

Etudes de réactions de photopolymérisation en surface de cristaux ioniques isolants par nc-AFM sous UHV

Elie GEAGEA¹, Sylvain CLAIR¹, Laurent NONY¹, Frédéric CHERIOUX², Christian LOPPACHER¹

¹-Univ Aix Marseille, CNRS, IM2NP, UMR 7334, Marseille, France

²- Université de Franche-Comté, CNRS, FEMTO-ST, F-25000 Besançon, France

La chimie en surface, c'est-à-dire la construction ascendante de liaisons covalentes entre des blocs de construction moléculaires adsorbés sur une surface, s'est fortement développée au cours des deux dernières décennies. Jusqu'à aujourd'hui, la majorité des nanostructures produites sont principalement obtenues sous ultra-vide (UHV) sur des surfaces monocristallines de métaux nobles en utilisant un recuit thermique comme stimulus pour induire la polymérisation avec un rôle catalytique des adatoms de surface. Ces matériaux, issus de la nano-ingénierie, sont conçus pour avoir une résistance structurale, une sensibilité chimique, une conductivité et des propriétés globales améliorées. Ils possèdent donc un grand potentiel d'innovation. Malheureusement, la forte interaction des molécules avec la surface métallique, due par exemple à l'hybridation des états moléculaires avec les bandes électroniques du substrat métallique, altère souvent les propriétés électroniques des molécules.

Pour contourner cet inconvénient, l'utilisation des surfaces isolantes présente une alternative intéressante qui se développe de plus en plus [1]. Néanmoins ces surfaces requièrent de relever des défis scientifiques importants tels que : i- la compensation de leur faible réactivité pour cliver et/ou créer des liaisons covalentes, et ii- le contrôle de la désorption ou la diffusion des espèces chimiques impliquées en raison des faibles interactions molécule-surface. En conséquence, l'utilisation de recuit thermique ne constitue plus une source efficace d'initiation de réaction chimique, car sur ces substrats, les molécules peuvent désorber de la surface à des températures nettement inférieures à celles nécessaires pour déclencher une réaction. Face à ce constat, les photons constituent une source alternative d'énergie pour induire la formation d'architectures covalentes, même si la photochimie reste moins commune sur les surfaces qu'en solution [2]. En réalité, la réalisation des réactions induites par la lumière sur des surfaces inertes semble très prometteuse car ce type de réaction ne nécessite pas nécessairement d'électrons de substrat.

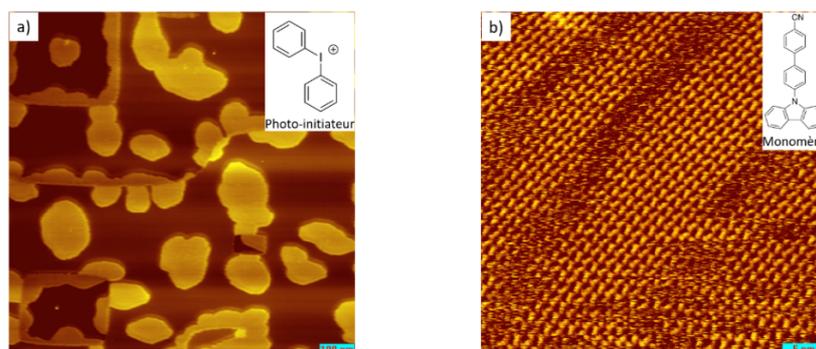


Figure 1 : Images nc-AFM à Δf constant représentant l'autoassemblage de : a) Photo-initiateur ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) et b) Monomères ($50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$) sur la surface monocristalline du Chlorure de Rubidium RbCl.

L'une des stratégies bien maîtrisée et répandue en solution est fondée sur l'emploi d'un photo-initiateur qui absorbe fortement la lumière et se transforme en agent déclencheur d'une réaction radicalaire de polymérisation des monomères dispersés en solution [3]. Notre travail s'inspire de ce comportement en solution pour tenter de le reproduire sur surface. La première étape consiste à trouver une combinaison d'un monomère et d'une surface permettant le développement d'une phase supramoléculaire métastable garantissant la diffusion des monomères pour réagir. La deuxième étape consiste à déposer sur la phase supramoléculaire précédemment créée un photo-initiateur capable de s'y adsorber et de déclencher la réaction de polymérisation photo-induite.

Nous caractérisons la surface en utilisant un microscope à force atomique en mode non-contact (nc-AFM) sous ultravide (UHV) et à température ambiante. Cette étude est toujours en cours et les images de la Figure 1 montrent l'assemblage de chacun de nos photo-initiateur et monomère sur la surface monocristalline du Chlorure de Rubidium (RbCl).

Références

- [1] Geagea, E.; Palmino, F.; Chérioux, F. *Chemistry* (2022), 4 (3), 796
- [2] Para, F.; Bocket, F.; Nony, L.; Loppacher, C.; Féron, M.; Chérioux, F.; Z. Gao, D.; Federici Canova, F.; B. Watkins, M. *Nature Chem* (2018), 10 (11), 1112
- [3] Yagci, Y.; Jockusch, S.; J. Turro, N. *Macromolecules* (2010), 43 (15), 6245