

RÉSOLUTION DE LA STRUCTURE ATOMIQUE D'UNE MOLÉCULE INCONNUE PAR AFM

BASTIEN MOLCRETTE

Le microscope à force atomique (AFM - *Atomic Force Microscope*) a permis de grandes avancées dans le domaine de l'imagerie atomique : en tant que microscope à sonde locale, sa résolution dépend en grande partie de sa pointe ; ainsi, en fonctionnalisant cette pointe à une échelle atomique, il est possible d'imager des structures à l'échelle moléculaire, et même à l'échelle atomique. Cette fonctionnalisation est à la base de nombreuses méthodes d'analyse de structures moléculaires : cela permet de visualiser la topographie de molécules adsorbées sur un substrat, donc la position des atomes, leur taille et les liaisons covalentes entre-eux, puis de préciser la nature de ces atomes. Cet article résume d'abord le fonctionnement général d'un AFM, puis les différentes méthodes utilisées lors de l'analyse d'une molécule inconnue, en prenant exemple sur les travaux de Gross *et al.* sur la résolution structurale de molécules organiques [1] [2].

1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU FONCTIONNEMENT D'UN AFM

1.1. Généralités

L'AFM est apparu suite aux travaux de Binnig, Quate et Gerber [3] : il s'agit d'un microscope à sonde locale, c'est-à-dire qu'il dispose d'une sonde de taille nanométrique permettant de mesurer une caractéristique physique d'un matériau à l'échelle locale ; pour l'AFM, il s'agit de la force totale exercée par le matériau sur la sonde, et du courant par effet tunnel pour le STM (Scanning Tunneling Microscope - microscope à effet tunnel). L'AFM se démarque du STM par sa capacité à sonder des matériaux qu'ils soient isolants ou conducteurs, et aussi dans des milieux liquides.

Son principe général de fonctionnement est le suivant (Figure 1) : un faisceau laser est focalisé sur le cantilever de l'AFM (il s'agit de l'ensemble de la sonde et du levier) ; à cause des contraintes mécaniques exercées par le matériau sondé sur le cantilever (par l'intermédiaire de la sonde), le cantilever se déforme, ce qui dévie le faisceau laser, récupéré par une photodiode à quatre quadrants ; l'intensité sur chaque quadrant est directement liée à la déflexion du faisceau laser, ce qui nous renseigne sur les contraintes mécaniques exercées sur le cantilever et, par conséquent, nous permet de remonter directement à la force totale exercée par le matériau à l'échelle locale sur la sonde. Suivant le mode de fonctionnement de l'AFM, il

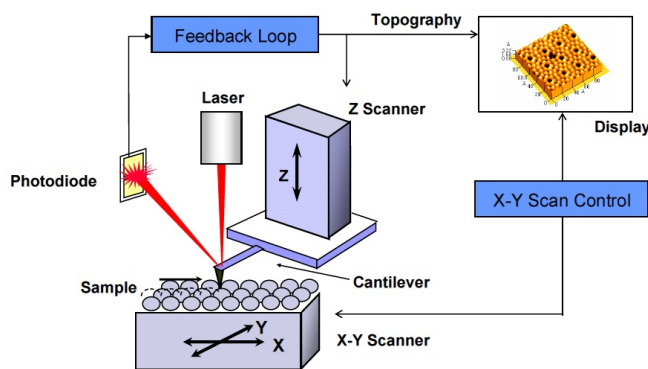


Fig. 1 Principe de fonctionnement d'un AFM (image tirée de [4]).

est alors possible de dresser la topographie du matériau à l'échelle locale en balayant sa surface à l'aide de la sonde ; ainsi, la sonde s'arrête périodiquement pour effectuer une mesure, et une mesure correspond à un pixel de l'image obtenue à la fin.

Il existe plusieurs modes de fonctionnement pour l'AFM : on considère en premier le mode contact, où la sonde de l'AFM est constamment en contact avec la surface à sonder ; la force totale exercée par le matériau sur la sonde est dominée par la répulsion de Pauli (force répulsive), il s'agit donc ici de mesurer la variation de la force de répulsion pour en déduire la topographie du matériau ; ce mode a le désavantage d'abîmer la sonde. Le second

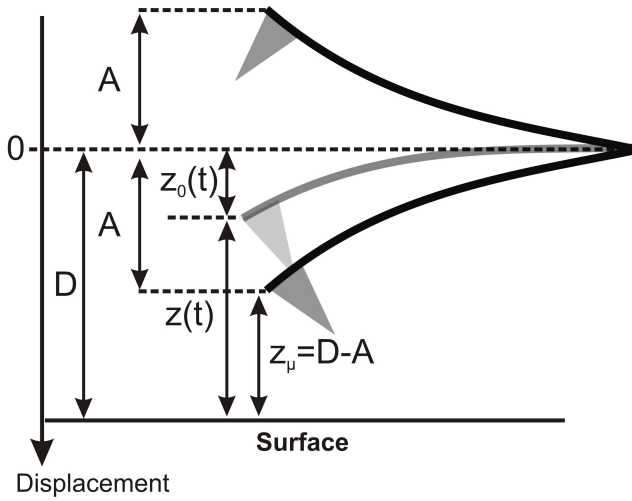


Fig. 2 Notations, issue de [5].

mode est le mode sans-contact : ici, la sonde n'est jamais en contact avec le matériau, ce qui évite de l'abîmer ; on fait vibrer le cantilever à sa fréquence de résonance, à amplitude constante ; le matériau agit sur la fréquence de résonance du cantilever comme une perturbation, ce qui engendre un décalage de la fréquence de résonance : c'est ce décalage qui est mesuré ; il permet ensuite de remonter au gradient de la force exercée par le matériau sur la sonde, et donc d'obtenir sa topographie (voir Section 1.2). Il existe également un mode appelé mode tapping, semblable au mode non-contact, à la différence près que c'est l'amplitude des oscillations qui varie. Le mode non-contact permet de distinguer la force totale exercée par le matériau sur la sonde suivant ses composantes attractives et répulsives : ceci est très intéressant pour une détermination de structure de molécule car les forces attractives sont caractéristiques d'une espèce chimique pour une sonde donnée ; ainsi, on parvient à retrouver la nature chimique des atomes observés (ce point sera détaillé dans la Section 2). Pour cette raison, ce qui suit précise un peu plus en détail le fonctionnement du NC-AFM (Non-Contact AFM).

1.2. NC-AFM

D'après Ref. [5], il est possible de modéliser l'ensemble sonde et cantilever par un oscillateur amorti en régime forcé subissant une force d'interaction liée à la proximité de la sonde avec la surface (on utilise les notations décrites dans la Figure 2) ; on a alors l'équation suivante :

$$\underbrace{\ddot{z}_0(t) + \frac{2\pi f_0}{Q_0} \dot{z}_0(t) + (2\pi f_0)^2 z_0(t)}_{\text{oscillateur harmonique amorti}} = \underbrace{(2\pi f_0)^2 A_x \cos(2\pi ft)}_{\text{excitation}} + \underbrace{\frac{(2\pi f_0)^2 F_{int}(z(t))}{k_0}}_{\text{interaction surfacique}}. \quad (1)$$

On note f_0 et Q_0 la fréquence de résonance et le facteur de qualité du cantilever en l'absence des forces d'interaction avec la surface à sonder, z_0 correspond à l'écart à la position d'équilibre du cantilever, f et A_x sont la fréquence

et l'amplitude de l'excitation, k_0 est la raideur du cantilever, et F_{int} est la force d'interaction de la sonde avec la surface.

De manière générale, on peut considérer l'Équation (1) plus simplement de la façon suivante :

$$\ddot{z}_0(t) = \frac{1}{m} (-k_0 + F'_{int}(0)) z_0(t) + \frac{F_{int}(0)}{m} + \frac{E(t)}{m}, \quad (2)$$

où $E(t)$ est l'excitation du système et F_{int} linéarisée autour de sa position d'équilibre définie par $z_0(t) = 0$.

Ainsi, la pulsation à la résonance du cantilever est obtenue par :

$$(\omega_0 + \delta\omega)^2 = \frac{k_0 - F'_{int}(0)}{m}, \quad (3)$$

puis, en considérant $\delta\omega$ petit devant ω_0 , avec $\omega_0^2 = \frac{k_0}{m}$:

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = -\frac{F'_{int}(0)}{2k_0}. \quad (4)$$

On voit donc d'après l'Équation (4) que le gradient de force peut-être mesuré par le décalage de la fréquence de résonance du cantilever lorsqu'il est en interaction avec la surface à imager.

Reprenons à présent l'Équation (1) ; on suppose maintenant l'harmonicité de la solution pour z_0 , soit :

$$z_0(t) = A \cos(2\pi ft + \phi). \quad (5)$$

Nony [5] a montré que la résolution de cette équation mène à une séparation des forces conservatives et dissipatives, dont les composantes de Fourier sont les suivantes :

$$\begin{cases} \langle F_{int}^c \rangle = k_0 A \left(\frac{f - f_0}{f_0} - \frac{f + 2f_0 Q_0 \langle \frac{F_{int}^d}{k_0 A} \rangle}{2f_0 Q_0 \tan(\phi)} \right) \\ \langle F_{int}^d \rangle = \frac{k_0 A f}{2f_0} \left(\frac{A_x}{A \left(1 + \frac{f - f_0}{f_0} \right) \left(1 + \frac{1}{\tan(\phi)} \right)} - \frac{1}{Q_0} \right) \end{cases}$$

On distingue 5 variables indépendantes du problème : A , A_x , f , ϕ et D . Dans le cas de la NC-AFM, les paramètres A et ϕ sont fixés : on prend $A = A_0$ et $\phi = -\frac{\pi}{2}$ (valeurs pour le cantilever à la résonance en l'absence de forces d'interaction avec la surface) ; pour A , il s'agit de faire varier A_x de manière à maintenir une amplitude d'oscillation égale à A_0 ; pour ϕ , une boucle à verrouillage de phase est utilisée dans la chaîne d'acquisition à cette fin.

On considère alors les expressions de Δf , l'écart à la fréquence de résonance, et A_x , qu'on peut calculer de la manière suivante :

$$\frac{\Delta f(z_\mu)}{f_0} = \frac{\langle F_{int}^c \rangle}{k_0 A_0} \quad (6)$$

$$= \frac{1}{2\pi k_0 A_0} \int_0^{2\pi} F_{int}^c(z_\mu + A_0 - A_0 \cos(u)) \cos(u) du,$$

$$A_x(z_\mu) = A_0 \left(1 + \frac{\Delta f(z_\mu)}{f_0} \right) \left(\frac{2f_0}{k_0 A_0 f} \langle F_{int}^d \rangle + \frac{1}{Q_0} \right) \quad (7)$$

$$= \frac{1}{\pi k_0} \int_0^{2\pi} F_{int}^d(z_\mu + A_0 - A_0 \cos(u)) \sin(u) du.$$

Ces expressions montrent qu'il est possible de distinguer les forces conservatives et dissipatives en NC-AFM : en

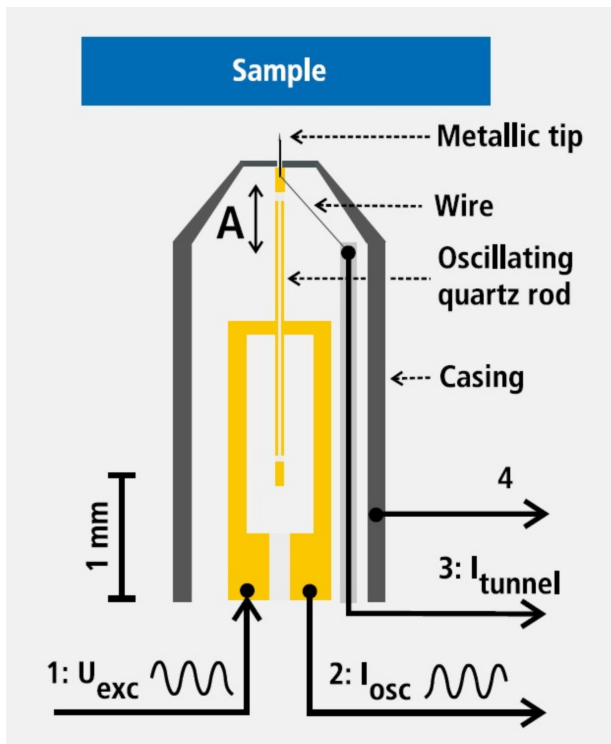


Fig. 3 Schéma d'un tuning fork : chaque branche du tuning fork est une électrode indépendante de l'autre ; lorsqu'il y a une force appliquée sur la pointe, la tension entre les deux électrodes est modifiée (à cause des contraintes mécaniques exercées sur le cristal de quartz) ; il suffit alors de mesurer cette variation de tension pour remonter au gradient de force ; de ce fait, contrairement au cantilever, le tuning fork ne requiert pas l'utilisation d'un laser pour mesurer la déflexion de la pointe (image issue de [5]).

effet, la mesure de Δf renseigne sur les forces conservatives, tandis que celle sur A_x informe sur les forces dissipatives. De plus, d'après l'Équation (6), le signe de Δf rend compte de l'attraction ou la répulsion : si $\Delta f < 0$, alors la force est attractive ; si $\Delta f > 0$, la force est répulsive.

La force d'interaction possède une dépendance en D ; ainsi, pour conserver une amplitude d'oscillation constante, il est possible de faire varier D : ceci permet de déterminer la topographie de la surface sondée.

L'amplitude d'oscillation du cantilever est une donnée importante dans le cadre de la détermination structurale d'une molécule, où on cherche à mesurer spécifiquement les forces d'interaction à courte portée. Ainsi, plus l'amplitude d'oscillation du cantilever sera faible, plus il sera sensible aux interactions à courte portée. Pour une amplitude d'oscillation A_0 de 1 nm, avec la constante de raideur k_0 égale à 30 N/m, $f_0 = 150$ kHz et $Q_0 = 40\,000$, on a une force d'interaction surfacique de quelques nN et $\Delta f \simeq 2$ kHz [5]. Il existe un autre modèle de sonde que le cantilever, appelé tuning fork (voir Figure 3), fait à partir d'un cristal de quartz, et qui possède une grande raideur (autour de 1800 N/m) ; cela lui permet d'atteindre des amplitudes d'oscillation entre 20 et 100 pm. De plus, sa structure est telle qu'il est possible d'utiliser une sonde en métal, et d'adsorber des molécules sur cette sonde (en

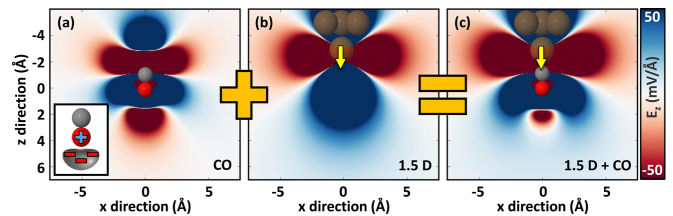


Fig. 4 Modélisation du champ électrique autour de la sonde CO sur une sonde métallique (c) : celle-ci peut-être vue comme l'addition du dipôle issu de la sonde CO (a) et du dipôle issu de la sonde métallique (b) ; pour une sonde métallique en cuivre, le moment dipolaire est de 1,5 D (D : Debye - $1 D = 3,33564 \times 10^{-30}$ C.m) (images issues de [6]).

particulier du CO - voir Figure 4) ; ainsi, un tuning fork avec sonde métallique peut servir à la fois en AFM mais aussi en STM. C'est ce type de sonde qui est utilisé dans les études décrites dans la Section 3.

Ces mesures doivent être idéalement réalisées à très basse température, pour éviter la diffusion des molécules à observer et aussi une agitation thermique de celles-ci : la diffusion conduirait à la migration des molécules pendant la mesure, ce qui rend impossible la visualisation de la structure d'une molécule précise ; il est nécessaire que la structure du matériau soit stable le temps de la mesure (soit quelques minutes).

La résolution de l'image obtenue dépend des dimensions de la sonde comme de sa nature chimique : une sonde plus fine permet une résolution latérale plus élevée. La section suivante détaille plus en profondeur l'influence de la sonde sur les mesures réalisées.

2. INFLUENCE DE LA POINTE SUR LA RÉOLUTION

2.1. Sonde CO

La sonde utilisée a une grande influence sur la résolution latérale de l'image (voir pour cela la Figure 8). Les études ayant permis la résolution structurale de molécules [1] [2] ont toutes utilisé une molécule CO comme sonde (celle-ci étant fixée sur la pointe d'un tuning fork) ; cette sonde permet une résolution latérale et verticale inférieure à l'angström.

Ellner *et al.* ont réalisé une étude [6] expliquant cette haute résolution de la sonde CO. Pour comprendre l'efficacité de la sonde CO, il est utile de considérer le champ électrique au niveau de la sonde. Sur la Figure 4(c) est modélisé le champ électrique autour de la sonde CO sur support métallique ; ce champ correspond à la somme des champs pour la sonde CO seule et celui pour une sonde métallique seule. On note que le pôle négatif sous l'atome O dispose d'une extension latérale et verticale beaucoup plus fines dans le cas de la sonde CO sur support métallique que celles pour le pôle positif sous l'atome Cu de la sonde métallique seule ; ceci explique la meilleure résolution latérale et verticale d'une sonde CO sur support métallique par rapport à celles pour une sonde métallique seule.

2.2. Identification d'éléments chimiques

La topographie du matériau est donnée par le décalage de la fréquence de résonance, mais cela ne permet pas d'identifier l'espèce chimique des atomes observés. Pour cela, il est utile de s'intéresser aux forces à courte distance.

Sugimoto *et al.* ont réalisé une étude [7] prouvant la possibilité d'identification chimique par NC-AFM. L'idée de cette étude est de montrer que la courbe de force à courte portée pour une interaction entre deux espèces chimiques données est caractéristique de ce couple; il s'agit ici de l'espèce chimique constituant la sonde et de celle qui est sondée. Dans leur expérience, Sugimoto *et al.* réalisent les courbes de force pour des sondes de formes et compositions variées, sondant des atomes de Si, Sn et Pb; les courbes obtenues sont celles représentées dans la Figure 6.

D'après Ref. [7], le ratio des minimums des courbes de force courte portée pour deux atomes donnés sont caractéristiques de ce couple d'atomes; pour une sonde donnée, cela ne dépend pas de la nature chimique et de la forme de la sonde (Figure 6(e et f)); ainsi, il est possible de déterminer la nature chimique d'un atome en considérant ce ratio. Sugimoto *et al.* prouvent cette observation en réalisant la discrimination d'atomes parmi un mélange: ils utilisent pour cela un matériau composé de Si, Sn et Pb, dans des proportions égales; les atomes sont mélangés au sein d'une couche atomique, mais également entre les différentes couches, ce qui empêche la distinction d'atomes sur des critères purement topographiques.

La Figure 5 nous montre les résultats obtenus pour l'identification d'atomes: l'image topographique ne permet pas de discriminer les atomes entre eux, ceux-ci étant répartis à des hauteurs relativement variées (voir Figure 5(b et f)). En revanche, si on considère les maximums des forces totales, on retrouve les ratios établis à la Figure 6 lorsqu'on fait leur rapport: ainsi, les atomes ayant respectivement leur ratio à 100% (référence), 77% et 59% sont des atomes de Si, Sn et Pb.

Cette méthode permet de discriminer des atomes différents avec une grande précision lorsque les ratios des maximums de force attractive sont bien séparés; cependant, il serait nécessaire d'améliorer la précision des mesures dans le cas où ces ratios seraient suffisamment proches pour être confondus.

3. APPLICATION : DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DE MOLÉCULES ORGANIQUES

Comme nous l'avons vu, la fonctionnalisation de la pointe du levier permet une grande spécificité dans la reconnaissance des atomes; ceci rend possible la résolution structurale de molécules inconnues. Ce qui suit détaille les travaux menés par Leo Gross et son équipe sur ce thème.

3.1. Exemple d'une molécule plane : le pentacène

En 2009, Gross *et al.* publient un article [1] détaillant la méthode qu'ils ont utilisée pour imager avec une résolution atomique la molécule de pentacène: le but était ici de prouver qu'il est possible d'imager la structure d'une mo-

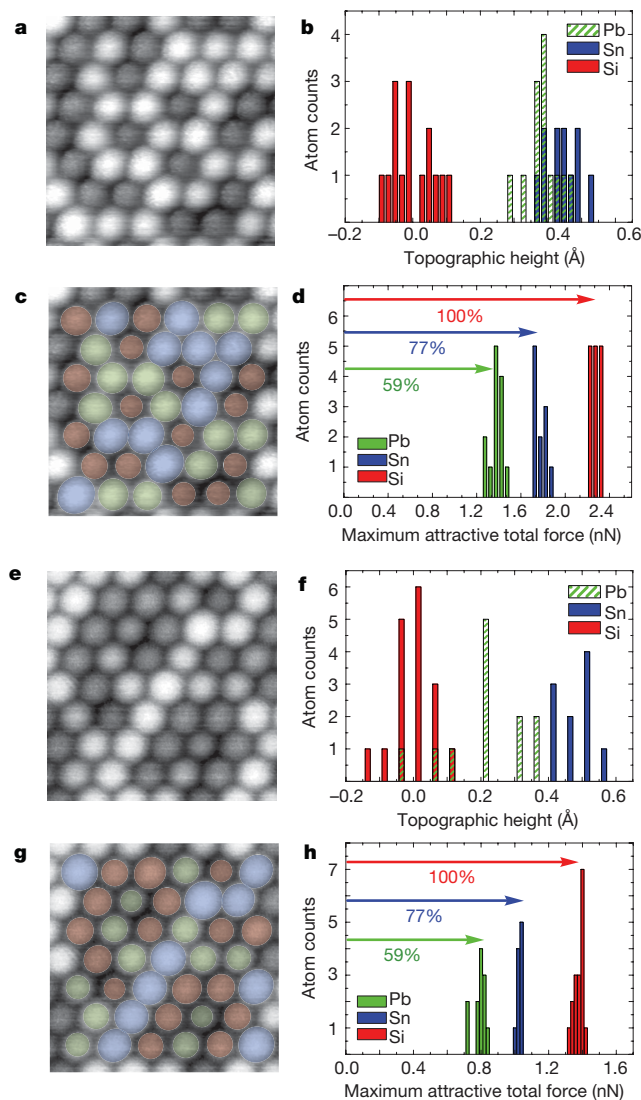


Fig. 5 Identification d'atomes par NC-AFM : (a) image topographique; (b) distribution des hauteurs; (c et d) identification par comparaison des maximums (en valeur absolue) de la force totale (les forces courtes portée étant prépondérantes lorsque la sonde est proche du matériau (quelques Å), il est possible d'assimiler le maximum de la force totale comme étant le maximum des forces courtes portée). (e, f, g et h) même démarche que pour (a, b, c et d) mais pour une autre région du matériau (images issues de [7]).

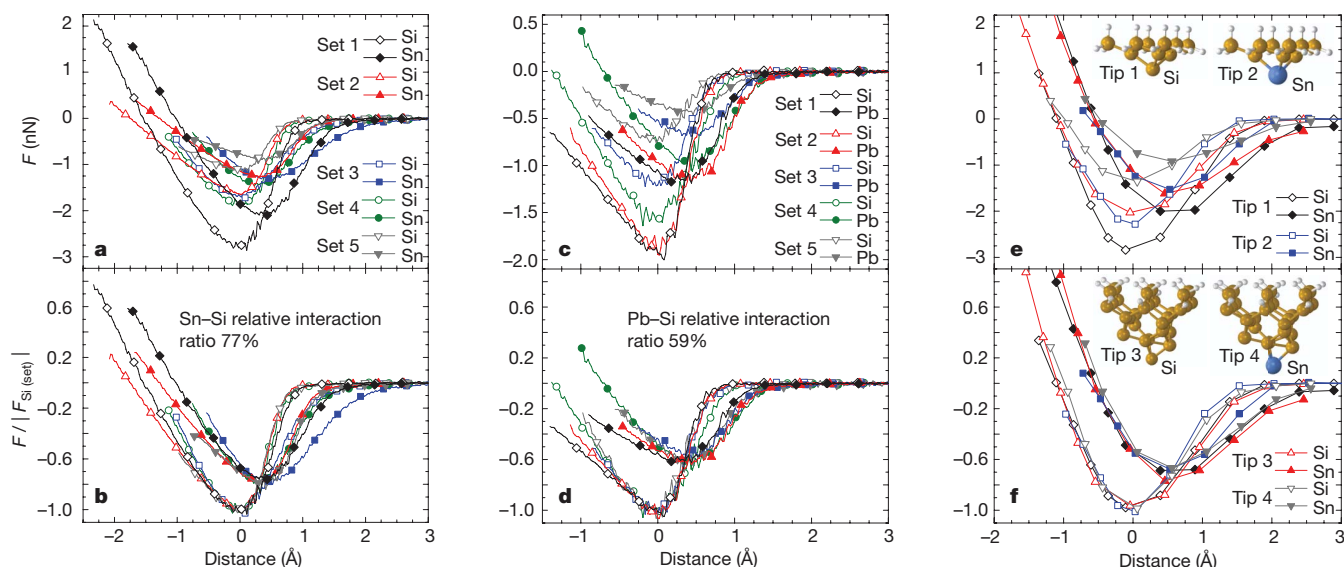


Fig. 6 Courbes de force courte-portée (a) 5 sets de mesure dans les mêmes conditions, seule la forme de la sonde (de composition Si) change; les atomes sondés sont Si et Sn. (b) Mêmes courbes qu'en (a) mais elles ont été normalisées par la valeur absolue du minimum de la courbe pour Si relative à chaque set de mesure; le ratio indiqué correspond au rapport du minimum moyen des courbes pour Si par celui des courbes pour Sn. (c et d) Mêmes courbes que pour (a) et (b), mais pour des atomes sondés Si et Pb. (e et f) Il s'agit des mêmes courbes que pour (a) et (b), à la différence près qu'elles sont calculées et que les différents sets rendent compte d'une modification de la forme et de la nature chimique de la sonde (images issues de [7]).

lécule par l'intermédiaire d'un AFM; pour cela, du pentacène a été déposé sur une couche de cuivre. La structure atomique du pentacène est très bien connue: il s'agit d'un hydrocarbure polycyclique linéaire formé de 5 noyaux aromatiques.

Une première image est réalisée grâce à un STM (voir Figure 7(B)): en effet, le substrat étant conducteur, il est possible d'utiliser le STM. Cependant, à cause du couplage fort des électrons du pentacène avec ceux du métal (dû à la planéité de la molécule), l'image obtenue ne permet pas de distinguer la structure atomique de la molécule. Un AFM est alors envisagé pour remplir cette tâche; la pointe du levier est fonctionnalisée par la molécule CO et l'AFM est réglé en mode sans-contact; le choix de ce mode est justifié par le fait que la molécule, qui, rappelons-le, est adsorbée sur le substrat, risquerait d'être arrachée de la surface si il y avait un contact entre celle-ci et la pointe du levier; on obtient alors les images de la Figure 7.

Ici, la structure du pentacène est clairement visible, et on distingue aisément les 5 noyaux aromatiques. L'échelle de gris rend compte de l'écart de la fréquence d'oscillation du levier à sa valeur de référence ($f_0 = 23\,165$ Hz); cette variation de fréquence suit la structure atomique de la molécule, ainsi, connaissant sa structure théorique, on identifie facilement la position et la nature des différents atomes et des liaisons les liant.

Il est également possible de réaliser l'image par AFM d'une molécule adsorbée sur un film mince de deux couches de NaCl: pour cela, Gross *et al.* se sont servis d'un substrat constitué de 2 couches atomiques de NaCl sur une couche de Cu(111). Ils ont comparé les images obtenues pour 4 pointes fonctionnalisées différemment: un atome d'argent, une molécule CO, un atome de chlore et une mo-

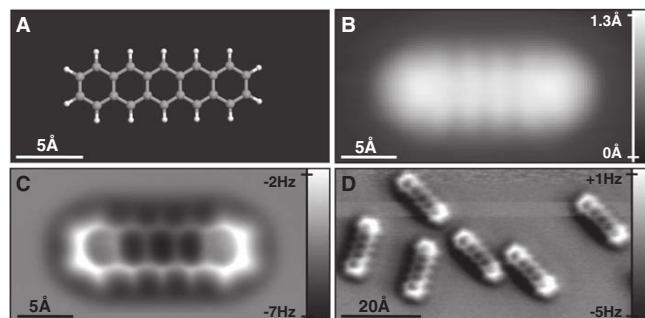


Fig. 7 Molécule de pentacène adsorbée sur Cu(111). (A) Modèle du pentacène en style *boules et bâtonnets*. (B) Image par STM à courant constant. (C et D) Images par AFM à hauteur constante ($z = -0.1$ Å avec une amplitude d'oscillation $A = 0.2$ Å pour (C), et $z = 0.0$ Å avec une amplitude d'oscillation $A = 0.8$ Å pour (D)), avec pointe de tuning fork fonctionnalisée par la molécule CO; la hauteur de référence de la pointe, $z = 0.0$ Å, est définie comme la hauteur pour laquelle on a $I = 110$ pA et $V = 170$ mV en STM (images issues de [1]).

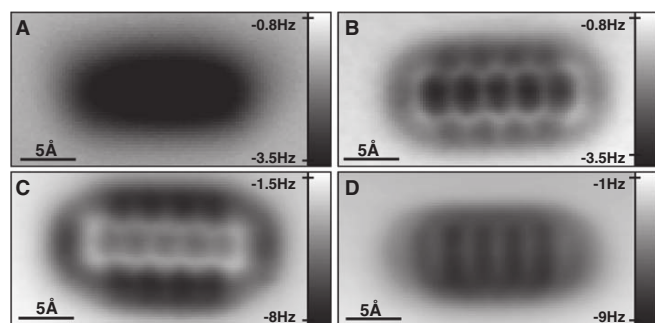


Fig. 8 Images du pentacène adsorbé sur un film mince de NaCl déposé sur du Cu(111) par AFM avec pointe fonctionnalisée en (A) Ag (B) CO (C) Cl (D) pentacène (images issues de [1]).

lécule de pentacène. La molécule adsorbée est toujours le pentacène. La Figure 8 montre les images obtenues pour chacune des pointes : l'image obtenue avec la sonde en argent ne dispose pas d'un contraste suffisant pour mettre en évidence la structure atomique de la molécule, la tâche sombre permettant uniquement de voir qu'une molécule est adsorbée sur la région du substrat visualisée ; l'image obtenue avec la sonde CO est celle ayant la meilleure résolution latérale avec un contraste suffisamment élevé pour distinguer la structure atomique du pentacène ; bien qu'ayant le meilleur contraste, l'image sondée par la sonde Cl ne dispose pas d'une résolution latérale suffisante pour distinguer nettement les liaisons covalentes de la molécule ; l'image obtenue avec la sonde au pentacène montre juste l'effet produit par l'adsorption accidentelle d'une molécule à analyser sur les images obtenues, ce qui justifie la nécessité d'absence de contact entre la sonde et la molécule à visualiser. L'image obtenue avec la sonde CO prouve qu'il est possible de résoudre la structure atomique d'une molécule adsorbée sur un substrat isolant, ce qui n'est pas possible avec un STM.

La résolution de l'image obtenue possède une dépendance avec la hauteur de la sonde : plus la sonde est proche de la molécule, plus les forces attractives à courte portée prédominent sur la force électrostatique ; cependant, comme cela a été précisé dans la Section 1.2, le décalage de fréquence Δf dépend de ces forces attractives à courte portée ; ainsi, si ces forces sont mieux définies, alors le décalage de fréquence est mieux marqué, donc la résolution latérale est meilleure. L'idée est donc d'approcher le plus possible la sonde de la molécule afin de maximiser l'effet des forces attractives de courte portée tout en étant assez éloignée pour ne pas accrocher la molécule sur la sonde, c'est-à-dire que la répulsion de Pauli ne doit pas prédominer sur les forces attractives à courte portée. L'évolution de la résolution latérale en fonction de la hauteur de la sonde est présentée dans la Figure 10 : on peut voir que la résolution latérale pour Δf augmente lorsqu'on rapproche la sonde de la molécule ; Δf est négatif pour des hauteurs supérieures et égales à $z = 1.4 \text{ \AA}$; pour $z = 1.2 \text{ \AA}$, Δf est positif sur une région de la molécule, ce qui signifie que la répulsion de Pauli est prédominante pour cette zone : il n'est alors plus possible de rapprocher la sonde de la molécule à cause du risque d'accrocher la molécule sur la

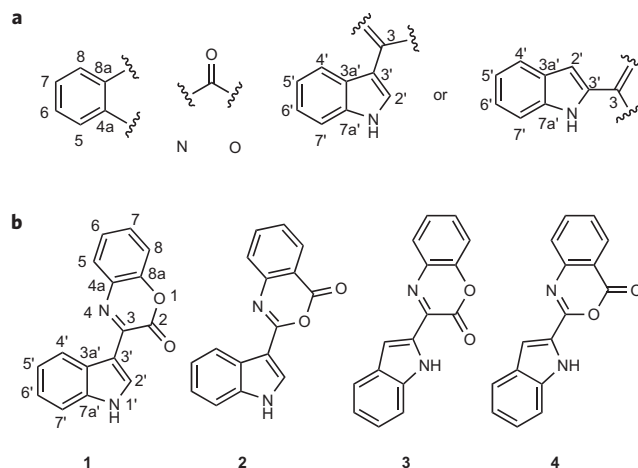


Fig. 9 (a) Éléments de structures déduites des données RMN ; (b) les 4 structures atomiques possibles pour la molécule de cephalandole A en accord avec les données RMN (images issues de [2]).

sonde. Ainsi, la hauteur optimale pour imager la molécule en NC-AFM avec une sonde CO est de $z = 1.2 \text{ \AA}$ (légèrement supérieure, afin d'avoir un décalage en fréquence négatif pour toute la molécule).

L'imagerie par NC-AFM de la molécule de pentacène est donc une réussite, la sonde CO permettant une résolution atomique de sa structure ; cette molécule était toutefois bien connue, il n'y a pas de doute possible sur sa structure atomique. Pour la molécule évoquée dans la section suivante, ce n'est pas le cas, mais l'imagerie par NC-AFM a permis de lever le voile sur sa structure atomique réelle.

3.2. Détermination structurale d'une molécule organique

En 2010, Gross *et al.* ont publié un article [2] détaillant la méthode qui leur a permis de valider un des modèles décrivant la structure atomique du cephalandole A, une molécule organique issue d'une bactérie trouvée dans la fosse des Mariannes. Une première étude par RMN a été effectuée : elle a mis en lumière les résultats décrits dans la Figure 9 : à cause de la difficulté de la résolution structurale de cette molécule par RMN, une des 4 structures atomiques présentées dans la Figure 9(b) (la deuxième) a été précédemment désignée comme étant la bonne ; l'étude [2] par NC-AFM avec sonde CO permet de discriminer la bonne structure atomique sans doute possible, qui se trouve être la première.

Les images obtenues dans la Figure 12 permettent déjà d'éliminer les structures atomiques 3 et 4 présentées dans la Figure 9(b) : en effet, la forme de la molécule est coudée, ce qui ne peut pas correspondre aux formes linéaires des structures atomiques 3 et 4. Les formes tordues au niveau des noyaux aromatiques proviennent de la non-planéité de la molécule ; de ce fait, elle n'est pas adsorbée de manière plane sur le substrat, d'où la déformation observée.

Pour déterminer la bonne structure atomique entre les formes 1 et 2, il est possible d'utiliser la position d'adsorption de la molécule sur le substrat : en effet, suivant que la molécule est dans la structure atomique 1 ou 2, ses

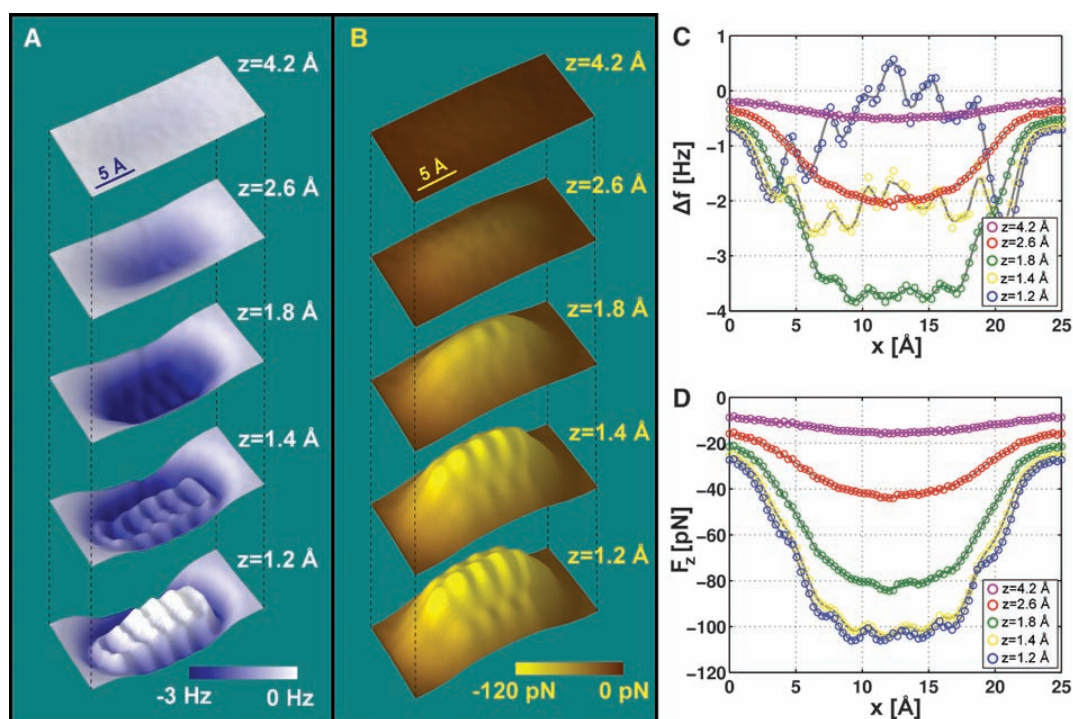


Fig. 10 Évolution de la résolution latérale en fonction de la hauteur de la sonde : (A) carte du décalage de fréquence Δf et (B) forces associées ; (C) décalage de fréquence en fonction de la position latérale dans l'axe de la molécule pour différentes hauteurs de la sonde, et (D) forces associées (images issues de [1]).

atomes sont adsorbés sur la substrat à des positions différentes : il s'agit là d'un critère de discrimination pour les structures atomiques de la molécule. Pour estimer ces positions, on utilise des calculs de DFT (Density Functional Theory), prenant en compte les interactions entre la molécule et le substrat. Pour les 2 structures atomiques possibles, ces calculs ont été effectués, ce qui a conduit aux images (e) et (f) de la Figure 11. Parallèlement, une image de la molécule a été réalisée par NC-AFM (Figure 11 (b)) ainsi que la position des atomes de Cl du substrat (Figure 11(a)); on superpose ces deux images pour obtenir l'image (c) de la Figure 11. En considérant les positions relatives des atomes de la molécule par rapport à ceux du substrat, il est clair que seule la structure atomique 1 permet de retrouver les résultats expérimentaux. Ainsi, l'étude des positions d'adsorption assistée par des calculs de DFT a permis de discriminer la bonne structure atomique de la molécule parmi toutes celles en accord avec les données RMN.

Le calcul DFT permet également de prédire de manière qualitative l'image qu'on pourrait s'attendre à avoir de la molécule par NC-AFM; les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 13. On constate une différence de contraste entre l'image simulée et l'image expérimentale : ceci peut s'expliquer par la non-planéité de la molécule adsorbée sur le substrat, qui n'est pas correctement estimée par les calculs DFT. Néanmoins, il y a une grande correspondance entre ces deux images, et on retrouve le profil de la structure atomique 1, ce qui permet de valider définitivement la structure 1 de la molécule comme étant la bonne.

Ainsi, l'étude menée par Gross *et al.* sur le cephalandole A a prouvé l'efficacité du NC-AFM dans la résolution structurale de molécules incertaines.

Depuis la publication de l'article de Gross *et al.* en 2010, de nombreuses études de détermination structurale de molécules ont vu le jour; parmi elle, on peut citer celle de l'équipe de van der Lit *et al.* de 2016 [8], qui étudie les conséquences de la force électrostatique sur le contraste en imagerie par NC-AFM; ils prennent pour cela la molécule de BPBA (voir Figure 14), dont ils déterminent la structure atomique par NC-AFM, et montrent que la densité de charge au niveau de la sonde a une forte influence sur le contraste de l'image, ce qui rejoint l'explication de l'efficacité de la sonde CO évoquée dans la Section 4 (voir Figure 14). On peut citer également l'étude [9] menée par Schuler *et al.* en 2015 sur la résolution structurale de nombreuses molécules d'asphaltène du pétrole (voir Figure 15 pour des exemples d'images par NC-AFM d'asphaltènes). Enfin, on peut citer l'article [10] de Oteyza *et al.* qui ont travaillé sur l'imagerie par NC-AFM d'hydrocarbures lors de réactions de cyclisation (voir Figure 16).

4. CONCLUSION

En conclusion, l'imagerie par NC-AFM se révèle être efficace pour déterminer avec précision la structure atomique de molécule inconnue; elle dispose de nombreuses méthodes, reposant principalement sur une fonctionnalisation de la sonde de manière à être plus sensible à certains atomes pour ce qui est des mesures directes; pour les mesures indirectes, on peut citer l'étude des positions

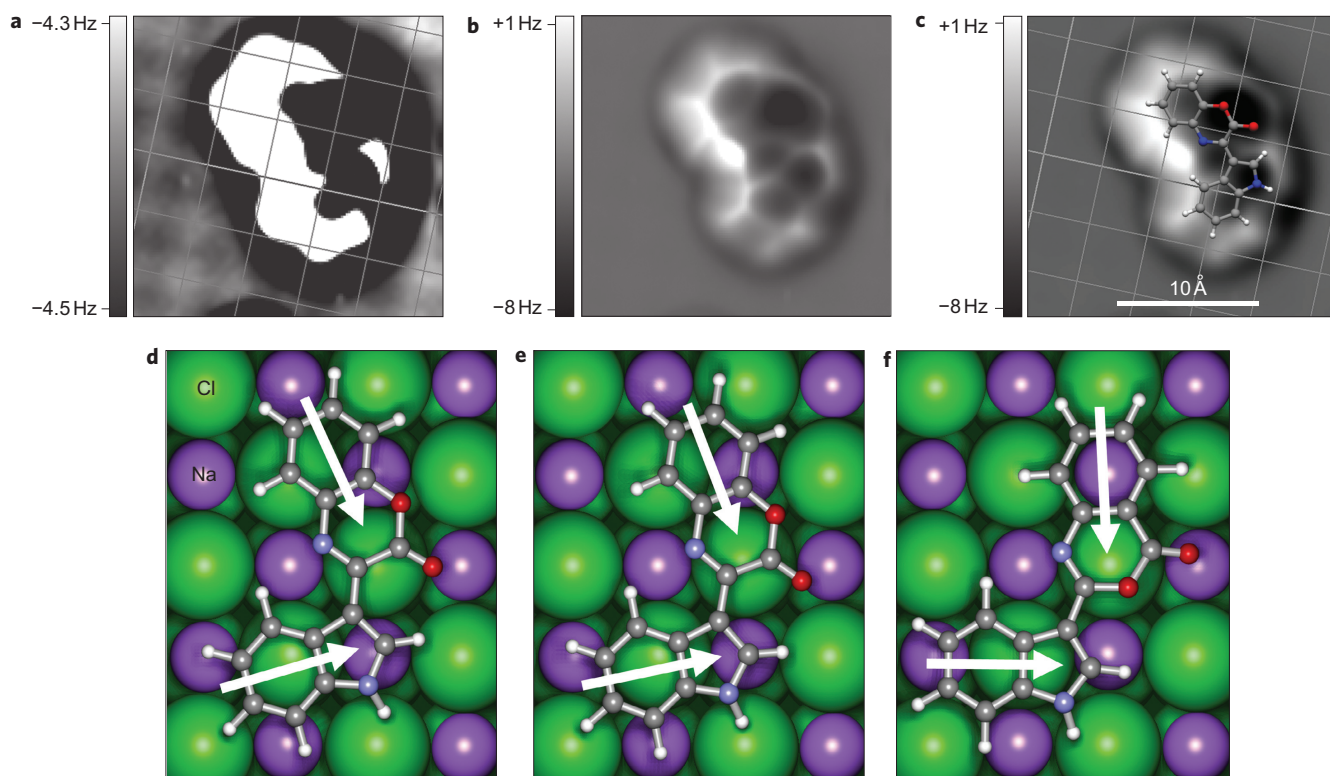


Fig. 11 (a-c) Images par NC-AFM : (a) plage des fréquences observées réduite à 0.2 Hz au lieu de 9 Hz de manière à pouvoir observer les positions des atomes de Cl du substrat (au niveau des nœuds de la grille) ; (b) plage des fréquences observées de 9 Hz pour imager la position des atomes de la molécule ; (c) même image qu'en (b) mais avec superposition de la grille des positions des atomes Cl du substrat. (d) représentation de la molécule adsorbée sur le substrat à partir de l'image (c) ; (e-f) modélisation obtenue par DFT de la molécule adsorbée sur le substrat si elle est dans la structure atomique 1 (e) ou 2 (f) (images issues de [2]).

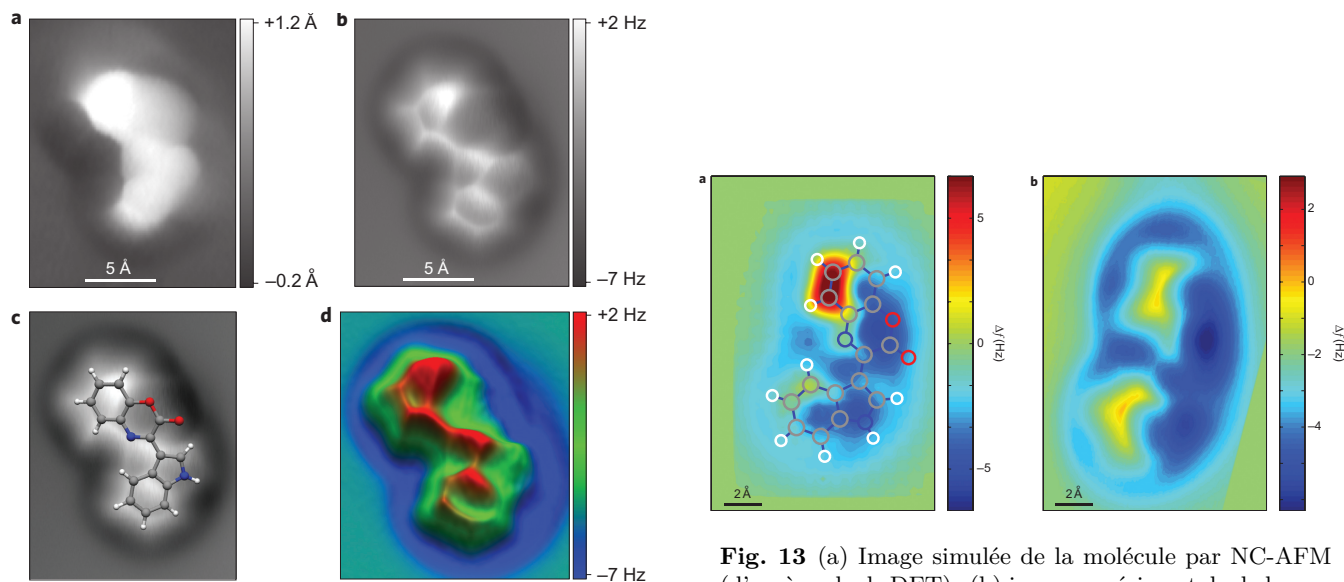


Fig. 12 Images du cephalandole A adsorbée sur une couche biatomique de NaCl sur substrat Cu(111) par (a) STM, (b) NC-AFM avec sonde CO ; (c) même image qu'en (b) mais en superposant la première structure atomique de la Figure 9(b) ; (d) filtre passe-bas tri-dimensionnel appliqué à l'image (b) (images issues de [2]).

Fig. 13 (a) Image simulée de la molécule par NC-AFM (d'après calculs DFT) ; (b) image expérimentale de la molécule par NC-AFM (images issues de [2]).

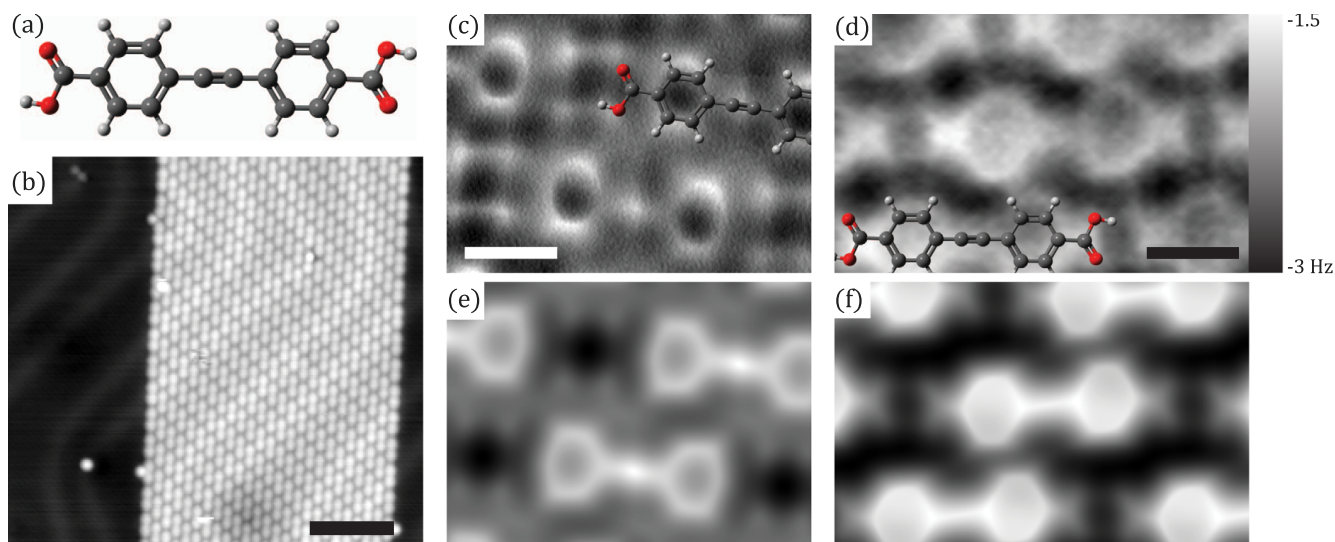


Fig. 14 (a) Représentation de la molécule de BPBA; (b) image par STM d'une structure auto-assemblée de molécules de BPBA sur substrat Au(111); (c et e) image par NC-AFM avec sonde CO et modélisation; (d et f) image par NC-AFM avec sonde Xe et modélisation (images issues de [8]).

d'adsorption de la molécule sur le substrat évoquée dans la Section 3.2, qui permet de discriminer des structures atomiques. Des modèles calculés par DFT sont aussi souvent utilisés en complément pour interpréter les images par NC-AFM obtenues.

L'imagerie par NC-AFM sert actuellement en complément d'autres outils comme la RMN, les deux se servant mutuellement; à l'heure actuelle, réaliser une image par NC-AFM est relativement lent (de l'ordre d'une dizaine de minutes, suivant la taille de l'image), c'est pourquoi cette méthode est utilisée en complément d'autres: on pourrait penser à déterminer la formule brute de la molécule par la méthode de comparaison des maximums des forces à courte portée évoquée dans la Section 2.2, mais d'autres outils sont plus adaptés pour réaliser cette tâche. Néanmoins, des recherches sont actuellement menées pour réduire de manière significative la durée d'acquisition des images obtenues par NC-AFM, ce qui permettrait une production quantitative d'images par NC-AFM, ainsi qu'une diminution du bruit lié à la diffusion et à l'agitation thermique des molécules.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Ludovic Bellon pour ses précieux conseils de lecture et sa relecture attentive de mon article; merci également à Xavier Bouju pour l'évaluation très détaillée qu'il a faite de cet article; enfin, un grand merci à Camille Eloy et à Guillaume Le Breton pour leur relecture attentive.

RÉFÉRENCES

- [1] L. GROSS et al. "The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy". In : *Science* 325 (août 2009), p. 1110–1114.

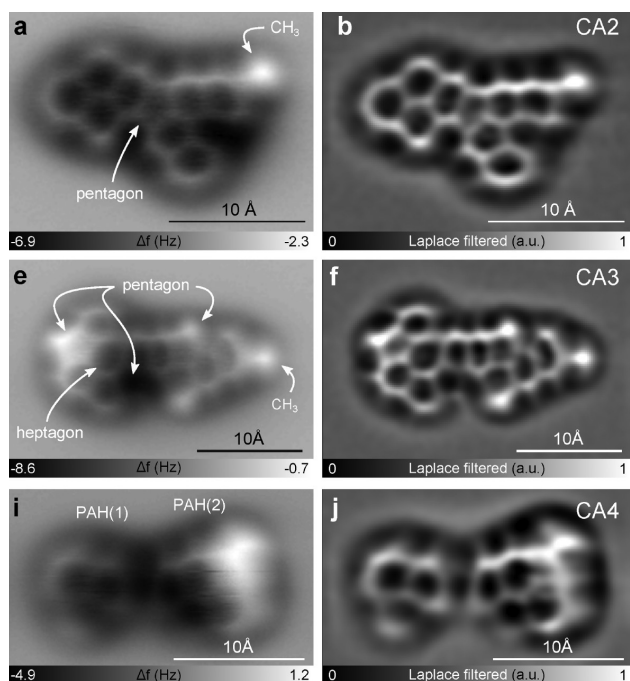


Fig. 15 (à gauche) Images brutes d'asphaltènes obtenues par NC-AFM; (à droite) les mêmes images, mais avec application d'un filtre de Laplace (images issues de [9]).

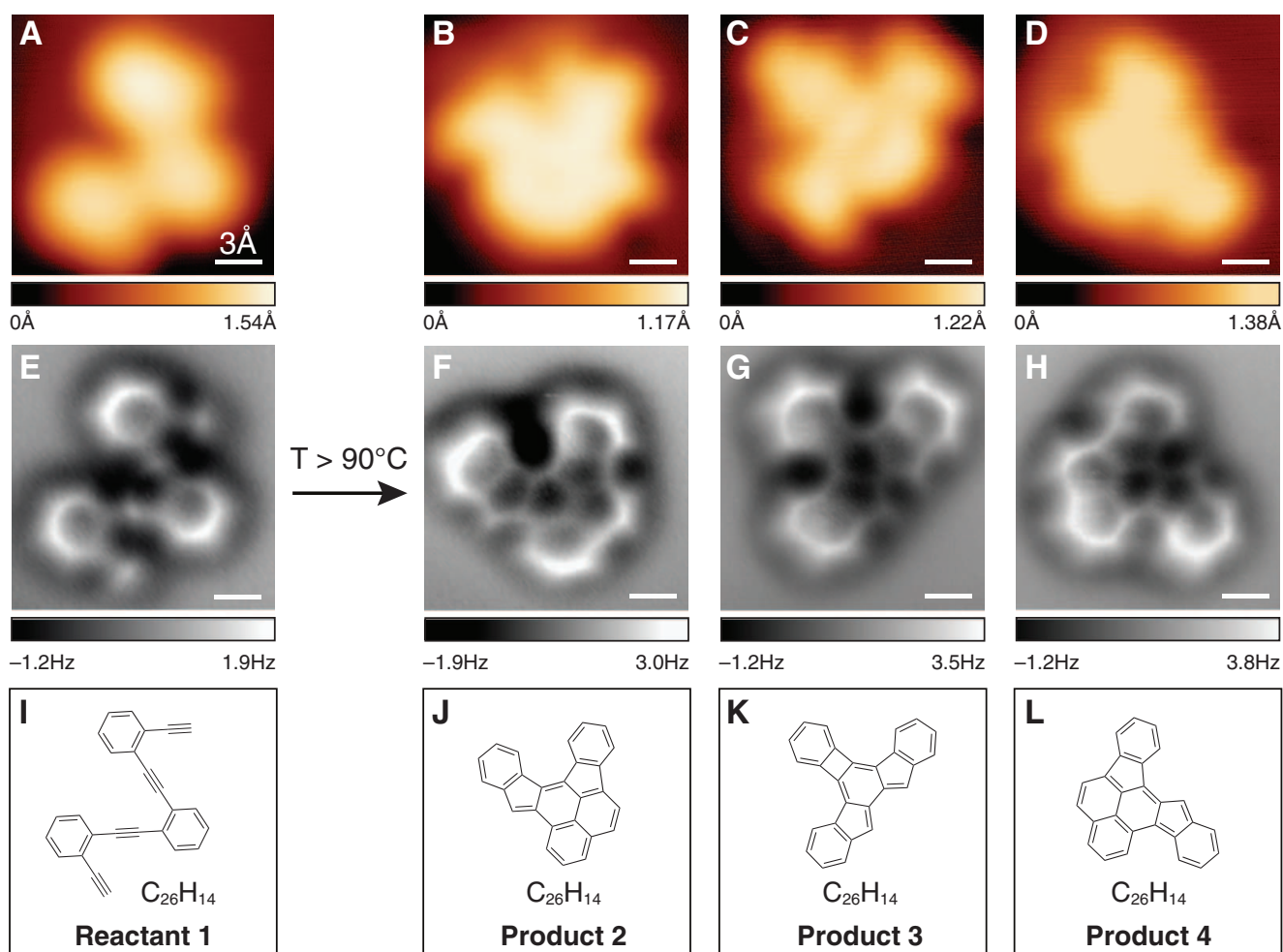


Fig. 16 (en haut) Images par STM du réactif et des 3 produits formés; (au milieu) images par NC-AFM; (en bas) représentation du réactif et des produits (images issues de [10]).

- [2] L. GROSS et al. “Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy”. In : *Nature Chemistry* 2 (août 2010), p. 821–825.
- [3] G. BINNIG, C. F. QUATE et Ch. GERBER. “Atomic Force Microscope”. In : *Physical Review Letters* 56 (mar. 1986), p. 930–933.
- [4] [HTTP://HOSTING.UMONS.AC.BE/PHP/LPSI/](http://hosting.umons.ac.be/php/lpsi/). *Laboratoire de Physique des Surfaces et des Interfaces de l’Université de Mons*.
- [5] L. NONY. *Applications de la microscopie de force dynamique en mode non-contact : structures supra-moléculaires sur surfaces isolantes et microscopie de sonde de Kelvin*. HDR. 2013.
- [6] M. ELLNER et al. “The Electric Field of CO Tips and Its Relevance for Atomic Force Microscopy”. In : *Nano Letters* 16 (fév. 2016), p. 1974–1980.
- [7] Y. SUGIMOTO et al. “Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy”. In : *Nature* 446 (mar. 2007), p. 64–67.
- [8] J. van der LIT et al. “Submolecular Resolution Imaging of Molecules by Atomic Force Microscopy : The Influence of the Electrostatic Force”. In : *Physical Review Letters* 116 (mar. 2016), p. 096102.
- [9] B. SCHULER et al. “Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy”. In : *Journal of the American Chemical Society* 137 (juil. 2015), p. 9870–9876.
- [10] D. G. de OTEYZA et al. “Direct Imaging of Covalent Bond Structure in Single-Molecule Chemical Reactions”. In : *Science* 21 (juin 2013), p. 1434–1437.

□ BASTIEN MOLCRETTE
M1 Sciences de la Matière
ENS de Lyon - Université Lyon 1
bastien.molcrette@ens-lyon.fr