

N° d'ordre : 41618

Année : 2014

UNIVERSITÉ DE LILLE 1

Thèse

Pour obtenir le grade de :

Docteur de l'UNIVERSITÉ DE LILLE 1

Ecole Doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur

Spécialité : Micro et Nano Technologies, Acoustique et Télécommunications

Soutenue publiquement à Villeneuve d'Ascq par :

Guillaume COPIE

11 Décembre 2014

Modélisation multi-échelle de l'auto-assemblage de nanostructures sur surfaces

Membres du jury

Philippe SONNET (Rapporteur)	Pr. IS2M, Mulhouse
Yannick DAPPE (Rapporteur)	HdR. IRAMIS, CEA Saclay
Marie-Laure BOCQUET (Examineur)	Pr. ENS, Paris
Frédéric CHERIOUX (Examineur)	HdR. DR-CNRS FEMTO ST, Besançon
Alessandro DE VITA (Examineur)	Pr. King's College, Londres
Alexandre LEGRIS (Examineur)	Pr. UMET, Lille 1
Bruno GRANDIDIER (Examineur)	HdR. DR-CNRS IEMN, Lille 1
Antonio DI CARLO (Invité)	Pr. Université de Rome Tre
Fabrizio CLERI (Directeur)	Pr. IEMN, Lille 1



RESUME

Le développement des méthodes de simulations numériques a permis de modéliser des systèmes physiques de plus en plus complexes et de les étudier à des échelles de taille et de temps importants en appliquant une démarche multi-échelle.

Ainsi, dans le cadre de cette thèse, une première partie du travail a concerné l'étude de l'auto-organisation de trois types de molécules organiques aromatiques (THBB, TBBB, TCNBB) sur une surface semi-conductrice dopée au bore (Si:B(111)) à l'aide de différents outils numériques. La dynamique moléculaire empirique, la métadynamique, et les simulations de type Monte-Carlo ont été judicieusement combinées pour permettre l'étude multi-échelle de ces systèmes permettant ainsi d'explorer l'importance des interactions non-covalentes intermoléculaires et molécule-surface, dans la structure et stabilité des réseaux 2 dimensions formés par ces trois molécules. Il faut noter que, pour la molécule TCNBB, un comportement cinétique a également pu être mis en évidence, pouvant conduire à la coexistence de phases de symétries différentes sur la surface. Dans tous les cas, la comparaison avec les résultats expérimentaux est excellente.

Dans une deuxième partie de ces travaux, l'étude du comportement de couches denses de molécules chimisorbées à l'interface entre des nanoparticules d'Or auto-assemblées sur surface a été abordée. Deux types de molécules ont été étudiés (AzBT et MUDA). Pour la première, un comportement différent de la jonction moléculaire, suivant la configuration des molécules (*cis* ou *trans*), a pu être mis en évidence. Ce constat nous a permis de proposer des explications microscopiques aux comportements de cette jonction moléculaire observée expérimentalement dans le cadre de la fabrication de dispositifs d'électronique moléculaire. Pour la seconde molécule, nous avons pu étudier le comportement des couches moléculaires à l'interface entre nanoparticules, quand celles-ci sont soumises à une contrainte mécanique en compression. Un module de Young efficace pour ces couches moléculaires a pu être estimé.

ABSTRACT

The development of computer simulation methods allows to model physical systems of ever growing complexity, and to study their behavior over unprecedentedly large scales of time and length, by applying a multi-scale strategy.

In the framework of this thesis, we firstly studied the self-organization of three different kinds of organic aromatic molecules (THBB, TBBB, TCNBB) on a boron-doped semi-conductor surface, (Si:B(111)), by means of different numerical simulation methods. Empirical molecular dynamics, metadynamics and Monte Carlo simulations were adequately combined, in order to explore the multi-scale behavior of such systems, allowing to elucidate the role of weak intermolecular and molecule-surface interactions, in the structure and stability of the resulting bi-dimensional supramolecular lattices. In particular, for the TCNBB molecule a kinetic pathway has been demonstrated, which may lead to the coexistence of phases with different symmetry on the surface. In all cases, an excellent agreement with experiments was demonstrated.

In a second part of this thesis, we studied the behavior of dense layers of molecules chemisorbed at the surface of nanometer-sized Au particles, in driving their self-assembly. Two kind of molecules, AzBT and MUDA, were studied. For the first one, the response of the junctions formed between the adjoining Au nanoparticles has been shown to depend on the conformation of the molecules, in their *cis* or *trans* form. This allowed to propose microscopic explanations for the experimentally observed electronic behavior of the junctions. For the second molecule, we studied the mechanical response of the self-assembled Au nanoparticle layers subject to a compressive load, leading to an estimate of the effective Young's modulus of the nanostructure.

Remerciements

Une thèse est un travail individuel, autour duquel gravite cependant un grand nombre de personnes qui rendent cet exercice possible. Je me dois de remercier chacune d'entre elles, qui à leurs manières, sans forcément en avoir conscience, m'ont permis de terminer ce travail.

Je commencerai par remercier mon directeur de thèse, Fabrizio Cleri. La confiance, l'aide et les conseils qu'il a pu me prodiguer durant ces trois années m'ont été très précieux et m'ont permis de progresser tant d'un point de vu professionnel que personnel.

Merci également à tous les autres chercheurs du groupe SDyNA : Evelyne, Christophe et Pier-Luca. Vos conseils et suggestions lors des réunions m'auront été d'une grande aide durant cette thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury, qui ont accepté de prendre le temps de se déplacer pour assister et juger mes travaux.

Un grand merci à Florence et Nora, les démarches administratives n'avaient jamais été aussi simple jusqu'à présent.

Pendant ces trois années, j'ai eu la chance de faire la connaissance de pas mal de monde, qu'ils soient stagiaires, post-docs ou thésards comme moi. Chacun d'entre-eux à

sa façon aura contribué à la bonne ambiance tout au long de ma thèse et au plaisir de venir travailler au labo tous les jours. Abbas, Di, Raghav, Pierre-Arnaud, Salman, Chloé, Patrice, Yinoussa, Thomas, Damien, merci à vous.

Je n'oublie pas non plus, mes amis, Truche, Dams, Gauthier, Max, Hélène, Thomas, Pierric, Tonio et Fried qui, chaque week end, m'auront permis de décompresser et de me changer les idées. Si j'en suis là, c'est un peu grâce à eux.

Enfin, je terminerais par remercier ma famille. A ma soeur et à mon frère, merci de m'avoir supporté pendant ces 3 années. A mes parents, merci de m'avoir rendu la vie si simple. Si ma thèse s'est aussi bien déroulé, c'est en grande partie grâce à vous.

Introduction

La rapide croissance des outils informatiques ces dernières années, a permis le développement d'une nouvelle approche pour l'étude des phénomènes physiques : la simulation numérique. Avant cela, les sciences physiques pouvaient être séparées en deux catégories. D'un côté, l'expérience, qui cherche à observer puis reproduire un phénomène physique à l'aide de divers instruments, et de l'autre la théorie, qui cherche à modéliser le comportement de la matière au moyen d'équations mathématiques. Complémentaire l'une de l'autre ces deux approches ont évolué ensemble. Cependant, en développant des instruments de plus en plus performants, les phénomènes physiques observés ont gagné en complexité et par conséquent, les modèles mathématiques ont eux aussi vu leur complexité augmentée, à tel point que la résolution des équations mathématiques utilisées dans ces modèles est devenue impossible à effectuer d'une manière analytique.

L'invention du transistor, et par la suite de l'ordinateur a été une révolution qui a permis de sortir de cette impasse en permettant la résolution de ces équations de façon automatisée dans un temps relativement court. Bien qu'initialement limitée, la puissance de calcul ne cessant de croître avec les années, la résolution de problèmes mathématiques toujours plus complexe est devenue possible.

La place de la simulation devenant de plus en plus importante, elle a fini par devenir une approche à part entière de l'étude des phénomènes physiques. D'un point de vue théorique, la simulation numérique permet de modéliser des systèmes et d'en étudier leurs propriétés dans des conditions impossibles au niveau expérimental, comme par exemple,

des pressions ou températures très importantes. D'un point de vue expérimental, la simulation peut servir à la conception préalable d'un matériau pour tester ses propriétés avant d'envisager une production réelle si celui-ci répond à la demande. Ceci permettant de sauver du temps et surtout de l'argent.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons fait le choix d'utiliser la simulation numérique pour modéliser le comportement de molécules à l'échelle atomique afin d'étudier en détails leurs mécanismes d'interactions et d'auto-assemblages dans différents environnements. Dans un premier temps, nous avons étudié des systèmes de molécules adsorbées sur une surface de silicium, afin de mieux comprendre le rôle respectif des interactions molécule / molécule et molécule / surface dans l'organisation de réseaux supra-moléculaire. Et dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés au cas de l'interaction de molécules à l'interface entre des nanoparticules d'Au, sur lesquelles ces molécules sont greffées. Les nanoparticules donnant origine à leur tour à des réseaux auto-assemblés, avec des caractéristiques électroniques ou mécaniques intéressantes pour de futures applications. Dans tous ces systèmes un rôle central est joué par les forces faibles (non-covalentes), interactions de dispersion ou Van der Waals, liaisons hydrogène, interactions électrostatiques. Ces forces, difficiles à identifier expérimentalement, sont assez mal décrites théoriquement même avec une représentation issue des premiers principes (*ab-initio*). Une des contributions originales de cette thèse a pour objectif de mieux comprendre le rôle de ces forces faibles dans l'auto-assemblage.

Nous avons développé au cours de ce travail, différents outils numériques. À côté de logiciels libres (*freeware*) disponibles publiquement, ces outils nous ont permis d'explorer de façon détaillée certaines des propriétés de ces systèmes à l'échelle atomique, mais aussi de tester des concepts théoriques. Nos résultats ont pu par la suite être comparés à des résultats expérimentaux.

La complexité des phénomènes étudiés, impliquant la corrélation sur grandes échelles de temps et de longueur des interactions d'origines atomiques, situe ce genre de problème

dans un domaine non susceptible d'être confronté par une seule méthode théorique, pour autant qu'il puisse être puissante (par exemple la dynamique *ab-initio*). L'intégration de phénomènes physico-chimiques couvrant des longueurs allant de l'angström aux dizaines de micron, et de temps allant des relaxations électroniques (10^{-15} s), aux vibrations moléculaire (10^{-12} s), à la diffusion ($\approx 10^{-9}$ s) et à l'auto-aggrégation (10^{-6} - 10^{-3} s et plus), a demandé une combinaison de plusieurs techniques théoriques et numériques dans une véritable stratégie *multi-échelle*.

A l'issue de cette thèse, deux papiers ont été publiés, un troisième est soumis et un quatrième est en préparation.

Table des matières

Introduction	1
Table des figures	9
Abréviations	19
1 Auto-assemblage de nanostructures sur surfaces	21
1.1 L'approche top-down	22
1.2 L'approche bottom-up	24
1.2.1 L'auto-assemblage	25
1.3 L'imagerie par effet tunnel	27
1.3.1 Le microscope a effet tunnel (STM)	28
1.3.2 Imager des molécules déposées sur surface par STM	29
1.4 L'interaction entre nano-objets et surfaces	33
1.4.1 La physisorption en détails	34
1.5 Simulation dans l'étude de l'auto-assemblage	41
1.5.1 Simuler à des échelles différentes	42
1.6 Conclusion	43
Bibliographie	45
2 Méthodes de simulation	55
2.1 La dynamique moléculaire	56
2.1.1 Fondements de mécanique statistique	56

2.1.2	Equations du mouvement	59
2.1.3	Potentiels empiriques et champ de forces moléculaires	59
2.1.4	Le champ de forces MM3	62
2.1.5	Forces de VdW pour des surfaces libres	63
2.1.6	Interactions électrostatiques	66
2.1.7	Intégration des équations du mouvement	66
2.1.8	Algorithme d'intégration de Verlet	67
2.1.9	Conditions initiales	69
2.2	La métadynamique	70
2.2.1	Chemin de réaction	74
2.3	Simulation Monte-Carlo	79
2.3.1	Fondements de mécanique stochastique	79
2.3.2	L'algorithme de Metropolis	82
2.3.3	Implementation du code MC	84
2.4	Optimisation de la structure moléculaire	88
2.5	Conclusion	90
	Bibliographie	91
3	Auto-assemblage de molécules aromatiques physisorbées sur Si :B (111)	97
3.1	Présentation du système étudié	98
3.1.1	La surface Si :B (111)	98
3.1.2	Auto-assemblage expérimental de molécules conjuguées	99
3.2	Molécule unique et dimère	104
3.2.1	Cartographie de l'énergie libre pour les molécules seules	104
3.2.2	Recherche de configurations pour un dimère	108
3.3	Constructions de réseaux périodiques	113
3.3.1	Première configuration (BD)	113
3.3.2	Seconde configuration (Mix)	114
3.3.3	Troisième configuration (HD)	114

3.4	Etude de la stabilité des différents réseaux	118
3.4.1	Molécule THBB	118
3.4.2	Molécule TBBB	121
3.4.3	Molécule TCNBB	124
3.5	Comparaison avec l'expérience	127
3.6	Thermodynamique vs. Cinétique	130
3.6.1	Transition HD vers BD	134
3.6.2	Simulation de Monte-Carlo	137
3.7	Conclusion	141
	Bibliographie	143
4	Auto-assemblage de nanoparticules fonctionnalisées par chimisorption	
	de molécules organiques	148
4.1	Auto-assemblage de NPs enrobées par AzBT	149
4.1.1	Motivations expérimentales	149
4.1.2	La molécule AzBT	150
4.1.3	Sphère parfaite	153
4.1.4	Sphère facettée	156
4.1.5	Système de trois NPs	160
4.1.6	Conclusion pour AzBT sur NPs	164
4.2	Contrainte mécanique sur NPs enrobées par MUDA	166
4.2.1	Distance d'équilibre	169
4.2.2	Compression du système	171
4.3	Conclusion	178
	Bibliographie	179
	Conclusion générale et perspectives	181

Table des figures

1.1	Les différentes techniques utilisées pour la fabrication de nanodispositifs (partie basse) par l'approche top-down et la dimension typique de certains objets (partie haute). Image tirée de la publication de M. Geissler et Y. Xia [3]	23
1.2	Schéma du principe de fonctionnement de la lithographie optique. Image tirée de la publication de R. Bachelot [4].	24
1.3	Images de différents auto-assemblages formés par différentes forces. a) Nanoparticules d'Ag de 5 nm de diamètre auto-assemblées sous l'action de forces van der Waals [18]. b) Nanoparticules d'Au entourées par de plus petites nanoparticules d'Ag auto-assemblées par des forces électrostatiques [19]. c) Nanoparticules de Co de 12 nm auto-assemblées sous un champ magnétique de 1 Tesla [20]. d) Nanoparticules d'Au fonctionnalisées par de l'ADN. [15]	26
1.4	Représentation schématique du principe de fonctionnement du STM en mode courant continu. La ligne pointillée représente le profil de déplacement de la pointe suivant l'axe z perpendiculaire à la surface. Afin de maintenir un courant tunnel constant, la pointe, représentée par les cercles gris, ajuste sa hauteur par rapport à la surface suivant la densité électronique qu'elle rencontre. Si la densité électronique augmente (cercle rouge), ou si la pointe rencontre une marche atomique, celle-ci va s'éloigner de la surface. Au contraire si la densité diminue (cercle vert), alors la pointe va se rapprocher de la surface.	30
1.5	Image STM représentant la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° du SiB (111) (13×13 nm ²). $V_s = 1,7V$. Cette surface de silicium présente la particularité d'être passivée par la présence d'atomes de bore sous les atomes de silicium de surface. La flèche montre un atome de silicium possédant encore sa liaison pendante et ayant donc une densité électronique plus importante, à la différence des autres atomes de silicium passivés qui sont moins brillants sur l'image. Image tirée de la thèse de Makoudi [25].	30

1.6	Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un système pointe/molécule/surface. Les orbitales HOMO et LUMO de la molécule sont situées respectivement trop bas et trop haut pour que la tension appliquée entre la pointe et la surface permette à celles-ci de contribuer au courant tunnel, limitant fortement leur visibilité au microscope à effet tunnel.	31
1.7	Images STM montrant les différents réseaux supra-moléculaires obtenus à l'aide de différentes forces intermoléculaires : (a),(b),(c) force de VdW, d'après [49]; (d),(e) coordination, d'après [58]; (f),(g) liaisons hydrogène, d'après [57] et (h) covalente, d'après [61].	39
1.8	Images STM des dix réseaux obtenus par Liu <i>et al.</i> pour la molécule 1,3,5-tris(pyridyl)benzene sur Au(111) [63]. (a) nid d'abeille, (b) pentagone, (c) rhombique, (d) zigzag, (e) hexagonale/rhombique et (f) triangle.	40
2.1	La liaison interatomique.	64
2.2	L'angle de valence.	64
2.3	L'angle dièdre.	64
2.4	L'angle d'inversion.	64
2.5	Gauche : représentation schématique de la façon dont est calculé l'interaction VdW entre un objet isolé i (en rouge) et une surface (points noirs) avec un potentiel sphérique. Les lignes bleues représentent les distances interatomiques. L'interaction de type VdW totale entre l'objet i et la surface est dans ce cas là égale à $\sum_{a=1}^6 E_{VdW}(r_a)$. Droite : représentation schématique du même calcul selon l'équation 2.15. Le point rouge correspond à la position de l'objet et les points noirs correspondent aux positions des atomes de la surface. Le trait noir pointillé correspond au plan de référence z_0 , la ligne bleue correspond à la distance entre l'objet et la surface.	65
2.6	Représentation graphique du calcul du déplacement d'un atome. La courbe bleue représente la trajectoire que devrait suivre l'atome (point rouge) autour de sa position d'équilibre en fonction du temps. L'axe des abscisses qui correspond au temps, est discrétisé suivant deux valeurs de pas Δt_1 et Δt_2 différentes. A gauche, la valeur Δt_1 choisie pour simuler la trajectoire de l'atome dans une simulation de DM est trop importante. La nouvelle position de l'atome (représentée par le vecteur rouge) ne suit pas la trajectoire réelle. A droite la valeur Δt_2 choisie est correcte. La nouvelle position de l'atome suit bien la trajectoire réelle.	69

- 2.7 Représentation schématique du principe de la métadynamique. A l'instant $t = 0$, le système représenté par le cercle bleu se trouve dans un minimum d'énergie. A l'instant $t = \tau$, on vient ajouter une première gaussienne répulsive qui vient modifier la forme du potentiel dans lequel le système évolue. Entre l'ajout successif de gaussiennes, le système va rechercher la configuration qui minimise son énergie. Après l'ajout d'un suffisamment grand nombre de gaussiennes, le système va pouvoir s'extraire du minimum dans lequel il se trouvait initialement et ainsi accéder à des configurations qui lui étaient inaccessibles jusqu'à présent. 72
- 2.8 Représentation schématique de la méthode NEB simplifiée développé au cours de cette thèse. Les cercles bleus représentent les particules de notre système. Les flèches représentent les ressorts harmoniques reliant ces particules. Les couleurs de ces flèches signifiant différentes distance d'équilibre. A gauche : notre système à l'état initial composé de neuf particules formant un carré. Sous l'action des ressorts harmoniques reliant les particules, le système va évoluer vers sa forme octaédrique finale, à droite de l'image. 75
- 2.9 Représentation mathématique du test de chance. A gauche le test est réussi, le nombre aléatoire ξ est inférieur à la valeur d' $\epsilon(\Delta E)$. A droite le test est raté, le nombre aléatoire ξ est supérieur à la valeur d' $\epsilon(\Delta E)$ 83
- 2.10 Représentation de la surface et de la position d'une molécule sur celle-ci dans notre implémentation de la méthode Monte-Carlo. Les cercles de couleurs représentent la surface. Le cercle rouge représente la position du centre d'une molécule. A l'intérieur d'un triangle équilatéral centré sur la molécule, les sites de la surface sont condamnés, cercles bleus. Les cercles verts représentent les positions défavorables pour une interaction intermoléculaire (car trop proche) mais tout de même accessible. Les cercles jaunes représentent les positions les plus favorables à l'interaction intermoléculaire parmi lesquels certains sont plus favorables que d'autres suivant l'orientation respective des deux molécules. Enfin, les cercles gris correspondent aux positions du reste de la surface mais trop éloignées pour interagir avec la molécule. 87

- 3.1 Représentation schématique de la surface de Si :B (111). A droite, vue de côté de la surface où l'on peut voir que l'atome de bore (en bleu) se place sous la surface de silicium. La présence de cet atome entraîne le déplacement vertical d'un atome de silicium (en noir) qu'on appelle adatome. La distance entre cet atome de silicium et l'atome de bore est d'environ 0,21 nm. A gauche, vue du dessus du plan (111) de la surface. Les points rouges représentent les atomes de silicium dont la cellule unitaire planaire est représentée par les traits pointillés rouges ($a = 0,38$ nm). Les points noirs représentent les adatoms de silicium dont la cellule unitaire planaire est représentée par les traits pointillés noirs ($a\sqrt{3} = 0,67$ nm). 100
- 3.2 Structure géométrique des différentes molécules testées comme candidat à l'auto-assemblage sur Si :B (111). a) 5,10,15,20-tetrakis(3,5-diter-butyle-phényl)porphyrine de cuivre. b) 2,4,6-tri(2'-thiényle)-1,3,5-triazine. c) 4-(1'-pyridyle)-azobenzène. d) 4-aminobenzonitrile. e) DETB. [4, 5] 101
- 3.3 Gauche : modèle de Lewis de la géométrie de la molécule 1,3,5-tris(4-bromophényl)benzene TBB. Droite : image STM (100×100 nm²) du réseau supramoléculaire obtenu après dépôt de la molécule TBB sur Si :B (111). $V = 2.2$ V, $I = 0.045$ nA, $T = 100$ K. En bas à droite, une image à plus haute résolution de ce même réseau (80×50 nm²). [5] 101
- 3.4 Géométrie des trois molécules utilisées dans l'étude, avec de gauche à droite les molécules TBBB, THBB et TCNBB. Les sphères bleues ciel, blanches, vertes et bleues foncé correspondent respectivement aux atomes de C, H, Br et N. Les cercles hachurés autour des atomes indiquent leurs charges avec le code de couleur suivant : gris ($-1,9e < q < 0$), bleu ($q = -0,3e$), bleu ciel ($q = -0,2e$), rouge clair ($+0,1e$), rouge foncé ($+0,15 < q < +0,24$). 103
- 3.5 Profil d'énergie libre en fonction des coordonnées x et y du centre de masse des molécules. a) THBB, b) TBBB et c) TCNBB. On observe deux minimums en position *top* et *centre*. Les points noirs représentent les adatoms de silicium. Une représentation de type bâton des molécules en position *top* a été superposée aux cartes d'énergie libre pour montrer l'orientation des molécules. Les traits noirs sur chacune des trois images représentent l'angle formé entre les bras des molécules et les lignes d'adatoms. La chaîne C est en cyan, les atomes d'H en blanc, les atomes de B en vert et les atomes d'N en bleu. Énergie est en kcal/mol. 107
- 3.6 Superposition de l'orientation des molécules en position *centre* sur le profil d'énergie libre. a) THBB, b) TBBB et c) TCNBB. Le même code couleur que pour la figure 3.5 a été utilisé pour représenter les molécules. L'échelle d'énergie à droite de chaque image est en kcal/mol. 107

3.7	Cartographie de l'énergie libre obtenue pour un dimère de la molécule THBB. Seule l'énergie libre associée à la molécule soumise au potentiel V_{M+D} est visible sur cette carte. Deux des minimums visibles sur ce profil correspondant à des dimères différents. Comme pour les figures 3.5 et 3.6, les points noirs représentent les adatoms de silicium et une représentation bâton des molécules (reprenant le même code couleur que précédemment) a été superposée au profil pour montrer l'orientation des molécules. Énergie en kcal/mol.	110
3.8	Profil d'énergie libre obtenu pour un dimère de la molécule TBBB (en haut) et TCNBB (en bas). Seule l'énergie libre associée aux molécules soumises au potentiel V_{M+D} est visible sur ces cartes. Un seul des minimums visibles sur ces deux profils correspond à un dimère de molécules. Une représentation bâton des molécules (reprenant le même code couleur que précédemment) a été superposée aux profils pour montrer la structure des dimères. Les points noirs représentent les adatoms de silicium. L'échelle d'énergie, en kcal/mol, à droite de chacun des profils représente l'intensité des minimums.	111
3.9	Représentation de la structure de la configuration de réseau BD. Les traits noirs représentent la maille du réseau périodique. Superposé à cette maille la structure des dimères permettant de voir la structure hexagonale finale du réseau moléculaire (traits verts). En bleu, rouge et noir les dimères représentant respectivement les premiers, seconds et troisièmes voisins du dimère pris comme origine.	115
3.10	Représentation de la structure du réseau Mix. Les traits noirs représentent la maille du réseau périodique. On retrouve la même structure hexagonale (traits verts) que pour le réseau BD, avec cependant des hexagones qui ne sont plus adjacents. Les dimères ont été superposés à cette maille pour représenter la structure finale du réseau. Trois dimères composent la cellule unitaire. Les hexamères bleus et rouges représentent respectivement les premiers et deuxième voisins de l'hexamère pris comme origine.	116
3.11	Représentation de la structure du réseau HD. Les traits noirs représentent la maille du réseau périodique. Quelques dimères sont superposés à cette maille pour représenter la structure 2D du réseau moléculaire. Les dimères bleus, rouges et noirs représentent respectivement les premiers, seconds et troisièmes voisins du dimère pris comme origine.	117
3.12	Comparaison des structures des réseaux avant (colonne de gauche) et après (colonne de droite) simulations pour la molécule THBB. (a) réseau BD, (b) réseau Mix et (c) réseau HD. Les mailles élémentaires sont représentées par les traits noirs.	120

3.13	Comparaison des structures des réseaux avant (colonne de gauche) et après (colonne de droite) simulations pour la molécule TBBB. (a) réseau BD, (b) réseau Mix et (c) réseau HD. Les mailles élémentaires sont représentées par les traits noirs.	123
3.14	Comparaison des structures des réseaux avant (colonne de gauche) et après (colonne de droite) simulations pour la molécule TCNBB. (a) réseau BD, (b) réseau Mix et (c) réseau HD. Les mailles élémentaires sont représentées par les traits noirs.	125
3.15	Courbe représentant l'énergie potentielle d'interaction en fonction de la distance pour différentes paires d'atomes. En orange Si-H, en bleu Si-N, en noir Si-C et en vert Si-Br.	127
3.16	Comparaison entre l'image STM expérimentale (arrière plan) et la simulation (premier plan) pour le réseau supra-moléculaire formé par la molécule THBB. L'image STM a été obtenue en mode courant continu pour une tension de 3,9 à 2,3 V. Le courant tunnel est de 10 pA.	129
3.17	Comparaison entre l'image STM expérimentale (arrière plan) et la simulation (premier plan) pour le réseau supra-moléculaire formé par la molécule TBBB. L'image STM a été obtenue en mode courant continu pour une tension de -2,4 à -1,6 V. Le courant tunnel est de 10 pA.	129
3.18	Comparaison entre les images STM expérimentales (arrière plan) et la simulation (premier plan) pour les réseaux supra-moléculaires formés par la molécule TCNBB. BD (a) et HD (b). Les images ont été obtenues pour une tension de -2,2 et -2,4 V. Le courant tunnel est de 22 et 13 pA.	129
3.19	Coexistence de plusieurs phases formées par la molécule PTCDA sur la surface de Ag-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$. (A) Ag, (B) phase herringbone, (C) ligne, (D) phase carré compact et (E) phase hexagonale [40]	130
3.20	Graphique représentant la différence d'énergie ΔE en fonction de l'activité N. Une transition de phase est possible pour une activité critique N_C	132
3.21	(a) Image STM montrant les deux phases BD et HD de la molécule TCNBB sur Si :B (111) en coexistence. Les conditions d'imagerie suivante ont été utilisées. Tension 4,1V, courant 10 pA. (b) et (c) Images STM haute résolution des réseaux BD et HD. Conditions d'imagerie : tension -2,2 / -2,4 V ; courant 22 / 13 pA. (d) Image STM pour un taux de recouvrement supérieur à la mono-couche. Conditions d'imagerie : tension 4,0 V ; courant 10 pA. Les échelles sont respectivement de : (a) 5 nm, (b) et (c) 2nm et (d) 15 nm.	134

3.22	Représentation graphique montrant l'évolution des énergies d'interactions MM et MS au cours de la transition du réseau HD vers BD. On observe une barrière d'énergie de migration E_M d'environ 1,5 kcal/mol dans le cas des interactions MM et d'environ 4 kcal/mol pour les interactions MS.	136
3.23	(a) Disposition initiale aléatoire des molécules au début d'une simulation MC. (b) Structure du système après 10 millions de pas pour un taux de recouvrement de 0,9. (c) Structure du système après 10 millions de pas pour un taux de recouvrement de 0,95. Les points bleus et vert représentent les molécules dans les deux orientations possibles. Les zones colorées en rouges et grises représentent respectivement les réseaux BD et HD. Les traits de couleur représentent les différentes structures de dimères. (Rouge : <i>par</i> , Bleu : <i>ext</i> , Orange : <i>par</i> décalé)	139
3.24	Résultats des simulations Monte-Carlo pour différentes fréquences de déposition. La valeur de X représente le nombre de pas entre deux dépositions successives. Les zones grises et rouges représentent respectivement les réseaux HD et BD. Nous pouvons voir que pour des fréquences élevées, le réseau HD se maintient sur la surface et peut même croître. Si la fréquence diminue, le réseau HD commence à disparaître et pour des fréquences suffisamment faibles il disparaît totalement laissant la place au réseau BD.	140
4.1	Représentation de la géométrie de la molécule AzBT, sous sa forme Trans (en haut) et sous sa forme Cis (en bas). Les sphères cyans, bleues, jaunes et blanches représentent respectivement les atomes de C, N, S et H.	151
4.2	Représentation schématique du passage de la forme Trans à Cis et inversement par l'éclairement de la molécule avec un flash laser à une longueur d'onde de 360 nm (Trans - Cis) ou 480 nm (Cis - Trans).	151
4.3	A gauche : image prise au microscope électronique à balayage d'un tapis de NPs d'or fonctionnalisées par les molécules AzBT entre deux électrodes. A droite : représentation schématique du tapis de NPs (en jaune) enrobées par la molécules AzBT (traits noirs).	152
4.4	A gauche : représentation graphique du système NPs fonctionnalisées par la molécule d'AzBT. Les sphères jaunes représentent les NPs d'Or. Les molécules à l'interface sont représentées par une combinaison de sphère pour les atomes et bâtons pour les liaisons. Le code couleur est le même que pour la figure 4.1. A droite : représentations de la calotte sphérique avec en rouge la position où les molécules d'AzBT ont été greffées.	154

4.5	Représentation des deux fonctions azobenzène adjacentes. Les flèches rouges représentent les vecteurs normaux au plan formé par chacune des fonctions. La mesure de l'angle entre ces deux vecteurs nous donne une indication du parallélisme entre les deux fonctions. Pour un angle de 0° , les fonctions azobenzène Trans sont parallèles, et pour un angle de 90° elles sont perpendiculaires. L'inverse est observé pour la forme Cis.	154
4.6	Graphe représentant l'évolution de l'angle moyen entre les fonctions azobenzène au cours de la simulation. En rouge, la forme Cis, en vert la forme Trans. A gauche, résultats pour une simulation à 100K. A droite, résultat pour une simulation à 300K. A $T = 300K$, les molécules Cis sont totalement séparées, aucune corrélation n'est donc possible.	156
4.7	Configurations finales des systèmes NPs fonctionnalisés par la molécule d'AzBT sous ces formes Cis et Trans. Les atomes d'Au sont représentés par les sphères jaunes et les molécules d'AzBT par les bâtons dont le code couleur est le même que précédemment. (a) et (c) formes Trans et Cis à 100K, (b) forme Trans à 300K, (d) forme Cis à 200K. Les simulations ont été effectuées pour une durée de 1 ns.	157
4.8	Configurations initiales du système molécules d'AzBT sous sa forme Trans (utilisée à titre d'exemple) pour un plan d'Au (111). Les sphères jaunes représentent les atomes d'Or.	158
4.9	Graphe représentant l'évolution de l'angle moyen entre les fonctions azobenzène au cours de la simulation. En rouge la forme Cis, en vert la forme Trans. De gauche à droite, la température de simulation augmente passant de 50K à 100K puis 200K pour finir à 300K.	159
4.10	Configurations finales des systèmes AzBT (a) Trans et (b) Cis sur facette Au (111). Les simulations sont effectuées à 300K pour une durée de 2 ns.	159
4.11	Représentation graphique du système de trois NPs d'Au sous forme d'icosaèdre fonctionnalisés par la molécule AzBT en interaction. Les sphères représentent les atomes d'Au de surface. Les molécules ont été représentées sous forme de bâton de couleur différentes suivant la NP sur laquelle elles sont greffées. (a) Vue de dessus. (b) Vue de côté. Les lignes numérotées (1), (2) et (3) sur la figure (b) montrent les différentes positions auxquelles les distances entre NPs ont été mesurées.	160

4.12	Représentation graphique du système de trois NPs d'Au sous forme d'octaèdre fonctionnalisés par la molécule AzBT en interaction. Les sphères représentent les atomes d'Au de surface. Les molécules ont été représentées sous forme de bâton de couleur différentes suivant la NP sur laquelle elles sont greffées. (a) Vue de dessus. (b) Vue de côté.	161
4.13	Configuration après 2 ns de simulation par DM pour les quatre systèmes étudiés (cas (2) et (3), voir texte). Nous pouvons voir qu'à la fois, la surface de contact et l'interdigitation des molécules est plus importante dans le cas de la forme Trans de la molécule.	162
4.14	Graphe représentant l'évolution de l'angle moyen entre les fonctions azobenzène durant une simulation en DM de 2 ns à 300K. Les courbes rouge (Cis2) et bleue (Trans2) correspondent aux systèmes où la distance de 4,5 nm est la distance intermédiaire entre NPs. Les courbes verte (Cis3) et rose (Trans3) correspondent quant à elles, à une distance maximale de 4,5 nm entre NPs.	163
4.15	Graphe représentant l'évolution du nombre moyen de molécules interdigitées en fonction de la température pour les quatre différents systèmes simulés. Ce résultat tend à indiquer la sensibilité de la stabilité de la jonction en fonction de la température.	163
4.16	Représentation schématique du mécanisme imaginé pour expliquer la saturation du courant suite à plusieurs commutations de la molécule. Le passage de la forme Trans à Cis, occasionne un éloignement des molécules suite au raccourcissement de celle-ci (environ 3 Å). Pour compenser, les NPs se rapprochent légèrement par attraction VdW entre les molécules. Le retour à la forme Trans est rendu plus difficile à cause d'un encombrement stérique occasionné par le rapprochement des molécules.	165
4.17	A gauche : image AFM de la topographie d'un système de NPs fonctionnalisées par la molécule MUDA et déposée sous forme de multi-couches. Le dégradé de couleur indique la hauteur mesurée variant de 0 nm en noir à 32 nm en blanc. A droite : représentation schématique du système de NPs multi-couches et de la pointe AFM. La partie verte autour des NPs représente la couche moléculaire. Le nombre de couche ainsi que l'arrangement est arbitraire mais les proportions sont à peu près respectées.	166
4.18	Représentation schématique des interactions possibles entre sphères et le modèle mathématique correspondant.	168
4.19	Représentation sous forme de bâtons et de sphères de la molécule MUDA. Les atomes de carbone, hydrogène, oxygène et soufre sont respectivement représentés sous forme de sphères de couleur cyans, blanches, rouges et jaunes.	168

4.20	Représentation du système initial de molécules MUDA greffées sur les NPs d'Or. Les atomes d'or sont représentés sous la forme de sphères jaunes. Les molécules MUDA sous forme de bâtons avec le même code de couleur que pour la figure précédente 4.19.	169
4.21	Graphique représentant l'énergie potentielle totale à 50K en fonction de la distance entre les deux NPs. Le minimum d'énergie est obtenu pour une distance de 2,5 nm. 170	170
4.22	Image au microscope électronique à transmission d'un assemblage de NPs d'or fonctionnalisés par la molécule MUDA.	171
4.23	Représentation du système MUDA sur NPs après équilibration à 50K. Les sphères jaunes représentent les atomes d'or, les molécules sont représentées sous forme de bâtons bleus et rouges. On peut voir que les molécules ne s'interdigitent pas. Le trait noir indique la couche considérée dans le calcul de la surface de contact entre les deux NPs.	172
4.24	Evolution de l'énergie liée aux interactions VdW (à gauche) et électrostatique (à droite) en fonction de la distance entre les NPs pour chacune des NPs.	172
4.25	Graphique montrant l'évolution de différentes contributions à l'énergie d'adhésion des deux NPs. En orange la contribution VdW en vert la contribution électrostatique.	173
4.26	Courbe représentant l'évolution du rayon du disque de contact entre les deux NPs en fonction de la distance de séparation.	175
4.27	Comparaison entre les données issues de la simulation et une courbe parabolique d'équation $a \times x^2 + b \times x + c$	176
4.28	Graphique représentant l'évolution du rayon du disque de contact au cube en fonction de la force appliquée (points rouge). En vert la courbe de tendance.	177

Abréviations

Voici une liste exhaustive de toutes les abréviations utilisées à l'intérieur de ce manuscrit :

STM = Scanning Tunneling Microscope (microscope à effet tunnel)

AFM = Atomic Force Microscope (microscope à force atomique)

ATP = adénosine TriPhosphate

HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital

PTCDA = dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique

MS = molécule-surface

MM = molécule-molécule

vdW = van der Waals

bisDBA = alkoxyated triangular dehydrobenzo[12]annulene

C60 = fullerène

TCNQ = 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane

TPyB = 1,3,5-trispyridylbenzene

Hbond = hydrogen bond (liaison hydrogène)

DM = Dynamique Moléculaire

MtD = Métadynamique

VC = Variable Collective

NEB = nudge elastic band

MC = Monte-Carlo

DFT = Density Functional Theory

LDA = Local Density Approximation

GGA = Generalized Gradient Approximation

TBB = 1,3,5-tris(4-bromophényl)benzene

TBBB = 1,3,5-tri(4''-bromo-4,4'-biphenyl) benzene

CN = fonction cyano

THBB = 1,3,5-tri(4,4'-biphenyl)benzene

TCNBB = 1,3,5-tri(4''-cyano-4,4'-biphenyl) benzene

par = parallèle (en relation avec la configuration des molécules dans le dimère)

ext = extrémité (en relation avec la configuration des molécules dans le dimère)

BD = Basse Densité

HD = Haute Densité

Mix = en référence à la densité intermédiaire entre BD et HD

AzBT = Azobenzène-BiTiophène

NP = Nano-Particule

MUDA = acide 11-mercaptoundecanoïque

Chapitre 1

Auto-assemblage de nanostructures sur surfaces

Sommaire

1.1	L'approche top-down	22
1.2	L'approche bottom-up	24
1.3	L'imagerie par effet tunnel	27
1.4	L'interaction entre nano-objets et surfaces	33
1.5	Simulation dans l'étude de l'auto-assemblage	41
1.6	Conclusion	43
	Bibliographie	45

*Ce premier chapitre introductif a pour but d'établir, dans un premier temps, le contexte dans lequel ces travaux ont été effectués et aussi d'introduire les questions auxquelles cette thèse s'est attachée de répondre. Dans une première partie, nous présenterons l'approche classique dite **top-down**, utilisée couramment de nos jours pour la fabrication de nanodispositifs et de ces limites fondamentales. Nous poursuivrons par la présentation de la seconde approche dite **bottom-up** en nous intéressant plus particulièrement à l'auto-assemblage qui de plus en plus se pose comme une alternative viable à l'approche de type **top-down** pour la fabrication de nanodispositifs. Enfin, nous terminerons ce chapitre par le coeur de ces travaux de thèse concernant la place et les possibilités offertes par les méthodes de simulation dans le cadre de l'étude de l'auto-assemblage.*

1.1 L'approche top-down

L'approche dite *top-down* est la plus couramment utilisée dans la fabrication de dispositifs électroniques. Elle consiste à fabriquer l'objet en faisant subir à un matériau brut différentes étapes visant à le structurer pour lui donner la forme et la fonction souhaitées. Cette approche s'apparente d'une manière imagée au travail d'un sculpteur, qui, partant d'un bloc de matière, va le structurer petit à petit à l'aide d'outils de plus en plus précis pour aboutir à la forme finale. Au cours des dernières décennies, l'évolution des différentes techniques utilisées pour fabriquer ces dispositifs, mais également celles pour les caractériser, a permis de réduire leurs tailles de façon impressionnante. Pour exemple, la taille moyenne d'un transistor est passée de 10 μm en 1971 à 22 nm en 2012 pour les applications commerciales [1, 2]. On parle alors de nanodispositifs. Parmi les techniques les plus utilisées (voir figure 1.1 [3]), on pourra citer la lithographie optique (figure 1.2 [4]), qui au moyen d'un faisceau de lumière focalisée au travers d'un masque, va pouvoir graver un motif sur une résine, utilisée de façon sacrificielle pour d'autres étapes de fabrication du dispositif. Cependant cette technique est limitée à une résolution minimale de l'ordre de la dizaine de nanomètres, en grande partie à cause des phénomènes de diffraction du faisceau de lumière utilisé.

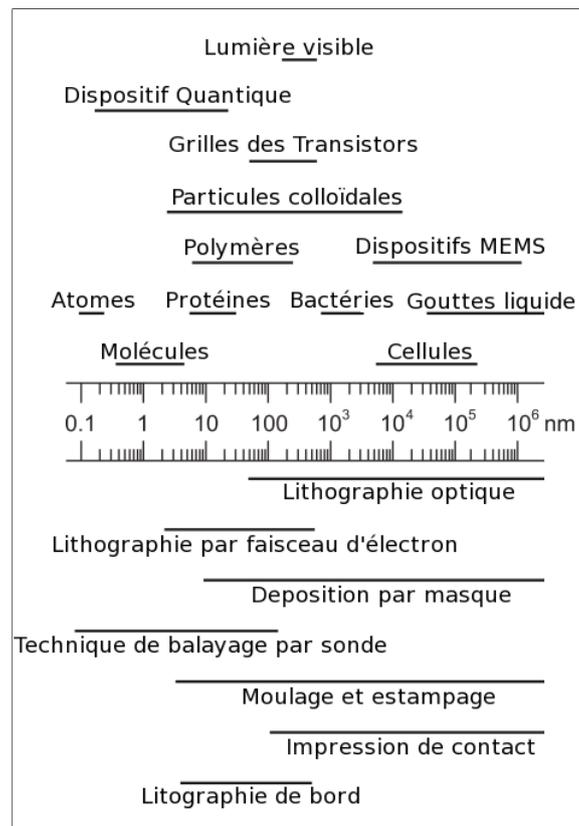


FIGURE 1.1 – Les différentes techniques utilisées pour la fabrication de nanodispositifs (partie basse) par l'approche top-down et la dimension typique de certains objets (partie haute). Image tirée de la publication de M. Geissler et Y. Xia [3]

Pour atteindre une meilleure résolution, de l'ordre du nanomètre, on utilisera cette fois-ci la lithographie à faisceau d'électrons [5]. Cette technique consiste à focaliser un faisceau d'électrons de manière à pouvoir graver le motif désiré sur le dispositif comme un crayon sur une feuille de papier. La limite en résolution d'une telle méthode dépend à la fois de la capacité à focaliser le faisceau, mais aussi des effets de dispersion des électrons dans la matière qui tendent à élargir le faisceau. Cependant cette technique possède un coût d'opération et de maintenance important, sans oublier que la gravure ne peut se faire qu'en série, ce qui implique un procédé long et donc incompatible avec une utilisation à grande échelle. Il devient donc nécessaire d'envisager de nouvelles approches, si l'on souhaite poursuivre la miniaturisation de ces dispositifs. L'approche de type bottom-up se pose donc comme candidate prometteuse pour la fabrication de nano-objets et nanodispositifs.

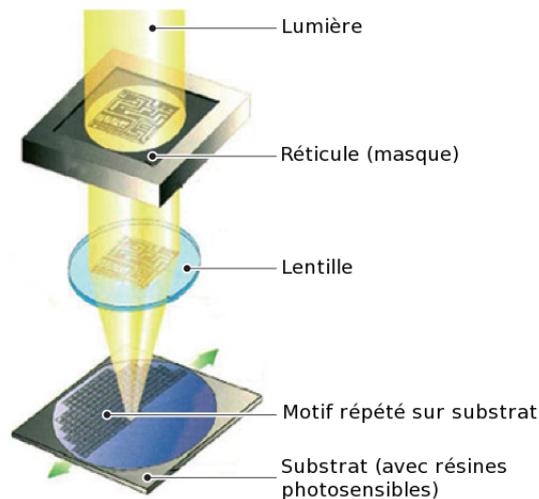


FIGURE 1.2 – Schéma du principe de fonctionnement de la lithographie optique. Image tirée de la publication de R. Bachelot [4].

1.2 L'approche bottom-up

L'approche *bottom-up* est totalement différente de l'approche *top-down*. Cette fois-ci, c'est par la manipulation de "briques élémentaires" assemblées les unes aux autres, que l'on va former le composant final, un peu à la manière d'un puzzle. En 1990, Eigler et Schweizer [6] ont démontré que ces "briques élémentaires" pouvaient même se composer d'un atome unique, en manipulant avec précision à l'aide de la pointe d'un microscope à effet tunnel des atomes de Xénon sur une surface de Nickel à une température de 4K. Quelques années plus tard en 1996, Jung *et al.* [7] arrivèrent à manipuler une molécule dérivée de la porphyrine à température ambiante. Dans les années qui suivirent d'autres exemples de manipulation d'atomes/molécules furent publiés [8–13]. Mais de nos jours, plus de 20 ans après la première manipulation d'atome unique, aucun dispositif pratique fabriqué par la manipulation d'atomes ou de molécules n'a vu le jour. En effet, bien que très impressionnante, la manipulation de ces briques élémentaires nécessite des instruments de très haute précision et beaucoup de temps, si bien que leur assemblage à grande échelle n'est pas envisageable en pratique. A l'heure actuelle, il nécessiterait des moyens bien trop importants pour aboutir à un dispositif intéressant pour une application commerciale.

1.2.1 L'auto-assemblage

Imaginons maintenant que la manipulation de ces nano-objets ne soit plus faite par un agent externe, mais qu'ils s'assemblent d'eux même dans la forme que l'on désire. Ce serait là, une performance incroyable, et pourtant à bien y regarder, il est facile de trouver dans la nature plusieurs de ces exemples d'auto-assemblage. Une protéine biologique n'est rien d'autre au final qu'un ensemble d'acides aminés qui s'assemblent entre-eux dans une séquence et avec une forme précise et reproductible. Tout comme l'assemblage ordonné d'atomes ou de molécules qui forment des cristaux [14], et ce ne sont là que deux exemples parmi d'autres. Les travaux de Whitesides et Grzybowski [15] discutent de façon très générale et très complète du concept d'auto-assemblage, et ce à différentes échelle de taille (du cristal atomique, aux galaxies), avec également une distinction faite entre les auto-assemblages, statique ou dynamique.

Les auto-assemblages statiques impliquent des systèmes qui, une fois formés, sont dans un état d'équilibre et ne dissipent pas d'énergie. Les cristaux moléculaires ou les protéines font, par exemple, partie de cette catégorie. A l'opposé, les auto-assemblages dynamiques impliquent une dissipation d'énergie entre les composants du système pour se former et rester stable. On pourra citer l'exemple des protéines d'actine, qui s'assemblent les unes aux autres pour former des filaments en consommant des molécules d'ATP. [16]

A l'échelle du nanomètre, les auto-assemblages sont soumis à un ensemble de forces dont les intensités et les distances caractéristiques influencent leurs capacités à s'organiser de façon structurées [17]. Les contributions principales, au nombre de quatre, viennent de : force de van der Waals, électrostatique, magnétique et moléculaire (recouvrant les interactions supplémentaire apparaissant spécifiquement dans le cas de molécule comme par exemple : liaisons hydrogène, coordination, liaisons covalentes). Le tableau 1.1 compare les intensités et la dépendance en distance de ces forces et la figure 1.3 présente des exemples d'auto-assemblages formés par ces forces.

TABLE 1.1 – Intensité et distance caractéristique pour les différents types de force à l'échelle nanométrique (pour une interaction atome - atome). D'après la référence [17].

Force	Intensité	Distance
van der Waals	1- 4 kT	r^{-6} non-directionnelle
électrostatique	dépend de l'environnement ¹	r^{-2} plutôt non-directionnelle
magnétique	dépend du volume ²	r^{-3} directionnelle
moléculaire (Hbond)	1 - 16 kT	On / Off directionnelle
moléculaire (coordination)	≈ 10 kT	On / Off directionnelle
moléculaire (covalente)	> 100 kT	On / Off directionnelle

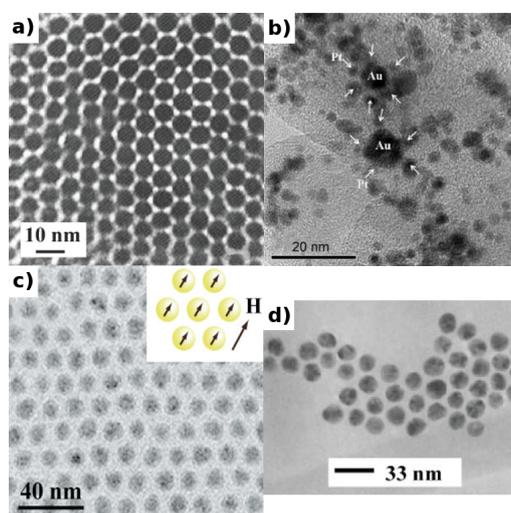


FIGURE 1.3 – Images de différents auto-assemblages formés par différentes forces. a) Nanoparticules d'Ag de 5 nm de diamètre auto-assemblées sous l'action de forces van der Waals [18]. b) Nanoparticules d'Au entourées par de plus petites nanoparticules d'Ag auto-assemblées par des forces électrostatiques [19]. c) Nanoparticules de Co de 12 nm auto-assemblées sous un champ magnétique de 1 Tesla [20]. d) Nanoparticules d'Au fonctionnalisées par de l'ADN. [15]

Poussées par les nombreuses applications possibles, ces dernières années ont donc vu un intérêt grandissant pour l'approche de type *bottom-up*, et plus particulièrement l'auto-assemblage, et ce dans différents domaines scientifiques. Citons pour l'exemple la médecine, avec la fabrication de nanocristaux permettant une meilleure solubilité des médicaments dans l'eau [21] ou encore les semi-conducteurs, avec la fabrication de nanofils

1. Par exemple, les ions Na^+ et Cl^- ont une énergie d'interaction de ≈ 200 kT dans le vide et de ≈ 3 kT dans l'eau.

2. Par exemple, l'énergie d'attraction entre deux particules de Fe_3O_4 de 15 nm de diamètre est d'environ ≈ 10 kT à température ambiante ; pour une taille de 7 nm, elle est < 1 kT.

de silicium [22]. Mais aussi la physico-chimie de surface, avec l'auto-assemblage de molécules sur surface permettant de fonctionnaliser ces dernières. C'est sur ce dernier point que nous nous intéresserons dans la suite de ce document.

1.3 L'imagerie par effet tunnel

L'approche *bottom-up*, et plus particulièrement l'auto-assemblage, n'aurait pas pu se développer jusqu'à atteindre l'échelle atomique actuelle sans l'évolution des techniques d'imagerie. Pour visualiser des systèmes de tailles nanométriques, deux familles de microscopie existent. La première, la microscopie électronique, utilise un faisceau d'électrons plutôt que la lumière, permettant ainsi de gagner en résolution et d'atteindre l'échelle du nanomètre. En mode transmission, cette microscopie fonctionne de la même façon que la microscopie classique utilisant la lumière, l'image étant formée par les électrons transmis à travers l'échantillon. En mode balayage, le faisceau d'électron est concentré sur une petite zone et balaye tout l'échantillon de manière séquentielle, l'image de l'objet étant formée par les électrons rétro-diffusés par la surface.

La deuxième famille de microscopie est la microscopie à sonde locale, utilisant une sonde sous forme de pointe pour obtenir les propriétés locales de l'échantillon. Cette méthode va permettre de visualiser des systèmes de nature différentes, certains pouvant être trop fragile pour pouvoir employer la microscopie électronique. Par exemple, dans le cas où l'on souhaite visualiser un système composé de molécules, la microscopie électronique est impossible. En effet, le faisceau d'électron de haute énergie nécessaire pour voir à cette échelle peut réagir avec les molécules, au risque de détruire la cohésion du système. De plus, cette technique nécessite une structure cristalline ordonnée pour créer une image, ce qui n'est pas toujours le cas pour un système de molécules. De même, certaines méthodes de microscopie à sonde locale, pourraient endommager ou modifier un système de molécules auto-assemblé dont la stabilité serait relativement faible. C'est le cas par exemple du microscope à force atomique (AFM) qui nécessite un contact entre la pointe et le sys-

tème. C'est pourquoi l'instrument privilégié dans l'étude d'auto-assemblages moléculaires est le microscope à effet tunnel (STM³ en anglais), qui est une technique de microscopie à sonde locale sans contact, et donc beaucoup mieux adaptée à l'analyse de tel système.

1.3.1 Le microscope a effet tunnel (STM)

L'invention du STM par Binnig, Rohrer *et al.* [23] en 1982 a été une révolution dans le domaine de l'imagerie de surface. En effet, la microscopie à effet tunnel est une technique qui consiste à mesurer le courant traversant par effet tunnel deux électrodes conductrices séparées par un milieu isolant (liquide, solide, gazeux ou le vide) et soumises à une différence de potentiel [24]. Appliquée à l'étude de surface, l'une des électrodes est une pointe métallique (les plus courantes sont en tungstène, argent, or ou iridium) qui va nous permettre de sonder localement la seconde électrode qui est la surface, et qui doit donc être elle aussi conductrice. La pointe, que l'on essayera d'avoir la plus fine possible (idéalement terminée par un atome unique), va pouvoir se déplacer dans les trois directions de l'espace à l'aide de cristaux piézo-électriques avec une très grande précision, de l'ordre de la dizaine de picomètres. Afin de pouvoir récupérer un courant tunnel, cette pointe doit être suffisamment proche de la surface (de l'ordre de quelques angströms) pour permettre un recouvrement des fonctions d'ondes des états électroniques de celle-ci et de la surface.

Une image STM va donc consister à balayer la surface à l'aide de la pointe tout en recueillant le courant tunnel. Cependant en appliquant cette technique, pour des surfaces qui ne sont pas parfaitement planes, il est fort probable que l'on vienne localement détruire la pointe si on ne fait pas attention. Pour éviter ce problème et atteindre une résolution atomique, une boucle de rétroaction est appliquée sur le courant tunnel mesuré de façon à le maintenir constant tout le long du balayage de la surface, ce qui va permettre de suivre la convolution de la topologie et de la densité électronique de la surface, et ainsi d'éviter tout contact pointe / surface pouvant la détruire (figure 1.4). En mesurant à chaque déplacement de la pointe sa hauteur et en y associant un code couleur, on va ainsi

3. Scanning tunneling microscope

pouvoir former point par point une image STM (figure 1.5 [25]).

1.3.2 Imager des molécules déposées sur surface par STM

Pour pouvoir visualiser par STM une molécule déposée sur surface, la largeur de bande interdite séparant les orbitales HOMO⁴ et LUMO⁵ de cette molécule (gap) ne doit pas être trop important pour que la tension appliquée (énergie fournie au système) entre la pointe et la surface compense (même partiellement) la différence d'énergie entre les orbitales de la molécule et celles de la pointe (figure 1.6). Si c'est le cas, alors le courant tunnel pourra transiter à travers ces orbitales et il sera donc possible de visualiser la molécule. Dans le cas contraire, seuls les effets induits par la molécule sur la surface seront visibles au STM.

Au début de l'utilisation de la microscopie à effet tunnel, cette nécessité a laissé planer le doute quant à la possibilité de visualiser de tels systèmes. En effet, la largeur de bande interdite HOMO-LUMO peut être très importante en comparaison des faibles tensions utilisées par l'imagerie STM. Les travaux de Baro *et al.* [26] en 1985 ont levé ce doute. Ils ont en effet montré pour la première fois la possibilité de visualiser des molécules déposées sur une surface de graphite en utilisant le STM. Des lors d'autres systèmes molécule / surface furent analysés et une nouvelle question se posa. A quel point peut-on relier l'image de la molécule que l'on obtient par l'imagerie STM avec la structure de celle-ci ?

Influence de l'environnement

Le phénomène physique qui intervient lors de l'imagerie STM, est l'interaction de la pointe avec les orbitales moléculaires contribuant au courant tunnel, plutôt qu'avec la structure de la molécule. Or, il a été démontré expérimentalement et théoriquement que une fois déposée sur une surface, la structure électronique de la molécule (donc ses or-

4. Highest Occupied Molecular Orbital

5. Lowest Unoccupied Molecular Orbital

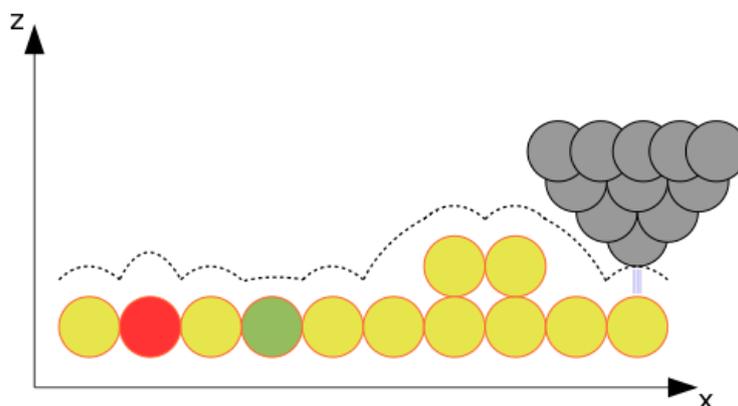


FIGURE 1.4 – Représentation schématique du principe de fonctionnement du STM en mode courant continu. La ligne pointillée représente le profil de déplacement de la pointe suivant l'axe z perpendiculaire à la surface. Afin de maintenir un courant tunnel constant, la pointe, représentée par les cercles gris, ajuste sa hauteur par rapport à la surface suivant la densité électronique qu'elle rencontre. Si la densité électronique augmente (cercle rouge), ou si la pointe rencontre une marche atomique, celle-ci va s'éloigner de la surface. Au contraire si la densité diminue (cercle vert), alors la pointe va se rapprocher de la surface.

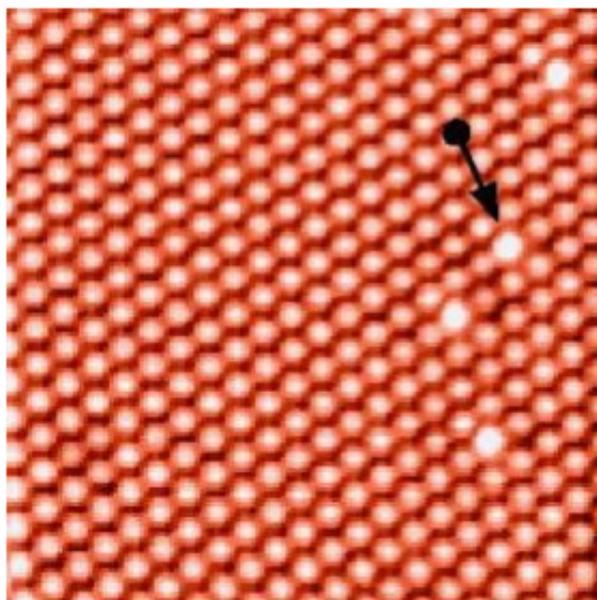


FIGURE 1.5 – Image STM représentant la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° du SiB (111) (13×13 nm²). $V_s = 1,7V$. Cette surface de silicium présente la particularité d'être passivée par la présence d'atomes de bore sous les atomes de silicium de surface. La flèche montre un atome de silicium possédant encore sa liaison pendante et ayant donc une densité électronique plus importante, à la différence des autres atomes de silicium passivés qui sont moins brillants sur l'image. Image tirée de la thèse de Makoudi [25].

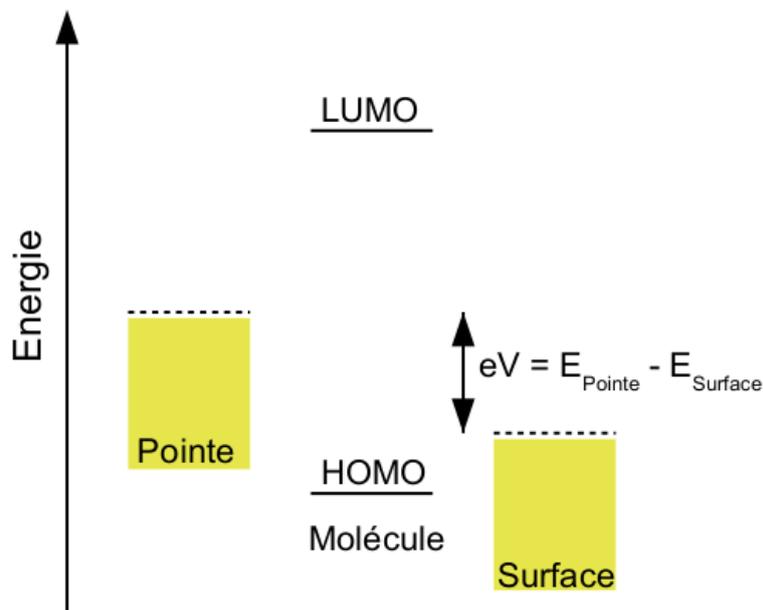


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un système pointe/molécule/surface. Les orbitales HOMO et LUMO de la molécule sont situées respectivement trop bas et trop haut pour que la tension appliquée entre la pointe et la surface permette à celles-ci de contribuer au courant tunnel, limitant fortement leur visibilité au microscope à effet tunnel.

bitales) peut être perturbée par les électrons provenant de la surface. C'est le cas par exemple de la molécule de benzène, dont le gap a été calculé théoriquement à 10,5 eV en phase gazeuse et à 7,2 eV quand elle est déposée sur une surface de graphite (0001) [27].

Il a également été observé que le site d'adsorption de la molécule peut jouer un rôle important. En effet, la molécule de monoxyde de carbone déposée sur une surface de Pt (111) apparaît comme une bosse ou un trou suivant son site d'adsorption [28]. A l'opposé, Repp *et al.* [29] ont réussi à découpler la molécule de benzène d'une surface de Cu (111) en intercalant une à deux couches de NaCl permettant ainsi de voir la molécule dans son état non perturbé.

La surface n'est pas la seule à pouvoir modifier les orbitales d'une molécule adsorbée. En effet, dans le cas de la formation de réseaux moléculaires denses, les interactions intermoléculaires peuvent aussi venir modifier ces orbitales, comme l'ont démontré Kröger *et al.* [30] avec l'influence des liaisons hydrogène se formant entre molécules PTCDA sur

une surface d'Au (111), et induisant un décalage du niveau LUMO de la molécule.

Influence extérieure

En plus des interactions propres à l'environnement dans lequel se trouve la molécule (indépendantes de l'utilisateur), la tension utilisée joue un rôle important dans l'image STM obtenue. En effet, suivant la tension utilisée, ce ne sont pas nécessairement les mêmes orbitales moléculaires qui vont contribuer au courant tunnel.

Des lors, l'image obtenue pourra être très différente suivant la délocalisation des orbitales sur la structure de la molécule. C'est par exemple le cas pour la molécule d'oxygène sur Ti (0001) [31], qui se présente sous la forme d'une bosse pour une tension négative, et d'un trou pour une tension positive. Autre exemple, pour la molécule PTCDA, suivant la tension utilisée, ce sera soit l'orbitale HOMO (tension négative) soit l'orbitale LUMO (tension positive) qui contribuera au courant tunnel, et qui sera donc visualisée par le microscope [30, 32].

Enfin, il reste deux paramètres pouvant jouer sur l'acquisition d'une image STM. Le premier provient de la contamination de la pointe. En effet, si des particules se déposent sur celle-ci, l'interaction entre la pointe et la surface va en être modifiée. Ceci peut amener à une baisse de la résolution des images suivant la taille des particules, voir à une image erronée de la surface si le système pointe / particule / surface interagit de façon différente comparé au système pointe / surface. Le second paramètre est lié à la vitesse d'acquisition du courant tunnel. En effet, cette acquisition n'est pas instantanée mais peut nécessiter jusqu'à une milliseconde environ, ce qui signifie que tous les mouvements plus rapides que cette vitesse d'acquisition sont impossibles à visualiser [33].

En conclusion, la microscopie par effet tunnel est une technique extrêmement puissante pour visualiser des surfaces avec une résolution atomique. Cependant l'analyse des images obtenues nécessitera toujours un soin particulier pour éviter leurs mauvaises interprétations. Dans le cas de molécules déposées sur surface, une acquisition d'images à

différentes tensions sera généralement nécessaire. Ceci permettant de mieux corrélérer les images STM (correspondant à une convolution entre les orbitales de la pointe et de la molécule) avec la structure de la molécule.

1.4 L'interaction entre nano-objets et surfaces

Pour former des réseaux de molécules ou de nanoparticules auto-assemblés sur surface, deux approches sont possibles : la **chimisorption** ou la **physisorption**.

Dans la chimisorption, les objets que l'on vient déposer sur la surface vont réagir chimiquement avec celle-ci et former des liaisons covalentes. Ceci confère au réseau de nano-objets une grande stabilité, ce qui permet de l'utiliser dans des conditions défavorables (fortes perturbations mécaniques, thermiques, électromagnétiques, etc). Cependant, en contrepartie de la stabilité, l'organisation des molécules du réseau n'est pas possible à grande échelle. En effet, une organisation des molécules entre elles n'est possible que si celles-ci sont capables de se déplacer librement sur la surface afin de pouvoir optimiser leurs interactions les unes avec les autres, et de corriger d'éventuels défauts liés au mécanisme de croissance du réseau [34]. Ce n'est pas le cas avec la chimisorption, où la position de la molécule sur la surface est définitivement fixée.

En résumé, cette approche sera préférée pour des applications ne nécessitant pas une organisation à grande échelle des molécules mais dont la tenue des molécules sur la surface est indispensable. Un exemple très connu est la molécule de polytétrafluoroéthylène (Teflon) qui est utilisée comme revêtement anti-adhésif à la fois dans la vie courante (ustensile de cuisine par exemple), mais aussi dans le milieu scientifique [35]. La même approche sera utilisée pour fonctionnaliser des surfaces afin de les rendre adhérentes l'une à l'autre dans l'eau [36]. On trouvera également l'utilisation de la chimisorption dans le domaine biologique pour immobiliser des structures [37].

Dans le cas de la physisorption, aucune liaison covalente ne se forme entre la molé-

cule et la surface. L'interaction s'effectue donc essentiellement à travers des interactions faibles de type van der Waals, liaisons hydrogène et/ou électrostatique. Ces faibles interactions permettent aux molécules de diffuser librement sur la surface (plus ou moins facilement suivant l'intensité de l'interaction molécule/surface) et ainsi de former des réseaux supra-moléculaires auto-organisés pouvant atteindre des tailles de plusieurs μm^2 . Malheureusement, les réseaux formés par cette approche sont relativement peu stables, et nécessitent la plupart du temps de se trouver à faible pression et température pour pouvoir être observés. Cependant, ces réseaux présentent de nombreux phénomènes physiques, qui suggèrent de possible futures applications technologiques [38–40].

De ces deux approches possibles pour former des réseaux moléculaires auto-assemblés, la physisorption est celle qui présente le plus de variété dans les structures observées. En effet, les molécules étant libres de diffuser, les interactions intermoléculaires vont jouer un rôle très important dans l'organisation finale des réseaux. Contrairement à la chimisorption, où l'intensité des interactions entre molécules est quasi négligeable en comparaison des liaisons covalentes formées entre molécules et surface. Dans la suite de ce chapitre, nous effectuerons un tour d'horizon de l'état des connaissances concernant l'influence des interactions intermoléculaire et molécule / surface sur des réseaux auto-assemblés par physisorption.

1.4.1 La physisorption en détails

L'obtention d'un réseau auto-organisé par physisorption sur surface est le résultat d'un équilibre subtile entre l'interaction molécule / surface (MS) et les interactions molécules / molécules (MM). Comme déjà expliqué, une interaction trop forte entre molécule et surface empêche la libre diffusion des molécules et ne permet pas d'obtenir un réseau auto-organisé de grande taille. De même, une interaction trop forte entre molécules et elles préféreront s'agglomérer les unes aux autres plutôt que de se déposer sur la surface ne permettant pas la formation d'un réseau. Pour permettre l'auto-organisation, une surface doit donc avoir

les propriétés suivantes : elle doit être inerte d'un point de vue chimique (pour permettre la physisorption des molécules), suffisamment lisse (absence de marches ou autres défauts à l'échelle atomique) sur une échelle de quelques μm^2 , et enfin, conductrice pour permettre l'utilisation du microscope à effet tunnel. Dans le cas où la surface n'est pas conductrice, il faudra se tourner vers d'autres méthodes d'observation comme par exemple, la méthode inventée par Zasadzinski [41], où un film mince métallique est déposé sur la surface non conductrice que l'on souhaite imager. De cette façon il est possible d'utiliser le STM pour visualiser indirectement la structure de la surface via la couche métallique déposée.

Les surfaces métalliques présentent toutes ces caractéristiques et c'est donc naturellement par celles-ci qu'a débuté l'étude des phénomènes d'auto-organisation sur surface [42] avec en particulier les surfaces d'Au [43], de Cu [44] et d'Ag [45]. Cependant, depuis quelques années maintenant, on trouvera également dans la littérature l'utilisation de surface semi-conductrice [46], mais aussi de surface à base de carbone sous forme de graphite ou graphène [47].

En ce qui concerne les molécules, aucune propriété particulière a priori n'est nécessaire, c'est pourquoi on trouvera une grande variété dans la nature des molécules utilisées pour étudier le phénomène d'auto-organisation avec des mécanismes différents mis en jeu pour aboutir aux réseaux supra-moléculaires. De plus, la synthèse de nouvelles molécules étant beaucoup plus simple que la formation de surfaces aux propriétés adéquates, on pourra facilement jouer sur la structure des molécules afin de faire varier les intensités des interactions MS et MM, et ainsi pouvoir étudier leur impact sur la structure de l'organisation moléculaire (voir Chapitre 3). Ces études ont également un impact pour l'auto-assemblage de NPs (métalliques, semiconductrices, core-shell [15]), pour lequel les molécules sont les médiateurs de l'interaction, surtout en solution, et jouent un rôle important dans l'organisation du réseau de NPs(voir Chapitre 4). Dans la suite de cette Introduction, nous donnerons un bref aperçu des facteurs majeurs (par ordre d'importance décroissant) ayant une influence dans la structure d'un réseau auto-assemblé.

Influence des interactions de type VdW

Bien qu'ayant des intensités absolues relativement faible en comparaison des autres interactions présentent au sein des réseaux auto-assemblés, le nombre important des interactions VdW intermoléculaire et molécule / surface couplé à leurs homogénéité spatiale, font de celles-ci une des principales causes de l'organisation spatiale de ces réseaux. Une façon simple de moduler l'intensité des interactions VdW, consiste à modifier la taille des molécules (figure 1.7 a,b,c). Ainsi Tahara *et al.* [48] ont pu démontrer qu'en modifiant la taille de la chaîne alkyl portée par la molécule bisDBA, les réseaux obtenus à l'interface 1,2,4-Trichlorobenzène/Graphite ont des structures différentes. Ceci démontrant l'influence des interactions VdW dans l'organisation de ces molécules en réseaux. Un autre exemple, avec les molécules de dicarbonitrile-polyphényle, passant d'un réseau compact, pour un nombre de cycle phényle égal à 3, à un réseau poreux, pour un nombre de cycle égal à 5 [49]. Dans un registre légèrement différent, Kim *et al.* [50] pour le cas du tetradecanol sur surface de graphite, et Cleri [51] pour le cas du C60 sur surface Si, ont démontré que les interactions VdW entre molécules étaient à l'origine d'une transition entre deux structures de réseaux coexistantes. La structure finale étant celle qui maximise les interactions VdW entre molécules.

Liaison hydrogène (H-bond)

L'introduction de groupements chimiques permettant la formation de liaisons hydrogène [52–54] est aussi un moyen simple de parvenir à former des réseaux moléculaires (figure 1.7 f,g). Une liaison hydrogène est le résultat du partage d'un atome d'H entre deux atomes, l'un donneur et l'autre accepteur. Contrairement aux interactions de type VdW, non spécifiques et avec une portée virtuellement infinie (bien que décroissant rapidement en intensité avec la distance intermoléculaire), la liaison hydrogène est très spécifique et très directionnelle. Le nombre d'espèces atomiques donneur et accepteur est très faible, et se compose principalement des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone ;

de plus, une liaison hydrogène ne se forme que pour une géométrie assez stricte des trois atomes mis en jeu. En générale la distance entre atome donneur et accepteur ne dépasse pas 4 Å et l'angle donneur - H - accepteur est compris entre 170 et 180°. Ces liaisons étant plus stables que de simple interactions VdW, les réseaux obtenus sont en général également plus stables. Ce gain en stabilité jouant cependant sur la liberté de mouvement des molécules et donc sur l'organisation et la diversité des réseaux obtenus. Ainsi, on pourra citer l'exemple de Miao *et al.* [55] qui ont démontré que des molécules dérivées de l'azobenzène utilisent les liaisons hydrogène pour former un réseau supra-moléculaire sur une surface de graphite. Mais aussi celui de Lee *et al.* [56], travaillant cette fois-ci sur une surface de Cu (110) avec la molécule de 2,6-diméthylpyridine. Ou encore ceux de Kim *et al.* [57] avec la molécule d'anthraquinone sur Au (111).

Coordination

La formation de réseaux supra-moléculaires peut également être déclenchée par des atomes métalliques servant de pont entre les molécules (figure 1.7 d,e), formant des réseaux de coordination. Mao *et al.* [58] ont ainsi montré la formation de réseaux moléculaires formés par des molécules de porphyrines fonctionnalisées au moyen d'atomes de Fe sur une surface d'au (111). Cette même molécule a également été utilisée par Li et Lin [59] avec cette fois-ci l'utilisation d'atomes de Cu comme pont entre les molécules. Dans un registre différent, il a été montré [60] que des molécules de type TCNQ peuvent former des réseaux auto-organisés sur une longue échelle par l'intermédiaire de métaux alcalins ; le caractère de la liaison molécule / métal étant de nature plutôt ionique avec un métal alcalin, elle confère au réseau moléculaire une plus grande flexibilité en comparaison du réseau obtenu à l'aide d'un métal de transition.

Covalente

Une dernière approche pour obtenir des réseaux supra-moléculaires consiste à greffer les molécules les unes aux autres au moyen de liaisons covalentes (figure 1.7 h). Expéri-

mentalement, les molécules sont d'abord déposées sur la surface, puis suivant différents mécanismes chimiques (*e.g.* polymérisation, formation d'imine, déhalogénéation), catalysés par la surface elle-même, on va pouvoir former des liaisons covalentes locales entre les molécules [61], tout en conservant un réseau physisorbé sur grande échelle. Cependant, en échange du gain en stabilité du réseau moléculaire induit par les liaisons covalentes entre molécules, on perd la flexibilité du réseau permettant la réparation de défauts pouvant se former à l'intérieur au cours du dépôt et de la cristallisation. Cette approche ne sera donc pas possible pour certaines applications et notamment pour les systèmes qui font l'objet de ces travaux de thèse.

Concentration

En plus des interactions MM et MS, un autre paramètre, cette fois-ci facilement contrôlable par l'expérimentateur, entre en jeu dans la formation de réseau supra-moléculaire, la concentration (figure 1.8). En effet, la concentration de la phase gaz (en équilibre avec la phase adsorbée) joue un rôle très important dans la propagation de la structure d'un réseau. De façon très courante, modifier la concentration (ou la pression) de dépôt des molécules sur la surface peut conduire à des structures de réseaux différentes. Ce phénomène s'explique quand on regarde la définition de l'enthalpie libre (aussi appelé énergie de Gibbs) G d'un système qui dépend du potentiel chimique μ et du nombre de particules N du système. Ainsi, le simple fait de jouer sur la concentration des molécules de 18-Amide conduit à la formation de six réseaux de structures différentes sur une surface de graphite [62]. Le même phénomène est observé avec la molécule TPyB sur Au (111) [63]. Et bien d'autres exemples existent dans de moindre mesure [64, 65].

En résumé, la gamme des interactions moléculaires permettant la formation de réseaux auto-organisés par physisorption est vaste : VdW, liaisons hydrogène, coordination avec des métaux et covalente [66]. Les expériences mettant en jeu ces interactions sont nombreuses dans la littérature et pourtant, les connaissances fondamentales des mécanismes

microscopiques sous-jacents à la formation de réseaux moléculaires auto-organisés sont loin d'être maîtrisées. Les difficultés d'accès, d'un point de vue expérimental, aux informations énergétiques des interactions mises en jeu est le principal obstacle à la meilleure compréhension de ces mécanismes.

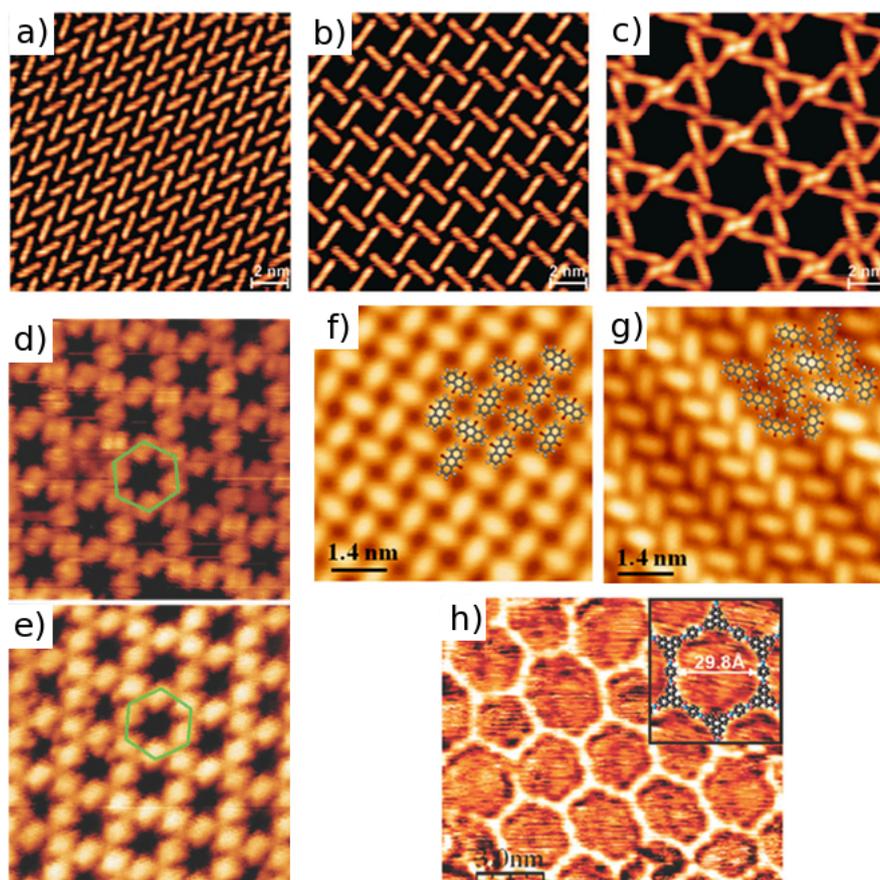


FIGURE 1.7 – Images STM montrant les différents réseaux supra-moléculaires obtenus à l'aide de différentes forces intermoléculaires : (a),(b),(c) force de VdW, d'après [49] ; (d),(e) coordination, d'après [58] ; (f),(g) liaisons hydrogène, d'après [57] et (h) covalente, d'après [61].

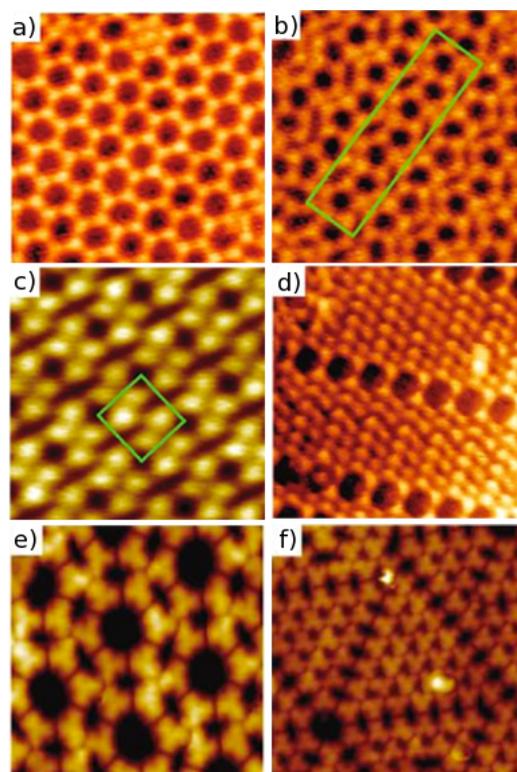


FIGURE 1.8 – Images STM des dix réseaux obtenus par Liu *et al.* pour la molécule 1,3,5-tris(pyridyl)benzene sur Au(111) [63]. (a) nid d'abeille, (b) pentagone, (c) rhombique, (d) zigzag, (e) hexagonale/rhombique et (f) triangle.

1.5 Simulation dans l'étude de l'auto-assemblage

La puissance de calcul augmentant, il est devenu possible de simuler des systèmes de plus en plus complexes, si bien que la simulation numérique est devenue une nouvelle approche des phénomènes physiques, à l'intermédiaire entre l'expérience et la théorie. Dans un cas, elle pourra aider à l'interprétation de données expérimentales, et dans l'autre elle permettra de tester des hypothèses théoriques beaucoup plus simplement que par l'expérience. Suivant le système étudié, la méthode de simulation ne sera pas la même (éléments finis, continue, atomique, structure électronique).

Dans notre cas, pour étudier un ensemble de molécules, les méthodes de simulations atomiques sont les plus appropriées. Au besoin, il sera possible d'utiliser des méthodes décrivant les structures électroniques des atomes (on peut parler de simulations dites *ab-initio*), où plutôt des méthodes plus empiriques avec des paramètres calibrés sur des données expérimentales. De cette façon, il devient possible de modéliser des systèmes et de recueillir des informations qui ne sont pas, ou difficilement, accessibles expérimentalement, comme par exemple la position relative des atomes d'une molécule et de la surface, l'énergie des différentes interactions mise en jeu (VdW, liaisons hydrogène et électrostatique) dans l'adhésion de la molécule, et même les densités électroniques. Ces données supplémentaires viennent ainsi compléter les expériences et par exemple, dans le cas de la microscopie à effet tunnel, il est possible de simuler des images STM [44, 67, 68], que l'on pourra ensuite comparer aux images expérimentales.

D'un point de vue plus général, la combinaison des données expérimentales et des informations tirées des simulations numériques, aide à une meilleure compréhension des mécanismes physiques qui sont impliqués dans l'auto-organisation de molécules sur surface.

1.5.1 Simuler à des échelles différentes

Il n'existe pas de méthode numérique unique pour étudier les auto-assemblages moléculaires. En effet, pour des raisons techniques, chaque méthode de simulation aura une taille maximale de système pouvant être simulée, et une fenêtre temporelle typiquement accessible (voir chapitre 2). De ce fait, plus la précision des informations demandées sera importante, plus la taille maximale du système que l'on pourra simuler pour obtenir ces informations sera réduite. Cependant, les mécanismes d'auto-organisation moléculaire s'effectuent à différentes échelles de taille mais aussi de temps. Au départ, une molécule unique se dépose sur la surface et interagit avec celle-ci, puis progressivement d'autres molécules se déposent et des interactions intermoléculaires apparaissent sur des temps longs. Pour finir, un réseau auto-organisé se forme, dont la structure va dépendre d'un équilibre subtil entre les différents paramètres. Dans ce cas, il est souvent possible de séparer les effets chimio-physiques présents durant ces différentes étapes, et utiliser pour chacune d'elles une méthode de simulation différente.

Les méthodes *ab-initio* (voir partie 2.4), très coûteuses en ressources numériques, permettent de modéliser précisément les interactions interatomiques en partant de la description quantique des fonctions d'ondes électroniques [57, 69, 70]. De plus, elles permettent d'accéder à la densité électronique du système, et ainsi de pouvoir observer la délocalisation des orbitales d'une molécule [71] ou les transferts de charges pouvant s'opérer entre la molécule et la surface [72]. Cependant, modéliser des systèmes de plusieurs molécules avec ces méthodes sera compliqué et assez limité en nombre de particules pouvant être simulé. A noter également que ces méthodes ne permettent pas de modéliser de façon dynamique le système.

Pour y arriver, on pourra se tourner vers des méthodes plus approximées telles que la dynamique moléculaire avec forces empiriques (voir partie 2.1.1). Cette méthode, à l'aide d'une définition analytique ou numérique des interactions interatomiques, permet de simuler la trajectoire temporelle d'un ensemble d'atomes suivant différentes contraintes

extérieures (température, pression ...). En utilisant cette méthode, on pourra explorer dynamiquement les modifications de configurations d'une molécule déposée sur la surface [73], construire différents réseaux moléculaires et étudier leur stabilité [74–76], voir dans certains cas, d'observer le début de la formation d'un réseau [77].

Enfin, avec des méthodes de recherche stochastique (Monte-Carlo) (voir 2.3), en réduisant le nombre de degrés de liberté et le nombre des interactions modélisées, nous pourrions échantillonner efficacement l'espace des configurations et donc obtenir des informations sur l'énergie libre du système. De cette façon il sera également possible de simuler des phénomènes à des échelles de taille et de temps très importantes, tels que la croissance d'un réseau, ou encore d'étudier le rôle des hétérogénéité (marche atomique, nanostructuration, ...) sur la stabilité d'un réseau [59, 78].

La modélisation dite *multi-échelle*, en combinant ces méthodes entre elles [79–81], supportées par des données expérimentales, permet d'explorer en détails les mécanismes à l'origine des réseaux auto-organisés de molécules.

1.6 Conclusion

En conclusion, l'évolution des méthodes expérimentales de fabrication de nanodispositifs en est arrivé à un point où les approches top-down et bottom-up rencontrent de nombreuses limites techniques. Une alternative envisageable pour fabriquer des dispositifs à l'échelle subnanométrique est l'approche par auto-assemblage, qui va consister à concevoir des composants (molécules, nanoparticules ...) capables de s'assembler d'eux-mêmes dans la structure désirée. Actuellement cette approche en est encore à ses débuts avec de nombreux exemples expérimentaux présents dans la littérature. Cependant, les mécanismes physico-chimiques permettant aux composants de s'assembler sont encore peu compris, en partie causé par le manque d'informations accessibles expérimentalement. Pour résoudre ce problème, les chercheurs se tournent de plus en plus vers la simulation numérique en complément de l'expérience. Celle-ci va permettre de modéliser le système

et ainsi d'accéder à des informations inaccessibles par l'expérience pour mieux comprendre les mécanismes d'auto-assemblage.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à deux systèmes : un auto-assemblage moléculaire sur semi-conducteur, et l'interaction entre des nanoparticules fonctionnalisées par des molécules organiques. L'objectif dans le premier cas était de prédire la structure de l'auto-assemblage moléculaire en utilisant pour cela les différents outils de modélisation afin de simuler le système à différentes échelles. Pour le deuxième système, l'objectif était de modéliser les variations de structure des molécules à l'interface entre nanoparticules et de les mettre en relation avec des données expérimentales mesurées sur les réseaux de NPs auto-organisées.

La suite de ce manuscrit s'organise de la manière suivante : le deuxième chapitre de ce travail est consacré à la présentation des différentes méthodes de simulations utilisées dans le cadre de cette thèse. Les troisième et quatrième chapitres sont quant à eux consacrés à la présentation des résultats obtenus pour respectivement : l'auto-assemblage sur surface et l'interaction entre nanoparticules. Et pour terminer ce manuscrit, un cinquième chapitre résume l'essentiel de ces travaux et apporte les conclusions et perspectives qui en découlent.

Bibliographie

- [1] U. PILLAI : *A model of technological progress in the microprocessor industry*. MPRA, (31881), 2011.
- [2] T. JOSHI et V. DHYANI : *Review on Evolution and Technological Development of the Microprocessors*. *Int. J. Sci. Res. Pub.*, **4**(6), 2014.
- [3] M. GEISSLER et Y. XIA : *Patterning : Principles and Some New Developments*. *Adv. Mater.*, **16**(15):1249–1269, 2004.
- [4] R. BACHELOT : *Nanophotolithographie en champ proche*. *Tech. Ingénieur*, **NM 556**:1–19, 2007.
- [5] C. VIEU, F. CARCENAC, A. PÉPIN, Y. CHEN, M. MEJIAS, A. LEBIB, L. MANIN-FERLAZZO, L. COURAUD et H. LAUNOIS : *Electron beam lithography : resolution limits and applications*. *App. Sur. Sci.*, **164**:111–117, 2000.
- [6] D. M. EIGLER et E. K. SCHWEIZER : *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope*. *Nature*, **344**:524–526, 1990.
- [7] T. A. JUNG, R. R. SCHLITTLER, J. K. GIMZEWSKI, H. TANG et C. JOACHIM : *Controlled Room-Temperature Positioning of Individual Molecules : Molecular Flexure and Motion*. *Science*, **271**:181–184, 1996.
- [8] L. BARTELS, G. MEYER et K. H. RIEDER : *Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip*. *Phys. Rev. Lett.*, **79**(4):697–700, 1997.
- [9] F. MERESCO : *Manipulation of large molecules by low-temperature STM : model systems for molecular electronics*. *Phy. Reports*, **399**:175–225, 2004.
- [10] S. W. HLA : *STM Single Atom/Molecule Manipulation and Its Application to Nanoscience and Technology*. *J. Vac. Sci. Tech.*, 2005.
- [11] M. TERNES, C. P. LUTZ, C. F. HIRJIBEHEDIN, F. J. GIESSIBL et A. J. HEINRICH : *The Force Needed to Move an Atom on a Surface*. *Science*, **319**:1066–1069, 2008.

- [12] O. CUSTANCE, R. PEREZ et S. MORITA : *Atomic force microscopy as a tool for atom manipulation*. *Nat. Nano.*, **4**:803–810, 2009.
- [13] A. NICKEL, R. OHMANN, J. MEYER, M. GRISOLIA, C. JOACHIM, F. MORESCO et G. CUNIBERTI : *Moving Nanostructures : Pulse-Induced Positioning of Supramolecular Assemblies*. *ACS Nano*, **7**(1):191–197, 2013.
- [14] G. R. DESIRAJU : *Cristal Engineering : From Molecule to Crystal*. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**:9952–9967, 2013.
- [15] G. M. WHITESIDES et B. GRZYBOWSKI : *Self-Assembly at All Scales*. *Science*, **295**:2418–2421, 2002.
- [16] S. PELLEGRIN et H. MELLOR : *Actin stress fibres*. *J. Cell Sci.*, **120**:3491–3499, 2007.
- [17] K. J. M. BISHOP, C. E. WILMER, S. SOH et B. A. GRZYBOWSKI : *Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly*. *Small*, **5**(14):1600–1630, 2009.
- [18] S. A. HARFENIST, Z. L. WANG, M. M. ALVAREZ, I. VEZMAR et R. L. WHETTEN : *Highly Oriented Molecular Ag Nanocrystal Arrays*. *J. Phys. Chem.*, **100**:13904–13910, 1996.
- [19] S. ZHANG, Y. SHAO, G. YIN et Y. LIN : *Electrostatic Self-Assembly of a Pt-around-Au Nanocomposite with High Activity towards Formic Acid Oxidation*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**:2211–2214, 2010.
- [20] M. HILGENDORFF, B. TESCHE et M. GIERSIG : *Creation of 3-D crystals from single cobalt nanoparticles in external magnetic fields*. *Aust. J. Chem. A*, **54**(8):497–501, 2001.
- [21] B. SINHA, R. H. MÜLLER et J. P. MÖSCHWITZER : *Bottom-up approaches for preparing drug nanocrystals : Formulations and factors affecting particle size*. *Int. Journal of Pharmaceutics*, **453**:126–141, 2013.
- [22] A. FASOLI et W. I. MILNE : *Overview and status of bottom-up silicon nanowire electronics*. *Mat. Sci. in Semiconductor Processing*, **15**:601–614, 2012.

- [23] G. BINNING, H. ROHRER, Ch. GERBER et E. WEIBEL : *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1):57–60, 1982.
- [24] A. M. MOORE et P. S. WEISS : *Functional and Spectroscopic Measurements with Scanning Tunneling Microscopy*. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **1**:857–882, 2008.
- [25] Y. MAKOUDI : *Etudes par microscopie STM de molécules organiques physisorbées sur semi-conducteurs*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2009.
- [26] A.M. BARO, R. MIRANDA, J. ALAMAN, N. GARCIA, G. BINNIG, H.ROHRER, Ch. GERBER et J. L. CARRASCOSA : *Determination of surface topography of biological specimens at high resolution by scanning tunnelling microscopy*. *Nature*, **315**:253–254, 1985.
- [27] J.B. NEATON, M. S. HYBERTSEN et S. G. LOUIE : *Renormalization of Molecular Electronic Level at Metal-Molecule Interfaces*. *Phys. Rev. Lett.*, **97**:216405.1–216409.4, 2006.
- [28] M. L. BOCQUET et P. SAUTET : *STM and chemistry : a qualitative molecular orbital understanding of the image of CO on a Pt surface*. *Sur. Sci.*, **360**:128–136, 1996.
- [29] J. REPP, G. MEYER, S. M. STOJKOVIC, A. GOURDON et C. JOACHIM : *Molecules on Insulating Films : Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals*. *Phys. Rev. Lett.*, **94**:026803.1–026803.4, 2005.
- [30] J. KRÖGER, H. JENSEN, R. BERNDT, R. RURALI et N. LORENTE : *Molecular orbital shift of perylenetetracarboxylic-dianhydride on gold*. *Chem. Phys. Lett.*, **438**:249–253, 2007.
- [31] R. BERNDT, J. K. GIMZEWSKI et R. R. SCHLITTLER : *Bias-dependent STM images of oxygen-induced structures on Ti(0001) facets*. *Sur. Sci.*, **310**:85–88, 1994.
- [32] N. NICOARA, E. ROMAN, J. M. GOMEZ-RODRIGUEZ, J. A. MARTIN-GAGO et J. MENDEZ : *Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDA/Au(111) interface*. *Org. Elec.*, **7**:287–294, 2006.

- [33] J. K. GIMZEWSKI, C. JOACHIM, R. R. SCHLITTLER, V. LANGLAIS, H. TANG et I. JOHANNSEN : *Rotation of a Single Molecule Within a Supramolecular Bearing. Science*, **281**:531–533, 1998.
- [34] P. SAMORI, K. MÜLLEN et J. P. RABE : *Molecular-Scale Tracking of the Self-Healing of Polycrystalline Monolayers at the Solid-Liquid Interface. Adv. Mater.*, **16**(19): 1761–1765, 2004.
- [35] D. SONG, R. J. DANIELLO et J. P. ROTHSTEIN : *Drag reduction using superhydrophobic sanded Teflon surfaces. Exp. Fluids*, **55**:1783, 2014.
- [36] Y. AHN, Y. JANG, N. SELVAPALAM, G. YUN et K. KIM : *Supramolecular Velcro for Reversible Underwater Adhesion. Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**:1–6, 2013.
- [37] H. J. LEE, A. N. KOO, S. W. LEE, M. H. LEE et S. C. LEE : *Catechol-functionalized adhesive polymer nanoparticles for controlled local release of bone morphogenetic protein-2 from titanium surface. J. Controlled Release*, **170**:198–208, 2013.
- [38] Z. LIU, Z.-F WANG, J.-W MEI, Y.-S. WU et F. LIU : *Flat Chern Band in a Two-Dimensional Organometallic Framework. Phys. Rev. Lett.*, **110**:106804.1–106804.5, 2013.
- [39] K. K. GOMES, W. MAR, W. KO, F. GUINEA et H. C. MANOHARAN : *Designer Dirac fermions and topological phases in molecular graphene. Nature*, **483**:306–310, 2012.
- [40] C. SILIEN, M. T. RÄISÄNEN et M. BUCK : *A Supramolecular Network as Sacrificial Mask for the Generation of a Nanopatterned Binary Self-Assembled Monolayer. Small*, **6**(3):391–394, 2010.
- [41] J. A. ZASADZINSKI : *Scanning tunneling microscopy with applications to biological surfaces. Biotechniques*, **7**(2):174–187, 1989.
- [42] A. KÜHNLE : *Self-assembly of organic molecules at metal surfaces. Cur. Op. Coll. Int. Sci.*, **14**:157–168, 2009.

- [43] J. LIU, T. LIN, Z. SHI, F. XIA, L. DONG, P. N. LIU et N. LIN : *Structural Transformation of Two-Dimensional Metal-Organic Coordination Networks Driven by Intrinsic In-Plane Compression*. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**:18760–18766, 2011.
- [44] C. PANOSSETTI et W. A. HOFER : *Adsorption of Metadiiodobenzene on Cu(110) : A Theoretical Study*. *Comput. Chem.*, **33**:1623–1631, 2012.
- [45] M. VLADIMIROVA, G. TRIMARCHI, A. BALDERESCHI, J. WECKESSER, K. KERN, J.V. BARTH et A. De VITA : *Substrate-induced supramolecular ordering of functional molecules : theoretical modelling and STM investigation of the PEBA/Ag(111) system*. *Acta Materialia*, **52**:1589–1595, 2004.
- [46] B. BARIS, V. LUZET, E. DUVERGER, P. SONNET, F. PALMINO et F. CHERIOUX : *Robust and Open Tailored Supramolecular Networks Controlled by the Template Effect of a Silicon Surface*. *Ang. Chem.*, **123**:4180–4184, 2011.
- [47] J. L. ZHANG, T. C. NIU, A. T. S. WEE et W. CHEN : *Self-assembly of binary molecular nanostructure arrays on graphite*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**:12414–12427, 2013.
- [48] K. TAHARA, S. OKUHATA, J. ADISOEJOSO, S. LEI, T. FUJITA, S. De FEYTER et Y. TOBE : *2D Networks of Rhombic-Shaped Fused Dehydrobenzo[12]annulenes : Structural Variations under Concentration Control*. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**:17583–17590, 2009.
- [49] U. SCHLICKUM, R. DECKER, F. KLAPPENBERGER, G. ZOPPELLARO, S. KLYATSKAYA, W. AUWÄRTER, S. NEPPL, K. KERN, H. BRUNE, M. RUBEN et J.V. BARTH : *Chiral Kagomé Lattice from Simple Ditopic Molecular Bricks*. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**:11778–11782, 2008.
- [50] K. KIM, K. E. PLASS et A. J. MATZGER : *Kinetic and Thermodynamic Forms of a Two-Dimensional Crystal*. *Langmuir*, **19**(18):7149–7152, 2003.
- [51] F. CLERI : *Surface ordering of molecular structures by dispersion forces*. *Phys. Rev. B*, **80**:235406.1–235406.6, 2009.

- [52] T. STEINER : *The Hydrogen Bond in the Solid State. Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**:48–76, 2002.
- [53] R. ZUCCA, M. BOERO, C. MOLTENI, C. MASSOBRIO et F. CLERI : *Interacting Lewis-X carbohydrate pairs in condensed phase : an ab-initio molecular dynamics study. J. Phys. Chem. B*, **115**:12599–12606, 2011.
- [54] G. GIANESE, V. ROSATO, F. CLERI, M. CELINO et P. MORALES : *Atomic-scale modeling of the interaction between short polypeptides and carbon surfaces. J. Phys. Chem. B*, **113**:12105–12112, 2009.
- [55] X. MIAO, Z. CHENG, B. REN et W. DENG : *Hydrogen bonds induced supramolecular self-assembly of azobenzene derivatives on the highly oriented pyrolytic graphite surface. Sur. Sci.*, **606**:59–63, 2012.
- [56] J. LEE, D. B. DOUGHERTY et J. T. YATES JR. : *Self-assembly of 2,6-dimethylpyridine on Cu(110) directed by weak hydrogen bonding. Sur. Sci.*, **601**:91–94, 2007.
- [57] J. Y. KIM, W. J. JANG, H. KIM, J. K. YOON, J. PARK, S. J. KAHNG, J. LEE et S. HAN : *Supramolecular interactions of anthraquinone networks on Au(111) : Hydrogen bonds and van der Waals interactions. App. Sur. Sci.*, **268**:432–435, 2013.
- [58] X. F. MAO, T. LIN, J. ADISOEJOSO, Z. SHI, X. S. SHANG, P. N. LIU et N. LIN : *Coordination self-assembly of bromo-phenyl and pyridyl functionalized porphyrins with Fe on an Au(111) surface. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**:12447–12450, 2013.
- [59] Y. LI et N. LIN : *Combined scanning tunneling microscopy and kinetic Monte Carlo study on kinetics of Cu-coordinated pyridyl-porphyrin supramolecular self-assembly on a Au(111) surface. Phys. Rev. B*, **84**:125418.1–125418.7, 2011.
- [60] N. ABDURAKHMANOVA, A. FLORIS, T.-C. TSENG, A. COMISSO, S. STEPANOW, A. De VITA et K. KERN : *Stereoselectivity and electronics in charge-transfer Mn- and Cs-TCNQ₄ networks on Ag(100). Nat. Comm.*, **3**:1–7, 2012.
- [61] J. MENDEZ, M. F. LOPEZ et J. A. MARTIN-GAGO : *On-surface synthesis of cyclic organic molecules. Chem. Soc. Rev.*, **40**:4578–4590, 2011.

- [62] S. AHN et A. J. MATZGER : *Six Different Assemblies from One Building Block : Two-Dimensional Crystallization of an Amide Amphiphile*. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 11364–11371, 2010.
- [63] J. LIU, T. LIN, Z. SHI, F. XIA, L. DONG, P. N. LIU et N. LIN : *Structural Transformation of Two-Dimensional Metal-Organic Coordination Networks Driven by Intrinsic In-Plane Compression*. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**:18760–18766, 2011.
- [64] C.-A PALMA, M. BONINI, T. BREINER et P. SAMORI : *Supramolecular Crystal Engineering at the Solid-Liquid Interface from First Principles : Toward Unraveling the Thermodynamics of 2D Self-Assembly*. *Adv. Mat.*, **21**:1383–1386, 2009.
- [65] S. SOUBATCH, I. KRÖGER, C. KUMPF et F. S. TAUTZ : *Structure and growth of tetracene on Ag(111)*. *Phys. Rev. B*, **84**:195440.1–195440.16, 2011.
- [66] L. BARTELS : *Tailoring molecular layers at metal surfaces*. *Nat. Chem.*, **2**:87–95, 2010.
- [67] H. OVER, A. P. SEITSONEN, E. LUNDGREN, M. SCHMID et P. VARGA : *Experimental and simulated STM images of stoichiometric and partially reduced RuO₂(110) surfaces including adsorbates*. *Sur. Sci.*, **515**:143–156, 2002.
- [68] K. BOUKARI, E. DUVERGER et P. SONNET : *Full DFT-D description of a nanoporous supramolecular network on a silicon surface*. *J. Chem. Phys.*, **138**:084704.1–084704.8, 2013.
- [69] P. RODZIEWICZ et B. MEYER : *Interplay between molecule-molecule and molecule-surface interactions : first-principles study of fluoroform aggregates on a hexagonal ice (0001) surface*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**:940–954, 2014.
- [70] R. M. FERULLO, M. M. BRANDA et F. ILLAS : *Structure and stability of acrolein and allyl alcohol networks on Ag(111) from density functional theory based calculations with dispersion corrections*. *Sur. Sci.*, **617**:175–182, 2013.
- [71] M. VLADIMIROVA, G. TRIMARCHI, A. BALDERESCHI, J. WECKESSER, K. KERN, J. V. BARTH et A. De VITA : *Substrate-induced supramolecular ordering of functio-*

- nal molecules : theoretical modelling and STM investigation of the PEBA/Ag(111) system. Acta Materialia*, **52**:1589–1595, 2004.
- [72] K. BOUKARI, E. DUVERGER, L. STAUFFER et P. SONNET : *A new assisted molecular cycloaddition on boron doped silicon surfaces : a predictive DFT-D study. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**:12164–12171, 2014.
- [73] C. MELIS, L. COLOMBO et A. MATTONI : *Adhesion and Diffusion of Zinc-Phthalocyanines on the ZnO (1010) Surface. J. Phys. Chem. C*, **115**:18208–18212, 2011.
- [74] M. KRISHNAN, S. BALASUBRAMANIAN et S. CLARKE : *An atomistic simulation study of a solid monolayer and trilayer of -n-hexane on graphite. J. Chem. Phys.*, **118**(11):5082–5086, 2003.
- [75] K. KANNAPPAN, T. L. WERBLOWSKY, K. T. RIM, B. J. BERNE et G. W. FLYNN : *An Experimental and Theoretical Study of the Formation of Nanostructures of Self-Assembled Cyanuric Acid through Hydrogen Bond Networks on Graphite. J. Phys. Chem. B*, **111**:6634–6642, 2007.
- [76] T. MÜLLER, T. L. WERBLOWSKY, G. M. FLORIO, B. J. BERNE et G. W. FLYNN : *Ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy and theoretical studies of 1-halohexane monolayers on graphite. PNAS*, **102**(15):5315–5322, 2005.
- [77] C. A. PALMA, P. SAMORI et M. CECCHINI : *Atomistic Simulations of 2D Bicomponent Self-Assembly : From Molecular Recognition to Self-Healing. J. Am. Chem. Soc.*, **132**:17880–17885, 2010.
- [78] T. J. ROUSSEL et L. F. VEGA : *Modelling the Self-Assembly of Nano Objects : Applications to Supramolecular Organic Monolayers Adsorbed on Metal Surfaces. J. Chem. Theory Comput.*, **9**:2161–2169, 2013.
- [79] C. MELIS, P. RAITERI, L. COLOMBO et A. MATTONI : *Self-Assembling of Zinc Phthalocyanines on ZnO (1010) Surface through Multiple Time Scales. ACS Nano*, **5**(12):9639–9347, 2011.

- [80] A. CIESIELSKI, P. J. SZABELSKI, W. RZYSKO, A. CADEDDU, T. R. COOK, P. J. STANG et P. SAMORI : *Concentration-Dependent Supramolecular Engineering of Hydrogen-Bonded Nanostructures at Surfaces : Predicting Self-Assembly in 2D*. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**:6942–6950, 2013.
- [81] V. BULATOV, L. COLOMBO, F. CLERI, N. MOUSSEAU et L. LEWIS : *Bridging over Multiple-Lenght and Time Scales*. Cambridge University Press (2nd ed. paperback), 2014.

Chapitre 2

Méthodes de simulation

Sommaire

2.1	La dynamique moléculaire	56
2.2	La métadynamique	70
2.3	Simulation Monte-Carlo	79
2.4	Optimisation de la structure moléculaire	88
2.5	Conclusion	90
	Bibliographie	91

Un système atomique peut être modélisé par des outils de simulations à différentes échelles de taille et de temps suivant la nature des informations physiques que l'on souhaite obtenir. Ce deuxième chapitre sera découpé en quatre parties, chacune se focalisant sur une des méthodes de simulations utilisées au cours de cette thèse. Nous consacrerons la première partie à la présentation de la dynamique moléculaire qui a été utilisée dans l'essentiel de ces travaux. Puis nous détaillerons le principe de la métadynamique. Nous poursuivrons avec l'explication du principe des simulations de types Monte-Carlo pour enfin terminer par quelques mots sur les méthodes de type ab-initio.

2.1 La dynamique moléculaire

2.1.1 Fondements de mécanique statistique

Considérons un système classique de N particules en interactions, pour lequel nous souhaitons mesurer quelques observables thermodynamiques \mathcal{A} , comme l'énergie interne, la température, la pression, ... Notons $\Gamma = \Gamma(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, un point parmi les $(6N-3)$ -dimensions ($3N$ pour les vecteurs positions \mathbf{r}_i , et $3N$ pour les vecteurs impulsions \mathbf{p}_i , moins les trois coordonnées du centre de masse) que compte l'espace des phases de notre système. Γ représente un *micro-état* du système.

En mécanique statistique, l'*hypothèse ergodique* assume que la moyenne statistique macroscopique d'une observable \mathcal{A} sur l'ensemble des micro-états accessibles au système, suivant certaines contraintes thermodynamiques, est égale à la moyenne temporelle d'une séquence de micro-états sur un intervalle de temps τ suffisamment long :

$$\mathcal{A}_{Macroscopique} = \langle \mathcal{A} \rangle_{Ensemble} \approx \lim_{\tau} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(\Gamma(t)) dt. \quad (2.1)$$

A noter que la trajectoire doit être calculée en utilisant les mêmes contraintes thermodynamiques que subit le système \mathcal{A} . Différentes contraintes thermodynamiques sont accessibles, que l'on réunit dans ce que l'on appelle des *ensembles* thermodynamiques. Il en

existe plusieurs en fonction des variables intensives et extensives qui sont imposées comme constantes, les plus courants étant :

1. L'ensemble microcanonique (NVE) où, le nombre de particules (N), le volume (V) et l'énergie totale (E) sont constants.
2. L'ensemble canonique (NVT) où, le nombre de particules (N), le volume (V) et la température (T) sont constants.
3. L'ensemble isothermal-Isobarique (NpT) où, le nombre de particules (N), la pression (p) et la température (T) sont constants.
4. L'ensemble grand-Canonique ($\mu p T$) où, le potentielle chimique (μ), la pression (p) et la température (T) sont constants.

$\langle \mathcal{A} \rangle_{Ensemble}$ est défini à partir de l'équation de Liouville pour la densité de probabilité $\rho(\mathbf{\Gamma})$, qui correspond à la probabilité de trouver le système au point $\mathbf{\Gamma}$ dans l'espace des phases. Cette probabilité est fixée par les contraintes thermodynamiques que l'on impose à notre système (NVE, NVT, ...). Il existe donc une probabilité pour chacun des ensembles thermodynamiques, $\rho_{NVE}(\mathbf{\Gamma})$, $\rho_{NVT}(\mathbf{\Gamma})$, ... qu'on note plus généralement $\rho_{ens}(\mathbf{\Gamma})$. Le théorème de Liouville établit que cette densité peut changer avec le temps, mais c'est une quantité conservée :

$$\frac{d\rho_{ens}(\mathbf{\Gamma})}{dt} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \nabla_{r_i} + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \nabla_{p_i} \right) \times \rho_{ens}(\mathbf{\Gamma}). \quad (2.2)$$

L'évolution d'un système dans un état macroscopique peut être décrite par la moyenne des configurations (micro-états) visités au long de la trajectoire sur l'ensemble des points de l'espace des phases. Ces mêmes ensembles de points microscopiques peuvent être imaginés comme une infinité de copies de ce même système, occupant tous les points $\mathbf{\Gamma}$ accessibles, chacun avec la probabilité $\rho_{ens}(\mathbf{\Gamma})$. A l'équilibre thermodynamique $\partial\rho_{ens}(\mathbf{\Gamma})/\partial t = 0$, pour tout système se déplaçant du point $\mathbf{\Gamma}$ au temps t vers le point $\mathbf{\Gamma}'$ au temps t', il existe un autre système provenant d'un point $\mathbf{\Gamma}''$ qui se déplace vers $\mathbf{\Gamma}$ au même instant. C'est sur ce principe que nous pouvons assumer l'équivalence entre la trajectoire tempo-

relle d'un micro-état passant par tout l'espace des phases disponibles (voir l'hypothèse ergodique) et la moyenne $\langle \mathcal{A} \rangle_{Ensemble}$ de toutes les configurations du système.

La valeur moyenne de l'observable \mathcal{A} dans un point $\mathbf{\Gamma}_i$ étant \mathcal{A}_i , la moyenne d'ensemble est définie en introduisant la fonction de partition de l'ensemble, Q :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{Ensemble} = \left(\sum_i Q_{Ensemble} \mathcal{A}_i \right) / Q_{Ensemble}, \quad (2.3)$$

avec $Q_{Ensemble} = \sum_i Q_i$ la fonction de partition pour l'ensemble thermodynamique considéré, et Q_i implicitement défini (pour chaque ensemble) par la probabilité du micro-état $P_i = Q_i / Q_{Ensemble}$

Dans le cas de l'ensemble NVE, la densité de probabilité ρ_{NVE} est proportionnelle à $\delta(\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}) - E)$, ce qui revient à dire que seules les configurations ayant une énergie égale à E ont une probabilité non nulle d'être visitée par la trajectoire $\mathbf{\Gamma}(t)$. Ceci correspond à un système complètement isolé n'échangeant ni matière ni énergie avec l'extérieur. La fonction de partition correspondante est :

$$Q_{NVE} = \sum_{\mathbf{\Gamma}} \delta(\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}) - E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n \delta(\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}) - E). \quad (2.4)$$

Le potentiel thermodynamique approprié pour l'ensemble NVE est l'entropie $S = k_b \log Q_{NVE}$. Pour un système classique, les équations du mouvement de Newton conservent par définition l'énergie E . Donc la méthode de simulation de *dynamique moléculaire* (DM), basée sur l'intégration de ces équations pour simuler la trajectoire de particules dans le temps, est la méthode numérique la plus appropriée pour étudier un système dans l'ensemble microcanonique. La DM peut toutefois être utilisée dans d'autres ensembles thermodynamiques, à condition de modifier les équations de Newton pour prendre en compte les degrés de liberté correspondant aux contraintes thermodynamique.

2.1.2 Equations du mouvement

Initialement limitée à l'étude de petits systèmes dû à la trop faible puissance de calcul, la DM a cependant su profiter de la croissance très rapide des performances de l'outil informatique, et de nos jours il est possible de simuler des systèmes de plusieurs millions d'atomes sur plusieurs centaines de pico-secondes. De plus, la DM permet d'étudier les propriétés de systèmes très différents. On pourra citer comme exemples dans des domaines diverses : l'étude de la conductivité thermique de nanotubes de carbone [1] ; la diffusion de molécules de monoxyde de carbone dans l'eau [2] ; l'évaporation d'atomes d'argon sur une surface de platine [3] ; les propriétés mécaniques d'un polymère organique [4] ; ou encore les différences structurelles entre protéines mutantes [5]. Mais ce ne sont là que quelques unes des possibilités qu'offre la dynamique moléculaire. Dans la suite de cette Section 2, sera développé le principe mathématique des simulations de DM.

D'une manière générale, la dynamique moléculaire consiste à résoudre les équations de Newton du mouvement (dérivable de la formulation Lagrangienne de la mécanique classique) :

$$m_i a_i(t) = F_i(t), \quad (2.5)$$

où m_i et a_i sont respectivement la masse et l'accélération de l'atome i et F_i la force subit par l'atome i provenant de son environnement.

2.1.3 Potentiels empiriques et champ de forces moléculaires

La force sur un atome i dans le formalisme Lagrangien est obtenue à partir des dérivées de l'énergie potentielle V par rapport aux coordonnées r_i . On peut réécrire l'équation 2.5 de la façon suivante :

$$m_i \cdot \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = - \frac{\partial V}{\partial r_i}. \quad (2.6)$$

Dans le cas de la dynamique moléculaire empirique, l'énergie potentielle totale subit

par un atome i est formellement construite à partir du développement suivant :

$$V(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = V_0 + V_1(\mathbf{r}_1) + V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \dots \quad (2.7)$$

Dans la plupart des cas pratiques, on pourra limiter cette suite aux premiers termes, et de cette façon définir un potentiel empirique, typiquement à deux ou trois corps. Les interactions de nature liante (*i.e.*, les liaisons covalentes entre les atomes d'une molécule) sont souvent approximées comme dépendant uniquement de la distance relative entre atomes $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, alors que les interactions de coordination dépendent aussi des angles entre les vecteurs :

$$V(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \approx V_1(r_{12}) + V_2(r_{12}, r_{23}, \cos \theta) + V_3(r_{12}, r_{23}, r_{34}, \cos \theta, \cos \phi), \quad (2.8)$$

θ étant l'angle (modulo 2π) entre r_{12} et r_{23} , et ϕ l'angle dièdre entre les plans qui contiennent les paires de segments (r_{12}, r_{23}) et (r_{23}, r_{34}) (voir figures 2.2 et 2.3).

Dans le cas de molécules, on considère que la structure est définie par des liaisons covalentes indestructibles (aux températures typiques de simulations moléculaires). Dans ce type de description, les liaisons covalentes entre atomes sont décrites à-priori et la formation de nouvelles liaisons covalentes n'est pas possible. La structure étant ainsi fixée, on va pouvoir introduire des "champs de forces", qui vont fixer les interactions intramoléculaires à l'aide de termes (souvent) harmoniques, auxquels on ajoute des interactions intermoléculaires selon le même schéma que l'éq. 2.8 précédente. Une forme type de potentiel de champ de force V_{total} peut donc s'écrire comme une somme (voir eq.2.9) dont chacun des termes correspond à l'interaction entre un atome i et un ou plusieurs autres atomes du système :

$$V_{total} = V_{liaison} + V_{angle} + V_{diedre} + V_{inversion} + \\ \bar{V}_{VDW} + \bar{V}_{H-bond} + \bar{V}_{Coulomb} + \bar{V}_{exterieur}, \quad (2.9)$$

les forces intramoléculaires (liantes), étant indiqué par V , dont le rôle est de définir et maintenir la structure de la molécule au court de la simulation, et les forces intermoléculaires (non-liantes) indiquée par \bar{V} , et dont le rôle est de décrire le comportement des atomes n'étant pas liés chimiquement. Suivant le système étudié, certaines de ces contributions peuvent être nulles ou peuvent être négligées pour simplifier le problème. Par exemple, si l'on souhaite simuler un gaz de molécules bi-atomiques, les termes portant sur les angles seront nuls.

Dans le cadre de la dynamique moléculaire basée sur des forces empiriques, chacune de ces interactions est décrite à l'aide d'un potentiel analytique ou numérique qui dépend de la nature des atomes en interaction, mais n'est pas sensible aux changements d'environnement que cette interaction peut subir au cours d'une simulation. Cette approximation permet de diminuer énormément le temps de calcul, en comparaison des simulations de dynamique dites *ab-initio* où le potentiel d'interaction dépend de la structure électronique, et doit donc être recalculé pour chaque déplacement des atomes du système.

Pour augmenter la précision, les potentiels analytiques des champs de forces dans la dynamique moléculaire classique sont construits spécifiquement pour décrire les interactions entre atomes dans des environnements particuliers. Par exemple, une liaison C-C ne sera pas décrite de la même façon si elle se trouve dans une molécule biologique ou dans une molécule organique. Dans l'absolu, il serait nécessaire de définir un potentiel V pour chaque interaction dans tous les environnements possibles. En pratique ceci n'est bien évidemment pas envisageable et on devra accepter certaines approximations. Ainsi des ensembles de potentiels pour des environnements plus ou moins spécifiques ont été développés. Ces potentiels ont ensuite été regroupés dans ce que l'on appelle des champs de force (*force fields*) qui sont spécifiques à chaque type d'environnement. On pourra citer par exemple les champs de forces CHARMM [6] et AMBER [7] pour une bonne description des macromolécules, ou MM3 [8–12] pour décrire au mieux un milieu composé de molécules organiques de petites tailles. Mais il en existe d'autres et une réflexion préalable

au choix adéquat du champs de forces pour décrire le problème sera toujours nécessaire.

2.1.4 Le champ de forces MM3

Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation du champ de force MM3 nous a paru le choix le plus judicieux compte tenu de la nature des systèmes modélisés. On trouve dans la littérature des exemples d'utilisation de ce champ de force décrivant correctement des systèmes composés de molécules organiques dans des environnements très différents. Fu *et al.* [13] ont ainsi utilisé ce champ de force pour décrire un système de molécules de pentacène en interaction avec des fullerènes. Amirjalayer et Schmid [14] ont étudié l'adsorption de la molécule de benzène sur un polymère organo-métallique. On pourra citer également les travaux de Simeon *et al.* [15] montrant l'efficacité du champ de force MM3 dans la description des interactions de type liaison hydrogène et $\pi - \pi$ et ce de Fanco *et al.* [16] simulant le comportement d'une molécule soumise à des contraintes mécaniques.

Potentiels intramoléculaire

Dans le champ de force MM3, la forme analytique des potentiels intramoléculaires qui représentent les liaisons covalentes entre les atomes d'une molécule, est défini suivant les équations: 2.10 pour la liaison chimique (fig. 2.1), 2.11 pour l'angle de valence (fig. 2.2), et 2.12 pour l'angle dièdre (fig. 2.3).

$$V_{liaison} = \alpha_{ij}(r_{ij} - r_o)^2 - \beta_{ij}(r_{ij} - r_o)^3 + \gamma_{ij}(r_{ij} - r_o)^4 \quad (2.10)$$

$$V_{angle} = \alpha'_{ijk}(\theta - \theta_0)^2 - \beta'_{ijk}(\theta - \theta_0)^3 + \gamma'_{ijk}(\theta - \theta_0)^4 \quad (2.11)$$

$$V_{dièdre} = \alpha''_{ijkl}(1 + \cos(\Phi)) + \beta''_{ijkl}(1 - \cos(2\Phi)) + \gamma''_{ijkl}(1 + \cos(3\Phi)) \quad (2.12)$$

$$V_{inversion} = \alpha'''[1 - \cos(\Phi')]. \quad (2.13)$$

Cependant, une quatrième interaction non prise en compte dans le potentiel MM3 peut s'avérer importante dans certains cas. C'est l'angle d'inversion, ou dièdre impropre,

qui va décrire l'angle entre une particule et un plan (voir schéma figure 2.4 et équation 2.13). Cette angle sera particulièrement important dans le cas de molécules présentant des structures planes, comme par exemple des cycles benzéniques.

Potentiels intermoléculaire

L'interaction entre atomes non liés de façon covalente se fait exclusivement par des interactions à longues portées de types: van der Waals (VdW), liées aux fluctuations de la polarisation entre particules proches ; liaisons hydrogène ; électrostatique, liées à l'interaction entre particules chargées ; et interactions à 3-4 particules. Une bonne description de ces interactions sera donc obligatoire pour modéliser le plus fidèlement possible le comportement de notre système. Dans la plupart des cas, on pourra négliger les interactions à plus de 2 particules pour les interactions interatomiques.

2.1.5 Forces de VdW pour des surfaces libres

Dans un système homogène, l'interaction de type VdW peut se décrire sous la forme d'un potentiel sphérique dont la partie attractive évolue en r^{-6} , où r correspond à la distance entre les deux atomes considérés ; la partie répulsive, exprimant la répulsion d'origine quantique (Pauli) est décrite par une fonction qui varie très rapidement, comme $\exp(-\alpha r)$ ou α/r^n avec $n \geq 12$. Par exemple, dans le cadre de MM3, on utilise le potentiel Buckingham [17] dont la forme analytique est décrite par l'équation 2.14 :

$$E_{VdW}(r_{ij}) = A \cdot \exp\left(\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6}, \quad (2.14)$$

où A , ρ et C sont des facteurs dépendant de la nature de la paire d'atomes i et j et r_{ij} la distance entre ces atomes.

Cette façon de décrire le potentiel d'interaction de VdW, basée sur le calcul des distances interatomiques, est bien adaptée au cas des systèmes denses (gaz, liquide, solide isotrope). Cependant, le cas de l'interaction entre un objet isolé (atome, molécule) et une

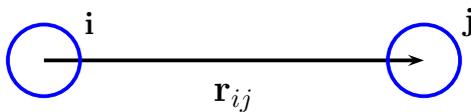


FIGURE 2.1 – La liaison interatomique.

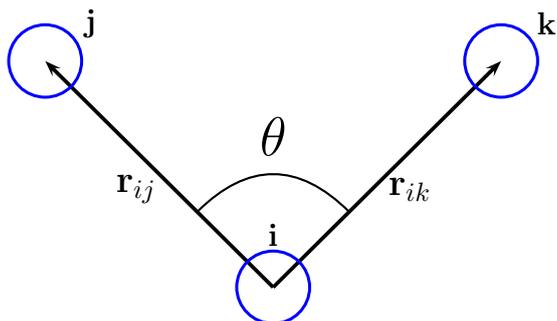


FIGURE 2.2 – L'angle de valence.

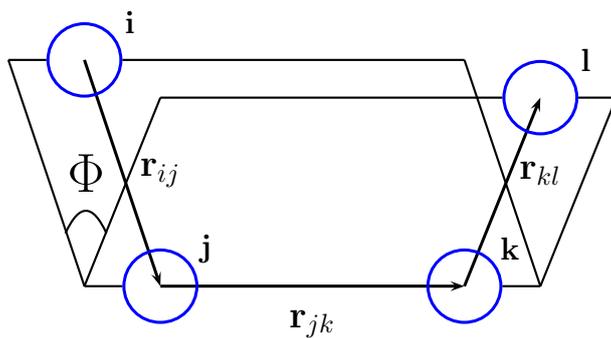


FIGURE 2.3 – L'angle dièdre.

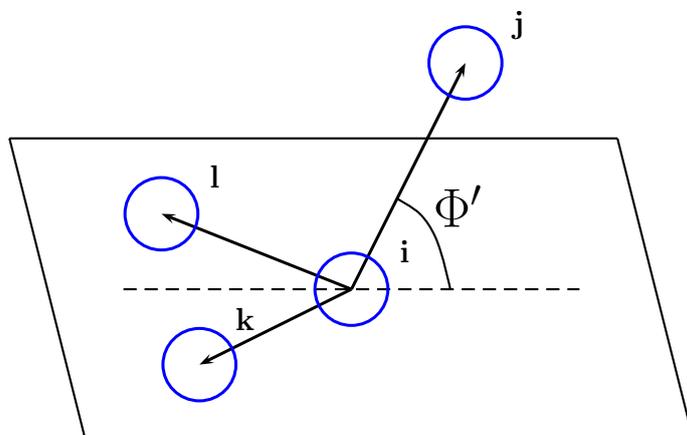


FIGURE 2.4 – L'angle d'inversion.

surface soulève la question de l'isotropie implicite dans la définition de l'interaction VdW de l'éq. 2.14 (voir figure 2.5). Avec une telle description, la force totale ressentie par l'objet isolé i et provenant des particules de la surface j , est égale à la somme de toutes les interactions entre i et toutes les particules j .

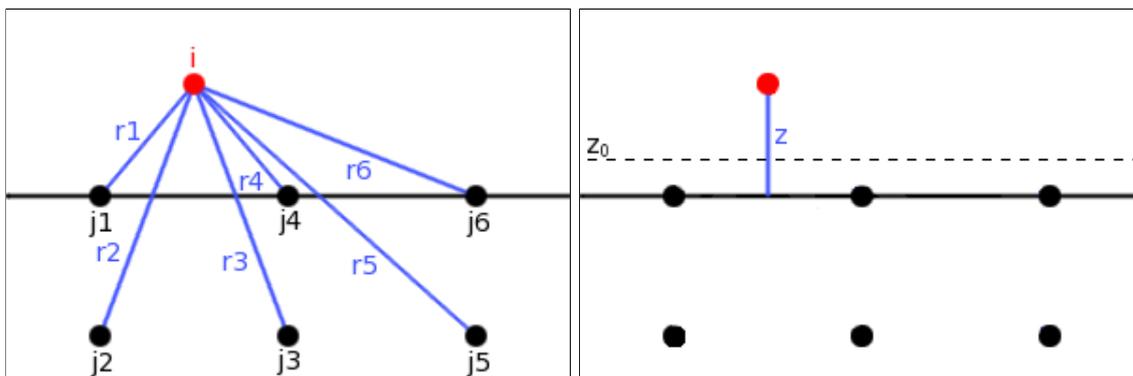


FIGURE 2.5 – Gauche : représentation schématique de la façon dont est calculé l'interaction VdW entre un objet isolé i (en rouge) et une surface (points noirs) avec un potentiel sphérique. Les lignes bleues représentent les distances interatomiques. L'interaction de type VdW totale entre l'objet i et la surface est dans ce cas là égale à $\sum_{a=1}^6 E_{VdW}(r_a)$. Droite : représentation schématique du même calcul selon l'équation 2.15. Le point rouge correspond à la position de l'objet et les points noirs correspondent aux positions des atomes de la surface. Le trait noir pointillé correspond au plan de référence z_0 , la ligne bleue correspond à la distance entre l'objet et la surface.

A cause de la rupture de symétrie induite par la surface bidimensionnelle, cette description de l'interaction VdW n'est pas nécessairement la meilleure façon de représenter la physique du problème [18]. On sait que dans ce cas, la partie attractive du potentiel devrait plutôt évoluer en z^{-3} . Une solution récemment proposée pour construire une interaction VdW qui répond à ces critères [19] est la forme suivante où z correspond à la distance entre l'objet et la surface (voir figure 2.5) :

$$E'_{VdW}(z) = A' \cdot \exp\left(-\frac{(z - z_0)}{\rho'}\right) - \frac{C'}{(z - z_0)^3}, \quad (2.15)$$

avec A' , ρ' et C' des paramètres dépendant de la nature de l'objet et de la surface, z_0 un plan de référence dépendant de la nature de la surface et la différence $(z - z_0)$ représentant la distance entre l'objet et ce plan de référence.

2.1.6 Interactions électrostatiques

Concernant l'interaction électrostatique, plusieurs descriptions sont possibles suivant le problème étudié. Parmi lesquels on pourra citer la simple somme directe de Coulomb pour des systèmes isolés, la méthode de Neumann [20] qui calcule de façon explicite les interactions à l'intérieur d'une sphère et traite l'extérieur de la sphère comme un diélectrique continu homogène, ou encore la somme d'Ewald [21] qui contrairement aux deux autres méthodes citées précédemment se spécialise dans la description de l'interaction électrostatique dans un système périodique à 3 dimensions. Dans le cadre de cette thèse, les méthodes de Neumann ou d'Ewald ont été utilisées suivant le système étudié. Pour cette dernière, afin de respecter la contrainte d'un système périodique en trois dimensions dans nos simulations, nous avons placé une couche de vide au-dessus de notre surface pour éviter toute interaction entre notre système et son image suivant la direction perpendiculaire à la surface.

2.1.7 Intégration des équations du mouvement

En partant d'une configuration initiale du système, que l'on aura construite à la main, ou récupérée de simulations précédente, la DM permet de décrire la trajectoire des atomes de ce système pour un intervalle de temps donné. La description du système par un ensemble de potentiels d'interactions sous forme analytique entre atomes le constituant, va nous permettre de calculer les forces agissant sur chacun des atomes. De ces forces calculées à un instant t , on pourra remonter aux accélérations à l'aide de l'équation de Newton (eq. 2.5) et enfin à l'aide d'un algorithme d'intégration numérique il nous sera possible de calculer les nouvelles positions et vitesses pour chacun des atomes du système à un instant $t + \Delta t$. En répétant cette suite d'opérations, on pourra ainsi simuler l'évolution de la configuration du système dans le temps.

Plusieurs algorithmes d'intégration ont été développés. Parmi les plus connus on peut citer l'algorithme de *Leapfrog* [22] (1970), de *Beeman* [23] (1976) et l'algorithme de *Verlet*

[24] (1967) qui subit une amélioration dans les années 80 et fut nommé *Velocity Verlet* [25] (1982). C'est ce dernier qui a été utilisé au cours de ces travaux et c'est donc tout naturellement celui-ci que nous décrirons dans la suite de ce document.

2.1.8 Algorithme d'intégration de Verlet

Le développement de cet algorithme est réalisé par l'écriture en expansion de Taylor de la position d'un atome un moment avant $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ et un moment après $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ dans le temps :

$$\mathbf{r}(t \pm \Delta t) = \mathbf{r}(t) \pm \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \pm \frac{1}{3!}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4), \quad (2.16)$$

avec \mathbf{v} , \mathbf{a} et \mathbf{b} respectivement la dérivée au première ordre (la vitesse), la dérivée au second ordre (l'accélération) et enfin la dérivée au troisième ordre de la position.

En sommant les équations 2.16 pour $\pm\Delta t$ et en isolant la position à l'instant $t + \Delta t$ on obtient :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4), \quad (2.17)$$

l'accélération \mathbf{a} de l'atome étant connue grâce à l'équation de Newton (2.5), on peut calculer la nouvelle position de l'atome, avec une erreur de l'ordre de Δt^4 . L'inconvénient majeur avec cette version de l'algorithme est l'absence de génération de la vitesse des atomes. Il est possible d'estimer cette valeur en effectuant la différence entre les deux équations 2.16 pour $\pm\Delta t$ mais l'erreur sur la valeur de la vitesse \mathbf{v} de l'atome ainsi calculée est alors de l'ordre de Δt^2 :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2.\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (2.18)$$

Pour résoudre ce problème, une amélioration de cette algorithme, connu sous le nom de *Velocity Verlet*, a été développée, dans laquelle la position, la vitesse et l'accélération d'un atome au temps $t + \Delta t$ sont obtenues à partir des mêmes données prise au temps t

de la façon suivante :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t)\Delta t^2}{2} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m} \frac{\partial V(\mathbf{r}(t + \Delta t))}{\partial \mathbf{r}(t + \Delta t)} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{(\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t))\Delta t}{2}. \quad (2.21)$$

Afin de bien définir la trajectoire des atomes du système, le pas de temps Δt doit être choisi avec soin (fig. 2.6). En effet, si celui-ci est trop grand, le calcul de la trajectoire des atomes n'est pas correct, ce qui entraîne une dérive de l'énergie totale du système alors que celui-ci est isolé, ce qui est physiquement irréaliste. A l'inverse, si le pas de temps est trop petit, la trajectoire sera sur-échantillonnée et le temps de simulation augmentera de façon très importante, du au calcul des forces agissant sur chacun des atomes qui doit être effectué à chaque pas, sans pour autant un gain en information utile.

Le concept est le même qu'en traitement du signal avec le théorème de Shannon. Si la période d'échantillonnage d'un signal (Δt dans notre cas) n'est pas suffisamment rapide, alors l'interprétation du signal que l'on a récupéré (positions des atomes au cours du temps et toutes les valeurs qui en découlent) ne correspond absolument pas au signal réel transmis (physique du système que l'on souhaite modéliser).

Pour bien modéliser la trajectoire d'un système, il faut donc regarder quel est le mouvement le plus rapide et définir le pas de simulation comme étant une fraction du temps nécessaire à effectuer ce mouvement. Dans le cas de simulations de molécules, le mouvement le plus rapide est en règle générale la vibration de la liaison entre un atome quelconque et un atome d'hydrogène (choix conservatif, car celui-ci est le plus léger et donc la vibration la plus rapide) qui est de l'ordre de la dizaine de femto-secondes pour une liaison O-H par exemple. Un pas de temps Δt de 1 à 2 fs permettra donc de modéliser correctement ce mouvement, et sera généralement choisi dans une simulation de DM.

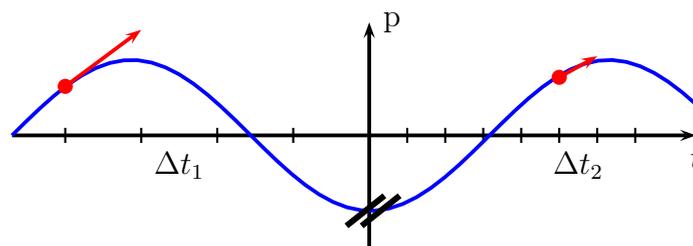


FIGURE 2.6 – Représentation graphique du calcul du déplacement d'un atome. La courbe bleue représente la trajectoire que devrait suivre l'atome (point rouge) autour de sa position d'équilibre en fonction du temps. L'axe des abscisses qui correspond au temps, est discrétisé suivant deux valeurs de pas Δt_1 et Δt_2 différentes. A gauche, la valeur Δt_1 choisie pour simuler la trajectoire de l'atome dans une simulation de DM est trop importante. La nouvelle position de l'atome (représentée par le vecteur rouge) ne suit pas la trajectoire réelle. A droite la valeur Δt_2 choisie est correcte. La nouvelle position de l'atome suit bien la trajectoire réelle.

2.1.9 Conditions initiales

Pour démarrer une simulation de dynamique moléculaire, il est aussi nécessaire d'assigner des vitesses initiales aux atomes. On pourra au choix, assigner manuellement des vitesses, ou utiliser une distribution Maxwell-Boltzman et assigner une direction et une intensité des vitesses de façon aléatoire, de telle façon à faire correspondre ces valeurs à une température cible. D'une façon générale, le choix des vitesses à l'instant $t = 0$ aura une influence relativement limitée sur l'évolution globale du système et sur la configuration finale obtenue, car les premiers pas de chaque trajectoire (10-100 ps) sont d'habitude exclus du calcul des observables.

Au contraire des vitesses initiales, il existe un aspect qui pourra influencer énormément la configuration finale d'un système obtenu après une simulation de dynamique moléculaire. En effet, la construction de la configuration initiale du système est une étape clef quand l'on souhaite étudier un système par des moyens numériques tel que la DM. Suivant la configuration initiale, atteindre le minimum d'énergie peut s'avérer une tâche difficile, spécialement dans le cas de systèmes complexes où il peut exister de nombreux minimums locaux dans lesquels le système peut rester piégé en fonction des conditions initiales. La plupart du temps, on se base sur les connaissances acquises lors de travaux précédents pour construire le système dans un état que l'on suppose déjà proche du minimum, et

par la suite la simulation nous conduira vers un minimum d'énergie que l'on estimera être le plus favorable, d'où on pourra alors commencer l'étude dynamique du système. Mais on ne dispose pas toujours d'une estimation correcte de la position initiale. Dans ces cas là, on construit le système à l'aide d'à-priori, la simulation nous donnera par la suite un minimum d'énergie mais celui-ci ne sera, peut être, qu'un minimum local duquel une simple simulation de dynamique moléculaire ne permettra pas de sortir. Les résultats ainsi obtenus ne seront donc pas représentatif, et pourront conduire à une mauvaise interprétation du phénomène physique.

Pour éviter ce genre de problème, il existe différentes techniques pour aider le système à explorer facilement différentes configurations caractérisées par des minimums d'énergie très proches les uns des autres, et/ou séparés par des hautes barrières d'énergie de la façon la plus exhaustive possible. De cette façon, à l'aide de ces techniques, on pourra identifier la/les configuration(s) d'énergie minimale que nous pourrons ensuite utiliser comme point de départ pour réaliser notre étude dynamique. Parmi ces techniques, on pourra citer : le *recuit simulé* (simulated annealing) [26, 27]; l'*échantillonnage parapluie* (umbrella sampling) [28]; et la *métadynamique* (metadynamics) [29]. C'est cette dernière technique qui a été retenue dans le cadre de cette thèse, et qui fera l'objet d'une description détaillée dans la section suivante 2.2.

2.2 La métadynamique

Une façon très simple d'expliquer le concept de la métadynamique (MtD) sans rentrer dans les détails techniques de la méthode est l'image suivante : vous êtes au fond d'un puits et cherchez le moyen d'en sortir. Sans aide extérieure la tâche risque d'être impossible, au mieux vous pourrez tenter d'escalader les abords du puits : c'est ce que permet la dynamique moléculaire, le système (en l'occurrence vous) explore simplement l'espace autour du minimum où il se trouve piégé initialement, sans aller plus loin de ce que les fluctuations thermiques $\Delta E \approx k_B T$ lui permettent. Maintenant, imaginez que l'on vienne

progressivement remplir ce puits, avec du sable par exemple. Petit à petit vous allez vous rapprocher de la sortie. Il arrive un moment où le puits sera totalement rempli et vous serez en mesure de vous en extraire, et ainsi explorer ce qui se trouve aux alentours. D'une manière imagée, il s'agit du principe sous-jacent à la métadynamique : aider le système à s'extraire du minimum local où il se trouve initialement, en modifiant ("remplissant") de manière contrôlée le puits de potentiel initial, pour lui permettre d'en explorer d'autres et ainsi déterminer lequel est plus plus stable.

Dans la pratique, une simulation de MtD va consister à décourager le système de re-visiter les points Γ déjà explorées, en imposant des contraintes sur certaines de ses degrés de libertés (appelés variables collectives, VC, et indiquées par $\mathbf{S}(\mathbf{R})$, \mathbf{R} étant une coordonnée généralisée du système). Cela se fait à l'aide d'un potentiel répulsif V_{MtD} qui va venir s'ajouter au potentiel V dans lequel évolue le système sans perturbation. Ce potentiel V_{MtD} va se construire de manière implicite au fur et à mesure de la simulation, en ajoutant de petites fonctions gaussiennes répulsives selon les VCs choisies, dont le rôle sera de pousser le système à explorer les différentes valeurs de ces VCs. Les autres degrés de liberté du système sont libres et évoluent sans perturbation direct du potentiel V_{MtD} . Il est important de souligner que cette technique ne demande aucune connaissance préalable sur le potentiel V , et aucune information sur le type et nombre d'états finaux possibles.

L'équation 2.22 décrit la forme du potentiel répulsif :

$$V_{MtD}(\mathbf{S}, t) = \int_0^t \omega \times \exp \left(- \sum_{i=1}^d \frac{(S_i(\mathbf{R}) - S_i(\mathbf{R}(t')))^2}{2\sigma_i^2} \right) dt', \quad (2.22)$$

avec σ_i la largeur de la i -ème gaussienne ajoutée et ω la fréquence à laquelle est construit le potentiel répulsif égal à $\frac{W}{\tau}$, où W et τ sont respectivement la hauteur des gaussiennes en énergie et le temps entre deux ajouts.

La figure 2.7 montre de façon schématique le principe de la métadynamique. Tout le long de la simulation on va enregistrer les valeurs du ou des variable(s) collective(s) là où sont ajoutées les gaussiennes. A la fin de la simulation, on trace le graphe de la somme de ces gaussiennes en fonction du ou des VC(s). Ceci nous permet de visualiser très rapidement les valeurs des variables pour lesquelles on obtient des configurations stables du système.

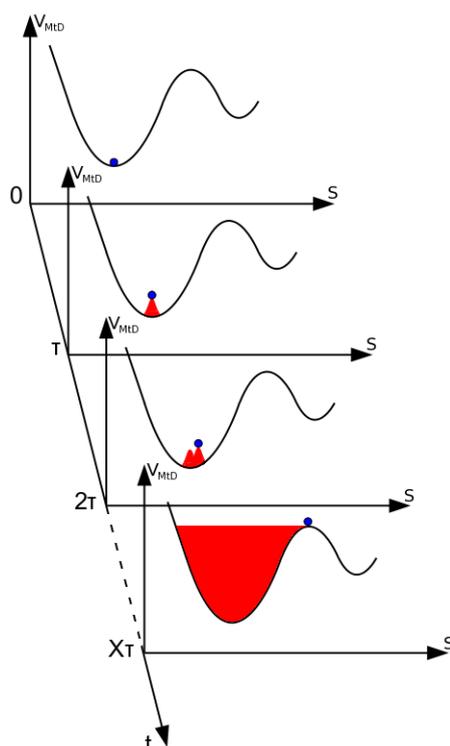


FIGURE 2.7 – Représentation schématique du principe de la métadynamique. A l’instant $t = 0$, le système représenté par le cercle bleu se trouve dans un minimum d’énergie. A l’instant $t = \tau$, on vient ajouter une première gaussienne répulsive qui vient modifier la forme du potentiel dans lequel le système évolue. Entre l’ajout successif de gaussiennes, le système va rechercher la configuration qui minimise son énergie. Après l’ajout d’un suffisamment grand nombre de gaussiennes, le système va pouvoir s’extraire du minimum dans lequel il se trouvait initialement et ainsi accéder à des configurations qui lui étaient inaccessibles jusqu’à présent.

En effet, la somme étant directement proportionnelle au temps passé dans cette configuration, plus la somme est importante, plus le système est resté longtemps dans cette configuration, et donc plus celle-ci est stable.

Il a également été montré [30] que l’énergie libre F d’un système pour une VC \mathbf{S} peut être obtenue à partir de l’histogramme de cette variable prise sur une trajectoire suffisamment longue d’un système évoluant dans un potentiel non perturbé V . Le potentiel

V_{MtD} introduit par la métadynamique est proportionnel à l'histogramme des valeurs de \mathbf{S} obtenues au cours de la simulation puisque le potentiel est construit directement à partir de ces valeurs. En conséquence, suivre l'histogramme de \mathbf{S} pour une trajectoire du système évoluant dans le potentiel $V + V_{MtD}$ permet une estimation directe de l'énergie libre du système. De cette façon, il devient très facile d'estimer les barrières d'énergie que le système a franchi pour passer d'un minimum à un autre, au moins pour un nombre limité (2 à 4) de VCs.

Pour avoir de bons résultats de simulations avec un temps de calcul raisonnable, plusieurs paramètres de la simulations sont à choisir avec soin. Le premier étant le nombre et type de variables collectives suivant lesquelles vont être ajoutées les gaussiennes. En effet, celle-ci doivent être choisies parmi des quantités caractérisant au mieux le phénomène physique concerné. A titre d'exemple : coordonnées du centre de masse ; angle dièdre entre deux bras d'une molécule ; nombre de liaisons hydrogène ; etc. Il faut noter que plus leur nombre est important et plus il sera difficile d'exploiter les résultats obtenus. Pour N-VC choisies, le graphique nécessitera N+1 dimensions. En pratique, on cherchera donc à se limiter à une ou deux VC maximum.

Ensuite viennent les paramètres concernant la hauteur ainsi que la largeur des gaussiennes ajoutées. La hauteur est proportionnelle à l'intensité répulsive que l'on souhaite donner au potentiel. La largeur elle, est proportionnelle à l'étalement dans l'espace des VCs. Une largeur élevée couvrira un plus grand intervalle de valeurs de la VC qu'une largeur plus faible. Ce couple de paramètres (hauteur et largeur) va directement influencer le résultat final de la simulation. En effet, si on choisit une hauteur et une largeur trop importante, on sortira rapidement du minimum dans lequel on se trouve, mais on risque également de rater d'autres minimums proches. Pour éviter ce problème, on pourrait donc imaginer le scénario inverse, prendre un couple (hauteur et largeur) faible. Dans ce cas, on ne risque pas de rater le minimum. Mais au contraire, il y a un risque de sur-évaluer la surface d'énergie libre et d'observer de très nombreux minimums sans réels interprétation physique, avec en plus une perte de temps importante au niveau de la simulation.

Enfin le dernier paramètre sur lequel il est possible de jouer est la fréquence à laquelle on va venir ajouter ces gaussiennes au cours de la simulation. Entre deux ajouts, le système relaxe et explore les nouvelles configurations qui lui sont accessibles, en ajustant tous les degrés de liberté qui ne sont pas soumis aux contraintes de la métadynamique. Il est donc nécessaire de lui laisser un temps suffisant pour les explorer. La fréquence ne doit donc pas être trop haute. À l'inverse la fréquence ne doit pas non plus être trop basse, au risque d'avoir une simulation très longue sans gain réel d'informations.

Pour donner quelques exemples d'applications, récemment les simulations de métadynamique ont été utilisées pour approfondir des résultats de *docking*¹ entre protéines en utilisant comme variable collective le nombre de liaisons hydrogène entre un groupe donneur et accepteur [31]. Toujours dans le domaine de la biologie, Rojas-Cervellera *et al.* [32] ont utilisé la MtD pour étudier la réaction de transfert du groupement glycosyle dans une protéine avec cette fois-ci le choix de la distance entre atomes comme VC. On pourra également citer les travaux de Koizumi *et al.* [33] qui ont pu montrer le mécanisme de gravure du graphène par un plasma d'oxygène en utilisant là encore la distance entre atome comme variable collective.

2.2.1 Chemin de réaction

Parfois, il peut être intéressant d'étudier le chemin pris par un système pour passer d'un état vers un autre et ce en dépensant le moins d'énergie possible, c'est ce qu'on appelle un *chemin de réaction*. La MtD permet de suivre ce chemin si le nombre de VC n'est pas trop grand. Par contre, pour des situations dans lesquelles on se rend compte que le nombre de degrés de liberté à explorer est grand (par exemple pour un solide amorphe, d'ordre $3N$), il faut recourir à d'autres méthodes, comme par exemple la *nudge elastic band* (NEB) [34, 35]. Une méthode de ce type consiste à relier l'état initial et final du système (qui doivent être dans ce cas connus) à l'aide d'images (configurations du système) reliées entre elles par des ressorts pour assurer leurs séparation, et ensuite minimiser l'énergie de

1. Le *docking*, est une technique visant à déterminer le contact le plus favorable entre une protéines et une molécule ou entre deux protéines

chacune de ces images. Une fois que toutes les images ont été minimisées, on obtient une approximation du chemin de réaction entre les deux états.

Au cours de cette thèse, nous avons développé une méthode simplifiée, en modifiant un algorithme introduit en 1987 par Elber et Karpus ([36], qui ensuite donna l'inspiration pour la méthode de la NEB). Dans notre méthode, nous avons ajouté à notre système un ensemble de ressorts harmoniques entre les différents constituants, pour permettre au système de passer d'un état initial à un état final, séparés par une ou plusieurs barrières d'énergie ΔE inconnue(s) (voir figure 2.8). Cette méthode est spécialement utile et simple à mettre en oeuvre dans les cas (comme celui étudié ici) pour lesquels l'on connaît en détail les états initiaux et final du / des chemin(s) de réaction.

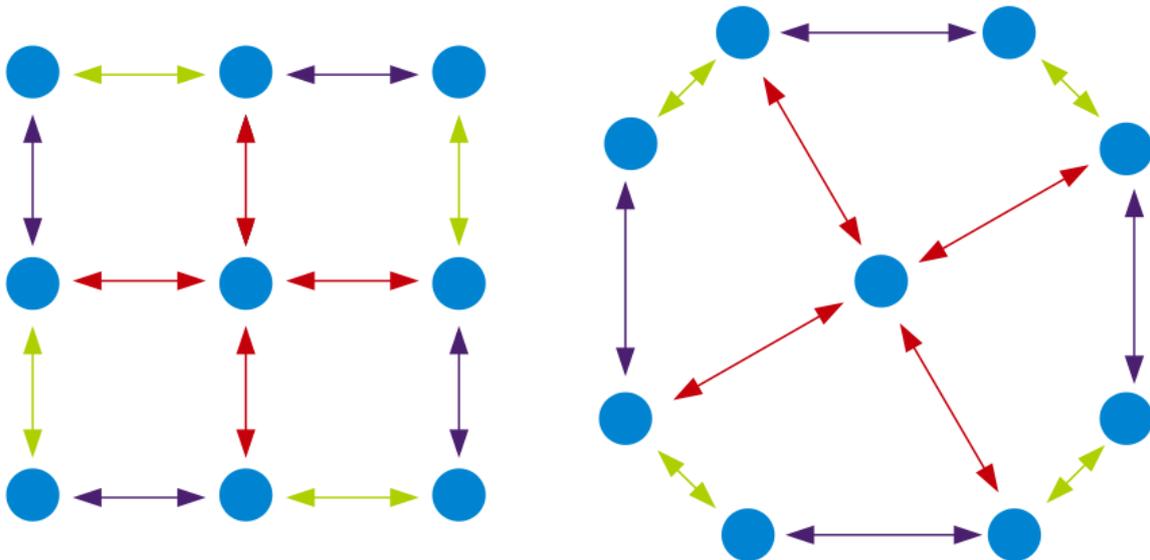


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de la méthode NEB simplifiée développée au cours de cette thèse. Les cercles bleus représentent les particules de notre système. Les flèches représentent les ressorts harmoniques reliant ces particules. Les couleurs de ces flèches signifient différentes distances d'équilibre. À gauche : notre système à l'état initial composé de neuf particules formant un carré. Sous l'action des ressorts harmoniques reliant les particules, le système va évoluer vers sa forme octaédrique finale, à droite de l'image.

De manière générale, la recherche du chemin de moindre énergie entre les deux états définis par des coordonnées \mathbf{R}_{in} et \mathbf{R}_{fin} (chaque vecteur $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ indiquant l'ensemble des coordonnées de tous les N atomes du système) revient à minimiser l'intégrale :

$$S_L(\mathbf{R}_{in}, \mathbf{R}_{fin}) = \frac{1}{L} \int_{\mathbf{R}_{in}}^{\mathbf{R}_{fin}} [E(\mathbf{R}) d\mathbf{l}(\mathbf{R})]_L, \quad (2.23)$$

où $E(\mathbf{R})$ est la fonction décrivant l'énergie totale du système dans l'état correspondant à un ensemble de coordonnées \mathbf{R} , et $d\mathbf{l}(\mathbf{R})$ est un élément de déplacement infinitésimal entre deux états successifs selon un des (infinis) chemins possibles L entre \mathbf{R}_{in} et \mathbf{R}_{fin} .

Notre méthode consiste à ajouter des contraintes harmoniques sur chaque atome, entre sa position occupée dans \mathbf{R}_{in} et dans \mathbf{R}_{fin} . La version discrétisée de l'intégrale précédente s'écrit :

$$S_L(\mathbf{R}_{in}, \mathbf{R}_{fin}) = \sum_i \left\{ E(\mathbf{R}_i) \Delta l_i^L + \frac{k}{2} (\Delta l_i^L)^2 \right\}, \quad (2.24)$$

avec $\mathbf{R}_{fin} = \mathbf{R}_{in} + \sum_i \Delta l_i^L$, et les déplacements Δl_i^L correspondant à un chemin de réaction donné L , discrétisé en i étapes élémentaires. Dans l'état \mathbf{R}_{fin} tous les déplacements Δl_i sont nuls, et la force de rappel des ressorts virtuels k est nulle. Par contre dans l'état \mathbf{R}_{in} , les forces de rappel sont maximales, et tendent à reconduire chaque atome dans sa position \mathbf{R}_{fin} .

Différemment de la version de Elber et Karplus, qui utilise un algorithme de minimisation explicite sur un réseau de points finement espacés, sur lesquels un nombre fini de chemins L peuvent être construits, nous avons laissé la DM faire le travail de recherche.

Donc, le potentiel harmonique fictif entre les deux positions \mathbf{R}_{in} et \mathbf{R}_{fin} pour chaque atome a été ajouté à la simulation de DM comme une force normale externe, dont la perturbation doit être minimisée. Un échantillonnage des chemins de réactions possibles L a été pourvu par la température de la simulation (toujours à des valeurs assez faibles). Cette procédure évidemment ne peut pas nous garantir que la recherche sera exhaustive, et que le vrai chemin de moindre énergie sera toujours identifié de manière rigoureuse. Cependant, en répétant la simulation de DM plusieurs fois, avec des conditions initiales

différentes, et en augmentant progressivement la température T tout en baissant en même temps la valeur de la constante harmonique k , on accumule une statistique sur les points intermédiaires \mathbf{R}_i visités, qui nous permet d'identifier les chemins de réaction les plus probables, et de définir celui ayant le profil d'énergie minimal.

Le code DL_POLY

Toutes les simulations de dynamique moléculaire décrites dans cette thèse ont été effectuées à l'aide du code DL_POLY développé par I.T. Todorov et W. Smith [37] dans sa version 4, la plus récente à l'heure actuelle. Le choix s'est porté sur ce programme plutôt qu'un autre pour plusieurs raisons. Tout d'abord, DL_POLY contrairement à d'autres programmes de dynamique moléculaire tel que NAMD ou GROMACS, est compatible avec l'utilisation du champ de force MM3. De plus, DL_POLY est un code parallèle, qui permet l'utilisation de plusieurs processeurs simultanément pour un même calcul, et ainsi il est possible au choix d'augmenter le nombre d'atomes pouvant être simulés ou de diminuer de façon importante le temps de simulation pour un nombre constant d'atomes. De plus ce code, écrit en fortran90, est utilisé depuis plusieurs années au sein du groupe SDyNa, son fonctionnement est donc relativement bien connu et a donc permis de nombreuses adaptations du code pour les besoins de notre étude.

Pour fonctionner, DL_POLY a besoin d'un minimum de trois fichiers d'entrée : un premier (CONTROL) contenant les informations techniques liées à la simulation (nombre de pas, ensemble thermodynamique, cutoff ...); le second (CONFIG) contient les coordonnées spatiales des atomes du système; enfin le dernier (FIELD) contient toutes les informations liées aux potentiels interatomiques (liaisons covalentes, angle, interaction VdW, électrostatique, ...).

Ce code offre des fonctions de bases pour construire des formes de potentiels interatomiques. Cependant, il n'existe pas dans DL_POLY de routines spécifiques pour prendre en charge un champ de forces de type MM3. Il est donc nécessaire de construire le fichier FIELD de manière à spécifier toutes les interactions interatomiques selon les équations

2.10 à 2.13 pour chaque groupe d'atomes formant les molécules d'intérêt. Cette tâche devient rapidement très lourde même pour des molécules peu complexes comme par exemple, pour la molécule TBB que nous avons vu précédemment. Construite à partir de seulement 42 atomes, une description géométrique de cette molécule nécessite de définir 45 liaisons, 72 angles, 72 angles d'inversions et 108 angles dièdres pour reproduire au mieux son comportement, chacun nécessitant plusieurs paramètres numériques extraits de la librairie MM3. Nous avons donc fait le choix de modifier un programme existant qui utilise normalement le champ de forces MM3, TINKER². Avec les routines que nous avons ajoutées, le code TINKER nous donne en sortie le fichier FIELD dans le format correct nécessaire au fonctionnement de DL_POLY, et ce pour toutes les molécules utilisées.

A noter que l'utilisation direct du code TINKER pour nos simulations à la place de DL_POLY n'était pas envisageable, car le code TINKER est beaucoup plus limité quant au type d'interactions différentes utilisées et à la taille des systèmes pouvant être simulés. De plus, au contraire de DL_POLY, TINKER n'est pas parallélisé, ce qui s'avère problématique pour étudier des grands systèmes sur de longues périodes de temps.

Concernant les simulations de MtD, elles ont quant à elles nécessitées l'utilisation d'une version précédente de DL_POLY (la version 2 [38]), afin de pouvoir ajouter le plugin PLUMED [39] nécessaire à ce type de simulation. Ce plugin s'intègre directement au code source de DL_POLY, et ajoute des routines de fonctionnement au code qui permettent la prise en compte dans une simulation du potentiel répulsif généré par un calcul de métadynamique. Pour que DL_POLY effectue un calcul de métadynamique, il suffit d'ajouter le mot clé correspondant dans le fichier CONTROL et d'ajouter un fichier d'input contenant l'ensemble des informations nécessaires à un calcul de métadynamique, à savoir : descriptions des variable(s) collective(s), temps de relaxation entre déposition des gaussiennes, et hauteur / largeur des gaussiennes. En sortie, le plugin PLUMED nous fournit un fichier (HILLS) contenant les informations relatives aux gaussiennes utilisées pour reconstruire le potentiel répulsif et ainsi obtenir le profil d'énergie libre du système.

2. <http://dasher.wustl.edu/tinker/>

La reconstruction du potentiel répulsif a été effectuée à l'aide d'un code maison, celui-ci effectuant la somme des différentes gaussiennes récupérées dans fichier HILLS.

2.3 Simulation Monte-Carlo

2.3.1 Fondements de mécanique stochastique

Précédemment dans la partie 2.1.1, nous avons vu que la DM est la meilleure méthode pour étudier un système dans l'ensemble microcanonique (NVE), car les équations de Newton sur lesquelles se base cette méthode conservent naturellement l'énergie totale du système. Dans le cas de l'ensemble (NVT), ce n'est plus le cas. Dans cet ensemble, la probabilité ρ_{NVT} de trouver une configuration i d'énergie $E_i = \mathcal{H}(\Gamma_i)$ est à l'équilibre donnée par la distribution de Boltzmann :

$$\rho_i^{eq} = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_m \exp(-E_m/k_B T)}. \quad (2.25)$$

La fonction de partition correspondante est cette fois-ci égale à :

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp(-E/k_B T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp(-\frac{E}{k_B T}), \quad (2.26)$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Le potentiel thermodynamique approprié est cette fois-ci l'énergie libre d'Helmoltz $A = -k_B T \log Q_{NVT}$. Dans l'ensemble (NVT), l'énergie du système n'est plus une contrainte thermodynamique et peut donc prendre n'importe quelles valeurs. Le système évolue donc sur une surface infinie d'énergie dont chacune des valeurs est pondérée par son facteur de Boltzmann $\exp(-\mathcal{H}/k_B T)$. Dès lors, les équations de Newton ne sont plus appropriées pour étudier un système dans cet ensemble puisque celle-ci imposent une valeur unique de l'énergie.

L'hamiltonien \mathcal{H} peut s'écrire comme la somme $\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V}$ d'un terme exprimant l'énergie cinétique \mathcal{T} , et d'un terme exprimant l'énergie potentielle \mathcal{V} . Puisque l'énergie

cinétique \mathcal{T} ne dépend pas de la position des particules, et que à l'inverse le potentiel \mathcal{V} ne dépend pas de la vitesse des particules, les intégrales sur $d\mathbf{r}$ et $d\mathbf{p}$ dans l'éq. 2.26 sont séparables, et on peut factoriser la fonction de partition en deux termes :

$$Q_{NVT} = Q^{id}Q^{pot}, \quad (2.27)$$

où Q^{id} correspond à la fonction de partition d'un gaz idéal, $Q^{id} = V^N/N!\Lambda^{3N}$, $\Lambda = (2\pi\hbar^2/mk_B T)^{1/2}$ étant la longueur d'onde thermique de De Broglie. La fonction de partition ne dépend donc que de la fonction potentielle d'interaction, à un facteur multiplicatif près. Donc une bonne méthode pour analyser un système dans l'ensemble (NVT), serait une méthode qui va pouvoir échantillonner un grand nombre de configurations différentes du système le plus rapidement possible. C'est cette approche qui est mise en place dans les simulations dites *Monte-Carlo*.

Dans la méthode de Monte-Carlo, partant d'une configuration initiale l_0 du système, nous allons générer de manière stochastique de nouvelles configurations auxquelles on associera un "temps" $t, = 1, 2, \dots$. A noter que ce temps fait simplement office de compteur sans avoir nécessairement de relation avec le temps physique. Au temps $t = 0$, le système est dans l'état l_0 , mais celui-ci va changer au cours du temps et la probabilité de trouver l'état dans une configuration l à l'instant t est $\rho_l(t)$. Ce que nous souhaitons, c'est que pour un temps suffisamment long :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_l(t) = \rho_l^{eq}, \quad (2.28)$$

où ρ_l^{eq} est la probabilité quand le système est à l'équilibre de se trouver dans l'état l .

Notons $\omega_{l \rightarrow m}$, la probabilité que le système soit dans l'état m au temps $t + 1$ alors qu'il se trouvait au temps t précédent dans l'état l . L'évolution de la probabilité $\rho_l(t)$ suit

alors l'équation :

$$\rho_l(t+1) - \rho_l(t) = \sum_{m \neq l} [\rho_m(t)\omega_{m \rightarrow l} - \rho_l(t)\omega_{l \rightarrow m}]. \quad (2.29)$$

Le premier terme de la partie droite de l'équation décrit la transition de l'état m vers l (qui est donc positif puisqu'il augmente ρ_l), le deuxième terme décrit la transition en dehors de l'état l (qui est donc négatif puisqu'il diminue ρ_l).

La condition nécessaire est que la probabilité ρ^{eq} soit stationnaire, c'est à dire que si à un temps t , le système est à l'équilibre alors il l'est toujours pour tout temps $t' > t$. Dans ce cas, au niveau de l'équation 2.29 on obtient :

$$\sum_m (\rho_l^{eq}\omega_{l \rightarrow m} - \rho_m^{eq}\omega_{m \rightarrow l}) = 0. \quad (2.30)$$

En pratique, l'état stationnaire est généralement accompli en imposant l'égalité aux termes de l'équation (2.30) un par un :

$$\rho_l^{eq}\omega_{l \rightarrow m} = \rho_m^{eq}\omega_{m \rightarrow l}, \quad (2.31)$$

connu comme le *Principe de Bilan Détaillé*. Et donc, de l'équation 2.25 on peut écrire la condition de bilan détaillé comme :

$$\frac{\omega_{l \rightarrow m}}{\omega_{m \rightarrow l}} = \exp(-\beta(E_m - E_l)), \quad (2.32)$$

avec $\beta = 1/k_B T$.

La façon la plus courante d'implémenter la recherche d'une nouvelle configuration dans la méthode Monte-Carlo, est de définir arbitrairement une configuration m pour le système au temps $t+1$, en partant de la configuration l à l'instant t précédent. On note U_{lm} , la probabilité que la configuration soit m au temps $t+1$ alors qu'au temps t

la configuration était l . Le changement $l \rightarrow m$ est accepté avec une certaine probabilité $a_{l \rightarrow m}$, ce qui revient à dire :

$$\omega_{l \rightarrow m} = U_{lm} a_{l \rightarrow m}. \quad (2.33)$$

Le principe de bilan détaillé appliqué aux probabilités a nous donne :

$$\frac{a_{l \rightarrow m}}{a_{m \rightarrow l}} = \frac{\omega_{l \rightarrow m}}{\omega_{m \rightarrow l}} = \exp(-\beta \Delta E), \quad (2.34)$$

avec $\Delta E = E_m - E_l$.

Ce principe est satisfait pour toute probabilité $a_{l \rightarrow m} = F(\exp(-\beta \Delta E))$, avec F une fonction arbitraire $0 \leq F(x) \leq 1$.

2.3.2 L'algorithme de Metropolis

Les simulations dites de Monte-Carlo (MC) sont à l'ensemble NVT, ce que la dynamique moléculaire est à l'ensemble NVE, c'est à dire la méthode la plus naturelle pour étudier un système dans l'ensemble NVT. La méthode MC, permet d'échantillonner un grand nombre de configurations d'un système et d'en calculer l'énergie. En comparaison à la DM le calcul est très rapide, puisque cette méthode ne nécessite pas de calculer les forces, qui nous l'avons vu précédemment est la partie la plus gourmande en temps de calcul dans une simulation de DM.

L'histoire veut que le premier à utiliser une méthode d'intégration stochastique fut Fermi³. Les simulations Monte-Carlo modernes ont été inventées par Metropolis et Ulam en 1949 [40]. Elles furent parmi les premières simulations numérique à avoir été testées sur les ancêtres de l'ordinateur moderne ENIAC [41] et son successeur MANIAC [42] par

3. E. Fermi avait inventé, sans le publier, la méthode Monte Carlo autour du 1935 à Rome, alors qu'il étudiait le ralentissement des neutrons dans l'eau. Ensuite il avait employé la méthode pour résoudre de nombreux problèmes de calcul durant le Projet Manhattan, avec tous les outils à sa disposition. Il avait même construit une petite machine mécanique pour tracer les parcours stochastiques des neutrons, qui fut ensuite dénommée FERMIAC, et qui est aujourd'hui conservée au Musée de la Science Bradbury, à Los Alamos (E. Segré, "From X-rays to quarks", W. Freeman Pub. New York, 1980). Selon une légende non vérifiée, Fermi tirait les nombres aléatoires en piquant au hasard des chiffres dans l'annuaire téléphonique de Chicago.

Metropolis *et al.* dans les années 1950. La méthode MC implémenté à l'aide de l'algorithme général de Metropolis permet de suivre l'échantillonnage des configurations d'un système. Dans cette algorithme, un changement de configuration est toujours accepté si le système gagne en énergie ; dans le cas contraire il peut être accepté si celui-ci survit à un test de chance dont la probabilité est égale au facteur de Boltzmann $\exp(-\beta\Delta E)$.

En pratique ce test est effectué en générant un nombre aléatoire ξ compris entre 0 et 1 que l'on compare avec $\epsilon = \exp(-\Delta E/k_bT)$. Si $\xi < \epsilon$ le test est réussi (voir fig. 2.9). Au plus la différence d'énergie ΔE sera importante, au plus la probabilité d'accepter le changement de configuration sera faible. A noter que la température permet de modifier cette probabilité : augmenter la température de simulation permet de faciliter un changement de configuration défavorable pour une différence d'énergie ΔE donnée.

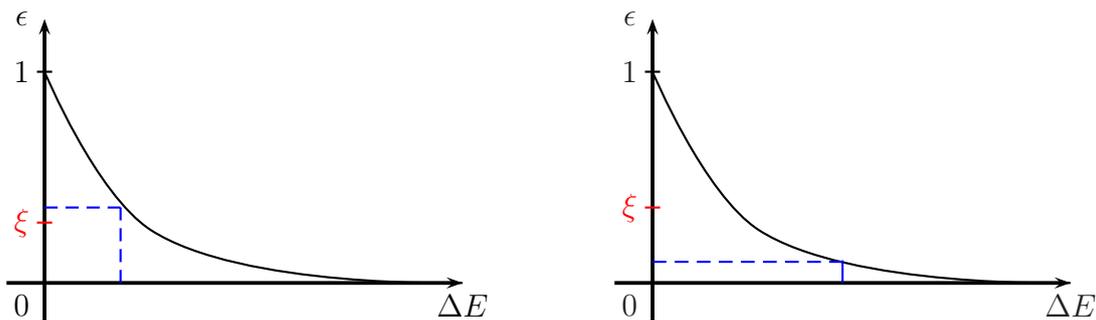


FIGURE 2.9 – Représentation mathématique du test de chance. A gauche le test est réussi, le nombre aléatoire ξ est inférieur à la valeur d' $\epsilon(\Delta E)$. A droite le test est raté, le nombre aléatoire ξ est supérieur à la valeur d' $\epsilon(\Delta E)$.

Le choix de la nouvelle configuration se faisant de façon arbitraire, l'exploration d'un grand nombre de configurations différentes du système est très rapide puisque le mouvement des particules n'est plus soumis aux forces qui s'appliquent sur chacune d'elles. On peut résumer l'algorithme de Metropolis de la façon suivante :

1. Construire le système dans une configuration X .
2. Calculer l'énergie E_X de cette configuration.
3. Modifier le système de façon à obtenir une nouvelle configuration Y .
4. Calculer l'énergie E_Y de cette nouvelle configuration.

5. Si $\Delta E = E_Y - E_X$ est négatif on conserve cette nouvelle configuration qui devient la nouvelle configuration X et on repart à l'étape 3.
6. Si par contre ΔE est positif on accepte la nouvelle configuration à condition que celle-ci survive à un test de chance. Quelque soit le résultat de ce test on repart à l'étape 3.

On notera que l'étape 5 ci-dessus permet de compter la multiplicité statistique de l'état considéré, donnant ainsi une estimation de la contribution entropique à l'énergie libre.

2.3.3 Implementation du code MC

Dans une simulation de type Monte-Carlo, la partie la plus gourmande en temps de calcul correspond à l'évaluation de l'énergie de la nouvelle configuration qu'il faut ré-effectuer à chaque pas. Suivant le système étudié, plusieurs simplifications peuvent être envisagées pour réduire ce temps de calcul. C'est ce qui a été effectué par T. Roussel et L. Vega [43] dans leur étude de l'auto-assemblage de molécules sur surface métallique par simulation Monte-Carlo, et qui a servi d'inspiration pour réaliser notre propre code de simulation MC.

En considérant la structure des molécules et de la surface comme fixe, et en effectuant l'hypothèse d'une adsorption plane des molécules sur la surface, ils ont pu limiter le nombre des degrés de liberté du système à la seule translation des molécules dans les 3 directions x, y et z et à la rotation des molécules selon le seul axe perpendiculaire à la surface en considérant celle-ci dans le plan (x,y). Ils ont ensuite utilisé la technique de la grille d'interpolation implémentée pour la première fois par Mannsfeld et Fritz [44, 45].

Cette technique consiste à venir discrétiser les variables positions, distances et orientation des molécules sur la surface. De cette façon, il est possible de pré-calculer les interactions molécule / molécule et molécule / surface, la discrétisation des variables étant plus ou moins importante suivant le système étudié. En conservant en mémoire l'énergie de ces interactions, le temps pour estimer l'énergie d'une configuration n'est plus fonc-

tion des deux variables, nombre d'atomes par molécule et nombre de molécules, mais ne dépend plus que du nombre de molécules dans le système. Le calcul de l'énergie d'une configuration revenant donc à balayer une par une les molécules du système et à mesurer pour chacune d'elle la distance et l'orientation respective avec les autres molécules ainsi que la position et orientation de la molécule par rapport à la surface pour ensuite aller rechercher l'énergie correspondante parmi celles pré-calculées.

Appliqué à leur problème, T. Roussel et L. Vega ont donc estimé l'interaction molécule / surface pour une grille de 50x50 points (chaque point représentant une position du centre de masse de la molécule sur la surface) et 360 orientations de la molécule pour chacun de ces points. Pour l'interaction molécule / molécule, ils ont effectué le pré-calcul pour 360x360 orientations respectives de chacune des molécules et 200 distances différentes. A l'aide de cette approche, ils ont ainsi pu modéliser avec succès la formation d'auto-assemblages supra-moléculaires sur différentes surfaces métalliques.

Programme Monte-Carlo

A notre connaissance, il n'existe pas de code Monte-Carlo utilisé en routine pour effectuer les simulations que nous souhaitons effectuer. C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, nous avons développé notre propre code Monte-Carlo, basé sur le langage C, ce qui nous a permis de contrôler précisément son fonctionnement et ainsi d'y apporter facilement les modifications souhaitées suivant les informations recherchées.

Dans ce code, la surface est représentée par une grille de sites reproduisant la géométrie et topologie de la surface considérée. Chacun de ces sites (correspondant à un point de l'espace) peut accueillir une molécule (plus précisément le centre de la molécule) suivant différentes orientations. L'énergie d'interaction entre molécule et surface est la même quelque soit l'orientation de la molécule⁴. Concernant l'énergie d'interaction entre deux molécules, celle-ci a été calculé préalablement aux simulations de Monte-Carlo à l'aide de la DM et ce pour un ensemble de configurations favorables en terme d'énergie. Toutes les

4. Cette hypothèse découle de simulations de MtD utilisées pour déterminer les orientations stables de la molécule sur la surface

configurations pouvant apparaître au cours de la simulation, mais n'ayant pas fait l'objet d'un calcul préalable par DM (parce que non stable), se sont vues attribuer une énergie nulle, pour permettre au système d'éventuellement utiliser ces configurations comme passage vers d'autres configurations stables (voir figure 2.10).

Durant la simulation, à chaque pas, une molécule est choisie au hasard, puis subit un événement l'amenant à se déplacer et/ou changer d'orientation. L'énergie totale du système E , qui est égale à la somme de toutes les interactions à deux molécules présentes sur la surface, est calculée pour cette nouvelle configuration m puis comparée à l'énergie totale de la configuration l précédente. Pour déterminer si la configuration m remplace la configuration l , un test est effectué sur la quantité $\Delta E = E_m - E_l$ comme décrit dans la partie 2.3.2.

Le code a été développé afin de permettre d'étudier le système dans deux conditions différentes. La première correspond à un nombre constant de molécules déposées sur la surface, ce qui permet d'étudier le système dans l'ensemble canonique (NVT), et ainsi d'obtenir la ou les configuration(s) ayant la probabilité la plus importante dans l'espace des phases (cf. discussion au début de cette section), mais aussi d'en récupérer l'énergie totale. La deuxième condition correspond à un nombre variable de molécules venant se déposer sur la surface, représentant ainsi l'ensemble grand canonique (μ VT). De cette façon, il est possible d'étudier la diffusion des molécules sur la surface, mais aussi la stabilité des structures formées. En complément des simulations de DM, les simulations de MC ont permis d'étudier de façon détaillée les mécanismes d'auto-assemblages moléculaires sur surface.

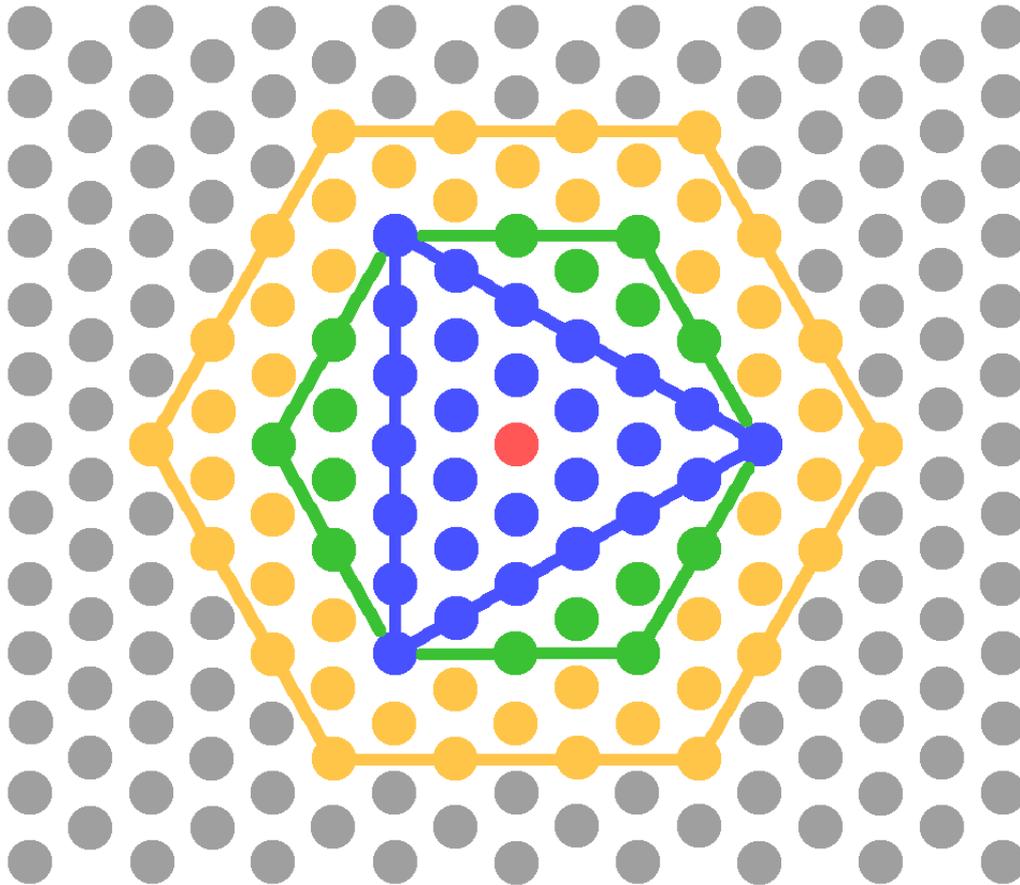


FIGURE 2.10 – Représentation de la surface et de la position d’une molécule sur celle-ci dans notre implémentation de la méthode Monte-Carlo. Les cercles de couleurs représentent la surface. Le cercle rouge représente la position du centre d’une molécule. A l’intérieur d’un triangle équilatéral centré sur la molécule, les sites de la surface sont condamnés, cercles bleus. Les cercles verts représentent les positions défavorables pour une interaction intermoléculaire (car trop proche) mais tout de même accessible. Les cercles jaunes représentent les positions les plus favorables à l’interaction intermoléculaire parmi lesquels certains sont plus favorables que d’autres suivant l’orientation respective des deux molécules. Enfin, les cercles gris correspondent aux positions du reste de la surface mais trop éloignées pour interagir avec la molécule.

2.4 Optimisation de la structure moléculaire

Pour déterminer de manière la plus pertinente la structure de molécules complexes, les potentiels empiriques ne sont pas suffisants. Il faut pour cela recourir à une description plus précise des interactions interatomiques en utilisant les premiers principes de la mécanique quantique. En principe, c'est en résolvant l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ dans le cas de l'approximation de Born-Oppenheimer⁵, que l'on va pouvoir modéliser la structure électronique des atomes de notre système et en déduire les forces. Cependant, la résolution de cette équation n'est possible que pour des cas extrêmement simple comme l'atome d'hydrogène ou d'hélium. Pour des systèmes plus complexes (des molécules ou des phases solides), il faut nécessairement adopter des approximations pour évaluer l'hamiltonien H . Parmi les approximations existantes, la théorie de la DFT (*Density Functional Theory*) inventée par Kohn et Sham [46], a été utilisée dans le cadre de cette thèse. De façon simplifiée, la DFT se sert du formalisme de Hohenberg et Kohn [47] qui stipule que l'énergie totale de l'état fondamental d'un système de fermions en interaction est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ . En effectuant l'hypothèse que cette même densité électronique peut décrire un système artificiel de particules sans interaction, on peut ainsi écrire l'hamiltonien d'un système de la façon suivante :

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{xc}, \quad (2.35)$$

où T_e correspond à la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons sans interactions, V_{e-n} est le potentiel dû à l'interaction électron-noyau, V_{e-e} est le potentiel de Hartree décrivant l'interaction entre une paire d'électrons, et V_{xc} le terme d'échange-corrélation contenant toutes les interactions à N corps ainsi que les corrections au terme d'énergie cinétique T_e dues à l'interaction électron-électron. Si on utilise une expansion de ψ sur la base d'ondes planes, les trois premiers termes de l'équation 2.35 peuvent être décrits

5. Il s'agit de l'approximation dans laquelle on considère la vitesse des électrons très supérieure à celle des noyaux. On peut ainsi calculer les interactions relatives aux électrons pour une position fixée des noyaux.

d'une manière exacte, ce qui n'est pas le cas du quatrième terme. Concernant ce terme d'échange-corrélation, plusieurs méthodes existent afin de pouvoir l'évaluer, parmi lesquels on pourra citer la LDA (Local Density Approximation) et la GGA (Generalized Gradient Approximation) [48]. La différence entre les deux méthodes provient des approximations permettant de décrire la structure électronique du gaz d'électrons. La première considère ce gaz d'électrons totalement homogène, alors que la deuxième prend en compte les inhomogénéités de ce gaz en considérant les corrections de gradient de la densité.

Très utilisées dans de nombreux domaines, les simulations utilisant une description de la structure électronique de la matière sont malheureusement très limitées en taille de systèmes pouvant être simulés. En effet, la demande en terme d'espace mémoire et de puissance de calcul est telle que des systèmes de quelques centaines d'atomes (ce qui revient tout de même à plusieurs milliers de particules (noyau et électron)) au maximum peuvent être simulés. Malgré ces contraintes, il est toutefois possible d'étudier les propriétés de matériaux massif (car périodique, ce qui limite le nombre de particules à modéliser) ou de petites molécules, par contre ces simulations ne permettent pas la modélisation de l'évolution d'un ensemble de molécules ou de grosses molécules du style polymères organiques ou protéines. De plus, la description d'interaction du type van der Waals est totalement absente dans un calcul LDA ou GGA ⁶, ce qui est un problème majeur quand l'on souhaite modéliser des systèmes où ces interactions jouent un rôle très important pour déterminer la géométrie à l'équilibre.

Pour les calculs de cette thèse, nécessaire au but de déterminer une structure initiale et une distribution des charges pour chacune des molécules considérées dans les calculs suivant de DM, nous avons utilisée l'implémentation DFT-LDA du logiciel Gaussian-03. Les détails de paramétrage nécessaire seront donnés dans le chapitre suivant pour chacune des molécules.

6. Depuis peu des corrections existent pour prendre en compte ces interactions avec par exemple la méthode DFT-D [49].

2.5 Conclusion

En résumé, dans ce chapitre méthodologique, nous avons présenté les différents outils de simulations utilisés au cours de ces travaux de thèse. A commencer par la dynamique moléculaire classique basée sur les équations du mouvement de Newton, nous permettant d'étudier un nombre raisonnable de molécules déposées sur surface afin de mieux appréhender le rôle des interactions molécule / molécule. Dans une deuxième partie, nous avons présenté la métadynamique, outil complémentaire aux simulations dynamiques, permettant la recherche exhaustive de configurations d'énergie minimale mais aussi d'estimer les barrières de diffusion rencontrées par les molécules sur la surface. La troisième partie a été consacrée aux simulations de type Monte-Carlo. Ce type de simulation permet d'échantillonner un très grand nombre de configurations d'un système dans un temps très court puisque, contrairement à la DM ou à la MtD, puisqu'elle ne nécessite pas le calcul des forces agissant sur les molécules du système. Enfin, nous avons brièvement présenté les simulations dites *ab-initio*. Ces simulations basées sur les premiers principes de la mécanique quantique permettent d'accéder à la structure électronique d'un système de petite taille, et notamment de définir la structure et la densité de charge de nos molécules.

Bibliographie

- [1] R. N. SALAWAY et L. V. ZHIGILEI : *Molecular dynamics simulations of thermal conductivity of carbon nanotubes : Resolving the effects of computational parameters*. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **70**:954–964, 2014.
- [2] I. POU DYAL et N. P. ADHIKARI : *Temperature dependance of diffusion coefficient of carbon monoxide in water : A molecular dynamics study*. *J. Mol. Liq.*, **194**:77–84, 2014.
- [3] A. HENS, R. AGARWAL et G. BISWAS : *Nanoscale study of boiling and evaporation in a liquid Ar film on a Pt heater using molecular dynamics simulation*. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **71**:303–312, 2014.
- [4] N. VU-BAC, T. LAHMER, H. KEITEL, J. ZHAO, X. ZHUANG et T. RABCZUK : *Stochastic predictions of bulk properties of amorphous polyethylene based on molecular dynamics simulations*. *Mechanics of Materials*, **68**:70–84, 2014.
- [5] G. MUNEE SWARAN, S. KARTHEESWARAN, K. MUTHUKUMAR, C. D. DHARMARAJ et C. KARUNAKARAN : *Comparative structural and conformational studies on H43R and W32F mutants of copper-zinc superoxide dismutase by molecular dynamics simulation*. *Biophysical Chemistry*, **185**:70–78, 2014.
- [6] B. R. BROOKS, R. E. BRUCCOLERI, B. D. OLAFSON, D. J. STATES, S. SWAMINATHAN et M. KARPLUS : *CHARMM : A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations*. *J. Comput. Chem.*, **4**(2):187–217, 1983.
- [7] W. D. CORNELL, P. CIEPLAK, C. I. BAYLY, I. R. GOULD, K. M. Merz JR., D. M. FERGUSON, D. C. SPELLMEYER, T. FOX, J. W. CALDWELL et P. A. KOLLMAN : *A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules*. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**:5179–5197, 1995.
- [8] N. L. ALLINGER, Y. H. YUH et J-. H. LIH : *Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 1*. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(23):8551–8566, 1989.

- [9] J.-H. LII et N. L. ALLINGER : *Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 2. Vibrational Frequencies and Thermodynamics*. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(23):8566–8575, 1989.
- [10] J.-H. LII et N. L. ALLINGER : *Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 3. The van der Waals' Potentials and Crystal Data for Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons*. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(23):8576–8582, 1989.
- [11] J.-H. LII et N. L. ALLINGER : *Directional Hydrogen Bonding in the MM3 Force Field I*. *J. Phys. Org. Chem.*, **7**(11):591–609, 1994.
- [12] J.-H. LII et N. L. ALLINGER : *Directional Hydrogen Bonding in the MM3 Force Field : II*. *J. Comp. Chem.*, **19**(9):1001–1016, 1998.
- [13] Y. T. FU, C. RISKO et J. L. BRÉDAS : *Intermixing at the Pentacene-Fullrene Bilayer Interface : A Molecular Dynamics Study*. *Adv. Mater.*, **25**:878–882, 2013.
- [14] S. AMIRJALAYER et R. SCHMID : *Adsorption of Hydrocarbons in Metal-Organic Frameworks : A Force Field Benchmark on the Example of Benzene in Metal-Organic Framework 5*. *J. Phys. Chem. C*, **116**:15369–15377, 2012.
- [15] T. M. SIMEON, M. A. RATNER et G. C. SCHATZ : *Nature of Noncovalent Interactions in Catenane Supramolecular Complexes : Calibrating the MM3 Force Field with *ab Initio*, DFT, and SAPT Methods*. *J. Phys. Chem. C*, **117**:7918–7927, 2013.
- [16] I. FRANCO, C. B. GEORGE, G. C. SOLOMON, G. C. SCHATZ et M. A. RATNER : *Mechanically Activated Molecular Switch through Single-Molecule Pulling*. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**:2242–2249, 2011.
- [17] R. A. BUCKINGHAM : *The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon*. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **168**:264–283, 1938.
- [18] E. ZAREMBA et W. KOHN : *Van der Waals interaction between an atom and a solid surface*. *Phys. Rev. B*, **13**(6):2270–2285, 1976.

- [19] M. J. T. OLIVEIRA, S. BOTTI et M. A. L. MARQUES : *Modeling van der Waals Interactions between Proteins and Inorganic Surfaces from Time-dependent Density Functional Theory Calculations*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**:15055–15063, 2011.
- [20] M. NEUMANN : *The dielectric constant of water. Computer simulations with the MCY potential*. *J. Chem. Phys.*, **82**(12):5663–5672, 1984.
- [21] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY : *Computer Simulation of Liquids*. Oxford : Clarendon Press., 1989.
- [22] R. W. HOCKNEY : *Potential calculation and some applications*. *Meth. Comput. Phys.*, **9**:135–211, 1970.
- [23] D. BEEMAN : *Some Multistep Methods for Use in Molecular Dynamics Calculations*. *J. Comp. Phys.*, **20**:130–139, 1976.
- [24] L. VERLET : *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*. *Phys. Rev.*, **159**(1):98–103, 1967.
- [25] W. C. SWOPE, H. C. ANDERSEN, P. H. BERENS et K. R. WILSON : *computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters*. *J. Chem. Phys.*, **76**(1):637–649, 1982.
- [26] S. KIRKPATRICK, C. D. GELATT et M. P. VECCHI : *Optimization by Simulated Annealing*. *Science*, **220**(4598):671–680, 1983.
- [27] V. CERNY : *Thermodynamical Approach to the Traveling Salesman Problem : An Efficient Simulation Algorithm*. *J. Opt. Th. Appl.*, **45**(1):41–51, 1985.
- [28] G. M. TORRIE et J. P. VALLEAU : *Nonphysical Sampling Distributions in Monte Carlo Free-Energy Estimation : Umbrella Sampling*. *J. Comp. Phys.*, **23**:187–199, 1977.
- [29] A. LAIO et M. PARRINELLO : *Escaping free-energy minima*. *PNAS*, **99**(20):12562–12566, 2002.

- [30] A. LAIO, A. RODRIGUEZ-FORTEA, F. L. GERVASIO, M. CECCARELLI et M. PARRINELLO : *Assessing the Accuracy of Metadynamics*. *J. Phys. Chem. B*, **109**:6714–6721, 2005.
- [31] D. MASONE et S. GROSDIDIER : *Collective variable driven molecular dynamics to improve protein-protein docking scoring*. *Comp. Bio. Chem.*, **49**:1–6, 2014.
- [32] V. ROJAS-CERVELLERA, A. ARDÈVOL, M. BOERO, A. PLANAS et C. ROVIRA : *Formation of a Covalent Glycosyl-Enzyme Species in a Retaining Glycosyltransferase*. *Chem. Eur. J.*, **19**:14018–14023, 2013.
- [33] K. KOIZUMI, M. BOERO, Y. SHIGETA et A. OSHIYAMA : *Atom-Scale Reaction Pathways and Free-Energy Landscapes in Oxygen Plasma Etching of Graphene*. *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**:1592–1596, 2013.
- [34] D. SHEPPARD, R. TERRELL et G. HENKELMAN : *Optimization methods for finding minimum energy paths*. *J. Chem. Phys.*, **128**:134106.1–134106.10, 2008.
- [35] H. JONSSON, G. MILLS et K.W. JACOBSEN : *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. B. J. Berne and G. Ciccotti and D.F. Coker (World Singapore), 1988.
- [36] R. ELBER et M. KARPLUS : *A method for determining reaction paths in large molecules : Application to myoglobin*. *Chem. Phys. Lett.*, **139**(5):375–380, 1987.
- [37] I. TODOROV et W. SMITH : *DL_POLY_3 : the CCP5 national UK code for molecular dynamics simulations*. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**:1835–1852, 2004.
- [38] W. SMITH et T. FORESTER : *DL_POLY_2.0 : a general-purpose parallel molecular dynamics simulation package*. *J. Molec. Graphics*, **14**:136–141, 1996.
- [39] M. BONOMI, D. BRANDUARDI, G. BUSSI, C. CAMILLONI, D. PROVASI, P. RAITERI, D. DONADIO, F. MARINELLI, F. PIETRUCCHI, R. A. BROGLIA et M. PARRINELLO : *PLUMED : A portable plugin for free-energy calculations with molecular dynamics*. *Comput. Phys. Comm.*, **180**:1961–1972, 2009.

- [40] N. METROPOLIS et S. ULAM : *The Monte Carlo Method*. *J. Am. Stat. Asso.*, **44**(247):335–341, 1949.
- [41] N. METROPOLIS : *The Beginning of the Monte Carlo Method*. *Los Alamos Science*, **15**:125–130, 1987.
- [42] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER et E. TELLER : *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. *J. Chem. Phys.*, **21**(6):1087–1092, 1953.
- [43] T. J. ROUSSEL et L. F. VEGA : *Modelling the Self-Assembly of Nano Objects : Applications to Supramolecular Organic Monolayers Adsorbed on Metal Surfaces*. *J. Chem. Theory Comput.*, **9**:2161–2169, 2013.
- [44] S. C. B. MANNSFELD et T. FRITZ : *Advanced Modelling of Epitaxial Ordering of Organic Layers on Crystalline Surfaces*. *Mod. Phys. Lett. B*, **20**(11):585–605, 2006.
- [45] S. C. B. MANNSFELD et T. FRITZ : *Understanding organic-inorganic heteroepitaxial growth of molecules on crystalline substrates : Experiment and theory*. *Phys. Rev. B*, **71**:235405–235415, 2005.
- [46] W. KOHN et L. J. SHAM : *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Phys. Rev. A*, **140**(4):1133–1138, 1965.
- [47] P. HOHENBERG et W. KOHN : *Inhomogeneous Electron Gas*. *Phys. Rev. B*, **136**(3):864–871, 1964.
- [48] A.D. BECKE : *A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules*. *J. Chem. Phys.*, **88**(4):2547–2553, 1988.
- [49] M. E. FOSTER et K. SOHLBERG : *Empirically corrected DFT and semi-empirical methods for non-bonding interactions*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**:307–322, 2010.

Chapitre 3

Auto-assemblage de molécules aromatiques physisorbées sur Si:B (111)

Sommaire

3.1	Présentation du système étudié	98
3.2	Molécule unique et dimère	104
3.3	Constructions de réseaux périodiques	113
3.4	Etude de la stabilité des différents réseaux	118
3.5	Comparaison avec l'expérience	127
3.6	Thermodynamique vs. Cinétique	130
3.7	Conclusion	141
	Bibliographie	143

*Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de l'auto-assemblage de molécules organiques de symétrie de type C_3 , sur une surface de Si rendu chimiquement inerte par l'introduction d'atomes B. Cette étude avait pour objectif de prédire et d'expliquer l'organisation des molécules sur cette surface à l'aide des différents outils de simulations décrits dans le chapitre précédent. La combinaison de ces différents outils permet d'étudier l'influence relative de l'interaction molécule / molécule et molécule / surface sur différentes échelles. Après une brève description de la géométrie de la surface et des molécules utilisées, nous présenterons les résultats obtenus pour l'étude d'une molécule unique et d'un dimère sur surface par métadynamique. Nous enchaînerons par les résultats des simulations de dynamique moléculaire, et enfin nous terminerons par présenter les résultats de simulations Monte-Carlo. Ce chapitre est basé et adapté des deux publications : G. Copie et al., *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 12817-12825 Atomic Scale Modeling of Two-Dimensional Molecular Self-Assembly on a Passivated Si Surface et G. Copie et al., soumis à *Phys. Rev. Lett.* Surface-induced optimal packing of two-dimensional molecular networks.*

3.1 Présentation du système étudié

3.1.1 La surface Si:B (111)

Pour qu'un auto-assemblage ordonné de molécules puisse se former sur une surface dans le vide, celle-ci ne doit pas présenter un caractère trop réactif au risque de voir les molécules s'absorber chimiquement et ainsi empêcher la diffusion des molécules nécessaire à la formation d'auto-assemblage. A l'opposé, une surface trop peu attractive vis à vis des molécules ne permettrait pas à celles-ci de rester suffisamment longtemps sur la surface pour former un auto-assemblage. C'est pourquoi les surfaces métalliques, peu réactives, ont jusqu'à présent été préférées aux surfaces semi-conductrices pour étudier les mécanismes de l'auto-assemblage [1–3]. En effet, la possible présence de liaisons pendantes (d'électrons non appariés) sur les atomes d'une surface semi-conductrice rendent ces surfaces extrêmement réactives et les molécules se retrouvent couramment chimisorbées.

Une solution à ce problème a été proposée dans les travaux de Y. Makoudi [4] et B. Baris [5]. Dans ces travaux, le caractère inerte de la surface (111) de Si dopé B, noté Si:B (111) dans la suite de ce manuscrit, a pu être exploité afin de permettre la formation d'auto-assemblages moléculaires sur cette surface semi-conductrice. Synthétisé pour la première fois en 1989 [6, 7], cette surface utilise le dopage avec des atomes de bore pour venir capter l'électron de la liaison pendante du silicium, rendant ainsi la surface inerte chimiquement, ce qui permet de former des auto-assemblages physisorbés [8]. La figure 3.1 reprend de façon schématique la géométrie de cette surface [9]. Les atomes de B diffusent sous le premier plan de la surface de Si, ce qui entraîne le déplacement vertical d'un atome de Si, que l'on nommera par la suite *adatome*. La distance B-Si(*adatome*) est d'environ 0,21 nm. La présence des atomes de B, entraîne une reconstruction dite $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° de la surface. Cette notation mathématique nous indique comment la cellule unitaire de la surface initiale de Si a été modifiée suite à l'ajout des atomes de B : le terme $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ nous indique que la taille de la cellule unitaire est proportionnelle à celle du Si à un facteur $\sqrt{3}$ près ; l'indication R30° nous informe que la cellule unitaire a subi une rotation de 30° comparée à l'orientation de la surface de Si initiale.

3.1.2 Auto-assemblage expérimental de molécules conjuguées

Dans les travaux mentionnés précédemment [4, 5], l'interaction entre la surface Si:B (111) et des molécules de nature et structure atomique très différente ont été étudiées. La figure 3.2 montre la structure atomique de ces différentes molécules. Parmi ces cinq molécules étudiées, seule la 4-aminobenzonitrile (figure 3.2 d) a montré la formation d'un auto-assemblage supramoléculaire sur la surface de Si:B (111) [10], les quatre autres molécules n'étant observées que de façon isolée sur la surface. La conclusion est que ces quatre molécules interagissaient de façon trop importante avec la surface pour permettre leur diffusion, limitant ainsi la possibilité d'observer la formation de réseaux auto-assemblés.

Contrairement aux autres molécules, la 4-aminobenzonitrile fig. 3.2 est la seule mo-

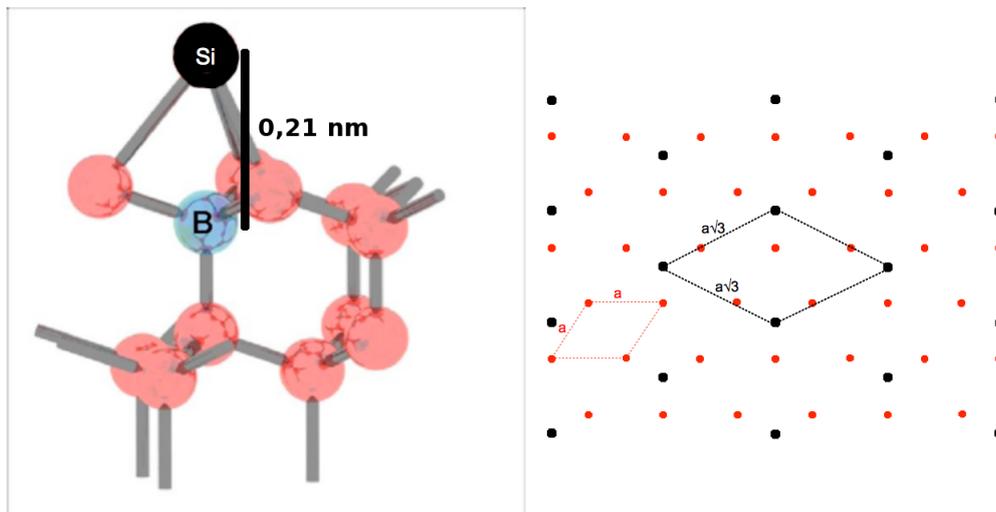


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de la surface de Si:B (111). A droite, vue de côté de la surface où l'on peut voir que l'atome de bore (en bleu) se place sous la surface de silicium.

La présence de cet atome entraîne le déplacement vertical d'un atome de silicium (en noir) qu'on appelle adatome. La distance entre cet atome de silicium et l'atome de bore est d'environ 0,21 nm. A gauche, vue du dessus du plan (111) de la surface. Les points rouges représentent les atomes de silicium dont la cellule unitaire planaire est représentée par les traits pointillés rouges ($a = 0,38$ nm). Les points noirs représentent les adatoms de silicium dont la cellule unitaire planaire est représentée par les traits pointillés noirs ($a\sqrt{3} = 0,67$ nm).

lécule à ne pas posséder d'autre fonctions que le cycle benzénique dans sa structure. Partant de ce constat, une nouvelle molécule (1,3,5-tris(4-bromophényl)benzene TBB) a été synthétisée au laboratoire FEMTO-ST de Besançon, dont la structure (figure 3.3) se compose de trois cycles benzéniques fixés à un quatrième cycle central aux positions 1,3 et 5. Un atome de brome venant terminer les trois cycles benzénique extérieurs. Cette même molécule avait déjà été utilisée pour obtenir des réseaux auto-assemblés sur des surfaces de graphite ou métallique [11]. De manière similaire, les résultats obtenus par B. Baris [5] montrent que la molécule TBB est également capable de former un auto-assemblage de grande taille sur la surface Si:B (111) (figure 3.3).

Afin d'évaluer l'importance des atomes de Br terminaux dans la formation et la structure du réseau supramoléculaire, des travaux ont par la suite été menés par Y. Makoudi *et al.* [12] dans lesquelles la molécule a été modifiée par différents substituants terminaux, comme un atome d'hydrogène ou un atome d'iode. Les résultats de ces travaux, en plus de montrer que ces nouvelles molécules étaient également capables de former des réseaux

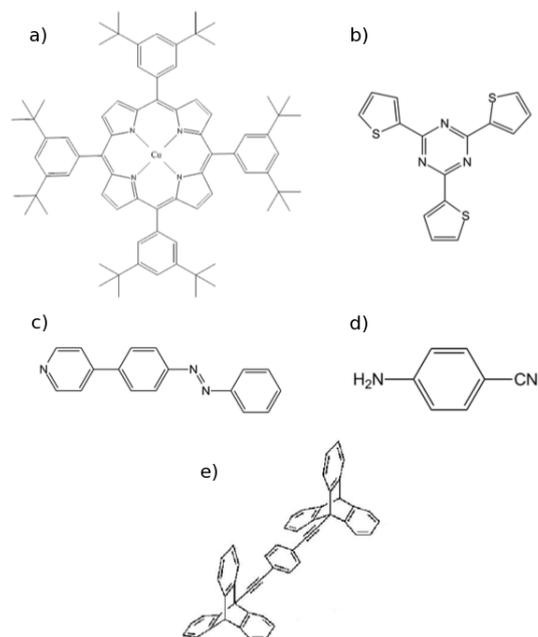


FIGURE 3.2 – Structure géométrique des différentes molécules testées comme candidat à l’auto-assemblage sur Si:B (111). a) 5,10,15,20-tetrakis(3,5-ditert-butyle-phényl)porphyrine de cuivre. b) 2,4,6-tri(2'-thiényl)-1,3,5-triazine. c) 4-(1'-pyridyle)-azobenzène. d) 4-aminobenzonitrile. e) DETB. [4, 5]

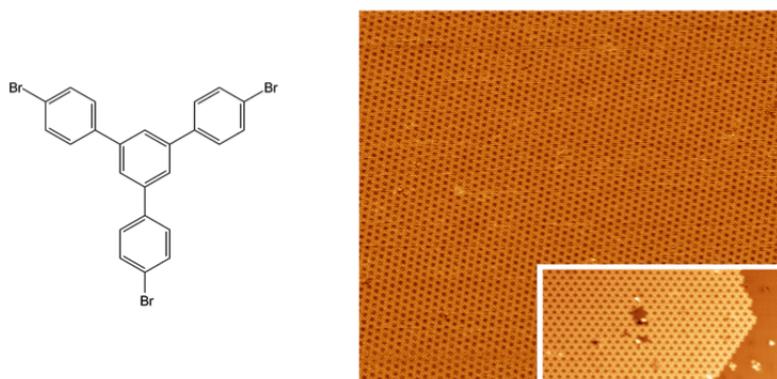


FIGURE 3.3 – Gauche : modèle de Lewis de la géométrie de la molécule 1,3,5-tris(4-bromophényl)benzene TBB. Droite : image STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) du réseau supramoléculaire obtenu après dépôt de la molécule TBB sur Si:B (111). $V = 2.2 \text{ V}$, $I = 0.045 \text{ nA}$, $T = 100\text{K}$. En bas à droite, une image à plus haute résolution de ce même réseau ($80 \times 50 \text{ nm}^2$). [5]

moléculaires auto-assemblés, ont mis en évidence une influence de l'atome substituant les cycles benzéniques extérieurs dans la géométrie du réseau obtenu. En effet, pour un atome d'halogène (Br ou I) terminant les bras de la molécule, un réseau de pores hexagonaux est obtenu, formé par six molécules. Par contre, avec un atome d'hydrogène, le réseau obtenu est compact. Il est évident que, faute d'interactions covalentes, l'auto-assemblage de ce système est régi par l'équilibre entre forces de VdW, interactions électrostatique et le cas échéant, de liaisons hydrogène intermoléculaire.

Pour essayer d'évaluer l'influence des interactions VdW dans la structure de l'auto-assemblage, B. Baris [5] a synthétisé une nouvelle molécule proche de la molécule TBB. Cette nouvelle molécule, TBBB, reprend la même structure que la molécule TBB, en lui ajoutant cependant un cycle benzénique, entre le cycle central et le cycle portant l'atome de Br, sur chaque bras. Après déposition sur la surface de Si:B (111), le même réseau poreux que pour la molécule TBB est obtenu, avec toutefois des pores hexagonaux plus grands.

L'intérêt pour le rôle des interactions faibles (VdW, hydrogène) dans l'assemblage des nanostructures était au centre des activités de recherches dans l'équipe IEMN SDyNa, au sein de laquelle j'ai effectué mon travail de thèse [13–17]. Poussé par l'intérêt de comprendre ce comportement particulier, j'ai donc choisis de m'intéresser du point de vue théorique à la même famille de molécules, par le biais de méthodes de simulations multi-échelles.

Pour cela, nous avons construit deux nouvelles molécules de géométrie similaire (figure 3.4) à la molécule TBBB, avec la substitution de l'atome de Br par l'atome d'H, ou la fonction cyano ($-C\equiv N$) correspondant à un atome de C triplement lié à un atome d'azote. Avec ce nouveau jeu de molécules, nous avons ainsi pu étudier l'influence des atomes terminaux, mais aussi des interactions VdW (puisque des molécules plus grandes induisent des interactions de dispersions plus importantes) dans la formation de réseaux auto-assemblés.

Avant de pouvoir étudier le comportement des molécules sur la surface de Si:B (111),

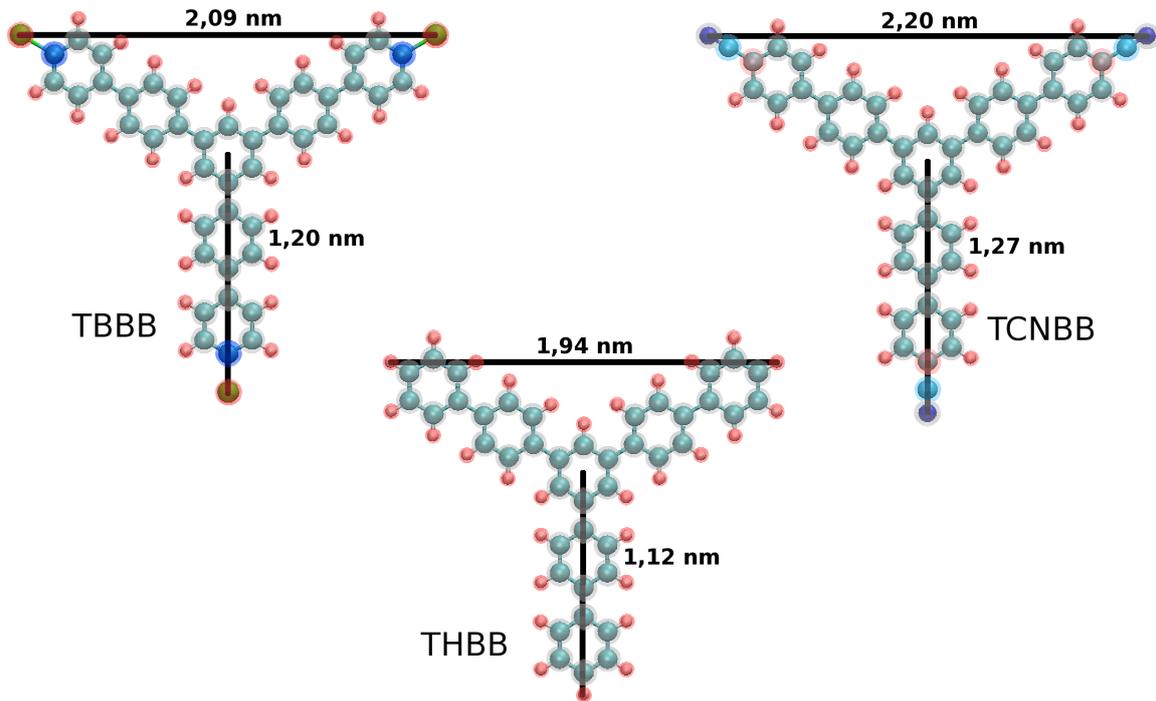


FIGURE 3.4 – Géométrie des trois molécules utilisées dans l'étude, avec de gauche à droite les molécules TBBB, THBB et TCNBB. Les sphères bleues ciel, blanches, vertes et bleues foncé correspondent respectivement aux atomes de C, H, Br et N. Les cercles hachurés autour des atomes indiquent leurs charges avec le code de couleur suivant : gris ($-1,9e < q < 0$), bleu ($q = -0,3e$), bleu ciel ($q = -0,2e$), rouge clair ($+0,1e$), rouge foncé ($+0,15 < q < +0,24$).

un premier jeu de calculs *ab-initio* a été effectué, pour déterminer la structure et la distribution des charges portées par chacun des atomes des trois molécules. A l'aide du logiciel Gaussian-03 [18], nous avons effectué des calculs DFT-LDA de minimisation d'énergie (*single-point energy*) avec la fonctionnelle B3LYP/6-311g pour la molécule isolée dans le vide. La charge atomique n'étant pas une observable quantique, il est toujours nécessaire d'adopter des approximations pour attribuer une valeur de charge atomique à tous les atomes de la molécule. La définition des charges selon Mülliken comme implémenté dans Gaussian-03 a été choisie. La définition des charges selon Merz-Singh-Kollman (MK) a également été testée. Les valeurs obtenues sont comparables à celles de la définition Mülliken, excepté pour l'atome de Br présentant une charge positive dans le cas de Mülliken et pratiquement nulle dans le cas MK. Cependant, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, les légères différences de charges ont un impact négligeable sur nos résultats. Pour les trois molécules, on trouve une charge pour les atomes de C comprise entre 0 et

-0,19e, excepté pour trois de ces atomes : (1) l'atome de C lié à l'atome de Br qui possède une charge de -0,34e ; (2) l'atome de C lié à la fonction CN qui possède une charge positive de +0,1e ; (3) enfin l'atome de C de la fonction CN qui possède une charge de -0,25e. Concernant les atomes d'H, ils possèdent tous une charge positive comprise entre +0,15 et +0,24e. Enfin les atomes d'N et de Br ont une charge respective de -0,1e et +0,17e. Concernant la surface de Si:B (111), le transfert de charge entre l'adatome de Si et l'atome de B entraîne l'apparition d'un moment dipolaire. Cependant les charges respectives portées par ces atomes étant difficile à estimer nous avons choisi d'assigner une charge neutre à tous les atomes. Cette approximation est rendu possible par le caractère inerte de celle-ci, observé expérimentales à l'aide du STM.

3.2 Molécule unique et dimère

La structure de la surface Si:B (111) a été obtenue par minimisation de la structure diamant du silicium selon le potentiel empirique de Stillinger-Weber [19] et l'extension de Rasband *et al.* [20] pour la liaison Si-B, ce qui nous donne un paramètre de maille à l'équilibre de $a_0 = 0,543\text{nm}$. Cependant ce potentiel n'est pas en mesure de maintenir la cohésion des atomes de la surface durant une simulation de dynamique moléculaire. Nous avons donc choisi pour la suite de nos simulations, de geler les atomes de la surface de Si:B (111) à leurs positions d'équilibre. Cette hypothèse est acceptable du fait de la faible gamme de température à laquelle les expériences aussi bien que les simulations ont été effectuées (0 -> 300K) combiné à la faible dilatation thermique du silicium cristallin ($2.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$).

3.2.1 Cartographie de l'énergie libre pour les molécules seules

Une fois la structure de la surface ainsi que les charges des atomes des molécules à notre disposition, nous avons pu commencer des simulations de métadynamique (MtD), dans le but d'identifier les conformations les plus stables des molécules adsorbées sur la

surface de Si:B. Pour cela, dans une première étape, nous avons déposé une molécule sur une position quelconque de la surface, puis nous avons effectué une relaxation du système à l'aide de la méthode de *steepest descent*¹. Nous avons poussé l'algorithme jusqu'à minimiser les forces agissant sur chaque atome de la molécule jusqu'à la limite $\approx 10^{-11}$ N. Cette minimisation préalable très stricte est nécessaire pour de ne pas biaiser le calcul de MtD. En effet, si des forces résiduelles trop importantes sont appliquées à la molécule (résultantes de la position approximative donnée à celle-ci initialement), la molécule se déplacera suivant une combinaison de ces forces et de celles ajoutée par le calcul de MtD, faussant ainsi le résultat de la simulation.

La molécule étant maintenant relaxée sur la surface, nous avons pu commencer le calcul de MtD. Pour cela, nous avons utilisé comme variables collectives (VC) les coordonnées x et y de la position du centre de masse de la molécule, permettant ainsi une exploration complète de la surface [21]. Les autres degrés de liberté de la molécule étant laissés libres. Après plusieurs tests, nous avons défini les paramètres des gaussiennes nécessaires au remplissage des minimums du potentiel d'énergie libre comme : largeur = 0,35 Å, hauteur = 0,4 kcal/mol. Ces gaussiennes ont été déposées à intervalle régulier de 1 ps au cours d'une simulation de 2 ns à une température de 1K. Pour limiter l'espace des VC à explorer, et en raison de la symétrie de la surface de silicium, nous avons limité l'exploration des configurations à une zone couvrant 2 x 2 cellules unitaires ($a = 11,5$ Å, $b = 6,63$ Å, $0 \leq x \leq 2a, 0 \leq y \leq 2b$), centrées sur une cellule unitaire de la surface de Si:B (111). Pour chacune des trois molécules, nous avons répété plusieurs fois les simulations avec des conditions initiales différentes, puis nous avons effectué la moyenne de ces résultats pour obtenir la cartographie de l'énergie libre d'adhésion de la molécule.

Sur les figures 3.5 et 3.6, sont représentées les cartographies d'énergie libre en fonction des deux variables collectives et ce pour les trois molécules étudiées à savoir, THBB, TBBB

1. La *steepest descent* (algorithme du gradient, en français) est un algorithme qui permet de rechercher le minimum d'une fonction (dans notre cas l'énergie). Pour cela, à chaque pas, l'algorithme va rechercher la direction qui fait décroître au maximum la fonction, et en répétant cette opération de façon itérative, on trouve le minimum de la fonction.

et TCNBB. Dans les trois cas, nous observons deux minimums d'énergie. Le premier et le plus stable est localisé sur un adatome (site *top*), le deuxième se situe au centre du triangle équilatéral formé par trois adatomes (site *centre*). La différence d'énergie entre ces deux minimums est la même pour les trois molécules avec une valeur relativement faible aux environs de $1 \div 1,5$ kcal/mol. Cependant l'énergie absolue de ces minimums diffère légèrement entre la molécule THBB et les deux autres (TBBB et TCNBB). On trouve une énergie de -4 kcal/mol pour le minimum *top* de la molécule THBB, et une valeur légèrement plus faible de -5 kcal/mol pour les deux autres molécules. Sur ces profils d'énergie libre nous observons également que les sites situés entre deux adatomes (en jaune sur les figures) forment des barrières d'énergie de l'ordre de 5 kcal/mol, ce qui en pratique limite la diffusion des molécules sur la surface.

A l'aide de ces profils, nous connaissons donc maintenant la position la plus stable du centre de masse des différentes molécules. Cependant, nous n'avons pas d'information sur l'orientation des molécules sur la surface de Si:B (111). Pour obtenir ces informations, il nous suffit d'aller regarder la trajectoire des atomes au cours de la simulation et de récupérer la position des atomes de la molécule quand celle-ci se trouve dans un des minimums d'énergie. Les figures 3.5 et 3.6 montrent la superposition des structures des molécules au niveau des minimums d'énergie libres *top* et *centre*, pour les trois molécules étudiées. L'orientation des molécules vis à vis de la surface est similaire pour les deux sites. Dans le cas du site *top*, les bras des molécules ne sont pas exactement alignés avec les adatomes, on mesure un angle d'environ 17° . Pour le site *centre*, cette fois-ci les bras des molécules s'alignent entre les lignes d'adatoms. Dans les deux cas, la molécule n'est pas adsorbée de façon plane sur la surface et les cycles benzéniques directement connectés au cycle central tournent légèrement, suivant l'axe plan d'un angle dièdre d'environ 25° pour le site *top* et 24° pour le site *centre*.

Si on s'intéresse à l'énergie libre VdW d'interaction molécule / surface, on trouve une interaction plus favorable quand la molécule est en position *centre*, avec une différence d'énergie (*top* - *centre*) de -0,6; -1,5 et -1,1 kcal pour THBB, TBBB et TCNBB respec-

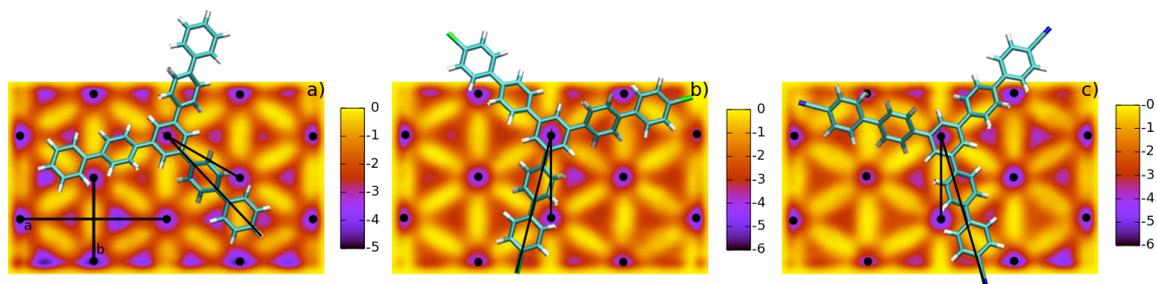


FIGURE 3.5 – Profil d'énergie libre en fonction des coordonnées x et y du centre de masse des molécules. a) THBB, b) TBBB et c) TCNBB. On observe deux minimums en position *top* et *centre*. Les points noirs représentent les adatoms de silicium. Une représentation de type bâton des molécules en position *top* a été superposée aux cartes d'énergie libre pour montrer l'orientation des molécules. Les traits noirs sur chacune des trois images représentent l'angle formé entre les bras des molécules et les lignes d'adatoms. La chaîne C est en cyan, les atomes d'H en blanc, les atomes de B en vert et les atomes d'N en bleu. Énergie est en kcal/mol.

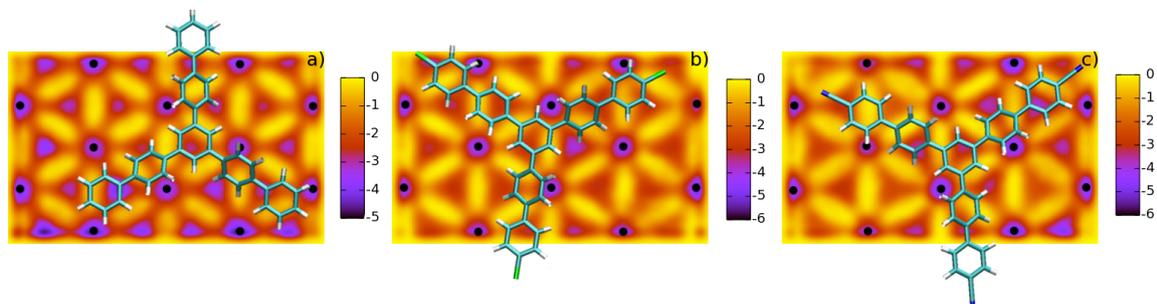


FIGURE 3.6 – Superposition de l'orientation des molécules en position *centre* sur le profil d'énergie libre. a) THBB, b) TBBB et c) TCNBB. Le même code couleur que pour la figure 3.5 a été utilisé pour représenter les molécules. L'échelle d'énergie à droite de chaque image est en kcal/mol.

tivement. Ceci peut s'expliquer à la fois par la distance molécule / surface plus grande quand la molécule est en position *top*, car le plan moyen de la molécule parallèle à la surface se situe environ $0,2 \text{ \AA}$ plus haut quand la molécule est en position *top* par rapport à la position *centre*. Mais aussi par la position relative de la molécule vis à vis de la structure de la surface. En effet, en position *centre*, la molécule peut interagir de façon plus importante avec les atomes de silicium de la première couche atomique se situant entre les lignes d'adatoms. Cette même interaction peut expliquer le non alignement des bras des molécules avec ces mêmes lignes d'adatoms pour la position *top*, la molécule cherchant à maximiser dans ce cas son interaction avec la surface.

3.2.2 Recherche de configurations pour un dimère

Afin de tester l'influence des interactions VdW molécule / molécule sur le profil d'énergie libre obtenu précédemment, ainsi que de déterminer la structure la plus favorable des molécules en interaction, nous avons effectué une nouvelle série de simulation de MtD en introduisant une deuxième molécule sur la surface. Initialement nous avons déposé la première molécule sur un site *top*, puisque celui-ci a été déterminé précédemment comme étant le site d'adsorption le plus stable pour une molécule unique. Sa position ne sera pas influencée par le potentiel de biais V_{MtD} au cours de la simulation, cette molécule sera libre de suivre la dynamique sans contraintes. La deuxième molécule est également placée sur un site *top* et c'est sur cette molécule que nous avons appliqué le potentiel extérieur de la même façon que précédemment, en utilisant les coordonnées x et y de son centre de masse comme variables collectives pour le calcul de MtD, couvrant un intervalle $0 \leq x \leq 2a, 0 \leq y \leq 7b/2$. Nous avons placé cette molécule à une distance suffisante de la première pour lui permettre d'approcher celle-ci de façon aléatoire. Une fois les molécules en position sur la surface, nous avons effectué une relaxation préalable du système pour minimiser les forces avant de démarrer la simulation de MtD avec les mêmes paramètres et protocole que dans la section précédente.

La figure 3.7 montre la cartographie de l'énergie libre obtenue pour la molécule THBB soumise au potentiel de biais V_{MtD} uniquement. L'énergie libre de la première molécule (libre) n'est donc pas visible sur cette carte. Comme précédemment pour une molécule unique, nous observons des minimums sur les sites *centre* et *top*. Cependant, quand les deux molécules sont suffisamment proches l'une de l'autre, on peut constater une très nette préférence pour les sites *centre* et plus particulièrement pour deux d'entre-eux (voir plus avant). En superposant la structure des molécules correspondant à ces deux minimums, on constate que la première molécule, initialement déposée sur un site *top*, s'est déplacée vers un site *centre* adjacent. Ce phénomène s'explique facilement par l'apparition de forces d'attractions entre les molécules qui vont pousser celles-ci à minimiser leurs

énergies d'interaction. Pour cela, les molécules vont rechercher la distance et l'orientation la plus favorable. Dans notre cas, la géométrie et la taille des molécules, favorisent le site *centre* pour minimiser cette interaction, au détriment du site *top* plus favorable pour une molécule isolée. En terme d'énergie libre, deux des sites *centre* possèdent une énergie libre d'environ -6,5 kcal/mol soit un gain de 3 kcal/mol par rapport à un site *centre* pour une molécule de THBB isolée.

Si on s'intéresse maintenant à la structure des dimères obtenus, dans le premier cas (figure 3.7 a), les deux molécules se trouvent sur des sites *centre* séparés par $\Delta x = 3a/2$, $\Delta y = b/2$, orientées de la même façon sur la surface, et interagissent entre-elles via l'extrémité d'un de leurs bras (nous ferons référence à cette interaction par l'abréviation *ext* dans la suite de ce document). Cette interaction met en jeu essentiellement le cycle benzénique à l'extrémité des bras, via une interaction se rapprochant de la définition de la sigma-bond. Toutefois la flexibilité des bras des molécules permet d'explorer un grand nombre de configurations. Dans le deuxième dimère (figure 3.7 b), les deux molécules se trouvent sur des sites *centre* séparés par $\Delta x = a$, $\Delta y = b/2$, tournées de 60° l'une par rapport à l'autre, et l'interaction se fait via la mise en parallèle d'un des bras de chacune des molécules (nous ferons référence à cette interaction par l'abréviation *par* dans la suite de ce document). Contrairement à l'interaction *ext*, cette fois-ci c'est la totalité du bras qui est en interaction (deux cycles benzéniques pour chaque molécule). A noter que ces bras sont capable de tourner de façon à entraîner des interaction de types π stacking entre les cycles benzéniques.

La figure 3.8 montre la cartographie obtenue pour les molécules TBBB et TCNBB soumise au potentiel de biais V_{MtD} uniquement. L'énergie libre de la molécule libre (non soumise à V_{MtD}) n'est donc pas visible sur cette carte. Comme pour THBB, on peut observer des minimums sur des sites *centre* et *top* mais pour une distance suffisamment proche, le site *centre* est à nouveau privilégié avec un site en particulier qui possède une énergie libre nettement inférieure aux autres. Pour TBBB, on trouve une valeur au environ de -9 kcal/mol comparé au -5 kcal/mol pour la molécule isolée, ce qui implique une forte

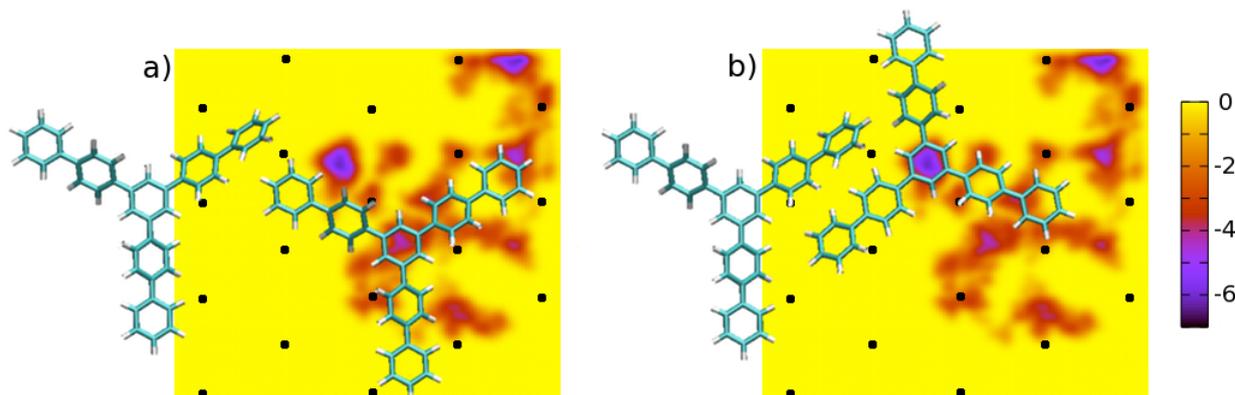


FIGURE 3.7 – Cartographie de l'énergie libre obtenue pour un dimère de la molécule THBB. Seule l'énergie libre associée à la molécule soumise au potentiel V_{MtD} est visible sur cette carte. Deux des minimums visibles sur ce profil correspondant à des dimères différents. Comme pour les figures 3.5 et 3.6, les points noirs représentent les adatoms de silicium et une représentation bâton des molécules (reprenant le même code couleur que précédemment) a été superposée au profil pour montrer l'orientation des molécules. Énergie en kcal/mol.

interaction molécule-molécule (MM). Pour TCNBB, la valeur est d'environ -7 kcal/mol, soit 2 kcal/mol plus faible par rapport à la molécule isolée.

Concernant la structure des dimères obtenus pour ces deux molécules, ils sont identiques au deuxième dimère (*par*) de la molécule THBB, avec une interaction MM basée sur la mise en parallèle d'un des bras de chacune des molécules. On remarquera que, tout comme pour THBB, la première molécule initialement placée sur un site *top* se déplace dans un site *centre* pour augmenter l'interaction MM. On remarquera également que pour TCNBB, la position du minimum ne se situe pas exactement dans un site *centre*, ce qui s'explique par la différence de taille des molécules par rapport à THBB, qui implique une distance d'équilibre pour TBBB et TCNBB moins compatible avec la surface.

En résumé, ces simulations de MtD nous ont permis, dans un premier temps, d'étudier en détails l'adsorption d'une molécule unique sur la surface de Si:B (111). Un même comportement est observé pour les trois molécules étudiées, et la présence de deux sites d'adsorptions (*top* et *centre*) a été mis en évidence. Dans un deuxième temps, l'introduction d'une seconde molécule, nous a permis d'étudier l'influence des interactions intermoléculaires sur l'adsorption des molécules, mais également de définir les configurations

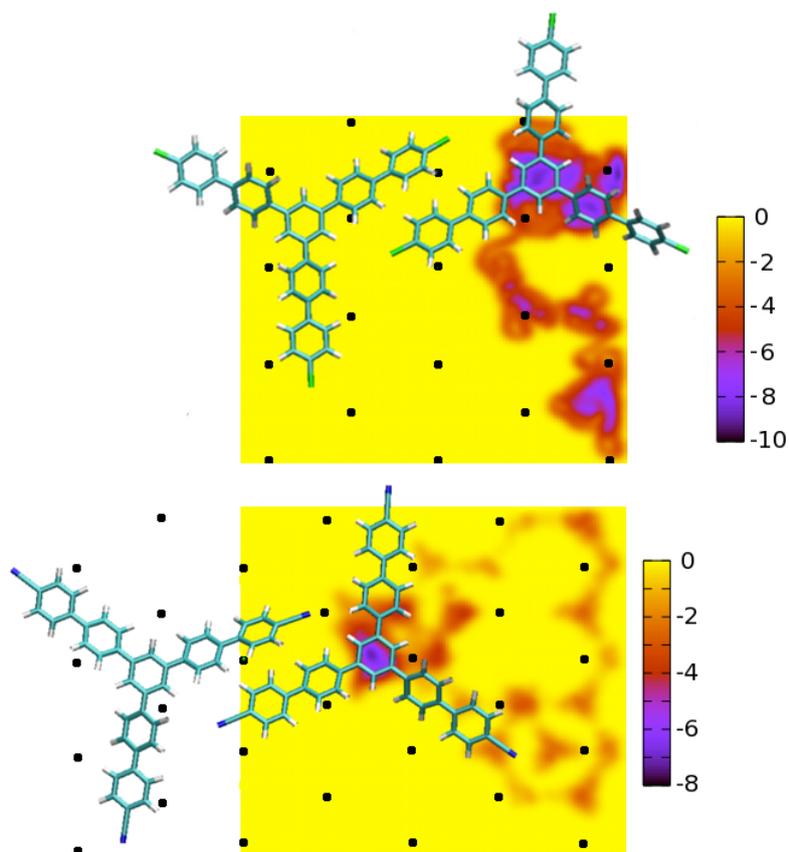


FIGURE 3.8 – Profil d'énergie libre obtenu pour un dimère de la molécule TBBB (en haut) et TCNBB (en bas). Seule l'énergie libre associée aux molécules soumises au potentiel V_{MtD} est visible sur ces cartes. Un seul des minimums visibles sur ces deux profils correspond à un dimère de molécules. Une représentation bâton des molécules (reprenant le même code couleur que précédemment) a été superposée aux profils pour montrer la structure des dimères. Les points noirs représentent les adatoms de silicium. L'échelle d'énergie, en kcal/mol, à droite de chacun des profils représente l'intensité des minimums.

privilégiées pour les différents dimères de molécules. Nous avons ainsi pu mettre en évidence, la préférence pour l'un des deux sites d'adsorption (*centre*), celui-ci correspondant mieux aux différentes configurations prises par les dimères. Concernant ces configurations, nous avons pu observer que les molécules TBBB et TCNBB se comportent de façon similaire avec une interaction intermoléculaire maximisant les interactions de type VdW. Pour la molécule THBB, nous observons à la fois la même configuration que pour TBBB et TCNBB qui maximise les interactions VdW intermoléculaire, mais nous observons également une deuxième configuration stabilisée en grande partie par l'interaction avec la surface.

3.3 Constructions de réseaux périodiques

Afin de pouvoir continuer l'étude de ces différents systèmes à une échelle de taille plus importante, nous nous sommes tournés vers des simulations de dynamique moléculaire. Dans une simulation de DM, les transformations structurales d'un réseau moléculaire peuvent être très difficiles à visualiser pour différentes raisons, à la fois pratiques et théoriques. En effet, un réseau moléculaire est par nature un système très complexe présentant de nombreux minimums d'énergie libre dont l'exploration peut nécessiter un suivi très long du système. De plus, une faible diffusion des molécules sur la surface, ou encore des mécanismes de déplacement concertés de plusieurs molécules, peuvent venir s'ajouter. Une simulation étant limitée dans le temps, il devient donc difficile de pouvoir visualiser la formation de réseaux moléculaire. C'est pourquoi il est plus pratique d'adopter une approche heuristique, et définir quelques configurations initiales possédant des symétries différentes, que l'on viendra simuler par la suite pour en tester leur stabilité et comparer leurs énergies relatives. En se basant sur les résultats de MtD présentés dans la partie précédente ainsi que des travaux de Makoudi *et al.* [12] nous avons imaginé et construit trois configurations initiales, présentées dans les figures 3.9, 3.10 et 3.11. La construction de ces trois réseaux s'est effectuées en définissant un motif initial comprenant nécessairement la structure *par* du dimère observé dans les calculs de MtD. Ce motif étant par la suite reproduit périodiquement. La molécule THBB est prise à titre d'exemple dans ces figures pour montrer la structure des trois réseaux.

3.3.1 Première configuration (BD)

Le premier réseau construit (figure 3.9) consiste à placer les dimères de façon à avoir une interaction de type *par* pour chacun des trois bras de la molécule. Ceci nous amène à former une structure poreuse hexagonale de basse densité dont la cellule unitaire, composée d'un dimère unique, forme un losange de côté a et d'angle aigu égale à 60° . Les valeurs du paramètre de maille a ainsi que de la densité pour les trois molécules sont résumées dans

le tableau 3.1. Cette structure ressemble beaucoup à celle obtenue expérimentalement par Makoudi *et al.* [12] pour les molécules terminés Br ou I.

3.3.2 Seconde configuration (Mix)

La structure du second réseau consiste cette fois-ci à placer les dimères de façon à obtenir une interaction de type *par* pour deux des bras, et deux interactions *ext* pour le troisième bras (figure 3.10). Cette disposition des molécules nous amène à former un réseau poreux formé d'hexagones comme précédemment mais avec une distance entre les pores supérieure, du à l'introduction de l'interaction *ext*. La cellule unitaire de ce réseau, qui se compose de trois dimères, forme la même structure en losange que pour le réseau BD mais avec une longueur des vecteurs unitaires a supérieure. Les valeurs de a ainsi que de la densité sont résumées dans le tableau 3.2.

3.3.3 Troisième configuration (HD)

Enfin, pour le troisième réseau, nous avons placé les molécules de façon à obtenir un réseau compact dont chacune des molécules possède deux interactions *par* et deux interactions *ext* (figure 3.11). Ceci nous amène à un réseau haute densité présentant une faible porosité. La cellule unitaire de ce réseau est cette fois-ci un rectangle, composé d'un unique dimère, de côté a et b . Les valeurs de a et b pour les trois molécules sont résumées dans le tableau 3.3.

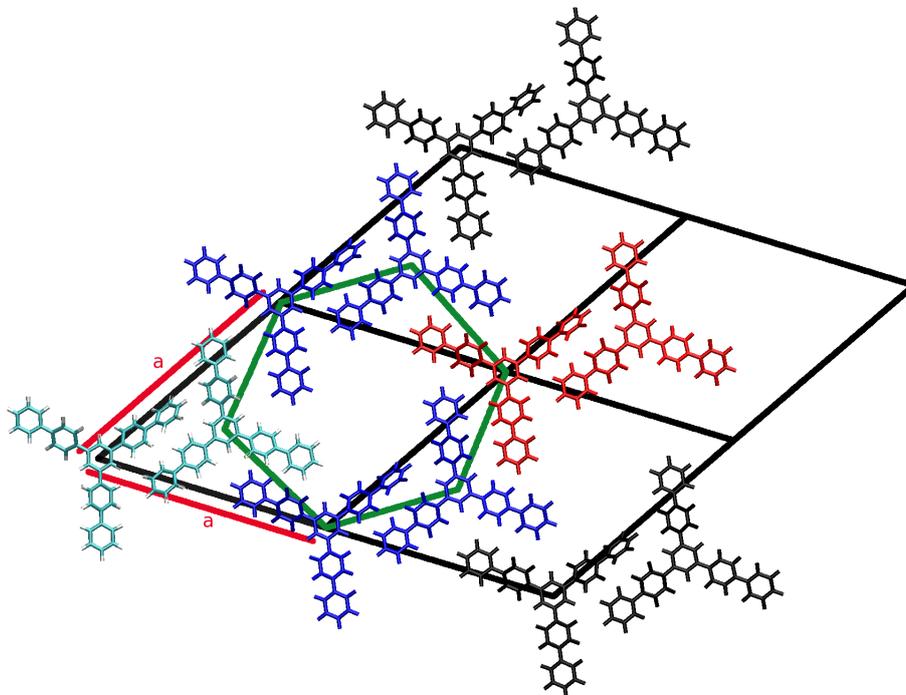


FIGURE 3.9 – Représentation de la structure de la configuration de réseau BD. Les traits noirs représentent la maille du réseau périodique. Superposé à cette maille la structure des dimères permettant de voir la structure hexagonale finale du réseau moléculaire (traits verts). En bleu, rouge et noir les dimères représentant respectivement les premiers, seconds et troisièmes voisins du dimère pris comme origine.

TABLE 3.1 – Valeur du paramètre de maille a et de la densité pour le réseau BD suivant la molécule utilisée.

LD	a (Å)	Densité (10^{-3} mol/Å ²)
THBB	23,4	0,40
TBBB	26,7	0,33
TCNBB	26,8	0,33

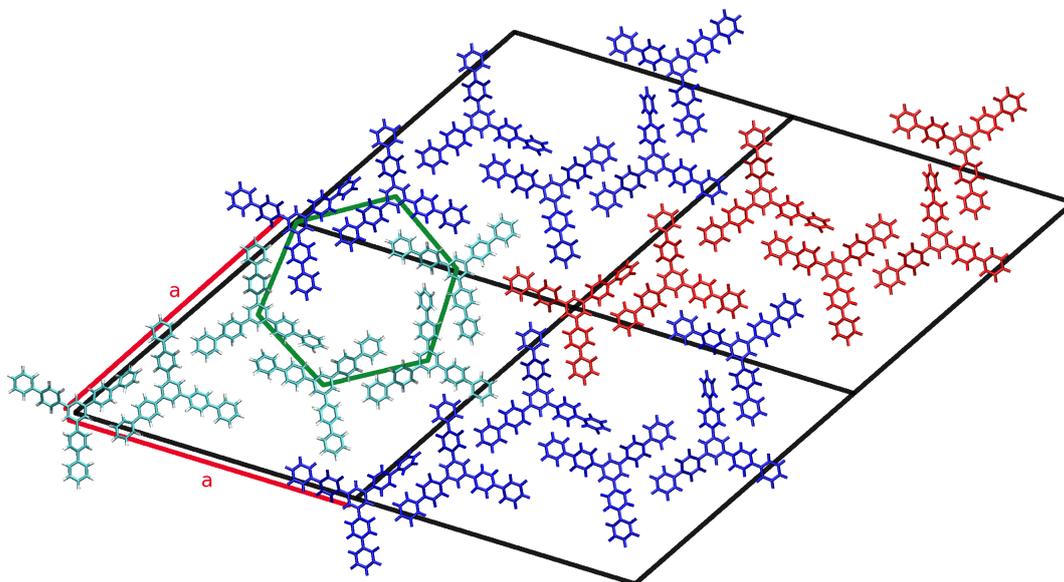


FIGURE 3.10 – Représentation de la structure du réseau Mix. Les traits noirs représentent la maille du réseau périodique. On retrouve la même structure hexagonale (traits verts) que pour le réseau BD, avec cependant des hexagones qui ne sont plus adjacents. Les dimères ont été superposés à cette maille pour représenter la structure finale du réseau. Trois dimères composent la cellule unitaire. Les hexamères bleus et rouges représentent respectivement les premiers et deuxième voisins de l'hexamère pris comme origine.

TABLE 3.2 – Valeur du paramètre de maille a et de la densité pour le réseau Mix suivant la molécule utilisée.

Mix	a (Å)	Densité (10^{-3} mol/Å ²)
THBB	40,4	0,42
TBBB	44,4	0,32
TCNBB	44,7	0,32

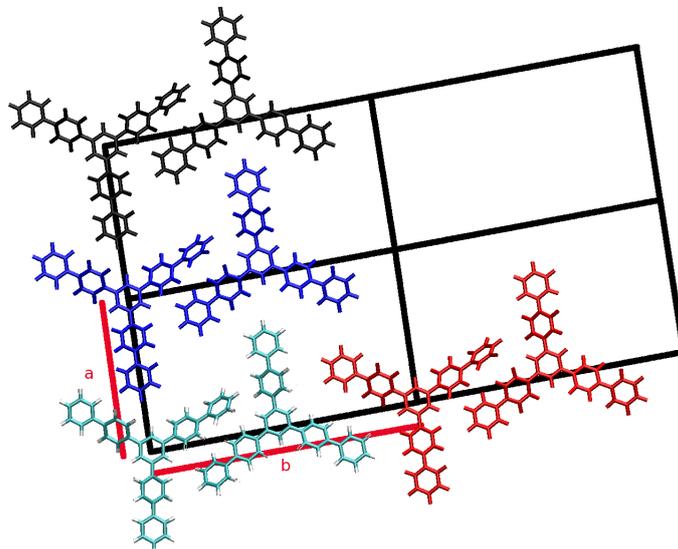


FIGURE 3.11 – Représentation de la structure du réseau HD. Les traits noirs représentent la maille du réseau périodique. Quelques dimères sont superposés à cette maille pour représenter la structure 2D du réseau moléculaire. Les dimères bleus, rouges et noirs représentent respectivement les premiers, seconds et troisièmes voisins du dimère pris comme origine.

TABLE 3.3 – Valeurs des paramètres de maille a et b ainsi que de la densité pour le réseau HD suivant la molécule étudiée.

HD	a (Å)	b (Å)	Densité (10^{-3} mol/Å ²)
THBB	15,5	26,1	0,50
TBBB	17,5	31,0	0,37
TCNBB	17,5	31,3	0,37

Nous avons ainsi construit trois systèmes périodiques en deux dimensions, comprenant entre 24 et 28 molécules suivant leur densité, sur une surface de Si:B (111) de taille 12x12 (pour THBB) ou 14x14 (pour TBBB et TCNBB) cellules unitaires. Afin de rendre l'ensemble du système (surface + réseau moléculaire) périodique, un petit ajustement a été nécessaire pour les réseaux BD et HD. Une rotation des réseaux de 19° a été nécessaire, causant une légère superposition des bras des molécules avec les lignes d'adatoms et un léger déplacement du centre des molécules par rapport à la position *centre* déterminé précédemment par MtD. Pour le réseau Mix, une telle rotation n'a pas été nécessaire.

3.4 Etude de la stabilité des différents réseaux

Toutes les simulations de MD ont été effectuées en utilisant le protocole suivant : (1) une première simulation à 0K permet de minimiser les forces ; (2) le système est ensuite chauffé à $T = 50\text{K}$ dans l'ensemble (NVT) ; (3) à cette température nous avons commencé les simulations de dynamique moléculaire pour tester la stabilité de ces réseaux sur la surface ; (4) après 50 ps de simulation, le système est trempé à $T = 0\text{K}$ et les structures initiales et finales des réseaux pour chacune des trois molécules sont comparées.

3.4.1 Molécule THBB

Dans la figure 3.12 nous pouvons voir la structure initiale et finale pour chacun des trois réseaux (BD, Mix et HD) formés par la molécule THBB. Sur les trois réseaux simulés, un seul reste parfaitement stable sur la surface, le réseau Mix, avec toutefois quelques ajustements des molécules, conséquent à la construction et au placement manuel du réseau. Si on regarde le réseau BD, on observe que même pour cette faible température de simulation, certaines des molécules ont quitté leurs positions initiales et ont commencé pour une partie d'entre-elles à se superposer. Le même constat peut être fait pour le réseau HD, avec une perte de symétrie encore plus importante. Le calcul de l'énergie moyenne par molécule montre là aussi une plus grande stabilité pour le réseau Mix avec une valeur de

-61,4 kcal/mol comparé au -59,9 et -59,4 kcal/mol des réseaux BD et HD respectivement.

Afin d'expliquer cette différence de stabilité entre les trois réseaux, nous avons séparé les différentes contributions de cette énergie totale. Ainsi, nous avons pu constater que la différence provenait essentiellement de la partie interaction de type VdW. Les interactions électrostatiques, bien qu'assez intense en valeur absolue, sont pratiquement identiques entre les trois réseaux. Pour aller plus loin dans l'analyse, nous avons également séparé les contributions liées aux interactions intermoléculaire et molécule / surface. Ceci nous permet de regarder les différentes valeurs d'énergies de ces interactions pour chacun des réseaux afin de déterminer l'importance de celles-ci dans leurs stabilité (valeur absolue) et leurs organisations (valeur relative les unes par rapport aux autres). Le tableau 3.4 résume les valeurs d'énergies obtenues pour ces interactions. Ces valeurs ont été obtenues en effectuant la moyenne pour plusieurs molécules prises au centre des différents réseaux. Dans le cas des réseaux non stables, les valeurs sont données à titre indicatif seulement, permettant ainsi d'évaluer le rôle respectif des interactions MM et MS dans la stabilité / non-stabilité des réseaux. Nous constatons que parmi les trois réseaux, c'est dans le cas du réseau Mix que l'interaction MS est la plus importante avec une valeur moyenne de 3 kcal/mol plus négative que pour les deux autres réseaux. A l'opposé, concernant l'interaction MM, c'est dans le réseau Mix qu'elle est la plus faible avec une valeur moyenne 1 kcal/mol plus élevée que pour les deux autres réseaux. En se basant sur ces résultats, nous pouvons donc conclure que dans le cas de la molécule THBB, ce sont les interactions MS qui guident l'organisation du réseau.

TABLE 3.4 – Valeurs moyennes des différentes énergies en kcal/mol pour les réseaux BD, Mix et HD de la molécule THBB.

THBB	VdW-MM	VdW-MS	Totale	Élec (Intra + Inter)	Intra (VdW + Pot)
BD	-9,1 ± 1,3	-33,8 ± 2,2	-59,9	-36,1	+19,1
Mix	-8,7 ± 1,4	-36,9 ± 4,1	-61,4	-35,6	+19,8
HD	-9,9 ± 1,0	-33,0 ± 4,3	-59,4	-36,0	+19,5

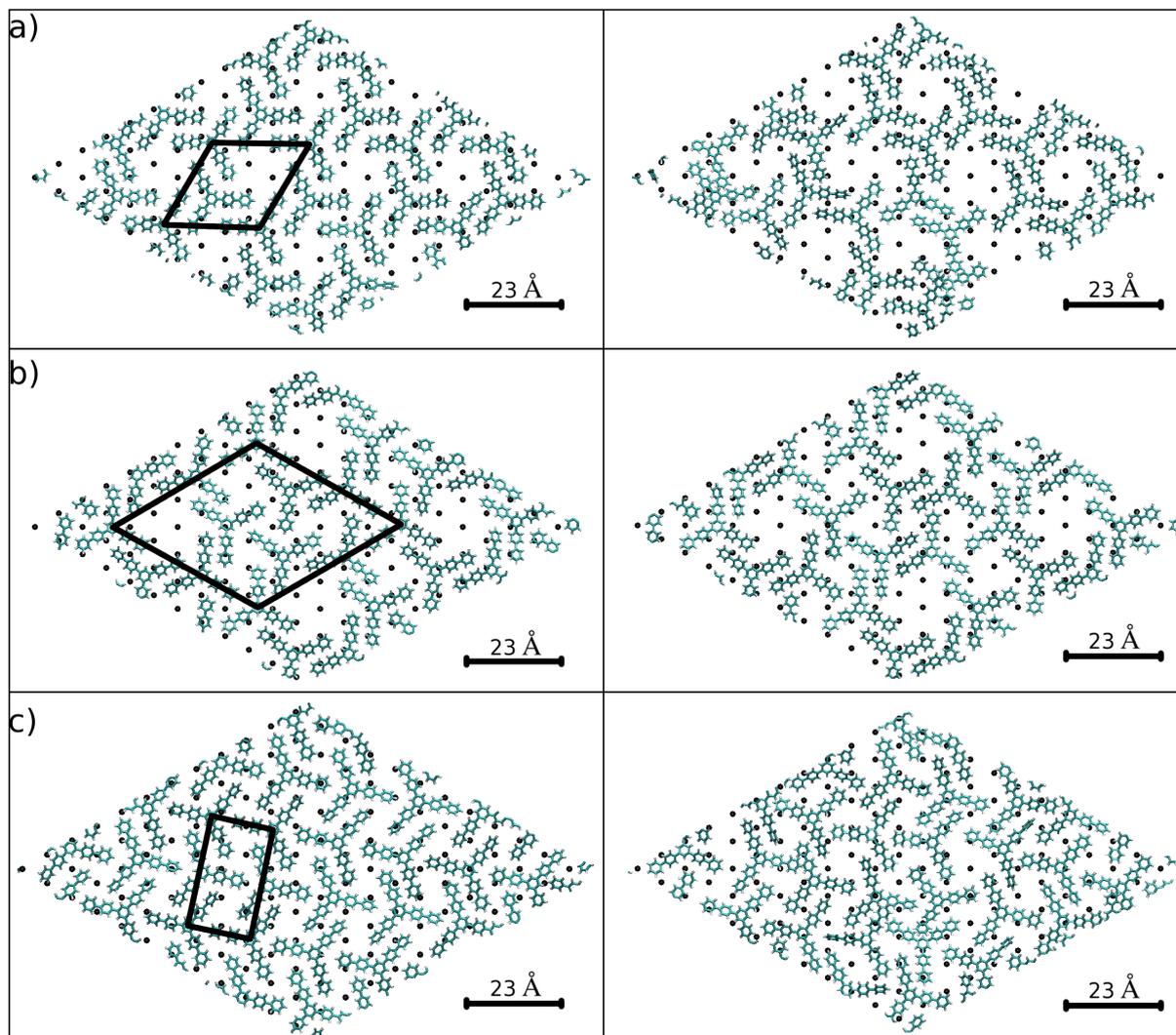


FIGURE 3.12 – Comparaison des structures des réseaux avant (colonne de gauche) et après (colonne de droite) simulations pour la molécule THBB. (a) réseau BD, (b) réseau Mix et (c) réseau HD. Les mailles élémentaires sont représentées par les traits noirs.

3.4.2 Molécule TBBB

Dans le cas de la molécule TBBB, une donnée supplémentaire est à prendre en compte. En effet, dans ce cas l'atome de Br présent à l'extrémité des bras des molécules peut former une liaison hydrogène en s'associant avec un atome d'une molécule voisine. Cette liaison (décrite de manière explicite dans le champ de force MM3 [22]) vient s'ajouter aux interactions VdW et électrostatique entre molécules, et peut participer au maintien de la symétrie du réseau moléculaire. Dans la pratique, à chaque pas de la simulation, et ce pour chacun des atomes de Br du système, nous avons sélectionné un atome d'hydrogène, parmi tous ceux pouvant s'associer à l'atome de Br, et retenu celui formant la liaison la plus favorable comme l'interaction MM supplémentaire [22–24]. L'intensité d'une telle liaison n'étant à notre connaissance pas disponible seule dans la littérature [25, 26], nous avons pris une intensité de 1 kcal/mol, ce qui nous semble être une valeur raisonnable, comparé par exemple à la valeur de 1,94 kcal/mol obtenue par Navon *et al.* [26] pour la somme Br-Br + Br-H.

Au niveau de la figure 3.13, nous pouvons voir la structure initiale et finale pour chacun des trois réseaux (BD, Mix et HD) formés par la molécule TBBB. Cette fois-ci, c'est le réseau BD qui présente la meilleure stabilité sur la surface Si:B (111) avec toutefois des ajustements de la position des molécules. Dans le cas des réseaux Mix et HD, on observe des déplacements et rotations de molécules qui brisent la symétrie initiale des réseaux. Là encore l'énergie moyenne par molécule tend à montrer une meilleure stabilité du réseau BD avec une valeur de -55,5 kcal/mol comparé aux -55,3 et -52,3 kcal/mol des réseaux Mix et HD respectivement. Comme pour la molécule THBB, nous avons donc calculé les contributions VdW aux interactions MM et MS, y compris l'interaction liée aux liaisons hydrogène. Ces valeurs sont résumées dans le tableau 3.5. Contrairement à la molécule THBB, ce sont les interactions MM qui vont guider la formation du réseau BD. En effet, la valeur de ces interactions est 2 à 3 kcal/mol plus importante que pour les réseaux Mix

et HD. Alors que pour l'interaction MS, on observe l'inverse avec une interaction plus faible dans le cas du réseau BD d'environ 1-2 kcal/mol.

Si on considère l'apport des liaisons hydrogènes, on remarquera qu'il est quasi identique dans les trois réseaux, ce qui implique que ce ne sont pas ces interactions qui viennent favoriser l'un ou l'autre des réseaux. Le même constat peut être effectué pour les interactions électrostatique, quasi identique pour les trois réseaux. En conclusion, contrairement à la molécule THBB, pour TBBB la balance entre interactions MM et MS stabilise le réseau BD, dans lequel les interactions MM sont favorisées au détriment des interactions MS. A noter que dans leurs tendance à favoriser les interactions VdW MM dans le réseau BD, on observe pour environ 80% des molécules une rotation des bras entre 30° et 60° permettant ainsi d'augmenter la surface de contact (π stacking) entre les bras des molécules et donc l'énergie d'interaction.

TABLE 3.5 – Valeurs moyennes des différentes énergies en kcal/mol pour les réseaux BD, Mix et HD de la molécule TBBB.

TBBB	VdW-MM	VdW-MS	H-Bond	Totale	Élec	Intra
BD	$-9,9 \pm 0,4$	$-41,2 \pm 0,5$	-1,5	-57,0	-23,4	+19,0
Mix	$-7,5 \pm 2,0$	$-43,5 \pm 2,0$	-1,5	-56,8	-22,4	+18,1
HD	$-6,1 \pm 1,4$	$-42,7 \pm 1,3$	-1,9	-54,2	-21,0	+17,5

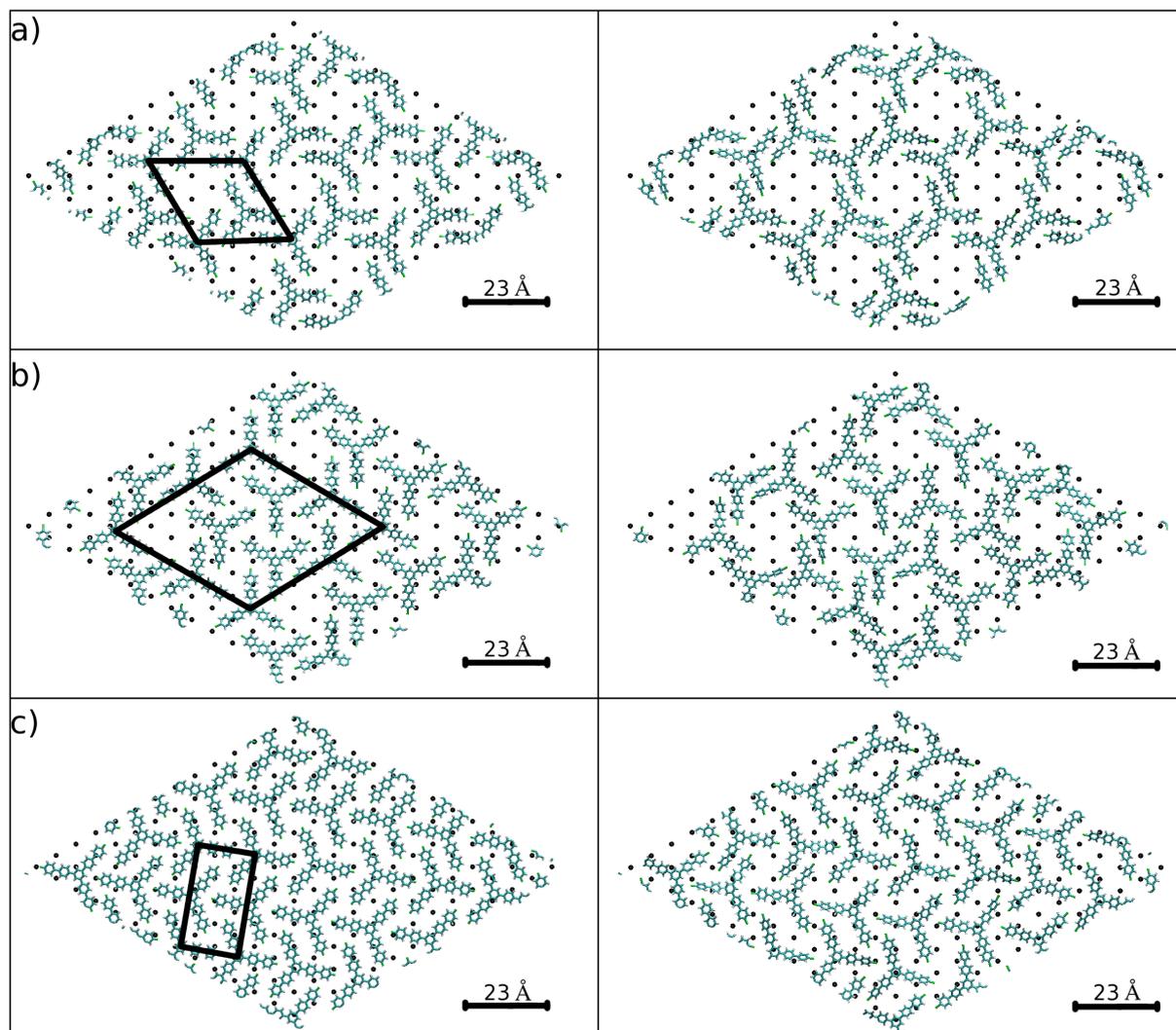


FIGURE 3.13 – Comparaison des structures des réseaux avant (colonne de gauche) et après (colonne de droite) simulations pour la molécule TBBA. (a) réseau BD, (b) réseau Mix et (c) réseau HD. Les mailles élémentaires sont représentées par les traits noirs.

3.4.3 Molécule TCNBB

Pour la troisième et dernière molécule (TCNBB), on observe un comportement différent des deux autres molécules. La figure 3.14 montre la structure des réseaux à l'état initial et après simulation. Cette fois-ci, ce sont les réseaux BD et HD qui conservent leurs structures initiales, avec là encore de légers ajustements de la position des molécules. Alors que l'on observe pour le réseau Mix, des mouvements de molécules qui brisent la symétrie du réseau. En terme d'énergie moyenne, le réseau BD présente la valeur la plus négative avec $-81,0$ kcal/mol, suivi du réseau Mix avec $-80,1$ kcal/mol et pour finir le réseau HD avec une valeur moyenne de $-78,0$ kcal/mol. Là encore, la différence d'énergie entre les configurations provient essentiellement de la partie interactions VdW. L'apport énergétique des liaisons hydrogènes étant identique pour les trois réseaux. En regardant valeurs les contributions énergétiques MM et MS, présentées dans le tableau 3.6, on constate que tout comme pour TBBB ce sont les interactions MM qui guident l'organisation vers le réseau BD. En ce qui concerne le réseau HD, ce sont à l'inverse les interactions MS qui guident sa structure. Si maintenant on regarde plus en détails la structure des molécules dans ces deux réseaux, on remarquera que celle-ci sont adsorbées de façon très plane dans le réseau HD, favorisant ainsi l'interaction MS au contraire du réseau BD où, tout comme pour la molécule TBBB, les bras des molécules (environ 70% d'entre eux) tournent (30 à 60° environ) afin de maximiser les interactions MM.

TABLE 3.6 – Valeurs moyennes des différentes énergies en kcal/mol pour les réseaux BD, Mix et HD de la molécule TCNBB.

TCNBB	VdW-MM	VdW-MS	H-Bond	Totale	Élec	Intra
BD	$-7,8 \pm 0,4$	$-18,0 \pm 2,5$	-0,2	-81,2	-61,6	+6,4
Mix	$-5,6 \pm 0,7$	$-19,3 \pm 2,5$	-0,2	-80,3	-60,2	+5,0
HD	$-2,7 \pm 0,2$	$-22,8 \pm 1,1$	-0,2	-78,2	-59,5	+7,0

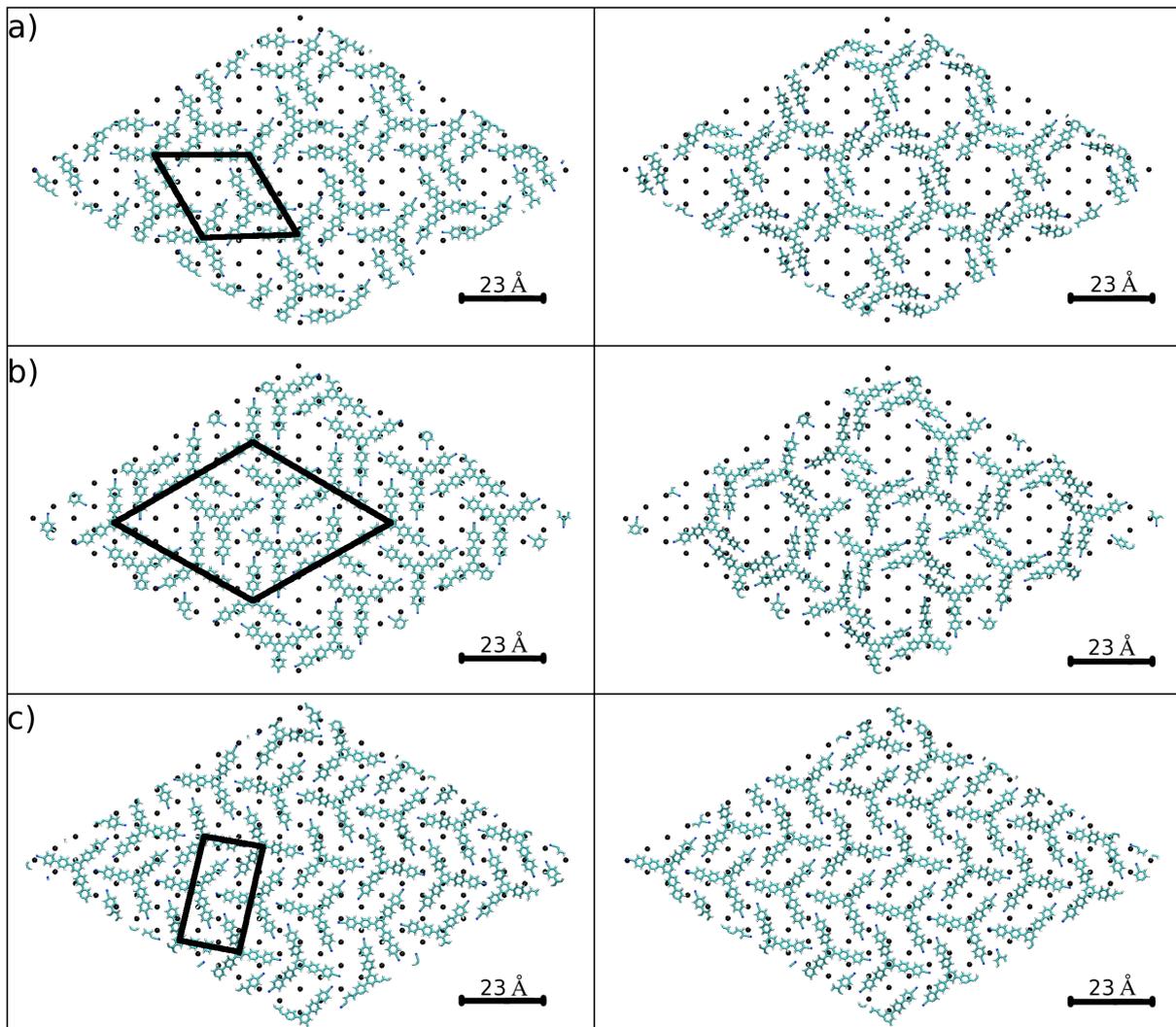


FIGURE 3.14 – Comparaison des structures des réseaux avant (colonne de gauche) et après (colonne de droite) simulations pour la molécule TCNBB. (a) réseau BD, (b) réseau Mix et (c) réseau HD. Les mailles élémentaires sont représentées par les traits noirs.

En résumé, en effectuant une analyse dynamique des systèmes THBB, TBBB et TCNBB sur Si:B (111), nous avons pu mettre en évidence un comportement différent des molécules. En présence d'une terminaison H (THBB), les molécules vont favoriser leurs interactions avec la surface. Avec une terminaison par un atome d'halogène (TBBB), les molécules se comportent différemment et favorisent les interactions intermoléculaires. Enfin, avec une terminaison CN, un comportement assez particulier est observé puisque deux structures de réseaux ont été modélisées comme stables, l'une favorisant les interactions entre molécules et surface (le moins stable des deux), alors que l'autre favorise les interactions entre molécules (le plus stable des deux).

Ces changements de comportement peuvent s'expliquer par la différence très importante entre les interactions des fonctions terminales et des atomes de silicium de la surface. La figure 3.15 nous montre les courbes potentiels des interactions entre les différents atomes des molécules et un atome de silicium, d'après le champ de force MM3. Nous pouvons voir la différence très importante entre une interaction Si-Br, beaucoup plus intense et avec une distance d'équilibre supérieure, comparé à une interaction Si-H ou Si-N. Les molécules étant composé en majeure partie de carbone, la distance d'équilibre entre molécule et surface est essentiellement imposée par l'interaction Si-C. Dans le cas de THBB cela ne pose pas de problème, de même pour TCNBB puisque l'atome N interagit de façon très similaire à l'atome C. Mais dans le cas de TBBB, la distance d'équilibre Si-Br est supérieure à celle de Si-C. Ce qui implique qu'à la distance d'équilibre molécule / surface ($\approx 4 \text{ \AA}$ par rapport aux adatoms), l'interaction Si-Br est plutôt répulsive. Afin de stabiliser un réseau moléculaire il est donc nécessaire de compenser cette répulsion à l'aide de plus fortes interactions intermoléculaires. C'est pourquoi les réseaux formés par TBBB et n'ayant pas suffisamment d'interactions intermoléculaire (réseau HD et Mix) ne sont pas stable sur la surface de Si:B (111).

Maintenant se pose la question de savoir à quel point la prédiction de ces structures de réseaux est en accord avec l'expérience ?

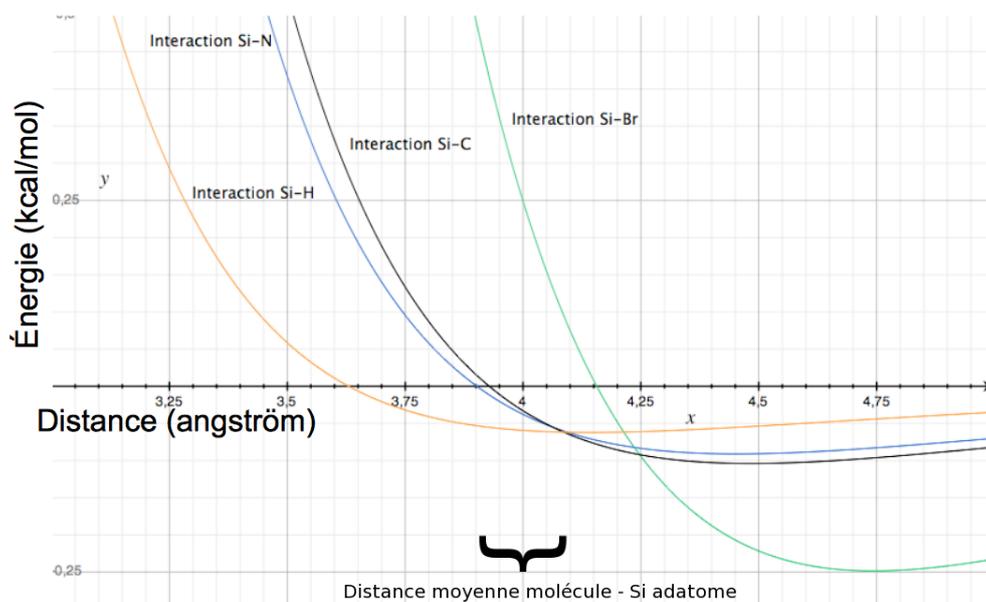


FIGURE 3.15 – Courbe représentant l'énergie potentielle d'interaction en fonction de la distance pour différentes paires d'atomes. En orange Si-H, en bleu Si-N, en noir Si-C et en vert Si-Br.

3.5 Comparaison avec l'expérience

En partenariat entre le groupe de Physique de l'IEMN (B. Grandidier) et l'institut FEMTO-ST de Besançon, des expériences ont été menées dans le but de visualiser à l'aide d'un microscope à effet tunnel les réseaux formés par les trois molécules THBB, TBBB et TCNBB sur la surface de silicium. Le dépôt des molécules s'est effectué à une pression inférieure à 2×10^{-10} mbar et pour une température de la phase gaz respectivement de 475, 523 et 543K pour les molécules THBB, TBBB et TCNBB, la surface de Si:B étant maintenue toujours à température ambiante. Cependant pour augmenter la stabilité des arrangements moléculaires et ainsi faciliter leurs visualisation, l'imagerie par microscope à effet tunnel a été effectuée à une température de 77K. Les figures 3.16, 3.17 et 3.18, montrent les réseaux obtenus expérimentalement et la comparaison avec les réseaux simulés. Cette comparaison s'est effectuée en superposant aux images STM une représentation en bâton des molécules pour les différents réseaux simulés, et ce en utilisant les adatoms de Si visibles sur les images STM comme point de repère absolu pour superposer les images. Pour les molécules THBB et TBBB, un unique réseau supra-moléculaire est ob-

servé expérimentalement, dont la structure est en très bon accord avec les réseaux prédits par simulation. Concernant la molécule TCNBB, deux réseaux sont observés expérimentalement, l'un étant très largement majoritaire sur la surface (poreux et de basse densité). Ce réseau majoritaire est en très bon accord avec le réseau BD obtenu par simulation comme étant le plus stable des trois. Le deuxième réseau, minoritaire (compact), coïncide quant à lui avec le réseau HD dont nous avons montré la stabilité, mais dont l'énergie était moins favorable (+3,0 kcal/mol par rapport au BD).

En conclusion de cette partie, nous avons démontré que l'utilisation combinée des différents outils de simulations que sont la métadynamique et la dynamique moléculaire (avec le support de données *ab-initio*) nous a permis de prédire de façon correcte la structure de réseaux supra-moléculaire à deux dimensions formée sur une surface de Si:B (111) par les molécules THBB, TBBB et TCNBB. La structure de ces trois molécules diffère selon l'atome de la fonction terminale. On trouvera dans le cas de THBB un atome d'H, dans le cas de TBBB un atome de Br et enfin dans le cas de TCNBB la fonction CN. Un comportement différent des molécules a pu être mis en évidence expliquant la stabilité respective des réseaux. Dans le cas de THBB, ce sont les interactions VdW entre molécules et surface qui vont guider l'organisation du réseau moléculaires. Contrairement aux molécules TBBB et TCNBB, qui elles seront guider par les interactions VdW molécule / molécule pour former le réseau final.

Cependant pour TCNBB, un second réseau, minoritaire en terme de fraction d'occupation sur la surface, est observé expérimentalement. Bien que les simulations aient effectivement prédit qu'un tel réseau soit stable sur la surface Si:B (111), celui-ci possède une énergie moins favorable que le réseau majoritaire, donc il devrait être exclu sur la base des considérations thermodynamiques. Comment expliquer alors la présence de ce réseau sur la surface? C'est à cette question que nous chercherons à apporter une explication dans la partie suivante.

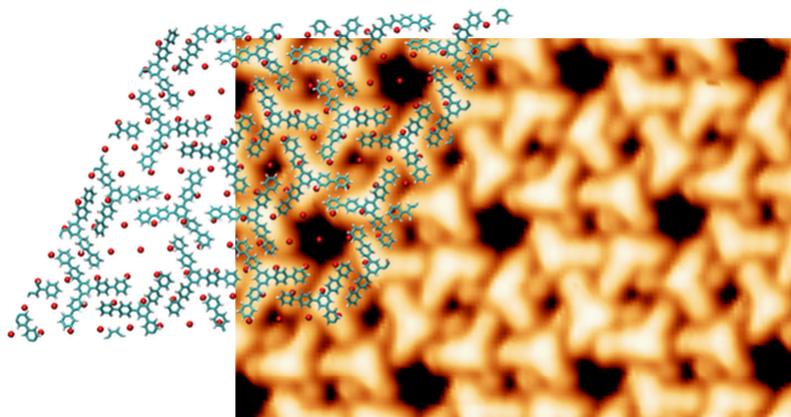


FIGURE 3.16 – Comparaison entre l'image STM expérimentale (arrière plan) et la simulation (premier plan) pour le réseau supra-moléculaire formé par la molécule THBB. L'image STM a été obtenue en mode courant continu pour une tension de 3,9 à 2,3 V. Le courant tunnel est de 10 pA.

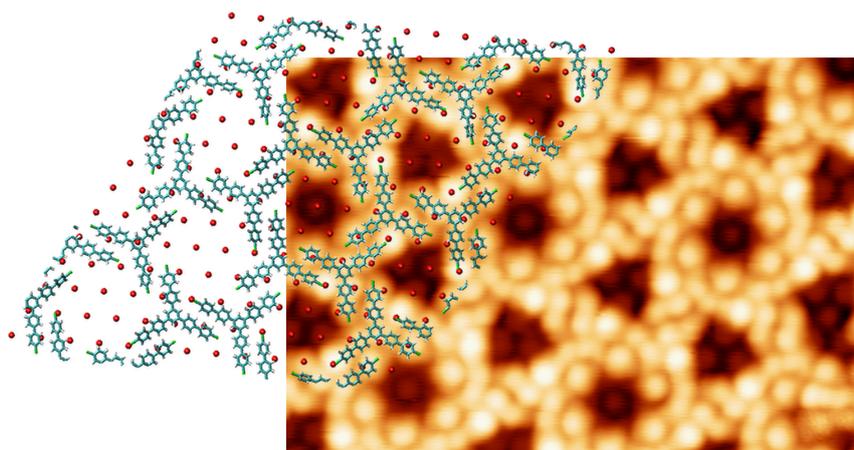


FIGURE 3.17 – Comparaison entre l'image STM expérimentale (arrière plan) et la simulation (premier plan) pour le réseau supra-moléculaire formé par la molécule TBBB. L'image STM a été obtenue en mode courant continu pour une tension de -2,4 à -1,6 V. Le courant tunnel est de 10 pA.

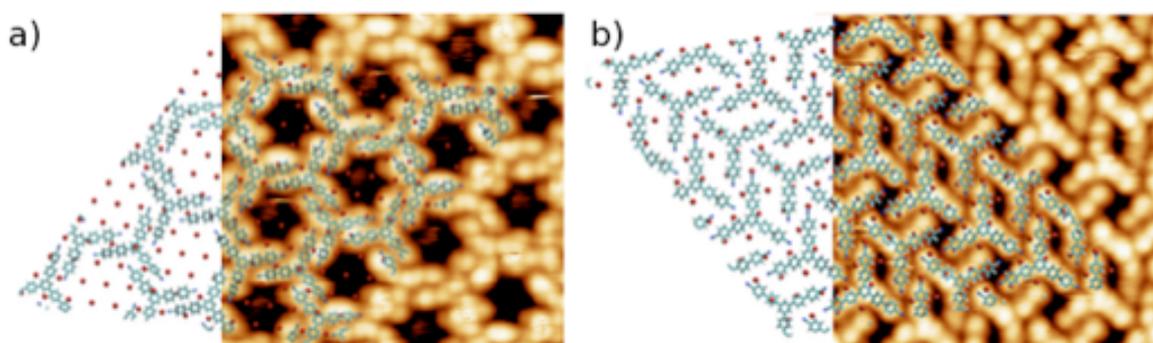


FIGURE 3.18 – Comparaison entre les images STM expérimentales (arrière plan) et la simulation (premier plan) pour les réseaux supra-moléculaires formés par la molécule TCNBB. BD (a) et HD (b). Les images ont été obtenues pour une tension de -2,2 et -2,4 V. Le courant tunnel est de 22 et 13 pA.

3.6 Thermodynamique vs. Cinétique

Le polymorphisme dans les cristaux organiques à deux ou trois dimensions est fréquemment observé, du fait de la compétition parmi les faibles forces entre molécules. En fait, les propriétés de ces polymorphes varient de manière importante, par exemple quant aux couleurs, solubilités, mouillabilités, duretés, avec un impact important sur leurs applications potentielles. D'autre part, éviter la cristallisation peut être une nécessité dans les opérations de manufacture, comme dans la synthèse de couches minces, colorants organiques ou médicaments [27–30]. Parmi les différents facteurs qui peuvent influencer la formation d'un polymorphe cristallin (température, solvant, impuretés, additifs), l'activité (concentration ou pression du gaz) des molécules libres est un des facteur principaux [31–35].

Il est intéressant de noter que toutes ces études d'auto-assemblages de structures supramoléculaires sur surface, semble être cohérentes avec la règle empirique [36–38] qui stipule que l'augmentation de la coordination entre molécules correspond à une densification de la structure. Or, si cette règle est de manière assez générale respectée par la cristallisation en 3D, elle ne l'est pas dans la même mesure pour la cristallisation en 2D, à cause de la présence de la surface qui brise la symétrie spatiale des interactions. Notamment, on observe souvent dans les réseaux moléculaires déposés sur surface la présence de phases avec une densité, une coordination et une symétrie très différente [31, 33], et même des phénomènes de coexistence entre phases différentes [39, 40] (figure 3.19).

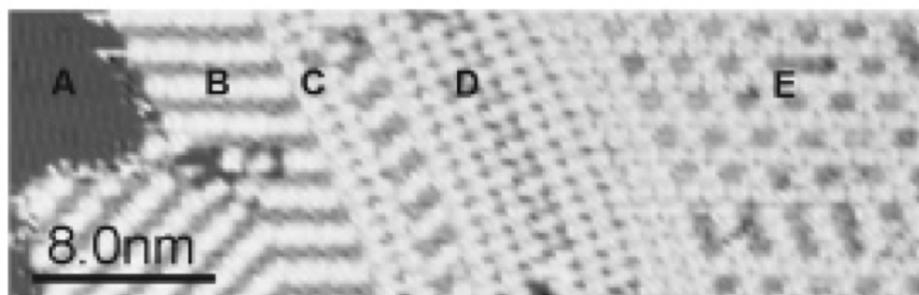


FIGURE 3.19 – Coexistence de plusieurs phases formées par la molécule PTCDA sur la surface de Ag-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$. (A) Ag, (B) phase herringbone, (C) ligne, (D) phase carré compact et (E) phase hexagonale [40]

Simplement sur la base du comptage du nombre de contacts, on peut supposer que l'interaction molécule / surface soit simplement proportionnelle à l'activité n (pression du gaz de dépôt, qui se traduit dans un nombre de molécules dans un cluster de taille fini). Pour l'interaction molécule / molécule, si on prend en considération un cluster de taille R , le nombre de molécules n dans un îlot de rayon $r < R$ est proportionnel à la surface occupé par cet îlot, $n \approx r^2$. Le nombre de voisins à une distance r' d'une molécule au sein de cet îlot est proportionnel à la longueur d'un cercle de rayon r' . L'interaction entre molécules peut être représentée par un potentiel effectif $U(r - r')$. L'énergie d'interaction totale pour un cluster fini (en négligeant les effets de bord) peut alors s'écrire :

$$E \propto \int_0^R r^2 dr \int_0^r r' U(r - r') dr'. \quad (3.1)$$

Tant que la taille R du cluster est comparable à la portée des forces d'interactions intermoléculaire, on peut approximer le potentiel U à une valeur moyenne U_0 . Dans ce cas, le terme principal de l'énergie d'interaction totale est $E \approx U_0 R^4$, ou $E \approx U_0 n^2$. Ce résultat n'est correct que pour un petite taille R de cluster, pour laquelle la dépendance en distance des forces est moins importante. Prenons maintenant une décroissance des interactions intermoléculaires en R^{-a} . Dans ce cas, l'énergie d'interaction molécule / molécule évolue suivant $n^{2-a/2}$. Pour $a = 1$ (équivalent à une interaction de Coulomb non écrané), nous avons un terme en $n^{3/2}$, qui de façon qualitative se comporte de la même façon qu'un terme en n^2 , en comparaison à un terme linéaire.

En considérant les deux approximations précédentes, l'énergie par molécule d'un agrégat auto-assemblé pour une symétrie donnée et dont la taille est relativement faible peut s'écrire :

$$E(n) = \alpha n + \beta n^2. \quad (3.2)$$

avec α et β deux coefficients dépendant de la symétrie du système.

Si deux phases (deux symétries différentes) sont en compétition l'une avec l'autre, la

différence d'énergie entre ces deux phases serait :

$$\Delta E(n) = (\alpha - \alpha')n + (\beta - \beta')n^2, \quad (3.3)$$

en supposant qu'une molécule ne peut être que dans une seule phase. Dans ce cas, pour une valeur de pression de gaz critique, correspondant à une activité :

$$n_C = (\alpha - \alpha')/(\beta - \beta'), \quad (3.4)$$

une transition de phase peut être observée (figure 3.20), correspondant à un changement de densité du cluster, et ce suivant les valeurs des coefficients α, α', β et β' [14].

Puisque dans le cas de réseaux de molécules sur surface, on observe une compétition entre la position optimale des molécules sur la surface (tendant à maximiser le terme αn) et les interactions entre molécules (tendant à maximiser le terme βn^2), un réseau moléculaire possédant la meilleure compacité n'est donc pas nécessairement le plus stable pour toute valeur de densité.

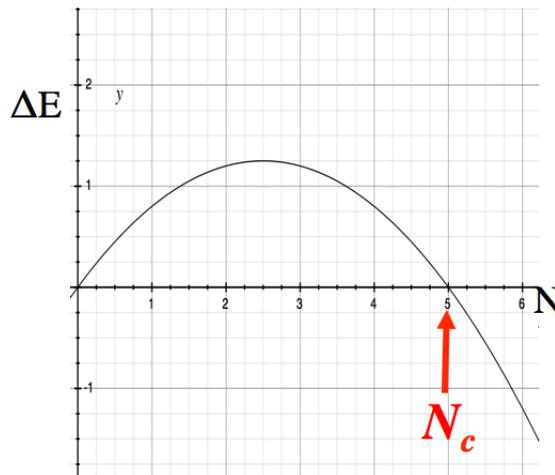


FIGURE 3.20 – Graphe représentant la différence d'énergie ΔE en fonction de l'activité N . Une transition de phase est possible pour une activité critique N_C .

C'est bien ce qui est observé dans le cas de notre système, TCNBB sur Si:B (111) avec les phases BD et HD. Dans ce cas, tout comme pour la molécule TBBB, c'est le réseau de plus basse densité qui est le plus stable, en comparaison des structures à plus

haute densité. Ces résultats ne sont pas surprenant en vue de la discussion précédente, et montrent des exemples très clairs de l'importance de la surface dans la formation de la structure thermodynamiquement stable.

En plus, dans le cas présent de la molécule TCNBB, la différence $(\beta - \beta')$, qui correspond à la différence de l'énergie MM entre les deux réseaux pour une molécule unique, est de $-7,2 \pm 0,6$ kcal/mol ($-5,1$ provenant des interactions VdW et $-2,1$ provenant des interactions électrostatiques). La différence $(\alpha - \alpha')$, qui correspond à la différence de l'énergie MS entre les deux réseaux pour une molécule unique, est quant à elle de $+4,8 \pm 3,6$ kcal/mol. Comme les différences $(\alpha - \alpha')$ et $(\beta - \beta')$ ont des signes opposées et que $\alpha \neq \alpha' \neq \beta \neq \beta'$, on a alors une transition de phase possible pour une certaine valeur $n_C > 0$.

De là, on peut imaginer la stabilité des réseaux HD et BD en fonction de l'activité n : pour $0 < n < n_C$, de petits réseaux HD se forment, stabilisés par une plus forte interaction MS. La taille du cluster augmentant, $n > n_C$, ces structures tendent à disparaître au profit du réseau BD, puisque les interactions MM deviennent plus importantes dans cette symétrie. Il faut noter que le changement de symétrie du réseau (HD vers BD) nécessite d'avoir un espace libre sur la surface à proximité du réseau HD, puisque que le réseau BD occupe une place plus importante sur la surface que le réseau HD. Ce qui implique également une légère augmentation de la fraction du nombre de liaisons brisées autour du périmètre du cluster, qui cependant ne contribue à l'énergie libre totale que via un terme (tension de surface) proportionnel à $n^{1/2}$ et qui devient donc rapidement négligeable.

Cette séquence dans la cristallisation en 2D, rappelle la règle des étapes (*rule of stages*) de Ostwald [41, 42] qui postule que la première phase cristalline formée par condensation sera le polymorphe le moins stable, suivie par des phases de stabilité croissante jusqu'à l'état fondamental. Dans notre description, comme nous allons le montrer par la suite, c'est la cinétique de transformation qui donne une base à cette règle empirique.

3.6.1 Transition HD vers BD

Bien que cette théorie explique la formation possible du réseau HD, elle n'explique pas à elle seule la persistance à long terme de portions de réseaux HD dans le réseau BD, que l'on peut observer sur les images STM (figure 3.21). Afin d'expliquer cette coexistence de phases entre deux réseaux, dont l'un est favorisé d'un point de vue thermodynamique, nous sommes venus vérifier l'existence d'une éventuelle barrière cinétique entre les réseaux HD et BD.

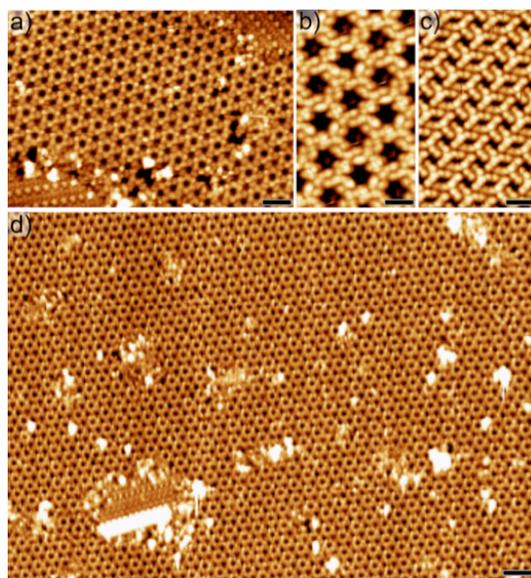


FIGURE 3.21 – (a) Image STM montrant les deux phases BD et HD de la molécule TCNBB sur Si:B (111) en coexistence. Les conditions d'imagerie suivante ont été utilisées. Tension 4,1V, courant 10 pA. (b) et (c) Images STM haute résolution des réseaux BD et HD. Conditions d'imagerie : tension -2,2 / -2,4 V ; courant 22 / 13 pA. (d) Image STM pour un taux de recouvrement supérieur à la mono-couche. Conditions d'imagerie : tension 4,0 V ; courant 10 pA. Les échelles sont respectivement de : (a) 5 nm, (b) et (c) 2nm et (d) 15 nm.

Via une méthode de recherche de chemin de réaction dont la description a été donnée précédemment dans la partie 2.2.1, nous avons pu déterminer un chemin de transition entre les réseaux HD et BD. Pour cela, nous sommes initialement parti d'un petit cluster de 16 molécules arrangées dans une symétrie BD. Nous avons ensuite relié les centres des différentes molécules de ce cluster à l'aide de ressorts harmoniques dont la distance d'équilibre correspond à la distance entre les centres des molécules dans le réseau BD. Puis nous avons déplacé les molécules de façon à former un cluster de molécules de symétrie

HD. A $T = 0\text{K}$ et sous l'action de la force de rappel des ressorts, les molécules se sont progressivement déplacées pour reformer le réseau BD initial. Durant ce retour à l'équilibre, nous avons suivi l'évolution des énergies d'interactions MM et MS des molécules. La différence d'énergie totale ΔE pour passer de l'état initial E_i à l'état final E_f est le résultat de la somme de deux composantes : l'énergie de formation, qui est égale à la différence d'énergie entre les réseaux E_i et E_f , et l'énergie de migration, qui correspond à l'éventuelle barrière d'énergie à franchir pour passer de l'état initial à l'état final (éq. 3.5). L'énergie de migration E_M peut donc être déduite de l'énergie totale du système à laquelle on retranche les énergies respectives des réseaux E_i et E_f (éq. 3.6).

$$\Delta E = E_{\text{formation}} + E_{\text{migration}} = (E_i - E_f) + E_M \quad (3.5)$$

$$E_M = \Delta E - (E_i - E_f). \quad (3.6)$$

Dans notre cas, l'état initial et final correspondent respectivement aux réseaux HD et BD. La figure 3.22 nous montre cette évolution au cours de la simulation. Pour les deux interactions, on observe une barrière d'énergie quand les molécules passent du réseau HD vers le réseau BD. Une estimation de la hauteur de ces barrières de migration nous donne une valeur de 1,5 kcal/mol pour l'interaction MM et de 4 kcal/mol pour l'interaction MS, qui dans les deux cas est nettement supérieure aux fluctuations d'énergie à température ambiante ($\approx 0,6$ kcal/mol).

Des lors, la présence de ces barrières d'énergie permet à des clusters de réseau HD, dont la taille serait même supérieure à la taille critique, d'être piégés cinétiquement sur des temps longs, tant qu'une source d'énergie extérieure (la température par exemple) ne permet le dépassement de ces barrières et donc le passage vers l'état thermodynamique le plus stable, la phase BD.

En se basant sur ces résultats, on peut formuler l'hypothèse suivante pour expliquer la coexistence des deux réseaux. Initialement, des clusters de réseau HD se forment sur la surface du à une plus forte interaction avec celle-ci. Ces clusters gagnant en taille, il

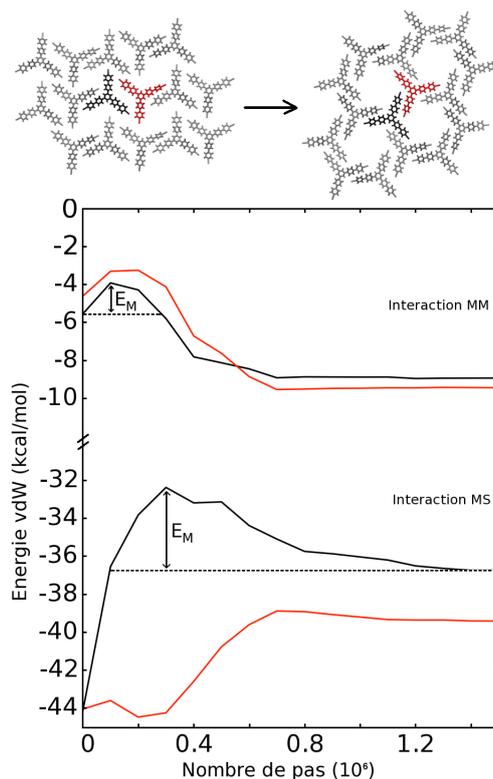


FIGURE 3.22 – Représentation graphique montrant l'évolution des énergies d'interactions MM et MS au cours de la transition du réseau HD vers BD. On observe une barrière d'énergie de migration E_M d'environ 1,5 kcal/mol dans le cas des interactions MM et d'environ 4 kcal/mol pour les interactions MS.

vont progressivement se transformer en réseau BD sous l'action des interactions MM plus forte que les interactions MS. Cependant la transition étant limitée par la présence des barrières d'énergie, une partie des réseaux HD sont capables de se maintenir sur la surface. Le réseau BD se développant jusqu'à recouvrir la totalité de la surface, des clusters de réseaux HD ayant réussi à se maintenir sont maintenant entourés d'un réseau BD. Mais la transition de ces clusters "survivants" n'est plus possible car la place libre sur la surface n'est plus suffisante (le réseau BD occupant plus de surface que le HD), d'où la présence stable sur long terme de ces inclusions de réseaux HD dans une "matrice" BD visible sur les images STM.

3.6.2 Simulation de Monte-Carlo

Afin d'étayer ces travaux, et de caractériser la cinétique de formation des réseaux BD et HD à température constante, nous avons mené une série de simulations Monte-Carlo dans les deux cas limites suivants : (1) la nucléation homogène à partir d'un nombre fini de molécules disposées aléatoirement sur la surface ; (2) la nucléation hétérogène d'un nombre croissant de molécules à partir d'un cluster de réseau HD.

Les simulations Monte-Carlo présentées dans la suite de cette section, ont toutes été effectuées à l'aide du code développé au cours de cette thèse (voir partie 2.3.3 pour les détails). Pour ces simulations, nous avons défini un réseau discret avec N^2 cellules unitaires rhomboïdales ayant un paramètre de maille $a = 6,63 \text{ \AA}$. Chaque cellule contient deux sites *centre* et un site *top*. Le réseau reproduit les contraintes géométriques et topologiques de la surface Si:B. Les molécules TCNBB sont représentées par des objets de forme triangle équilatéral avec une symétrie planaire C_{3V} , de côté $3,15 a (= 20,9 \text{ \AA})$ égale à la longueur du segment qui relie les atomes N terminales. Il faut noter que cela implique que plusieurs sites du réseau (27 pour chaque position) sont condamnés à cause de l'encombrement stérique des triangles. Un réseau avec N^2 unités a un total de $M = 3N^2$ sites disponibles, et il peut accommoder un maximum de $0.126M$ molécules dans la phase BD, ou $0.1405 M$ dans la phase HD, correspondant aux densités de saturation $n_{BD} = 0,33 \text{ mol.nm}^{-2}$ et $n_{HD} = 0,37 \text{ mol.nm}^{-2}$. Nous avons utilisé la technique standard de Metropolis (voir 2.3.2) avec des facteurs de température autour de $k_B T / \Delta E \approx 1$, de manière à garder le taux d'acceptation (*acceptance ratio*) autour de 0,5. Les valeurs d'énergies d'interactions ϵ_{MM} utilisées dans ce code ont été récupérées des simulations de DM présentées précédemment, et sont reportées à une valeur unitaire $\epsilon_{MS} = 1$ de l'interaction molécule / surface.

Nucléation homogène

Dans le cadre de l'étude de la nucléation homogène, l'évolution des molécules au cours de la simulation s'est effectuée de la façon suivante. On place un nombre N de molécules

au hasard (figure 3.23 (a)) sur des sites *top* et *centre* de la surface. La taille de la surface et la température étant fixée, la simulation correspond à l'ensemble (NVT). À chaque pas, une molécule est choisie au hasard sur la surface. Ensuite, un des mouvements suivants est associé à cette molécule (la probabilité d'un mouvement est la même pour tous et égale à 1/4) :

1. Rotation de la molécule d'un angle de 60° .
2. Déplacement de la molécule vers un site libre *quelconque*.
3. Déplacement et rotation de la molécule vers un *quelconque* site libre.
4. Déplacement de la molécule vers un site voisin (condamné pour les autres molécules).

Si le mouvement amène le système dans un état d'énergie plus basse, $\Delta E < 0$, il est retenu et on continue avec un nouveau mouvement pour une autre molécule. Si ce n'est pas le cas, le mouvement est retenu ou non, suivant :

$$\xi < \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (3.7)$$

avec ξ un nombre aléatoire $0 < \xi < 1$.

Nous avons effectué une série de simulations avec des nombres différents de molécules initialement déposés sur la surface, chacune pour une durée de 10 millions de pas. Pour des taux de recouvrement allant jusqu'à 0,9 monocouche de réseau (en fait, la valeur maximale de densité pour la phase BD, car $n_{BD}/n_{HD} = 0,9$, et à cette valeur de recouvrement on a exactement $\frac{N}{V} = 0,3 \times 10^{-3} \text{ mol.nm}^{-2}$), les simulations montrent toujours la formation d'un réseau BD continu (figure 3.23 (b)). En augmentant le taux de recouvrement ($> 0,9$), le réseau BD ne se développe plus, et on observe également la nucléation de quelques noyaux isolés de réseau HD, sans pour autant que celui-ci soit capable de croître (figure 3.23 (c)). Ces résultats sont en accord avec l'expérience, dans le sens où ils démontrent que le réseau BD est effectivement le réseau thermodynamiquement le plus stable, et que le manque de volume libre pour le développement de la phase BD est le facteur limitant.

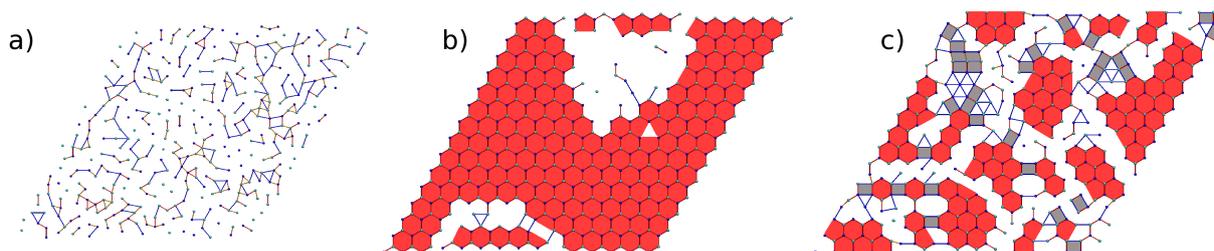


FIGURE 3.23 – (a) Disposition initiale aléatoire des molécules au début d'une simulation MC. (b) Structure du système après 10 millions de pas pour un taux de recouvrement de 0,9. (c) Structure du système après 10 millions de pas pour un taux de recouvrement de 0,95. Les points bleus et vert représentent les molécules dans les deux orientations possibles. Les zones colorées en rouges et grises représentent respectivement les réseaux BD et HD. Les traits de couleur représentent les différentes structures de dimères. (Rouge : *par*, Bleu : *ext*, Orange : *par* décalé)

Nucléation hétérogène

Le cas de la nucléation hétérogène a pour objectif de visualiser le passage du réseau HD au réseau BD à température constante et nombre de particules variables. Ceci n'étant pas envisageable dans le cadre d'une simulation de DM (le temps nécessaire à une telle transformation dépasse les limites de la méthode, à côté du fait qu'il n'existe pas d'algorithme de DM qui permet de modifier N), nous avons une nouvelle fois utilisé des simulations de type Monte-Carlo. La simulation dans ce cas correspond à l'ensemble (μVT) .

Deux changements importants ont été effectués au niveau de ces simulations par rapport au cas précédent de nucléation homogène :

1. l'introduction d'un processus simulé de déposition / évaporation de nouvelles molécules sur la surface tout au long de la simulation.
2. suppression de la possibilité de "grands" déplacements sur longue distance des molécules, pour conserver l'aspect cinétique de la simulation.

Maintenant les mouvements autorisés pour une molécule sont uniquement : (1) la rotation ou (2) le déplacement vers un site voisin. Dans ce cas, bien que de manière conventionnelle, le "pas" de chaque mouvement MC représente un intervalle de temps τ .

Initialement nous déposons un îlot de molécules sous forme de réseaux HD sur la surface (figure 3.24 (a)). Ensuite, tous les X pas τ (équivalent à une fréquence $F = 1/X$)

nous ajoutons une molécule sur la surface de façon aléatoire autour de l'îlot. Entre deux dépositions, toutes les molécules sont libres de se déplacer selon les règles prescrites. Les simulations ont été effectuées pour 10 millions de pas, et avec un facteur de température $k_B T / \Delta E = 1,3$.

Pour une fréquence de dépôt $F \geq 2 \times 10^{-4} \tau^{-1}$, l'îlot HD se développe légèrement sur la surface (figure 3.24 (c)), allant même jusqu'à l'apparition de nouveaux îlots pour une fréquence encore plus élevée $F = 2 \times 10^{-3} \tau^{-1}$ (figure 3.24 (b)). Si maintenant on vient ralentir la fréquence de déposition des molécules, l'îlot n'est plus en mesure de se développer (figure 3.24 (d)) et pour des fréquences encore plus basses, $F < 10^{-4}$, l'îlot commence à disparaître au profit de l'apparition de nouveaux îlots de réseau BD (figure 3.24 (e),(f)).

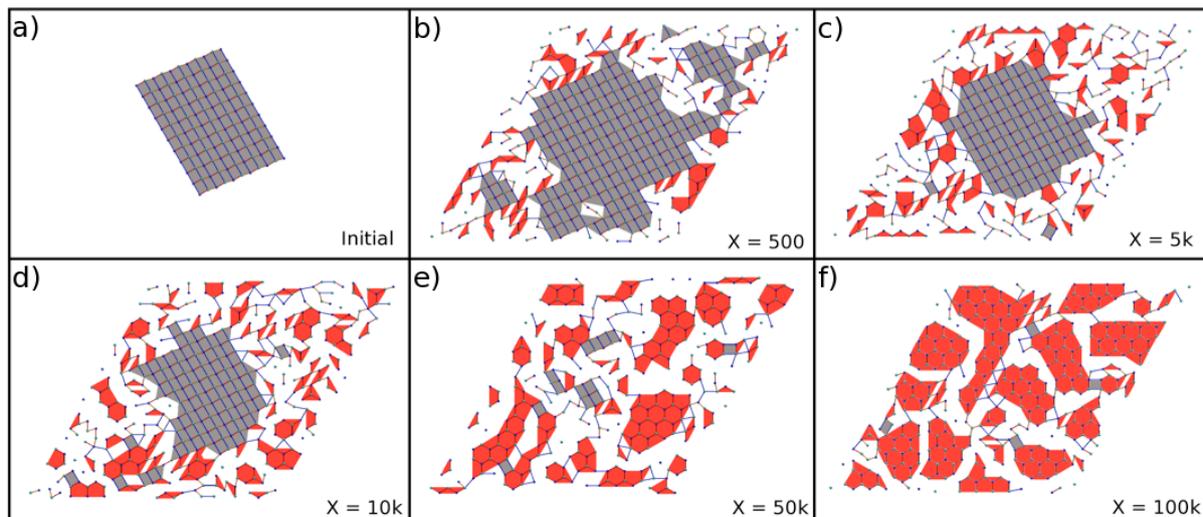


FIGURE 3.24 – Résultats des simulations Monte-Carlo pour différentes fréquences de déposition. La valeur de X représente le nombre de pas entre deux dépositions successives. Les zones grises et rouges représentent respectivement les réseaux HD et BD. Nous pouvons voir que pour des fréquences élevées, le réseau HD se maintient sur la surface et peut même croître.

Si la fréquence diminue, le réseau HD commence à disparaître et pour des fréquences suffisamment faibles il disparaît totalement laissant la place au réseau BD.

L'estimation du coefficient de diffusion D des molécules à T constant nous montre une évolution linéaire du coefficient avec l'inverse de la fréquence $1/F$. Du fait que $E/k_B T$ est constant, le coefficient D est proportionnel au seul préfacteur entropique :

$$D = \exp(S/k_B) \times \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (3.8)$$

ce qui veut dire que $\log(1/F) \propto S$. En fait, une fréquence de déposition élevée correspond à une occupation rapide des sites disponibles, équivalent à une diminution de l'entropie configurationnelle ; par contre, une fréquence relativement plus faible permet aux molécules l'exploration libre des sites disponibles.

De ces résultats, on peut conclure que la fréquence de déposition diminuant, la diffusion des molécules devient de plus en plus possible, et celles-ci ont le temps de se détacher de l'îlot HD initial pour venir former des îlots de réseau BD. Ceci vient confirmer l'hypothèse énoncée précédemment, suivant laquelle, les îlots de réseaux HD visibles sur les images STM proviennent de réseaux piégés cinétiquement par la présence des barrières d'énergie, puis par la suite par la croissance du réseau BD qui ne laisse plus suffisamment de place libre sur la surface pour que la transformation HD vers BD puisse avoir lieu.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détails l'auto-assemblage de trois molécules organiques (THBB, TBBB et TCNBB) sur la surface Si:B à l'aide des différents outils de modélisation que sont la métadynamique et la dynamique moléculaire. Nous avons pu dans un premier temps prédire avec succès la structure des trois réseaux obtenus par chacune des trois molécules et quantifier les interactions molécule / molécule et molécule / surface à l'origine de l'organisation de ces réseaux. Un simple critère microscopique a été défini, permettant de prévoir la possibilité d'une transition et possiblement la coexistence de phases de symétrie différentes. Notamment, le fait que le signe des différences entre interactions MM et MS offre la possibilité d'identifier une transition de phase à une

densité critique, cette densité étant fonction du rapport des énergies MM et MS. Dans un deuxième temps, afin de comprendre le comportement particulier de la molécule TCNBB, une analyse plus approfondie a été effectuée à l'aide de simulations de type Monte-Carlo et de simulations de dynamique moléculaire avec contraintes. L'analyse des résultats obtenus nous a permis de mettre en évidence la présence de phénomènes cinétiques à l'origine de la formation et de la persistance d'un réseau métastable pour la molécule TCNBB.

Bibliographie

- [1] J. LIU, T. LIN, Z. SHI, F. XIA, L. DONG, P. N. LIU et N. LIN : *Structural Transformation of Two-Dimensional Metal-Organic Coordination Networks Driven by Intrinsic In-Plane Compression*. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**:18760–18766, 2011.
- [2] C. PANOSSETTI et W. A. HOFER : *Adsorption of Metadiiodobenzene on Cu(110) : A Theoretical Study*. *Comput. Chem.*, **33**:1623–1631, 2012.
- [3] M. VLADIMIROVA, G. TRIMARCHI, A. BALDERESCHI, J. WECKESSER, K. KERN, J.V. BARTH et A. De VITA : *Substrate-induced supramolecular ordering of functional molecules : theoretical modelling and STM investigation of the PEBA/Ag(111) system*. *Acta Materialia*, **52**:1589–1595, 2004.
- [4] Y. MAKOUDI : *Etudes par microscopie STM de molécules organiques physisorbées sur semi-conducteurs*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2009.
- [5] B. BARIS : *Réseaux supramoléculaires sur silicium*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2011.
- [6] F. THIBAUDAU, Ph. DUMAS, Ph. MATHIEZ, A. HUMBERT, D. SATTI et F. SALVAN : $\sqrt{3}$ structure of boron enriched Si(111) surfaces investigated by auger, leed and scanning tunneling microscopy. *Sur. Sci.*, **211/212**:148–155, 1989.
- [7] P. BEDROSSIAN, R. D. MEADE, K. MORTENSEN, D. M. CHEN, J. A. GOLOVCHENKO et D. VANDERBILT : *Surface Doping and Stabilization of Si(111) with Boron*. *Phys. Rev. Lett.*, **63**(12):1257–1260, 1989.
- [8] M. EL GARAH, Y. MAKOUDI, F. PALMINO, E. DUVERGER, P. SONNET, L. CHAPUT, A. GOURDON et F. CHERIOUX : *STM and DFT Investigations of Isolated Porphyrin on a Silicon-Based Semiconductor at Room Temperature*. *Chem. Phys. Chem.*, **10**:3190–3193, 2009.
- [9] P. BAUMGARTEL, J. J. PAGGEL, M. HASSELBLATT, K. HORN, V. FERNANDEZ, O. SCHAFF, J. H. WEAVER, A. M. BRADSHAW, D. P. WOODRUFF, E. ROTENBERG

- et J. DENLINGER : *Structure determination of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ boron phase on the Si(111) surface using photoelectron diffraction.* *Phys. Rev. B*, **59**(20):13014–13019, 1999.
- [10] Y. MAKOUDI, F. PALMINO, M. ARAB, E. DUVERGER et F. CHÉRIOUX : *Complete Supramolecular Self-Assembled Adlayer on a Silicon Surface at Room Temperature.* *J. Am. Chem. Soc.*, **130**:6670–6671, 2008.
- [11] R. GUTZLER, H. WALCH, G. EDER, S. KLOFT, W. M. HECKL et M. LACKINGER : *Surface mediated synthesis of 2D covalent organic frameworks : 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene on graphite(001), Cu(111), and Ag(111).* *Chem. Commun.*, :4456–4458, 2009.
- [12] Y. MAKOUDI, B. BARIS, J. JEANNOTOT, F. PALMINO, B. GRANDIDIER et F. CHÉRIOUX : *Tailored Molecular Design for Supramolecular Network Engineering on a Silicon Surface.* *ChemPhysChem*, **14**:900–904, 2013.
- [13] R. ZUCCA, M. BOERO, C. MOLTENI, C. MASSOBRIO et F. CLERI : *Interacting Lewis-X carbohydrate pairs in condensed phase : an ab-initio molecular dynamics study.* *J. Phys. Chem. B*, **115**:12599–12606, 2011.
- [14] F. CLERI : *Surface ordering of molecular structures by dispersion forces.* *Phys. Rev. B*, **80**:235406.1–235406.6, 2009.
- [15] G. GIANESE, V. ROSATO, F. CLERI, M. CELINO et P. MORALES : *Atomic-scale modeling of the interaction between short polypeptides and carbon surfaces.* *J. Phys. Chem. B*, **113**:12105–12112, 2009.
- [16] F. CLERI et S. LETARDI : *Multiscale modelling of molecular monolayers adsorbed on silicon.* *Appl. Phys. A*, **86**:293–300, 2007.
- [17] F. CLERI, S. LETARDI et C. DELERUE : *Screening and surface states in molecular monolayers adsorbed on silicon surfaces.* *J. Phys. Chem. B*, **110**:11496–11503, 2006.

- [18] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON et AL. : Gaussian 03 Revision C.03. Gaussian Inc. Wallingford CT 2004.
- [19] F. H. STILLINGER et T. A. WEBER : *Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon*. *Phys. Rev. B*, **31**(8):5262–5271, 1985.
- [20] P. B. RASBAND, P. CLANCY et B. W. ROBERTS : *Tight-binding Studies of the Tendency for Boron to Cluster in c-Si. I. Development of an Improved Boron-boron Model*. *J. Appl. Phys.*, **84**(5):2471–2475, 1998.
- [21] C. MELIS, L. COLOMBO et A. MATTONI : *Adhesion and Diffusion of Zinc-Phthalocyanines on the ZnO (1010) Surface*. *J. Phys. Chem. C*, **115**:18208–18212, 2011.
- [22] J.-H. LII et N. L. ALLINGER : *Directional Hydrogen Bonding in the MM3 Force Field I*. *J. Phys. Org. Chem.*, **7**(11):591–609, 1994.
- [23] J.-H. LII et N. L. ALLINGER : *Directional Hydrogen Bonding in the MM3 Force Field : II*. *J. Comp. Chem.*, **19**(9):1001–1016, 1998.
- [24] S. L. MAYO, B. D. OLAFSON et W. A. Goddard III : *DREIDING : a Generic Force Field for Molecular Simulations*. *J. Phys. Chem.*, **94**(26):8897–8909, 1990.
- [25] H. F. LIEBERMAN, R. J. DAVEY et D. M. T. NEWSHAM : *Br-Br and Br-H Interactions in Action : Polymorphism, Hopping, and Twinning in 1,2,3,4,5-Tetrabromobenzene*. *Chem. Mater.*, **12**:490–494, 2000.
- [26] O. NAVON, J. BERNSTEIN et V. KHODORKOVSKY : *Chains, Ladders and Two-Dimensional Sheets with Halogen-Halogen and Halogen-Hydrogen Interactions*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**:601–603, 1997.
- [27] R. J. CHESTERFIELD, J. C. MCKEEN, C. R. NEWMAN, P. C. EWBANK, D. A. da SILVA FILHO, J.-L. BRÉDAS, L. L. MILLER, K. R. MANN et C. D. FRISBIE : *Organic Thin Film Transistors Based on N-Alkyl Perylene Diimides : Charge Trans-*

- port Kinetics as a Function of Gate Voltage and Temperature. J. Phys. Chem. B*, **108**:19281–19292, 2004.
- [28] J. BAUER, S. SPANTON, R. HENRY, J. QUICK, W. DZIKI, W. PORTER et J. MORRIS : *Ritonavir : an extraordinary example of conformational polymorphism. Pharm. Res.*, **18**:859–866, 2001.
- [29] S. VEESLER, L. LAFFERRÉRE, E. GARCIA et C. HOFF : *Phase Transitions in Supersaturated Drug Solution. Org. Proc. Res. Dev.*, **7**:983–989, 2003.
- [30] J. BERNSTEIN et E. GOLDSTEIN : *The Polymorphic Structures of a Squarylium Dye. The Monoclinic (Green) and Triclinic (Violet) Forms of 2,4 bis(2-hydroxy 4-diethylaminophenyl)-1,3-cyclobutadienediylum 1,3-diolate). Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **164**:213–229, 1988.
- [31] S. LEI, K. TAHARA, F. C. De SCHRYVER, M. Van der AUWERAER, Y. TOBE et S. De FEYTER : *One Building Block, Two Different Supramolecular Surface-Confined Patterns : Concentration in Control at the Solid-Liquid Interface. Angew. Chem.Int. Ed.*, **47**:2964–2968, 2008.
- [32] Y. YANI, P. S. CHOW et R. B. H. TAN : *Glycine Open Dimers in Solution : New Insights into α -Glycine Nucleation and Growth. Cryst. Growth Des.*, **12**:4771–4778, 2012.
- [33] A. CIESIELSKI, P. J. SZABELSKI, W. RZYSKO, A. CADEDDU, T. R. COOK, P. J. STANG et P. SAMORI : *Concentration-Dependent Supramolecular Engineering of Hydrogen-Bonded Nanostructures at Surfaces : Predicting Self-Assembly in 2D. J. Am. Chem. Soc.*, **135**:6942–6950, 2013.
- [34] K. TAHARA, S. OKUHATA, J. ADISOEJOSO, S. LEI, T. FUJITA, S. De FEYTER et Y. TOBE : *2D Networks of Rhombic-Shaped Fused Dehydrobenzo[12]annulenes : Structural Variations under Concentration Control. J. Am. Chem. Soc.*, **131**:17583–17590, 2009.

- [35] N. Thi Ngoc HA, T. G. GOPAKUMAR et M. HIETSHOLD : *Polymorphism Driven by Concentration at the Solid-Liquid Interface*. *J. Phys. Chem. C*, 115:21743–21749, 2011.
- [36] A. I. KITAIGORODSKII : *Organic Chemical Crystallography*. Consultants Bureau, New York, 1959.
- [37] C. Pratt BROCK et J. D. DUNITZ : *Towards a Grammar of Crystal Packing*. *Chem. Mater.*, 6:1118–1127, 1994.
- [38] K. E. PLASS, A. L. GRZESIAK et A. J. MATZGER : *Molecular Packing and Symmetry of Two-Dimensional Crystals*. *Acc. Chem. Res.*, 40:287–293, 2007.
- [39] J. C. SWARBRICK, B. L. ROGERS, N. R. CHAMPNESS et P. H. BETON : *Hydrogen-Bonded PTCDA-Melanine Networks and Mixed Phases*. *J. Phys. Chem. B*, **110**:6110–6114, 2006.
- [40] J. C. SWARBRICK, J. MA, J. A. THEOBALD, N. S. OXTOBY, J. N. O'SHEA, N. R. CHAMPNESS, et P. H. BETON : *Square, Hexagonal, and Row Phases of PTCDA and PTCDI on Ag-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°*. *J. Phys. Chem. B*, **109**:12167–12174, 2005.
- [41] W. OSTWALD : *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*. *Z. Phys. Chem.*, **22**:289–330, 1897.
- [42] T. THRELFALL : *Structural and Thermodynamic Explanations of Ostwald's Rule*. *Org. Proc. Res. Dev.*, **7**:1017–1027, 2003.

Chapitre 4

Auto-assemblage de nanoparticules fonctionnalisées par chimisorption de molécules organiques

Sommaire

4.1	Auto-assemblage de NPs enrobées par AzBT	149
4.2	Contrainte mécanique sur NPs enrobées par MUDA	166
4.3	Conclusion	178
	Bibliographie	179

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons cette fois-ci à l'auto-assemblage de nanoparticules métalliques, dont la surface est fonctionnalisée par une couche dense de molécules chimisorbées. Dans un premier cas, nous étudierons le comportement des molécules d'AzBT interdigitées à l'interface entre deux nanoparticules à l'aide de la DM. Cette étude avait pour contexte le passage du courant à travers ces nanoparticules modulé par la configuration de la molécule d'AzBT. L'objectif des simulations était de comparer la stabilité de la jonction moléculaire en fonction de la configuration de la molécule AzBT, et de mettre en relation les résultats obtenus avec des observations expérimentales. Dans le deuxième cas, nous étudierons le comportement de la molécule MUDA à l'interface entre deux nanoparticules et soumise à des contraintes mécaniques, avec pour objectif de comprendre comment ces molécules réagissent, suite à une compression engendrée par une pointe AFM sur un système de plusieurs nanoparticules fonctionnalisées par cette molécule et déposées sous forme de multi-couche. La première partie de ce chapitre est basé et adapté de la publication : G. Copie et al., soumis à Phys. Chem. Chem. Phys. Molecular switching behavior in functionalized nanoparticle self-assembled monolayers.

4.1 Auto-assemblage de NPs enrobées par AzBT

4.1.1 Motivations expérimentales

Avec la miniaturisation des dispositifs électroniques, de nouveaux paradigmes pour la fabrication et l'intégration de ces dispositifs sont devenus nécessaires [1]. Ceci a donc vu l'émergence du concept d'électronique moléculaire, dans laquelle une ou plusieurs molécules servent à une fonctionnalité électronique spécifique, reproduisant toutes les fonctions typiques de la micro-électronique, tel que amplification, commutation, stockage et manipulation de données, etc. Le but des expériences étant de placer ces molécules sous forme d'un réseau, soit directement sur une surface [2, 3], soit par l'intermédiaire de nanoparticules sur lesquels seront fixées ces molécules, et ce afin d'obtenir un dispositif électronique complet [4–6]. Dans une vision encore plus à long terme, un objectif de l'électronique moléculaire, pour le moment encore utopique, est de faire en sorte que ce réseau de mo-

lécules fonctionne de la même façon que le cerveau humain et son réseau de neurones. Ceci permettrait alors de faire évoluer l'électronique du monde séquentiel, où chaque opération logique s'effectue les unes après les autres, monde dans lequel elle évolue depuis toujours, vers le monde parallèle, où l'ensemble des composants du dispositif électronique agissent simultanément. Dans ce cadre, une partie importante du projet Européen SYMONE (Synaptic Molecular Networks for Bio-Inspired Information Processing¹), est consacrée à la fabrication de réseaux auto-assemblés de nanoparticules (NPs), fonctionnalisées de manière à obtenir un lien modifiable entre ces NPs, dans le but final d'obtenir un comportement *memristif*² du système. Ce lien entre NPs est formé de molécules dont la structure doit pouvoir être modifiée de façon externe, à l'aide d'un déclencheur électrique et/ou optique, de façon à former un dispositif électronique mimant le comportement d'une synapse, c'est à dire, avec un signal de sortie dépendant de l'historique du dispositif.

4.1.2 La molécule AzBT

Parmi les nombreux types de molécules utilisées pour enrober les NPs [7–10], la molécule d'AzBT, dont la structure est donnée en figure 4.1, possède la fonction azobenzène qui présente la particularité d'avoir deux configurations différentes activables optiquement. Ces configurations diffèrent suivant la valeur de l'angle dièdre formé autour de la double liaison N-N. La plus stable des deux configurations est celle possédant un angle de 180° (configuration Trans), la deuxième (configuration Cis) correspond à un angle d'environ 10°. De plus, il est possible de passer de la forme Trans à Cis, et inversement, en éclairant les molécules par un flash laser à une longueur d'onde de 360 nm et 480 nm, respectivement (voir figure 4.2). Récemment Smaali *et al.* [11] ont démontré l'utilisation possible de cette molécule comme interrupteur moléculaire. En effet, suivant la configuration de la molécule, l'intensité du courant transmis n'est pas le même, le ratio entre la forme Cis "On" (état passant) et Trans "Off" (état bloqué) étant d'environ 7,000. Cette

1. <http://www.chalmers.se/mc2/symone-en/>

2. Le memristor est un composant électronique passif dont la résistance électrique change, de façon permanente, et réversible lorsqu'un courant lui est appliqué.

première étude s'est effectuée sur un tapis auto-assemblé de ces molécules sur une surface d'Au, contacté par une pointe d'AFM conductrice faisant office de deuxième électrode.

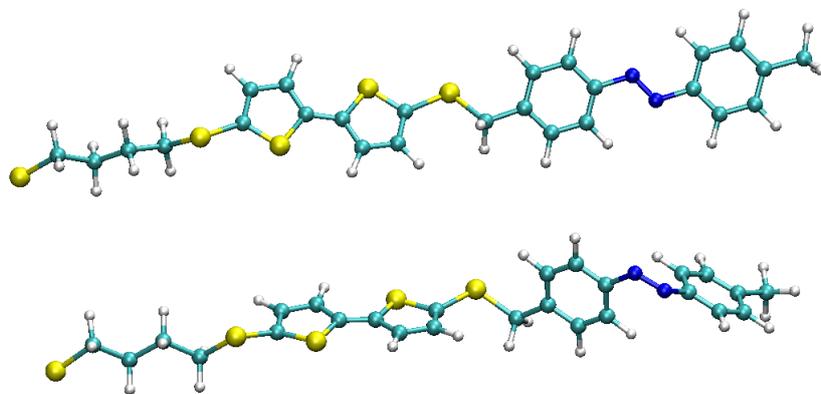


FIGURE 4.1 – Représentation de la géométrie de la molécule AzBT, sous sa forme Trans (en haut) et sous sa forme Cis (en bas). Les sphères cyans, bleues, jaunes et blanches représentent respectivement les atomes de C, N, S et H.

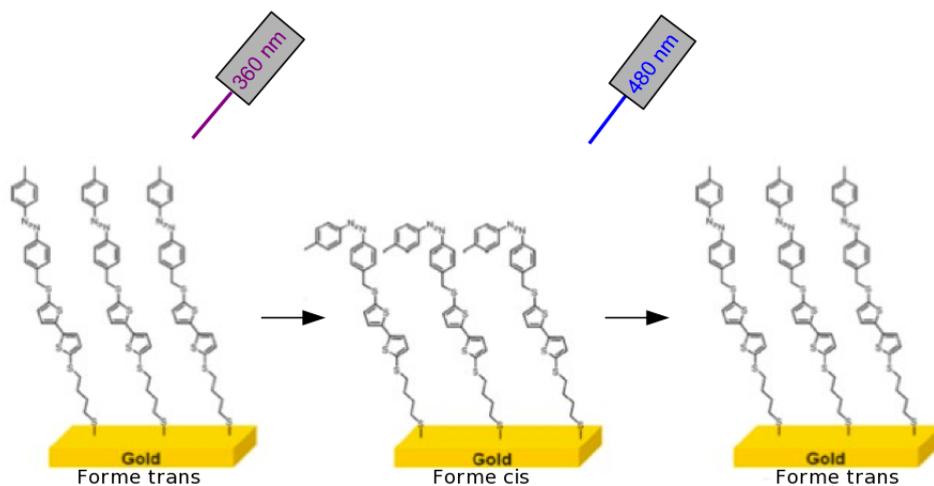


FIGURE 4.2 – Représentation schématique du passage de la forme Trans à Cis et inversement par l'éclairement de la molécule avec un flash laser à une longueur d'onde de 360 nm (Trans - Cis) ou 480 nm (Cis - Trans).

La suite de ces travaux, effectués au sein du laboratoire IEMN dans le groupe NCM (Nanostructures et composants moléculaires), et dans le cadre du projet FP7 SYMONE, a consisté à utiliser cette molécule pour fonctionnaliser des nanoparticules d'Or d'un diamètre de 10 nm, pour ensuite déposer ces NPs sous forme de réseau auto-assemblé entre deux électrodes, afin de mesurer le courant transmis à travers ce réseau comme le montre la figure 4.3.

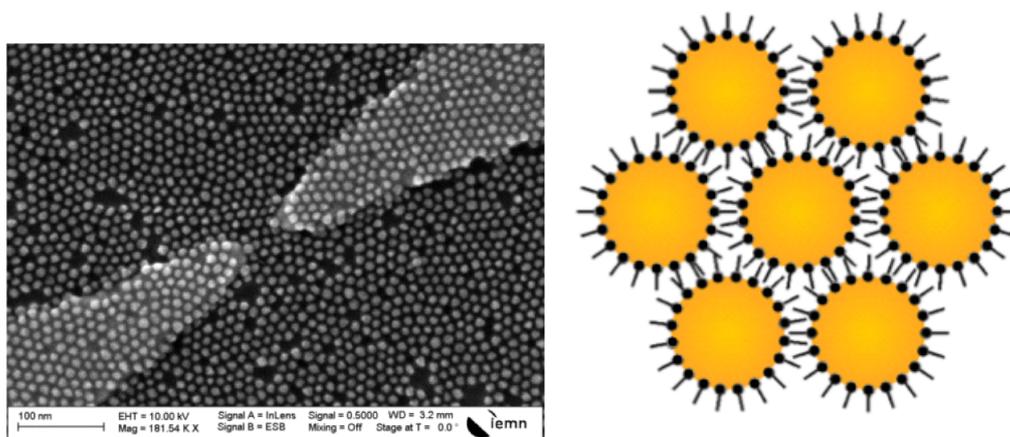


FIGURE 4.3 – A gauche : image prise au microscope électronique à balayage d'un tapis de NPs d'or fonctionnalisées par les molécules AzBT entre deux électrodes. A droite : représentation schématique du tapis de NPs (en jaune) enrobées par la molécules AzBT (traits noirs).

Les premiers résultats de ces expériences ont montré deux phénomènes marquants. Le premier est relié au ratio On / Off , diminuant de façon très importante pour ce système de NPs fonctionnalisés, passant du 7,000 observé pour le tapis dense de molécules à 600 dans le meilleur des cas. Cependant cette diminution semble inhérente à ce genre de système, comme on peut le voir dans les travaux de Van der Molen [12] avec une autre molécule. Le second phénomène observé correspond à une saturation progressive du courant suite à plusieurs commutations (Cis - Trans) des molécules : la différence au niveau de l'intensité du courant entre l'état On et Off est de plus en plus faible, en accumulant le nombre de cycles.

Afin de tenter de comprendre la raison de ces phénomènes, des simulations atomiques de NPs enrobées par la molécule AzBT utilisant la dynamique moléculaire ont été mise en place et seront décrites dans la première partie de ce chapitre.

4.1.3 Sphère parfaite

Dans une première approximation, les NPs d’Au ont été assimilées à des sphères parfaites de 10 nm de diamètre sur lesquelles nous sommes venus greffer les molécules d’AzBT comme le montre la figure 4.4. Deux systèmes de 50 molécules (25 sur chacun des secteurs sphériques en contact) ont ainsi été créés : le premier formé par des molécules d’AzBT sous leur forme Trans et le deuxième avec les molécules sous leur forme Cis. Il faut noter que dans les simulations à proprement parler, les nanosphères d’Au n’existent pas : seul des atomes d’Au au pied des molécules ont été placés selon la géométrie d’une coupe de surface sphérique (fig. 4.4), et gelés afin de bloquer les pieds des molécules. Comme dans le cas que nous avons vu précédemment (surface de Si:B), nous n’avons pas trouvé de potentiel capable de maintenir la cohésion de la structure de la NP d’Au durant les simulations de DM, c’est pourquoi nous avons fait le choix de geler les atomes d’Au, rendant donc impossible l’évaluation des possibles déformations des NPs.

Des simulations de DM ont été effectuées dans l’ensemble (NVT), avec T allant de 50 à 300K, la température étant contrôlée par un thermostat de type Langevin ; chaque simulation pour une distance donnée entre les deux NPs a été équilibrée pour 100 ps et ensuite les moyennes ont été calculées sur 1 ns, permettant au système d’explorer un grand nombre de configurations à la recherche de celle de moindre énergie. On ne peut toutefois pas exclure des changements de configurations pouvant avoir lieu sur des échelles de temps plus importantes (micro ou millisecondes), cependant la DM ne permet pas d’atteindre ces échelles de temps et d’autres méthodes sont nécessaires. Plusieurs distances inter-nanoparticules ont ensuite été testées. Une distance de 4,5 nm entre NPs a été déterminée comme étant la distance la plus favorable. Pour une distance supérieure, les molécules des deux sphères sont trop éloignées les unes des autres pour interagir, et pour une distance plus faible, des contraintes répulsives apparaissent. Cette valeur de distance est en parfait accord avec la distance moyenne de 4,5 nm, déduite à partir d’images au microscope électronique à balayage effectuées sur des réseaux auto-assemblés de ces NPs.

Afin de qualifier les interactions entre molécules (de nature essentiellement VdW), nous sommes venus calculer le degré de parallélisme des fonctions azobenzène sur toute la durée de la simulation. Pour cela nous avons calculé l'angle entre les plans formés par les fonctions azobenzène de deux molécules adjacentes (fixées sur des NPs différentes) comme décrit dans la figure 4.5.

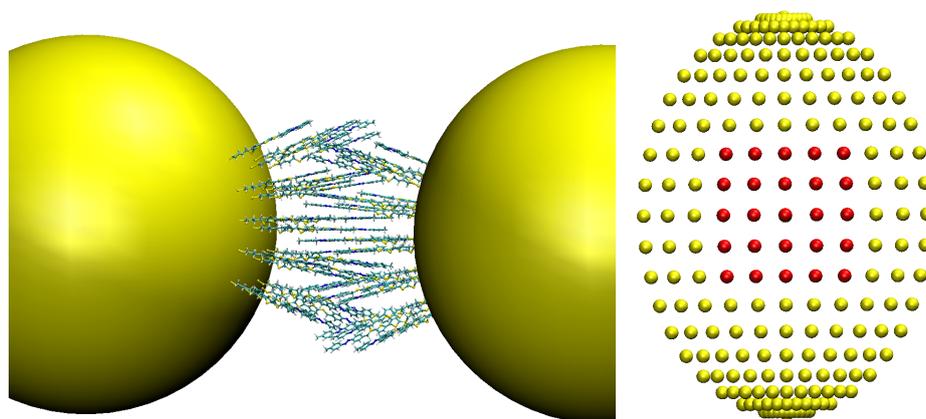


FIGURE 4.4 – A gauche : représentation graphique du système NPs fonctionnalisées par la molécule d'AzBT. Les sphères jaunes représentent les NPs d'Or. Les molécules à l'interface sont représentées par une combinaison de sphère pour les atomes et bâtons pour les liaisons. Le code couleur est le même que pour la figure 4.1. A droite : représentations de la calotte sphérique avec en rouge la position où les molécules d'AzBT ont été greffées.

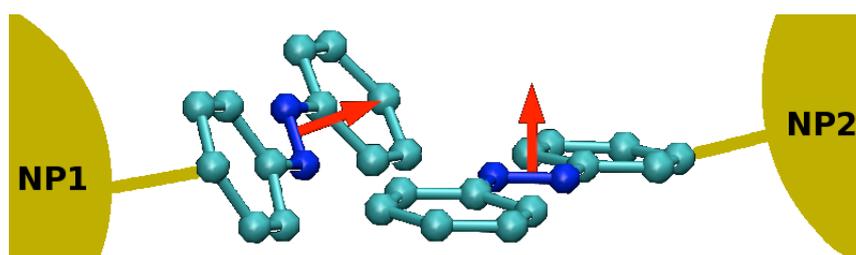


FIGURE 4.5 – Représentation des deux fonctions azobenzène adjacentes. Les flèches rouges représentent les vecteurs normaux au plan formé par chacune des fonctions. La mesure de l'angle entre ces deux vecteurs nous donne une indication du parallélisme entre les deux fonctions. Pour un angle de 0° , les fonctions azobenzène Trans sont parallèles, et pour un angle de 90° elles sont perpendiculaires. L'inverse est observé pour la forme Cis.

Toutes les 1 ps, sur une simulation de 1 ns, nous avons effectué la moyenne des valeurs des angles entre toutes les fonctions azobenzène distante de 1,2 nm au maximum l'une de l'autre. La valeur de l'angle ainsi obtenue peut être dans une certaine mesure relié

au transport des électrons d'une molécule à l'autre. En effet, plus le parallélisme sera important entre les deux fonctions azobenzène, plus le recouvrement des orbitales π sera important, augmentant ainsi la probabilité de passage des électrons. Les résultats obtenus pour les conformations Cis et Trans de la molécule sont reportés dans la figure 4.6. Pour une simulation à 100K, nous pouvons voir que l'angle moyen est peu différent d'une configuration à l'autre, avec une valeur stable autour des 50° . On observera cependant des fluctuations plus importantes pour la forme Cis, que l'on peut expliquer par la plus faible interaction entre les molécules. En effet, le repliement formé par la fonction azobenzène dans sa configuration Cis raccourcit la longueur totale de la molécules d'environ 3 \AA par rapport à la forme Trans, et en même temps créé un encombrement stérique (dans la direction transverse à l'axe de la molécule) plus important que pour la forme Trans. De ce fait, les molécules sous forme Cis et plus particulièrement les fonctions azobenzène ne peuvent interagir de façon aussi intense comparé à la forme Trans.

En chauffant les systèmes à $T = 300\text{K}$, on observe un déplacement plus important des molécules, ce qui occasionne une séparation partielle entre les surfaces des NPs pour les molécules en forme Trans, et une séparation totale pour les molécules en forme Cis (figure 4.7). Si on regarde l'angle moyen pour la molécule Trans (figure 4.6), il est peu différent de la valeur à plus basse température, mais les fluctuations sont cette fois-ci nettement plus importantes, ceci étant du à la plus grande agitation thermique.

La figure 4.7 montre les configurations finales des différents systèmes. Pour une température de 100K, les molécules sous forme Trans restent compactes, alors que pour la forme Cis, on observe déjà un affaiblissement des contacts même à cette faible température, dénotant une faible interaction entre les molécules. Cet affaiblissement se poursuit à plus haute température, jusqu'à atteindre une séparation totale des surfaces à 200K. Différemment pour la molécule Trans, l'augmentation de la température diminue le nombre de contacts entre les molécules, mais pour une température de 300K, quelques molécules restent encore en interaction.

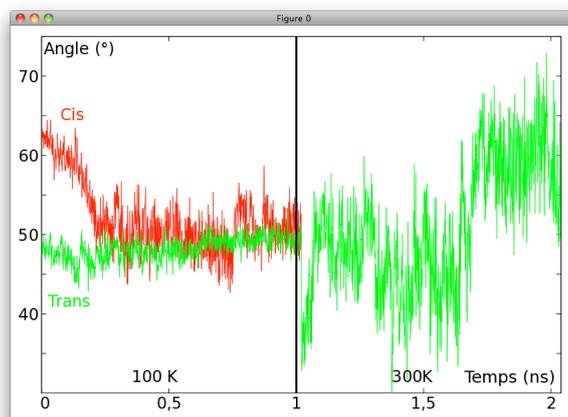


FIGURE 4.6 – Graphe représentant l'évolution de l'angle moyen entre les fonctions azobenzène au cours de la simulation. En rouge, la forme Cis, en vert la forme Trans. A gauche, résultats pour une simulation à 100K. A droite, résultat pour une simulation à 300K. A $T = 300\text{K}$, les molécules Cis sont totalement séparées, aucune corrélation n'est donc possible.

4.1.4 Sphère facettée

Dans notre première approximation, nous avons considéré des NPs sphériques. Or, pour une taille aussi petite que 10 nm, la forme des nanoparticules d'Or devrait s'éloigner d'une sphère parfaite [13]. En effet, pour ces petites tailles, l'énergie libre liée à la croissance des NPs, favorise le développement de facettes (111) ce qui conduit à des NPs ayant des formes d'icosaèdre ou d'octaèdre. Evidemment ce type de détails n'est pas observable au cours de nos expériences, et demandent plutôt de la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM).

Afin d'évaluer l'influence de cette forme des NPs sur l'interaction entre les molécules d'AzBT, nous avons construit de nouveaux systèmes, cette fois-ci en prenant des plans d'atomes d'Or (111) sur lesquels nous sommes venus greffer 37 molécules (respectivement 20 et 17 sur chaque surface) (figure 4.8). Le graphe présenté en figure 4.9 montre l'évolution de l'angle entre fonctions azobenzène pour les deux configurations Cis et Trans au cours de simulations de DM à des températures différentes. Pour une température de 100K, la valeur moyenne de l'angle est cette fois-ci légèrement plus élevée pour la forme Cis avec une valeur d'environ 58° comparé au 53° de la forme Trans. Pour rappel, pour les NPs sphériques, la valeur trouvée était de 50° pour les deux configurations.

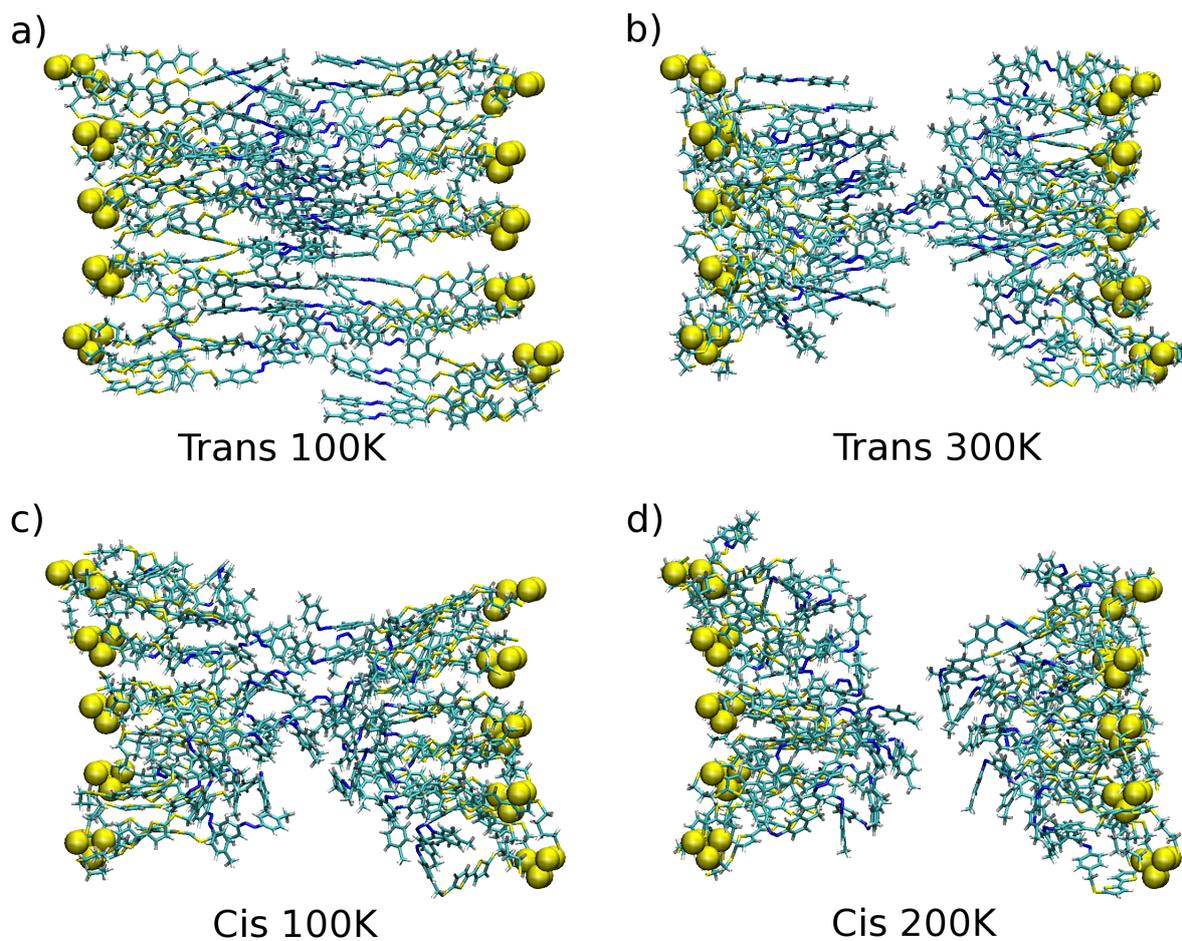


FIGURE 4.7 – Configurations finales des systèmes NPs fonctionnalisés par la molécule d’AzBT sous ces formes Cis et Trans. Les atomes d’Au sont représentés par les sphères jaunes et les molécules d’AzBT par les bâtons dont le code couleur est le même que précédemment. (a) et (c) formes Trans et Cis à 100K, (b) forme Trans à 300K, (d) forme Cis à 200K. Les simulations ont été effectuées pour une durée de 1 ns.

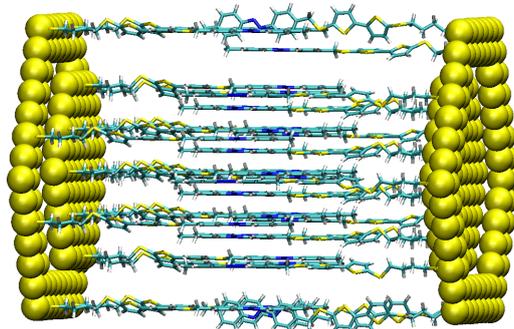


FIGURE 4.8 – Configurations initiales du système molécules d’AzBT sous sa forme Trans (utilisée à titre d’exemple) pour un plan d’Au (111). Les sphères jaunes représentent les atomes d’Or.

Autre différence importante, en augmentant la température, on observe cette fois-ci un maintien plus prononcé des interactions entre molécules. En effet, même pour une température de 300K, et contrairement aux simulations sur sphère, des molécules sous forme Cis restent en interaction (figure 4.10). De même pour la forme Trans, le nombre de molécules restant en contact les unes des autres est plus important. Cette modification peut s’expliquer par le plus grand nombre de molécules à égale distance les unes des autres, permettant ainsi une plus grande surface de contact entre celle-ci, et donc une plus forte énergie d’interaction.

Si maintenant on s’intéresse à la périphérie des réseaux, on pourra observer un repliement des molécules vers la surface de plus en plus important avec l’augmentation de la température. Ce phénomène peut s’expliquer par la combinaison entre deux facteurs : une attraction VdW de la surface d’Au, qui pousse la molécule à s’adsorber ; ainsi qu’un nombre plus petit de contacts avec des molécules voisines, comparé aux molécules centrales. Ce dernier facteur étant fonction de la taille du système simulé, il est possible que ce repliement observé des molécules soit donc un artefact de simulation. Afin de résoudre ce problème, des systèmes de taille supérieure ont donc été construits et simulés par DM.

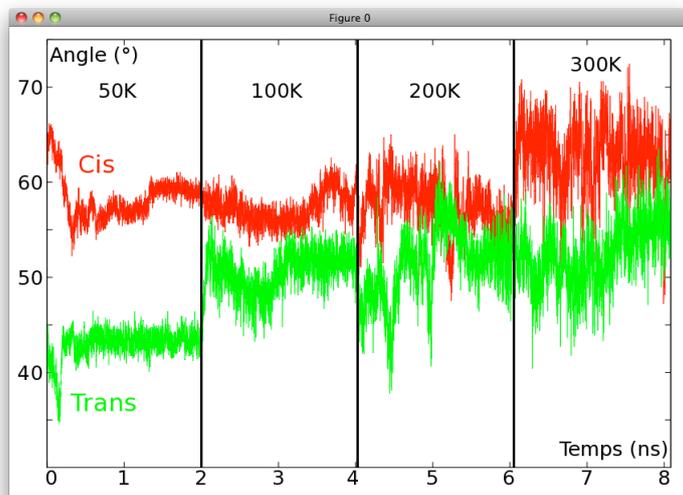


FIGURE 4.9 – Graphe représentant l'évolution de l'angle moyen entre les fonctions azobenzène au cours de la simulation. En rouge la forme Cis, en vert la forme Trans. De gauche à droite, la température de simulation augmente passant de 50K à 100K puis 200K pour finir à 300K.

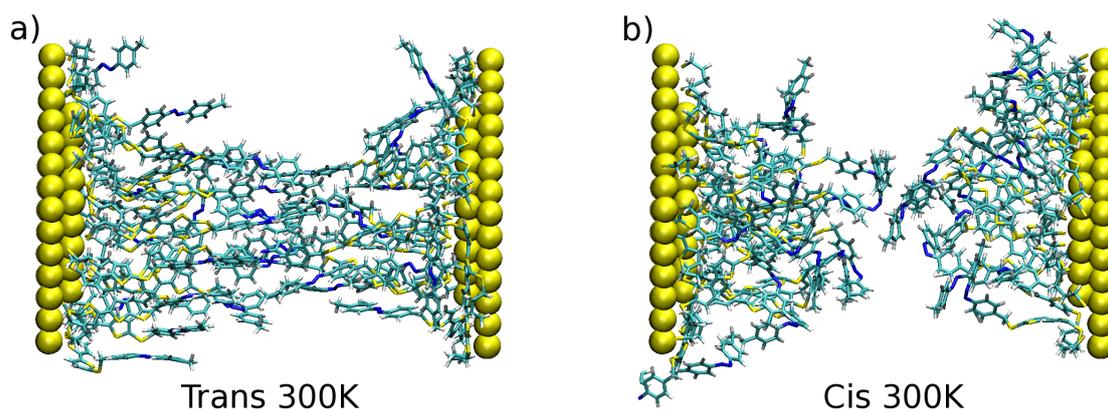


FIGURE 4.10 – Configurations finales des systèmes AzBT (a) Trans et (b) Cis sur facette Au (111). Les simulations sont effectuées à 300K pour une durée de 2 ns.

4.1.5 Système de trois NPs

Les figures 4.11 et 4.12 montrent les différents systèmes NPs / AzBT construits. Cette fois-ci, nous avons fait le choix de simuler un ensemble de trois NPs en interaction (au lieu de deux dans les simulations précédentes) afin de modéliser au mieux l'environnement dans lequel évoluent les molécules d'AzBT. Deux formes de NPs ont été sélectionnées, la forme icosaèdre et la forme octaèdre, et ceci afin de représenter le plus fidèlement possible la forme plausible de NPs d'Or à cette échelle. Un total de 429 et 1698 molécules ont été greffées sur les NPs ayant la forme d'icosaèdre et d'octaèdre respectivement. Tout comme précédemment, la totalité des structures d'Or n'a pas été simulée, seules les surfaces en interactions ont été conservées. A noter que, ces NPs ont été orientées de manière arbitraire l'une par rapport à l'autre. Dans le cas des icosaèdres, l'interface entre deux NPs n'étant pas parallèle, plusieurs distances interparticules peuvent correspondre avec la distance expérimentale de 4,5 nm. Dans les simulations, nous avons essayé cette distance comme étant à la fois la plus petite, la plus grande, voire intermédiaire entre NPs.

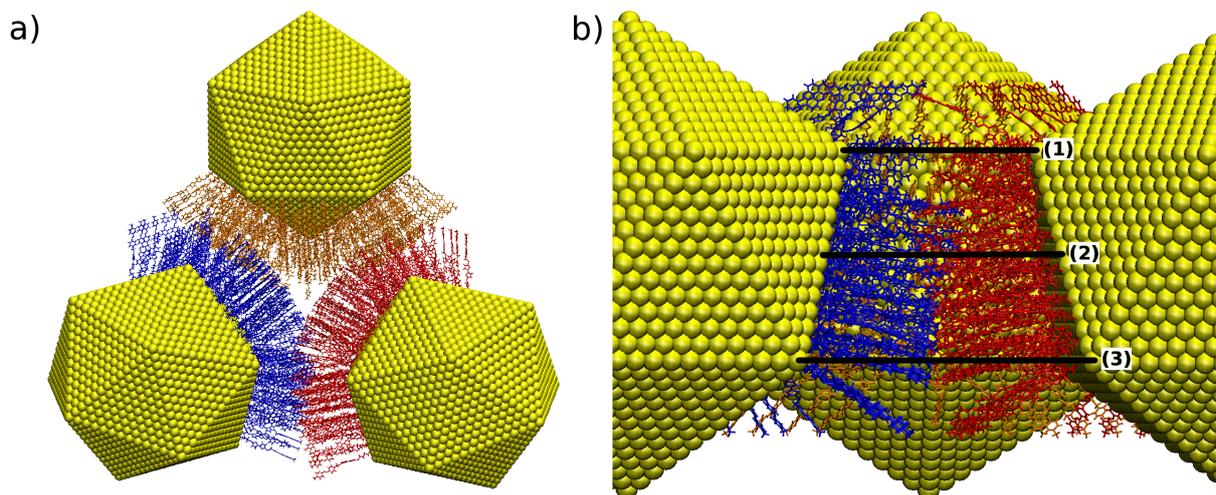


FIGURE 4.11 – Représentation graphique du système de trois NPs d'Or sous forme d'icosaèdre fonctionnalisés par la molécule AzBT en interaction. Les sphères représentent les atomes d'Or de surface. Les molécules ont été représentées sous forme de bâton de couleur différentes suivant la NP sur laquelle elles sont greffées. (a) Vue de dessus. (b) Vue de côté. Les lignes numérotées (1), (2) et (3) sur la figure (b) montrent les différentes positions auxquelles les distances entre NPs ont été mesurées.

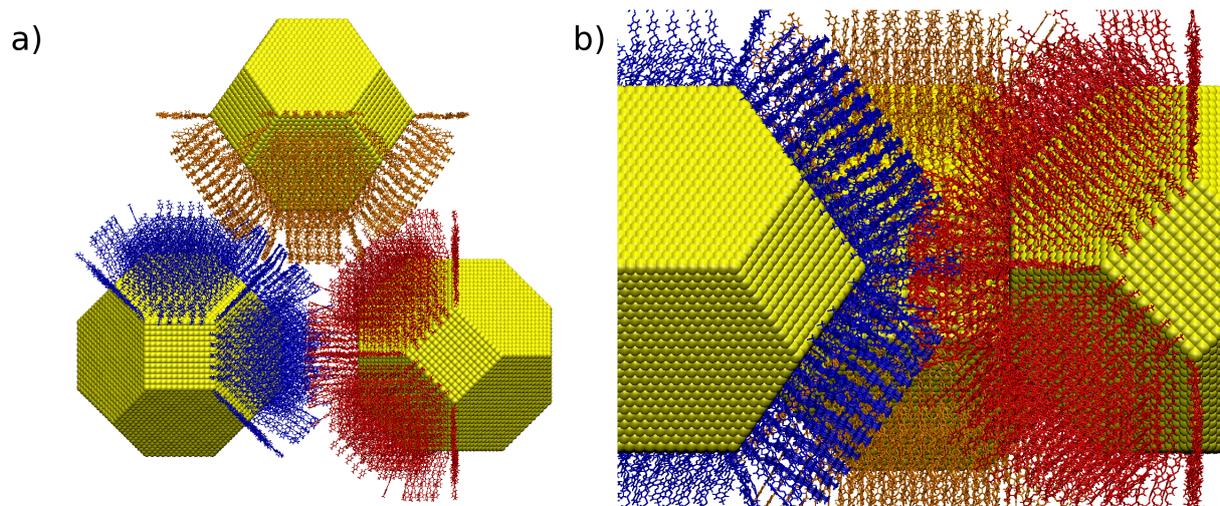


FIGURE 4.12 – Représentation graphique du système de trois NPs d'Or sous forme d'octaèdre fonctionnalisés par la molécule AzBT en interaction. Les sphères représentent les atomes d'Or de surface. Les molécules ont été représentées sous forme de bâton de couleur différentes suivant la NP sur laquelle elles sont greffées. (a) Vue de dessus. (b) Vue de côté.

Stabilité des jonctions AzBT-NPs pour des icosaèdres

Nous avons effectué des simulations pour : (1) distance NP-NP mesurée aux arêtes (voir figure 4.11 (b)) égale à 4,5 nm ; (2) même distance NP-NP, mais mesurée au centre ; (3) même distance NP-NP, mais mesurée aux arêtes les plus éloignées. Et ceci pour les deux configurations Cis et Trans des deux molécules, ce qui fait six simulations différentes à chaque température.

Les simulations effectuées pour le cas (1) en forme Cis montrent une séparation nette entre les surfaces de NPs, même à faible température. Ce cas (1) n'a donc pas donné lieu à d'analyse ultérieure pour les deux conformations Cis et Trans. La figure 4.13 nous montre la configuration finale des quatre autres systèmes simulés. Pour chacun d'entre-eux, le calcul de l'angle moyen entre fonctions azobenzène a été effectué (figure 4.14). On observe toujours la même différence entre la forme Trans et Cis de la molécule, avec une valeur de l'angle légèrement plus élevée pour la forme Cis (59° contre 54° pour la forme Trans). On constate également que la distance entre NPs n'influence pas de manière significative la valeur de cet angle.

Pour chacun de ces systèmes, une estimation de l'interdigitation des molécules a été

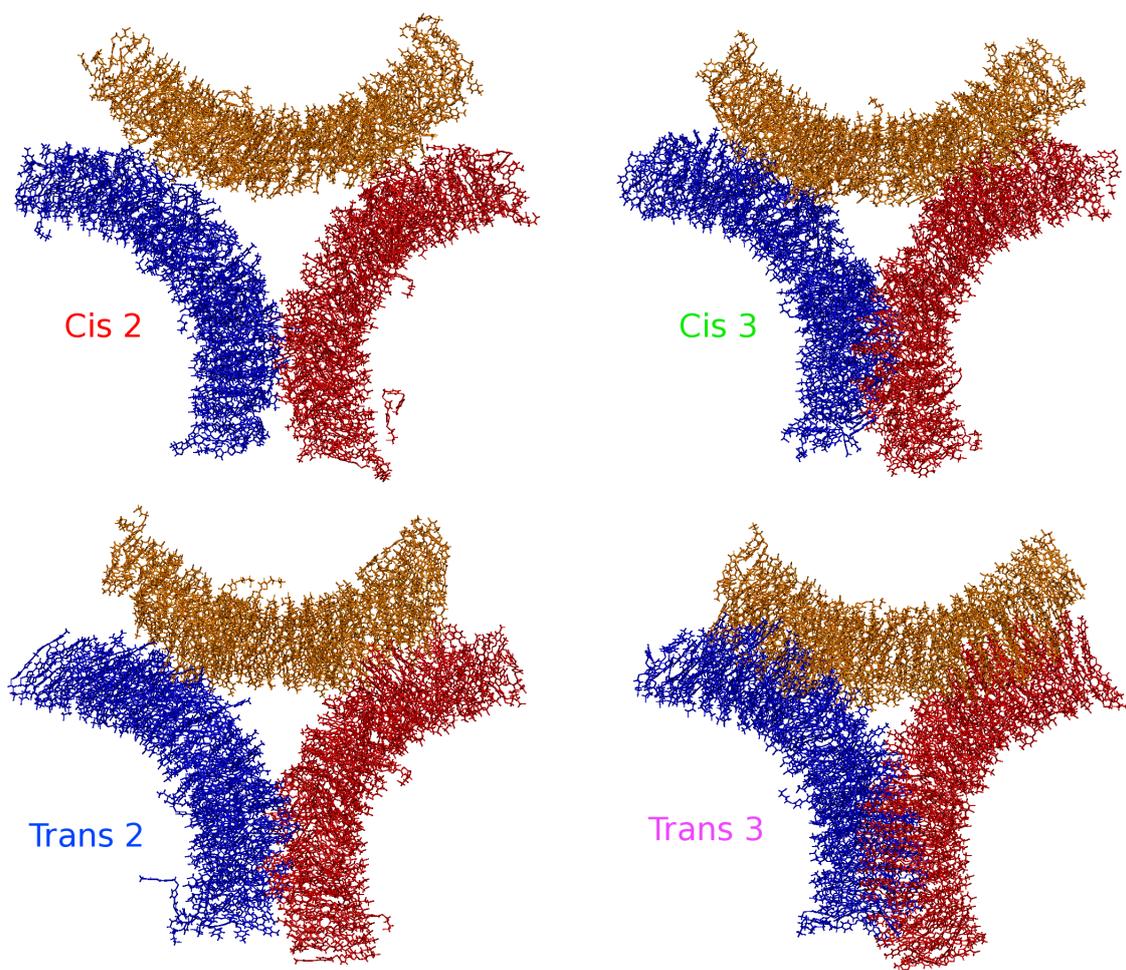


FIGURE 4.13 – Configuration après 2 ns de simulation par DM pour les quatre systèmes étudiés (cas (2) et (3), voir texte). Nous pouvons voir qu'à la fois, la surface de contact et l'interdigitation des molécules est plus importante dans le cas de la forme Trans de la molécule.

effectuée. La figure 4.15 nous montre l'évolution du nombre total de molécules interdigitées dans l'ensemble du système, en fonction de la température, pour les quatre configurations. Dans tous les cas, l'interdigitation diminue avec l'augmentation de la température, ce qui s'explique par la plus grande liberté de mouvement des molécules. On observe également qu'à distance équivalente entre NPs, le nombre de molécules interdigitées est supérieur pour la forme Trans, ce qui s'explique à la fois par la longueur de la molécule un peu plus grande, qui permet d'augmenter les interactions entre molécules ; mais aussi par le plus faible encombrement pris par cette configuration, qui là encore favorise le rapprochement des molécules et donc leurs interactions.

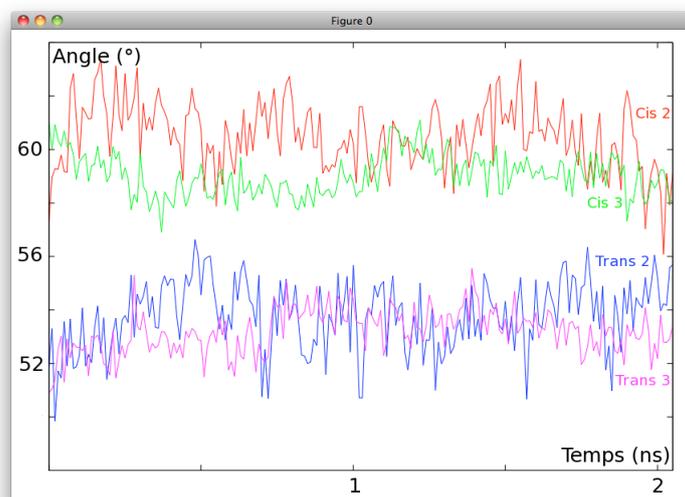


FIGURE 4.14 – Graphe représentant l'évolution de l'angle moyen entre les fonctions azobenzène durant une simulation en DM de 2 ns à 300K. Les courbes rouge (Cis2) et bleue (Trans2) correspondent aux systèmes où la distance de 4,5 nm est la distance intermédiaire entre NPs. Les courbes verte (Cis3) et rose (Trans3) correspondent quant à elles, à une distance maximale de 4,5 nm entre NPs.

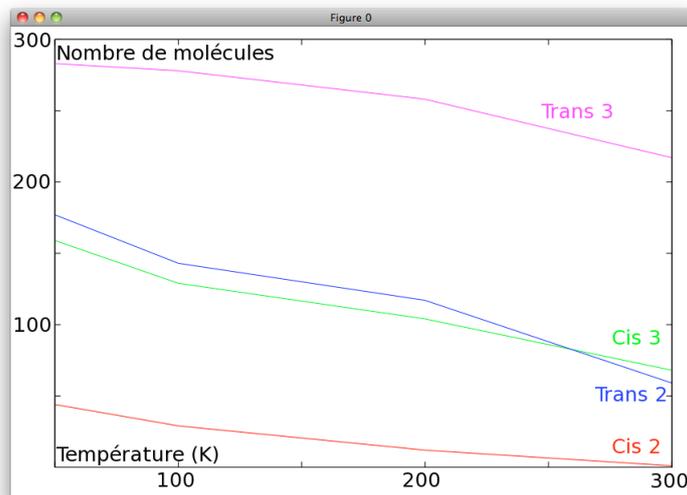


FIGURE 4.15 – Graphe représentant l'évolution du nombre moyen de molécules interdigitées en fonction de la température pour les quatre différents systèmes simulés. Ce résultat tend à indiquer la sensibilité de la stabilité de la jonction en fonction de la température.

Stabilité des jonctions AzBT-NPs pour des octaèdres

A l'heure de l'écriture de ce rapport, les simulations sont en cours. Les premiers résultats obtenus pour une température de 50K, nous donne un angle moyen plus faible dans les deux cas. On obtient une valeur de 47° et 56° pour les formes Trans et Cis respectivement. L'interdigitation des molécules est faible dans les deux cas, avec un nombre de molécules interdigitées de 107 et 24 pour respectivement les formes Trans et Cis.

4.1.6 Conclusion pour AzBT sur NPs

En résumé, à l'aide de la dynamique moléculaire, nous avons simulé le comportement d'un système de molécules d'AzBT à l'interface entre NPs d'or sur lesquelles ces molécules sont greffées. La molécule d'AzBT possède une fonction azobenzène qui présente deux configurations stables, Cis et Trans. Les simulations ont démontré que la forme Trans de la molécule conduit à une interaction plus stable du système, qui s'explique par des interactions plus nombreuses et plus intenses entre les molécules liées directement à la configuration spatiale de la fonction azobenzène moins encombrante dans le cas Trans.

Au vue de ces résultats, la baisse du ratio observée expérimentalement entre un système de molécules sur surface et un système de molécules sur NPs peut s'expliquer par deux phénomènes. Le premier concerne la surface de contact, qui est plus importante dans le cas de la forme Trans de la molécule : les électrons ont donc une probabilité plus grande de passer par effet tunnel d'une NP à l'autre. Le deuxième phénomène concerne l'interdigitation de la forme Trans de la molécule. Dans la mesure effectuée sur surface [11], le contact entre l'électrode et la fonction azobenzène se fait de façon perpendiculaire. De cette façon les orbitales π de cette fonction ne peuvent pas intervenir dans le passage des électrons entre l'électrode et la molécule. Or, dans le cas de NPs, l'interdigitation entraîne par contre un certain degré de parallélisme entre les fonctions azobenzène de deux molécules adjacentes. Cette configuration permet donc aux orbitales π d'intervenir dans le

passage du courant, ce qui augmente encore la probabilité de passage des électrons d'une NP à l'autre. Ces deux effets cumulés (surface + interdigitation), intervenant de manière plus favorable dans le cas de la forme Trans comparé à la forme Cis, peuvent donc expliquer, du moins qualitativement la baisse de ratio On / Off observée expérimentalement.

Pour ce qui est de la saturation du courant, en se basant sur les simulations nous pouvons imaginer le scénario suivant (voir figure 4.16). Le passage de la forme Trans à Cis tend à éloigner les molécules les unes des autres (occasionnant des forces VdW attractives entre NPs), alors que l'inverse se produit quand on passe de la forme Cis à Trans. Ce mouvement répété des molécules, couplé à la géométrie du système, conduit les molécules dans des configurations où l'espace nécessaire pour passer de la forme Trans à Cis et inversement devient de plus en plus contraint. Il arrive un moment où le changement de configuration n'est plus possible pour certaines molécules, et le système se fige progressivement dans un état où les formes Trans et Cis coexistent, amenant ainsi à un courant qui se stabilise à une valeur constante. Il faut noter que cette explication présume un certain degré de mobilité des NPs sur la surface (une couche mince de SiO_2 amorphe sur $Si(bulk)$), et donc une estimation de la différence d'énergie entre attraction VdW NP-NP et force d'adhésion NP-surface est nécessaire pour supporter ce scénario.

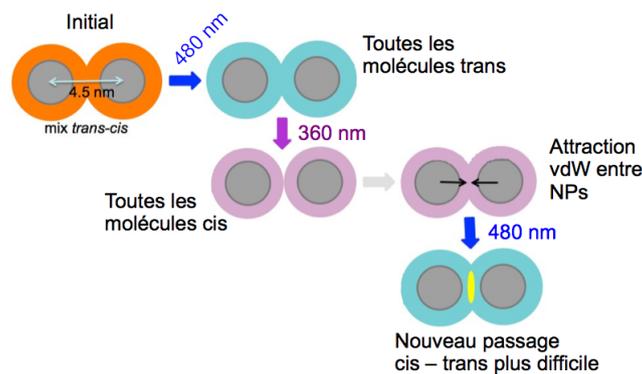


FIGURE 4.16 – Représentation schématique du mécanisme imaginé pour expliquer la saturation du courant suite à plusieurs commutations de la molécule. Le passage de la forme Trans à Cis, occasionne un éloignement des molécules suite au raccourcissement de celle-ci (environ 3 Å). Pour compenser, les NPs se rapprochent légèrement par attraction VdW entre les molécules. Le retour à la forme Trans est rendu plus difficile à cause d'un encombrement stérique occasionné par le rapprochement des molécules.

4.2 Contrainte mécanique sur NPs enrobées par MUDA

A la base des systèmes tels que les écrans tactiles, on trouve un mécanisme capable de convertir une pression en une génération de courant dans un matériau [14, 15]. Au sein du laboratoire IEMN, des chercheurs du groupe Physique (équipe Electrostatique et Physique des Nanostructures) ont étudié de façon expérimentale un nouveau matériau à base de NPs d’Au fonctionnalisées par la molécule MUDA (acide 11-mercaptopundecanoïque) déposé en multi-couche, afin d’en étudier les propriétés mécaniques. A l’aide d’un microscope à force atomique (AFM), ils sont venus appuyer la pointe de façon locale sur le système avec une force connue, et ont ensuite mesuré le déplacement vertical de la pointe suite à cette force (figure 4.17). Ce type d’expérience nous a amené à essayer des simulations de MD, car le système modèle développé pour l’étude précédente, d’auto-assemblage de NPs enrobées, est très similaire à celui-ci.

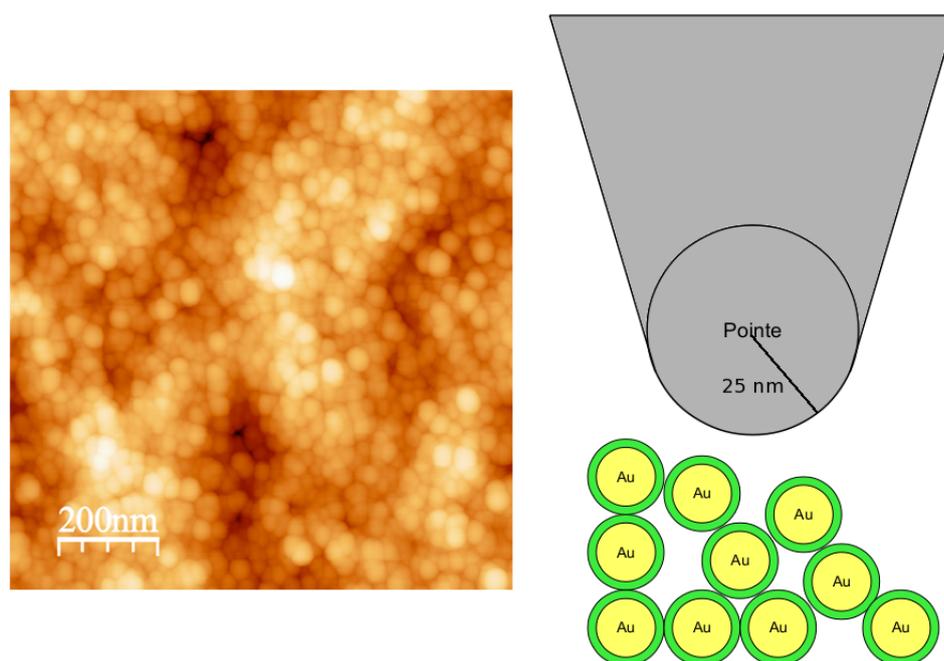


FIGURE 4.17 – A gauche : image AFM de la topographie d’un système de NPs fonctionnalisées par la molécule MUDA et déposée sous forme de multi-couches. Le dégradé de couleur indique la hauteur mesurée variant de 0 nm en noir à 32 nm en blanc. A droite : représentation schématique du système de NPs multi-couches et de la pointe AFM. La partie verte autour des NPs représente la couche moléculaire. Le nombre de couche ainsi que l’arrangement est arbitraire mais les proportions sont à peu près respectées.

Afin de pouvoir analyser les résultats expérimentaux d'un point de vue macroscopique, deux modèles mathématiques existent pour décrire le système, mais sont fondamentalement différents : le modèle de Hooke [16] et le modèle de Hertz [17] (voir figure 4.18). Dans le modèle de Hooke, la déformation induite dans le matériau est proportionnelle à la force appliquée en considérant une variation de la surface de contact faible. Ceci est valable pour un matériau relativement dur, ou pour une faible intensité de la force appliquée. Le modèle de Hertz, considère par contre une surface de contact qui va augmenter avec la force appliquée, ce qui est le cas pour un matériau suffisamment mou, ou pour des forces élevées. Il faut noter que ces deux modèles ont été développés pour décrire des matériaux continus. Dans le cas de NPs fonctionnalisées cette hypothèse est-elle toujours valable ?

En effet les molécules greffées sur des NPs sont capables de s'interdigiter à l'interface, comme nous l'avons vu dans la section 4.1, ce qui nous amène à un système dont les caractéristiques sont différentes de celles décrites dans les modèles de Hooke et de Hertz (figure 4.18), le matériau (couche moléculaire) étant très hétérogène. L'objectif des derniers travaux de cette thèse a donc été de modéliser un système de NPs fonctionnalisées par la molécule MUDA, afin de déterminer la configuration des molécules MUDA à l'interface entre NPs, et si possible calculer les propriétés mécaniques d'un tel système.

La molécule MUDA (figure 4.19) est formée d'une chaîne carbonée de 10 atomes à laquelle on trouve à une extrémité une fonction acide carboxylique et à l'autre une fonction thiol. La distance entre l'atome de soufre et l'atome de carbone de la fonction acide carboxylique est de 1,4 nm. Notre étude ayant pour but d'étudier le système soumis à une force de compression, la densité de molécules greffées sur les NPs est une donnée très importante. Malheureusement, mesurer de façon expérimentale la densité des molécules sur une NP n'est pas quelque chose de facile, et on trouve peu de ces valeurs dans la littérature. Hinterwirth *et al.* [8] ont tenté d'estimer la densité de plusieurs types de molécules organiques sur des NPs d'Au, dont la molécule MUDA. Une densité de $5,7 \pm$

0,13 mol.nm⁻² a été trouvée, et c'est donc cette valeur de densité que nous viserons pour notre système.

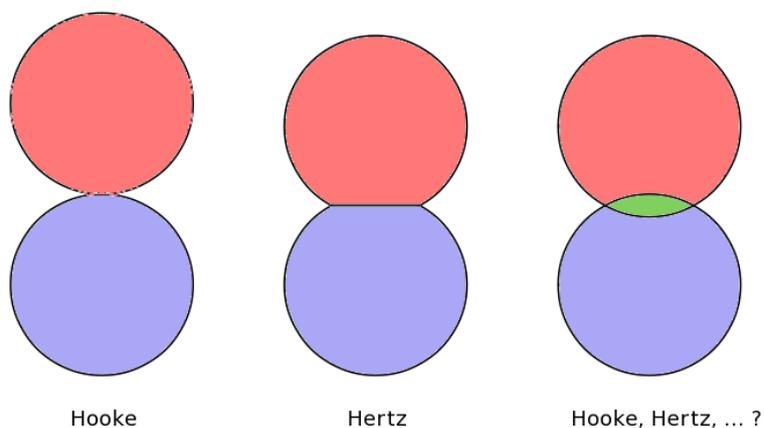


FIGURE 4.18 – Représentation schématique des interactions possibles entre sphères et le modèle mathématique correspondant.

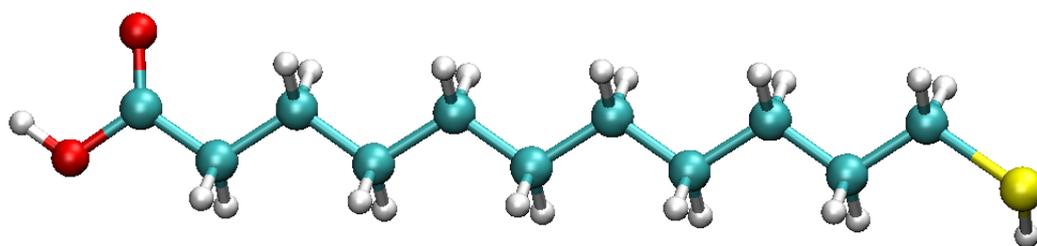


FIGURE 4.19 – Représentation sous forme de bâtons et de sphères de la molécule MUDA. Les atomes de carbone, hydrogène, oxygène et soufre sont respectivement représentés sous forme de sphères de couleur cyans, blanches, rouges et jaunes.

La figure 4.20 nous montre la structure initiale du système modélisé. Un total de 296 molécules ont été fixées recouvrant une surface approximative de $2 \times 27,3 \text{ nm}^2$, soit une densité de $5,4 \text{ mol.nm}^{-2}$, très proche de la valeur expérimentale estimée.

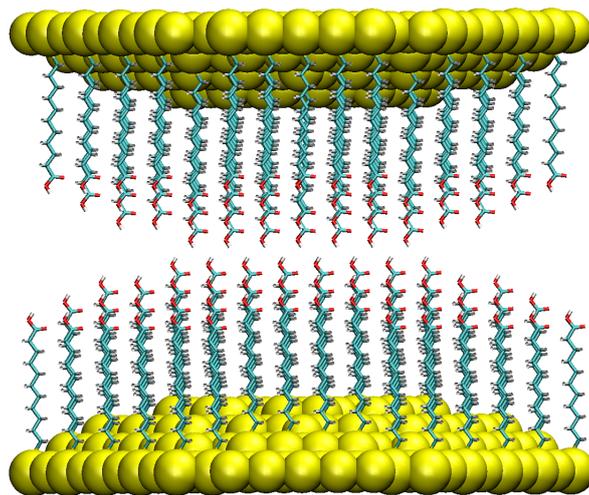


FIGURE 4.20 – Représentation du système initial de molécules MUDA greffées sur les NPs d'Or. Les atomes d'or sont représentés sous la forme de sphères jaunes. Les molécules MUDA sous forme de bâtons avec le même code de couleur que pour la figure précédente 4.19.

4.2.1 Distance d'équilibre

Pour déterminer la distance d'équilibre entre les deux NPs, nous avons procédé de la façon suivante. Initialement nous avons placé les NPs à une distance de 3,8 nm l'une de l'autre. Cette distance choisie de façon empirique permet aux molécules fixées sur des NPs différentes d'être suffisamment proches pour interagir légèrement les unes avec les autres. Nous sommes ensuite venus par petit déplacement successif ($0,2 \text{ \AA}$) suivi à chaque fois d'une relaxation (10 ps à 10K), diminuer la distance entre les NPs. Arrivé à une distance de 3,1 nm, et ce jusqu'à une distance de 1,9 nm séparant les NPs, nous avons effectué par pas de 1 \AA , une série d'équilibrations suivie de simulations de dynamique moléculaire à température croissante jusqu'à 300K, afin de laisser aux molécules la possibilité de se réarranger pour trouver leurs états d'équilibre. Nous avons ensuite refroidi progressivement notre système jusqu'à 0K puis récupéré les informations sur l'énergie potentielle totale

du système, que nous avons finalement tracé en fonction de la distance entre NPs (figure 4.21). Sur cette courbe, nous pouvons observer qu'un minimum d'énergie potentielle est atteint pour une distance de 2,7 nm entre les deux NPs. Pour des distances NP-NP plus petites, l'interaction entre les molécules devient rapidement très répulsive, à cause des déformations moléculaires et des interactions électrostatiques. Par contre pour une distance NP-NP plus élevée, les interactions entre les molécules se font de moins en moins nombreuses ce qui conduit à une diminution progressive de l'énergie potentielle. La partie répulsive de cette courbe sera étudiée plus avant (Section 4.2.2).

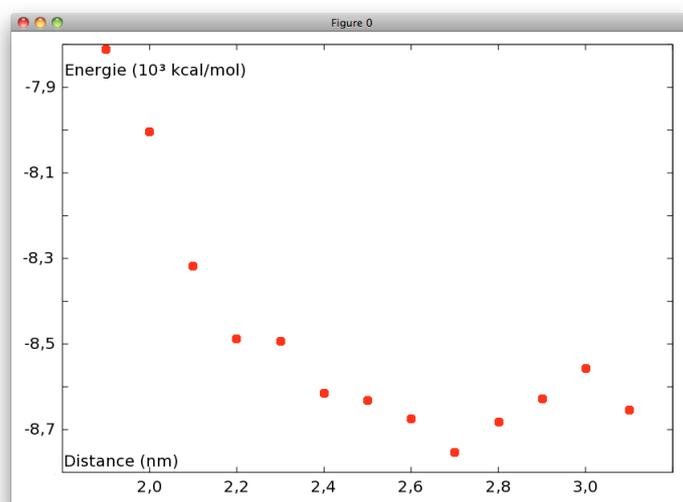


FIGURE 4.21 – Graphe représentant l'énergie potentielle totale à 50K en fonction de la distance entre les deux NPs. Le minimum d'énergie est obtenu pour une distance de 2,5 nm.

Pour évaluer la justesse de nos simulations, nous avons comparé notre distance d'équilibre calculée, avec une estimation de cette même distance obtenue à partir d'analyse d'images prise à l'aide d'un microscope électronique à transmission (figure 4.22). Une valeur moyenne de 2,5 nm est obtenue à partir de ces images, ce qui correspond plutôt bien à notre valeur calculée.

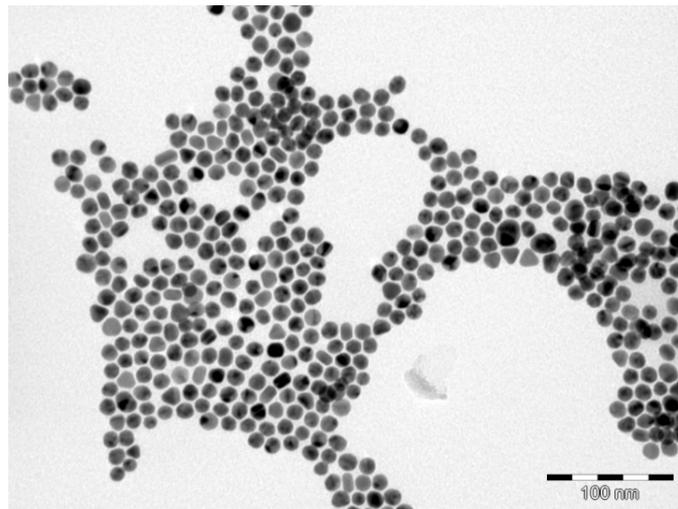


FIGURE 4.22 – Image au microscope électronique à transmission d’un assemblage de NPs d’or fonctionnalisés par la molécule MUDA.

Si nous regardons maintenant la configuration du système pour cette distance d’équilibre (figure 4.23), nous pouvons voir que les molécules fixées sur des NPs différentes ne se mélangent que très peu. Ceci peut s’expliquer par deux phénomènes : tout d’abord la densité des molécules sur les NPs qui laisse peu de place à l’interdigitation des molécules mêmes. Mais également la configuration prise par les molécules qui ne conservent pas une structure linéaire, mais ont plutôt tendance à se replier en formant une hélice. La combinaison de ces deux phénomènes induit un encombrement de la surface qui ne permet pas une interdigitation importante des molécules, contrairement à ce que nous avons pu voir dans la partie précédente avec les molécules d’AzBT.

4.2.2 Compression du système

Intéressons nous maintenant à modéliser la compression du système, c’est à dire pour une distance entre NPs inférieure à 2,7 nm (la distance d’équilibre déterminée précédemment en figure 4.21). La figure 4.24 nous montre les contributions des interactions VdW et électrostatique à l’énergie potentielle totale de chacune des NPs séparément. Nous observons que ces deux contributions sont de moins en moins attractives quand on approche les deux NPs l’une de l’autre.

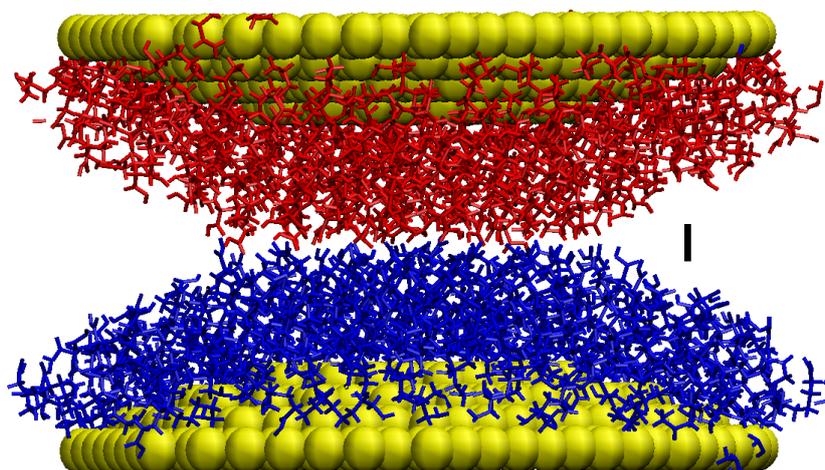


FIGURE 4.23 – Représentation du système MUDA sur NPs après équilibration à 50K. Les sphères jaunes représentent les atomes d’or, les molécules sont représentées sous forme de bâtons bleus et rouges. On peut voir que les molécules ne s’interdigitent pas. Le trait noir indique la couche considérée dans le calcul de la surface de contact entre les deux NPs.

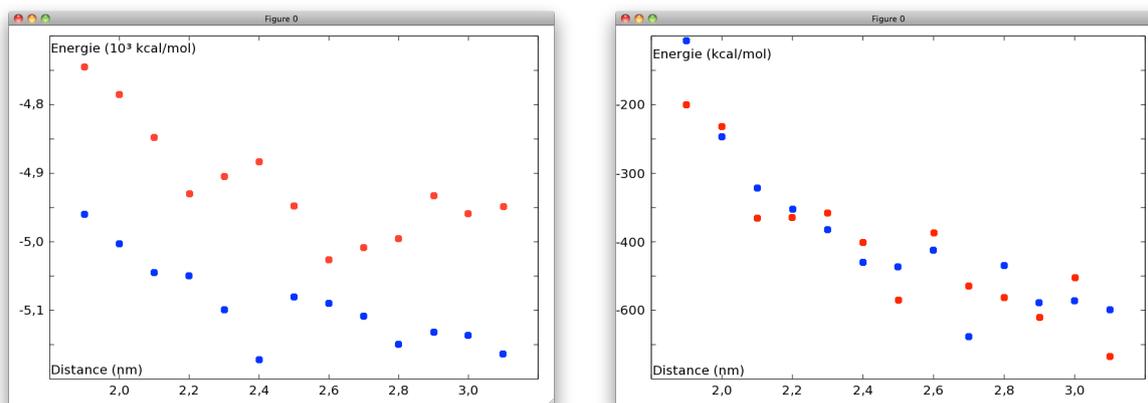


FIGURE 4.24 – Evolution de l’énergie liée aux interactions VdW (à gauche) et électrostatique (à droite) en fonction de la distance entre les NPs pour chacune des NPs.

Si on considère maintenant l'énergie d'adhésion entre les deux NPs (figure 4.25) :

$$E_{Ad} = \frac{2\gamma - E_{Tot}}{S}, \quad (4.1)$$

avec γ l'énergie de surface libre, E_{Tot} l'énergie du système total en interaction, et S la surface de contact, nous observons cette fois-ci une attraction qui évolue linéairement, que ce soit pour les interactions électrostatiques ou VdW. Ceci s'explique par le plus grand nombre de contacts qui se forment entre les 2 NPs à mesure qu'elles se rapprochent l'une de l'autre. Nous pouvons donc en conclure que la répulsion observée entre les NPs est causée par des répulsions qui se développent à l'intérieur de la couche de molécules fixées sur les NPs. A noter que comme précédemment pour la molécule d'AzBT, les surfaces d'Au sont rigides, celles-ci ne pouvant donc pas se déformer sous l'action des contraintes mécaniques.

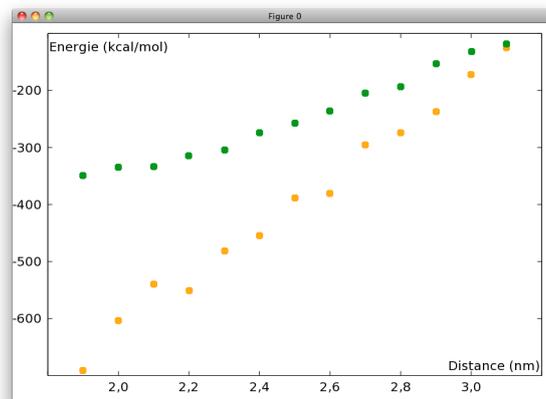


FIGURE 4.25 – Graphe montrant l'évolution de différentes contributions à l'énergie d'adhésion des deux NPs. En orange la contribution VdW en vert la contribution électrostatique.

Estimation du module d'élasticité

Ces simulations de DM nous permettent d'estimer une des propriétés macroscopiques d'un tel système, le module de Young efficace. Nous avons vu précédemment que plusieurs modèles existent pour calculer cette valeur en fonction du comportement du système quand celui-ci est soumis à une force de compression. L'interdigitation des molécules étant très faible, nous sommes dans un cas où nous pouvons donc considérer le système dans sa globalité comme deux sphères séparées interagissant l'une avec l'autre.

Que ce soit le modèle de Hooke ou celui de Hertz, la surface de contact entre les deux NPs est une donnée indispensable. Nous avons donc estimé cette valeur en mesurant le rayon du disque de contact entre les deux NPs. En pratique, ce rayon a été estimé en mesurant la distance maximale entre deux atomes se situant dans une couche de 4 Å, autour du milieu de l'interface entre les deux NPs d'Au (figure 4.23). Cette valeur de 4 Å, a été estimée de façon empirique, en observant le système pour différentes distance inter-NPs. La courbe présentée en figure 4.26, nous montre l'évolution de ce rayon en fonction de la distance entre les NPs. Nous observons une augmentation linéaire de ce rayon à mesure que les deux NPs se rapprochent l'une de l'autre. Nous noterons que pour la distance d'équilibre de 2,7 nm, la surface de contact n'est pas nulle, contrairement à un modèle de sphère en interaction. Ceci s'explique par la nature de notre système : en effet, la présence de la couche moléculaire engendre l'apparition d'interactions attractives qui n'existent pas pour des sphères uniformes.

Autour de la distance d'équilibre entre les deux NPs, la variation de la surface de contact est assez faible, il est donc possible d'appliquer le modèle de Hooke. Dans ce modèle, la force F est proportionnelle au produit de la longueur de compression du système $\Delta l = l - l_0$ par sa constante de raideur k :

$$F = k \cdot \Delta l. \quad (4.2)$$

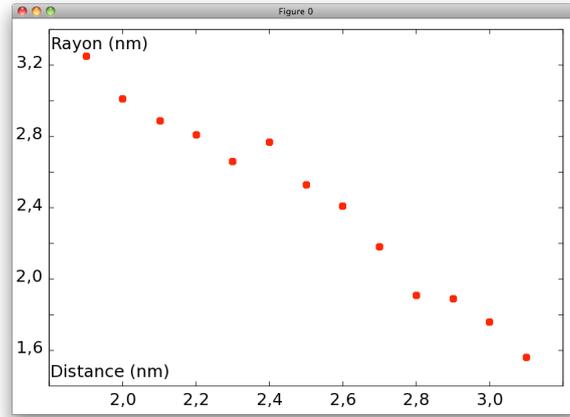


FIGURE 4.26 – Courbe représentant l'évolution du rayon du disque de contact entre les deux NPs en fonction de la distance de séparation.

En manipulant un peu cette équation, il est possible de faire apparaître le module de Young efficace du matériau :

$$\frac{F}{A} = E \cdot \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (4.3)$$

avec A l'aire sur laquelle s'applique la force F à l'équilibre, l_0 la taille du matériau à l'équilibre et E le module de Young efficace (égale à kl_0/A). Dans notre cas, l_0 équivaut à la distance d'équilibre déterminée précédemment (2,7 nm), et l'aire A équivaut à l'aire du disque de contact dont le rayon a été mesuré précédemment. Afin de calculer le module de Young efficace, il nous faut estimer la raideur apparente k , ou la force $F = dU/dl$ qui s'applique entre nos deux NPs. Pour cela, nous avons associé à notre courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance une équation parabolique de la forme $ax^2 + bx + c$, le résultat est présenté en figure 4.27. La force de compression calculée à partir de cette courbe nous donne une intensité l'ordre de 1 à 10 nN. Cette intensité peut être directement comparées à celles obtenues expérimentalement, et qui est de l'ordre de la centaines de nN. La comparaison des valeurs de module de Young entre théorie et expériences est quant à elle plus difficile du fait de l'utilisation de modèles mathématiques entraînant nécessairement des approximations. Tout calcul fait, nous obtenons une valeur de $E = 3,2$ GPa.

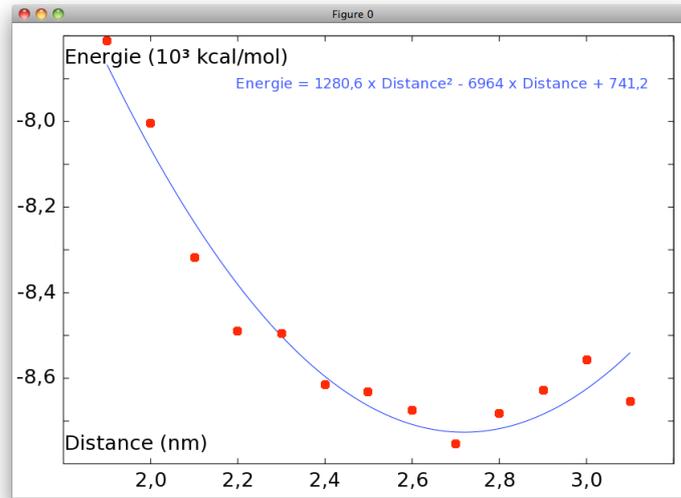


FIGURE 4.27 – Comparaison entre les données issues de la simulation et une courbe parabolique d'équation $a \times x^2 + b \times x + c$.

Pour des valeurs de compression bien au delà de la distance d'équilibre ($l < l_0$), la surface de contact augmente sensiblement et sa variation ne peut plus être considérée comme négligeable. A ce stade, c'est donc le modèle de Hertz qui s'applique. Dans ce modèle, le rayon du disque de contact est dépendant de la force appliquée, du rayon des sphères en interaction et du module de Young efficace, selon la relation suivante :

$$r^3 = \frac{3FR}{4E^*}, \quad (4.4)$$

où a est le rayon du disque de contact, F la force appliquée, R le rayon des sphères en interactions et E^* le module de Young en conditions de contrainte plane (*plane stress*), égale à $E/(1 - \nu^2)$. Pour déterminer la valeur de E^* , il nous suffit donc de tracer a^3 en fonction de F , ce qui devrait nous donner une droite passant par l'origine et dont le coefficient directeur est égale à $3R/4E^*$. La figure 4.28 présente le résultat obtenu pour le tracé de $a^3 = f(F)$. Nous pouvons voir que les points sont plutôt bien alignés, cependant, la droite représentant le meilleur fit linéaire de ces points ne passe pas par l'origine. En forçant le passage par l'origine, nous observons une moins bonne corrélation entre les résultats simulés et le modèle, mais qui reste toute de même acceptable. A l'aide du

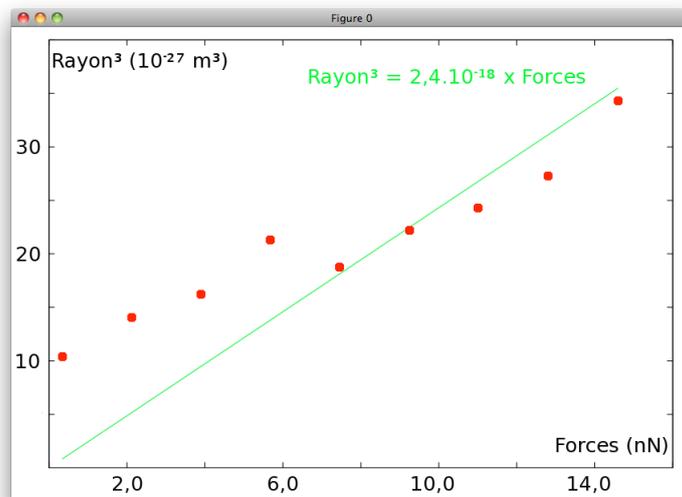


FIGURE 4.28 – Graphe représentant l'évolution du rayon du disque de contact au cube en fonction de la force appliquée (points rouge). En vert la courbe de tendance.

coefficient directeur de cette droite, nous pouvons calculer un module de Young efficace $E^* = 2,6$ GPa. Cette valeur est assez proche du 3,2 GPa obtenue à l'aide du modèle de Hooke, même en notant qu'il contient le dénominateur (inconnu) $(1 - \nu^2)$. A titre de comparaison, les mesures expérimentales permettent d'estimer une valeur du module de Young efficace de la jonction de l'ordre de 30 GPa. Cette valeur expérimentale est assez éloignée de notre résultat. Cependant expérimentalement, il est difficile de connaître la position exacte de la pointe AFM par rapport aux NPs, et il est possible que plusieurs de ces NPs avec des configurations différentes interviennent dans l'estimation de ce module de Young efficace, notamment avec des résistances internes entre NPs plus importantes, ainsi que des possibles phénomènes dissipatifs aux interfaces NP-NP. Dès lors, il devient difficile de pouvoir comparer précisément la valeur expérimentale et la valeur que nous calculons.

En résumé, en utilisant la dynamique moléculaire, nous avons pu modéliser le comportement d'une couche de molécules MUDA à l'interface entre deux NPs. Nous observons que les molécules perdent leurs configurations linéaires et adoptent plutôt une configuration repliée en hélice. De plus, à l'interface entre deux NPs, les molécules ne se mélangent que

très peu ce qui s'explique par la densité importante des molécules ne laissant pas de place à cette interdigitation. Le calcul des forces agissant sur les NPs dans nos simulations nous donne une intensité de ces forces de l'ordre de la dizaine de nN. Soit une intensité un ordre de grandeur plus faible que celles mesurées expérimentalement. Nous avons également pu estimer un module de Young efficace relatif à la double couche moléculaire à l'aide des modèles de Hooke et de Hertz. Une valeur de l'ordre de quelques 2 à 4 GPa a été obtenue dans les deux cas.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux systèmes de molécules greffées sur des NPs d'Or formant des systèmes auto-assemblés sur surface, dans le but de relier des comportements expérimentaux observés aux structures simulées des molécules à l'interface entre NPs. Dans un premier système, la modélisation du système AzBT sur NPs nous a permis de mettre en évidence une différence de stabilité entre les jonctions NPs-AzBT-NPs selon la configuration Cis ou Trans de la molécule. De ces observations, nous avons pu formuler des hypothèses pour expliquer, la baisse du ratio "On" / "Off" entre molécules sur surface et sur NPs, et la saturation du courant observée expérimentalement. Dans un deuxième système, la modélisation des molécules MUDA sur NPs d'Or nous a permis d'observer les structures des couches moléculaires à l'interface entre NPs, et une analyse détaillée de ce système sous compression, nous a permis de calculer le module de Young efficace de la double couche moléculaire présente à l'interface.

Bibliographie

- [1] D.K. ASWAL, S. LENFANT, D. GUERIN, J.V. YAKHMI et D. VUILLAUME : *Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. Analytica Chimica Acta*, **568**:84–108, 2006.
- [2] F. CLERI et S. LETARDI : *Multiscale modelling of molecular monolayers adsorbed on silicon. Appl. Phys. A*, **86**:293–300, 2007.
- [3] F. CLERI, S. LETARDI et C. DELERUE : *Screening and surface states in molecular monolayers adsorbed on silicon surfaces. J. Phys. Chem. B*, **110**:11496–11503, 2006.
- [4] A. BANDYOPADHYAY, R. PATI, S. SAHU, F. PAPER et D. FUJITA : *Massively parallel computing on an organic molecular layer. Nature Physics*, **6**:369–375, 2010.
- [5] M. SUVAKOV et B. TADIC : *Modeling collective charge transport in nanoparticle assemblies. J. Phys. : Condens. Matter*, **22**:163201.1–163201–23, 2010.
- [6] C. GEORGE, I. SZLEIFER et M. RATNER : *Multiple-Time-Scale Motion in Molecularly Linked Nanoparticle Arrays. ACS Nano*, **7**(1):108–116, 2013.
- [7] K. SUZUKI, K. HOSOKAWA et M. MAEDA : *Controlling the Number and Positions of Oligonucleotides on Gold Nanoparticle Surfaces. J. Am. Chem. Soc.*, **131**:7518–7519, 2009.
- [8] H. HINTERWIRTH, S. KAPPEL, T. WAITZ, T. PROHASKA, W. LINDNER et M. LÄMMERHOFER : *Quantifying Thiol Ligand Density of Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. ACS Nano*, **7**(2):1129–1136, 2013.
- [9] L. G. BACH, Md. R. ISLAM, J. T. KIM, S. SEO et K. T. LIM : *Encapsulation of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with poly(methyl methacrylate) via surface functionalized thiol-lactam initiated radical polymerization. App. Sur. Sci.*, **258**:2959–2966, 2012.

- [10] K. ZHANG, M. JIANG et D. CHEN : *Self-assembly of particles-The regulatory role of particle flexibility*. *Pro. Poly. Sci.*, **37**:445–486, 2012.
- [11] K. SMAALI, S. LENFANT, S. KARPE, M. OCAFRAIN, P. BLANCHARD, D. DERESMES, S. GODEY, A. ROCHEFORT, J. RONCALI et D. VUILLAUME : *High On-Off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems*. *ACS Nano*, **4**(4):2411–2421, 2010.
- [12] S. J. van der MOLEN, J. LIAO, T. KUDERNAC, J. S. AGUSTSSON, L. BERNARD, M. CALAME, B. J. van WEES, B. L. FERGINGA et C. SCHÖNENBERGER : *Light-Controlled Conductance Switching of Ordered Metal-Molecule-Metal Devices*. *Nano Lett.*, **9**(1):76–80, 2009.
- [13] K. KWON, K. Y. LEE, Y. W. LEE, M. KIM, J. HEO, S. J. AHN et S. W. HAN : *Controlled Synthesis of Icosahedral Gold Nanoparticles and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Property*. *J. Phys. Chem. C*, **111**:1161–1165, 2007.
- [14] K. KIM, K. SHIN, J.-H. HAN, K.-R. LEE, W.-H. KIM, K.-B. PARK, B.-K. JU et J. J. PAK : *Deformable single wall carbon nanotube electrode for transparent tactile touch screen*. *Electronics Letters*, **47**(2):118–120, 2011.
- [15] D. BLOOR, A. GRAHAM, E. J. WILLIAMS, P.J. LAUGHLIN et D. LUSSEY : *Metal-polymer composite with nanostructured filler particles and amplified physical properties*. *App. Phys. Lett.*, **88**:102103.1–102103.3, 2006.
- [16] R. HOOKE : *Lecture de potentia restitutiva, or of spring, explaining the power of springing bodies to which are added some collections*. Martin, 1678.
- [17] L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ : *Theory of elasticity*. Pergamon Press, Oxford, 1986.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié dans un premier temps de façon détaillé, l'auto-organisation de trois types de molécules organiques aromatiques sur une surface semi-conductrice. Pour cela, nous avons utilisé différents outils de simulations numériques, allant de la dynamique moléculaire classique (DM), à la métadynamique (MtD) et aux simulations de type Monte-Carlo (MC) dans une véritable stratégie multi-échelle d'analyse de nos systèmes. En utilisant les simulations de DM et MtD, nous avons modélisé les interactions d'un petit nombre de molécules adsorbées et ainsi nous avons pu étudier en détails les interactions molécule / molécule et molécule / surface. En utilisant ces résultats pour alimenter des simulations de type MC, nous avons pu ensuite modéliser un plus grand nombre de molécules, sur des temps beaucoup plus important, et ainsi étudier la cinétique d'organisation des molécules. En combinant ces approches numériques, nous avons pu prédire avec succès, en comparaison avec des données expérimentales, la structure des réseaux supra-moléculaires que forment les molécules THBB, TBBB et TCNBB sur la surface de Si:B (111). Nous avons également pu évaluer, bien que de façon qualitative, l'importance des interactions molécule / molécule et molécule / surface dans l'organisation de ces réseaux. De plus, pour la molécule TCNBB, nous avons pu démontrer la présence d'un phénomène cinétique à l'origine de la coexistence de deux phases de densité différentes, avec de façon surprenante la phase de plus basse densité présentant une stabilité plus importante que l'autre. La somme de ces travaux ont fait l'objet d'un papier publié dans *The Journal of Physical Chemistry C*, ainsi que d'un papier soumis à *Physical Review Letters*.

En terme de perspectives, il existe encore des questions ouvertes sur les expériences. Par exemple, des images obtenues à l'aide d'un microscope à effet tunnel montrent, dans le cas de TCNBB, la formation de ce qui semble être une seconde couche moléculaire sur l'un des réseaux formés, cependant la résolution ne permet pas d'identifier la structure de cette seconde couche. L'utilisation de la simulation numérique pourrait permettre d'élucider l'origine de cette structure. D'une façon plus générale, la méthode développée au cours de cette thèse pour prédire l'auto-organisation de réseaux moléculaires complexes pourrait être utilisée dans une approche opposée où cette fois-ci, l'objectif serait de déterminer la structure de la molécule permettant d'atteindre une structure de réseau choisie à l'avance.

Dans une deuxième partie de la thèse, dont certains calculs sont encore en cours de développement, nous avons abordé l'étude du comportement de couches moléculaires à l'interface entre des nanoparticules d'Or (NPs), employées dans des expériences d'auto-organisation sur des surfaces de tailles importantes. Deux types de molécules enrobant en couche dense les surfaces des NPs ont ainsi été étudiées : la molécule AzBT et la molécule MUDA. Les simulations par DM de ces systèmes nous ont permis d'observer dans le cas de la molécule AzBT, un comportement différent de la jonction moléculaire à l'interface entre paires ou triplets de NPs, suivant la configuration Cis ou Trans de cette molécule. En effet, la forme Trans permettant une interaction plus importante entre molécules, la formation de couches moléculaires, et plus spécifiquement le contact entre ces couches à l'interface entre les NPs, a démontré une plus grande stabilité, comparé à la forme Cis de la molécule. Cependant, expérimentalement c'est plutôt la forme Cis qui est conductrice. Nos simulations ont permis de proposer des explications microscopiques pour les comportements électroniques de jonctions entre NPs utilisées dans des dispositifs d'électronique moléculaire. Un premier papier sur cette étude a été soumis.

En ce qui concerne la molécule MUDA, la DM nous a permis d'étudier le comportement des couches moléculaires à l'interface entre NPs quand celles-ci sont soumises à une contrainte mécanique de type compression. Nous avons également pu déduire des résultats obtenus un module de Young efficace pour ce système de couches moléculaires.

En ce qui concerne les perspectives de ces travaux, pour le système AzBT sur NPs, il pourrait être intéressant d'essayer de modéliser de façon dynamique la transition Cis-Trans et inversement de la molécule, et ce de façon répétée sur une échelle de temps réaliste. Ceci nous permettrait alors d'observer l'influence des contraintes engendrées par la présence des autres molécules sur cette transition. Aussi, il serait intéressant de modéliser l'interaction entre NPs enrobées et surface de SiO₂ amorphe, pour vérifier si notre prédiction du mécanisme microscopique conduisant à l'effet de saturation dans la commutations Cis / Trans est plausible. Pour ce qui est de la molécule MUDA, on remarque que nous avons un ordre de grandeur de différences entre nos calculs et la valeur du module de Young estimée expérimentalement. Il faudrait certainement approfondir l'origine de cette différence, par exemple en cherchant des effets dissipatifs aux interfaces, sous l'action de forces non-perpendiculaires. Il pourrait également être intéressant de répéter les simulations avec trois NPs comme dans le cas de la molécule AzBT, mais cette fois-ci sous compression mécanique. Ceci pourrait révéler des mécanismes alternatifs de déformation. Egalement, il pourrait être intéressant d'étudier le comportement d'une couche unique de molécules en contact direct avec une surface, afin d'évaluer l'éventuelle variation du module de Young efficace.

D'un point de vue plus général, les travaux et les résultats obtenus dans cette thèse, sur des systèmes de molécules et de NPs auto-assemblés sur surface, montrent l'intérêt et l'importance des simulations numériques, à la fois dans l'interprétation des résultats expérimentaux et dans les prédictions théoriques de structures dans des conditions difficilement réalisables expérimentalement. Les simulations multi-échelles que nous avons montré, couvrant des échelles de temps et de taille de système allant de quelques atomes jusqu'à des agrégats quasi macroscopiques, ont aujourd'hui atteint une qualité de la description physique et chimique des phénomènes ainsi qu'un niveau de précision numérique, qui permet la comparaison directe avec les expériences. Il n'y a pas de doute que ces méthodes seront de plus en plus efficaces pour guider le développement de nouveaux matériaux et de nouvelles applications dans le domaine des nanosciences.