

FACULTE DES SCIENCES

Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique

Préparation et caractérisation de films ordonnés, fonctionnels et commutables de macrocycles et de rotaxanes de type amide benzylique

Dissertation présentée par
Francesca CECCHET
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Composition du jury :

Prof. L. Hevesi (Promoteur)
Prof. P. Rudolf (Co-promoteur)
Prof. R. Lazzaroni
Prof. Ph. Lambin
Dr. L. Leherter

©Presses universitaires de Namur & Francesca Cecchet
Rempart de la Vierge, 13
B - 5000 Namur (Belgique)

Toute reproduction d'un extrait quelconque de ce livre,
hors des limites restrictives prévues par la loi,
par quelque procédé que ce soit, et notamment par photocopie ou scanner,
est strictement interdite pour tous pays.

Imprimé en Belgique

ISBN : 2-87037-422-4

Dépôt légal : D / 2003 / 1881 /34

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Faculté des Sciences
Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique
rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgique

Préparation et caractérisation de films ordonnés, fonctionnels et commutables de macrocycles et de rotaxanes de type amide benzylique

Francesca CECCHET

Résumé :

Les objectifs de ce travail étaient de caractériser des films de macrocycles et de rotaxanes de type amide benzylique obtenus par la fonctionnalisation de monocouches auto-assemblées d'alcanethiols, ayant un groupe acide terminal, sur une surface d'or, et ainsi de mettre en évidence certaines des potentialités de ces surfaces en vue d'applications éventuelles dans le domaine des nanotechnologies.

Nous avons d'abord étudié la monocouche auto-assemblée de l'acide 11-mercaptoundecanoïque et particulièrement les aspects tels que la composition, la structure et l'organisation du film et nous avons mis en évidence que les molécules d'alcanethiol sont orientées dans le film avec le groupe acide vers l'extérieur de la surface, de façon à pouvoir interagir avec les molécules à greffer, et que le degré d'ordre de la monocouche est très élevé, en montrant celle-ci une fraction de défauts inférieure au 0.2% de l'aire totale du film.

L'étude de la fonctionnalisation successive avec le macrocycle Mac-OH, lié de façon covalente, et le macrocycle Mac-pyridine ainsi que la rotaxane naphthalimide, ancrés à travers une interaction non-covalente à la monocouche auto-assemblée, a porté une attention particulière à la compréhension d'aspects tels que le degré de recouvrement de la surface, la stabilité vis-à-vis de contraintes externes, l'ordre et l'homogénéité, ainsi que la structure des films et l'orientation des molécules. Grâce à la combinaison de techniques telles que l'XPS, l'IRAS, les techniques électrochimiques, les mesures d'angle de contact et l'AFM, nous avons mis en évidence que les films de macrocycle atteignent un recouvrement élevé et homogène de la monocouche auto-assemblée et qu'une orientation des molécules de macrocycle, avec une inclinaison du plan de l'anneau par rapport à la surface et pointant leurs chaînes alkyles vers l'extérieure du film, est observée. Ensuite, nous avons abordé la possibilité d'impliquer les films de macrocycle en tant que récepteurs moléculaires d'une molécule modèle, la Fc-Gly-Gly. Par une caractérisation similaire, les films de la rotaxane naphthalimide ont montré d'atteindre un recouvrement élevé de la surface de la monocouche avec une orientation privilégiée des molécules avec l'axe parallèle et le macrocycle perpendiculaire à la surface pour pouvoir interagir, à travers les fonctions pyridine du macrocycle, avec la monocouche. De plus, nous avons caractérisé les propriétés fluorescentes de la molécule, résidentes dans son groupe naphthalimide, lorsqu'elle est adsorbée sur un substrat métallique, l'or, affectées par la présence de la monocouche auto-assemblée.

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Faculté des Sciences
Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique
rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium

Preparation and characterization of ordered, multifunctional and switchable arrays of benzylic amide macrocycles and rotaxanes

Francesca CECCHET

Abstract :

The objectives of this work were to prepare and characterize films of benzylic amide macrocycles and rotaxanes obtained by functionalisation of an acid-terminated self-assembled monolayer (SAM) on gold, and thus to probe the aptitude of these surfaces for applications in the field of the nanotechnologies.

We initially studied the self-assembled monolayer of 11-mercaptoundecanoic acid and focused on its composition, structure and organization. We show that the molecules of alkanethiol are oriented with the acid group pointing out from the surface. The film is highly ordered with defect density below 0.2%.

We investigated the functionalisation process with the covalently bound Mac-OH macrocycle, with the physisorbed Mac-pyridine macrocycle and with the naphthalimide rotaxane. The latter is also anchored to the SAM through a non-covalent interaction. We focused on the comprehension of both quantitative as qualitative characteristics of the films, such as the degree of functionalisation, their stability with respect to external constraints, their order and homogeneity, their structure and their orientation. By combining techniques such as X-ray photoemission spectroscopy, infrared reflection-absorption spectroscopy, atomic force microscopy, electrochemical and contact angle measurements, we demonstrated that the films of macrocycles reach a high degree of functionalisation. The layers are homogeneous and a preferential orientation of the macrocycle molecules with the plan of the ring tilted with respect to the surface and with the alkyl chains pointing-out from the films is observed. In addition, we studied the possibility of using the macrocycle films for molecular recognition, employing the Fc-Gly-Gly molecule as a model target. Through similar experiments and analysis, films of naphthalimide rotaxane were proven to give a good functionalisation of SAM. The molecule adsorbs with a preferential orientation of the linear axis parallel to the surface and the macrocycle unit normal to it. We characterized the fluorescent properties of the molecule due to the naphthalimide group and showed that when adsorbed on a gold substrate the presence of the self-assembled monolayer prevents total quenching.

Remerciements

Avant tout je tiens à remercier les directeurs du laboratoire LISE pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse.

Je remercie également le professeur Laszlo Hevesi, promoteur de cette thèse, qui “à distance” a toujours veillé au bon déroulement de ce travail.

Ma plus grande reconnaissance va au professeur Petra Rudolf, initiatrice de ce projet, qui a toujours été présente avec conseils et encouragements nouveaux. Je la remercie infiniment pour la confiance qu'elle m'a toujours accordé, pour les possibilités nombreuses qu'elle a mis à disposition pour amplifier mes connaissances scientifiques et linguistiques, pour les échanges multiples et fructueux qu'elle a toujours organisé et encouragé et qui m'ont permis d'établir énormément de contacts scientifiques et humains avec des groupes étrangers. Je lui suis vraiment reconnaissante pour l'atmosphère sereine et dynamique qu'elle a toujours assuré au sein de son équipe.

Un grand merci au professeur Francesco Paolucci et à Stefania Rapino et Massimo Margotti pour la contribution importante à ce travail de thèse : je ne peux que souhaiter que toutes collaborations soient aussi fructueuses que ne l'a été celle-ci.

Je remercie également le professeur Manfred Brouwer pour les expériences de photophysique réalisées dans ce travail et pour sa disponibilité incessante à répondre à mes nombreuses questions.

Un très grand merci au docteur Anne-Sophie Duwez pour m'avoir fait faire les premiers pas dans la microscopie à force atomique. Ses compétences et sa clarté ont agrandi et enrichi ce travail.

Je remercie infiniment les docteurs Caroline Whelan et Céline De Nadaï pour leur excellent “training” du début, pour toutes les discussions que nous avons eu et pour leurs conseils et leur aide. Je les remercie également de me soutenir encore aujourd'hui avec le même intérêt.

Je voudrai remercier également le docteur Michael Pilling pour sa contribution importante à ce travail avec les mesures IRAS et pour toutes ses explications détaillées sur cette technique.

Un grand merci au docteur Jacques Ghijsen pour son aide précieuse pendant la rédaction de cette thèse et pour les discussions très animées et intéressantes que nous avons eu au cours de ces années.

Je remercie le professeur David Leigh pour sa participation à ce travail de thèse et Jenny Wong pour sa disponibilité inconditionnée à satisfaire mes requêtes de nouvelles molécules.

Un merci sincère à Ingrid, Flaff, Loulou, Fred et Fabien pour ces années passées ensemble au paysager, merci pour l'aide dans tous mes problèmes informatiques, un merci énorme pour le soutien linguistique, mais surtout merci pour la bonne ambiance qui régnait au paysager.

Un grand merci à Pierre Louette, à Fred Come et à Vahit Oguz pour avoir résolu mes problèmes et réparé mes dégâts instrumentaux.

Beaucoup de gens ont défilé dans ce laboratoire pendant ma thèse et même en partageant une partie de temps mineure ils ont marqué mes souvenirs : un merci à Ammar, Gabriela, Carla, les échanges que nous avons eu ont été pour moi très riches, scientifiquement et surtout humainement.

J'ai sûrement oublié quelqu'un, en tous cas merci à tous ceux qui ont, dans une mesure ou dans l'autre, compté pour moi dans ces quatre années de thèse.

Merci beaucoup aux projets ENBAC et DRUM de la Communauté Européenne et au FUNDP pour le soutien financier à ce travail de thèse.

TABLE DES MATIÈRES

1. <i>Introduction</i>	1
1.1 Dispositifs moléculaires et supramoléculaires	1
1.2 Rotaxanes et caténanes	2
1.2.1 En solution	4
1.2.2 Sur la surface	6
1.3 L'adsorption sur la surface	6
1.3.1 Une vue d'ensemble	6
1.3.2 Les monocouches auto-assemblées	7
1.3.3 Fonctionnalisation des monocouches auto-assemblées	9
1.3.4 Les molécules étudiées dans cette thèse	9
1.3.5 Plan de la thèse	13
2. <i>Partie Expérimentale</i>	14
2.1 XPS	14
2.2 Angle de contact	18
2.3 IRAS	19
2.4 Techniques électrochimiques	22
2.4.1 Voltamétrie cyclique	22
2.4.2 Spectroscopie d'impédance	26
2.5 AFM	31
2.6 Méthodes de préparation des échantillons	36
3. <i>La monocouche auto-assemblée</i>	39
3.1 11-MUA : XPS	39
3.2 11-MUA : Electrochimie	43
4. <i>Les films de macrocycle</i>	51
4.1 Macrocycle Mac-OH : XPS	51
4.2 Macrocycle Mac-pyridine : XPS	61
4.3 Stabilité des films de macrocycle	65
4.3.1 La stabilité face au traitement d'ultrasons	65
4.3.2 La stabilité vis-à-vis du vieillissement à l'air	67
4.4 Macrocycle Mac-OH : IRAS	71
4.5 Macrocycles : Electrochimie	76
4.6 Macrocycles : AFM	85
4.7 Structure des films de macrocycle	90

5. <i>Reconnaissance moléculaire</i>	95
5.1 Reconnaissance moléculaire : XPS	96
5.2 Reconnaissance moléculaire : Electrochimie	98
6. <i>Films de la rotaxane naphtalimide</i>	102
6.1 Rotaxane naphtalimide : XPS	103
6.2 Rotaxane naphtalimide : Electrochimie	106
6.2.1 Rotaxane naphtalimide : fluorescence	109
7. <i>Conclusions et perspectives</i>	112

1. INTRODUCTION

La chimie moléculaire est en mesure de construire un très grand nombre de structures complexes en utilisant la formation ou la rupture des liaisons covalentes entre les atomes. La chimie supramoléculaire ajoute une nouvelle complexité aux structures moléculaires : elle pose ses fondations sur la formation d'interactions de nature préférentiellement non-covalente entre structures moléculaires indépendantes [1, 2]. La chimie supramoléculaire est un domaine des sciences très interdisciplinaire qui touche à la chimie, à la physique et à la biologie et dont les racines s'étendent à la chimie organique, à la chimie de coordination, à la chimie-physique, à la biochimie et aux sciences des matériaux.

Dans les structures supramoléculaires on distingue plusieurs types d'interactions non-covalentes telles que des forces électrostatiques, des ponts hydrogène ou des interactions de van der Waals. Ces forces intermoléculaires sont généralement plus faibles que les liaisons covalentes, ce qui fait que les entités supramoléculaires sont moins stables thermodynamiquement, plus variables cinétiquement et plus flexibles dynamiquement.

Le succès d'une stratégie de synthèse supramoléculaire et d'une structure supramoléculaire est mesuré sur l'efficacité avec laquelle les propriétés (structurale, électrique, etc.) des entités moléculaires constitutives concourent à définir les propriétés de la supramolécule en lui permettant de développer des fonctions que les composantes prises singulièrement ne possèdent pas.

1.1 *Dispositifs moléculaires et supramoléculaires*

L'intérêt de développer des supramolécules et des architectures supramoléculaires réside dans la possibilité de réaliser des dispositifs moléculaires et supramoléculaires qui, à partir d'une impulsion externe (chimique, photochimique, électrochimique), produisent une fonction utile [1, 2]. On obtient de cette façon des engins moléculaires dont la caractéristique de base est celle de se servir des informations accumulées et transférées par les composants la supramolécule. Les fonctions complexes qu'une structure supramoléculaire exerce peuvent ensuite être utilisées pour construire des dispositifs macroscopiques, tels que ceux utilisés pour la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique, les senseurs chimiques et biologiques, les dispositifs catalytiques.

Pour obtenir de tels dispositifs il est nécessaire d'interfacer toutes les unités nécessaires au fonctionnement du dispositif de manière que leur coopération permette de réaliser un mécanisme précis qui donne origine à la fonction désirée.



Fig. 1.1: Représentation d'une rotaxane et d'une caténane.

Le problème de la chimie supramoléculaire est que, même si l'état d'avancement dans l'idéation, la réalisation et l'étude de telles structures est élevé, en réalité très souvent il manque une interface à laquelle les connecter. Et la possibilité d'utiliser au niveau macroscopique les fonctions complexes exercées, au niveau moléculaire, par une supramolécule est subordonnée à la réalisation d'une interface efficace entre les deux niveaux.

1.2 Rotaxanes et caténanes

Notre intérêt vers la chimie des supramolécules et des structures supramoléculaires a pris une direction spécifique, dans ce travail de thèse, en s'occupant spécifiquement de deux classes de molécules, les caténanes et les rotaxanes, et de leurs composants communs, les macrocycles.

Les caténanes (figure 1.1, à droite) sont constituées de deux ou plusieurs macrocycles imbriqués les uns dans les autres, sans aucune liaison covalente entre les cycles. Dans les rotaxanes (figure 1.1, à gauche) un ou plusieurs macrocycles entourent un axe portant deux stoppeurs terminaux pour empêcher le macrocycle de quitter l'axe.

Les macrocycles représentent la constante de ces structures et, comme nous verrons en suite, ils sont les dépositaires et les porteurs des propriétés de ces structures supramoléculaires. Néanmoins, les macrocycles peuvent être par eux mêmes le noyau d'une architecture supramoléculaire, et, plus particulièrement, ils attirent un grand intérêt dans le domaine de la reconnaissance moléculaire en tant que récepteurs [1] : en effet, en fonction de sa dimension et de sa structure chimique, la cavité de l'anneau d'une molécule de macrocycle est en mesure de lier sélectivement des espèces ioniques ou moléculaires par des interactions intermoléculaires de nature différente, conduisant à la formation d'une supramolécule.

En général, les caténanes et les rotaxanes sont classées sur la base de la nature des interactions intramoléculaires qui interviennent entre les unités composantes la supramolécule, tels que des interactions de van der Waals, des interactions hydrophobes, des ponts hydrogène, des interactions donneur-accepteur ou des interactions de coordination avec des métaux de transition.

Pour les molécules étudiées dans cette thèse l'interaction intramoléculaire

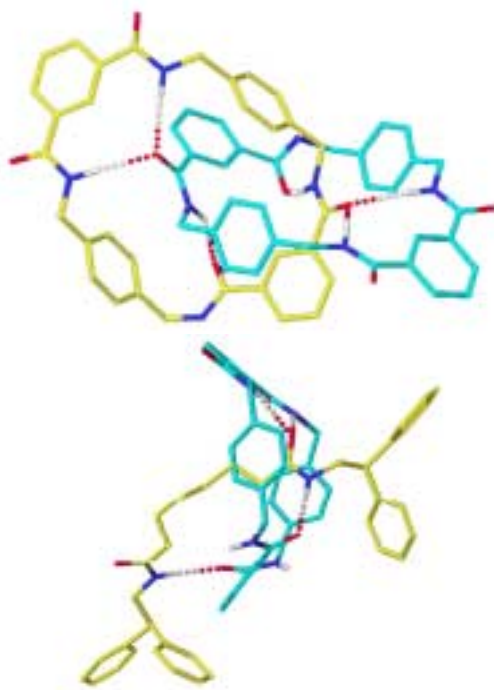


Fig. 1.2: Structures obtenues par diffraction de rayons X en haut d'une caténane et en bas d'une rotaxane (Prof. D. A. Leigh).

prédominante entre les différentes unités est le pont hydrogène. Plus précisément, cette classe de molécules, synthétisées par le groupe du Professeur Leigh à Edinburgh, sont des caténanes et des rotaxanes de type amide benzylique, car les fonctions toujours présentes sont des anneaux aromatiques et des amides ternaires [3, 4, 5, 6]. La figure 1.2 montre les images déduites des données de diffraction de rayons X d'une caténane (en haut) et d'une rotaxane (en bas) à l'état solide qui élucident quelles fonctions sont impliquées dans les ponts hydrogène intramoléculaires. L'architecture de ces molécules est attirante pour le domaine des dispositifs moléculaires grâce à ces ponts hydrogène intramoléculaires qui constituent un lien "dynamique" entre les unités composantes : cette mobilité induite par des stimulations externes, peut être utilisée pour modifier les propriétés physico-chimiques des molécules. En effet, suite à une impulsion externe le macrocycle peut se déplacer de sa position originale vers une autre, en assumant une conformation nouvelle ayant des propriétés physico-chimiques différentes de celles de départ.

Les caractéristiques structurales des caténanes et des rotaxanes ont très vite promu ces espèces moléculaires parmi les outils potentiels dans le développement de machines moléculaires tels que des navettes moléculaires, des interrupteurs ou des systèmes de stockage de l'information.

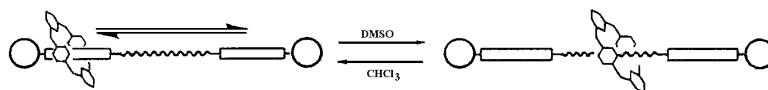


Fig. 1.3: Exemple de navette moléculaire d'une rotaxane "peptidique" contrôlée par le solvant.

1.2.1 En solution

Jusqu'à présent, les mouvements au niveau intramoléculaire ont été induits et observés pour des systèmes en solution : ici, la concentration moléculaire peut être facilement modifiée selon les besoins, et les positions ainsi que les distances relatives des molécules sont multiples et mobiles.

En solution, le premier élément qui peut exercer la fonction de stimuler un mouvement intramoléculaire est le solvant : comme illustré à la figure 1.3, un mouvement de translation entre deux sites distincts a été induit dans une rotaxane, appartenant à la classe des rotaxanes de nature amide benzylique, constituée de fonctions peptidiques [7]. Dans un solvant non polaire, le chloroforme, le macrocycle oscille entre les deux sites peptidiques présents sur l'axe ; quand la polarité du solvant est légèrement augmentée le macrocycle interagit avec le solvant et la vitesse de translation entre les sites est incrémentée grâce à la rupture des liaisons hydrogène entre le macrocycle et les sites peptidiques, qui ralentissaient les mouvements du macrocycle. Par contre, en augmentant drastiquement la polarité du milieu, avec du diméthylsulfoxyde, l'on produit des interactions hydrogène si importantes entre le macrocycle et le solvant que l'on bloque les interactions avec les sites peptidiques : le macrocycle, donc, résidera exclusivement sur la chaîne alkyle hydrophobe qui sépare les sites peptidiques hydrophiles, et le mouvement intramoléculaire de translation sera complètement éteint.

Des mouvements intramoléculaires, en solution, du macrocycle par rapport à l'axe ont été observés dans deux rotaxanes de type amide benzylique lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique alternatif de basse fréquence [8]. Les deux rotaxanes diffèrent l'une de l'autre par la nature chimique des deux sites présents sur l'axe (figure 1.4) : dans l'une, appelée NOROT, deux groupes NO, dans l'autre, appelée FUMROT, deux fonctions amides. Des mesures de propriétés optiques associées à des expériences de résonance magnétique nucléaire et à des techniques de simulation ont mis en évidence la nature des mouvements obtenus, suite à l'application du champ électrique, sur ces systèmes : comme schématisé à la figure 1.4, un mouvement de circumrotation simple du macrocycle autour de l'axe a été déterminé dans le cas de la NOROT, alors que dans le cas de la FUMROT des mouvements plus complexes, dérivant de la combinaison de plusieurs actions telles que la circumrotation ou la distorsion, ont été identifiés.

Pour une rotaxane avec des propriétés fluorescentes, la rotaxane naphthalimide, une translation réversible et contrôlable du macrocycle sur l'axe a été induite par excitation à l'aide d'une impulsion laser [9]. Comme illustré à la figure 1.5, cette navette moléculaire est composée d'un macrocycle de type amide benzylique qui

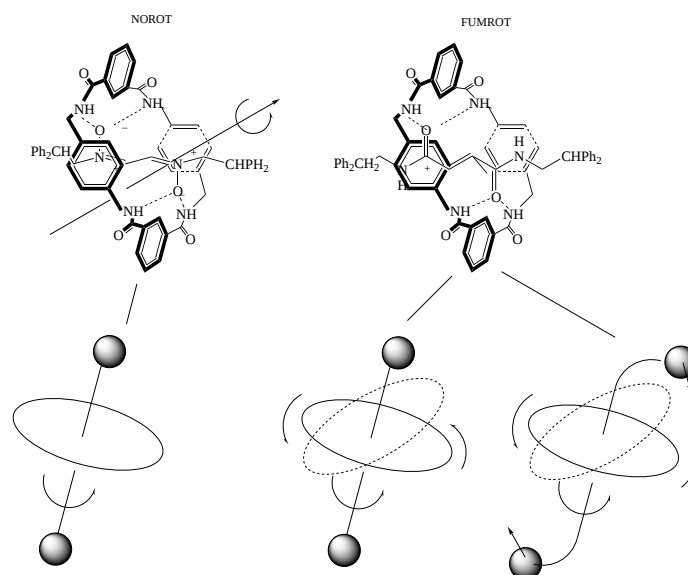


Fig. 1.4: Représentations schématisées de la structure chimique des rotaxanes NOROT et FUMROT (en haut) et des mouvements qui animent ces molécules soumises à un champ électrique alternatif (en bas).

entoure un axe sur lequel deux sites, une succinamide (*succ*) et une naphthalimide (*ni*) sont séparées par une chaîne alkyle de douze carbones. Avant toute excitation,

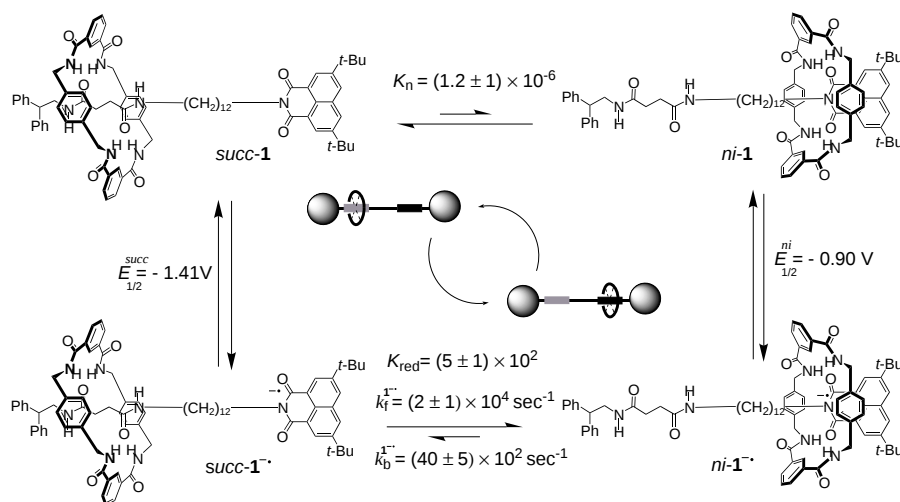


Fig. 1.5: Schématisation du mouvement de translation réversible induit par excitation lumineuse du macrocycle entre les deux sites de la rotaxane naphthalimide.

le macrocycle est localisé sur le site succinamide car le site naphthalimide n'est pas un bon accepteur d'interactions hydrogène. Suite à la photoréduction en présence d'un donneur externe (D), le site naphthalimide devient un bon accepteur de liaisons hydrogène, et le macrocycle se déplace vers ce site. Après recombinaison de charges entre la naphthalimide réduite et le donneur oxydé, le macrocycle retourne à sa position originare sur le site succinamide. Ce mouvement intramoléculaire est très rapide, de l'ordre de la microseconde et il a la caractéristique d'être complètement réversible. Tout le processus est cyclable et son action suggère le mouvement d'un piston pendant lequel du travail mécanique est produit : il a été calculé qu'en répétant ce processus 10^4 fois par seconde chaque navette génère 10^{-15} W de puissance mécanique.

Les exemples cités mettent bien en évidence que les propriétés et les potentialités que l'on envisageait pour ces structures sont très concrètes et prometteuses.

1.2.2 Sur la surface

Pour utiliser les propriétés de ces molécules dans des dispositifs moléculaires, il est nécessaire de les organiser en structures bidimensionnelles ordonnées sur une surface, de manière qu'il soit possible de moduler et de modifier les propriétés macroscopiques du dispositif en déterminant ces mouvements intramoléculaires, donc au niveau moléculaire. Cette exigence requiert que chaque molécule, une fois adsorbée sur la surface, puisse conserver et exprimer les propriétés dynamiques qui constituent son âme.

1.3 L'adsorption sur la surface

1.3.1 Une vue d'ensemble

En général, selon l'application spécifique à laquelle l'on veut destiner un film de molécules organiques, les caractéristiques structurelles du film doivent être différentes : l'usage envisagé peut nécessiter un film en forme de monocouche ou en forme de multicouche, un film homogène ou avec un gradient de concentration, un film à recouvrement contrôlé ou un film d'épaisseur définie.

Actuellement, pour préparer des films de molécules organiques, il existe des nombreuses techniques, qui diffèrent les unes des autres dans leur complexité et leur applicabilité. Le choix de la méthode de préparation d'une surface modifiée par une couche organique dépend de plusieurs facteurs, tels que les propriétés physico-chimiques de la molécule même, la structure du film que l'on veut attendre, la nature de la surface que l'on modifie.

Les méthodes plus simples d'adsorber des molécules organiques sur une surface sont toutes celles qui se développent à l'air, en particulier toutes celles qui partent d'une solution de la molécule même, comme la technique du spin-coating, ou les méthodes de Langmuir-Blodgett (LB) ou des monocouches auto-assemblées (SAM). D'autres méthodes de déposition à l'air sont la polymérisation *in situ* par plasma, et tous les processus électrochimiques, catalytiques ou activés par la lumière qui mènent directement à la formation d'un film sur la surface. En plus des méthodes

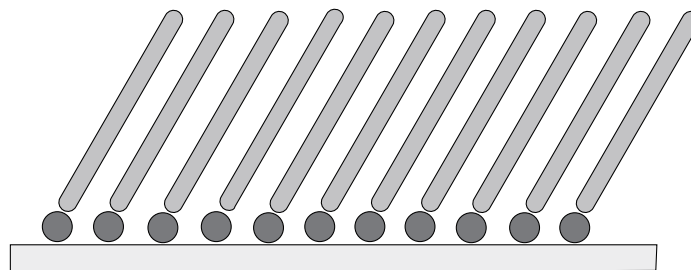


Fig. 1.6: *Répresentation d'une monocouche organisée idéale.*

de préparation à l'air, il existe toute une série de techniques qui fonctionnent dans des système à ultra-haut vide, mais dont l'utilisation pour la déposition de films organiques est nécessaire uniquement dans des cas spécifiques.

A présent, il existe des exemples de films de caténanes et de rotaxanes préparés tant par des méthodes à l'air, comme celle de Langmuir-Blodgett [10] ou de l'auto-assemblage [11] direct, que par sublimation en ultra-haut vide [12, 13, 14, 4]. Les films obtenus de ces façons ont ouvert la route pour construire des surfaces structurées de caténanes et de rotaxanes, mais ils montrent encore des désavantages liés à la stabilité ou à l'ordre des films, ou au contrôle des distances intermoléculaires ou encore à la "mobilité" des molécules adsorbées. Il est aussi nécessaire d'identifier une voie de préparation où toutes les conditions d'ordre, d'organisation, de stabilité et de fonctionnalité soient réunies dans le même film et maîtrisables.

1.3.2 Les monocouches auto-assemblées

Dans ce travail de thèse on a utilisé la technique de l'auto-assemblage de couches organiques sur un métal, l'or, pour utiliser cette surface modifiée comme lien et médiateur entre les molécules de macrocycle, caténane ou rotaxane, et le substrat métallique, c'est-à-dire comme couche d'ancrage.

Une monocouche organisée est une couche d'épaisseur monomoléculaire où toutes les molécules prennent une orientation commune (comme montré à la figure 1.6). Une monocouche auto-assemblée est une monocouche organisée qui se forme par adsorption spontanée de molécules sur un substrat solide à partir d'une solution diluée.

Les monocouches auto-assemblées se divisent en deux classes principales : la première formée de thiols, sulfures ou disulfures adsorbés sur un métal pur tel que l'or, l'argent, le mercure, le platine ou le cuivre, et la deuxième faite de silanes le plus souvent sur un oxyde de Si ou d'Al [15]. Dans les deux cas l'interaction de la molécule avec le substrat est une liaison covalente, ce qui confère une grande stabilité à la monocouche. En plus, les interactions entre les molécules elles-mêmes, qui peuvent être de nature covalente ou non-covalente selon la nature chimique de la molécule, accroissent la stabilité de la structure.

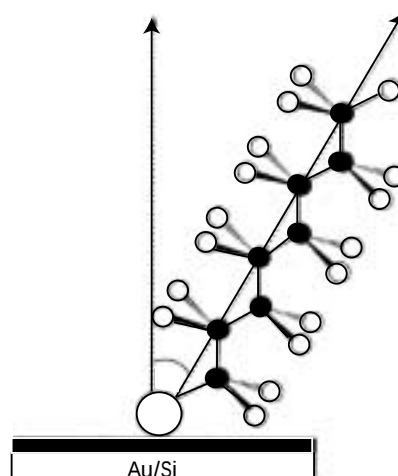


Fig. 1.7: Représentation schématisée d'un alcanethiol sur une surface d'or qui montre la conformation *trans* de la molécule et son inclinaison par rapport au substrat.

Les monocouches auto-assemblées sont devenues particulièrement attractives dans l'ensemble des films organiques pour leur grande simplicité de préparation et pour la flexibilité des propriétés que ces surfaces peuvent exhiber suite à des modifications de leur composition moléculaire. En effet, la possibilité d'insérer des groupes fonctionnels différents à l'intérieur ou sur la partie terminale de ces monocouches permet de construire un grand nombre de surfaces ayant des propriétés mécaniques, chimiques et physiques différentes. D'ici vient le grand nombre d'applications des monocouches auto-assemblées, dans le domaine de l'inhibition de la corrosion ou du contrôle des propriétés de mouillabilité et de friction des surfaces, dans le secteur des senseurs chimiques ou biologiques, dans le rôle d'éléments de base dans la construction d'architectures moléculaires plus complexes, ou encore dans la modification des propriétés électroniques à l'interface d'une hétérostructure.

Il n'existe pas de protocole unique pour la préparation de ces films, puisque la variété des substrats et des molécules est grande. Néanmoins, il faut tenir compte de certains facteurs expérimentaux qui influencent généralement le processus d'auto-assemblage, tels que la morphologie du substrat, sa propreté, la pureté de la solution de la molécule à adsorber, sa concentration, le temps d'auto-assemblage, la température, la nature du solvant, tous éléments à pondérer afin de former des couches compactes et bien organisées.

Dans ce travail de thèse on a dirigé notre intérêt vers les monocouches auto-assemblées d'alcanethiols sur un substrat d'or polycristallin. Dans ce cas l'interaction entre la molécule de thiol ($R-SH$) et la surface d'Au porterait à la formation d'une liaison $S-Au$, ayant une énergie de l'ordre de 40-50 kcal/mol [16], et dont le mécanisme de formation est encore controversé. Des études de nature cinétique ont mis en évidence que ce processus d'auto-assemblage se déroule en deux phases

distinctes : dans une phase initiale le thiol se lie au substrat d'or, sans ordre ou orientation précises, et dans une deuxième phase, qui représente l'étape lente du mécanisme, les chaînes alkyles de la molécule se réorganisent en établissant des interactions intermoléculaires de van der Waals, les unes avec les autres, qui confèrent ordre et stabilité à la monocouche [17]. Comme montré à la figure 1.7 les thiols s'adsorbent sur une surface avec un angle d'inclinaison d'environ 30° par rapport à la normale au substrat et qui peut varier en fonction de la nature du substrat et de la composition chimique de la molécule. Une condition nécessaire et indispensable pour que la monocouche soit ordonnée et compacte est que les carbones des chaînes alkyles soient toujours en conformation *trans*, comme montré à la figure 1.7.

1.3.3 Fonctionnalisation des monocouches auto-assemblées

On s'est intéressé aux monocouches auto-assemblées en tant que surfaces de lien et d'ancrage d'autres molécules au support solide.

En général, il existe deux possibilités de fonctionnaliser une monocouche organique : la première considère un processus d'adsorption physique de la molécule sur la surface de la monocouche, la deuxième concerne la formation d'une liaison chimique, plus proprement covalente, entre la molécule et la monocouche. Dans les deux cas il est nécessaire que tant la surface externe de la monocouche que la molécule à greffer possèdent des fonctions aptes à interagir réciproquement. Pour cela, le plus souvent l'on utilise des monocouches de thiols ayant des groupes terminaux spécifiques tels qu'un hydroxyle, une amine, une aldéhyde, ou un acide, que l'on choisit en fonction de la nature chimique de la molécule à adsorber, et qui peuvent facilement former, dans les conditions opportunes, des interactions électrostatiques stables, ou des ponts hydrogène ou réagir chimiquement.

La modification *via* la formation d'une interaction électrostatique ou d'un pont hydrogène représente sans doute la route la plus simple, qui évite toute manipulation de la molécule à adsorber et qui ne craint pas la compétition d'autres réactifs. Au contraire, la formation d'une liaison covalente nécessite de passer par une étape d'activation de la réaction, grâce à un agent de couplage, qui représente une variable supplémentaire dans ce processus de fonctionnalisation. Néanmoins, là où c'est possible, la formation d'une liaison covalente a des avantages et en premier celui d'une plus grande force et stabilité. A la figure 1.8 sont montrés des exemples de fonctionnalisation de monocouches auto-assemblées de nature diverse tant par voie physique que par voie chimique.

1.3.4 Les molécules étudiées dans cette thèse

Dans cette thèse l'on a utilisé un alcanethiol (montré à la figure 1.9) avec une longueur de chaîne de onze carbones ayant un groupement carboxylique en tête (l'acide 11-mercaptoundécanoïque, 11-MUA), qui se prête donc bien à interagir par interaction électrostatique ou par pont hydrogène et aussi à réagir chimiquement avec certaines fonctions chimiques. Le choix d'un thiol avec cette longueur de chaîne a été fait sur la base d'études antérieures qui ont mis en évidence que des thiols avec un nombre de carbones compris entre dix et vingt permettent d'obtenir des

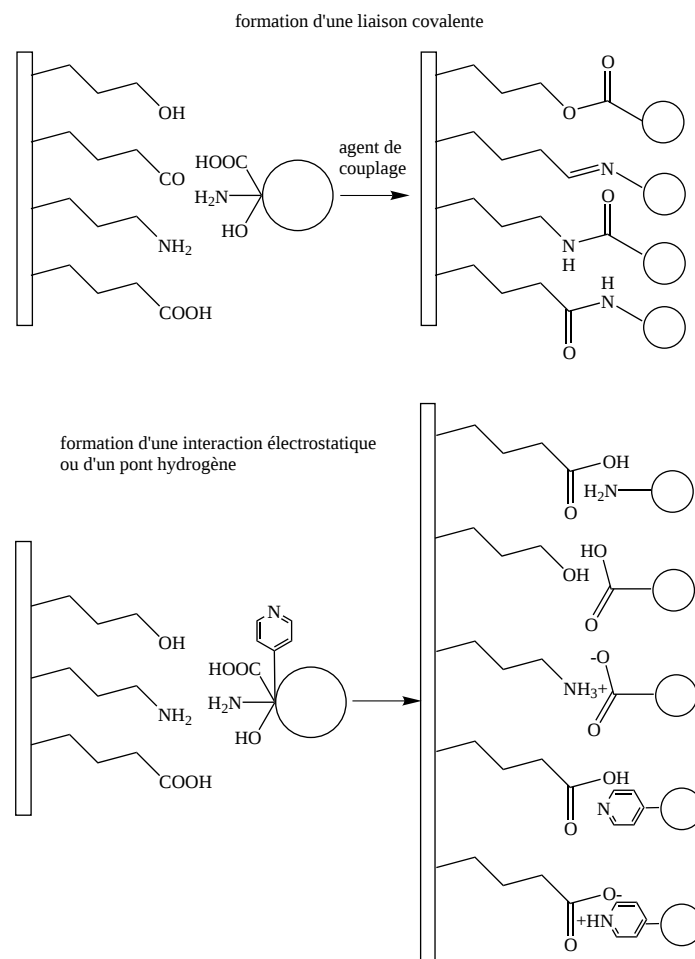


Fig. 1.8: Représentation schématisée des voies de modifications possibles.

monocouches mieux organisées et compactes que des thiols à chaîne plus courte ou plus longue [18, 19].

Comme point de départ pour identifier et établir les conditions et les paramètres pour produire des surfaces stables, ordonnées et fonctionnelles, nous avons étudié et caractérisé la modification de la monocouche par des molécules de macrocycle, avant d'aborder des structures moléculaires plus complexes.

Les macrocycles utilisés dans cette thèse sont montrés à la figure 1.10. Il s'agit de deux molécules presque identiques dans leur structure chimique, excepté au niveau du site qui doit interagir avec la monocouche de thiol : en effet, le macrocycle Mac-OH (à gauche de la figure 1.10) possède un groupement phénol alors que le macrocycle Mac-pyridine (à droite de la figure 1.10) contient une fonction pyridine

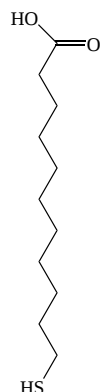


Fig. 1.9: Représentation schématisée de l'acide 11-mercaptoundecanoïque (11-MUA).

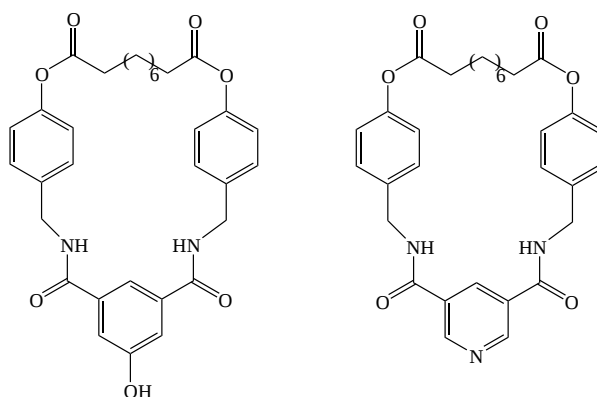


Fig. 1.10: Représentation schématisée des macrocycles Mac-OH (à gauche) et Mac-pyridine (à droite).

au même endroit. L'on utilisera le macrocycle Mac-OH pour produire une liaison covalente entre la molécule et la monocouche et le macrocycle Mac-pyridine pour établir une interaction physique entre les deux unités. Notre intérêt dans l'analyse de ces surface a été dirigé spécialement vers une compréhension de la structure, l'organisation, l'ordre et la stabilité des films fonctionnalisés.

Notre intérêt pour ces système étant motivé par la possibilité de les utiliser dans des applications réelles, nous avons abordé l'étude d'une possible reconnaissance moléculaire opérée par les films de macrocycle d'une molécule synthétisée à cet effet (montré à la figure 1.11), un ferrocène fonctionnalisé avec une chaîne glycine-glycine qui est susceptible d'être reconnue par les molécules de macrocycle, suite à la formation de ponts hydrogène, et qui peut être intercalée dans la cavité de l'anneau du macrocycle. Le choix d'utiliser une molécule contenant une unité ferrocène a

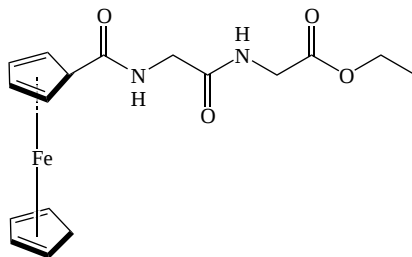


Fig. 1.11: Représentation schématisée d'une molécule de Fc-Gly-Gly.

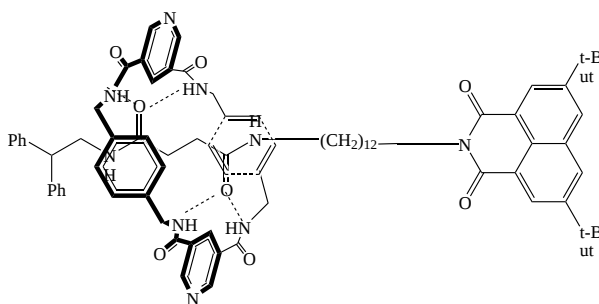


Fig. 1.12: Représentation schématisée de la rotaxane naphthalimide.

été dicté par le fait qu'elle peut être facilement détectée et étudiée tant par la spectroscopie de photoélectrons que par les techniques électrochimiques.

Ensuite, lorsque nous avons établi une procédure générale qui permet d'obtenir des surfaces ayant les caractéristiques souhaitées, nous avons tourné notre attention vers la formation de surfaces modifiées par une rotaxane, et cela en utilisant la rotaxane naphthalimide, dont on a présenté les propriétés de navette moléculaire que la molécule possède en solution au paragraphe 1.2.1 (figure 1.12). Outre l'analyse des caractéristiques structurales du film nous avons étudié les propriétés fluorescentes que la molécule conserve une fois adsorbée sur ce type de surface.

1.3.5 Plan de la thèse

Cette thèse s'articule autour de 7 chapitres.

Le Chapitre 1 est consacré à une introduction générale des caractéristiques structurales et des potentialités des molécules qui font l'objet principal de ce travail (les macrocycles et les rotaxanes de type amide benzylique) et de leurs propriétés connues en solution. On justifie ainsi l'intérêt de les adsorber sur une surface solide, en détaillant la méthode de greffage que nous allons utiliser, c'est-à-dire la fonctionnalisation des monocouches auto-assemblées de thiols sur une surface d'or polycristallin.

Le Chapitre 2 présente les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail, en mettant en évidence les informations que chaque technique apporte à l'étude des films analysés. Dans sa dernière partie sont expliquées les procédures expérimentales utilisées pour préparer les films étudiés.

Le Chapitre 3 concerne la caractérisation de la monocouche auto-assemblée de 11-MUA avec une attention particulière à l'aspect de la structure et de l'ordre du film qui représente la couche de départ pour toute fonctionnalisation successive.

Le Chapitre 4, qui représente le cœur de ce travail, expose la caractérisation structurale, qualitative et quantitative des films des macrocycles, à laquelle nous sommes parvenus par la combinaison des informations obtenues par les différentes techniques utilisées. Nous accordons une attention particulière à la compréhension de facteurs tels que le degré de fonctionnalisation des surfaces par les différentes molécules en fonction du temps, l'homogénéité et l'ordre des films, l'orientation des molécules par rapport au substrat d'or ou encore la stabilité des films lorsque soumis à des contraintes externes.

Le Chapitre 5 offre un exemple d'application possible des films de macrocycles dans le domaine de la reconnaissance moléculaire en présentant les résultats obtenus lorsqu'un film de macrocycle est mis en contact avec une molécule ayant la capacité d'établir une interaction spécifique avec les fonctions chimiques du macrocycle suite à la formation de ponts hydrogène entre les deux.

Le Chapitre 6 est entièrement consacré à l'étude des films de la rotaxane naphthalimide, du point de vue de la caractérisation structurale, qualitative et quantitative, ainsi que des propriétés fluorescentes de la rotaxane naphthalimide adsorbée sur la monocouche auto-assemblée de thiols.

Le Chapitre 7 présente une vue générale de la caractérisation que nous avons effectuée des films étudiés, ainsi que des suggestions pour des expériences futures destinées à entrer encore plus dans le détail de la caractérisation et de l'applicabilité de ces surfaces.

2. TECHNIQUES ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre sont présentées les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse : la spectroscopie de photoélectrons, les mesures d'angle de contact, la spectroscopie infrarouge en absorption-réflexion, la voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance et la microscopie à force atomique. Ces techniques sont adéquates à l'étude et à la caractérisation de films minces organiques et leur combinaison permet de parvenir à une caractérisation complète des propriétés tant structurales qu'électriques des surfaces. La spectroscopie de photoélectrons nous permet d'identifier les espèces sur la surface et nous donne aussi accès à une information qui est de type quantitatif ; les mesures d'angle de contact nous donnent, par la voie de la mouillabilité et de la polarité de la surface, une indication sur la nature chimique de la surface externe de films ; la spectroscopie vibrationnelle nous permet une caractérisation structurale concernant l'orientation de chaque groupe fonctionnel de la molécule par rapport à la surface ; les techniques électrochimiques permettent d'étudier l'ordre, l'orientation et l'épaisseur des films ainsi que leurs propriétés isolantes ou conductrices et la microscopie de force atomique donne accès à la topographie ainsi qu'aux caractéristiques chimiques de la surface, en permettant de déterminer la distribution et l'orientation des molécules. La dernière partie de ce chapitre illustre les méthodes de préparation des films étudiés dans cette thèse.

2.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, connue aussi sous le nom de spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA), est une technique largement utilisée dans l'étude de la composition chimique des surfaces. Elle se base sur l'effet photoélectrique (représenté à la figure 2.1). En introduisant le concept de photon et appliquant le principe de conservation de l'énergie à ce phénomène, Einstein a proposé que pour extraire un électron d'un matériau le photon doit lui fournir une énergie $h\nu$ égale ou supérieure à son énergie de liaison, E_b [20]. L'excès d'énergie est communiqué à l'électron sous forme d'énergie cinétique, E_{cin} , selon la relation 2.1.

$$h\nu = E_b + E_{cin} \quad (2.1)$$

Dans une expérience de photoémission l'échantillon est irradié avec une source monochromatique de photons qui excitent les électrons des états occupés vers les

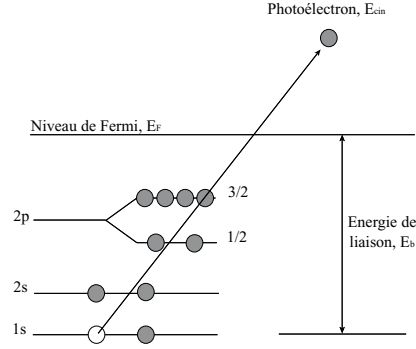


Fig. 2.1: Représentation schématisée du processus de photoémission des électrons de cœur suite à l'irradiation par des rayons X.

états vides. Si les électrons atteignant les états vides ont suffisamment d'énergie pour vaincre le travail d'extraction Φ_e de l'échantillon, ils sont libérés dans le vide et leur énergie cinétique est mesurée par rapport au niveau du vide de l'échantillon. L'énergie de liaison de ces électrons est obtenue par la relation :

$$E_b = E_f - E_i = h\nu - E_{cin} - \Phi_e = h\nu - E'_{cin} - \Phi_{sp} \quad (2.2)$$

Si l'échantillon est conducteur toutes les énergies sont, pour des raisons pratiques, exprimées par rapport au niveau de Fermi E_F . Dans ce cas les niveaux de

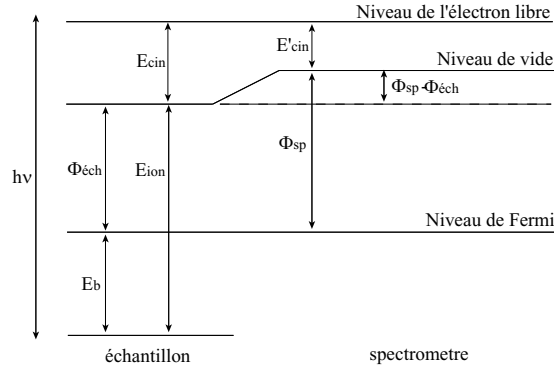


Fig. 2.2: Diagramme des niveaux d'énergie d'un échantillon conducteur en contact avec le spectromètre. E_{cin} est l'énergie cinétique de l'électrons émis, E'_{cin} est l'énergie cinétique mesurée, Φ est le travail d'extraction, E_{ion} est l'énergie d'ionisation, E_b est l'énergie de liaison. Les indices éch et sp correspondent respectivement à l'échantillon et au spectromètre.

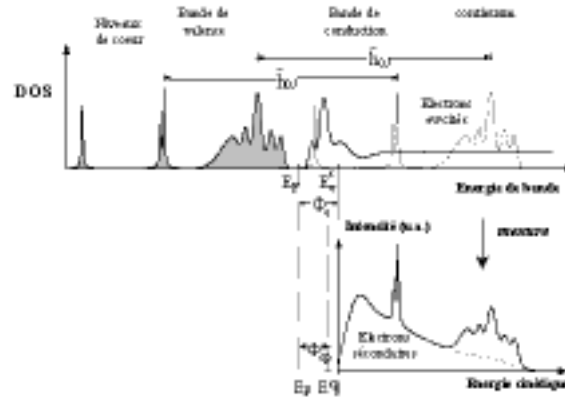


Fig. 2.3: Illustration du processus de photoémission et sa correspondance dans un spectre XPS. La répartition des états occupés et inoccupés est représentée schématiquement en haut : les électrons excités au-dessus du niveau de vide, E_v , par des photons d'énergie $\hbar\omega$, peuvent quitter le matériau et sont détectés comme des électrons libres d'énergie E'_{cin} . Les électrons qui ont subi des processus de diffusion inélastique dans la matière sont détectés à des énergies plus basses et forment un fond continu (électrons secondaires). Φ est le travail d'extraction et les indices e et sp correspondent respectivement à l'échantillon et au spectromètre.

Fermi de l'échantillon et du spectromètre se situent à la même énergie puisque l'échantillon et le spectromètre sont en contact électrique (figure 2.2). Dans le cas d'un échantillon isolant ou gazeux la référence en énergie est son niveau de vide.

Un spectre de photoémission est une fonction de la distribution des états occupés (DOS, Density of States) dans l'échantillon, tant des niveaux de cœur que des niveaux de valence, en fonction de l'énergie de l'électron. Cette distribution de pics étroits est superposée à un fond continu dû à des électrons qui ont perdu une partie de leur énergie suite à des chocs inélastiques dans l'échantillon. Ils ont donc perdu l'information de l'énergie de leur état initial et donnent lieu à une distribution large d'électrons, dits secondaires (figure 2.3).

En général la forme d'une raie de photoémission est déterminée par la combinaison de plusieurs facteurs : la distribution en énergie des rayons X incidents, la distribution en énergie de l'état initial (l'état fondamental) de l'atome analysé, la distribution en énergie des états finaux (les états ionisés), la perte d'une partie d'énergie du photoélectron suite à des collisions avec d'autres atomes présents sur la surface ou encore la résolution instrumentale du spectromètre.

La spectroscopie de photoélectrons est une technique puissante d'analyse de surface. Le faisceau de rayons X peut pénétrer dans la matière jusqu'à 10^4 Å, mais les photoélectrons éjectés proviennent exclusivement de la surface : en effet, comme déjà évoqué, une grande partie des photoélectrons émis subissent des chocs

inélastiques avec la matière et contribuent ainsi au fond continu. En effet, 95 % de l'intensité totale des pics est due aux photoélectrons provenant d'une profondeur inférieure à trois fois leur libre parcours moyen (λ) [21]. Le libre parcours moyen varie en fonction de l'énergie cinétique des électrons du matériau analysé [22].

Les potentialités de l'XPS sont nombreuses : premièrement, elle donne accès à une information qualitative sur la surface analysée puisque l'énergie des photoélectrons éjectés dépend de l'atome analysé et de l'environnement chimique de cet atome, et deuxièmement cette technique offre une information quantitative puisque l'intensité du pic photoélectrique est directement proportionnelle à la concentration de l'atome correspondant au pic, dans la région analysée.

Analyse qualitative

Les énergies de liaison des électrons sont caractéristiques de l'atome auquel les électrons appartiennent. L'on distingue entre niveaux de valence et niveaux de cœur : les premiers sont directement concernés dans la formation des liaisons chimiques et leurs énergies dépendent donc de ces liaisons, c'est à dire de la molécule où ils se trouvent ; les deuxièmes dépendent principalement de la charge du noyau atomique, mais ils sont en même temps influencés par la réorganisation des niveaux énergétiques des électrons de valence suite à la formation des liaisons. De cela il résulte que même les énergies de liaison des électrons internes nous donnent une information sur la nature des groupements chimiques présents sur la surface. Les électrons des niveaux de valence sont étudiés par UPS (spectroscopie de photoélectrons induite par des rayons ultraviolets), les électrons des niveaux de cœur par XPS, que l'on utilise dans cette thèse.

Analyse quantitative

Pour un échantillon homogène dans le volume analysé, le nombre de photoélectrons collectés par unité de temps pour un pic déterminé, est donné par la relation (2.3),

$$I = n\sigma DJL\lambda AT \quad (2.3)$$

dont la signification des variables est indiquée à la table 2.1.

d'où on obtient :

$$n = I/\sigma DJL\lambda AT = I/S \quad (2.4)$$

L'on a ainsi défini le facteur de sensibilité $S = \sigma DJL\lambda AT$ pour l'élément analysé. Donc, pour obtenir une information quantitative il est nécessaire de corriger l'aire des pics (I) par un facteur de sensibilité qui est le résultat du produit d'un facteur instrumental et d'un facteur relié au processus de photoionisation pour

T	efficacité de transmission de l'analyseur
A	aire effective de l'échantillon analysé
λ	libre parcours moyen des électrons dans l'échantillon
L	facteur de symétrie de l'orbitale atomique d'où provient l'électron
J	densité de flux du faisceau de rayons X
D	efficacité de détection des photoélectrons
σ	section efficace de photoionisation
n	nombre d'atomes par unité de volume de l'élément analysé, engagé sous la forme chimique étudiée

Tab. 2.1: Correspondance entre sigles et significations dans la relation (2.3).

chaque élément. Chaque spectromètre a donc une table des facteurs de sensibilités pour chaque niveau atomique de chaque élément.

Le spectromètre utilisé pour les mesures réalisées dans cette thèse est un SSX-100 (Surface Science Instruments). La source des rayons X est la radiation monochromatique de l'aluminium, K_α ($h\nu = 1486.6$ eV). La résolution utilisée était de 0.92 eV. Toutes les valeurs d'énergie de liaison mentionnées dans cette thèse ont comme référence l'énergie du pic d'Au $4f_{7/2}$ à 84.0 eV. La procédure de reconstruction mathématique que l'on applique aux spectres montrés dans cette thèse a été faite à l'aide d'un programme (Winspec) développé dans le laboratoire LISE [23].

2.2 Mesures d'angles de contact

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle entre la tangente au profil d'une goutte déposée sur le substrat et la surface du substrat (comme représenté à la figure 2.4).

Cette technique permet d'accéder à un nombre élevé d'informations, telles que l'énergie de surface du liquide ou du solide, l'énergie libre de la surface, ou le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Nous avons utilisé cette technique dans le but de déterminer le caractère polaire de nos surfaces et d'obtenir ainsi des informations sur la nature chimique de la surface externe des films et d'en déduire des informations sur l'orientation prise par les différentes molécules sur la surface.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte et la surface solide est appelé angle de contact ϑ . Souvent, dans un système solide-liquide-vapeur l'angle de contact est défini comme l'angle entre l'interface solide-liquide et l'interface liquide-gaz. Pour une surface solide homogène idéale, la formulation classique, qui prédit l'angle de contact sur la base de l'équilibre des forces agissant sur le système, est donnée par la relation de Young-Dupré (2.5).

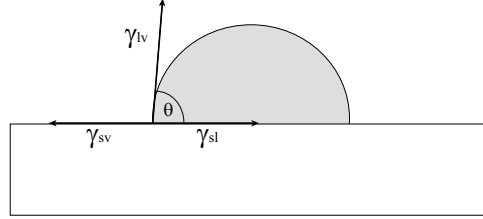


Fig. 2.4: Représentation des tensions superficielles qui concourent à déterminer l'angle de contact ϑ .

$$\cos\vartheta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv} \quad (2.5)$$

où γ est la tension superficielle aux interfaces du système et les indices l , s et v indiquent respectivement le liquide, le solide et le vapeur.

L'angle de contact de la goutte sur la surface est donc le résultat de l'équilibre entre les forces de cohésion à l'intérieur du liquide et les forces d'adhésion entre le solide et le liquide. S'il n'y a pas d'interaction entre le liquide et le solide l'angle de contact tendra vers 180° . Inversement, plus forte sera l'interaction entre les deux plus l'angle de contact tendra vers zéro.

L'instrument utilisé pour les mesures d'angle de contact est un VCA2000 (AST Products). Des gouttes de volume constant ($2 \mu\text{L}$) d'eau milliQ sont déposées sur les différentes surfaces à l'aide d'une microsiringue. Une caméra interfacée avec un ordinateur permet de visualiser l'image de la goutte sur la surface et l'angle entre les deux est déterminé par le logiciel. On prend trois mesures d'angle de contact sur chaque échantillon et les valeurs que l'on présente dans cette thèse sont le résultat de la moyenne des six angles mesurés à droite et à gauche des trois gouttes.

2.3 Spectroscopie infrarouge en réflexion-absorption (IRAS)

La spectroscopie infrarouge est une méthode puissante d'identification des espèces chimiques qui, lorsque appliquée à l'étude de films organiques sur des surfaces métalliques, permet de déterminer la géométrie et l'orientation des groupes fonctionnels des molécules par rapport au substrat.

Dans cette technique un faisceau infrarouge est envoyé en incidence rasante sur une surface métallique où il interagit avec les molécules adsorbées, en excitant leurs vibrations, et il est réfléchi. Ce que l'on mesure sont les fréquences auxquelles s'est produite l'absorption d'une partie de l'énergie de la radiation incidente par les modes de vibration des molécules.

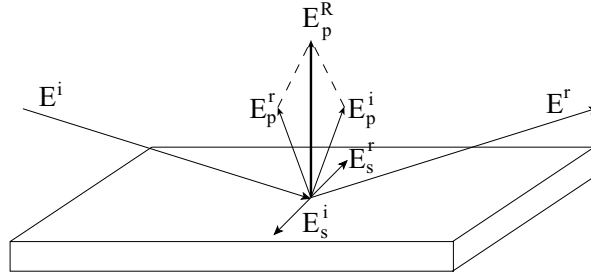


Fig. 2.5: Géométrie de réflexion dans un expérience IRAS montrant les composantes s et p du champ électrique de la radiation incidente (E^i) et réfléchie (E^r).

Les radiations incidente et réfléchie sont des ondes électromagnétiques. Comme illustré à la figure 2.5, le champ électromagnétique incident E^i est décrit par un vecteur ayant une composante parallèle à la surface E_s^i (polarisée s) et une composante perpendiculaire à la surface E_p^i (polarisée p). Après interaction avec la surface la radiation est réfléchie, E^r : la composante polarisée s subit dans la réflexion un déphasage de presque 180° sans changer d'intensité, ce qui se traduit dans une interférence destructive entre onde incidente et onde réfléchie et donc un champ électromagnétique parallèle à la surface presque nul. Le processus relatif à la composante polarisée p est par contre très différent : les vecteurs incident et réfléchi s'additionnent et donnent lieu à un champ électromagnétique intense perpendiculaire à la surface. L'intensité du champ sera d'autant plus élevée que l'angle d'incidence de la radiation ϑ sera grand, ce qui explique la nécessité d'utiliser un faisceau incident rasant la surface. La figure 2.6 illustre la dépendance du déphasage des deux polarisations en fonction de l'angle d'incidence.

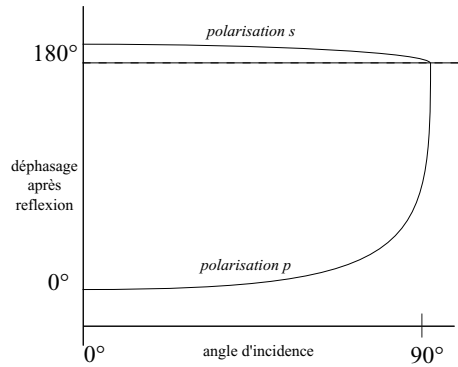


Fig. 2.6: Représentation de la dépendance du changement de phase du vecteur polarisé s et du vecteur polarisé p de l'angle d'incidence ϑ .

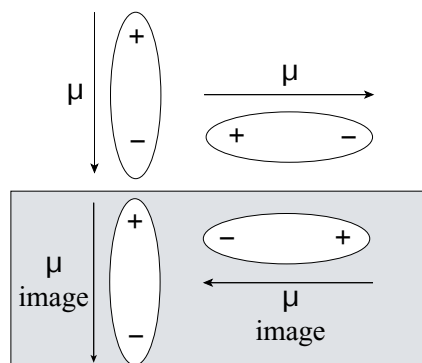


Fig. 2.7: Illustration de la règle de sélection dipolaire sur une surface métallique.

Lorsqu'une molécule est adsorbée sur la surface, le champ électromagnétique de la radiation incidente interagit avec les dipôles oscillants associés aux modes normaux de vibration de la molécule. Tous les modes de vibration ne peuvent cependant pas être observés : il existe en effet une règle de sélection pour les surfaces métalliques, telle que seuls les modes de vibration ayant une composante perpendiculaire à la surface du vecteur associé à la variation du moment dipolaire dynamique seront observés. En effet, le champ électrique associé au dipôle moléculaire est écranté par les électrons de conduction du métal : il se crée donc dans le métal un dipôle image. Comme montré à la figure 2.7, si le moment dipolaire de la molécule adsorbée est parallèle à la surface métallique, son dipôle image le compense, en donnant un champ électrique net nul, alors que si le dipôle de la molécule est perpendiculaire à la surface, son image le renforce. De ce fait, les modes de vibration que l'on observe dans un spectre IRAS ont nécessairement une composante du moment dipolaire dynamique perpendiculaire à la surface. Puisque le vecteur associé au moment dipolaire d'un mode de vibration dépend de la distribution dans l'espace des atomes impliqués dans la vibration, nous pouvons donc obtenir des informations sur l'orientation des groupes fonctionnels des molécules adsorbées sur la surface.

Dans cette thèse les spectres infrarouges ont été enregistrés à température ambiante en atmosphère contrôlée avec un spectromètre Biorad FTS-60A FT-IR. Pour les mesures sur les films adsorbés, la radiation incidente, polarisée p , a été envoyée sur la surface avec un angle d'incidence ϑ de 85° et la radiation réfléchie, ayant le même angle de 85° , a été détectée par un détecteur MCT (HgCdTe), refroidi à l'azote liquide. La résolution était de 2 cm^{-1} . Pour les mesures à l'état solide, en pastilles de KBr (150 mg, 1% en poids de macrocycle), nous avons utilisé le spectromètre opérant en transmission, avec une résolution de 4 cm^{-1} .

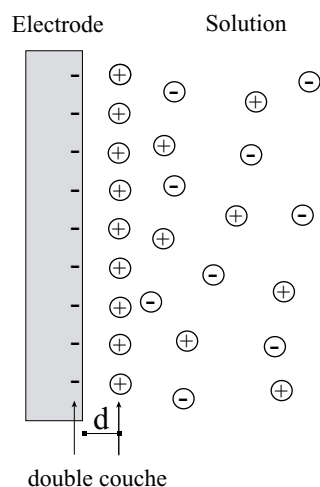


Fig. 2.8: Diagramme schématisé d'une double couche électrique.

2.4 Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques offrent de vastes possibilités d'analyse des monocouches, tant dans le but d'obtenir des informations électriques et chimiques des films que de rechercher des informations structurales.

2.4.1 Voltamétrie cyclique

La voltampérométrie, ou en abrégé “voltamétrie”, est un nom général pour toutes les méthodes à balayage de potentiel pendant lequel on mesure le courant. Le balayage est dit linéaire lorsque sa vitesse est constante. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit “aller” et le second dit “retour”, en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir donc effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode “voltamétrie cyclique”. L'intérêt du balayage de potentiel est d'explorer une fenêtre de potentiel et de forcer le système à répondre en fonction de l'électroactivité des espèces et des cinétiques des processus électrochimiques qui ont lieu dans le système. L'intérêt de la linéarité du balayage est de faire directement correspondre l'échelle en temps avec l'échelle en potentiel qui sera utilisée pour représenter la réponse en courant.

Quand une électrode est immergée dans une solution, l'interface électrode/solution se comporte comme un condensateur. Lorsque l'on varie le potentiel appliqué à l'électrode (qui est notre surface), les ions en solution se déplacent vers la surface pour former une double couche, comme montré à la figure 2.8, et ainsi rétablir la neutralité de l'interface. Le résultat est analogue à un condensateur électrique plan, dont les plaques sont séparées par une distance d .

Pour un condensateur la charge du condensateur (Q) est proportionnelle à la différence de potentiel appliqué (V) :

$$Q = CV \quad (2.6)$$

La constante de proportionnalité C est la capacité du condensateur. La description la plus simple de la capacité électrochimique est donnée par le modèle de Helmholtz selon la relation 2.7

$$C/A = \epsilon\epsilon_0/d \quad (2.7)$$

où ϵ est la constante diélectrique du matériel qui sépare les deux plaques du condensateur, ϵ_0 la permittivité du vide, d est la distance entre les plaques et A l'aire de l'électrode [19, 24].

En général, les expériences de voltamétrie cyclique sont réalisées en utilisant des espèces électroactives en solution, des couples rédox, car la potentialité majeure de cette technique est d'étudier les mécanismes de réaction à la surface de l'électrode qui suivent des processus d'oxydoréduction.

Si l'électrode est une surface conductrice, et le balayage de potentiel explore la région d'électroactivité du couple rédox en solution, on observe, pour un processus électrochimiquement réversible, une courbe voltamétrique telle que celle montrée à la figure 2.9. Le profil voltamétrique est caractérisé à l'aller par un pic cathodique correspondant à la réduction de l'espèce électroactive, et au retour par un pic anodique correspondant à l'oxydation de l'espèce électroactive. Le courant mesuré en correspondance des processus rédox est causé par le transfert d'électrons entre le couple rédox en solution et l'électrode et il est appelé courant faradique.

Le courant faradique dépend de deux facteurs : la cinétique du processus de transfert électronique et la vitesse de diffusion des espèces rédox vers la surface.

La vitesse du processus de transfert électronique est décrite par une constante cinétique k^0 selon la relation 2.8

$$k^0 = i_0/nFAC_0 \quad (2.8)$$

où i_0 est le courant d'échange au potentiel d'équilibre (V^0) (c'est-à-dire le potentiel auquel la vitesse de diffusion de l'espèce réduite est égale à la vitesse de diffusion de l'espèce oxydée), n le nombre d'électrons transférés, F la constante de Faraday, A la surface de l'électrode et C la concentration du couple rédox en solution.

Lorsqu'un film organique est adsorbé sur la surface de l'électrode, le processus de transfert électronique entre le couple rédox et l'électrode est influencé par la présence de la couche organique intermédiaire. En particulier, il est connu [15] que les monocouches auto-assemblées d'alcanethiols suppriment ce processus faradique de transfert électronique entre le couple rédox en solution et l'électrode. Cette propriété de blocage est attribuée à la structure compacte des chaînes aliphatiques

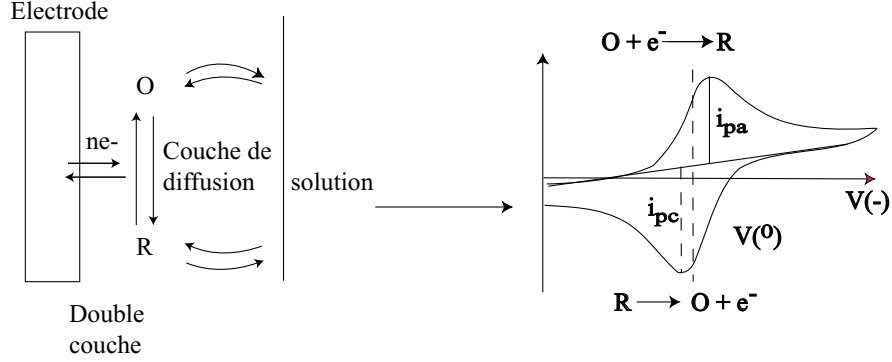


Fig. 2.9: Représentation (à gauche) des phénomènes prenant place à l'interface électrochimique, dans une solution contenant un couple rédox, et qui donnent lieu à une courbe voltamétrique réversible (à droite). Les dimensions de la double couche et de la couche de diffusion sont, dans cette représentation, à une échelle arbitraire.

qui empêchent les espèces ioniques et moléculaires en solution de s'approcher de la surface de l'électrode. Pourtant, même en présence d'une monocouche on observe un courant entre le couple rédox et l'électrode : puisque ce n'est plus par la superposition des orbitales du couple rédox avec ceux du métal que par effet tunnel le transfert électronique se produit, alors un autre canal doit être présent : en effet, lorsqu'une monocouche auto-assemblée d'alcanethiols est interposée entre la solution et la surface de l'électrode le transfert électronique se produit par effet tunnel à travers les orbitales moléculaires du film [24, 25]. Ainsi le courant échangé et la constante cinétique de transfert électronique diminuent en fonction de l'épaisseur du film organique, selon les relations 2.9 et 2.10 [24, 25].

$$i = i_0 e^{-\beta d} \quad (2.9)$$

$$k = k^0 e^{-\beta d} \quad (2.10)$$

où i_0 et k^0 sont respectivement le courant d'échange et la constante cinétique de transfert électronique à la surface de l'électrode non modifiée, β est le coefficient de transfert électronique par effet tunnel pour une unité méthyle du thiol (et vaut 1.14 [26, 27, 28, 29]) et d est le nombre d'unités méthyles de la molécule de thiol.

L'analyse des paramètres cinétiques obtenus par une étude de voltamétrie cyclique nous donne une caractérisation précise de l'organisation des monocouches

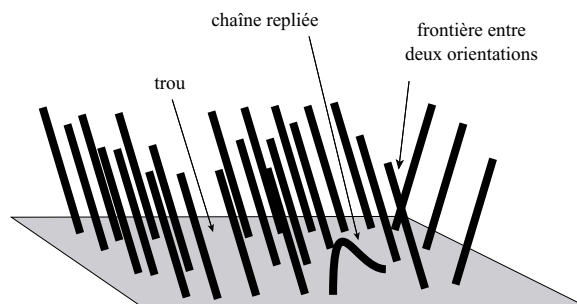


Fig. 2.10: Représentation des types de défauts possibles dans une monocouche auto-assemblée.

auto-assemblées. En particulier, la voltamétrie cyclique est très sensible pour déterminer la présence dans la monocouche de défauts tels que des trous, des chaînes repliées ou des régions de frontière entre domaines ayant une orientation différente (figure 2.10). Cette grande sensibilité provient de la capacité de cette technique à détecter des courants qui correspondent à des processus d'oxydation ou de réduction qui se produisent au niveau d'une fraction de monocouche, à l'aplomb du défaut.

A titre d'exemple, la figure 2.11 montre les courbes de voltamétrie cyclique enregistrées par Finklea et ses collaborateurs [30] sur des monocouches de $C_{18}SH$ sur or ayant des aires de défauts de plus en plus importantes : lorsque la fraction de trous dans la monocouche est extrêmement faible, de l'ordre de 0.2% de la monocouche, la voltamétrie cyclique en présence d'un couple rédox a la forme de la courbe *b*, c'est-à-dire qu'elle ne présente de signaux apparents de courant ni sous la forme de plateaux ni sous la forme de pics et l'augmentation de l'intensité du courant est imputée au processus tunnel au niveau des sites de défaut. Lorsque la fraction de défauts devient de l'ordre de 0.3% de la monocouche (courbe *c*), un plateau de courant est visible dans la courbe voltamétrique. Et si la fraction de défauts est encore plus grande, de l'ordre de 0.6% de la monocouche, on observe dans le profil voltamétrique (courbe *d*) des pics de courant nets, dus à l'oxydation et à la réduction du couple rédox, ayant une séparation plus importante et une intensité de courant plus faible par rapport au profil de la courbe enregistrée sur une surface d'or non modifiée (courbe *a*). La raison pour laquelle des courants sont détectés même pour des fractions de défauts si faibles est due au fait que ces courants sont causés par un transfert électronique par effet tunnel direct entre le couple rédox et l'électrode et un tel processus donne des intensités de courant élevées. Au contraire, là où le film est compact le courant est causé par un mécanisme de transfert électronique par effet tunnel à travers toute la monocouche, qui donne des intensités de courant faibles. C'est pourquoi la valeur de la constante cinétique de transfert électronique dépend également de la présence plus ou moins grande de défauts dans la monocouche et elle représente un paramètre très utile dans la compréhension de l'organisation et l'homogénéité des films.

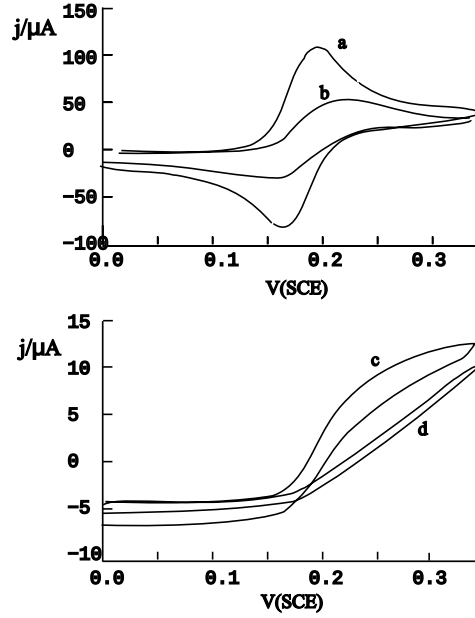


Fig. 2.11: Exemples de profils de courbes de voltamétrie cyclique enregistrées sur des monocouches d'alcanethiol présentant une densité de défauts croissante [30].

2.4.2 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique particulièrement indiquée pour la caractérisation de la structure électrique d'une interface électrochimique et, par rapport à la voltamétrie cyclique, est une technique très peu perturbatrice du système analysé.

Dans cette technique un potentiel sinusoïdal variable est appliqué à l'interface électrochimique, superposé à un potentiel constant. L'amplitude du potentiel sinusoïdal doit être petite car l'interface électrochimique répond de façon non linéaire aux perturbations de potentiel d'amplitude élevée. Par contre, soumise à des perturbations d'amplitude petite, l'interface peut être traitée comme un système linéaire, ce qui simplifie énormément l'analyse de la réponse du système soumis au potentiel sinusoïdal. En effet, pour un système linéaire, si la perturbation appliquée est décrite par la relation 2.11,

$$\Delta V = \Delta V_0 \sin \omega t \quad (2.11)$$

la réponse à une telle perturbation en terme de courant sera décrite par la relation 2.12.

$$\Delta I = \Delta I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.12)$$

Ce que la spectroscopie d'impédance mesure est le rapport entre le stimulus sur le système et sa réponse, $Z = \Delta V / \Delta I$, en fonction de la fréquence, ce que l'on appelle impédance. Les fréquences que l'on examine sont comprises dans un intervalle entre 10^6 Hz et 0.05 Hz échantillonné sur la base d'une distribution logarithmique de façon à favoriser les basses fréquences, dont les réponses seraient sans cela difficiles à discerner.

Le fondement de cette technique est qu'une cellule électrochimique se comporte comme un circuit électrique. L'impédance est donc la mesure de la capacité du circuit électrique de résister au flux de courant. L'on peut donc associer à la cellule électrochimique un circuit équivalent qui comprend une combinaison d'éléments capacitifs et d'éléments résistifs.

L'impédance Z est une quantité complexe et de ce fait elle peut être représentée tant en coordonnées polaires qu'en coordonnées cartésiennes. En coordonnées polaires l'impédance est considérée comme un vecteur ayant pour module le rapport entre le potentiel et le courant et pour inclinaison l'angle de phase ϕ :

$$Z = |Z| e^{i\phi} \quad (2.13)$$

$$|Z| = |\Delta V / \Delta I| \quad (2.14)$$

En coordonnées cartésiennes l'impédance est décrite par ses deux composantes, en phase (Z'') et hors de phase (Z') tel que :

$$Z = Z' - iZ'' \quad (2.15)$$

La représentation des deux composantes polaires, $|Z|$ et ϕ , en fonction de la fréquence ω est appelée diagramme de Bode, par contre la représentation dans le plan complexe (Z'' vs. Z') prend le nom de diagramme de Nyquist et c'est celle que nous utiliserons dans cette thèse.

L'analyse du diagramme d'impédance associé au système électrochimique apporte des informations, sous la forme de capacités et de résistances, associées aux processus électrochimiques qui ont lieu à l'interface.

Selon le circuit équivalent auquel l'interface électrochimique correspond l'on obtiendra un diagramme de Nyquist différent dont les profils principaux sont résumés dans les schémas suivants.

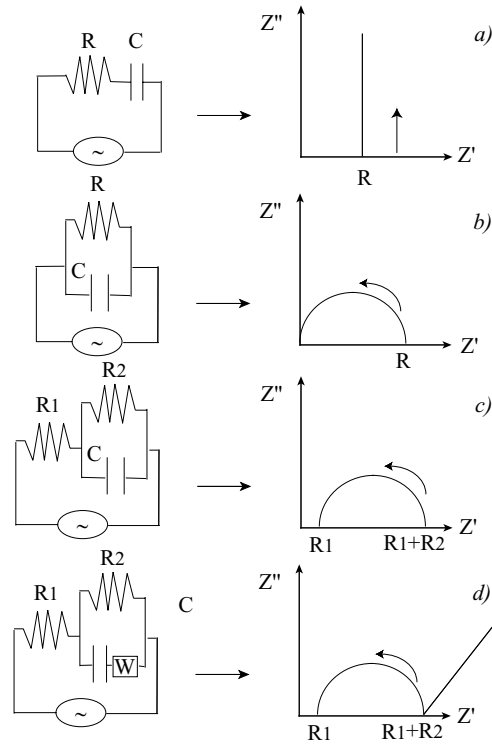


Fig. 2.12: Représentation des courbes d'impédance exprimées sous la forme de diagrammes de Nyquist (à droite) attendues pour les circuits électriques schématisés à gauche.

A la figure 2.12 sont montrés les profils des courbes d'impédance attendus pour des circuits équivalents différents. Pour un circuit équivalent composé d'une résistance en série avec un condensateur, le spectre d'impédance, exprimé sous la forme de Nyquist, aura le profil décrit à la figure 2.12 *a*. Dans le cas d'un circuit équivalent où une résistance est en parallèle avec un condensateur, l'on observera le diagramme de Nyquist schématisé à la figure 2.12 *b*. Si une résistance est en série avec un circuit où une capacité est en parallèle avec une résistance, le spectre d'impédance aura l'aspect de la courbe schématisée à la figure 2.12 *c*. Encore plus complexe est le circuit équivalent de Randles, c'est à dire un circuit semblable à celui de la figure 2.12 *c*, mais dans lequel une impédance, dite de Warburg, est en série avec la résistance du circuit en parallèle interne (figure 2.12 *d*). L'impédance de Warburg observée aux basses fréquences est l'impédance associée aux processus de diffusion lente des espèces ioniques, à partir de l'interface électrode/solution vers le volume de la solution.

Une autre façon de représenter un spectre d'impédance est la représentation en terme de capacité complexe, définie comme $1/i\omega Z$, que l'on utilisera aussi dans cette thèse : ce type de représentation (montré à la figure 2.13) donne accès direct

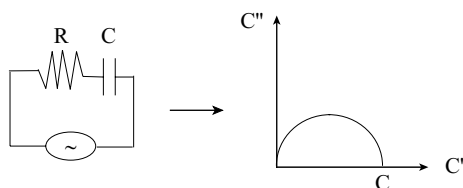


Fig. 2.13: Représentation de la courbe d'impédance exprimée sous la forme de capacité complexe (à droite) attendue pour le circuit électrique schématisé à gauche.

à l'élément capacitif du circuit au lieu de l'élément résistif du même circuit. La représentation en capacité complexe accentue l'attention sur la région entre les moyennes et les basses fréquences, là où la plupart des informations concernant les systèmes étudiés sont présentes.

Circuits équivalents et interfaces électrochimiques

L'association d'un circuit équivalent à une interface se base sur des hypothèses spécifiques : les processus en parallèle peuvent être considérés indépendants les uns des autres, et les processus en série ne s'influencent pas entre eux, excepté par la répartition du potentiel total, en fonction de l'impédance partielle de chaque processus. En conséquence le circuit équivalent devient une représentation macroscopique des processus microscopiques.

Selon sa nature chimique et sa structure, et en fonction de la nature des espèces présentes dans le milieu où elle se trouve, l'interface sera décrite par un circuit électrique spécifique. Ce que l'on fait pour interpréter un diagramme d'impédance est d'associer à l'interface électrochimique étudiée un circuit équivalent consistant avec les processus actifs dans le système et qui reproduit la courbe expérimentale de façon satisfaisante.

Les films étudiés dans cette thèse sont le mieux reproduits par deux circuits équivalents. Quand le système est composé d'un film organique sur une surface d'or, dans une solution où un électrolyte de support est présent, le circuit équivalent est représenté à la figure 2.14.

Ce circuit comprend une résistance correspondant à la solution (R_1), un condensateur associé à l'interface électrode/film/solution (C_1), et un élément A en relation avec la présence du film même. Cet élément est représenté par deux branches parallèles, l'une constituée d'un circuit RC et l'autre d'une impédance de Warburg (W). La signification physique associée aux composantes de A est la suivante : R_2 et C_2 sont respectivement la résistance et la capacité associées à des phénomènes d'adsorption d'espèces chimiques à l'interface film/solution, qui pourraient être accompagnés par une réorganisation de la partie du film en contact avec les espèces adsorbées, alors que l'impédance de Warburg est un élément lié aux processus lents de diffusion de ions hors et dans le film.

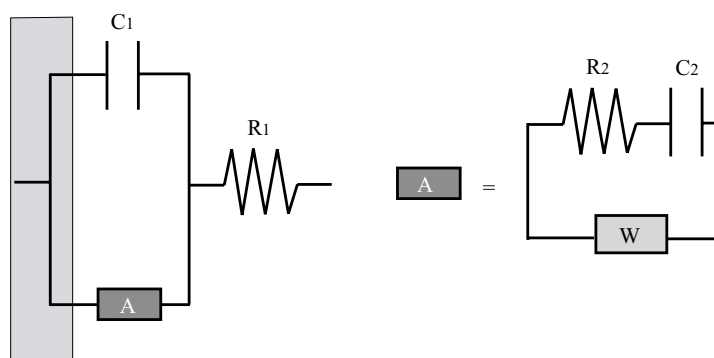


Fig. 2.14: Représentation du circuit équivalent correspondant à la cellule électrochimique lorsque l'électrode est modifiée par un film organique et en l'absence de couple rédox.

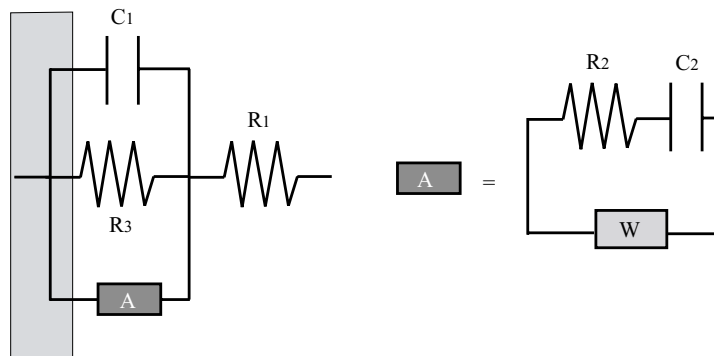


Fig. 2.15: Représentation du circuit équivalent correspondant à la cellule électrochimique lorsque l'électrode est modifiée par un film organique et en présence d'un couple rédox.

Lorsque des molécules électroactives, des couples rédox, sont présentes dans la solution ou adsorbées sur la surface des films, le circuit équivalent comprend des éléments nouveaux liés aux processus nouveaux qui se déroulent à l'interface. Le circuit équivalent qui décrit le mieux cette configuration est illustré à la figure 2.15 : par rapport aux éléments du circuit décrit à la figure 2.14, on trouve ici un élément résistif supplémentaire R_3 mis en parallèle aux branches précédentes. Sa signification physique est liée à la résistance associée au transfert électronique entre l'espèce électroactive et l'électrode, à travers le film.

Ainsi les courbes expérimentales sont reproduites par une procédure de reconstruction mathématique qui optimise simultanément tous les paramètres du circuit modèle et qui donne accès aux valeurs de ces paramètres. La table 2.2

Elément	Paramètre	Impédance
résistance	R	$Z = R$
Capacité	C	$Z = -i/\omega C$
Warburg	W	$Z = 1/Y_0 \sqrt{i\omega}$

Tab. 2.2: Correspondance entre les éléments du circuit électrique équivalent et les paramètres obtenus par la procédure de reconstruction mathématique des courbes d'impédance.

résume les paramètres obtenus par la procédure de reconstruction et la composante d'impédance avec laquelle chaque élément contribue à l'impédance totale.

Par cette procédure de reconstruction mathématique on obtient la valeur de la capacité des films d'où on dérive leur épaisseur (par la relation 2.7, à la page 23), et on parvient aussi à la détermination de la résistance au transfert électronique (R_{ct}). Cette dernière est liée au courant d'échange (par la relation 2.16), par laquelle on parvient finalement à la constante cinétique du processus de transfert électronique (k^0) (relation 2.8).

$$R_{ct} = RT/nFi_0 \quad (2.16)$$

Les expériences d'électrochimie ont été réalisées au laboratoire d'Electrochimie de l'Université de Bologne, en Italie, en collaboration avec le Professeur F. Paolucci.

Toutes les mesures de voltamétrie cyclique et de spectroscopie d'impédance ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de travail était représentée par nos films sur le substrat d'or sur silicium et elle est mise en contact avec la solution pour une aire d'environ 1.2 cm². Comme contreélectrode à été utilisée une spirale de platine et comme électrode de référence nous avons utilisé une électrode saturée en calomel. Le milieu où les mesures ont été réalisées a été une solution aqueuse 0.1 M en KCl. Pour les mesures réalisées en présence d'une espèce électroactive on a utilisé le couple rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en concentration 1 mM. Avant toute mesure la solution électrolytique a été désaérée sous un flux d'argon pour 20 minutes.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un potentiomètre Autolab PGSTAT 30 Eco Chemie B. V. interfacé avec un ordinateur. Les reconstructions mathématiques des spectres d'impédance ont été réalisées en utilisant un programme spécifique nommé "Fit and Simulation", fourni par la firme Autolab, qui utilise une procédure des moindres carrés complexes non linéaire (CNLS).

2.5 Microscopie à force atomique

Les microscopies à sonde locale (SPM) telles que la microscopie à effet tunnel (STM) et la microscopie à force atomique (AFM) sont devenues, depuis leur

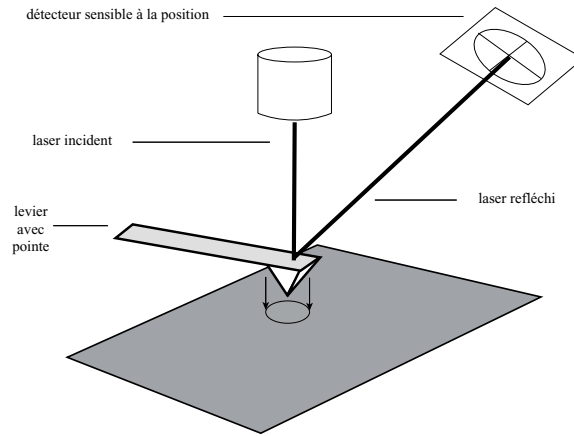


Fig. 2.16: Représentation schématisée des éléments d'une mesure de microscopie à force atomique (AFM).

développement dans la première moitié des années '80 [31, 32], des techniques d'importance fondamentale dans l'étude des surfaces et des matériaux nouveaux. Les potentialités principales de ces techniques sont de donner accès tant à la morphologie, jusqu'à l'échelle atomique, de la surface analysée, qu'à ses propriétés physico-chimiques, dont certaines ne sont pas accessibles par d'autres techniques.

La microscopie à force atomique analyse la surface par l'intermédiaire d'une pointe localisée au bout d'un levier flexible. L'AFM utilise un module de balayage piézoélectrique, qui se déplace sur la surface le long de trois axes (xyz) lorsqu'un potentiel lui est appliqué. Pour obtenir une image, la pointe est tenue proche de la surface qu'elle balaye de façon à former une trame. On induit ainsi une déflexion du levier qui dépend de l'interaction qui s'établit entre la pointe et la surface. La déflexion du levier est détectée en utilisant une radiation laser qui réfléchit à partir de la surface arrière du levier sur un détecteur à photodiode (figure 2.16).

Plusieurs types de forces peuvent déterminer la déflexion du levier mais celle qui agit dans tous les cas en AFM est la force de van der Waals. L'interaction entre la pointe et la surface en fonction de leur distance peut être décrite, en termes d'énergie, par une courbe de potentiel de type Lennard-Jones à laquelle correspond la courbe de la force s'établissant entre les deux, en fonction de la distance mutuelle (figure 2.17). A la figure 2.17 sont indiquées deux régions de potentiel, et donc de force, décrivant l'interaction pointe/surface auxquelles correspondent deux méthodes opératoires en AFM : le mode de contact, utilisée dans cette thèse, et le mode de non-contact. Dans le premier le levier est à quelques angströms de la surface, en établissant une interaction répulsive avec elle, alors que dans le mode de non-contact le levier est entre 10 et 100 angströms de la surface et l'interaction s'établissant est attractive.

Une image topographique directe de la surface est obtenue en fixant la distance

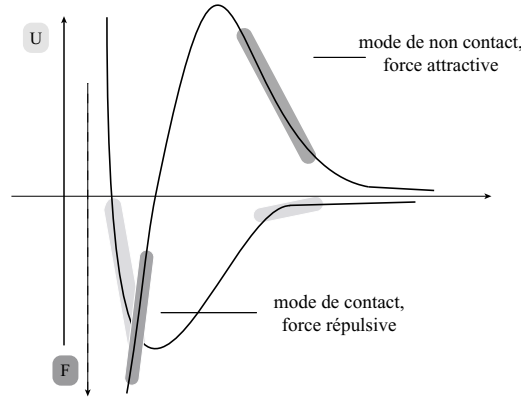


Fig. 2.17: Représentation de la courbe de potentiel (U) et de la courbe de force (F) qui décrivent l'interaction entre la pointe et la surface en fonction de leur distance (r).

entre la pointe et la surface et en mesurant les déflexions verticales du levier pour que cette distance soit maintenue constante.

En même temps qu'une image topographique il est possible d'enregistrer un tracé des forces sur la surface. Avant de comprendre comment en AFM l'on obtient un tel tracé il est nécessaire de comprendre comment l'on obtient une courbe de type force-distance pour un point de la surface et quelles sont les informations que cette courbe apporte à la nature de l'interaction pointe-surface. La figure 2.18 illustre schématiquement le cycle utilisé pour parvenir à ce type de courbe. Au départ la pointe et la surface sont tenues à grande distance et le levier ne subit aucune déflexion (I). La pointe est, ensuite, progressivement approchée à vitesse constante de la surface. Lorsque la force qui est exercée sur la pointe dépasse la rigidité du levier celui-ci commence à défléchir et effectue un saut au contact (II). Le levier continue à être approché de la surface jusqu'à une force maximale (III) et ensuite le mouvement du levier est inversé et s'éloigne progressivement de la surface : si une interaction suffisante s'était établie durant le contact, la pointe va adhérer à l'échantillon et donner lieu à une hystérésis dans la courbe de force (IV).

A partir de cette courbe nous pouvons donc obtenir la distance de déflexion d , et en connaissant la constante de force k du levier, par la loi de Hooke nous parvenons à déterminer la force F existante entre la pointe et la surface de l'échantillon au point mesuré (2.17).

$$F = -kd \quad (2.17)$$

Si nous enregistrons une courbe de force-distance en plusieurs points de la même surface nous obtenons une cartographie des interactions pointe-surface [33].

Une variante de la microscopie à force atomique est la microscopie à force chimique (CFM) : ici la pointe est modifiée par des espèces chimiques choisies en fonction

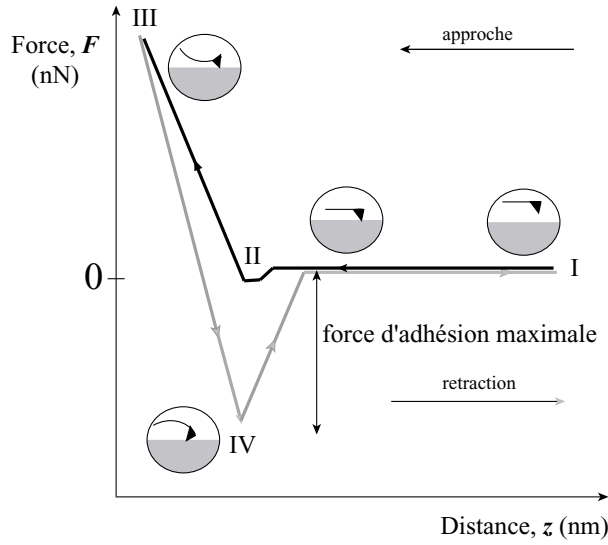


Fig. 2.18: Illustration des étapes qui contribuent à la formation d'une courbe force-distance.

de la nature de la surface, et cela permet de distinguer les groupements chimiques présents sur la surface externe, en mesurant les forces d'adhésion et de friction qui s'établissent entre la pointe et la surface, comme visualisé à la figure 2.19. Ces techniques microscopiques peuvent opérer tant à l'air qu'en solution. Néanmoins, quand la mesure est réalisée à l'air, une couche d'eau, provenant de l'humidité atmosphérique, peut s'adsorber sur la surface, spécialement si celle-ci est hydrophile, et produire une couche intermédiaire entre la surface et la pointe. Ce phénomène induit des forces de capillarité mal contrôlées qui peuvent agir à plusieurs microns de la surface et donc masquer complètement les forces qui sont l'objet de l'étude. Pour cette raison les mesures de force doivent être réalisées dans un milieu liquide ou en atmosphère contrôlée où les forces de capillarité sont éliminées. Les images d'AFM présentées dans cette thèse ont été réalisées à l'air, alors que les images de CFM ont été réalisées dans l'eau milliQ, c'est-à-dire de l'eau déionisée ayant une résistance de 18 M Ω .

Les mesures d'AFM et CFM ont été réalisées dans le laboratoire POLY de l'Université catholique de Louvain en collaboration avec le docteur Anne-Sophie Duwez. Le microscope utilisé est un PicoSPM de Molecular Imaging, piloté par un contrôleur Nanoscope III de Digital Instruments. Pour les mesures d'AFM on a utilisé un levier commercial (Microlever, ThermoMicroscopes) de Si₃N₄ ayant une constante de force nominale de 0.05 N m⁻¹ alors que l'extrémité de la pointe a un rayon nominal de 50 nm. Pour les mesures de CFM le levier a été recouvert par une couche adhésive de Ti de 50 Å et un film d'or de 300 Å d'épaisseur. La modification chimique de la pointe a été réalisée par auto-assemblage d'une monocouche de octadécanthiol à partir d'une solution 1 mM en éthanol absolu pour un temps de

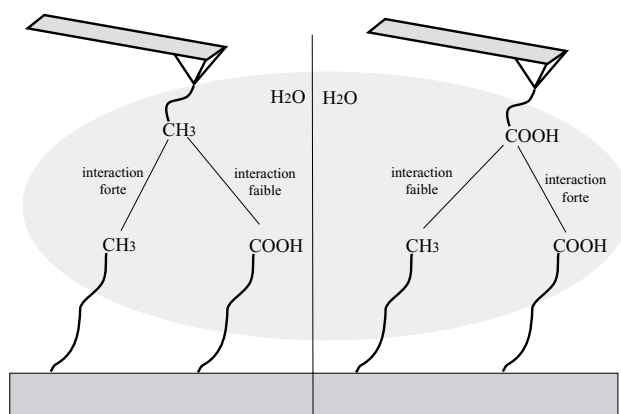


Fig. 2.19: Schéma général du principe de la microscopie à force chimique CFM.

18 heures. La pointe a été ensuite rincée par du *n*-hexane et de l'éthanol absolu et séchée sous un flux d'azote.

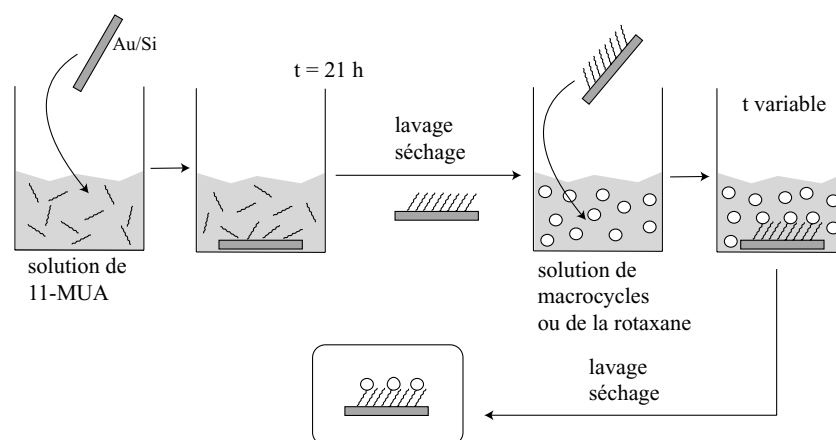


Fig. 2.20: Schéma illustratif de la procédure et des étapes suivies pour la préparation des films étudiés au cours de cette thèse.

2.6 Méthodes de préparation des échantillons

Préparation du substrat d'or

Tous les films étudiés dans cette thèse ont été adsorbés sur une surface d'or polycristallin évaporé sur une galette de Si(111). Entre le support de silicium et la couche d'or une épaisseur de titane a été déposée pour augmenter l'adhésion de l'or sur le support de silicium. Les galettes ont été fournies par l'Interuniversity Microelectronics Center (IMEC) de Leuven, en Belgique. Avant toute modification les surfaces d'or ont été nettoyées avec un traitement de 15 minutes à l'UV-ozone et en suite immergées dans l'éthanol absolu et traitées en ultrasons pour 20 minutes [34]. La méthode de l'UV-ozone/éthanol est beaucoup plus simple expérimentalement et plus rapide qu'un traitement par plasma et permet d'obtenir des surfaces également propres. Une couche d'oxyde est formée à la surface de l'or suite à la réaction de l'ozone radical avec les atomes métalliques de la surface. La formation de cette couche cause le déplacement des contaminations de la surface, et ensuite l'oxyde est éliminé mécaniquement de la surface par le traitement à ultra-sons dans l'éthanol absolu.

Préparation des films

Les films de 11-MUA, des macrocycles Mac-OH et Mac-pyridine et de la rotaxane naphthalimide ont été préparés par simple immersion du substrat d'or dans les solutions contenant les molécules à greffer. La figure 2.6 illustre la procédure et les étapes suivies pour greffer les molécules sur la surface d'or.

La Table 2.3 reprend les conditions expérimentales de préparation des films que nous avons étudiées (concentration de la solution, solvant, durée d'immersion...) et les techniques appliquées.

	11-MUA	Mac-OH	Mac-pyridine
concentration*	1 mM	1 mM + 1 mM d'EDCI	1 mM
solvant	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
temps**	21 h	7-118 h	7-118 h
rinçage***	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
ultrasons	0.5-30 min.	0.5-30 min.	0.5-30 min.
séchage	Ar	Ar	Ar
techniques	XPS Angle de contact Electrochimie	XPS Angle de contact IRAS Electrochimie AFM	XPS Angle de contact Electrochimie AFM

	Fc-Gly-Gly	rotaxane
concentration*	1 mM	0.1 mM
solvant	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
temps**	2-30 h	120 h
rinçage***	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
ultrasons	0.5 min.	0.5 min.
séchage	Ar	Ar
techniques	XPS Electrochimie	XPS Electrochimie Fluorescence

Tab. 2.3: Table résumant les conditions expérimentales de préparation des films et les techniques appliquées.

* La concentration 1 mM pour la solution de 11-MUA a été choisie car elle représente la concentration la plus souvent utilisée pour la préparation de monocouches auto-assemblées conduisant à des films bien organisés. Pour toutes les fonctionnalisations produites la concentration utilisée a été aussi de 1 mM, c'est-à-dire largement en excès par rapport à la concentration des molécules de thiols sur la surface, de manière de pouvoir évaluer si une concentration importante pourrait déterminer une adsorption non-spécifique et aléatoire sur la surface de la monocouche ou si seulement des interactions spécifiques s'établissent entre les molécules à greffer et la monocouche. Dans le cas de la rotaxane nous avons été obligés d'utiliser une concentration 0.1 mM de la molécule à cause d'une limitation quantitative de produit.

** Le temps de 21 heures pour préparer la monocouche auto-assemblée a été choisi après une étude en fonction du temps d'immersion et il est celui qui a donné

les meilleurs résultats en termes de composition et d'organisation du film. Les temps d'immersion utilisés pour les autres molécules ont été choisis de façon à couvrir une ample gamme d'intervalles.

*** Tous les films ont été rincés copieusement dans le solvant pur dans les but de désorber toute molécule physisorbée non-spécifiquement sur la surface des films, et ainsi séchés sous un flux d'argon avant d'être analysés.

3. LA MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLÉE DE 11-MUA

Ce chapitre est consacré à l'étude de la monocouche auto-assemblée de 11-MUA et il focalisera son attention spécialement sur une caractérisation structurale des ces surfaces, dans le but d'évaluer la composition, l'homogénéité, l'ordre et l'orientation des molécules dans le film.

3.1 11-MUA : étude par XPS

La monocouche de thiols est le point de départ pour toute fonctionnalisation postérieure et pour cette raison sa caractérisation sera une référence fondamentale pour l'analyse des données expérimentales des films obtenus suite à sa modification.

A la figure 3.1 on montre un spectre général s'étendant sur toute la gamme des énergies, enregistré sur une monocouche de 11-MUA. Comme on peut l'observer, les signaux caractéristiques de l'or sont prédominants par rapport aux signaux dus à l'espèce organique adsorbée sur la surface. Cela est dû à deux facteurs principaux, le premier lié à la section efficace de photoionisation élevée de l'or, le deuxième dû à la présence massive d'atomes d'or par rapport à la quantité d'espèces ad-

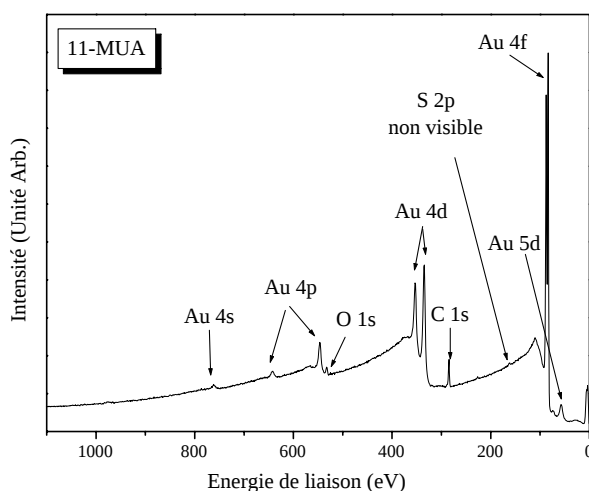


Fig. 3.1: Spectre XPS général enregistré sur une monocouche auto-assemblée d'acide 11-mercaptoundécanoïque (11-MUA).

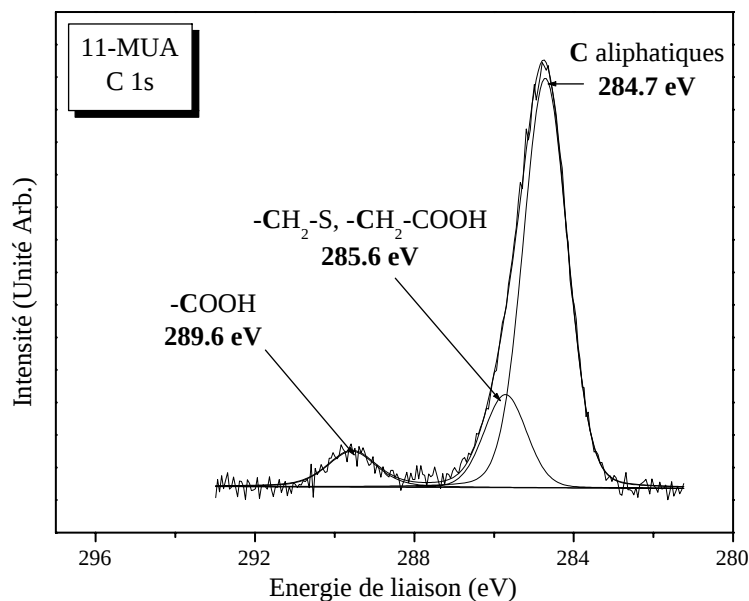


Fig. 3.2: Spectre XPS et reconstruction mathématique du niveau de cœur C 1s enregistré sur une monocouche auto-assemblée de 11-MUA.

sorbées lorsqu'on étudie une monocouche de molécules. La molécule de thiol contient du carbone, de l'oxygène, du soufre et de l'hydrogène (non détectable par XPS). Néanmoins dans le spectre général on voit distinctement les signaux du carbone et de l'oxygène alors que le signal du soufre n'est pas visible : cet atome a en effet une section efficace de photoémission petite pour tous ses niveaux de cœur, telle que même son signal le plus intense (S 2p) dans un spectre général reste caché dans le bruit de fond. Pour parvenir à détecter le signal de l'atome de soufre il est donc nécessaire d'enregistrer le spectre du soufre pur des temps d'accumulation longs.

A la figure 3.2 sont montrées la courbe expérimentale et la reconstruction mathématique correspondantes au niveau de cœur C 1s de la monocouche de 11-MUA : la procédure de reconstruction mathématique a permis d'identifier trois composantes distinctes qui contribuent à définir la courbe expérimentale. Le pic principal à l'énergie de liaison de 284.7 eV est attribué aux carbones aliphatiques de la chaîne alkyle de la molécule de thiol. En allant vers les énergies de liaison plus élevées on observe un pic à 285.6 eV qui est caractéristique des carbones aliphatiques liés à des atomes ou des groupements chimiques plus électronégatifs, qui dans la molécule de thiol en question sont l'atome de soufre, lié à la surface d'or, et le carbone carboxylique. Le dernier pic à 289.5 eV est à l'énergie typique des carbones insaturés, ici le carbone carboxylique du groupe acide [35].

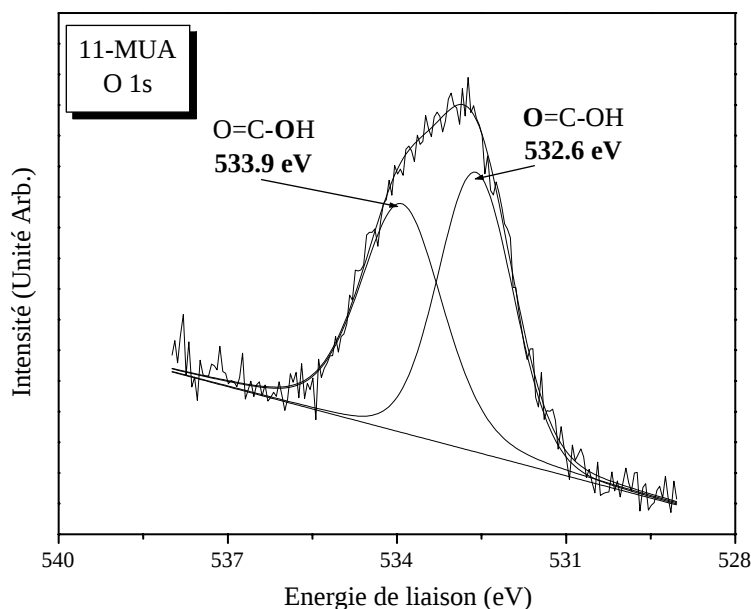


Fig. 3.3: Spectre XPS et reconstruction mathématique du niveau de cœur O 1s enregistré sur une monocouche auto-assemblée de 11-MUA.

Le spectre XPS du niveau de cœur O 1s est montré à la figure 3.3. La reconstruction mathématique de la courbe expérimentale est composée de deux contributions : la première composante, à 532.6 eV, est associée à l'oxygène carboxylique, tandis que la deuxième composante, à 533.9 eV est le signal de l'oxygène hydroxyle du groupe acide [35].

Dans la figure 3.4 la reconstruction mathématique du spectre XPS du niveau de cœur S 2p indique deux espèces chimiquement différentes du soufre. Le pic principal, à 161.9 eV, est le signal du soufre chimiquement lié à la surface d'or, communément appelé thiolate. La composante à 163.1 eV est, par contre, sujète à une double interprétation : en effet, à cette énergie de liaison on trouve tant un atome de soufre sous la forme d'un thiol libre [36] qu'un atome de soufre sous la forme d'un disulfure [37]. Dans le premier cas, cette composante, dix fois moins intense que la composante principale, indiquerait qu'une partie mineure des thiols n'est pas liée de façon covalente à la surface d'or mais qu'elle est intercalée entre les chaînes alkyles du film chimisorbé, où qu'elle est physisorbée sous forme de double couche sur la surface de la monocouche. Dans le deuxième cas, par contre, cette composante mineure serait attribuée à une nouvelle espèce de soufre produite suite à l'irradiation de l'échantillon pendant la mesure. L'attribution de cette composante à l'une ou l'autre espèce est, dans notre cas, difficile puisque nous ne pouvons pas connaître le spectre initial du soufre, après un temps d'irradiation très petit,

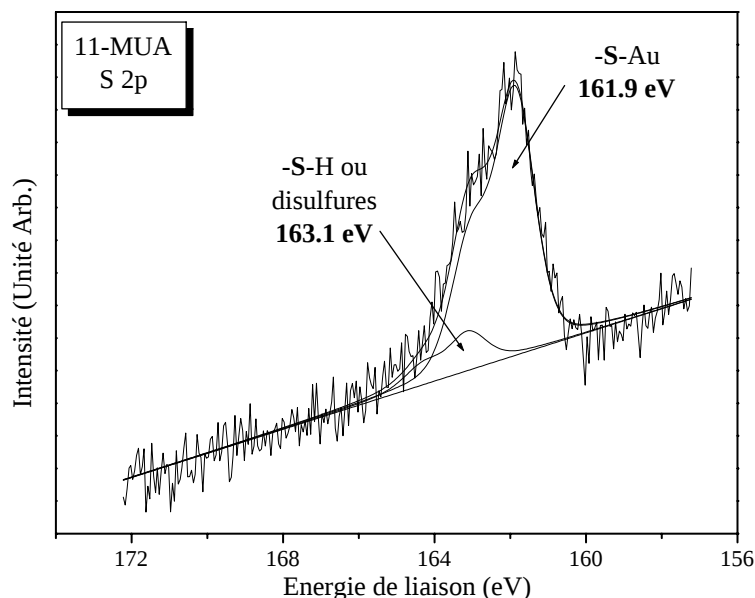


Fig. 3.4: Spectre XPS et reconstruction mathématique du niveau de cœur S 2p enregistré sur une monocouche auto-assemblée de 11-MUA.

qui nous renseignerait sur la présence ou non de cette composante dès le départ : pour des temps d'accumulation très petits les spectres sont très faibles et bruités et il est donc difficile de les analyser et d'identifier des composantes distinctes éventuellement présentes.

L'analyse qualitative des spectres XPS enregistrés sur la monocouche de 11-MUA permet d'individualiser toutes les composantes correspondant aux fonctions chimiques de la molécule de thiol et démontre la chimisorption de la monocouche à la surface d'or.

En utilisant l'aire des pics de photoémission, normalisés par les facteurs de sensibilité de chaque atome pour le niveau de cœur considéré, par le nombre de balayages accumulés et par le temps d'accumulation, on a quantifié la composition chimique de la molécule et on a comparé les proportions expérimentales de chaque atome avec les données théoriques calculées à partir de la composition chimique de la molécule de 11-MUA. Les résultats sont reportés à la table 3.1. Comme nous pouvons l'observer, les valeurs expérimentales sont en bonne concordance avec celles calculées, et cela nous donne une indication de l'intégrité de la monocouche. Les erreurs expérimentales indiquées à la table sont relatives à chaque élément et ont été estimées à 2% pour le carbone, à 5% pour l'oxygène et à 10% pour le soufre, et elles ont été déterminées sur la base de l'amplitude du bruit de fond typique de chaque région. Le carbone et l'oxygène donnent des signaux intenses, dus à leur section

	valeur exp.	valeur th.
C	80.7 ± 1.6	78.6
O	14.1 ± 0.7	14.3
S	5.2 ± 0.5	7.1
S/Au	6×10^{-2}	

Tab. 3.1: Pourcentages atomiques expérimentaux et théoriques pour la monocouche de 11-MUA.

efficace de photoémission élevée, et en conséquence des courbes relativement bien définies, alors que le soufre, ayant une section efficace petite, présente un signal bruité. De plus, dans la molécule de thiol on a un seul atome de soufre et qui est situé à l'intérieur de la monocouche, exactement à l'interface avec l'or. Ceci implique que les photoélectrons éjectés par les atomes de soufre doivent traverser toute la molécule avant de rejoindre l'analyseur et dans ce parcours peuvent subir des collisions inélastiques avec les atomes du film, au point que certains d'entre eux n'arriveront pas à l'analyseur. Malheureusement les monocouches de thiols sont endommagées par les rayons X et dès lors nous ne pouvons pas augmenter indéfiniment le nombre de balayages dans le but d'obtenir une courbe mieux définie, car cela produirait des modifications chimiques des groupements composants les molécules [37, 38, 39] et le résultat de l'analyse en serait ainsi affecté.

3.2 11-MUA : étude par électrochimie

Par l'analyse électrochimique on parvient à obtenir une caractérisation précise des propriétés électriques et structurales, intrinsèquement reliées les unes aux autres, de la monocouche de thiols.

Des propriétés électriques au degré d'ordre de la monocouche

En général lorsqu'elle est immergée dans une solution une monocouche auto-assemblée de thiols agit comme une couche isolante de blocage entre la surface métallique et les processus rédox qui se développent à l'autre face du film, dans la solution.

Les propriétés de blocage des films sont évaluées sur la base du degré d'inhibition des réactions d'oxydoréduction d'un couple rédox en solution sur une surface modifiée par rapport à la même réaction sur le substrat non modifié. Le couple rédox le plus utilisé dans ce but est le ferrocyanure-ferricyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. A la figure 3.5 sont superposées les courbes de voltamétrie cyclique enregistrées sur une surface d'or non modifiée et sur la monocouche de 11-MUA dans une solution aqueuse contenant le couple rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en concentration 1 mM. Dans la courbe que l'on obtient sur la surface d'or non modifiée sont très clairement visibles les pics témoignant les processus d'oxydation et de réduction du couple rédox. Au contraire, le profil voltamétrique obtenu sur la monocouche montre une courbe aplatie avec des valeurs de courant très faibles. Comme nous l'avons déjà évoqué

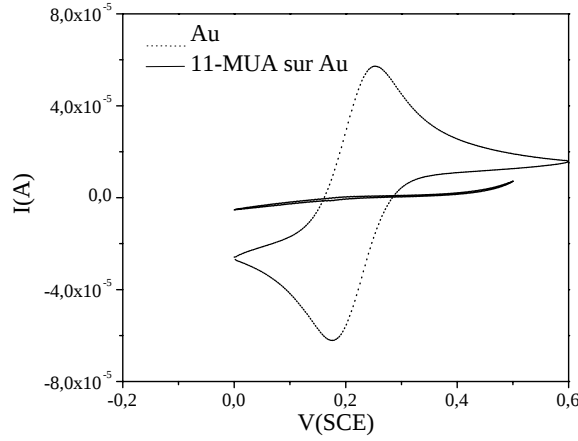


Fig. 3.5: Courbes de voltamétrie cyclique enregistrées sur un substrat d'or (...) et sur une monocouche de 11-MUA (-) dans une solution aqueuse 1 mM en $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, 0.1 M en KCl et une vitesse de balayage de 50 mV/s.

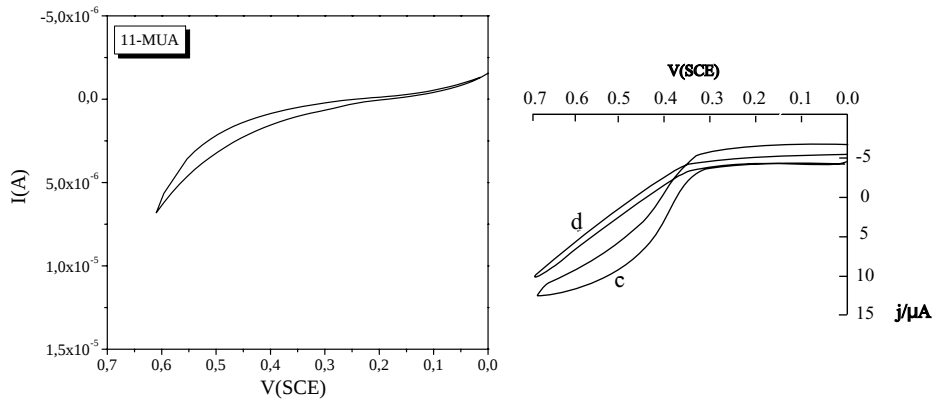


Fig. 3.6: Comparaison entre la courbe de voltamétrie cyclique enregistrée sur la monocouche auto-assemblée de 11-MUA (voir figure 3.5) (à gauche) et celles enregistrées par Finklea sur des films de $C_{18}SH$ ayant a) 0.3 % de défauts et b) 0.2 % de défauts de l'aire totale du film.

dans le chapitre précédent, cette réponse voltamétrique indique que la monocouche que nous avons formé empêche le couple rédox d'entrer en contact avec la surface d'or et d'opérer ainsi un transfert électronique directe. Cela signifie que la structure du film est compacte et que si des défauts tels que trous ou chaînes repliées sont présents dans le film cela est en très faible proportion par rapport au film compact.

En particulier, la figure 3.6 montre la comparaison à la même échelle entre la

Potentiel appliqué/V	R_1/Ω	$R_2/k\Omega$	$C_1/\mu F\ cm^{-2}$
0.184	55.1	0.485	3.19
0.284	55.1	0.339	3.05
0.400	55.1	0.133	3.00
Potentiel appliqué/V	$R_3/k\Omega$	$C_2/\mu F\ cm^{-2}$	$W \times 10^{-6}$
0.184	60.6	0.752	0.798
0.284	35.4	0.787	1.270
0.400	19.1	0.867	7.705

Tab. 3.2: Valeurs obtenues par la reconstruction mathématique des courbes d'impédance enregistrées sur la monocouche de 11-MUA en présence du couple rédox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$.

courbe voltamétrique enregistrée sur la monocouche auto-assemblée de 11-MUA (déjà montrée à la figure 3.5) et celles enregistrées par Finklea sur une monocouche auto-assemblée de $C_{18}SH$ ayant des pourcentages faibles de défauts (comme déjà discuté à la page 25). Notre courbe expérimentale a un profil très proche de celui indiqué par Finklea (courbe *b*) pour un film ayant une fraction de défauts inférieure ou égale au 0.2 % de la surface totale occupée par la monocouche.

En haut de la figure 3.7 sont montrés les spectres d'impédance, exprimés sous la forme de diagramme de Nyquist, mesurés, à des potentiels différents, sur la monocouche de 11-MUA, dans la même solution contenant le couple rédox. Les potentiels auxquels nous avons enregistré les courbes expérimentales ont été choisis à partir du potentiel d'équilibre du processus d'oxydoréduction du couple rédox (0.184 V) pour augmenter progressivement, de façon à tester la stabilité des ces monocouches auto-assemblées envers des surtensions plus importantes. En bas de la figure 3.7 est montrée la reconstruction mathématique d'une des courbes expérimentales, obtenue selon le circuit équivalent indiqué à la figure 3.7 et déjà schématisé à la figure 2.15. Les courbes sont des demi-cercles dont le diamètre diminue progressivement en s'éloignant du potentiel d'équilibre du couple rédox (0.184 V). Dans le circuit équivalent utilisé pour décrire le système $Au/11-MUA/[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ les intersections du demi-cercle avec l'axe nous donnent les valeurs de la résistance ohmique de la solution (R_1) et de la résistance au transfert électronique à travers le film (R_3). Les résultats de la procédure de reconstruction mathématique sont résumés à la table 3.2 : la résistance de la solution (R_1) reste constante, alors que la résistance au transfert électronique (R_3) diminue en s'éloignant du potentiel d'équilibre comme l'indique la contraction des demi-cercles : ce comportement exprime le fait que le transfert électronique à travers le film est facilité lorsque la surtension appliquée à l'électrode est plus grande, c'est-à-dire lorsqu'on force le processus à se produire.

Comme déjà discuté au chapitre précédent, la résistance au transfert électronique est un paramètre corrélé au courant d'échange i_0 du processus rédox par la relation 2.16. Ainsi, en connaissant le courant d'échange, par la relation 2.8, on peut parvenir à la valeur expérimentale de la constante cinétique du transfert

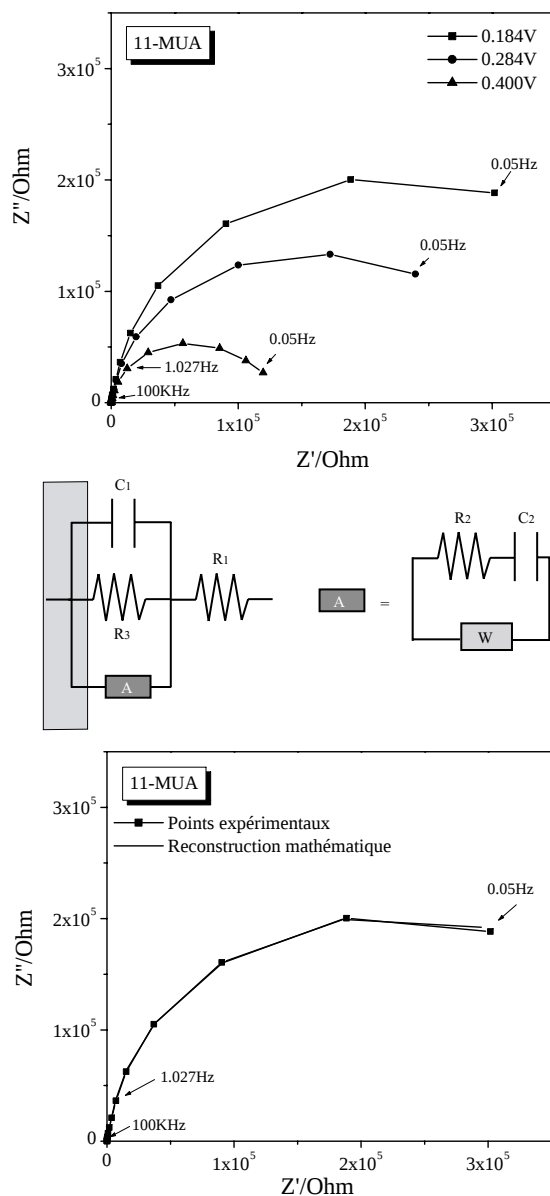


Fig. 3.7: Spectres d'impédance exprimés sous la forme de diagramme de Nyquist (en haut) enregistrés à des potentiels appliqués différents sur une monocouche de 11-MUA dans une solution aqueuse 1 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, 0.1 M de KCl et reconstruction mathématique d'une des courbes expérimentales (en bas).

électronique à travers la monocouche, qui vaut $k_{11-MUA}^0 = 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. La constante cinétique de transfert électronique sur un substrat d'or non modifié est $k_{Au}^0 = 0.031 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [40]. Par la relation 2.10 on peut donc calculer la constante cinétique théorique pour une monocouche compacte et organisée, ayant une longueur de chaîne de 11 carbones, alors que le processus de transfert électronique est contrôlé par un mécanisme tunnel à travers toute la monocouche, et la comparer à notre donnée expérimentale. La constante cinétique obtenue par cette relation vaut $k_{SAM}^0 = 1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous avons déjà évoqué que lorsque la monocouche présente des défauts le profil de la courbe voltamétrique et ainsi la constante cinétique sont fortement influencés par le courant qui passe au niveau de ces sites : ici les intensités de courant échangées sont beaucoup plus importantes que celles échangées sur le reste de la monocouche où le transfert électronique est contrôlé par un mécanisme tunnel à travers toute la monocouche. Il suffit de penser qu'au niveau d'un trou ou d'une chaîne repliée la constante cinétique atteigne une valeur de $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [40]. La présence de défauts au niveau microscopique a donc une influence importante sur une quantité macroscopique telle que la constante cinétique de transfert électronique. A la lumière de ces considérations la constante cinétique expérimentalement obtenue par nos mesures n'est pas sensiblement différente de celle attendue, ce qui, associé à la forme aplatie de la courbe de voltamétrie cyclique, confirme que la monocouche de 11-MUA analysée est compacte et organisée et que la fraction de défauts éventuellement présente est extrêmement faible, inférieure au 0.2% de l'aire totale de la monocouche.

Des propriétés électriques à l'épaisseur de la monocouche

Lorsqu'une monocouche d'alcanethiols est adsorbée sur une surface métallique, le courant de charge de la double couche électrique à l'interface électrode/solution diminue drastiquement. Ce phénomène est associé à la présence d'une couche à basse constante diélectrique, le film organique, entre l'électrode et l'électrolyte. En général, la capacité de l'interface entre une monocouche épaisse de dix unités méthylène et une solution aqueuse varie entre 1 et $5 \mu\text{F cm}^{-2}$, c'est-à-dire un ordre de grandeur inférieur à la capacité typique mesurée sur l'or non modifié.

Les mesures de spectroscopie d'impédance permettent de déterminer la capacité d'une monocouche avec une grande précision. La figure 3.8 montre une courbe d'impédance et sa reconstruction mathématique, selon le circuit indiqué en bas de la figure, pour la monocouche de 11-MUA, dans une solution aqueuse, à des potentiels différents. Cette mesure a été effectuée en l'absence du couple rédox dans le but de réduire au minimum le nombre de variables qui interviennent à déterminer la capacité. Sur le même système ont été enregistrées plusieurs courbes d'impédance et les résultats de la procédure de reconstruction mathématique sont résumés à la table 3.3.

La valeur moyenne de la capacité à l'interface (C_1), résultant des valeurs de la capacité mesurées à des potentiels différents, est de $3.4 \pm 0.3 \mu\text{F cm}^{-2}$. De cette valeur nous pouvons obtenir une estimation de l'épaisseur de la monocouche de 11-MUA, par la relation 2.7 :

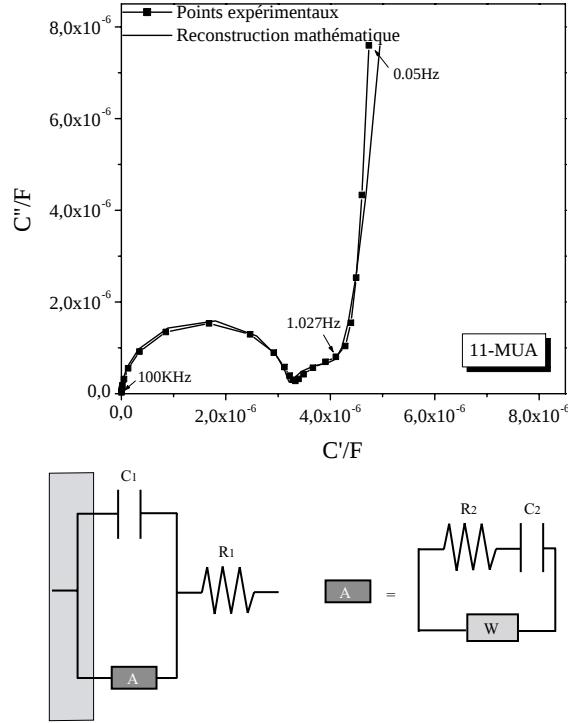


Fig. 3.8: Courbe expérimentale et reconstruction mathématique d'un spectre d'impédance exprimé sous la forme de capacité complexe enregistré sur la monocouche de 11-MUA dans une solution aqueuse 0.1 M de KCl.

$$d = A\epsilon_0\epsilon_m/C_1 = 12.5 \pm 0.6 \text{ \AA} \quad (3.1)$$

où $\epsilon_m = 4 \pm 1$ et $A = 1.2 \pm 0.1 \text{ cm}^2$. Cette valeur est très proche de celle indiquée par Lowy et Finklea [41] pour la même molécule et concorde avec une inclinaison de la chaîne alkyle entre 35° et 40° par rapport à la normale à la surface (comme représenté à la figure 3.9). Néanmoins, il faut savoir que la valeur exacte de la constante diélectrique du film d'alkanethiols, utilisée dans le calcul de l'épaisseur, n'est pas connue avec précision et en littérature plusieurs valeurs, compris entre 3 et 5 sont utilisées [15, 42]. C'est pour cela que nous avons considéré une valeur de la constante diélectrique moyenne entre celles les plus utilisées pour ce type de molécules et en même temps nous l'avons considérée sujète à une erreur importante, de $\pm 25\%$.

Les mesure d'angle de contact réalisées sur la même monocouche auto-assemblée nous apportent une information ultérieure concernant l'orientation des molécules de

Potentiel appliqué/V	$C_1/\mu\text{F cm}^{-2}$	R_1/Ω	
-0.1	3.47	42.6	
0.0	3.59	52.9	
0.2	3.33	53.7	
0.3	3.19	54.1	
Potentiel appliqué/V	$C_2/\mu\text{F cm}^{-2}$	$R_2/\text{k}\Omega$	$W \times 10^{-5}$
-0.1	0.849	1.3	0.2070
0.0	0.643	37.7	0.1310
0.2	0.874	32.5	0.2307
0.3	0.767	19.6	0.3518

Tab. 3.3: Valeurs obtenues par la reconstruction mathématiques des courbes d'impédance enregistrées sur la monocouche de 11-MUA en l'absence du couple rédox.

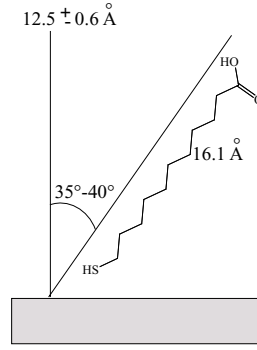


Fig. 3.9: Représentation schématisée de l'orientation d'une molécule de 11-MUA dans une monocouche auto-assemblée.

thiol à l'intérieur du film : en effet la valeur d'angle de contact que nous mesurons sur la monocouche de 11-MUA, immédiatement après déposition de la goutte d'eau, est de 29° , valeur que nous indique que la surface exposée à la goutte a un caractère fortement hydrophile; on observe d'ailleurs que dans la minute suivante la goutte continue à mouiller la surface et la valeur d'angle diminue au-dessous de 10° , comme déjà observé pour une monocouche de thiols avec une terminaison acide [43]. De cette simple mesure, donc, nous avons la confirmation que les molécules de thiols sont orientées avec les groupes acides vers l'extérieur du film, dans la disposition nécessaire pour pouvoir opérer le greffage successif d'autres molécules.

L'analyse XPS sur la monocouche de 11-MUA nous indique, donc, que les films ainsi préparés sont formés avec des proportions atomiques en accord avec la structure chimique de la molécule et que les molécules de thiols sont liées de façon covalente à la surface de l'or par l'atome de soufre, ce qui est confirmé par les

mesures d'angle de contact qui indiquent la présence du groupe acide à l'extérieur de la monocouche. De son côté, la caractérisation électrochimique apporte l'information d'une épaisseur du film très proche de celle attendue pour cette molécule, avec une inclinaison des chaînes alkyles conforme à celle typique des monocouches auto-assemblées de thiols. De plus cette monocouche auto-assemblée est fortement compacte avec une fraction de défauts extrêmement faible.

4. LES FILMS DE MACROCYCLE

La caractérisation des films des macrocycles cible particulièrement une caractérisation structurale de ces surfaces qui s'intéresse aux aspects tels que le degré de recouvrement des surfaces, leur ordre et homogénéité, leur stabilité envers des contraintes externes et leur orientation.

4.1 Films de macrocycle Mac-OH : étude par XPS

Comme nous l'avons annoncé dans l'introduction de cette thèse, le macrocycle Mac-OH a été synthétisé expressément avec une fonction hydroxyle pour réagir chimiquement avec les groupes acides terminaux de la monocouche. La réaction entre un acide et un hydroxyle conduit à la formation d'une fonction ester : cela passe par une étape d'activation du groupe acide par l'action d'un agent de couplage, le 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDCI). Le schéma de réaction est illustré à la figure 4.1. Le carbone imide de l'EDCI réagit avec l'oxygène de l'hydroxyle du groupe acide du thiol, formant un intermédiaire

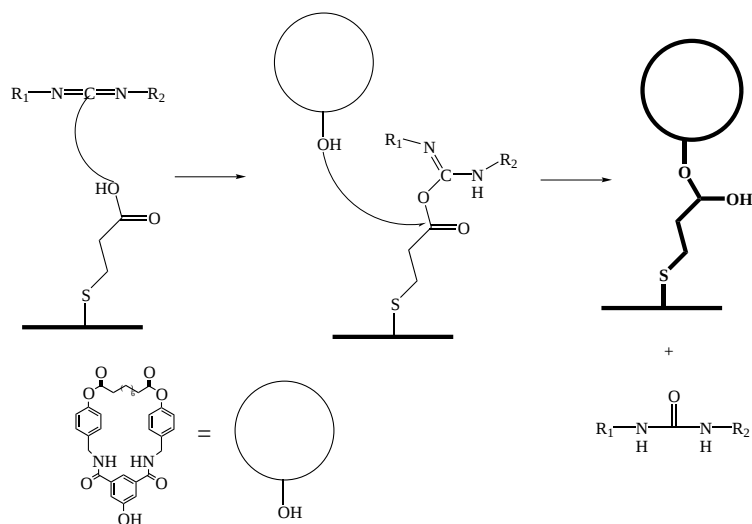


Fig. 4.1: Diagramme schématisé de la réaction portant à une liaison covalente suite à l'activation de la réaction par l'EDCI.

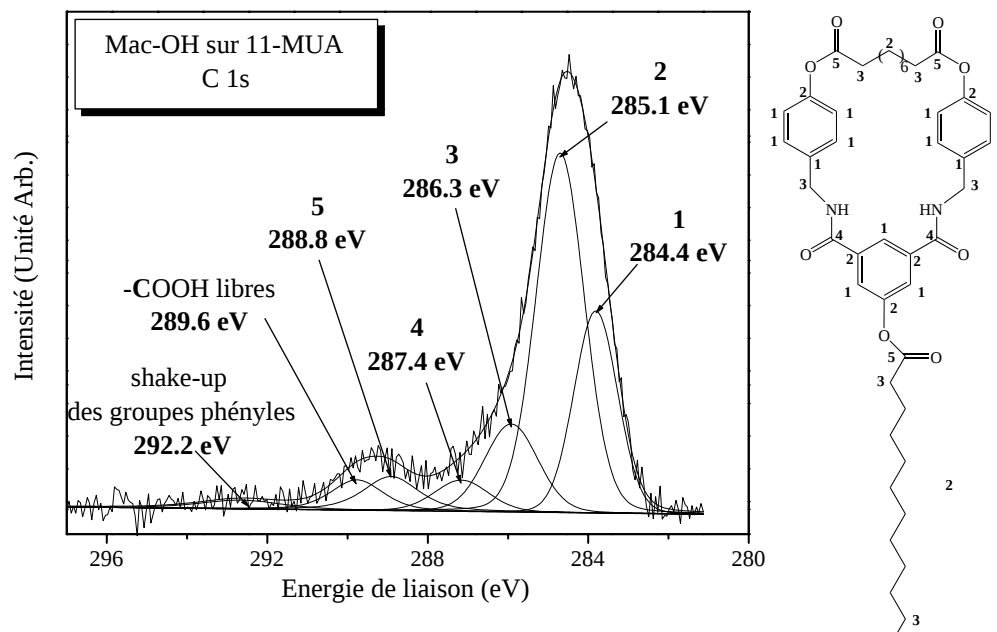


Fig. 4.2: Spectre XPS et reconstruction mathématique du niveau de cœur C 1s enregistré sur un film de macrocycle Mac-OH (à gauche) et représentation schématisée de la structure chimique attendue du film indiquant les carbones chimiquement équivalents associés aux pics XPS (à droite).

réactif : le carbone acide est ainsi rendu plus électropositif et donc plus réactif envers l'attaque d'un groupe donneur d'électrons. L'attaque chimique par l'hydroxyle du macrocycle est de cette façon facilitée et la réaction est accompagnée par l'élimination d'une molécule stable.

L'analyse des spectres XPS nous permet de déterminer si le processus de fonctionnalisation de la monocouche a eu lieu, d'évaluer les proportions de molécules de Mac-OH sur la surface de la monocouche, ainsi que d'étudier les modifications chimiques éventuelles suite à des conditionnements externes différents de ces surfaces.

Analyse qualitative

La première évidence que le macrocycle est ancré sur la surface de la monocouche vient de l'analyse du spectre XPS du niveau de cœur C 1s. La courbe expérimentale et sa reconstruction mathématique sont montrées à gauche de la figure 4.2. Les chiffres arabes qui marquent les différentes composantes renvoient aux carbones du film de macrocycle comme indiqué à droite de la figure 4.2 dans la structure schématisée du film. Tout d'abord on constate que le profil de la courbe expérimentale diffère sensiblement de celui enregistré pour le niveau de cœur C 1s

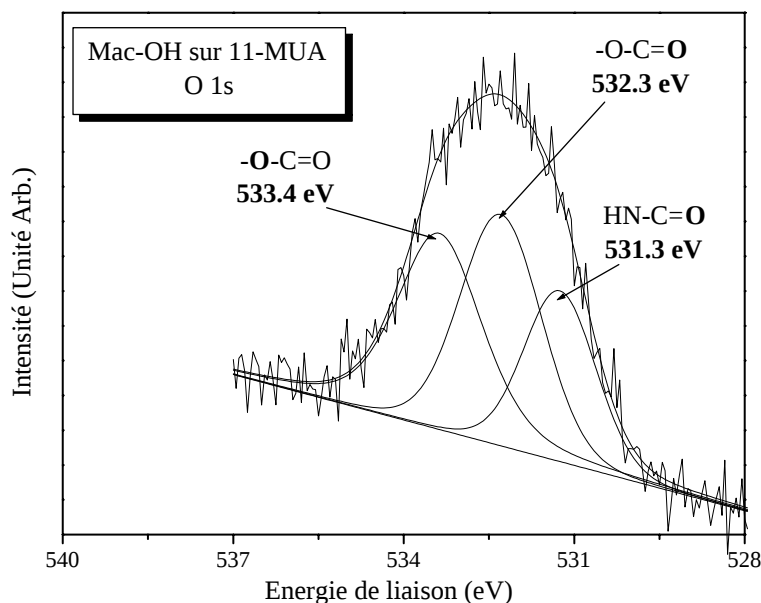


Fig. 4.3: Spectre XPS et reconstruction mathématique du niveau O 1s enregistré sur un film de macrocycle Mac-OH.

de la monocouche (montré à la figure 3.2) et que la reconstruction mathématique associée présente un nombre important de composantes distinctes. L'analyse détaillée de toutes les contributions procède en regroupant entre eux les signaux des atomes ayant un environnement chimiquement équivalent, pour lesquels, donc, la différence en énergie de liaison du photoélectron est inférieure à la résolution instrumentale. Le pic à 284.4 (1) eV est le signal des carbones aromatiques provenant du macrocycle. La composante à 285.1 eV (2) est due tant aux carbones aromatiques liés à des atomes ou des fonctions électronégatives qu'aux carbones des chaînes aliphatiques du thiol et du macrocycle. A 286.3 eV (3) l'on trouve le signal des carbones aliphatiques liés aux fonctions électronégatives, à 287.4 (4) et 288.8 (5) eV les pics des carbones des amides et des carbones des estères. La composante à 289.6 eV est due aux carbones des groupes acides de la monocouche qui n'ont pas réagi avec le macrocycle. La dernière contribution à 292.2 eV représente un pic satellite du pic des carbones aromatiques et il est causé par des transitions électroniques π - π^* des anneaux aromatiques qui accompagnent le processus de photoémission [44, 45].

L'analyse du spectre XPS du niveau de cœur O 1s (figure 4.3) apporte une évidence supplémentaire de la présence des molécules de Mac-OH sur la surface de la monocouche. La reconstruction mathématique de la courbe expérimentale distingue trois types d'oxygène différents. La composante à plus basse énergie de liaison, 531.3 eV, est attribuée aux atomes d'oxygène des deux fonctions amides du

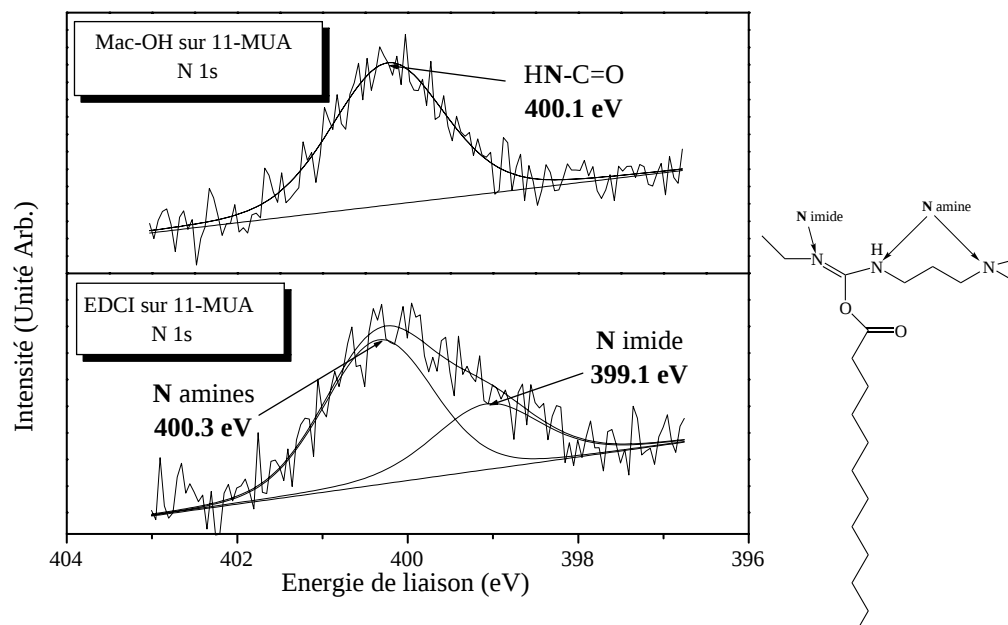


Fig. 4.4: Spectres XPS et reconstructions mathématiques du niveau de cœur N 1s enregistré sur un film de macrocycle Mac-OH (en haut) et sur un film de EDCI (en bas) (à gauche) et représentation de la structure attendue pour un film d'EDCI.

macrocycle. A 532.3 eV on trouve le signal de l'oxygène carboxylique des groupes acides de la monocouche et des fonctions esters du macrocycle, et le dernier pic à 533.4 eV comprend la contribution des oxygènes hydroxyles du thiol et des oxygènes éthers du macrocycle.

Mais la preuve irréfutable que le macrocycle est ancré sur la monocouche provient de l'analyse du spectre XPS du niveau de cœur N 1s montré en haut de la figure 4.4 : la reconstruction mathématique indique la présence d'une seule composante, à 400.1 eV, qui est l'énergie caractéristique d'un azote amide [44, 45]. La comparaison avec le spectre du niveau de cœur N 1s du film activé seulement par l'agent de couplage, l'EDCI, (en bas de la figure 4.4) permet d'exclure que le signal dans le spectre du niveau de cœur N 1s du film de macrocycle puisse provenir des atomes d'azote de l'EDCI : en effet dans le spectre du niveau de cœur N 1s du film d'EDCI on observe un profil sensiblement différent de celui enregistré pour le film de macrocycle, dû à la présence de deux composantes séparées, à 399.1 et 400.3 eV, attribuées la première à l'azote de l'imide et la deuxième aux azotes amines, en accord avec la structure chimique de la molécule d'EDCI, montrée à droite de la figure 4.4. Le rapport d'intensité entre ces deux composantes est de 1 :2, exactement comme attendu par la composition chimique de la molécule d'EDCI qui a réagit avec le groupe acide, où sont présents un azote imide et deux azotes amines.

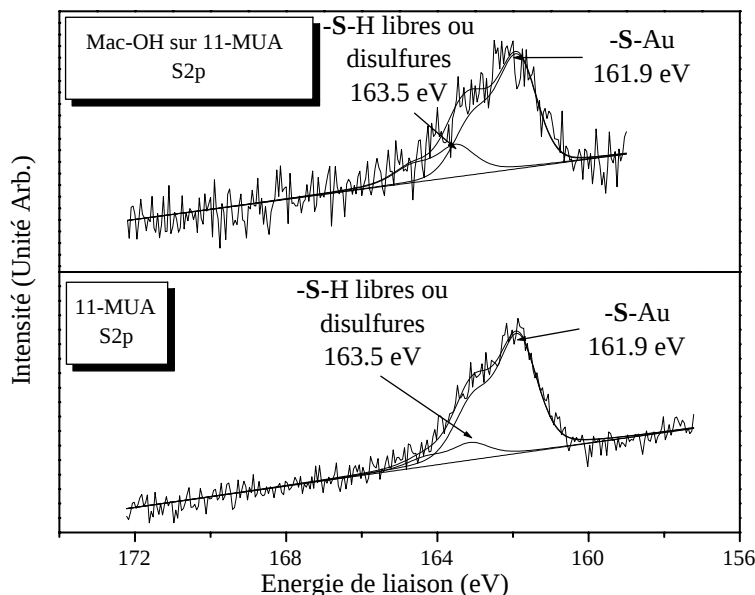


Fig. 4.5: Spectre XPS et reconstruction mathématique du niveau $S\ 2p$ enregistré sur un film de macrocycle *Mac-OH* (en haut) et sur une monocouche auto-assemblée de *11-MUA* (en bas).

La figure 4.5 montre la comparaison entre le spectre XPS du niveau de cœur $S\ 2p$ enregistré sur un film de macrocycle *Mac-OH* ancré sur la monocouche (en haut) et le spectre enregistré pour la monocouche déjà décrit à la figure 3.4. L'intensité de la courbe expérimentale du film de macrocycle est nettement plus faible, et a donc un rapport signal sur bruit plus défavorable, comme on s'y attend lorsque l'épaisseur de la couche superposée aux atomes de soufre augmente : cela confirme indirectement à nouveau la présence des molécules de macrocycle sur la surface de la monocouche. Néanmoins, il reste possible d'identifier deux composantes, à 161.9 eV et 163.5 eV, attribuées la première au soufre lié à l'or, et la deuxième, comme déjà discuté pour la monocouche de *11-MUA*, au soufre libre ou au disulfure.

Ainsi l'analyse qualitative des spectres XPS enregistrés sur un film de macrocycle *Mac-OH* permet d'identifier tous les signaux caractéristiques des fonctionnalités chimiques attendues pour les films de macrocycle analysés et assure ainsi univoquement que les molécules de macrocycle sont greffées sur la surface de la monocouche.

Analyse quantitative

Puisque l'intensité du signal XPS est directement proportionnelle à la quantité d'atomes sur la surface, nous pouvons suivre quantitativement le processus de fonctionnalisation en fonction du temps de réaction, et parvenir à déterminer la fraction

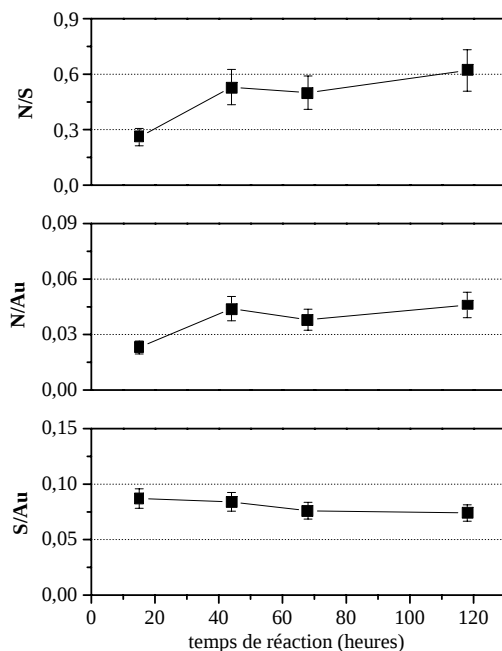


Fig. 4.6: *Rapports atomiques expérimentaux soufre sur or (en bas), azote sur or (au centre) et azote sur soufre (en haut) obtenus sur des films de macrocycle Mac-OH en fonction du temps de fonctionnalisation.*

de molécules de thiol modifiée par les molécules de macrocycle.

L'évaluation que nous faisons du rendement du processus de fonctionnalisation considère comme première donnée indicative le rapport entre la quantité d'azote expérimentale, qui est la signature du macrocycle, et la quantité de soufre sur la surface d'or, qui est un signal propre de la monocouche de thiol. La quantification de la surface de thiol modifiée est réalisée pour des temps de réaction croissants, dans le but de déterminer si une dépendance du processus de fonctionnalisation vis-à-vis du temps d'immersion est présente, ou si une saturation dans le recouvrement par les molécules du macrocycle est atteinte déjà depuis le temps de réaction le plus petit utilisé, ou si, encore, aucune relation ne peut être établie entre les deux.

A la figure 4.6 sont montrés les rapports, obtenus par les intensités des pics de photoémission, soufre sur or, azote sur or et azote sur soufre. Les barres d'erreur respectives sont estimées sur la base de l'erreur expérimentale de l'intensité de chaque signal. Le rapport soufre sur or reste constant pour tous les temps d'immersion, ce qui indique que la monocouche reste stable pendant le processus de modification et que tous changements dans les proportions atomiques sont donc relatifs à l'adsorption du macrocycle. Les rapports azote sur or et azote sur soufre nous donnent l'indication de la progression et le rendement du processus de modification en fonction du temps de réaction. Comme l'on peut observer dans la figure, la quantité

	15 h	68 h	118 h	12% th.	30% th.	50% th.
%C	76.5±1.5	77.9±1.6	77.4±0.2	78.9	79.2	79.4
%O	16.5±0.8	14.7±0.7	15.7±0.8	14.5	14.6	14.7
%S	5.8±0.6	5.0±0.5	4.3±0.4	5.3	3.8	2.9
%N	1.5±0.2	2.5±0.4	2.7±0.4	1.3	2.3	2.9
N/S	0.3±0.1	0.5±0.1	0.6±0.1	0.25	0.6	1

Tab. 4.1: Comparaison entre les proportions atomiques expérimentales obtenues par les aires des pics de photoémission de films de macrocycle Mac-OH après des temps de réaction croissants et les valeurs théoriques calculées pour des recouvrements croissants.

d'azote sur la surface augmente progressivement entre 15 et 118 heures de réaction.

En comparant les proportions atomiques expérimentales avec celles calculées pour des recouvrements différents de macrocycle sur la surface de la monocouche, nous parvenons à quantifier la fonctionnalisation pour différents temps de réaction. Les résultats sont résumés à la table 4.1. Les calculs théoriques ont été effectués en considérant un modèle bidimensionnel de 100 molécules de thiol sur lesquelles un nombre défini de molécules de macrocycle est adsorbé : dans ce cas, après avoir calculé plusieurs fractions de recouvrement, nous avons sélectionné des fonctionnalisations de 12, 30 et 50 molécules de macrocycle sur 100 molécules de thiols, car, comme nous allons le montrer, ces proportions sont proches des nos données expérimentales. Après 15 heures de réaction les proportions atomiques du film sont très proches de celles calculées pour un recouvrement de 12% de la surface de la monocouche, alors qu'après 118 heures de réaction la comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques suggère que 30% de la monocouche est modifiée par les molécules de macrocycle. La valeur théorique de 50% de recouvrement est indiquée pour montrer qu'une telle fonctionnalisation est clairement supérieure à celle atteinte par le film obtenu après le temps de réaction le plus long que nous avons utilisé.

De plus, nous avons observé que la fonctionnalisation de la monocouche de 11-MUA par des molécules d'EDCI n'atteint pas l'entière des groupes acides, au contraire, la valeur maximale de fonctionnalisation obtenue est 50% des groupes acides, en accord avec des données de littérature [46]. Ainsi, la fonctionnalisation maximale atteinte par les molécules d'EDCI représente la limite de fonctionnalisation pour les molécules de macrocycle. De plus, si on compare les dimensions d'une molécule de macrocycle Mac-OH (dont le diamètre principal est de 13 ± 0.1 Å) avec les dimensions d'un groupe acide (environ 2 Å) et la distance entre deux atomes de soufre (environ 5 Å [47]), on peut en déduire qu'un rendement de fonctionnalisation de 30% représente un haut degré de recouvrement de la surface de la monocouche.

Un aspect intéressant que nous avons observé dans le processus de fonctionnalisation concerne la composition du film dans le cas où on produit la modification en une étape seule ou en deux étapes. En effet, les films de macrocycle Mac-OH qui

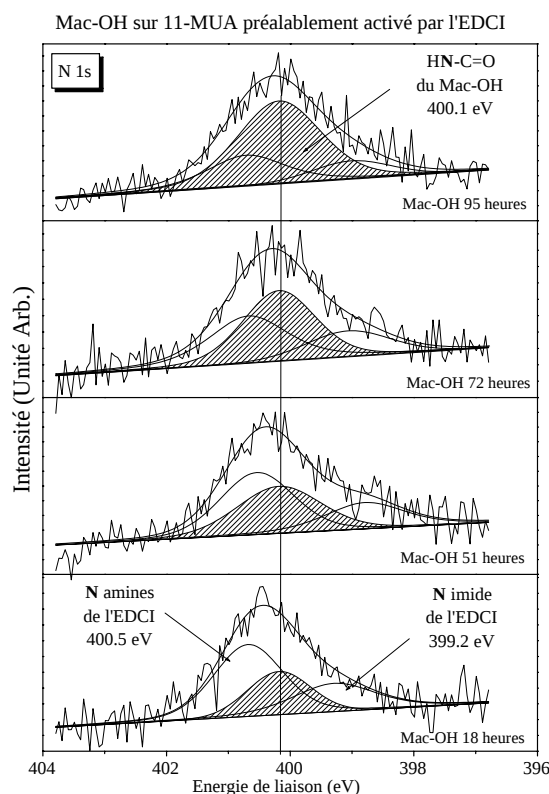


Fig. 4.7: Spectres XPS et reconstructions mathématiques du niveau de cœur N 1s enregistrés sur des films de macrocycle Mac-OH préparés en deux étapes séparées : activation de la monocouche et ensuite immersion dans la solution de macrocycle pour des temps croissants.

font l'objet de cette thèse ont été préparés par immersion de la monocouche dans une solution contenant en même temps l'agent de couplage (EDCI) et le macrocycle. Dans ce cas, donc, on doit raisonner que les carbonés acides, qui sont progressivement activés par l'EDCI, réagissent subitement avec les molécules de macrocycle déjà présentes dans la même solution : de cette façon, la composition finale des films, comme elle résulte de notre étude, est caractérisée essentiellement par les molécules de macrocycle sur la surface de la monocouche.

Un comportement très différent a été observé lorsque la surface de la monocouche est activée premièrement par l'EDCI et ensuite mise en contact avec une solution contenant les molécules de macrocycle. La figure 4.7 montre les spectres XPS du niveau de cœur N 1s enregistrés sur des films de Mac-OH obtenus après des temps de réaction croissants avec un film de 11-MUA préalablement activé par l'EDCI, et ensuite mis en contact avec la solution contenant les molécules de macrocycle. Les spectres sont reconstruits par trois composantes distinctes : les signaux aux énergies de liaison de 399.2 et 400.5 eV sont dus aux atomes d'azote

provenant des molécules d'EDCI qui n'ont pas réagi avec les macrocycles, alors que la contribution à 400.1 eV est attribuée aux atomes d'azote des fonctions amides des macrocycles qui ont réagi avec les carbones carboxyliques activés. Comme mis en évidence par la figure 4.7, cette dernière composante augmente progressivement avec le temps de réaction par rapport aux composantes associées à l'EDCI, ce qui indique que le processus de réaction des molécules de macrocycles avec les groupes acides, activés par l'EDCI, augmente en fonction du temps. Néanmoins, le film obtenu après 95 heures de réaction montre encore une composition mixte en EDCI et macrocycle.

En effet, en utilisant cette fonctionnalisation à deux étapes il est difficile de

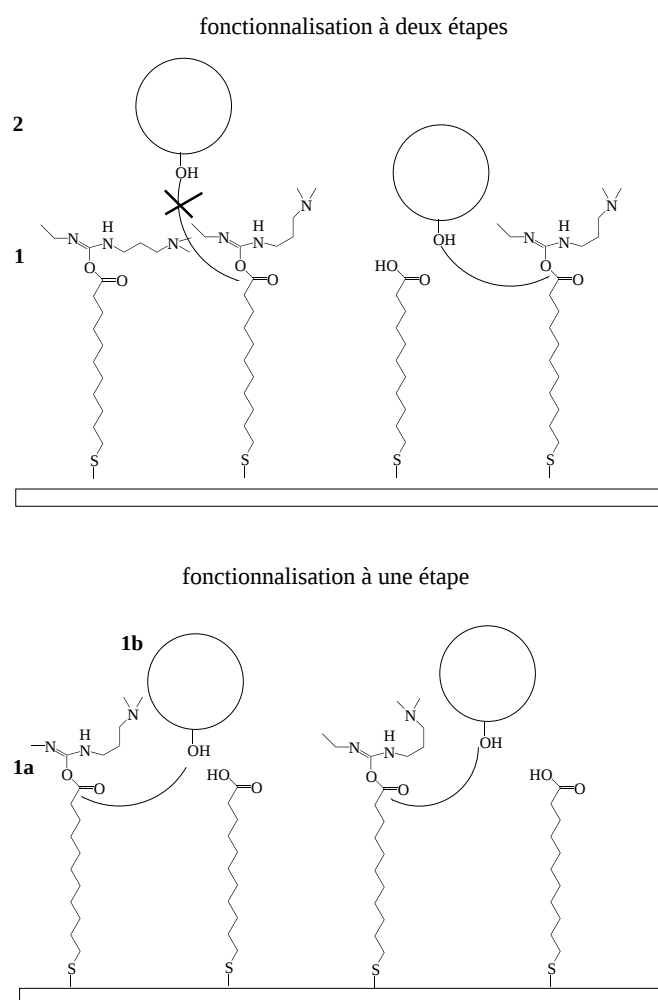


Fig. 4.8: Représentations schématisées du processus de fonctionnalisation de la monocouche à une étape (en bas) et à deux étapes (en haut) par le macrocycle Mac-OH à l'aide de l'EDCI.

parvenir à un film pur de molécules de macrocycle sur la monocouche et on observe, même après les temps de fonctionnalisation les plus longs, des compositions mixtes où une fraction de la monocouche est toujours modifiée par l'EDCI. Ce comportement est rationalisé sur la base de l'empêchement stérique que les molécules de macrocycle rencontrent sur une surface qui est déjà modifiée par l'EDCI, comme représenté schématiquement à la figure 4.8. Contrairement à ce qui se passe en solution, sur la surface les possibilités d'accès au site actif sont limitées latéralement et inférieurement par la présence de la monocouche de thiols, ce qui laisse comme voie possible l'accès du haut de la surface. Donc, les molécules de macrocycle peuvent s'approcher du site actif seulement par le haut, mais elles rencontrent encore une barrière qui est représentée par la couche de molécules d'EDCI : les groupes hydroxyles des molécules de macrocycle pourront rejoindre les carbones carboxyliques activés seulement là où la géométrie et l'organisation dans l'espace des molécules d'EDCI laissera un accès aux molécules de macrocycle. Par contre, lorsque les molécules d'EDCI et de macrocycle sont mélangées dans la même solution et mises en contact avec la monocouche de thiols au même moment, elles peuvent s'approcher simultanément de la surface de la monocouche et occuper des positions ou déterminer des orientations par rapport au carbone carboxylique lesquelles permettent tant son activation par l'EDCI que la réaction avec la molécule de macrocycle voisine.

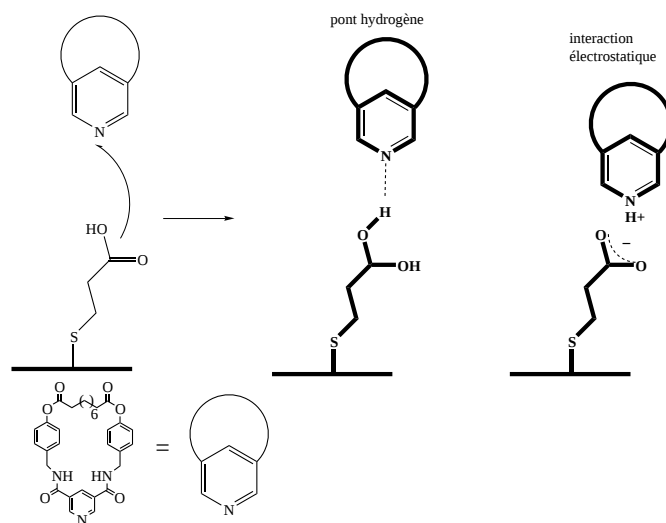


Fig. 4.9: Diagramme schématisé des interactions possibles conduisant à la formation d'un film de macrocycle Mac-pyridine.

4.2 Films de macrocycle Mac-pyridine : étude par XPS

Le macrocycle Mac-pyridine a la même structure chimique du macrocycle Mac-OH à la substitution près du groupe phénol par un anneau pyridine. L'azote pyridine est susceptible d'interagir par pont à hydrogène ou par interaction électrostatique avec les groupements acides de la monocouche de thiol (figure 4.9).

L'analyse XPS des films de macrocycle Mac-pyridine procède de la même façon que pour le macrocycle Mac-OH, avec la simplification, dans ce cas, que dans le processus de fonctionnalisation interviennent uniquement la monocouche et le macrocycle.

Analyse qualitative

La figure 4.10 montre le spectre XPS et la reconstruction mathématique du niveau de cœur C 1s enregistré sur un film de macrocycle Mac-pyridine. Les chiffres arabes qui connotent les différentes composantes renvoient aux atomes de carbone comme indiqué à droite de la figure 4.10. Le pic (1) à 284.6 eV est le signal des carbones aromatiques provenant du macrocycle. La composante à 285.4 eV (2) est attribuée en même temps aux carbones aromatiques liés à des atomes ou à des fonctions électronégatives et aux carbones des chaînes aliphatiques du thiol et du macrocycle. A 286.4 eV (3) on trouve le signal des carbones aliphatiques liés aux fonctions électronégatives, à 287.3 (4) et 288.7 (5) eV les pics des carbones des amides et des carbones des esters. La composante à 289.6 eV est due aux carbones des groupes acides de la monocouche et la dernière contribution à 291.8 eV est associée aux transitions électroniques π - π^* des anneaux aromatiques [44, 45].

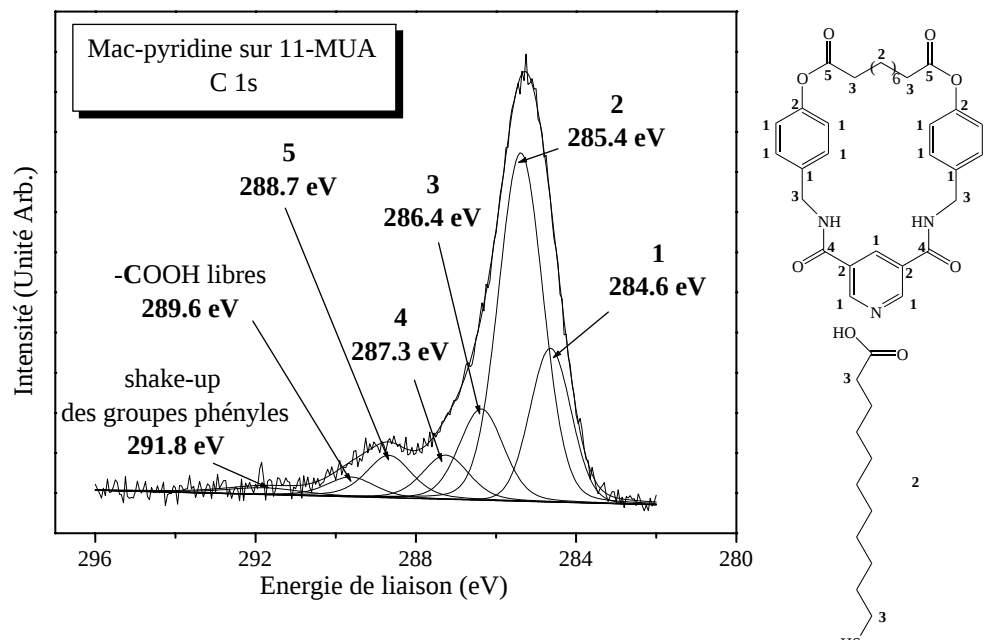


Fig. 4.10: Spectre XPS et reconstruction mathématique du niveau C 1s enregistré sur un film de macrocycle Mac-pyridine (à gauche) et représentation schématisée de la structure chimique attendue du film indiquant les carbones chimiquement équivalents correspondant aux pic XPS (à droite).

L'évidence nette de l'adsorption du macrocycle sur la monocouche est à nouveau le spectre XPS du niveau de cœur N 1s dont le signal est clairement dû aux atomes d'azote du macrocycle. Le spectre, montré à la figure 4.11, est reconstruit par une seule composante ayant une énergie de liaison de 400.2 eV, qui comprend les signaux des atomes d'azote des fonctions amides et l'atome d'azote de l'anneau pyridine.

En général, le signal d'un atome d'azote d'une pyridine a une énergie de liaison comprise entre 399.0 et 399.5 eV, selon l'entourage chimique de l'anneau pyridine [48]. Toutefois, des calculs théoriques sur les caténanes, ayant comme but de déterminer les effets des interactions intra et intermoléculaires sur l'énergie de liaison des atomes impliqués, ont montré qu'une interaction hydrogène peut produire un déplacement en énergie vers des valeurs jusqu'à 1 eV plus élevées [14]. Par contre, une interaction électrostatique entre l'azote pyridine protoné et un anion carboxylique, produite suite à l'échange du proton de l'acide vers la pyridine, donnerait une composante nouvelle entre 401.0 et 402.0 eV [48], non observée dans le spectre XPS du niveau de cœur N 1s. Ceci nous permet d'expliquer le fait qu'une composante unique est observée dans le spectre XPS de l'azote, car l'interaction entre la fonction pyridine du macrocycle et les groupes acides de la monocouche ne s'opère pas par échange du proton mais par pont hydrogène.

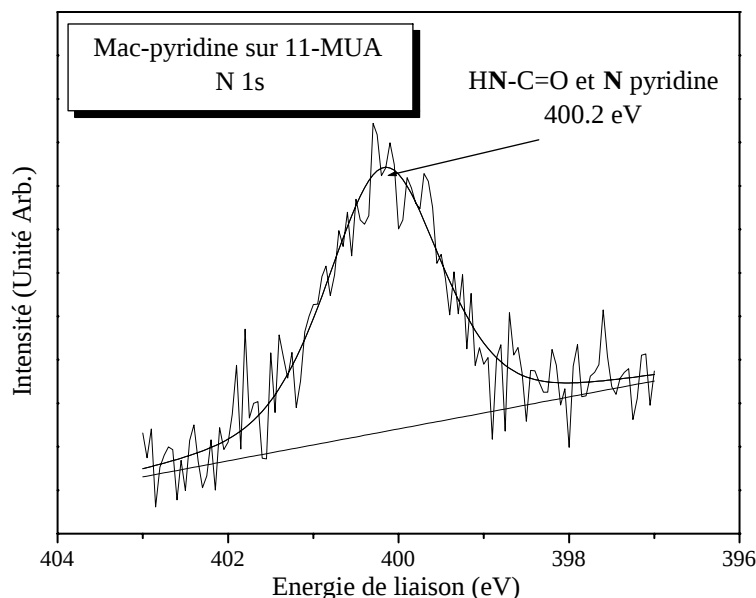


Fig. 4.11: Spectre XPS et reconstruction mathématique du niveau de cœur N 1s enregistré sur un film de macrocycle Mac-pyridine.

Analyse quantitative

La figure 4.12 illustre l'évolution du processus de fonctionnalisation pour des temps d'immersion croissants. Le rapport soufre sur or, qui représente la monocouche, est stable pour tous les films obtenus après des temps d'immersion croissants ce qui signifie que toutes les quantifications du processus de fonctionnalisation font référence à la même situation au départ. Les rapports d'azote sur or et d'azote sur soufre montrent une augmentation progressive avec le temps d'immersion. L'estimation de la surface de la monocouche modifiée par le macrocycle Mac-pyridine suit la procédure utilisée dans le cas du macrocycle Mac-OH. De nouveau, les calculs théoriques ont été effectués en considérant un modèle bidimensionnel de 100 molécules de thiol sur lesquelles un nombre défini de molécules de macrocycle est adsorbé : dans ce cas, après avoir calculé plusieurs fractions de recouvrement, nous avons sélectionné des fonctionnalisations de 10, 30 et 40 molécules de macrocycle sur 100 molécules de thiols, car ces proportions sont le plus en accord avec nos données expérimentales.

La comparaison entre les proportions atomiques expérimentales et celles théoriques (résumées à la table 4.2) nous montrent qu'après 7 heures d'immersion de la monocouche dans la solution de macrocycle Mac-pyridine 10% de la surface de thiols est modifiée par des molécules de macrocycle, alors qu'après 103 heures d'immersion le processus de fonctionnalisation a atteint un recouvrement du 40%

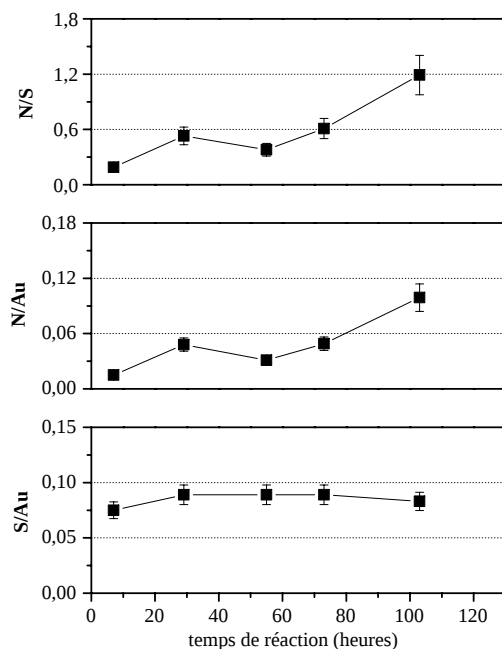


Fig. 4.12: Rapports atomiques expérimentaux soufre sur or (en bas), azote sur or (au centre) et azote sur soufre (en haut) obtenus sur des films de macrocycle Mac-pyridine en fonction du temps de fonctionnalisation.

	7 h	24 h	103 h	10% th.	30% th.	40% th.
%C	76.7±1.5	77.4±1.5	75.6±0.2	78.3	78.1	78.0
%O	17.1±0.9	15.9±0.8	16.5±0.8	14.4	14.6	14.7
%S	5.2±0.5	3.6±0.4	3.6±0.4	5.6	3.8	3.3
%N	1.0±0.2	3.2±0.5	4.3±0.6	1.7	3.5	4.0
N/S	0.2±0.0	0.9±0.2	1.2±0.2	0.3	0.9	1.2

Tab. 4.2: Comparaison entre les proportions atomiques expérimentales pour des films de macrocycle Mac-pyridine, obtenus pour des temps de réaction croissants, et les valeurs théoriques calculées pour des recouvrements croissants.

de la surface de la monocouche. Comme pour les films de macrocycle Mac-OH, ce pourcentage de fonctionnalisation représente un taux élevé de recouvrement de la surface et la valeur légèrement supérieure à la valeur maximale obtenue pour le macrocycle Mac-OH peut être le résultat d'une orientation différente des molécules de macrocycle dans le film, due à la nature différente de l'interaction avec la monocouche du macrocycle physisorbé par rapport au macrocycle chimisorbé.

temps de traitement	11-MUA	EDCI	Mac-OH	Mac-pyr
0.5 min.	$29^\circ \rightarrow 10^\circ$	76°	55°	57°
2 min.			55°	58°
5 min.			56°	57°
10 min.			54°	56°
20 min.			55°	57°

Tab. 4.3: Valeurs d'angle de contact mesurées sur la monocouche de 11-MUA, la monocouche activée par l'EDCI et les films de macrocycles Mac-OH et Mac-pyridine, ceci pour des temps de traitement à ultrasons différents.

4.3 Stabilité des films de macrocycle

Après avoir suivi par spectroscopie de photoélectrons la formation, qualitative et quantitative, des films des macrocycles nous avons porté notre intérêt sur une analyse de la stabilité de ces surfaces lorsqu'elles sont soumises à des contraintes externes de nature différente, comme un traitement d'ultrasons ou le vieillissement à l'air. Les modifications éventuelles des films suite à ces traitements ont été déterminées par mesures d'angle de contact et par spectroscopie de photoémission.

4.3.1 La stabilité face au traitement d'ultrasons

Comme déjà discuté au chapitre précédent, la valeur d'angle de contact que nous mesurons sur la monocouche de 11-MUA est de 29° , valeur qui nous indique que la surface exposée à la goutte a un caractère fortement hydrophile. La réaction de la monocouche avec l'EDCI mène à une surface plus hydrophobe pour laquelle la valeur d'angle de contact augmente à 76° , suite à la présence de groupes méthyles dans la molécule d'EDCI. Après réaction du macrocycle Mac-OH la valeur d'angle de contact mesurée descend à 55° , témoignant de la présence du macrocycle dont les fonctions amides et esters sont responsables du caractère hydrophile de la surface. Puisque le macrocycle Mac-pyridine contient les mêmes fonctions chimiques que le macrocycle Mac-OH il n'est pas surprenant que la valeur d'angle de contact mesurée sur un film de macrocycle Mac-pyridine soit de 57° , très proche de celle obtenue pour le film de macrocycle Mac-OH.

Les films de macrocycles Mac-OH et Mac-pyridine ont été soumis à un traitement d'ultrasons pour des temps de 30 secondes jusqu'à 20 minutes et les valeurs d'angle de contact mesurées sur les surfaces après des temps de traitement différents sont égales à celles obtenues avant le traitement, comme résumé à la table 4.3.

La figure 4.13 montre les rapports soufre sur or, azote sur or et azote sur soufre obtenus à partir des intensités des pics de photoémission enregistrés sur les films de macrocycle Mac-OH et Mac-pyridine pour les mêmes temps de traitement aux ultrasons que ceux utilisés pour les mesures d'angle de contact. Comme nous pouvons l'observer, les rapports indiqués restent constants, dans la barre d'erreur, vis-à-vis de l'augmentation du temps de traitement ce qui indique que les films des

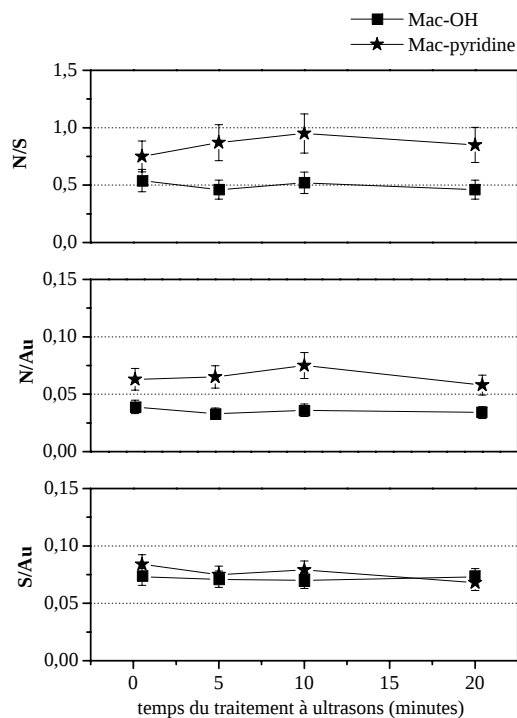


Fig. 4.13: Rapports atomiques expérimentaux soufre sur or (en bas), azote sur or (au centre) et azote sur soufre (en haut) obtenus sur les films de macrocycle Mac-OH Mac-pyridine en fonction du temps de traitement aux ultrasons.

deux macrocycles ne subissent pas de modifications significatives, ni au niveau de la monocouche, ni au niveau des molécules des macrocycles greffées, ce qui témoigne qu'il n'y a pas de désorption des espèces de la surface, suite à ce traitement.

A la table 4.4 sont résumées les proportions atomiques pour les films de macrocycles Mac-OH et Mac-pyridine après les temps de traitement utilisés : les proportions atomiques calculées après chaque traitement ne subissent de changements importants qui puissent indiquer une modification de la composition des films suite à ce traitement.

Cette stabilité vis-à-vis du traitement à ultrasons donne une indication importante à propos de la stabilité des interactions qui ont porté à la formation de ces films, en témoignant qu'il s'agit d'interactions de nature spécifique, telles que des liaisons covalentes ou des ponts hydrogène, et non des interactions de type non-spécifique comme des interactions de van der Waals.

<i>Mac-OH</i>	0.5 min.	2 min.	5 min.	10 min.	20 min.
%C	77.9±1.6	77.2±1.5	78.7±1.6	79.2±1.6	79.2±1.6
%O	14.7±0.7	15.3±0.8	14.4±0.7	13.2±0.7	13.7±0.7
%S	4.8±0.5	5.7±0.6	4.7±0.5	5.1±0.5	4.9±0.5
%N	2.6±0.4	1.8±0.3	2.2±0.3	2.6±0.4	2.3±0.3
S/Au	0.07±0.01	0.08±0.1	0.07±0.01	0.07±0.01	0.07±0.01
N/S	0.5±0.1	0.3±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1
<i>Mac-pyr</i>	0.5 min.	2 min.	5 min.	10 min.	20 min.
%C	77.6±1.6	79.2±1.6	79.9±1.6	79.8±1.6	79.2±1.6
%O	15.7±0.8	13.7±0.7	13.1±0.7	13.7±0.7	15.2±0.8
%S	3.8±0.4	3.6±0.4	3.7±0.4	3.3±0.3	3.1±0.3
%N	2.9±0.4	3.5±0.6	3.3±0.5	3.2±0.5	2.6±0.4
S/Au	0.08±0.1	0.08±0.1	0.08±0.1	0.08±0.1	0.07±0.1
N/S	0.8±0.1	1.0±0.2	0.09±0.2	1.0±0.2	0.9±0.2

Tab. 4.4: Proportions atomiques expérimentales enregistrées sur un film de macrocycle *Mac-OH* (en haut) et un film de macrocycle *Mac-pyridine* (en bas) après des temps de sonication croissants.

4.3.2 La stabilité vis-à-vis du vieillissement à l'air

Nous avons suivi par spectroscopie de photoélectrons le vieillissement des films des macrocycles *Mac-OH* et *Mac-pyridine* après des temps d'exposition à l'air de 3, 6 et 20 jours, dans l'obscurité pour éviter toutes modifications chimiques que la lumière pourrait induire. Les proportions atomiques obtenues après des temps de vieillissement croissants sont résumées à la table 4.5. Après trois jours de vieillissement à l'air on observe pour tous les films une augmentation de la quantité d'oxygène. Pour les films de macrocycle *Mac-OH*, après 6 jours d'exposition à l'air on retrouve la même quantité d'oxygène que celle observée après trois jours de vieillissement, alors que le film vieilli de 20 jours présente une proportion d'oxygène sensiblement plus importante. Par contre, les proportions atomiques obtenues sur les films de macrocycle *Mac-pyridine* montrent que la quantité d'oxygène observée pour les films vieillis de 3 jours continue à augmenter progressivement après 6 jours et 20 jours d'exposition à l'air.

Pour comprendre la cause de l'augmentation d'oxygène il est nécessaire d'analyser les spectres XPS du niveau de cœur S 2p enregistrés sur les films de macrocycle avant et après vieillissement, car cet atome est le seul à pouvoir subir des modifications chimiques par simple contact avec l'oxygène atmosphérique.

La figure 4.14 à gauche montre l'évolution du spectre XPS du soufre pour les films de macrocycle *Mac-OH* : les courbes enregistrées pour les films après 3 et 6 jours d'exposition à l'air montrent le même profil obtenu sur le film analysé immédiatement après sa préparation, alors qu'après 20 jours de vieillissement le spectre indique l'apparition d'une composante nouvelle à l'énergie de liaison de

<i>Mac-OH</i>	0 jours	3 jours	6 jours	20 jours
%C	80.5±1.6	74.9±1.5	75.4±1.5	74.7±1.5
%O	13.1±0.7	18.2±0.9	17.9±0.9	19.4±1.0
%S	3.3±0.3	3.8±0.4	3.4±0.3	2.9±0.3
%N	3.1±0.5	3.2±0.5	3.0±0.5	3.0±0.5
S/Au	0.08±0.1	0.09±0.1	0.08±0.1	0.08±0.1
N/S	0.9±0.2	0.8±0.1	0.08±0.1	1.0±0.2
<i>Mac-pyr</i>				
%C	78.4±1.6	73.5±1.5	72.1±1.4	68.8±1.4
%O	15.2±0.8	17.5±0.9	20.9±1.0	24.4±1.2
%S	4.0±0.4	5.4±0.5	4.2±0.4	3.5±0.4
%N	2.4±0.4	3.9±0.6	2.8±0.4	3.2±0.5
S/Au	0.08±0.1	0.09±0.1	0.08±0.1	0.08±0.1
N/S	0.6±0.1	0.6±0.1	0.07±0.1	0.9±0.2

Tab. 4.5: Proportions atomiques expérimentales pour des films de macrocycle *Mac-OH* (en haut) et *Mac-pyridine* (en ba) obtenues après des temps de vieillissement à l'air croissants.

168.5 eV, qui est attribuée à un atome de soufre dans un état oxydé, sous la forme SO_3^- [49]. D'ici on peut déduire que l'augmentation d'oxygène observée après 3 et 6 jours d'exposition à l'air pour les films de macrocycle *Mac-OH* est due à une contamination atmosphérique d'oxygène physisorbé sur la surface du film, alors qu'après 20 jours de vieillissement la quantité d'oxygène augmente suite à l'oxydation d'une partie des atomes du soufre. Par comparaison entre l'intensité de la composante attribuée au soufre oxydé, à 168.5 eV, et les composantes associées au soufre lié à l'or, à 161.9 eV, et au soufre libre ou disulfure, à 163.5 eV, nous avons pu estimer qu'après 20 jours d'exposition 20% des atomes de soufre composants le film sont dans un état oxydé.

La figure 4.14 à droite montre les spectres XPS du niveau S 2p enregistrés pour les films de macrocycle *Mac-pyridine* avant et après exposition à l'air : on peut facilement observer que le spectre obtenu sur le film après 3 jours de vieillissement montre les mêmes composantes qu'avant toute exposition, alors qu'après 6 jours de vieillissement on note l'apparition d'une composante à 168.5 eV due au soufre oxydé. Cette composante prend des proportions importantes dans le spectre enregistré après 20 jours de vieillissement, par comparaison avec les pics du soufre non oxydé, où on estime que 40% des atomes de soufre présents sur la surface sont sous la forme oxydée SO_3^- .

Tant pour le film de macrocycle *Mac-OH* que pour le film de macrocycle *Mac-pyridine* on observe, dans les spectres du niveau de cœur S 2p, que c'est la composante associée au soufre lié à l'or qui diminue en intensité parallèlement à l'apparition du signal des atomes de soufre oxydé, alors que la composante à 163.5 eV reste inchangée. Cela suggère que les espèces responsables du pic à 163.5 eV soient

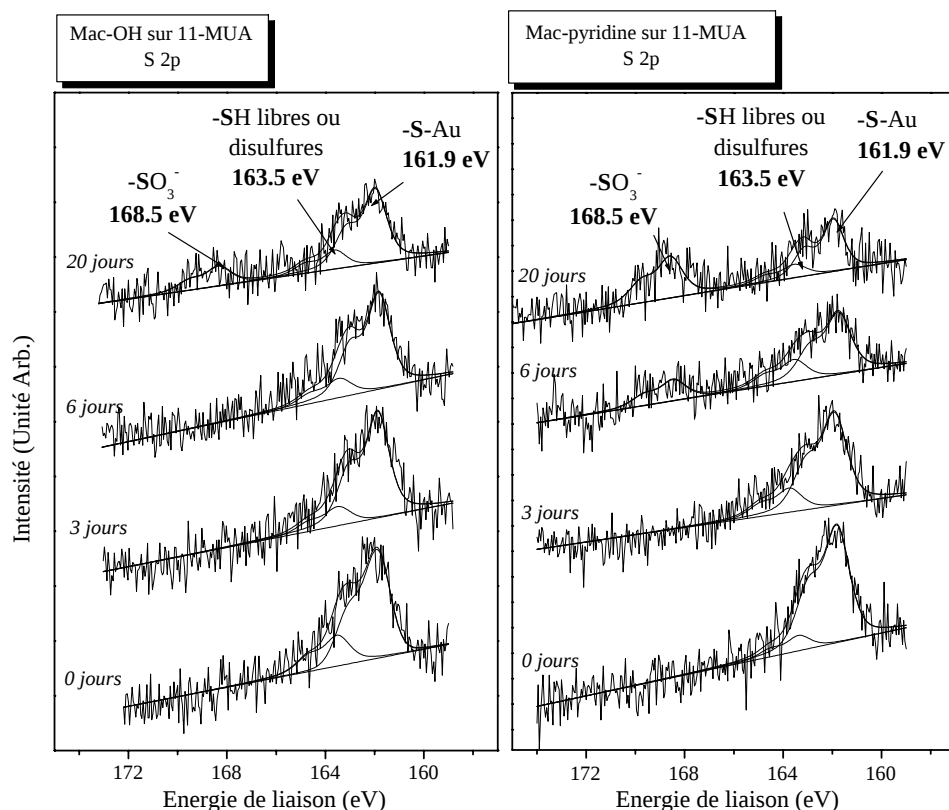


Fig. 4.14: Spectres XPS et reconstructions mathématiques du niveau $S\ 2p$ enregistrés à gauche sur un film de macrocycle *Mac-OH* et à droite sur un film de macrocycle *Mac-pyridine*, après des temps d'exposition à l'air croissants.

des atomes de soufre sous la forme disulfure au lieu de soufre libres : en effet il a été déjà reporté en littérature que dans une monocouche auto-assemblée d'alcane thiols, où sont présentes des chaînes non liées à la surface d'or mais seulement intercalées dans le film, le processus d'oxydation affecte les atomes de soufre libres avant ceux liés au substrat [36].

Les vitesses et les proportions d'oxydation différentes observées pour les films des deux macrocycles peuvent être expliquées sur la base d'une interaction différente du macrocycle *Mac-OH* chimisorbé et du macrocycle *Mac-pyridine* physisorbé sur le groupe acide de la monocouche auto-assemblée : en effet un assemblage plus ou moins compact, ou une orientation diverse des molécules de macrocycle dans les deux cas, ou une homogénéité différente de ces surfaces pourraient déterminer des chemins différents de l'insertion de l'oxygène à l'intérieur du film jusqu'aux atomes de soufre.

En tous cas, la stabilité des films de macrocycle vis-à-vis de l'oxydation à l'air reste comparable à celle déjà observée pour une monocouche auto-assemblée d'al-

canethiols ayant la même longueur de chaîne que la molécule de 11-MUA, et cela indique que le processus de fonctionnalisation n'a pas affecté la stabilité de ces surfaces envers le vieillissement [50].

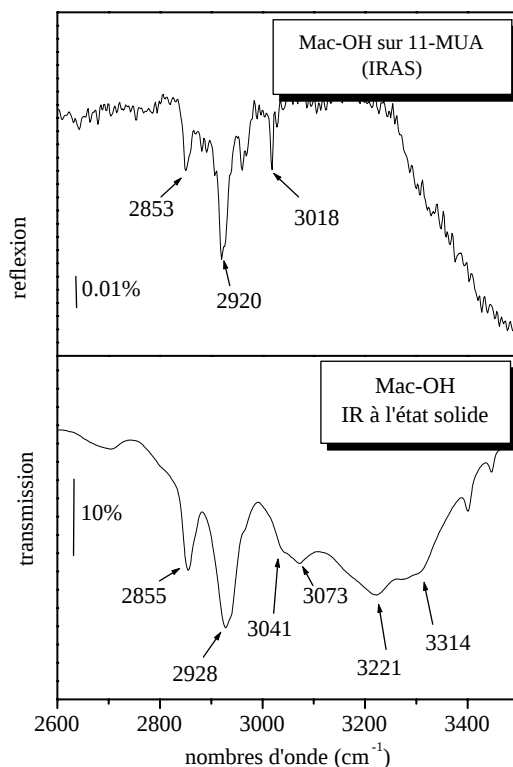


Fig. 4.15: Spectres vibrationnels de la région des hautes fréquences enregistrés sur un film de macrocycle Mac-OH sur 11-MUA (en haut) et sur la molécule de macrocycle Mac-OH à l'état solide (en bas).

4.4 Films de macrocycle Mac-OH : étude par IRAS

Pour les films de macrocycle Mac-OH nous avons approfondi l'analyse par la spectroscopie infrarouge en absorption-réflexion (IRAS).

La figure 4.15 montre les spectres infrarouges dans la région des hautes fréquences obtenus en réflexion sur un film de macrocycle Mac-OH adsorbé sur la monocouche de thiols sur or (en haut), et en transmission sur la molécule de macrocycle Mac-OH à l'état solide (en bas). Les bandes vibrationnelles visibles dans le spectre IRAS, en haut de la figure 4.15, sont intrinsèquement faibles : ceci est dû au fait que l'on caractérise une monocouche. Toutefois il est possible de distinguer trois bandes différentes. L'attribution de chaque bande à un mode vibrationnel nécessite la comparaison du spectre IRAS à celui obtenu pour la molécule de macrocycle à l'état solide, en bas de la figure 4.15. Cette comparaison a permis d'identifier toutes les bandes principales, résumées à la table 4.6.

La bande la plus intense visible dans le spectre IRAS est celle à 2920 cm^{-1}

	Etat solide / cm^{-1}	IRAS / cm^{-1}
$\nu(\text{NH})$	3314	-
$\nu(\text{OH})$	3221	-
$\nu(\text{CH})$	3073	-
$\nu(\text{CH})$	3041	3018
$\nu_{as}(\text{CH})$	2928	2920
$\nu_{sym}(\text{CH})$	2855	2853

Tab. 4.6: Fréquences caractéristiques des modes vibrationnels de la molécule de macrocycle Mac-OH à l'état solide (au centre) et d'un film de macrocycle Mac-OH (à droite) dans la région des hautes énergies.

qui est attribuée au mode d'élongation asymétrique CH des groupes méthylènes de la chaîne aliphatique du thiol et de la chaîne à huit méthyles du macrocycle. Le mode vibrationnel d'élongation asymétrique est en général accompagné par une bande plus faible à fréquence plus basse qui est l'élongation symétrique des CH méthylènes et qui dans notre spectre apparaît à 2853 cm^{-1} [51]. La bande à plus haute fréquence dans le spectre IRAS est à 3018 cm^{-1} : cette position est en accord avec celle attendue pour le mode d'élongation dans le plan des liaisons CH des groupes phényles [52], ce qui est consistant avec la présence du macrocycle sur la surface. La fréquence vibrationnelle de ce mode est déplacée vers une valeur plus basse par rapport à la valeur de 3041 cm^{-1} , observée dans le spectre enregistré à l'état solide, probablement suite à l'établissement d'interactions entre les anneaux aromatiques et la surface de la monocouche ou à la formation d'interactions nouvelles entre les molécules de macrocycle mêmes, différentes de celles présentes à l'état solide, et qui provoquerait un affaiblissement des liaisons CH des ces mêmes anneaux. Malheureusement, il n'a pas été possible de déterminer si le mode d'élongation NH des fonctions amides (attendue dans la région entre 3270 et 3330 cm^{-1} [53]) est présent dans le spectre IRAS car la région au-dessus de 3100 cm^{-1} est obscurcie par une bande d'absorption très large due à la condensation de la glace sur la fenêtre du détecteur.

La bande à 2960 cm^{-1} dans le spectre IRAS est le résultat d'un artefact instrumental relié au fait que le spectromètre est à simple faisceau : en effet l'intensité du faisceau devrait être constante avec la fréquence, mais en réalité des pics apparaissent en correspondance des fréquences d'absorption de l'eau et du CO_2 , présents dans le compartiment d'analyse, et aussi des points d'inflexion. Si maintenant on introduit à deux reprises un même échantillon de référence il est fortement probable qu'il ne sera pas positionné exactement de la même façon avant et après, ce qui produit une différence dans le parcours du faisceau à travers le système. Ainsi, lorsque les deux spectres sont divisés entre eux, les points d'inflexion ne s'annulent réciproquement : cela cause l'apparition de ce pic dans le spectre final. De plus, nous avons observé expérimentalement que l'apparition de ce pic est absolument aléatoire, ce qui confirme qu'il ne s'agit pas d'un signal propre à l'échantillon.

Une confirmation de la présence du macrocycle sur la surface de la monocouche

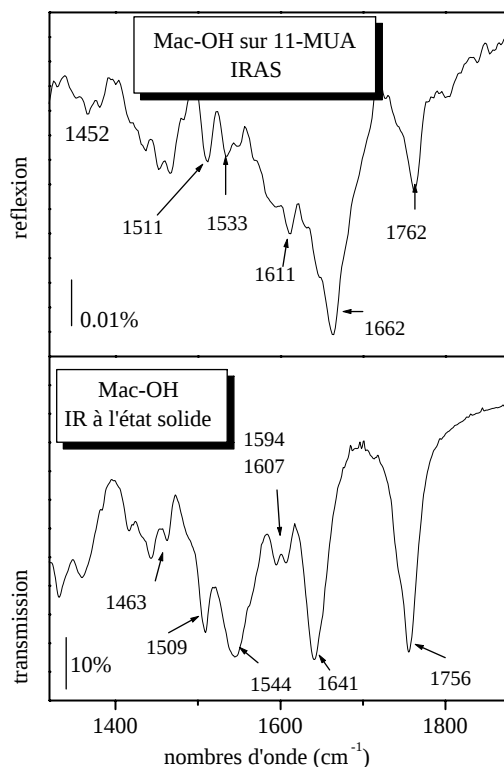


Fig. 4.16: Spectres vibrationnels de la région des basses fréquences enregistrés sur un film de macrocycle Mac-OH sur 11-MUA (en haut) et sur la molécule de macrocycle Mac-OH à l'état solide (en bas).

est offerte par le spectre IRAS enregistré dans la région des basses fréquences, montré à la figure 4.16 (en haut), qui est de nouveau comparé au spectre obtenu sur la molécule à l'état solide, comme montré à la figure 4.16 (en bas). Les bandes d'absorption principales de la molécule, caractéristiques de cette région, ont été identifiées et leur attribution est résumée à la table 4.7. Dans la région des elongations des carbonyles, en haut de la figure 4.16, on observe deux bandes d'absorption qui fournissent la signature des fonctions amides sur la surface : le pic prédominant à 1662 cm^{-1} correspond à la bande d'une amide I, principalement à une elongation du carbonyle, mais aussi aux modes de déformations en phase des liaisons NH et aux elongations des liaisons CN des groupes amides [54]. Cette bande principale est accompagnée par la bande de l'amide II (qui est la combinaison des modes d'elongation CN et de déformation NH) observée à la fréquence de 1533 cm^{-1} . Le pic à 1762 cm^{-1} est associé à l'elongation des fonctions carbonyles des groupes esters de la molécule de macrocycle [55]. Des bandes à faible intensité sont observées à 1611 cm^{-1} et 1511 cm^{-1} et une bande très large est visible

	Etat solide / cm^{-1}	IRAS / cm^{-1}
$\nu(\text{CO})$	1756	1762
Amide I	1641	1662
$\nu(\text{CC})$	1607	1611
Amide II	1544	1533
$\nu(\text{CC})$	1509	1511
$\nu(\text{CC})$	1463	1452

Tab. 4.7: Fréquences caractéristiques des modes vibrationnels de la molécule de macrocycle Mac-OH à l'état solide (au centre) et d'un film de macrocycle Mac-OH (à droite) dans la région des basses énergies.

à 1452 cm^{-1} . En général, les fréquences d'absorption des élongations CC pour un anneau aromatique 1,4 substitué sont comprises entre 1620 cm^{-1} - 1585 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} - 1565 cm^{-1} (faible), 1525 - 1480 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} [51] et autour de 1612 cm^{-1} , alors que la fréquence d'absorption des élongations CC d'un anneau aromatique 1,3,5 substitué est à 1460 cm^{-1} [55]. On peut donc attribuer les bandes observées dans le spectre IRAS aux anneaux aromatiques 1,4 et 1,3,5 substitués de la molécule de macrocycle ancrée sur la surface de la monocouche.

L'information la plus intéressante que l'analyse des spectres IRAS nous donne concerne la géométrie d'adsorption du macrocycle sur la surface. La comparaison entre les spectres IRAS enregistrés sur le film de macrocycle et les spectres infrarouges enregistrés sur les molécules de macrocycle à l'état solide, dans une pastille de KBr, où les molécules s'assemblent en grains ayant chacun des orientations aléatoires, montrent des différences importantes dans les intensités relatives des bandes d'absorption. Pour un échantillon solide polycristallin l'intensité des bandes dépend seulement de la variation du moment dipolaire associé au mode vibrationnel. Par contre, l'intensité des bandes dans un spectre IRAS pour un adsorbat sur une surface métallique est fortement influencée par l'orientation et l'amplitude de la variation du moment dipolaire du mode vibrationnel. En effet on est dans le cas où s'appliquent les règles de sélection dipolaire sur une surface métallique : les modes vibrationnels qui ont une variation du moment dipolaire avec une composante importante parallèle à la surface métallique produiront des bandes d'absorption faibles, alors que les modes ayant une composante grande de la variation du dipôle dynamique perpendiculaire à la surface donneront une bande intense.

Dans le spectre IRAS, pour les hautes fréquences (figure 4.15, en haut), l'intensité du mode d'élongation dans le plan des liaisons CH aromatiques est moindre que celle du mode d'élongation des liaisons CH méthylènes, en comparaison aux intensités des mêmes modes vibrationnels à l'état solide (figure 4.15, en bas). Une étude par IRAS sur une monocouche de molécules de benzène adsorbées sur une surface de Cu(110) et de Pt(111) [56], a démontré que le benzène s'adsorbe sur la surface avec le plan de l'anneau parallèle au plan du métal, et que le mode d'élongation des liaisons CH est pour cela inactif en infrarouge. L'analyse de la figure 4.15, en

haut, indique que pour le macrocycle Mac-OH sur la monocouche ce même mode d'élongation dans le plan n'est pas inactif, mais l'on observe une bande d'absorption même si elle est de faible intensité. Nous pouvons en déduire que les trois anneaux aromatiques d'une molécule de macrocycle ne sont pas parallèles à la surface de l'or, mais qu'ils sont inclinés par rapport à elle. L'observation d'une bande d'absorption faible pour le mode d'élongation des liaisons CC, en haut de la figure 4.16, valide cette conclusion. En effet, le mode d'élongation des liaisons CC dans des anneaux aromatiques 1,4 et 1,3,5 substitués est une variation du moment dipolaire associé avec la vibration dans le plan. Ainsi, le fait que ces bandes d'absorption soient actives confirme que les anneaux aromatiques ne sont pas parallèles à la surface de l'or. Cette géométrie d'orientation du macrocycle Mac-OH sur la surface d'une monocouche de thiols sur or est différente de celle observée pour une monocouche d'un macrocycle de type amide benzylique chimisorbé sur une surface d'Au(111), où les anneaux aromatiques de la molécule sont préférentiellement parallèles à la surface métallique [45].

Dans le spectre infrarouge à l'état solide (figure 4.16, en bas) les intensités de la bande amide I et de la bande associée à l'élongation des carbonyles dans les fonctions esters sont similaires, alors que dans le spectre IRAS (figure 4.16, en haut) l'intensité de la bande d'absorption des carbonyles des groupes esters est sensiblement plus faible. En conséquence, ces fonctions carbonyles doivent être orientées de façon que la variation du moment dipolaire associée à ce mode d'élongation ait une composante perpendiculaire à la surface métallique de petite amplitude. Cela signifie que les carbonyles des groupes esters doivent être orientés préférentiellement parallèles à la surface alors que les fonctions carbonyles des groupes amides sont préférentiellement perpendiculaires à la surface d'or.

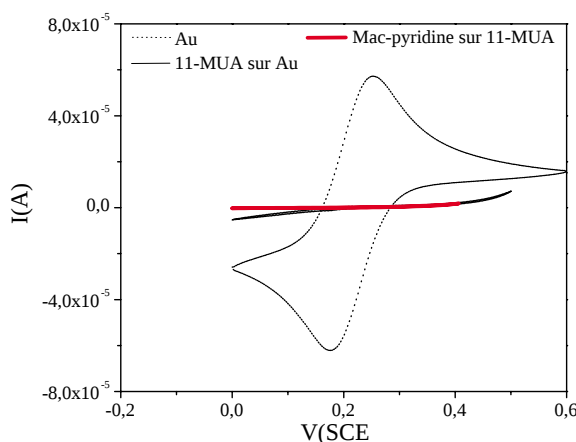


Fig. 4.17: Courbes de voltamétrie cyclique enregistrées sur un film de macrocycle Mac-pyridine (en rouge), sur une monocouche de 11-MUA (—) et sur un substrat d'or non modifié (...), dans une solution aqueuse 1 mM en $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, 0.1 M en KCl et une vitesse de balayage de 50 mV/s.

4.5 Films de macrocycles : étude par électrochimie

L'étude électrochimique des films de macrocycles a pour but de déterminer les propriétés électriques de ces architectures, et de parvenir à une caractérisation structurale qui met en évidence le degré d'ordre des films, leur orientation par rapport à la monocouche et par rapport au substrat d'or, ainsi que d'évaluer les processus rédox dus aux molécules de macrocycle greffées sur la monocouche.

Des propriétés électriques au degré d'ordre des films fonctionnalisés

Le premier objectif de l'étude électrochimique a été d'évaluer si le processus de fonctionnalisation de la monocouche de thiols par les molécules de macrocycle a produit une désorganisation de la monocouche en introduisant des défauts dans sa structure. Cette investigation est fondée de nouveau sur l'étude du processus de transfert électronique entre le couple rédox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ en solution et le substrat d'or conducteur, par l'intermédiaire du film de macrocycles.

La figure 4.17 montre en rouge la courbe de voltamétrie cyclique enregistrée sur un film de macrocycle Mac-pyridine superposée aux courbes voltamétriques, déjà montrées à la figure 3.5, enregistrées sur la monocouche auto-assemblée et sur le substrat d'or non modifié, dans une solution contenant le couple rédox : on peut observer que pour le film de macrocycle le profil voltamétrique est complètement annihilé, ce qui indique que la cinétique du processus de transfert électronique est contrôlée, comme pour la monocouche, par un mécanisme tunnel à travers le film. Ce comportement est en accord avec la présence d'une couche organique compacte, indiquant que la fonctionnalisation de la monocouche par les molécules de macrocycles a eu lieu sans apporter une désorganisation de celle-ci.

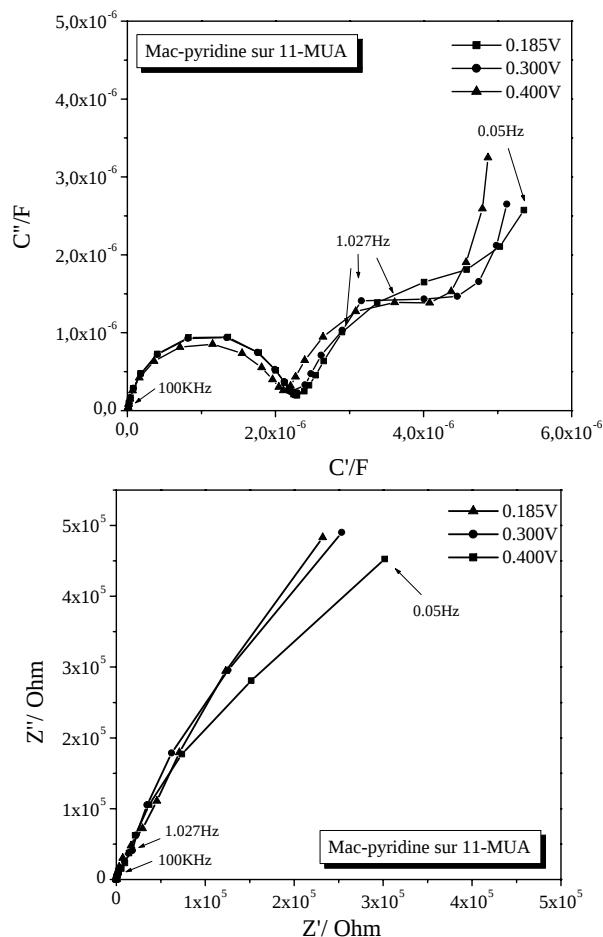


Fig. 4.18: Spectres d'impédance, exprimés sous la forme de la capacité complexe (en haut) et sous la forme de diagramme de Nyquist (en bas), enregistrés à des potentiels appliqués différents sur un film de macrocycle Mac-pyridine dans une solution aqueuse 0.1 M de KCl.

Des propriétés électriques à l'épaisseur des films des macrocycles

La figure 4.18 montre les spectres d'impédance, exprimés sous la forme de capacité complexe (en haut) et sous la forme de diagramme de Nyquist (en bas), enregistrés, à des potentiels différents, sur un film de macrocycle Mac-pyridine en l'absence du couple rédox. Le profil des courbes exprimées en capacité complexe est caractérisé par un premier demi-cercle dont l'intersection donne la valeur de la composante capacitive du circuit équivalent. La présence, à des fréquences plus basses, d'un second demi-cercle indique la présence d'éléments RC en série, c'est-à-dire la résistance de la solution (R_1) et la capacité de l'interface (C_1).

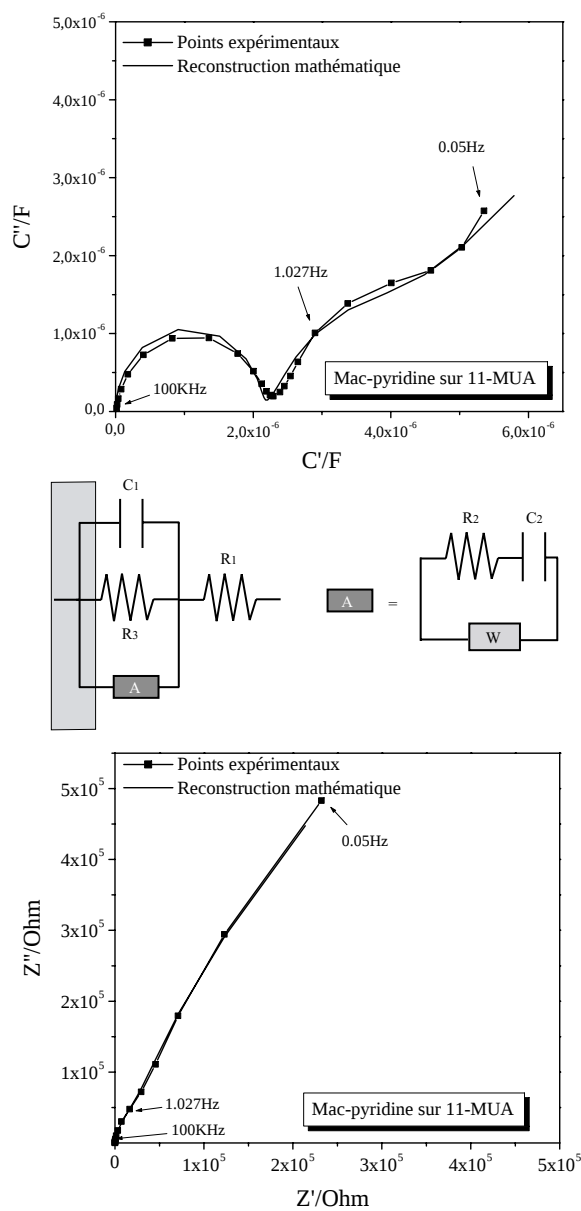


Fig. 4.19: Reconstructions mathématiques superposées aux points expérimentaux d'une courbe d'impédance sous la forme de capacité complexe (en haut) et sous la forme de diagramme de Nyquist (en bas), d'un film de macrocycle Mac-pyridine.

La figure 4.19 montre la reconstruction mathématique, selon le circuit équivalent

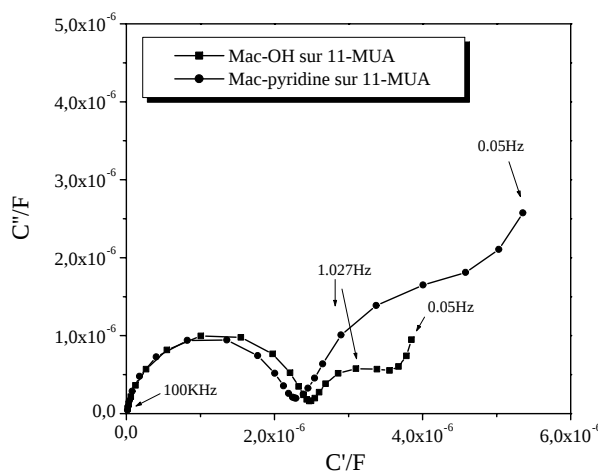


Fig. 4.20: Spectres d'impédance exprimés sous la forme de capacité complexe enregistrés sur un film de macrocycle Mac-OH et sur un film de macrocycle Mac-pyridine, dans une solution aqueuse 0.1 M de KCl.

indiqué au centre de la figure, superposée aux points expérimentaux d'une des courbes d'impédance choisie entre celles montrées en figure 4.18, tant sous la forme de capacité complexe (en haut) que de diagramme de Nyquist (en bas). La reconstruction mathématique des courbes d'impédance a donné accès aux valeurs de tous les éléments composant le circuit équivalent qui décrit le système. La reconstruction mathématique de ces courbes donne une valeur moyenne de la capacité de l'interface de $2.1 \mu\text{F}$, inférieure à celle obtenue pour la monocouche ($3.4 \mu\text{F}$) et qui est une confirmation par la voie électrochimique que la monocouche a été fonctionnalisée par une couche organique nouvelle, les macrocycles.

La figure 4.20 montre la superposition des courbes d'impédance, exprimées sous la forme de capacité complexe, enregistrées sur un film de macrocycle Mac-pyridine et sur un film de macrocycle Mac-OH. L'intersection des deux demi-cercles avec l'axe se produit à des valeurs proches l'une de l'autre et les capacités des deux films de macrocycle sont donc comparables. La reconstruction mathématique du spectre d'impédance enregistré pour le film de macrocycle Mac-OH donne une valeur de la capacité du film de $2.3 \mu\text{F}$.

Comme déjà vu pour la monocouche, la capacité des films est directement reliée à leur épaisseur par la relation 2.7. Dans cette relation la valeur de la constante diélectrique du film organique joue un rôle fondamental dans la détermination de l'épaisseur du film. Néanmoins puisque cette valeur pour les films de macrocycle n'est pas connue avec exactitude nous avons utilisé la même constante diélectrique que pour la monocouche de 11-MUA, c'est-à-dire $\epsilon_m = \pm 4$, puisque les macrocycles ont une composition chimique riche en groupements alkyles. Pour le film de macrocycle Mac-pyridine une épaisseur de $16.9 \pm 0.9 \text{ \AA}$ a été calculée, alors que pour le film de macrocycle Mac-OH la valeur obtenue est de $15.4 \pm 0.8 \text{ \AA}$. Sachant

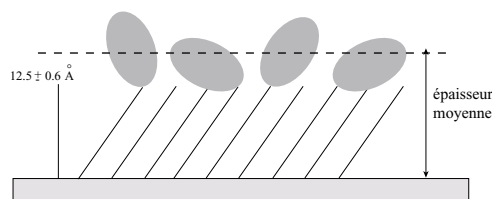


Fig. 4.21: Représentation schématisée de l'orientation moyenne des molécules de macrocycle sur la surface de la monocouche.

que l'épaisseur de la monocouche est de $12.5 \pm 0.6 \text{ \AA}$ et que le diamètre principal d'une molécule de macrocycle est de $13.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$ les épaisseurs obtenues pour les films des macrocycles suggèrent que les molécules de macrocycles soient orientées avec le plan de l'anneau incliné par rapport à la surface de la monocouche. De plus, il est raisonnable d'émettre l'hypothèse que toutes les molécules de macrocycle n'assument pas la même inclinaison ou orientation par rapport à la surface, mais que certaines soient plus inclinées sur la surface que d'autres ou qu'elles soient inclinées vers des directions opposées. Cela signifie qu'en solution, où les mesures de capacité sont réalisées, les molécules de solvant ont en chaque point du film une distance différente avec la surface de l'électrode, en fonction de l'épaisseur du film en ce point, dictée par l'orientation des molécules de macrocycle. De cette façon la capacité de l'interface est différente en chaque point de la surface et ce que l'on mesure est la capacité moyenne, macroscopique, qui est le résultat de toutes les capacités en parallèle existant en chaque point de la surface : ainsi l'épaisseur que l'on obtient est une épaisseur moyenne du film, comme représenté schématiquement à la figure 4.21.

Etudes des processus rédox sur les macrocycles

Dans ce paragraphe nous présentons l'étude de voltamétrie cyclique des films de macrocycle, qui concerne le comportement oxydoréductif des molécules de macrocycle elles-mêmes.

La figure 4.22 montre la superposition des courbes de voltamétrie cyclique enregistrées pour un film de macrocycle Mac-OH et un film de macrocycle Mac-pyridine, dans une solution aqueuse. Le profil voltamétrique associé au film de macrocycle Mac-pyridine montre un signal de courant au potentiel de -0.18 V qui n'est pas présent dans le profil voltamétrique du film de macrocycle Mac-OH.

Comme on le voit à la figure 4.23, ce signal augmente si l'on augmente la vitesse de balayage du potentiel, avec une dépendance du courant vis-à-vis de la vitesse de balayage qui est linéaire : ce comportement est caractéristique d'un processus rédox d'une espèce chimique adsorbée à l'électrode, comme c'est le cas pour les films de macrocycle Mac-pyridine sur 11-MUA, adsorbés sur la surface de l'électrode d'or.

La figure 4.24 en haut montre la réponse voltamétrique du film de macrocycle Mac-pyridine lorsque le système est soumis à plusieurs cycles de balayage successifs autour du pic à -0.18 V . Après le premier cycle le pic disparaît, ce qui indique

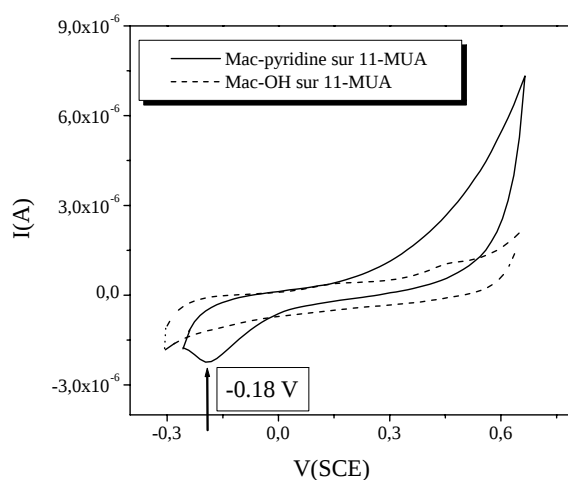


Fig. 4.22: Courbes de voltamétrie cyclique enregistrées sur un film de macrocycle Mac-OH (...) et sur un film de macrocycle Mac-pyridine (-) à une vitesse de balayage de 50 mV/s, dans une solution aqueuse 0.1 M de KCl.

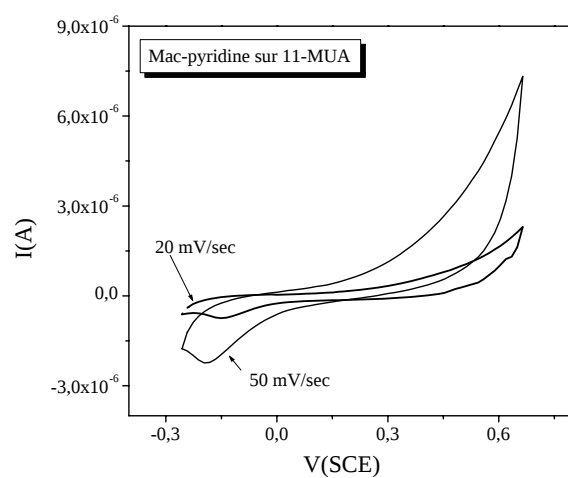


Fig. 4.23: Courbes de voltamétrie cyclique sur un film de macrocycle Mac-pyridine à deux vitesses de balayage différentes, dans une solution aqueuse 0.1 M de KCl.

qu'après la réduction l'espèce chimique n'est pas rétablie par des phénomènes de diffusion dans la solution. Le pic devient de nouveau visible lorsque le cycle de balayage est étendu à la région positive du potentiel, comme montré en bas de la figure 4.24, et l'on observe que plus l'intervalle d'oxydation analysé est grand, plus le courant de réduction est important. En particulier, un balayage du potentiel jusqu'à

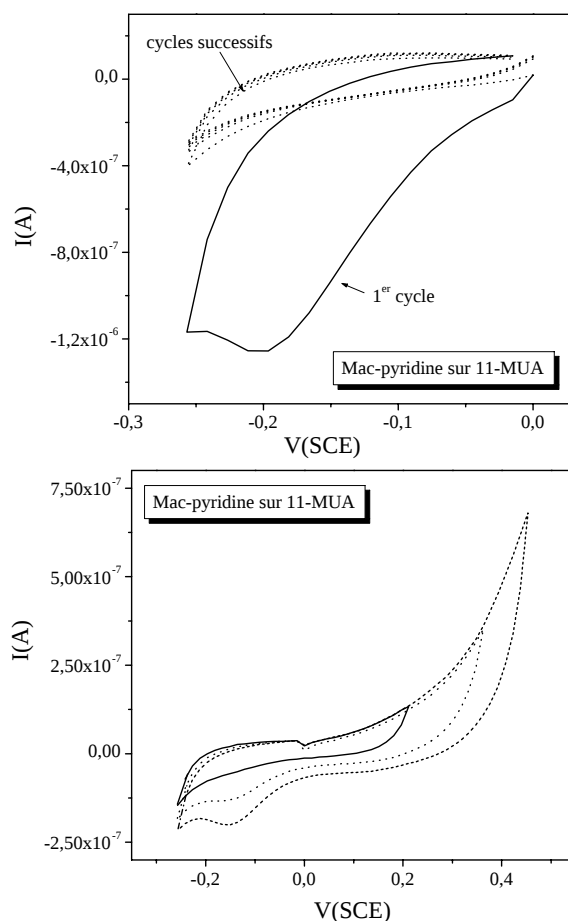


Fig. 4.24: Cycles successifs de courbes de voltamétrie cyclique enregistrés sur un film de macrocycle Mac-pyridine sur une fenêtre de potentiel entre 0.0 et -0.25 V en haut, et en bas entre +0.45 et -0.25 V, à une vitesse de balayage de 50 mV/s, dans une solution aqueuse 0.1M de KCl.

0.2 V ne suffit pas à rétablir le signal, alors que un balayage jusqu'à 0.35 V rend le pic visible, et si l'on pousse le potentiel à 0.45 V on enregistre une augmentation du courant de réduction. Ainsi, l'espèce réduite à -0.18 V est réoxydée à potentiels plus positifs de 350 mV.

La figure 4.25 montre des balayages successifs de potentiel sur une échelle large telle que dans chaque cycle l'espèce est réduite et oxydée : ce comportement voltamétrique suggère l'existence d'un processus quasi-réversible électrochimiquement et réversible chimiquement.

A ces potentiels de réduction ce processus est en accord avec la réduction d'un

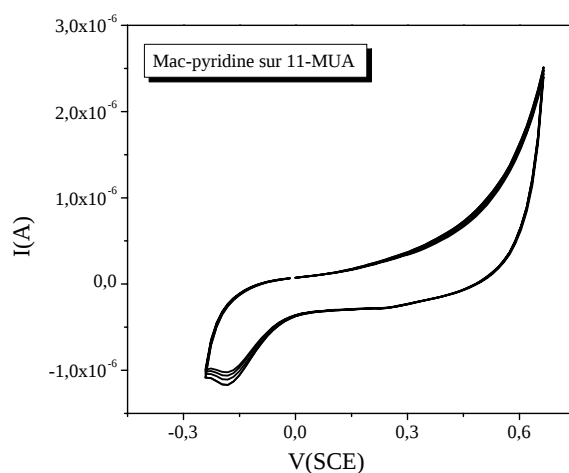


Fig. 4.25: Cycles successifs de courbes de voltamétrie cyclique enregistrés sur un film de macrocycle Mac-pyridine sur une fenêtre de potentiel entre -0.25 et 0.65 V, à une vitesse de balayage de 50 mV/s, dans une solution aqueuse 0.1 M de KCl.

groupe pyridine protoné : cela signifierait donc qu'en solution aqueuse les groupes acides de la monocouche échangent le proton avec l'azote de la pyridine et ainsi l'interaction entre le macrocycle et la monocouche devient de type électrostatique (figure 4.26). Après réduction, la molécule reste liée à la surface de la monocouche par une liaison hydrogène, et elle peut être réoxydée à potentiels plus positifs.

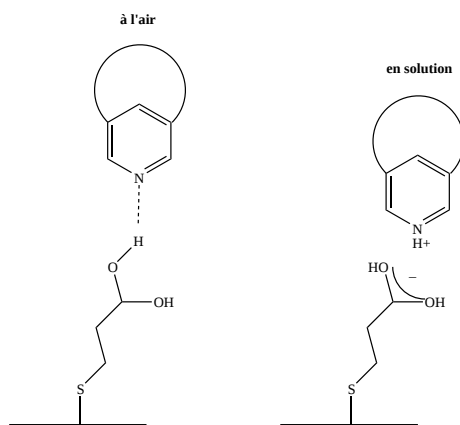


Fig. 4.26: Représentation schématisée de la liaison hydrogène existant à l'air (à gauche) et de l'interaction électrostatique établie en solution (à droite) entre la molécule de macrocycle Mac-pyridine et la monocouche auto-assemblée de 11-MUA.

L'attribution du processus à la déprotonation de la pyridine expliquerait pourquoi le même phénomène n'est pas observé dans le film de macrocycle Mac-OH, où la protonation d'un groupe hydroxyle n'est pas envisagée.

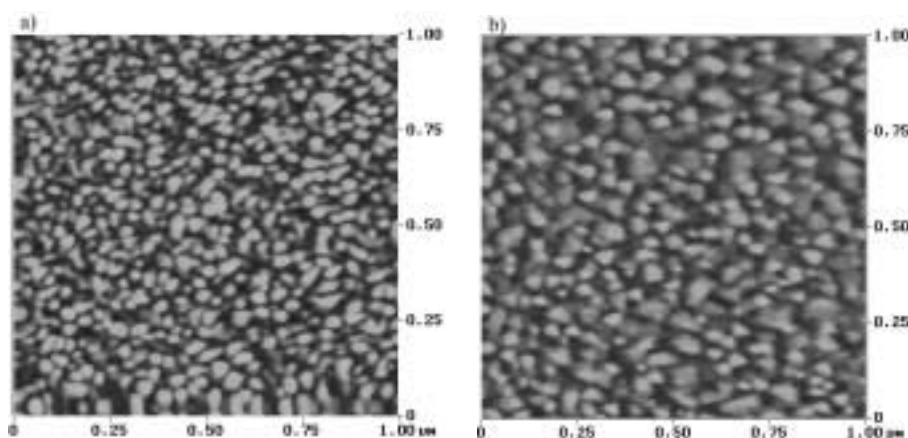


Fig. 4.27: Images topographiques AFM sur une échelle de 1 micron a) d'une surface d'or déposé sur Si(111) et b) d'une surface d'or déposé sur mica. Les couleurs gris foncé et gris claire correspondent à des zones de la surface de profondeur (Z) différente : en gris claire les zones en relief et en gris foncé les zones plus profondes, a) $Z_{max} = 20.7$ nm et b) $Z_{max} = 11.2$ nm.

4.6 Films de macrocycles : étude par AFM

L'étude par AFM des films de macrocycle adopte deux aspects différents : le premier concerne la caractérisation morphologique des surfaces analysées, l'autre dirige son attention vers une caractérisation chimique des surfaces qui donne indirectement accès à des informations sur l'orientation des molécules dans les films.

Les films de macrocycle, jusqu'à présent préparés sur un substrat d'or déposé sur Si(111), ont été préparés tant sur le substrat conventionnel que sur un substrat d'or déposé sur mica : en effet, un substrat d'or déposé sur mica présente des surfaces avec des plateaux plus grands comparés au substrat de silicium, ce qui à l'avantage de réduire dans l'imagerie les contrastes dus au substrat en rendant plus apparents les effets dus au film organique greffé. La figure 4.27 compare l'image du substrat d'or sur silicium à gauche et l'image du substrat d'or sur mica à droite, prises sur la même échelle. Les différents niveaux de gris dans les images indiquent des hauteurs différentes : dans l'image de la surface d'or sur silicium la taille des grains d'or est plus petite par rapport au substrat d'or sur mica et le contraste entre les différentes hauteurs, au sommet et au pied du grain même, est plus grand comparé à celui observé pour le substrat d'or sur mica.

Les différences entre les deux substrats sont encore plus visibles à la figure 4.28 où les profils de chacun sont comparées sur les mêmes échelles de longueur et de hauteur : ici la rugosité du substrat d'or sur silicium est supérieure par rapport à celle du substrat d'or sur mica. Confirmant l'impression retirée de l'examen des images, les valeurs de rugosité moyenne (Rms) de ces surfaces sont respectivement

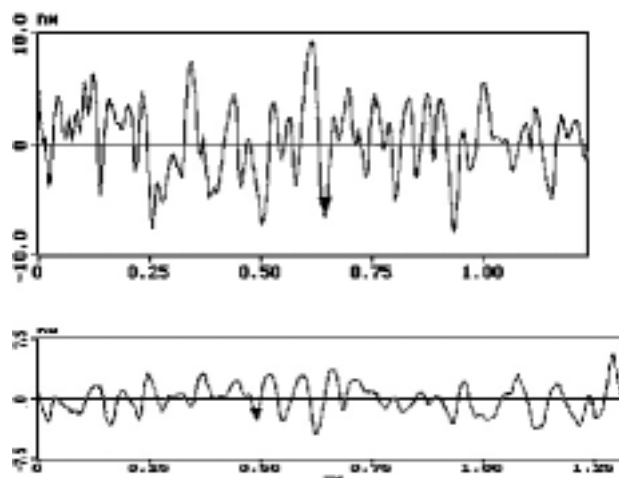


Fig. 4.28: Profils des sections des substrats a) d'or sur Si(111) et b) d'or sur mica.

de 3.3 nm pour le substrat d'or sur silicium et de 1.6 nm pour le substrat d'or sur mica.

Films des macrocycles : étude des caractéristiques morphologiques

Les films de macrocycle sur le substrat d'or sur mica ont été préparés en utilisant les mêmes conditions que pour les films greffés sur le substrat d'or sur silicium.

À la figure 4.29 sont comparées les images, de hauteur et de friction, enregistrées pour le substrat non modifié d'or sur mica et pour le même substrat modifié par un film de macrocycle, à une échelle de 300 nanomètres. Cette comparaison indique plus clairement encore la présence du film organique : à la figure 4.29 a) les grains d'or sont facilement reconnaissables grâce aux bords bien définis, par contre à la figure 4.29 b), correspondant au film de macrocycle, on retrouve encore la structure de l'or mais, surtout dans l'image en friction, les structures du substrat sont fortement atténuées, ce qui témoigne la présence d'une couche de molécules.

Un autre aspect important à observer à la figure 4.29 b) est l'homogénéité du phénomène d'atténuation qui donne une indication du fait que le recouvrement par le film organique concerne toute la surface, et non des zones localisées. L'analyse des rugosités moyennes pour les surfaces modifiées par les films de macrocycle, tant sur le substrat d'or sur silicium que sur le substrat d'or sur mica, confirme cette homogénéité et cette uniformité. En effet, sur les deux substrats, les valeurs de rugosité moyenne des films de macrocycle sont inférieures aux valeurs des substrats correspondants non modifiés, en particulier, les films de macrocycle sur or sur silicium donnent une valeur de rugosité moyenne de 2.9 nm (à comparer aux 3.3 nm du substrat) et les films de macrocycle sur or sur mica une valeur de 1.4 nm (à comparer aux 1.6 nm du substrat non modifié). Cet élément associé au fait que sur les surfaces modifiées on n'observe pas la présence d'agrégats de molécules indique

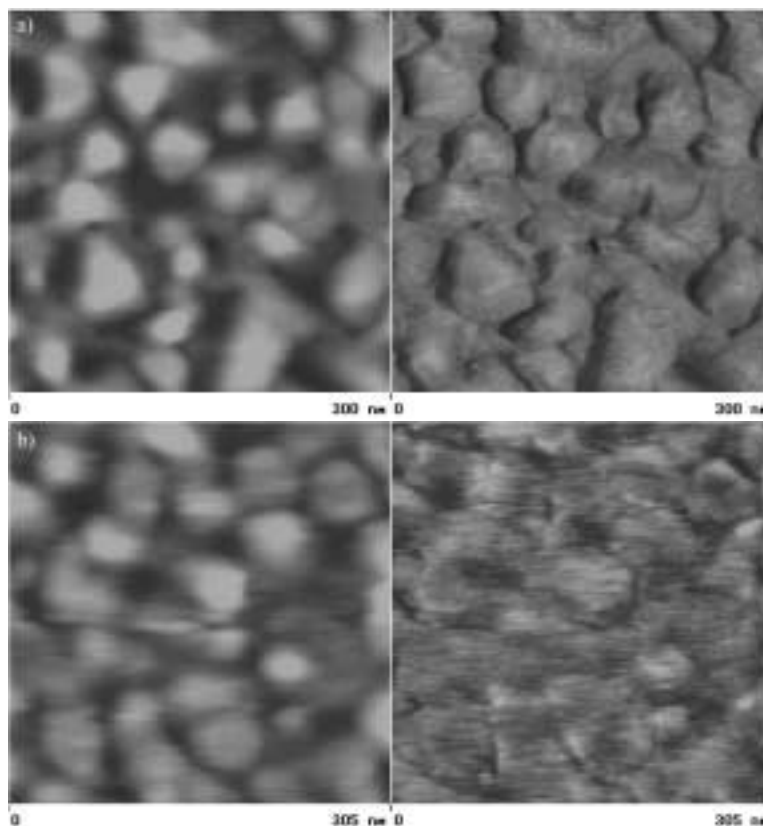


Fig. 4.29: Images AFM sur une échelle de 300 nm a) d'une surface d'or déposé sur mica et b) d'un film de macrocycle sur une surface d'or déposé sur mica.

que le recouvrement du substrat par la couche organique se fait sous la forme d'une monocouche homogène.

Au-delà des informations directes que l'on peut obtenir par l'analyse de ces images, une autre indication importante, concernant la stabilité des couches organiques préparées, est aussi accessible : en effet, la caractérisation AFM des films de macrocycle a été faite en mode de contact entre la pointe et la surface. Souvent ce contact physique entre pointe et surface peut induire des modifications de la surface, liées à la stabilité de la couche organique sur la surface, et qui dépendent donc de l'interaction entre la molécule et la surface. Pour établir si une dégradation de la surface a eu lieu suite à l'interaction entre la pointe et la surface on procède de la manière suivante : on focalise l'analyse sur une surface petite (300 nm x 300 nm) et après la mesure on enregistre l'image sur une zone plus étendue (1 μm x 1 μm) centrée au même point. Dans le cas où une modification de la surface se serait produite suite à l'analyse, dans l'image AFM finale un carré, correspondant à la zone analysée (300 nm x 300 nm), serait visible. Cette procédure a été suivie

pour tous les films de macrocycles et les images AFM obtenues ont mis en évidence que l'analyse en mode de contact ne dégrade pas les couches : cela confirme indirectement que les molécules de macrocycle sont reliées aux groupes acides de la monocouche de thiols par des interactions fortes.

Films des macrocycles : étude des caractéristiques chimiques

Dans le but d'étudier les propriétés chimiques des surfaces externes des films de macrocycle nous avons utilisé la spectroscopie de force chimique (CFM). La pointe AFM a été modifiée par un film d'alcanethiol de 18 carbones terminé par un groupement $-\text{CH}_3$. Les mesures ont été prises dans l'eau, car le but était d'étudier la compétition entre les interactions surface-pointe et surface-eau et de mesurer la force de l'interaction surface-pointe.

Pour obtenir une cartographie de la distribution des forces d'adhésion entre la surface et la pointe, la surface est fractionnée en mille pixels, et une courbe de force-distance est mesurée pour chaque fraction de surface : chaque courbe donne accès à la valeur locale de la force d'adhésion et ainsi on peut tracer une image des forces d'adhésion, appelée "image de force-volume". Cette méthode permet de parvenir à une caractérisation de la distribution spatiale des interactions entre la pointe et la surface et à la valeur moyenne des forces d'adhésion sur la surface, obtenue à partir de la moyenne des mille courbes force-distance. La valeur moyenne des forces d'adhésion peut être corrélée aux propriétés chimiques et donc structurales de la surface exposée.

Les images des "force-volume" ont été enregistrées sur les films de macrocycles greffés par fonctionnalisation chimique et physique de la monocouche de 11-MUA et aussi sur des films épais de macrocycles déposés par spin-coating sur la surface de la monocouche. La déposition par spin-coating a comme but d'obtenir un film de macrocycle où les molécules n'ont aucune orientation préférentielle dictée par l'interaction spécifique de chaque unité avec la monocouche de 11-MUA. La figure 4.30 en haut montre l'image topographique enregistrée sur un film de macrocycle déposé par spin-coating sur la monocouche et en bas l'analyse d'une section de la même image. Les taches visibles dans l'image, dont la hauteur importante est montrée dans l'image de la section, sont des agrégats de molécules de macrocycle sur la surface, ce qui indique que le recouvrement de la surface est non homogène.

Par comparaison entre les valeurs des forces d'adhésion mesurées sur les films de macrocycle greffés spécifiquement sur la monocouche, les valeurs obtenues pour les films de macrocycle déposés par spin-coating et les valeurs de systèmes de référence (tels qu'une couche $-\text{CH}_3$ parfaite et une couche $-\text{CH}_3$ incomplète), on est en mesure d'établir si les molécules de macrocycle ayant une interaction spécifique, chimique ou physique, avec la surface ont une orientation préférentielle par rapport à celle-ci, et éventuellement quelle est la nature des groupements chimiques qui sont présents majoritairement à l'extrémité de la surface.

La calibration du système levier-pointe utilisé dans ces mesures indique une adhésion moyenne entre la pointe et une couche $-\text{CH}_3$ parfaite qui est de 15-20 nN (ce qui représente la limite maximale que l'on peut atteindre dans ces mesures pour

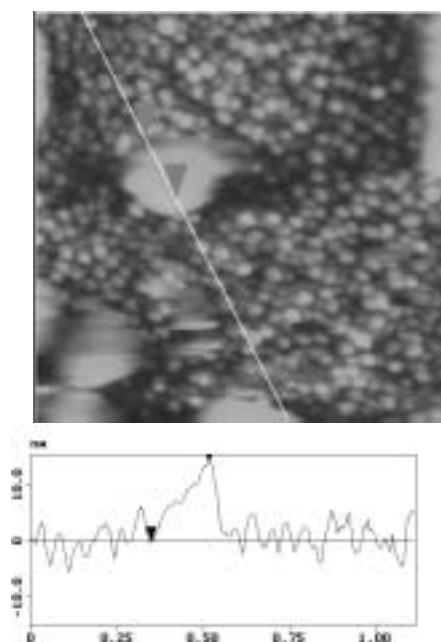


Fig. 4.30: Image AFM sur une échelle d'1 micron d'un film de macrocycle déposé par spin-coating sur une monocouche de 11-MUA (en haut et analyse de la section correspondante (en bas)).

une surface hydrophobe), alors que sur une couche $-\text{CH}_3$ incomplète on obtient une valeur de 6-8 nN. La force d'adhésion moyenne mesurée sur les films déposés par spin-coating est de 2 nN. Cette valeur indique une interaction faible entre la pointe $-\text{CH}_3$ et la surface; cela signifie que l'eau, dans laquelle la mesure est réalisée, mouille facilement la surface et donc qu'une force faible suffit à rompre l'interaction pointe-surface. Une telle donnée indique que la surface est hydrophile, alors que les molécules de macrocycle ne sont pas solubles dans l'eau : en réalité, ce caractère hydrophile d'une surface a été déjà observé pour des films où l'orientation des molécules est mixte et aléatoire, comme on s'y attend pour les films déposés par spin-coating. Pour les films de macrocycle préparés par fonctionnalisation chimique ou physique de la monocouche de 11-MUA la valeur de force d'adhésion moyenne obtenue a été 9 nN, ce qui représente une interaction bien plus forte entre la pointe et la surface : par comparaison avec les valeurs de force d'adhésion obtenues lors de la calibration du levier, une telle valeur représente un caractère hydrophobe de la surface externe. En analysant la composition et la structure des molécules des macrocycles une telle hydrophobicité peut être justifiée si les films de macrocycle exposent les chaînes alkyles vers l'extérieur de la surface.

4.7 Structure des films de macrocycle

Chaque technique expérimentale apporte des informations caractérisant les propriétés morphologiques et physico-chimiques des films de macrocycle et la combinaison de tous les résultats obtenus par chaque type d'analyse nous aide à parvenir à une description assez complète de la structure de ces surfaces. Dans ce paragraphe on veut associer les résultats structuraux obtenus par toutes les techniques et ainsi avoir une vue globale de la structure des films de macrocycle.

XPS

Première technique utilisée, la spectroscopie de photoélectrons confirme la présence des molécules de 11-MUA et de macrocycle, respectivement, sur la surface d'or en fournissant les signaux caractéristiques de tous les groupes fonctionnels qui constituent les espèces moléculaires en question. De plus, l'information quantitative, accessible par cette technique indique que la proportion maximale de molécules de macrocycle interagissant avec les groupes acides de la monocouche atteint 30% pour le macrocycle chimisorbé (Mac-OH) et 40% pour le macrocycle physisorbé (Mac-pyridine). Cette donnée nous ouvre la possibilité d'avoir une indication de la densité moléculaire de macrocycles sur la surface de la monocouche et nous permet d'approcher spéculativement la question de la fraction d'aire de la monocouche recouverte par les molécules de macrocycle : si nous considérons la taille réciproque des molécules de 11-MUA et de macrocycle et en supposant des orientations multiples et aléatoires des molécules de macrocycle sur la surface de la monocouche, nous sommes porté à émettre l'hypothèse que la surface de la monocouche est en très grande majorité recouverte par les macrocycles.

film de Mac-OH : 30% de fonctionnalisation

film de Mac-pyridine : 40% de fonctionnalisation

Electrochimie

Plusieurs informations sur l'organisation et la structure des films ont été obtenues par la voltamétrie cyclique et par la spectroscopie d'impédance. Par ces méthodes il a été possible d'établir que la monocouche de 11-MUA est un film compact avec une fraction extrêmement faible de défauts. De plus l'épaisseur moyenne obtenue, 12.5 Å, est parfaitement en accord tant avec l'épaisseur théorique calculée pour une monocouche de la même molécule inclinée d'un angle compris entre 35° et 40° par rapport à la normale au substrat, et avec l'épaisseur expérimentale déjà obtenue par le moyen d'autres techniques pour la même monocouche.

film de 11-MUA : ordonné et compact (fraction mineure de défauts)

film de 11-MUA : 12.5 ± 0.6 Å, $\vartheta = 35^\circ$ - 40°

Le processus de fonctionnalisation n'introduit pas de désordre dans le film, au contraire le caractère isolant des films de macrocycle augmente par rapport à celui de la monocouche, ce qui indique que cette couche est donc superposée, et non intercalée, sur la monocouche. Les épaisseurs moyennes déterminées pour les films de macrocycle Mac-OH et Mac-pyridine, de 15.4 Å et 16.9 Å, respectivement,

sont justifiées sur la base d'une orientation des molécules des macrocycles inclinée par rapport à la surface de la monocouche auto-assemblée, en occupant ainsi une section plus importante de la surface que dans le cas d'une orientation perpendiculaire de l'anneau du macrocycle. L'orientation inclinée suggérée par l'étude électrochimique associée à l'information quantitative concernant le niveau de fonctionnalisation obtenu par l'XPS et à des considérations de type dimensionnel sont des éléments qui renforcent la thèse que la surface de la monocouche est hautement recouverte par les molécules de macrocycle.

film de Mac-OH : 15.4 ± 0.8 Å, inclinaison de l'anneau par rapport à la surface
film de Mac-pyridine : 16.9 ± 0.9 Å, inclinaison de l'anneau par rapport à la surface
films de Mac-OH et Mac-pyridine : haut degré de recouvrement

Angle de contact

Les mesures d'angle de contact suggèrent que la surface externe des films de macrocycle a un caractère intermédiaire entre celui d'une surface hydrophile et d'une surface hydrophobe. En effet les mesures d'angle de contact sont des mesures des propriétés macroscopiques de la surface, étant donnée la dimension macroscopique de la goutte. Ainsi, les valeurs obtenues pour les films de macrocycle refléchissent le fait que la goutte d'eau est en contact en même temps avec les groupements alkyles hydrophobes qu'avec les groupes esters hydrophile du macrocycle.

films de Mac-OH et Mac-pyridine : polarité de la surface externe en accord avec les groupes esters et alkyles vers l'extérieur du film

AFM

Les images topographiques enregistrées par la spectroscopie de force atomique confirment que les films des macrocycles sont des couches homogènes et ordonnées où les molécules sont uniformément distribuées sur la surface sans former d'agrégats. De plus, la spectroscopie de force chimique confirme que, pour les deux types de macrocycle, les molécules sont orientées avec les chaînes aliphatiques du côté externe de la surface. Cela premièrement confirme que les molécules de macrocycle ne sont pas aplaties sur la surface de la monocouche, comme déjà avancé par l'électrochimie, et deuxièmement implique que l'interaction entre les macrocycle et les groupes acides se produit du côté des groupes -OH et -pyridine, respectivement.

films de Mac-OH et Mac-pyridine : films homogènes et uniformes
films de Mac-OH et Mac-pyridine : chaînes alkyles exposées vers l'extérieur de la surface

IRAS

La spectroscopie infrarouge sur les films de macrocycle Mac-OH a apporté des résultats spécifiques sur l'orientation des groupes fonctionnels des molécules par rapport au substrat. En particulier, par cette technique il a été possible d'établir premièrement que les anneaux aromatiques ont une orientation inclinée par rapport

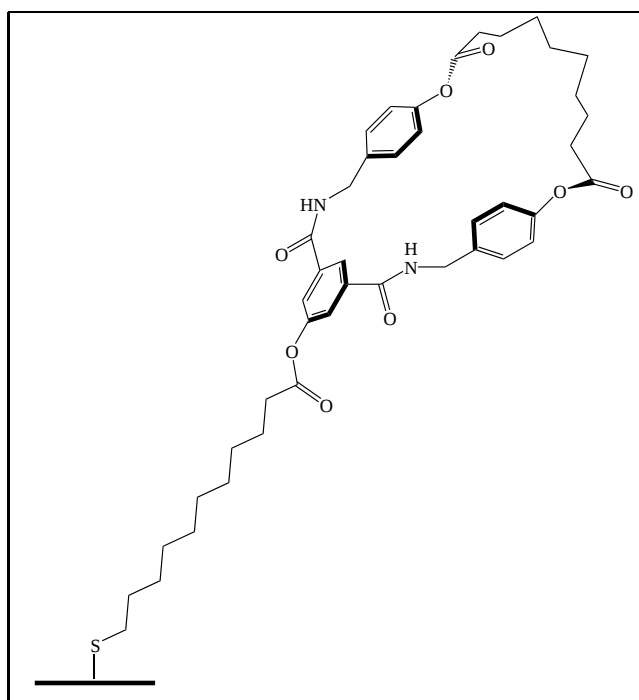


Fig. 4.31: Représentation schématisée de la structure et l'orientation d'une molécule de macrocycle greffée sur une molécule de 11-MUA, comme en résulte par les techniques d'analyse utilisées.

au plan de la surface, et deuxièmement que les groupes carboxyliques des fonctions amides sont préférentiellement perpendiculaires à la surface, alors que les groupes carboxyliques des esters sont préférentiellement parallèles à la surface.

film de Mac-OH :

anneaux aromatiques inclinés par rapport à la surface

groupes carbonyles des fonctions amides perpendiculaires à la surface

groupes carbonyles des fonctions esters parallèles à la surface

Et ainsi, par la combinaison des résultats des différentes techniques il a été possible de comprendre et modéliser de façon relativement complète la structure des films de macrocycle, dont une représentation, qui tient compte de tous ces éléments, est montrée à la figure 4.31.

La structure, ainsi déterminée, des films de macrocycles représente un résultat très encourageant en vue des applications possibles que l'on peut envisager pour ces architectures. En particulier, le fait que les molécules ne soient pas parallèles ni proches dans toutes leurs fonctionnalités chimiques à la surface de la monocouche leur confère plusieurs avantages : en premier lieu la possibilité de pouvoir réorganiser leur disposition dans l'espace, suite à la formation d'interactions nouvelles comme,

par exemple, dans le cas d'une reconnaissance sélective d'une autre molécule, et deuxièmement l'accessibilité à la cavité des macrocycles par d'autres molécules, en promouvant ainsi les films de macrocycle comme des candidats idéaux pour développer des dispositifs nanoscopiques à l'état solide basés sur la reconnaissance moléculaire.

Cependant, il reste difficile d'établir avec certitude la nature de l'interaction réellement produite entre les macrocycles et les groupes acides de la monocouche pour le fait qu'il a été impossible d'obtenir, tant par XPS que par IRAS, un signal attribuable exclusivement à une telle interaction : vue la complexité moléculaire de ces composés, ce signal éventuel a été obscurci par les signaux d'un ou de l'autre groupement chimique constituant la molécule. Néanmoins il a été possible d'obtenir indirectement des éléments qui élucident la nature de cette interaction : comme point de départ, on sait déjà que les molécules de macrocycles ont les groupes phénol et pyridine, respectivement, dirigés vers les fonctions acides de la monocouche auto-assemblée. Pour ce qui concerne le macrocycle Mac-pyridine, sensé interagir par pont hydrogène ou par interaction électrostatique avec les groupes acides, les spectres XPS du niveau de cœur N 1s indiquent que l'atome d'azote pyridine a une énergie de liaison caractéristique d'un atome impliqué dans un pont hydrogène et excluent la présence d'un azote pyridine protoné. De plus, l'étude voltamétrique suggère que cette interaction de type pont hydrogène évolue vers une interaction électrostatique lorsque les films de macrocycle Mac-pyridine sont dans une solution aqueuse, suite à l'échange du proton du groupe acide vers l'azote de la pyridine.

Plus difficile est la détermination de la nature de l'interaction produite entre le macrocycle Mac-OH et le groupe acide : en effet, si une liaison covalente, de type ester, est établie entre le groupe -OH du macrocycle et le carbone carboxylique de la monocouche auto-assemblée, une telle liaison se trouve dans le même environnement chimique que les autres fonctions esters de la molécule de macrocycle, et ainsi il est impossible d'individualiser et isoler le signal, tant par XPS que par IRAS. Pour cela nous devons extrapoler des nos évidences expérimentales des éléments qui puissent éclaircir la nature de l'interaction existant. Comme toute première considération nous avons remarqué que les molécules de macrocycle savent se greffer sur une monocouche de 11-MUA déjà activée par l'agent de couplage EDCI, qui est lié de façon covalente aux fonctions acides, en le déplaçant de la surface : hors, ceci est un élément qui va dans la direction de valider la thèse que les molécules de macrocycle Mac-OH se lient par une liaison covalente à la surface de la monocouche, car le déplacement d'une molécule liée de manière covalente ne peut se passer que par une réaction de substitution qui porte à la formation d'une autre liaison covalente (dans notre cas entre le groupe -OH du macrocycle et le carbone carboxylique de la monocouche). La deuxième indication qu'une différence entre les interactions des deux macrocycles avec la monocouche est présente vient de la vitesse d'oxydation différente des atomes de soufre dans les deux films, une fois exposés à l'air : en effet dans le film de macrocycle Mac-OH l'oxydation des atomes de soufre de la monocouche est retardée par rapport à la vitesse du même processus dans le film de macrocycle Mac-pyridine. On peut ici raisonner que dans le cas où une liaison

covalente entre le macrocycle Mac-OH et la monocouche est présente, l'assemblage du film au niveau de cette liaison soit plus compact que dans le cas d'une interaction de nature non-covalente, et cela grâce aux distances de liaison plus petites que des distances entre des atomes impliquées dans un pont hydrogène : cela rendrait plus difficile l'accès des molécules d'oxygène dans le film chimisorbé que dans le cas du film physisorbé.

5. RECONNAISSANCE MOLÉCULAIRE

Les monocouches auto-assemblées ont démontré avoir une place très prometteuse dans le domaine du contrôle de la réactivité d'une surface de façon à la rendre sélective envers des espèces chimiques spécifiques. Dans ce but, des sites de liaison capables de reconnaître et de lier les molécules, dont ils sont les récepteurs, doivent être présents dans les monocouches.

En général les structures chimiques cycliques attirent un grand intérêt dans le rôle de récepteurs [1] car, en fonction de leur dimension et leur structure chimique, la cavité des cycles est en mesure de lier sélectivement des espèces ioniques ou moléculaires par des interactions intermoléculaires de nature différente, en portant à la formation d'une supramolécule.

L'on peut ainsi développer des senseurs chimiques ou biologiques en se basant sur le principe fondamental du processus de reconnaissance moléculaire, c'est-à-dire l'existence d'une molécule récepteur (host) et d'une molécule reconnue (guest) entre lesquelles s'établit une interaction spécifique.

Dans le but de produire une interaction sélective, la structure de la molécule "host" doit répondre à des critères définis : avant tout, elle doit se composer des fonctionnalités chimiques qui peuvent former des interactions spécifiques, c'est-à-dire des interactions électrostatiques ou des ponts hydrogène (forces de van der Waals ou forces hydrophobes sont des interactions non-spécifiques) ; deuxièmement, elle doit avoir une structure spatiale qui peut accepter la molécule "guest" ; finalement, l'interaction spécifique produite doit pouvoir se détecter par des techniques spectroscopiques ou électrochimiques.

Dans ce contexte, les macrocycles de type amide benzylique répondent entièrement aux critères nécessaires pour jouer le rôle de récepteurs moléculaires. De par leur composition chimique, riche de fonctions amides ou esters, ils peuvent établir des interactions spécifiques basées sur des ponts hydrogène et de par leur structure spatiale cyclique, faite d'anneaux aromatiques qui rendent la molécule rigide, ils possèdent la cavité apte à recevoir la molécule "guest".

L'interaction "host-guest" étudiée dans cette thèse concerne la capacité des films de macrocycle de reconnaître sélectivement une séquence glycine-glycine par adsorption ou par insertion de la chaîne de la molécule "guest" dans la cavité du macrocycle : l'interaction sélective est due à la formation de ponts hydrogène entre les groupes amides et esters du macrocycle et les groupes amides et esters de la molécule "guest".

Dans ce chapitre nous avons exploré la possibilité des films de macrocycle de

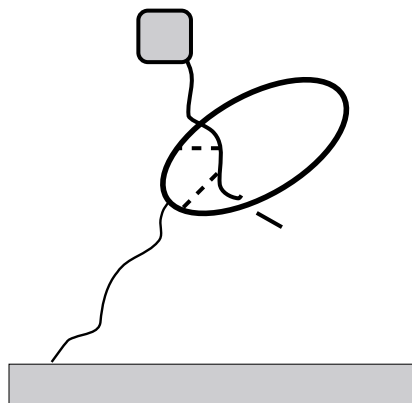


Fig. 5.1: Représentation schématisée du processus de reconnaissance moléculaire d'une unité de macrocycle envers une espèce moléculaire adéquate.

reconnaître une molécule composée d'une séquence glycine-glycine portant à une extrémité une unité de ferrocène. L'unité ferrocène a été choisie sur la base de la facile détection par XPS de l'atome de fer et pour ses propriétés électroactives qui la rendent très utile et intéressante pour une étude de nature électrochimique et, de là, pour une application éventuelle dans le domaine des senseurs.

La figure 5.1 représente la schématisation du processus de reconnaissance moléculaire mettant en évidence la possibilité d'insertion de la chaîne glycine-glycine dans la cavité du macrocycle.

5.1 Reconnaissance moléculaire : étude par XPS

L'XPS nous permet d'établir si des molécules de Fc-Gly-Gly sont présentes dans les films de macrocycle et quelle est leur proportion par rapport aux molécules de macrocycle, grâce au signal caractéristique de l'atome de fer. La figure 5.2 montre le spectre XPS du niveau de cœur Fe 2p enregistré sur un film de macrocycle fonctionnalisé par les molécules de Fc-Gly-Gly. La courbe expérimentale est reconstruite par un doublet ayant la composante $2p_{3/2}$ à l'énergie de liaison de 708.4 eV et $2p_{1/2}$ à 721.0 eV qui correspondent à un atome de fer dans l'état d'oxydation Fe(II) [57]. Les épaulements à gauche de chaque composante du doublet sont des pics satellites dus à des photoélectrons qui ont quitté l'atome avec une énergie cinétique plus petite (équivalente à une énergie de liaison plus grande).

Les spectres XPS enregistrés sur les régions du carbone, de l'oxygène et de l'azote pour les films de macrocycle complexés par le Fc-Gly-Gly ne montrent aucune différence évidente avec les spectres obtenus sur les mêmes régions pour un film de macrocycle non complexés, car les atomes composant la molécule de Fc-Gly-Gly sont dans le même environnement chimique que ceux présents dans une molécule de macrocycle, des carbones et des azotes amides, des carbones et des oxygènes esters.

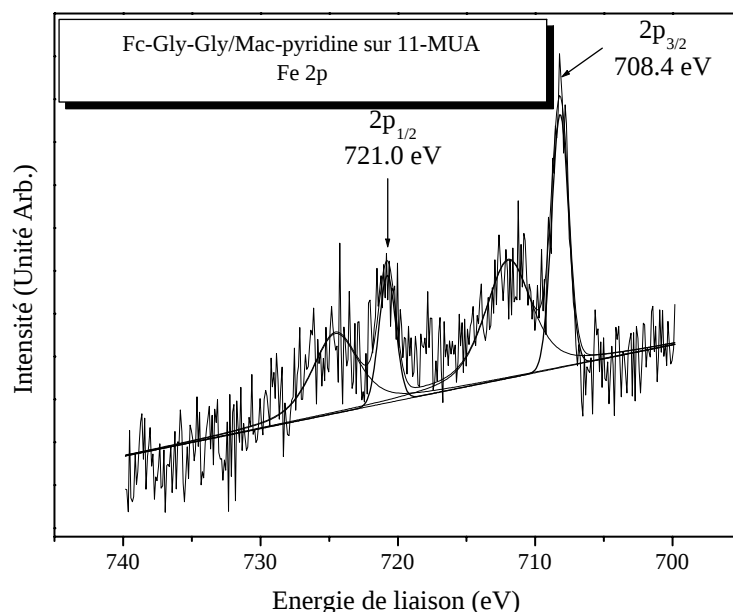


Fig. 5.2: Spectre XPS et reconstruction mathématique du niveau de cœur Fe 2p enregistré sur un film de macrocycle Mac-pyridine modifié par des molécules de Fc-Gly-Gly.

La présence de l'atome de fer dans la molécule de Fc-Gly-Gly permet de suivre quantitativement de manière univoque le processus de reconnaissance de la molécule par le film de macrocycle. La figure 5.3 montre les rapports atomiques S/Au, Fe/S et N/S enregistrés sur des films de macrocycle après des temps d'immersion croissants dans une solution contenant la molécule de Fc-Gly-Gly. Le rapport S/Au est relié exclusivement à la monocouche de thiols et sa stabilité en fonction des temps d'immersion est la preuve que la monocouche reste inaltérée suite à ce processus de fonctionnalisation. Les rapports Fe/S et N/S augmentent progressivement avec le temps d'immersion, très rapidement au départ, lorsque tous les sites d'interaction sur le film de macrocycle sont libres, et plus graduellement lorsque la plupart des sites sont déjà occupés par des molécules de Fc-Gly-Gly. La valeur du rapport Fe/S atteinte après 31 heures d'immersion du film de macrocycle dans la solution de Fc-Gly-Gly suggère que pour chaque molécule de macrocycle une molécule de Fc-Gly-Gly a été liée au film de macrocycles.

Il est important de souligner que l'adsorption des molécules de Fc-Gly-Gly n'est pas un processus aléatoire et non-spécifique : en effet la concentration de molécule de Fc-Gly-Gly dans la solution est élevée (1 mM) par rapport au nombre d'unités de macrocycle sur la surface, et dans le cas d'une adsorption non-sélective on observerait une saturation de la surface dès le départ. De plus, pour exclure une

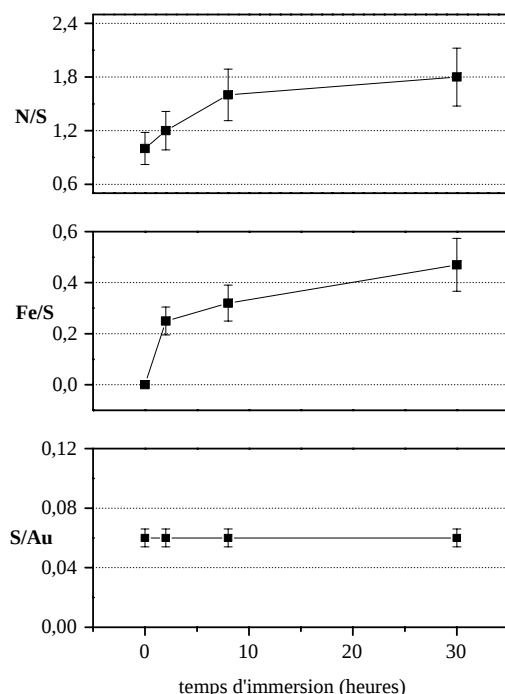


Fig. 5.3: Rapports atomiques expérimentaux soufre sur or (en bas), fer sur soufre (au centre) et azote sur soufre (en haut) obtenus sur des films de macrocycle Mac-pyridine en fonction du temps de fonctionnalisation par des molécules de Fc-Gly-Gly.

physisorption non-spécifique nous avons préparé une monocouche auto-assemblée ayant une terminaison hydrophobe ($-\text{CH}_3$) et nous l'avons mise en contact d'une solution de Fc-Gly-Gly : après sonication de la surface, l'analyse XPS n'a pas révélé le signal du fer sur la surface, ce qui indique que l'adsorption s'opère seulement si des groupes fonctionnels aptes à établir des ponts hydrogène sont présents sur la surface.

5.2 Reconnaissance moléculaire : étude par électrochimie

Les propriétés électroactives du Fe(II) contenu dans le Fc-Gly-Gly ont été étudiées par spectroscopie d'impédance. La voltamétrie cyclique est dans ce cas inapte à étudier les processus rédox du groupe ferrocène : en effet la courbe enregistrée sur un film de macrocycle fonctionnalisé par le Fc-Gly-Gly ne présente aucun pic de courant qui puisse être attribué à l'unité ferrocène. Cela est imputable à une distance trop élevée entre l'atome de fer et la surface de l'électrode pour que la

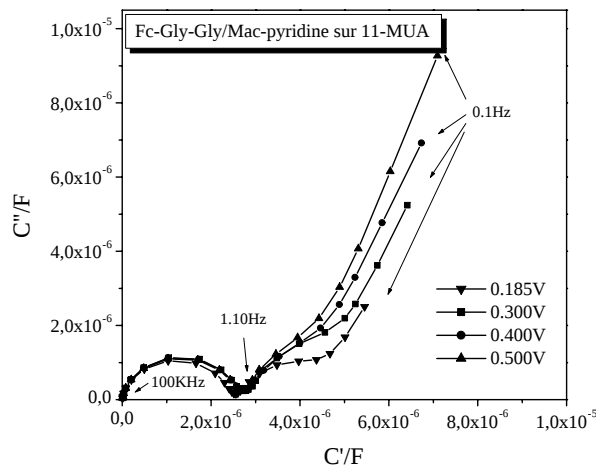


Fig. 5.4: Spectres d'impédance, exprimés sous la forme de la capacité complexe, enregistrés à des potentiels appliqués différents sur un film de macrocycle Mac-pyridine fonctionnalisé par le Fc-Gly-Gly dans une solution aqueuse 0.1 M de KCl.

vitesse du processus de transfert électronique soit détectable par cette technique.

Au contraire, la spectroscopie d'impédance permet d'identifier et caractériser le processus de transfert électronique. La figure 5.4 montre les spectres d'impédance, exprimés sous la forme de capacité complexe, enregistrés à des potentiels différents. Aux hautes fréquences les courbes sont caractérisées par un demi-cercle qui représente l'éléments résistif (R) de la solution en série avec l'élément capacitif (C) du film organique. La composante rectiligne à basse fréquence est due à la résistance au transfert électronique : elle devient de plus en plus significative lorsque le potentiel appliqué augmente (ce qui implique une résistance décroissante).

La figure 5.5 montre les mêmes courbes d'impédances que la figure 5.4 exprimées sous la forme de diagramme de Nyquist. Le demi-cercle, dont l'intersection avec l'axe représente la résistance au transfert électronique, diminue quand le potentiel croît. Toutefois, les courbes ne se ferment pas complètement en demi-cercle car la résistance au transfert électronique est très élevée à tous les potentiels. La spectroscopie d'impédance permet ainsi de mettre en évidence l'existence d'un élément résistif dû à la présence du Fc-Gly-Gly et en particulier lié au transfert électronique du couple Ferrocène/Ferrocine.

Les courbes d'impédance expérimentales ont été reconstruites selon le circuit équivalent représenté à la figure 2.15 et les valeurs obtenues pour les différentes composantes sont résumées à la table 5.1. La résistance au transfert de charge (R_3) est très élevée, de l'ordre des M Ω . Cela est dû au fait que dans le système monocouche/macrocycle/Fc-Gly-Gly l'oxydation du Fc/Fc⁺ est empêchée par la distance importante entre le groupe électroactif et la surface de l'électrode, due à

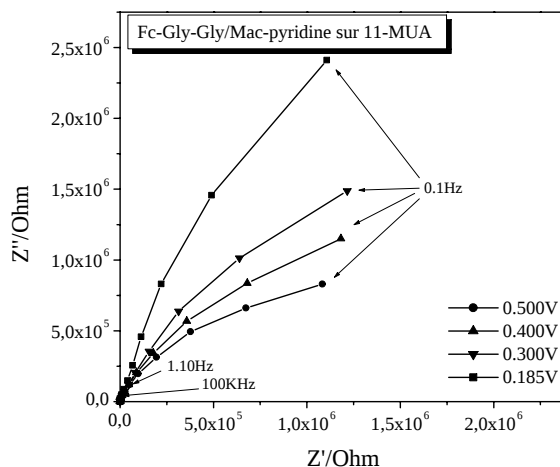


Fig. 5.5: Spectres d'impédance, exprimés sous la forme de diagramme de Nyquist, enregistrés à des potentiels appliqués différents sur un film de macrocycle Mac-pyridine fonctionnalisé par le Fc-Gly-Gly dans une solution aqueuse 0.1 M de KCl.

la présence de la couche organique, et donc la cinétique du processus est lente.

La capacité moyenne du système, d'une valeur de $2.5 \mu\text{F}$, est supérieure à celle obtenue pour les films de macrocycles. Cela peut être expliqué par le fait que l'adsorption de la molécule de Fc-Gly-Gly augmente la constante diélectrique du film, suite à la présence de l'atome de fer, ou que les molécules de Fc-Gly-Gly sont intercalées dans la cavité des macrocycles en provoquant une réorganisation de leur

Potentiel appliqué/V	$C_1/\mu\text{ F cm}^{-2}$	R_1/Ω	$R_2/\text{M}\Omega$
0.185	2.41	36.7	381
0.300	2.58	36.9	325
0.400	2.55	36.9	362
0.500	2.50	36.9	488
Potentiel appliqué/V	$C_2/\mu\text{ F cm}^{-2}$	$R_3/\text{k}\Omega$	$W \times 10^{-6}$
0.185	0.990	31.6	0.840
0.300	1.246	6.89	1.189
0.400	0.884	4.71	1.495
0.500	0.804	2.97	1.688

Tab. 5.1: Valeurs obtenues par la reconstruction mathématique des courbes d'impédance enregistrées sur un film de macrocycle Mac-pyridine/Fc-Gly-Gly.

structure pour former des ponts hydrogène plus forts en diminuant ainsi l'épaisseur globale du film.

La spectroscopie d'impédance concorde donc avec la spectroscopie de photoélectrons sur la présence des unités Fc-Gly-Gly dans les films de macrocycle. L'XPS nous donne une information qualitative, suggérant une adsorption spécifique des molécules, et quantitative quant au nombre de molécules "guests" dans les films de macrocycle. La spectroscopie d'impédance nous indique que le processus de reconnaissance est détectable même si la quantité des molécules sur la surface est faible, et qu'un processus de transfert électronique entre le Fc-Gly-Gly et la surface de l'électrode est présent même si la distance entre les deux est grande, en indiquant que ce système avec une unité ferrocène peut être utilisé dans un dispositif éventuel pour la reconnaissance moléculaire de chaînes Gly-Gly, ou plus en général de chaînes peptidiques.

6. FILMS DE LA ROTAXANE NAPHTALIMIDE

Comme nous l'avons annoncé dans l'introduction à cette thèse, l'intérêt de la rotaxane naphthalimide réside dans ses propriétés de navette moléculaire en solution, suite au déplacement du macrocycle le long du fil, induit par voie photoélectrochimique [9].

Dans le but d'utiliser cette architecture supramoléculaire pour développer un dispositif qui agit à l'échelle nanoscopique comme un système de stockage d'énergie ou comme un senseur chimique ou biologique qui utilise le signal de fluorescence et son extinction comme un système de détection d'un processus de reconnaissance, il est nécessaire de créer un dispositif à l'état solide où les molécules de rotaxane sont ancrées sur un support solide.

En suivant la méthode choisie dans cette thèse de lier des molécules sur une surface par l'intermédiaire des monocouches auto-assemblées d'alcanethiols, les molécules de la rotaxane naphthalimide ont été adsorbées sur la surface de la monocouche d'acide 11-MUA en exploitant l'interaction spécifique qui peut s'établir entre les groupes acides terminaux de la monocouche et les fonctions pyridine localisées sur l'unité macrocycle de la rotaxane, comme montré en figure 6.1.

Lorsqu'on adsorbe une espèce fluorescente sur une surface métallique ses propriétés fluorescentes peuvent cependant être fortement affectées par des facteurs environnementaux différents qu'en solution, tels que l'interaction avec les molécules voisines ou l'interaction avec le métal. Les interactions intermoléculaires produisent, en général, des effets de petite portée tels que des déplacements faibles des énergies d'excitation et d'émission. Par contre l'interaction avec une surface métallique détermine des effets bien plus importants tels que l'atténuation du processus de fluorescence, jusqu'à en produire l'extinction. Lorsqu'une surface métallique est proche, le champ électrique engendré par le fluorophore, qui agit comme un dipôle oscillant, est affecté par l'interaction de la radiation incidente avec la surface métallique et par l'interaction du dipôle oscillant avec la surface métallique. De plus, le dipôle oscillant du fluorophore induit un champ électrique dans le métal et cette interaction peut augmenter ou réduire le champ incident sur le fluorophore et ainsi augmenter ou réduire la constante de désexcitation radiative.

L'effet plus communément observé d'une surface métallique sur un fluorophore est l'extinction du processus de fluorescence, qui se produit par un mécanisme de transfert d'énergie du fluorophore au métal ou avec une cinétique qui varie comme l'inverse du cube de la distance entre le fluorophore et la surface métallique (d^{-3}). Cela signifie que la présence de la monocouche d'alcanethiols joue un rôle fondamental comme antagoniste du processus d'extinction, en fonction de la longueur de

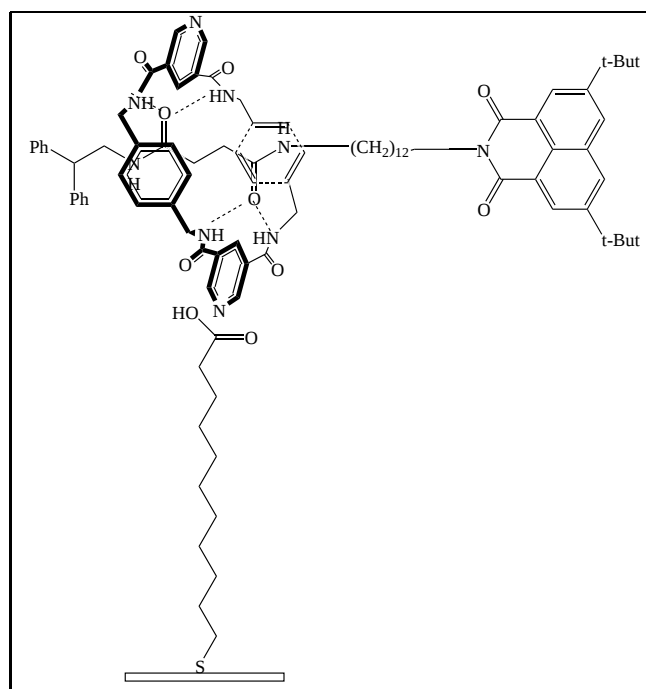


Fig. 6.1: Représentation schématisée de la structure attendue pour un film de rotaxane naphtalimide sur une monocouche de 11-MUA.

la chaîne alkyle et donc de la distance du fluorophore (le groupe naphtalimide) de la surface métallique.

6.1 Films de la rotaxane naphtalimide : étude par XPS

Analyse qualitative

La figure 6.2 montre le spectre XPS du niveau de cœur C 1s enregistré sur une monocouche de 11-MUA fonctionnalisée par la rotaxane naphtalimide. Par la même procédure de reconstruction mathématique appliquée aux films de macrocycle, il a été possible d'identifier les signaux des fonctions chimiques attendues pour un film de rotaxane naphtalimide sur une surface de 11-MUA, schématisée à la figure 6.1.

Le pic à 284.6 (1) eV est le signal des carbones aromatiques provenant de la rotaxane. La composante à 285.4 eV (2) est attribuée en même temps aux carbones aromatiques liés à des atomes ou des fonctions électronégatives et aux carbones des chaînes aliphatiques du thiol et de la rotaxane. A 286.1 eV (3) l'on trouve le signal des carbones aliphatiques liés aux fonctions électronégatives et à 287.4 (4) le pic des carbones amides et imides de la rotaxane. La composante à 289.5 eV est due aux carbones des groupes acides de la monocouche et la dernière contribution à 290.7

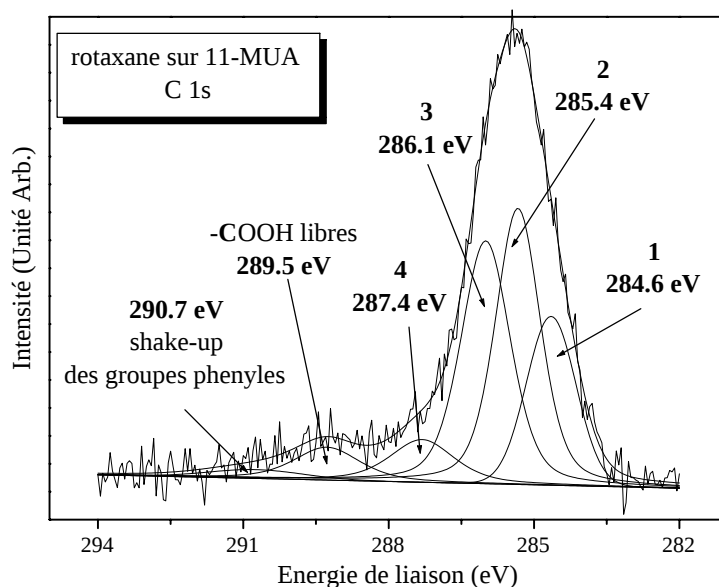


Fig. 6.2: Spectre XPS et reconstruction mathématique du niveau C 1s enregistré sur un film de la rotaxane naphthalimide.

eV est associée aux processus de photoémission accompagnés par des transitions électroniques π - π^* des anneaux aromatiques [44, 45].

La figure 6.3 montre le spectre XPS du niveau de cœur N 1s : la courbe expérimentale est très bruitée, néanmoins la procédure de reconstruction mathématique, montrée en bas de la figure 6.3, permet d'identifier une composante unique centrée à 400.3 eV issue des atomes d'azote des fonctions amides et imides de la rotaxane. La faible intensité du signal de l'azote est attribuable à la concomitance de plusieurs facteurs : la petite section efficace de l'atome d'azote, le nombre peu élevé d'atomes d'azote de la molécule par rapport au nombre d'atomes de carbone et, comme nous verrons par la suite, le nombre réduit de molécules de rotaxane par rapport au nombre de molécules de thiol sur la surface. Ainsi, pour valider le résultat de la procédure de reconstruction mathématique, la courbe expérimentale a été traitée avec la méthode de Savitzky-Golay qui est une procédure de filtre mathématique ayant la caractéristique de préserver le profil des pics. Comme montré au haut de la figure 6.3 la courbe expérimentale traitée avec cette méthode donne comme résultat un pic centré à 400.3 eV, exactement comme obtenu par la procédure de reconstruction mathématique.

Analyse quantitative

A la table 6.1 sont reportés les pourcentages atomiques expérimentaux comparés aux pourcentages théoriques pour une fonctionnalisation de 3%, 5% et 10% des

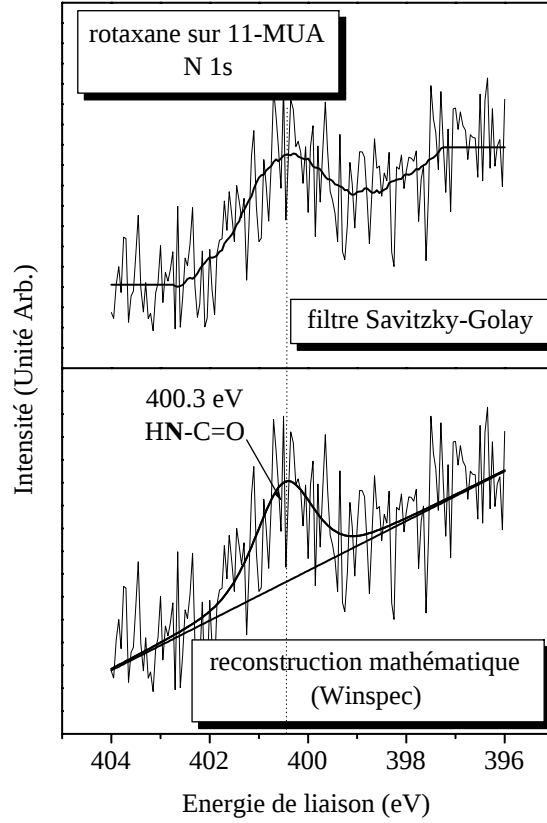


Fig. 6.3: Spectre XPS et reconstruction mathématique par le programme Winspec (en bas), et spectre XPS et traitement de la courbe par la méthode Savitzky-Golay (en haut) du niveau N 1s enregistré sur un film de la rotaxane naphthalimide.

	exp.	3% th.	5% th.	10% th.
%C	78.1±1.6	79.3	79.7	80.3
%O	16.1±0.8	13.2	12.7	11.7
%S	4.5±0.5	5.9	5.3	4.2
%N	1.2±0.2	1.6	2.4	3.8
N/S	0.3±0.1	0.27	0.45	0.9

Tab. 6.1: Comparaison entre les proportions atomiques expérimentales obtenues pour le film de la rotaxane naphthalimide et les valeurs théoriques calculées pour des recouvrements croissants.

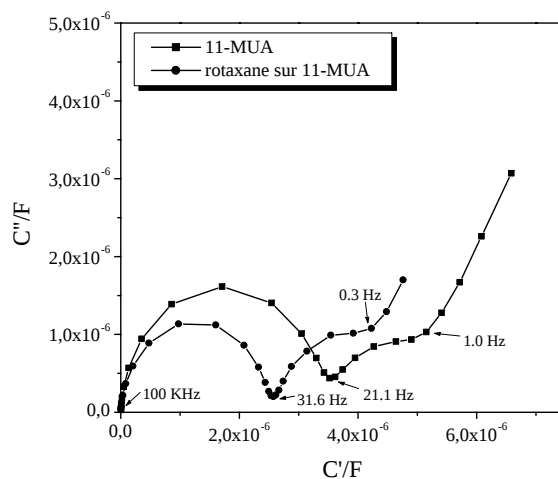


Fig. 6.4: Spectres d'impédance, exprimés sous la forme de la capacité complexe, enregistrés sur une monocouche de 11-MUA et sur un film de rotaxane naphthalimide, dans une solution aqueuse 0.1 M de KCl.

groupes acides.

Les proportions atomiques expérimentales, obtenues sur le film de la rotaxane après 120 heures d'immersion de la monocouche dans la solution de la molécule, sont très proches de celles calculées pour une fonctionnalisation théorique où trois molécules de la rotaxane sont sur une surface modèle de 100 molécules de thiol. Au contraire, les fonctionnalisations théoriques de 5% et de 10% représentent déjà des valeurs éloignées de la situation réelle.

6.2 Films de la rotaxane naphthalimide : étude par électrochimie

En raison du nombre réduit de molécules de rotaxane et donc des sites rédox présents à la surface, il n'a pas été possible de suivre par la voltamétrie cyclique les processus rédox subis par la molécule de rotaxane.

Néanmoins, l'étude par spectroscopie d'impédance a confirmé la fonctionnalisation de la monocouche par les molécules de la rotaxane : à la figure 6.4 sont superposées les courbes d'impédance exprimées sous la forme de capacité complexe enregistrées sur la monocouche de thiol et sur le film de la rotaxane. La courbe associée au film de la rotaxane présente un demi-cercle de diamètre inférieur à celui obtenu pour la monocouche de thiol, ce qui indique que la capacité de l'interface diminue suite au greffage des molécules de rotaxane.

A la figure 6.5 la courbe d'impédance expérimentale pour le film de la rotaxane est superposée à la reconstruction mathématique, obtenue en appliquant le circuit équivalent montré en bas de la figure, et les paramètres optimisés sont résumés à

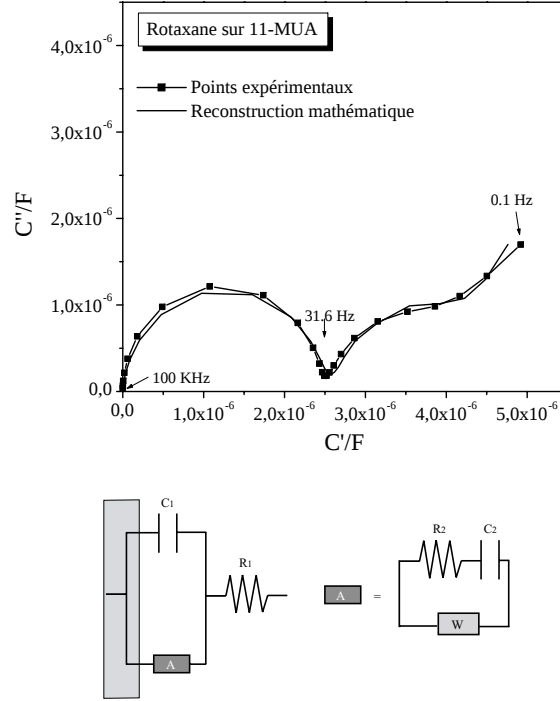


Fig. 6.5: Reconstruction mathématique du spectre d'impédance, exprimé sous la forme de capacité complexe, enregistré sur le film de rotaxane naphthalimide.

Potentiel appliqué/V	$C_1/\mu\text{ F cm}^{-2}$	R_1/Ω	
0.2	2.433	41.1	
Potentiel appliqué/V	$R_2/\text{k}\Omega$	$C_2/\mu\text{ F cm}^{-2}$	$W \times 10^{-5}$
0.2	130.9	0.854	0.1836

Tab. 6.2: Valeurs obtenues par la reconstruction mathématique de la courbe d'impédance enregistrée sur le film de rotaxane naphthalimide.

la table 6.2.

La capacité de l'interface est donc de $2.4 \mu\text{F}$, ce qui, en supposant inchangée la constante diélectrique du film, correspond à une épaisseur moyenne de $17.7 \pm 0.8 \text{ \AA}$.

Si nous considérons que l'épaisseur de la monocouche est de $12.5 \pm 0.6 \text{ \AA}$, l'épaisseur moyenne occupée par les molécules de rotaxane est de $5.2 \text{ \AA}$. Nous devons tenir compte du fait que la longueur de l'axe de la rotaxane est d'environ 35

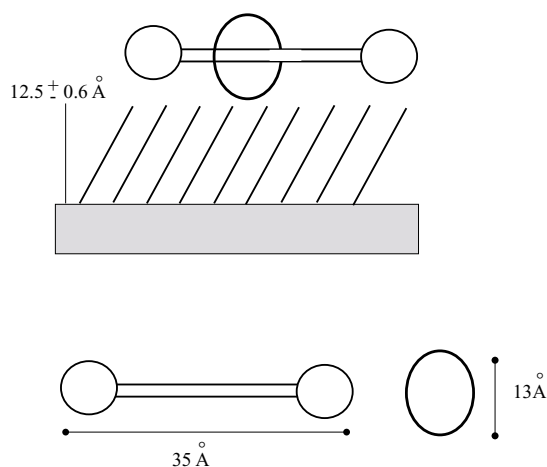


Fig. 6.6: Représentation schématisée de l'orientation d'une molécule de la rotaxane naphthalimide sur la monocouche auto-assemblée.

Å et que le diamètre du macrocycle de 7 Å, ainsi que considérer qu'une fraction de la surface de la monocouche non recouverte par les rotaxanes peut laisser les molécules de solvant rejoindre les groupes acides (en réduisant ainsi la valeur moyenne de l'épaisseur) : de ces considérations on déduit que les molécules de la rotaxane sont disposées sur la surface de la monocouche avec l'axe parallèle à la surface et ainsi l'épaisseur du film est dictée par la taille du macrocycle, dont le plan de l'anneau est préférentiellement perpendiculaire à la surface de la monocouche (comme représenté à la figure 6.6). Une telle orientation est en accord avec l'hypothèse de départ que la molécule de la rotaxane interagit avec la monocouche par une interaction entre une des fonctions pyridines de l'unité macrocycle avec les groupes acides de la monocouche.

A la lumière des informations concernant l'orientation des molécules de la ro-

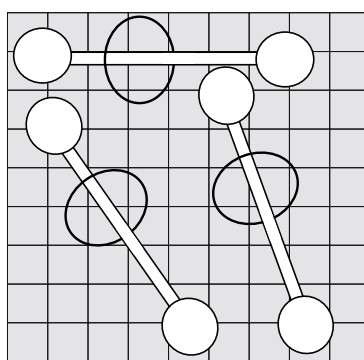


Fig. 6.7: Représentation schématisée de la distribution des molécules de la rotaxane naphthalimide sur la monocouche auto-assemblée.

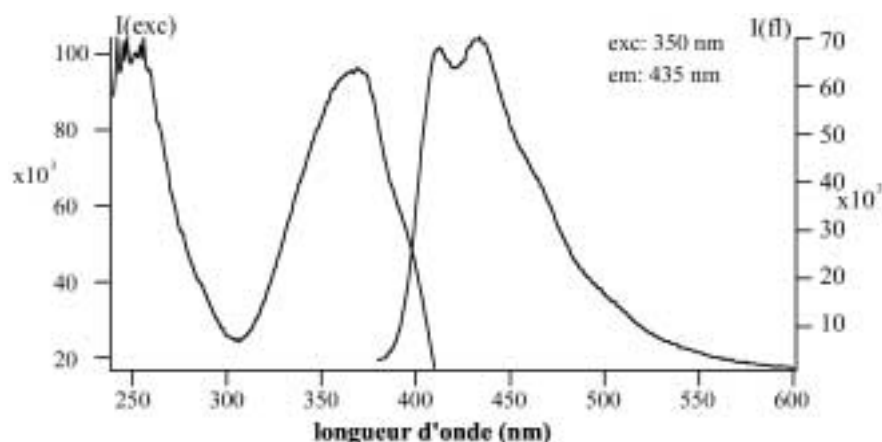


Fig. 6.8: Spectre d'excitation de fluorescence détectée à 435 nm (à gauche) spectre d'émission de fluorescence excitée à 350 nm (à droite).

taxane sur la surface d'or nous pouvons reconsidérer la valeur de 3% de fonctionnalisation de la surface de la monocouche, obtenue par l'analyse XPS. En effet, si nous considérons une surface de 100 molécules de thiol (10×10) où la distance entre deux atomes de soufre est d'environ 5 Å [47], la surface de la monocouche est hautement complexée compatiblement à l'empêchement mutuel des molécules de la rotaxane, comme visualisé à la figure 6.7.

6.2.1 Films de la rotaxane naphthalimide : étude par mesures de fluorescence

Pour déterminer si la molécule adsorbée sur la monocouche auto-assemblée conserve ses propriétés fluorescentes, une caractérisation photophysique préliminaire des films a été abordée. La figure 6.8 montre le spectre d'excitation de fluorescence, à gauche, enregistré sur un film de la rotaxane naphthalimide, détecté à 435 nm : l'on observe deux émissions importantes, à 250 nm et 370 nm, alors qu'en excitant à 300 nm il n'y a presque pas d'émission. Le spectre montré à droite de la figure 6.8 est le spectre d'émission de fluorescence excité à 350 nm.

Par l'analyse de ces spectres on peut obtenir des informations sur des interactions intermoléculaires éventuelles présentes dans le film. En effet, tant dans le spectre d'excitation que dans le spectre d'émission les transitions à plus haute longueur d'onde apparaissent déplacées de 20 nm vers le rouge par rapport aux mêmes transitions enregistrées sur la molécule dans une solution d'acétonitrile [9]. Un tel déplacement en énergie peut être raisonnablement attribué aux interactions du groupe naphthalimide avec les groupes acides de la monocouche auto-assemblée ou avec des fonctions des molécules proches [58].

A la figure 6.9 est montré le profil de l'extinction de la fluorescence, sous une excitation à 337 nm. Puisque l'intensité de l'émission est très faible, en relation au

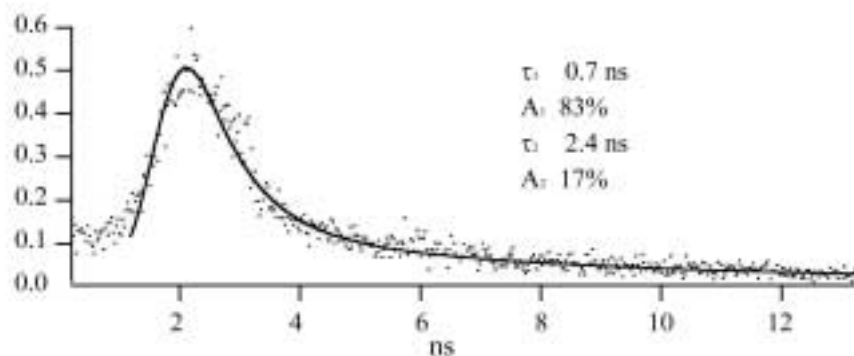


Fig. 6.9: Profil d'extinction de la fluorescence excitée à 337 nm.

nombre de molécules de la rotaxane sur la surface, la partie principale de la bande d'émission a été intégrée. L'analyse de ce profil conduit à deux temps d'extinction, de 2.4 et 0.7 ns. La présence d'un profil bi-exponentiel peut être expliquée par la présence dans l'échantillon de deux espèces différentes : puisque dans les films de la rotaxane la seule unité qui peut être responsable d'une émission de fluorescence est le groupe naphthalimide, alors l'existence d'un profil bi-exponentiel peut être attribuée à deux orientations ou deux distances différentes du chromophore naphthalimide par rapport à la surface. En effet, l'axe de la rotaxane comprend une chaîne alkyle de 12 carbones qui pourrait se réplier de manière différente d'une molécule à l'autre, tout de même en gardant une orientation principale de la molécule avec l'axe parallèle à la surface. Le temps d'extinction le plus long, de 2.4 ns, et qui interesse une partie mineure des chromophores présents sur la surface (17%), est plus grand que celui mesuré dans une solution d'acétonitrile pour la rotaxane naphthalimide (1.6 ns) : cela est imputable aux interactions nouvelles que les molécules établissent lorsqu'elles sont sur une surface, entre elles-mêmes ou avec la surface inférieure, dans ce cas la monocouche auto-assemblée et la surface métallique [59]. Par contre, le temps d'extinction de 0.7 ns, qui interesse la majorité des chromophores dans le film, peut être expliqué par l'interaction entre les molécules de la rotaxane et la surface métallique, qui détermine un affaiblissement du processus de fluorescence.

On a ainsi mis en évidence que le groupe naphthalimide de la rotaxane manifeste ses propriétés fluorescentes même lorsqu'adsorbé sur la monocouche auto-assemblée sur la surface d'or. Cela est rendu possible grâce à la présence de la monocouche de l'alcanethiol entre la rotaxane et la surface métallique, néanmoins un effet du substrat métallique sur le temps d'affaiblissement de la fluorescence a été observé.

L'étude sur les films de la rotaxane naphthalimide indique que la molécule interagit avec la monocouche auto-assemblée par une interaction spécifique de type pont hydrogène, établie entre les groupes pyridines du macrocycle et les groupes acides

de la monocouche, ce qui détermine une orientation de l'axe parallèle à la surface.

Pour ce qui concerne les propriétés fluorescentes de la molécule, la présence d'une couche organique intermédiaire de 12.5 Å qui éloigne le chromophore de la surface métallique permet à la molécule de conserver ses propriétés lumineuses, même si un effet du substrat est observé. De plus, ces mesures suggèrent la présence sur la surface de deux orientations ou deux distances différentes des groupes naphthalimides dans le film.

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions

Les objectifs de ce travail étaient de préparer et de caractériser des films de macrocycles et de rotaxanes de type amide benzylique obtenus par la fonctionnalisation d'une monocouche auto-assemblée d'alcanethiols sur or, et ainsi de mettre en évidence certaines des potentialités de ces surfaces en vue d'applications éventuelles dans le domaine des nanotechnologies. La monocouche auto-assemblée sur un substrat d'or polycristallin contient un groupement acide terminal qui est sensé interagir ou réagir avec les molécules de macrocycles et de rotaxanes en opérant leur greffage. Ainsi, vue la double potentialité des fonctions acides de la monocouche auto-assemblée, les molécules de macrocycle et de rotaxane ont pu être liées à la surface de la monocouche tant par voie physique, suite à la formation d'un pont hydrogène, que par voie chimique, à travers la formation d'une liaison covalente. Le choix du greffage par voie physique ou chimique a été fait en fonction de la composition chimique des molécules de macrocycle et de rotaxane : en effet, nous avons travaillé avec deux macrocycles d'égale structure, dont la composition chimique différait pour un groupement phénol, sensé réagir chimiquement avec la monocouche, à la place d'un groupement pyridine, apte à établir des interactions spécifiques de nature non-covalente avec la monocouche, et avec une molécule de rotaxane contenant deux groupements pyridines, localisés sur le macrocycle.

La première étape de ce travail a consisté à caractériser la monocouche auto-assemblée de l'acide 11-mercaptoundecanoïque (11-MUA) obtenue après 21 heures d'immersion d'un substrat d'or polycristallin dans une solution en dichlorométhane de la molécule. La caractérisation XPS a permis d'individualiser toutes les composantes de la molécule d'alcanethiol et en particulier l'analyse de la région du niveau de cœur S 2p indique clairement que les molécules de 11-MUA sont liées au substrat par une liaison covalente entre les atomes de soufre et l'or. Dans la même direction, les mesures d'angle de contact réalisées sur ces monocouche de 11-MUA indiquent que la surface externe du film est fortement hydrophile, en validant que les groupes acides sont orientés vers l'extérieur du film. L'analyse quantitative des données XPS obtenues pour la monocouche de 11-MUA permet d'établir la composition chimique expérimentale du film et ainsi de la comparer à la composition chimique attendue, calculée sur la base de la formule chimique de la molécule de 11-MUA : de la comparaison entre valeurs expérimentales et théoriques il émerge que le film a des proportions très proches de celles attendues pour une couche bien formée.

L'étude électrochimique de la monocouche auto-assemblée, par les techniques de la voltamétrie cyclique et de la spectroscopie d'impédance, focalise son attention sur des aspects structurels tels que l'organisation, l'homogénéité et l'orientation des molécules à l'intérieur du film. La voltamétrie cyclique a mis en évidence que les monocouches analysées présentent une fraction de défauts inférieure au 0.2% de l'aire totale de la monocouche. De plus, la valeur de la constante cinétique du transfert électronique est très proche de celle théorique, calculée pour une monocouche ayant la même longueur de la chaîne alkyle du thiol, ce qui confirme que les défauts présents dans le film sont une fraction minimale de l'aire de la monocouche. Par les mesures de spectroscopie d'impédance il a été possible de parvenir à une estimation approchée de l'épaisseur de la monocouche : en effet ce que l'on mesure est la capacité macroscopique de l'interface entre la surface métallique et la solution, moindre par la présence de la couche organique. En comparant cette interface à un condensateur où la monocouche auto-assemblée agit comme diélectrique, par la capacité de l'interface on a obtenu une valeur de l'épaisseur du diélectrique, ici la monocouche auto-assemblée, de 12.5 ± 0.6 Å. Néanmoins, il faut savoir que la valeur exacte de la constante diélectrique pour le film de thiols n'est pas connue avec exactitude, c'est pour cela que nous avons employé une valeur entre celles les plus utilisées pour ce type de molécules et en même temps nous l'avons considérée sujète à une erreur importante, de $\pm 25\%$.

Après avoir caractérisé la monocouche auto-assemblée et avoir établi que les groupes acides des molécules de 11-MUA sont effectivement exposés vers l'extérieur du film, de façon à pouvoir interagir avec les molécules de macrocycles et de rotaxanes, nous nous sommes intéressés à la préparation et à la caractérisation des films fonctionnalisés. Notre étude du processus de fonctionnalisation a commencé par la préparation et la caractérisation des films de macrocycles Mac-OH et Mac-pyridine. Nous avons montré, d'après les différentes techniques expérimentales utilisées, que la monocouche auto-assemblée a été modifiée par les molécules de macrocycle.

L'information quantitative accessible par XPS a permis d'estimer le nombre de molécules de macrocycle greffées sur la surface de la monocouche auto-assemblée après des temps de fonctionnalisation croissants en indiquant que la proportion maximale de molécules de macrocycle atteint 30% pour le macrocycle Mac-OH, chimisorbé sur la surface, et 40% pour le macrocycle Mac-pyridine, physisorbé sur la surface.

Les films de macrocycles, Mac-OH et Mac-pyridine, ont montré une stabilité très prometteuse vis-à-vis d'un traitement prolongé aux ultrasons : en effet les résultats XPS associés aux mesures d'angle de contact ont établi que les molécules de macrocycles greffées ne se désorbent pas de la surface de la monocouche auto-assemblée, et cela encore après 20 minutes de traitement. Cette donnée est une indication importante que la nature des interactions produites entre les macrocycles et la monocouche soit celle d'une interaction spécifique forte. De plus, l'exposition à l'air, à l'abri de lumière, de ces surfaces a clairement montré que toute dégradation éventuelle touche à la monocouche auto-assemblée et que rien se passe au niveau de la fonctionnalisation : en effet on a observé une oxydation progressive des atomes de soufre de la monocouche, comme déjà connu pour les molécules d'alcanethiols

liées à une surface d'or, et les données XPS assurent que la fraction de molécules de macrocycles présentes dans les films est inchangée. Néanmoins, les films des deux macrocycles, Mac-OH et Mac-pyridine, montrent deux vitesses d'oxydation de la monocouche différentes : en particulier, dans le film de macrocycle Mac-pyridine, physisorbé sur la monocouche, l'oxydation des atomes de soufre commence déjà après 6 jours de vieillissement à l'air, alors que pour le film de macrocycle Mac-OH, chimisorbé à la monocouche, on remarque une stabilité à plus long terme. Vu l'analogie de la structure moléculaire des macrocycles excepté au niveau du site interagissant avec la monocouche, les vitesses d'oxydation différentes des deux films peuvent être expliquées sur la base d'une interaction différente du macrocycle Mac-OH chimisorbé et du macrocycle Mac-pyridine physisorbé sur le groupe acide de la monocouche auto-assemblée, ce qui porterait à une structure différente des deux surfaces : en effet une orientation diverse des molécules de macrocycle dans les deux films, ou une homogénéité différente de ces surfaces pourraient déterminer des chemins différents de l'insertion de l'oxygène à l'intérieur de la couche organique jusqu'aux atomes de soufre.

Ensuite nous avons focalisé notre analyse sur la compréhension de la structure et de l'ordre des films de macrocycles. Plusieurs informations sur l'organisation et la structure des films ont été obtenues par les techniques électrochimiques. En particulier la voltamétrie cyclique indique que le processus de fonctionnalisation n'introduit pas de désordre dans le film, au contraire le caractère isolant des films de macrocycle augmente par rapport à celui de la monocouche auto-assemblée : cela témoigne que cette couche est superposée, et non intercalée, à la monocouche de 11-MUA. Les épaisseurs moyennes déterminées par la spectroscopie d'impédance, de 15.4 ± 0.8 Å pour les films de macrocycle Mac-OH et de 16.9 ± 0.9 Å pour les films de macrocycle Mac-pyridine, sont justifiées sur la base d'une orientation des molécules de macrocycles inclinées par rapport à la surface de la monocouche. Comme pour la monocouche auto-assemblée, une approximation dans le calcul de l'épaisseur des films de macrocycle a été faite, car la valeur de la constante diélectrique des films de macrocycle n'est pas connue avec exactitude : nous avons dès lors utilisé la même constante diélectrique que pour la monocouche, puisque les macrocycles ont également une composition chimique riche en groupements alkyles.

Les images topographiques enregistrées par la microscopie de force atomique, tant sur des substrats d'or sur silicium que sur des substrats d'or sur mica, confirment que les films de macrocycle sont des couches homogènes et ordonnées où les molécules sont uniformément distribuées sur la surface, sans former d'agrégats. De plus, les mesures de microscopie à force chimique indiquent que la surface externe des films des macrocycles Mac-OH et Mac-pyridine a un caractère hydrophobe : en examinant la composition chimique des molécules de macrocycle, ce caractère hydrophobe est justifié sur la base d'une orientation des molécules de macrocycles avec les chaînes aliphatiques qui pointent vers l'extérieur de la surface. Cela confirme que les groupements phénols dans le macrocycle Mac-OH, et pyridine dans le macrocycle Mac-pyridine, sont dirigés vers les groupes acides de la monocouche.

A la lumière de cette indication sur l'orientation des molécules à l'intérieur du film, les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge sur ces surfaces ajoutent des éléments détaillant l'orientation de chaque groupement chimique des molécules

par rapport à la surface. En particulier il a été possible d'établir premièrement que les anneaux aromatiques ont une orientation inclinée par rapport au plan de la surface et deuxièmement que les groupes carbonyles des fonctions amides sont préférentiellement perpendiculaires à la surface, alors que les groupes carbonyles des fonctions esters sont préférentiellement parallèles à la surface.

Et ainsi, par la combinaison des résultats des différentes techniques il a été possible de comprendre et modéliser de façon complète la structure des films de macrocycle.

Après, donc, une caractérisation détaillée des films de macrocycle nous avons abordé la description d'une application possible de ces surfaces dans le domaine de la reconnaissance moléculaire. Dans ce contexte nous avons montré que les films de macrocycles sont adéquats pour reconnaître une molécule telle que le Fc-Gly-Gly qui contient dans sa structure des fonctions amides et esters capables d'établir des ponts hydrogène avec les molécules de macrocycle, en opérant ainsi le processus de reconnaissance. Par XPS nous avons déterminé que chaque molécule de macrocycle lie au maximum une molécule de Fc-Gly-Gly, néanmoins il n'a pas été possible d'établir si les molécules liées sont intercalées dans les cavités des macrocycles ou simplement adsorbées sur la surface du film.

L'étude électrochimique a indiqué que la voltamétrie cyclique n'est pas une technique suffisamment sensible pour détecter des espèces électroactives adsorbées sur la surface dans une quantité si petite, alors que par la spectroscopie d'impédance la présence de la molécule de Fc-Gly-Gly dans les films est facilement discernée. En particulier la spectroscopie d'impédance a permis d'établir que le processus d'oxydation du fer de l'unité ferrocène de Fe(II) à Fe(III) est encore possible à cette distance de l'espèce électroactive de la surface, même si la cinétique du processus est lente.

Finalement nous avons caractérisé les films de la rotaxane naphthalimide et nous avons montré que si la fraction de molécules de la rotaxane sur la surface de la monocouche auto-assemblée est faible, cela est dû à l'orientation des molécules avec l'axe parallèle à la surface, disposition dans laquelle chaque molécule occupe une large partie de la surface de la monocouche auto-assemblée. De plus, même si le nombre d'unités de la rotaxane est faible, la spectroscopie d'impédance et les techniques de fluorescence ont montré qu'il est possible d'analyser et de détecter sans difficultés la présence et les signaux provenant des molécules mêmes, alors que la voltamétrie cyclique nécessite une densité de molécules plus importante. En particulier, très intéressante est l'information que les propriétés fluorescentes associées au groupe naphthalimide de la rotaxane ne sont pas dramatiquement affectées par la présence du substrat métallique, et cela grâce à l'intermédiaire de la monocouche auto-assemblée qui agit comme espaceur entre les deux. De plus, ces propriétés fluorescentes se sont avérées très proches à celle que la molécule exprime en solution, néanmoins certaines évidences expérimentales indiquent que des interactions intermoléculaires sont présentes entre les molécules de rotaxanes mêmes ou entre les molécules de rotaxanes et la monocouche auto-assemblée, et aussi que deux orientations des groupes naphthalimides sont présentes dans le film.

Perspectives

D'autres nombreuses expériences pourraient continuer ce travail, tant en direction de la caractérisation structurelle que de l'étude et du développement des applications de ces architectures. En ce qui concerne l'analyse de la structure et de la conformation des films, il serait très important d'en déterminer les épaisseurs par le moyen d'une autre technique pour confirmer nos données, et aussi d'évaluer les différences d'épaisseur à l'intérieur d'un même film, indices d'orientations différentes. De plus une caractérisation morphologique plus approfondie, à l'échelle moléculaire, en continuant l'étude par microscopie à force atomique et en la combinant avec une étude par microscopie à effet tunnel à balayage donnerait une connaissance plus directe et précise de l'organisation et l'homogénéité des films.

Une expérience importante qui pourrait incontestablement éclaircir la nature de l'interaction produite entre le macrocycle Mac-OH et le groupe acide de la monocouche auto-assemblée consisterait dans le marquage isotopique de l'hydrogène ou de l'oxygène du groupe hydroxyle impliqué dans la réaction : cela peut être exploité par une étude en infra-rouge sur la surface (par IRAS) qui mettrait en évidence respectivement la disparition d'une bande d'absorption caractéristique de la vibration associée à la liaison oxygène-H², ou l'apparition d'une bande d'absorption correspondante à la vibration de la liaison C-O¹⁷.

En plus de la caractérisation structurelle il est très important de commencer une étude systématique dédiée à la conception de dispositifs basés sur ces surfaces supramoléculaires : par exemple, une étude plus détaillée de la reconnaissance moléculaire par les films de macrocycle pourrait envisager d'utiliser une monocouche auto-assemblée d'une molécule de thiol contenant des anneaux aromatiques ou de doubles liaisons conjuguées, de façon à faciliter le processus de transfert électronique entre l'atome de fer et la surface métallique.

Concernant la rotaxane, ce qui est sans doute fondamental, maintenant que l'on a déterminé sa géométrie d'adsorption sur la monocouche et que l'on a établi que ses propriétés fluorescentes sont encore actives sur la surface, est de reproduire les mêmes conditions de celles utilisées en solution pour induire le mouvement de navette moléculaire, et établir ainsi si sur la surface la molécule garde encore la mobilité de ses composantes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-M. Lehn. *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*. Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- [2] J.-M. Lehn. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 1304, 1990.
- [3] A.G. Johnston, D.A. Leigh, R.J. Pritchard, and M.D. Deegan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 1209, 1995.
- [4] A.G. Johnston, D.A. Leigh, L. Nezhat, J.P. Smart, and M.D. Deegan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 1209, 1995.
- [5] D.A. Leigh, K. Moody, J.P. Smart, K.J. Watson, and A.M.Z. Slawin. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35, 306, 1996.
- [6] A.G. Johnston, D.A. Leigh, A. Murphy, J.P. Smart, and M.D. Deegan. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10662, 1996.
- [7] A.S. Lane, D.A. Leigh, and A. Murphy. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 10092, 1997.
- [8] V. Bermudez, N. Capron, T. Gase, F.G. Gatti, F. Kajzar, D.A. Leigh, F. Zerbetto, and S. Zhang. *Nature*, 406, 608, 2000.
- [9] A.M. Brouwer, C. Frochot, F.G. Gatti, D.A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, and G.W.H. Wurpel. *Science*, 291, 2124, 2001.
- [10] C.P. Collier, G. Mettersteig, E.W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, and J.R. Heath. *Science*, 289, 1172, 2000.
- [11] C. De Nadaï, C.M. Whelan, C. Perollier, G. Clarkson, D.A. Leigh, R. Caudano, and P. Rudolf. *Surf. Sci.*, 58, 807, 2000.
- [12] C.A. Fustin, P. Rudolf, A.F. Taminiaux, F. Zerbetto, D.A. Leigh, and R. Caudano. *Thin Solid Films*, 327-329, 321, 1998.
- [13] T. Gase, D. Grando, P.A. Chollet, F. Kajzar, A. Lorin, D. Tetard, and D.A. Leigh. *Photonics Science News*, 3, 16.
- [14] Ch. Bureau. *Communication privée*.
- [15] H.O. Finklea. *Electrochemistry of organized monolayers of thiols and related molecules on electrodes*, volume 19. Bard, A.J. and Rubinstein, I., Marcel Dekker, New York, 1996.
- [16] R.G. Nuzzo, B.R. Zegarski, and L.H. Dubois. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 733, 1987.
- [17] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-Y. Tao, Whitesides G.M. Evall, J., and R.G. Nuzzo. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321, 1989.
- [18] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, and R.G. Nuzzo. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321, 1989.

-
- [19] M.C. Porter, T.B. Bright, D.A. Allara, and C.E.D. Chidsey. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3559, 1987.
- [20] A. Einstein. *Ann. Phys.*, 17, 132, 1905.
- [21] D. Briggs. *Handbook of X-ray and Ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Heyden and Son Ltd., 1978.
- [22] W.A.D. Seah. *Surf. Interf. Anal.*, I, 1, 1979.
- [23] J. Ghjisen and F. Marchal. LISE, FUNDP, Namur, Belgique, 1990-1995.
- [24] C.J. Miller and M. Grätzel. *J. Phys. Chem.*, 95, 5225, 1991.
- [25] H.O. Finklea and D.D. Hanshew. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 3173, 1992.
- [26] K. Slowinski, R. V. Chamberlain, C. J. Miller, and M. Majda. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 11910, 1997.
- [27] C. Miller, P. Cuendet, and M. Grätzel. *J. Phys. Chem.*, 95, 877, 1991.
- [28] A.M. Becka and C. Miller. *J. Phys. Chem.*, 96, 2657, 1992.
- [29] S. Terrettaz, A.M. Becka, and C. Miller. *J. Phys. Chem.*, 99, 11216, 1995.
- [30] H.O. Finklea, D.A. Snider, J. Fedyk, E. Sabatani, Y. Gafni, and I. Rubinstein. *Langmuir*, 9, 3660, 1993.
- [31] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57, 1982.
- [32] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber. *Phys. Rev. Lett.*, 56, 930, 1986.
- [33] C. Rotsch and M. Radmacher. *Langmuir*, 13, 2825, 1997.
- [34] J.R. Vig. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3, 1027, 1985.
- [35] A.D. Vogdt, T. Han, and P.T. Jr. Beepe. *Langmuir*, 13, 3397, 1997.
- [36] H. Rieley, G.K. Kendall, F.W. Zemicael, T.L. Smith, and S. Yang. *Langmuir*, 14, 5147, 1998.
- [37] M. Wirde, U. Gelius, T. Dunbar, and D.L. Allara. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 131, 245, 1997.
- [38] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L.S.O. Johansson, and A. Ulman. *Langmuir*, 17, 8, 2001.
- [39] M. Zharnikov, S. Frey, K. Heister, and M. Grunze. *Langmuir*, 16, 2697, 2000.
- [40] P. Diao, D. Jiang, X. Cui, R. Gu, D. Tong, and B. Zhong. *J. Electroanal. Chem.*, 464, 61, 1999.
- [41] D.A. Lowy and H.O. Finklea. *Electrochimica Acta*, 42, 1325, 1997.
- [42] Ch.P. Smith and H.S. White. *Anal. Chem.*, 64, 2398, 1992.
- [43] L. Yan, Ch. Marzolin, A. Terfort, and G.M. Whitesides. *Langmuir*, 13, 6704, 1997.
- [44] C.A. Fustin, R. Gouttebaron, C. De Nadaï, R. Caudano, F. Zerbetto, D.A. Leigh, and P. Rudolf. *Surf. Sci.*, 474, 37, 2001.
- [45] C.M. Whelan, F. Cecchet, G.J. Clarkson, D.A. Leigh, R. Caudano, and P. Rudolf. *Surf. Sci.*, 474, 71, 2001.
- [46] L. Jiang, A. Glidle, A. Griffith, C.J. McNeil, and Cooper J.M. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 42, 15, 1997.

-
- [47] *Procedures in Scanning Probe Microscopies*. John Wiley and Sons, New York, 1998.
 - [48] Z.M. Michalska, K. Strzelec, and J.W. Sobczak. *J. Molec. Catal. A, Chem.*, 156, 91, 2000.
 - [49] R. Magnée, Z. Mekhalif, C. Doneux, A.-S. Duwez, C. Grégoire, J. Riga, J. Delhalle, and J.J. Pireaux. *J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phenom.*, 88-91, 855, 1998.
 - [50] Y. Li, J. Huang, R.T. McIver Jr., and J. C. Hemminger. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 2428, 1992.
 - [51] D.A. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley. *Introduction to Raman and Infrared Spectroscopy*. 3rd Edition, Academic Press Inc, New York, U.S.A., 1975.
 - [52] S.E. Wiberley, S.C. Bunce, and W. H. Bauer. *Anal. Chem.*, 32 (2), 217, 1960.
 - [53] A.D. Cross. *Introduction to practical infrared*. Butterworths, London, U.K., 1964.
 - [54] T. Theopharides, J.F. Angiboust, and M. Manfait. *Spectroscopic and structural studies of biomaterials I , Proteins*. Ed. Twardowski, J., Sigma Press, Wilmslow, Cheshire, UK, 1988.
 - [55] C.J. Pouchert. *Aldrich Library of Infrared Spectra, Part 1*. Milwaukee, WI, U.S.A., 1981.
 - [56] L. Sun, R.M. Crooks, and A.J. Ricco. *Langmuir*, 9, 1775, 1993.
 - [57] M. Descostes, F. Mercier, N. Thromat, C. Beaucaire, and M. Gautier-Soyer. *Appl. Surf. Sci.*, 165, 288, 200.
 - [58] K.W. Kittredge, M.A. Fox, and K. Whitesell. *J. Phys. Chem. B*, 105, 10594, 2001.
 - [59] C.D Geddes and R. Lakowicz. *J. Fluoresc.*, 12, 121, 2002.