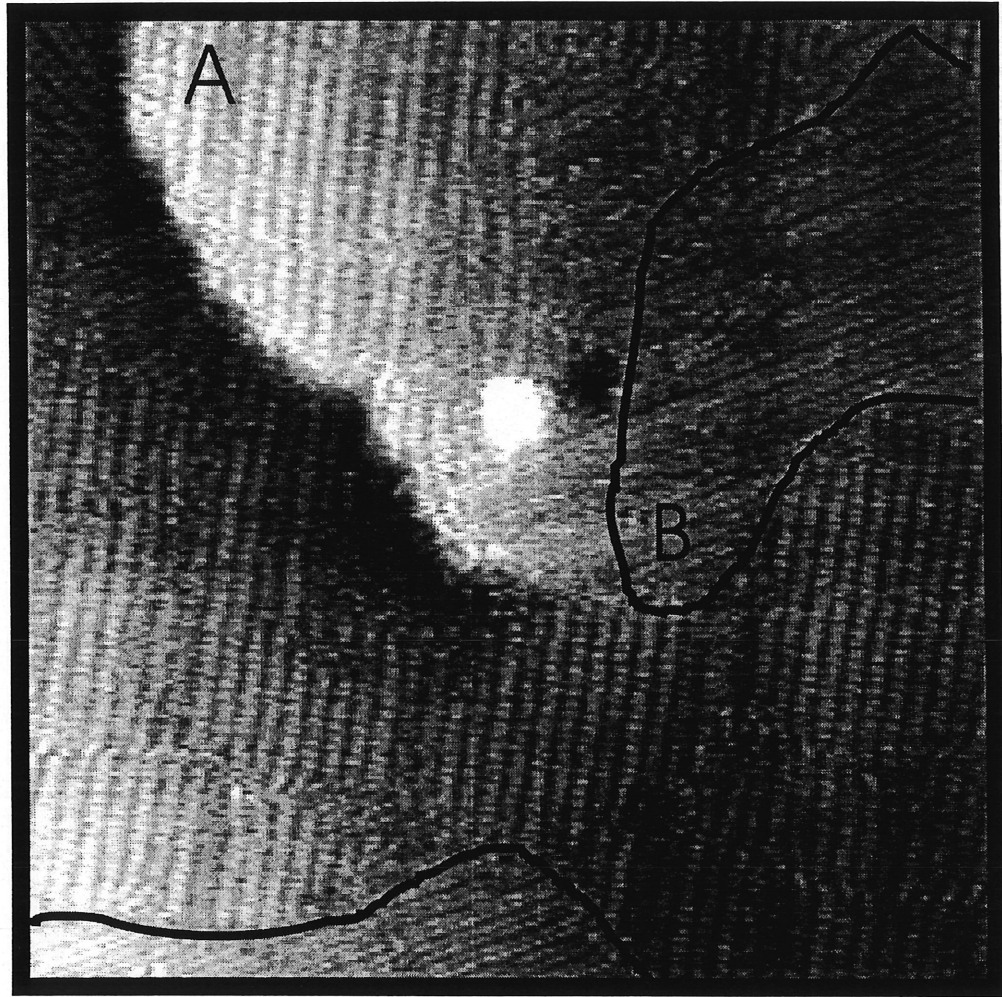


Figure 9. Image ex-situ de 44 nm x 44 nm du C₄/Au montrant une structure $p \times \sqrt{3}$

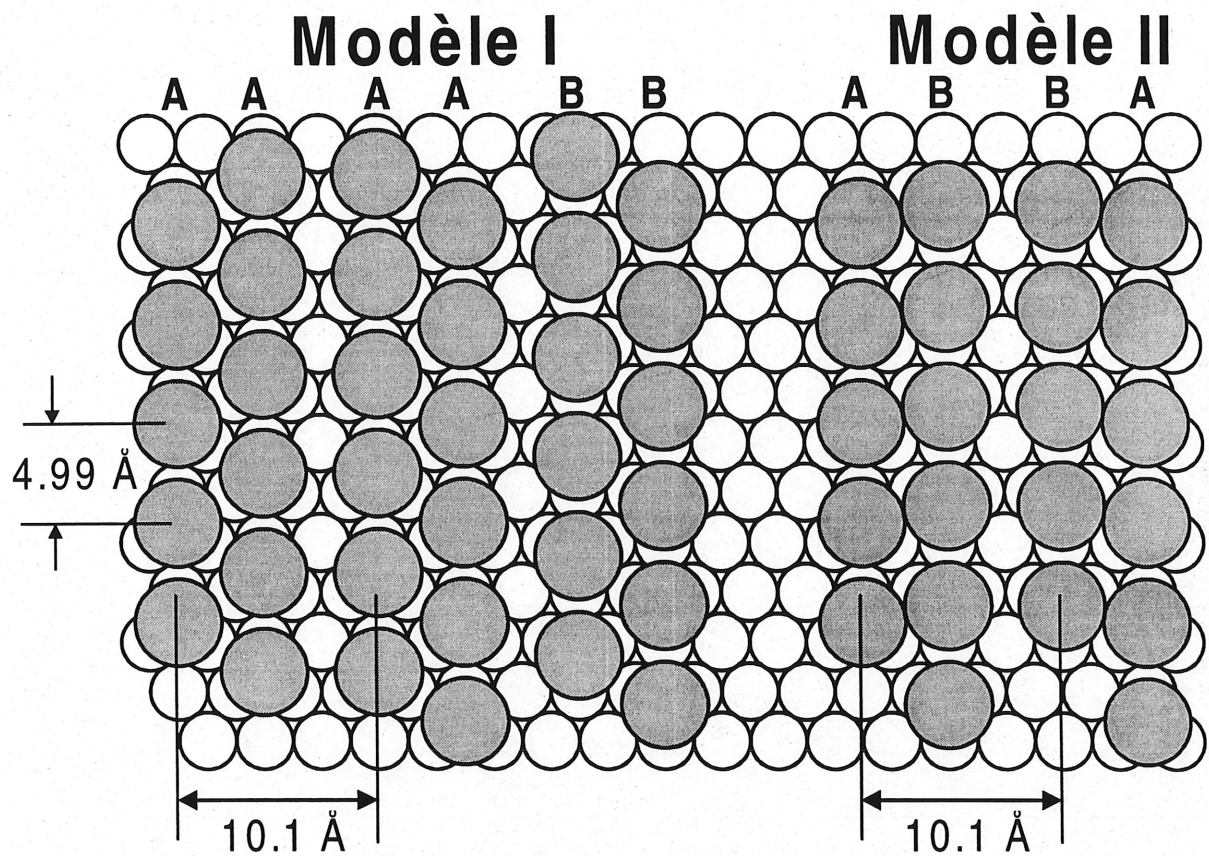


Figure 10. Modèle proposé par Kang et Rowntree pour expliquer les structures en lignes dans les images STM du système C_4/Au .

Le modèle I montre des atomes de soufres disposés sur le réseau conventionnel $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ du substrat d'or. Il est nécessaire d'introduire un intervalle entre chaque ligne pour satisfaire la périodicité de 10 Å dans cette direction. Dans le modèle II, les deux atomes de soufres sont presque perpendiculaires l'un par rapport à l'autre ce qui indique que ces atomes ne sont pas sur des sites d'adsorption identiques. Les molécules dans le domaine A de la figure 9 montrent bien la présence du réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ car une structure en zig-zag est observée comme le prévoit le modèle I de Kang et Rowntree. La figure 9 indique également qu'il existe une différence de contraste entre les différentes lignes de molécules. Ces différences de contraste pourraient être une conséquence de la différence dans le recouvrement des orbitales dans la liaison S-Au lorsque la molécule est dans un site A ou B (28). Les calculs de mécanique quantique de Sellers (28) et de Bishop (29) ont montré que ces deux sites (A,B) étaient accessibles. La barrière au mouvement du groupe de tête (le soufre) entre ces deux sites est de seulement 1.0 kcal/mol, c'est-à-dire de l'ordre de $k_B T$ à température ambiante.

En utilisant les modèles I et II, l'adsorption des butanethiols se fait avec la structure $p \times \sqrt{3}$ avec p égale à 7. Avec une structure $7 \times \sqrt{3}$, un recouvrement d'environ de 86% est obtenu. Le recouvrement étant inférieur à 100%, il est difficile de comparer cette structure obtenue pour le butanethiol avec les résultats des longues chaînes, qui eux montrent la formation de la superstructure $c(4 \times 2)$ et un recouvrement de 100%. Par contre, les résultats de Poirier (8, 32) sur le $C_4/Au(111)$ dans un environnement d'ultravide sont des excellents outils de comparaison. Celui-ci a démontré qu'il est nécessaire d'avoir de la désorption avant que des structures ordonnées commencent à apparaître. Il est à noter que lors de nos mesures, la visualisation des structures $p \times \sqrt{3}$ n'est pas immédiate. Nous observons d'abord des régions désordonnées (liquide 2D) et des trous pour ensuite apercevoir des structures bien ordonnées à la surface de l'or après plusieurs heures. Cette observation va dans le sens de l'hypothèse de Poirier (32) où la désorption est nécessaire pour la formation d'une structure en ligne. Il est important de noter que seulement 10% des échantillons $C_4/Au(111)$ étudiés se sont auto-organisés sous une structure $p \times \sqrt{3}$. Pour la majorité de nos échantillons, nous avons observé la superstructure $c(4 \times 2)$ dans le cas du système $C_4/Au(111)$. (voir section 3.2.1)

Lorsque nous examinons le système $(C_4S)_2 / Au(111)$, les images STM nous révèlent généralement aucune structure bien ordonnée. Or, si l'échantillon est exposé à l'air ambiant durant 15 heures, des structures très bien ordonnées sont observées comme le montre la figure 11. Cette figure montre comme pour le système $C_4 / Au(111)$ une structure en ligne avec une séparation de 5 \AA entre les molécules d'une même ligne et une périodicité de 10 \AA dans la direction perpendiculaire à cette ligne. On remarque une structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ pour les domaines verticaux et une structure carrée pour les domaines situés à 120° par rapport aux domaines verticaux. La symétrie de 120° est par rapport à $Au(111)$. En comparant les figures 9 et 11, nous constatons immédiatement que le système $C_4 / Au(111)$ et le système $(C_4S)_2 / Au(111)$ s'adsorbent sur la surface de l'or de la même façon. Cette information nous amène à se demander si le C_4 se dimérise pour former le C_4S-SC_4 ou bien que la liaison S-S du C_4S-SC_4 se brise pour former le C_4 . Cette question sera abordée dans une section subséquente.

3.2 La superstructure $c(4 \times 2)$ du $C_4 / Au(111)$

3.2.1 Résultat ex-situ

La figure 12a représente une image de $250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$ d'une structure cristalline bi-dimensionnelle très bien ordonnée du butanethiol adsorbé sur $Au(111)$. Avec une préparation d'un substrat de haute qualité, nous trouvons cette structure dans environ 80-90% des échantillons. Cette image implique que les interactions molécule-molécule et molécule-surface pour les chaînes courtes sont assez importantes pour stabiliser une structure à la surface de l'or, contrairement à ce qui avait été avancé par certains auteurs (4, 34). La figure 12b montre une image de haute résolution de $70 \text{ \AA} \times 70 \text{ \AA}$, d'une structure bien ordonnée. Une image similaire a été reportée par Arce et al (10, 35) dans des domaines plus petits où on retrouve des sites noirs et blancs, avec une densité de 4.5×10^{15} molécules/cm², et une distance moyenne de 5 \AA . Si tous les sites sont équivalents (c'est-à-dire, en faisant abstraction de la distinction noire/blanc), la figure 12b correspondrait à la structure commensurable $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ rapportée fréquemment pour les longues chaînes d'alcanethiols et un recouvrement de 100% d'une monocouche.

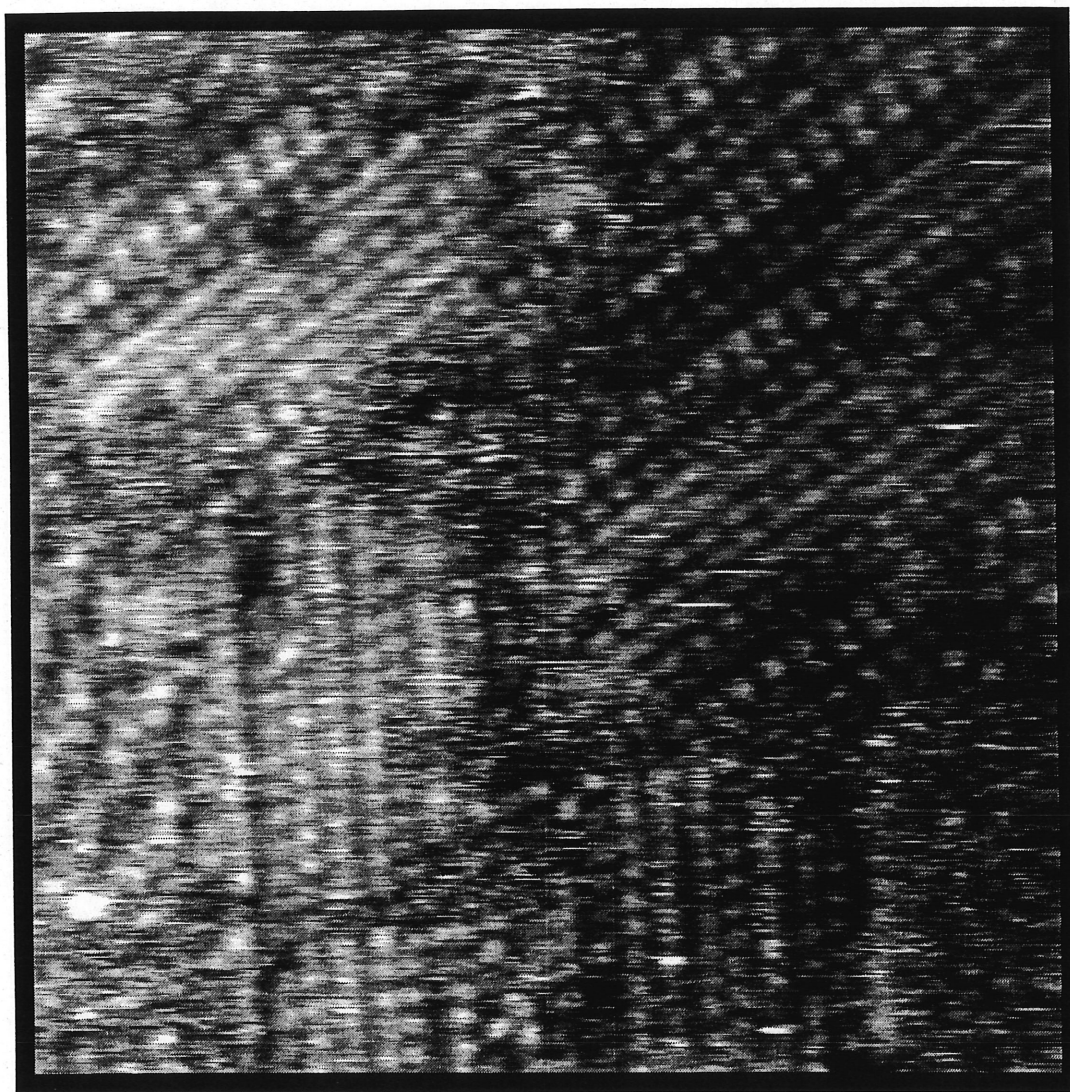


Figure 11. Image ex-situ de 7.3 nm x 7.3 nm du système $(C_4S)_2/Au$

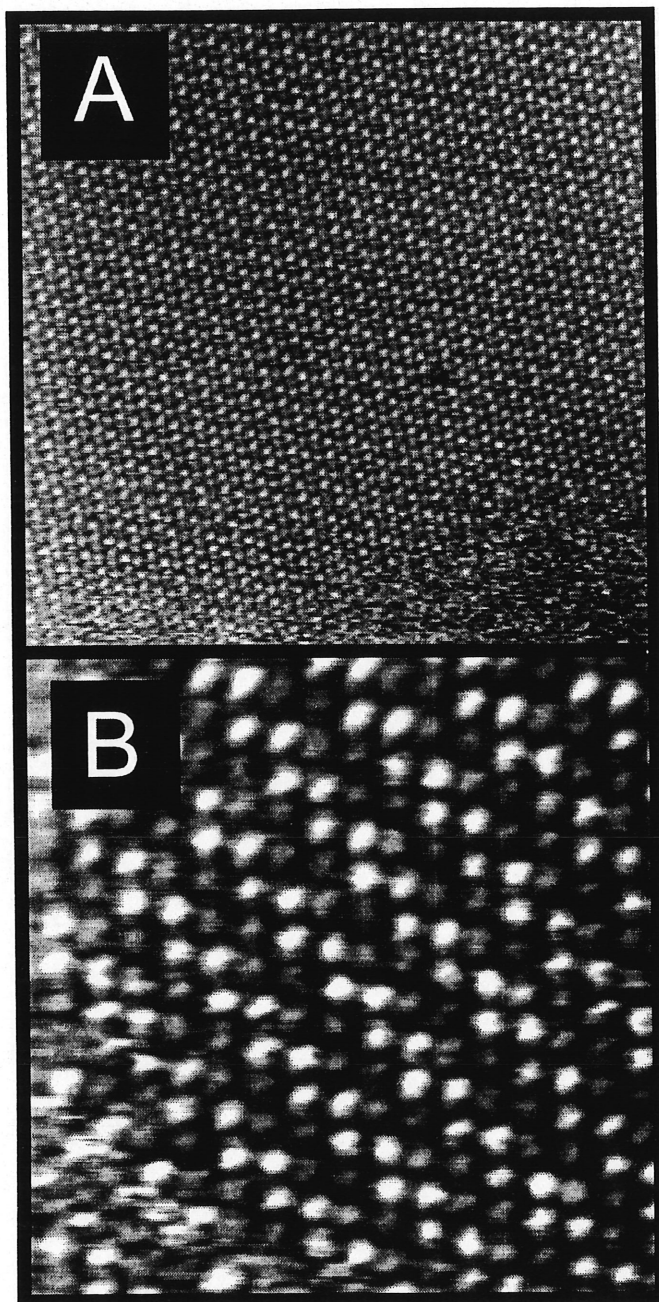


Figure 12. Image ex-situ de la superstructure $c(4 \times 2)$ du butanethiol adsorbé sur Au(111), a) 25 nm x 25 nm, b) 7 nm x 7 nm

La périodicité dans ces images par rapport au site blanc et noir est une structure avec une cellule élémentaire rectangulaire de $8.66 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$ contenant 4 molécules distinguées. Généralement, on définit cette structure par une cellule oblique non primitive de $9.98 \text{ \AA} \times 19.92 \text{ \AA}$. On appelle une telle cellule une superstructure $c(4 \times 2)$ de la cellule commensurable $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$. Ces structures, $c(4 \times 2)$, ont été observées seulement sur des terrasses qui ont une dimension latérale d'au moins de 15-20 nm avec généralement aucun défaut. Nous remarquons également l'absence de la structure $c(4 \times 2)$ proche des trous dans les images ex-situ. Lorsqu'il y a beaucoup de défauts (c'est-à-dire des trous moléculaires qui ont une profondeur correspondant à une marche de un atome de haut), on observe jamais la structure $c(4 \times 2)$ dans les images ex-situ. Cette dimension minimum $\sim 225 \text{ nm}^2$ indique que la création de la structure $c(4 \times 2)$ requiert l'interaction d'environ 1000 adsorbants. Les régions qui ne peuvent accueillir ce nombre d'adsorbants sont généralement désordonnées. Si nous analysons la variation de hauteur qu'il existe entre les domaines $c(4 \times 2)$ et les régions de liquide 2D (ie. les régions non-structurées), nous obtenons une différence de hauteur d'environ 0.04 nm. Cette différence de hauteur est illustrée à la figure 13. À la frontière de deux domaines $c(4 \times 2)$, il y a un "mur léger" facilement observable sur la figure 14. Nous avons également observé l'évolution de la structure $c(4 \times 2)$ sur une période de 60 jours. Après 40 jours en solution, la structure $c(4 \times 2)$ était toujours présente, mais le liquide 2D était dominant. Néanmoins, après 58 jours en solution, nous observions (figure 15) des domaines bien ordonnés, mais montrant une structure $p \times \sqrt{3}$ au lieu de la structure $c(4 \times 2)$.

3.2.2 Résultats in-situ

L'évolution du $C_4/Au(111)$ en temps réel a été étudiée en utilisant l'heptane comme solvant au lieu du méthanol comme dans les expériences ex-situ. Les figures 16a et 16b illustrent l'évolution de la monocouche après 30 minutes et 60 minutes en temps réel de l'expérience avec le C_4 . La figure 16a montre que la première structure observée est la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$, suivit par la structure $c(4 \times 2)$ illustrée à la figure 16b. Une fois que la structure $c(4 \times 2)$ est observée, aucune évolution n'est détectée par la suite. La structure $c(4 \times 2)$ a également été observée très proche des trous dans les images in-situ. Bien que la qualité de ces images soit inférieure à celles des mesures ex-situ, il est clair que la structure

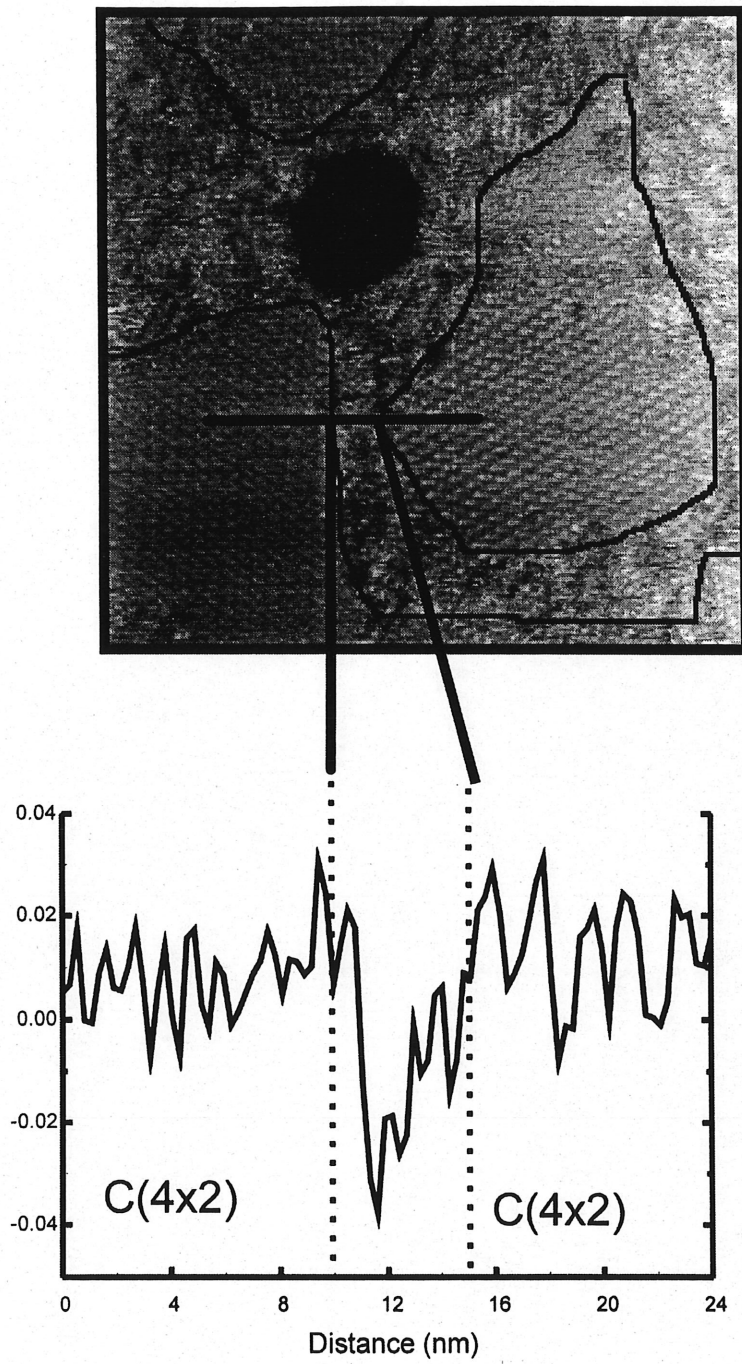


Figure 13. Différence de hauteur entre le liquide 2D et la structure $c(4 \times 2)$

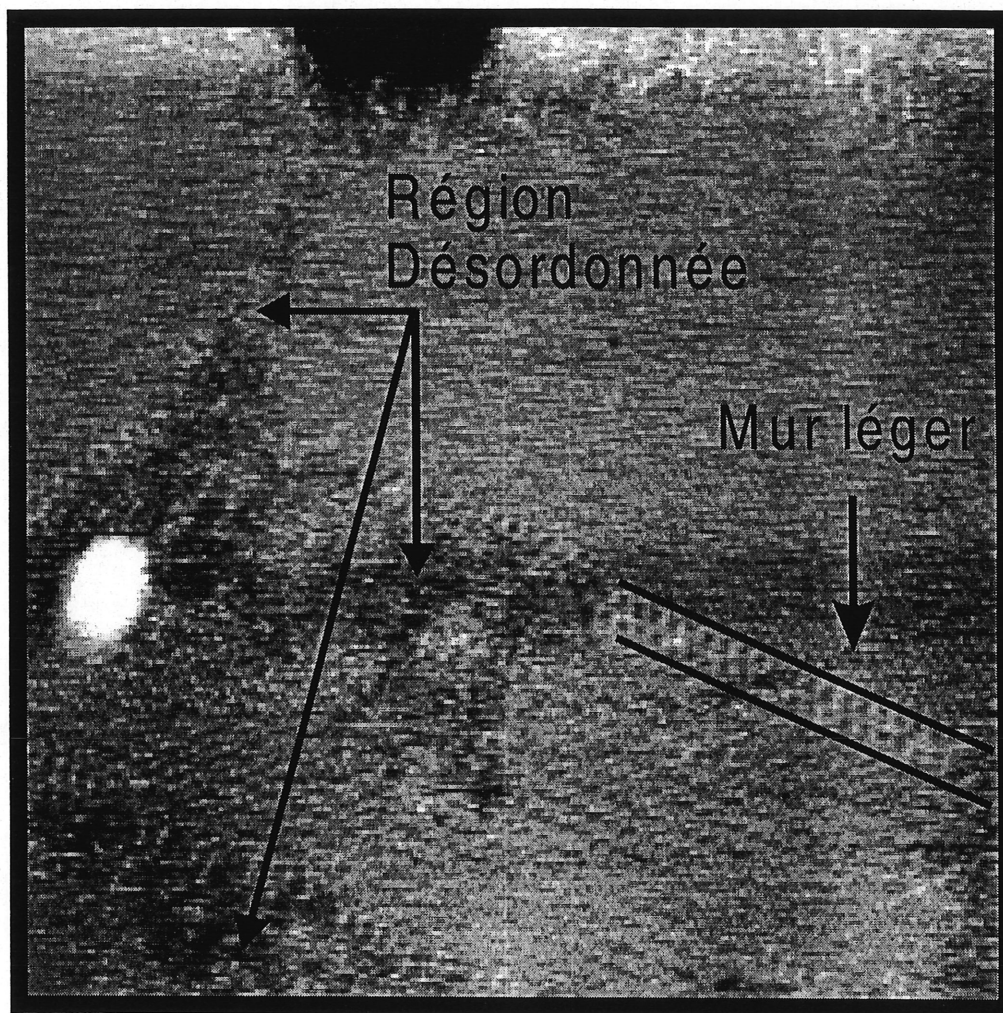


Figure 14. Image STM montrant un mur léger entre deux régions $c(4 \times 2)$.

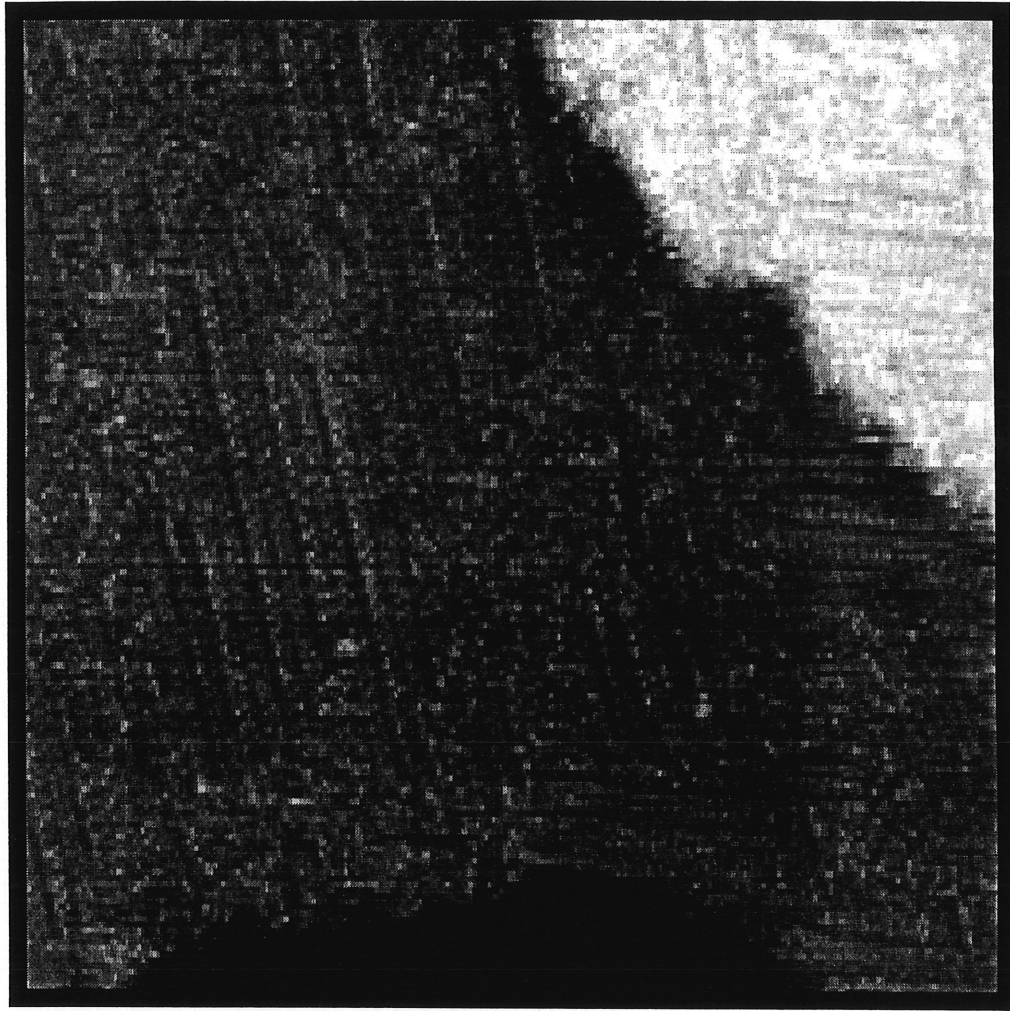


Figure 15. Structure en ligne obtenue à partir de la superstructure $c(4 \times 2)$ après 58 jours en solution.

$\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ sera la première étape du processus de formation de la monocouche en solution. La plus faible qualité des images provient vraisemblablement des instabilités liées à l'évaporation du solvant.

3.2.3 Discussion

L'observation principale de ce travail est l'observation de la superstructure $c(4 \times 2)$ stable pour la monocouche C_4/Au formée par une déposition à partir d'une solution de thiols et l'identification de la dégradation lente de la structure. Les mesures in-situ ont démontré que la superstructure $c(4 \times 2)$ est rapidement formée à partir de la structure commensurable $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ et est dominante durant plusieurs semaines. La désorption lente réduit le recouvrement de la monocouche jusqu'à 86% pour ensuite former la structure $p \times \sqrt{3}$. L'observation de la structure $c(4 \times 2)$ stable pour le C_4/Au est très importante. Elle démontre que les chaînes courtes d'alcanethiols ont un comportement identique à ceux des longues chaînes.

La stabilité de la structure $c(4 \times 2)$ avec l'action du mouvement de la sonde et des fluctuations spontanées suggèrent que la structure $c(4 \times 2)$ ne soit pas affectée par ces facteurs. Aussi, l'observation d'un mur léger stable est l'évidence que les déplacements latéraux ne sont pas très probable ce qui démontre que les couches sont stables. Cette stabilité a également été montrée avec des mesures de diffractions atomiques sur le C_{12}/Au , où les méthyles terminaux prennent la structure $c(4 \times 2)$ d'une façon permanente (6).

Nos résultats in-situ et ex-situ ne concorde guère avec les résultats obtenus par Arce et al (35, 36) sur le système in-situ C_{12}/Au et le système ex-situ C_4/Au . Ceux-ci proposent que le processus de déposition de la monocouche suive les étapes suivantes:



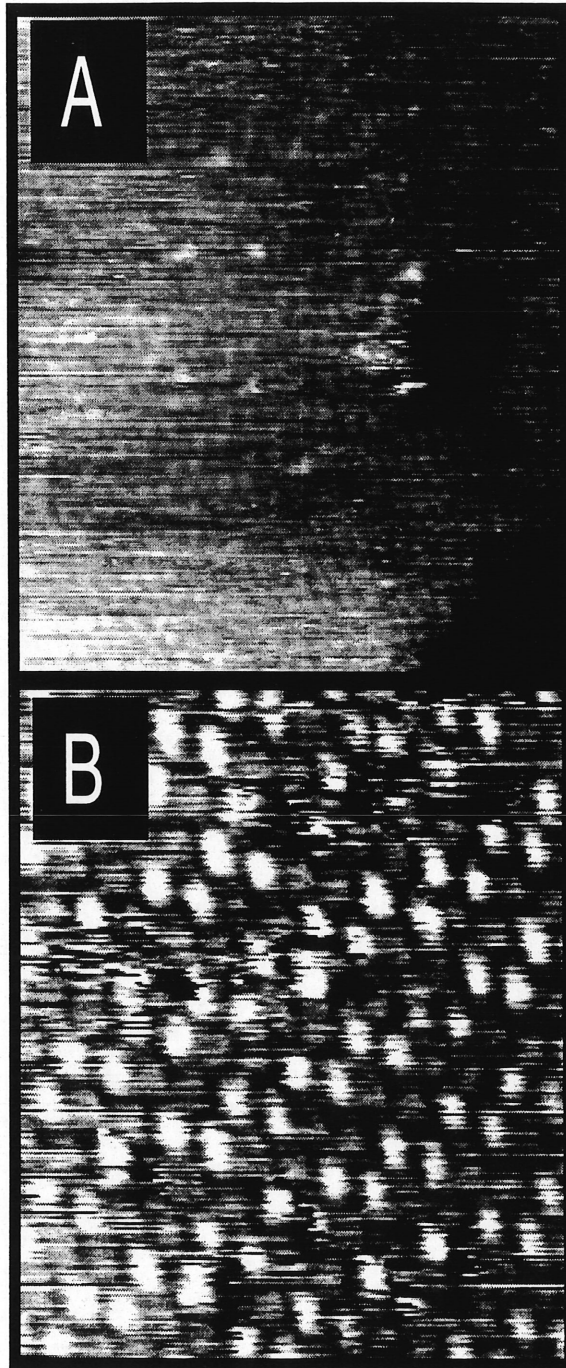


Figure 16 Image in-situ du système C_4/Au , a) après 30 minutes, b) après 60 minutes

où il y a fluctuation des deux dernières structures. Cette fluctuation est le déplacement de 50% des molécules adsorbées sur des sites tri-coordonnées vers des sites bi-coordonnées. Arce et al (35) obtiennent ces étapes puisque selon leurs images, ils ont beaucoup de trous ce qui diminuent l'espace disponible pour la croissance de la monocouche. Bien que Arce et al (35) concluent que l'élimination des trous et par le fait même l'agrandissement des terrasses apportent assez d'énergie pour créer la structure $c(4 \times 2)$, notre travail a montré qu'il était nécessaire d'avoir de grandes terrasses comme pré-requis pour la structure $c(4 \times 2)$. Le besoin d'avoir un grand domaine reflète le bilan énergétique nécessaire pour la reformation des quatre molécules distincts dans la cellule primitive. La structure $c(4 \times 2)$ est donc l'état le plus bas en énergie.

Les caractéristiques structurales de la structure $c(4 \times 2)$ dépend de l'interprétation du mécanisme des images des expériences STM. Plusieurs aspects des images STM présentées dans ce travail ne concordent pas avec le procédé d'imagerie stipulant que le courant tunnel provient de l'interface Au-S (8,34,35). Par exemple, il n'est pas claire pourquoi le STM ne peut pas faire l'image des atomes de soufre dans les régions désordonnées et dans les trous (le Δz entre $c(4 \times 2)$ et le trou est de 2.5 Å ce qui montre la présence de molécules dans les trous mais celles-ci ne sont pas ordonnées). Nos observations nous amènent plutôt à croire que le mécanisme d'imagerie est principalement déterminé par la structure de la chaîne organique et le méthyle terminal. Afin de confirmer l'hypothèse que nous regardons d'abord les méthyles terminaux, nous avons fait une analyse statistique de la variation des hauteurs des sites blancs et noirs des domaines $c(4 \times 2)$. Si les sites blancs et noirs reflètent la variation de la structure électronique de sites distincts de l'interface Au-S, les images devraient être influencées par les paramètres d'imagerie utilisés dans les expériences STM. Les distributions Δz mesurées pour les sites blancs et noirs extraites de plusieurs images STM, utilisant des paramètres expérimentaux différents, sont compilées au tableau 2. Dans tous ces cas, la différence de hauteur entre les sites blancs et noirs est systématiquement d'environ 0.4 - 0.5 Å. Cette observation suggère que ce n'est pas le soufre que nous observons car la variation de la tension ferait varier la fonction de travail et modifierait ainsi le Δz que nous observons. Cependant, la détermination exacte de la variation de hauteur est difficile à cause des effets électroniques additionnels qui ne peuvent pas être exclus. La variation maximale de la hauteur de deux molécules de C_4/Au , pour une rotation de 90° autour de

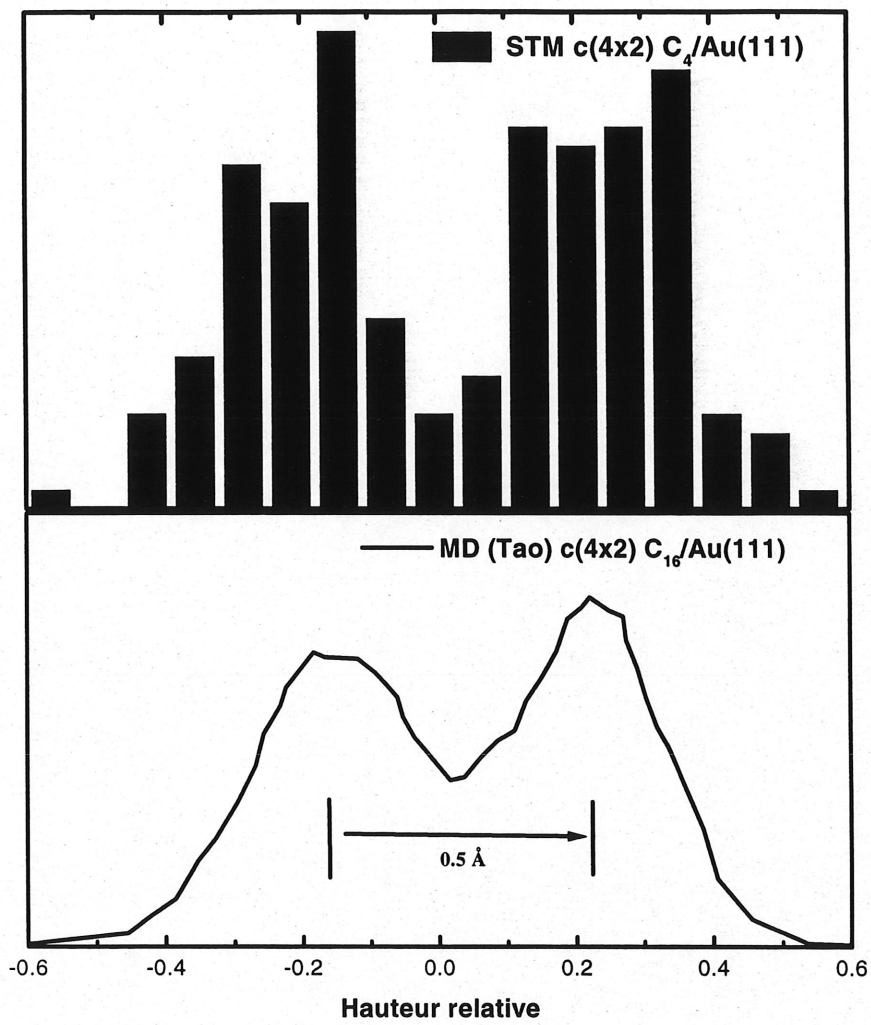


Figure 17. Variation relative des hauteurs dans la superstructure c(4x2)

Dans la branche A, les premières étapes jusqu'à la structure $c(4 \times 2)$ sont très rapides comme l'ont démontré les mesures in-situ, tandis que les dernières étapes sont très lentes. Pour ce qui est du chemin B, ce processus est beaucoup moins fréquent et semble indiquer que le substrat serait de moins bonne qualité.

3.3 Comparaison entre le C_4/Au et le $(C_4S)_2/Au$

Une question encore irrésolue est la nature chimique de l'interface S-Au. Les atomes de soufres devraient initialement occuper un site tri-coordonné à la surface de Au(111) tel qu'illustré à la figure 18a. Une liaison disulfure étant incompatible avec une telle configuration, les études de diffraction de rayons-X de Fenter (5) ont indiqué que les molécules occuperaient plutôt deux sites différents (figure 18b). Puisque son analyse suggère que les atomes de soufre dans ces sites sont espacés de 2.2 Å, Fenter a proposé l'existence d'un lien S-S. Les auteurs utilisant des mesures de désorption programmée (TPD) (37,38) ont observé des espèces disulfures, mais sans établir clairement si ces espèces existent à la surface, ou bien ont été formées lors du processus de désorption. De plus, une

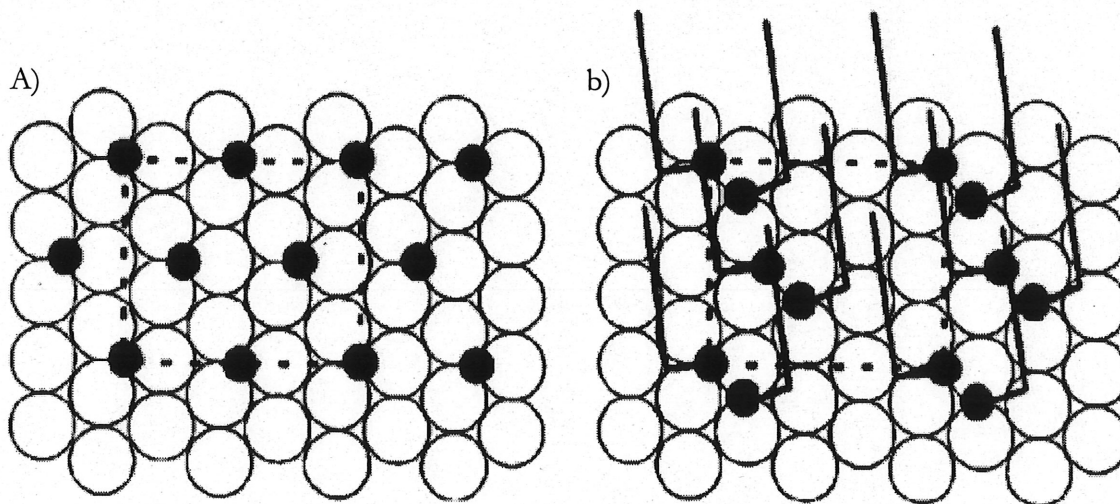
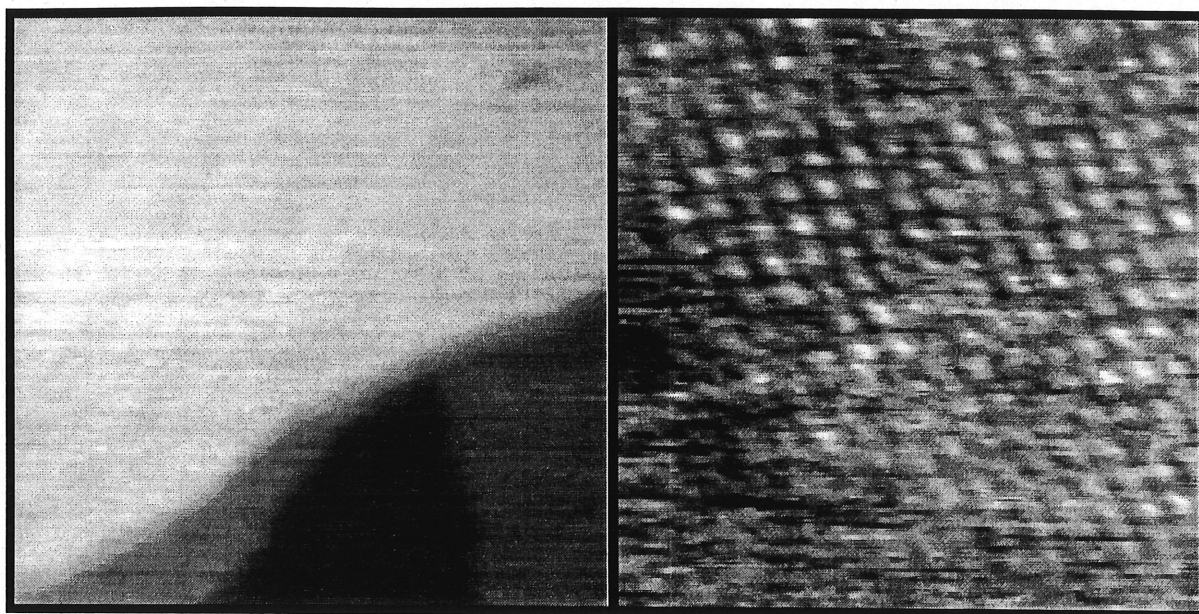


Figure 18. Modèle pour l'adsorption des atomes de S à la surface de l'or, a) adsorption sur des sites tri-coordonnés, b) adsorption sur des sites tri-coordonnés et bi-coordonnés

étude récente a indiqué que les monocouches étaient endommagées par l'exposition aux rayons-X (39). Des mesures de spectroscopie HREELS de Hayashi et al (40) sur le diethyldisulfure n'a pas montré la présence de la vibration S-S indiquant ainsi que le lien S-S se brise à la surface de Au(111). Dans la section 3.1, nous avons vu que le $(C_4S)_2/Au$ prenait la forme $p \times \sqrt{3}$ dans les expériences ex-situ, comme pour le cas du C_4/Au . Les mesures in-situ, ont indiqué que le $(C_4S)_2/Au$ prenait la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ très rapidement tel que montré à la figure 19. Le fait que le $(C_4)_2/Au$ s'adsorbe avec la structure de base des thiolates concorde avec l'hypothèse que le lien S-S se brise à la surface.

Dans le modèle proposé pour les dimères de soufre, un défaut gauche est nécessaire au lien S-C pour permettre aux chaînes d'être presque perpendiculaire à la surface. Pour les n-alcane dans la phase liquide, la barrière pour passer de la conformation trans à la conformation gauche est de l'ordre de 3 kcal/mol. Pour un film cristallin, une plus grande barrière existe parce les chaînes voisines doivent également être déplacées. Cette barrière a été estimée à environ 11 Kcal/mol par des simulations de dynamique moléculaire, pour un hydrocarbure dans sa phase cristalline (41). Pour créer un défaut gauche au niveau de la liaison S-C, il est donc nécessaire de fournir au système de l'énergie afin de créer un dimère. Ce besoin de fournir de l'énergie a été prouvée dernièrement par Kluth et al (42) avec des mesures de HREEL. Ceux-ci ont montré que lorsqu'un recuit à 375 K est fait sur un échantillon d'alcane-thiols, la liaison S-S devient visible par spectroscopie HREEL. Cette observation directe de la liaison S-S permet de mieux comprendre les résultats des différents auteurs qui ont signalé la présence de disulfure (5, 43). Ces auteurs ont fait un recuit de leur échantillon pour agrandir les domaines fournissant ainsi l'énergie nécessaire pour créer le lien S-S. Les différents résultats de la littérature, et le fait que le $(C_4S)_2/Au$ prend la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$, renforce l'hypothèse que le lien S-S se brise à la surface de l'or à la température de la pièce. Les images in-situ présentés ont tous été prisent à 300 K ce qui implique que la formation de la liaison S-S n'est pas très probable. Il faut également signaler que $T= 375 K$ est très proche de la température où le désordre prend place dans une monocouche, selon nos mesures infrarouges .



a)

b)

Figure 19. Image in-situ du pour le système $(C_4S)_2 / Au$, a) 40 nm x 40 nm b) 8 nm x 8 nm.

CHAPITRE 4

SIMULATIONS

Dans ce chapitre, nous utiliserons des outils théoriques (simulations) pour mieux comprendre le système $C_4/Au(111)$ au point de vue de son orientation moléculaire et de l'influence de l'interface Au/S sur l'auto-organisation de la monocouche de C_4 sur Au(111).

4.1 Simulations spectrales

Les spectres infrarouges des monocouches auto-organisées d'alcanethiols présentent des bandes bien définies, ce qui permet de dire que toutes les molécules dans une monocouche devrait avoir la même orientation par rapport au substrat. Cette orientation moyenne a été estimée à 26° pour l'angle d'inclinaison et à 50° pour l'angle de torsion (21,44) pour des longues chaînes d'alcanethiols ($n > 10$). Ce résultat n'est peut-être pas applicable pour une chaîne courte comme le C_4 . La figure 20 présente les spectres infrarouges pour une chaînes longues (C_{12}) et pour une chaîne courte (C_4). Dans ces spectres, on observe la région caractéristique des vibrations des groupements CH_2 et CH_3 de la chaîne alkyle est observée. Les différents modes d'élongations de cette région (3000 cm^{-1} à 2700 cm^{-1}) sont présentés au tableau 3. Lorsque nous examinons la figure 20, nous remarquons que seulement les vibrations symétriques et asymétriques du groupement CH_3 sont présentes dans le spectre C_4/Au , tandis que les vibrations symétriques et asymétriques des groupements CH_2 et CH_3 sont présentes dans le spectre C_{12}/Au . Cette différence entre ces deux spectres peut être mieux compris en regardant l'intensité des vibrations $\nu_s CH_2 (d^+)$ et $\nu_{as} CH_2 (d^-)$ du groupement CH_2 en fonction de la longueur de la chaîne d'alcanethiols. Cette mesure a été effectuée dans notre laboratoire par Kim Truong, et est présenté à la figure 21.

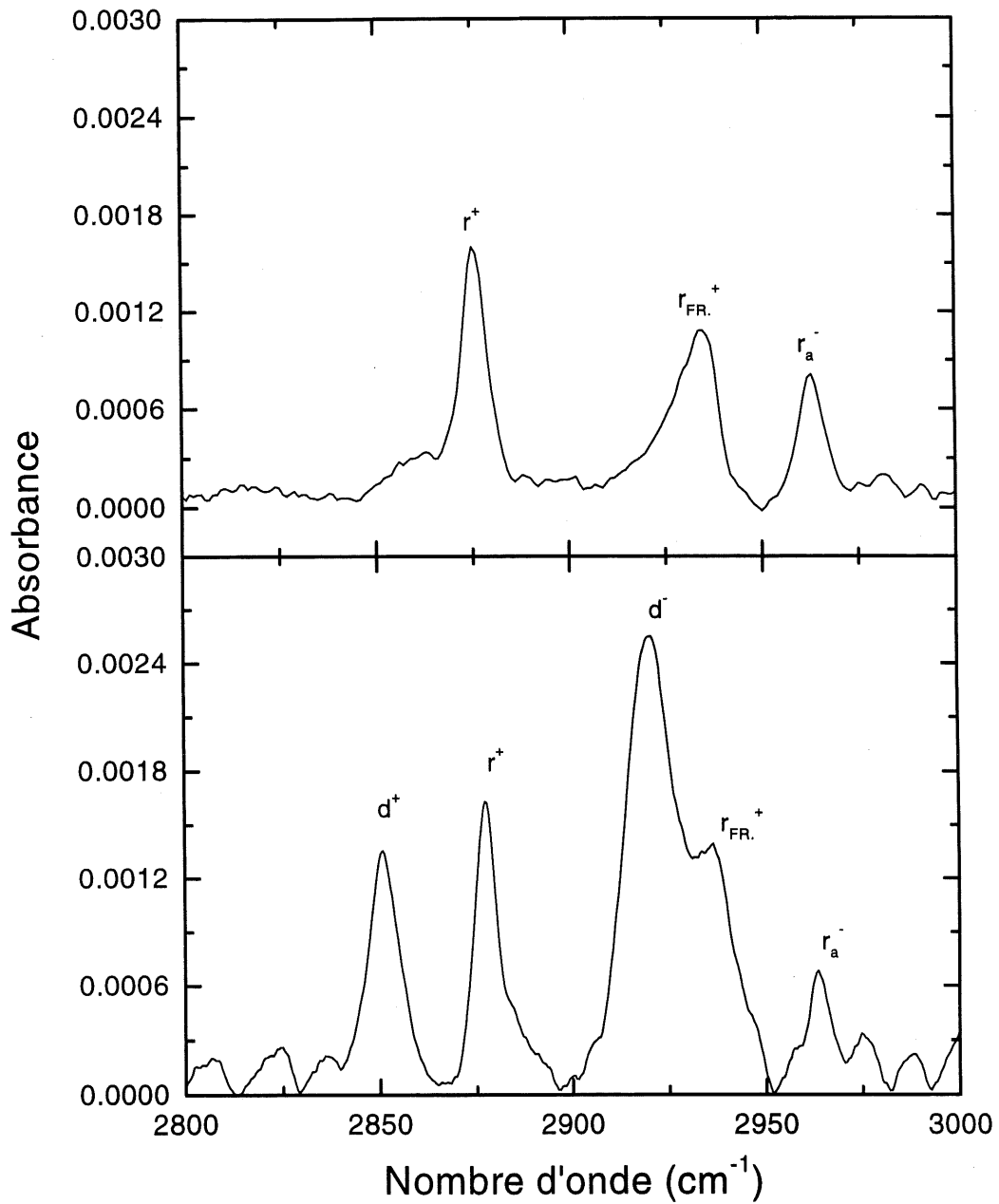


Figure 20. Spectre infrarouge du butanethiol (a) et du dodécaneethiol (b) adsorbé sur Au(111) à 300 K

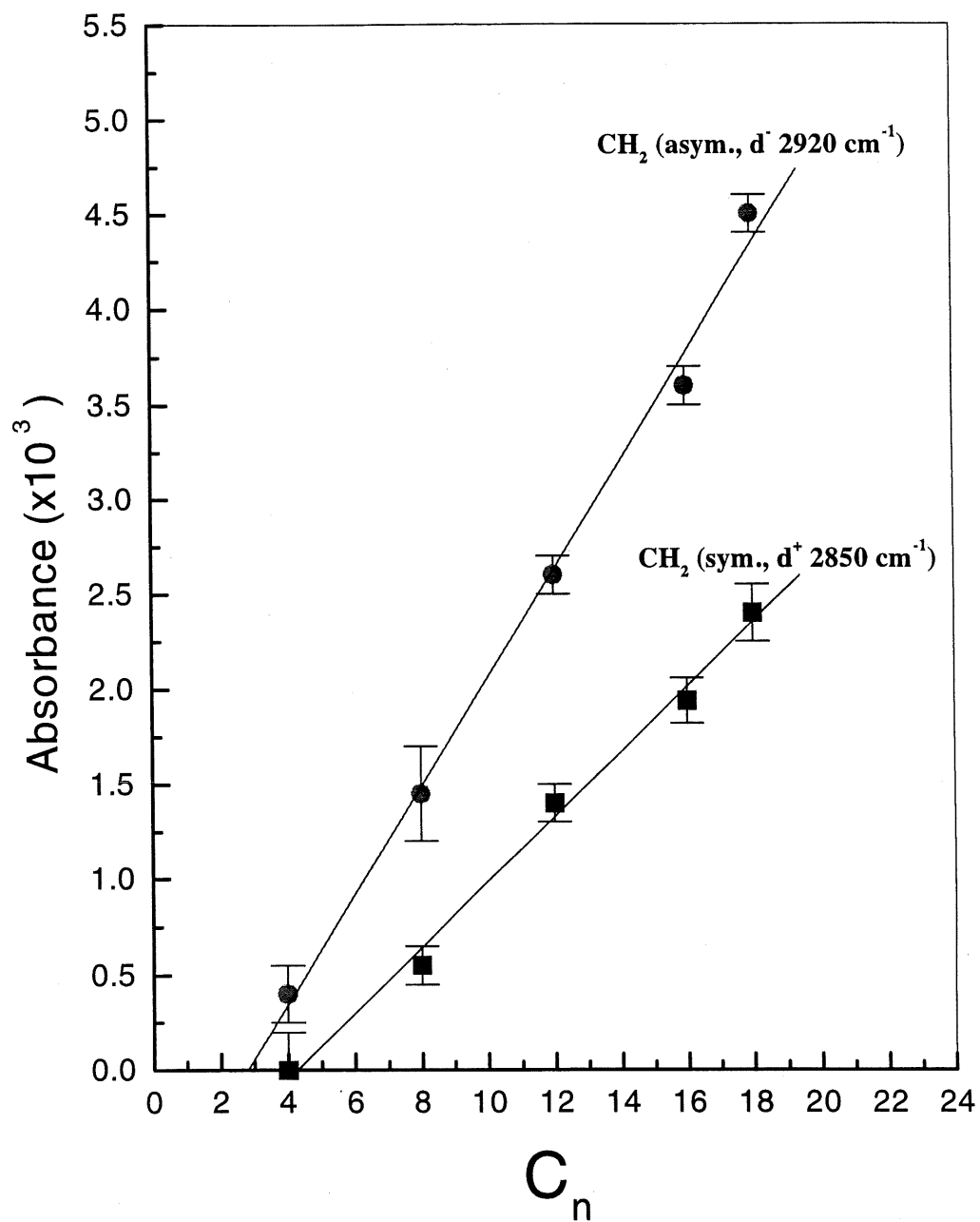


Figure 21. Intensité des bandes d⁺ et d⁻ en fonction du nombre de carbones dans la chaîne d'alkyle.

Tableau 3. Modes d'élongation dans la région 2700 à 3100 cm^{-1} du spectre infrarouge mesurés en configuration de réflexion rasant ($T=300$ K).

Mode	assignation	nombre d'onde cm^{-1}		orientation des dipôles de transitions (44)
		C_{12}	C_4	
$\nu_s(\text{CH}_2)$	d^+	2850		dp C-C-C, dp H-C-H
$\nu_s(\text{CH}_3)$	r^+	2877	2875	\parallel au lien C- CH_3
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	d^-	2920		\perp au plan C-C-C
$\nu_s(\text{CH}_3, \text{FR})$	r_{FR}^+	2936	2935	\parallel au lien C- CH_3
$\nu_{as}(\text{CH}_3), \text{hp}$	r_b^-	2956		\perp au plan C-C-C
$\nu_{as}(\text{CH}_3) \text{ dp}$	r_a^-	2963	2963	dp C-C-C, \perp au lien C- CH_3

FR: résonance de Fermi, s: symétrique, as: asymétrique, hp: hors plan, dp: dans le plan

La figure 21 montre que l'intensité des bandes d^+ et d^- varient de façon linéaire avec le nombre de groupements CH_2 dans la chaîne d'alkyle. Cette augmentation linéaire de l'intensité est observé pour un n supérieur à 3 ou 4. La partie linéaire pour $n > 5$ indique bien que l'ajout de groupement CH_2 n'influence pas d'une façon significative l'orientation moléculaire de la chaîne (tout comme l'ont montrées les simulations spectrales effectuées sur différentes chaînes d'alcanethiols (3, 4)). Par contre, toutes ces études ont été effectuées sur des chaînes supérieures à 8 groupements CH_2 . Lorsque l'on diminue le nombre de groupement CH_2 , la figure 21 nous indique bien que l'intensité associée aux groupements CH_2 n'est plus présente. Cette absence des bandes d'absorption pour les CH_2 dans les spectres infrarouges des courtes chaînes d'alcanethiols (comme pour le C_4/Au représenté à la figure 20) pourraient être expliquée par une orientation moléculaire différente ou bien par les premiers groupements CH_2 qui sont "cachés chimiquement". On attend par "caché chimiquement" que la chimisorption changerait la densité électronique pour les groupements CH_2 près de l'interface Au/S. Des études effectuées par Truong et Rowntree (2) ont montré la présence des groupements CH_2 lors des premiers instants de l'évolution de la monocouche de C_4/Au . La présence des bandes caractéristiques du groupement CH_2 dans le début de l'évolution n'est pas une preuve complète de

la possibilité d'observer les vibrations associées au CH₂ pour les chaînes courtes. Il est possible que la chaîne de C₄ ne soit pas encore chimisorbée mais seulement physisorbée, n'affectant donc pas la densité électronique à l'interface Au/s. Néanmoins, les vibrations symétriques et asymétriques du groupement CH₂ sont clairement visible pour un système C₄/Au_n (c'est-à-dire pour un butanethiol adsorbé sur un agrégat d'or)(46). La chimisorbtion entre un agrégat et une molécule d'alcanethiols étant très semblable à celui entre une surface d'or et une molécule d'alcanethiols, cela implique que les premiers groupements CH₂ ne seraient pas perturber d'une façon significative par la chimisorption. Les molécules n'ayant pas une orientation spécifique sur l'agrégat d'or et montrant la présence des bandes associées aux CH₂, il est donc possible de croire que l'absence des bandes CH₂ dans les spectres infrarouges du système C₄/Au pourrait provenir d'une orientation moléculaire différente entre les chaînes courtes et les chaînes longues d'alcanethiols.

Dans un premier temps, il est possible d'évaluer qualitativement l'orientation des molécules d'alcanethiols adsorbées sur Au(111). On peut estimer l'intensité, $I(\nu)$, d'un spectre infrarouge par $u(\nu)\cos^2 \theta$ (où $u(\nu)$ est le moment dipolaire de transition pour un mode de vibrations et θ est l'angle entre u et le vecteur de polarisation de la radiation incidente). En connaissant les vecteurs des moments dipolaires (défini au tableau 3) pour les mode d'élongation C-H, il est possible de calculer l'intensité infrarouge normalisée, associée à chaque modes de vibrations, en projetant le vecteur en trois dimensions du dipôle sur l'axe vertical en fonction de l'angle d'inclinaison(α) et de l'angle de torsion(ϕ). Ces deux angles sont définis à la figure 22. Ce calcul est effectué en considérant que les molécules sont dans une conformation totalement trans, avec un nombre paire de carbone dans la chaîne alkyle(les orientations de r^+ et de r_a^- diffèrent pour les molécules impaires). La figure 23 illustre l'effet de la variation de l'angle d'inclinaison et de torsion sur l'intensité infrarouge normalisée des bandes d'adsorptions r^+ , r_a^- , d^+ , d^- et r_b^- . La ligne en pointillée représente l'angle d'inclinaison moyen pour les alcanethiols. Cette ligne nous permet de connaître l'intensité relative des bandes retrouvée dans les spectres infrarouges. Pour un angle de torsion de 50° (la courbe la plus intense), les bandes d^+ , r^+ et d^- devraient être intenses, tandis que la bande r_a^- sera la plus faible. Le spectre du système C₁₂/Au, présenté à la figure 20a, montre bien la présence des bandes d^+ , r^+ , d^- et r_a^- . Par contre, le spectre du système C₄/Au présente seulement les bandes r^+ , r_{FR}^+ et r_a^- , ce qui implique que

l'angle d'inclinaison devrait être inférieur à 20° pour que l'intensité des vibrations d^+ et d^- soit négligeable (toujours selon la figure 23). Cette analyse qualitative va pouvoir nous guider dans l'analyse des résultats des simulations spectrales qui suivent.

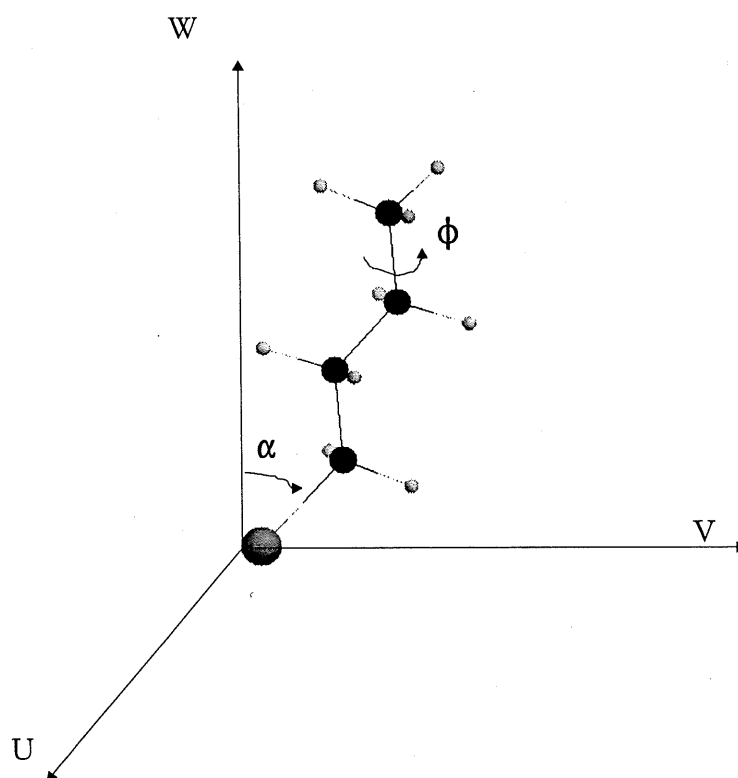


Figure 22. Définition des angles α et ϕ dans le repère de la molécule

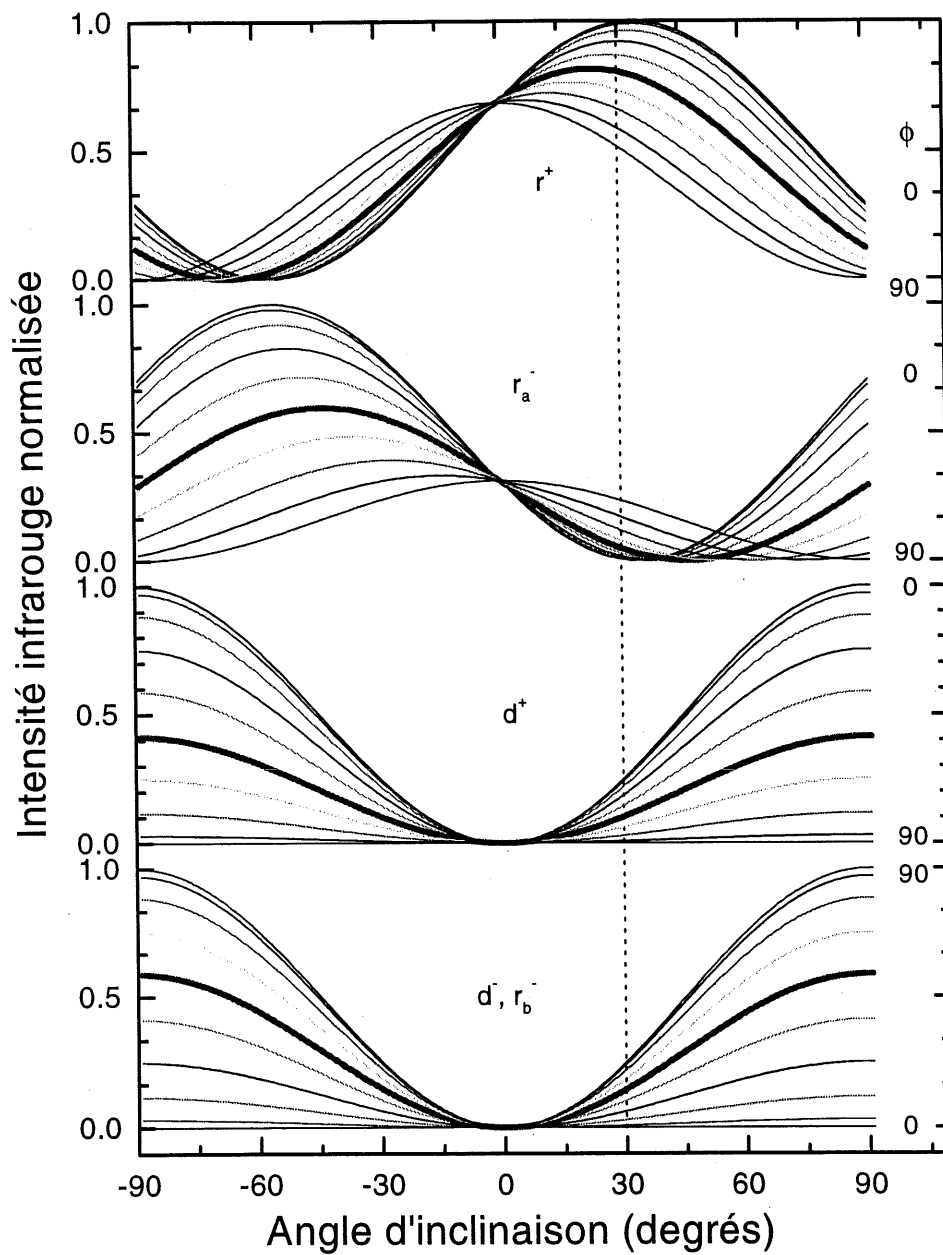


Figure 23. Représentation de l'intensité infrarouge normalisée pour les modes de vibrations d^- , d^+ , r^+ , r_a^- et r_b^- en fonction de l'angle d'inclinaison et de l'angle de torsion moléculaire.

4.1.1 Protocole pour les simulations

Dans la section 1.2.3, nous avons montré que l'intensité du spectre infrarouge est obtenu grâce une décomposition d'un spectre de transmission d'un échantillon massif (pastille de KBr) ayant une distribution de l'orientation de ses molécules isotropiques. Pour la décomposition des vibrations du spectre isotropique, nous utilisons un mélange de 50 % gaussien et 50% lorentzien pour chaque bandes d'absorption comme proposé par Allara (21). Avant d'utiliser l'équation #19 de la section 1.2.3, il faut que les moments de transitions que l'on désire étudier soit dans le même repère que le substrat. On associe la molécule à un repère cartésien $(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})$ et le substrat à un autre repère cartésien $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ tel que \mathbf{Z} soit dirigé suivant la normal du substrat. Alors, les composantes (M_{iX}, M_{iY}, M_{iZ}) du moment de transition M_i , dans le repère du substrat, sont reliées aux composantes (M_{iu}, M_{iv}, M_{iw}) dans le repère moléculaire par la matrice d'Euler:

$$E = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \psi \cos \phi - \sin \psi \sin \phi & \cos \alpha \sin \psi \cos \phi + \cos \psi \sin \phi & -\sin \alpha \cos \phi \\ -\cos \alpha \cos \psi \sin \phi - \sin \psi \cos \phi & -\cos \alpha \sin \psi \sin \phi + \cos \psi \cos \phi & \sin \alpha \sin \phi \\ \sin \alpha \cos \psi & \sin \alpha \sin \psi & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

où α , ψ et ϕ sont respectivement l'angle d'inclinaison, l'angle azimutale de la molécule autour de l'axe perpendiculaire à la surface et l'angle de torsion de la chaîne moléculaire. L'orientation particulière du champ électrique suivant la normale au substrat fait en sorte que l'angle azimutale est fixé à zéro puisqu'il n'apportera aucune information sur l'intensité infrarouge. Les coordonnées des molécules (\mathbf{U}') sont reliées à l'orientation par rapport au substrat (\mathbf{U}) avec cette simple relation:

$$\mathbf{U}' = E\mathbf{U}.$$

Pour réaliser une analyse complète de la conformation à partir d'un spectre infrarouge, il faut:

- 1) un modèle moléculaire à partir duquel on peut écrire les projections des moments de transition M_i ;
- (2) calculer les propriétés optiques de la couche organique à partir du spectre de transmission et des relations de Kramers-Kronig;
- (3) connaître la géométrie de l'expérience (angle d'incidence du rayon incident, épaisseur de la couche organique);
- (4) connaître les propriétés optiques de la surface métallique (n, k);
- (5) calculer le spectre à partir des équations de Fresnel pour une gamme de fréquences.

Pour évaluer les angles (α, ϕ), on exécute une série de simulations pour tracer un graphique de la topographie du χ^2 (chi carré) en fonction des angles α et ϕ . On varie alors l'angle α entre 2° et 40° et l'angle ϕ entre -90° et 90° en utilisant un grillage de 1° . Grâce au graphique de la topographie du $\chi^2(\alpha, \phi)$, la visualisation de la région minimale pour les angles (α, ϕ) sera très facile à évaluer (comme il sera montré dans les sections suivantes). En faisant varier l'angle de torsion entre -90° et 90° , nous validerons le fonctionnement du programme car il n'y a aucune différence entre un spectre d'une molécule avec un angle de torsion positif ou négatif. Par conséquent, nous devrions retrouver la même topographie de χ^2 entre 0° et 90° que entre 0° et -90° . La formule utilisée pour le chi-carré est la suivante:

$$\chi^2(\alpha, \phi) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y}{\sigma_i} \right)^2 \quad [4.1]$$

où y_i est la valeur calculée par les simulations, y est la valeur expérimentale et σ_i est la variance.

4.1.2 Simulation pour le spectre de $C_{12}/Au(111)$

Il existe dans la littérature de nombreuses études sur l'orientation moléculaire des alcanethiols

adsorbés sur Au(111). Parikh et Allara (21) ont montré pour une chaîne de C₁₈ adsorbée sur Au(111) que l'angle d'inclinaison (α) optimal est de 26° et l'angle de torsion (ϕ) de $\pm 48^\circ$. Ulman et al.(47) ont trouvé, par des calculs de mécanique moléculaire, que l'énergie minimale était obtenue avec un angle d'inclinaison 30° et un angle de torsion de 55°. Les résultats de mécanique moléculaire sont basés sur les interactions de van der Waals entre les molécules en présence d'un substrat d'or et des contraintes intramoléculaires. En connaissant très bien les résultats pour les longues chaînes, il est possible de valider la démarche utilisée pour déterminer l'orientation moléculaire du butanethiol. Nous avons évalué l'orientation pour le dodécaneethiol (C₁₂) adsorbé sur Au(111).

La figure 24 représente la topographie du χ^2 en fonction des angles (α , ϕ). Ce graphique permet de bien observer la symétrie à la partie positive et négative de l'angle de torsion. Le minimum de χ^2 se situe pour un angle d'inclinaison $\sim 27^\circ$ et un angle de torsion de la chaîne d'alkyle $\sim 50^\circ$. L'erreur sur les angles (α , ϕ) obtenues pour ces simulations a été estimée grâce à la figure 25. Ce graphique est réalisé en gardant un angle d'inclinaison fixe et en faisant varier les angles de torsions entre -90° et 90°. Il est alors possible de trouver l'angle de torsion qui minimise le χ^2 pour un angle d'inclinaison donné. En faisant la même procédure pour tous les angles d'inclinaison, le graphique de la figure 23 qui représente le ϕ pour un χ^2 minimale associé à chaque angle d'inclinaison est construit. Nous obtenons ainsi une erreur sur l'angle d'inclinaison $\pm 4^\circ$ et une erreur de $\pm 5^\circ$ sur l'angle de torsion ce qui correspond à une variation de χ^2 de $\pm 3.5 \times 10^{-8}$. Parick et Allara (21) ont estimé une erreur de $\pm 2^\circ$ sur l'angle d'inclinaison lors de leur simulation en regardant l'effet de cette variation de $\pm 2^\circ$ sur la qualité du spectre simulé tout en gardant l'angle de torsion fixe. L'erreur sur l'angle de torsion n'a pas été estimée.

La figure 26 illustre la comparaison entre le spectre calculé et le spectre expérimental pour le dodécaneethiol. On remarque immédiatement qu'il est plus difficile de bien simuler la vibration ν_{as} (CH₃). L'intensité de la vibration ν_{as} (CH₃) est très influencée par les défauts gauches (21, 44) à l'interface molécule/air. En utilisant un modèle conformationnel complètement trans pour représenter les molécules, il est parfaitement logique de ne pas pouvoir simuler parfaitement cette vibration. Cette difficulté à bien simuler les vibrations ν_{as} CH₃ a été rencontré également par Parikh

et Allara (21) lors de l'analyse de l'orientation moléculaire du système C_{18}/Au avec le modèle simple de la conformation complètement trans. Laibinis et al (44) ont démontré qu'il est possible de mieux simuler l'intensité des vibrations du groupement (CH_3) en utilisant un modèle avec deux populations différentes, c'est-à-dire, une population avec une conformation trans et une population avec une conformation gauche au niveau du (CH_3) terminal. Pour notre étude, les résultats obtenus ($\alpha=27$, $\phi=\pm 50$) montrent bien que notre protocole pour l'analyse des simulations est en accord avec les protocoles déjà utilisés dans la littérature pour l'analyse des spectres des longues chaînes d'alcanethiols.

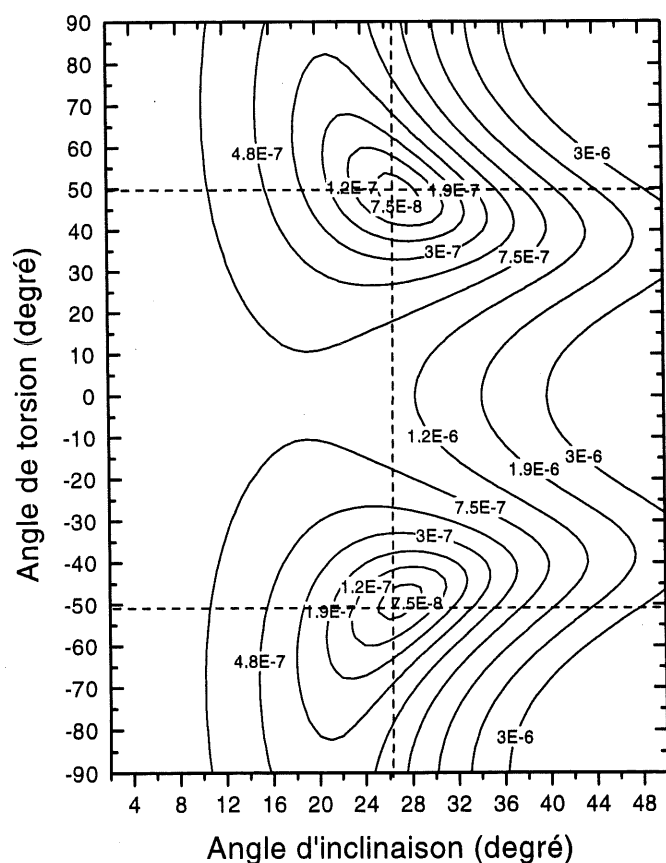


Figure 24. Topographie de χ^2 en fonction de l'angle d'inclinaison(α) et de l'angle de torsion (ϕ)

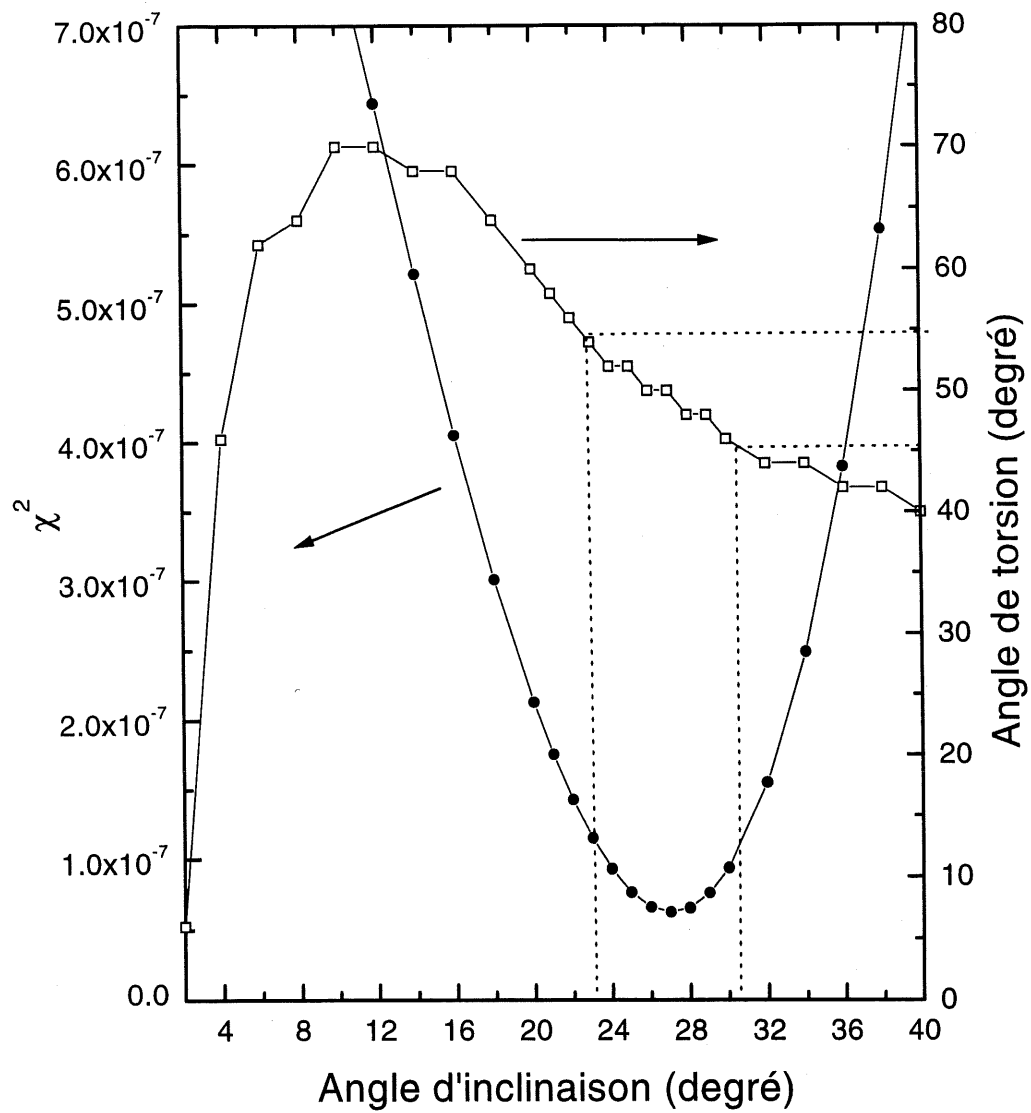


Figure 25. L'angle de torsion correspondant aux χ^2 minimales en fonction de l'angle d'inclinaison pour le système C_{12}/Au .

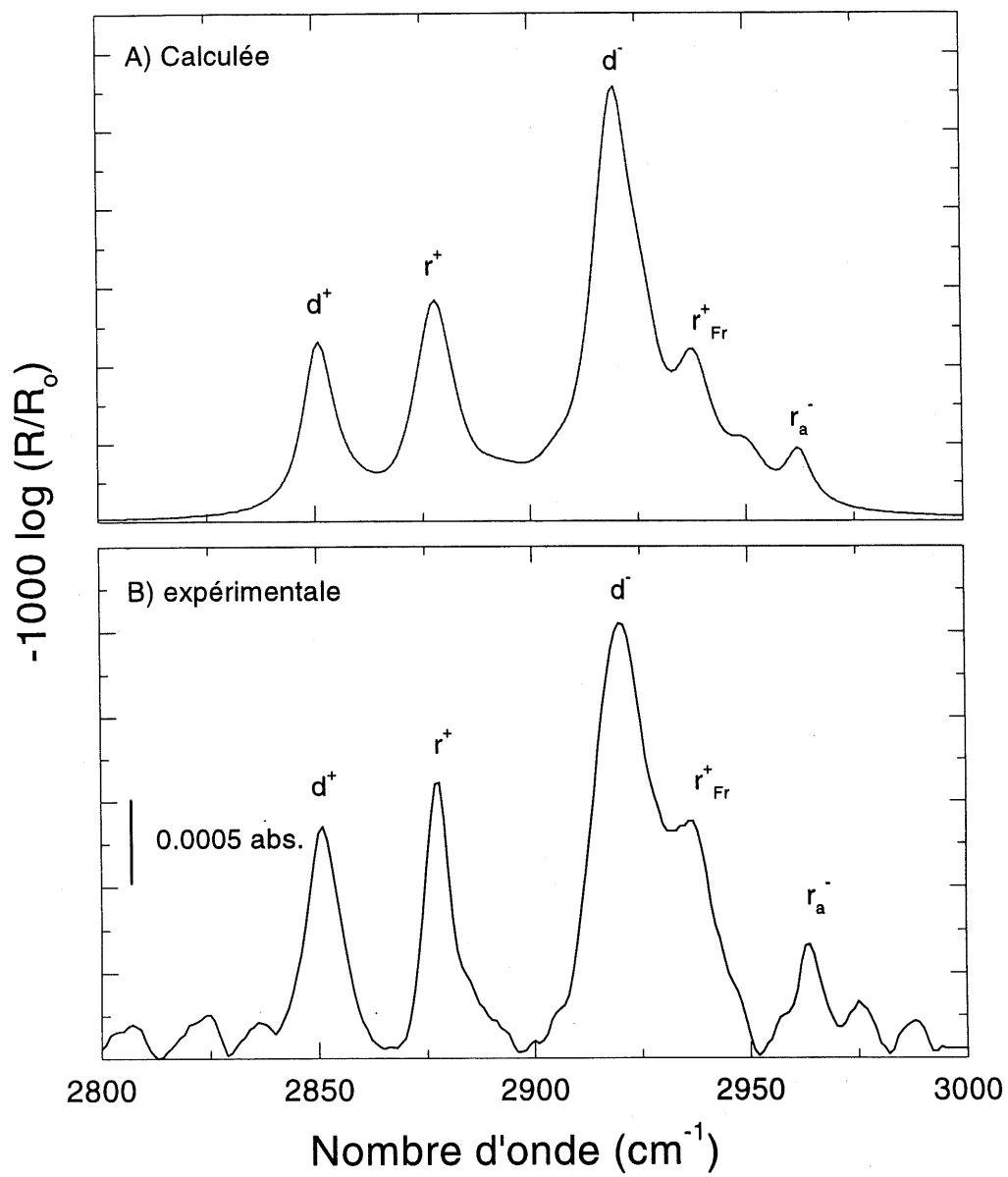


Figure 26. Comparaison entre un spectre calculé et un spectre expérimental pour le dodécane-thiol à 300 K

4.1.3 Simulation pour le spectre de C₄/Au(111)

Une seule étude a été réalisée afin de déterminer l'orientation moléculaire du butanethiol adsorbé sur l'or ou l'argent (48). Les auteurs de cet article ont utilisé des spectres obtenus par spectroscopie Raman afin d'évaluer l'orientation des molécules de butanethiol adsorbées sur une surface rugueuse d'or. Des pics très larges avec une ligne de base très peu définie sont observées sur ces spectres. Pour identifier chaque vibrations, les auteurs ont décomposé le spectre avec un mélange de gaussienne et de lorentzienne. Avec cette décomposition, ils ont trouvé un angle d'inclinaison de 30° et un angle de torsion de 45°. Cette orientation implique que la liaison S-C est parallèle à la surface, telle que montré à la figure 22, car la vibration associé à ce lien (632 cm⁻¹) dans le spectre Raman est caractéristique d'une conformation gauche (48, 49). Pour trouver cette orientation, les auteurs ont utilisé le rapport de $\nu_{as}(\text{C-H})/\nu_s(\text{C-H})$ des bandes obtenus par le quotient de la décomposition spectrale de la molécule adsorbée avec ce même rapport pour les bandes obtenues par la décomposition spectrale du spectre en solution.

Dans notre travail, nous avons évalué l'orientation moléculaire d'une chaîne courte comme le butanethiol en utilisant le protocole développé et vérifié pour l'analyse des chaînes longues d'alcanethiols. Le spectre de butanethiol utilisé dans cette partie provient de Christelle Hauchard. Le spectre du système C₄/Au, présenté à la figure 20, a été obtenu à de multiples reprises. Le spectre utilisé pour déterminer l'orientation moléculaire est donc très représentatif du système C₄/Au. L'intensité des vibrations $\nu_s(\text{CH}_2)$ et $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ étant de l'ordre de grandeur du bruit de l'appareil, il est difficile d'évaluer l'influence de ces bandes (CH₂) dans le calcul de l'orientation des molécules de butanethiol. Le graphique de la topographie (figure 27) du χ^2 en fonction des angles (α , ϕ) montre que la zone de convergence se situe autour de l'angle d'inclinaison $\alpha \sim 15^\circ$ et de l'angle de rotation $\phi \sim 45^\circ$. Ce graphique nous montre également la symétrie qu'il existe entre les angles de torsion positifs et négatifs sur le spectre infrarouge. Nous avons fait le graphique représentant le χ^2 minimal et l'angle de torsion optimal pour un angle d'inclinaison spécifique (voir figure 28). Cette figure indique que l'erreur sur l'angle d'inclinaison est de $\pm 3^\circ$ et que l'erreur sur l'angle de torsion est de $\pm 5^\circ$.

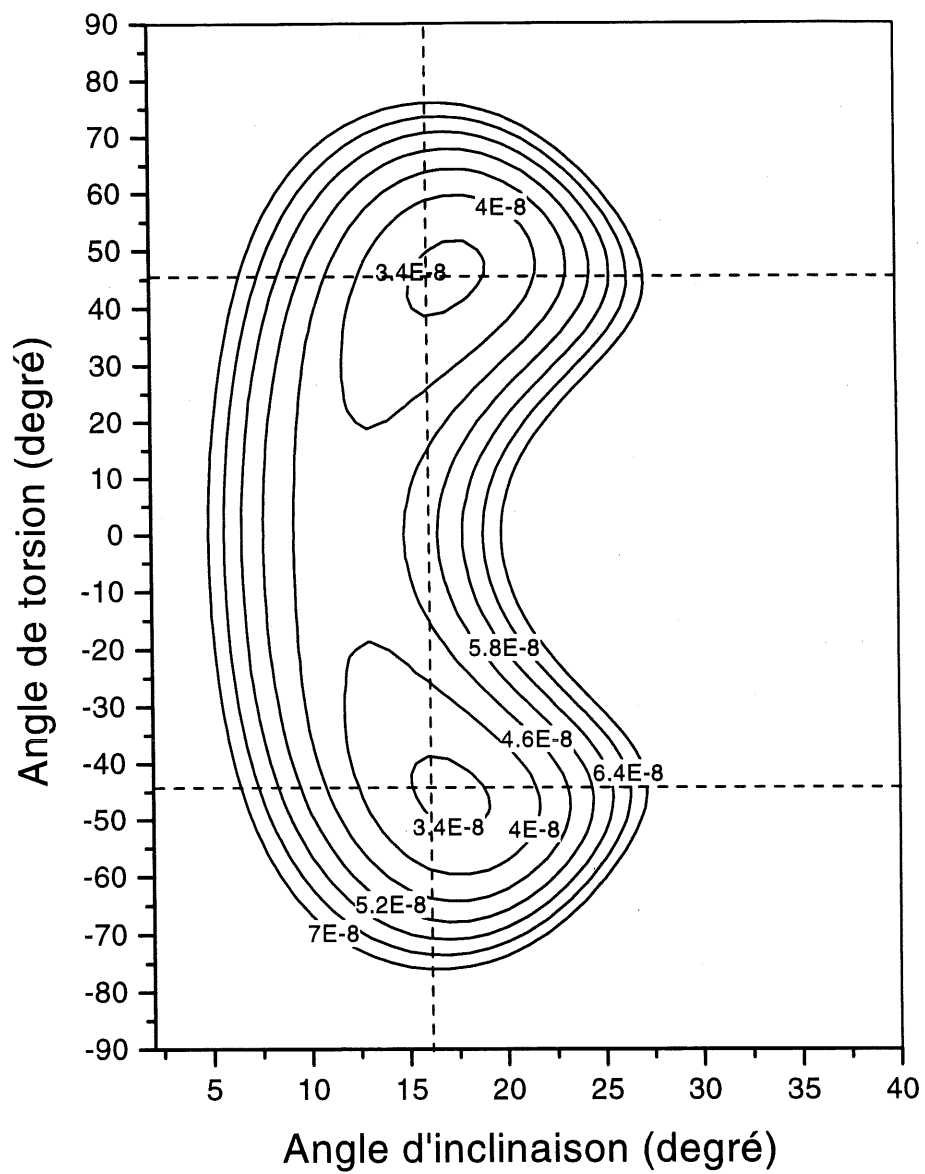


Figure 27. Topographie du χ^2 en fonction de l'angle d'inclinaison(α) et de l'angle de torsion(ϕ) pour le système C_4/Au

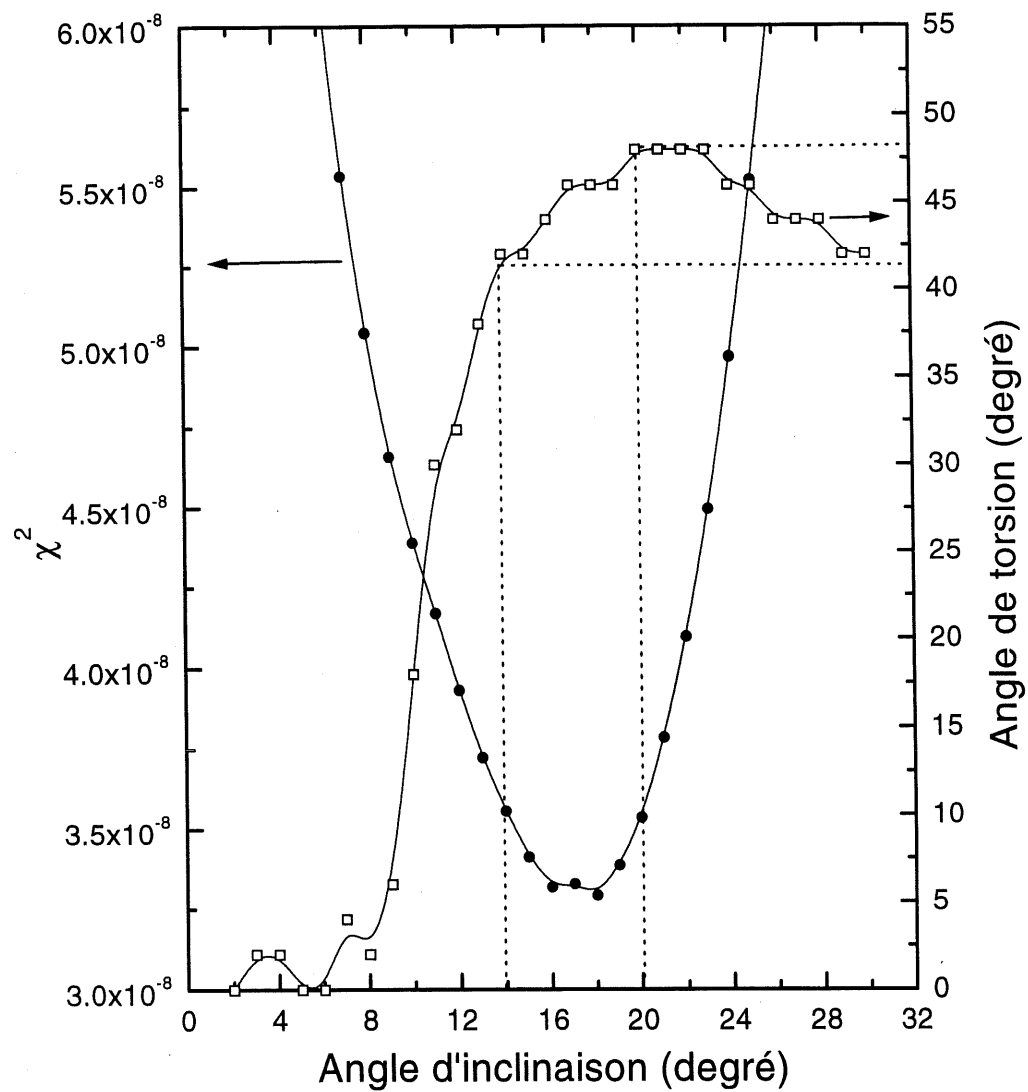


Figure 28. Le χ^2 et l'angle de torsion minimale en fonction de l'angle d'inclinaison pour le système C_4/Au .

La figure 29 illustre la qualité des simulations obtenues par ce protocole d'analyse. Le spectre calculé avec les paramètres optimaux ($\alpha : 15^\circ$, $\phi : 45^\circ$) montrent la présence des vibrations ν_s (CH_2) et ν_{as} (CH_2) avec une intensité de l'ordre de 0.2 mAU. Cette intensité est du même ordre de grandeur que le bruit expérimental du spectromètre, et serait donc pas présente clairement dans un spectre expérimental. Sur cette figure, nous observons également, dans le panneau inférieur, le résultat pour un angle d'inclinaison de 27° et un angle de torsion de 50° (qui sont les angles acceptés pour les longues chaînes d'alcanethiols). Il est évident que ce spectre ne correspond pas au spectre expérimental pour le C_4/Au , présenté dans le panneau supérieur ce qui indique bien que l'angle d'inclinaison optimal est différent pour le C_4 . Ce résultat est conforme à l'évaluation qualitative déjà présenté, c'est-à-dire que l'inclinaison devait être inférieur à 30° par rapport à la normal du substrat, que nous avons obtenu avec le calcul simple de l'intensité infrarouge normalisée (figure 23). Les simulations spectrales nous apportent seulement des informations sur l'orientation moléculaire. Donc, ces simulations nous indiquent la géométrie des molécules mais si on désire avoir des informations sur les interactions entre les molécules d'autres types de simulation doivent être fait. Les interactions molécules-molécules étant beaucoup plus faibles pour le butanethiol comparativement aux longues chaînes, celles-ci devraient influencer le comportement dans l'organisation de la monocouche de C_4 . Cette influence sera étudiée à la section 4.2 dans l'étude par simulation de dynamique moléculaire.

4.1.4 Simulation pour les spectres de $\text{C}_{16}/\text{Ag}(111)$

Dans le cadre d'un échange avec le laboratoire de Mario Morin du département de chimie de l'Université d'Ottawa, nous avons évalué l'orientation moléculaire pour un système différent que celui étudié dans notre laboratoire. Nous avons déterminé l'orientation pour des molécules de C_9 et de C_{16} adsorbées sur des monocristaux $\text{Ag}(111)$ et $\text{Ag}(100)$ dans un milieu aqueux. Ces mesures ont été exécutées dans une cellule électrochimique. Dans cette section, nous aborderons plus particulièrement le cas du C_{16} adsorbé sur $\text{Ag}(111)$. La plus grande différence entre un spectre d'alcanethiols adsorbés sur $\text{Au}(111)$ et sur $\text{Ag}(111)$ est la vibration ν_a^- qui est très intense pour un substrat d'argent. La figure 30 montre différents spectres obtenus avec le système $\text{C}_{16}/\text{Ag}(111)$ en milieu aqueux. Les trois différents spectres montrent la difficulté de reproduire ces spectres et que la préparation des

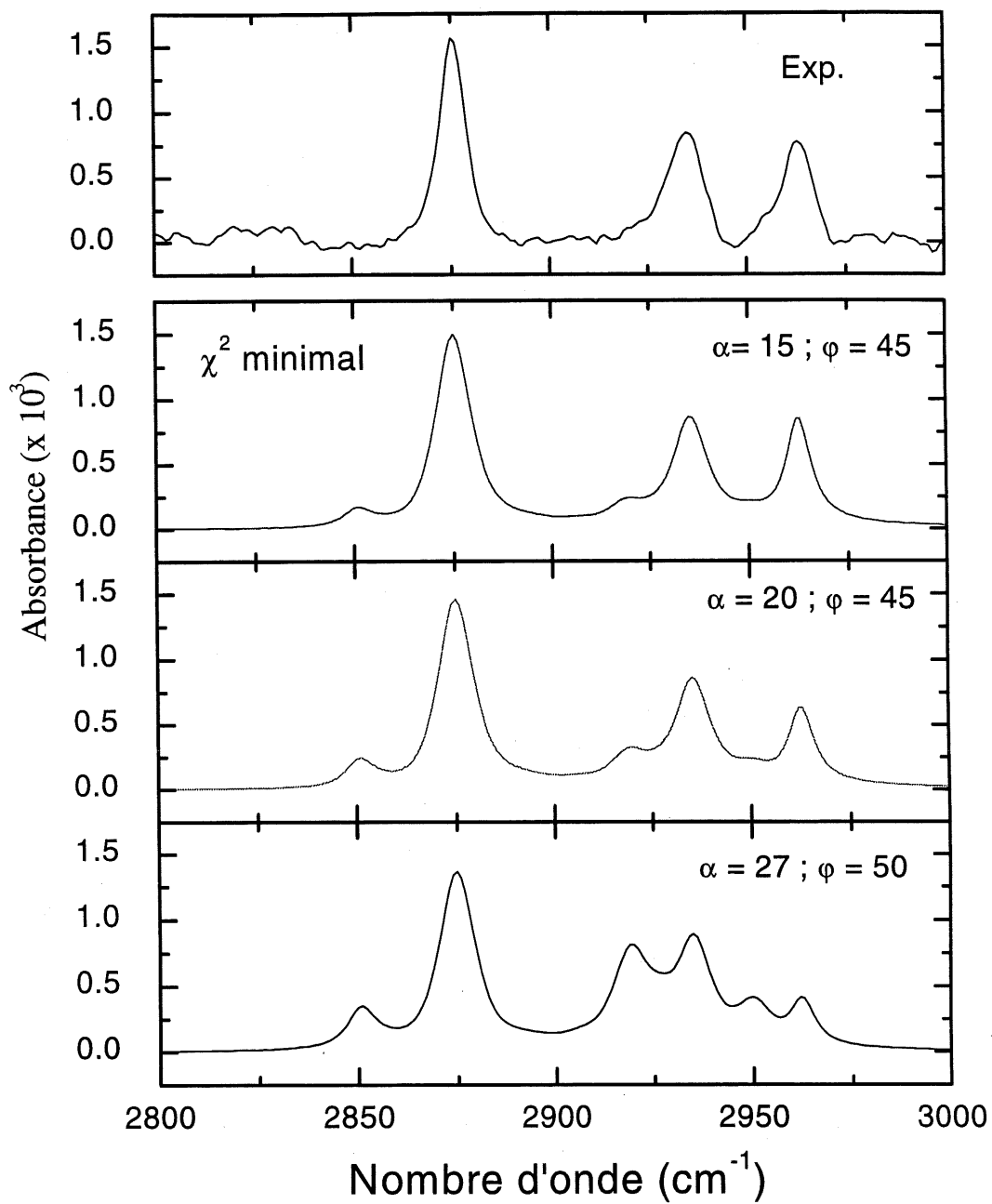


Figure 29. Comparaison entre des spectres calculés et un spectre expérimental pour le butanethiol à 300 K

échantillons est très important pour la qualité de la couche organique. Ces spectres indiquent que les vibrations symétriques et asymétrique du groupement CH_3 sont les vibrations dominantes comme pour les spectres de chaînes courtes sur l'or. Ayant développé une expertise pour l'analyse des spectres où les vibrations du groupement CH_3 dominent avec le système C_4/Au , il est alors possible pour nous d'appliquer cette expertise pour l'analyse des spectres d'alcanethiols adsorbés sur des monocristaux d'argent.

En regardant les spectres de la figure 30, on remarque que la présence ou l'absence des vibrations d^+ et d^- influence énormément la qualité du spectre. Lorsqu'une intensité assez importante est observée pour ses deux pics, l'intensité de la vibration r_{ff}^+ diminue et devient moins intense que la vibration d^- . Ce type de spectre est observé très rarement et peut-être associé avec une monocouche moins bien organisée. La majorité des spectres du système C_{16}/Ag obtenus par le groupe d'Ottawa ont montré une intensité très faible pour les vibrations d^+ et d^- . Ces spectres étant ceux qui représentent le mieux le système C_{16}/Ag , nous avons donc utilisé ces mesures pour évaluer l'angle d'inclinaison et l'angle de torsion.

Les résultats, présentés à la figure 31, indiquent que ce système possède un angle d'inclinaison très faible, ce situant soit dans la partie positive ou dans la partie négative (variant autour de zéro). Avec un angle d'inclinaison très faible, la détermination précise de l'angle de torsion est très difficile comme le témoigne la figure 31. L'analyse de la topographie du χ^2 en fonction de l'angle d'inclinaison et de l'angle de torsion nous indique que le minimum de χ^2 se retrouve à un angle d'inclinaison de $\pm 5^\circ$. Laibinis et al (44) ont trouvé, pour une molécule de C_{18} adsorbée sur un film d'argent, une orientation optimale avec $\alpha = -13^\circ$, et $\phi = 42^\circ$. Ce même résultat a été trouvé par Porter et al (50) pour le C_{16}/Ag . La différence d'angle d'inclinaison entre nos résultats et ceux de la littérature provient essentiellement d'une différence dans les spectres obtenus. Les spectres obtenus par Laibinis et Porter sont des mesures ex-situ sur un film d'argent. Les spectres sur les films d'argent montrent la présence des vibrations d^+ et d^- importantes par rapport aux vibrations du groupement CH_3 , mais relativement faibles si on les compare à ceux obtenus sur $\text{Au}(111)$. Ceci indique bien que l'inclinaison doit être plus faible que celle estimés pour les alcanethiols sur l'or. La déposition d'un

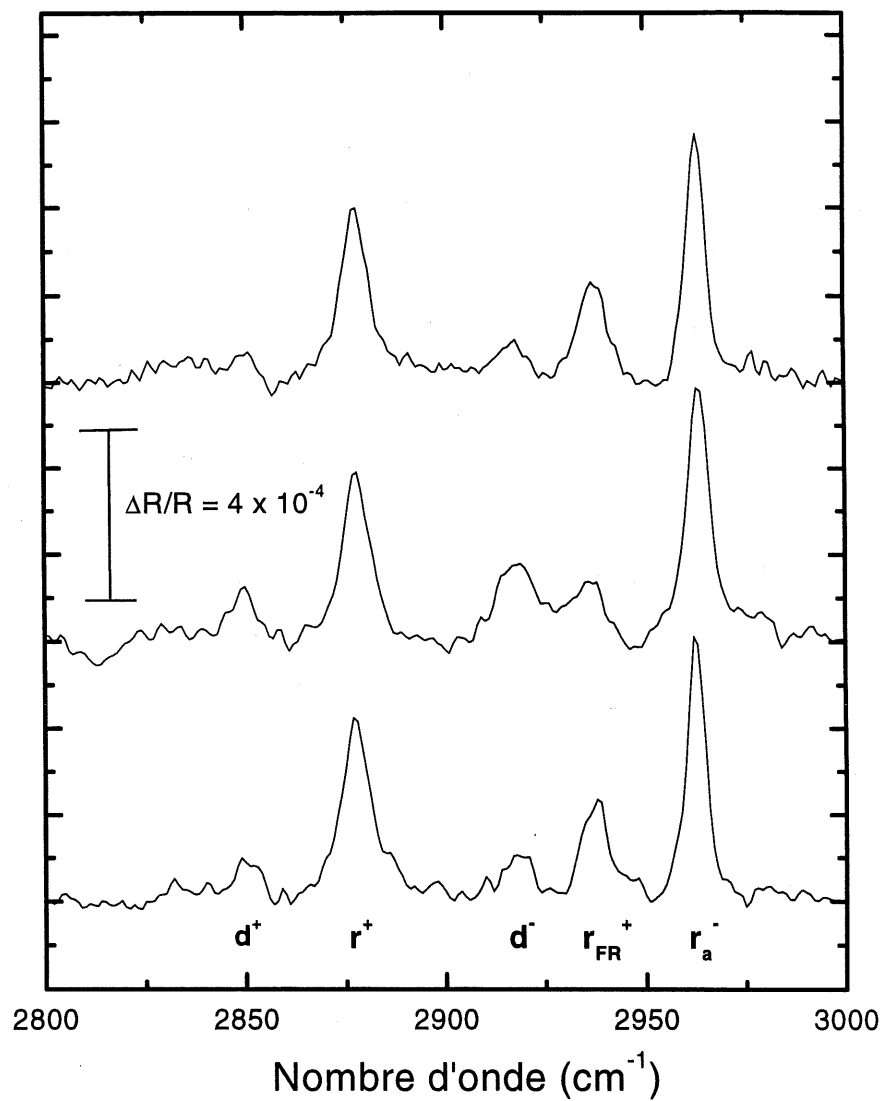


Figure 30. Différents spectres infrarouges mesurés dans un environnement électrochimique pour le C₁₆ / Ag(111)

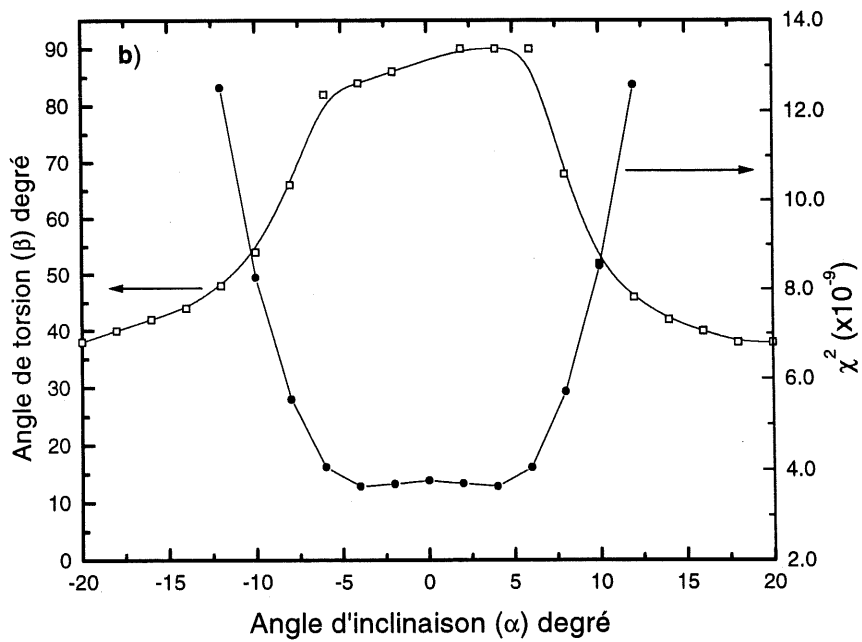
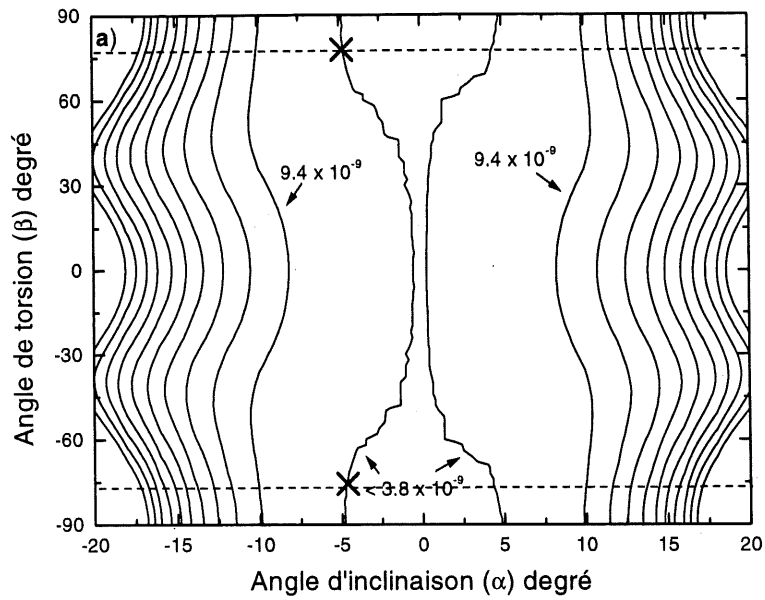


Figure 31. Résultats de l'analyse des simulations spectrales pour le $C_{16} / Ag(111)$

film d'argent ne donnera pas de Ag(111) monocristallin mais une combinaison de domaine Ag(100) et Ag(111) (50). Par contre, les spectres effectués par le groupe d'Ottawa sont sur des monocristaux Ag(111), expliquant ainsi la différence entre les spectres présentés ici et ceux présentés par Laibainis (44) et Porter (50).

Les différents spectres calculés sont présentés à la figure 32. Dans cette figure, une série de spectres calculés pour des angles d'inclinaison de -5° , 0° , 5° est présente. Nous remarquons que la différence entre le spectre calculé à $\alpha = 5^\circ$ et celui à $\alpha = -5^\circ$, avec un angle de torsion de 45° provient de l'intensité de la vibration r_a^- plus important que celle de la vibration r^+ pour un angle d'inclinaison de -5° , comparativement à une intensité presque comparable pour ces deux vibrations à un angle d'inclinaison de 5° . Les spectres expérimentaux montrant que la vibration r_a^- est plus intense que la vibration r^+ , nous en concluons que les angles optimaux pour le système $C_{16}/Ag(111)$ est de -5° pour l'angle d'inclinaison et de 45° pour l'angle de torsion. Ce système est plus difficile à analyser puisque les spectres sont mesurés dans un milieu aqueux et qu'il est difficile de savoir si la solution aqueuse influence l'intensité du groupement à l'interface entre la monocouche et la solution.

4.1.5 Analyse

Dans cette section, nous avons montré qu'il était possible de déterminer l'orientation moléculaire des alcanethiols par simulation spectrale. L'analyse de la topographie du χ^2 en fonction de l'angle d'inclinaison (α) et de l'angle de torsion (ϕ) est un excellent moyen pour bien visualiser la combinaison de α et ϕ permettant de mieux représenter le spectre expérimental. Cette technique nous a permis de comprendre que les spectres du système C_4/Au ne pouvait être expliqués par un angle d'inclinaison de 30° , mais plutôt par un angle d'inclinaison de 15° . Avec un angle de 15° , l'axe moléculaire du C_4 est beaucoup plus vertical que les longues chaînes d'alcanethiols sans pour autant être moins bien organisé (comme nous l'avons montré au chapitre 3 par microscopie à effet tunnel). Dans ce chapitre, nous avons prouvé que le C_4 formait la superstructure $c(4 \times 2)$, comme pour les longues chaînes, indiquant ainsi que l'auto-organisation des chaînes courtes étaient comparable à celle des chaînes

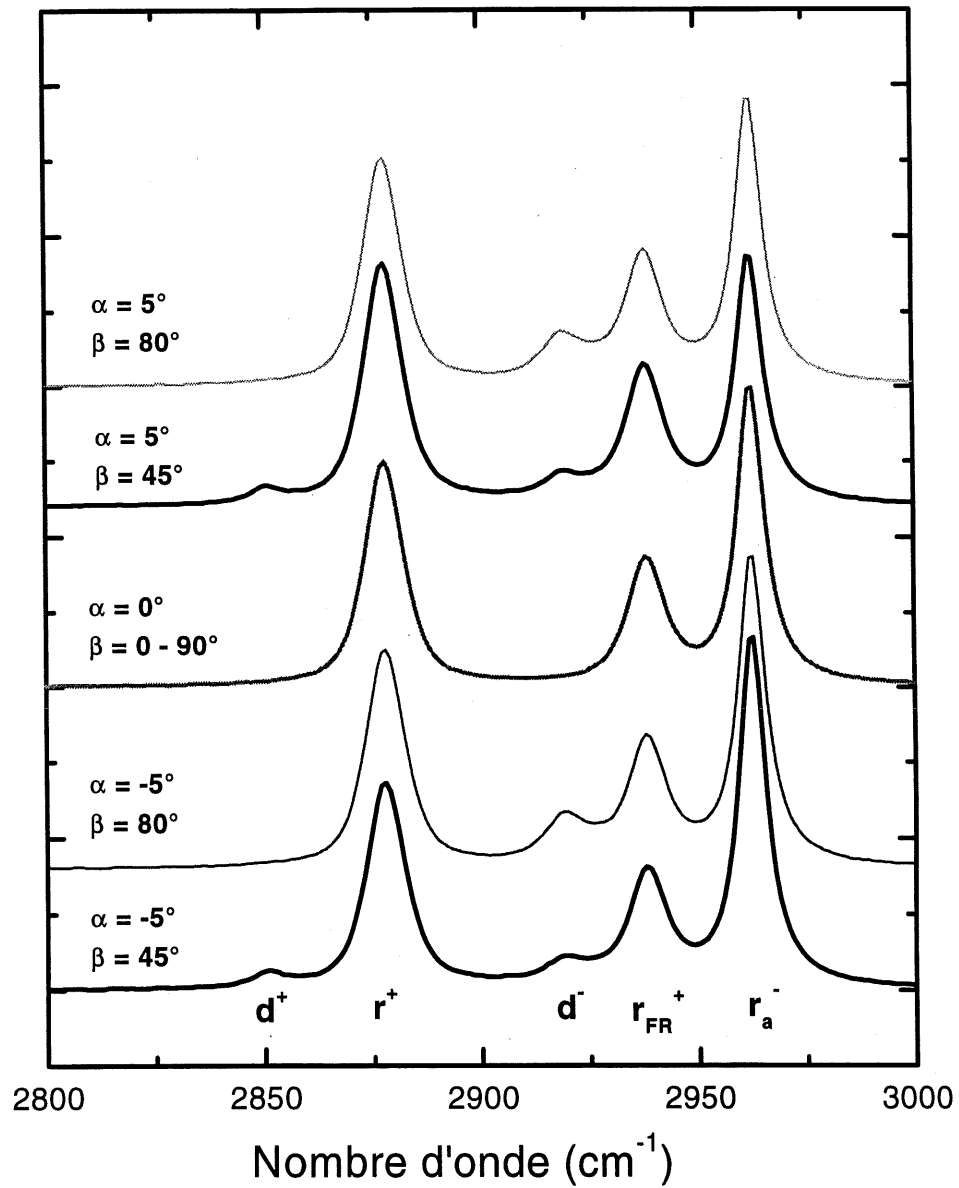


Figure 32. Spectres calculés pour le minimum positif et négatif des angles d'inclinaison de l'analyse spectral du $C_{16} / Ag(111)$

longues d'alcanethiols. Avec un angle d'inclinaison de 15° et une intensité de 1.5 mAu de la vibration ν^+ (2875 cm^{-1}), il faut que le lien C-CH₃ soit pratiquement perpendiculaire à la surface et que le lien S-C soit parallèles à la surface tel que illustré à la figure 33. Pemberton et al (48) ont montré, grâce à la spectroscopie Raman, qu'il est possible en regardant la vibration associé à la liaison S-C, d'en déduire que la liaison S-C (avec la vibration à 655 cm^{-1}) est parallèle à la surface. Cette vibration à 655 cm^{-1} indique qu'il y a présence d'une déformation gauche au niveau de la liaison S-C, illustrant ainsi que celle-ci doit être parallèle à la surface.

Si nous comparons les résultats des simulations spectrales pour l'or et l'argent, nous remarquons immédiatement que l'angle d'inclinaison d'une chaîne longue d'alcanethiol adsorbée sur l'argent est très faible comparativement à l'inclinaison de cette même chaîne sur une surface d'or. Cette faible inclinaison peut-être expliquée par l'hybridation de la liaison M-S-CH₂ différente pour les deux métaux. La géométrie plausible pour la liaison soufre-métal est illustrée à la figure 33 pour l'argent et pour l'or. L'hybridation proposée par plusieurs auteurs (50, 44, 49) pour la chimisorption sur Ag(111) est une hybridation sp, 180° , et une hybridation sp³, 104° , pour la chimisorption sur Au(111). Ces propositions sont basées sur des résultats de spectroscopie infrarouge et de spectroscopie Raman. Les calculs ab-initio de Sellers et al. (28) ont montré que l'énergie minimale pour les thiols adsorbés sur Ag(111) est pour l'hybridation sp à un site tri-coordonnées. Ces calculs ont également indiqué que la distance métal soufre est plus grande pour l'argent (2.332 \AA) que pour l'or (1.905 \AA). Par contre, l'hybridation sp ayant un plus grand caractère S devrait être plus court. Ces résultats montrent donc une particularités de la liaison Ag-S sinon ce résultat montre la faiblesse de la méthode Hartree Fock pour ce genre de calculs. Avec une hybridation sp pour l'adsorption des alcanethiols sur Ag(111), il faut que le lien C-CH₃ soit parallèle à la surface, tandis que le lien S-C sera perpendiculaire à la surface (comme illustré à la figure 33).

L'estimation d'une orientation moléculaire différente pour le C₄ est obtenue avec un modèle très simple d'une molécule dans sa conformation complètement trans. Ce modèle explique très bien les spectres des longues chaînes montrant ainsi sa validité pour ce type de système. Connaissant les limites de ce modèle, la vérification de ce comportement différent, pour le C₄, a été vérifié avec des

simulations de dynamique moléculaire. En plus de nous indiquer l'orientation moléculaire des alcanethiols, les simulations de dynamique moléculaire pourra aussi indiquer si l'interface Au/s influence l'auto-organisation de ces monocouches. Ainsi, il sera possible d'estimer quelles interactions dominant lors de la stabilisation des chaînes courtes et des chaînes longues d'alcanethiols. Ces résultats sont présentés dans les sections suivantes.

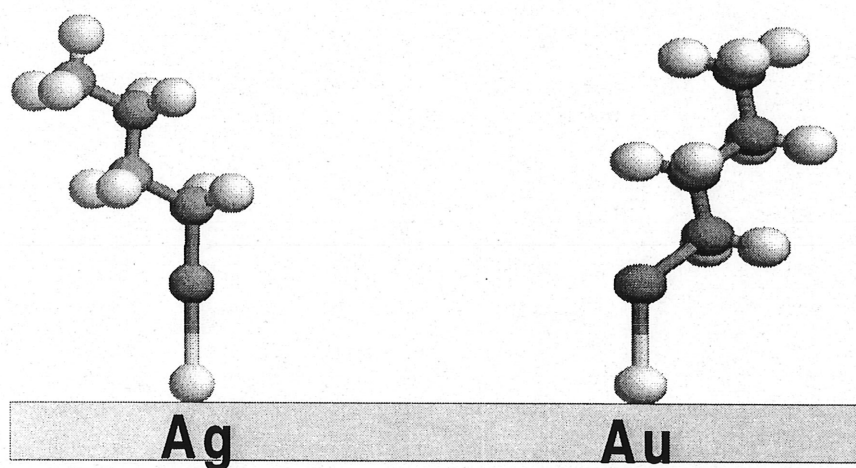


Figure 33. Schéma montrant l'hybridation différente entre une surface d'argent et une surface d'or (hybridation sp pour Ag et hybridation sp^3 pour Au)

4.2 Dynamique moléculaire

Dans cette section, nous examinons plus attentivement l'influence des interactions de van der Waals et l'influence de l'interface Au/S dans l'organisation des chaînes longues et des chaînes courtes d'alcanethiols. Nous avons exécuté des simulations avec le système C_{12}/Au (chaîne longue) et le système C_4/Au (chaîne courte). Le système C_{12}/Au permettra de vérifier notre protocole de simulation car les chaînes longues ont été bien caractérisées par dynamique moléculaire. De façon générale, nous comprendrons mieux les caractéristiques de l'interface Au/S dans la conformation locale des composés chimiques. Dans le cas des chaînes longues, l'équilibre est considérablement influencé par les forces intermoléculaires, tandis que ces forces devraient être moins importantes pour les chaînes courtes. L'interface Au/S devrait alors influencer grandement l'équilibre des chaînes courtes.

4.21 Modèle pour les simulations

Les calculs de dynamique moléculaire sont exécutés avec le programme Tinker (51) développé par Jay Ponder au Washington University School of Medicine. Pour ces calculs, on a utilisé la version 3.6 disponible sur le site web <http://dasher.wustl.edu/tinker/>. Pour le calcul de l'énergie potentiel du système, nous utilisons le champs de force de Amber (24), où tous les atomes sont représentés lors de l'évaluation des interactions entre les molécules. Les paramètres de forces qui représentent l'interaction Au-S proviennent de deux articles (28, 29) et ont été présentés à la section 1.3.3.

Deux types d'hybridations, sp et sp^3 , sont possibles pour représenter la chimisorption du soufre/métal sur Au(111). Le potentiel harmonique représentant ces hybridations est représenté à la figure 34. Cette figure nous montre l'énergie associée à chaque potentiel en fonction de l'angle Au-S-C. Nous remarquons immédiatement la grande différence entre ces deux potentiels. Pour le potentiel sp , les fluctuations thermiques et la compétition dans les interactions (chaîne-chaîne,...) peuvent, en principe, amener une fluctuation du mouvement angulaire. D'un autre côté, le potentiel sp^3 est beaucoup plus

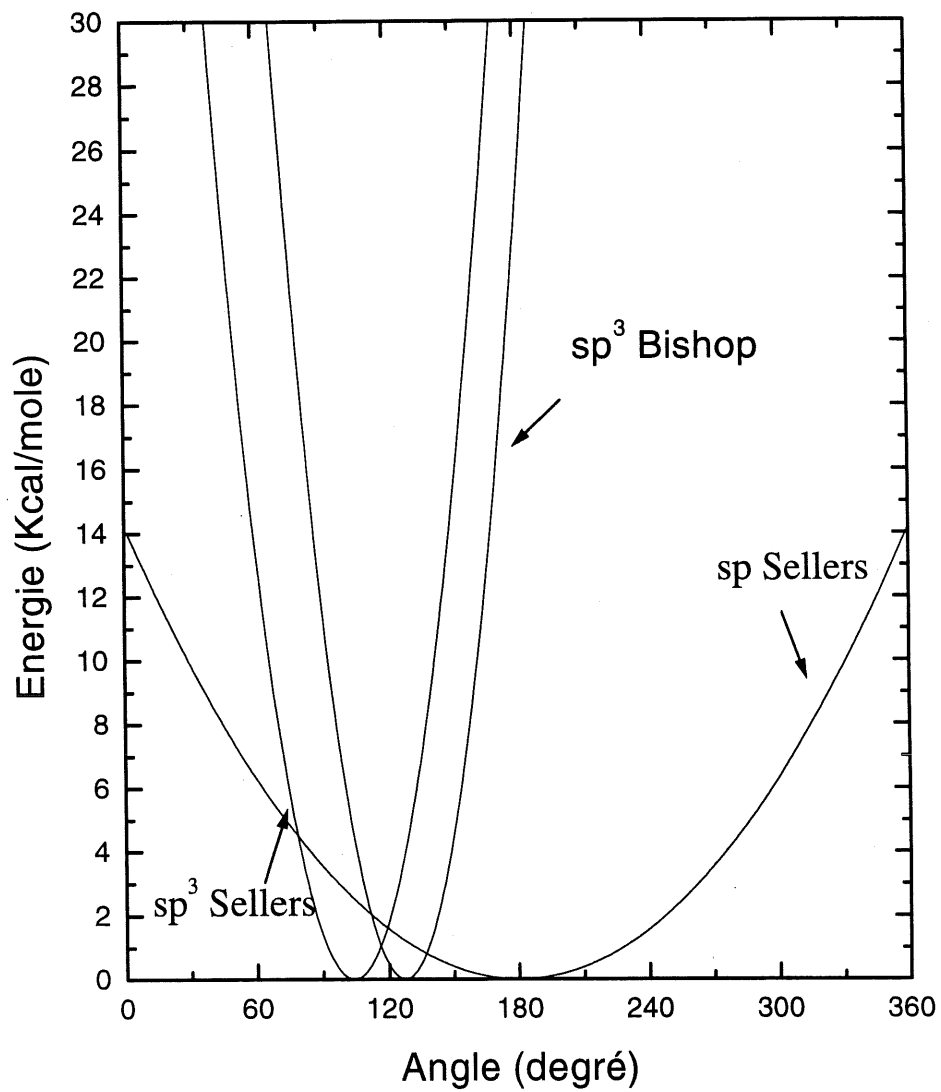


Figure 34. Illustration des potentiels harmoniques utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire

restrictif. Dans ce travail, nous utilisons la représentation sp^3 , parce que les différentes études effectuées par spectroscopie infrarouge montrent que cette hybridation explique le mieux les spectres des alcanethiols (44,48,50). Avec l'hybridation sp^3 , le lien C-CH₃ et le moment dipolaire de r^+ sont quasi-perpendiculaire à la surface, permettant ainsi d'expliquer l'intensité des bandes r^+ dans les spectres infrarouges des alcanethiols adsorbés sur Au(111). Dans le modèle représentant les molécules auto-organisées, un atome virtuel \mathcal{H} est placé au centre d'un site tri-coordonné sur Au(111)(15). L'atome de soufre et l'atome virtuel \mathcal{H} sont fixés dans un réseau $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, relatif au réseau de Au(111), et le lien \mathcal{H} -S est perpendiculaire à la surface de l'or. L'atome virtuel \mathcal{H} représente alors les trois atomes d'or qui forment le site d'absorption à la surface. Il est possible d'utiliser un tel modèle car les expériences de microscopie à effet tunnel (7,8,9) indiquent que les alcanethiols s'absorbent sur des sites tri-coordonné en formant un réseau $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Donc, il est possible d'utiliser un modèle simple où les alcanethiols sont fixes dans ce réseau fondamental sans pouvoir se déplacer d'un site à un autre. La figure 35 montre les quatre molécules situées dans les coins du réseau élémentaire. Sur cette figure, la numérotation des atomes de carbone qui sera utilisée tout au long de cette section est également illustrée.

Les charges utilisées pour les simulations sont calculées au niveau AM1 (52) avec un analyse de Mulliken pour une chaîne de C₁₆/Au, tirés de la littérature (15). De surcroît, nous avons utilisé des charges ab initio calculées par le groupe du Dr. David Jack, de l'Université de Concordia, pour une molécule de C₄. Pour les deux types de charges, la neutralité de la molécule est conservée. Ces charges sont présentées au tableau 4. Les calculs au niveau AM1 étant des calculs semi-empiriques, ces calculs amèneront alors une représentation plus pauvre de l'environnement électrostatique de la molécule comparativement à des calculs ab initio. La grande différence entre les deux méthodes est que les calculs AM1 utilisent des paramètres pour résoudre les intégrales et néglige certains termes de l'hamiltonien contrairement à la méthode ab initio qui est complètement quantique. Donc, les charges obtenues par le Dr. David Jack devraient mieux représenté l'environnement électrostatique de la molécule car ses charges sont obtenues par une méthode purement quantique. Ces deux types de charges permettront de voir l'influence de celles-ci sur le comportement des alcanethiols à la surface de l'Au(111).

Tableau 4. Charges utilisées dans les simulations de dynamique moléculaire, en unité de charge fondamentale.

Atome	Charge (Mulliken)	Charge (Concordia)
H	0.009	0.217309
S	-0.036	-0.392051
C ₁	-0.245	-0.139423
C ₂	-0.153	-0.010853
C ₃	-0.156	0.005205
C ₄	-0.216	-0.073735
H(C ₁)	0.105	0.098094
H(C ₂)	0.105	0.062255
H(C ₃)	0.078	0.007357
H(C ₄)	0.072	0.019379

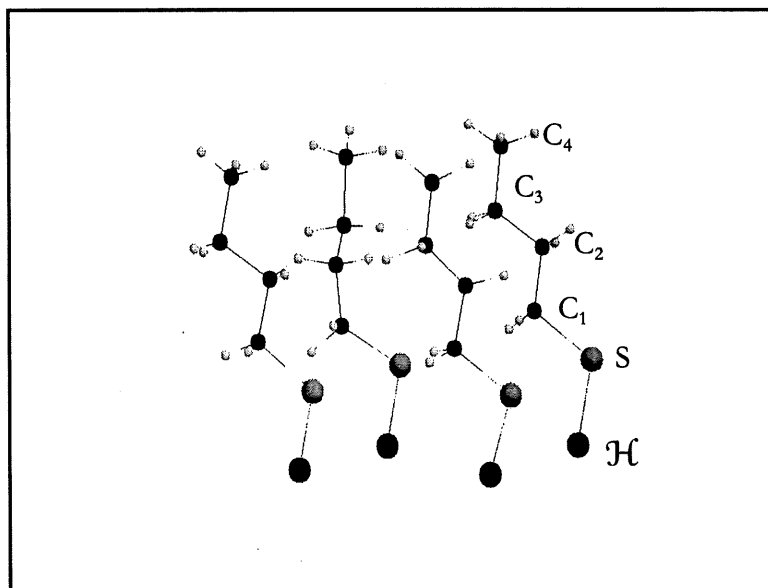


Figure 35. Modèle représentant les molécules d'alkanethiols dans les simulations

4.2.2 Protocole pour les simulations et l'analyse des résultats

Les modélisations par dynamique moléculaire sont exécutées avec l'ensemble canonique (NVT). Une boîte périodique rectangulaire de 29.94 Å x 25.92 Å contient 36 molécules pour une densité de 21.6 Å²/molécule, ce qui correspond au réseau commensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Un article publié par Siepmann et McDonald (60), portant sur l'effet du nombre de molécules dans la boîte périodique, démontre que pour un système avec 30 ou 90 molécules, qu'il n'a pas de différence sur l'angle d'inclinaison moyen et sur la conformation des molécules. Ces calculs nous indiquent que nos résultats pour l'angle d'inclinaison des molécules avec une boîte périodique contenant 36 molécules seront significatifs tandis que la structure finale des molécules est beaucoup plus influencée par la grandeur de la boîte périodique. Dans nos calculs, la distance de coupure pour les interactions non-liantes est de 12 Å. La durée d'équilibration du système est d'environ 100 - 150 ps avec un pas d'intégration de $\Delta t=1$ fs. Pour déterminer quand le système est en équilibre, on trace un graphique de l'énergie potentiel en fonction du temps et lorsque l'énergie potentiel devient constant on considère que le système est à l'équilibre. Le pas d'intégration est sélectionné pour être inférieur à la période la plus rapide de notre système. Pour notre système, cette période est la vibration C-H (~ 3000 cm⁻¹). Le pas d'intégration doit donc être inférieur à 10 fs. Avant de commencer les simulations, nous optimisons les molécules en minimisant l'énergie du système avec la méthode du gradient conjugué (53). Le critère de convergence est de 0.005 Kcal mol⁻¹ Å⁻¹. Afin de s'assurer que les chaînes peuvent échantillonner de grandes régions de l'espace de configuration avant l'arrangement dans un minimum local, chaque système est chauffé d'abord à 1000 K (54). L'utilisation d'un potentiel harmonique pour représenter l'interface Au/S nous permet d'atteindre cette température sans désorption des molécules à la surface Au(111). Une stabilisation du système entre 40 - 100 ps est exécutée à cette température élevée. Par la suite, le système est refroidi à un taux de 30 itérations par Kelvin jusqu'à la température de la pièce (300 K), pour les charges de Mulliken. Un taux deux fois plus lent est utilisé avec les charges provenant de Concordia; en utilisant 30 itérations par Kelvin dans les simulations avec les charges provenant de Concordia l'équilibre était difficile à atteindre. L'environnement électrostatique étant complètement différent entre les deux systèmes, il est normal que le taux de refroidissement nécessaire pour équilibrer les molécules soit différent.

Pour faciliter la comparaison avec les résultats de spectroscopie infrarouge, les résultats sont analysés en calculant l'angle d'inclinaison pour tous les plans H-C_n-H, l'angle de torsion du plan moléculaire, les dipôles d⁺ et d⁻ pour tous les carbonnes, le dipôle r⁺ et l'angle entre H-S-C₁ pour tous les molécules de la boîte périodique durant les simulations. L'angle d'inclinaison est l'angle entre le vecteur, **A**, normal au plan formé par les atomes H-C-H et le vecteur, **B**, normal à la surface. L'angle d'inclinaison d'un plan CH₂ est obtenu alors avec l'équation suivante:

$$\theta = \arccos\left(\frac{\vec{A} \cdot \vec{B}}{|\vec{A}||\vec{B}|}\right) \quad [4.2]$$

L'angle de torsion, ϕ , est l'angle entre le vecteur **E** (obtenu à partir du produit vectoriel entre le vecteur, **C**, représentant l'axe moléculaire, et le vecteur normal à la surface, **D**) et le vecteur, **F**, qui est le vecteur normal au plan moléculaire C-C-C. L'équation pour l'angle de torsion est:

$$\phi = \arccos\left(\frac{(\vec{C} \times \vec{D}) \cdot \vec{F}}{|\vec{C} \times \vec{D}||\vec{F}|}\right) \quad [4.3]$$

Pour les dipôles d⁺, d⁻ et r⁺, on calcul le cos² θ afin de comprendre le comportement des spectres infrarouges en fonction de la température. Pour le dipôle d⁺, θ est l'angle entre la normale à la surface et un vecteur perpendiculaire à l'axe moléculaire. Pour le dipôle d⁻, θ est l'angle entre la normale à la surface et un vecteur perpendiculaire au plan moléculaire C-C-C. L'angle θ du dipôle r⁺ est l'angle entre la normale à la surface et un vecteur parallèle au lien C-CH₃. Nous calculons, de plus, l'angle entre les atomes H-S-C₁ pour vérifier la déviation de cette angle par rapport à l'angle optimale proposée par le champs de force. Pour tous ces angles, nous avons fait un histogramme avec toutes les molécules de la boîte périodique pour ensuite tracer la meilleure gaussienne pour cette histogramme.

4.2.3 Résultats pour le C₁₂/Au(111) avec les constantes de forces développées par Bishop

Les figures 36 et 37 représentent la variation de l'angle d'inclinaison pour le plan H-C-H des carbonnes (C₁, C₂, C₃) et de l'angle de torsion du plan moléculaire C-C-C en fonction de la température. Le

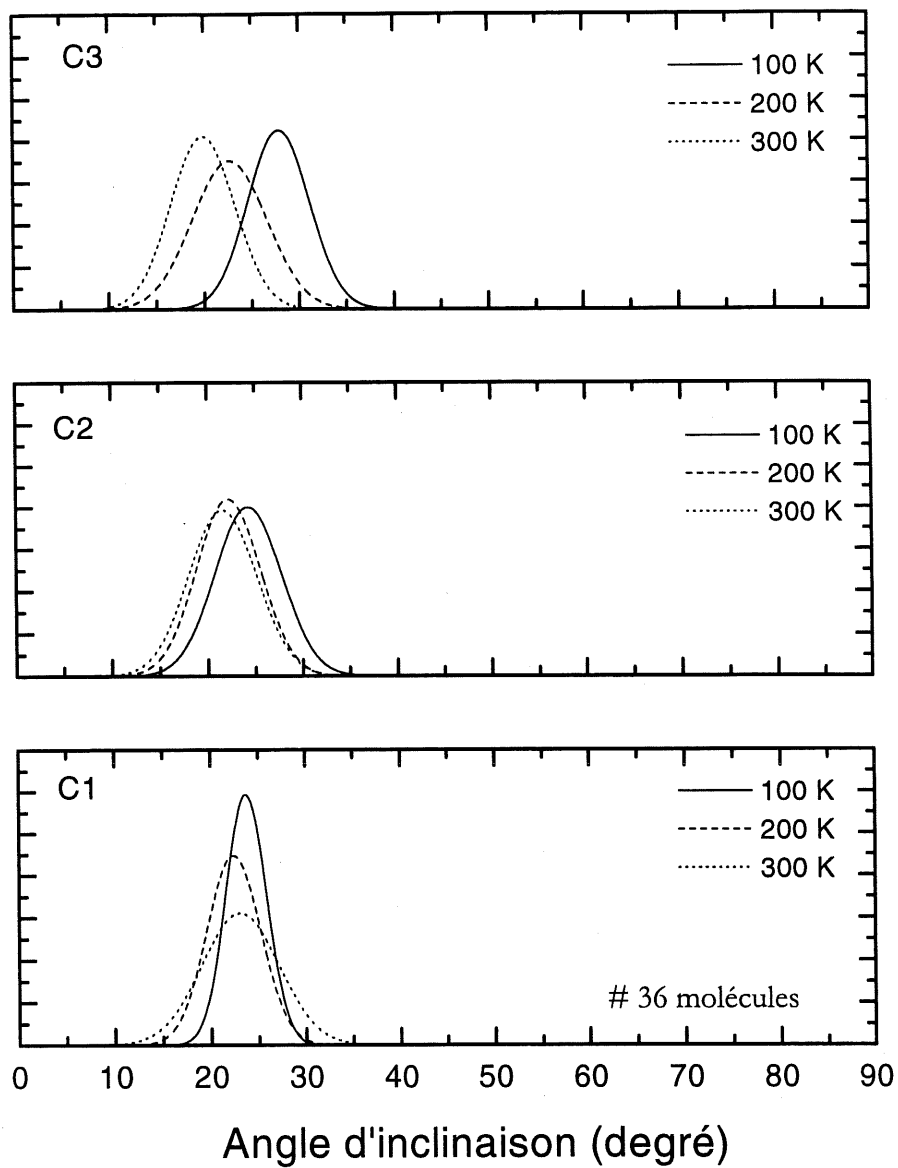


Figure 36. Distributions des angles d'inclinaison pour les carbonnes C₁, C₂, C₃ pour le système C₁₂/Au

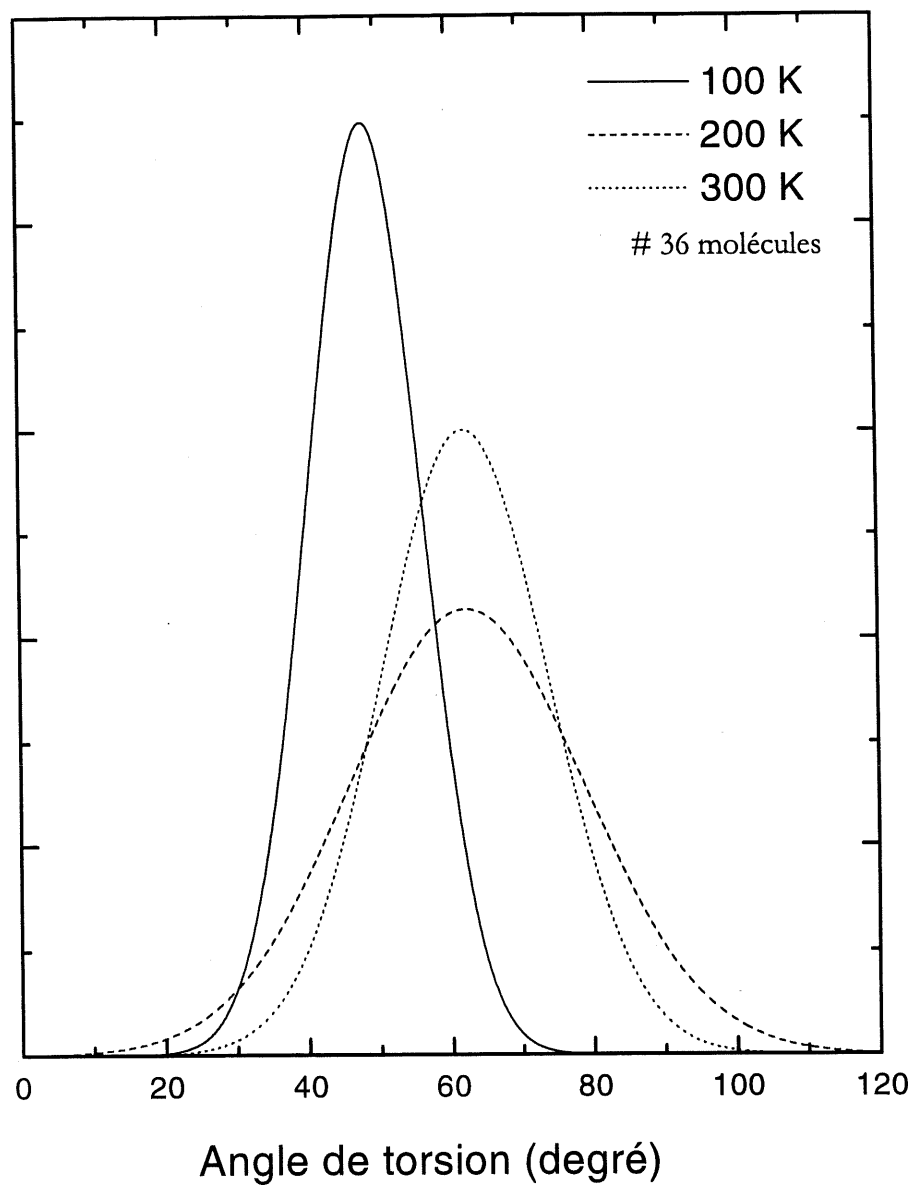


Figure 37. Distribution de l'angle de torsion à 100, 200 et 300 K pour le système C_{12}/Au .

tableau 5 illustre le comportement complet de la chaîne de C_{12} en fonction de la température. Nous examinons plus particulièrement ces trois carbones pour évaluer l'influence de l'interface Au/S sur la molécule de C_{12} et pour faciliter la comparaison avec $C_4/Au(111)$. La figure 36 et le tableau 5 indiquent un comportement différent en fonction de la température pour les carbones C_1 et C_2 , comparativement au reste de la chaîne. La variation de l'angle d'inclinaison est beaucoup moins marquée pour ces deux carbones. La figure 36 nous montre également que la largeur à mi-hauteur pour le C_1 passe de 4.5° à 9.0° entre 100 K et 300 K, comparativement aux carbones C_2 et C_3 où cette largeur demeure autour de 8.0° . Ces observations indiquent que les carbones C_1 et C_2 sont beaucoup moins flexibles que les autres carbones en fonction de la température. L'interaction Au/S selon ces informations, joue un rôle important dans l'organisation de la monocouche car celui-ci est très rigide malgré que les forces intermoléculaires de la chaîne alkyle aimeraient incliner la molécule encore plus. L'angle d'inclinaison moyen de la chaîne est de 20° à 300 K et de 27° à 100 K. Comparons nos résultats à ceux obtenus par Hautman et Klein (13). Les simulations de Hautman et Klein ont été exécuté en utilisant aucune contrainte pour l'angle Au-S-C (modèle I) et dans un deuxième temps, avec un potentiel harmonique pour représenter l'angle Au-S-C(modèle II). Ils ont trouvé un angle d'inclinaison à 300 K de 19.6° avec le modèle II pour un système C_{16}/Au qui est un système qui se compare à celui exécuté dans ce mémoire. Tao et al (15) ont trouvé en angle d'inclinaison de 29.9° pour ce même système en optimisant la géométrie à 0 K avec un potentiel harmonique représentant l'angle Au-S-C.

La figure 37 représente la distribution de l'angle de torsion en fonction de la température. On constate que l'angle de torsion passe de 60° à 48° entre 300 K et 100 K et la largeur à mi-hauteur de la distribution, de 39° à 18° . Les simulations de Hautman et Klein(13) avec le modèle II ont obtenu un angle de torsion de 124° à 300 K, avec une distribution très large. Klein et al (14) ont également étudié l'influence de la température sur l'angle de torsion mais seulement en utilisant le modèle I. Ils ont trouvé un angle de torsion constant entre 300 K et 200 K de $\pm 50^\circ$. Les résultats présentés aux figures 36 et 37 illustrent que l'abaissement de la température augmente l'organisation dans la monocouche, permettant ainsi d'obtenir la géométrie optimale pour le C_{12} . Cette géométrie correspond a un angle d'inclinaison de 27° avec un angle de torsion de 48° , en accord avec les résultats

des simulations spectrales dans la section 4.1.

Tableau 5. Angles d'inclinaison du plan H-C_n-H pour tous les carbones formant la chaîne d'alkyle du système C₁₂/Au en fonction de la température

T (K)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
300	23 ^a	21	20	20	20	20	20	20	21	19	19
200	22	22	23	23	23	22	23	23	21	21	20
100	24	24	28	28	27	27	28	28	27	28	27

a: l'erreur sur les angles est de $\pm 1^\circ$

La figure 38 illustre le profil de la densité des atomes de carbones dans la direction normale à la surface pour trois températures différentes. À 200 K et 100 K, le profil présente une configuration en doublet, dans lequel le lien C-C prend une des deux configurations bien définies. Les liens C-C paires (C_{paire}-C_{impaire}) sont quasi-parallèles à la surface (séparation petite de z), tandis que les liens C-C impaires (C_{impaire}-C_{paire}) sont toujours quasi-perpendiculaire à la surface (séparation plus grande de z). Les résultats de Klein et al (14) en fonction de la température démontrent également ce phénomène à basse température. En augmentant la température, l'agitation dans la monocouche augmente permettant ainsi la création de défauts dans les molécules et des conformations légèrement torsionnées par rapport à la configuration optimale. Cette agitation est observable dans le profil de la densité à 300 K : la configuration en doublet est masquée par l'élargissement du profil pour chaque carbone. Le profil à 300 K, illustré à la figure 38, montre bien une diminution de l'amplitude des distributions amenant du même coup un élargissement de celles-ci. Ce profil présente une alternance dans l'amplitude des carbones paires et impaires. Ce phénomène a également été noté par Klein (13) ainsi que Harris (61) à 300 K. Klein interprète ce phénomène comme une indication que la chaîne préfère effectuer une torsion autour de l'axe contenant les carbones paires incluant le soufre qui est fixe à la surface. Ce graphique permet également d'observer l'effet de la variation de l'angle d'inclinaison sur la hauteur des différents carbones avec la température. On remarque que le dernier carbone (C₁₂)

s'approche de la surface à 100K, tandis que le premier carbone n'est pas affecté par la variation de température (comme l'illustre la ligne pointillée). Ce déplacement s'explique simplement par l'augmentation de l'angle d'incidence de ces carbones (tableau 5).

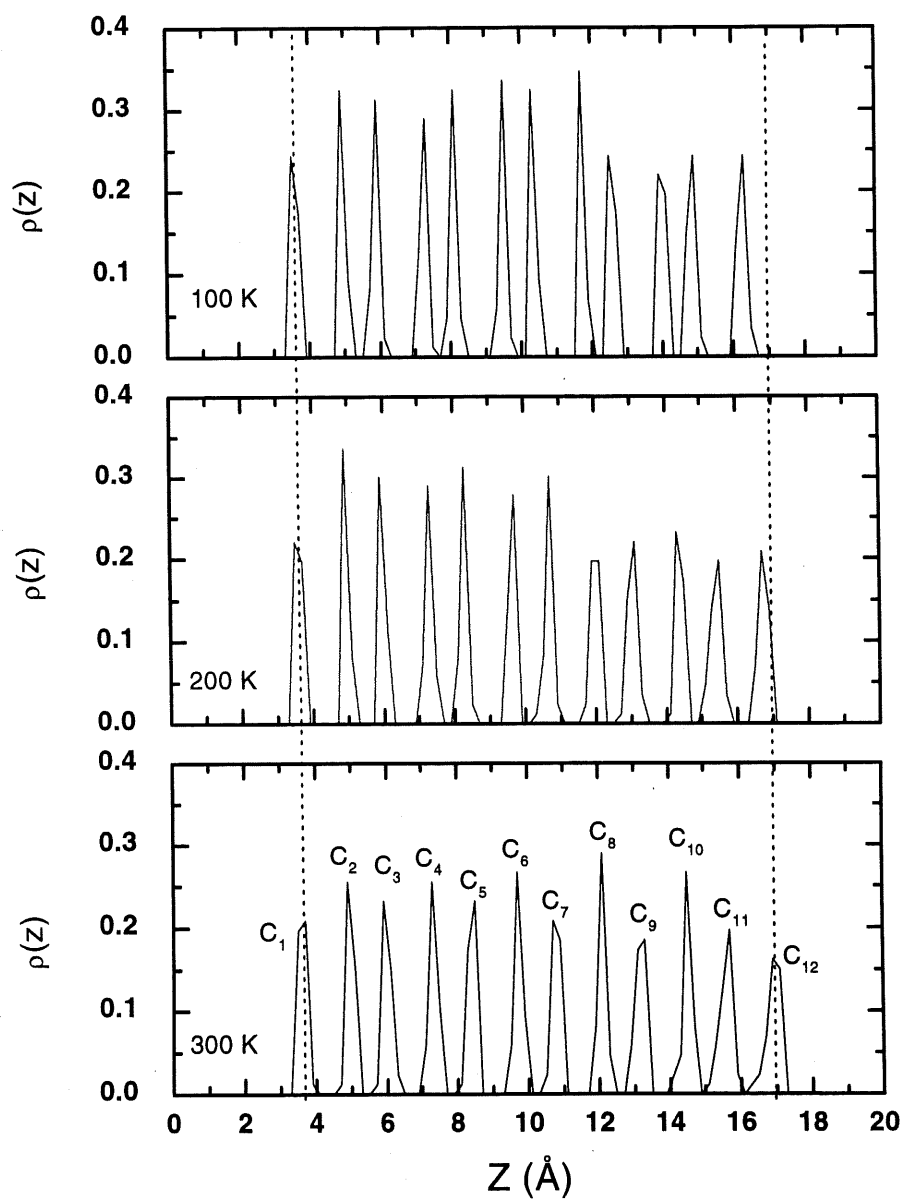


Figure 38. Profils de densité de la hauteurs des carbones pour le dodécaneéthiol à 100, 200 et 300 K.

Il est possible d'examiner les fluctuations à l'interface air/molécule en calculant la variance au niveau du CH₃ en fonction du temps et de la température. Il s'agit seulement de calculer $\sigma_z = (\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2)^{1/2}$ tout au long de la simulation. La valeur de σ^2 contient la contribution du désordre statique (défauts intramoléculaires) et des fluctuations dynamiques. Le désordre statique et dynamique de la monocouche contribuent aux intensités mesurées dans des expériences de diffractions de faisceau d'hélium par de telles surfaces(62). La valeur de σ passe de 0.18 Å à 0.10 Å pour des températures 300 K et 100 K respectivement. L'augmentation de σ pour les températures élevées illustre bien l'augmentation du désordre thermique dans la monocouche avec le chauffage. Pour une simulation de C₁₆/Au, Hautman et Klein (13) trouvent un σ de 0.23 à 150 K et 0.40 à 300 K. Pour ces simulations, l'angle entre Au/S n'était pas contraint avec un potentiel harmonique, permettant ainsi une plus grande fluctuation dans la hauteur de la molécule contrairement à nos simulations où l'angle Au-S-C est contraint avec un potentiel harmonique.

Regardons maintenant la structure finale des molécules. La figure 39, représente le schéma des structures c(4x2) et (2x1). La majorité des études de dynamique moléculaire portant sur les alcanethiols adsorbés sur Au(111) examinent la différence d'énergie entre ces deux structures afin de mieux comprendre les interactions en jeu dans l'obtention de ces structures et par conséquent mieux comprendre les résultats de microscopie à effet tunnel. Les cercles plus foncés représentent les atomes de soufres sur les sites tri-coordonnés fcc, tandis que les cercles ombragés indiquent une orientation différente de la chaîne d'alcanethiols tel qu'indiqué par les flèches. Les images STM (9) révèlent clairement que la structure c(4x2) est la plus stable. Or, les calculs de dynamique moléculaire (14) indiquent que la structure avec quatre molécules par cellule unitaire (c(4x2)) est 1.4 kcal/mol plus élevée que la structure avec deux molécules par cellule unitaire à 50 K. Les simulations effectuées par Pertsin et al (57) à 300 K ont également montré que les chaînes longues d'alcanethiols préfèrent la structure avec deux molécules par cellule unitaire. Nos simulations montrent également que le C₁₂ adsorbé sur Au(111) à un minimum d'énergie potentiel lorsqu'il y a deux molécules par cellule unitaire à 300 K, 200 K et 100 K. La figure 40, illustre la structure finale proche à l'interface S-Au obtenue à 100 K.

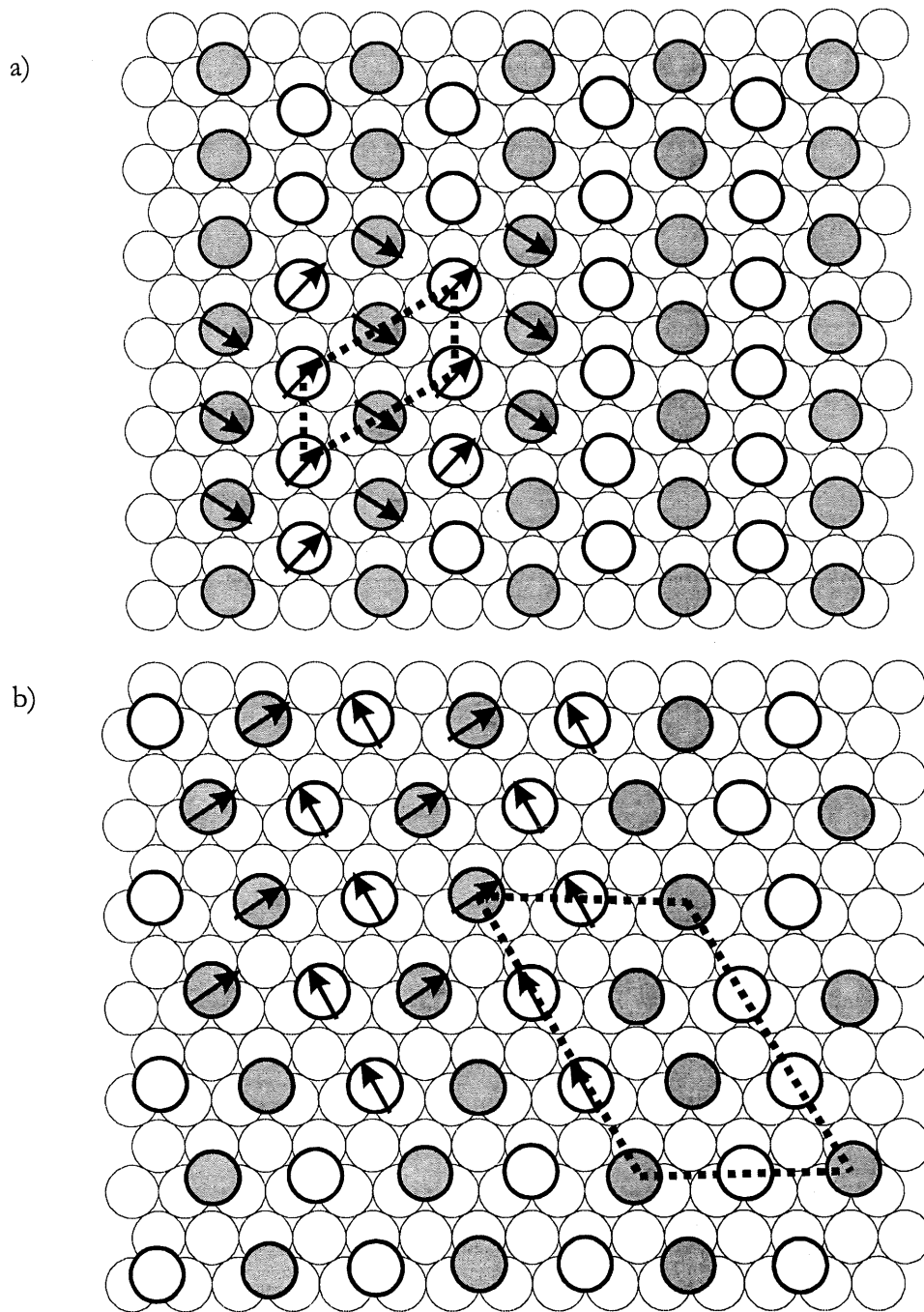
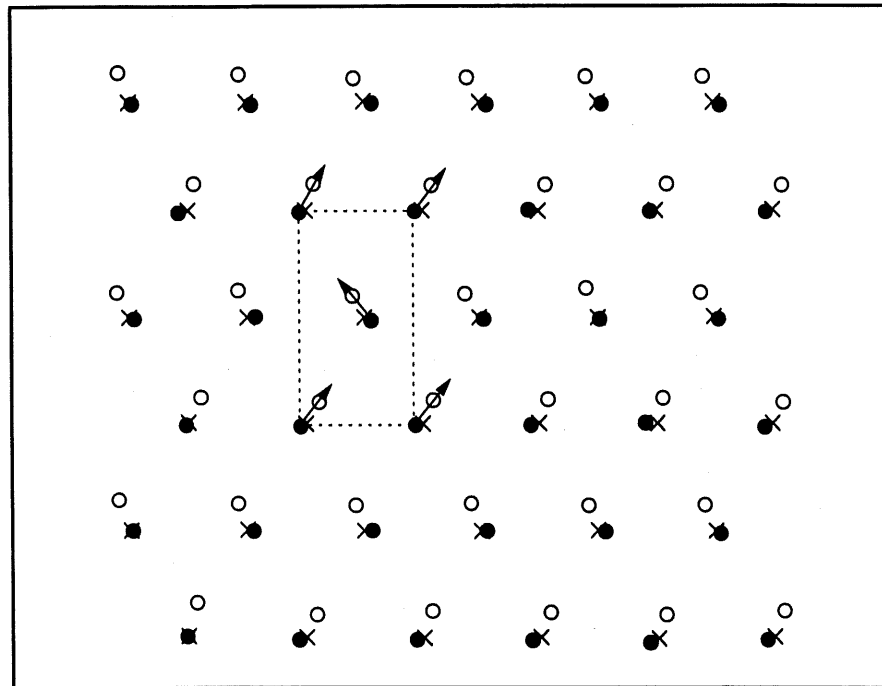


Figure 39. Schéma représentant, a) la structure (2x1) et b) la structure c(4x2) pour les alcanethiols adsorbés sur Au(111).



- S
- C
- × site tri-coordonné

Figure 40. Schéma de la configuration finale à 100 K pour le système C_{12}/Au avec le modèle de Bishop

La figure 40 présente seulement la liaison S-C dans le plan (x,y). Les cercles noirs représentent les atomes de soufre tandis que les cercles vides représentent la carbone. Dans un réseau (2x1) parfait, les molécules sont à 90° les unes des autres. Dans la structure obtenue par simulation, les molécules ne sont pas parfaitement à 90° les unes des autres (comme souvent présenter dans les articles expérimentaux et théoriques). Cette configuration à 90° provient de la comparaison avec les structures obtenue avec les alcanes cristallins (58). Pour avoir cette configuration à 90°, il faudrait que 50% des molécules s'orientent vers les plus proches voisins, tandis que l'autre 50% s'orientent dans la direction du deuxième plus proche voisin. Pour nos simulations, toutes les molécules semblent s'orienter davantage dans la direction du plus proche voisin, amenant ainsi un angle de 120°. Cette figure illustre aussi que certains atomes de soufres ne sont pas parfaitement au-dessus d'un site tri-valent (X). Cette légère déviation se voit également à la figure 41, où la distribution pour l'angle Au-S-C pour T = 300 K, 200 K et 100 K est montrée. On constate que l'angle Au-S-C est bien situé près du centre du puits de potentiel ($\sim 3^\circ > \theta_{eq} = 127^\circ$). À 300 K, la distribution est plus large, mais la gamme des angles disponibles à cette température est beaucoup plus grande (comme indiquée à la figure 41 par la ligne pointillée).

4.2.4 Le C₄/Au(111) avec les constantes de forces développées par Bishop et par Sellers

Il existe présentement aucune étude de dynamique moléculaire consacrée exclusivement aux chaînes courtes. Garisson et al (56) ont étudié les différentes possibilités pour la structure c(4x2). La structure qu'ils trouvent pour les chaînes courtes est différente de celles des chaînes longues. Ce résultat ne concorde pas avec nos résultats de microscopie à effet tunnel qui montrent que la structure c(4x2) du butanethiol est identique à celle observée pour les chaînes longues. La comparaison avec la littérature est donc difficile pour les simulations sur le butanethiol. N'ayant pas de comparaison directe avec la littérature, nous avons utilisé le même protocole pour le C₄/Au que celui utilisé avec le système C₁₂/Au. Les résultats pour le C₁₂ étant en accord avec la littérature, le même protocole peut donc être utilisé pour les chaînes courtes d'alcanethiols. Il sera alors possible de comparer directement les résultats du C₁₂ et du C₄ pour mieux comprendre l'influence de l'interface Au/S sur les premiers carbones de ces deux chaînes d'alcanethiols.

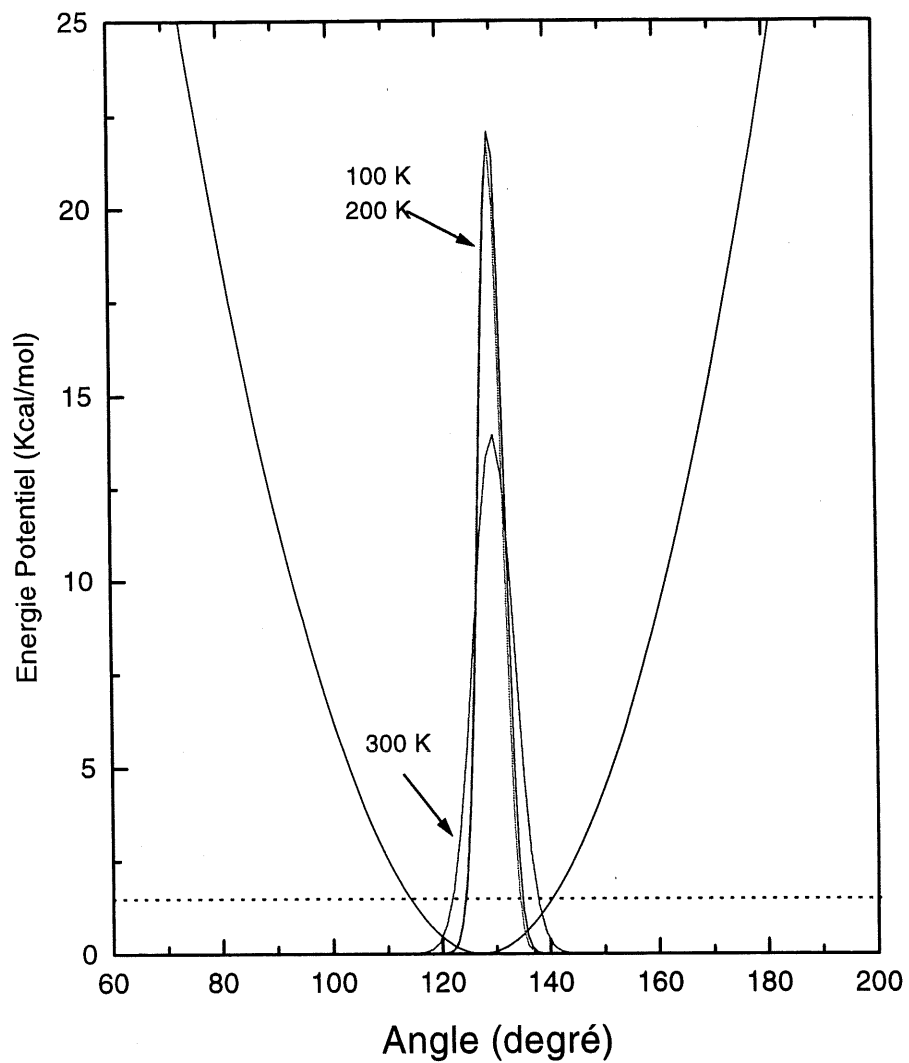


Figure 41. Distribution de l'angle Au-S-C₁ à 100, 200 et 300 K dans le puits de potentiel du modèle de Bishop pour le système C₁₂/Au.

Les tableaux 6 et 7 présentent les résultats pour l'angle d'inclinaison que forme le plan H-C-H avec la normal pour les calculs effectués avec les constantes de forces de Bishop (29) et Sellers (28). Nous constatons que les deux modèles (constantes de force de Bishop et Sellers) n'arrivent pas aux mêmes résultats pour ce qui est de l'angle d'inclinaison des molécules. Le tableau 6 montre également que malgré que les deux types de charges (voir tableau 4) sont complètement différents, ceux-ci n'ont aucune influence sur l'angle d'inclinaison. Par contre, comme on le verra plus loin, les charges auront une influence au niveau de l'angle de torsion.

Tableau 6. Résultats pour les angles d'inclinaison des plans H-C_i-H avec les constantes de forces de Bishop pour le système C₄/Au avec les charges de Mulliken (A) et les charges provenant de Concordia (B)

Température (kelvin)	A C ₁	B C ₁	A C ₂	B C ₂	A C ₃	B C ₃
300	15 ^a	16	13	11	13	13
250		18		16		15
200	19	20	17	16	17	16
100	20	20	19	19	19	18
50		20		19		17

a: l'erreur sur les angles est de $\pm 1^\circ$

Tableau 7. Résultats pour les angles d'inclinaison des plans H-C_i-H avec les constantes de force de Sellers pour le système C₄/Au avec les charges de Mulliken

Température (kelvin)	C ₁	C ₂	C ₃
300	27 ^a	23	22

200	29	25	25
100	28	26	26

a: l'erreur sur les angles est de $\pm 1^\circ$

L'angle d'inclinaison obtenu pour C_4/Au avec le modèle de Sellers (28) est en accord avec les résultats infrarouges(21) pour les chaînes longues, mais ne correspond pas avec nos simulations spectrales pour le C_4 (comme présenté dans la section 4.1) qui montrent clairement que $\theta = 15^\circ$. Par contre, le résultat avec le modèle de Bishop(29) se compare aux résultats des simulations spectrales pour le C_{12} et le C_4 . La principale différence entre les deux modèles est observable à 300 K au niveau du carbone C_1 . Le modèle de Sellers montre une plus grande déviation entre les trois carbones, ce qui implique que le lien S-C est parallèle à la surface. Les défauts gauches sont donc importants au niveau du premier carbone (13) avec un modèle sp^3 (à 104°), tandis qu'avec le modèle sp^3 (à 127°) la molécule serait dans une configuration qui ressemble plus à une conformation *trans*, avec l'énergie potentielle minimale.

Le défaut gauche du premier carbone dans le modèle de Sellers est encore mieux observé en examinant la distribution à 300 K de l'angle Au-S-C (figure 42). L'angle moyen se déplace à droite ($\sim 11^\circ$) de l'angle optimal de 104° pour l'hybridation sp^3 , et à gauche ($\sim 24^\circ$) de l'angle optimal de 180° pour l'hybridation sp . Ce déplacement du centre de l'oscillation pourrait nous indiquer que les constantes de force évaluées par HF ne représentent pas correctement notre système. Les calculs de mécanique quantique de Sellers (28) ont montré deux minimums (104° , 180°) séparés par une barrière de 2.5 Kcal/mol à 123° . La figure 42 indique qu'une partie des molécules de la boîte périodique voudrait franchir la barrière entre les deux hybridations lorsque la simulation est effectuée avec l'hybridation sp^3 . Les résultats avec les constantes de force de Sellers, dans le champ de force de Amber, indiquent que le minimum d'énergie pour le système C_4/Au s'aurait obtenue avec l'hybridation sp . Par contre, les mesures de spectroscopie infrarouge (2) et de spectroscopie Raman (48) pour le système C_4/Au ne sont pas en accord avec cette hybridation. Pour mieux exploiter les constantes de force de Sellers (28), les simulations devraient tenir compte de la possibilité de ces deux hybridations. Pour regarder de plus près cette possibilité, nous avons fait des simulations à l'Université Concordia avec un potentiel qui permet aux molécules de franchir la barrière entre l'hybridation sp^3

et l'hybridation sp . On discutera de ces résultats à la section 4.2.6.

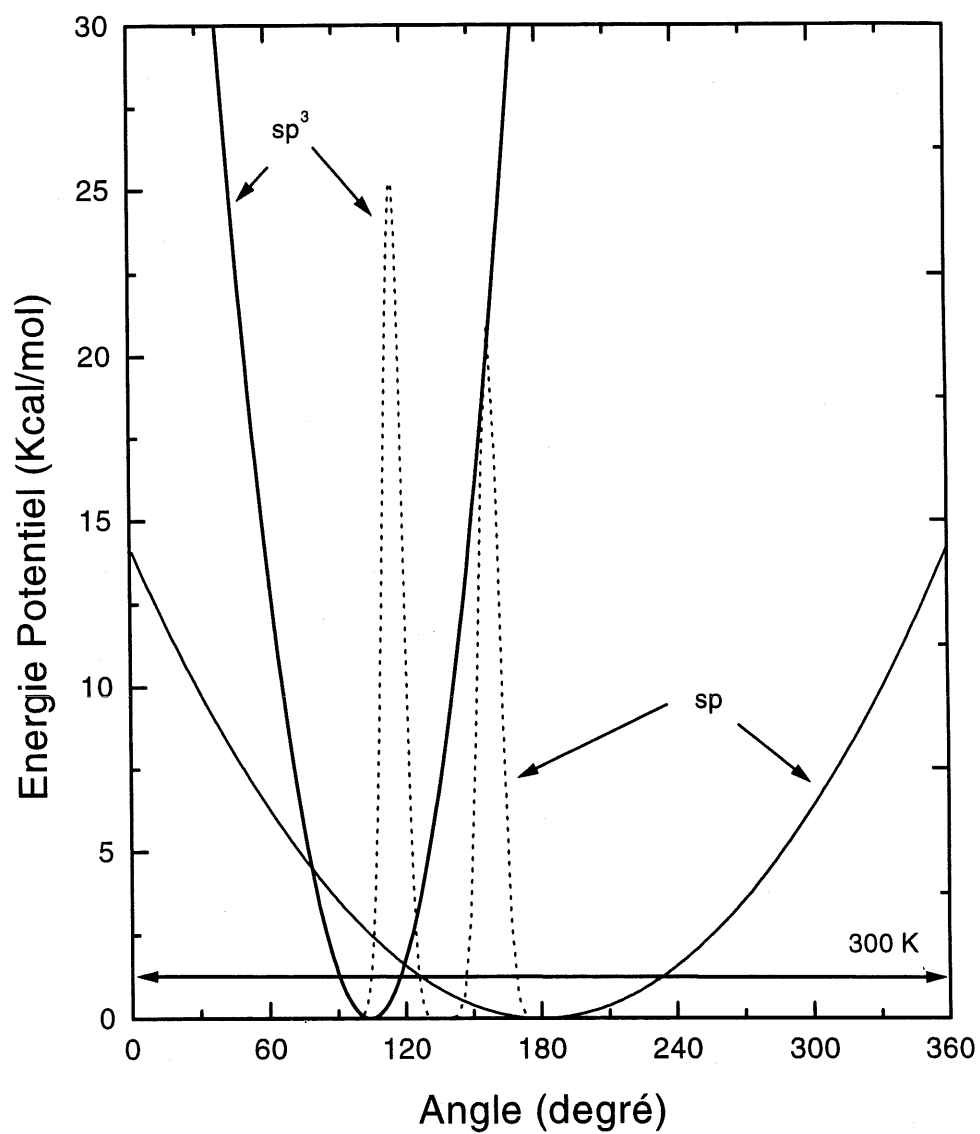


Figure 42. Distribution de l'angle Au-S-C₁ dans le puits de potentiel du modèle de Sellers pour le système C₄/Au

La distribution des angles Au-S-C₁ obtenue avec le modèle de Bishop est présentée à la figure 43. Cette figure montre que les molécules demeurent proche de l'angle minimum dans le puits de potentiel à 300 K $\sim \pm 3^\circ$. Les constantes de force de Bishop et al (29) représentent ainsi beaucoup mieux le comportement du système C₄/Au pour une hybridation sp³. Avec ce potentiel, nous avons calculé la distribution des angles d'inclinaison et de torsion en fonction de la température avec les deux types de charges disponibles. Ces résultats sont présentés au tableau 8 et aux figures 44, 45, 46 et 47.

Tableau 8. Variation de l'angle d'inclinaison moyen et de torsion pour le butanethiol avec le modèle de Bishop pour le système C₄/Au.

Température (Kelvin)	angle d'inclinaison charges de Mulliken	angle d'inclinaison charges Concordia	angle de torsion charges de Mulliken	angle de torsion charge Concordia
300	14 ^a	13	43	24-72
250		16		21-61
200	18	17	56	19-50
100	19	19	59	50
50		19		49

a: l'erreur sur les angles est de $\pm 1^\circ$

Les figures 44 et 45 révèlent que les trois carbones sont influencés par la température. Les simulations avec les deux types de charges ont le même comportement général pour la variation des angles d'inclinaison du plan H-C_n-H. Regardons ce qu'il se produit au niveau des carbones C₁, C₂ et C₃. Les résultats avec les deux charges montrent que le carbone C₂ est le carbone le plus mobile en fonction de la température. Les résultats pour le système C₁₂/Au (figure 34) démontraient plutôt que la mobilité commençait au niveau de carbone C₃. La grande différence entre les deux types de charges est observée avec les résultats du carbone C₁.

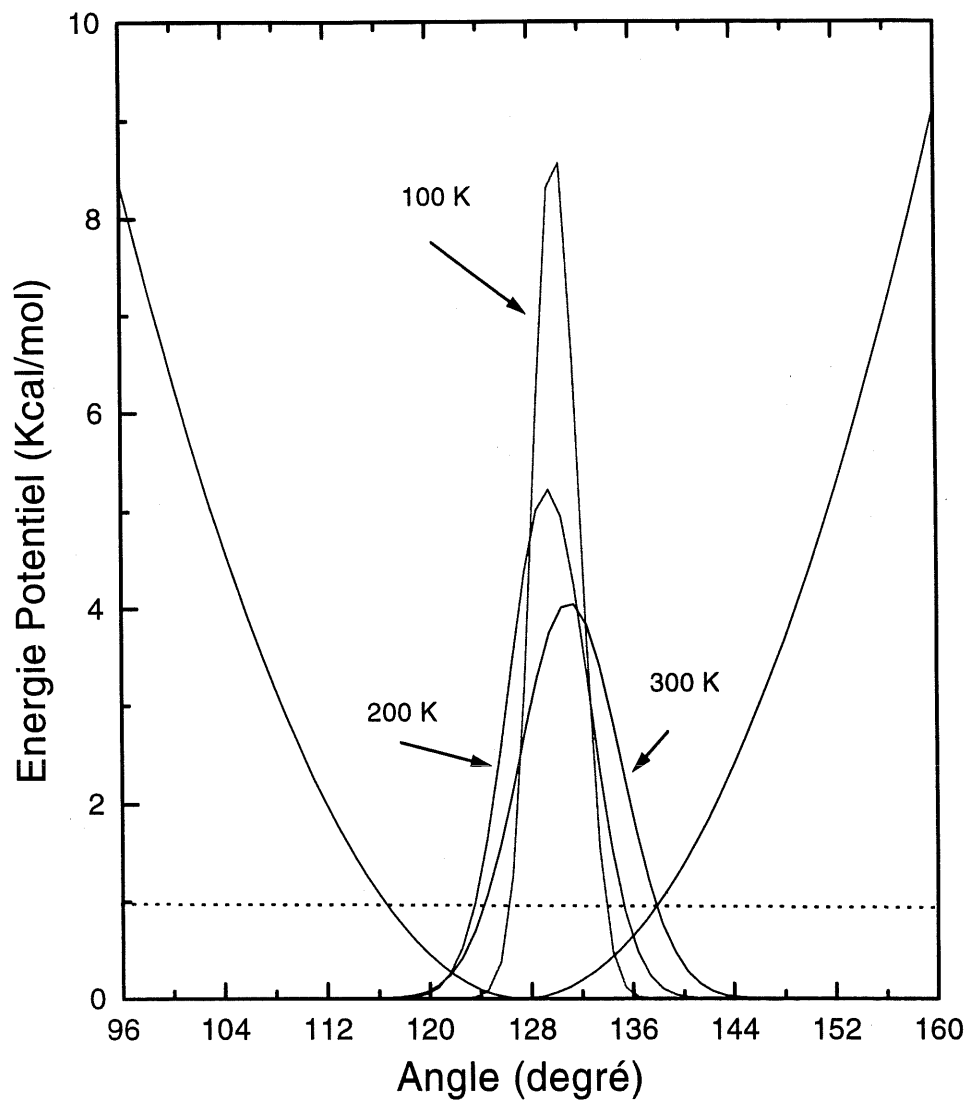


Figure 43. Distribution de l'angle Au-S-C₁ à 100, 200 et 300 K dans le puits de potentiel du modèle de Bishop pour le système C₄/Au

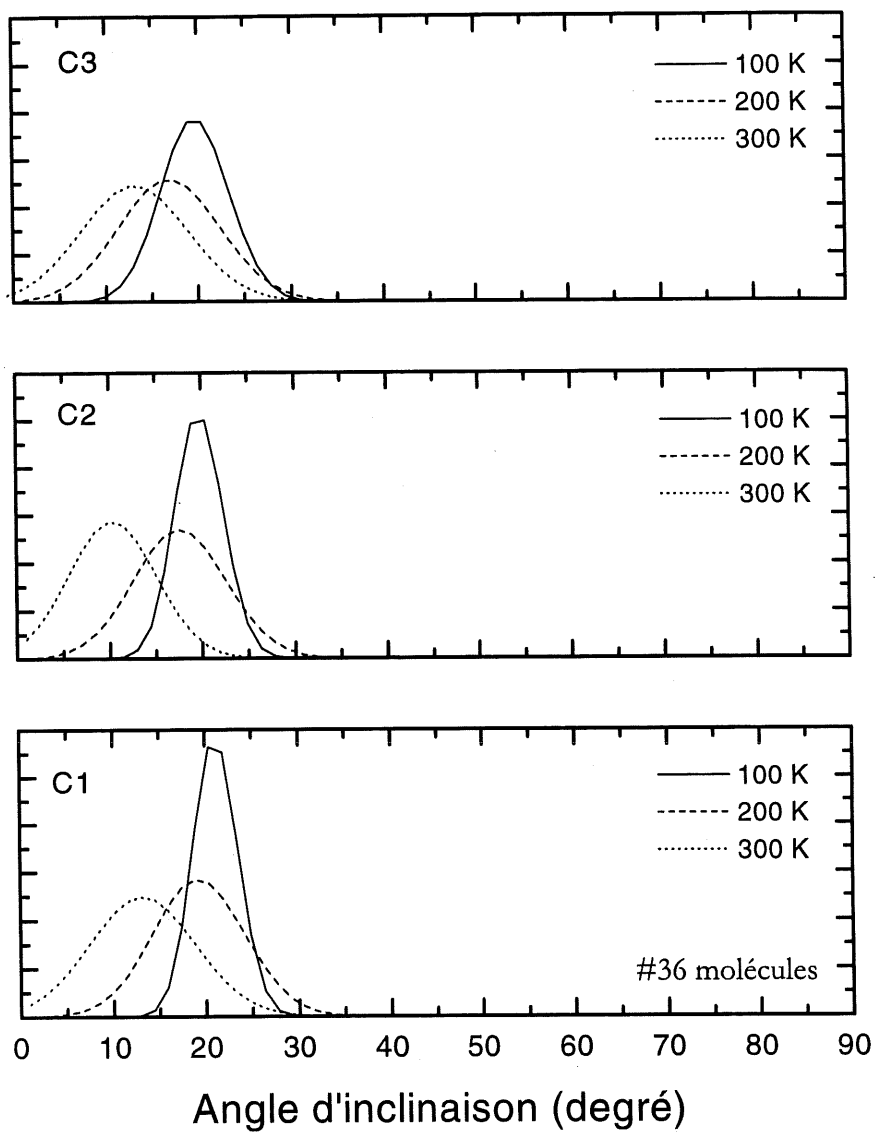


Figure 44. Angle d'inclinaison du plan H-C_n-H à 100, 200 et 300 K pour le système C₄/Au avec les charges de Mulliken

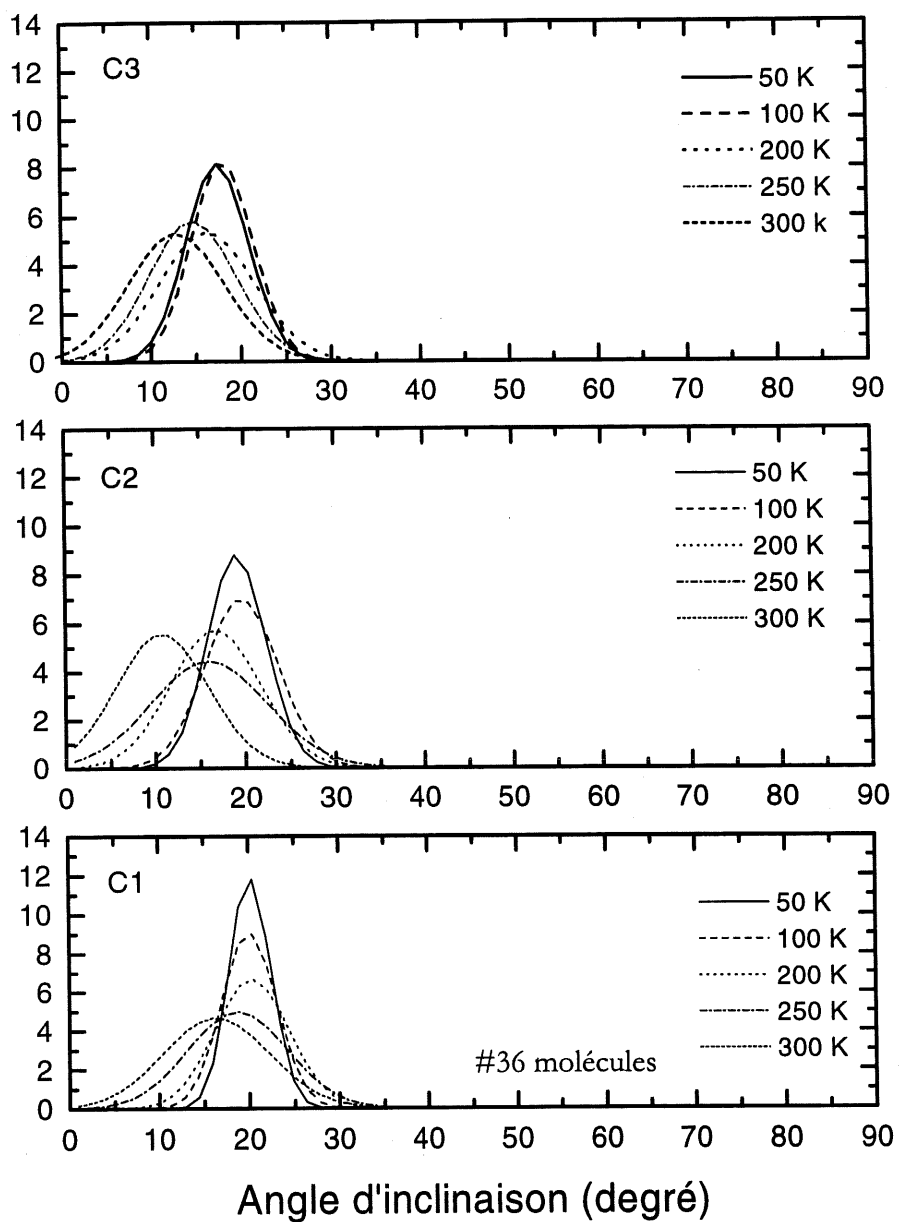


Figure 45. Angle d'inclinaison du plan H-C_n-H à 50, 100, 200, 250 et 300 K pour le système C₄/Au avec les charges de provenant de Concordia

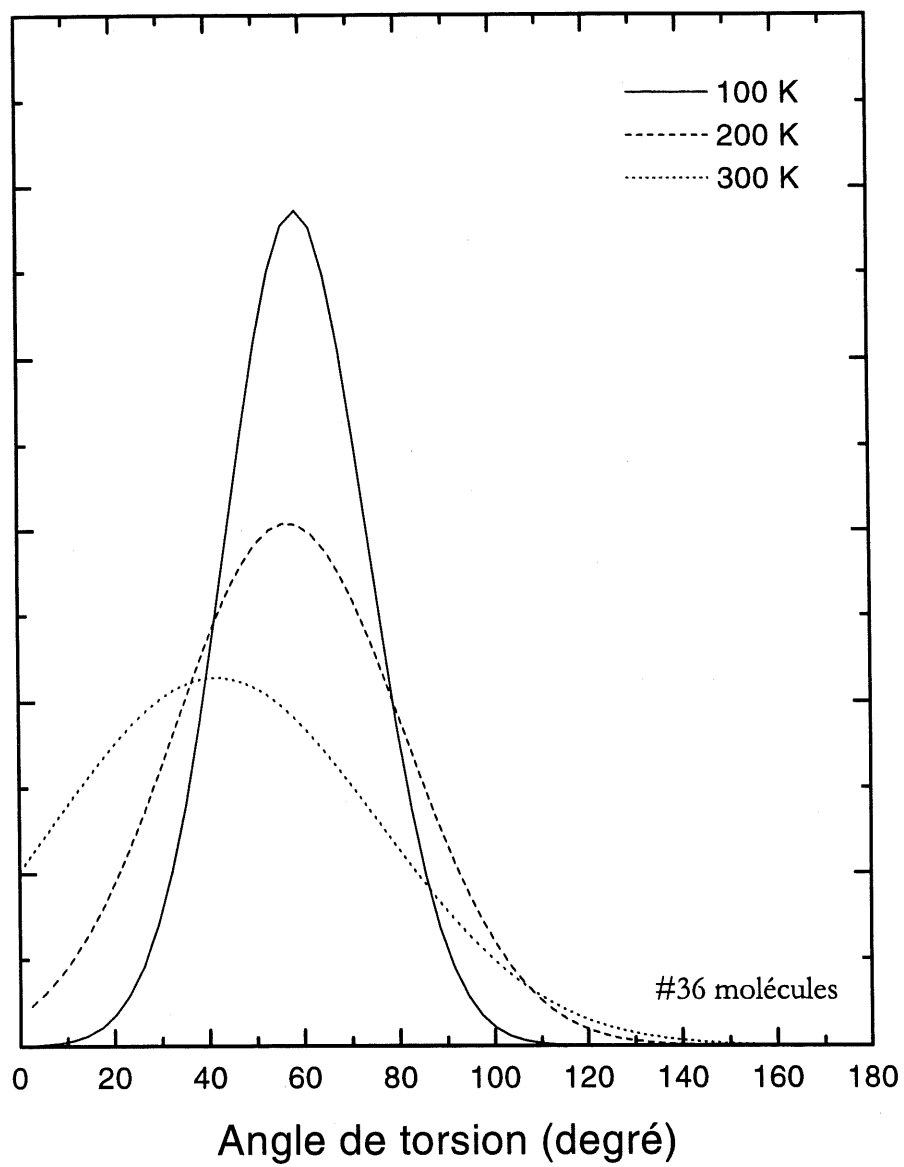


Figure 46. Angle de torsion à 100, 200 et 300 K pour le système C_4/Au avec les charges de Mulliken

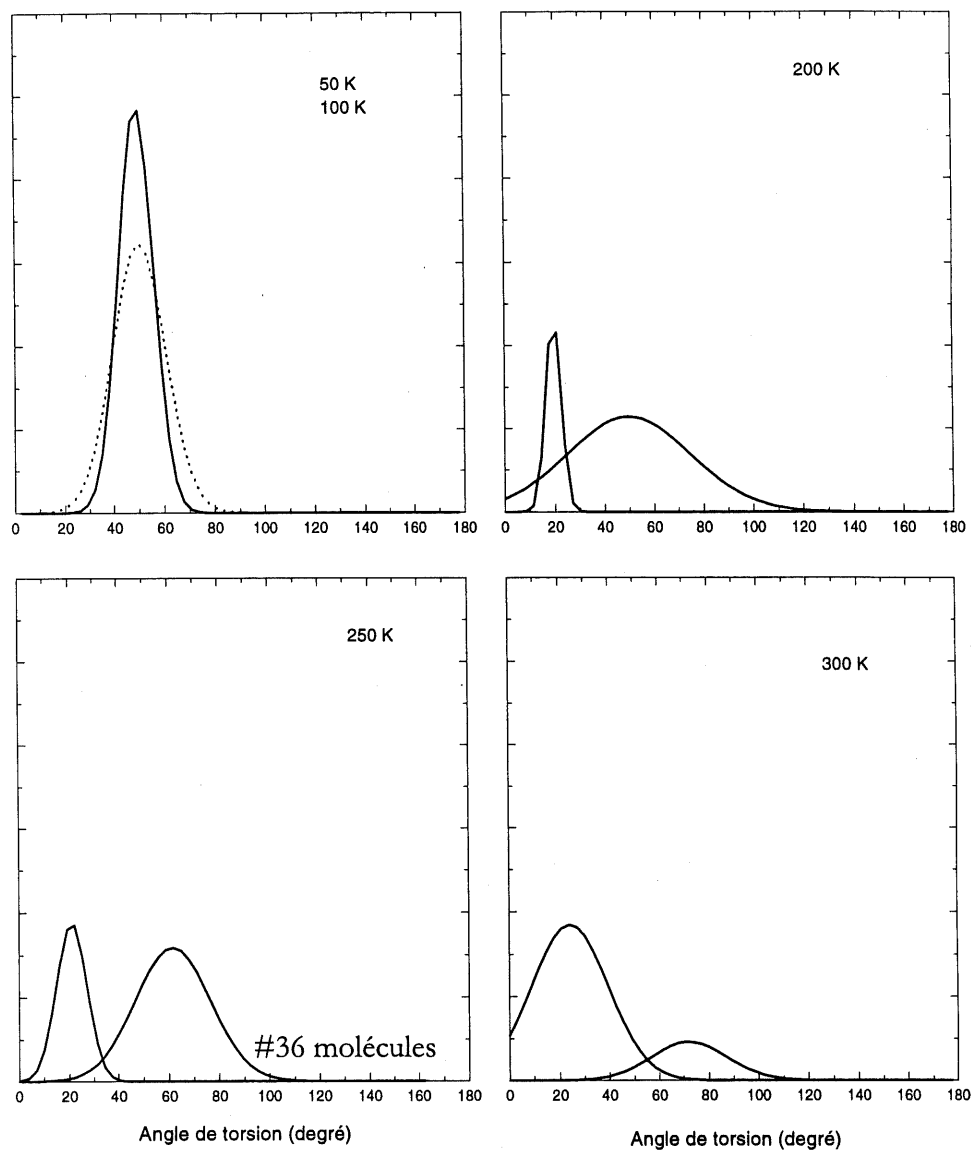


Figure 47. Angle de torsion à 50, 100, 200, 250 et 300 K pour le système C_4/Au avec les charges de provenant de Concordia

La variation de l'angle d'inclinaison pour ce carbone est plus importante avec les charges de Mulliken, où la charge sur le soufre est très faible. Les distributions pour les angles d'inclinaison des systèmes C_4/Au et C_{12}/Au ont montré que les carbones C_1 , C_2 , pour les chaînes courtes, étaient plus mobile en fonction de la température comparativement aux chaînes longues. Ces résultats semblent démontrer que l'interface Au/S devrait jouer un rôle plus grand dans l'organisation de la monocouche de butanethiol que le dodécaneethiol. De plus, les simulations peuvent expliquer la capacité du système C_4/Au de se transformer lentement de $c(4 \times 2)$ vers $p \times \sqrt{3}$, et l'observation de plusieurs structures pour C_4/Au par des équipes de recherches différentes.

À 300K, les simulations spectrales ont montré que les molécules ne prennent pas un angle de torsion bien définies, ce qui le rend difficile à estimer correctement. Les distributions des angles de torsion présentées aux figures 46 et 47 présentent la distribution très large des angles de torsions à 300 K. Les résultats avec les charges provenant de Concordia montrent une évolution des angles de torsion différente de celle obtenue avec les charges de Mulliken. Par contre, la largeur des distributions avec les charges de Mulliken est très grande ($\sim \pm 15^\circ$), permettant ainsi d'avoir deux populations distinctes comme pour les charges provenant de Concordia. L'angle de torsion obtenu à faible température dépend du type de charges utilisés. Avec les charges de Mulliken, nous obtenons un angle $\sim 59^\circ$ comparativement à $\sim 49^\circ$ avec les charges développées à l'Université Concordia. Avec le modèle complètement *trans* des simulations spectrales, nous avons trouvé un angle de torsion $\sim 45^\circ$. Cette valeur est très proche de la valeur estimée avec les charges de Concordia à 50K, où les molécules sont également dans une conformation *trans*, comparativement à une différence de 10° avec les charges de Mulliken. Le calcul des angles de torsions montrent l'importance de bien représenter l'environnement électrostatique afin de bien modéliser la monocouche.

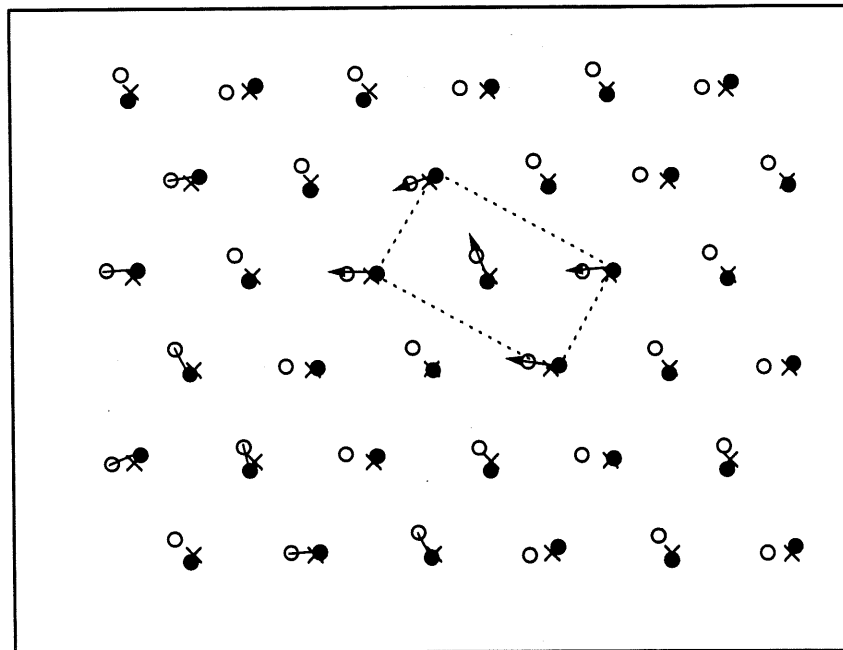
Afin de comparer les résultats de dynamique moléculaire avec ceux de microscopie à effet tunnel, il faut regarder la structure finale que prend les molécules. Nous voudrions bien retrouver la structure $c(4 \times 2)$ à 300 K avec les simulations de dynamique moléculaire, nous permettant ainsi de mieux comprendre les résultats de dynamique moléculaire. La structure que l'on obtient ne correspond pas à un $c(4 \times 2)$, mais pourrait être associée à une variante de la structure (2×1) observée avec le C_{12} . La

structure finale à 100 K est illustrée à la figure 48. Cette figure représente le fait que les molécules sont orientées dans la direction du plus proche voisin, comme pour le système C_{12}/Au . La structure finale à 300 K n'a pas illustré la transition prévue par les simulations de dynamique moléculaire de Garrison et al (56). Dans leurs travaux, ils ont démontrées qu'il y avait une transition à 275 K, où les molécules orientées dans la direction du premier voisin, bougeaient pour s'orienter vers le deuxième plus proche voisin. Nos résultats de microscopie à effet tunnel ont montré qu'il était nécessaire d'avoir un grand domaine ($\sim 225 \text{ nm}^2$, ~ 1000 molécules) afin d'observer un $c(4 \times 2)$ avec une chaîne courte comme le butanethiol. Avec une boîte périodique contenant seulement 36 molécules, il sera impossible de simuler exactement une telle structure. Un plus grand nombre de molécules pour que l'interaction de van der Waals est nécessaire afin de créer la structure $c(4 \times 2)$. Par contre, les résultats pour les angles d'inclinaison et de torsion se comparent très bien avec les résultats expérimentaux.

4.2.5 Comparaison entre de C_{12} et le C_4 pour le modèle de Bishop

Les simulations spectrales démontrent que les chaînes courtes ont un comportement différent des chaînes longues en ce qui attrait à l'angle d'inclinaison ($15^\circ C_4$, $27^\circ C_{12}$). Cette différence devrait se refléter dans l'intensité infrarouge des dipôles. Nous étudions d'abord, le comportement du dipôle r^+ . Ce dipôle représente la vibration symétrique du groupement CH_3 . La figure 49 indique que ce dipôle ne varie pas en fonction de la température pour le C_4 si les charges de Mulliken sont utilisées ceci est contraire à ce que les mesures expérimentales de spectroscopie infrarouge indiquent(55). Par contre, si nous utilisons un meilleur environnement électrostatique, l'augmentation de l'intensité infrarouge est mieux modélisée. Pour le C_{12} , la figure 49 illustre l'influence de la température sur le signal infrarouge du dipôle r^+ . À 300K, le $\cos^2 \theta$ du C_4 est supérieur (~ 0.7) à celui du C_{12} pour les deux modèles électrostatiques. Au niveau expérimental, nous observons très souvent que l'intensité de la bande r^+ est supérieur pour le C_4 comparativement aux chaînes longues (comme l'indique les résultats de dynamique moléculaire).

En examinant les vibrations (figures 50,51,52) $\nu_s(CH_2)$ et $\nu_{as}(CH_2)$, nous remarquons que l'intensité infrarouge de ces modes varie avec la température. L'intensité des vibrations $\nu_{as}(CH_2)$ augmente pour



- S
- C
- × site tri-coordonnée

Figure 48. Schéma de la configuration finale à 100 K pour le système C_4/Au avec le modèle de Bishop avec les charges de Mulliken

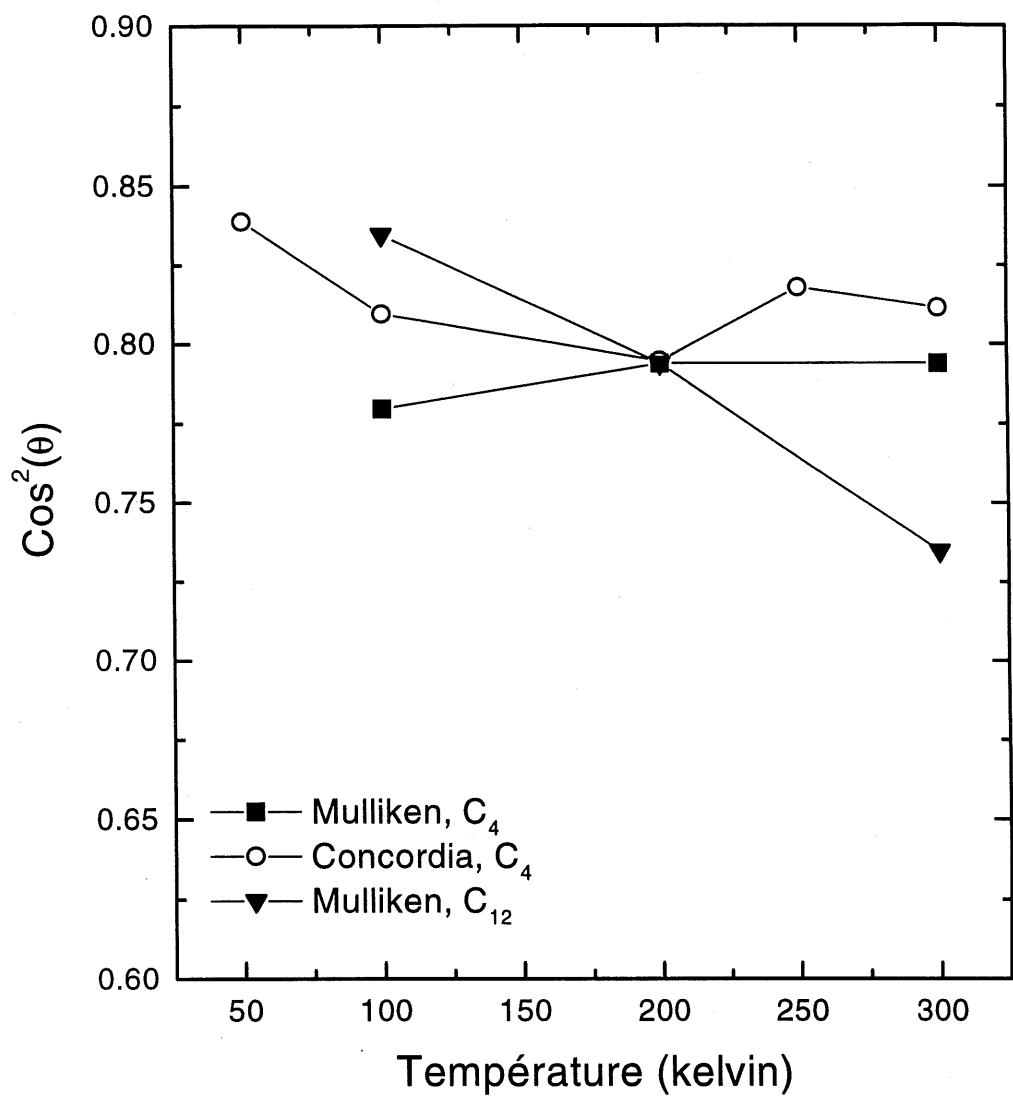


Figure 49. Variation de l'intensité du mode r^+ en fonction de la température pour le C_4 et le C_{12} adsorbés sur Au(111)

le C_4 de façon considérable (figures 50, 51), ce qui devrait s'observer dans les spectres expérimentaux. Les résultats expérimentaux sur le refroidissement du butanethiol exécuté dans notre laboratoire par Jean-François Picard ne permet pas de constater d'une façon irréfutable ce changement, puisqu'il est très difficile d'obtenir d'excellents spectres pour des chaînes courtes dans le vide. Pour comparer les résultats théoriques obtenus par dynamique moléculaire avec les résultats expérimentaux, nous avons calculé le rapport I_{100K}/I_{300K} . Les tableaux 9 et 10 présentent ces résultats.

Tableau 9. Rapport I_{100K}/I_{300K} pour les résultats de dynamique moléculaire pour les dipôles d^+ , d^- des systèmes C_{12}/Au et C_4/Au avec les charges de Mulliken

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
C_{12}											
d^-	0.93 ^a	1.12	1.09	1.61	1.21	1.13	1.51	1.24	1.89	1.94	1.73
d^+	1.37	2.54	4.01	2.89	3.93	6.72	7.22	8.29	4.70	6.39	4.58
C_4											
d^-	5.75	9.99	3.10								
d^+	1.87	3.33	1.30								

a: l'erreur sur ces valeur est d'environ de 10%

Tableau 10. Rapport I_{100K}/I_{300K} expérimentaux et calculées pour les différents dipôles avec les systèmes C_4/Au et C_{12}/Au

	$r^+(\text{calculé})$	$r^+(\text{exp.})$	$d^+(\text{calculé})$	$d^+(\text{exp.})$	$d^-(\text{calculé})$	$d^-(\text{exp.})$
C_4	1.0 ^a (1.03) ^b	1.25	2.04 (1.64)		5.06 (5.57)	
C_{12}	1.14	1.48	4.09	1.47	1.34	1.14

a: charge de Mulliken, b: charge provenant de Concordia, l'erreur sur ces valeurs est d'environ 10%

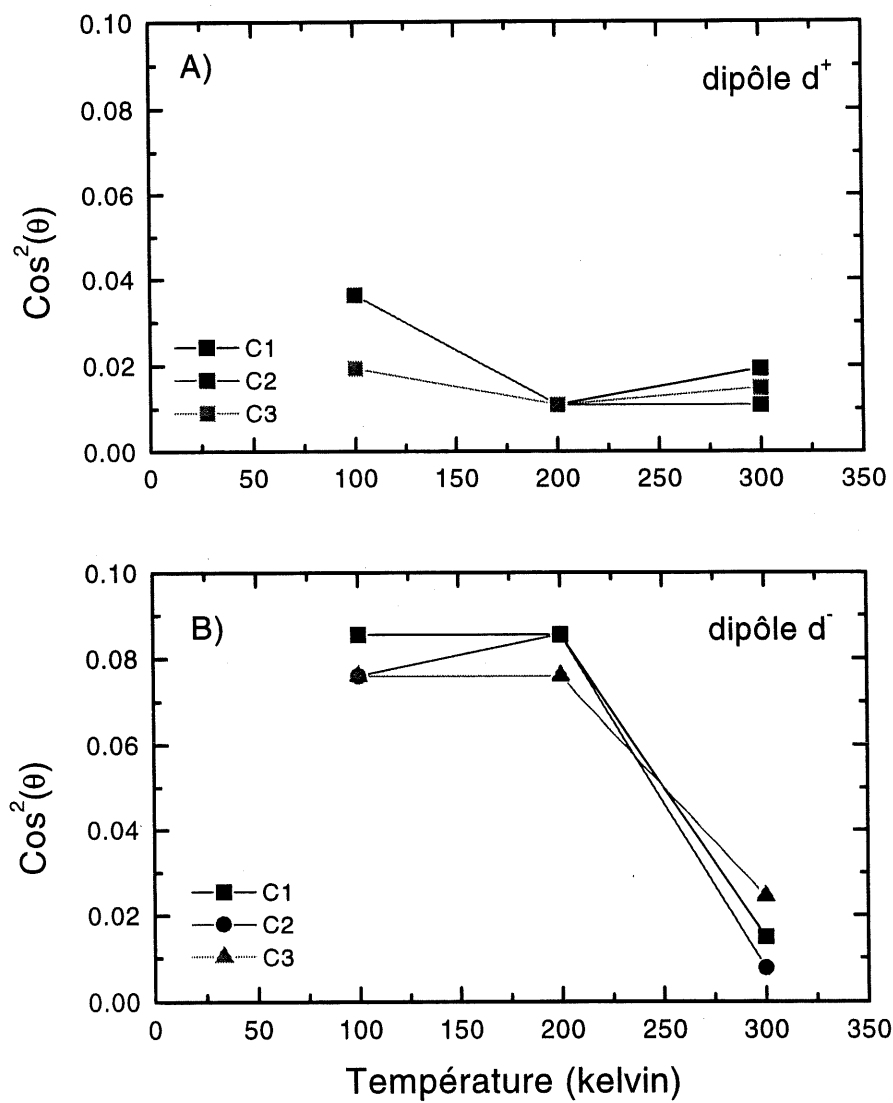


Figure 50. Variation des dipôles d^+ et d^- en fonction de la température pour le système C_4/Au avec les charges de Mulliken

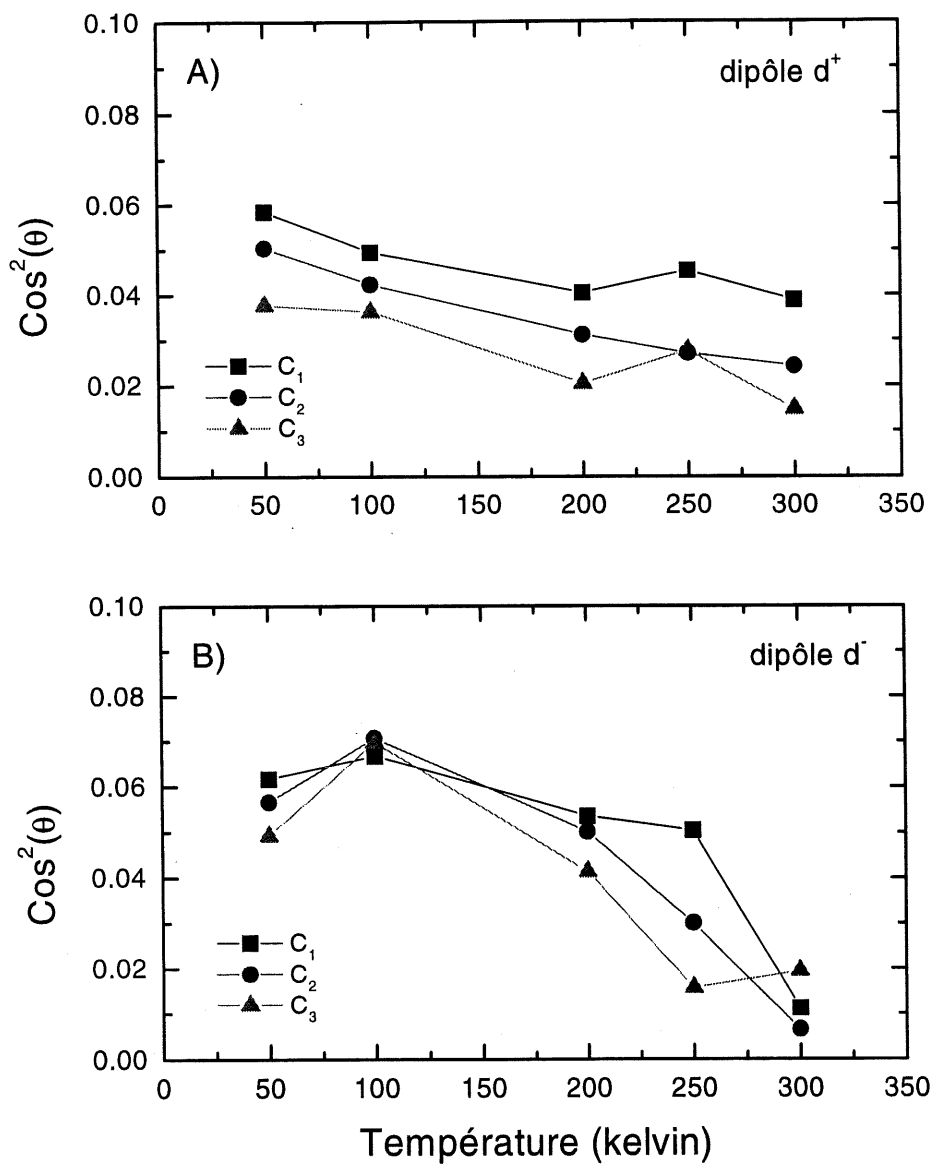


Figure 51. Variation des dipôles d^+ et d^- en fonction de la température pour le système C_4/Au avec les charges de provenance de Concordia

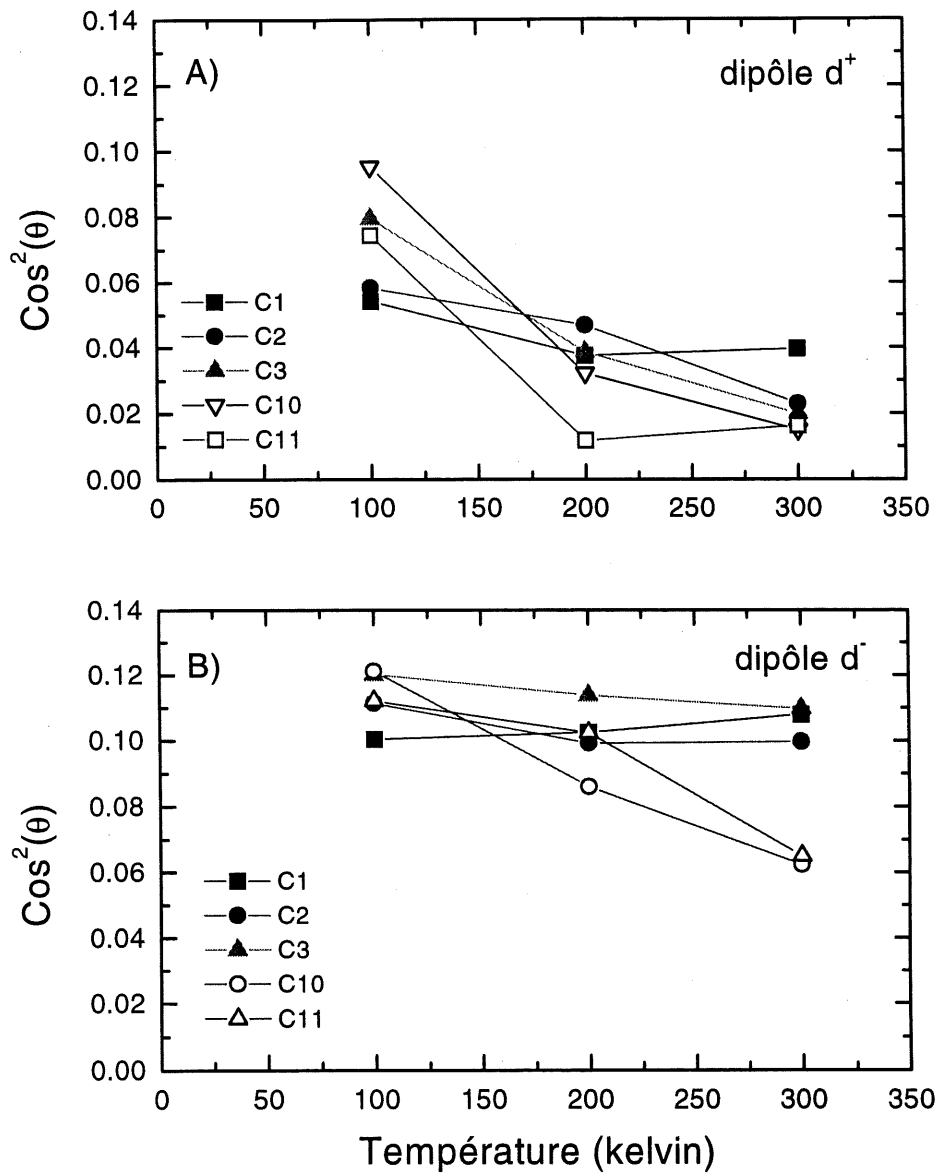


Figure 52. Variation des dipôles d^+ et d^- en fonction de la température pour le système C_{12}/Au avec les charges de Mulliken

Lorsque nous comparons le rapport de $I_{100k/300k}$ pour chaque groupement CH_2 , plusieurs points intéressants sont à noter pour nos deux molécules. Premièrement, pour le C_4 une augmentation importante de la vibration d^- par rapport aux modes d^+ est calculée. Le comportement inverse est obtenu pour le système C_{12}/Au . Il est difficile de conclure avec seulement ces deux résultats que cette observation constitue une différence majeure entre les chaînes longues et les chaînes courtes d'alkanethiols. Néanmoins, nous pouvons examiner ce qui se produit au niveau des premiers carbones pour ces deux chaînes. D'un côté, pour le C_4 , l'augmentation de l'intensité est importante avec la diminution de la température au niveau des carbones C_1 et C_2 . D'un autre côté, ces mêmes carbones ne sont presque pas influencés pour le C_{12} comme il est illustré aux figures 50, 51 et 52. Le tableau #9 permet de constater que les carbones supérieurs à C_3 sont les plus influencés par la température pour la chaîne de C_{12} , indiquant du même coup la dominance des interactions reliés à la chaîne alkyle pour les chaînes. La comparaison entre les résultats provenant des simulations avec les résultats expérimentaux présentés au tableau 10 montrent une divergence entre les deux. Le rapport calculé tient compte seulement du changement d'orientation pour expliquer la variation de l'intensité observée expérimentalement. Les études expérimentales effectuées dans notre laboratoire, et par Nuzzo et al (55), ont estimé que ce facteur ne jouait pas un rôle majeur dans l'augmentation de l'intensité infrarouge avec la diminution de la température.

Pour bien évaluer le comportement des deux chaînes en fonction de la température et un d'avoir tous les informations sur l'orientation en 3D avec un paramètre scalaire, nous avons calculé le paramètre d'ordre S_m (59). Le paramètre d'ordre se définit avec l'équation suivante :

$$S_m = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_m - 1) \quad [4.4]$$

où θ_m est l'angle entre le lien(m) et la normal à la surface. Le paramètre d'ordre a été calculé pour l'ensemble des molécules. La figure 53 présente le paramètre d'ordre moyen $\langle S_m \rangle$ en fonction de m pour trois températures. La liaison entre le soufre et le premier carbone est le lien $m=1$. Le paramètre d'ordre peut varier de +1 (le lien est perpendiculaire à la surface) à -1/2 (le lien est parallèle à la

surface). La figure 53 schématise le lien S-C plus en profondeur. À 300K, le paramètre d'ordre pour le C_4 est de 0.4 et celui de C_{12} est de 0.3. Le lien S-C est donc plus parallèle à la surface pour la molécule de C_{12} que pour la molécule de C_4 . Avec la diminution de la température, la liaison S-C du C_4 s'approche de la surface, pour arriver à la même inclinaison que le C_{12} à 300K. Ce mouvement de la liaison S-C implique une modification de l'angle Au-S-C, tel que montré à la figure 43. L'interface Au/S a donc une influence majeure sur l'équilibre d'une monocouche de C_4 , comparativement à sa faible influence pour une chaîne longue comme le C_{12} . Pour le C_{12} , la figure 53a montre que les liens 1 et 2 subissent presque aucune influence tandis que les liens impaires supérieurs à 4 deviennent parallèles à la surface. Ce phénomène implique que l'angle d'inclinaison du C_{12} est très influencé par les groupements CH_2 et presque pas influencé par l'interface Au/S. Les résultats de la figure 53 indiquent que la molécule de C_{12} pourrait avoir une déformation à partir du lien (C_3-C_4) démontrant la possibilité que la partie inférieure de la chaîne possède un axe moléculaire légèrement différente du reste de la chaîne. Au début de ce chapitre, on a montré à la figure 23 que l'intensité des modes d^+ , d^- varie avec la longueur de la chaîne, mais en coupant l'axe pour un n d'environ 3-4 au lieu de passer par l'origine. Avec un axe moléculaire différent pour la partie inférieure des chaînes longues, les groupements CH_2 ne contribueront pas de la même façon à l'intensité des modes d^+ et d^- expliquant peut-être les résultats de la figure 23.

La différence de comportement entre le C_4 et le C_{12} provient en grande partie de l'énergie de van der Waals qui est beaucoup plus grande pour le C_{12} que pour le C_4 . Ayant quatre fois plus d'énergie disponible pour le C_{12} , cette molécule peut alors optimiser au maximum sa conformation. Utilisant le même potentiel pour représenter l'angle Au-S- C_1 avec les deux molécules, l'énergie nécessaire pour stabiliser le C_1 dans la molécule de dodécane-thiol ne peut provenir que de l'énergie de van der Waals qu'elle a de plus comparativement au butane-thiol.

4.2.6 Simulations avec Amber à l'Université Concordia

Dans les simulations présentés dans les sections précédentes, les molécules étaient fixées sur les sites tri-coordonnés à la surface d'or. Pour étudier l'importance de la capacité de passer d'un site tri-valent

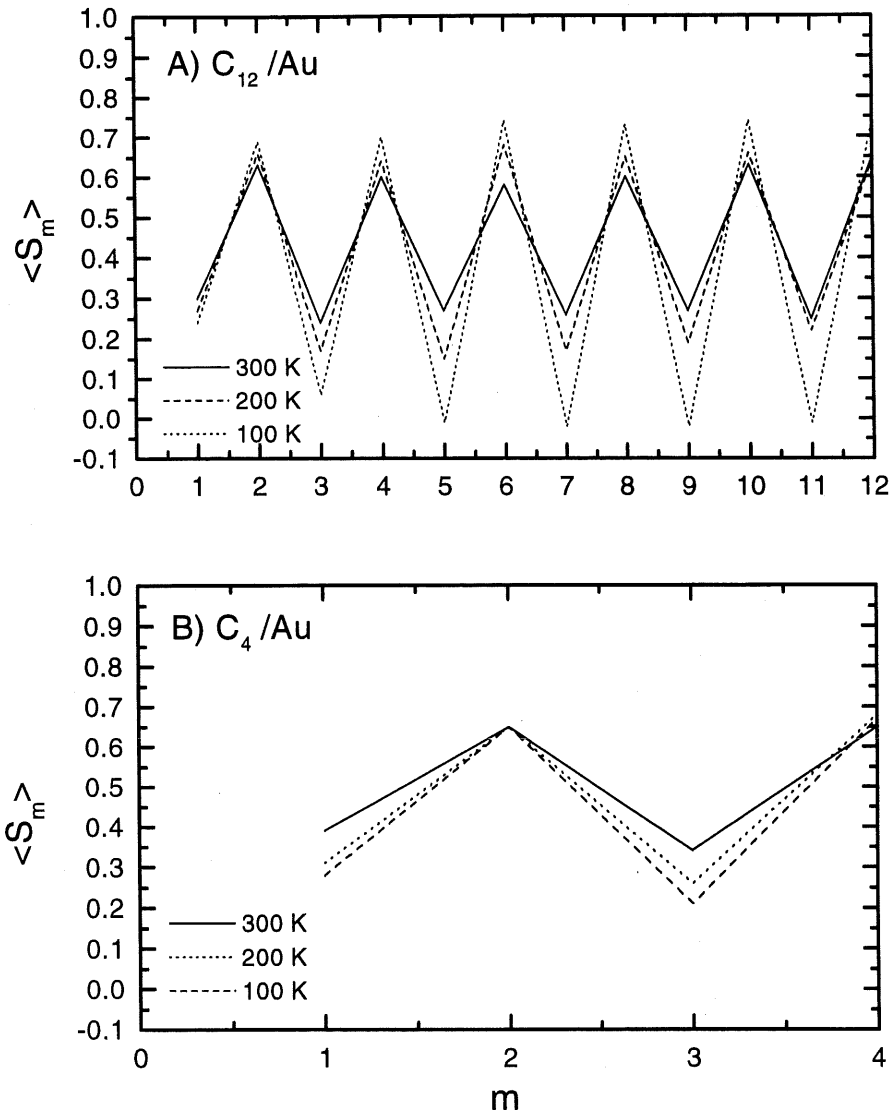


Figure 53. Paramètre d'ordre en fonction de m pour trois température, A) C_4/Au B) C_{12}/Au

à un site bi-valent, nous avons exécuté des simulations avec le logiciel Amber sur une station de travail HP à l'Université Concordia. Le groupe du Dr. David Jack a développé un potentiel permettant de simuler l'interaction Au/S pour différents sites d'adsorption à la surface Au(111). Nous avons utilisé 64 molécules de butanethiol pour effectuer ces simulations, en utilisant toujours les conditions périodiques dans le plan XY et l'ensemble canonique. Pour les simulations 1 et 3, nous avons commencé avec la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ pour infirmer l'hypothèse que structure c(4x2) est due au déplacement des atomes de soufre d'un site à l'autre pour un système C_4/Au telle que suggérée Arce et al (10). Pour les simulations 2, 4 et 5, nous avons commencé avec la structure c(4x2), ce qui nous permet constater si celle-ci demeurera stable selon l'hybridation de départ. Les différents résultats sont présentés au tableau 11.

Tableau 11. Résultats avec le logiciel Amber

#	initiale				finale			
	α	ϕ	sp	sp ³	sp	sp ³	T (K)	c(4x2)
1	0	0		100%	66%	34%	1	non
2	15	± 45		100%	40%	60%	1	non
3	0	0		100%	40%	60%	300	non
4	30	± 45	100%		100%		1	oui
5	30	± 45		100%	40%	60%	1	non

Pour toutes ces simulations, seule la simulation où toutes les molécules avaient une hybridation sp a conservé sa structure initiale. Ces simulations semblent indiquer que les molécules de butanethiol privilégient l'hybridation sp. Par contre, cette hybridation ne permet pas d'expliquer les spectres infrarouges à cause que la liaison C_3-C_4 serait parallèle à la surface. Lorsque cette liaison est parallèle à la surface, l'intensité du dipôle r^+ est très faible, contrairement aux résultats expérimentaux montrant que ce dipôle est le plus intense du spectre. Malgré que les simulations sont effectuées à 1

K, la stabilisation complète de la monocouche est difficile à obtenir avec l'hybridation sp^3 . Les figures 54 et 55 illustrent la position finale des atomes de soufre à la surface de Au(111) pour une simulation exécutée à 1 K et une autre à 300 K. On remarque que pour la simulation effectuée à 1 K que les atomes de soufres ne bougent pas des sites tri-coordonnés. Par contre, à 300 K, une majorité des atomes de soufres passent d'un site tri-coordonné à un site bi-coordonné. Les calculs de mécanique quantique de Sellers (28) ont bien démontré qu'à 300 K le système possédait l'énergie nécessaire pour passer la barrière entre le site tri-coordonné et le site bi-coordonné sur sa surface d'énergie potentiel. La structure $c(4 \times 2)$ n'est pas obtenue à 300 K, malgré le fait que les atomes de soufre pouvait passer la barrière entre les deux sites. Pour l'instant, l'utilisation du potentiel développé à l'Université Concordia ne nous permet pas d'expliquer les résultats de spectroscopie infrarouge et de microscopie à effet tunnel du système C_4/Au , et nous croyons que ce potentiel ne représente pas bien l'interface S/Au pour les alcanethiols malgré la possibilité de simuler la structure $c(4 \times 2)$. Ici la structure $c(4 \times 2)$ correspondrait à une structure au niveau des soufres seulement et impliquerait un déplacement de ces atomes de soufres. Par contre, la structure $c(4 \times 2)$ pour les CH_3 n'implique pas le déplacement des molécules mais seulement un changement dans l'angle de torsion des molécules de la maille fondamentale.

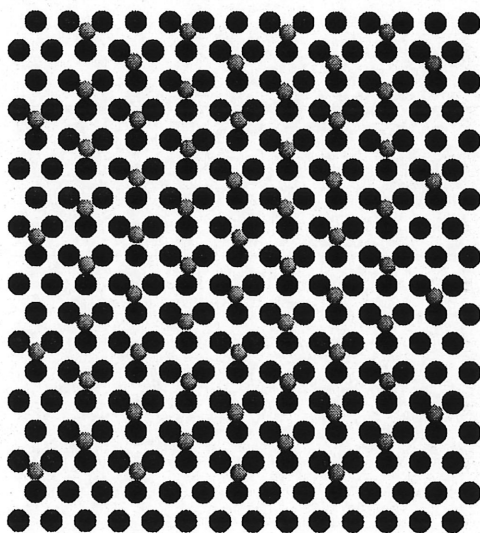


Figure 54. Positions des atomes de soufre à la surface de Au(111) à 1 K pour le système C_4/Au

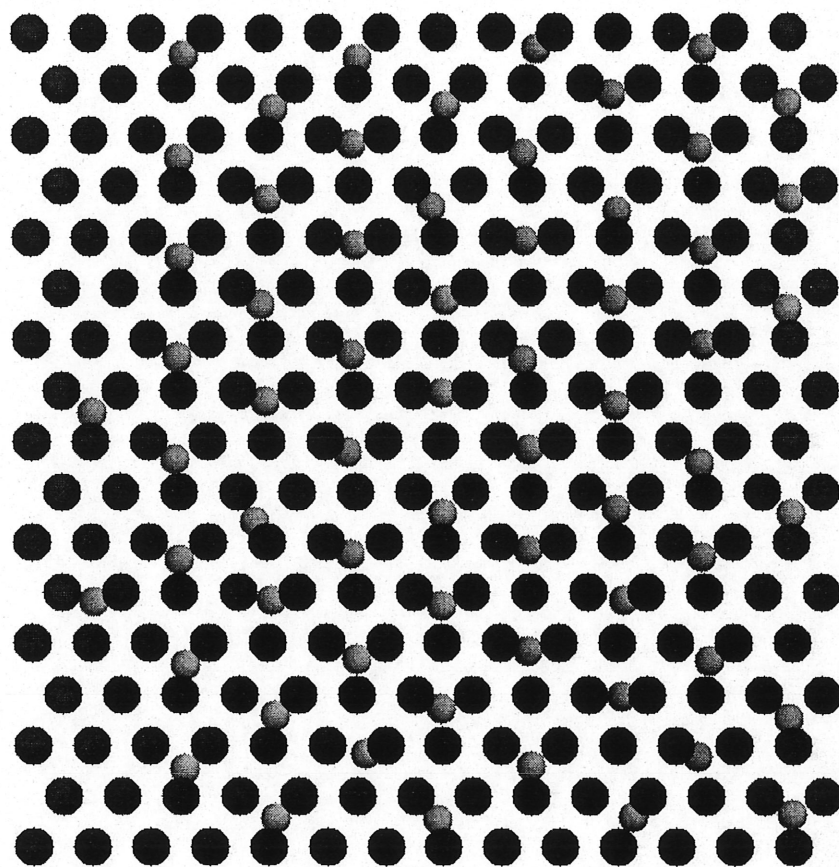


Figure 55. Positions des atomes de soufre à la surface de Au(111) à 300 K pour le système C_4/Au

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons étudié la problématique de l'auto-organisation des chaînes courtes par rapport aux chaînes longues d'alcanethiols. Nous avons montré que le butanethiol adsorbé sur Au(111) forme la superstructure $c(4 \times 2)$ et que cette superstructure est très stable, tout comme celle obtenue pour les chaînes longues d'alcanethiols. Nous avons constaté qu'il était nécessaire d'avoir des terrasses suffisamment grandes ($\sim 225 \text{ nm}^2$) pour que cette superstructure soit présente lors des mesures par microscopie à effet tunnel. Les expériences de microscopie à effet tunnel en temps réel nous ont permis de constater que la formation de la monocouche commence par la structure commensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ pour ensuite former la superstructure $c(4 \times 2)$ et demeurer stable durant plusieurs semaines. La microscopie à effet tunnel nous a également permis d'observer que la structure $c(4 \times 2)$ se transformait après plusieurs semaines en une structure $p \times \sqrt{3}$ avec un recouvrement de 86%. De plus, nous avons obtenu des images de très hautes résolutions moléculaires du butyl disulfure et ainsi démontré que ces molécules s'adsorbaient avec la structure commensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ comme pour le butanethiol. Cette observation suggère que le lien S-S se brise à la surface lors de l'adsorption à 300 K puisqu'il a été démontré que cette liaison est possible seulement après un recuit de la monocouche à la température de 375 K (42).

Dans la partie modélisation de ce mémoire, nous avons calculé, en effectuant des simulations spectrales des spectres infrarouges, du butanethiol à 300K, que l'orientation moléculaire du butanethiol à 300 K est différente de celle des chaînes longues d'alcanethiols. Nous avons obtenu un angle d'inclinaison de 15° avec un angle de torsion de 45° , comparativement à un angle d'inclinaison de 26° pour une chaîne longue comme le dodécaneethiol. Les simulations de dynamique moléculaire nous ont montré que l'orientation moléculaire du butanethiol ($\alpha = 15^\circ$, $\phi \sim 45^\circ$) était différent de celui pour le dodécaneethiol ($\alpha = 27^\circ$, $\phi \sim 50^\circ$). Les simulations de dynamique moléculaire ont également permis de mieux comprendre l'influence de l'interface Au/S sur l'auto-organisation des chaînes courtes et des chaînes longues d'alcanethiols. Ces simulations démontrent que l'interface Au/S influence beaucoup le butanethiol et peu le dodécaneethiol. Le dodécaneethiol est, par contre, très influencé par les interactions interchaînes. Ces conclusions ont pu être faites après l'étude du

comportement des premiers carbones en fonction de la température. Ces résultats nous ont montré que les carbones C_1 et C_2 du dodécane-thiol n'étaient presque pas influencés par la température, tandis que ces mêmes carbones étaient très mobiles en fonction de la température pour le butane-thiol. L'utilisation des constantes de force calculées par Bishop et al (29) dans le champs de force de Amber permet de mieux évaluer le comportement du butane-thiol, comparativement à l'utilisation des constantes de force de Sellers et al (28) dans l'exécution des simulations de dynamique moléculaire. Il serait intéressant d'introduire le potentiel représentant la surface d'or, développé par Bishop et al (29) sur les bases de ces constantes de force dans le programme de dynamique moléculaire. L'utilisation de ce potentiel permettrait d'évaluer plus précisément l'influence de l'hybridation à l'interface Au/S ainsi que l'influence du site d'adsorption sur l'auto-organisation de la monocouche de butane-thiol. Avec ce potentiel, il serait possible de mieux comprendre la formation de la superstructure $c(4 \times 2)$ et de confirmer l'hypothèse que cette superstructure provient de la différence dans les angles de torsions dans la cellule unitaire ou bien que 50% des molécules passent des sites tri-valents vers des sites bi-valents de la surface Au(111).

Avec la puissance de calcul disponible à l'Université de Sherbrooke (ordinateur parallèle), il serait très intéressant d'étudier l'hypothèse émise à partir des résultats de microscopie à effet tunnel: soit du besoin d'un grand nombre de molécules pour que la structure $c(4 \times 2)$ prenne forme à la surface de Au(111) de même que l'étude de son comportement en fonction de la température. Ces résultats pourraient également être comparés à ceux qui peuvent être obtenus avec le microscope à effet tunnel cryogénique que le laboratoire obtiendra bientôt.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.G. NUZZO et D.L. ALLARA, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481 (1983)
2. K. D. TRUONG et P. A. ROWNTREE, *J. Phys. Chem.*, 100, 19917 (1996)
3. R. G. NUZZO, L.H. DUBOIS et D. L. ALLARA, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 558 (1990)
4. M.D. PORTER, T.B. BRIGHT, D. L. ALLARA et C.E.D. CHIDSEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3559 (1987)
5. P. FENTER, A. EBERHARDT, et P. EISENBERGER, *Science*, 266, 1216 (1994)
6. N. CAMILLIONE, C.E.D. CHIDSEY, G.Y. LIU et G. SCOLES, *J. Chem. Phys.*, 98, 3503 (1993)
7. J. KANG et P.A. ROWNTREE, *Langmuir*, 12, 2813 (1996)
8. G.E. POIRIER, *Langmuir*, 13, 2019 (1997)
9. D. ANSELMETTI, A. BARATOFF, H.J. GUNTHERODT, E. DELAMARCHE, B. MICHEL, C. GERBER, H. KANG et H. WOLF, *Europhys. Lett.*, 27, 365 (1994)
10. F. TERAN ARCE, M. E. VELA, R.C. SALVAZERRA et A. J. ARVIA, *J. Chem. Phys.*, 109, 5703 (1998)
11. C.E.D CHIDSEY, G. Y. LIU, P. ROWNTREE et G. SCOLES, *J. Chem. Phys.*, 91, 4421 (1989)
12. R. BHATIA, et B. GARRISON, *Langmuir*, 13, 765 (1997)
13. J. HAUTMAN et M.L. KLEIN, *J. Chem. Phys.*, 91, 4994 (1989)
14. WEN MAR et M.L. KLEIN, *Langmuir*, 10, 188 (1994)
15. TA-WEI IL, ITO CHAO et YU-TAI TAO, *J. Phys. Chem. B*, 102, 2935 (1998)
16. A. J. PERTSIN et M. GRUNZE, *Langmuir*, 10, 3668 (1994)
17. J. TERSOFF et D.R. HAMANN, *Phys. Rev. B*, 31, 805 (1985)
18. J.K. SPONG, H.A. MIZES, L.J. LACOMB, MM. DOVEK, J.E. FROMMER et J.S. FOSTER, *Nature*, 338, 137 (1989)
19. D.M. EIGLER, P.S. WEISS, E.K. SCHWEIZER et N.D. LANG, IBM report RJ7768 , (1990)
20. S.M. LINDSAY, O.F. SANKEY, Y. IL, et C. HERBST, *J. Phys. Chem.*, 94, 4655 (1990)
21. A.N. PARIKH, et D. L. ALLARA, *J. Chem. Phys.*, 96, 927 (1992)
22. M. BROGLY, S. BISTAC, et J. SCHULTZ, *Macromol. Theory Simul.*, 1, 65 (1998)
23. M. K. DEBE, *Appl. Surf. Sci.*, 14, 1 (1982)

24. W.D. CORNELL, P. CIEPLAK, C.I. BAYLAY, I. R. GOULD, K. M. MERZ, D. M. FERGUSON, D. C. SPELLMEYER, T. FOX, J.W. CALDWELL et P.A. KOLLMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5179 (1995)
25. ANDERSON, H.C., *J. Comput. Phys.*, 52, 24 (1983)
26. U. CHANDRA SINGH et PETER A. KOLLMAN, *J. Comp. Chem.*, 5, 129 (1984)
27. B. L. BUSH, C. I. BAYLY et T. A. HALGREN, *J. Comp. Chem.*, 20, 1495(1999)
28. H. SELLERS, A. ULMAN, Y. SHNIDMAN et J. E. EILERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 9389(1993)
29. K. M. BEARDMORE, J. D. KRESS, N. G. JENSEN, et A.R. BISHOP, *Chem. Phys. Lett.*, 286, 40(1998)
30. J.A. DEROSE, T. THUNDAT, L.A. NAGAHARA et S.M. LINDSAY, *Surf. Sci.*, 256, 102 (1991)
31. U. HARTEN, A. M. LEHEC, J. PETER TOENNIES et CH WÖLL, *Phys. Rev. Lett.*, 54, 2619 (1985)
32. J.P. IBE, P.P. BEY, S.L. BRANDOW, R.A. BRIZZOLARA, N.A. BURNHAM, D.P. DILELLA, K.P. LEE, C.R.K. MARRIAN et R.J. COLLEN, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8, 3570 (1990)
33. G.E. POIRIER, M.J. TARLOV et H.E. RUSHMEIER, *Langmuir*, 10, 3383 (1994)
34. C. SCHÖNENBERGER, J. JORRITSMA, J.A. M. SONDAG-HUETHORST et L.G.J. FOKKING, *J. Phys. Chem.*, 99, 3259 (1995)
35. F. TERRAN ARCE, M.E. VELA, R.C. SALVAREZZA et A.J. ARVIA, *Langmuir*, 14, 7203 (1998)
36. F. TERRAN ARCE, M.E. VELA, R.C. SALVAREZZA et A.J. ARVIA, *Electrochimica Acta*, 44, 1053 (1998)
37. H. KONDOH, C. KODAMA et H. NOZOYE, *J. Phys. Chem. B*, 102, 2310 (1998)
38. N. NISHIDA, M. HARA, H. SASABE et W. KNOLL, *Jnp. J. Appl. Phys.*, 35, 5866 (1996)
39. B. JÄGER, H. SCHÜRMAN, H.U. MÜLLER, H.J. HIMMEL, M. NEUMAN, M. GRUNZE et CH. WÖLL, *Z. Phys. Chem.*, 202, 263 (1996)
40. T. HAYASHI, A. FRICKE, K. KATSURA, C. KODAMA, et H. NOZOYE, *Surf. Sci.*, 427, 393 (1999)
41. A. SCHERTEL, G. HÄHNER, M. GRUNZE et CH. WÖLL, *J. Vac. Sci. Techn. A*, 14, 1801 (1996)

42. G.J. KLUTH, CARLO CARRARO et R. MABOUDIAN, *Phys. Rev. B*, 59, R10449 (1999)
43. P. FENTER, F. SCHREIBER, L. BERMAN, G. SCOLES, P. EISENBERGER, et M. J. BEDZYK, *Surf. Sci.*, 412, 213 (1998)
44. P. E. LAIBINIS, G. M. WHITESIDES, D. L. ALLARA, YU-TAI-TAO, A. N. PARICK, and R. NUZZO, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7152 (1991)
46. M. J. HOOTELLER, J. J. STOKES et R. W. MURRAY, *Langmuir*, 12, 3604 (1996)
47. A. ULMAN, J. EILERS, et N. TILMAN, *Langmuir*, 5, 1147 (1989)
48. J. E. PEMBERTON, M. A. BRYANT, R. L. SOBOCINSKI et S. L. JOA, *J. Phys. Chem.*, 96, 3776 (1992)
49. M. A. BRYANT et J. E. PEMBERTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8284 (1991)
50. M. M. WALCZAK, CHINKAP CHUNG, S.M. STOLE, C. A. WIDRIG et M. D PORTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2370 (1991)
51. Y KONG et J. W. PONDER, *J. Chem. Phys.*, 107, 471 (1997)
52. M. J. DEWAR, E. G. ZOEBISCH, et E. F. HEALY, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902 (1985)
53. J.W. PUNDER et F. M. RICHARDS, *J. Comp. Chem.*, 8, 1016 (1987)
54. Z. ZANG , T.L. BECK, J. T. YOUNG et F. J. BOERIO, *Langmuir*, 12, 1227 (1996)
55. R.G. NUZZO, E. M. KORENIC et L.H. DUBOIS, *J. Chem. Phys.*, 93, 767 (1990)
56. R. BHATIA et BARBARA GARRISON, *Langmuir*, 13, 4038 (1997)
57. J. P. ALEXANDER et M. GRUNZE, 10, 3668 (1994)
58. R. G. SYNDER, *J. Chem. Phys.*, 11, 3229 (1979)
59. P. VAN DER PLOEG et H.J.C. BERENDSEN, *J. Chem. Phys.*, 76, 3271 (1982)
60. J. ILJA SIEPMANN et Ian R. MCDONALD, *Langmuir*, 9, 2351 (1993)
61. J. HARRIS et S. A. RICE, *J. Chem. Phys.*, 89, 5898 (1988)
62. C. CHIDSEY, GANG-YU, LIU, ROWNTREE, P., et SCOLES, G., *J. Chem. Phys.*, 91, 4421 (1989)
63. R. GREENLER, *J. Chem. Phys.*, 44, 310 (1996)
64. C. L. CLAYPOOL, F. FAGLIONI, W. A. GODDARD III ET N. LEWIS, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7077 (1999)
65. L. DUBOIS ET R. G. NUZZO, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43, 437 (1992)

66. FINCHAM ET HEYES, CCP5 Quarterly, 6, 4 (1982)