



Nouveaux développements en microscopie électrochimique (SECM) pour l'analyse de surfaces fonctionnalisées

Sébastien Lhenry

► **To cite this version:**

Sébastien Lhenry. Nouveaux développements en microscopie électrochimique (SECM) pour l'analyse de surfaces fonctionnalisées. Autre. Université Rennes 1, 2014. Français. <NNT : 2014REN1S150>. <tel-01215337>

HAL Id: tel-01215337

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01215337>

Submitted on 14 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne
pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

Ecole Doctorale Sciences de la Matière
présentée par

Sébastien LHENRY

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226 ISCR
Equipe Matière Condensée et Systèmes Electroactifs
UFR Structure et Propriété de la Matière

**Nouveaux
développements en
microscopie
électrochimique
(SECM) pour
l'analyse de surfaces
fonctionnelles**

**Thèse soutenue à Rennes
le 13 octobre 2014**

devant le jury composé de :

Sabine SZUNERITS

Professeur – Univ. Lille 1 /

rapporteur

Mathieu ETIENNE

Chargé de Recherche CNRS – Univ. de Lorraine /

rapporteur

Christian AMATORE

Directeur de Recherche CNRS – ENS Ulm /

examineur

Catherine COMBELLAS

Directeur de Recherche CNRS – Univ. Paris 7 /

examineur

Valérie MARCHI

Directeur de Recherche CNRS – Univ. Rennes 1 /

examineur

Philippe HAPIOT

Directeur de Recherche CNRS – Univ. Rennes 1 /

directeur de thèse

Yann LEROUX

Chargé de Recherche CNRS – Univ. Rennes 1 /

co-directeur de thèse

Remerciement

Ce manuscrit représente la conclusion de 10 ans d'études, dont ces trois dernières années ont été pour moi la fin de ma vie d'étudiant et le début de la vie professionnelle. Même si ce passage signifie quelques contrariétés, je suis heureux de passer par là, et pour cela je tiens à remercier toutes les personnes qui ont apporté une ou plusieurs pierres à l'édifice.

Mes premiers remerciements vont tout naturellement pour mon directeur de thèse, Philippe Hapiot. Après tous nos travaux, aussi divers et variés, je ne regrette que de ne pas avoir pu finir le SECM transitoire comme je l'aurais souhaité. En tout cas, je te remercie tout particulièrement pour ta disponibilité et ta gentillesse lors de nos discussions sur le plan personnel, professionnel et surtout scientifique. Et je suis persuadé qu'il y en aura encore...

Cette thèse n'aurait évidemment pas été la même sans Yann Leroux, co-directeur. Je ne compte plus le nombre de fois où je suis arrivé dans ton bureau, la mine déconfite, avec mes « ça marche pas ! » et le temps passé à essayer de comprendre pourquoi... Merci pour ces trois années avec ces hauts et ces bas. Merci pour l'autonomie que tu m'as laissé même si cela n'a pas toujours été évident pour moi. Merci pour la rigueur que tu m'as apporté et que je dois encore améliorer. Merci pour l'intégration à la vie du laboratoire à mon arrivée, ta bonne humeur et les mots fléchés. Merci... !

Toute ma gratitude va à l'ensemble du jury de thèse, Sabine Szunerits (Professeure à l'université de Lille 1), Mathieu Etienne (Chargé de Recherche CNRS à l'université de Lorraine), Christian Amatore (Directeur de Recherche CNRS à l'ENS Ulm), Catherine Combellas (Directeur de Recherche CNRS à l'université de Paris 7) et Valérie Marchi (Directeur de Recherche CNRS à l'université de Rennes 1) pour avoir accepté de prendre de leur temps afin de lire ma prose et juger le travail effectué lors de ces trois dernières années.

Cette thèse est également le fruit de plusieurs collaborations au sein même de l'équipe de recherche ou avec des laboratoires extérieurs. Je remercie Luis Santos et Corinne Lagrost pour le travail mené sur l'étude du greffage de couche mixte avec des calixarènes ; Bruno Fabre et Dario Basani (Université de Bordeaux) pour l'analyse de surfaces de silicium modifiées par des récepteurs anthracènes ; Christophe Orain, Nicolas Le Poul et Yves Le Mest (Université de Bretagne Occidentale) pour les thiols et le complexe TMPA de cuivre

afin d'effectuer les modifications localisées par click chemistry ; Benoit Boichard, Pascale Even-Hernandez et Valérie Marchi (Université de Rennes 1, équipe ICMV) pour l'étude SECM sur les quantum rods. J'en profite pour remercier tout particulièrement Benoit pour ces heures passées dans le noir à élaborer des théories plus farfelus les unes que les autres... jusqu'à se demander si les QRs n'avaient pas une volonté propre !

Je remercie également Dominique Paris, pour son aide précieuse tout au long de ces trois années. Je te suis reconnaissant pour toutes les cellules SECM que nous avons imaginées ensemble et dont tu as toujours réussi à fabriquer. Je te remercie pour ta gentillesse et ta disponibilité pour résoudre tous ces petits problèmes techniques que nous, électrochimistes, résolvons bien souvent avec du scotch.

Un grand merci va à chacune des personnes de l'équipe MaCSE (de tous les étages !), pour leurs aides, discussions, encouragements ou simple « bonjour » : A Jean-François pour l'initiation à l'AFM, pour ta jeunesse éternelle, mais pas pour le racket de gâteaux quasi-quotidien... A Corinne pour ses petits coups de pouces réguliers sur les manips et ta bonne humeur. A Annie, Karine, Serge, Stéphanie et Christine pour tous les petits détails administratifs ou autres... Et à tous les autres : Surtout ne changez rien !

J'en viens au CADMIUM et au bureau de la honte. Je remercie tous les doctorants et post-doc qui était déjà présents avant mon arrivée et qui m'ont parfaitement intégré à l'équipe : Jean-Marc dont j'ai pris la suite ; Damien et Irène avec leur grande gentillesse ; Mathieu « Toi là ! » ; Julien et ces nombreuses histoires à rebondissements ; Et surtout Laure pour toute l'aide, le soutien, les corrections d'orthographe et le glouglou... Je remercie ceux arrivés en même temps que moi : Maxime TDM et Luis pour les calix à Rennes... Et enfin tous les autres : Sébastien le nancéien (what else...) ; Andréa ; mais principalement à Joanna pour l'entraide, le soutien mutuel, les corrections d'anglais et tout le reste ! Je souhaite également remercier la seule stagiaire qui s'intéresse à l'électrochimie, aux UME et au SECM : Justine, merci pour les électrodes, ta motivation et ton enthousiasme.

Je souhaite également remercier les personnes qui m'ont aidé avant l'arrivée sur Rennes. D'abord, à Mathieu Etienne pour m'avoir initié à la recherche, à l'électrochimie et au SECM. C'est lors de ces stages au LCPME que j'ai commencé à apprécier ce travail de chercheur. Je remercie également Alain Walcarius pour l'aide apportée notamment lors de ma recherche de thèse.

Je tiens aussi à saluer tous ceux que j'ai rencontré lors de ces 10 ans d'études, ceux avec qui j'ai étudié, j'ai fait la fête, j'ai ramé, j'ai pris un (ou plein) de « petits » verres... Notamment Emilie et Estelle qui m'ont invité à la première de la longue série de mes soirées étudiantes à Nancy. A toute la (K) « famille », Kabriol et Tarpfette pour tout ce que l'on a vécu ensemble... mes fillot(te)s (Ptit suisse, Avrel, PiePlet, Dewey et Pumba) pour la confiance que vous m'avez donné et la joie de vous connaître et tous les autres pour ces soirées inoubliables (enfin presque...).

Comme il est d'usage en recherche, je me dois également de remercier les partenaires financiers de ces études : mes parents ! Un énorme merci à vous deux pour le soutien nécessaire à la réalisation de mes projets professionnels, mais aussi personnels. Vous m'avez toujours laissé libre de faire mes propres choix, et j'en arrive ici... alors c'est plutôt bien joué !

Et enfin, je ne sais pas comment exprimer toute ma reconnaissance à Sophie. Même si la période finale de la thèse n'a pas été des plus joyeuses, tu as tout de même été présente durant ces trois dernières années, depuis l'éloignement des débuts jusqu'à la correction de ce manuscrit. Je t'embrasse fort.

Je finirais ces remerciements par une petite pensée pour toutes les électrodes mortes pour la science, lors de mes sursauts, manque d'attention ou autres situations désastreuses... Sans elles tous ces articles n'auraient pas pu être publiés !

Pour toutes les personnes que j'aurai oubliées, à cause de ma mémoire un peu « tête en l'air », je m'en excuse et je les remercie de ne pas m'en tenir rigueur.

Merci à tous !

Et en route vers de nouvelles aventures...

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1. De la microélectrode vers le microscope électrochimique	5
1.1. Les microélectrodes.....	7
1.1.1. Passage de la macro à la microélectrode.....	8
1.1.2. L'état stationnaire.....	10
1.1.3. Voltamétrie cyclique avec les UMEs.....	12
1.1.4. Chronoampérométrie.....	13
1.1.5. Conclusion.....	16
1.2. Le microscope électrochimique (SECM).....	18
1.2.1. Le principe de fonctionnement du SECM.....	18
1.2.2. Les modes d'opérations du SECM.....	19
1.2.3. Positionnement de l'électrode-sonde.....	23
1.3. Analyse de surface.....	25
1.3.1. Cinétique de régénération.....	25
1.3.2. Image chimique.....	28
1.3.3. Modification localisée.....	29
1.3.4. Conclusion.....	31
1.4. Objectifs de la thèse.....	32
Chapitre 2. Développement méthodologique	
du microscope électrochimique.....	35
2.1. Positionnement de l'électrode-sonde.....	37
2.1.1. Un médiateur irréversible : l'anthracène.....	38
2.1.2. Un nouveau système de positionnement.....	40
2.1.3. Conclusion.....	46
2.2. Utilisation de sondes spécifiques.....	47

2.2.1. Le transfert d'électron relayé.....	47
2.2.1.1. Les sels d'aryles diazonium.....	47
2.2.1.2. La post-fonctionnalisation.....	50
2.2.1.3. Analyse de surfaces fonctionnalisées par une entité redox.....	51
2.2.2. La perméabilité.....	53
2.2.2.1. Les catéchols comme médiateurs redox en SECM pour l'étude de surfaces carbonées.....	54
2.2.2.2. Formation de monocouche organique sur des substrats de carbone.....	59
2.2.2.3. Etude SECM de monocouches greffées sur substrat carboné.....	61
2.2.2.4. Application : « message caché ».....	63
2.2.3. Les dendrimères comme médiateur redox.....	65
2.2.4. Conclusion.....	72
2.3. SECM transitoire.....	74
2.3.1. Mise en place du système.....	75
2.3.2. Etude sur surface « test ».....	76
2.3.3. Conclusion.....	79
2.4. Conclusion du chapitre 2.....	80
Chapitre 3. Etude de surfaces fonctionnalisées par microscope électrochimique.....	82
3.1. Etudes de monocouches mixtes.....	84
3.1.1. Les calixarènes.....	84
3.1.2. Analyses SECM.....	85
3.1.3. Conclusion.....	88
3.2. Les « quantum rods ».....	89
3.2.1. Etudes électrochimiques classiques.....	89
3.2.2. Analyses en microscopie électrochimique.....	92

3.2.3. Effet de la concentration du médiateur redox.	94
3.2.4. Effet du donneur d'électrons.	96
3.2.5. Effet du potentiel du médiateur redox.	96
3.2.6. Conclusion.	99
3.3. Récepteurs anthracènes.	101
3.3.1. Visualisation des modifications.	102
3.3.2. Micro-structuration par photolithographie.	105
3.3.3. Conclusion.	106
3.4. Conclusion du chapitre 3.	108
Chapitre 4. Lire et écrire avec le microscope électrochimique.....	109
4.1. La réaction de Huisgen et l'électrochimie.	111
4.2. Visualisation de la SAM par SECM.	113
4.3. Visualisation de la SAM post-fonctionnalisée.	116
4.4. Couplage « électro-click » localisé.....	119
4.5. Couplage « auto électro-click » localisé.	124
4.6. Conclusion du chapitre 4.	126
4.7. Perspectives.	127
Conclusion générale et perspectives	129
Références	133
Abréviations	140
Annexes.....	I

Introduction générale

La microscopie électrochimique (SECM : Scanning ElectroChemical Microscopy) est une méthode d'analyse qui fait partie des microscopies à sonde locale, tout comme la microscopie à effet tunnel ou la microscopie à force atomique. La différence entre ces microscopies est la sonde utilisée. Pour le SECM, la sonde est une électrode de petite taille ($< 30 \mu\text{m}$) appelée ultramicroélectrode (UME). Grâce aux avancées dans l'utilisation de ces UME, cette technique analytique a débuté en 1986 avec les groupes de Engstrom^[1] et de Bard^[2] en parallèle. La méthodologie n'a depuis cessé d'évoluer. Évoluer dans le domaine d'application, puisque le SECM peut être utilisé pour l'analyse de surface, les mesures de cinétique, la modification localisée, l'étude de système biologique et bien d'autres utilisations.^[3] Mais aussi évoluer dans le domaine technologique, traduit par les développements méthodologiques et instrumentaux.

La première partie de ce manuscrit concerne le développement méthodologique du SECM pour l'analyse de surfaces fonctionnalisées. Le premier challenge de l'expérimentateur est de positionner l'électrode-sonde le plus précisément possible. Ce problème bien connu du positionnement absolu d'une pointe SECM vis à vis du substrat fait encore aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches.^[4] Nous nous sommes intéressés à cette problématique en cherchant une procédure facile à mettre en œuvre qui peut être utilisée quelque soit la surface. L'idée est d'utiliser une courbe d'approche qui reste identique et qui est bien connue. Nous avons pensé à un médiateur irréversible qui n'a pas la possibilité de se régénérer sur le substrat car le radical électro-généré à l'électrode-sonde est très instable. Cette stratégie peu coûteuse ne nécessite pas de module supplémentaire non-électrochimique.

Le microscope électrochimique permet l'observation de propriétés physico-chimiques d'une surface, comme les cinétiques de transfert électronique^[5] ou les phénomènes de transport dans une couche déposée sur une surface (isolante ou conductrice). Le choix du médiateur est alors capital pour l'observation des propriétés physico-chimiques. Cependant, ces médiateurs redox n'ont pas toujours les caractéristiques requises pour être utilisés en SECM (un transfert d'électron lent, une passivation de l'électrode-sonde...). Ainsi, les molécules classiquement utilisées en SECM sont souvent de simples couples redox dits à « sphère externe » (par exemple le ferrocène ou ses dérivés) qui sont peu spécifiques. Il peut donc être difficile de différencier la nature du transport de charge à l'intérieur d'un film (transfert d'électron relayé, perméabilité ou effet tunnel).^[6] Dans cet objectif, nous avons souhaité montrer l'intérêt de médiateurs spécifiques, comme les catéchols ou les dendrimères redox.

Nous avons également souhaité travailler la méthodologie d'un mode d'opération du SECM : le mode SECM transitoire. Ce mode consiste à enregistrer des chronoampérométries à différentes distances électrode-sonde/surface. Bien que la théorie existe quasiment depuis le début du SECM (1991)^[7], ce mode n'est pas très utilisé. Il est principalement utilisé pour la détermination de coefficient de diffusion^[8] ou pour la modification localisée de surface^[9]. Nous souhaitons utiliser le SECM transitoire afin d'analyser des surfaces fragiles qui peuvent être dégradées si le SECM est utilisé sur une longue période (enregistrement de courbes d'approche SECM par exemple). Il a alors été nécessaire de développer l'installation du montage expérimental et d'effectuer la vérification de ce montage avec des surfaces dont le comportement est connu (une surface isolante et une surface conductrice).

La deuxième partie de ce manuscrit s'est portée sur l'utilisation du SECM afin d'analyser trois surfaces fonctionnalisées. La première est un substrat d'or modifié grâce aux sels d'aryles diazonium.^[10] Ces ions $Ph-N_2^+$ permettent le greffage par la formation d'un radical aryle lorsqu'il est réduit. Cette technique de greffage a été utilisée pour l'étude de composés plus complexes, les calixarènes. Lors de la synthèse de ces molécules, il a été greffé quatre fonctions $-CF_3$ ou $-COOH$ sur un calixarène. La formation de couches mixtes avec ces deux calixarènes ayant une fonction terminale différente a été étudiée en SECM. La deuxième surface est une surface de verre sur laquelle il a été déposé des nanoparticules. Ces nanobâtonnets, appelé QRs (« quantum rods ») permettent la formation de paires électrons-trous lorsqu'ils sont photo-excités. Il est ainsi possible de détecter les électrons photo-induits grâce à des techniques électrochimiques. Les QRs sont généralement déposés sur une surface conductrice, généralement une électrode de carbone. Le risque d'utiliser une électrode de carbone est d'avoir une photoémission d'électrons qui pourrait fausser l'analyse du comportement électrochimique des QRs. L'utilisation du SECM autorise le dépôt de QRs sur une surface isolante. Cet avantage permet de s'assurer que la réponse du courant est uniquement due aux QRs. La dernière surface est un substrat de silicium modifié par un récepteur anthracène. Ce récepteur peut être sous deux formes, ouverte ou fermée qui donnera une réponse SECM différente selon sa forme.

Enfin dans la dernière partie de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à l'écriture et la lecture d'une couche organique grâce à la sonde du SECM. La technique de modification du substrat métallique est la formation de monocouche auto-assemblée ou SAM (self-assembled monolayer). L'écriture se fait par une modification localisée grâce au couplage de Huisgen.^[11] A. J. Bard *et al.* ont déjà prouvé la faisabilité d'une telle expérience.^[12]

Cependant la surface utilisée est une surface de verre, isolante, et la lecture de la modification s'effectue via le greffage de groupements fluorophores. F. Bedioui *et al.* se sont également servis de cette réaction pour faire de la modification localisée mais sur une surface de carbone.^[13] Cette fois la lecture de la modification s'effectue via le greffage d'une entité électrochimique. Contrairement aux précédents travaux, nous avons souhaité que la lecture se fasse également avec le SECM et dans les conditions où le substrat n'est pas connecté électriquement, afin de ne pas risquer la détérioration de la couche organique. Nous avons, dans un premier temps, cherché les conditions idéales pour effectuer la modification de surface, puis l'utilisation d'un complexe de cuivre modifié avec le greffage d'un groupement alcyne vrai permettant l'observation de l'effet de la fonctionnalisation de la surface par le catalyseur du couplage de Huisgen.

Chapitre 1. De la microélectrode vers le microscope électrochimique

Les travaux, effectués dans le cadre de cette thèse, s'inscrivent dans la thématique du développement et de l'utilisation du microscope électrochimique (SECM : Scanning ElectroChemical Microscopy) pour analyser des surfaces fonctionnelles. La microscopie électrochimique est une méthode d'analyse qui fait partie des microscopies à sonde locale, tout comme la microscopie à effet tunnel (STM) ou la microscopie à force atomique (AFM). La différence entre ces microscopies est la sonde utilisée. Dans le cas du SECM, la sonde est une électrode de petite taille ($< 30 \mu\text{m}$) appelée ultramicroélectrode (UME). Grâce aux avancées dans l'utilisation de ces UME, Cette technique analytique a pu voir le jour en 1986 grâce aux travaux des groupes de Engstrom^[1] et de Bard^[2] en parallèle. La méthodologie n'a depuis cessé d'évoluer. Évoluer dans le domaine d'application, puisque le SECM peut être utilisé pour l'analyse de surface (topologie, réactivité), les mesures de cinétique (réaction chimique, réaction impliquant un transfert électronique), la modification localisée, l'étude de système biologique et bien d'autres utilisations.^[3] Mais aussi évoluer dans le domaine technologique, traduit par les développements méthodologiques et instrumentaux.

1.1. Les microélectrodes.

Le processus électrochimique est un changement d'état d'oxydation d'une espèce redox selon $Ox + e^- \rightarrow Red$ ou inversement. Cette réaction peut être contrôlée par un conducteur appelé électrode. La taille de celle-ci est classiquement de l'ordre du millimètre. Avec les années, les techniques d'électrochimie ont évolué de plus en plus, que ce soit pour une étude cinétique ou simplement pour la détection d'espèces redox. Cependant, au début du siècle dernier, peu d'études ont été menées sur la réponse du courant en fonction de la taille et de la géométrie de l'électrode. Seule la proportionnalité directe entre la taille de l'électrode et le signal mesuré a été regardée.^[14, 15] Le développement de la polarographie (technique utilisant une goutte de mercure comme électrode^[16]) a pu mettre en évidence une relation entre le courant mesuré et la forme de l'électrode (taille et géométrie). En 1937, Mac Gillavry et Rideal ont, pour la première fois, montré l'existence d'une relation entre la taille de la goutte de mercure et les propriétés électrochimiques.^[17] En 1941, Laitinen et Kolthoff ont introduit une électrode de platine pour l'analyse en polarographie.^[18] Les voltamogrammes obtenus montrent un courant stationnaire, qu'ils ont interprétés comme étant une conséquence de la convection naturelle et n'ont pas relié cela à la taille ou la géométrie de l'électrode. C'est seulement dans le milieu des années 1960 qu'il a été montré que la mesure du courant par rapport au temps sur de petites électrodes disques n'est pas influencée par la convection.^[15] Ces phénomènes ont été expliqués comme étant le résultat des effets de bord à cause de la taille des électrodes.^[19] Plus tard, la première étude sur les propriétés et les perspectives des voltamogrammes sur des électrodes de petites tailles a été faite par Wightmann, en 1981.^[20] Ce qui lui a permis d'effectuer des expériences de voltamétrie haute vitesse avec ce genre d'électrode, en 1984.^[21] Ces expériences permettent, par exemple, des mesures cinétiques de radical cation instable.^[22, 23]

Le concept d'ultramicroélectrode (UME) est maintenant largement accepté dans la littérature. Cependant, il n'est pas aisé de définir exactement une UME. Il n'est pas nécessaire que tous les paramètres dimensionnels la constituant soient très petits. En principe, seulement un seul paramètre géométrique doit être de l'ordre du micromètre (inférieur à 20-30 μm). Le terme « nanode » est utilisé pour des électrodes de diamètre inférieur à 1 μm . Ce type d'électrode est utilisé dans plusieurs domaines, comme la recherche médicale ou biologique, l'analyse électrochimique ou encore l'étude de mécanismes réactionnels.^[15]

Il existe plusieurs types d'UME, mais la plus utilisée est celle de forme disque (cf. figure 1).^[15, 24] Ce constat est dû à la relative facilité de fabrication des UMEs de cette forme. Elle consiste en l'encapsulation d'un fil métallique ou de carbone autour d'un capillaire en verre ou en plastique. Cette étape se fait généralement en scellant le verre avec le fil conducteur par chauffage puis le capillaire est étiré pour former deux UMEs.^[25, 26] La surface de l'UME est ensuite polie mécaniquement afin d'obtenir une électrode de forme disque.

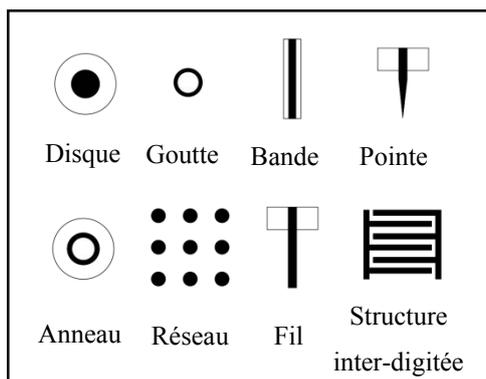


Figure 1. Formes typiques d'ultramicroélectrodes existantes.

1.1.1. Passage de la macro à la microélectrode.

En principe, les expériences réalisées avec une microélectrode sont similaires à celles qui utilisent une macroélectrode. Les électrodes sont plongées dans une solution électrolytique sans agitation et un potentiel dépendant, ou non, du temps est appliqué. Ce qui entraîne l'oxydation ou la réduction d'une espèce électroactive par le transfert de charge hétérogène à l'interface métal-solution. Par exemple, dans le cas d'une oxydation, c'est le transfert d'électron de l'espèce redox vers l'électrode. Le transport de masse est alors régi seulement par la diffusion.^[15] Les deux autres modes de transport, migration et convection, sont négligés. En effet, la grande majorité des expériences en électrochimie se font en présence d'un large excès de sel de fond (généralement 100 fois plus concentré que l'espèce électroactive) qui assurera la migration des espèces en solution. La convection peut être négligée grâce à une absence d'agitation et des temps de manipulation courts.

Cependant, il est possible de différencier trois cas limites de diffusion, qui dépendent de la taille de l'électrode et du volume de la solution électrolytique. Le premier cas, et le plus simple, est lorsqu'une électrode est en contact avec une fine couche d'électrolyte (en anglais « thin layer cell »), ainsi le ratio volume de solution (V) sur l'aire de l'électrode (A) est très

petit. Dans ces conditions, le transport de masse dans la cellule est négligeable. Ainsi, il ne peut pas y avoir de gradient de diffusion qui s'instaure. Lorsque le rapport V/A augmente, nous nous approchons de la situation classique avec une macroélectrode où la diffusion est plane et semi-infinie, pour ensuite tendre vers le cas de figure où V/A est très grand et la diffusion devient dépendante de la taille et de la géométrie de l'électrode (cf. figure 2).

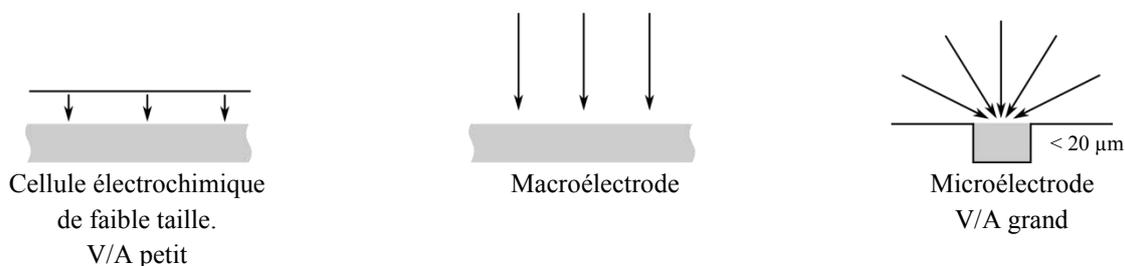


Figure 2. Schéma des trois cas limites de transport de masse par diffusion dans une cellule électrochimique : a. dans une cellule à couche mince, b. sur macroélectrode, c. sur ultramicroélectrode. Le ratio V/A augmente de gauche à droite.^[15]

Cette différenciation est bien visible lors d'une expérience de voltamétrie cyclique. Dans le premier cas, où la cellule électrochimique est une couche fine, les vagues anodiques et cathodiques sont alors parfaitement symétriques (cf. figure 3a). Les espèces redox en solution sont toutes oxydées lors du balayage vers les potentiels positifs. Nous observons une augmentation du courant d'oxydation puis une chute du courant lorsque les espèces sont toutes sous leurs formes oxydées. Le processus inverse donne un résultat similaire, ce qui explique la symétrie du voltamogramme. Avec une macroélectrode, le courant augmente avec le potentiel jusqu'à un maximum puis redescend vers un palier (cf. figure 3b). Dans le cas d'un système redox réversible, l'inversion du potentiel donne un phénomène similaire sauf que les potentiels aux maximums de courant (E_p) sont différents, l'écart entre ces deux potentiels (ΔE_p) est de $0,06/n$ (où n est le nombre d'électrons échangés). Avec l'UME, le voltamogramme obtenu est une courbe intensité-potential dans des conditions stationnaires, comme la courbe qui est obtenue avec une électrode tournante (cf. figure 3c). Dans ces conditions, la couche de diffusion est contrôlée et devient indépendante du temps. Nous obtenons ainsi un plateau de diffusion.

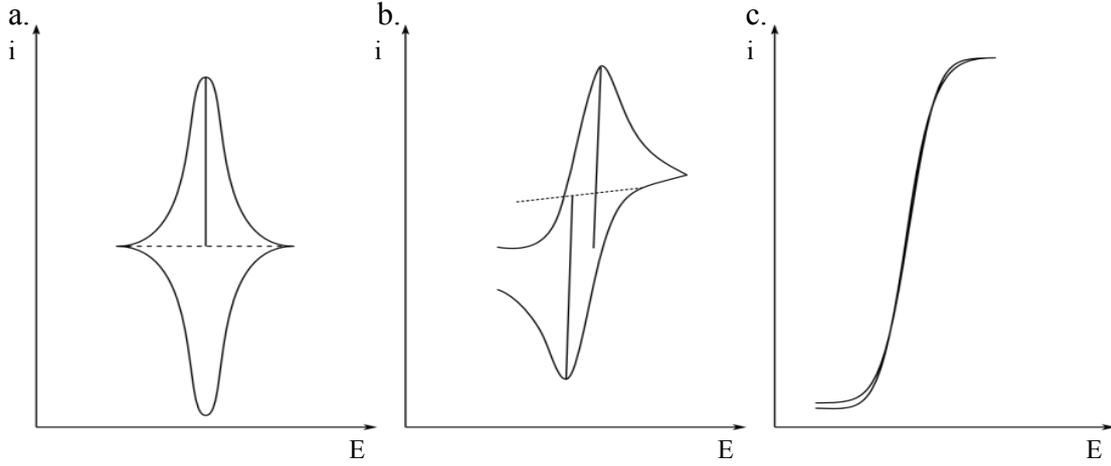


Figure 3. Courbes intensité-potentiel théoriques : a. dans une cellule à couche mince, b. pour une diffusion plane semi-infinie, c. pour une diffusion hémisphérique semi-infinie à une UME de forme disque. Le ratio V/A augmente de gauche à droite. Figure adaptée de la référence [15].

1.1.2. L'état stationnaire.

Nous avons vu que le flux de particules est régi par la diffusion des espèces redox en solution. Il est alors possible d'utiliser les lois de Fick (cf. équation (1)) avec des conditions limites et initiales décrites dans les équations (2) à (4) pour une électrode de forme disque plan.

$$\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (1)$$

$$c(x, 0) = c^\circ \quad (2)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = c^\circ \quad \text{pour } t > 0 \quad (3)$$

$$c(0, t) = 0 \quad (4)$$

L'équation de diffusion dans l'état stationnaire devient alors :

$$\frac{\delta^2 c}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

De cette équation, ainsi que des conditions limites, Y. Saito^[27] a pu exprimer la concentration en fonction des deux coordonnées cylindriques (r et z) grâce à une résolution de l'équation différentielle qui est de type « équation de Bessel ».

$$c^\circ - c = \frac{2c^\circ}{\pi} \tan^{-1} \frac{a}{\sqrt{\frac{1}{z} \{ (r^2 + z^2 - a^2) + \sqrt{(r^2 + z^2 - a^2)^2 + 4z^2 a^2} \}}} \quad (6)$$

A la surface de l'électrode (en $z = 0$), Y. Saito a obtenu:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{2c^\circ}{\pi} \frac{1}{\sqrt{a^2-r^2}} \quad (7)$$

Par conséquence, la quantité d'espèces redox qui diffuse depuis la surface totale de l'électrode, Q, est donnée par :

$$Q = 4Dc^\circ \int_0^a \frac{r}{\sqrt{a^2-r^2}} dr = 4aDc^\circ \quad (8)$$

Ainsi, en multipliant Q par nF, nous obtenons le courant de diffusion :

$$i = 4naFDc^\circ \quad (9)$$

Cette équation est, encore aujourd'hui, l'une des plus importantes pour les applications des microélectrodes. Elle montre bien que le courant stationnaire n'est dépendant que des conditions expérimentales : électrode, couple redox et solution utilisée.

A partir de l'équation (6), il est possible de tracer les lignes d'équiconcentration autour de l'électrode disque (cf. figure 4). Nous remarquons alors que les lignes proches de la surface de l'électrode sont de formes ellipsoïdales et deviennent petit à petit de formes hémisphériques plus nous nous éloignons de la surface.^[27] Ce phénomène est dû aux effets de bord qui deviennent de plus en plus important en s'éloignant du centre de l'électrode. Proche de l'électrode, la diffusion prépondérante est perpendiculaire à la surface de l'électrode, comme pour une macroélectrode. Les effets de bord sont alors négligeables. En revanche, loin du centre de l'électrode, ces effets deviennent trop importants et nous retrouvons une diffusion hémisphérique.^[20]

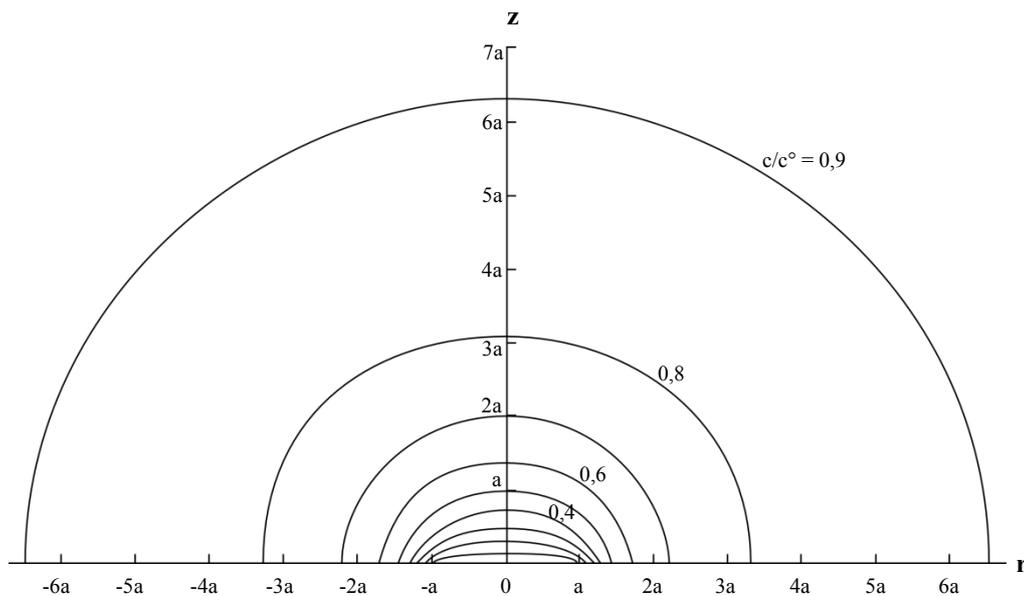


Figure 4. Distribution de la concentration autour d'une UME de géométrie « disque ».^[27]

Ce phénomène d'effets de bord est également visible lorsque nous étudions la mesure du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) ou que l'on fait varier la vitesse de balayage dans une expérience de voltamétrie cyclique.

1.1.3. Voltamétrie cyclique avec les UMEs.

Cette technique consiste à enregistrer le courant à l'électrode de travail en imposant une rampe linéaire de potentiel en fonction du temps, ensuite cette rampe de potentiel est inversée afin de former un cycle. La vitesse de balayage (pente de la rampe de potentiel) a alors une forte influence sur le voltamogramme. Une étude du courant en fonction de la vitesse de balayage permet, par exemple, la détermination de mécanismes réactionnels. Avec les microélectrodes, nous avons vu que les voltamogrammes obtenus sont les mêmes qu'avec des électrodes tournantes. Dans le cas d'une électrode tournante, la couche de diffusion devient rapidement stationnaire par l'établissement du régime convectif constant. Dans le cas des UMEs, l'état stationnaire est simplement causé par l'établissement du régime diffusif. Il est donc clair que si nous augmentons la vitesse de balayage, le régime diffusif n'aura pas le temps de s'établir.^[20] La figure 5 montre quatre voltamogrammes à différentes vitesses de balayage. Nous observons bien un plateau de diffusion pour les faibles vitesses de balayage puis, petit à petit, nous retrouvons un voltamogramme classique comme sur macroélectrode. Cet effet s'explique par le fait que le régime stationnaire n'a pas le temps de s'instaurer. Plus la vitesse de balayage est élevée, plus le système restera dans le cas d'une diffusion plane. Les effets de bord n'ont pas le temps d'être suffisamment important pour en voir les conséquences sur le courant mesuré.

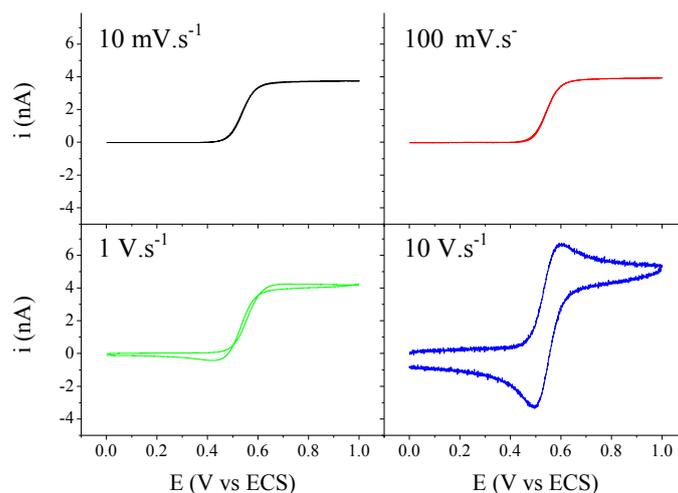


Figure 5. Voltamogrammes cycliques sur une électrode de platine de 10 μm de diamètre dans une solution de ferrocène ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + nBu_4NPF_6 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans du dichlorométhane à quatre vitesses de balayage différentes : a. 10^{-2} V.s^{-1} , b. 10^{-1} V.s^{-1} , c. 1 V.s^{-1} , d. 10 V.s^{-1} .

Avec une macroélectrode, il n'est pas possible de réaliser des expériences à très haute vitesse de balayage, car les effets de la chute ohmique deviennent trop importants et le signal faradique est perdu. Cependant, la chute ohmique est inversement proportionnelle à la taille de l'électrode.^[21, 28] Il est ainsi possible de réaliser des expériences à très haute vitesse de balayage avec une UME, plus d'un million de Volt par seconde.^[21, 29, 30] Moduler la vitesse de balayage en voltamétrie cyclique permet d'avoir le contrôle de l'épaisseur de la couche de diffusion ($\delta \propto \sqrt{DRT/Fv}$) et par conséquent de la durée de l'expérience électrochimique ($\tau \approx RT/Fv$).^[31] Augmenter la vitesse de balayage revient donc à regarder les réactions redox aux temps très courts. Ce temps correspond à la partie transitoire d'une chronoampérométrie, avant que l'UME soit dans un état stationnaire.

1.1.4. Chronoampérométrie.

La chronoampérométrie consiste en l'enregistrement du courant en fonction du temps en appliquant un potentiel constant suffisamment positif (ou négatif) pour oxyder (ou réduire) une entité redox. La figure 6 illustre un chronoampérogramme enregistré avec une UME. Celui-ci peut être découpé en trois parties : la partie transitoire, où le courant décroît fortement ; la partie stationnaire, où le courant devient constant ; et la partie intermédiaire, qui fait le lien entre ces deux parties.

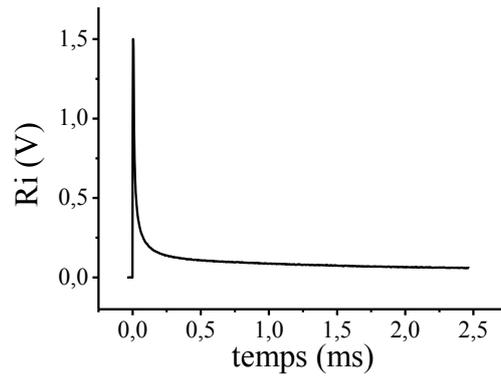


Figure 6. Chronoampérométrie enregistrée sur une UME en platine de 10 μm de diamètre dans une solution de ferrocène ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'ACN, en appliquant un potentiel à l'UME de 0,6 V vs Ag/AgNO₃ à $t = 0$ s.

C. Amatore *et al* ont ainsi défini un diagramme de prédominance du transport de masse des espèces qui tient compte de ces trois parties du chronoampérogramme.^[32] Il faut aussi ajouter une dernière possibilité, le transport de matière peut se faire par convection naturelle. Trois domaines sont alors possibles : la convection naturelle, la diffusion planaire (partie transitoire) et la diffusion hémisphérique (état stationnaire) (cf. figure 7). La convection naturelle peut être définie comme un écart des conditions purement diffusives (lois de Fick). Il est ainsi possible d'évaluer un coefficient de diffusion apparent, D_{app} , tel que :

$$D_{app} = D \left(1 + 1,522 \left(\frac{z}{\delta_{conv}} \right)^4 \right) \quad (10)$$

Il est alors introduit la notion d'épaisseur de couche de convection naturelle, δ_{conv} . C'est le seul paramètre qui permet de prendre en compte les effets du transport par convection naturelle. Il peut être estimé avec les techniques électrochimiques classiques qui mesurent le coefficient D , qui sera alors D_{app} . Ce paramètre dépend de nombreux facteurs, malheureusement, difficilement contrôlables comme le gradient de température, les mouvements de la cellule, etc... La couche de convection naturelle est de l'ordre de grandeur de la centaine de micromètre. La diffusion purement planaire correspond à une diffusion qui est uniquement perpendiculaire à la surface de l'électrode. Les effets de bord, dus à la diffusion parallèle à l'électrode, sont alors négligés. Si le temps d'expérience augmente ou si la taille de l'électrode diminue, ces effets deviendront trop importants et ne pourront plus être négligés. La diffusion des espèces sera alors hémisphérique. En diffusion planaire, le courant dépend alors du temps selon la loi de Cottrell^[15, 33] (cf. équation (11)), après l'électrode sera en régime stationnaire.

$$i_{planaire} = \frac{nFAc^{\circ}}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (11)$$

En utilisant la formulation de Nernst, l'équation peut aussi s'écrire

$$i_{planaire} = \frac{nFAc^{\circ}}{\delta} \quad (12)$$

avec $\delta = \sqrt{\pi Dt}$, qui correspond à la couche de diffusion.

Les différentes zones de transport de masse sont alors définies avec l'égalité des courants selon le mode prédominant (courbe en pointillé sur la figure 7). Cependant, il est clair que le passage d'un état vers un autre est continu. C'est pourquoi les délimitations des zones ont été effectuées à $\pm 10\%$ (trait plein sur la figure 7).

Le passage de la diffusion planaire à la diffusion hémisphérique peut se calculer en égalisant le courant des équations (9) et (11).

$$i_{planaire} = i_{hemispherique} \quad (13)$$

$$\frac{nFADc^{\circ}}{\sqrt{\pi Dt_{es}}} = 4naFDc^{\circ} \quad (14)$$

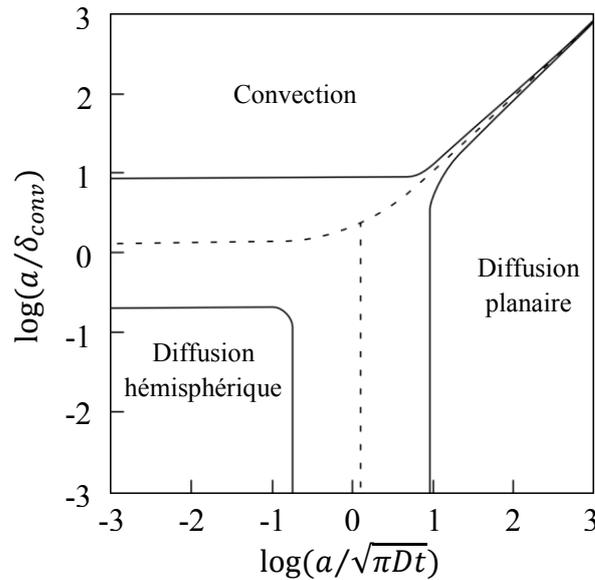


Figure 7. Diagramme de zone des trois différentes possibilités de transport de masse selon la taille de l'électrode et le temps d'électrolyse.

Grâce à ce diagramme de zone, il est possible de savoir, en fonction de la taille de l'électrode et de la durée de l'expérience, quel type de transport de masse s'établira à une UME. Nous remarquons donc qu'une électrode dont le diamètre est supérieur à $25 \mu\text{m}$, aura une part de convection naturelle lors du transport de masse.^[32] Le temps minimum, t_{es} , pour

que le régime stationnaire soit observé, peut également être calculé. Dans ce cas, nous aurons :

$$\log\left(\frac{a}{\sqrt{\pi D t}}\right) < -0,75 \quad (15)$$

La valeur de t_{es} sera donc :

$$t_{es} = \frac{a^2}{10^{-1,5}\pi D} \quad (16)$$

Le tableau 1 montre la valeur de t_{es} en fonction de différentes valeurs du rayon de l'électrode disque (a). Il est à noter que nous retrouvons bien l'établissement rapide de l'état stationnaire pour des électrodes de taille micrométrique. De plus, pour les électrodes millimétriques, le temps minimum pour atteindre le régime stationnaire est bien trop long, et il est impossible d'avoir un transport de masse purement diffusif.

Tableau 1. Temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire en fonction de la taille de l'électrode utilisée.

Rayon de l'électrode en μm	t_{es} en s
1	0,01
5	0,25
25	6,3
1 cm	280 h

1.1.5. Conclusion.

Le transport de masse avec une microélectrode est principalement régi par la diffusion. Cette diffusion hémisphérique s'établit en régime stationnaire après un certain temps qui dépend de la taille et de la géométrie de l'électrode. Plus l'électrode est petite, plus le courant sera rapidement indépendant du temps. Ce contrôle de la couche de diffusion permet d'obtenir des voltamogrammes cycliques similaires à ceux obtenus avec une électrode tournante. L'utilisation de microélectrodes est maintenant très développée, par exemple, pour la détermination de mécanismes réactionnels ou en chimie analytique. L'une des principales applications est l'exploitation de la petite taille de l'électrode. Cette propriété permet de réaliser des mesures électrochimiques dans des volumes restreints. Une des premières

utilisations des UMEs a eu pour but de déterminer la présence et la concentration d'oxygène dans les cellules vivantes.

Ces petites électrodes sont aussi à l'origine du développement du microscope électrochimique. En effet, la base de cette technique électrochimique repose sur la mesure du courant lorsque le champ de diffusion hémisphérique d'une UME interagit avec une surface.

1.2. Le microscope électrochimique (SECM).

1.2.1. Le principe de fonctionnement du SECM.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électrochimique est basé sur l'utilisation des propriétés spécifiques des UMEs. La microscopie électrochimique est une microscopie à sonde locale, comme l'AFM (microscopie à force atomique) ou la STM (microscopie à effet tunnel), appelée SECM (« Scanning ElectroChemical Microscopy »). R. Engstrom *et al* furent les premiers à proposer d'utiliser les UMEs en microscopie. Ils avaient pour objectif la détection de la couche de diffusion d'une macroélectrode.^[1] Simultanément, le groupe de A. J. Bard souhaitait faire de même pour examiner des surfaces conductrices ou semi-conductrices.^[2]

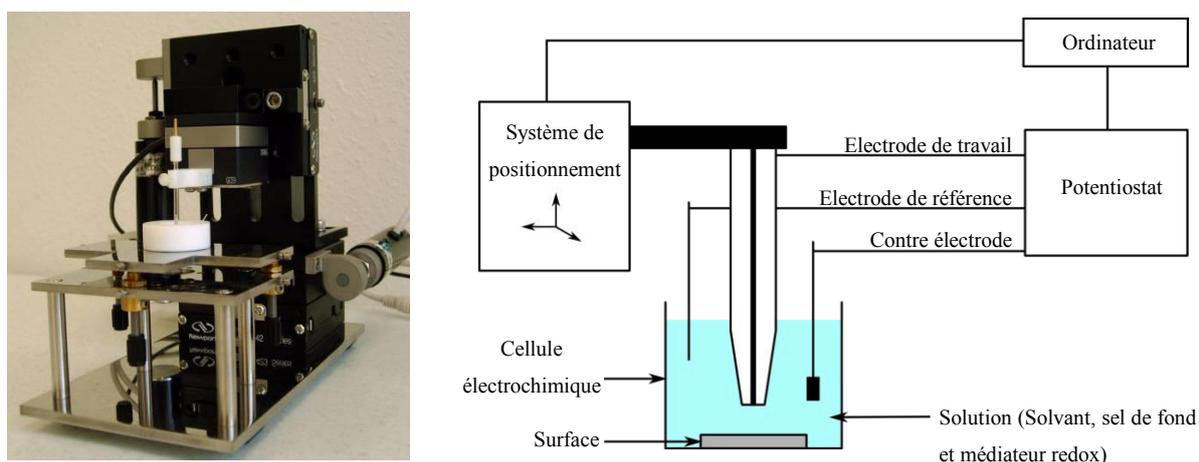


Figure 8.a. Photo d'un SECM commercial (CH instrument). **b.** Schéma d'un montage à trois électrodes d'un microscope électrochimique.

Lors d'expériences en SECM, l'UME est immergée dans une solution électrolytique avec une espèce redox couramment appelée « médiateur redox » et l'échantillon solide à analyser est déposé au fond de la cellule, et généralement appelé « substrat ». Il est à noter que la grande majorité des études SECM s'intéressent à l'interface solide-liquide mais qu'il est aussi possible de sonder des phénomènes s'établissant au voisinage d'une interface liquide-liquide^[34, 35] ou même liquide-gaz^[35]. Comme il est d'usage lors d'une mesure électrochimique, l'électrode est disposée dans un montage classique à trois électrodes avec une électrode de référence, qui permet le contrôle du potentiel appliqué à la microélectrode et d'une contre-électrode, qui permet la mesure du courant. Le système est parfois relié à un

bipotentiostat dans le but de contrôler le potentiel du substrat en même temps que celui de l'UME. Mais il peut être tout aussi intéressant de ne pas connecter le substrat, dans ce cas, le système se trouve dans des conditions à circuit ouvert (ou « unbiased » en anglais). Enfin, l'électrode est placée sur un système de positionnement qui permet de la mouvoir dans les trois directions de l'espace (x, y, z) grâce à des moteurs pas-à-pas et/ou des éléments piézoélectriques (cf. figure 8).

Le principe de la SECM repose sur la mesure du courant d'oxydation ou de réduction d'une espèce redox en solution à l'UME (électrode-sonde), proche d'un échantillon à analyser (substrat). Le courant à l'électrode-sonde sera alors perturbé au voisinage de la surface à analyser, lorsque la couche de diffusion hémisphérique de l'UME rentre en interaction avec la surface à analyser. Cette zone (couche de diffusion de l'UME) est aussi appelée le cône de diffusion (cf. figure 9). Etant donné que la sonde du SECM est une UME, la résolution du microscope électrochimique sera limitée par la taille de celle-ci et sa sensibilité par le courant minimal pouvant être mesuré. Le courant mesuré est alors dépendant de la distance entre l'électrode et la surface, de la conductivité de la surface et de la réactivité (électro-)chimique de celle-ci.

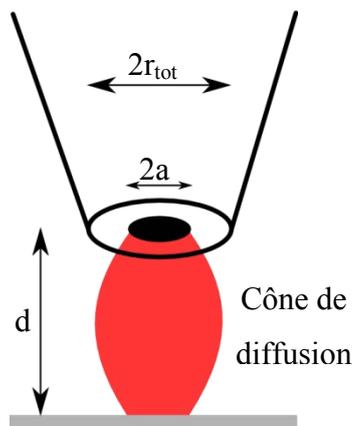


Figure 9. Interaction entre la couche de diffusion de l'UME et la surface de l'échantillon à analyser. La distance électrode/surface est notée d.

1.2.2. Les modes d'opérations du SECM.

Une multitude de modes d'utilisation du SECM a été décrite.^[36] Les deux modes SECM les plus utilisés dépendent essentiellement de la manière d'utiliser l'électrode-sonde : soit l'électrode-sonde détecte une ou plusieurs espèces redox ou soit elle génère des espèces

électroactives. Le premier mode est appelé génération/collection, noté GC (cf. figure 10a). Il consiste en l'enregistrement du courant d'oxydation (ou de réduction) d'une espèce redox produite par le substrat. Dans ce cas, le mode est dit SG/TC (« Substrat Generation / Tip Collection »). Ce mode présente une moins bonne résolution que le mode régénération (voir plus loin) car elle est dépendante de la diffusion des espèces du substrat vers l'électrode-sonde. Cependant, il est d'un grand intérêt pour définir le profil de concentration d'une macroélectrode^[1] ou bien analyser des cellules biologiques déposées sur une surface inerte^[36], par exemple. Il est également envisageable de faire l'inverse (TG/SC, pour « Tip Generation / Substrat Collection »), où l'UME génère une espèce électroactive qui est détectée par le substrat. Ce mode rend obligatoire l'utilisation d'un montage à deux électrodes de travail (bipotentiostat), et de mesurer simultanément les courants au substrat (i_s) et à l'électrode-sonde (i_T). Il permet, par exemple, l'étude de réactions homogènes en solution.^[36] Il n'est pas nécessaire d'avoir une régénération de l'espèce redox entre l'électrode-sonde et l'échantillon. Ce cas de figure, fait appel à l'autre mode d'opération.

Pour ce deuxième mode d'utilisation, l'électrode-sonde va générer une espèce électroactive qui va diffuser vers la surface à analyser, interagir avec elle ou non, puis diffuser de nouveau vers l'électrode-sonde afin d'être re-détectée par celle-ci (cf. figure 10b). Ce mode d'utilisation est appelé mode régénération ou bien mode « feedback ». Celui-ci est énormément utilisé pour l'analyse de surface.^[24]

Le mode feedback peut alors être utilisé de deux façons différentes en microscopie électrochimique. Soit la distance électrode-sonde/surface est fixée puis la surface est balayée afin d'obtenir une image chimique de celle-ci. Soit le courant est mesuré en fonction de la distance électrode-sonde/surface afin d'obtenir une courbe d'approche SECM. Une des forces de cette microscopie consiste en l'analyse de ces courbes d'approche.

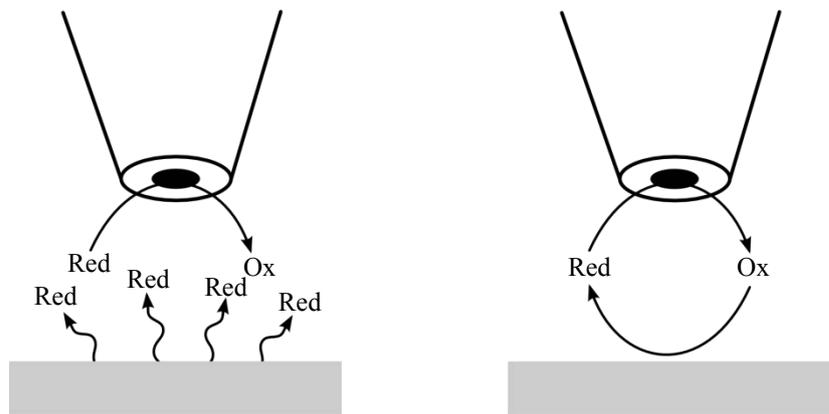


Figure 10. Schéma des deux principaux modes d'opération du SECM : a. le mode génération/collection (GC) et b. le mode régénération (feedback).

Dans la quasi-totalité des cas d'études en microscopie électrochimique, l'électrode-sonde est de géométrie disque. Ce qui implique que la diffusion de l'espèce électro-générée soit hémisphérique dès que la mesure du courant devient indépendante du temps (état stationnaire). Le but sera alors de quantifier la perturbation du courant mesuré à l'électrode-sonde lorsque la surface de l'échantillon à analyser interagira avec la couche de diffusion de la microélectrode. La notion de voisinage électrode/surface est ainsi introduite quand l'UME et l'échantillon peuvent interagir, c'est-à-dire à une distance de quelque fois le paramètre a (rayon de l'électrode, dans notre cas).^[24]

On observe deux cas limites selon la conductivité de la surface. Le premier est le cas d'une surface isolante, comme le verre. La couche de diffusion sera alors perturbée par la surface telle que représentée sur le figure 11a : la diffusion des espèces électroactives va être gênée lors de l'approche vers la surface à analyser : la diffusion sera contrainte. Ceci aura pour conséquence une diminution du courant de plus en plus importante au fur et à mesure que l'électrode-sonde s'approchera de la surface à analyser (cf. figure 12a). Ce phénomène est alors appelé « feedback négatif ». Le second cas limite est celui d'une surface parfaitement conductrice (comme une surface métallique). La diffusion sera alors toujours contrainte par la surface lorsque la distance électrode-sonde/surface sera faible mais dans ce cas il y aura aussi régénération de l'espèce électro-produite à l'UME à la surface. En effet, la concentration en espèce électroactive dans le cône de diffusion étant différente que sur le reste de la surface, une micro-pile en concentration se forme.^[3] Ceci a pour conséquence la régénération du médiateur redox sous l'électrode-sonde (cône de diffusion) et la réaction opposée s'effectue plus loin sur la surface (cf. figure 11b). La boucle de régénération ainsi formée ira de plus en plus vite plus la distance électrode-sonde/surface diminuera, car celle-ci est limitée par le

« temps de vol » du médiateur redox entre l'électrode et la surface (diffusion de l'espèce), et compensera aisément la diminution de courant due à la diffusion contrainte. Le courant sera de plus en plus important plus l'électrode-sonde approchera la surface à analyser (cf. figure 12b). Ce phénomène est appelé « feedback positif ».

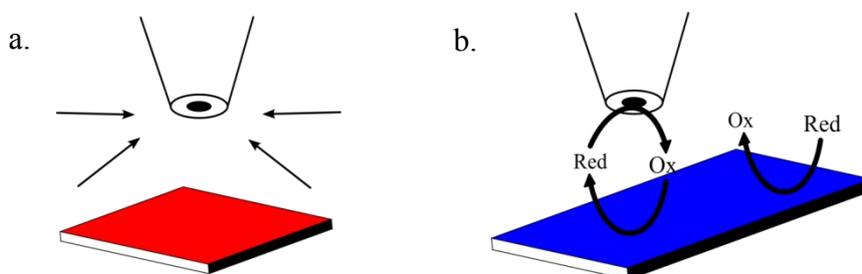


Figure 11. Schéma de principe de l'interaction entre la couche de diffusion de l'électrode-sonde et la surface d'un échantillon isolant (a) ou conducteur (b).

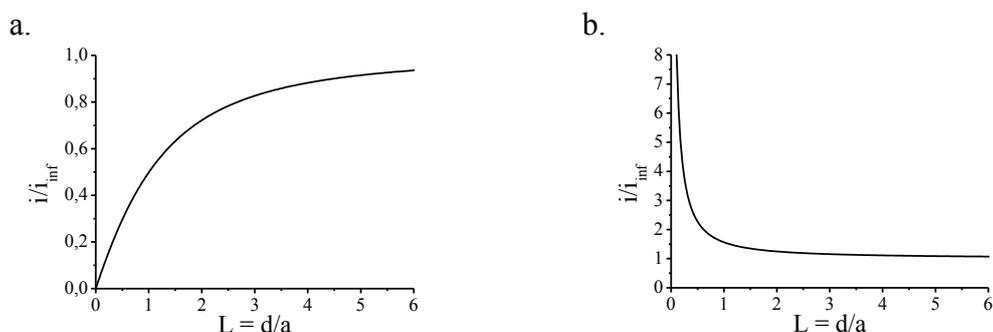


Figure 12. Courbes d'approche SECC théoriques sur une surface isolante : feedback négatif (a) et sur une surface conductrice : feedback positif (b).

Pour résumer, une boucle de régénération du médiateur redox va s'établir lorsque la couche de diffusion hémisphérique de l'UME sera au voisinage de l'échantillon à analyser. Ceci entraîne une perturbation, quantifiable, de la mesure du courant à l'UME. La courbe d'approche ainsi enregistrée dépendra de la cinétique de régénération du médiateur redox. Cependant avant de pouvoir faire l'analyse de ces courbes d'approche, il est primordial de connaître la distance absolue entre la surface et l'électrode-sonde, le plus précisément possible. En effet, ces courbes d'approche sont uniques seulement pour les feedback totalement négatif (aucune régénération en surface) et totalement positif (une régénération de cinétique infini). Les courbes intermédiaires ne peuvent pas être modélisées correctement sans connaître cette distance, notamment pour les courbes positives qui ont des courbures identiques.^[5]

1.2.3. Positionnement de l'électrode-sonde.

Le positionnement de l'électrode-sonde par rapport à la surface est une étape clé pour l'analyse de la surface que ce soit pour l'imagerie ou l'étude cinétique. Ce problème expérimental fait l'objet de nombreux travaux encore aujourd'hui.^[4, 37]

Une des manières la plus simple reste l'enregistrement du courant lorsque l'électrode-sonde s'approche de la surface jusqu'à la toucher. Dès que l'électrode-sonde entre en contact avec la surface, le courant n'évolue plus car l'électrode ne peut plus avancer. Il y a alors un point de rupture sur la courbe d'approche SECM, où le courant n'évoluera plus. Cependant cette méthode présente un risque physique car l'électrode-sonde peut être abîmée ou endommager la surface à analyser lorsque celle-ci entre en contact mécanique avec le substrat. De plus, la surface et l'électrode-sonde doivent être parfaitement parallèles pour obtenir le « zéro » absolue ($d = 0 \mu\text{m}$), ce qui est expérimentalement difficile à réaliser (cf. annexe pour la procédure de réglage du parallélisme). Pour résoudre ce problème, il est possible de modéliser la courbe d'approche SECM, mais il faut connaître les paramètres géométriques de l'électrode-sonde (a et R_g) et la réactivité du médiateur à la surface. Généralement les paramètres géométriques de l'électrode-sonde sont déterminés à l'avance (cf. annexe pour voir la procédure de détermination des paramètres a et R_g). En revanche, c'est rarement le cas pour la cinétique de régénération sauf dans le cas où la surface est parfaitement isolante ou parfaitement conductrice.

C'est pourquoi plusieurs méthodes ont été décrites pour positionner l'électrode-sonde d'un SECM sans utiliser de techniques électrochimiques. L'approche de l'électrode-sonde par rapport à la surface se fera grâce à des phénomènes physiques, comme les forces de cisaillement^[4, 38-47] (ou « shearforce ») ou la force atomique (pointe AFM)^[48-50]. L'utilisation des forces de cisaillement est dérivée de la mécanique des fluides (écoulement de Couette). Cette technique consiste à faire vibrer l'électrode-sonde d'un SECM grâce à un élément piézoélectrique de l'ordre de quelques kHz à quelques centaines de kHz selon le type de détecteur. La vibration de l'électrode-sonde va induire un mouvement de fluide (de l'électrolyte) jusqu'au moment où l'électrode-sonde sera très proche de la surface. A ce moment, le mouvement des couches de fluide sera ralenti par la surface à analyser qui est immobile. La détection de cette perturbation permettra de positionner l'électrode-sonde du SECM. La microscopie à force atomique est aussi utilisée pour positionner l'électrode-sonde grâce à une modification de la pointe AFM. Lors de la fabrication de la sonde AFM-SECM,

une étape supplémentaire permet l'ajout d'un fil conducteur. L'approche est alors identique à celles effectuées en AFM, jusqu'à pouvoir détecter une force entre la pointe et l'échantillon, puis le fil conducteur est utilisé pour les analyses SECM.

Ces techniques physiques sont très efficaces mais ne donnent pas la distance absolue entre l'électrode-sonde et la surface, mais permettent une reproductibilité du positionnement de la pointe SECM, quelque soit la surface à analyser, car elles sont indépendantes de la réactivité du médiateur redox à la surface.^[4, 51]De plus, l'installation de ce module supplémentaire demande du temps, des compétences techniques supplémentaires et induit un coût supplémentaire pour être opérationnel.

1.3. Analyse de surface.

1.3.1. Cinétique de régénération.

La modélisation des courbes d'approche expérimentales permet de déterminer les paramètres géométriques de la microélectrode (cf. annexe) mais aussi la constante cinétique de transfert électronique apparente k_{el} .^[51] Afin que les courbes d'approche soient uniquement dépendantes de la régénération du médiateur, le transfert de charge entre l'espèce redox et la surface analysée doit être rapide. Cette constante cinétique k_{el} est donc influencée par l'état de surface et la résistance du matériau. Il sera, par exemple, dépendant du polissage d'une électrode de carbone vitreux ou du clivage d'un échantillon d'HOPG (pour « Highly ordered pyrolytic graphite »). De plus, comme il est d'usage en SECM, les résultats obtenus sont normalisés (Formalisme de Bard et Mirkin^[34]). Nous parlerons donc dans la suite du paramètre κ (définie par l'équation (17)). Ainsi la constante de vitesse de transfert de charge sans dimension, κ , est indépendante de l'électrode-sonde et du médiateur redox utilisé et permet une comparaison possible avec les courbes théoriques (cf. figure 13).^[5, 52, 53]

$$\kappa = \frac{k_{el}a}{D} \quad (17)$$

- avec κ : Constante cinétique sans dimension.
 k_{el} : Constante de transfert de charge apparente à la surface.
 a : Rayon de l'électrode.
 D : Constante de diffusion du médiateur.

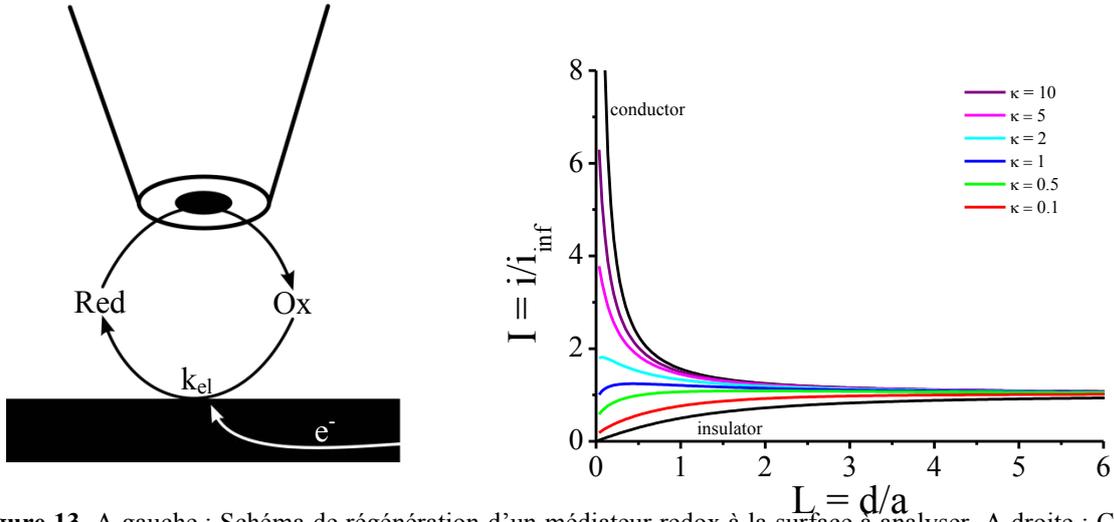


Figure 13. A gauche : Schéma de régénération d'un médiateur redox à la surface à analyser. A droite : Courbes d'approche SECM théoriques dépendantes de la constante cinétique de régénération κ .

Plusieurs modèles de courbes d'approche théoriques ont été développés ces dernières décennies [34, 54, 55], nous avons choisi de suivre les modèles développés par C. Lefrou *et al.* :

- Pour les feedback négatifs, sur surface isolante^[53] :

$$I_{iso}(L, R_g) \approx \frac{\frac{2,08}{R_g^{0,358}} \left(L - \frac{0,145}{R_g} \right) + 1,585}{\frac{2,08}{R_g^{0,358}} (L + 0,0023R_g) + 1,57 + \frac{\ln R_g}{L} + \frac{2}{\pi R_g} \ln \left(1 + \frac{\pi R_g}{2L} \right)} \quad (18)$$

- Pour les feedback positifs, sur surface conductrice^[52] :

$$I_{cond}(L, R_g) \approx \alpha(R_g) + \frac{\pi}{4\beta(R_g)\arctan(L)} + \left(1 - \alpha(R_g) - \frac{1}{2\beta(R_g)} \right) \frac{2}{\pi} \arctan(L) \quad (19)$$

- Pour les feedback intermédiaires^[5] :

$$I(L, \kappa, R_g) = I_{cond}(L, R_g) + \frac{I_{iso}(L, R_g) - 1}{(1 + 2,47R_g^{0,31}L\kappa)(1 + L^{0,006R_g + 0,113\kappa - 0,0236R_g + 0,91})} \quad (20)$$

$$\text{Avec } \alpha(R_g) = \ln 2 + \ln 2 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos \left(\frac{1}{R_g} \right) \right) - \ln 2 \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \arccos \left(\frac{1}{R_g} \right) \right)^2 \right) \quad (21)$$

$$\beta(R_g) = 1 + 0,639 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos \left(\frac{1}{R_g} \right) \right) - 0,186 \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \arccos \left(\frac{1}{R_g} \right) \right)^2 \right) \quad (22)$$

Dans le cas où la surface à analyser serait modifiée par une couche organique, la régénération du médiateur peut se faire selon trois modes différents (cf. figure 14) : (a) par transfert d'électron relayés, (b) par effet tunnel ou (c) par perméation au travers des défauts de

la couche organique.^[6] Le transfert d'électron relayés s'effectue si et seulement si une entité redox (M) est immobilisée à la surface à analyser (du ferrocène par exemple). Le médiateur redox arrive sous sa forme oxydée (ou réduite) à la surface. Une simple réaction redox se passe alors à la surface de la couche organique. Le médiateur redox en solution est régénéré et l'entité redox greffée à la surface passe sous sa forme oxydée (ou réduite). Cela à condition bien sûr que la réaction soit thermodynamiquement possible, c'est-à-dire que le potentiel standard du médiateur redox soit supérieur à celui du couple redox greffé à la surface (M/M⁺). Ensuite, par transport électronique au travers de la surface ou de la couche, l'entité M est régénérée. Le feedback positif est alors, dans ce cas, composé de deux boucles de régénération. L'effet tunnel permet une régénération du médiateur directement sur la couche organique. Les électrons peuvent passer à travers la couche organique et se déplacer dans la surface conductrice (phénomène de micro-pile en concentration). Cet effet sera d'autant plus important plus la couche organique sera fine, car la barrière énergétique sera plus faible. Le dernier effet, la perméation, est due à la porosité et aux défauts de la couche organique. Le médiateur redox sous sa forme oxydée (ou réduite) peut traverser la couche organique et arriver à se régénérer à la surface du substrat.

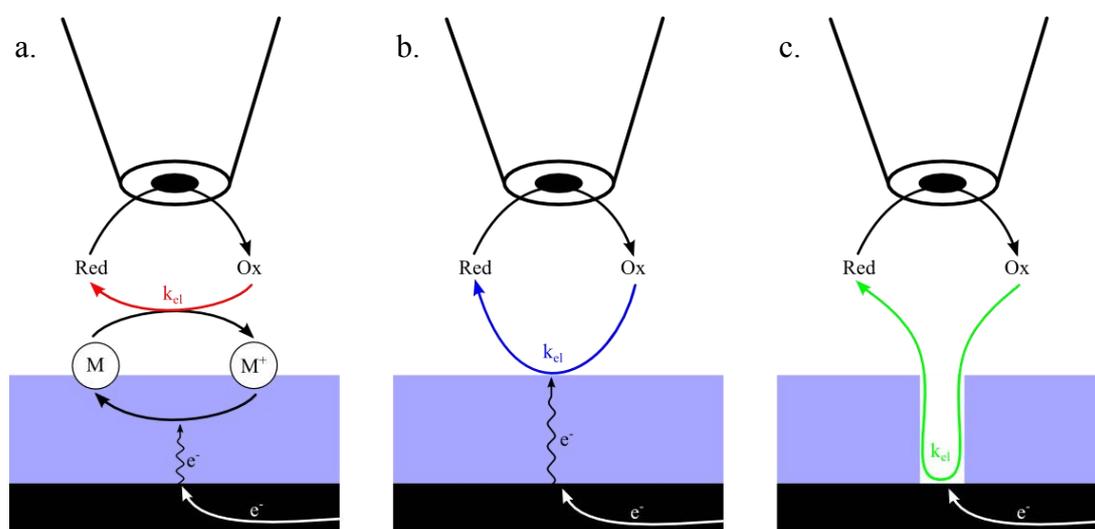


Figure 14. Schéma des trois différentes possibilités de régénération du médiateur redox sur une surface conductrice modifiée avec une couche organique.^[6] a. transfert d'électron relayés, b. transfert par effet tunnel au travers la couche, c. Perméation au travers la couche.

1.3.2. Image chimique.

Une courbe d'approche SECM indique le courant mesuré à la microélectrode en fonction de la distance électrode-sonde/surface. Si nous considérons une surface qui n'est pas parfaitement plane (rugosité), alors la mesure du courant en se déplaçant le long d'un axe de l'échantillon (x ou y) montrera une variation qui sera directement liée à la topologie de la surface. Cependant, cela n'est vrai que si la réactivité du substrat est homogène. Dans le cas contraire, une surface parfaitement plane et une réactivité surfacique hétérogène, la mesure du courant le long d'un axe de l'échantillon indiquera les zones de réactivités différentes. Les images SECM reposent sur ce principe, illustré sur la figure 15.^[34] Le balayage se fait à hauteur (z) constante. Sur surface isolante, lorsque l'échantillon présente un creux, le courant augmente car la distance électrode-sonde/surface augmente et inversement lorsque la surface présente une élévation, le courant diminue car la distance électrode-sonde/surface diminue (cf. figure 15a). Sur une surface à réactivité variable, le courant augmente en passant d'une zone sans réactivité entre le médiateur redox et la surface à une zone avec réactivité et inversement pour le passage opposé (cf. figure 15b).

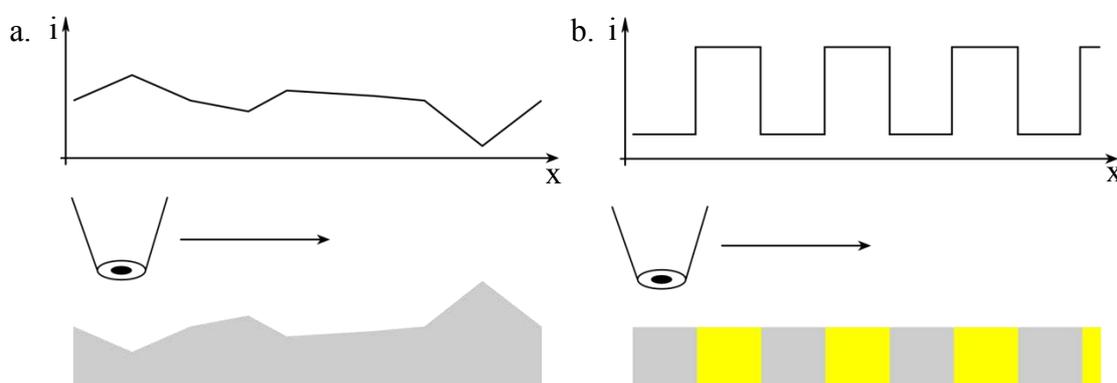


Figure 15. Principe de l'imagerie SECM. a. Visualisation de la topographie d'une surface isolante par la mesure du courant. b. Visualisation des zones de réactivité différentes : isolante (gris) et conductrice (jaune).

L'image entière sera alors constituée d'une succession de lignes.^[34] Cependant dans le cas où la surface change à la fois de topologie et de réactivité, il est difficile d'attribuer la cause de la variation de courant mesurée. De plus, il peut être risqué de conserver une même hauteur en effectuant le balayage de l'échantillon. En effet, si la surface présente une inclinaison par rapport à l'électrode-sonde ou bien si elle présente une rugosité importante, il y a risque de contact physique entre l'échantillon et l'électrode-sonde (cf. figure 16).^[36] Ceci

peut entraîner des dommages sur l'électrode-sonde ou la surface. Pour cette raison, un mode d'imagerie a été pensé où la distance électrode-sonde/surface reste constante, corrigée en fonction de la topologie du substrat. L'électrode n'est plus à hauteur constante mais à distance constante. Ce mode doit donc être effectué par un système qui est indépendant de la réactivité de la surface, par exemple un système non-électrochimique.^[43, 56]

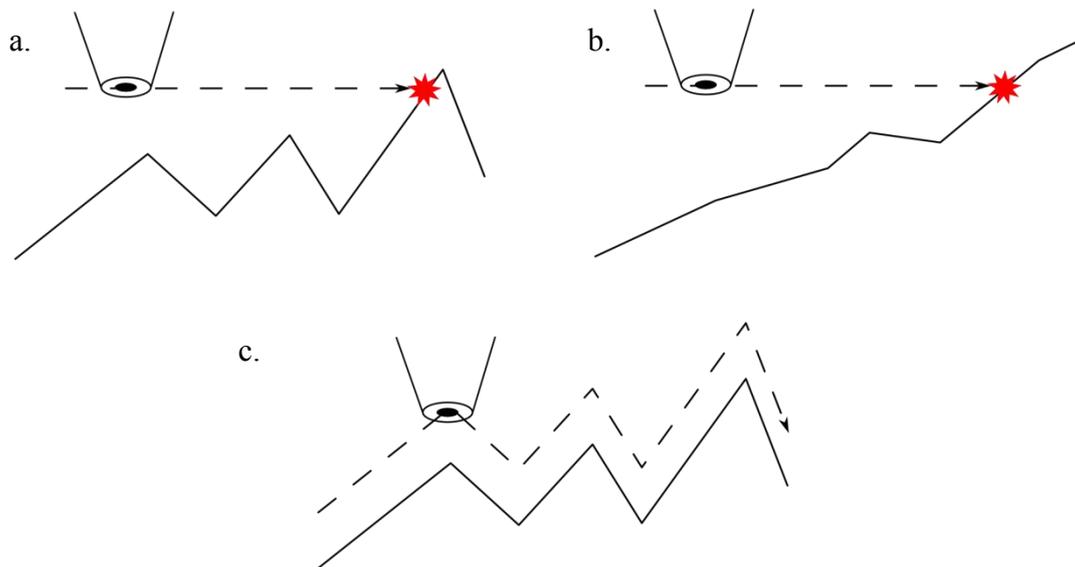


Figure 16. Schéma présentant les deux modes d'image SECM, « hauteur constante » en haut et « distance constante » en bas, et leurs risques physiques. a. Surface rugueuse, b. Surface inclinée, c. Risque limité.^[24]

1.3.3. Modification localisée.

Depuis le début du développement de la microscopie électrochimique, l'idée d'utiliser la microélectrode pour induire une modification localisée de la surface existe.^[57-62] Cette modification micrométrique va permettre d'« écrire » sur une surface. La taille de la modification dépendra de la résolution du SECM, donc de la taille de l'électrode-sonde, mais aussi de la distance électrode-sonde/surface. Deux méthodologies SECM peuvent conduire au changement chimique de l'état de surface : le mode direct ou le mode feedback (cf. figure 17).

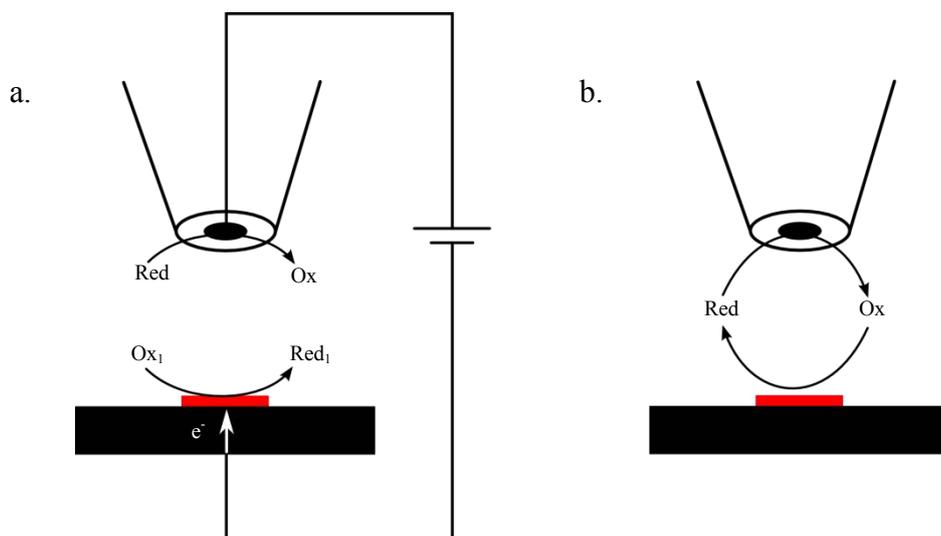


Figure 17. Schéma des deux modes de modification localisée par SECM. (a) mode direct et (b) mode feedback.

Dans le mode direct, la microélectrode joue le rôle de contre-électrode. Le courant à la microélectrode sera aussi grand mais opposé au courant du substrat. Comme la contre-électrode et l'électrode de travail sont proches, les lignes de champs seront focalisées entre ces deux électrodes.^[36] Lorsque ce courant est confiné dans un petite espace, il peut être utilisé pour modifier localement la surface par dissolution ou dépôt local. En effet, contrairement au mode feedback, il n'est pas obligatoire que ce soit l'oxydation et la réduction du même couple redox. Par exemple, El Giar *et al.* ont réussi à fabriquer des aiguilles de cuivre de 2000 μm de long et 25 μm de diamètre. Cela a pu être possible grâce à la réduction localisée sur la surface de Cu^{II} et l'oxydation à la microélectrode d'eau. L'électrode s'éloignant de la surface progressivement.^[63] Ce procédé peut être utilisé afin de dessorber localement une SAM^[64-66], ou même de faire le greffage local de sels d'aryles diazonium.^[13]

Dans le mode feedback, la microélectrode permet la production de réactifs électrochimiques. Ces réactifs peuvent interagir directement avec la surface. Il est alors possible de créer une couche localement^[67] ou de faire une modification locale de la couche^[12], mais aussi le contraire c'est-à-dire de détruire la couche organique^[68] voir le substrat^[69, 70].

1.3.4. Conclusion.

La microscopie électrochimique utilise une ultramicroélectrode comme sonde de surface. C'est la variation du courant mesurée à l'UME qui donnera des informations sur la réactivité du médiateur redox à la surface d'un échantillon. Ces informations peuvent être recueillies grâce aux différents modes d'opération du SECM, le mode générateur/collecteur ou le mode feedback. Ce dernier mode permet notamment de « tracer » le courant mesuré en fonction de la distance électrode-sonde/surface. Ces courbes d'approche sont très utilisées en SECM pour calculer la cinétique de régénération d'un médiateur à la surface à analyser ou positionner l'électrode par rapport à la surface. Il est alors possible de créer la cartographie de la réactivité chimique d'un échantillon grâce à l'imagerie SECM. Le SECM est non seulement utilisé pour l'analyse de surfaces (nues ou modifiées), mais aussi pour la modification localisée sous l'électrode-sonde. Malgré sa faible résolution par rapport aux autres microscopies à sonde locale, de l'ordre du micromètre, le microscope électrochimique est devenu maintenant un outil incontournable de l'analyse de la réactivité en surface d'un échantillon (surfaces modifiées, nouveaux matériaux, cellules vivantes, etc...). Ces propriétés spécifiques font du SECM le véritable microscope du chimiste !

1.4. Objectifs de la thèse.

Trois objectifs ont été mis en avant lors de cette thèse : le développement méthodologique du SECM, l'analyse de surfaces fonctionnalisées et la modification localisée d'échantillons.

Concernant le développement méthodologique de la technique SECM, nous nous sommes intéressés dans un premier temps au positionnement de l'électrode-sonde. Comme nous l'avons vu précédemment, cette problématique fait l'objet de nombreuses études, ce qui a eu pour conséquence l'augmentation du nombre de méthodes de positionnement de l'électrode-sonde. La méthode la plus simple est celle qui est utilisée depuis le début : l'électrochimie. La mesure du courant permet de connaître la distance électrode-sonde/surface lorsque la courbe d'approche est enregistrée. Cette technique, comme les autres, ne permet pas la détermination directe de la distance absolue entre l'électrode-sonde et la surface, sauf dans le cas d'une surface parfaitement isolante ($\kappa = 0$) ou parfaitement conductrice ($\kappa = \infty$). Il est alors possible par modélisation de la courbe d'approche expérimentale de retrouver la distance électrode-sonde/surface. Notre but est alors de trouver une entité redox dont la courbe d'approche SECM serait identique sur tous types de substrats et qui aurait un comportement de feedback négatif. Dans un deuxième temps, notre attention s'est portée sur l'utilisation de sondes redox spécifiques afin de pouvoir différencier les différents types de transfert de charge pouvant avoir lieu lors de l'analyse d'une couche organique déposée sur un substrat conducteur (relayé, effet tunnel ou porosité). C'est le choix du médiateur redox qui déterminera la propriété étudiée. C'est pourquoi nous avons testé des médiateurs redox non utilisés habituellement en SECM. Le dernier point que nous souhaitons aborder, concernant le développement méthodologique du SECM, fut l'extension de l'utilisation du SECM en mode transitoire et non plus seulement en mode stationnaire. Ce mode consiste en l'enregistrement du courant en fonction de temps (chronoampérométrie) en fonction de la distance électrode-sonde/surface. Nous nous intéressons alors à la mesure du courant avant que l'état stationnaire ne soit établi. L'objectif est alors de développer une technique qui permette une vision rapide de la surface, ainsi nous limiterons d'éventuels risques de dégradations chimiques de la surface.

L'objectif de cette thèse n'a pas seulement été le développement méthodologique du SECM. Que ce soit dans l'équipe même ou en collaboration avec d'autres équipes de recherche, nous avons souhaité utiliser le SECM pour analyser des surfaces fonctionnelles. La

première surface analysée est un substrat de silicium modifiée par des récepteurs anthracènes. Ces récepteurs, composés de deux unités anthracènes, peuvent être dimérisés ou non. La dimérisation se fait par voie photochimique et la réaction inverse par voie thermique. Sachant que l'anthracène est une entité redox, il devrait être possible de trouver un médiateur SECM pouvant faire un transfert d'électron relayés avec l'anthracène greffé en surface. De plus, les deux formes du récepteur anthracène n'ont pas le même potentiel d'oxydation. Il est alors possible de les distinguer via une expérience de microscopie électrochimique. La deuxième surface analysée est un substrat d'or modifié par des calixarènes. Deux calixarènes ont été synthétisés, l'un avec quatre fonctions $-CF_3$ et l'autre avec quatre fonctions $-COOH$. Le but est alors de pouvoir différencier les deux substrats d'or fonctionnels grâce au SECM. Nous allons donc chercher une différence de comportement lors de l'enregistrement des courbes d'approche. Ensuite, nous analyserons la formation de couche mixte, correspondant au greffage simultané de ces deux calixarènes. La dernière surface analysée est un substrat de verre auquel nous avons déposé des QRs (« quantum rods »). Ceux-ci ont la propriété de former une paire électron-trou lorsqu'ils sont photo-excités. Toutes les analyses électrochimiques actuelles de tels composés s'effectuent sur une macroélectrode, généralement en carbone. La réponse qui est reçue par le potentiostat peut être modifiée par l'électrode même, qui n'est pas forcément neutre. Par exemple, le fait d'irradier le QR afin de former la paire électron-trou, peut entraîner l'éjection d'un électron photo-induit car la surface de l'électrode sera également irradiée. Nous souhaitons alors déterminer les propriétés électrochimiques des QRs seuls. Pour cela, nous les avons déposés sur une surface isolante, le verre, et essayés de détecter la formation de la paire électron-trou grâce à un médiateur redox en SECM en mode feedback.

Le dernier objectif de cette thèse concerne la modification localisée de surface. Il existe maintenant beaucoup de méthodes de modification de surface décrites dans la littérature. Nous nous sommes intéressés à l'une d'elles : la localisation par le couplage de Huisgen. Cette réaction entre un azide et un alcyne vrai, catalysée par le cuivre (I), permet le greffage de groupements fonctionnels, molécules ou biomolécules sur une surface. En collaboration avec une équipe de recherche brestoise, nous avons souhaité étudier l'immobilisation localisée d'une molécule un peu particulière, puisque celle-ci sert à la fois de substrat (alcyne vrai) et de catalyseur (complexe de cuivre).

En résumé, les travaux menés dans le cadre de cette thèse se sont intéressés au développement et à l'utilisation du microscope électrochimique pour l'étude de surfaces

fonctionnelles. Nos études s'inscrivent à la fois dans un cadre de recherche fondamentale, pour le développement méthodologique du SECM, mais aussi dans un cadre de recherche plus appliqué, avec des mesures de cinétique de régénération de médiateurs redox et aussi de modification localisée de surface (lire et écrire avec une ultramicroélectrode).

Chapitre 2. Développement méthodologique du microscope électrochimique

Nous allons voir dans ce chapitre que la méthodologie du microscope électrochimique reste encore un domaine important de recherche. Trois points techniques ont été explorés lors de ces travaux de thèse. Le premier concerne le positionnement de l'électrode-sonde par rapport à la surface de l'échantillon analysée. La connaissance de cette distance est primordiale pour analyser et modéliser les courbes d'approche SECM. Nous proposons donc un nouveau système de positionnement de l'électrode-sonde basé sur la courbe d'approche d'un médiateur redox irréversible.

Le deuxième point concerne le développement de médiateurs redox spécifiques. Le but est alors de déterminer le mode de transfert d'électron entre le médiateur redox et le substrat au travers d'une couche organique. Pour chacun des trois modes de transfert d'électron, un médiateur redox spécifique a été étudié. Pour le transfert d'électron relayé, l'étude de la couche organique, fonctionnalisée par un centre redox, se fait grâce à un ensemble de médiateur dont le potentiel d'oxydation est différent. Concernant le transfert d'électron par perméation au travers d'une couche organique et celui par effet tunnel, nous avons utilisé les propriétés de nouveaux types de médiateurs redox en SECM : les catéchols et les dendrimères redox.

Enfin, nous nous sommes intéressés à un mode d'utilisation SECM encore peu utilisé par rapport à l'analyse des courbes d'approche. Nous souhaitons mettre en place et analyser le mode SECM transitoire. Ce mode d'opération consiste en l'enregistrement des chronoampérogrammes à des distances électrode-sonde/surface connues. L'avantage serait alors de limiter la passivation de l'UME et la modification chimique de l'état de surface de l'échantillon analysé.

2.1. Positionnement de l'électrode-sonde.

Le positionnement de la pointe SECM vis-à-vis du substrat est encore de nos jours un des grands défis de la SECM.^[4] En partant du constat que seules les courbes d'approche sur un substrat isolant, dont le feedback est négatif, sont parfaitement connues et modélisables, il devrait être possible de trouver un médiateur qui aura ce type de comportement quelque soit la surface analysée. L'obtention d'un comportement de feedback négatif se fait lorsque le médiateur redox ne se régénère pas à la surface du substrat analysé. Nous nous sommes alors intéressés à la réalisation d'expériences SECM utilisant un médiateur redox irréversible. En effet, si le médiateur redox est irréversible alors l'espèce électro-produite par l'électrode-sonde est instable (cf. figure 18). La dégradation de celle-ci empêche la boucle de régénération de s'instaurer. Sans boucle de régénération, seule la diffusion restreinte sera mesurée à l'électrode-sonde. Afin de limiter les manipulations de l'expérimentateur, sources d'erreurs, nous souhaitons aussi ajouter en solution le médiateur nous permettant d'analyser la surface. Il faudra donc trouver une espèce redox irréversible et neutre chimiquement vis-à-vis du médiateur d'analyse.

Ce nouveau système fonctionnera en deux étapes distinctes l'une de l'autre :

- Etape 1 : Approche de l'électrode-sonde avec un médiateur redox irréversible dont la courbe d'approche est indépendante de la surface.
- Etape 2 : Rétractation de l'électrode-sonde avec le médiateur nous permettant d'analyser la surface d'intérêt.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des molécules redox réagissant suivant un mécanisme type EC (Electrochimie – Chimie). Dans ce cas, le transfert d'électron à l'électrode du premier ordre (ou d'un pseudo-premier ordre) est suivie d'une réaction chimique homogène.^[71] Ainsi, la réaction chimique empêche le médiateur redox de se régénérer à la surface de l'échantillon. Malheureusement, la plupart d'entre-elles ne sont pas utilisables. Par exemple, la réduction d'un groupement nitro avec un acide comme le phénol est bien un système irréversible (d'après un voltamogramme à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une électrode millimétrique) mais ne permet pas l'obtention d'un feedback négatif sur une surface conductrice. En effet, si la cinétique de réaction chimique est trop lente, la boucle de feedback a le temps de se mettre en place.^[72] Si nous considérons la réduction d'halogénoalcanes (RX),

ceci entraîne un blocage de l'électrode, due au greffage de radicaux alcanes électro-générés (R^\bullet). C'est dans l'oxydation des polyaromatiques que nous avons trouvé notre bonheur !

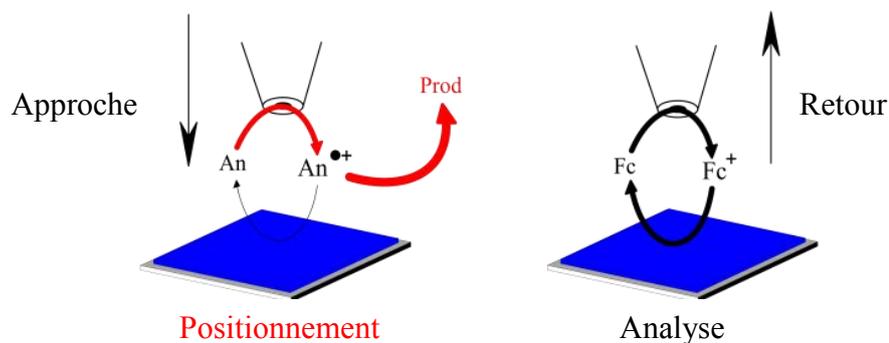
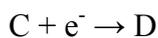
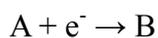


Figure 18. Principe de fonctionnement d'un nouveau système de positionnement électrochimique.

2.1.1. Un médiateur irréversible : l'anthracène.

Une étude en voltamétrie cyclique de l'oxydation de l'anthracène à haute vitesse a été menée sur une électrode de platine de 10 μm de diamètre. Il apparaît qu'à partir de 40 000 $\text{V}\cdot\text{s}$ l'oxydation de l'anthracène commence à devenir réversible (cf. figure 19). Grâce au logiciel DigiElch (version 4F), nous avons simulé le voltamogramme de l'oxydation de l'anthracène obtenu. Pour se faire, nous avons besoin de connaître le mécanisme d'oxydation de l'anthracène. Dans la littérature, ce mécanisme est décrit de plusieurs façons.^[73, 74] Il dépend du milieu d'étude et notamment de la quantité d'eau présente en solution. En effet, différents produits d'oxydation sont possibles comme : l'anthrone, la diantrone, l'oxanthrone, ou l'anthraquinone. Afin de simplifier la simulation, le mécanisme choisi est un mécanisme de type ECE (Electrochimie – Chimie – Electrochimie). Ce mécanisme consiste en deux étapes de transfert d'un électron, séparées par une réaction chimique :^[71]



k étant la constante cinétique de disparition de l'espèce B formée électrochimiquement à l'électrode.

La constante de cinétique de la réaction chimique, k , mesurée avec la simulation est de l'ordre de $2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Celle-ci correspond à une valeur du paramètre sans dimension $\lambda = ka^2/D$ de 200. C. Demaille *et al.* ont étudié l'allure de courbes d'approche théoriques sur une surface conductrice en fonction de différentes valeurs de λ avec un médiateur redox réagissant suivant un mécanisme type ECE.^[72] Selon cette étude, avec une valeur de λ de 200, la courbe d'approche calculée pour le mécanisme ECE ne se superpose pas parfaitement à celle prévue pour une surface totalement isolante (feedback négatif). A partir de la distance électrode-sonde/surface normalisée $L = 0,2$, les deux courbes d'approche s'écartent. Le courant mesuré pour un système ECE augmente légèrement par rapport à une courbe d'approche sur un substrat isolant. Ceci correspond à un rapport i/i_{inf} inférieur à 10% pour une électrode possédant un R_g supérieur à 10. En d'autres termes, les courbes d'approche réalisées avec l'anthracène en oxydation devrait être totalement négatives quel que soit la surface analysée jusqu'à une diminution du courant de 90%. Il faudra alors s'arrêter avant cette valeur lors des expérimentations afin de ne pas avoir de problème dû à l'apparition d'une réversibilité de l'anthracène en oxydation.

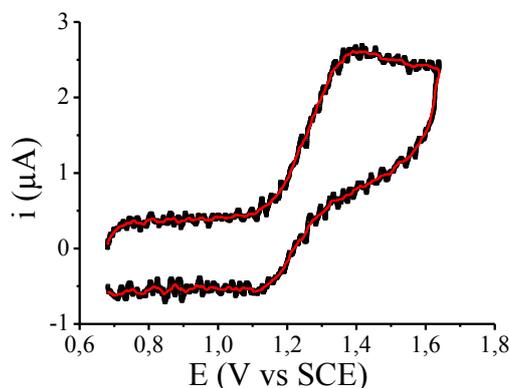


Figure 19. Voltamétrie cyclique de l'anthracène ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) dans l'ACN avec $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ comme sel de fond sur une microélectrode de platine polie de $10 \mu\text{m}$ de diamètre. Vitesse de balayage : $40\,000 \text{ V s}^{-1}$ (\square noir). La ligne correspond à un lissage moyen (courbe rouge).

Nous avons vérifié cette hypothèse en comparant deux courbes d'approche mesurées avec l'anthracène comme médiateur redox : l'une sur verre (surface isolante) l'autre sur le platine (surface conductrice) (cf. figure 20). Nous pouvons observer que les deux courbes d'approche sont quasiment identiques. La courbe d'approche effectuée sur verre nous a permis de calculer avec précision le rayon total de l'UME (traduit par le paramètre adimensionnel R_g) utilisée pour ces expériences. En utilisant cette même valeur de R_g pour simuler la courbe d'approche enregistrée sur le substrat conducteur, nous obtenons une valeur

de κ de 0,006. Ceci confirme bien qu'en approchant trop près l'électrode-sonde de la surface, nous commençons à observer le début de la réversibilité de l'oxydation de l'anthracène. Cependant, la valeur de la constante cinétique de régénération est petite. Nous allons par la suite considérer qu'il n'y a pas de régénération du médiateur redox. La valeur de la constante cinétique de régénération, κ , sera donc nulle, comme c'est le cas avec une surface isolante. Ainsi, les courbes d'approche observées en oxydant l'anthracène donnent un feedback négatif quelque soit la surface utilisée.

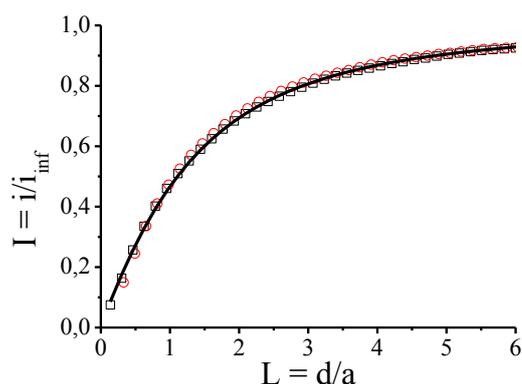


Figure 20. Courbes d'approche SECM utilisant comme médiateur redox l'anthracène en oxydation (10^{-3} mol L^{-1}) dans l'ACN avec $0,1$ mol L^{-1} de nBu_4NPF_6 sur verre (\square noir) et platine (\circ rouge).

2.1.2. Un nouveau système de positionnement.

Nous allons étudier ici le cas classique de l'oxydation du ferrocène en SECM sur un isolant (le verre) et un conducteur (une surface de carbone) avec une solution comprenant de l'anthracène. La solution contient à la fois le médiateur redox de positionnement : l'anthracène et le médiateur redox d'analyse : le ferrocène. Nous avons choisi de faire le mélange des deux médiateurs redox afin d'éviter toutes manipulations qui pourraient déplacer l'électrode-sonde et ainsi perdre son positionnement exact. Nous savons que le potentiel d'oxydation de l'anthracène est supérieur à celui du ferrocène. Il n'est donc pas possible d'oxyder l'anthracène indépendamment du ferrocène. Ce qui peut poser problème puisque nous allons additionner les contributions des deux courants, à la fois un feedback positif (ferrocène) et un feedback négatif (anthracène). La première difficulté sera donc de trouver les proportions idéales de ce mélange, afin de pouvoir négliger la contribution du courant d'oxydation du ferrocène par rapport au courant d'oxydation de l'anthracène.

Nous avons étudié les différentes approches théoriques calculées selon les équations semi-empiriques de C. Lefrou^[5, 52, 53] en fonction du rapport des contributions entre le feedback négatif et le feedback positif. Une première approximation, qui consiste à supposer que les deux flux sont indépendants, nous permet de faire une moyenne pondérée des deux courbes d'approche :

$$i_m = \frac{ni_- + pi_+}{n+p} \quad (23)$$

avec n : contribution du feedback négatif

p : contribution du feedback positif

i_m : le courant moyen

i_- : le courant d'un feedback négatif

i_+ : le courant d'un feedback positif

Ces courbes d'approche théoriques sont représentées sur la figure 21. Celle-ci prennent un caractère positif fort lorsque l'électrode-sonde est proche de la surface ($L = 0$), et que cet effet est de plus en plus accentué en diminuant le rapport n/p . En effet, la part du feedback positif devient plus importante, notamment proche de la surface. Cet effet est logique car un comportement de feedback positif tend vers l'infini lorsque la distance électrode-sonde/surface tend vers 0. La contribution du feedback positif devient obligatoirement plus importante que la contribution du feedback négatif. Le but est alors de retarder au maximum cet effet. Pour cela, il faut augmenter la contribution du feedback négatif, c'est-à-dire avoir un rapport n/p suffisamment grand (cf. figure 21b). Dans ce cas d'étude, les courbes d'approche se comportent comme des courbes de feedback négatives jusqu'à une certaine valeur de L qui dépend du rapport n/p . La courbe s'écarte alors de la courbe d'approche théorique totalement négative. Ces courbes ont ensuite été modélisées en imposant un comportement isolant. Le modèle qui suit la courbe est décalé sur l'axe des abscisses par rapport à $L = 0$. Ce décalage en L (appelé ΔL) est reporté dans le tableau 2. Nous pouvons noter que pour un rapport n/p supérieur à 50/1, ΔL reste inférieur à 0,1, soit une erreur inférieure à 0,5 μm pour une microélectrode de 10 μm de diamètre.

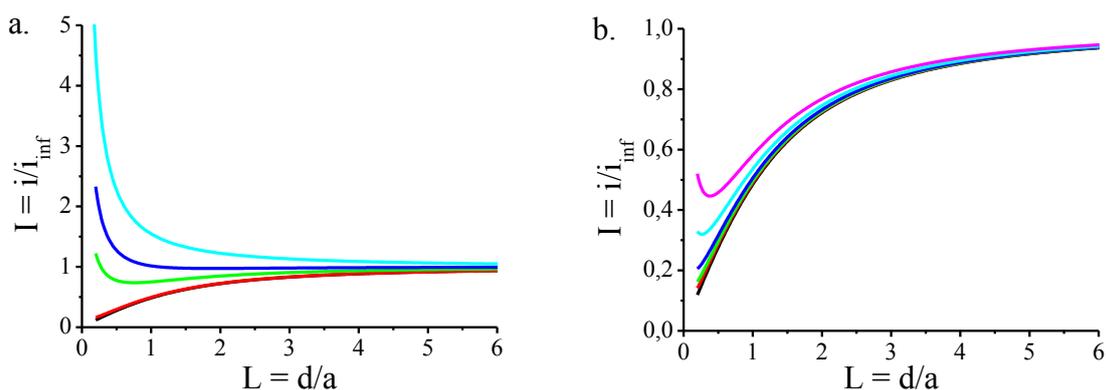


Figure 21. Courbes d'approche théoriques en mixant le feedback totalement négatif et le feedback totalement positif dans un rapport isolant/conducteur: a. 1/0 (courbe noir) ; 100/1 (courbe rouge) ; 3/1 (courbe vert) ; 1/1 (courbe bleu) ; 0/1 (courbe cyan) et b. 1/0 (courbe noir) ; 200/1 (courbe rouge) ; 100/1 (courbe vert) ; 50/1 (courbe bleu) ; 20/1 (courbe cyan) ; 10/1 (courbe magenta).

Tableau 2. Erreurs théoriques ΔL par rapport à la modélisation des courbes de la figure 21.

Rapport n : p	Erreur relative ΔL par rapport à l'isolant parfait
50 : 1	0,075
100 : 1	0,045
200 : 1	0,020

L'étude expérimentale sur un substrat de carbone conducteur, le PPF (« Pyrolyzed Photoresist film »), a ensuite été menée avec différents rapports en concentration anthracène/ferrocène (n/p) : 20/1, 10/1 et 1/1 dans l'acétonitrile (ACN). Il est à noter que la voltamétrie cyclique montre un nombre d'électrons échangés entre l'oxydation de deux espèces (cf. figure 22) qui dépend du milieu utilisé. L'oxydation du ferrocène correspond à l'échange d'un électron par molécule, par contre l'oxydation de l'anthracène varie entre 2 et 6. Ceci entraîne une différence entre le rapport n/p en concentration et celui en courant. En tenant compte du rapport n/p en courant (cf. tableau 2), les courbes d'approche SECM sont en bon accord avec les courbes théoriques précédentes malgré les approximations effectuées (cf. figure 23a). Avec un rapport n/p de 1/1 en concentration, soit approximativement un rapport de 3/1 en courant (cf. tableau 2), la composante de feedback positif devient trop importante lorsque l'électrode-sonde est trop proche de la surface. Cet effet est clairement visible sur la courbe d'approche SECM (cf. figure 23a, courbe verte). Le courant mesuré à l'électrode-sonde est supérieur aux deux autres courbes d'approche, notamment à partir de $L = 0,5$. Les deux autres courbes d'approche, de rapport n/p de 20/1 et 10/1 en concentration, ne présentent pas de points d'inflexion. Le potentiel est ensuite changé pour ne permettre que l'oxydation

du ferrocène. Le courant est enregistré en fonction de la distance en s'éloignant de la surface. Les courbes ainsi obtenues (cf. figure 23b) ont bien un comportement de feedback totalement positif. Nous pouvons supposer que les courbes d'approche obtenues en utilisant seulement l'oxydation du ferrocène présentent un caractère totalement positif (substrat parfaitement conducteur). Il est alors possible de connaître précisément la distance électrode/surface. Si nous reportons cette distance sur les courbes de la figure 23a, l'erreur ΔL expérimentale, par rapport au comportement sur une surface isolante, est semblable à l'erreur théorique calculée précédemment (cf. tableau 3).

Pour un rapport de concentration ferrocène/anthracène de 20/1, l'écart ΔL est de l'ordre de 0,03 (soit 0,15 μm pour une électrode de 10 μm de diamètre). L'utilisation de ce rapport de concentration permet de faire un compromis entre : la minimisation de l'erreur ΔL sur la position de l'électrode-sonde par rapport à la surface, la solubilité de l'anthracène dans l'ACN et la limite de détection du courant d'oxydation du ferrocène. Nous choisissons donc pour la suite de cette étude de conserver ce rapport n/p.

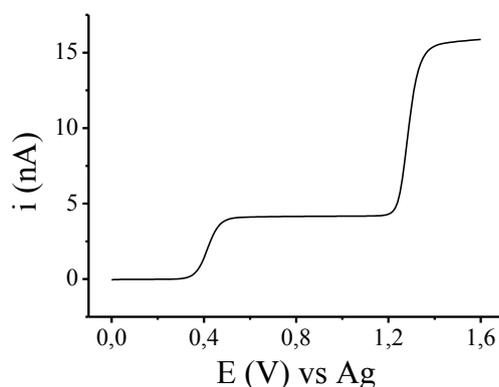


Figure 22. Voltammogramme d'une solution contenant du ferrocène ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) et de l'anthracène ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) dans l'ACN avec $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de nBuNPF_6 comme sel de fond sur une microélectrode de platine de 10 μm de diamètre. Vitesse de balayage : $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

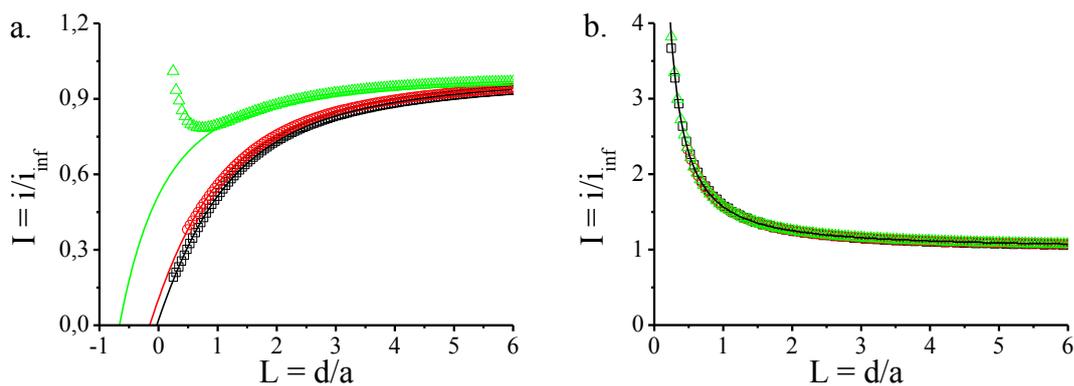


Figure 23. Courbes d'approche SECM sur une surface conductrice utilisant une solution contenant du ferrocène de l'anthracène et du nBu_4NPF_6 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) dans l'ACN. Les concentrations et le ratio sont : $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 20/1 (\square noir) ; $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 10/1 (\circ rouge) ; $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 1/1 (Δ vert). Les lignes sont les courbes de modélisation sur isolant (a) ou sur conducteur (b) sous contrôle de diffusion.

Tableau 3. Erreurs expérimentales ΔL par rapport à la modélisation des courbes de la figure 23.

Ratio en concentration anthracène/ferrocène	Ratio en courant anthracène/ferrocène	Erreur ΔL
20/1	85/1	0,03
10/1	33/1	0,15
1/1	3/1	0,66

Nous avons donc étudié et optimisé le rapport n/p en concentration entre ces deux médiateurs redox. Nous allons maintenant appliquer cette procédure sur deux surfaces « tests » : une parfaitement isolante (un substrat de verre) et un substrat de carbone conducteur. La figure 24a représente les courbes d'approche obtenues sur une surface isolante lorsque nous utilisons dans un premier temps l'oxydation du mélange anthracène/ferrocène pour positionner l'électrode-sonde (courbe en noir) puis seulement l'oxydation du ferrocène lors de la rétractation de l'électrode-sonde (courbe en rouge). Nous devrions alors observer une parfaite superposition des deux courbes puisque qu'il est impossible d'avoir une régénération des deux médiateurs sur cette surface. Le système est seulement en diffusion contrainte. Or, nous remarquons un décalage en L, d'environ 0,1, entre les deux courbes ainsi qu'un léger changement de courbure de la courbe d'approche réalisée avec le mélange anthracène/ferrocène. Cette erreur est récurrente et est constante lorsque nous avons effectué 6 courbes d'approche consécutives. Ce phénomène provient d'un changement du nombre d'électrons échangés lors de l'oxydation de l'anthracène, qui diminue lorsque l'électrode se rapproche de la surface. C'est le même phénomène qui est présent lorsque l'on augmente la vitesse de balayage en voltamétrie cyclique jusqu'à obtenir la réversibilité de l'oxydation de

l'anthracène. En effet, en augmentant la vitesse de balayage, la réaction de dégradation du radical cation de l'anthracène n'a plus le temps de se faire et petit à petit, le système tend vers un processus mono-électronique réversible. La diminution de la distance électrode-surface a le même effet que l'augmentation de la vitesse de balayage en voltamétrie cyclique, c'est-à-dire la diminution du temps d'expérience. Afin de minimiser et corriger ce phénomène, une modélisation multi-paramètre de la courbe d'approche doit être faite, en n'imposant pas le paramètre R_g . Ceci permet de régler le problème de la courbure en utilisant un pseudo- R_g .

Une expérience similaire, positionnement de l'électrode-sonde en approchant celle-ci de la surface en oxydant les deux médiateurs, puis rétractation de l'électrode-sonde au potentiel d'oxydation du ferrocène, a été réalisée sur une surface de carbone conductrice, le PPF (cf. figure 24b). Lors de la modélisation de la courbe d'approche de l'anthracène (oxydation des deux médiateurs), nous déterminons donc un pseudo- R_g de l'électrode, tenant compte des phénomènes d'augmentation de courant proche de la surface, ainsi que le changement de stœchiométrie de l'oxydation de l'anthracène lorsque l'électrode-sonde est très proche de la surface. La modélisation de la courbe d'approche réalisée seulement avec l'oxydation du ferrocène est réalisée en imposant le pseudo- R_g trouvé précédemment. Nous obtenons ainsi une valeur empirique de l'erreur ΔL . Ensuite, la courbe est recalée en L avec le ΔL empirique de $0,06 \pm 0,03$ ($0,30 \mu\text{m} \pm 0,15 \mu\text{m}$ pour une électrode de $10 \mu\text{m}$ de diamètre).

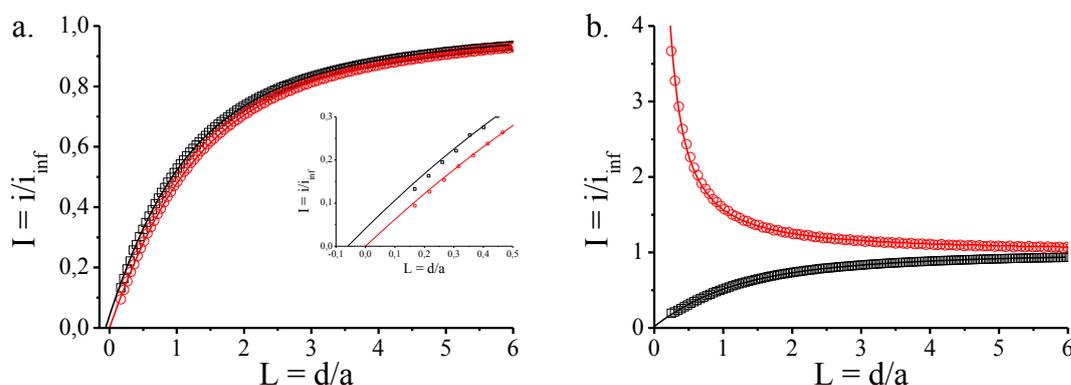


Figure 24. Courbes d'approche SECM sur une surface de verre isolante (a) et sur une surface de carbone conductrice (b) en utilisant la solution contenant du ferrocène ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), de l'anthracène ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) et du $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) dans l'ACN. Oxydation de l'anthracène (\square noir) et oxydation du ferrocène (\circ rouge). Les lignes sont les courbes de modélisations sur un substrat isolant (ligne noir) et sur un substrat conducteur (ligne rouge). L'insert correspond à l'agrandissement de la partie vers $L = 0$.

Les courbes d'approche réalisées avec un médiateur irréversible comme l'anthracène donneront toujours un feedback négatif quelque soit la surface analysée. Cependant pour déterminer la distance réelle entre l'électrode-sonde et la surface, il faut utiliser un pseudo- R_g

déterminé sur la courbe d'approche et corriger l'erreur d'un ΔL empirique déterminé avec un feedback positif unique. Ce facteur correctif dépend de l'électrode (a et R_g) et de la solution utilisée (comme la concentration en médiateurs et la teneur en eau).

2.1.3. Conclusion.

L'utilisation de couples redox irréversibles présente d'intéressantes, et peu coûteuses, possibilités de détermination absolue de la position de l'électrode-sonde, ce qui est indispensable pour aboutir à une analyse cinétique précise lors d'expérience en SECM. Notre procédure est basée sur l'oxydation irréversible d'un médiateur illustrée par l'oxydation de l'anthracène dans l'acétonitrile. Cette molécule polyaromatique présente un feedback totalement négatif lors d'approche SECM sur toutes surfaces, isolante ou conductrice, et conduit alors à une relation non-équivoque entre le positionnement de l'électrode-sonde et le courant enregistré. Le principal avantage de cette procédure est la détermination directe de la position de l'électrode-sonde par rapport à la surface à analyser et pas seulement un positionnement reproductible comme c'est généralement le cas pour les méthodes non-électrochimiques. L'oxydation des polyaromatiques est particulièrement bien adaptée pour les études SECM dans un milieu organique. De même, la procédure est facilement adaptable à l'étude cinétique en SECM dans un milieu aqueux en considérant un autre médiateur redox irréversible, comme l'acide ascorbique.^[37]

2.2. Utilisation de sondes spécifiques.

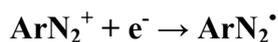
La plus importante utilisation du SECM concerne l'analyse des propriétés d'une surface fonctionnalisée. Notre but ici est la détermination du mode de transfert de charge au travers d'une couche organique sur une surface conductrice. Il en existe trois : le transfert d'électron relayés, l'effet tunnel et la perméation. L'accès aux différentes propriétés d'une surface fonctionnalisée se fera par le choix du médiateur redox lors des expériences en SECM.

2.2.1. Le transfert d'électron relayé.

Le greffage d'une entité redox sur une couche organique modifiant une surface entraîne une possible régénération du médiateur redox grâce au mode de transfert d'électron dit « relayé ». La cinétique de régénération sera alors dépendante de la différence entre le potentiel de l'entité greffée et celui du médiateur.^[75] L'analyse des courbes d'approche expérimentales permet de déterminer la constante cinétique de régénération (κ). La grande difficulté de cette mesure est la détermination de la distance électrode-surface. Nous souhaitons démontrer que le nouveau système de positionnement, développé précédemment, permet de mener à bien une telle étude cinétique. Pour cela, nous avons utilisé une couche organique greffée sur un substrat de carbone grâce à la réduction de sel d'aryles diazonium. Après greffage, nous avons procédé à une post-fonctionnalisation permettant l'introduction d'entités redox. Enfin, cette surface a été analysée par un ensemble de médiateurs qui présentent différents potentiels.

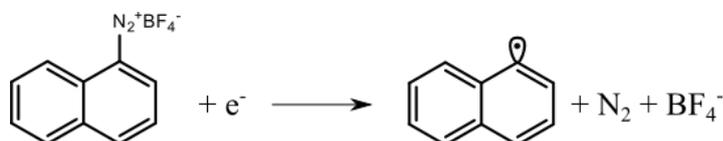
2.2.1.1. Les sels d'aryles diazonium.

Initialement, les sels d'aryles diazonium (ArN_2^+) entraînent dans le procédé de fabrication de colorant.^[10] En 1958, Elofson a décrit l'électrochimie de tel composé sur une électrode de mercure.^[76] Deux vagues de réductions ont été observées. La première vague correspondant à un processus à un électron et la seconde correspondant à un processus à quatre électrons. Cette première réduction est due à un phénomène d'adsorption à la surface de la goutte de mercure selon la réaction 1.



[Réaction 1]

Mais c'est seulement en 1980 que Parker et al. publient le premier travail mentionnant la formation de couche bloquante sur la surface d'électrode de platine, d'or ou de mercure.^[77] Cette publication montre l'étude comparative de la réduction de deux composés donnant des radicaux libres : le tétracyanoéthylène (TCNE) et le 1-naphtalène diazonium tétrafluoroborate (NDT). Les voltamogrammes ont montré que le TCNE donne un radical stable alors que le NDT présente un signal beaucoup plus faible à même concentration. Le deuxième cycle ne donnant plus de signal de réduction. Parker *et al.* ont pu montrer que ce phénomène est dû à la formation d'une couche isolante à la surface. Il a été montré que c'était la formation du radical aryle via la réaction 2 qui a donné la passivation de l'électrode.



[Réaction 2]

La nature de la couche n'a été étudiée que dans les années 1990. Il a été démontré que la réduction des sels d'aryles diazonium sur des surfaces de carbone (carbone vitreux, fibre de carbone, poudre de carbone ou HOPG) conduit au greffage de radicaux aryles. La solidité de ce greffage a été testée sur une durée de 6 mois et sous ultrason. Ces expériences se sont révélées concluantes, puisque la couche organique est restée attachée au substrat de carbone. Il existe désormais une méthode de greffage efficace afin de former une liaison robuste et covalente carbone – carbone ou carbone – métal.^[78, 79] Depuis, l'utilisation de sels d'aryles diazonium n'a pas cessé de se développer.

La réduction de sels d'aryles diazonium peut être effectuée de trois manières différentes. La réduction peut se faire de façon spontanée sur une surface suffisamment réductrice comme le fer^[10], le cuivre^[10], le zinc^[10] et même une surface de carbone (carbone vitreux)^[80]. Autrement la réduction peut se faire chimiquement via l'ajout d'un agent chimique réducteur en solution comme le NaI^[81], le ferrocène-méthanol^[81] ou l'acide hypophosphoreux^[82]. La dernière possibilité est une méthode électrochimique où l'on impose un potentiel suffisamment réducteur afin d'électro-générer le radical aryle correspondant^[10]. L'avantage de cette dernière méthode est la formation du radical au voisinage de l'électrode, ce qui entraîne une attaque radicalaire principalement sur la surface. Deux voies sont alors envisageables : la chronoampérométrie ou la voltamétrie cyclique. La première consiste en l'imposition d'un potentiel durant une durée déterminée. La seconde consiste en l'imposition

d'un gradient de potentiel en fonction du temps. Nous avons choisi d'utiliser cette dernière méthode. Le voltamogramme ainsi obtenu (cf. figure 25) permet d'observer les différents cycles lors de la réduction du diazonium. Nous observons alors une large vague lors du premier cycle qui disparaît de plus en plus lors des cycles suivants. Ce qui signifie que la couche organique devient de plus en plus isolante. En fait, le greffage des radicaux aryles continue tant que la formation de radicaux continue. Ce qui a pour effet de former des multicouches soit par attaque de l'aryle diazonium directement sur un groupement déjà attaché à la surface (cf. figure 26b), soit par l'attaque radicalaire du cyclohexanediényle formé sur le cation diazonium (cf. figure 26c).

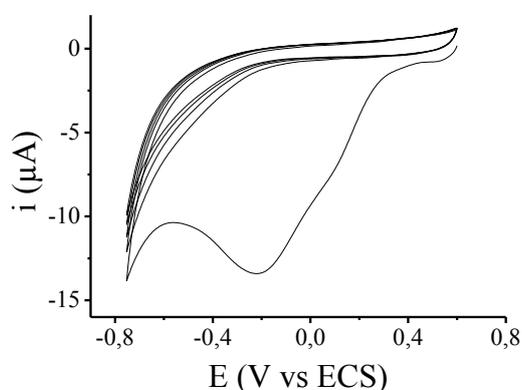


Figure 25. Greffage électrochimique de sel d'aryles diazonium sur une surface de carbone vitreux.

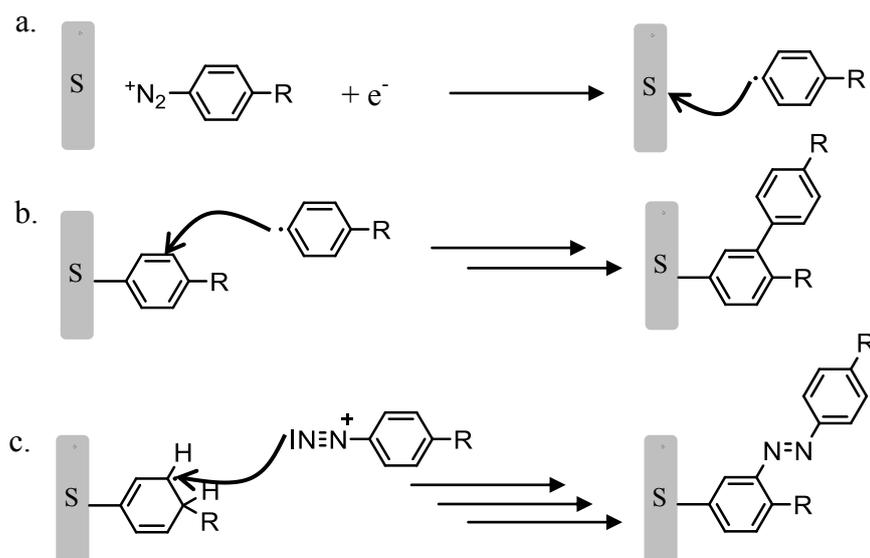
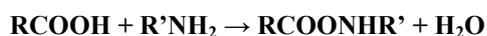


Figure 26. Greffage de sels d'aryles diazonium par la méthode électrochimique jusqu'à l'obtention d'une multicouche. a. Formation du radical aryle proche de la surface puis attaque sur la surface. b. Attaque du radical aryle sur un groupe déjà greffé. c. Attaque du radical cyclohexadiényle sur le cation diazonium.

2.2.1.2. La post-fonctionnalisation.

Le greffage de sels d'aryles diazonium permet la fonctionnalisation de surfaces de différentes natures (métallique, carbone ou silicium par exemple). La modification des propriétés surfaciques est induite par la fonction terminale de la couche organique (hydrophile ou hydrophobe par exemple). La couche peut être modifiée directement avec la fonction désirée. Cependant, la grande majorité des modifications de surface se fait en deux étapes : une première étape de greffage et une seconde étape de post-fonctionnalisation.^[10] L'avantage de procéder ainsi est la possibilité de modifier plus facilement une surface par différentes fonctions en suivant une même procédure. Ainsi, des molécules d'intérêts biologiques (enzymes, protéines, ADN) peuvent ainsi être fixées sur une surface grâce à la formation de liaisons peptidiques (cf. réaction 3).^[83] La molécule greffée doit alors comporter une fonction acide carboxylique ou une fonction amine et inversement pour la molécule en solution. Il est également possible de former une liaison électrostatique comme par exemple avec des nanoparticules d'or chargées négativement et une surface possédant une fonction $-NH_3^+$.^[84]



[Réaction 3]

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen communément appelé réaction de « click chemistry ».^[11] C'est la réaction entre un azoture RN_3 et un alcyne vrai RC_2H (cf. figure 27). Cette technique a été utilisée sur différentes surfaces fonctionnalisées par des SAM^[85] ou des sels d'aryles diazonium^[86]. La réaction, catalysée par le cuivre (I), peut être faite de façon chimique, avec une complexation ou non du cuivre^[87] ou alors par électrochimie en réduisant le cuivre (II) en cuivre (I)^[88].

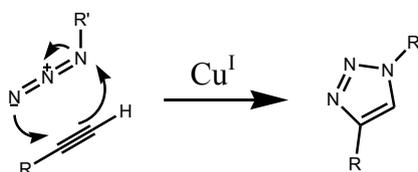


Figure 27. Schéma de la réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre (I).

Il est alors possible de mener à bien une étude électrochimique en greffant une entité redox, comme le ferrocène par exemple. La voltamétrie cyclique permet de donner plusieurs

informations comme la densité surfacique grâce à la formule de Faraday ou la perméabilité de la couche.^[75]

2.2.1.3. Analyse de surfaces fonctionnalisées par une entité redox.

Nous avons fonctionnalisé une surface de carbone (PPF),provenant du Pr. Alison Downard (Université de Canterbury, Christchurch, NZ)^[89],par une couche contenant des entités redox (ferrocène) (cf. figure 28a). La fonctionnalisation du substrat de PPF s'est faite grâce à l'électro-réduction du sel de 4-étynylbenzène diazonium(10^{-2} mol.L⁻¹)par voltamétrie cyclique, consistant en 5 cycles entre les potentiels de 0.6 V à -0.75 V par rapport à l'électrode au calomel saturée à une vitesse de balayage de 5×10^{-2} V.s⁻¹dans l'acétonitrile avec 0,1 mol.L⁻¹ de nBu₄NPF₆. La surface est ensuite rincée à l'acétone puis plongée dans le tétrahydrofurane (THF) sous agitation durant 20 min. Etant donné que le diazonium ne possède pas de groupement protecteur, la réduction conduit à une multicouche organique avec des groupements alcyne vrai (-C₂H). La fonction ferrocène a ensuite été ajoutée par couplage de Huisgen en utilisant l'azidomethyferrocène.^[75, 86]

Le potentiel d'oxydation de la couche ferrocénique est estimé à 0,33 V par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS). Cette couche a été analysée avec plusieurs médiateurs dont les potentiels d'oxydation sont croissants, sans appliquer de potentiel au substrat : le décaméthylferrocène (DeFc), le diméthylferrocène (DiFc), l'éthynylferrocène (EFc) et le tri-p-tolylamine (TPA) (cf. tableau 4). Tant que le potentiel est inférieur à celui des ferrocène greffés sur la surface (DeFc), la boucle de régénération ne peut s'établir que via la surface de carbone (perméation, défauts dans la couche).^[75] En revanche, lorsque le médiateur présente un potentiel oxydant plus grand que celui de la couche (EFc et TPA), les courbes d'approche révèlent le transfert de charge relayées entre la forme oxydée du médiateur et les entités redox immobilisées. Afin de faire une analyse comparative, toutes les courbes d'approche doivent être référencées avec la même origine absolue, ce qui est rigoureusement impossible si les courbes d'approche sont enregistrées lors d'expériences distinctes sans utiliser un système de positionnement reproductible de l'électrode-sonde. Comme par exemple la technique de positionnement avec les forces de cisaillements (« shearforce ») qui est une méthode très efficace pour un positionnement reproductible de l'électrode.^[4]Cependant cette méthode ne donne pas la distance absolue électrode-surface directement. Une détermination, précise et absolue, de la distance électrode-surface est particulièrement importante lorsque le transfert de charge est rapide, en effet toutes les courbes de feedback positif présente une courbure

similaire et peuvent être superposées par un simple décalage en L.^[5, 51, 53, 90] De plus, quelques cinétiques particulières conduisent à des courbes irrégulières, ce qui peut gêner leurs déterminations basées sur l'observation du point de rupture de la courbe d'approche. Par exemple, Amatore *et al* ont démontré que la courbe d'approche dépend non seulement de la cinétique de régénération mais aussi de la réaction redox opposée qui a lieu en dehors du cône de diffusion de l'ultramicroélectrode.^[91] Si cette réaction est limitée, la courbe d'approche présentera une saturation qui peut être confondue avec le moment où l'électrode touche la surface. Il est alors essentiel de connaître la valeur absolue de L avec la plus grande précision possible pour toutes analyses quantitatives.

Le mode opératoire, pour chaque médiateur, consiste à enregistrer une première approche en oxydant l'anthracène. Sachant que la concentration de l'anthracène (10^{-2} mol.L⁻¹) est 20 fois plus élevée que celle du second médiateur redox (5×10^{-3} mol.L⁻¹). Celui-ci permet l'analyse des propriétés de transfert de charge. L'électrode-sonde est arrêtée avant de toucher la surface afin d'éviter tout dommage, à environ 15% du courant à l'infini. Ensuite, l'électrode-sonde s'éloigne de la surface en oxydant le médiateur redox d'analyse uniquement. La modélisation des courbes d'approche enregistrées avec l'anthracène permet de déterminer la valeur de L pour chaque expérience, ainsi que la valeur du pseudo-Rg. Afin d'améliorer la qualité de la détermination de L, toutes les courbes ont été corrigées de $\Delta L = +0,06$ afin de rendre compte de l'erreur systématique de nos conditions expérimentales. La constante de transfert de charge est ensuite déduite de la courbe d'approche en considérant les « vrais » paramètres géométriques de l'électrode (a et Rg) qui ont été déterminés lors d'expériences préliminaires. La figure 28b montre la précision des mesures obtenues avec les courbes expérimentales grâce à la détermination du L. Les valeurs de constantes de transfert de charge, k_{el} , sont résumées dans le tableau 4. Les erreurs dans la détermination des constantes proviennent principalement de ΔL . Comme il a été précédemment vu^[92-94], les résultats montrent une cinétique de transfert de charge qui augmente avec la valeur de E° du médiateur. Pour le DiFc, EFc et le TPA, les courbes suivent très bien le modèle théorique même pour le médiateur le plus oxydant (TPA) qui est considéré comme un oxydant infiniment rapide ($\kappa = \infty$). Celui-ci permet de valider notre procédure.

Il est à noter que pour le médiateur le moins oxydant (DeFc), qui caractérise la perméation du médiateur au travers la couche (l'oxydation des ferrocènes attachés n'est pas possible), la courbe expérimentale ne suit pas parfaitement de modèle théorique. Cette anomalie donne la preuve de la limitation dans la régénération du médiateur à travers les trous

de la couche organique situés en dehors du cône de diffusion de la microélectrode. De plus, la relative grande valeur de la constante κ (k_{el}), pour le DeFc, indique une grande perméation et donc une grande quantité de trous dans la couche organique.

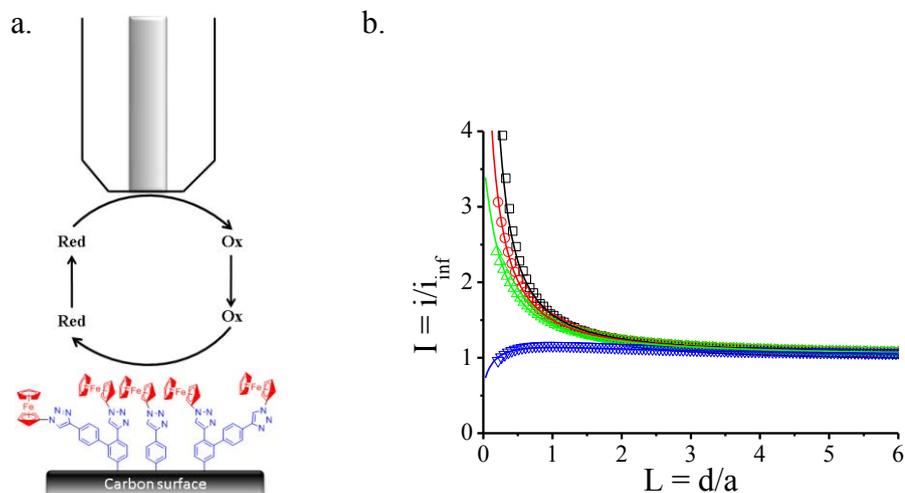


Figure 28. Courbes d'approche SECM sur une surface de carbone ferrocénique enregistrée avec différents médiateurs. (a) Principe de mesure et description schématique de la couche étudiée. (b) Courbes d'approche expérimentales. Les médiateurs étant le TPA (noir), EFc (rouge), DiFc (vert), DeFc (bleu) à une concentration de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans l'ACN + $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Les solutions contenaient également $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ d'anthracène afin de positionner l'électrode. Les lignes correspondent à la modélisation des courbes d'approche expérimentales pour un transfert d'électron irréversible. Les constantes cinétiques adimensionnelles κ sont reportées dans le Tableau 2.

Tableau 4. Constantes cinétiques calculées par l'analyse des courbes d'approche sur substrat de PPF modifié. Les potentiels des différents médiateurs sont standardisés par rapport au couple Fc/Fc+ pris à $0,405 \text{ V}$ par rapport à l'ECS.

	DeFc	DiFc	EFc	TPA
$E^\circ_{\text{médiateur}}$ (V / ECS)	-0,10	0,29	0,59	0,80
K	$0,69 \pm 0,01$	$4,3 \pm 0,5$	$9,3 \pm 2,6$	∞
$k_{el} \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	$0,0252 \pm 0,0004$	$0,19 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,10$	∞

2.2.2. La perméabilité

L'objectif est ici de pouvoir différencier deux modes de transfert électronique : la perméabilité et l'effet tunnel, au travers d'une couche organique déposée sur un substrat conducteur. Le couple redox ferrocène/ferrocénium et ses dérivés sont les plus couramment

utilisés car ceux-ci possèdent un modèle de « sphère externe ». Cette caractéristique leur permet notamment d'assurer un transfert d'électron rapide avec la surface. Mais ces médiateurs ne sont pas spécifiques et perdent de l'intérêt pour certaines études en SECM. D'autres médiateurs qui ont plus un caractère de « sphère interne », comme le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, peuvent être envisagés pour des études plus spécifiques. Cependant, ces médiateurs présentent un transfert d'électron lent, et des difficultés de reproductibilité (blocage de l'électrode-sonde). Il est d'intérêt général de trouver une classe de médiateur capable d'analyser spécifiquement certaines surfaces modifiées et présentant un transfert d'électron rapide compatible avec des conditions expérimentales en SECM où le substrat n'est pas électriquement connecté.

2.2.2.1. Les catéchols comme médiateurs redox en SECM pour l'étude de surfaces carbonées.

Nous avons choisi d'étudier les catéchols, et plus particulièrement la dopamine (DA), comme médiateur en SECM. McCreery *et al* ont étudié la cinétique de transfert de charge hétérogène de catéchols sur une surface de carbone en milieu aqueux (passage du catéchol vers l'o-quinone).^[95] Ils ont pu constater dans leurs études que le transfert de charge est inhibé par une monocouche de nitrophenyle ou de (trifluorométhyl)phenyle déposée sur un substrat de carbone vitreux. Contrairement à d'autres couples redox classiques ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, chloropromazine, méthylviologène et bien d'autres), le transfert par effet tunnel des électrons à travers la couche n'est pas observé avec un catéchol. Lorsque les quinones sont adsorbées, le mécanisme d'oxydation/réduction sur une électrode de carbone tend vers un procédé « auto-catalysé » par l'adsorption du couple quinone/catéchol. Les interactions entre les espèces adsorbées et celles en solution catalyse une ou plusieurs étapes dans le mécanisme de transfert de protons et d'électrons des catéchols (cf. figure 29).

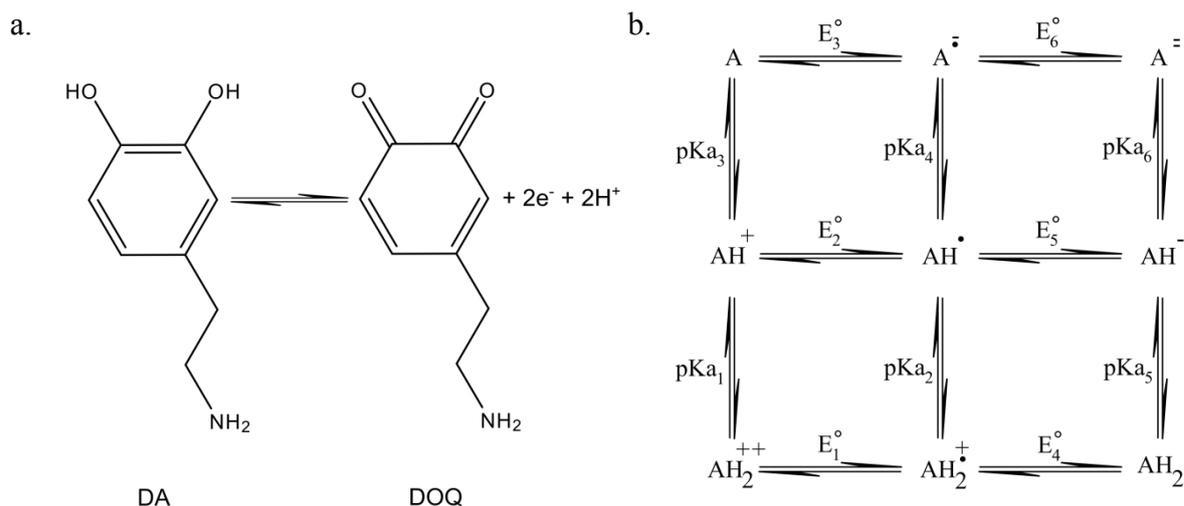


Figure 29. (a) Demi-équation redox dopamine/hydroquinone. (b) Schéma carré du mécanisme (2 électrons et 2 protons) d'oxydation et réduction d'un catéchol (AH_2) vers l'o-quinone correspondante (A).

Selon le solvant utilisé, les propriétés de surfaces peuvent varier. Par exemple, la perméation de molécule à travers une couche organique varie en fonction de l'électrolyte utilisé.^[96, 97] Dans notre étude il sera donc important de conserver le même solvant pour les expériences, afin que les différences de comportement observées soient uniquement dues aux médiateurs utilisés et non aux conditions du milieu. C'est pourquoi toutes les expériences ont ici été menées en solution aqueuse. Il est alors nécessaire de trouver un médiateur à « sphère externe » qui est soluble dans l'eau, nous avons choisi de prendre le ferrocènediméthanol ($Fc(MeOH)_2$). Le couple $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ a également été utilisé pour pouvoir comparer ces résultats avec un médiateur ayant un comportement de « sphère interne ».

Comme il été mentionné précédemment, le mécanisme d'oxydation des catéchols est un processus à deux électrons et deux protons. Cette réaction est dépendante du pH de la solution (cf. figure 29).^[98, 99] Nous avons donc mené dans un premier temps une étude nous permettant de déterminer le domaine de pH pour lequel il n'y a pas de limitation dans la cinétique globale de transfert de charge lors de la régénération du médiateur redox. C'est-à-dire avoir une courbe d'approche totalement positive ($\kappa = \infty$). Sur la figure 30, nous pouvons observer trois courbes d'approche réalisées avec la dopamine comme médiateur à différents pH sur une surface conductrice de carbone : une solution de H_2SO_4 0.1 mol.L⁻¹ (pH = 1) ; un tampon acétate à pH = 3 ; et un tampon acétate à pH = 6. Nous remarquons alors qu'avec la dernière solution (pH = 6) le feedback n'est pas totalement positif ($\kappa = 2.9$). Nous avons alors choisi pour le reste de l'étude une solution d'acide sulfurique 0.1 mol.L⁻¹ afin de s'assurer que

le transfert d'électron à la surface reste rapide. Il est à noter que cette observation est en accord avec les travaux précédents de Laviron qui montrent que le processus d'oxydation/réduction peut être caractérisé par une constante de cinétique apparente qui dépend du pH.^[98]

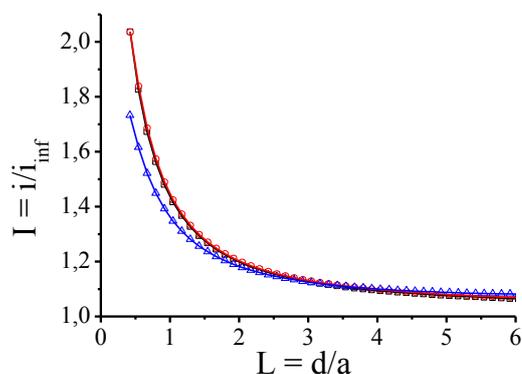


Figure 30. Courbes d'approche SECM sur une surface de carbone vitreux utilisant la dopamine (10^{-3} mol L $^{-1}$) comme médiateur redox à différents pH : dans une solution aqueuse de H $_2$ SO $_4$ (0,1 mol L $^{-1}$) à pH = 1 (\square noir), dans un tampon acétate à pH = 3 (\circ rouge) et dans un tampon acétate à pH = 6 (Δ bleu). Les lignes correspondent à la modélisation des courbes expérimentales pour un transfert d'électron irréversible. Les constantes cinétiques adimensionnelles κ sont respectivement ∞ ; ∞ et 2,9 pour un pH = 1 ; 3 ; 6.

Nous avons ensuite comparé les courbes d'approche obtenues avec les trois médiateurs choisis (dopamine, Fe(MeOH) $_2$ et ferrocyanure de potassium) sur trois surfaces carbonées avec une organisation cristalline différente : HOPG, PPF et carbone vitreux. Il est en effet connu que la réponse électrochimique est dépendante du substrat de carbone utilisé.^[100, 101] Il a déjà été rapporté que le transfert d'électron hétérogène pour un couple redox donné est 3 à 5 fois plus important sur du carbone vitreux que sur un plan basal de HOPG. Cependant, le transfert électronique sur HOPG est différent selon qu'il se fasse sur le plan basal ou sur une marche.^[102] L'oxydation du ferrocyanure sur les plans basaux du graphite a déjà été étudiée. Il a été montré que son transfert d'électron est inférieur à 10^{-9} cm s $^{-1}$, voir nul.^[103] Les substrats de PPF et de carbone vitreux sont généralement considérés comme présentant une réactivité similaire même si ce point n'est pas encore clairement établi. Les courbes d'approche SECM, enregistrées sans appliquer de potentiel au substrat, de la figure 31 montre que le transfert d'électron hétérogène dépend de la surface utilisée ainsi que du médiateur. Dans tous les cas, les courbes d'approche obtenues sont modélisables par des courbes théoriques en supposant un transfert de charge irréversible entre la forme oxydée du médiateur redox et la surface. C'est aussi valable pour l'oxydation de la dopamine vers l'o-quinone correspondant, impliquant le transfert de 2 électrons et 2 protons en accord avec le modèle de Laviron.^[98] Les

constantes sans dimension des différentes courbes d'approche SECM sont regroupées dans le tableau 5. Les courbes d'approche SECM qui ont été enregistrées avec le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ comme médiateur redox montrent un comportement similaire et reproductible quelque soit la surface de carbone analysée. Elles présentent un comportement de feedback totalement positif correspondant à un transfert de charge rapide entre la forme oxydée et le substrat de carbone comme attendu quand une surface conductrice est examinée avec un couple redox « rapide ».^[34] L'utilisation de la dopamine comme médiateur donne des courbes d'approche similaires, ce qui confirme un transfert d'électron rapide. Il est à noter que la valeur de κ , enregistré avec l'HOPG fraîchement clivé est légèrement plus basse avec la dopamine qu'avec le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ mais reste cependant assez élevée. Quant aux courbes d'approche réalisées avec le $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ comme médiateur redox, nous pouvons mesurer des constantes de transfert de charge plus petite sur les trois surfaces d'analyse, et même un comportement de feedback négatif sur la surface de carbone vitreux. De plus, les expériences réalisées avec ce médiateur ne sont que faiblement reproductibles. Les courbes d'approche obtenues sont fortement dépendantes de l'état de surface, du polissage de l'électrode de carbone vitreux ou du clivage de l'HOPG. Pour toutes ces raisons, nous avons estimé que le $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ n'est pas approprié comme médiateur spécifique pour étudier les surfaces modifiées et ne sera plus considéré dans la suite de ce travail.

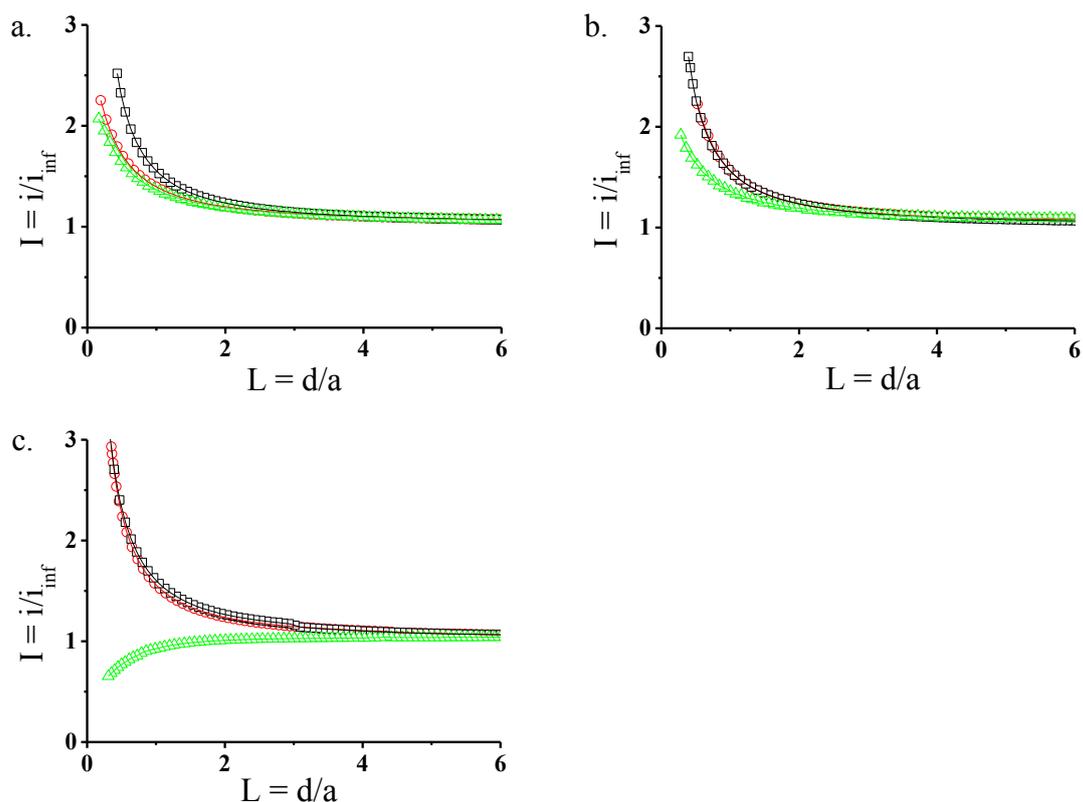


Figure 31. Courbes d’approche SECM sur (a) HOPG, (b) PPF, (c) carbone vitreux avec différents médiateurs redox à une concentration de 10^{-3} mol L $^{-1}$: Fc(MeOH) $_2$ (\square noir), dopamine (\circ rouge) dans une solution aqueuse de H $_2$ SO $_4$ (0,1 mol L $^{-1}$) et Fe(CN) $_6$ K $_4$ (Δ vert) dans une solution aqueuse de KCl 0,1 mol L $^{-1}$. Les lignes correspondent à la modélisation des courbes expérimentales pour un transfert d’électron irréversible. Les constantes cinétiques adimensionnelles κ sont reportées dans le tableau 5.

Tableau 5. Constantes cinétiques calculées grâce aux modélisations des courbes d’approche de la figure 31 sur les différentes surfaces de carbone.

Surface / κ	Dopamine (pH = 1)	Fc(MeOH) $_2$	Fe(CN) $_6$ K $_4$
HOPG	3,4	∞	2,8
PPF	∞	∞	2,7
Carbone vitreux	∞	∞	0,24

Afin d’étudier les propriétés spécifiques des catéchols et plus spécifiquement de la dopamine comme médiateur redox en SECM, nous nous sommes intéressés à l’analyse de monocouches organiques déposées sur surfaces conductrices. Plus exactement, nous allons étudier des substrats de carbone sur lesquels un sel d’aryle diazonium aura été greffé pour former différentes monocouches organiques.^[75] L’épaisseur de ces films est d’environ 1 nm, ce qui peut induire la possibilité d’un transfert de charge par effet tunnel au travers la couche.

De plus, ces monocouches organiques présentent une forte porosité. Dans ce cas, les courbes d'approche obtenues en SECM présentent généralement des comportements de feedback positifs. Il n'est alors pas possible de différencier le transfert électronique dû à la porosité de la couche de celui dû à un transfert par effet tunnel.

2.2.2.2. Formation de monocouche organique sur des substrats de carbone.

Tout en restant dans le cadre du greffage par les sels d'aryles diazonium sur un substrat de carbone, différentes manières de procéder peuvent être mises en place afin d'obtenir une monocouche organique. La façon la plus simple est de limiter l'apport de radicaux aryles à la surface. Pour se faire, il est possible de contrôler la quantité de courant via le temps d'électrolyse^[104, 105] ou d'utiliser un liquide ionique pour limiter la diffusion durant l'électroréduction^[106, 107]. Mais cette méthode ne permet de connaître que la quantité de diazonium qui est réduit et n'empêche pas une attaque radicalaire sur un cycle aromatique déjà greffé (cf. figure 32).^[105] Un autre moyen est l'ajout d'un piège à radicaux afin de prévenir la polymérisation.^[108] Un dernier moyen est l'ajout d'un groupement spécifique qui aura un rôle particulier. Le sel d'aryle diazonium peut ainsi porter un groupement encombrant qui permet d'éviter l'attaque radicalaire sur le cycle aromatique déjà greffé. Par exemple, Combellas *et al* ont ajouté un groupement tert-butyle sur chacune des deux positions en méta du cycle aromatique.^[109] Malgré l'efficacité de cette méthode, la monocouche formée ne possède pas de fonction terminale. Il n'est alors pas possible de faire une post-fonctionnalisation. Autrement, le groupement peut avoir une fonction protectrice en para, comme la fonction thiophénole^[110] ou hydrazone^[111]. La réduction de ces diazoniums entraîne quand même une polymérisation mais un simple traitement chimique permet de déprotéger ces fonctions et d'avoir seulement la première couche qui reste attachée à la surface. L'avantage est maintenant d'avoir une fonction terminale utilisable (thiol ou aldéhyde). Etant donné que la fonction peut être dégradée par une attaque radicalaire, une méthode de formation de monocouche combinant ces deux idées a été précédemment développée dans le laboratoire. La fonction est un groupement protecteur encombrant comme le triisopropylsilyle (TIPS) qui protège une fonction alcyne (cf. figure 32).^[75] Cette technique permet par couplage de Huisgen d'avoir une post fonctionnalisation suite à une étape de déprotection (cf. figure 32).

La première modification a consisté à l'électro-greffage du sel de 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzenediazonium (TIPS-Eth-ArN_2^+) pour former une monocouche de tri(isopropyl)sylilethynylbenzène sur un substrat carboné en suivant le même protocole que la modification précédente (surface A dans la figure 32). La surface utilisée est une électrode massive de carbone vitreux commercial (CH Instrument, Inc, Texas) de 2 mm de diamètre. Cette électrode a été plusieurs fois polie successivement avec du papier SiC (2400 et 4000, Struers) puis rincée à l'acétone. La déprotection des groupements TIPS se fait dans une solution de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) dans du tétrahydrofurane (THF) durant 20 min sous agitation, puis rincée à l'acétone. Ceci conduit à la formation de la monocouche d'éthynylbenzène (surface B sur la figure 32).^[75, 112] La surface B contient alors un ensemble de fonction alcyne vrai qui permet d'introduire une variété importante de fonctions grâce au couplage de Huisgen.^[113] C'est dans cette esprit que la surface B est modifiée avec du ((4-((4-Azidophenyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)trimethylsilane, qui est une espèce non électro-active, et conduit à la surface C. La surface D est alors obtenue en déprotégeant le groupement trimethylsilyle (TMS) avec du TBAF dans le THF en suivant la même procédure que pour la première déprotection.

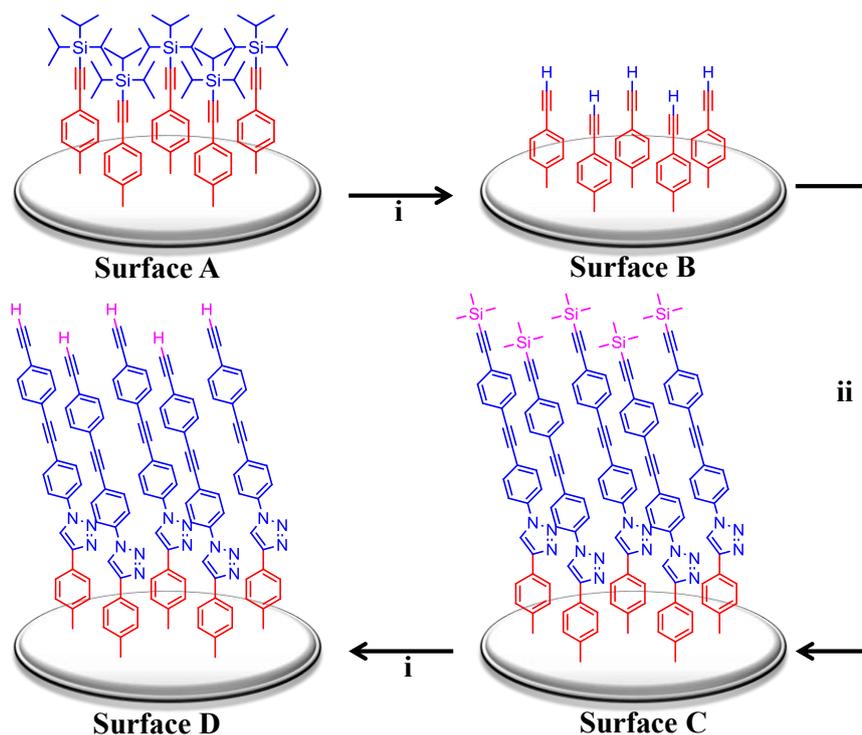


Figure 32. Schéma des différentes surfaces modifiées par électro-greffage de sels d'aryles diazonium, déprotection des groupements silane (i) et couplage de Huisgen (ii)

Après la déprotection du groupement TIPS, nous obtenons une couche aryle fonctionnalisée par des groupements alcynes vrai ($-C_2H$). Ceci entraîne une augmentation de la perméation au travers la couche organique.^[75] Il n'est alors plus possible de « voir » la monocouche organique par des méthodes électrochimiques, même en SECM, avec un médiateur redox classique comme le ferrocène. En effet, ceux-ci peuvent, en plus de la perméation au travers la monocouche organique, échanger un électron par effet tunnel. Ainsi, la réponse électrochimique sera la même que celle obtenue sur une surface de carbone non modifiée. Afin d'évaluer la possibilité qu'une sonde catéchol permette de résoudre cette difficulté. Nous avons comparé les courbes d'approche sur une surface carbonée (carbone vitreux) fonctionnalisées par ces différentes monocouches organiques, avec la dopamine et le ferrocène diméthanol comme médiateur redox.

2.2.2.3. Etude SECM de monocouches greffées sur substrat carboné.

Une courbe d'approche est réalisée après chaque étape de modification. Le tableau 6 liste les constantes sans dimension de transfert de charge κ calculées à partir de l'analyse des courbes expérimentales enregistrées (cf. figure 33).^[5, 53] Comme il a été dit précédemment, les courbes d'approche enregistrées sur la surface de carbone vitreux non-modifiée avec le Fc(MeOH)₂ et la dopamine ont des caractères de feedback positifs. Pour la surface A, nous observons un feedback positif pour la courbe d'approche avec le Fc(MeOH)₂ ($\kappa = 3.0$) alors que la courbe d'approche enregistrée avec la dopamine indique l'absence de transfert d'électron ($\kappa = 0$). Ceci démontre un transfert des électrons au travers de la monocouche organique pour le Fc(MeOH)₂ alors qu'il n'y en a pas pour la dopamine, ce qui est en accord avec les observations précédentes décrites par McCreery *et al.*^[95, 114] La dopamine ne peut pas transférer un électron par effet tunnel. Ce médiateur redox doit, pour cela, obligatoirement s'adsorber à la surface de carbone. La modification de la surface A, c'est à dire la déprotection du groupement silylé, (surface B) entraîne une augmentation de la cinétique de transfert d'électron à la surface pour les deux médiateurs. Il y a donc une augmentation de la régénération des médiateurs à la surface, ce qui conduit à un comportement de feedbacks positifs, voir même totalement positif pour le Fc(MeOH)₂. Le fait que la dopamine puisse se régénérer à la surface, alors qu'elle ne pouvait le faire à travers la couche (effet tunnel), montre que la couche est devenue perméable. La couche est devenue poreuse^[112]. Le greffage de l'azide sur la surface B donne, que la couche soit protégée ou non par un groupement silylé (respectivement les surfaces C et D), des courbes d'approche dont le comportement est un feedback totalement positif pour le Fc(MeOH)₂ comme médiateur redox. Alors que les courbes d'approche enregistrées sur les surfaces C et D montre un comportement de feedback quasiment négatif avec la dopamine comme médiateur redox. Nous avons donc la confirmation que le ferrocènediméthanol peut faire un transfert par effet tunnel contrairement à la dopamine. Ce dernier médiateur redox permet la caractérisation de la perméation d'une couche organique. Comme le catéchol doit être adsorbé à la surface du substrat de carbone, le calcul de la cinétique du transfert d'électron permet de connaître la quantité de médiateur redox capable de traverser la couche organique.

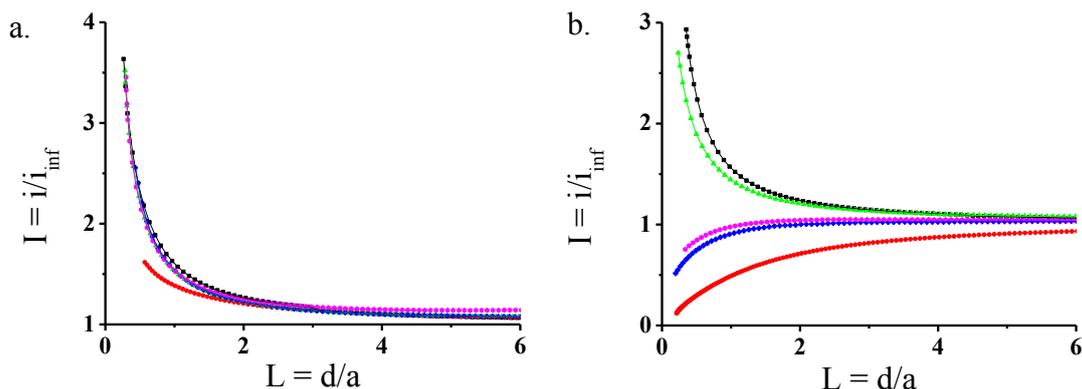


Figure 33. Courbes d'approche SECM avec comme médiateur redox (a) $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ et (b) dopamine dans une solution aqueuse de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sur une surface de carbone vitreux (\square noir), sur la surface A (\circ rouge), sur la surface B (Δ vert), sur la surface C (\diamond bleu), sur la surface D (\star magenta). Les lignes correspondent à la modélisation des courbes expérimentales pour un transfert d'électron irréversible. Les constantes cinétiques adimensionnelles κ sont reportées dans le tableau 6.

Tableau 6. Constantes cinétique calculées grâce aux modélisations des courbes d'approche sur les surfaces modifiées de carbone vitreux.

Surfaces	κ (dopamine)	κ ($\text{Fc}(\text{MeOH})_2$)
Carbone vitreux non-modifiée	∞	∞
Surface A	0	3,0
Surface B	6,3	∞
Surface C	0,2	∞
Surface D	0,3	∞

2.2.2.4. Application : « message caché ».

Fort de ces résultats, nous souhaitons illustrer cette spécificité de la dopamine, et des catéchols en général, grâce à l'imagerie SECM. Nous avons donc choisi à partir de la surface C de graver un motif en détruisant la couche localement. Une courbe d'approche où la couche C est encore présente, montrera un caractère de feedback négatif avec la dopamine comme médiateur redox et un comportement de feedback positif avec le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ comme médiateur redox. En revanche, sur l'endroit où le motif a été gravé, nous retrouvons le carbone vitreux car la couche organique a été détruite. Les courbes d'approche ont alors un comportement de feedback positif pour ces deux médiateurs.

Pour effectuer cette gravure dans la couche, nous l'avons soumise localement à la réduction de l'oxygène avec une électrode de platine.^[68] En effet, la réduction du dioxygène sur une électrode de platine dans l'eau produit des radicaux OH^\bullet hautement réactifs et qui réagissent rapidement avec les substrats organiques. Ceci conduit à la destruction locale de la couche organique. Pour cela, l'électrode de platine est polarisée afin de réduire le dioxygène dans une solution aqueuse non dégazée avec un électrolyte support, KPF_6 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), durant une vingtaine de seconde. Cette opération est répétée plusieurs fois pour construire point par point un motif, « M » dans notre cas, en déplaçant l'électrode-sonde à une distance fixe de la surface ($d \approx 5 \text{ }\mu\text{m}$). Ensuite, l'image SECM est enregistrée avec la dopamine et le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ comme médiateur redox. Ceci permet de cartographier la surface modifiée.

Sur la figure 34, nous pouvons observer ces différentes images. Les figures 34a,c montrent une surface homogène avant la gravure du motif M avec le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ (feedback positif car $I = i/i_{\text{inf}}$ est supérieur à 1) et aussi avec la dopamine (feedback négatif car $I = i/i_{\text{inf}}$ est inférieur à 1). Après avoir gravé le motif sur la surface C (cf. figure 34b et d), la surface semble être toujours homogène avec le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ et identique à celle analysée avant la gravure. Par contre, avec la dopamine comme médiateur redox, nous pouvons clairement voir la différence entre les deux zones gravées ou non. Nous pouvons donc voir le motif « M » grâce à la dopamine, alors que l'on n'observe rien avec le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$. Ceci démontre l'intérêt d'utiliser la dopamine et plus généralement les catéchols pour certaines investigations, comme la porosité d'une monocouche organique. Alors que les médiateurs redox classiquement utilisés, comme le ferrocène, rend le SECM aveugle aux couches organiques peu épaisses, les catéchols redonnent la vue à l'électrode-sonde.

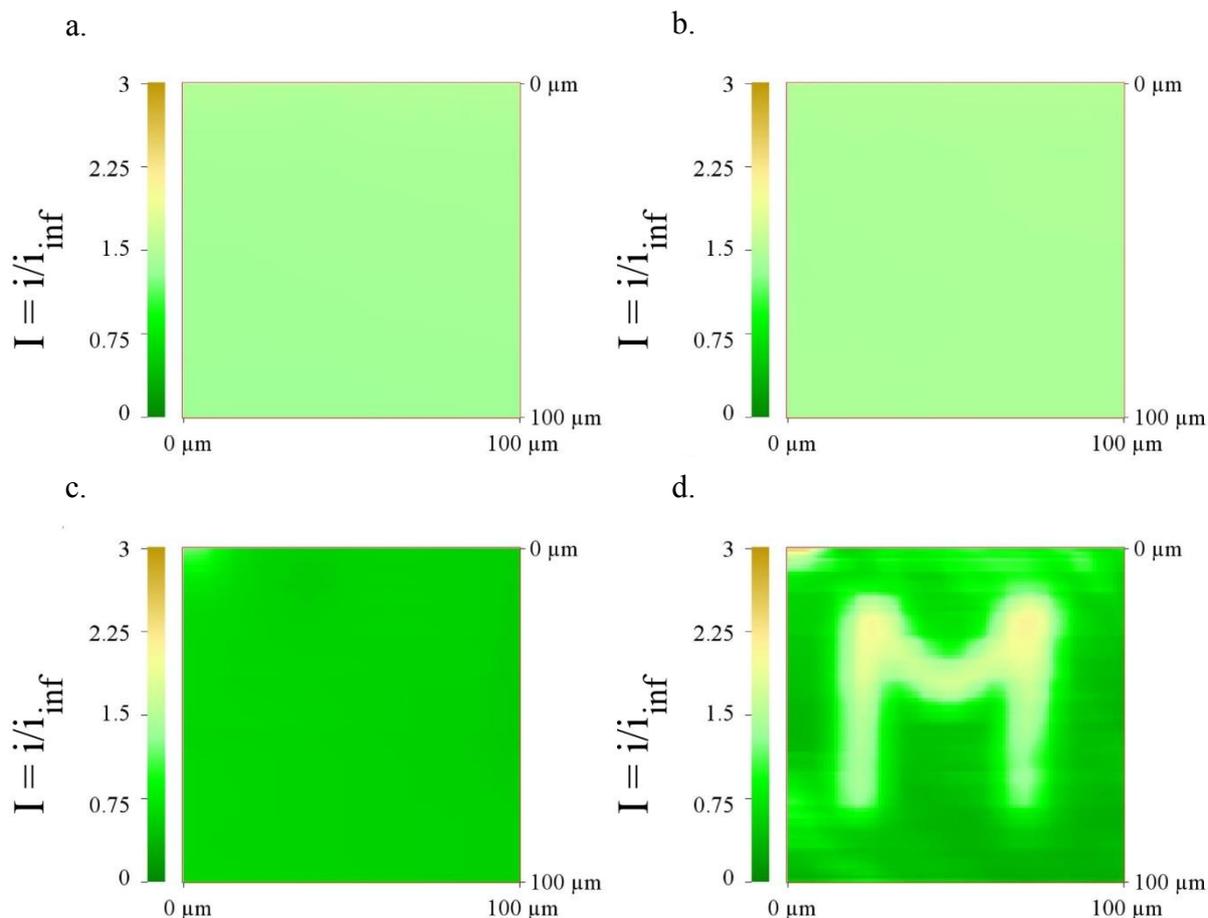


Figure 34. Image SECM de la surface C enregistré avec (a, b) le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ et (c, d) la dopamine dans une solution aqueuse de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ; (a, c) avant et (b, d) après la structuration d'un motif « M » utilisant la réduction de O_2 .

2.2.3. Les dendrimères comme médiateur redox.

Nous venons de voir l'intérêt des catéchols qui sont des médiateurs redox spécifiques permettant la caractérisation de la perméation de molécules au travers d'une monocouche organique. Suivant la même idée, nous avons souhaité savoir comment se comportait un autre type de médiateurs redox : les dendrimères redox. Ces molécules reprennent la forme des branches d'un arbre avec un motif qui se répète (cf. figure 35).^[115, 116] La particularité des dendrimères redox, est que ces macromolécules ont un nombre important de centre redox qui sont tous au même potentiel d'oxydoréduction. Dans notre cas d'étude, trois dendrimères redox ont été synthétisés par l'équipe de D. Astruc (ISM) de l'université de Bordeaux, contenant un ferrocène à l'extrémité de chaque branche (cf. figure 35). Le dendrimère G_0 , le plus petit des dendrimères, contient 9 ferrocènes. Le dendrimère G_1 en contient 27 et le

dendrimère G_2 en contient 81. La perméation au travers d'une couche organique de ces macromolécules devrait être limitée de par leur taille importante.

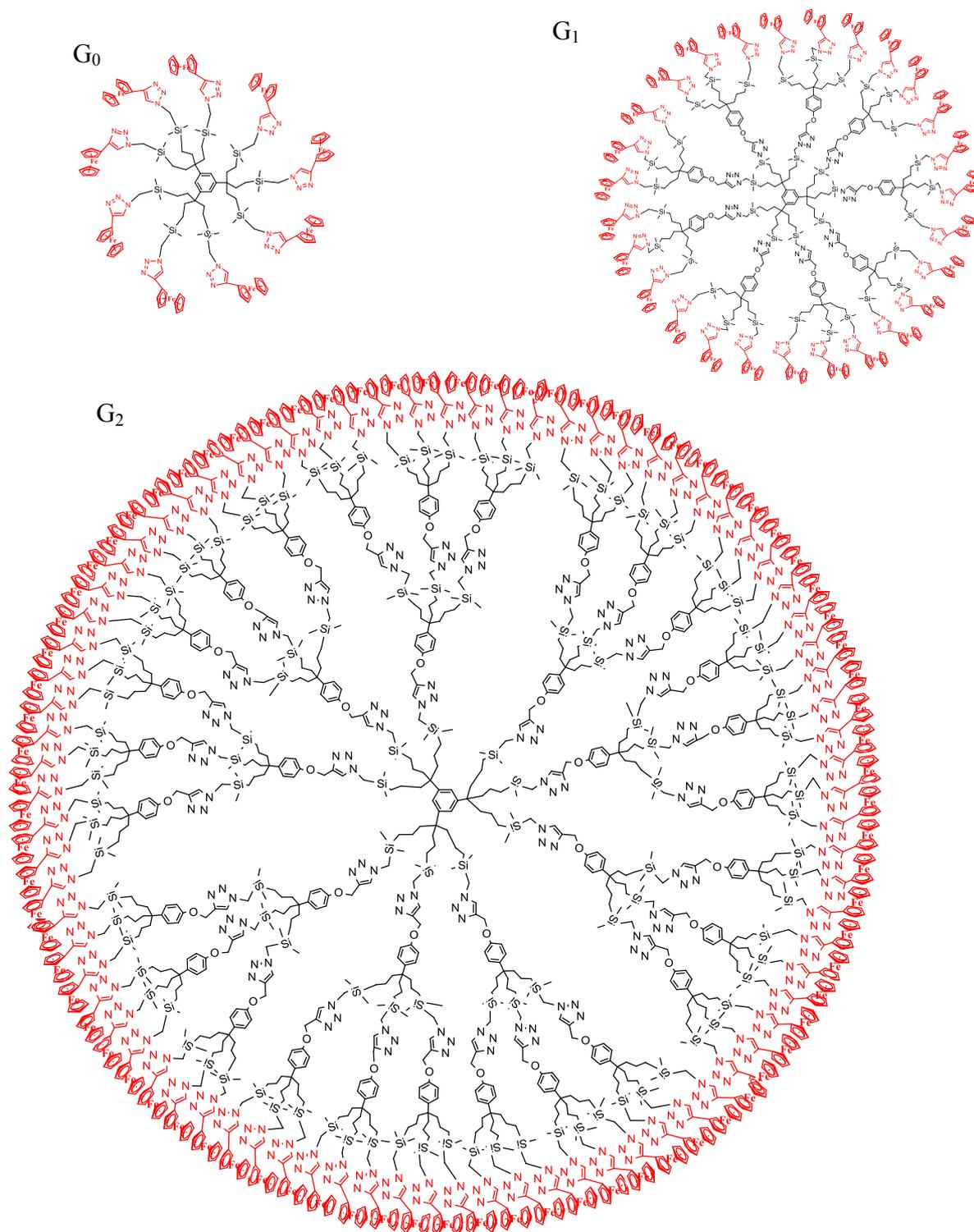


Figure 35. Schémas des trois dendrimères redox utilisés comme médiateur redox en SECM. Les dendrimères G_0 , G_1 et G_2 contiennent respectivement 9, 27 et 81 ferrocènes.

Les premières expériences SECM ont été réalisées en enregistrant les courbes d'approche sur verre et sur PPF (cf. figure 36). Ces deux substrats sont des surfaces « tests » pour connaître le comportement sur une surface isolante (verre) et sur une surface conductrice (PPF). Nous avons comparé les courbes d'approche qui ont été faites avec le ferrocène et le dendrimère G_0 comme médiateur redox. Il est à noter que dans chaque solution la concentration équivalente en ferrocène est la même, c'est-à-dire que pour le dendrimère G_0 est 9 fois moins concentré. Que ce soit pour les expériences réalisées avec des substrats de verre ou de PPF, les courbes d'approche avec les dendrimères redox présentent les mêmes caractéristiques qu'avec le ferrocène comme médiateur redox. L'utilisation de dendrimère redox pour effectuer des expériences SECM est donc possible.

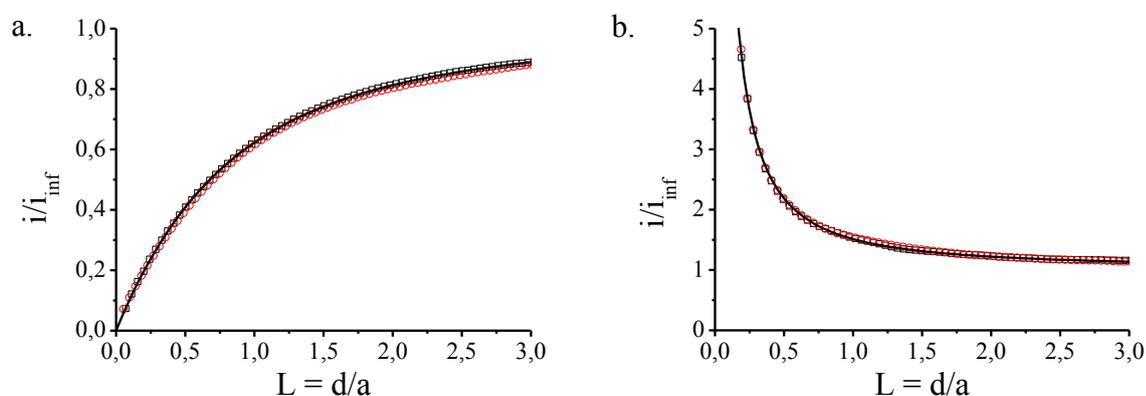


Figure 36. Courbes d'approche SECM sur substrat de verre (a) et sur substrat de PPF (b) avec le ferrocène (10^{-3} mol.L $^{-1}$) dans CH_2Cl_2 + 0,1 mol.L $^{-1}$ de nBu_4NPF_6 (carré noir \blacksquare) ou G_0 ($1,1 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$) dans CH_2Cl_2 + 0,1 mol.L $^{-1}$ de nBu_4NPF_6 (cercle rouge \circ). Les lignes correspondent aux courbes d'approche théoriques sur surface totalement isolante (a) et totalement conductrice (b).

Nous avons ensuite souhaité analyser le comportement de tels médiateurs redox vis-à-vis d'une surface conductrice modifiée par une couche organique. Nous avons greffé une couche organique grâce à l'électro-réduction d'un sel d'aryle diazonium sur une surface carbonée de référence (PPF). Nous avons choisi d'électro-greffer l'éthynylbenzène diazonium sur deux substrats de PPF, ceci afin d'obtenir deux échantillons avec des épaisseurs de couches différentes. Ce sel d'aryle diazonium n'étant pas protégé, l'épaisseur du film organique (multicouche) est contrôlée grâce au temps d'électrolyse. Le premier électro-greffage a été réalisé par voltamétrie cyclique, en effectuant 1 cycle entre 0,6 à -0,5 V (par rapport à l'ECS) avec une vitesse de balayage de 100 mV.s $^{-1}$ dans une solution de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ d'éthynylbenzène diazonium dans l'ACN + nBu_4NPF_6 (0,1 mol.L $^{-1}$). Ce premier substrat de PPF sera nommé « surface A ». La mesure de l'épaisseur de la couche organique électro-

greffé sur la surface A par AFM donne une valeur de 1,3 nm (cf. annexe). Le deuxième dépôt a été effectué en utilisant la même solution sauf que le sel d'éthynylbenzène diazonium est dix fois plus concentré (10^{-2} mol.L⁻¹), et réalisé par voltamétrie cyclique, en effectuant 5 cycles entre les potentiels 0,6 V et -0,7 V (par rapport à l'ECS) avec une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹. La surface ainsi formée sera nommée « surface B » dans la suite de ce manuscrit. La mesure de l'épaisseur de la couche organique par AFM donne une valeur de 3,5 nm. Nous obtenons deux substrats de PPF modifiés par le sel d'éthynylbenzène diazonium présentant des épaisseurs différentes.

Les courbes d'approche enregistrées avec le ferrocène sur ces deux surfaces (cf. figure 37, courbes noires) indiquent une légère régénération du médiateur redox à la surface A ($\kappa = 0,05$), mais aucune régénération sur la surface B ($\kappa = 0,00$). Ces résultats sont en accord avec les précédentes observations. Lorsque la couche organique est moins épaisse, le ferrocène se régénère plus facilement. Le transfert d'électron peut alors avoir lieu par effet tunnel ou par perméation au travers la couche organique (cf. chapitre 1).^[6] Avec une couche organique plus épaisse aucun transfert de charge n'est possible. Les dendrimères ont ensuite été utilisés comme médiateur redox pour analyser ces deux surfaces de PPF modifiées. Sur la surface B (cf. figure 37b), ayant la plus épaisse couche organique des deux échantillons, les trois courbes d'approche enregistrées avec G₀, G₁ et G₂ ont un comportement qui semble similaire à la courbe obtenue avec le ferrocène. Ceci signifie qu'il n'y a pas de transfert d'électron entre le dendrimère redox et le substrat de PPF. Cependant, la courbure est différente pour chaque médiateur redox, notamment pour la courbe d'approche avec le dendrimère G₂ comme médiateur redox. Le comportement dans le cas d'une surface totalement isolante (feedback négatif) est marqué par la ligne noire en trait plein (cf. figure 37b). Concernant la surface A (cf. figure 37a), nous observons une augmentation de la cinétique de transfert électronique pour les trois dendrimères par rapport au ferrocène comme médiateur redox. La courbe d'approche avec le dendrimère G₀ comme médiateur redox montre que le transfert d'électron devient plus important. Cet effet est encore plus important avec la dendrimère G₁, qui comporte trois fois plus de ferrocène que G₀. En revanche, lorsque nous utilisons le dendrimère G₂, le transfert de charge décroît légèrement par rapport à G₁.

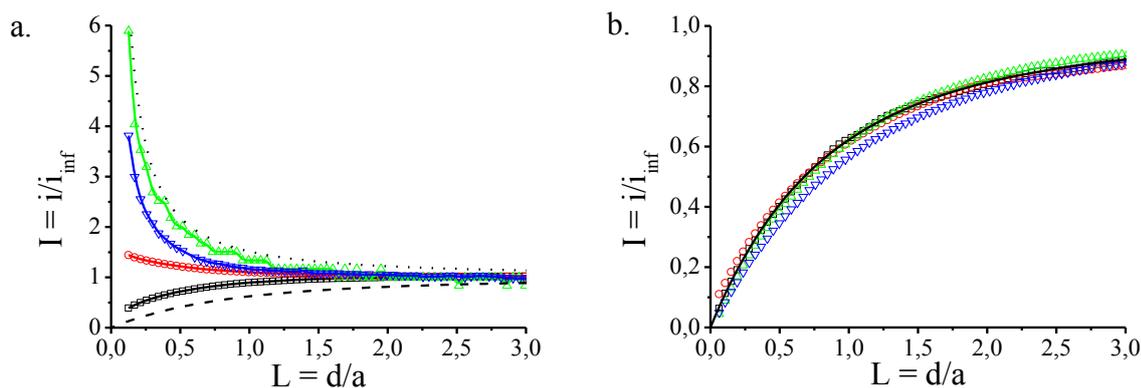


Figure 37. Courbes d'approche sur les surfaces A (a) et B (b) avec comme médiateur redox : le ferrocène (10^{-3} mol.L $^{-1}$) + nBu $_4$ NPF $_6$ (0,1 mol.L $^{-1}$) dans CH $_2$ Cl $_2$ (carré noir \square) ; le dendrimère G $_0$ ($1,1 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$) + nBu $_4$ NPF $_6$ (0,1 mol.L $^{-1}$) dans CH $_2$ Cl $_2$ (cercle rouge \circ) ; le dendrimère G $_1$ ($3,7 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$) + nBu $_4$ NPF $_6$ (0,1 mol.L $^{-1}$) dans CH $_2$ Cl $_2$ (triangle vert Δ) ; le dendrimère G $_2$ ($1,23 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$) + nBu $_4$ NPF $_6$ (0,1 mol.L $^{-1}$) dans CH $_2$ Cl $_2$ (triangle inversé bleu ∇). a. les lignes en pointillées correspondent aux courbes théoriques sur isolant et sur conducteur. b. la ligne en trait plein correspond à la courbe théorique sur isolant.

Dans la littérature, des phénomènes similaires ont déjà été observés, concernant l'utilisation de nanoparticules, et attribués à une augmentation de l'effet tunnel grâce à une augmentation de la densité d'états au dessus de la couche organique.^[117, 118] L'effet tunnel correspond à la possibilité d'un objet quantique de franchir une barrière d'énergie potentiel, même si son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise. Cet effet est purement quantique. La probabilité de présence de l'objet quantique, représentée par le carré du module de la fonction d'onde, ne s'annule pas au niveau de la barrière énergétique. Cependant, elle s'atténue de manière exponentielle dans une barrière assez large. Dans le cas où cette probabilité de présence n'est pas nulle à la sortie de la barrière énergétique, l'objet peut alors la traverser. Cette probabilité dépend des états accessibles de part et d'autre de la barrière ainsi que de la largeur de la barrière.

Le groupe de J.J. Gooding a étudié le transfert d'électron au travers d'une couche organique déposée sur un substrat d'or. Ils ont comparé les voltammogrammes obtenus avec et sans ajout de nanoparticules d'or à la surface de la monocouche en fonction de l'épaisseur de celle-ci. Dans le cas où il n'y a pas de nanoparticule d'or, le signal du médiateur redox diminue lorsque la couche devient plus épaisse. En revanche, lorsque des nanoparticules d'or sont déposées en surface de la couche organique, le voltammogramme reste inchangé par rapport à l'électrode d'or non-modifié, quelque soit la surface considérée.^[119] J.-N. Chazalviel et P. Allongue ont également étudié cet effet dans le cas où des nanoparticules métalliques sont déposées sur un substrat conducteur modifié avec une monocouche organique.^[117] Ils en

ont conclu que le transfert d'électron dans une structure en « sandwich », métal/isolant/métal, peut-être de plusieurs ordres de grandeur plus efficace (environ 10^{12}) que le simple transfert entre un métal et une espèce redox en solution. A. J. Bard *et al.* ont montré qu'il était possible de fabriquer des électrodes nanométriques grâce à des nanoparticules de platine sur une microélectrode couverte d'une couche de TiO_2 suffisamment fine.^[118] Le transfert de charge se passe entre la nanoparticule de platine et le médiateur redox puis de la nanoparticule vers la microélectrode au travers la couche de TiO_2 .

Dans notre cas, l'objet quantique correspond à un électron et la barrière d'énergie potentiel correspond au passage de celui-ci au travers la couche organique. Cet effet dépendra donc directement de l'épaisseur de la couche organique. Plus celle-ci est épaisse et plus la probabilité de transfert électronique diminue. Cette atténuation du transfert d'électron est une fonction exponentielle décroissante : $\exp(-\beta e)$ où e correspond à l'épaisseur de la couche organique et β correspond au facteur d'atténuation qui dépend de la nature de la couche organique (de l'ordre de 0,8 à 1,5 \AA^{-1} pour une couche organique saturée et de 0,2 à 0,6 \AA^{-1} pour une couche organique insaturée).^[120] J. J. Gooding *et al.* ont calculé ce facteur d'atténuation β dans le cas où des nanoparticules d'or ont été déposées sur une couche organique. Ils obtiennent une valeur du facteur β de 0. Ceci signifie que le transfert de charge au travers de la couche organique fonctionnalisée via une nanoparticule d'or n'est pas dépendante de l'épaisseur de celle-ci.^[119]

Pour ces trois articles, les expériences ont été très discutées car il est possible que la couche organique se désorganise avec le dépôt des nanoparticules en surface. Cette désorganisation aura pour conséquence la formation de « courts circuits » au travers de la couche organique.^[117] En effet, la nanoparticule d'or peut entrer en contact avec le substrat d'or. Ainsi le médiateur redox voit seulement le conducteur. Dans notre cas, la couche organique n'est pas fonctionnalisée, l'augmentation de la densité d'état se ferait grâce au médiateur redox. En effet, les dendrimères peuvent échanger plus d'électron en même temps que le ferrocène seul. Finalement, l'utilisation de dendrimères en tant que médiateurs redox permet d'accentuer le transfert d'électron par effet tunnel. Contrairement aux expériences de modification de surface, le facteur d'atténuation β reste inchangé. Ici, nous pensons que l'augmentation de la densité d'état avec le médiateur permet une augmentation de la probabilité qu'un électron traverse la couche organique. C'est pourquoi ce phénomène est visible avec une couche organique peu épaisse (surface A, cf. figure 37a) et n'est pas visible dans le cas d'une couche organique trop épaisse (surface B, cf. figure 37b).

La modélisation de ces différentes courbes d'approche n'a cependant pas été possible, que ce soit avec le logiciel Mira^[121] ou directement en faisant varier les paramètres. Deux hypothèses peuvent être avancées par rapport à l'impossibilité des courbes d'approche à suivre le modèle théorique utilisé, correspondant à un transfert d'électron rapide à la surface de l'échantillon. La première hypothèse, c'est que ce modèle théorique ne prend pas en compte le transfert d'électron par effet tunnel. Cette hypothèse est peu probable parce qu'il est possible de modéliser les courbes d'approche faites avec le ferrocène. La seconde hypothèse provient du fait que les charges peuvent diffuser à l'intérieur du dendrimère. Cette diffusion se fait par saut d'un centre redox à un autre sur le contour du dendrimère.^[122] Or nous avons vu que les courbes d'approche SECM sont directement dépendantes de la diffusion des charges (entre l'électrode et la surface, au travers de la couche organique...). Il ne serait alors pas étonnant que la diffusion des électrons à l'intérieur du dendrimère influe sur la forme de la courbe d'approche. Notre dernière interrogation concerne le comportement des courbes d'approche avec G_2 comme médiateur redox. Si nous suivons la logique, le dendrimère G_2 contient 81 ferrocènes, soit 3 fois plus que G_1 . Le transfert d'électron devrait donc être plus important avec G_2 qu'avec G_1 , puisque la densité d'état a encore augmenté. Nous pensons que ce phénomène est dû à la distance minimale d'approche entre le dendrimère G_2 et la surface de la couche organique. Etant donné la grosseur de G_2 , il peut y avoir moins de ferrocènes disponible dans la boucle de régénération. Il peut également y avoir des limitations dues à la rugosité de la surface. Ceci a pour conséquence l'augmentation de la distance entre le médiateur redox et la surface de l'échantillon et nous savons que l'effet tunnel est dépendant de cette distance.

Enfin, il est à noter que les dendrimères ont tendance à s'adsorber assez facilement sur les surfaces organiques. Afin de ne pas obtenir de régénérations dues à un transfert d'électron relayé entre le médiateur redox et les dendrimères adsorbés, les surfaces ont été nettoyées entre chaque expérience. Pour cela, plusieurs cycles de balayage en potentiel ont été effectués. En effet, lors du premier cycle, les ferrocènes contenus dans les dendrimères adsorbés sont visibles. Sur les cycles suivants, le signal d'oxydation du ferrocène diminue au fur et à mesure des balayages en potentiel successif. Il peut donc être objecté que le dendrimère se régénère sur un autre dendrimère adsorbé. Ce transfert d'électron relayé serait alors visible sur les courbes d'approche SECM (feedback positif), comme le comportement sur la surface A. Cependant, ce phénomène n'est pas visible avec la surface B, ou très peu. Il est donc possible que l'écart à la courbe de feedback négatif sur la figure 37b soit dû à une légère régénération

du médiateur par transfert d'électron relayé. La modélisation de ces courbes d'approche n'est toujours pas possible, sûrement due à ce phénomène qui n'est pas pris en compte dans le modèle utilisé.

2.2.4. Conclusion.

L'utilisation de médiateurs redox spécifiques sur ces surfaces, bien connues, permet de démontrer par quel mode de transfert d'électron celui-ci procède pour qu'il se régénère à la surface d'une couche organique. Nous avons ainsi pu voir l'intérêt de toujours chercher à développer la méthodologie SECM par la découverte de nouveaux médiateurs redox.

La technique du positionnement avec un médiateur irréversible tel que les polyaromatiques a permis l'observation de transfert d'électron relayés. De plus, cette technique ne permet pas seulement la détermination précise de la constante de vitesse de transfert de charge. Par exemple, grâce à une meilleure détermination de l'échelle en L, il a été mis en évidence des phénomènes subtils comme la perméation des molécules à travers une couche organique.

Grâce à leurs comportements spécifiques par rapport aux transferts d'électrons, les catéchols sont une classe de médiateurs redox spécifiques capables de sonder des modifications chimiques « fines » sur les surfaces de carbone comme il a déjà été remarqué en voltamétrie cyclique. Les catéchols ont besoin de s'adsorber à la surface du substrat pour transférer une charge. Ce qui signifie, dans le cas d'une couche déposée sur un substrat conducteur, que l'observation d'échanges électroniques ne peut être due qu'à la présence de petits défauts ou de pores. Il est à noter que les catéchols présentent une cinétique de transfert de charge rapide, condition primordiale pour l'utilisation en SECM dans le cas où le substrat n'est pas électriquement connecté, ce qui permet la discrimination entre différents modes de transfert de charge en analyse SECM. Pour montrer son intérêt, la dopamine a été utilisée comme sonde de modifications de monocouches organiques très fines, alors que le ferrocène (ou ces dérivés) donne la même réponse lorsque la surface n'est pas modifiée. Pour les analyses plus quantitatives, les courbes d'approche SECM utilisant la dopamine suivent un modèle simple où le processus cinétique est équivalent à un transfert de charge unique. La dopamine peut alors être utilisée aussi bien pour les courbes d'approche que pour les images SECM. Les images SECM d'une couche organique gravée ont pu être visualisées grâce à la dopamine alors que le ferrocènediméthanol n'est pas capable de rendre compte de la réalité.

Nous remarquons en plus que ces expériences préliminaires confirment que les surfaces carbonées, PPF et carbone vitreux, présentent une réactivité électrochimique similaire.

Le dernier médiateur redox qui a été testé en SECM a permis de mettre en évidence des effets particuliers de transferts d'électrons. En effet, il a déjà été montré que le transfert d'électron par effet tunnel s'atténue avec l'épaisseur de la couche organique sur une surface conductrice. Cependant, l'ajout de nanoparticules d'or à la surface d'une couche organique permet de diminuer l'atténuation du transfert de charge. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la densité d'état à la surface de l'échantillon. Nous avons démontré que cette augmentation peut également être réalisée grâce à un nombre plus grand de centres redox contenus au sein de la même molécule. Pour cela, trois dendrimères redox ont été synthétisés avec un nombre de ferrocènes croissants (9, 27 et 81). Les courbes d'approche avec ces dendrimères redox ont révélé une augmentation de la cinétique de transfert de charge. Cependant lorsque la surface est trop épaisse, le transfert d'électron reste impossible. De ces expériences, nous en concluons que l'augmentation de la densité d'état à la surface d'une couche organique permet d'obtenir un accroissement du transfert d'électron par effet tunnel.

2.3. SECM transitoire.

Nous avons vu que le régime de diffusion stationnaire s'établit rapidement avec une microélectrode et que c'est la raison pour laquelle il est possible d'effectuer les courbes d'approche. Cette caractéristique est à l'origine du développement du microscope électrochimique. Cependant cette technique peut présenter quelques désavantages comme la pollution de l'électrode ou un changement d'état de la surface.^[123] Lorsqu'un potentiel (oxydant ou réducteur) est appliqué à l'électrode-sonde, des adsorbats peuvent polluer la surface de l'UME ou de l'échantillon analysé. Il est évident que plus l'électrode est petite, plus ce phénomène de passivation est rapide. La pollution est due au fait que le potentiel est appliqué durant une période longue, ce qui entraîne une diminution de la surface utile. Il est possible de récupérer l'électrode-sonde par redissolution anodique ou cathodique des adsorbats en surface de l'UME. Mais dans la majorité des cas, les microélectrodes sont nettoyées par polissage (manuel ou mécanique).^[124, 125] L'enregistrement de courbes d'approche peut également entraîner un changement de l'état de surface de l'échantillon analysé. Ce changement peut être, par exemple, dû à une réaction chimique avec le médiateur sous sa forme oxydée (ou réduite), c'est le principe utilisé pour la modification localisée de surface grâce au SECM (cf. chapitre 1). C'est pourquoi il est intéressant de pouvoir imposer un potentiel à l'électrode-sonde sur une courte période, voir même en une seule fois, avant que la surface ne soit altérée.

L'idée est alors d'enregistrer la chronoampérométrie à une distance électrode-surface connue. Ce mode d'opération est appelé mode transitoire. Bard *et al.* ont posé la théorie de cette technique en 1991 soit depuis le début du développement du SECM.^[7] La réponse SECM dépend alors de la topographie, des vitesses de transfert d'électron à la surface (κ) et du coefficient de diffusion (D) du médiateur. Cependant, il n'est que très peu utilisé par rapport aux modes d'utilisations classiques avec l'UME de l'état diffusif stationnaire. Le mode SECM transitoire peut être utilisé pour étudier la diffusion des espèces. Comme par exemple, lorsque les espèces Ox et Red d'un même couple (Red/Ox) n'ont pas la même diffusion,^[126, 127] ou lorsque l'on souhaite déterminer le coefficient de diffusion sans connaître le nombre d'électrons échangés (n) ou la concentration du médiateur en solution (C°).^[7, 8] Il a été également utilisé pour l'étude d'adsorption ou de désorption de molécule sur une surface^[128, 129] ou la modification contrôlée de surface^[9].

Notre but est alors de pouvoir analyser les chronoampérogrammes pour connaître la réactivité à la surface de l'échantillon analysé.

2.3.1. Mise en place du système.

L'appareillage du microscope électrochimique n'est pas totalement adapté pour les expériences en mode SECM transitoire. Il est d'abord nécessaire d'avoir un potentiostat qui soit suffisamment rapide pour enregistrer le courant dès que le potentiel d'oxydation (ou de réduction) soit imposé. Pour cela nous utilisons un potentiostat dit à « haute vitesse » car il est possible d'augmenter fortement la vitesse de balayage par rapport à des voltamogrammes courants. Avoir des vitesses de balayages élevées permet la visualisation des phénomènes très rapides (cf. chapitre 1). Classiquement, la vitesse de balayage est de l'ordre de 0,01 à 0,1 V.s⁻¹. Nous souhaitons avoir une vitesse de balayage de l'ordre de 10.000 V.s⁻¹. De tels potentiostats ne sont pas vendus commercialement, nous en avons donc fabriqué un au laboratoire en collaboration avec E. Maisonhaute et C. Amatore. Le pilotage se fait via un générateur haute fréquence (Agilent) et le signal est récupéré grâce à un oscilloscope (Agilent). Malheureusement, cet appareil ne peut pas faire le traitement adéquat directement. Nous avons vu que lors du régime transitoire la diffusion est planaire. Ceci signifie que le courant est proportionnel à $1/\sqrt{t}$ (avec t le temps d'électrolyse) c'est-à-dire qu'il suit la loi de Cottrell (cf. chapitre 1).^[32, 33] Un logiciel a alors été programmé avec le logiciel Visual Basic (cf. annexe). Il permet le traitement rapide des chronoampérogrammes. Nous obtenons ainsi la courbe i/i_{inf} en fonction de $1/\sqrt{T}$ avec $T = \frac{tD}{a^2}$. Comme souvent, les grandeurs sont normalisées afin d'obtenir des courbes comparables (courbes d'approche, chronoampérogrammes...). Ce programme permet également de calculer le courant dans l'état stationnaire, qui sera la moyenne des points mesurés sur la fin du signal (10 % du temps total). Ce programme possède également une interface de pilotage des moteurs pas à pas. Il est alors possible de tracer la courbe $i/i_{inf} = f(L)$ qui est donc la courbe d'approche SECM lorsque la diffusion est hémisphérique. La gamme d'utilisation du potentiostat est de 1.000 à 20.000 V.s⁻¹. Grâce à ce montage, il est possible d'enregistrer le signal du courant très rapidement, dès 0.1 μ s après l'établissement du potentiel.

2.3.2. Etude sur surface « test ».

Le premier objectif est de trouver un moyen de connaître avec précision la distance électrode-sonde/surface. Pour cela, nous souhaitons utiliser les courbes d'approche. Avant de pouvoir mener des études sur des surfaces modifiées, il est nécessaire de connaître le comportement sur une surface isolante et une surface conductrice. Ces surfaces, dont les courbes d'approche sont parfaitement connues, sont un substrat de verre (feedback négatif) et un substrat carboné, le PPF (feedback positif). Nous avons choisi de prendre le ferrocène comme médiateur redox, car il est très stable en solution et possède un transfert d'électron rapide. Nous avons alors comparé les courbes d'approche obtenues par les deux méthodes. La première méthode, celle utilisée classiquement, consiste en l'application d'un potentiel oxydant (pour le ferrocène, ici) et de mesurer le courant en fonction de la distance électrode-sonde/surface. La deuxième méthode, en mode SECM transitoire, consiste, à enregistrer les chronoampérogrammes en fonction de la distance électrode/surface. Le courant est mesuré à la fin du chronoampérogramme. Normalement, les deux méthodes doivent donner la même réponse. En effet le courant est mesuré lorsque la diffusion est stationnaire, donc indépendant du temps. Sur la surface isolante, le verre, la courbe d'approche faite avec la méthode classique correspond très bien au modèle théorique obtenu sur une surface isolante (cf. figure 38a). En revanche, la courbe d'approche faite par la méthode transitoire ne se superpose pas à ce modèle théorique. En ce qui concerne les expériences menées sur une surface parfaitement conductrice, le PPF (cf. figure 38b), les courbes d'approche suivent toutes les deux le modèle théorique obtenu sur une surface conductrice.

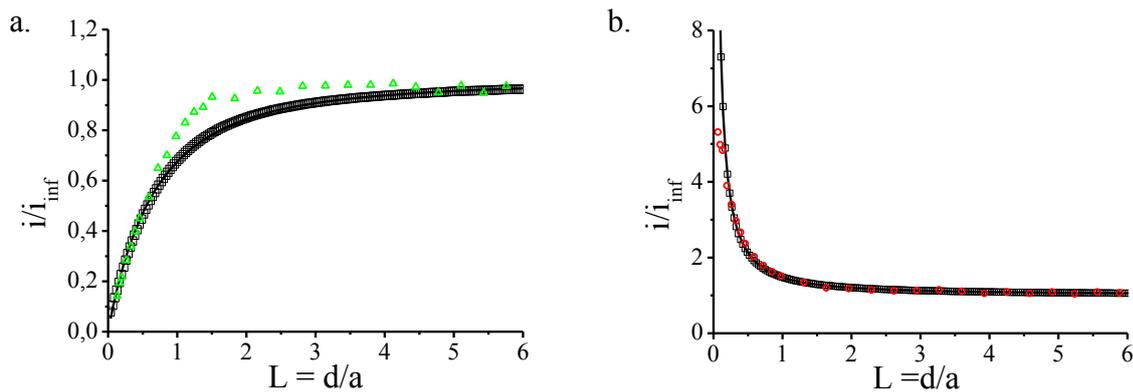


Figure 38. Courbes d'approche SECM en continues (carré noir \square) ou après chaque chronoampérométrie sur un substrat de verre (triangle vert Δ) (a) ou un substrat de PPF (cercle rouge \circ) (b). Le médiateur est le ferrocène ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ dans l'ACN. Les lignes correspondent aux courbes d'approche théoriques sur une surface totalement isolante (a) ou totalement conductrice (b).

Pour nos expériences SECM, nous avons utilisé une électrode de platine commercial de $10 \mu\text{m}$ de diamètre. Pour les expériences de chronoampérométrie, le courant est mesuré après 100 ms . Nous ne souhaitons pas augmenter ce temps afin d'être certain que la diffusion soit hémisphérique. En effet, l'appareil de mesure (l'oscilloscope) est numérique et mesure le courant en fonction du temps à une fréquence d'échantillonnage constante. Ceci signifie que la durée totale d'électrolyse est divisée par le nombre de points choisis pour l'enregistrement du chronoampérogramme. Ainsi, le temps entre deux mesures est directement fonction de la durée totale de l'enregistrement du signal. Etant donné que nous souhaitons connaître la réponse du courant dès l'application du potentiel, nous ne pouvons pas trop augmenter la durée totale de l'expérience. Dans le cas contraire, nous avons une perte d'information aux temps courts. La deuxième solution serait d'augmenter le nombre de points choisis pour l'enregistrement. Cependant, une augmentation trop importante de ce nombre de points entraîne un signal plus bruité. Il faut donc trouver un compromis entre tous ces paramètres : taille de l'UME, fréquence d'échantillonnage, durée totale d'enregistrement.

Concernant la taille de l'électrode-sonde, il est possible de savoir si le mode de diffusion est bien hémisphérique grâce au diagramme de zone de prédominance du mode de diffusion à l'UME (cf. chapitre 1). Nous avons choisi de prendre une valeur de δ_{conv} (couche de convection naturel) de $200 \mu\text{m}$ et un coefficient de diffusion de $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.^[32] Le calcul des coordonnées du diagramme de zone de diffusion donne : $\log(a/\sqrt{\pi Dt}) = -0,72$ et $\log(a/\delta_{\text{conv}}) = -1,6$ (cf. figure 39, point rouge). Ainsi lorsque nous prenons la mesure du courant pour le rapporter dans la courbe d'approche, la diffusion n'est pas encore totalement

dans la zone de diffusion hémisphérique. Nous pensons que c'est pour cela que la courbe d'approche sur verre ne suit pas le modèle théorique où la diffusion stationnaire est restreinte. La courbe d'approche sur le PPF, nous permet de valider cette hypothèse. En effet, nous savons que lors d'un feedback positif, le courant dû à la boucle de régénération devient prépondérant par rapport au courant dû à la diffusion (cf. chapitre 1). C'est pourquoi, même si la diffusion n'est pas vraiment hémisphérique, la courbe d'approche sur PPF suit le modèle théorique où le transfert d'électron à la surface de l'échantillon est rapide. Si nous augmentons le temps d'électrolyse, pour le passer à 1 seconde, la diffusion serait effectivement sous mode stationnaire, les coordonnées dans le diagramme de zones de diffusion seraient $[-1,2 ; -1,6]$ (cf. figure 39, point vert). Dans le chapitre 1, nous avons vu qu'il faut au moins 250 ms pour atteindre le régime stationnaire avec une UME de 10 μm de diamètre. Cependant l'augmentation de ce temps total d'enregistrement entraîne une trop importante perte sur l'information du signal transitoire, principal objectif de ce mode d'opération SECM. La solution serait alors de diminuer la taille du rayon de l'électrode-sonde. Dans le cas où nous utiliserions une UME de 1 μm de rayon, après 100 ms seulement les coordonnées du diagramme de zones de diffusion seraient $[-1,45 ; -2,30]$ (cf. figure 39, étoile bleu). La diffusion serait alors hémisphérique. Un travail est en cours afin de fabriquer des UMEs de taille micrométrique, voir sub-micrométrique, afin de vérifier ces hypothèses. La technique consiste à étirer un capillaire en quartz (borosilicate) avec un fil conducteur à l'intérieur (or ou platine).^[25, 26]

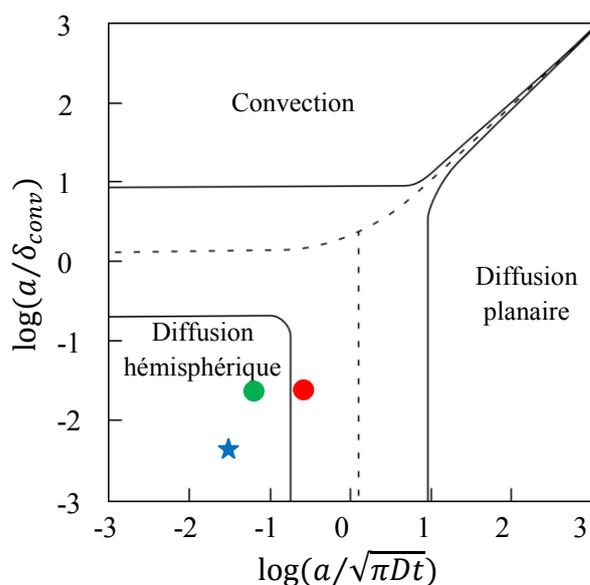


Figure 39. Diagramme de zone des trois différentes possibilités de transport de masse selon la taille de l'électrode et le temps d'électrolyse.^[32] Le point rouge correspond à $[-0,72 ; -1,6]$, le point vert correspond à $[-1,2 ; -1,6]$ et l'étoile bleu correspond à $[-1,45 ; -2,30]$.

2.3.3. Conclusion.

Nous sommes en train de mettre en place un mode SECM peu utilisé pour l'analyse de surfaces. Le mode SECM transitoire repose sur l'idée que l'électrode-sonde met un certain temps pour que la diffusion atteigne un état stationnaire. Les risques de passivation de l'UME et/ou de dégradation de couche organique due à un temps d'électrolyse prolongé ne sont pas toujours négligeables. L'intérêt de ce mode d'utilisation SECM est la vision de l'état de surface dans le cône de diffusion de l'électrode-sonde avec de courtes périodes d'exposition. L'analyse de la surface nous informerait alors sur les premières réactions entre l'échantillon et le médiateur redox.

Nos tests préliminaires ont montré la faisabilité de ce mode SECM transitoire. Cependant, la taille des électrodes commerciales que nous utilisons ne nous permet pas d'avoir accès à des temps d'expérience très courts. Nous avons alors vu la nécessité d'avoir des UME de très petite taille, avec un rayon inférieur à 1 μm .

La prochaine étape sera la détermination indépendante de la distance électrode-sonde/surface. Pour cela, nous pensons utiliser les courbes d'approche faites en oxydant l'anthracène. L'idée est alors d'appliquer un premier potentiel à l'UME afin d'oxyder le médiateur redox pour l'analyse de la surface puis d'augmenter progressivement le potentiel appliqué afin d'oxyder l'anthracène. Les deux courbes d'approche seront alors construites en même temps. Ainsi, nous obtenons simultanément une information sur la réactivité de la surface vis-à-vis du médiateur redox et une information sur la distance électrode/surface.

2.4. Conclusion du chapitre 2.

Dans ce chapitre, nous avons vu le développement de la méthodologie du microscope électrochimique effectué lors de cette thèse. Ce développement s'est fait sur trois axes. Nous nous sommes d'abord intéressés au problème du positionnement de l'électrode-sonde par rapport à la surface. La nouvelle méthode développée permet une détermination absolue de cette distance. Cette technique, facile à mettre en place, est basée sur la connaissance du modèle de la courbe d'approche sur une surface isolante (feedback négatif). Nous avons alors utilisé un médiateur redox irréversible : l'anthracène. Le radical cation étant très instable, la régénération du médiateur redox ne peut pas se faire à la surface. Ainsi la courbe d'approche avec un polyaromatique aura un comportement de feedback négatif quelque soit la surface. Une procédure a alors été mise en place avec un médiateur redox qui analyse l'échantillon et l'anthracène qui nous informe sur la distance électrode-surface.

Le deuxième axe de développement méthodologique a été sur la différenciation des modes de transfert d'électron au travers une couche organique, grâce à l'utilisation de médiateurs redox spécifiques. Dans la continuité de la première partie, nous avons analysé une couche organique contenant des entités ferrocènes à la surface. Grâce à un positionnement précis, nous avons distingué deux modes de transferts d'électron : le transfert d'électron relayés et la perméation. Cette différenciation a pu se faire par l'emploi de médiateurs redox dont les potentiels de réduction sont différents. Ensuite, un travail sur l'utilisation de catéchols comme médiateur redox spécifique a été mené. Ces médiateurs permettent de rendre visible une monocouche organique visible par SECM. En effet, nous avons démontré que la dopamine doit passer au travers la couche organique pour se régénérer. Il est alors possible de connaître l'état de surface, d'une couche organique greffée, sur un substrat de carbone (défauts, pore...). Le dernier médiateur redox spécifique a mis en lumière un phénomène particulier du mode de transfert d'électron par effet tunnel. Les dendrimères redox, macromolécules contenant plusieurs entités redox, permettent d'augmenter le transfert de charge par effet tunnel. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de la densité d'état la surface de la couche organique.

Le dernier axe de développement concerne un nouveau mode d'opération du SECM. Même si nous en sommes qu'au début, le mode semble être prometteur. L'intérêt d'un tel mode réside dans la volonté de limiter la passivation de l'électrode, ainsi que d'éventuelles dégradations chimiques de la surface de l'échantillon. Nous avons montré la nécessité de

travailler avec des électrodes de plus petite taille, environ 1 μm de rayon. Nous souhaitons ensuite pouvoir travailler avec l'anthracène pour avoir en simultané la position de l'électrode-sonde et l'analyse de la surface de manière indépendante. Nous travaillerons ensuite avec des cas concrets, comme l'analyse de couches organiques présentées dans les chapitres suivants.

Chapitre 3. Etude de surfaces fonctionnalisées par microscope électrochimique

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le SECM afin d'analyser des surfaces fonctionnelles. Dans le chapitre 2, nous avons pu constater que cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de tels échantillons. Nous allons voir, ici, trois cas pratiques de surfaces fonctionnelles et ainsi montrer la nécessité de prêter une attention particulière au médiateur redox que nous utilisons. Le développement méthodologique est une étape importante pour l'analyse de surfaces fonctionnelles.

La première surface étudiée est un substrat d'or fonctionnalisé par une monocouche de calixarènes. Le but est alors d'utiliser le SECM pour analyser la formation de monocouches organiques mixtes. Nous allons voir qu'avec un médiateur redox spécifiquement choisi, l'étude SECM permet de démontrer la modulation des propriétés surfaciques de couches organiques. En effet, les travaux, menés par L. Santos et C. Lagrost dans notre laboratoire, ont montré la possibilité de former des monocouches organiques mixtes avec ces macrocycles. Nous avons alors souhaité regarder les propriétés de surface de telles monocouches organiques grâce au microscope électrochimique.

La deuxième surface est un substrat de verre sur lequel nous avons déposé des nanoparticules ayant des propriétés électrochimiques. L'objectif est de découvrir les propriétés électrochimiques intrinsèques de ces nanoparticules. Nous verrons que les études électrochimiques, faites jusqu'à présent, peuvent être faussées. La nature du substrat influence considérablement la réponse électrochimique de la couche organique fonctionnalisée. C'est pourquoi, nous avons choisi de les déposer sur une surface électriquement neutre (isolante), et ainsi observer le comportement électrochimique de façon indirect, par l'intermédiaire d'un médiateur redox.

La troisième surface est un substrat de silicium fonctionnalisé par des récepteurs anthracènes. Ces entités redox excitent sous deux formes différentes et présentent donc deux potentiels de réduction différents. Nous souhaitons alors pouvoir différencier ces deux formes par SECM. Cela pourra être fait grâce à un médiateur redox suffisamment réducteur. Ensuite, nous souhaitons microstructurer la surface, c'est-à-dire avoir une structuration de taille micrométrique (résolution du SECM) de la couche déposée. Une image SECM permettra alors de visualiser cette microstructuration.

3.1. Etudes de monocouches mixtes.

3.1.1. Les calixarènes.

Nous avons vu qu'il existait plusieurs moyens pour obtenir une monocouche organique à partir d'aryles diazonium (cf. chapitre 2). Ces méthodes nécessitent souvent une étape supplémentaire pour obtenir la monocouche organique portant la fonction désirée. Une stratégie de greffage de monocouches organiques différente a été développée.^[130, 131] Celle-ci est basée sur l'utilisation de macrocycles pré-organisés. Ces macrocycles, appelés calix[4]arène diazonium. Les calixarènes proviennent de l'hydroxyalkylation de phénols et d'aldéhydes. La forme de cette molécule est un cône, c'est pourquoi il est nommé « calix ». Dans notre cas d'étude, la synthèse a été menée afin d'obtenir un macrocycle contenant quatre fonctions amines sur la grande couronne (cf. figure 40). La petite couronne ainsi formée permet la protection des groupements fonctionnels et évite ainsi la polymérisation. Contrairement, au simple aryle diazonium, la formation d'une multicouche est impossible. Ces molécules peuvent éventuellement être pré-fonctionnalisées sur les bras du calixarène (groupement R sur la figure 40).

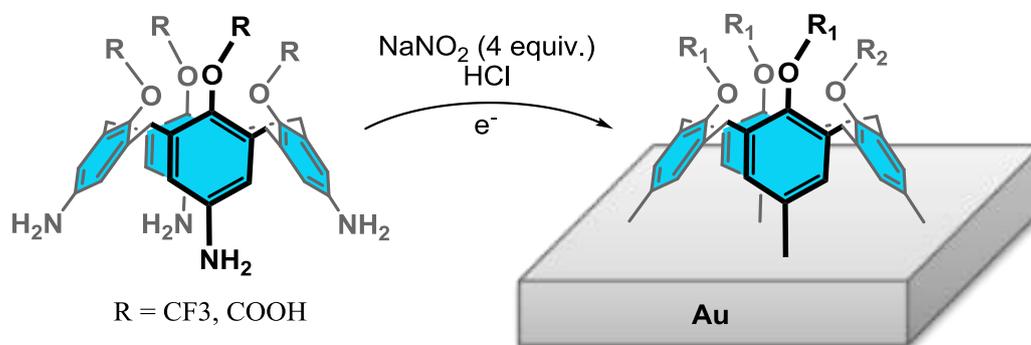


Figure 40. Electro-greffage d'un calix[4]arènetétradiazonium à partir du calix[4]tétraaniline.

Dans le cadre de nos études, le calixarène a été pré-fonctionné soit avec quatre fonctions $-CF_3$, soit avec quatre fonctions $-COOH$ (cf. figure 1). Le greffage se fait par la réduction électrochimique sur un substrat d'or du calix[4]arènetétradiazonium formé *in situ* par réduction chimique des amines correspondantes avec $NaNO_2$ (cf. figure 1). Nous allons d'abord commencer par l'étude SECM de monocouches organiques uniques, c'est-à-dire que celles-ci seront composées à partir d'une seule amine. Après l'étude des deux monocouches organiques, l'une avec les fonctions $-CF_3$ et l'autre avec les fonctions $-COOH$, nous

souhaitons modifier la surface d'or avec ces deux calixarènes simultanément. Ces monocouches organiques sont alors composées des deux fonctions en surface, et sont dites « mixtes ».^[132] Nous allons ensuite examiner comment les propriétés électrochimiques en surface varient avec les proportions des deux calixarènes sous forme amine en solution.

3.1.2. Analyses SECM.

En faisant varier la nature des médiateurs redox, il est possible que le mode de transfert d'électron au travers d'une couche organique soit différent (cf. chapitre 2). Les courbes d'approche ont alors été enregistrées avec trois médiateurs redox différents (la dopamine, le ferrocyanure et le ferrocènediméthanol). Ces expériences ont été menées sur deux substrats d'or fonctionnalisés par les calixarènes fonctionnels, soit $-CF_3$ (cf. figure 41a), soit $-COOH$ (cf. figure 41b). L'allure des courbes d'approche avec le $Fc(MeOH)_2$ comme médiateur redox est la même que sur une surface conductrice (feedback positif). Ceci indique l'existence d'un transfert de charge par effet tunnel ou par perméation au travers de la monocouche organique. Cependant, les courbes d'approche avec la dopamine comme médiateur redox, montrent un comportement de feedback négatif comme sur une surface isolante. Ceci signifie qu'il y a un fort blocage du transfert de charge au travers la monocouche organique. Les constantes cinétiques de transfert électronique entre le médiateur et la surface sont regroupées dans le tableau 7. Pour ces deux médiateurs redox, le comportement des courbes d'approche est similaire quelque soit le groupement fonctionnel de la couche organique porté par les calixarènes. De ces deux résultats, nous en concluons que la couche organique greffée, que ce soit avec l'un ou l'autre des calix[4]arènes, est fine et compacte. En effet, le transfert d'électron est possible par effet tunnel, avec un médiateur redox à sphère externe comme le ferrocène. Mais il est impossible par perméation au travers la monocouche organique, avec un médiateur redox à sphère interne comme la dopamine. Par contre, avec le ferrocyanure de potassium comme médiateur redox, nous observons deux courbes d'approche différentes. Le transfert de charge n'a pas été totalement inhibé par la couche organique de calixarène fonctionnalisée par le groupement $-CF_3$ ^[133], alors que la cinétique de transfert de charge devient très faible lorsque la couche organique est fonctionnalisée par le groupement $-COOH$. Dans le tampon phosphate, à un pH de 7, les fonctions $-COOH$ présentes sur la petite couronne des calix[4]arènes sont déprotonées, ce qui entraîne la formation de carboxylates anioniques en surface de la monocouche de calixarènes.

Une répulsion électrostatique entre les groupes $-COO^-$ terminaux et le médiateur redox $[Fe(CN)_6]^{3-}$ tous deux chargés négativement, peut se produire. Ceci explique une augmentation des propriétés de blocage des couches contenant plusieurs groupes $-COO^-$ fonctionnels et ainsi empêcher la régénération du médiateur redox.

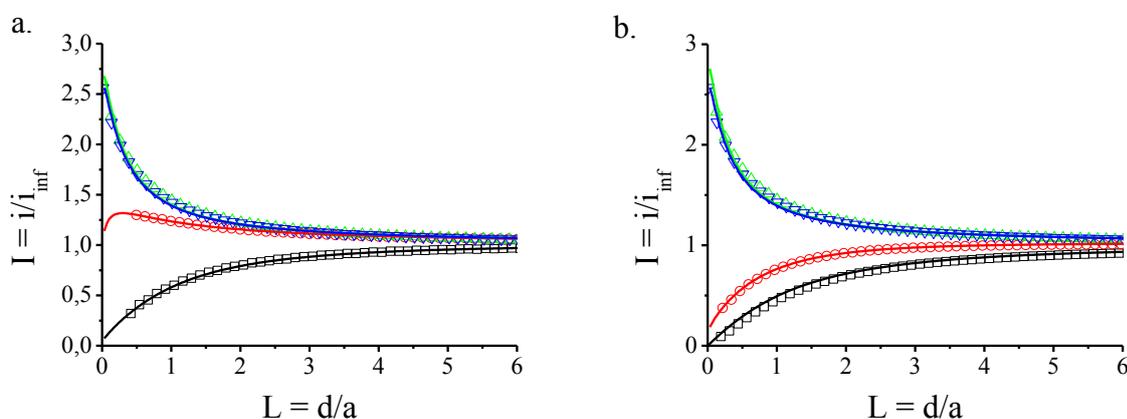


Figure 41. Courbes d'approche SECM sur un substrat d'or modifié par un calix[4]arène avec quatre fonctions terminales $-CF_3$ (a) ou $-COOH$ (b). Ces courbes ont été enregistrées avec comme médiateur redox la dopamine ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans une solution aqueuse de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (carré noir \square) ; le $K_4Fe(CN)_6$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans un tampon phosphate (pH = 7) et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl (cercle rouge \circ) ; le $Fc(MeOH)_2$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans une solution aqueuse de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (triangle vert Δ) ou dans un tampon phosphate (pH = 7) et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl (triangle inversé bleu ∇). Les lignes représentent les modélisations des courbes d'approche expérimentales avec un transfert d'électron irréversible. Les constantes cinétiques de transfert électronique sans dimension κ sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7. Constantes cinétiques de régénération sans dimension (κ) correspondant aux courbes d'approche théoriques de la figure 41.

Fonction terminale	Dopamine (pH = 1)	$K_4Fe(CN)_6$ (pH = 7)	$Fc(MeOH)_2$ (pH = 1)	$Fc(MeOH)_2$ (pH = 7)
CF_3	0,02	1,16	3,34	3,07
$COOH$	0,00	0,10	3,36	3,08

Pour créer des couches organiques mixtes, nous avons choisi d'utiliser directement un mélange d'amines en solution. La formation des cations diazonium étant obtenue de manière *in situ*, la couche électro-greffée sera alors composée des différentes amines en solution. Les solutions ont été faites avec les deux calixarènes fonctionnalisés, dont le rapport en concentration $-CF_3/-COOH$ était de 50/50 et 90/10. Nous savons que les courbes d'approche avec le ferrocènediméthanol comme médiateur redox donnent un feedback positif, à cause du transfert de charge par effet tunnel. Nous avons alors choisi d'étudier ces deux surfaces seulement avec la dopamine et le ferrocyanure de potassium comme médiateur redox (cf. figure 42). Quelque soit la surface, lorsque la dopamine est utilisée comme médiateur redox,

la courbe d'approche présente un comportement de feedback négatif (cf. tableau 8). Ce comportement signifie que la couche organique reste compacte même avec une couche mixte. Concernant les courbes d'approche enregistrées avec le ferrocyanure de potassium ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$), nous observons une diminution de la cinétique de transfert d'électron lorsqu'il y a plus de groupements fonctionnels $-\text{COOH}$ à la surface de la monocouche organique. Ce qui est en accord avec nos précédentes hypothèses. Plus la monocouche organique contient de fonction $-\text{COO}^-$ en surface et plus nous observons un caractère isolant, dû à la répulsion électrostatique. Il est donc possible de moduler les propriétés surfaciques, comme la vitesse de transfert d'électron, grâce à la formation d'une couche organique mixte. Finalement, ces courbes d'approche ont été enregistrées à différents endroits de la surface. La cinétique du transfert de charge reste inchangée sur une même surface. Les surfaces fonctionnelles mixtes sont donc homogènes à l'échelle du SECM (de l'ordre du micromètre).

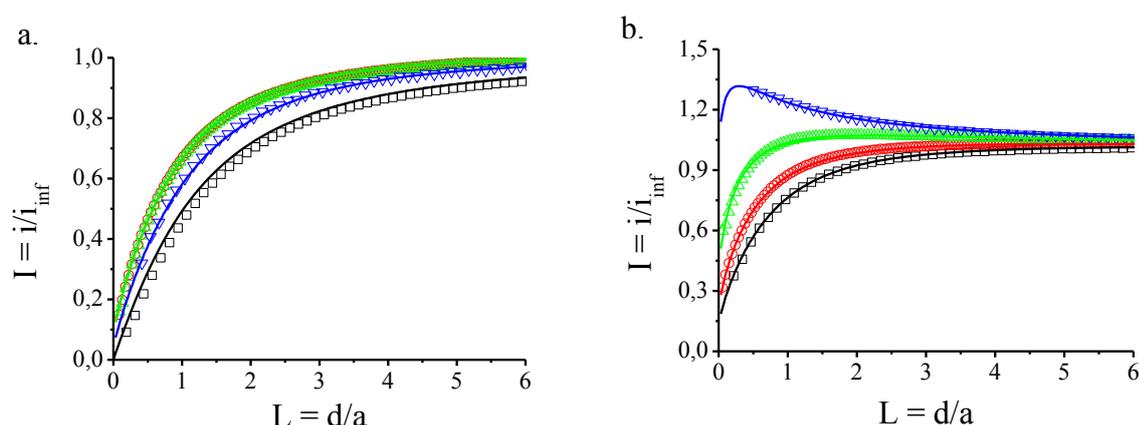


Figure 42. Courbes d'approche SECM avec, comme médiateur redox : a. la dopamine ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans une solution aqueuse de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ; b. le $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans un tampon phosphate ($\text{pH} = 7$) et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl . Les échantillons analysés sont des substrats d'or greffés par réduction électrochimique de cations diazonium générés *in situ* à partir un mélange de calix[4]arènes de différents rapports $-\text{CF}_3/-\text{COOH}$: 0/100 (carré noir \square) ; 50/50 (cercle rouge \circ) ; 90/10 (triangle vert Δ) ; 100/0 (triangle inversé bleu ∇). Les lignes représentent les modélisations des courbes d'approche expérimentales avec un transfert d'électron irréversible. Les constantes cinétiques de régénération sans dimension κ sont regroupées dans le tableau 8.

Tableau 8. Constantes cinétiques de régénération sans dimension (κ) correspondant aux courbes d'approche théoriques de la figure 42.

Rapport $-\text{CF}_3/-\text{COOH}$	0/100	50/50	90/10	100/0
Dopamine	0,00	0,05	0,05	0,02
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,10	0,18	0,42	1,16

3.1.3. Conclusion.

Nous avons utilisé le SECM pour analyser le transfert de charge au travers d'une monocouche organique composée de deux calixarènes qui n'ont pas la même fonction terminale. Grâce à cette technique, la différenciation entre les deux calixarènes a été faite avec un choix de médiateur redox approprié. Sur ce cas d'étude concret, nous pouvons apprécier tout l'intérêt de développer l'utilisation de médiateur redox spécifique. Les analyses avec différents médiateurs comme le ferrocène, la dopamine et le $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, nous informe bien sur l'état de la couche organique. Nous avons ainsi pu déterminer que la couche organique formée grâce à la réduction des calix[4]arènes diazonium est peu épaisse car nous observons un transfert d'électron par effet tunnel. Mais aussi qu'elle est compacte car le passage du médiateur redox au travers la monocouche organique par perméation n'est pas observé. Un dernier médiateur permet de faire la différence entre les deux fonctions qui peuvent être en surface de la couche organique grâce à une répulsion électrostatique. Ensuite, la formation *in situ* des cations diazonium a permis la formation de monocouche organique mixte. D'autres techniques d'analyse ont été utilisées que ce soit des mesures XPS ou des mesures d'angles de contact, toutes ces analyses sont en accord avec les résultats SECM.

L'avantage d'avoir de telles surfaces est de pouvoir moduler les propriétés surfaciques. Par exemple, une post-fonctionnalisation par couplage peptidique peut ensuite être faite. Nous obtenons ainsi une fonctionnalisation de la surface plus ou moins diluée, selon le rapport entre les deux calixarènes.

3.2. Les « quantum rods ».

Les « quantum rods », appelés aussi QRs, sont des nanoparticules semi-conductrices en forme de bâtonnet, composées d'un cœur et d'une coquille. Dans le cadre de cette thèse, les QRs ont été synthétisés dans l'équipe ICMV (Ingénierie Chimique & Molécule pour le Vivant) de l'institut des Sciences Chimiques de Rennes (Université de Rennes 1) selon une procédure précédemment décrite.^[134] Ils sont composés d'un cœur CdSe (cadmium/sélénium) et d'une coquille CdS (cadmium/soufre) (cf. schéma 1). Ces QRs sont ensuite couverts d'une couche de ligands hydrophiles. Ces QRs présentent une taille variable selon le ligand utilisé. Le ligand choisi pour mener ces premières études SECM est représenté sur la figure 43.

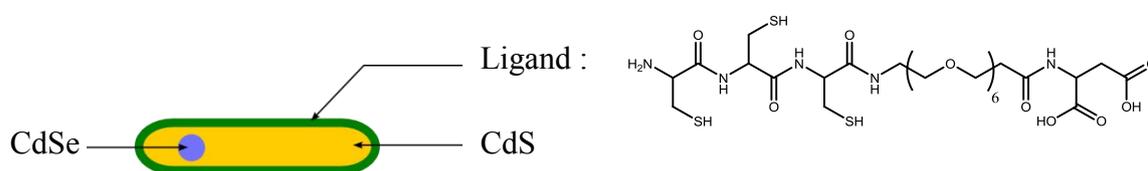


Figure 43. Schéma d'un « quantum rods » CdSe/CdS avec un ligand hydrophile.

3.2.1. Etudes électrochimiques classiques.

Les QRs, nanoparticules semi-conductrices, ont la propriété de former une paire électron/trou lorsqu'ils sont irradiés à 405 nm dans notre cas d'étude. La formation de cette paire électron/trou peut alors être étudiée grâce aux techniques électrochimiques connues. Les analyses électrochimiques de tels composés ont, jusqu'à présent, été faites en solution aqueuse, où les QRs ont été déposés sur une l'électrode de travail en graphite.^[135] Pour cela, une goutte de solution aqueuse contenant des QRs est mise sur l'électrode. Ensuite, l'électrode est séchée durant au moins deux heures. L'électrode avec les QRs déposés est placée dans un montage classique à trois électrodes. En plus, une diode électroluminescente est positionnée afin d'éclairer l'électrode de travail, avec les QRs. Ces expériences montrent une augmentation ou une diminution du courant lorsque la lumière est allumée. Il est alors possible d'avoir une visualisation de la formation de la paire électron/trou. Cependant, ces expériences présentent des limites dans l'exploitation des résultats. Premièrement, en solution aqueuse, il y a redispersion des QRs déposés sur l'électrode.^[136, 137] Une membrane de dialyse doit être ajoutée pour éviter que les QRs partent en solution et reste au contact de la surface de

l'électrode. Secondement, l'irradiation des nanoparticules sur les QRs entraîne également l'irradiation directe du substrat de l'électrode de travail. Ceci peut poser des problèmes de photo-éjection d'électrons depuis le matériau d'électrode, notamment sur un substrat carboné comme c'est souvent le cas d'étude.^[138, 139]

Nous souhaitons étudier le comportement électrochimique des QRs avec le SECM. Grâce à cette technique, la vision des réactions électrochimiques n'est plus directe mais se fait par l'intermédiaire d'un médiateur redox. Il n'est donc plus obligatoire de déposer les QRs sur une surface conductrice. Nous avons choisi de les déposer avec le même protocole mais sur un substrat de verre. Cette surface isolante ne peut pas produire, par nature, d'électrons photo-éjectés. Le comportement électrochimique enregistré à l'électrode-sonde sera alors uniquement dû à la formation de la paire électron/trou des QRs photo-excités. Cependant, ces expériences ne sont pas réalisables dans un milieu aqueux, car les QRs ne restent pas en surface du substrat de verre (redispersion). L'utilisation d'une membrane de dialyse est plus compliquée à mettre en place lors d'une étude SECM, parce qu'elle crée une barrière physique entre l'échantillon à analyser et l'électrode-sonde. Des erreurs d'interprétation peuvent alors être commises, notamment sur la distance entre l'électrode-sonde et la surface. De plus, la membrane de dialyse peut ajouter des problèmes de passage du médiateur redox au travers celle-ci. Il serait alors envisageable de pouvoir greffer ces particules sur une surface ou bien de les encapsuler dans un gel. Nous avons choisi de ne pas travailler en solution aqueuse mais dans un solvant organique : l'acétonitrile.

Afin de vérifier le comportement des QRs dans l'ACN, ceux-ci ont été déposés sur une électrode de carbone vitreux. L'expérience électrochimique a consisté en un balayage en potentiel de -0,5 V à 0,5 V par rapport à l'ECS, à une vitesse de 0,1 V.s⁻¹, où une diode électroluminescente éclaire directement les QRs. L'irradiation se fait par cycle de 30 secondes. Toutes les expériences ont été menées sans la présence d'oxygène. Un bullage d'argon préalablement mis dans la solution a été systématiquement fait afin d'éviter la présence d'oxygène, car celle-ci possède également des propriétés d'oxydoréduction et peut perturber la mesure du courant. Dans l'ACN pur comme solvant (cf. figure 44a), seule une petite augmentation du courant est enregistrée lorsque la lumière est allumée. Mais, en ajoutant un autre solvant tel que de l'eau ou du méthanol (MeOH), connu pour être des donneurs d'électrons, à 1% en volume (cf. figure 44b et c, respectivement), le courant augmente lorsque la lumière est allumée. Ceci indique que les QRs photo-excités donnent des électrons à l'électrode (oxydation). Les expériences blanches (cf. figure 44d), c'est-à-dire des

expériences dans les mêmes conditions mais sans QR sur la surface du carbone, ont montré également une augmentation du courant lorsque la lumière est allumée, mais plus petite que lorsque les QRs sont présents sur le substrat carboné en présence de donneurs d'électrons en solution.

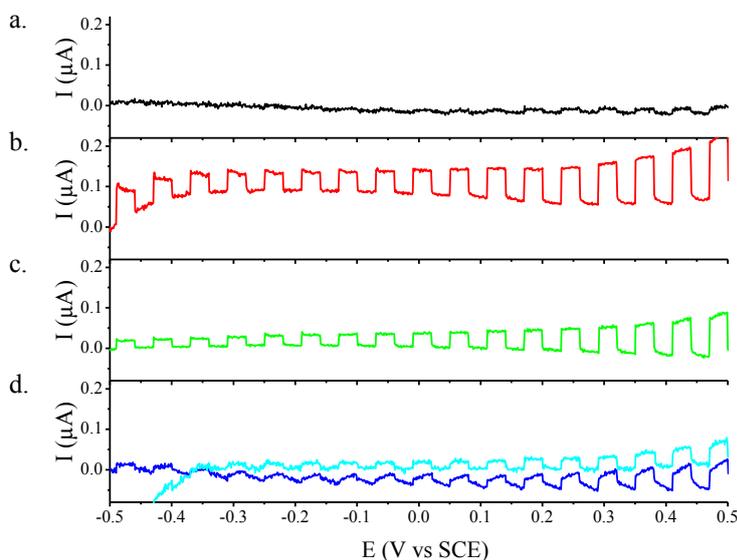


Figure 44. Balayage de potentiel (linear sweep) sur carbone vitreux à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ où les QRs ont été déposés (a,b,c) et sans QR (d). Solution : a. $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nBu_4NPF_6 dans l'ACN (courbe noire), b. $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nBu_4NPF_6 dans une mélange ACN:eau (99:1) (courbe rouge), c. $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nBu_4NPF_6 dans un mélange ACN:MeOH (99:1) (courbe verte), d. $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nBu_4NPF_6 dans un mélange ACN :eau (99 :1) (courbe bleue) ou dans un mélange ACN :MEOH (99 :1) (courbe cyan). La lumière est allumée et éteinte par cycle de 30 secondes.

La variation du courant, lorsqu'il n'y a pas de QRs, est attribuée à un processus de photoémission d'électrons par l'électrode de carbone vitreux.^[139] Il s'agit du phénomène, déjà constaté sur des électrodes métalliques, qui provoque l'éjection d'un électron grâce à l'énergie d'un photon arrivant sur la surface.^[138] Dans notre cas, les QRs qui sont sur l'électrode de carbone vitreux, peuvent réagir avec cet électron photo-éjecté. Il est alors difficile d'évaluer la contribution réelle des QRs car des effets synergiques peuvent se produire. L'intérêt d'utiliser le SECM comme appareil d'analyse est ici évidente. Pour être sûr d'éviter tous artefacts lors des mesures, les QRs doivent être suffisamment loin de l'électrode pour ne pas « voir » d'électrons photo-éjectés. Pour ce faire, nous avons transposé cette expérience dans une configuration SECM. Les QRs sont déposés sur une lamelle de verre isolante pour éviter tout contact électrique. Le comportement électrochimique est alors étudié par l'intermédiaire d'un médiateur redox et les QRs sont illuminés par-dessous, au travers du substrat de verre.

Nous pourrions ainsi enregistrer le comportement électrochimique intrinsèque des QRs qui ne font pas intervenir le substrat.

3.2.2. Analyses en microscopie électrochimique.

Pour nos expériences SECM, le méthanol a été choisi comme donneur d'électrons. Les expériences qui ont été menées avec un solvant ACN:eau (99:1) montrent une instabilité du courant mesuré à l'électrode-sonde. Cette passivation de l'électrode-sonde peut s'expliquer par une redispersion partielle des QRs. L'enregistrement des courbes d'approche est alors impossible. C'est pourquoi, nous avons limité les traces d'eau en utilisant des solvants anhydres et en séchant les échantillons sur P_2O_5 durant une nuit. Des courbes d'approche SECM ont été enregistrées avec et sans illumination des QRs avec une électrode sonde en or de 10 μm de diamètre. Le but est alors d'observer le transfert d'électron entre le ferrocénium produit à l'électrode-sonde et les QRs sous illumination. Les deux courbes d'approche, enregistrées avec et sans illumination, ont montré le même comportement que sur une surface isolante. Dans le cas où la lumière est éteinte, il est normal d'obtenir un comportement de feedback négatif car les QRs ne forment pas de paires électron/trou. Le médiateur redox a alors la vision du substrat de verre isolant. Ceci signifie que la vision électrochimique des QRs photo-excités est due uniquement à la formation de paires électron/trou et non au substrat isolant. Ainsi dans le cas où la lumière est allumée, nous devrions voir une différence entre les deux courbes d'approche, car nous supposons que le médiateur redox peut se régénérer à la surface du QR lorsqu'il est photo-excité (cf. figure 45). Cette absence de différence sur le comportement observé des deux courbes d'approche peut s'expliquer par la faible cinétique de transfert électronique entre médiateur redox et le QR, mais aussi par une dégradation du QR avec le temps. En effet, lors de cette expérience les QRs sont illuminés en permanence. Le transfert n'est alors pas visible avec cette stratégie d'analyse de surface. Ainsi, une stratégie différente a été appliquée. Elle consiste à enregistrer les variations de courant à l'électrode-sonde, après que l'état stationnaire soit instauré, en fonction du temps (chronoampérométrie) proche du substrat. Pour chaque mesure de variation du courant, deux chronoampérogrammes sont enregistrés. Lors de la première mesure, la lumière reste éteinte tout le temps. Pour la seconde, la lumière est allumée par cycle de 30 secondes. Le premier chronoampérogramme sert de ligne de base. Nous nous intéressons seulement à la différence de courant (Δi) entre ces deux chronoampérogrammes. Pour le positionnement de l'électrode,

une courbe d'approche, lorsque les QRs ne sont pas illuminés, permet de trouver la distance électrode-sonde/surface.

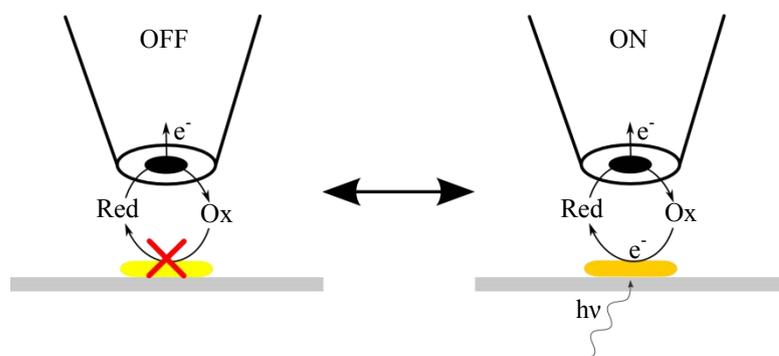


Figure 45. SECM en mode feedback sur des QRs déposés sur une lamelle de verre. A gauche la DEL est éteinte et à droite elle est allumée.

Nous avons utilisé cette procédure sur une surface de verre, avec et sans QR, avec le ferrocène comme médiateur redox dans un mélange ACN:MeOH (99:1 en volume) (cf. figure 46). L'objectif premier est de s'assurer que l'électrode-sonde ne produit pas d'électrons photo-éjectés. Sans QR, la valeur de Δi reste nulle, que la lumière soit allumée ou éteinte. Cela signifie que les éventuels électrons photo-éjectés de l'UME d'or ne sont pas visibles, contrairement à l'expérience précédente avec le carbone vitreux. Lorsque les QRs sont déposés sur la surface, le courant augmente lorsque la lumière est allumée (à 10 et à 70 secondes). Cela signifie que le ferrocène est régénéré si les QRs sont photo-excités (cf. figure 5 à droite), par transfert d'électron photo-induits des QRs vers le ferrocénium. Nous remarquons également un effet transitoire. Le courant diminue en fonction du temps, après allumage de la lumière, pour ensuite tendre vers un plateau (cf. figure 6). La cinétique de transfert électronique diminue donc en fonction du temps, comme nous l'avions supposé lors de l'analyse des courbes d'approche.

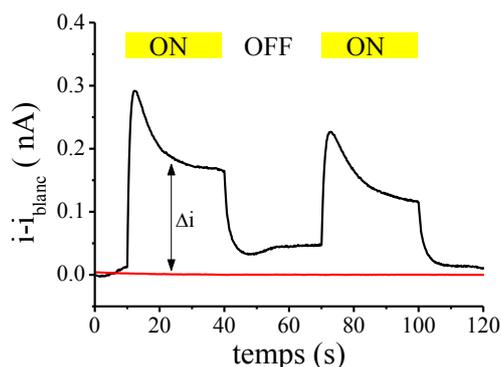


Figure 46. Chronoampérométries enregistrées à l'UME d'or où la distance électrode/surface est approximativement de 5 μm . Surface : QRs déposés sur une lamelle de verre (courbe noire) et lamelle de verre nue (courbe rouge). Médiateur redox : Ferrocène ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans un mélange ACN:MeOH (99:1).

3.2.3. Effet de la concentration du médiateur redox.

Nous venons de voir qu'un QR peut donner un électron photo-produit à un médiateur redox. Nous nous demandons alors quel est le devenir de cette nanoparticule, sachant qu'elle n'est pas connectée et que les charges ne peuvent s'accumuler dans le QR. En théorie, trois voies sont possibles : soit un autre QR lui transfère un électron et ainsi, de proche en proche, il y a un transport de charge 2D à la surface du substrat (cf. figure 47a) ; soit le donneur d'électron présent en solution réagit avec le QR pour revenir à l'état initial (cf. figure 47b) ; soit le QR s'oxyde lui-même, ce qui entraîne une modification interne (cf. figure 47c).

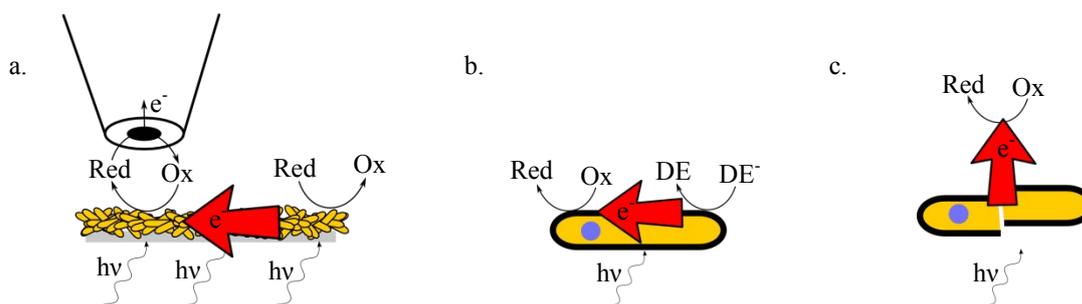


Figure 47. Schématisation du transfert d'électron lors de la régénération du médiateur redox. a. transfert de charge latérale, b. réaction avec un donneur d'électrons (DE^-), c. modification interne.

En mode feedback, l'effet de la concentration du médiateur redox peut donner des informations importantes sur le mécanisme de transfert d'électron comme le transport de

charge latérale.^[93, 140] Lorsqu'un échantillon conducteur (comme le carbone ou une surface métallique) est analysé, la courbe d'approche SECM montre toujours un comportement de feedback positif quelle que soit la concentration du médiateur redox. Il n'y a pas de limitation du transport 2D des électrons à l'intérieur de la surface. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait varier la concentration en ferrocène de 0,5 à 5 x 10⁻³ mol.L⁻¹ en l'absence de méthanol (cf. figure 48). Nous remarquons que, pour les faibles concentrations, la variation Δi reste similaire. Lorsque la concentration augmente, la variation de courant devient de plus en plus petite. Le même phénomène a déjà été rapporté avec un film mince de CdS.^[141] Ceci s'explique par une différence de contribution du courant entre celui dû à la diffusion et celui dû à la régénération du médiateur redox à la surface. Lorsque la concentration en ferrocène est trop élevée, le courant dû à la régénération du médiateur redox contribue de moins en moins au courant total. Ce phénomène est significatif de limitations par le transport de charge d'un QR vers un autre (cf. figure 47a).^[142] En effet, la cinétique de transfert d'électron, limité par la diffusion 2D des charges dans l'échantillon, est maximale. Ainsi, même en augmentant la concentration, la contribution du courant provenant de la régénération du médiateur redox reste identique. Cependant, le courant de diffusion est proportionnel à la concentration (cf. chapitre 1). La contribution au courant par la diffusion ne devient plus négligeable. Il semblerait donc que les QRs peuvent transférer un électron seulement vers un médiateur redox et non d'un QR vers un autre QR.

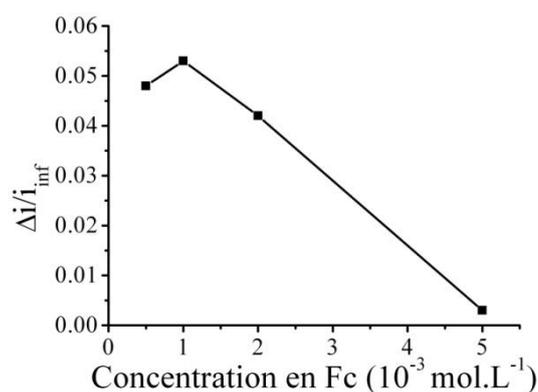


Figure 48. Variations du courant normalisé dues à la photo-excitation des QRs en fonction de la concentration en ferrocène, dans une solution de nBu₄NPF₆ (0,1 mol.L⁻¹) dans l'ACN sans oxygène.

3.2.4. Effet du donneur d'électrons.

Nous avons également regardé par SECM l'effet de l'ajout du donneur d'électrons en solution. Pour cela des expériences, suivant toujours le même procédé, ont été réalisées avec et sans MeOH connu pour être un donneur d'électrons en utilisant quatre médiateurs redox différents (le ferrocène et trois de ces dérivés). Les résultats sont présentés dans la figure 49.

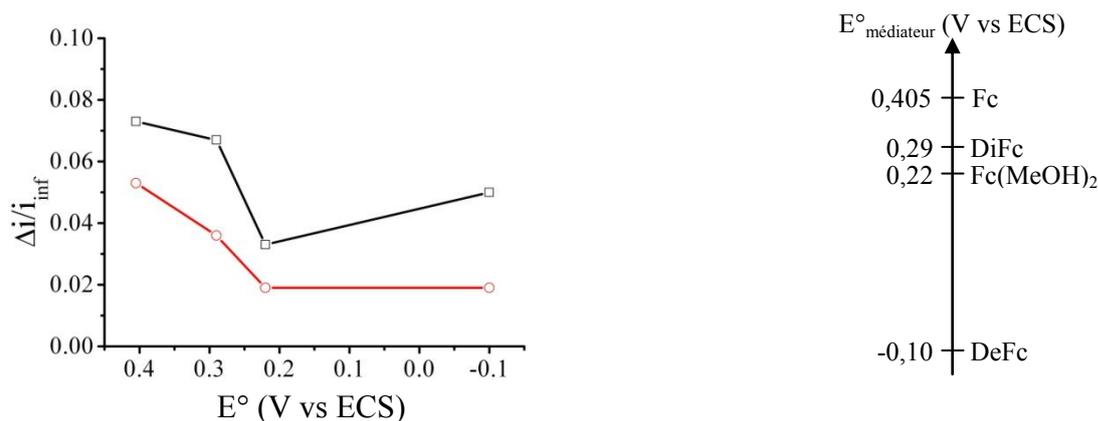


Figure 49. Variations du courant dues à la photo-excitation des QRs en fonction du potentiel oxydant des médiateurs redox (à droite), dans une solution de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'ACN seul (courbe rouge) ou dans un mélange ACN:MeOH (99:1) (courbe noire) sans oxygène.

Nous pouvons d'abord remarquer que, contrairement à un matériel massif, l'électrode-sonde enregistre toujours une variation du courant lorsque la lumière illumine les QRs même s'il n'y a pas de donneur d'électrons en solution.^[141] Cependant, la variation de courant (Δi) due à la formation de la paire électron-trou, est plus faible lorsqu'il n'y a pas de méthanol en solution. Cela prouve que les QRs peuvent réagir avec un donneur d'électrons pour retrouver leurs états d'origine (cf. figure 47b). Autrement, la photo-oxydation des nanoparticules semble possible et conduit à une modification interne. La compréhension de ces phénomènes permet de penser qu'il est possible d'accéder au potentiel standard des QRs.

3.2.5. Effet du potentiel du médiateur redox.

Dans la littérature, les QRs sont considérés comme des espèces redox caractérisés par un potentiel standard (E°_{QR}).^[137] Les expériences où les QRs sont déposés sur une électrode de carbone vitreux, en solution aqueuse, ont montré qu'il existe un potentiel où la variation du

photo-courant s'inverse.^[143, 144] Lorsque le potentiel appliqué est suffisamment bas, le courant devient plus négatif (réduction) quand les QRs sont photo-excités. A l'inverse, si le potentiel appliqué est suffisamment haut, le photo-courant devient plus positif (oxydation). En SECM, ce phénomène devrait également être observé. Si l'on trouve un médiateur dont le potentiel d'oxydation est suffisamment bas, la régénération du médiateur redox devient alors impossible. Au contraire lors de la photo-excitation des QRs, ce type de médiateurs redox sera oxydé. Il y aura donc une compétition entre l'oxydation à l'électrode-sonde et à la surface des QRs (cf. figure 50a). Ainsi le courant mesuré à l'UME diminuera lorsque les QRs seront illuminés. Malheureusement, les médiateurs redox en oxydation qui ont été testés ne présentent pas de tel chronoampérogramme. Nous observons toujours une augmentation du courant d'oxydation à l'électrode-sonde ($\Delta i > 0$). De plus, le comportement de $\Delta i/i_{inf}$ en fonction du potentiel d'oxydation du médiateur redox n'est pas prévisible (cf. figure 49). Le transfert d'électron des QRs vers les médiateurs redox dépend de nombreux paramètres tels que l'encombrement stérique ou les liaisons hydrogènes des ligands de la coquille externe. C'est pourquoi il n'est pas possible d'établir un lien entre le potentiel du médiateur redox et la variation du courant lors de la photo-excitation des QRs. Ce qui aurait pu nous conduire à la détermination de la valeur de E°_{QR} . Comme cette valeur de potentiel n'est pas accessible avec les médiateurs en oxydation, nous avons testé des médiateurs en réduction. Dans ce cas, si le potentiel du médiateur est inférieur à E°_{QR} , la boucle de régénération s'instaurera et le courant sera augmenté. Nous avons alors testé deux médiateurs en réduction dans l'acétonitrile: le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ, $E^{\circ} = 0.27$ V par rapport à l'ECS) et la parabenzoquinone (pBQ, $E^{\circ} = -0.38$ V par rapport à ECS). Il est à noter que le TCNQ possède deux potentiels de réduction, ici c'est la première réduction qui est utilisée ($TCNQ + e^{-} \rightarrow TCNQ^{-}$). Le protocole expérimental est resté inchangé. Nous avons mesuré le courant en fonction du temps lorsque l'électrode-sonde réduisait le médiateur redox proche de la surface. La lumière a été allumée et éteinte toutes les 30 secondes. Le résultat est montré sur la figure 51, pour le TCNQ (courbe noire). Contrairement au médiateur en oxydation, la variation de courant diminue lorsque les QRs sont photo-excités ($\Delta i < 0$). Pour la pBQ, un résultat similaire a été obtenu. Cette évolution du courant signifie que la quantité de TCNQ proche de l'électrode-sonde diminue car la valeur du courant stationnaire est directement proportionnelle à la concentration du médiateur redox ($i = 4nFADc^{\circ}$). Ce phénomène peut être expliqué par une réaction d'oxydoréduction entre le QR photo-excité et le TCNQ (ou la pBQ). Lorsque la lumière est allumée, il peut y avoir un transfert d'électron des QRs vers le TCNQ pour obtenir

sa forme réduite (TCNQ⁻) (cf. figure 50 à gauche). Pour vérifier notre hypothèse, nous avons changé le mode d'opération du SECM. En mode GC (Génération-Collection), l'électrode-sonde détecte les espèces redox produites à la surface de l'échantillon. Notre but est alors de détecter la forme réduite du TCNQ en imposant un potentiel suffisamment haut pour oxyder le TCNQ⁻ produit par les QRs photo-excités (cf. figure 50 à droite). La courbe rouge de la figure 51a correspond à la variation du courant lors de cette expérience de chronoampérométrie en mode opératoire GC. Nous observons alors une augmentation du courant lors de la photo-excitation des QRs. De plus, nous remarquons que la variation de courant, qu'elle soit positive (cf. figure 51a, courbe rouge) ou négative (cf. figure 51a, courbe noir) est du même ordre de grandeur, environ 50 pA. Donc, la quantité de TCNQ⁻ réduite par les QRs photo-excités, est bien égale à celle de TCNQ⁻ détectée par l'électrode-sonde. En revanche, ce phénomène ne devrait être observé que pour les médiateurs en réduction dont le potentiel redox est supérieur à celui des QRs. La même expérience a été effectuée avec un médiateur en oxydation, le ferrocène. La courbe rouge de la figure 51b montre la variation du courant lorsque l'électrode-sonde détecte le ferrocénium produit par les QRs illuminés. Nous n'observons aucune variation de courant ($\Delta i = 0$). Le ferrocène n'est pas oxydé à la surface des QRs. Pour résumer, quel que soit le médiateur que nous avons testé, les QRs photo-excités donnent toujours un électron au médiateur redox (réduction). Le comportement intrinsèque des QRs permet d'établir que le potentiel standard (E°_{QR}) est inférieur à celui de la parabenzoquinone.

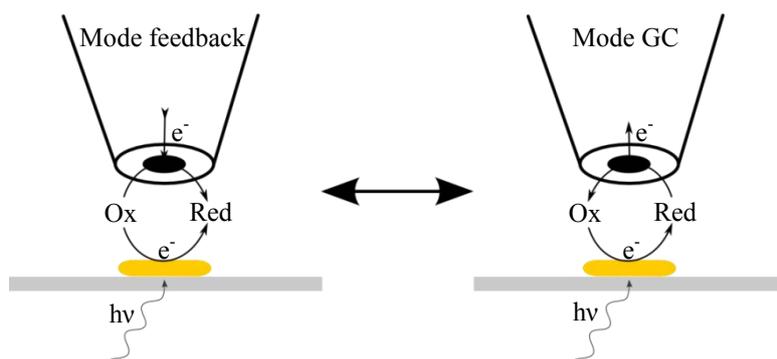


Figure 50. Réduction d'un médiateur redox à l'UME selon les deux modes d'opération du SECM. Dans le mode feedback (à gauche), la réduction est compétitive. Dans le mode GC (à droite), l'UME détecte les espèces redox produites par les QRs.

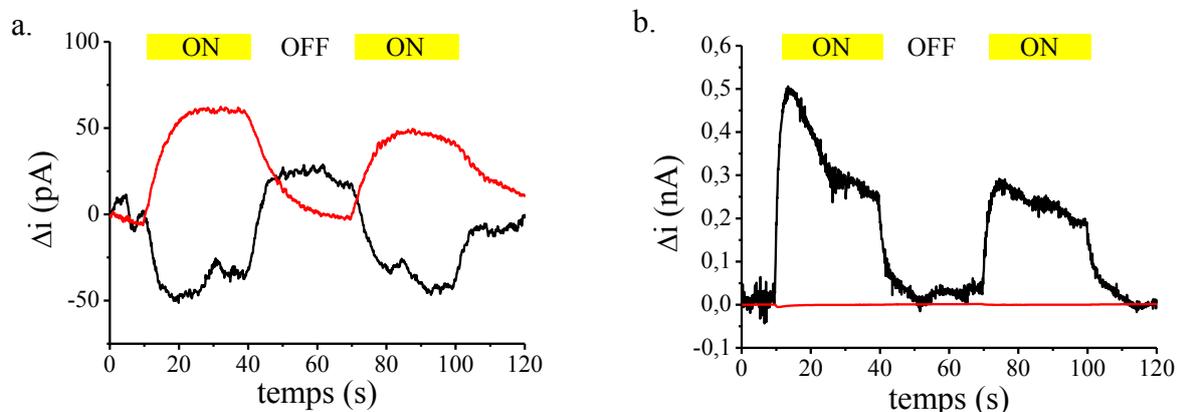


Figure 51. Chronoampérométries sur une électrode d'or de 10 μm de diamètre où la distance électrode/surface est d'environ 5 μm . L'échantillon est une surface de verre sur laquelle a été déposée des QRs. La lumière a été allumée et éteinte toutes les 30 secondes. a. la solution est : TCNQ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'ACN sans oxygène. La courbe noire correspond à la réduction du TCNQ (mode feedback) et la courbe rouge correspond à l'oxydation du TCNQ $^{\cdot-}$ (mode GC) ; b. ferrocène ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'ACN sans oxygène. La courbe noire correspond à l'oxydation du ferrocène (mode feedback) et la courbe rouge correspond à la réduction du ferrocénium (mode GC).

3.2.6. Conclusion.

Nous avons prouvé que la microscopie électrochimique est une méthode puissante pour analyser les propriétés électrochimiques intrinsèques des « quantum rods ». Cette technique permet de remonter aux comportements électrochimiques des QRs sans avoir d'interférences avec les autres phénomènes photo-électroniques induits, comme la photoémission du matériel de l'électrode. Nous avons alors établi que les QRs peuvent réduire une espèce redox en solution dans l'acétonitrile sans oxygène. L'influence du donneur

d'électrons a également été étudiée. Cette étude a révélé que l'ajout d'un donneur d'électrons n'était pas nécessaire, même s'il permet d'accélérer la réduction du médiateur redox à la surface du QR.

Nos expériences ont pu mettre en évidence un potentiel redox (E°_{QR}) très bas, inférieur à celui de la parabenzoquinone (-0.38V par rapport à ECS), indiquant que les QRs sont des espèces fortement réductrices. Aucune réaction d'oxydation n'a été identifiée. Ce résultat singulier montre une contradiction entre les expériences menées avec le SECM et celles menées en déposant directement les QRs sur l'électrode de travail. En effet, dans le cas d'un dépôt de QRs sur l'électrode de travail, une inversion de la variation de courant est observée vers -0,18 V par rapport à l'ECS^[135], Contrairement au cas où les QRs sont déposés sur une surface isolante. Les expériences SECM n'ont pas révélés ce phénomène alors que nous avons exploré une large gamme de potentiel redox. Nous pensons que les mesures faites avec le microscope électrochimique sont plus proches du réel comportement redox des QRs, car il est le seul à pouvoir réagir avec le médiateur redox.

Ainsi, la présente étude représente la première étape de l'analyse du comportement électrochimique intrinsèque de « quantum rods » CdSe - CdS. Nos résultats sont cohérents avec le fait que les trous sont confinés dans le cœur CdSe du QR.^[145] Un médiateur redox pourra alors difficilement transférer un électron vers le cœur du QR. Ce qui correspond à l'oxydation du médiateur redox, non observé lors des expériences SECM que nous avons menées. Certaines études suggèrent que les QRs peuvent s'auto-oxyder, conduisant à leur dissolution.^[137] Beaucoup d'études seraient alors à prévoir. Il est possible de faire varier la taille des QRs ou les interactions entre le médiateur redox et la coquille afin d'avoir un meilleur accès du médiateur redox vers le cœur du QR. Il peut aussi être envisagé d'immobiliser les QRs sur une surface grâce à diverses techniques de greffage ou de post-fonctionnalisation pour étudier l'effet du solvant dans l'organisation du ligand hydrophile de la coquille externe.

3.3. Récepteurs anthracènes.

En collaboration avec B. Fabre (Institut des sciences chimique de Rennes, Université de Rennes 1) et D. Bassani (Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux 1), nous avons étudié une surface de silicium sur laquelle a été greffée un récepteur anthracène. Ces récepteurs sont composés de deux unités anthracènes reliées sur un même « pied » sur une surface de silicium. Le substrat de silicium est préparé en plusieurs étapes (cf. figure 1). La surface de silicium demande une première étape d'activation. Celle-ci contenant une couche d'oxyde, il est nécessaire de plonger l'échantillon dans une solution d'acide fluorhydrique. La surface de silicium hydrogénée ainsi formée devient très réactive. La deuxième étape est une réaction entre un alcène fonctionnalisé et une surface de silicium hydrogénée.^[146] Cette réaction, qui peut être photo-chimiquement activée, conduit à la création rapide d'une liaison covalente **Si-C**. La substitution n'est pas complète, seul un site Si-H sur deux est substitué (cf. figure 52, première réaction).^[147] L'acide undécylénique a été utilisé comme précurseur. Nous obtenons ainsi une monocouche organique sur une surface de silicium, avec une fonction acide carboxylique terminale. Pour la dernière étape, le récepteur anthracène est greffé à la surface par liaison peptidique (cf. figure 52, deuxième réaction). Il est alors possible de « fermer » ce récepteur par irradiation (à 350 nm), favorisant ainsi la dimérisation des deux anthracènes grâce à une réaction de cyclisation (cf. figure 52, troisième réaction). La réaction inverse peut se faire par activation thermique de la surface.

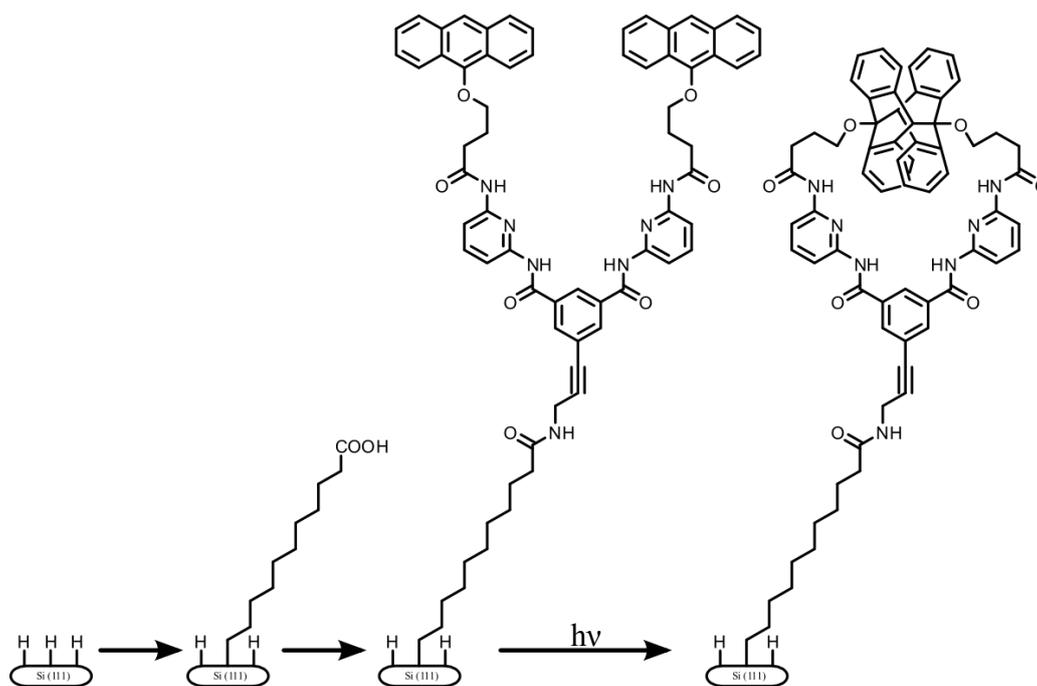


Figure 52. Préparation de surfaces de silicium fonctionnalisées par un récepteur anthracène.

3.3.1. Visualisation des modifications.

Nous avons suivi les modifications de la surface du silicium après chaque étape de modification en analysant trois surfaces : du silicium fonctionnalisé par l'acide undécylénique (*Si-Ac*), du silicium fonctionnalisé par les molécules comportant des anthracènes dans leurs formes ouvertes (*Si-AntOp*) et dans leurs formes fermées (*Si-AntCl*). Ces trois surfaces différentes ont été analysées en microscopie électrochimique. Nous souhaitons ainsi étudier la réaction entre des anthracènes attachés et un médiateur redox. Etant donné que l'anthracène peut se réduire de manière réversible, il est possible d'utiliser des médiateurs redox en réduction. En effet, c'est la forme réduite du médiateur redox qui arrive en contact du récepteur anthracène. La réaction d'oxydoréduction entre l'anthracène et le médiateur redox permet ainsi la régénération de celui-ci. Le cas d'étude est donc un transfert d'électron relayé. La première expérience à faire est de s'assurer qu'il n'y a pas de perméation au travers la monocouche organique. Cette précaution permet d'être sûr que la régénération du médiateur redox est uniquement due à la présence du récepteur anthracène à la surface de la monocouche organique. Sur la figure 53 sont représentées les courbes d'approche faites avec ces quatre médiateurs redox dont les potentiels de réduction sont différents : le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ, $E^\circ = 0,27$ V par rapport à l'ECS, première réduction),

l'azobenzène (AB, $E^\circ = -0,82$ V par rapport à l'ECS), le 4-nitrobenzotrile (4NB, $E^\circ = -1.34$ V par rapport à l'ECS) et le 9,10-diétoxyanthracène (DEA, $E^\circ = -1.96$ V par rapport à l'ECS). Nous remarquons d'abord que, pour tous les médiateurs redox, les courbes d'approche sur la surface **Si-Ac** ont un comportement similaire à une surface isolante (feedback négatif). Cela signifie que ces médiateurs ne se régénèrent pas à la surface. La monocouche ainsi obtenue est compacte, seul le récepteur anthracène greffé, lors de l'étape de post-fonctionnalisation, sur le substrat de silicium sera responsable de la régénération du médiateur redox. Concernant les surfaces **Si-AntOp** et **Si-AntCl**, le médiateur redox devra avoir un potentiel de réduction suffisamment bas pour que la réaction d'oxydoréduction ait lieu. La détermination du potentiel de réduction des deux substrats de silicium **Si-AntOp** et **Si-AntCl** a été faite grâce à une expérience de voltamétrie cyclique. Les substrats ont alors servi d'électrode de travail dans le montage classique à trois électrodes. Les voltamogrammes sont représentés sur la figure 54 avec l'échelle des potentiels des quatre médiateurs redox utilisés. Nous pouvons alors voir que la réaction d'oxydoréduction entre les anthracènes et l'un des trois premiers médiateurs redox (TCNQ, AB, 4NB) n'est thermodynamiquement pas possible. Ce qui implique une absence de régénération du médiateur à la surface fonctionnalisée. Par conséquent, le feedback est toujours négatif pour les trois surfaces de silicium analysées (cf. figure 53a, b et c respectivement). En revanche, le DEA présente un potentiel de réduction supérieur à celui des récepteurs anthracènes sous la forme ouverte ou fermée. Nous observons ainsi un transfert d'électron relayé entre **Si-AntOp** (ou **Si-AntCl**) et le DEA. De plus, ces courbes d'approche sur **Si-AntOp** et **Si-AntCl** sont différentes entre elles, il est alors possible de différencier l'état du récepteur anthracène grâce au SECM en utilisant le DEA comme médiateur redox.

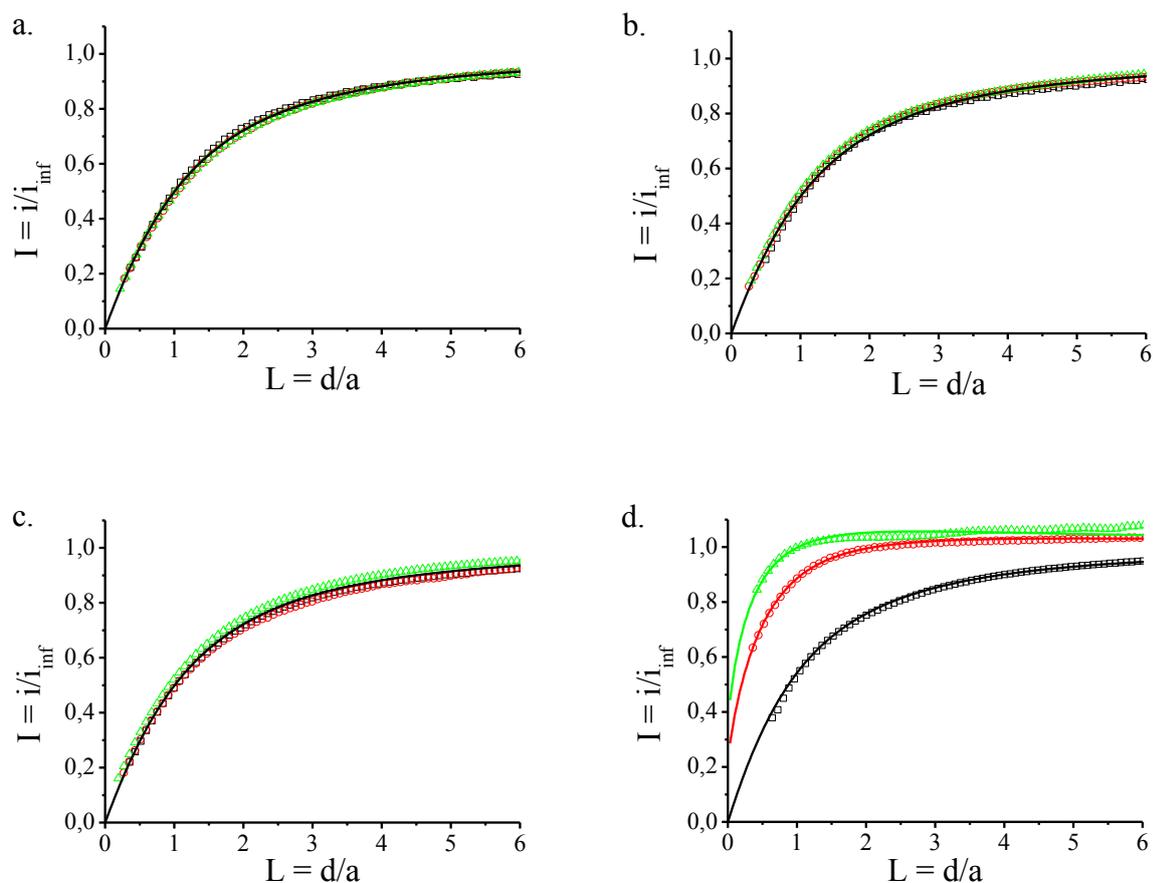


Figure 53. Courbes d’approche SECM sur une surface de silicium fonctionnalisée par un acide carboxylique terminal (carré noir \square), un récepteur anthracène ouvert (cercle rouge \circ) ou fermé (triangle vert Δ). Les médiateurs redox sont le TCNQ (a), l’AB (b), le 4NB (c) ou le DEA (d) à 10^{-3} mol.L $^{-1}$ dans le THF avec 0,1 mol.L $^{-1}$ de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$. Les lignes représentent les modélisations des courbes d’approche expérimentales avec un transfert d’électron irréversible. Les constantes cinétiques adimensionnelles κ sont reportées dans le tableau 9.

Tableau 9. Constantes cinétiques adimensionnelles calculées grâce aux modélisations des courbes d’approche de la figure 53 sur les différentes surfaces de silicium.

Surface	TCNQ	AB	4NB	DEA
Si-Ac	0	0	0	0
Si-AntOp	0	0	0	0,20
Si-AntCl	0	0	0	0,36

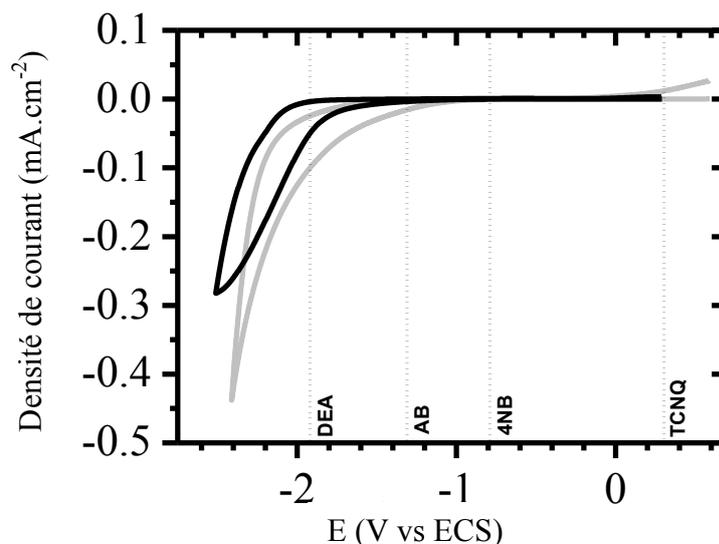


Figure 54. Voltammogrammes à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ de la surface *Si-AntOp* (courbe noire) et *Si-AntCl* (courbe grise) dans CH_2Cl_2 avec $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de Bu_4NClO_4 . Les marques verticales correspondent aux différents potentiels de réduction des quatre médiateurs redox utilisés pour les analyses SECM.

3.3.2. Micro-structuration par photolithographie.

Une micro-structuration par photolithographie a été réalisée sur la surface *Si-AntOp*. Cette expérience consiste à imprimer une forme particulière à la surface grâce à un masque optique. Dans notre cas, le masque optique représente un réseau de cercles de $20 \mu\text{m}$ de diamètre, espacés de $40 \mu\text{m}$ entre eux. Ainsi, l'illumination arrivera à la surface qu'au travers de ces cercles. Lorsque l'irradiation arrive à la surface *Si-AntOp*, il y a dimérisation localisée des récepteurs anthracènes. Nous savons qu'il est possible de différencier les deux formes du récepteur anthracène avec le SECM. Nous avons donc enregistré une image chimique de la surface *Si-Ac* (cf. figure 55a) et *Si-AntOp* (cf. figure 55b) après irradiation au travers du masque optique. L'image SECM de la surface *Si-Ac* montre une surface homogène. Les zones qui ont été illuminées et celles qui ne l'ont pas été sont identiques. Ce qui signifie que l'irradiation, à 365 nm , n'a aucun effet sur la monocouche organique. En revanche, la micro-structuration est visible lorsque la surface *Si-AntOp* est photo-lithographiée. Le courant à l'électrode-sonde augmente sur les zones où la surface a été irradiée. Cette augmentation est due à une cinétique de régénération plus élevée. Il en résulte que les zones irradiées correspondent aux récepteurs anthracènes sous leurs formes fermées et les zones non-irradiées correspondent aux récepteurs anthracènes sous leurs formes ouvertes.

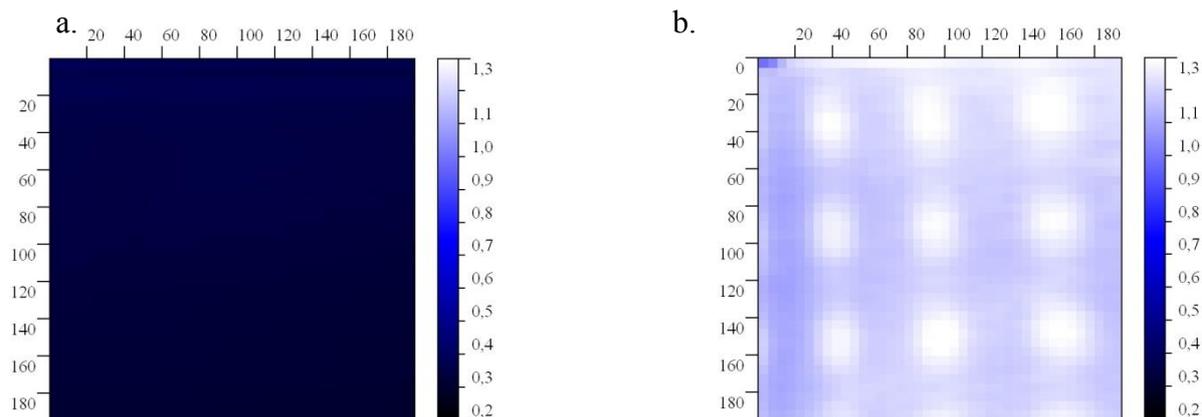


Figure 55. Images SECM à une hauteur constante de 1 μm de la surface *Si-Ac* (a) et *Si-AntOp* (b). Les surfaces ont été micro-structurées par irradiation à 365 nm au travers d'un masque optique (cercles de 20 μm de diamètres espacés de 40 μm). Le médiateur redox est le DEA ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le DMF avec 0,1 mol.L^{-1} de nBu_4NPF_6 .

3.3.3. Conclusion.

Nous avons démontré qu'il est possible de lire, grâce à une image SECM, une micro-structuration chimique. Pour cela, le choix du médiateur redox adéquat a été une étape primordiale pour effectuer ces analyses SECM. Grâce au DEA, médiateur redox dont le potentiel de réduction est suffisamment bas, nous avons pu voir le greffage des récepteurs anthracènes à la surface d'un substrat de silicium. La régénération du médiateur redox, dans ce cas concret, se fait par transfert d'électron relayé. De plus, l'entité redox qui est en surface de la couche organique peut présenter deux formes distinctes avec un potentiel de réduction différent selon sa forme (*Si-AntOp* et *Si-AntCl*). La cinétique de régénération du DEA est alors différente. Ce phénomène se traduit en SECM par une différence du courant mesurée à l'électrode-sonde, pour une même distance électrode/surface. C'est pourquoi une image SECM, à hauteur constante, permet de différencier les zones où le récepteur anthracène est de forme ouverte (non dimérisé) et les zones où le récepteur anthracène est de forme fermée (dimérisé). Le changement du premier état (*AntOp*) vers le second (*AntCl*) se faisant par une activation lumineuse, l'échantillon de silicium a été lithographié grâce à un masque optique. Il est envisageable par la suite de pouvoir modifier l'électrode-sonde du SECM afin d'ajouter une fibre optique. Ainsi, il sera possible d'irradier exclusivement sous la pointe du SECM. Ce qui permettra un changement d'état local, comme si nous écrivions à la surface de la monocouche. De telles électrodes existent déjà, mais sont utilisées pour le positionnement de

l'électrode-sonde ou la détection simultanée des courbes d'approche SECM et de la fluorescence émise à la surface d'un échantillon.^[44, 45, 148]

3.4. Conclusion du chapitre 3.

Dans ce chapitre, nous avons vu l'intérêt d'utiliser la microscopie électrochimique pour l'analyse de surfaces fonctionnelles. Dans la première partie, nous avons pu mettre en évidence une modulation des propriétés physico-chimiques surfaciques. Le SECM est utilisé afin d'examiner la formation de couches organiques mixtes. En effet, les courbes d'approche SECM ont révélé des surfaces dont la cinétique de transfert d'électron est de plus en plus lente avec le ferrocyanure de potassium comme médiateur redox. Cet effet est dû à la répulsion électrostatique qui est de plus en plus importante grâce à l'ajout de groupement *-COOH*. Dans la deuxième partie, le SECM est utilisé pour déterminer le comportement électrochimique de nanoparticules. Les « quantum rods », nanoparticules en forme de bâtonnet, ont la capacité de former une paire électron/trou par effet photochimique. Contrairement aux études électrochimiques classiques, la visualisation par le SECM permet aux QRs d'être déposés sur une surface isolante. Cet avantage permet d'obtenir une réponse électrochimique due uniquement aux QRs. La troisième partie concerne l'étude de la modification d'un substrat de silicium fonctionnalisé par des récepteurs anthracènes. Celui-ci a la possibilité de se dimériser par une réaction de cycloaddition photo-activée. Nous avons alors trouvé un médiateur redox qui permet de différencier les deux formes : le DEA. Ainsi, le substrat de silicium fonctionnel a été microstructuré par lithographie via un masque optique. Ensuite, nous avons pu voir la microstructuration de la couche organique grâce à une image SECM.

Il est clair que toutes ces analyses ont pu être réalisées grâce au développement de la méthodologie SECM. En effet, la première étape reste dans tous les cas la détermination du médiateur redox. Celui-ci permet de définir les propriétés surfaciques que nous souhaitons connaître. Nous avons vu, dans ce chapitre, trois exemples concrets où le transfert de charge est différent. Un transfert d'électron par effet tunnel et une perméation du médiateur redox a été observé dans la première partie. Cette observation a permis de déterminer que les monocouches organiques avec des calixarènes sont fines et compactes. En revanche, un transfert d'électron relayé a été détecté dans les deux autres parties. Ce qui a permis de savoir que les QRs peuvent donner un électron à un médiateur redox et aussi de différencier deux formes possibles d'une entité redox (le récepteur anthracène) greffé en surface d'une couche organique.

Chapitre 4. Lire et écrire avec le microscope électrochimique

L'objectif de ce chapitre est à la fois de pouvoir effectuer une modification localisée de la surface et aussi de pouvoir la visualiser, tout cela grâce à l'électrode-sonde du SECM. Nous avons vu dans le premier chapitre qu'il existait différentes manières d'écrire. L'idée est d'utiliser l'électrode-sonde comme un « stylo » qui permet d'écrire sur la surface. Et nous souhaitons ensuite pouvoir visualiser cette modification sans changer d'appareil de mesure. Pour cela, nous utiliserons la capacité du SECM à analyser les surfaces en mode feedback afin de construire une image chimique de la surface. Un premier exemple a déjà été illustré. Dans le chapitre 2, nous avons utilisé la pointe SECM pour écrire un motif « M » dans la couche organique. Cette micro-structuration a pu être effectuée grâce à la réduction de l'oxygène. Les radicaux OH^\bullet ainsi électro-générés, vont réagir très rapidement sur la couche organique.^[68] Celle-ci est alors détruite localement sous l'électrode-sonde (cône de diffusion). La lecture du motif s'est faite grâce à un médiateur redox judicieusement choisi. Un second exemple est montré dans le chapitre 3, avec l'utilisation de l'électrode-sonde pour lire une surface de silicium microstructurée. Cependant, dans cet exemple, le SECM est utilisé seulement pour visualiser la modification localisée.

4.1. La réaction de Huisgen et l'électrochimie.

Pour rappel, la réaction de couplage de Huisgen est une cycloaddition 1,3-dipolaire entre un groupement azido $-N_3$ et un groupement éthyne $-C_2H$, et est catalysée par le cuivre au degré d'oxydation (+I) (cf. chapitre 2). Classiquement, le cuivre (I) est formé à partir de la réduction chimique du cuivre (II) en solution, comme par exemple la réduction homogène du sulfate de cuivre par l'ascorbate de sodium.^[11] En 2006, J. Collman et C. Chidsey ont eu l'idée d'initier la réaction de couplage grâce à la production du cuivre (I) à la surface d'une électrode par électrochimie.^[88] Ils ont appliqué un potentiel réducteur sur un substrat d'or fonctionnalisé par des groupements azides. Ainsi, le cuivre (II) présent en solution se réduit en cuivre (I) à la surface de l'électrode. Afin de stabiliser le catalyseur, le cuivre (II) a été complexé par l'acide bis(bathophenanthroline)disulfonique (BPA, cf. figure 56d). Le couplage de Huisgen où le catalyseur est généré électrochimiquement est communément appelé couplage « électro-click » (terme utilisé dans la suite de ce manuscrit). Récemment, le groupe de Y. Le Mest a synthétisé un complexe de cuivre, portant une fonction alcyne vrai : le 6-éthynyltris(2-pyridylméthyl)amine (6eTMPA, cf. figure 56b).^[149] Ils ont utilisé ce nouveau complexe de cuivre lors d'un couplage « électro-click » sur une monocouche d'azido-alcanethiols sur or. Ici, le catalyseur et le précurseur sont une seule et même molécule. Le couplage « électro-click » est alors auto-induit. Ce procédé sera nommé « auto électro-click ». Ce même groupe de recherche a également synthétisé un complexe de cuivre (II) portant une fonction alcyne vrai et une entité redox (ferrocène) (cf. figure 56c).^[150] Ceci permet la fonctionnalisation directe d'un substrat par une entité redox sur une couche organique par « auto électro-click ».

En 2008, le groupe de A. J. Bard a réalisé un couplage « électro-click » localisé grâce à une microélectrode placée proche de la surface à modifier.^[12] C'est le principe de modification de surface localisée par SECM (cf. chapitre 1). Ils se sont intéressés à la modification d'une surface de verre fonctionnalisée par une monocouche organique terminée par un groupement azido. Le cuivre (II), dans ce cas complexé par le ligand salen, électro-réduit dans le cône de diffusion à l'électrode-sonde du SECM, diffuse localement vers la surface de verre, et réagit localement sur les groupements azides. Afin de visualiser la modification de cette couche, la molécule d'intérêt greffée est fluorescente. Récemment, F. Bedioui *et al.* ont également procédé de cette manière afin de post-fonctionnaliser un substrat de carbone vitreux modifié par un sel d'éthynylaryle diazonium.^[151] Afin de visualiser la

modification, ils ont utilisé le SECM en mode GC (TG/SC). Mise à part cette dernière publication, nous remarquons que le cuivre (II) est toujours complexé afin de stabiliser le cuivre (I) en solution. Dans ce cas contraire, l'UME est nettoyé mécaniquement avant la lecture de la modification afin de retirer le cuivre métallique qui s'y est déposé.

Nous avons alors souhaité étudier la modification localisée par couplage d'« auto électro-click » en collaboration avec l'équipe de Y. Le Mest (LCEMCA, Université de Bretagne Occidentale). Ce couplage de Huisgen sera réalisé sur un substrat d'or modifié par une monocouche d'alkanethiol auto-assemblée, fonctionnalisée par des groupements azides. Nous souhaitons utiliser le SECM pour lire et écrire la modification de la surface. Le principal challenge, par rapport aux précédents travaux, réside dans la lecture de la modification avec le SECM dans des conditions à circuit ouvert (« unbiased » en anglais), c'est-à-dire que le substrat n'est pas connecté électriquement. Du fait de la relative fragilité de la monocouche, nous souhaitons éviter de connecter électriquement le substrat d'or modifié, afin de ne pas risquer une dégradation de la monocouche organique auto-assemblée. Cette procédure est envisagée en imposant un potentiel oxydant afin de redissoudre l'éventuel dépôt de cuivre métallique à la surface de la couche organique.^[152] Nous nous sommes donc particulièrement intéressé à définir les conditions expérimentales permettant la visualisation des modifications locales. Pour cela, de premières expériences ont été menées avec le complexe de cuivre (II) TMPA (tris(2-pyridylméthyl)amine) (cf. figure 56a) en présence d'un dérivé éthyne. Ce ligand possède plusieurs doublets non-liants, dus aux atomes d'azote, qui permet la complexation du cuivre (II). Après avoir optimisé nos conditions expérimentales, nous avons procédé au couplage d'« auto électro-click » localisé en utilisant le 6eTMPA.

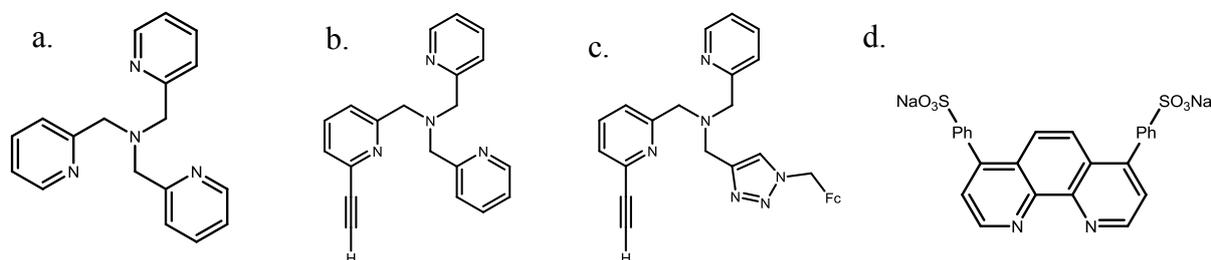


Figure 56. Ligands utilisés pour complexer le cuivre (II). a. TMPA, b. 6eTMPA, c. plateforme ferrocène, d. BPA

4.2. Visualisation de la SAM par SECM.

Précédemment, nous avons vu plusieurs manières d'obtenir une monocouche grâce à la réduction des sels d'aryles diazonium (groupements encombrants, macrocycle, etc...). Il est également possible d'utiliser la propriété des composés organiques qui ont tendance à s'adsorber à la surface de métal ou d'oxyde. En effet, ces adsorbats entraînent une diminution de l'énergie libre de l'interface entre le métal (ou l'oxyde) et le milieu.^[153] Cette adsorption peut changer les propriétés de surface (conductivité, mouillabilité, corrosion, résistance). Cependant, ces propriétés ne sont pas parfaitement définies.^[154] En effet, ces surfaces ne présentant pas de fonctionnalité chimique spécifique, sont peu résistantes et peu reproductibles. Mais, il est possible que cette adsorption s'organise spontanément en structure cristalline (ou semi-cristalline). Il y a alors formation d'une monocouche organique auto-assemblée nommée « SAM » (self-assembled monolayer).^[155] Cette technique est alors une façon simple, pratique et flexible pour changer les propriétés surfaciques de métaux, de oxydes ou de semi-conducteurs.

Les molécules pouvant former une SAM possèdent une fonction chimique qui a une forte affinité avec la surface étudiée. Beaucoup de fonctions ont été étudiées.^[154] Cependant, les SAMs les plus étudiées sont les alcanethiols (RSH ou RSSR') sur différents substrats métalliques, principalement sur substrats d'or.^[156-164]

Sur la figure 57, une SAM a été représentée dans un cas idéal, c'est-à-dire sans défaut, avec une bonne organisation de la monocouche. Nous pouvons alors voir les quatre principaux constituants d'une SAM : le substrat métallique (en jaune), le ligand ou le point d'accroche comme un sulfure (en orange), une chaîne alcane (en noir) et le groupe fonctionnel terminal (en vert). L'interface entre le substrat et le sulfure déterminera les propriétés de stabilisation de la couche. L'interface organique (de 1 à 3 nm) donne une épaisseur de couche bien définie, qui sert de barrière physique et change la conductivité électrique et les propriétés optiques. Enfin, le groupe fonctionnel terminal permet de définir les propriétés surfaciques. Ce dernier permet également d'avoir une plate-forme d'accroche pour faire une post-fonctionnalisation de la couche organique.^[154]

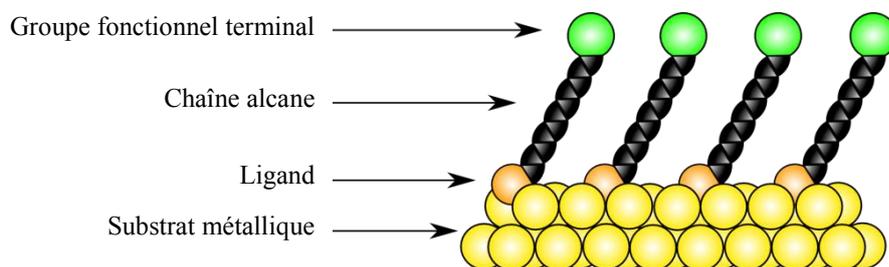


Figure 57. Schéma d'une SAM idéale formée par un alcanethiol sur un substrat d'or (111).

Par conséquent, nous avons pensé que des substrats d'or modifiés par une SAM présenteraient de bons sujets d'études pour lire et écrire avec le SECM. Nous formons une SAM à partir du 1-azido-11-undécane-thiol. La première étape, comme pour chaque étude SECM, a été de trouver le médiateur redox adapté à l'analyse des propriétés surfaciques de tels échantillons. Ce médiateur doit nous permettre d'observer les différentes étapes de modifications de notre substrat d'or. Cela signifie que les courbes d'approche doivent être différentes sur le substrat d'or nu, sur le substrat d'or modifié par le 1-azido-11-undécane-thiol (SAM-N₃) et sur la SAM après post-fonctionnalisation. Nous avons enregistré des courbes d'approche avec 4 médiateurs redox différents sur la surface d'or modifiée par la monocouche organique terminée par le groupement azido (-N₃) (cf. figure 58). Que ce soit le ferrocène ou le ferrocène diméthanol, les courbes d'approche montrent un comportement de feedback positif, comme sur une surface conductrice nue. Ces médiateurs peuvent « voir » la surface d'or au travers de la SAM par effet tunnel, car la couche organique est peu épaisse. Les courbes d'approche avec le ferrocyanure de potassium (K₄Fe(CN)₆) et la dopamine montrent un comportement de feedback négatif, comme sur une surface isolante. Avec les deux derniers médiateurs redox (dopamine et K₄Fe(CN)₆), il est donc possible d'identifier la formation de la SAM par rapport au substrat nu. Pour la suite de l'étude, nous avons choisi de rester dans un milieu neutre (pH ≈ 7) afin d'éviter la dégradation du complexe de cuivre (II) par protonation des cycles pyridines. Comme les courbes d'approche enregistrées avec la dopamine sont effectuées en milieu H₂SO₄ (0,1 mol.L⁻¹), nous préférons utiliser le ferrocyanure de potassium comme médiateur redox pour les analyses SECM.

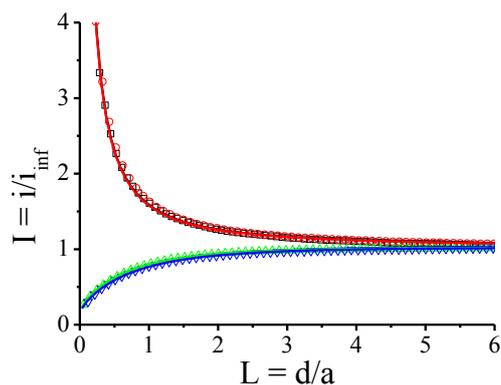


Figure 58. Courbes d'approche SECM sur une surface d'or modifiée par une monocouche alkyle avec un groupement azido terminal, avec quatre médiateurs différents : le ferrocène (10^{-3} mol.L $^{-1}$) + nBu $_4$ NPF $_6$ (0,2 mol.L $^{-1}$) dans CH $_2$ Cl $_2$ (carré noir □), le ferrocènediméthanol (10^{-3} mol.L $^{-1}$) dans H $_2$ SO $_4$ aqueux 0,1 mol.L $^{-1}$ (cercle rouge ○), le K $_4$ Fe(CN) $_6$ (10^{-3} mol.L $^{-1}$) + KCl (0,1 mol.L $^{-1}$) en solution aqueuse (triangle vert △), la dopamine (10^{-3} mol.L $^{-1}$) dans H $_2$ SO $_4$ aqueux 0,1 mol.L $^{-1}$ (triangle inversé bleu ▽). Les lignes représentent les modélisations des courbes d'approche expérimentales avec un transfert d'électron irréversible et une constante de cinétique de régénération sans dimension κ de ∞ , ∞ , 0,1 et 0,1 respectivement.

En examinant les courbes d'approche de la figure 58, nous pouvons remarquer que la dopamine et le Fe(CN) $_6$ n'ont pas un comportement totalement négatif vis-à-vis de la SAM. Or, nous savons que ces médiateurs permettent la visualisation de la perméation au travers une couche organique (cf. chapitre 2). Nous pouvons donc en conclure que la SAM comporte certains défauts. Les causes des défauts de la couche organique peuvent être multiples comme la préparation et la propreté de la surface ou la pureté de la solution de ligand.^[154] Ces deux médiateurs redox permettent de connaître l'état de la SAM (défauts).

4.3. Visualisation de la SAM post-fonctionnalisée.

Nous souhaitons procéder au couplage d'auto « électro-click » localisé grâce au complexe 6eTMPA, précurseur et catalyseur de la réaction de couplage de Huisgen. Avant de pouvoir faire la modification localisée avec ce nouveau précurseur, nous devons vérifier que celle-ci sera visible en SECM. Nous avons donc réalisé un couplage de Huisgen sur toute la surface par réduction chimique du sulfate de cuivre (II) avec l'ascorbate de sodium en milieu aqueux (cf. annexe). Ce procédé permet la réduction du cuivre (II) en cuivre (I) par voie chimique. Nous avons souhaité opérer de cette manière, dans un premier temps, car cette procédure de couplage par voie chimique est bien connue et est établie dans la littérature.^[75] Nous sommes ainsi certains que la post-fonctionnalisation, dans ces conditions, est efficace et nous souhaitons aussi observer une SAM modifiée par des entités non-redox actives.

Nous avons alors examiné la variation du caractère bloquant (perméation) de la monocouche organique (SAM) greffée sur un substrat d'or par l'analyse des courbes d'approche SECM. En théorie, la modification du groupement terminal fonctionnel peut entraîner une désorganisation de la SAM (cf. figure 59). Il a été démontré que le greffage de molécules encombrantes, comme des biomolécules (ADN, protéine) sur les chaînes alcanes constituant une SAM désorganiseront celle-ci (cf. figure 59c), contrairement à de petits groupements fonctionnels (cf. figure 59b).^[154, 165] L'idée est alors d'utiliser un groupement suffisamment encombrant afin d'augmenter les défauts dans la monocouche organique. Cet effet sera visible en SECM car plus il y aura de défauts dans la SAM et plus le médiateur redox utilisé ($K_4Fe(CN)_6$) passera au travers la SAM par perméation. La surface d'or fonctionnalisée aura alors un caractère de plus en plus conducteur (augmentation de la cinétique de transfert d'électron).

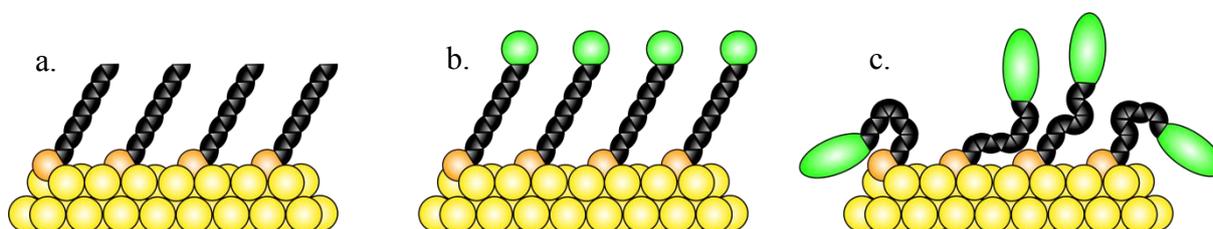


Figure 59. Schéma illustrant l'organisation d'une SAM en fonction de la taille du groupement terminal. a. sans groupement terminal, b. avec un petit groupement, c. avec un gros groupement.

Nous allons vérifier cette hypothèse dans le cas de la post-fonctionnalisation de la SAM- N_3 par le 6eTMPA. Afin d'avoir une expérience témoin, nous avons aussi

fonctionnalisé la surface d'or modifiée par la SAM avec un précurseur redox (l'éthynylferrocène) et un précurseur non-redox (l'éthynylanthracène). Afin d'estimer la taille des molécules utilisées, nous avons réalisé une optimisation des structures géométrique avec une base HF/LAN2DZ pour l'éthynylferrocène et HF/6-31G* pour l'éthynylanthracène et HF/LAN2DZ pour le 6eTMPA. La mesure, faite en prenant la plus grande distance, donne 5,9 Å pour l'éthynylferrocène et 9,5 Å pour l'éthynylanthracène et 10,3 Å pour le 6eTMPA. Ces deux dernières molécules ont donc une taille similaire. En revanche, le ferrocène est une molécule plus petite, et ne devrait pas désorganiser la SAM. Il est utilisé pour vérifier que le couplage de Huisgen permet une post-fonctionnalisation de la monocouche organique déposée sur un substrat d'or et que cette réaction ne désorganise pas la SAM (formation de cuivre métallique en surface par exemple).

Les courbes d'approche, avant et après chaque modification, ont été enregistrées avec le $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ comme médiateur redox pour les trois substrats d'or modifiés par une SAM et post-fonctionnalisés par un couplage de Huisgen avec l'éthynylferrocène, l'éthynylanthracène et le 6eTMPA (cf. figure 60, respectivement a, b et c). La courbe d'approche après le couplage avec l'éthynylferrocène, nous indique que la couche devient plus isolante. La cinétique du transfert d'électron diminue après la réaction de couplage (cf. tableau 10). Comme prévu, le ferrocène est un groupement trop petit pour désorganiser la SAM. La post-fonctionnalisation comble les défauts de la SAM, c'est pourquoi nous observons une diminution du transfert de charge par perméation au travers la SAM. Il est à noter que l'insert dans la figure 60a montre un voltamogramme cyclique de la couche organique après greffage de l'éthynylferrocène fait dans l'éthanol avec $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HClO_4 . Le signal observé est donc dû aux ferrocènes greffés à la surface de la SAM. Le greffage a donc bien eu lieu et celui-ci ne permet pas la désorganisation de la SAM sur or avec la procédure de réduction chimique du cuivre (II).

Les courbes d'approche après post-fonctionnalisation de la SAM sur or avec les deux groupements encombrants, l'éthynylanthracène et le 6eTMPA, montrent une augmentation de la cinétique de transfert électronique (cf. figure 60b, 2c et tableau 10). Ceci indique que le médiateur redox, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, passe mieux au travers de la SAM par perméation. L'ajout de telles molécules à la surface d'une SAM entraîne donc une augmentation des défauts de la monocouche d'alcanethiol. Ainsi, il est possible de visualiser la post-fonctionnalisation localisée avec ces deux précurseurs alcynes vrais sur une SAM déposée sur un substrat d'or.

Une image SECM avec le ferrocyanure de potassium comme médiateur redox indiquera une augmentation locale du courant mesuré à l'électrode-sonde.

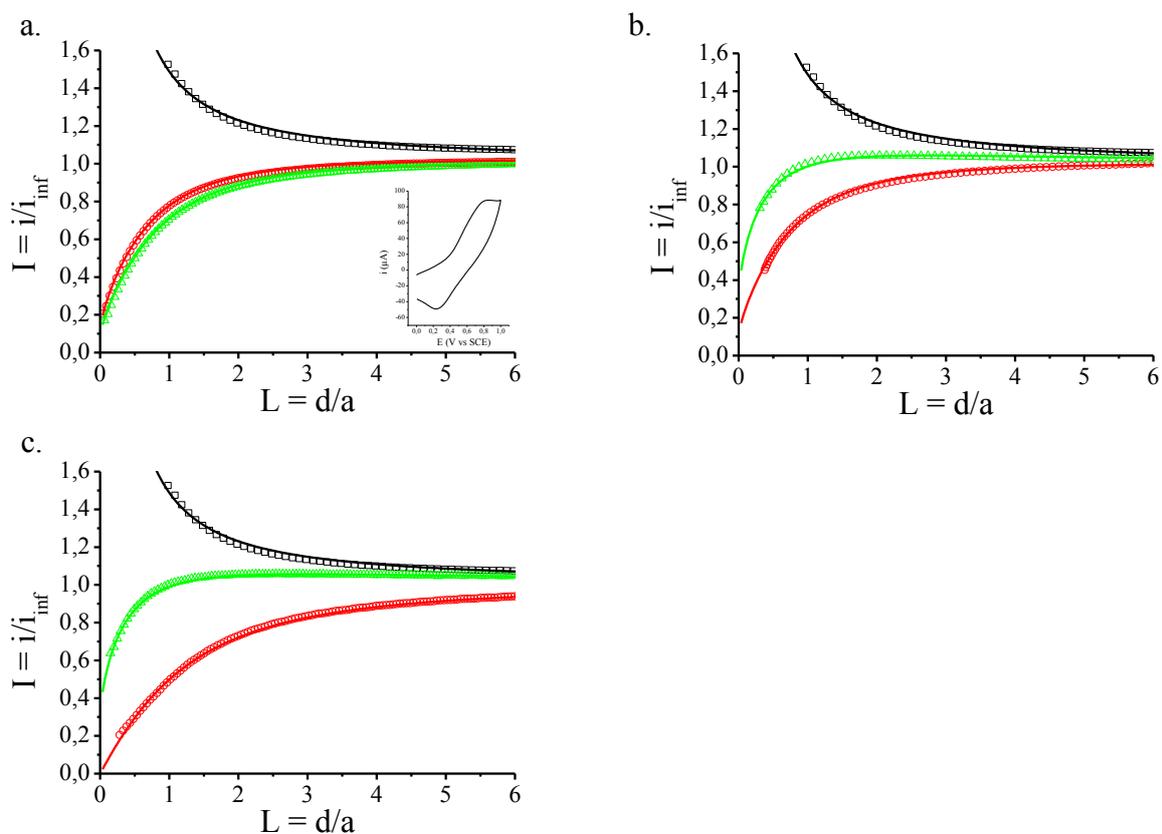


Figure 60. Courbes d'approche SECM avec $K_4Fe(CN)_6$ (10^{-3} mol.L $^{-1}$) comme médiateur redox dans une solution aqueuse de KPF_6 0,1 mol.L $^{-1}$ sur les trois surfaces testées. Les surfaces sont l'or non-modifiée (carré noir \square), la SAM avant (cercle rouge \circ) et après (triangle vert Δ) couplage de Huisgen utilisant l'éthynylferrocène (a), l'éthynylanthracène (b) ou le 6eTMPA (c) sur toute la surface. L'insert de la figure (a) est un voltamogramme enregistré à 0,1 V.s $^{-1}$ sur la surface modifiée après le couplage de Huisgen avec l'éthynylferrocène. Electrolyte : 0,1 mol.L $^{-1}$ de $LiClO_4$ dans l'éthanol. Les lignes représentent les modélisations des courbes d'approche expérimentales avec un transfert d'électron irréversible dont les constantes de cinétique de régénération sans dimension κ sont regroupées dans le tableau 10.

Tableau 10. Valeurs de la cinétique de transfert d'électron, κ , pour les courbes d'approche SECM présentées sur la figure 60. Les modélisations ont été faites grâce au logiciel Mira.^[121]

Substrat	Or non-modifiée	Au-SAM	Au-SAM-R
Ethynylferrocène	8,19	0,11	0,07
Ethynylanthracène	8,19	0,09	0,36
6eTMPA	8,19	0,00	0,34

4.4. Couplage « électro-click » localisé.

Nous avons vu que la post-fonctionnalisation d'une SAM sur or peut être visible grâce au SECM. Nous allons chercher à faire cette modification localement.^[12, 151] La procédure de modification est réalisée en 4 étapes. La première étape consiste à positionner l'électrode-sonde à environ 5 μm de la surface. Avant de faire la modification locale, une image SECM est enregistrée à cette hauteur constante. Ensuite, la solution dans la cellule SECM est changée par une solution aqueuse contenant le complexe de cuivre et le précurseur alcyne vrai, afin de réduire le cuivre (II) localement. Finalement, la solution contenant le médiateur redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$) est réintroduite dans la cellule SECM pour lire la post-fonctionnalisation localisée sur la SAM. La figure 61 résume ces différentes étapes de fonctionnalisation localisée. Le positionnement est effectué grâce à une courbe d'approche avec le ferrocyanure de potassium comme médiateur redox sur la surface d'or, modifiée par la SAM. Etant donné que la courbe d'approche a un comportement négatif, il est alors possible de modéliser la courbe pour connaître la position de l'UME par rapport à la surface (cf. figure 62). Afin d'éviter tous les dommages mécaniques dus aux contacts entre l'électrode-sonde et le substrat d'or, l'approche de la sonde est automatiquement stoppée à 50 % du courant infini (i_{inf}), ce qui correspond à une distance électrode-sonde/surface d'environ 5 μm pour notre électrode de 10 μm de diamètre ($L \approx 1$).

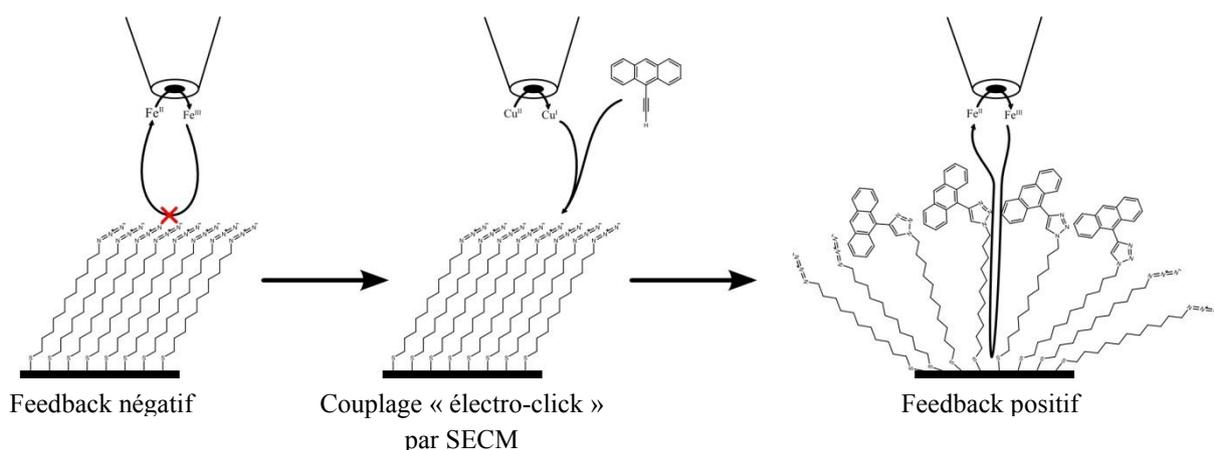


Figure 61. Procédure générale de modification localisée par couplage « électro-click »

Les images, avant et après la modification localisée sur la SAM déposée sur un substrat d'or, sont faites avec le $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ comme médiateur redox en conservant la hauteur,

z, trouvée lors du positionnement de l'électrode-sonde. Pour la modification localisée de la surface, l'électrode est placée au centre de l'image et la solution est remplacée par une solution aqueuse contenant de l'éthynylantracène et du $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TMPA}$ en proportion équimolaire ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), tout en conservant le positionnement de l'UME (hauteur constante). La cellule SECM a été spécialement conçue pour changer la solution sans changer la position de l'UME (cf. annexe)

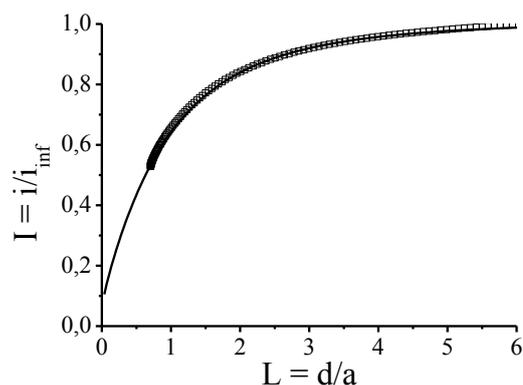


Figure 62. Courbe d'approche SECM sur un substrat d'or modifié par une SAM- N_3 avec $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) comme médiateur redox + KPF_6 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans une solution aqueuse. La ligne représente la modélisation de la courbe d'approche expérimentale avec un transfert d'électron irréversible dont la constante de cinétique de régénération sans dimension κ est de 0,04.

Afin de vérifier que les modifications obtenues sont bien dues à un couplage de Huisgen, nous avons réalisé une série d'expérience témoin où l'éthynylantracène est absent de la solution. Le résultat est présenté en figure 63. D'abord, l'image SECM avant la modification localisée par couplage de Huisgen montre une SAM homogène après sa formation (cf. figure 63a). Ensuite, au dessus de quatre endroits différents, l'électrode-sonde a été maintenue au potentiel réducteur du $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TMPA}$: $-0,6 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence Ag/AgNO_3 (cf. annexe pour la détermination des conditions d'« électro-click ») puis à $0,5 \text{ V}$ durant 60 secondes pour éliminer un possible dépôt métallique à l'UME. Après seulement 2 secondes, nous observons une augmentation de la cinétique de régénération localement (cf. figure 63b). Ce résultat est à mettre en regard des 30 minutes normalement nécessaires pour effectuer ce type de couplage.^[12, 151] Nous pensons que le cuivre (I) n'est pas assez stable et se dismute. Cette instabilité du cuivre (I) est bien connue en solution aqueuse et permet la formation de cuivre au degré d'oxydation zéro. Ceci entraîne la formation d'un dépôt métallique qui serait alors visible en SECM (zone conductrice). Afin de vérifier notre hypothèse, il est possible de connecter électriquement le substrat d'or et procéder à la redissolution du cuivre (0). Celle-ci est aidée par l'ajout d'un complexant du cuivre : le BPA.

L'image obtenue après avoir imposé un potentiel de 0,5 V par rapport à Ag/AgNO₃ est présentée sur la figure 63c. L'image est exactement la même qu'à l'origine et indique une redissolution des plots conducteurs, mais aussi que la SAM n'est pas désorganisée juste parce que nous appliquons un potentiel proche de l'échantillon. Ceci signifie qu'il y a formation de cuivre métallique dans le cône de diffusion. Ce dépôt métallique est visible par SECM. Il est alors clair que la stabilisation du cuivre (I) par le complexe TMPA n'est pas suffisante.

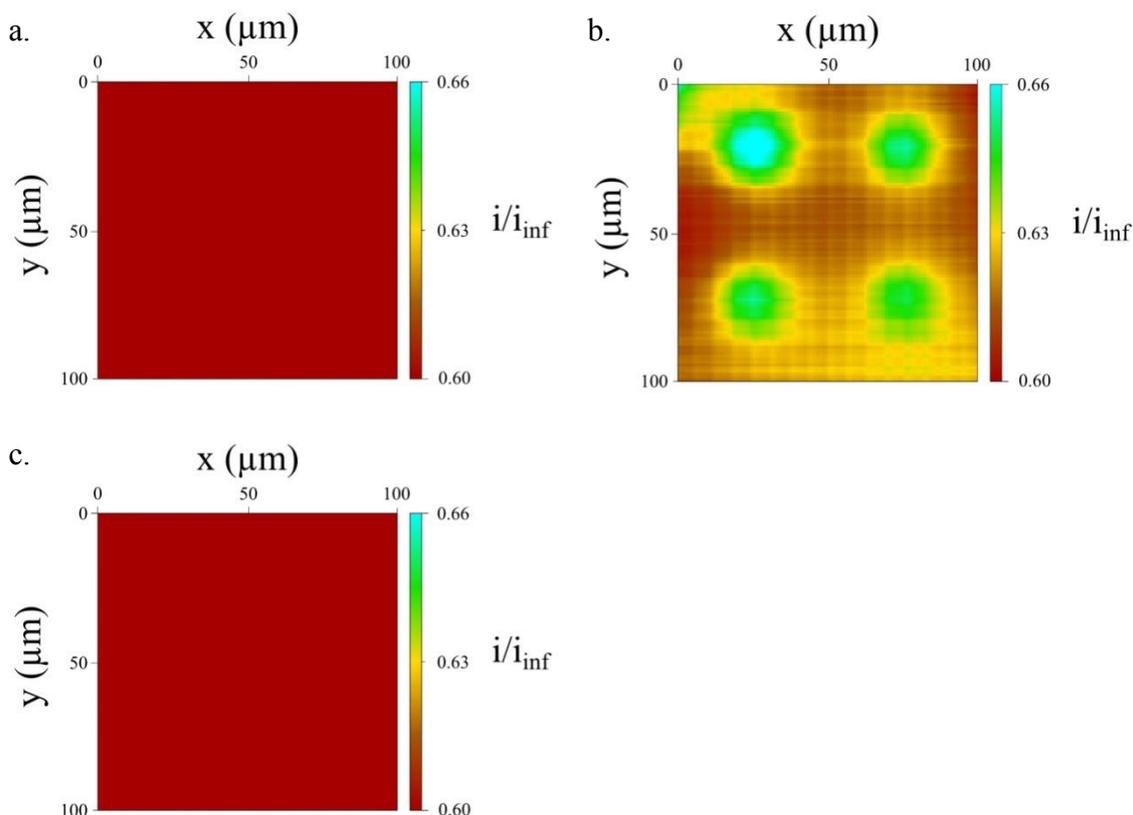


Figure 63. Images SECM sur les surfaces d'or modifiées avec la SAM après la réduction localisée du Cu^{II}TMPA ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) dans un mélange eau/acétone (20:1) + KNO₃ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), dans différentes conditions. Toutes les images ont été faites en utilisant K₄Fe(CN)₆ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) comme médiateur redox en solution aqueuse + $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KPF₆. La sonde est un UME en platine de 10 μm de diamètre et maintenue à 5 μm de la surface. a. Avant l'exposition à la réduction du Cu^{II}TMPA, b. Après 2 secondes d'exposition à la réduction du Cu^{II}TMPA (quatre points), c. Après redissolution des plots de Cu métallique ($E_{\text{or}} = 0,5 \text{ V}$ vs Ag/AgNO₃ durant 60 secondes) en présence de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de BPA.

Notre but de « lire » la modification localisée de la SAM avec le SECM n'est pas réalisable s'il y a en même temps un dépôt métallique. La présence du plot de cuivre (0) à la surface entraîne une augmentation de la cinétique de transfert d'électron. Ainsi, il ne sera pas possible de faire la différence entre un dépôt métallique et la fonctionnalisation localisée. Afin de palier à ce problème, nous avons pensé ajouter un autre ligand libre en solution qui permettrait une meilleure stabilisation du cuivre (I). M. Finn *et al* ont étudié différents ligands

pour la complexation du cuivre lors de la réaction de cycloaddition de Huisgen.^[87] Notre choix a été d'ajouter le BPA comme ligand libre en solution. Le résultat des images SECM, après réduction du cuivre (II) à l'électrode-sonde avec un ajout de BPA en solution, est donné sur la figure 64a. En ajoutant une concentration deux fois plus élevée en BPA (10^{-4} mol.L⁻¹) qu'en Cu^{II}TMPA (5×10^{-5} mol.L⁻¹), nous observons toujours un dépôt métallique mais seulement après 2 minutes. L'ajout du ligand libre limite donc l'apparition de plots de cuivre métallique à la surface mais ne la stoppe pas. Nous avons augmenté la concentration en BPA jusqu'à ce que celle-ci soit cinq fois plus grande ($2,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹) que celle du Cu^{II}TMPA (5×10^{-5} mol.L⁻¹). Le résultat sans alcyne vrai (témoin) et avec l'éthynylantracène en solution avec le Cu^{II}TMPA lors de l'étape de fonctionnalisation de la SAM sur or, est présenté sur la figure 64b après 20 et 30 minutes d'électrolyse. L'image SECM, après réduction du cuivre (II) sans la présence d'alcyne vrai, ne montre plus de dépôt métallique même après 30 minutes d'exposition (cf. figure 64b, les deux points du haut). L'ajout de l'éthynylantracène en proportion équimolaire par rapport au Cu^{II}TMPA (5×10^{-5} mol.L⁻¹) dans cette solution aqueuse révèle une image SECM qui montre une augmentation du courant mesuré au dessus des modifications locales (cf. figure 64b, les deux points du bas). La modification observée après 30 minutes de réduction du complexe de cuivre (II), permet d'obtenir une image SECM dont le contraste est plus soutenu qu'avec un temps d'électrolyse de 20 minutes. La figure 64b montre clairement la différence, lorsque le cuivre (I) est électroproduit localement avec l'UME, avec une solution qui contient l'éthynylantracène ou non. L'augmentation du courant sur l'image SECM est alors due à la modification localisée par « électro-click ». Nous avons également essayé de faire une modification localisée avec une solution aqueuse contenant du sulfate de cuivre (5×10^{-5} mol.L⁻¹), du BPA ($2,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹) et de l'éthynylantracène (5×10^{-5} mol.L⁻¹), mais l'image SECM n'a pas révélé de changement de perméation sur la SAM. Ce qui signifie que le Cu^IBPA n'est pas capable de catalyser le couplage de Huisgen dans nos conditions mais reste indispensable pour éviter la formation de dépôt métallique.

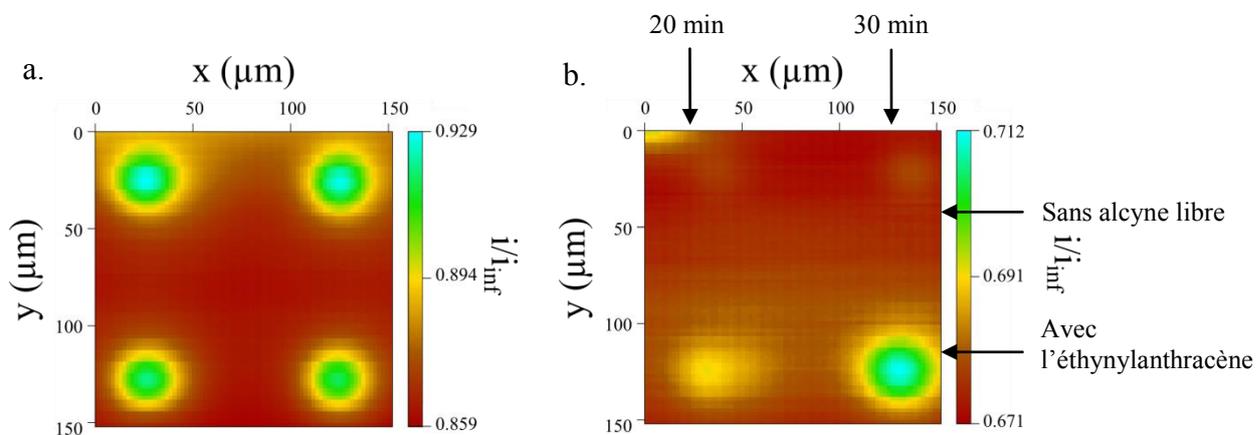


Figure 64. Images SECM sur les surfaces d'or modifiées avec la SAM après la réduction localisée du $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TMPA}$ ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) dans un mélange eau/acétone (20:1) + KNO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), dans différentes conditions. Toutes les images ont été faites en utilisant $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) comme médiateur redox en solution aqueuse + $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KPF_6 . La sonde est un UME en platine de $10 \mu\text{m}$ de diamètre et maintenu à $5 \mu\text{m}$ de la surface. a. Après 120 secondes d'exposition à la réduction du $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TMPA}$ en présence de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de BPA (les quatre points), b. Après 1.200 secondes (les deux points de gauche) ou 1.800 secondes (les deux points de droites) d'exposition à la réduction du $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TMPA}$ en présence de $2,5 \times 10^{-4}$ de BPA ; sans éthynylantracène (les deux points du haut) ou avec $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ d'éthynylantracène (les deux points du bas).

4.5. Couplage « auto électro-click » localisé.

Nous avons utilisé la même procédure que pour les précédentes expériences de couplage d'« électro-click » localisé avec le 6eTMPA. La figure 8 présente les images SECM obtenues après modifications localisées de la SAM. Nous avons fait la comparaison de l'image observée lors de la modification avec le $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TMPA}$ ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) + l'éthynylantracène ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) (cf. figure 65a et b) et celle de la modification avec le $\text{Cu}^{\text{II}}\text{6eTMPA}$ ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) (cf. figure 65c et d), après deux temps différents d'exposition : 30 minutes (cf. figure 8a et 8c) et 60 minutes (cf. figure 8b et 8d). Dans les deux cas, le BPA a été ajouté en solution ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Après 30 minutes de réduction du cuivre (II), nous observons une modification similaire qui correspond à la taille du cône de diffusion. Après 60 minutes, la modification par « électro-click » ne s'est pas plus étendue contrairement à la modification par « auto électro-click ». En effet, la taille du spot correspondant au couplage d'« électro-click » est quasiment la même, après 30 ou 60 minutes. Cependant le contraste, entre la zone greffée et celle qui ne l'est pas, a augmenté. Concernant le couplage d'« auto électro-click », la modification localisée s'est clairement étendue, et est sortie du cône de diffusion de l'UME. Nous attribuons ce phénomène à la propagation de la catalyse en surface de la SAM. Dans un premier temps, le $\text{Cu}^{\text{I}}\text{6eTPMA}$, qui vient juste d'être électro-généré à l'UME va se greffer à la surface de la SAM. Par conséquent, il y a un cuivre (I) qui reste accroché à la surface. En effet, lors de la réaction de couplage de Huisgen, le cuivre (I) conserve ce degré d'oxydation à la fin du cycle catalytique.^[166] Il est ainsi possible d'avoir une réaction de couplage entre un azide voisin et une molécule de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{6eTMPA}$ en solution. Ce couplage peut se faire directement avec le cuivre (I) déjà greffé comme catalyseur ou bien avoir un transfert d'électron homogène entre le cuivre (I) greffé et le cuivre (II) en solution. L'ensemble de ce procédé est résumé sur la figure 66. Grâce à cette modification localisée, il est possible de voir la propagation 2D catalytique de la réduction de Huisgen.

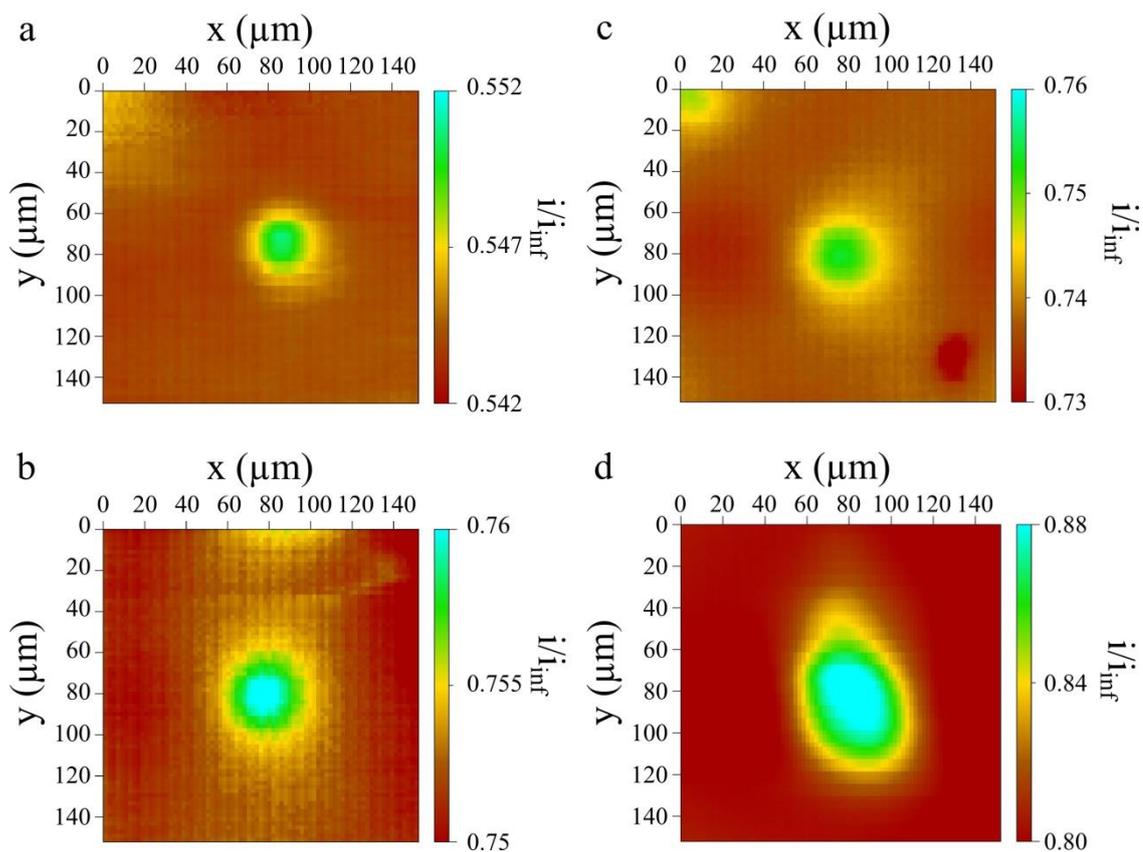


Figure 65. Comparaison des modifications par électro- et auto électro-click. Images SECM sur une surface d'or modifiée par la SAM-N₃ et après modifications localisées. Les images ont été enregistrées avec le K₄Fe(CN)₆ (10⁻³ mol.L⁻¹) comme médiateur redox dans une solution aqueuse de KPF₆ (0,1 mol.L⁻¹). L'UME de 10 μm de diamètre a été maintenu à 5 μm de la surface environ. Solutions utilisées pour l'étape d'électro-click : (a,b) Cu^{II}TMPA (5 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹) + éthynylantracène (5 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹) + BPA (2,5 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹) + KNO₃ (0,1 mol.L⁻¹) dans un mélange eau:acétone (10:1) ; (c,d) Cu^{II}6eTMPA (5 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹) + BPA (2,5 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹) + KNO₃ (0,1 mol.L⁻¹) dans un mélange eau:acétone (20:1). Le temps d'exposition : (a,c) 30 minutes et (b,d) 60 minutes.

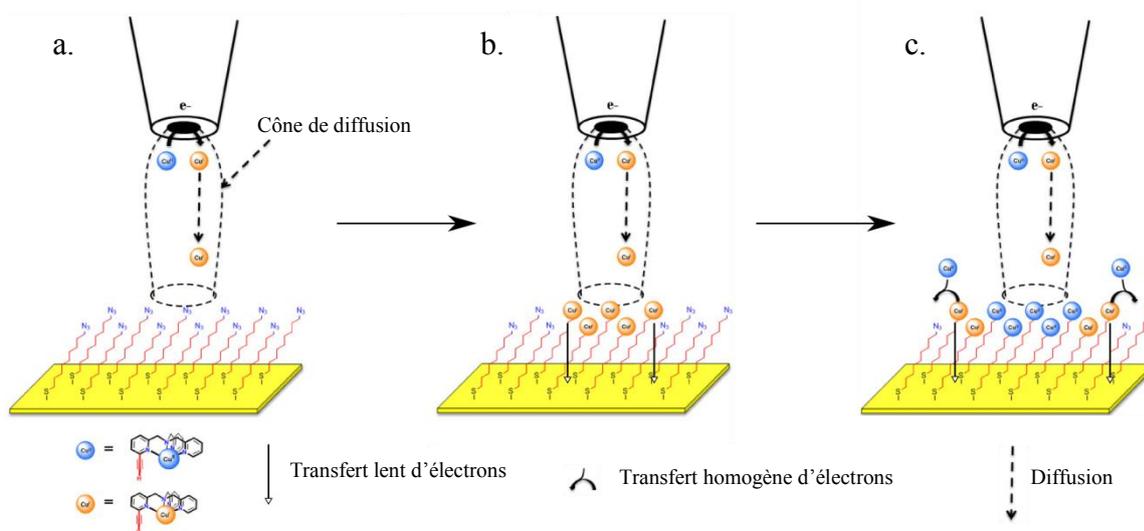


Figure 66. Processus de propagation surfacique de l'auto électro-click.

4.6. Conclusion du chapitre 4.

Dans ce chapitre, le but était d'utiliser le SECM pour voir et induire une modification localisée à la surface d'une monocouche organique. La lecture des modifications se fait grâce à la capacité du microscope à pouvoir donner une image chimique de la surface analysée. Cette image chimique indique les zones dont la cinétique de transfert d'électron du médiateur redox est différente.

Nous avons démontré à nouveau la possibilité de faire une modification localisée grâce à la réaction de couplage de Huisgen sur une SAM déposée sur or avec un groupement azido terminal. Cependant, notre volonté de pouvoir effectuer un appareil à la fois de lecture et d'écriture de modification localisée avec le SECM, nous a conduit à devoir optimiser les conditions expérimentales. En effet, le SECM peut être aussi bien utilisé comme appareil d'analyse (lire) et servir pour la modification localisée (écrire). L'ajout d'un ligand libre en solution a été nécessaire pour éviter la formation d'un dépôt métallique de cuivre à la surface de l'échantillon. De plus, le greffage du catalyseur sur la SAM a permis une visualisation unique de la propagation 2D de la réaction de Huisgen par transfert homogène de charge.

Nous avons vu que ces travaux ne sont pas seulement ludiques. Ils ont permis de mettre en évidence des phénomènes insolites. La propagation 2D du transfert de charge a engendré une modification en dehors du cône de diffusion de l'électrode-sonde du SECM. La formation de surfaces fonctionnalisées, localement, pourra également permettre la création de nouveaux appareils miniaturisés pour l'analyse chimique par exemple (laboratoire sur puce).^[167]

4.7. Perspectives.

Nous avons commencé une étude sur l'effet du transfert de charge homogène et la propagation 2D de la modification. Pour cela nous souhaitons réaliser des expériences similaires mais avec un catalyseur ayant à la fois la fonction éthyne et un centre redox. Le but serait alors d'étudier l'influence d'un centre redox dans le phénomène de propagation 2D catalytique. Des études préliminaires ont déjà été menées. Lorsque nous appliquons un potentiel réducteur à l'UME durant 30 minutes, temps nécessaire à la modification localisée avec le $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TMPA}$ ou le $\text{Cu}^{\text{II}}6\text{eTMPA}$, toute la surface est fonctionnalisée. Nous avons donc diminué le temps d'électrolyse. Après seulement 2 secondes de réduction du cuivre (II), nous observons l'image SECM présentée à la figure 67. Nous avons indiqué la position de l'UME lors de la réduction du cuivre (II) par une croix. Nous avons vu précédemment que le cuivre (I) électro-produit ne devrait être que dans le cône de diffusion. Or, la figure 67 montre une propagation 2D rapide, d'environ 200 μm , de la réaction catalytique de Huisgen. Il est prévu de poursuivre ces expériences, notamment par l'ajout du ligand libre en solution. En particulier, il faudrait s'assurer que la modification soit bien une fonctionnalisation grâce à la réaction catalytique de Huisgen et non un simple dépôt métallique de cuivre à la surface de l'échantillon. De plus, il sera intéressant de pouvoir moduler l'entité redox greffé sur le catalyseur. Ces expériences pourraient mener à une relation entre effet de propagation 2D de la cycloaddition et le potentiel de l'entité redox.

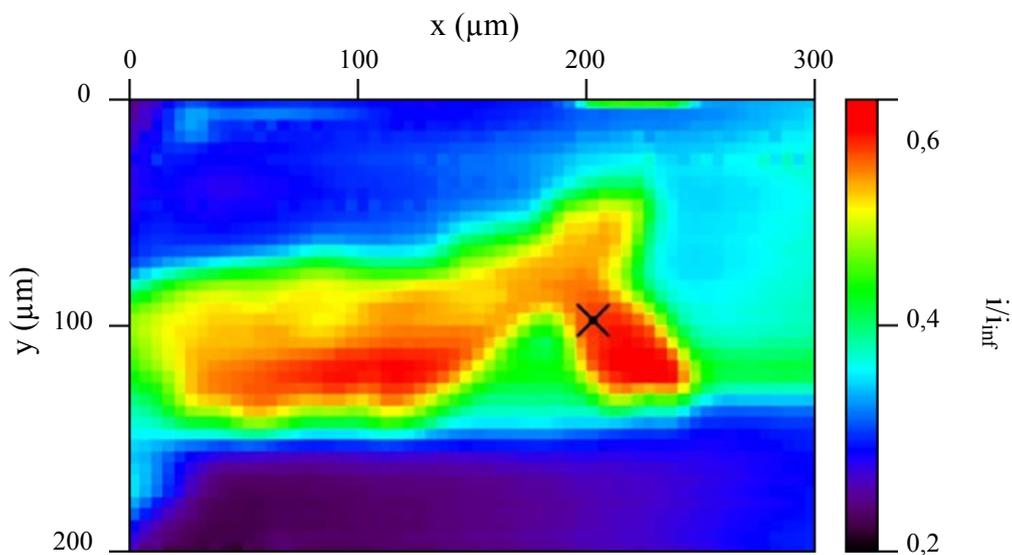


Figure 67. Image SECM sur une surface d'or modifiée par la SAM-N₃ et après modification localisée. L'image a été enregistrée avec le K₄Fe(CN)₆ (10⁻³ mol.L⁻¹) comme médiateur redox dans une solution aqueuse de KPF₆ (0,1 mol.L⁻¹). L'UME de 10 μm de diamètre a été maintenue à 5 μm de la surface environ au dessus de la croix sur l'image. Solutions utilisées pour l'étape d'auto électro-click : Cu^{II}Plateforme-Fc (5 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹) + KNO₃ (0,1 mol.L⁻¹) dans un mélange eau:acétone (10:1). Le temps d'électrolyse du cuivre (II) est de 2 secondes.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, une grande part des travaux se sont portés sur le développement méthodologie du microscope électrochimique pour l'analyse de surfaces fonctionnalisées. Nous avons pu montrer la nécessité de l'utilisation d'un système de positionnement de l'électrode-sonde par rapport à la surface. Nous avons alors développé une nouvelle technique électrochimique basée sur la modélisation de courbes d'approche connues. Une courbe d'approche, nous informe de la mesure du courant en fonction de la distance électrode-sonde/surface. Ainsi, la valeur du courant mesuré à l'UME permet de connaître cette distance. Nous avons démontré que l'utilisation de médiateur redox irréversible permet d'obtenir une courbe d'approche similaire à celle enregistrée sur un substrat isolant, et ce quelque soit la surface utilisée. Cette nouvelle technique consiste donc à enregistrer la courbe d'approche avec ce médiateur irréversible puis de mesurer le courant en oxydant un autre médiateur redox pour analyser la réaction chimique à la surface de l'échantillon. Le médiateur redox irréversible que nous avons choisi d'utiliser est un polyaromatique, l'anthracène.

Le choix du médiateur redox joue également un rôle très important pour l'analyse de surface fonctionnalisée. Un choix judicieux permet de différencier les trois modes de transfert d'électron entre le médiateur redox et le substrat. Le mode de transfert d'électron relayé a été mis en lumière grâce un panel de médiateur redox de potentiel d'oxydation différent. Lors de ces expériences, l'utilisation de notre nouveau système de positionnement a été déterminante. Celui-ci nous a permis de calculer avec précision la constante cinétique de transfert d'électron à la surface et observé son évolution en fonction du potentiel d'oxydation du médiateur redox. Nous avons ensuite observé le comportement de médiateurs redox spécifiques en SECM sur des couches organiques de différentes épaisseurs. L'utilisation de catéchols comme médiateur redox permet la vision de monocouche par un transfert de charge par perméation au travers la couche organique. En effet, nous avons démontré à nouveau que les catéchols doivent s'adsorber à la surface du substrat conducteur pour échanger un électron. L'utilisation d'un nouveau médiateur en SECM, les dendrimères redox, a montré un phénomène singulier. Ces macromolécules, contenant une densité d'état plus importante que le simple ferrocène, permettent l'accentuation du transfert électronique par l'effet tunnel.

Enfin, nous avons commencé la mise la place d'un mode d'opération SECM peu utilisé : le SECM transitoire. Des expériences préliminaires ont montré une faisabilité de cette technique d'analyse. Nous avons déjà réussi à relier le SECM à un potentiostat haute vitesse et tracé des courbes d'approche SECM. Ces résultats ont montré une nécessité de travailler avec une électrode de petite taille, environ 1 μm de rayon, afin d'avoir le meilleur compromis

possible entre la durée totale de l'expérience, la fréquence d'échantillonnage du signal enregistré et le rayon de l'électrode-sonde.

Nous avons, par la suite, analysé trois substrats fonctionnalisés. La formation de monocouches organiques mixtes à partir de calixarènes diazonium contenant quatre groupements fonctionnels identiques soit une fonction $-CF_3$, soit une fonction $-COOH$, a été étudiée. Selon le médiateur redox utilisé, nous avons pu montrer que les couches organiques formées sont peu épaisses (ferrocènediméthanol), compactes (dopamine) et que les propriétés surfaciques sont modulables (ferrocyanure de potassium). La deuxième étude de surfaces fonctionnalisées concerne la recherche du comportement électrochimique de nanoparticules particulières. Ceux-ci appelé « quantum rods » sont des nanobâtonnets de CdS avec un cœur CdSe. Ils ont la particularité de former une paire électron-trou lorsqu'ils sont photo-excités. Nous avons montré que les études électrochimiques précédemment faites peuvent présenter une erreur d'interprétation. Dans notre cas d'étude, les QRs sont déposés sur une surface de verre, électriquement neutre. Ces études, notamment en faisant varier le médiateur redox, ont révélé un comportement très réducteur, non détecté lors d'expériences sur une électrode de carbone vitreux millimétrique. La troisième surface analysée est un substrat de silicium fonctionnalisé par des récepteurs anthracènes. Ces récepteurs anthracènes ont la possibilité de changer de forme grâce à une réaction de cycloaddition qui peut être photo-induite. L'analyse de ces surfaces a pu mettre en évidence qu'il était possible de distinguer les deux formes du récepteur anthracène avec un médiateur redox dont le potentiel réducteur est assez bas. Nous avons pu enregistrer une image SECM d'un substrat fonctionnalisé et micro-structuré avec un masque optique.

Le dernier travail effectué lors de cette thèse, concerne la fonctionnalisation localisée d'une monocouche d'alcanethiol sur or. Nous avons choisi d'utiliser la réaction de couplage de Huisgen. L'intérêt est de voir l'effet de la localisation d'un précurseur particulier, le 6eTMPA. Celui-ci joue deux rôles dans la réaction de couplage de Huisgen, le catalyseur (Cu^I) et l'alcyne vrai. Après avoir optimisé les conditions d'observation et de réaction d'« électro-click » localisée, notamment par l'ajout de BPA non complexé en solution afin d'éviter un dépôt de cuivre métallique sur la surface de la SAM. Nous avons alors observé une propagation 2D de la réaction de couplage d'« auto électro-click ».

Finalement, nous avons montré l'intérêt du développement méthodologique notamment sur le choix du médiateur redox pour l'analyse de surfaces fonctionnelles. Dans la continuité de ces travaux de thèse, un travail sur le positionnement de l'électrode pourra être

fait avec un médiateur redox soluble dans l'eau ou un médiateur redox pour une analyse utilisant des médiateurs redox en réduction. L'étude avec les dendrimères redox en tant que médiateur redox peut également être continuée, notamment avec d'autres substrats conducteurs comme un substrat d'or ou de silicium. Il sera également intéressant de modéliser le transfert d'électron entre le dendrimère redox et la surface conductrice afin de retrouver les courbes d'approche obtenues expérimentalement.

L'étude de la fonctionnalisation locale d'une SAM terminée par un groupement azide par couplage d'« auto électro-click » sera également poursuivie. Nous avons commencé un travail préliminaire utilisant un complexe de cuivre qui possède une fonction alcyne vrai et une entité redox (ferrocène). Les résultats ont montré une propagation 2D de la réaction de couplage d'« auto électro-click » très rapide.

Enfin, La méthodologie du mode d'opération SECM transitoire est à continuer. Pour cela, il faudra travailler sur les surfaces connues, comme le verre et le PPF, et sur les surfaces fonctionnalisées. Après avoir finalisé la réalisation de petite UME (environ 1 μm de rayon), nous pourrons chercher un modèle de chronoampérogramme en fonction de la distance électrode-sonde/surface et de la cinétique de transfert électronique.

Références

- [1] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess and S. Winqvist, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 844-848.
- [2] H. Y. Liu, F. R. F. Fan, C. W. Lin and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3838-3839.
- [3] G. Wittstock, M. Burchardt, S. E. Pust, Y. Shen and C. Zhao, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 1584-1617.
- [4] M. Etienne, S. Lhenry, R. Cornut and C. Lefrou, *Electrochimica Acta* **2013**, *88*, 877-884.
- [5] R. Cornut and C. Lefrou, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *621*, 178-184.
- [6] B. Liu, A. J. Bard, M. V. Mirkin and S. E. Creager, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1485-1492.
- [7] A. J. Bard, G. Denuault, R. A. Friesner, B. C. Dornblaser and L. S. Tuckerman, *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 1282-1288.
- [8] D. Zigah, J. Ghilane, C. Lagrost and P. Hapiot, *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 14952-14958.
- [9] N. Ktari, C. Combellas and F. d. r. Kanoufi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 17891-17897.
- [10] D. Belanger and J. Pinson, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3995-4048.
- [11] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin and K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [12] S.-Y. Ku, K.-T. Wong and A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2392-2393.
- [13] M. Coates, E. Cabet, S. Griveau, T. Nyokong and F. Bedioui, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 150-153.
- [14] P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry: theory, instrumentation, and applications to analytical and physical chemistry*, Interscience Publishers, **1954**, p.
- [15] J. Heinze, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 1268-1288.
- [16] J. Heyrovský, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1925**, *44*, 488-495.
- [17] D. Mac Gillavry and E. K. Rideal, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1937**, *56*, 1013-1021.
- [18] H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff, *The Journal of Physical Chemistry* **1941**, *45*, 1061-1079.
- [19] Z. G. Soos and P. J. Lingane, *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 3821-3828.
- [20] R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1125A-1126, 1128A, 1130A, 1132A, 1134A.
- [21] J. O. Howell and R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 524-529.
- [22] C. Amatore and C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *325*, 239-246.
- [23] C. Amatore and C. Lefrou, *Port. Electrochim. Acta* **1991**, *9*, 311-328.
- [24] F. Kanoufi, *L'actualité chimique* **2007**, *311*, 36-48.
- [25] M. A. Mezour, M. Morin and J. Mauzeroll, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *83*, 2378-2382.
- [26] B. B. Katemann and W. Schuhmann, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 22-28.
- [27] Y. Saito, *Rev. Polarogr.* **1968**, *15*, 177-187.
- [28] J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 501-502.
- [29] C. Amatore and C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *324*, 33-58.
- [30] C. P. Andrieux, D. Garreau, P. Hapiot and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *248*, 447-450.
- [31] C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, J. I. Goldsmith and H. D. Abruna, *Chemphyschem* **2001**, *2*, 130-134.
- [32] C. Amatore, C. c. Pebay, L. Thouin, A. Wang and J. S. Warkocz, *Analytical Chemistry* **2010**, *82*, 6933-6939.
- [33] F. G. Cottrell, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* **1902**, *42*, 385.

- [34] A. J. Bard and M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker: New York, **2001**, p.
- [35] C. J. Slevin, J. V. Macpherson and P. R. Unwin, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10851-10859.
- [36] B. Fethi, G. Sophie and P. Alain, *Techniques de l'ingénieur Méthodes électrochimiques 2009, base documentaire : TIB388DUO*.
- [37] M. Nebel, S. Neugebauer, K. Eckhard and W. Schuhmann, *Electrochem. Commun.* **2013**, *27*, 160-163.
- [38] M. Ludwig, C. Kranz, W. Schuhmann and H. E. Gaub, *Review of Scientific Instruments* **1995**, *66*, 2857-2860.
- [39] C. Cougnon, K. Bauer-Espindola, D. S. Fabre and J. Mauzeroll, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *81*, 3654-3659.
- [40] M. Etienne, B. Layoussifi, T. Giornelli and D. Jacquet, *Electrochem. Commun.* **2012**, *15*, 70-73.
- [41] A. Hengstenberg, C. Kranz and W. Schuhmann, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 1547-1554.
- [42] P. I. James, L. F. Garfias-Mesias, P. J. Moyer and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, L64-L66.
- [43] B. B. Katemann, A. Schulte and W. Schuhmann, *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9*, 2025-2033.
- [44] Y. Lee, Z. Ding and A. J. Bard, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3634-3643.
- [45] Y. Takahashi, H. Shiku, T. Murata, T. Yasukawa and T. Matsue, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *81*, 9674-9681.
- [46] U. M. Tefashe and G. Wittstock, *Comptes Rendus Chimie* **2013**, *16*, 7-14.
- [47] H. Yamada, H. Fukumoto, T. Yokoyama and T. Koike, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 1785-1790.
- [48] J. V. Macpherson and P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 276-285.
- [49] C. Kranz, G. Friedbacher, B. Mizaikoff, A. Lugstein, J. Smoliner and E. Bertagnolli, *Anal Chem* **2001**, *73*, 2491-2500.
- [50] J. Abbou, C. Demaille, M. Druet and J. Moiroux, *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 6355-6363.
- [51] R. Cornut, A. Bhasin, S. Lhenry, M. Etienne and C. Lefrou, *Analytical Chemistry* **2011**, *83*, 9669-9675.
- [52] C. Lefrou, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *592*, 103-112.
- [53] R. Cornut and C. Lefrou, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *608*, 59-66.
- [54] J. L. Amphlett and G. Denuault, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9946-9951.
- [55] Y. Shao and M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9915-9921.
- [56] M. Etienne, E. C. Anderson, S. R. Evans, W. Schuhmann and I. Fritsch, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 7317-7324.
- [57] C. W. Lin, F. R. F. Fan and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 1038-1039.
- [58] D. H. Craston, C. W. Lin and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 785-786.
- [59] A. J. Bard, G. Denuault, C. Lee, D. Mandler and D. O. Wipf, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 357-363.
- [60] D. Mandler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 2468-2472.
- [61] D. Mandler and A. J. Bard, *Langmuir* **1990**, *6*, 1489-1494.
- [62] D. Mandler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1079-1086.
- [63] E. M. El-Giar, R. A. Said, G. E. Bridges and D. J. Thomson, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 586-591.
- [64] G. Wittstock, R. Hesse and W. Schuhmann, *Electroanalysis* **1997**, *9*, 746-750.
- [65] T. Wilhelm and G. Wittstock, *Mikrochim. Acta* **2000**, *133*, 1-9.
- [66] T. Wilhelm and G. Wittstock, *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 275-281.

- [67] J. Ufheil, He, K. Borgwarth and J. Heinze, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3185-3190.
- [68] J.-M. Noël, A. Latus, C. Lagrost, E. Volanschi and P. Hapiot, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2835-2841.
- [69] C. Combellas, F. Kanoufi and S. Nunige, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 3830-3839.
- [70] C. Combellas, J. Ghilane, F. Kanoufi and D. Mazouzi, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 6391-6397.
- [71] J.-M. Saveant and Editor, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, p. 508 pp.
- [72] C. Demaille, P. R. Unwin and A. J. Bard, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 14137-14143.
- [73] E. J. Majeski, J. D. Stuart and W. E. Ohnesorge, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 633-636.
- [74] N. Safari, S. S.-a.-d. Naghavi and H. R. Khavasi, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *285*, 59-64.
- [75] Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux and P. Hapiot, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14039-14041.
- [76] R. M. Eloffson, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 1207-1210.
- [77] E. Ahlberg, B. Helgee and V. D. Parker, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1980**, *B34*, 181-186.
- [78] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J.-M. Savéant, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 201-207.
- [79] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson and J. M. Saveant, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 5883-5884.
- [80] J. Lehr, B. E. Williamson and A. J. Downard, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6629-6634.
- [81] D. Kosynkin, T. M. Bockman and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4846-4855.
- [82] M. Pandurangappa, N. S. Lawrence and R. G. Compton, *Analyst (Cambridge, U. K.)* **2002**, *127*, 1568-1571.
- [83] B. P. Corgier, A. Laurent, P. Perriat, L. J. Blum and C. A. Marquette, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4108-4110.
- [84] H. I. n. Gehan, L. Fillaud, N. Felidj, J. Aubard, P. Lang, M. M. Chehimi and C. Mangeney, *Langmuir* **2009**, *26*, 3975-3980.
- [85] J. P. Collman, N. K. Devaraj and C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2004**, *20*, 1051-1053.
- [86] D. Evrard, F. Lambert, C. Policar, V. Balland and B. Limoges, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 9286-9291.
- [87] W. G. Lewis, F. G. Magallon, V. V. Fokin and M. G. Finn, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9152-9153.
- [88] N. K. Devaraj, P. H. Dinolfo, C. E. D. Chidsey and J. P. Collman, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 1794-1795.
- [89] P. A. Brooksby and A. J. Downard, *Langmuir* **2004**, *20*, 5038-5045.
- [90] R. Cornut, S. Griveau and C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *650*, 55-61.
- [91] A. I. Oleinick, D. Battistel, S. Daniele, I. Svir and C. Amatore, *Analytical Chemistry* **2011**, *83*, 4887-4893.
- [92] F. Hauquier, J. Ghilane, B. Fabre and P. Hapiot, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2748-2749.
- [93] Y. Leroux, D. Schaming, L. Ruhlmann and P. Hapiot, *Langmuir* **2010**, *26*, 14983-14989.
- [94] B. Fabre, D. M. Bassani, C.-K. Liang, D. Ray, F. Hui and P. Hapiot, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 14786-14796.
- [95] S. H. DuVall and R. L. McCreery, *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 4594-4602.
- [96] A. C. Cruickshank, E. S. Q. Tan, P. A. Brooksby and A. J. Downard, *Electrochemistry*

- Communications* **2007**, *9*, 1456-1462.
- [97] J.-M. Noël, D. Zigah, J. Simonet and P. Hapiot, *Langmuir* **2010**, *26*, 7638-7643.
- [98] E. Laviron, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1981**, *124*, 1-7.
- [99] E. Laviron, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, *109*, 57-67.
- [100] R. L. McCreery, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2646-2687.
- [101] R. L. McCreery and M. T. McDermott, *Analytical Chemistry* **2012**, *84*, 2602-2605.
- [102] M. A. Edwards, P. Bertoncello and P. R. Unwin, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 9218-9223.
- [103] T. J. Davies, R. R. Moore, C. E. Banks and R. G. Compton, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *574*, 123-152.
- [104] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès and M. C. Bernard, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *550-551*, 161-174.
- [105] H. Uetsuka, D. Shin, N. Tokuda, K. Saeki and C. E. Nebel, *Langmuir* **2007**, *23*, 3466-3472.
- [106] J. Ghilane, P. Martin, O. Fontaine, J.-C. Lacroix and H. Randriamahazaka, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1060-1063.
- [107] O. Fontaine, J. Ghilane, P. Martin, J.-C. Lacroix and H. Randriamahazaka, *Langmuir* **2010**, *26*, 18542-18549.
- [108] T. Menanteau, E. Levillain and T. Breton, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2905-2909.
- [109] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson and F. I. Podvorica, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8576-8577.
- [110] L. T. Nielsen, K. H. Vase, M. Dong, F. Besenbacher, S. U. Pedersen and K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1888-1889.
- [111] K. Malmos, M. Dong, S. Pillai, P. Kingshott, F. Besenbacher, S. U. Pedersen and K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4928-4936.
- [112] Y. R. Leroux, F. Hui, J.-M. Noël, C. m. Roux, A. J. Downard and P. Hapiot, *Langmuir* **2011**, *27*, 11222-11228.
- [113] J. Pinson and F. Podvorica, *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 429-439.
- [114] S. H. DuVall and R. L. McCreery, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 6759-6764.
- [115] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder and P. Smith, *Polym. J. (Tokyo)* **1985**, *17*, 117-132.
- [116] D. Astruc, E. Boisselier and C. Ornelas, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 1857-1959.
- [117] J.-N. Chazalviel and P. Allongue, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *133*, 762-764.
- [118] J. Kim, B.-K. Kim, S. K. Cho and A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8173-8176.
- [119] J. B. Shein, L. M. H. Lai, P. K. Eggers, M. N. Paddon-Row and J. J. Gooding, *Langmuir* **2009**, *25*, 11121-11128.
- [120] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle, J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley and X. Zhu, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6668-6697.
- [121] O. Sklyan, G. Wittstock, C. Nunes Kirchner and A. Leash in *SECMX software* <http://www.wittstock.chemie.uni-oldenburg.de/de/research/secm/SECMx.html>, Vol.
- [122] C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, J. I. Goldsmith and H. D. Abruna, *Chem. - Eur. J.* **2001**, *7*, 2206-2226.
- [123] K. Eckhard, X. Chen, F. Turcu and W. Schuhmann, *Physical Chemistry Chemical*

Physics **2006**, *8*, 5359-5365.

[124] T. J. Cardwell, J. Mocak, J. H. Santos and A. M. Bond, *Analyst (Cambridge, U. K.)* **1996**, *121*, 357-362.

[125] M. Etienne, J.-P. Moulin and S. Gourhand, *Electrochimica Acta* **2013**, *110*, 16-21.

[126] J. Ghilane, C. Lagrost and P. Hapiot, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 7383-7391.

[127] R. D. Martin and P. R. Unwin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *439*, 123-136.

[128] P. R. Unwin and A. J. Bard, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 5035-5045.

[129] J. Rodríguez-López, M. A. Alpuche-Avilés and A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16985-16995.

[130] I. Jabin, A. Mattiuzzi, C. Lagrost, P. Hapiot and O. Renaud in *Materials graft-coated with amino-functionalized calixarenes directly anchored to the surface of the material*, Vol. Université Libre de Bruxelles ULB, Belg.; Centre National de la Recherche Scientifique CNRS; Université de Rennes 1; Université Paris Descartes. **2013**, p. 58pp.

[131] A. Mattiuzzi, I. Jabin, C. Mangeney, C. Roux, O. Renaud, L. Santos, J.-F. Bergamini, P. Hapiot and C. Lagrost, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 2121/2121-2121/2128.

[132] L. Lee, P. A. Brooksby, Y. R. Leroux, P. Hapiot and A. J. Downard, *Langmuir* **2013**, *29*, 3133-3139.

[133] M. Khoshroo and A. A. Rostami, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *647*, 117-122.

[134] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne and L. Manna, *Nano Letters* **2007**, *7*, 2942-2950.

[135] C. Hamon, A. Ciaccafava, P. Infossi, R. Puppò, P. Even-Hernandez, E. Lojou and V. Marchi, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 4989-4992.

[136] S. K. Haram, B. M. Quinn and A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8860-8861.

[137] M. J. Berr, P. Wagner, S. Fischbach, A. Vaneski, J. Schneider, A. S. Sussha, A. L. Rogach, F. Jackel and J. Feldmann, *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 223903-223903.

[138] P. Hapiot, V. V. Konovalov and J.-M. Saveant, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 1428-1434.

[139] P. E. Colavita, B. Sun, K.-Y. Tse and R. J. Hamers, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 13554-13565.

[140] A. L. Whitworth, D. Mandler and P. R. Unwin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 356-365.

[141] S. K. Haram and A. J. Bard, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8192-8195.

[142] L. H. Lie, M. V. Mirkin, S. Hakkarainen, A. Houlton and B. R. Horrocks, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *603*, 67-80.

[143] S. K. Haram, A. Kshirsagar, Y. D. Gujarathi, P. P. Ingole, O. A. Nene, G. B. Markad and S. P. Nanavati, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 6243-6249.

[144] M. Wang, J. Jiang, J. Shi and L. Guo, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**.

[145] H. Eshet, M. Grünwald and E. Rabani, *Nano Letters* **2013**, *13*, 5880-5885.

[146] A. Faucheux, A. C. Gouget-Laemmel, C. Henry de Villeneuve, R. Boukherroub, F. Ozanam, P. Allongue and J.-N. Chazalviel, *Langmuir* **2005**, *22*, 153-162.

[147] A. B. Sieval, B. van den Hout, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **2001**, *17*, 2172-2181.

[148] Y. Lee and A. J. Bard, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3626-3633.

[149] A. Gomila, N. Le Poul, N. Cosquer, J.-M. Kerbaol, J.-M. Noel, M. T. Reddy, I. Jabin, O. Renaud, F. Conan and Y. Le Mest, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 11516-11518.

- [150] C. Orain, N. LePoul, A. Gomila, J.-M. Kerbaol, N. Cosquer, O. Reinaud, F. Conan and Y. Le Mest, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 594-602.
- [151] D. Quinton, A. Maringa, S. Griveau, T. Nyokong and F. Bedioui, *Electrochemistry Communications* **2013**, *31*, 112-115.
- [152] R. Sahli, C. Fave, N. Raouafi, K. Boujlel, B. Schollhorn and B. Limoges, *Langmuir* **2013**, *29*, 5360-5368.
- [153] A. W. Adamson, A. P. Gast and Editors, *Physical Chemistry of Surfaces, Sixth Edition*, Wiley, **1997**, p. 784 pp.
- [154] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo and G. M. Whitesides, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1103-1170.
- [155] L. Newton, T. Slater, N. Clark and A. Vijayaraghavan, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 376-393.
- [156] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483.
- [157] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara and C. E. D. Chidsey, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 3559-3568.
- [158] C. D. Bain and G. M. Whitesides, *Science* **1988**, *240*, 62-63.
- [159] C. D. Bain, J. Evall and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7155-7164.
- [160] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh and R. G. Nuzzo, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7152-7167.
- [161] L. H. Dubois, B. R. Zegarski and R. G. Nuzzo, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 678-688.
- [162] H. A. Biebuyck, C. D. Bain and G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1825-1831.
- [163] G. E. Poirier and E. D. Pylant, *Science (Washington, D. C.)* **1996**, *272*, 1145-1148.
- [164] L. H. Dubois and R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437-463.
- [165] H. Wackerbarth, M. Grubb, J. Zhang, A. G. Hansen and J. Ulstrup, *Langmuir* **2004**, *20*, 1647-1655.
- [166] S. Sun and P. Wu, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 8331-8336.
- [167] A. Manz, D. J. Harrison, E. M. J. Verpoorte, J. C. Fettingner, A. Paulus, H. Lüdi and H. M. Widmer, *Journal of Chromatography A* **1992**, *593*, 253-258.
- [168] J. Ghilane, P. Hapiot and A. J. Bard, *Analytical Chemistry* **2006**, *78*, 6868-6872.

Abréviations

4NB	4-nitrobenzonitrile
6eTMPA	6-éthynyltris(2-pyridylméthyl)amine
AB	Azobenzène
ACN	Acétonitrile
AFM	Microscope à force atomique
Ant	Anthracène
BPA	Acide bis(bathophenanthroline)disulfonique
DA	Dopamine
DEA	9,10-diéthoxyanthracène
DeFc	Décaméthylferrocène
DMF	Diméthylforamide
DOQ	Dopamine o-quinone
EC	Electrochimie - Chimie
ECE	Electrochimie - Chimie - Electrochimie
ECS	Electrode au calomel saturée
EFc	Ethynylferrocène
Fc	Ferrocène
Fc(MeOH) ₂	Ferrocènediméthanol
Fe(CN) ₆ K ₄	ferrocyanure de potassium
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
HOPG	Highly Ordered Pyrolytic Graphite
KPF ₆	Hexafluorophosphate de potassium
MeOH	Méthanol
mode GC	Mode Générateur - Collecteur
nBu ₄ NPF ₆	tétrabutylammonium hexafluorophosphate
NDT	1-naphtalène diazonium tétrafluoroborate
pBQ	p-benzoquinone
PPF	Pyrolyzed Photoresist film
QRs	Quantum rods
SAM	Self-assembled monolayer
SECM	Scanning ElectroChemical Microscopy
SG/TC	Substrat Generation / Tip Collection
Si-Ac	Substrat de silicium fonctionnalisé par -COOH
Si-AntCl	Substrat de silicium fonctionnalisé par le récepteur anthracène "fermé"
Si-AntOp	Substrat de silicium fonctionnalisé par le récepteur anthracène "ouvert"
STM	Microscope à effet tunnel
TBAF	Fluorure de tétrabutylammonium
TCNE	tétracyanoéthylène
TCNQ	Tétracyanoquinodiméthane
TG/SC	Tip Generation / Substrat Collection
THF	tétrahydrofurane
TIPS	triisopropylsilyle
TMPA	(2-pyridylméthyl)amine

TMS
TPA
UME

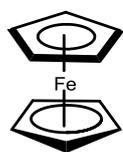
Triméthylsilyle
Tris-p-tolylamine
Ultramicroélectrode

Annexes

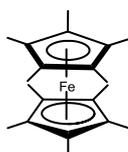
A. Produits chimiques.

Les médiateurs redox SECM utilisés en oxydation sont le ferrocène (Fc), l'éthynylferrocène (eFc), le décaméthylferrocène(DeFc), le diméthylferrocène (DiFc), le ferrocènediméthanol (Fc(MeOH)₂), le ferrocyanure de potassium (Fe(CN)₆K₄), la dopamine (DA), l'anthracène (Ant) et la tris-p-tolylamine (TPA). Ceux utilisés en réduction sont le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), le 4-nitrobenzonitrile (4NB), le para-benzoquinone (pBQ), l'azobenzène (AB) et le 9,10-diéthoxyanthracène (DEA). Les différents sels de fond sont le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (nBu₄NPF₆) pour toutes les solutions dans un solvant organique et le chlorure de potassium (KCl), le nitrate de potassium (KNO₃) ou l'hexafluorophosphate de potassium (KPF₆) pour les solutions aqueuses. Les solvants utilisés sont l'acétonitrile anhydre (ACN), le dichlorométhane fraîchement distillé (CH₂Cl₂), le diméthylformamide anhydre (DMF), l'acétone MOS, l'eau ultra-pur ou l'acide sulfurique (H₂SO₄) VLSI. Il est à noter que les solvants doivent être le plus propre possible car la microélectrode peut détecter des espèces redox à de faible concentration, mais surtout elle peut se passiver très rapidement.

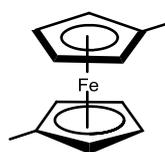
Médiateurs redox en oxydation :



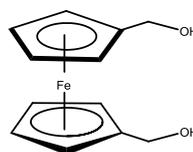
Fc



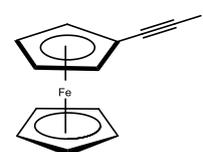
DeFc



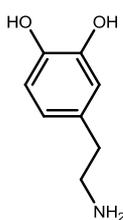
DiFc



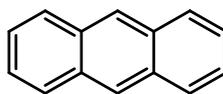
Fc(MeOH)₂



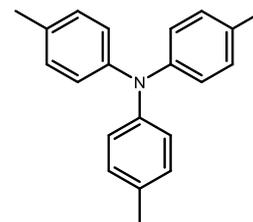
EFc



DA

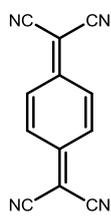


Ant

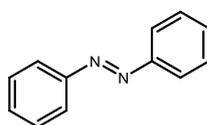


TPA

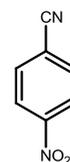
Médiateurs redox en réduction :



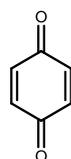
TCNQ



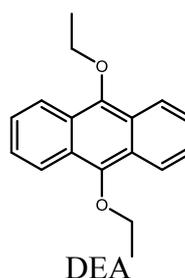
AB



4NB



pBQ



DEA

B. Appareillages SECM.

Deux microscopes électrochimiques ont été utilisés lors de ces travaux de thèse. Le premier appareil est un SECM commercial CH instruments (CHI9000B), équipé d'une plateforme ajustable pour corriger manuellement l'inclinaison de la surface par rapport à l'électrode-sonde. Ce microscope électrochimique a été utilisé pour l'étude menée sur les catéchols comme médiateur redox (cf. chapitre 2) et pour l'étude de modifications localisées de SAM sur substrat d'or par couplage d'« auto électro-click » (cf. chapitre 4). Le deuxième appareil est un SECM « home made », utilisé pour toutes les autres études. Il a été assemblé au laboratoire avec un système de positionnement dans les trois directions de l'espace, avec des moteurs pas à pas (Marzhauser) et d'un système piézoélectrique de positionnement sur l'axe vertical, z (PI). La correction de l'inclinaison de la surface se fait grâce à une plateforme ajustable contrôlée par ordinateur (Zaber technologies) (voir plus loin pour la procédure de réglage). Nous utilisons un montage classique, à trois électrodes, contrôlé par un bipotentiostat (Ivium). L'électrode de travail est l'électrode-sonde (UME). La contre électrode est un fil de platine. L'électrode de référence est une pseudo référence constituée d'un fil d'argent recouvert de nitrate d'argent (AgNO_3)^[168]. Pour fabriquer cette dernière, le fil de platine est plongé dans une solution d'acide nitrique (HNO_3) commercial. Elle se recouvre ainsi d'une pellicule d' AgNO_3 . L'ensemble est piloté par le logiciel SECMx développé par Wittstock *et al.*^[121] et posé sur une table anti-vibration à cousin d'aire (Newport) et dans une cage de Faraday (Newport) afin de limiter au maximum les perturbations mécaniques et électromagnétiques.

Enfin une cellule SECM a été dessinée, avec Dominique Paris (technicien au laboratoire), afin de répondre à un cahier des charges précis. Il doit être possible de se placer sous atmosphère d'argon avec un bullage préalable, pour éliminer l'oxygène qui peut être gênant lors de certaines expériences, comme lors de la réduction d'espèces redox dont le potentiel est très bas (4NB, AB, DEA) ou lors de la réduction du cuivre (II) en cuivre (I), par exemple (cf. chapitre 4). Il doit être possible de changer la solution sans avoir à bouger l'électrode. Ceci est très utile lorsque l'on souhaite par exemple comparer plusieurs médiateurs sur une même surface avec une distance absolue électrode-surface identique (problème du positionnement) ou alors induire des réactions localisées à la surface (positionnement de l'électrode puis réaction).

Avoir une atmosphère inerte n'est pas chose aisée dans un montage SECM. Dans un montage classique avec une macroélectrode, la cellule est fermée hermétiquement après bullage de l'argon dans la solution afin de retirer l'oxygène de la solution. Le problème, dans un montage SECM, c'est l'impossibilité de fermer la cellule hermétiquement, car l'électrode doit par principe pouvoir se mouvoir. Le fait d'avoir une sonde mobile entraîne des espaces où l'air, donc l'oxygène, peut s'infiltrer. Il serait évidemment possible de mettre tout le système de positionnement sous atmosphère inerte mais cela demanderait une trop grande quantité d'argon à chaque expérience. Nous avons choisi une autre option : avoir deux arrivées d'argon. L'une des arrivées d'argon sert à mettre en place un bullage dans la solution, l'autre permet de maintenir un flux d'argon au dessus de la solution durant toute la durée de l'expérience (léchage) (cf. figure A1).

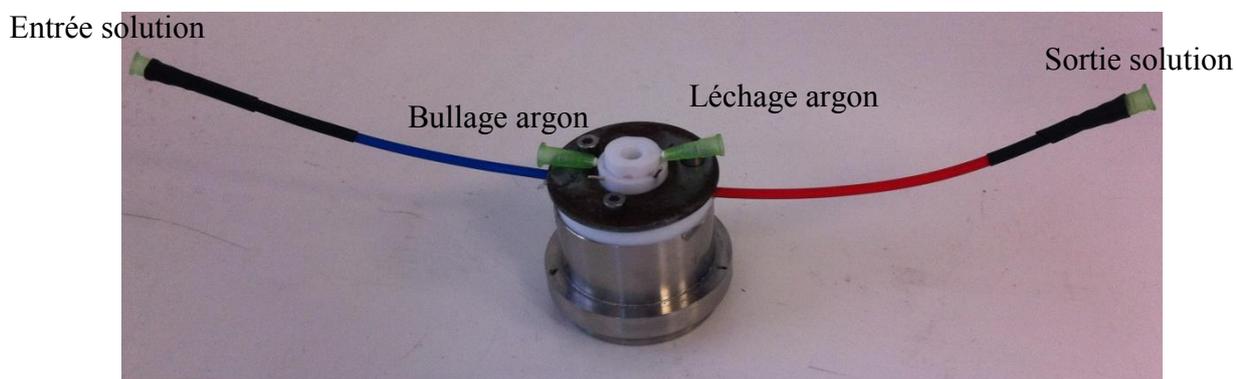


Figure A 1. Photo de la cellule « home made » sur son support SECM.

Pour le problème du changement de solution tout en conservant le positionnement de l'électrode, nous avons opté pour un système en flux. Pour cela, deux tuyaux (entrée et sortie) ont été placés dans la cellule afin de pouvoir la vider, la nettoyer et la re-remplir grâce à des seringues. Comme le montre la figure A 1 de la cellule, l'arrivée et la sortie des fluides se font le plus bas possible afin d'assurer un nettoyage efficace. Cela est primordial sinon il y a un risque de contamination de la solution et avoir des courbes d'approche erronées ou des réactions parasites.

Finalement la cellule a été faite en téflon, matière facilement usinable et qui résiste aux solvants organiques utilisés (ACN, DMF, CH_2Cl_2). Celle-ci est montée sur un support en inox, afin d'éviter toute détérioration mécanique et chimique. Un deuxième support a également été usiné avec un trou en son centre afin d'avoir la possibilité de mettre une électrode massive comme surface à analyser. Cette ouverture est également utilisée afin de

faire passer une fibre optique et ainsi pouvoir photo-exciter des espèces déposées sur un substrat transparent comme pour les expériences menées sur le comportement des QRs (cf. chapitre 3). La surface est ensuite placée entre la cellule en téflon et le support en inox. Le tout est ensuite serré par trois vis, avec un joint en FETFE (fluoroélastomère contenant du tétrafluoroéthylène) pour assurer l'étanchéité de la cellule.

C. Réglage de l'inclinaison.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure A 2, lorsque la surface est inclinée par rapport à l'électrode, la distance minimale électrode-surface est plus grande. Le réglage peut-être manuel ou automatique. Pour le réglage manuel, il faut faire deux approches selon un axe du moteur. Ces deux courbes nous renseignent sur l'inclinaison de la surface. Grâce à des vis micrométriques, il est possible de corriger cette pente. Nous procédons ainsi dans les deux directions (x et y) du système de positionnement jusqu'à obtenir une surface parallèle à l'électrode-sonde.

Pour le réglage automatique, le parallélisme se fait en calculant l'angle d'inclinaison de la surface. Pour cela deux approches sont faites à une distance (x) connue l'une de l'autre. Ce qui permet de connaître la différence de hauteur ($z_2 - z_1$) et ainsi avoir un triangle rectangle (cf. figure A 3, triangle rouge). Alors l'angle de la surface est donné par la relation trigonométrique suivante :

$$\tan \alpha = \frac{z_1 - z_2}{x}$$

Il faut procéder comme ceci dans les deux directions de l'espace. Les angles sont ensuite entrés dans l'ordinateur qui pilote la plateforme de réglage de l'inclinaison afin de remettre la surface parallèle à l'électrode-sonde. Cette méthode est plus précise et plus rapide que le réglage manuel mais est basée sur la même méthode.



Figure A 2. Schéma représentant de la distance minimale électrode-surface (a) avec une inclinaison de la surface et (b) avec une électrode et une surface parallèle. $d_{\min,a} > d_{\min,b}$.

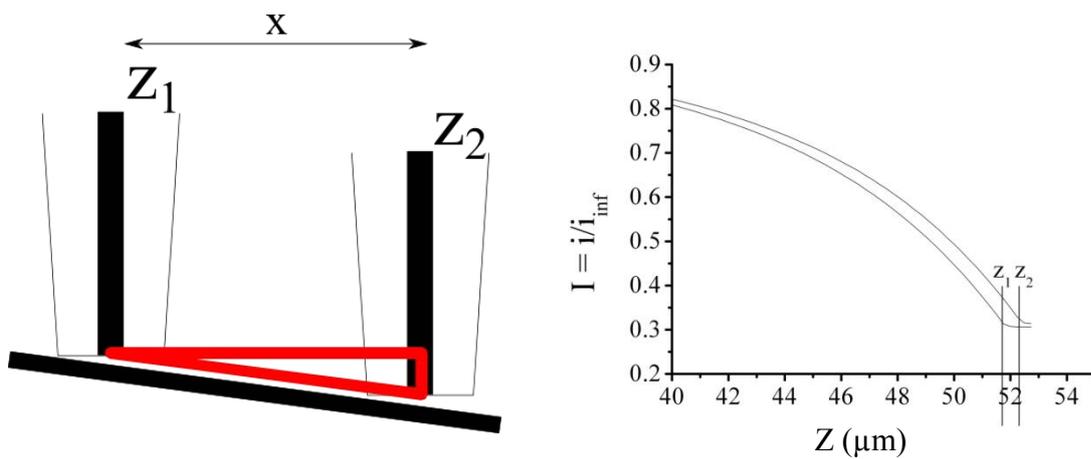


Figure A 3. (a) Schéma explicatif du réglage du parallélisme électrode/surface dans une direction de l'espace. (b) deux courbes d'approche SECM à une distance x de $500 \mu\text{m}$ lors que la surface est inclinée.

D. Modélisation des courbes d'approche expérimentales.

La modélisation des courbes expérimentales est utilisée pour de multiples applications principalement pour déterminer les paramètres géométriques de l'électrode sonde et la cinétique de régénération du médiateur à la surface de l'électrode. Les courbes expérimentales dépendent de plusieurs paramètres : le rayon de l'électrode (a), le rayon total de l'électrode (R_g), le courant lorsque l'électrode est suffisamment loin de la surface pour ne pas interagir avec celle-ci (i_{inf}), le « zéro » absolue (z_0) qui correspond à la distance électrode-sonde/surface nulle ($d = 0 \mu\text{m}$) et la constante cinétique de régénération du médiateur à la surface (κ). Afin d'avoir un ensemble de courbes comparables, toutes les courbes d'approche sont normalisées. Les courbes deviennent donc $I = f(L)$ avec $I = i/i_{inf}$ et $L = d/a$.^[34]

Le but de la modélisation est alors de faire varier les différents paramètres afin d'avoir une courbe expérimentale qui suit au mieux la courbe théorique. Pour cela, le groupe de G. Wittstock a développé un logiciel de modélisation multiparamètres appelé « Mira ».^[121] Afin d'avoir un meilleur résultat, il faut laisser libre le moins de paramètres possibles. Parmi les cinq paramètres, deux sont en relation avec l'électrode-sonde (a et R_g), une avec la concentration en médiateur et l'UME utilisée (i_{inf}), une avec l'interaction du médiateur redox avec la surface (κ) et la dernière avec le système de positionnement (z_0). Pour les analyses de surfaces, ce sont les deux grandeurs a et R_g qui sont fixées. Le courant à l'infini est normalisé. La constante cinétique κ est inconnue et déterminée après modélisation de la courbe d'approche. Concernant le positionnement de l'électrode-sonde par rapport à la surface, il faut utiliser un système de positionnement électrochimique (cf. chapitre 2) ou mécanique (cf. chapitre 1) pour le déterminer.

La détermination des rayons a et R_g de l'électrode est faite en amont des expériences. Pour cela, il faut enregistrer deux courbes d'approche, l'une sur une surface totalement isolante et l'autre sur une surface totalement conductrice, ainsi la constante de cinétique (κ) sera connue. Cela impliquera un feedback totalement négatif ($\kappa = 0$) et positif ($\kappa = \infty$) à modéliser. La courbe d'approche théorique dans ces deux cas limites est bien connue et est unique. La courbe d'approche « feedback négatif » permet d'avoir le paramètre R_g et la courbe d'approche « feedback positif » permet d'avoir le rayon de l'électrode, a . Ainsi un paramètre déterminé par une courbe d'approche sera imposé dans l'autre courbe jusqu'à obtenir une convergence des deux paramètres. Une autre méthode de détermination du rayon de l'électrode-sonde consiste à enregistrer le voltamogramme dans une solution de

concentration connue en médiateur redox. Comme le courant stationnaire, sur le plateau de diffusion est proportionnel au rayon de l'électrode, il est possible de déterminer directement ce paramètre. Ensuite, la modélisation d'une courbe d'approche sur un substrat isolant permet d'obtenir le paramètre géométrique R_g . Cette méthode est plus rapide mais demande une connaissance parfaite de la concentration en médiateur redox, ainsi que de son coefficient de diffusion dans la solution utilisée.

E. Traitement des chronoampérogrammes : SECM transitoire.

Comme indiqué dans le chapitre 2, les chronoampérométries sont enregistrées grâce à un oscilloscope. Malheureusement, cet appareil ne peut pas faire le traitement adéquat directement. En effet, nous souhaitons voir si la réponse électrochimique est en accord avec la loi de Cottrell :^[33]

$$i(t) = \frac{nFADC^{\circ}}{\sqrt{\pi Dt}}$$

avec A l'aire de l'électrode

Pour cela, un programme sur Visual basic a été développé (cf. figure A 4). Il permet de visualiser rapidement la courbe i/i_{inf} en fonction de $1/\sqrt{T}$ avec $T = \frac{tD}{a^2}$. Ce programme permet également de calculer le courant dans l'état stationnaire, qui sera la moyenne des points mesurés sur la fin du signal (10 % du temps total). Ce programme possède également une interface de pilotage des moteurs pas à pas. Il est alors possible de tracer la courbe $i/i_{inf} = f(L)$ qui est donc la courbe d'approche SECM.

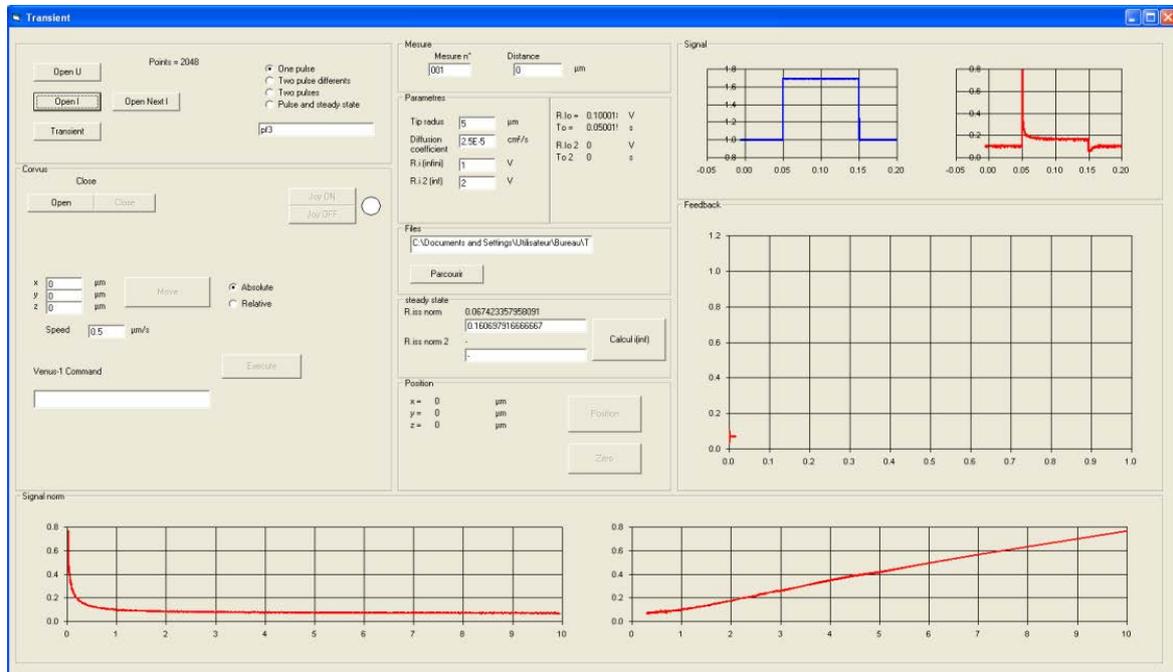


Figure A 4. Interface graphique développée avec Visual Basic pour le SECM transitoire.

F. Protocole de formation de SAM sur un substrat d'or.

Le substrat est un wafer de silicium commercial avec un dépôt d'or (Aldrich). Afin que la surface d'or soit réactive, il est important d'avoir une étape de nettoyage qui retire un maximum d'oxyde et d'impureté. Cette première étape consiste au trempage dans une succession de solvant. D'abord la surface est plongée dans une solution piranha (3 :1) (en faisant attention lors de la préparation au risque de surchauffe et d'explosion) durant 30 min. Ensuite la surface est rincée avec une grande quantité d'acide sulfurique VLSI à 98 %, eau ultra-pur, éthanol et enfin la surface est séchée sous flux d'argon. La procédure est répétée deux fois pour ensuite la mettre le plus rapidement possible dans une boîte à gants. La surface doit être placée sous atmosphère inerte afin d'éviter la formation d'une nouvelle couche d'oxyde sur le substrat d'or. L'étape suivante consiste en la formation à proprement parlé de la SAM. Pour cela la surface d'or est plongée dans la solution de N_3 -alcanethiol $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dans l'éthanol pur. Afin que la monocouche soit le plus uniforme possible la SAM est formée en boîte à gants durant au moins une nuit. Pour finir, la couche est rincée avec une grande quantité d'éthanol.

G. Protocole de la réaction de couplage de Huisgen par réduction chimique.

Le substrat fonctionnalisé par un groupement azide (ou alcyne vrai) est plongée dans 10 mL de THF, où 1 mg d'alcyne vrai (ou d'azide) d'intérêt est dissout. 5 mL de sulfate de cuivre (CuSO_4) à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ sont ensuite ajoutés sous agitation. Afin d'évité la dismutation du cuivre (I), la solution est dégazée avant la réduction du cuivre(II) durant 15 min. Puis, 5 mL de sel sodique d'acide ascorbique à $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ sont ajoutés goutte à goutte. L'agitation et le flux d'argon sont conservés durant 1h. La surface est ensuite rincée avec une large quantité d'éthanol puis placée dans une solution aqueuse d'EDTA saturée sous agitation durant 30 min. La surface est finalement rincée avec de l'eau et de l'éthanol puis séchée sous flux d'argon.

H. Mesure d'épaisseur de couche organique en AFM.

Ces mesures ont été faites pour les surfaces A et B de la partie 2.2.3. (cf. chapitre 2). La technique utilisée pour cette mesure a été le « scratching » en AFM (microscope à force atomique). Celle-ci consiste à gratter la surface afin de retirer la couche organique puis de mesurer la profondeur du trou formé. Ces expériences nécessitent un substrat « dur », c'est-à-dire qui ne sera pas gratté, sinon la mesure sera faussée. Or le grattage sur substrat de PPF nu donne une profondeur d'environ 4 nm. Nous allons donc supposer que cette couche de PPF est toujours retirée même avec une couche organique greffée (cf. figure A 5). Nous avons alors fait plusieurs mesures d'épaisseur avec les surfaces A et B. Après retranchement de l'épaisseur de la couche de PPF qui est grattée en même temps que le couche organique (4 nm), nous obtenons 1,5 nm d'épaisseur pour la surface A et 3,5 nm d'épaisseur pour la surface B.



Figure A 5. Coupe transversale de l'échantillon après le grattage de la couche organique par AFM

I. Conditions pour le couplage « électro-click ».

Nous savons qu'il est possible de visualiser la modification de la couche par post-fonctionnalisation (couplage de Huisgen) grâce au SECM. Nous devons alors trouver les conditions pour effectuer ce couplage de manière électrochimique, c'est-à-dire par couplage « électro-click ». La surface d'or modifiée par la SAM-N₃ sera utilisée comme électrode de travail dans une solution contenant le catalyseur Cu^{II}TMPA ainsi que l'éthynylferrocène. Les conditions ainsi trouvées seront aussi valable pour le catalyseur Cu^{II}6eTMPA, précurseur d'intérêt de nos études de fonctionnalisation localisée de la SAM. De plus, même si le greffage d'éthynylferrocène n'est pas visible en SECM, il est visible en effectuant une expérience de voltamétrie cyclique. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser cet alcyne vrai. L'expérience consiste alors à imposer un potentiel réducteur pour changer le degré d'oxydation du cuivre de (II) à (I). Le potentiel que nous avons choisi d'imposer est de -0,6 V par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS). Le potentiel à l'électrode doit être suffisamment bas pour réduire le cuivre (II) mais pas trop afin d'éviter la dégradation de la couche ou la réduction du complexe en cuivre métallique. Une expérience de voltamétrie cyclique a été réalisée après 15 et 30 minutes (cf. figure A 6a). Ces voltamogrammes montrent deux signaux électrochimiques l'un pour le Cu^{II}TMPA (vers 0,3 V par rapport à l'ECS) et l'autre pour le ferrocène greffé (vers 0,6 V par rapport à l'ECS). Ce deuxième signal devient de plus en plus grand avec le temps d'électrolyse, ce qui signifie une augmentation du nombre de ferrocène à la surface. Ensuite, la surface d'or modifiée et post-fonctionnalisée est rincée avec une grande quantité d'eau puis d'éthanol. La figure A 6b montre le voltamogramme sur cette surface fraîchement lavée dans une solution contenant seulement un électrolyte support. Ce qui permet la visualisation des entités redox greffées à la surface de l'électrode. Ainsi, nous pouvons voir que le ferrocène a bien été greffé sur la SAM, et qu'il n'y a pas de cuivre (II) à la surface du substrat d'or.

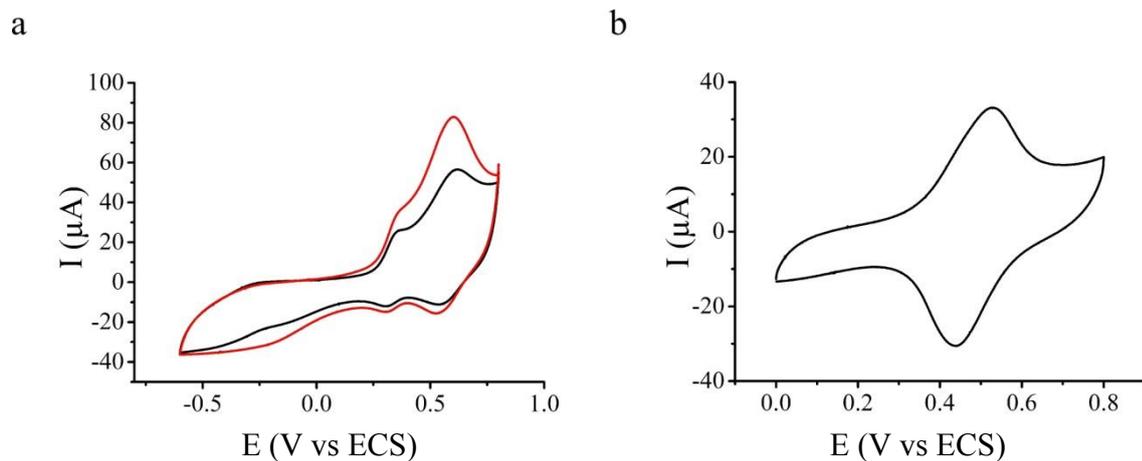


Figure A 6. a. Voltammogrammes de la solution de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TMPA}$ ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), d'éthynylferrocène ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et de KNO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans un mélange eau:ACN (10:1), $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$, à la surface d'or modifiée par un SAM- N_3 après avoir appliqué $-0,6 \text{ V vs ECS}$ durant 15 minutes (courbe noir) puis 15 minutes de plus (courbe rouge). b. Voltammogramme de la solution de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiClO_4 dans l'éthanol, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$, de l'électrode d'or modifiée par la SAM- N_3 après 30 min de couplage « électro-click ».