

les infimes courants qui constituent l'information : ceux-ci passent d'un composant à son voisin, de sorte que les ingénieurs doivent équiper les mémoires de systèmes supplémentaires qui régénèrent l'information.

Les techniques de la pharmacie

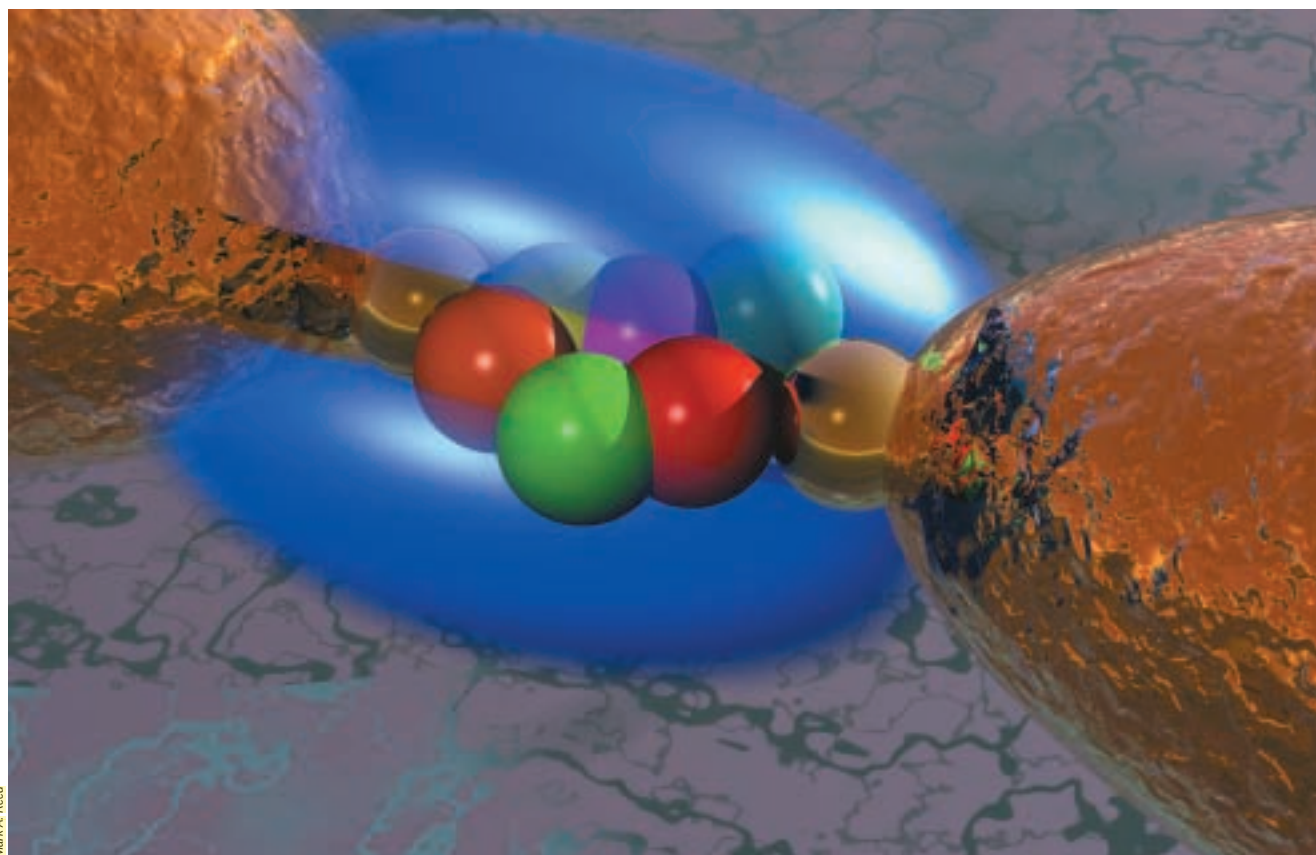
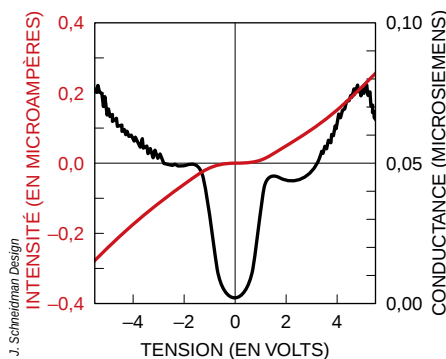
En utilisant habilement les phénomènes quantiques, on peut aussi donner à des molécules des fonctions inédites. Par exemple, pour obtenir un connecteur moléculaire, on doit utiliser une molécule allongée où les électrons circulent facilement. Dans toute structure, les électrons passent des états d'énergie élevée vers des états d'énergie inférieure ; aussi, pour canaliser les électrons, on doit utiliser une molécule dont l'orbitale vide et de faible énergie s'étend d'un bout à l'autre de la molécule. Les « orbitales pi » sont précisément de ces orbitales vides de faible énergie ; et la

configuration où les nuages d'électrons se chevauchent entre groupes d'atomes voisins est « conjuguée ». Au total, notre connecteur moléculaire est un système à liaisons pi conjuguées.

Un composant actif, tel un transistor, ne se limite pas à une conduction des électrons ; il en règle la circulation. Pour l'obtenir, les concepteurs de composants moléculaires organisent les niveaux d'énergie ; ils cherchent à créer des molécules dont

les caractéristiques orbitales remplissent la fonction électronique visée. Par exemple, avec un recouvrement d'orbitales bien conçu, les électrons circulent dans la molécule. Cependant, quand le recouvrement est perturbé (en raison d'une torsion de la molécule, par exemple), l'écoulement est bloqué. Autrement dit, on modifie la conduction électrique en perturbant le recouvrement d'orbitales dans une molécule.

Par des méthodes classiques de synthèse chimique, les chimistes fabriquent déjà des molécules ayant des atomes, des structures et des agencements d'orbitales spécifiques. La synthèse procure des quantités considérables de ces molécules, toutes identiques et sans défaut. Une telle uniformité est quasi inaccessible par les autres procédés de fabrication, telle la technique de photolithographie que l'industrie microélectronique utilise pour produire les millions de transistors d'un circuit inté-



3. LE BENZÈNEDITHIOL est un conducteur moléculaire que l'on a placé entre deux pointes d'or afin d'enregistrer ses caractéristiques électriques (la relation entre l'intensité du courant et la différence de poten-

tiel appliquée, indiquée sur la courbe). Ces dernières sont conformes aux prévisions théoriques. La capacité de conduire des courants intenses sera un atout pour la réalisation de composants moléculaires.

gré (on dépose une couche photosensible sur du silicium, puis on expose certaines parties de la surface à l'aide de rayonnements à qui l'on fait traverser un cache où est dessiné le motif à réaliser ; enfin on attaque chimiquement la couche exposée, et on dépose ensuite d'autres couches que l'on continue ainsi d'attaquer de façon spécifique).

Les méthodes de synthèse des dispositifs moléculaires sont les mêmes que celles de l'industrie pharmaceutique. Les chimistes partent d'un composé et le transforment progressivement, en ajoutant les réactifs appropriés, qui se lient en des sites précis. La synthèse nécessite parfois de nombreuses étapes, mais, progressivement, les morceaux s'assemblent pour former le dispositif moléculaire qui a les orbitales voulues. Quand les molécules visées sont obtenues, on utilise des techniques analytiques, telles la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire ou la spectroscopie de masse, pour déterminer ou confirmer la structure des molécules synthétisées. Ces diverses analyses apportent des informations différentes sur les molécules, notamment leur masse moléculaire, les angles entre les liaisons chimiques adjacentes, etc. En combinant ces informations, on détermine la structure de la molécule à chaque étape de sa synthèse.

Un de nos premiers dispositifs actifs était construit autour d'un groupe de trois noyaux benzéniques (avec, pour chacun, six atomes de carbone liés selon un cycle hexagonal), dont les orbitales se chevauchaient (elles étaient «conjuguées»). Nous avons affaibli les connexions entre les noyaux benzéniques, afin que de légères torsions ou ondulations affaiblissent ou bien renforcent la conjugaison des orbitales. Il ne manquait alors plus qu'une commande de cette torsion pour que l'on règle la circulation du courant dans la molécule.

De part et d'autre du noyau benzénique central de la molécule, nous avons ajouté des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et amine ($-\text{NH}_2$). Le nuage d'électrons est alors asymétrique, ce qui rend la molécule sensible aux champs électriques : un champ électrique appliqué à la molécule fait tourner le groupe benzène central. Nous avons ainsi un dispositif actif : chaque fois que nous appliquons une différence de potentiel entre les extrémités de la molécule, le champ électrique engendré déforme la molécule et interrompt la circulation du courant.

Quand on supprime la différence de potentiel, la molécule retrouve immédiatement sa forme initiale, et le courant circule à nouveau. La vitesse de commutation de la molécule est supérieure à celle de n'importe quel interrupteur à semi-conducteur.

Si la synthèse des dispositifs moléculaires est difficile, ce sont surtout les caractérisations électroniques qui ont ralenti la recherche. La difficulté essentielle était la mise au point de dispositifs de mesure de courants à des échelles moléculaires. Les progrès ont été favorisés par l'invention du microscope à effet tunnel, dans les années 1980, puis des microscopes à force atomiques qui en sont dérivés. Ces microscopes montrent les atomes et les molécules, et les déplacent même, sur des surfaces : une pointe métallique extrêmement fine, déplacée avec précision au-dessus d'une surface, enregistre la topographie de la surface et ses caractéristiques chimiques grâce à d'infimes courants électriques dus aux électrons qui s'échangent par effet tunnel entre la surface et la pointe (purement quantique, l'effet tunnel correspond à une probabilité non nulle de franchissement des barrières d'énergie par des particules). En balayant la surface avec la pointe, on obtient une image de la surface.

On assemble les composants moléculaires et on teste les associations par la microscopie à effet tunnel, mais, pour construire un ordinateur moléculaire, on devra regrouper un très grand nombre de composants moléculaires sur un support, et on devra organiser leurs interactions. Des méthodes d'auto-assemblage moléculaire semblent utiles pour ce but : en donnant aux molécules à regrouper des structures chimiques appropriées, on obtient leur organisation spontanée, sans intervention extérieure, tout comme des atomes s'ordonnent en cristaux, dans les solides.

La colle moléculaire

Dans nos recherches, nous utilisons l'auto-assemblage pour fixer un très grand nombre de molécules à une surface, généralement métallique (voir la figure 4). Une fois fixées, les molécules (de forme souvent allongée) se détachent en relief de la surface, comme une immense forêt d'arbres tous identiques et disposés de manière parfaitement régulière.

Les chimistes ont déjà étudié des systèmes d'auto-assemblage variés.

Dans nos travaux, nous fixons souvent des ensembles moléculaires à une surface métallique (en général, de l'or). L'affinité du groupe thiol $-\text{SH}$ (composé d'un atome de soufre et d'un atome d'hydrogène) pour l'or assure la fixation des molécules sur les surfaces ou sur la pointe. Pour déclencher l'auto-assemblage, nous plongeons une surface en or dans une solution des composants moléculaires, tous équipés de groupes terminaux thiol aux extrémités. Spontanément, les composants s'accrochent à la surface du métal.

Cet auto-assemblage est simple, mais il ne produit pas encore des circuits moléculaires. Pour obtenir ces derniers, on combine l'auto-assemblage avec d'autres techniques de fabrication, telle la photolithographie. Dans nos études, nous avons déjà utilisé cette technique pour former des couches d'interconnexion, ainsi que des trous dans le matériau isolant déposé. Dans ces trous, nous créons des contacts électriques et des zones où les composés moléculaires s'assemblent. Le système est finalement constitué de régions de molécules auto-assemblées, reliées par un réseau d'interconnexion.

Une démonstration convaincante de l'auto-assemblage appliqué à l'électronique moléculaire a été donnée en 1996 : Paul Weiss et ses collègues de l'Université de Pennsylvanie ont testé des molécules auto-assemblées que l'un de nous (J. Tour) avait synthétisées. Au cours de leur expérience, P. Weiss et ses collègues mélangèrent en solution des molécules conçues pour avoir des propriétés conductrices, ainsi que des molécules isolantes ; ils obtinrent une couche auto-assemblée où quelques molécules conductrices étaient dispersées parmi les molécules isolantes. En plaçant la pointe d'un microscope à effet tunnel au-dessus d'une des molécules conductrices, ils ont mesuré la conductivité qui, comme prévu, était bien supérieure à celle des molécules environnantes.

Simultanément, à l'Université Yale, l'un de nous (M. Reed) a mesuré les caractéristiques électriques d'une molécule isolée. Plus précisément, M. Reed et ses collègues ont mesuré la quantité de courant qui circulait à travers une molécule isolée. L'élément central du dispositif expérimental était un microscope à effet tunnel modifié, de sorte que l'on puisse placer deux pointes l'une en face de l'autre avec assez de précision et de stabilité mécanique pour «pin-