

Microscopie et chimie

Des programmes aident à interpréter les images de molécules formées par microscope à effet tunnel.

Les chimistes ont cru que le microscope à effet tunnel, inventé par H. Rohrer et G. Binnig, aux Laboratoires de recherche IBM à Zurich, réaliserait un vieux rêve : leur montrer les molécules avec une résolution quasi atomique. Pourtant l'étude de molécules même simples les a surpris : le benzène, molécule hexagonale, est apparu sous la forme d'un motif triangulaire, l'éthylène, qui comprend deux atomes de carbone, ne montre qu'une bosse dans l'image. Alors ?

Alors les physiciens ont progressivement compris que le microscope à effet tunnel ne fournit pas une image de la forme des molécules, mais une représentation complexe de leur structure électronique. Le problème de l'interprétation des images a limité son application à la chimie jusqu'à ce que, récemment, des techniques de simulation permettent d'interpréter ces images et de comprendre comment l'aspect du motif moléculaire est relié à la structure et à la nature chimique des molécules étudiées.

Dans les nouveaux microscopes à effet tunnel, une pointe très fine (quelques atomes de diamètre à l'extrémité) est approchée d'un échantillon, de sorte qu'un courant électrique «tunnel»

s'écoule entre la pointe et le matériau : en mesurant ce courant, qui augmente quand la pointe se rapproche de l'échantillon, on détermine le relief de ce dernier. Par un balayage de la pointe au-dessus de la surface, on obtient des cartes de l'objet étudié.

Ces cartes ne représentent pas exactement le relief atomique, car ce sont des «vues électroniques», qui dépendent à la fois de la géométrie des surfaces et de la probabilité de présence, sur la pointe, des électrons de conduction issus du matériau. Ainsi S. Chiang et ses collègues du Centre de recherche IBM d'Almaden ont étudié un arrangement ordonné de molécules de benzène (molécule hexagonale) sur du rhodium : chaque motif observé représentait une molécule de benzène, mais il comportait trois lobes arrangés en triangle équilatéral, avec une petite dépression en son centre. Pourquoi ne voyait-on pas plutôt un hexagone à six lobes ?

Paul Weiss et Don Eigler, également à Almaden, ont obtenu des images de la même molécule, mais isolées sur une surface de platine (voir la figure 1) : une première image ressemble à celle qui avait été obtenue par S. Chiang, avec trois bosses en triangles ; une deuxième

image est une simple bosse ; et la troisième est comme un volcan cylindrique, avec une petite dépression à son sommet. Le même problème d'images multiples et difficiles à interpréter se pose pour le monoxyde de carbone.

DES ÉLECTRONS PROPAGÉS

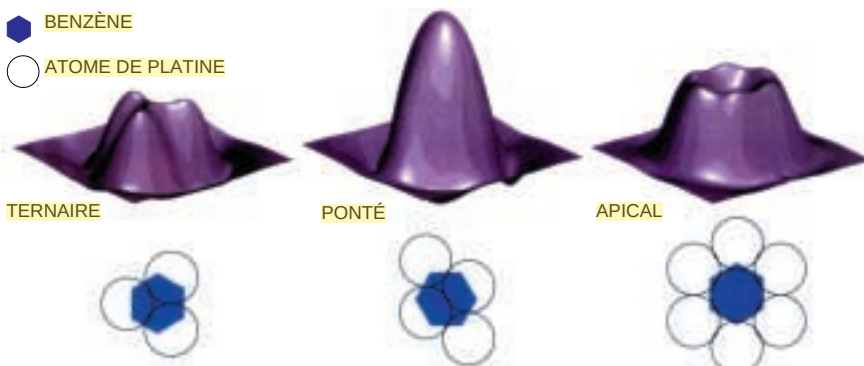
Afin d'explorer de tels mystères, Christian Joachim, du CNRS à Toulouse, et nous-mêmes avons mis au point une méthode de simulation numérique qui calcule le courant tunnel entre une pointe et une surface où a été placée une molécule. Nous considérons que le courant tunnel résulte de la diffusion des électrons et nous calculons la probabilité que ces électrons soient réfléchis ou transmis dans l'espace pointe-surface. Ainsi que le montre la figure 2, nous représentons l'échantillon comme la répétition semi-infinie d'une cellule de base, avec au-dessus une couche de surface et la molécule. La pointe est constituée par un agrégat (4 à 13 atomes), surmonté par d'autres répétitions de la cellule de base. On «recolle» les extrémités gauche et droite afin d'éviter les effets de bord.

À cette échelle, la nature quantique des phénomènes impose de calculer la probabilité de transmission à partir de la fonction d'onde associée aux électrons de conduction. Pour simplifier le calcul, on utilise des «propagateurs spatiaux», qui permettent, quand on connaît la fonction d'onde d'un électron sur une partie du système, d'obtenir de proche en proche la valeur de la fonction d'onde sur la totalité de celui-ci. Cette approche permet de déterminer la valeur du courant tunnel tout en évitant de résoudre complètement l'équation de Schrödinger. On effectue alors un balayage de la pointe au-dessus de la surface, à l'identique de la procédure expérimentale, calculant le courant tunnel à chaque position pour constituer l'image simulée.

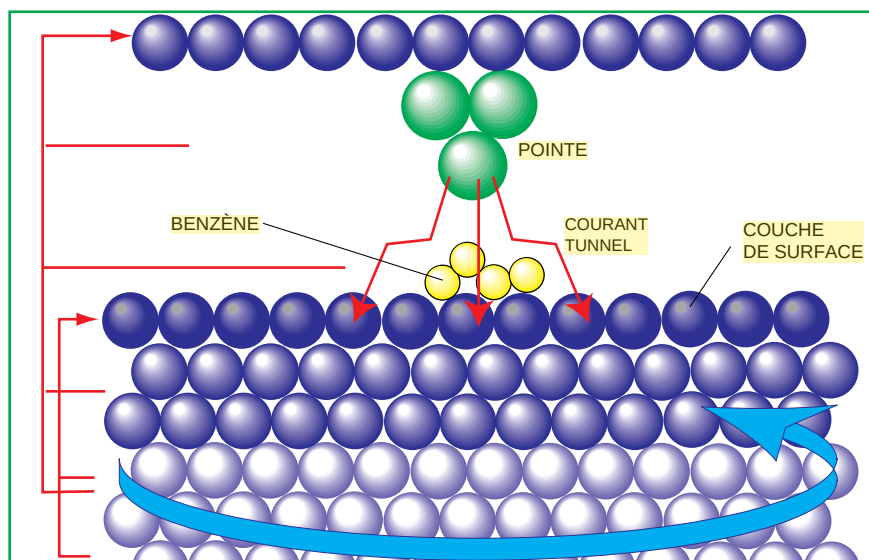
Par notre programme, nous avons calculé les images correspondant à de nombreuses observations : atomes de soufre sur des surfaces de rhénium et de platine, molécules de benzène sur du rhodium, monoxyde de carbone sur du platine, etc. Nous examinerons ici comment ces calculs expliquent les images obtenues par l'étude du benzène sur du platine.

BENZÈNE SUR PLATINE

Pourquoi le benzène peut-il former trois types d'images différentes ? Parce qu'il peut se disposer de plusieurs façons sur une surface. La physico-chimie des sur-



1. Trois calculs par ordinateur de l'image de la molécule de benzène qui devrait être donnée par la microscopie à effet tunnel. Pour chaque image, on considère l'adsorption du benzène en un site différent du réseau métallique : site ternaire, ponté ou apical. Ces images ont une taille latérale de 1,2 nanomètre de côté et leur hauteur est respectivement 0,05, 0,1 et 0,06 nanomètre. Elles démontrent que l'image d'une molécule n'est pas univoque, mais dépend fortement de la symétrie de son interaction avec la surface.



2. Pour calculer le courant tunnel, on représente les solides comme une répétition d'un motif de base. On recolle les bords latéraux afin d'éviter les conditions aux limites et l'on calcule la fonction d'onde des électrons de proche en proche, groupe d'atomes par groupe d'atomes (flèches rouges à gauche).

faces indique que la molécule se place à plat sur le platine, car cette position correspond à une énergie d'interaction minimale. Cependant les monocristaux de platine ne sont pas parfaitement plats et uniformes, à l'échelle atomique : dans les cristaux utilisés par D. Eigler, la surface apparaît comme un arrangement triangulaire d'atomes. Ainsi la molécule de benzène peut disposer son motif hexagonal au-dessus de plusieurs sites (de symétries différentes) du platine.

Les positions de haute symétrie, qui minimisent l'énergie d'interaction entre le benzène et la surface, sont : un site ternaire, où le benzène est lié à trois atomes de platine ; un site « ponté », où le benzène est lié à deux atomes ; et un site « apical », où la molécule est au-dessus d'un atome de platine seulement. Pour chaque site, plusieurs orientations du benzène sont possibles, mais l'examen des modèles atomiques ne prévoit pas de déformation du benzène sur les différents sites, alors que les trois images expérimentales sont très différentes.

Les simulations expliquent les images : avec les sites ternaires, on obtient des images simulées qui possèdent une forte symétrie d'ordre trois ; pour une orientation du benzène par rapport au métal, on obtient des images à trois lobes, et, pour une autre orientation, l'image calculée présente une seule bosse, mais de forme triangulaire. Lorsque la molécule est en position pontée, l'image présente une bosse simple très proche de la deuxième image expérimentale, tandis que le site apical conduit à une image avec une symé-

trie d'ordre six et une apparence proche d'un volcan.

Ces études ne se limitent pas à expliquer les images surprenantes qui avaient été obtenues ; elles révèlent en outre les mécanismes de la formation des images et, notamment, du courant tunnel. Ce dernier est composé de deux parties : le courant qui « passe par la molécule », c'est-à-dire qui résulte de l'interaction de la pointe avec les orbitales de la molécule adsorbée, et qui n'est important que lorsque la pointe est juste au-dessus de la molécule, et le courant qui « passe par la surface », uniforme loin de la molécule, mais modifié à son voisinage. L'image donnée par le microscope résulte de la combinaison de ce courant par la surface et du courant par la molécule, lequel dépend de son interaction avec les atomes de la surface et explique la structure du motif moléculaire en fonction de la symétrie du site.

Cet exemple démontre que les simulations donnent plus à voir que les images seulement : assistée par la simulation, la microscopie à effet tunnel est une sonde exceptionnelle, qui renseigne indirectement sur la constitution atomique des surfaces et de leurs adsorbats. Elle indique, en outre, la probabilité de présence électronique pour les niveaux moléculaires proches de l'énergie de Fermi de la surface. Cette information est cruciale pour comprendre la réactivité potentielle de la molécule et les mécanismes atomiques des réactions chimiques sur les surfaces.

Philippe SAUTET et Marie-Laure BOCQUET
École normale supérieure de Lyon
et Institut de recherches sur la catalyse

FRANCE
Culture

de la
Palais
découverte

POUR LA
SCIENCE

VOUS INVITENT
À L'ENREGISTREMENT
PUBLIC
DE L'ÉMISSION :
L'IMPOSSIBLE

Les impossibles de l'agriculture

avec
GUY PAILLOTIN,
président de l'I.N.R.A.

LE SAMEDI 9 MARS 1996
À 15 HEURES
AU PALAIS DE LA DÉCOUVERTE
SALLE DE CINÉMA
AVENUE FRANKLIN D. ROOSEVELT
75008 PARIS