Université de Montréal

Étude de l'oxydoréduction de monocouches électroactives de ferrocénylalcanethiolates par spectroscopie à résonance des plasmons de surface

par

Ching-I Chen

Département de chimie, Université de Montréal

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de maîtrise
en chimie

Août, 2011

© Ching-I Chen, 2011

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Étude de l'oxydoréduction de monocouches électroactives de ferrocénylalcanethiolates par spectroscopie à résonance des plasmons de surface

présenté par :

Ching-I Chen

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Suzanne Giasson, président-rapporteur
Antonella Badia, directeur de recherche
Christian Pellerin, membre du jury

Résumé

L'oxydoréduction de monocouches auto-assemblées (SAMs) de ferrocénylalcanethiolates à la surface d'or (FcRSAu) a été étudiée en temps réel par la spectroscopie de résonance de plasmons de surface couplée avec l'électrochimie (E-SPR). La sensibilité de cette technique permet de déterminer des changements d'épaisseur de couche l'ordre de quelques angström résultant d'un changement de structure de la SAM. Plusieurs études antérieures ont proposé que l'oxydation électrochimique d'une SAM de FcRSAu induit une réorientation moléculaire. L'E-SPR est utilisé pour identifier l'origine de ce changement structurel.

D'abord, une calibration du réfractomètre SPR utilisé a été effectuée afin de trouver une équation de conversion du signal SPR obtenu en pixel en angle d'incidence pour que l'on puisse calculer le changement d'épaisseur de monocouche à partir du changement d'angle de résonance avec le modèle de Fresnel. Par la suite, une caractérisation approfondie des SAMs de FcC_nSAu (où n = 6, 8, 12, 14) en contact avec du $NaClO_4$ acidifié a été réalisée par électrochimie, éllipsométrie, spectroscopie infrarouge et microscopie à force atomique. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles donne des SAMs de ferrocènes plus épaisses et moins désordonnées. L'analyse par l'E-SPR de ces SAMs pures montre que le changement d'épaisseur induit par l'électro-oxydation dépend linéairement du nombre de méthylènes sur la chaîne alkyle. En appliquant la déconvolution mathématique aux voltampérogrammes cycliques enregistrés pour les SAM mixtes ($FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$) de différentes compositions, on arrive à la conclusion qu'il y a un redressement des chaînes alkyles dans les domaines des ferrocènes agrégés mais la réorientation des têtes de ferrocène dans les domaines de ferrocènes agrégés ou dispersés ne peut pas être exclue. Enfin, l'effet de l'anion électrolytique sur le changement d'épaisseur de la SAM mesuré par l'E-SPR a été étudié. L'analyse électrochimique montre que la capacité de pairage d'anions avec les ferrocéniums décroit comme suit : $PF_6^- > ClO_4^- > BF_4^- > NO_3^-$. Tandis que l'épaisseur de la SAM donnée par le changement d'angle de résonance suit la tendance suivante : $NO_3^- \geq ClO_4^- > PF_6^- \approx BF_4^-$. Des études plus approfondies seront nécessaire pour clarifier cette tendance observée par E-SPR.

Mots-clés : monocouche auto-assemblée (SAM), spectroscopie de résonance des plasmons de surface (SPR), électrochimie, pairage d'anions.

Abstract

The oxidation and reduction of self-assembled ferrocenylalkanethiolate monolayers formed on gold surfaces (FcRSAu) have been followed in real-time by electrochemical surface plasmon resonance (E-SPR) spectroscopy. Film thickness changes on the order of angstroms resulting from SAM structural changes can be detected by SPR. The electrochemically-induced reorientation of the ferrocenylalkanethiolates has been proposed by several spectroelectrochemistry studies. We have used E-SPR to elucidate the nature of the molecular reorientations.

The SPR refractometer was first calibrated to find a pixel to angle equation so that Fresnel modeling could be used to calculate SAM thickness changes from the measured resonance angle changes ($\Delta\theta_{min}$). SAMs of FcC_nSAu (where n = 6, 8, 12, 14) were characterized by electrochemistry, infrared spectroscopy and atomic force microscopy. The results obtained show that an increase in the alkyl chain length gives a thicker and less disordered SAM. Oxidation of the surface-bound ferrocenes to ferroceniums and pairing with ClO_4^- anions produces a similar change in $\Delta\theta_{min}$ for these SAMs, but the variation in the SAM thickness is linearly dependent on the chain length. Mathematical deconvolution of the cyclic voltammograms of binary SAMs ($FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$) of different compositions was used to separate the contributions of the different ferrocene domains (aggregated vs. isolated ferrocenes). We conclude that the aggregated-ferrocenes undergo a change in the orientation of the alkyl chain orientation. We cannot however exclude that the cyclopentadiene rings also reorient themselves. Anion pairing effect was studied by E-SPR. Our electrochemistry results indicate that the ability of the electrolyte anion to pair with the electrogenereted ferrocenium decreases in the following order: $PF_6^- > ClO_4^- > BF_4^- > NO_3^-$. On the other hand, the change in $\Delta\theta_{min}$ does not follow the associated trend observed for the anion pairing capacity but rather $NO_3^- \geq ClO_4^- > PF_6^- \approx BF_4^-$. We hypothesize that the difference in the uptake water molecules by the oxidized SAM may be the reason for this observation. This hypothesis still needs to be verified.

Keywords: self-assembled monolayer (SAM), surface plamon resonance (SPR), electrochemistry, anion pairing.

Table des matières

Sommaire

Chapitre 1. Introduction générale 1
1.1 Motivation 1
1.1.1 Les monocouches auto-assemblées (SAMs) 2
1.1.2 Les monocouches SAMs de ferrocénylalcanethiolates 6
1.1.3 Caractérisation électrochimique de SAMs de ferrocénylalcanethiolates 9
1.1.4 La spectroscopie de résonance de plasmons de surface (SPR) 13
1.2 Objectifs de recherche 21
1.3 Références 22
Chapitre 2. L'étalonnage du spectromètre de résonance des plasmons de surface 27
2.1 Introduction 27
2.2 Partie expérimentale 30
2.2.1 Préparation des surfaces et solutions 30
2.2.1.1 Nettoyage des plaquettes de verre avant l'évaporation 30
2.2.1.2 Évaporation de la couche d'or (Au) 30
2.2.1.3 Préparation de la solution de calibration 30
2.2.2 Instrumentation 31
2.2.3 Acquisition des données 32
2.2.4 Analyses des données 33
2.3 Discussion des résultats 36
2.4 Conclusions 44
2.5 Références 45
Chapitre 3. Étude de monocouches de ferrocenylalcanethiolates par l'E-SPR 46
3.1 Introduction 46
3.2 Partie expérimentale 49
3.2.1 Préparation des échantillons 49
3.2.1.1 Synthèse des ferrocénylalcanethiols 49
3.2.1.2 Nettoyage de verreries 49

3.2.1.3 Préparation de monocouches auto-assemblées de ferrocénylalcanethiols (FcC_nSAu) 50
3.2.1.4 Préparation de monocouches binaires de 12-ferrocényldodécanethiolate / 11-undécanethiolate ($FcC_{12}SAu$/ $C_{11}SAu$) 50
3.2.1.5 Électrolyte de support 50
3.2.2 Méthodes instrumentales 51
3.2.2.1 Mesures électrochimiques 51
3.2.2.2 Analyses par E-SPR 52
3.2.2.3 Spectroscopie infrarouge en mode de réflexion totale atténuée (ATR-IR).. 55
3.2.2.4 Spectroscopie ellipsométrique 55
3.2.2.5 Microscopie à force atomique (AFM) 56
3.3 Résultats E-SPR 57
3.3.1 Caractérisation des monocouches FcC_nSAu 57
3.3.2 Résultats E-SPR de l'oxydation électrochimique de SAMs de FcC_nSAu 63
3.3.2.1 Effet de longueur de chaîne alkyle sur l'angle de résonance mesuré par E-SPR 64
3.3.2.3 Effet du recouvrement de Fc sur le changement d'angle de résonance 74
3.3.2.4 Effet de l'état d'agrégation des ferrocènes sur $\Delta\theta_{min}$ 79
3.4 Conclusions 85
3.5 Références 86
3.6 Annexes 89
Chapitre 4. Étude du pairage d'anions à une SAM de ferrocénylalcanethiolate 90
4.1 Introduction 90
4.2 Partie expérimentale 92
4.2.1 Provenance des produits et électrolytes de support 92
4.2.2 Préparation des échantillons 92
4.2.3 Méthode instrumentale 92
4.3 Résultats E-SPR 93
4.3.1 Stabilité électrochimique de la SAM de FcC_nSAu (n=6 et 12) dans différents milieux électrolytiques 93
4.3.2 Résultats E-SPR de l'oxydation électrochimique de SAMs de FcC_nSAu dans différents électrolytes 96

4.4 Conclusions 101
4.5 Références 102
Chapitre 5. Conclusions générales 104

Liste des tableaux

Tableau 2-1. Les paramètres et le modèle de couches utilisés pour générer des courbes de réflectivité angulaire en fonction de la constante diélectrique de la solution d'éthylène glycol. [a] La constante diélectrique complexe d'un métal est $\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i$ où $\varepsilon_r = n^2 - k^2$ et $\varepsilon_i = 2nk$. 34

Tableau 3-1. Les paramètres et le modèle de couches utilisés pour déterminer le changement d'épaisseur (Δd) lors de l'oxydation électrochimique de A) FcC_6SAu, B) FcC_8SAu, C) $FcC_{12}SAu$, D) $FcC_{14}SAu$.[a] 53

Tableau 3-2. Caractérisation de SAMs de ferrocénylalcanethiolates[a] 58

Tableau 3-3. Potentiels d'oxydo-réduction ($E_{1/2}$) et séparation des pics anodiques et cathodiques (ΔE) des différentes SAMs. 62

Tableau 3-4. Changement de l'épaisseur (Δd) de la SAM lors de l'oxydation électrochimique dans le perchlorate de sodium calculé à partir du $\Delta\theta_{min}$ mesuré par E-SPR. L'angle de redressement ($\Delta\varphi$) estimé selon l'épaisseur de la SAM (d_{SAM}) de FcC_nSAu avant et après oxydation. 65

Tableau 3-5. Données électrochimiques et valeurs de $\Delta\theta_{min}$ mesurées pour des SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu$/ $C_{11}SAu$ où n indique le nombre d'échantillons. 77

Tableau 3A-1. Simulation des SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu$/ $C_{11}SAu$. 89

Tableau 4-1. Les données E-SPR obtenues pour les SAMs de FcC_6SAu et de $FcC_{12}SAu$ dans différents électrolytes. Le recouvrement de ferrocénium (Γ_{Fc}^{+}) est calculé à partir de l'intergration du pic anodique et le changement de l'épaisseur (Δd) est calculé à partir de $\Delta\theta_{min}$. 100

Liste des figures

Figure 1-1 : Schéma général d'une SAM d'alcanethiolate sur un substrat d'or. Tiré de Whitesides *et al.*[8] 2

Figure 1-2 : Schéma montrant les trois mécanismes de transfert d'électrons possibles pour l'oxydation des ferrocènes de la SAM. De gauche à droit : 1) transfert d'électron à un ferrocénium voisin dans des régions compactes, 2) transfert d'électron par effet tunnel à travers une couche diélectrique et 3) transfert direct d'électron du ferrocène à la surface d'or chargée positivement dans des régions de défauts. Image reproduite de Lee *et al.*[29] 7

Figure 1-3 : Schéma montrant l'angle d'inclinaison des chaînes alkyles (φ_1) dans des SAMs de $CH_3(CH_2)_9SAu$ (à gauche) et $FcC_{11}SAu$ (à droite) et l'orientation du ferrocène (φ_2) par rapport à la normale. Tiré de Watcharinyanon *et al.*[39] 8

Figure 1-4: Exemple de voltampérogramme cyclique (C) d'une SAM de $FcC_{12}SAu$ en contact avec 100 mM $NaClO_4$. Ce CV est obtenu à partir d'une rampe de potentiel (*E*) triangulaire appliqué (A) et le courant (*I*) généré correspondant (B)..... 10

Figure 1-5 : Représentation graphique d'un voltampérogramme cyclique idéal pour une monocouche d'espèces rédox adsorbées sur une électrode. Tiré de la thèse de L. Norman (2009).[42] 11

Figure 1-6 : Schéma illustrant un changement de forme typique de CV en fonction des interactions entre les adsorbats ($\nu G\theta T > 0$) par rapport au système idéal ($\nu G\theta T = 0$). Reproduit de Bard[24] À noter que $\nu G\theta T$ est un *paramètre d'interaction* qui indique la présence ou l'absence d'interaction entre molécules voisines et « ψ_υ » est l'axe du courant..... 13

Figure 1-7 : (A) Schéma représentant le mouvement des champs électrique (E) qui se propagent en direction x et des champs magnétiques (H) qui se dirigent en direction y. Tiré de Raether[50]. (B) Diagramme montrant que les ondes électromagnétiques générées par les plasmons sont amplifiées à l'interface métal/solution et s'atténuent à mesure que l'on s'éloigne de cette interface (vers la direction z)..... 15

Figure 1-8 : Relation de dispersion pour les plasmons de surface (k_{spr}) et la lumière (k^1) avant et après l'ajout d'un prisme ayant un indice réfraction élevé (n_0). Tirée de Davies et Faulkner.[53] 17

Figure 1-9 : Schéma montrant la génération des plasmons de surface à un angle d'incidence donné (θ) pour la configuration de Kretschmann. Image reproduite de Davies et Faulkner.[53] 18

Figure 1-10 : Caractéristiques d'une courbe angulaire de réflectivité. 19

Figure 1-11 : Exemple de résultats obtenus lors d'une analyse cinétique. L'adsorption de molécules à la surface mène à un décalage du pic SPR (A), donnant une augmentation du signal ($\Delta\theta_{min}$) sur un graphique de l'évolution de l'angle de résonance en fonction du temps (B). 20

Figure 2-1: Schéma montrant l'utilisation d'une configuration Kretschmann. Les données enregistrées par le détecteur CCD créent une courbe de réflectivité en fonction du nombre de pixels. Schéma reproduit de Reichert. Inc. 28

Figure 2-2 : Étape d'ajustement nécessaire pour convertir le spectre de réflectivité en fonction de pixels à la réflectivité angulaire. 28

Figure 2-3: Schéma du réfractomètre SR7000 de Reichert Inc.. Un faisceau de lumière convergent et un détecteur CCD permettent la mesure de l'intensité de la lumière réfléchie pour un large éventail d'angles d'incidence. (Source Tom Ryan, Reichert Inc.) 32

Figure 2-4 : (a) Exemple d'une courbe expérimentale « array scan » corrigée (réflectivité en fonction du nombre de pixel) pour une solution d'EG 16.01%. (b) Région entourée en A représentant la position angulaire critique ($\theta_{critique}$). (c) La dérivée première de la courbe en B ayant subi un lissage mathématique. 35

Figure 2-5 : (a) Changement de pixel en temps réel suite à des injections de solutions d'EG de concentration croissante. (b) Spectres SPR enregistrés pour des solutions aqueuses contenant différents pourcentages massiques de l'éthylène glycol. Les constantes diélectriques des solutions d'EG-eau à 20 °C et λ=780 nm sont : 1.7636 (0%), 1.7691 (4.0020%), 1.7796 (8.0220%), 1.7896 (12.020%), 1.8002 (16.010%), 1.8109 (20.010%), 1.8214 (23.990%), 1.8315 (27.940%), 1.843 (31.980%), 1.8538 (36.060%), 1.8645 (39.970%), 1.8758 (43.970%), 1.8877 (47.990%) et 1.8989 (52.020%). 37

Figure 2-6 : (a) Données expérimentales de la position de $\theta_{critique}$ et de θ_{min} (en pixel) en fonction de la constante diélectrique de la solution aqueuse d'éthylène glycol en contact avec le substrat d'or nu à 20°C. Les équations de la régression linéaire sont $\theta_{critique}$: θ = (-3705 pixels·ε_s) + 10002 pixels (R=0.99712) et θ_{min} : θ = (-4241 pixels·ε_s) + 10447 pixels (R=0.99912). (b) Valeurs simulées de $\theta_{critique}$ et de θ_{min} en fonction de ε_s utilisant le modèle Fresnel à quatre couches et les paramètres énumérés au tableau 2-1. Les équations des régressions linéaires sont : $\theta_{critique}$ = (18.806°·ε_s) + 15.785° et θ_{min} = (22.409°·ε_s) + 12.044°. 38

Figure 2-7 : (a) Courbes de réflectivité angulaire simulées pour un prisme de saphir hémicylindrique en contact avec l'eau pure (ε_s= 1.76358) : prisme nu (ligne tiret) et avec 1.2 nm Ti / 48 nm Au donc ε_{Au}[8]= -20.61+i1.27 à λ = 756 nm (ligne pointillé), ε_{Au}[9]= -22.6+i1.7 à λ = 775 nm (ligne tiret et pointillé), ε_{Au}[7]= -23.59+i1.69 à λ = 775 nm (ligne avec petit pointillé) ou ε_{Au}= -25.12+i1.54 (ligne solide). Notez que les courbes pour le prisme revêtu de métal ont été générées en utilisant le modèle Fresnel à quatre couches figurant dans le tableau 2-1 et des valeurs publiées de constante diélectrique de l'or (λ=756 ou 775 nm). (b) La dérivée première des courbes de réflectivité angulaire en a. $\theta_{critique}$ = 48.953°. 41

Figure 2-8 : Valeurs de θ_{min} (en degrés) vs. θ_{min} (en pixels) et de $\theta_{critique}$ (en degrés) vs. $\theta_{critique}$ (en pixels). Notez que les valeurs de θ_{min} et $\theta_{critique}$ exprimées en degrés ont été calculées en utilisant le modèle Fresnel et celles de θ_{min} et $\theta_{critique}$ exprimées en nombre de pixels ont été obtenues à partir des spectres SPR effectués dans les solutions d'EG-eau. Les équations de la régression linéaire sont θ_{min} : θ = (-0.00528°/pixel· nombre de pixel) + 67.230° (R=0.99885) et $\theta_{critique}$: θ = (-0.00506°/pixel· nombre de pixel) + 66.506° (R=0.99701)..... 42

Figure 2-9 : Comparaison des positions angulaires critiques obtenues par le modèle Fresnel (ligne rouge) et valeurs expérimentales de spectre SPR converties en angle d'incidence : (○) en utilisant l'équation de $\theta_{critique}$, (Δ) en utilisant l'équation de θ_{min} (avec ε_r = -25,1187 et ε_i = 1,5362 mesurées par éllipsométrie (Tableau 2-1 et Figure 2-8) et (□) en utilisant l'équation de θ_{min_AU8} (avec ε_r = -20,61 et ε_i = 1,27 tirés de Johnson et Christy[8]). Noter que l'équation de conversion de θ_{min_AU8} : θ = (-0.0055°/pixel· nombre de pixel) + 68.560°. 42

Figure 3-1 : Schéma montrant les deux réarrangements moléculaires proposés lors de l'oxydation d'une monocouche de ferrocénylalcanethiolate : (a) une diminution de l'angle d'inclinaison des chaînes alkyles par rapport à la normale (b) une rotation du groupement ferrocène terminal. Figure tirée de Yao *et al.*[4] 47

Figure 3-2 : Schéma illustrant le pairage d'anions ClO_4^- avec les ferrocéniums de la SAM oxydée. 48

Figure 3-3 : Schéma montrant les étapes effectuées pour la synthèse de ferrocénylalcanethiol. 49

Figure 3-4 : Schéma de la coupe transversale du montage utilisé en E-SPR. 52

Figure 3-5 : Comparaison des courbes SPR : données expérimentales (en points noirs) et valeurs calculées par le modèle de Fresnel (ligne rouge) pour une monocouche de 12-ferrocényldodécanethiolate en présence de l'électrolyte perchlorate à circuit ouvert (état réduit). Il est à noter que la valeur de θ_{min} expérimental est déterminée par un fit Gaussien. 54

Figure 3-6 : Images AFM (500 nm x 500 nm) de la topographie de surface, acquises en mode de contact intermittent dans l'air à température ambiante pour (a) une couche d'or de 48 nm déposé sur verre ainsi que des monocouches de (b) FcC_6SAu, (c) FcC_8SAu, (d) $FcC_{12}SAu$ et (e) $FcC_{14}SAu$. En-dessous, une coupe transversale de la hauteur (h) en fonction de la distance (*d*). La région coupée est indiquée en ligne blanc sur les images AFM. 59

Figure 3-7 : Voltampérogrammes cycliques (CVs) de SAMs de : (a) FcC_6SAu, (b) FcC_8SAu, (c) $FcC_{12}SAu$ et (d) $FcC_{14}SAu$ en présence de l'électrolyte 100 mM $NaClO_4$/ 10 mM $HClO_4$. Vitesse de balayage = 10 mV/s. 60

Figure 3-8 : Schéma montrant les assemblages possibles pour une SAM de $FcC_{12}SAu$. Reproduit de Lee *et al.*[15]. 62

Figure 3-9 : Évolution de l'angle de résonance en SPR (en bleu) et du courant (en noir) en fonction du temps pour une SAM de $FcC_{12}SAu$ lors de 3 balayages de potentiel entre -100 mV et 700 mV (vs. Ag/AgCl) à 10 mV/s dans une solution de perchlorate de sodium. Le $\Delta\theta_{min}$ indiqué est celui rapporté pour l'oxydation du ferrocène au ferrocénium. 63

Figure 3-10 : Évolution du changement d'épaisseur (Δd) lors de l'oxydation de la SAM en fonction du nombre de CH_2. Δd = (0,012 ± 0,004) nm• C_n + (0,32 ± 0,05) nm (R = 0,997). Le point rouge indique le résultat obtenu en AFM par Umeda et Fukui[21]. 65

Figure 3-11 : Voltampérogrammes cycliques pour des monocouches binaires de 12-ferrocényldodécanethiolate / 11-undécanethiolate en fonction de la fra ction molaire de $FcC_{12}SH$ dans la solution d'incubation ($\chi_{Fc}^{soln.}$). Électrolyte = 100 mM $NaClO_4$/ 10 mM $HClO_4$. Vitesse de balayage = 5 mV/s. 67

Figure 3-12 : Fraction molaire de ferrocènes à la surface ($\chi_{Fc}^{surf.}$) par rapport à la fraction molaire de $FcC_{12}SH$ en solution ($\chi_{Fc}^{soln.}$) pour des SAMs de $FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$. Noter que le fit sert uniquement un guide pour l'œil. 67

Figure 3-13 : Exemples de déconvolution pour (a) $\chi_{Fc}^{surf.} = 1{,}0$; (b) 0,82 ; (c) 0,49 et (d) 0,24. À droite de chaque graphique, l'état de phase correspondant des ferrocènes est schématisé. Schémas tirés de Lee *et al.*[15] 69

Figure 3-14 : (a) Populations des ferrocènes (%) déterminées selon la déconvolution mathématique des CVs de SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$, (b) positions des pics anodiques et (c) largeur à mi-hauteur des pics déconvoluée en fonction de la fraction molaire de ferrocènes à la surface. Les domaines de ferrocènes dispersés (pic anodique 1) sont indiqués en carré noir et ceux agrégés (pic anodique 2) en cercles rouges..... 72

Figure 3-15 : Images AFM de la topographie de surface (500 nm x 500 nm), acquises en mode de contact intermittent dans l'air à température ambiante pour des monocouches mixtes $FcC_{12}SAu/ C_{11}SAu$ dont (a) $\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}0$ (100% $C_{11}SAu$) ; (b) 0,1 ; (c) 0,49 ; (d) 0,79 et (e) 1,0. 73

Figure 3-16 : La variation de $\Delta\theta_{min}$ (en points rouges) en fonction du potentiel appliqué (E) pour une SAM de $FcC_{12}SAu$ (a). L'ajout du CV (en ligne noir) permet de visualiser la région d'oxydation des ferrocènes. Superposition des courbes normalisées de la variation de $\Delta\theta_{min}$ (en points rouges) et de la densité de charge anodique (en ligne noir) en fonction du potentiel appliqué pour des SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$ dont $\chi_{Fc}^{surf.}$ = (b) 1,0 ; (c) 0,70 ; (d) 0,24 ; (e) 0,10 et (f) 0,04. 75

Figure 3-17 : (a) Variation de $\Delta\theta_{min}$ et (b) de l'épaisseur de SAMs mixtes en fonction du recouvrement de ferrocène en surface ($\chi_{Fc}^{surf.}$). En (a) les deux lignes pointillées (bleu et rouge) sont ajoutées pour visualiser deux tendances linéaires. En (b), la ligne bleue

correspond à la régression linéaire tenant compte des erreurs expérimentales (R = 0,979) et la ligne rouge est l'interpolation polynomiale d'ordre 2 (R = 0,992). On note que chaque point expérimental est la moyenne de 3 différentes expériences, à l'exception de $\chi_{\mathrm{Fc}}^{\mathrm{surf.}} = 0{,}04$, 0,63 et 0,80 où les mesures E-SPR ont été effectuées seulement une fois. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types des moyennes. 78

Figure 3-18 : Exemple de la détermination du changement de $\Delta\theta_{min}$ induit par chacune des populations de Fc agrégé et dispersé pour $\chi_{\mathrm{Fc}}^{\mathrm{surf.}} = 0{,}82$. (La méthode de déconvolution permettant l'estimation du pourcentage de Fc agrégés et isolés se trouve à la Figure 3-13b). 80

Figure 3-19 : (a) Changement de l'angle de résonance et de l'épaisseur (dans l'insertion de a) des régions de ferrocènes dispersés en fonction de la concentration de ferrocènes isolés dans les SAMs mixtes (R = 0,9987 pour la courbe d'interpolation polynomiale d'ordre 2). (b) La variation de l'angle de résonance corrigé en fonction de la concentration des ferrocènes isolés. La zone limitée en rouge représente le $\Delta\theta_{min}$ mesuré expérimentalement pour une SAM de $FcC_{12}SAu$ pure. 81

Figure 3-20 : (a) Changement de l'angle de résonance des régions de ferrocènes agrégés en fonction de la concentration de ferrocènes agrégés dans les SAMs mixtes (R = 0,997 pour la régression linéaire). (b) La variation de l'angle de résonance corrigé en fonction de la concentration des ferrocènes agrégés. La zone limitée en rouge représente le $\Delta\theta_{min}$ mesuré expérimentalement pour une SAM de $FcC_{12}SAu$ pure. ... 83

Figure 4-1 : Schéma (a) illustrant la formation d'une couche rigide et imperméable à l'entrée du solvant lorsque les ferrocéniums d'une SAM de $FcC_{12}SAu$ interagissent avec de bons paireurs comme les ClO_4^-. (b) Une SAM de $FcC_{12}SAu$ est perméable lorsque les anions présents sont de mauvais paireurs. Il est à noter que le schéma présenté en (a) ne montre pas les changements conformationnels que subissent les ferrocénylalcanethiolates. Schéma reproduit de Valincius *et al.*[1]..... 91

Figure 4-2 : Voltampérogrammes cycliques d'une SAM de $FcC_{12}SAu$ en présence d'électrolyte (a) 100 mM $NaPF_6$, (b) 100 mM $NaClO_4$/ 10 mM $HClO_4$, (c) 25 mM $NaBF_4$ et (d) 100 mM $NaNO_3$/ 10 mM HNO_3. Vitesse de balayage = 10 mV/s. 94

Figure 4-3 : Voltampérogrammes cycliques d'une SAM de FcC_6SAu en présence d'électrolyte (a) 100 mM $NaPF_6$, (b) 100 mM $NaClO_4$/ 10 mM $HClO_4$, (c) 25 mM $NaBF_4$ et (d) 100 mM $NaNO_3$/ 10 mM HNO_3. Vitesse de balayage = 10 mV/s. 95

Figure 4-4 : En haut, le courant (*I*) en fonction du temps (t) obtenue durant le balayage de *E* entre -0,10 V et 0,75 V pour la SAM de $FcC_{12}SAu$ dans différents électrolytes. En bas, l'évolution de l'angle de résonance correspondante. Le rayon ionique[8-14] (*r*) de chaque anion est indiqué afin de faciliter la comparaison. 98

Figure 4-5 : En haut, le courant (*I*) en fonction du temps (t) obtenue durant le balayage de *E* entre -0,10 V et 0,75 V pour la SAM de FcC_6SAu dans différents électrolytes. En bas, l'évolution de l'angle de résonance correspondante. Le rayon ionique[8-14] (*r*) de chaque anion est indiqué afin de faciliter la comparaison. 99

Liste des symboles et abréviations

A	Aire de l'électrode (cm^2)
$\theta_{critique}$	Angle critique (º)
θ_{min}	Angle de SPR (º)
φ	Angle d'inclinaison (º)
ν_s / ν_a	Bande d'élongation symétrique et asymétrique
C_i	Capacité électrique au courant i ($\mu F/cm^2$)
$\Delta\theta_{min}$	Changement de l'angle de résonance (º)
Δd	Changement d'épaisseur de la monocouche (nm)
Q	Charge associée à l'oxydoréduction ($\mu C/cm^2$)
δ	Concentration ionique en surface
ε	Constante diélectrique
I	Courant (A)
Γ	Densité de recouvrement à la surface (mol/cm^2)
CCD	Détecteur à barrette de diode
$\Delta\varphi$	Déviation de l'angle d'inclinaison (º)
ΔE	Différence de potentiel (V)
d	Épaisseur du film (nm)
Fc/Fc^+	Ferrocène/ ferrocénium
$\chi_{Fc}^{soln.}/\chi_{Fc}^{surf.}$	Fraction molaire de ferrocènes en solution / en surface
N	Indice de réfraction
ΔE_{fwhm}	Largeur à mi-hauteur (V)
MM	Masse molaire (g/mol)
SAM	Monocouche auto-assemblée
$E_{1/2}$	Potentiel d'oxydoréduction (V)
r	Rayon ionique (Å)
ATR	Réflexion totale atténuée
k	Vecteur d'onde
CV	Voltampérogramme cyclique

Techniques

AFM	Microscopie à force atomique
ATR-IR	Spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée
E-SPR	Spectroscopie de résonance des plasmons de surface couplée avec l'électrochimie
FT-IRRAS	Spectroscopie infrarouge de réflexion absorption et à transformée de Fourier
FT-SERS	Spectroscopie Raman exaltée de surface à transformée de Fourier
NEXAFS	Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayon X
PM-IRRAS	Spectroscopie infrarouge de réflexion absorption avec modulation de polarisation
RAIRS/IRRAS	Spectroscopie infrarouge de réflexion absorption
QCM	Microbalance à cristal de quartz
SNIFTIRS	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de réflexion interfaciale normalisée
SPR	Résonance des plasmons de surface
STM	Microscopie à effet tunnel
XPS	Spectroscopie photoélectron de rayon X

Molécules et fonctionnalités chimiques

$C_{11}SH$	Undécanethiol
EG	Éthylène glycol
FcC_nSAu	*n*-Ferrocénylalcanethiolate adsorbé sur l'or
FcC_6SAu	6-Ferrocénylhexanethiolate adsorbé sur l'or
FcC_8SAu	8-Ferrocényloctanethiolate adsorbé sur l'or
$FcC_{11}SAu$	11-Ferrocénylundécanthiolate adsorbé sur l'or
$FcC_{12}SAu$	12-Ferrocényldodécanethiolate adsorbé sur l'or
$FcC_{14}SAu$	14-Ferrocényltétradécanethiolate adsorbé sur l'or
FcRSAu	Dérivée de ferrocénylalcanethiolate adsorbé sur l'or
RS^-	Groupement thiolate
THF	Tétrahydrofurane

Remerciements

Pour la réalisation de mes travaux de recherche présentés dans ce mémoire, j'aimerais d'abord remercier ma directrice de recherche, Prof. Antonella Badia,. Ses bonnes connaissances de la chimie et sa grande curiosité envers la science ont été les repères qui m'ont poussé à avancer ma recherche sans hésitation. J'ai bien aimé le sujet de recherche qui m'a été attribué car il me fascine.

Ensuite, je voudrais remercier les anciens membres et membres actuels du groupe Badia. Merci à Patricia Moraille pour toute forme de support (tant que pour la science et pour la vie personnelle); à Jackie Sanchez pour sa patience lorsqu'on travaille ensemble, sa bonne écoute et son grand sourire; à Mohini Ramkaran pour son rôle de secrétaire (elle est une personne très attentive dans le groupe car elle vérifie tous les petits détails réglementaires pour nous) ainsi que son aide en AFM; à Nathalie Tang pour ses suggestions pour contourner les problèmes rencontrés lors des expériences; à Sabina Tatur pour ses conseils pratiques en sécurité au laboratoire; à Éric Dionne pour ses longues explications sur la théorie en physique et finalement à Lana Norman pour sa bonne introduction en E-SPR pour m'avoir initiée au projet de recherche. Sans eux, je ne pourrais pas être si satisfaite de mes études en maîtrise. Je les remercie fortement.

De plus, je tiens à remercier ces génies en technique mécanique et électronique : Martin Lambert, Jean-François Myre, Louis Beaumont et Yves Teasdale. Leur aide (support technique et création de pièces) a été précieuse et très appréciée. Merci beaucoup.

Finalement, il ne faut pas oublier quelques personnes qui m'ont aussi aidé à réaliser ma recherche. Commençons par Prof. Pellerin et Damien Mauran pour leur aide et conseils en FT-IR. Aussi, je voudrai remercier Samir Elouatik (laboratoire de LCM) pour la formation reçue en PM-IRRAS.

Chapitre 1. Introduction générale

1.1 Motivation

Les surfaces organiques qui changent leurs propriétés physico-chimiques en réponse à un stimulus externe, tel que l'irradiation lumineuse, l'application d'un voltage électrique ou l'augmentation de température, sont des composantes recherchées pour différentes applications: dispositifs microfluidiques, systèmes microélectromécaniques, dispositifs opto-électroniques, matériaux auto-nettoyants et matrices d'adsorption moléculaire. Les monocouches auto-assemblées «self-assembled monolayers ou SAMs» ayant des groupements rédox terminaux sont potentiellement intéressantes comme surfaces à propriétés commutables (i.e., «switchable surfaces»). Les SAMs à base de ferrocénylalkanethiolates (SAM-Fc) offrent la possibilité de contrôler des phénomènes macroscopiques de surface à l'aide d'un potentiel électrique. Par exemple, l'application d'un voltage à une SAM de Fc résulte en un changement de mouillabilité (surface hydrophobe/surface hydrophile) lorsque les ferrocènes de la SAM sont oxydés au ferrocénium.[1] Cette différence de mouillabilité peut être exploitée pour contrôler le transport de liquide dans des dispostifs électroanalytiques.[1] De plus, il a été démontré que les changements de conformation moléculaire qui accompagnent l'oxydation du Fc permettent de modifier l'orientation de cristaux liquides thermotropes[2] en contact avec la SAM-Fc. Cette démonstration suggère une nouvelle façon de coupler l'orientation de cristaux liquides à des stimuli chimique et électrique dans des dispositifs à cristaux liquides et capteurs chimiques. Récemment, une étude de microleviers modifiés avec des ferrocénylalcanethiolates a montré que le microlevier subit une flexion lors de l'oxydation du Fc,[3] montrant ainsi l'utilité de SAMs-Fc comme microactuateurs.

Afin d'utiliser des SAMs de ferrocenylalcanethiolates comme surfaces à propriétés interchangeables pour la microelectromécanique, une étude du pairage d'anions aux ferrocéniums de SAMs de ferrocénylalcanethiolates (FcC_nSAu) et des changements de conformation induits par l'electro-oxydation du ferrocène a été effectuée par la

spectroscopie de résonance à la surface (SPR) couplée à l'électrochimie. Les résultats obtenus sont présentés dans ce mémoire.

1.1.1 Les monocouches auto-assemblées (SAMs)

Un des modèles classiques pour l'étude fondamentale de phénomènes de surface est la monocouche auto-assemblée (SAM). Ce genre de surface nanostructurée est très populaire à cause de sa facilité de préparation et aussi de la possibilité de moduler la chimie de surface de ce système. La SAM est une monocouche mince, typiquement 1 à 3 nm d'épaisseurs (Figure 1-1). Elle est fabriquée par l'adsorption spontanée de molécules organiques sur des substrats métalliques ou de semi-conducteurs. Des interactions chimiques et/ou physiques entre la tête de la molécule et la surface du substrat sont à l'origine de cette adsorption. Le processus d'auto-assemblage a été observé en 1946 par Zisman et ses collaborateurs lors de la préparation d'une monocouche de surfactants organiques sur un substrat métallique.[4] Depuis lors, plusieurs systèmes de SAMs ont été élaborés progressivement en utilisant soit un acide organique sur un oxyde de métal (ex : AlO, AgO, etc.), soit un organosilane sur l'oxyde de silicium ou un organosulfure sur une surface métallique (Au, Pt, Ag, Pd ou Cu).[5-6] Les SAMs d'alcanethiolates sur l'or sont les plus étudiées et utilisées à cause de leur grande stabilité à l'air ambiant et en milieu liquide. Elles sont chimiquement et structurellement bien définies, sans oublier leur grande versatilité quant au choix de leur groupement terminal.[5, 7]

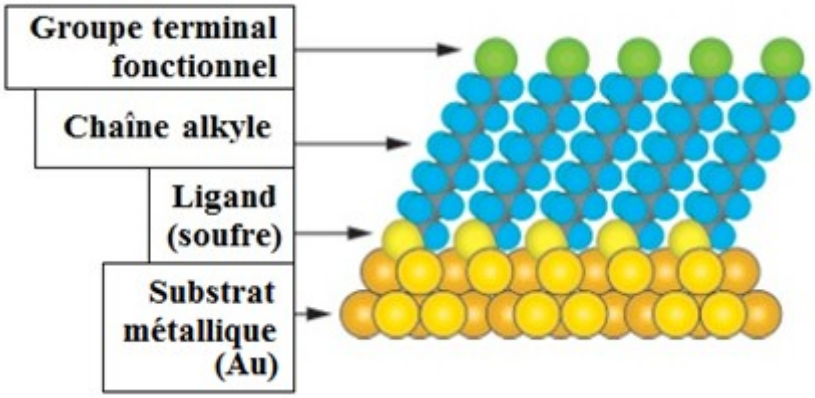

Figure 1-1 : Schéma général d'une SAM d'alcanethiolate sur un substrat d'or. Tiré de Whitesides *et al*.[8]

L'or est le métal privilégié grâce à l'absence d'oxyde qui peut nuire à la formation de SAM. La formation spontanée du groupement thiolate (RS^-) des organosulfures (thiol ou disulfure) au contact de l'or a été démontrée en 1983 par Nuzzo et Allara.[9] Cette chimisorption peut être résumée par les deux équations suivantes :

$$R - SH + Au_n^0 \rightarrow R - S^{\delta^-} Au_n^{\delta^+} \cdot Au_{n-1}^0 + \left(\frac{1}{2} H_2\right) \quad (1.1)$$

$$RS - SR + Au_n^0 \rightarrow 2(R - S^{\delta^-} Au_n^{\delta^+}) \cdot Au_{n-2}^0 \quad (1.2)$$

Des études spectroscopiques IR[10-12] et Raman[13-14] ont démontré la rupture du lien S-H ou S-S en se basant sur la disparition de leurs bandes d'élongation correspondantes.[5] De plus, l'analyse en spetroscopie photoélectron au rayon X (XPS)[15] a démontré le caractère covalent plutôt qu'ionique du lien entre le groupement thiolate et l'or (S-Au), la charge sur le S étant d'environ -0.2*e*.[16] L'énergie du lien Au-S est de 188 kJ/mol (~44 kcal/mol)[17-18], ce qui explique la stabilité des SAMs sous différentes conditions de solvant, température, pH et potentiel appliqué.

Plusieurs études[7, 19-20] ont montré que la formation de la SAM à partir d'un thiol ou d'un disulfure est indifférentiable lorsqu'il s'agit de la vitesse de formation de SAM et de l'énergie de liaison du pic S*2p* en XPS[7]. La seule distinction reste au niveau de la solubilité de ces deux produits. Considérant un même solvant (ex. : éthanol), le disulfure a une solubilité plus faible que le thiol de même longueur de chaîne.[8] Ceci explique l'emploi commun de thiol au lieu de disulfure lors de formation de la SAM.

La cinétique de la formation de SAM d'alcanethiolates peut être divisée en deux étapes distinctes. La première est une étape rapide, de l'ordre de quelques minutes, où les propriétés telles que l'angle de contact et l'épaisseur de la SAM atteignent 80 à 100% de leur valeur maximale. On l'attribue à une adsorption de Langmuir (cinétique d'ordre 1). Pour cette étape, la vitesse d'adsorption est directement proportionnelle à la concentration de la solution. Pour une concentration de 1 mM, l'adsorption ne prend qu'une minute tandis que pour une concentration de 1 μM, le temps d'adsorption s'étend à 100 minutes.[7] Ceci est dû au transport de masse à la surface métallique. La deuxième étape est un peu plus longue (de l'ordre d'heures).[8] C'est une étape d'adsorption de thiols additionnels, d'échange de thiolates en surface avec des thiols en solution et de réorganisation des alcanethiolates adsorbés. Cette étape permet aux chaînes alkyles de se réarranger afin de favoriser leurs

interactions de van der Waals.[5] Il a été prouvé que l'alcanethiol ayant une chaîne alkyle plus longue prend moins de temps à se réorganiser par rapport à celui de chaîne courte[7], car il y a plus d'interactions de van der Waals entre les chaînes, ce qui favorise une SAM de conformation *trans* (ordonnée). Porter *et al.*[12] ont caractérisé des SAMs d'alcanethiolates de différentes longueurs de chaîne alkyle ($CH_3(CH_2)_nSAu$ où n varie de 1 à 21) par spectroscopie IR, éllipsométrie et électrochimie. Le degré d'ordre des chaînes alkyles augmente avec la longueur de chaîne. Selon les résultats obtenus, les SAMs formées par des alcanethiolates où le nombre de méthylènes est supérieur à onze présentent des chaînes alkyles ordonnées. Les SAMs à longue chaîne sont généralement compactes et capables de bloquer le transfert d'électrons d'une espèce rédox en solution à la surface d'or sous l'influence du potentiel. De plus, les chaînes alkyles sont inclinées d'environ 30º par rapport à la normale pour maximiser les interactions de van der Waals entre chaînes. Pour des SAMs d'alcanethiolates à courtes chaînes, les SAMs obtenues sont désordonnées et contiennent des défauts qui permettent le transfert d'électrons à l'interface SAM/Au. Bain *et al.*[7] ont obtenu des résultats similaires par XPS et par mesure d'angle de contact. En général, il faut choisir des alcanethiols de longue chaîne ($n \geq 12$) pour obtenir une SAM compacte et ordonnée.

Un autre avantage des SAMs est leur simplicité de préparation. Pour préparer une SAM d'alcanethiolates, il suffit d'incuber la surface métallique (une plaque de verre recouverte d'une couche d'or par exemple) dans une solution d'alcanethiols diluée (~1 à 10 mM) pendant 12 à 18 h à la température de la pièce.[8] Toutefois, pour assurer une bonne reproductibilité de cette SAM, il faut tenir compte de certains facteurs tels que la concentration de thiol, le temps d'incubation, la pureté du substrat et la température. Tel que mentionné dans le paragraphe précédent, une faible concentration de thiol va diminuer la vitesse d'adsorption. Ce ralentissement est principalement due à une limitation du transport de masse des molécules de thiol.[16] La durée normale d'incubation varie entre 30 min et 24 h. La plupart des analyses ont montré que les propriétés physiques comme l'angle de contact, la structure de la SAM et le taux de recouvrement ne varient pas de façon significative après un temps d'exposition supérieur à 18 h pour une concentration du millimolaire. Toutefois, une analyse par microscopie à effet tunnel (STM) et microbalance à cristal de quartz (QCM) effectuée par Kim *et al.*,[21] ainsi qu'une étude IR (RAIRS)[22] ont

montré qu'une incubation excessive de quelques jours (6-11 jours) du substrat d'or dans une solution d'octadécanethiol 1 mM cause la formation de couches multiples.[8] Il est évident qu'un substrat non propre va affecter la cinétique de la formation de SAM. Les thiols doivent soit déplacer les molécules physisorbées (indésirables) ou attendre la dissolution de celles-ci par le solvant avant de s'adsorber.[8] Une hausse de la température de la solution de thiol favorise la cinétique de formation de SAM car elle favorise la désorption des contaminants physisorbés sur le substrat. Le groupe de Uosaki[23] a soulevé que l'effet de la température est très marqué lors des quinze premières minutes (étapes d'adsorption et de réorganisation). Par contre, si la température est plus grande que 70ºC, les thiolates se désorbent de la couche d'or.[7]

Tel que mentionné préalablement, les SAMs sont des systèmes très attrayants à cause de leur structure ordonnée mais aussi de la variété de choix du groupement terminal fonctionnel (-CH_3, -COOH, -OH, -F, -oligonucléotide, -peptide, -ferrocène). L'introduction d'une nouvelle fonctionnalité en position terminale ouvre la porte à l'étude de différents phénomènes interfaciaux tels que l'oxydoréduction hétérogène, l'hydrophobicité-hydrophilicité de surface, le pairage ionique, l'interaction ligand-récepteur, *etc.* Les alcanethiolates ayant un groupement terminal actif sont souvent dispersés en surface dans une matrice d'alcanethiolates inertes dans une SAM mixte pour éliminer les interactions et l'encombrement stérique des groupements actifs à l'interface de la SAM. Or, la formation de SAMs mixtes est souvent problématique parce qu'il est difficile d'obtenir la concentration désirée des groupements actifs en surface et il peut y avoir agrégation des alcanethiols en micro- ou nanodomaines. L'alcanethiol le moins soluble s'adsorbe préférentiellement de surface, rendant la composition de surface différente de la composition des alcanethiols en solution. Il faut donc quantifier le recouvrement de surface des groupes actifs par des techniques d'analyse de surface chimiquement sensibles: XPS, électrochimie, fluorescence, angle de contact, etc. De plus, l'inhomogénéité des SAMs mixtes affecte leurs propriétés et il faut donc tenir compte de l'existence possible d'agrégats d'alcanethiolates.

1.1.2 Les monocouches SAMs de ferrocénylalcanethiolates

Les SAMs utilisées dans les travaux rapportés au cœur de ce mémoire sont celles formées par les ferrocénylalcanethiolates sur l'or (FcC_nSAu). La facilité de synthèse du ferrocénylalcanethiol ($Fc(CH_2)_nSH$), la réversibilité de l'oxydoréduction du ferrocène et la stabilité électrochimique de SAMs de FcC_nSAu dans la plage de potentiels nécessaires pour effectuer l'oxydoréduction du ferrocène sont les attraits ayant motivé le choix de cet alcanethiol électroactif.

L'oxydoréduction des SAMs de FcC_nSAu procède selon la réaction :

$$Fc^0 \rightleftharpoons Fc^+ + 1\text{é} \qquad (1.3)$$

Le transfert d'électron entre la surface d'électrode d'or (A) et le groupement de ferrocène terminal (B) s'effectue par effet tunnel entre A et B en passant par un milieu diélectrique constitué des chaînes alkyles de la SAM (voir la Figure 1-2).[16, 24] Le transfert d'électron d'un ferrocène à un ferrocénium voisin ainsi que le transfert direct entre A et B dans les régions des défauts sont aussi des mécanismes d'électro-oxydation possibles. La neutralisation de la charge positive du ferrocénium est obtenue par le pairage avec des anions (X^-) de l'électrolyte:

$$Fc^+ + X^- \rightleftharpoons Fc^+X^- \qquad (1.4)$$

Selon leur pouvoir hydratant, certains anions favoriseront un pairage avec le cation de ferrocénium. Les anions hydrophobes tels que PF_6^-, ClO_4^- et BF_4^- pairent mieux avec le ferrocénium de la SAM que les anions hydrophiles (NO_3^- et F^-).[25-27] L'ion perchlorate (ClO_4^-) est l'anion les plus utilisé lors de d'études électrochimiques de SAMs de ferrocène car il se paire de façon stœchiométrique (1:1) avec le ferrocène.[28]

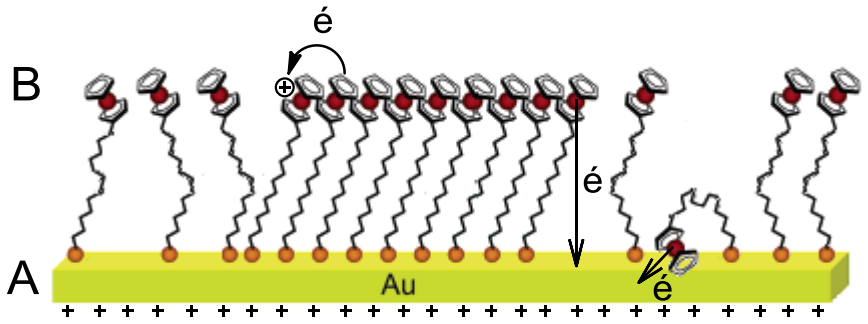

Figure 1-2 : Schéma montrant les trois mécanismes de transfert d'électrons possibles pour l'oxydation des ferrocènes de la SAM. De gauche à droit : 1) transfert d'électron à un ferrocénium voisin dans des régions compactes, 2) transfert d'électron par effet tunnel à travers une couche diélectrique et 3) transfert direct d'électron du ferrocène à la surface d'or chargée positivement dans des régions de défauts. Image reproduite de Lee *et al.*[29]

Ces deux phénomènes (le transfert d'électrons et le pairage d'anion) induisent un changement de structure de la SAM dû à des contraintes stériques. Une augmentation du volume d'activation de la SAM d'environ 10 à 20 cm^3/mol lors d'oxydation a été estimée par électrochimie (voir tableau[30]) et un changement d'épaisseur de la SAM de ~0.1 à ~0.4 nm[31-33] a été mesuré soit par éllipsométrie, SPR ou AFM.

Des études de diffraction et STM d'une SAM d'alcanethiolates sur une surface d'or (111) donne lieu à un arrangement hexagonal où l'espacement entre deux atomes de soufre est de 0,499 nm.[34-35] Dans cette SAM, les chaines alkyles adoptent une inclinaison (φ) de 30° par rapport à la normale et un espacement de 0,424 nm afin de maximiser les interactions de van der Waals latérales.[34, 36] Ceci résulte à une densité de recouvrement (Γ) de 7,8 x 10^{-10} mol/cm^2.[29, 37] Pour une Fc-SAM, la tête de ferrocène étant plus grosse (0,66 nm de diamètre si on la considère comme une bulle sphérique)[38] que la chaîne alkyle (cylindre de 0.46 nm de diamètre) ceci cause un encombrement entre les ferrocènes. De plus, cette taille augmentée (~1,7 fois plus volumineux que le groupement méthyle (CH_3) d'une SAM d'alcanethiolate[37-38]) du groupement terminal, entraîne une diminution au niveau de la densité de recouvrement (Γ = 4,6 x 10^{-10} mol/cm^2)[29] (pour une même aire, il aura moins de molécules Fc-SAM comparativement à son analogue alcanethiolate). Par ailleurs,

l'espacement entre les chaînes alkyles augmente et donc les forces de van der Waals sont diminuées donnant lieu à une Fc-SAM moins ordonnée. Pour finir, les groupements terminaux volumineux imposent une augmentation d'inclinaison des chaînes (φ) par rapport à la normale. Effectivement, l'analyse par la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (NEXAFS, « *Near-edge X-ray absorption fine structure* ») a démontré que les chaînes alkyles d'une SAM de ferrocénylundécanethiolate ($FcC_{11}SAu$) sont inclinées d'environ 45º par rapport à la normale.[39] Cette valeur de φ est supérieure à celle de la SAM sans ferrocène (φ = 25 ~ 35º)[40]. Ceci dit, les chaînes alkyles de la Fc-SAM sont moins ordonnées par rapport à celle de la SAM analogue d'alcanethiolates. Outres ces deux distinctions, les deux types de SAMs ci-haut mentionnées sont similaires. Par exemple, la cinétique de formation d'une SAM de $FcC_{11}SAu$ montre aussi deux étapes de cinétique lors de l'analyse par QCM, similaire aux cinétiques que nous avons mentionné précédemment.[41] Plus de détails sur les caractéristiques de SAMs de ferrocénylalcanthiolates seront donnés au chapitre 3.

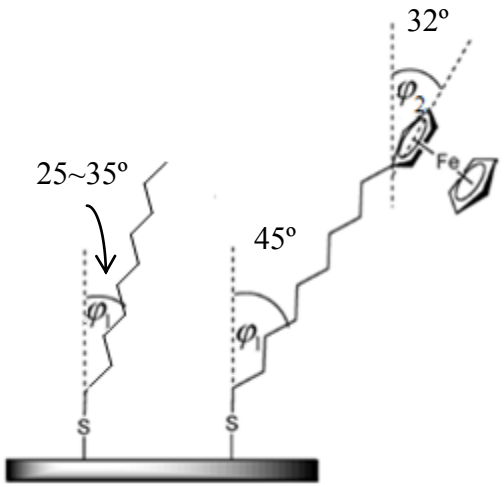

Figure 1-3 : Schéma montrant l'angle d'inclinaison des chaînes alkyles (φ_1) dans des SAMs de $CH_3(CH_2)_9SAu$ (à gauche) et $FcC_{11}SAu$ (à droite) et l'orientation du ferrocène (φ_2) par rapport à la normale. Tiré de Watcharinyanon *et al.*[39]

1.1.3 Caractérisation électrochimique de SAMs de ferrocénylalcanethiolates

Les méthodes d'électroanalyse sont des techniques de caractérisation simple et très accessible pour étudier les réactions faradiques de monocouches électroactives. Cette technique consiste à mesurer le courant généré à une électrode de travail (dans notre cas : SAM sur or) en fonction du voltage appliqué, le tout entre deux potentiels définis et à une vitesse de balayage constante (Figure 1-4).

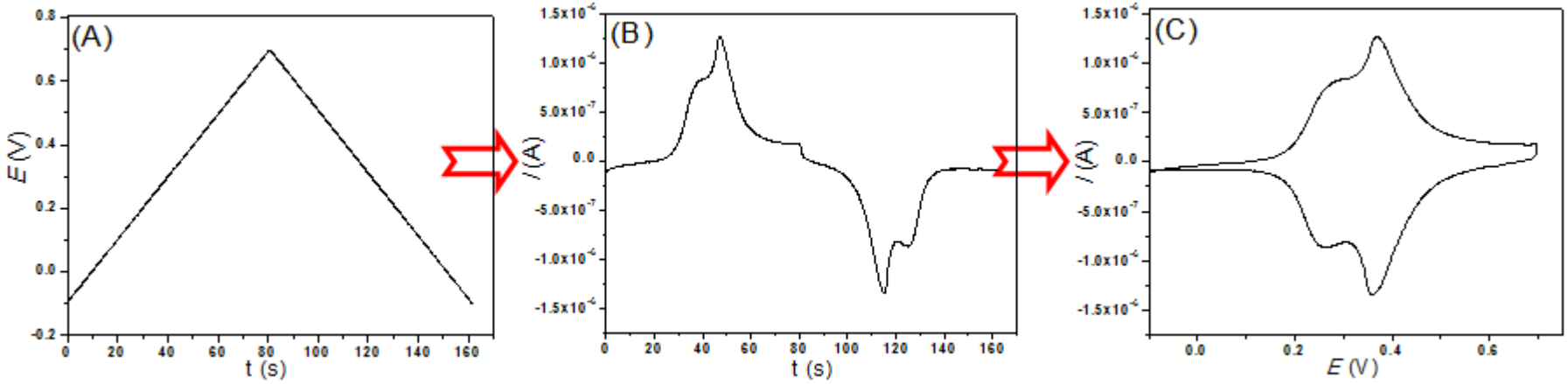

Figure 1-4: Exemple de voltampérogramme cyclique (C) d'une SAM de $FcC_{12}SAu$ en contact avec 100 mM $NaClO_4$. Ce CV est obtenu à partir d'une rampe de potentiel (*E*) triangulaire appliqué (A) et le courant (*I*) généré correspondant (B).

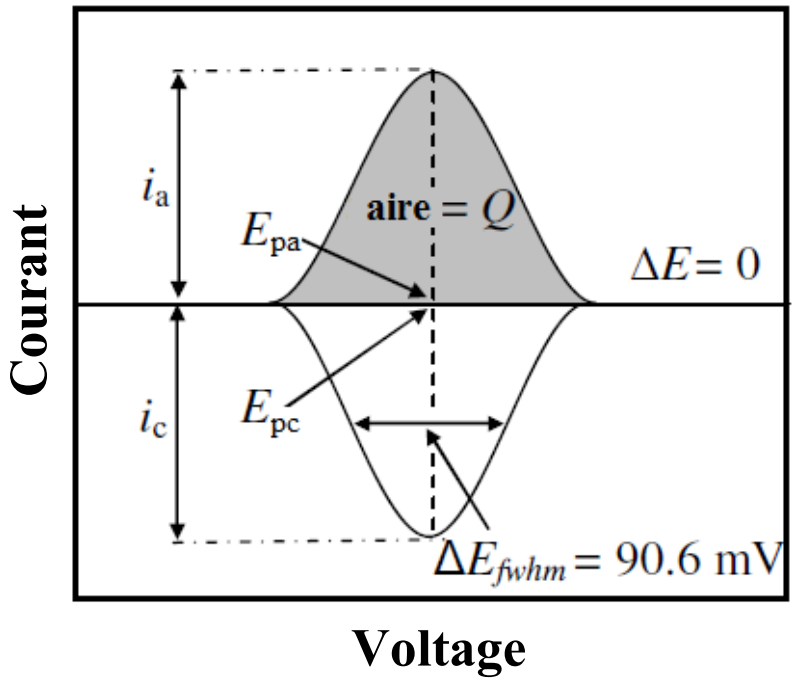

Figure 1-5 : Représentation graphique d'un voltampérogramme cyclique idéal pour une monocouche d'espèces rédox adsorbées sur une électrode. Tiré de la thèse de L. Norman (2009).[42]

La figure 1-5 montre un voltampérogramme cyclique (CV) idéal pour une monocouche d'espèces rédox adsorbées sur une surface d'électrode dont l'oxydoréduction suit la loi de Nernst et dont tous les sites électroactifs sont équivalents (isotherme de Langmuir). Les courants anodique et cathodique (i_a et i_c) et le potentiel des pics anodique et cathodique (E_{pa} et E_{pc}) sont des paramètres électrochimiques importants pour décrire le processus d'oxydoréduction ainsi que l'environnement des espèces rédox en surface. Afin d'évaluer la facilité d'oxydoréduction d'un groupement électroactif immobilisé en surface, il faut calculer le potentiel d'oxydoréduction ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$). Plus la valeur de $E_{1/2}$ est positive, plus le groupement est difficile à oxyder, puisqu'il nécessite plus d'énergie (sous forme électrique) pour forcer le groupement électroactif à céder son électron. Autrement dit, un groupement est facilement oxydable si sa valeur de $E_{1/2}$ est négative ($E_{1/2} < 0$).

Le courant de pic (i_p) est défini par l'équation suivante:

$$i_p = \frac{n^2F^2A\Gamma\upsilon}{4RT} = \frac{nFAQ\upsilon}{4RT} \quad (1.5)$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday, A est l'aire de l'électrode, Q est la charge associée à l'oxydoréduction, Γ est la densité de recouvrement de surface du groupement électroactif, υ est la vitesse de balayage, R est la constante des gaz parfait et T est la température absolue. Selon l'équation (1.5), le courant est proportionnel à la vitesse de balayage.

Selon la loi de Nerst, la largeur à mi-hauteur (ΔE_{fwhm}) du pic anodique ou cathodique à forme gaussienne correspond à 90,6 mV (lorsque n = 1é) et il n'y a pas de séparation entre les pics anodique et cathodique: $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 0$ (équation 1.6).

$$\Delta E_{fwhm}(mV) = \frac{3{,}53RT}{nF} = 90{,}6/n \text{ à } 25^{o}\text{C} \quad (1.6)$$

Il est assez rare que le CV montre le profil idéal et obéit sans déviation à la loi de Nernst et à l'isotherme de Langmuir. Lorsque la valeur de $\Delta E > 0$ et/ou $\Delta E_{fwhm} \neq 91$ mV, cela pourrait être dû à une interaction entre les groupements électroactifs ou encore à une réorientation structurale de la SAM. Dans le cas d'interaction entre les adsorbats, le CV adopte une forme soit plus large ou plus étroite comparé au CV idéal dépendamment de la nature des interactions (attractive ou répulsive), tel qu'illustré à la figure 1-6.

En plus de caractériser le processus de transfert électronique entre le groupement électroactif et l'électrode, il est possible par méthode électrochimique de déterminer la capacité de la SAM à des potentiels où il n'y a pas de réaction faradique. La capacité (C_i) est définie selon l'équation:

$$C_i = \frac{(i_a+i_c)/2}{\upsilon} \quad (1.7)$$

La mesure de la capacité est une façon de caractériser l'épaisseur et la compacité ou la perméabilité ionique de la couche diélectrique formée par la SAM sur la surface de l'électrode. Une fois calculée, cette valeur de C_i nous permet d'identifier d'emblé la conductivité d'une SAM versus une autre (plus la valeur sera grande, plus cette SAM sera conductive).

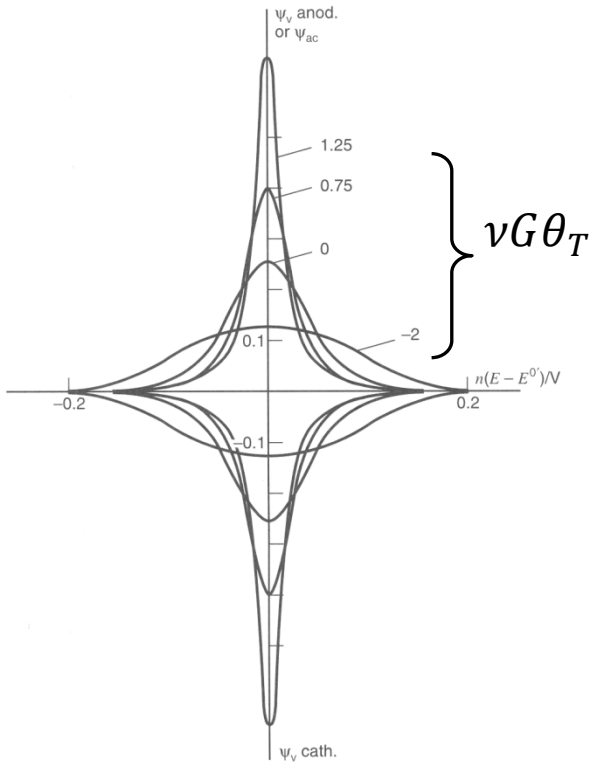

Figure 1-6 : Schéma illustrant un changement de forme typique de CV en fonction des interactions entre les adsorbats ($\nu G\theta_T > 0$) par rapport au système idéal ($\nu G\theta_T = 0$). Reproduit de Bard[24] À noter que $\nu G\theta_T$ est un *paramètre d'interaction* qui indique la présence ou l'absence d'interaction entre molécules voisines et « ψ_υ » est l'axe du courant.

1.1.4 La spectroscopie de résonance de plasmons de surface (SPR)

La résonance de plasmons est un phénomène physique qui résulte de l'oscillation collective des électrons de valence d'un métal lors de son interaction avec la lumière polarisée (p). Il peut avoir résonance lorsque la fréquence des photons (lumière) concorde avec la fréquence naturelle des électrons de surface métallique. La spectroscopie de résonance de plasmons de surface («surface plasmon resonance spectroscopy» ou «SPR spectroscopy») est une technique extrêmement sensible pour observer les phénomènes moléculaires (adsorption/désorption de molécules, réorientation moléculaire) produits à l'interface métal/milieu diélectrique (eau, air ou solvant) en temps réel. La technique SPR utilise

l'onde de plasmons comme sonde dans le milieu où se passent les phénomènes moléculaires.

Le phénomène de plasmons de surface a été proposé par Ritchie[43] (en 1957) et approfondi par Powell et Swan[44] (1960). Ensuite, c'est en 1968 qu'Otto a démontré que les plasmons de surface peuvent être excités par la lumière.[45] À l'origine, la SPR était classiquement utiliser pour étudier l'adsorption et désorption interfaciale de molécules ou encore les changements physico-chimiques induits par différents milieux (par exemple, protonation/déprotonation, réorientation moléculaire) à l'interface.[46-48] Aujourd'hui, le couplage de la technique SPR avec l'électrochimie permet de suivre en temps réel les phénomènes qui accompagnent le transfert d'électrons aux interfaces solide-liquide.[49]

La figure 1-7 montre la propagation des champs magnétiques (H) et champs électriques (E) lors de l'interaction de la lumière polarisée avec une surface métallique (l'excitation des électrons). En effet, les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques (résultant de l'excitation des électrons) qui se propagent dans les directions x et y le long de l'interface métal-diélectrique à des distances allant de dizaines à des centaines de microns (figure 1-7A). Les plasmons peuvent aussi être considérés comme des ondes évanescentes qui s'atténuent de façon exponentielle dans le milieu diélectrique (axe z) (figure 1-7B).). La valeur de la profondeur de pénétration (d_p) de l'onde SPR générée pourrait être estimée selon l'équation suivante:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(\varepsilon_1 sin^2\theta - \varepsilon_2)^{1/2}} \qquad (1.8)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière incidence, θ est l'angle d'incidence, ε_1 et ε_2 sont les valeurs des constantes diélectriques, respectivement, du prisme et du milieu en contact avec l'or (qui peut être l'air, l'eau, etc.). Cette valeur de d_p donne l'idée de l'épaisseur de la surface métallique requise pour mesurer le phénomène de plasmons de surface lorsque les paramètres comme la longueur d'onde la lumière utilisée et le milieu diélectrique sont connus.

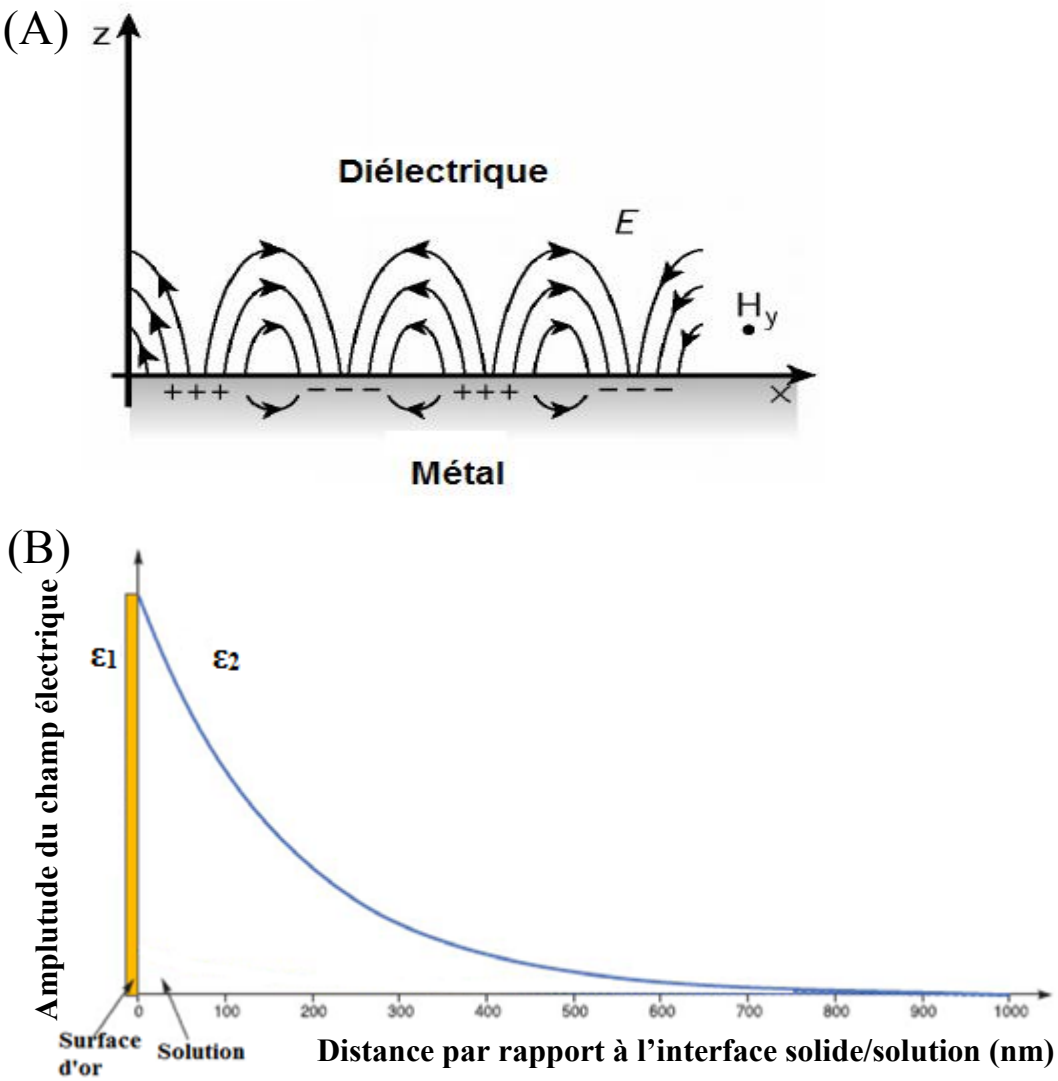

Figure 1-7 : (A) Schéma représentant le mouvement des champs électrique (E) qui se propagent en direction x et des champs magnétiques (H) qui se dirigent en direction y. Tiré de Raether[50]. (B) Diagramme montrant que les ondes électromagnétiques générées par les plasmons sont amplifiées à l'interface métal/solution et s'atténuent à mesure que l'on s'éloigne de cette interface (vers la direction z).

Les équations de Maxwell[50-52] expliquent la relation entre le champ électrique, la charge électrique et le courant électrique. Une équation simplifiée de Maxwell (équation 1.9) décrit les conditions propices à la dispersion des plasmons de surface :

$$\frac{k_{zm}}{k_{zd}} = -\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_d} \qquad (1.9)$$

où k_{zm} et k_{zd} correspondent aux vecteurs d'onde dans la direction z dans les deux milieux métallique (m) et diélectrique (d) de part et d'autre de l'interface. ε_m et ε_d représentent, quant à elles, les constantes diélectriques respectives de deux milieux métallique et diélectrique. Cette équation (1.9) indique que les plasmons de surface peuvent exister seulement à l'interface de deux matériaux ayant des constantes diélectriques opposées, il s'agit là de la première condition pour générer des plasmons de surface.

Condition 1 : *Nécessité d'un milieu métallique ($\varepsilon_m < 0$) et d'un milieu diélectrique ($\varepsilon_d > 0$).*

Les plasmons de surface obéissent à la relation de dispersion décrite par l'équation 1.10, où k_{sp} est le vecteur d'onde des plasmons de surface à l'interface métal/diélectrique :

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_m \cdot \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \text{ en direction x} \qquad (1.10)$$

où ω est la fréquence angulaire et *c* est la vitesse de la lumière. Il existe une relation entre la valeur de constante diélectrique et celles des constantes optiques (*n* et k) par l'équation :

$$\sqrt{\varepsilon} = n + ik \qquad (1.11)$$

où *n* est l'indice de réfraction et k est le coefficient extinction. Ainsi, s'il s'agit un milieu non absorbant (k = 0), il est très courant de mesurer uniquement *n* (car $\varepsilon = n^2$).

La deuxième condition nécessaire pour l'excitation des plasmons est le couplage entre la lumière et les plasmons de surface. Autrement dit, il faut que la fréquence et le momentum de la lumière soient de même grandeur (et de même direction) que ceux des plasmons de surface. Toutefois, il est impossible de faire ce couplage sans augmenter la valeur du vecteur d'onde de la lumière (k^1) (voir l'équation 1.12). Sur la figure 1-8, la dispersion de la lumière est une fonction linéaire et ne croise pas celle des plasmons (en pointillé). Pour qu'il y ait un couplage, il faut ralentir la propagation de la lumière en ajoutant un prisme

ayant un indice de réfraction très élevé (n_0). Cet ajout de prisme correspond à la configuration de réflexion totale atténuée (ATR) de Kretschmann (figure 1-9).

$$k^1 = \frac{\omega}{c_d} sin\theta \sqrt{\varepsilon_d} \qquad (1.12)$$

Il est possible de voir sur la figure 1-8 comment le nouveau vecteur d'onde de la lumière (une fois le prisme ajouté) croise celui des plasmons k_{sp} (en pointillé).

Condition 2 : *La nécessité d'un couplage entre la lumière et les plasmons de surface.*

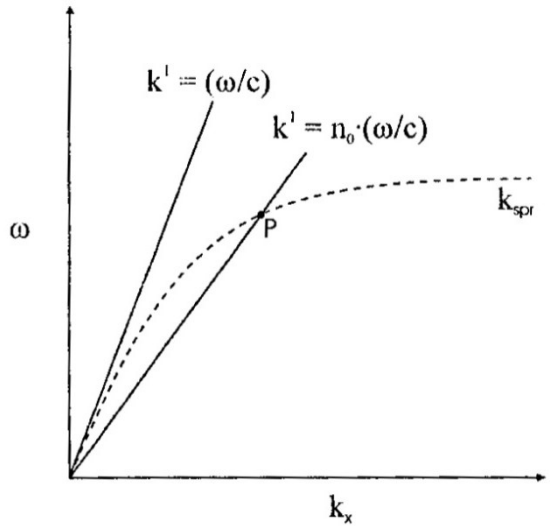

Figure 1-8 : Relation de dispersion pour les plasmons de surface (k_{spr}) et la lumière (k^1) avant et après l'ajout d'un prisme ayant un indice réfraction élevé (n_0). Tirée de Davies et Faulkner.[53]

Dans cette nouvelle configuration, le prisme de géométrie triangulaire est couplé optiquement à l'endos de la surface métallique. Le principe obéit à la loi de Snell ($n_1 \cdot \sin\theta_1 = n_2 \cdot \sin\theta_2$) selon laquelle on peut observer une réflexion totale interne lorsque l'angle d'incidence θ dépasse l'angle critique $\theta_{critique}$ (dans un milieu où $n_1 > n_2$). Il est à noter que l'épaisseur du film métallique peut influencer l'efficacité du couplage. Pour un film métallique trop épais, l'onde évanescente crée à l'interface prisme/métal après le couplage n'atteindra pas à la prochaine interface métal/diélectrique. Pour cette configuration, l'épaisseur idéale du film métallique est approximativement de 45 à 50 nm.[53] Expérimentalement, le cuivre, l'or, l'argent et l'aluminium sont des métaux qui peuvent induire efficacement le phénomène de plasmons de surface. L'or étant le plus résistant à l'oxydation permettra d'exciter des électrons de surface plus facilement.

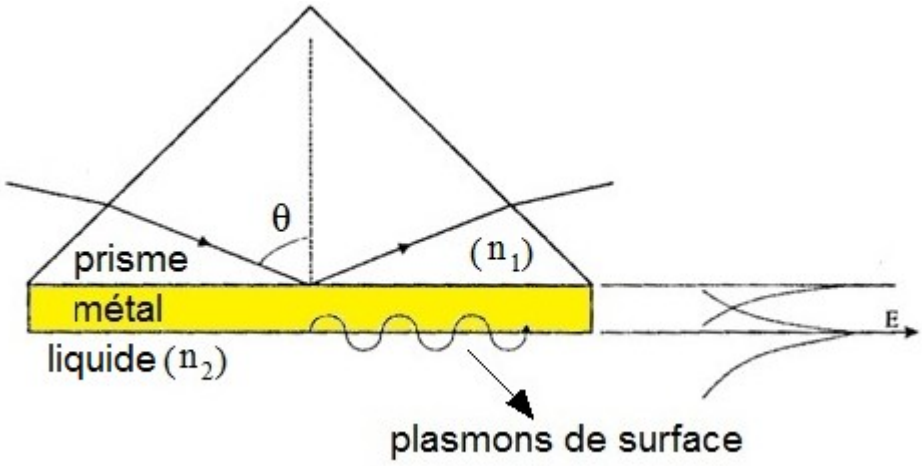

Figure 1-9 : Schéma montrant la génération des plasmons de surface à un angle d'incidence donné (θ) pour la configuration de Kretschmann. Image reproduite de Davies et Faulkner.[53]

En mode Kretschmann-ATR, les plasmons de surface sont excités soit en variant l'angle d'incidence pour un faisceau lumineux monochromatique (mesure à angle variable) ou en variant la longueur d'onde de la lumière à un angle d'incidence fixe (mesure à longueur d'onde variable). Le système SPR avec lequel les travaux de recherche ont été effectués utilise un faisceau incident à longueur d'onde fixe. Le faisceau est focalisé sur la base du prisme, ce qui permet de mesurer simultanément des angles d'incidence entre 48 à 57º. L'intensité de la lumière réfléchie pour les différents angles d'incidence est mesurée avec une barrette de diode (CCD). On obtient ainsi un spectre de la réflectivité en fonction du numéro de pixel du capteur CCD. Tel que décrit dans le chapitre 2, la réponse en pixels du spectromètre doit être convertie en angle d'incidence pour pouvoir effectuer des analyses quantitatives.

Un spectre SPR typique de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence pour une lumière incidente monochromatique est montré à la figure 1-10. De gauche à droite: lorsque l'angle d'incidence d'incidence (θ) atteint l'angle critique ($\theta_{critique}$), il y a une réflexion totale interne et, à ce moment, 100% de la lumière incidente est réfléchie à l'interface

prisme/or. Après l'angle critique, on remarque une diminution de la réflectivité qui représente une absorption de l'énergie du faisceau lumineux par le métal. Ensuite, on atteint un minimum, signifiant qu'à cet angle d'incidence, appelé θ_{min} ou θ_{SPR}, l'énergie lumineuse est transformée en plasmons de surface parce que le momentum de la lumière est de même grandeur et de même direction que celui des plasmons de surface (couplage parfait). Pour terminer, la courbe remonte car au-delà de cet angle θ_{min}, le couplage entre la lumière incidente et les plasmons est moins favorable. Expérimentalement, pour les courbes SPR générées, la réflectivité minimum ne sera jamais nulle probablement dû à la géométrie optique de l'appareil.

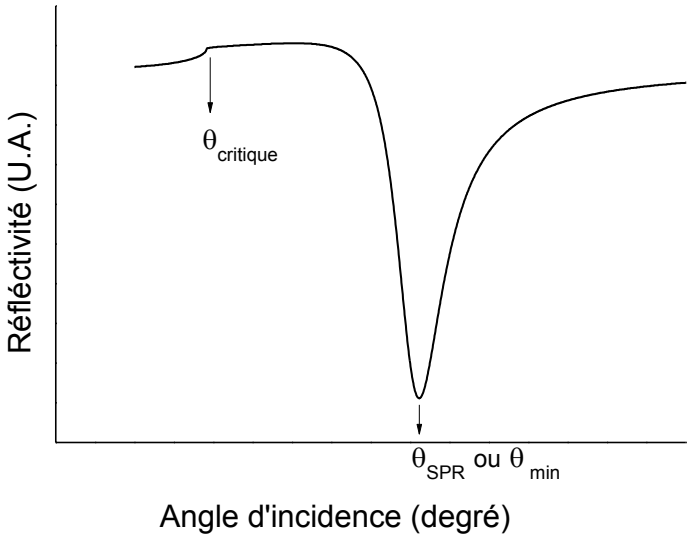

Figure 1-10 : Caractéristiques d'une courbe angulaire de réflectivité.

Il est à noter que la résonance des plasmons de surface est très sensible à l'environnement. Tout changement à la surface (adsorption de molécules, réorientation/modification moléculaire de l'adsorbat) ainsi que tout changement intrinsèque (constante diélectrique du métal, du prisme ou du milieu diélectrique, épaisseur du film métallique, température) peuvent influencer le positionnement absolu de la bande SPR (θ_{min}). Il est donc important de prendre soin de garder les conditions intrinsèques fixes afin de pouvoir isoler les changements moléculaires de la SAM lors d'une expérience. Par contre, l'étude cinétique en SPR permet de limiter les problèmes que pourraient apporter des changements intrinsèques au système étudié. En mode cinétique, c'est le changement d'angle SPR

($\Delta\theta_{min}$) qui est enregistré en fonction du temps (figure 1-11). À partir de $\Delta\theta_{min}$, on peut extraire l'épaisseur de la couche adsorbée à la surface du métal par la méthode de simulation du modèle de multiples couches de Fresnel élaboré plus en détail au chapitre 3.

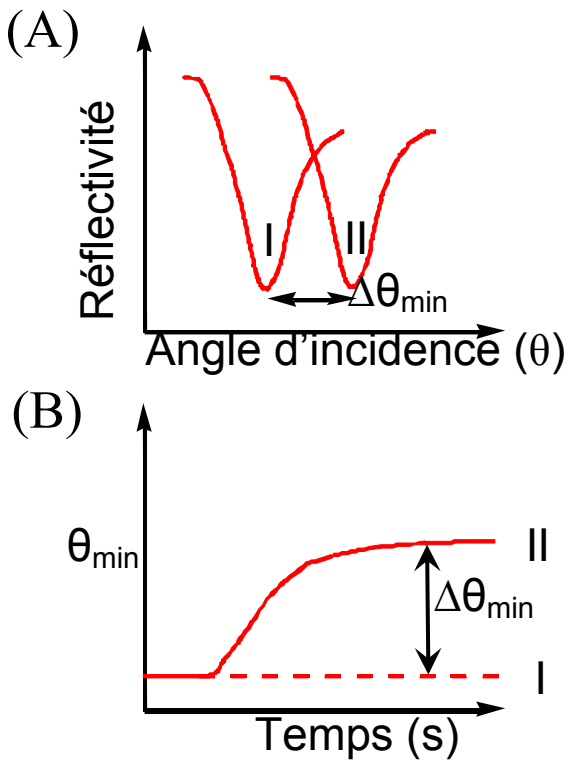

Figure 1-11 : Exemple de résultats obtenus lors d'une analyse cinétique. L'adsorption de molécules à la surface mène à un décalage du pic SPR (A), donnant une augmentation du signal ($\Delta\theta_{min}$) sur un graphique de l'évolution de l'angle de résonance en fonction du temps (B).

1.2 Objectifs de recherche

L'objectif de ce mémoire est d'utiliser l'électrochimie couplée à la SPR (E-SPR), ainsi que d'autres techniques de surface complémentaires (éllipsométrie, AFM, IRRAS) pour caractériser le changement structurel qui ce produit dans des SAMs de FcC_nSAu lors de l'électro-oxydation dans différents environnements (électrolytes et densités de recouvrement). Ces études permettront de mieux comprendre et contrôler les propriétés interfaciales de SAM en tant que surfaces à propriétés interchangeables.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Le chapitre 1 donne une introduction générale au sujet de recherche. Le chapitre 2 décrit la calibration du système SPR utilisé pour les expériences E-SPR. La caractérisation de SAMs de ferrocénylalcanethiolates (n = 6, 8, 12 et 14) ainsi que les mesures par E-SPR du changement d'épaisseur de monocouche induit par l'électro-oxydation du ferrocène dans du perchlorate pour des SAMs mixtes ayant différents recouvrements de ferrocène sont rapportées au chapitre 3. L'effet de l'anion électrolyte sur l'oxydo-réduction et le changement d'angle SPR de SAMs-Fc à chaînes courte et longue est décrit au chapitre 4. Des conclusions générales sont présentées au chapitre 5.

1.3 Références

1. Abbott, N. L.; Whitesides, G. M., Potential-Dependent Wetting of Aqueous Solutions on Self-Assembled Monolayers Formed from 15-(Ferrocenylcarbonyl)pentadecanethiol on Gold. *Langmuir* **1994,** *10* (5), 1493-1497.

2. Luk, Y.-Y.; Abbott, N. L., Surface-Driven Switching of Liquid Crystals Using Redox-Active Groups on Electrodes. *Science* **2003,** *301* (5633), 623-626.

3. Norman, L. L.; Badia, A., Microcantilevers Modified with Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers: Effect of Molecular Structure and Electrolyte Anion on the Redox-Induced Surface Stress. *J. Phys. Chem. C* **2010,** *115* (5), 1985-1995.

4. Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A., Oleophobic monolayers : I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid Sci.* **1946,** *1* (6), 513-538.

5. Ulman, A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996,** *96* (4), 1533-1554.

6. Smith, R. K.; Lewis, P. A.; Weiss, P. S., Patterning self-assembled monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2004,** *75* (1-2), 1-68.

7. Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G., Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1989,** *111* (1), 321-335.

8. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005,** *105* (4), 1103-1170.

9. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L., Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1983,** *105* (13), 4481-4483.

10. Nuzzo, R. G.; Fusco, F. A.; Allara, D. L., Spontaneously organized molecular assemblies. 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1987,** *109* (8), 2358-2368.

11. Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Allara, D. L., Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1990,** *112* (2), 558-569.

12. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1987,** *109* (12), 3559-3568.

13. Garrell, R. L.; Chadwick, J. E.; Severance, D. L.; McDonald, N. A.; Myles, D. C., Adsorption of Sulfur Containing Molecules on Gold: The Effect of Oxidation on Monolayer Formation and Stability Characterized by Experiments and Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **1995,** *117* (46), 11563-11571.

14. Bryant, M. A.; Pemberton, J. E., Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols: behavior of films at gold and comparison to films at silver. *J. Am. Chem. Soc.* **1991,** *113* (22), 8284-8293.

15. Bourg, M.-C.; Badia, A.; Lennox, R. B., Gold−Sulfur Bonding in 2D and 3D Self-Assembled Monolayers: XPS Characterization. *J. Phys. Chem. B* **2000,** *104* (28), 6562-6567.

16. Finklea, H. O., Electrochemistry of organized monolayers of thiols and related molecules on electrodes. In *Electroanalytical Chemistry*, Bard, A. J.; Rubinstein, I., Eds. 1996; Vol. 19, pp 109-335.

17. Bain, C. D.; Whitesides, G. M., Modeling Organic Surfaces with Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989,** *28* (4), 506-512.

18. Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G., Synthesis, Structure, and Properties of Model Organic Surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992,** *43* (1), 437-463.

19. Biebuyck, H. A.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M., Comparison of Organic Monolayers on Polycrystalline Gold Spontaneously Assembled from Solutions Containing Dialkyl Disulfides or Alkanethiols. *Langmuir* **1994,** *10* (6), 1825-1831.

20. Noh, J.; Murase, T.; Nakajima, K.; Lee, H.; Hara, M., Nanoscopic Investigation of the Self-Assembly Processes of Dialkyl Disulfides and Dialkyl Sulfides on Au(111). *J. Phys. Chem. B* **2000,** *104* (31), 7411-7416.

21. Kim, Y. T.; McCarley, R. L.; Bard, A. J., Observation of n-octadecanethiol multilayer formation from solution onto gold. *Langmuir* **1993,** *9* (8), 1941-1944.

22. Terrill, R. H.; Tanzer, T. A.; Bohn, P. W., Structural Evolution of Hexadecanethiol Monolayers on Gold during Assembly: Substrate and Concentration Dependence of Monolayer Structure and Crystallinity. *Langmuir* **1998,** *14* (4), 845-854.

23. Yamada, R.; Wano, H.; Uosaki, K., Effect of Temperature on Structure of the Self-Assembled Monolayer of Decanethiol on Au(111) Surface. *Langmuir* **2000,** *16* (13), 5523-5525.

24. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed.; Wiley: New York, 2001; p 856.

25. Rowe, G. K.; Creager, S. E., Interfacial Solvation and Double-Layer Effects on Redox Reactions in Organized Assemblies. *J. Phys. Chem.* **1994,** *98* (21), 5500-5507.

26. Ju, H.; Leech, D., Effect of electrolytes on the electrochemical behaviour of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol SAMs on gold disk electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999,** *1*, 1549-1554.

27. Valincius, G.; Niaura, G.; Kazakeviciene, B.; Talaikyte, Z.; Kazemekaite, M.; Butkus, E.; Razumas, V., Anion Effect on Mediated Electron Transfer through Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2004,** *20* (16), 6631-6638.

28. Viana, A. S.; Kalaji, M.; Abrantes, L. M., Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Ferrocenylthiol Derivatives on Gold. *Langmuir* **2003,** *19* (22), 9542-9544.

29. Lee, L. Y. S.; Sutherland, T. C.; Rucareanu, S.; Lennox, R. B., Ferrocenylalkylthiolates as a Probe of Heterogeneity in Binary Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **2006,** *22* (9), 4438-4444.

30. Cruanes, M. T.; Drickamer, H. G.; Faulkner, L. R., Characterization of Charge Transfer Processes in Self-Assembled Monolayers by High-Pressure Electrochemical Techniques. *Langmuir* **1995,** *11* (10), 4089-4097.

31. Abrantes, L. M.; Kalaji, M.; Viana, A. S., In situ Ellipsometric Study of Redox Induced Orientation of a Short Chained Ferrocenylalkylthiol Monolayer Self-Assembled on Gold. *Russ. J. Electrochem.* **2002,** *38* (1), 39-43.

32. Yao, X.; Wang, J.; Zhou, F.; Wang, J.; Tao, N., Quantification of Redox-Induced Thickness Changes of 11-Ferrocenylundecanethiol Self-Assembled Monolayers by Electrochemical Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. B* **2004,** *108* (22), 7206-7212.

33. Umeda, K.-i.; Fukui, K.-i., Observation of Redox-State-Dependent Reversible Local Structural Change of Ferrocenyl-Terminated Molecular Island by Electrochemical Frequency Modulation AFM. *Langmuir* **2010,** *26* (11), 9104-9110.

34. Camillone, N.; Chidsey, C. E. D.; Liu, G.; Scoles, G., Substrate dependence of the surface structure and chain packing of docosyl mercaptan self-assembled on the (111), (110), and (100) faces of single crystal gold. *J. Chem. Phys.* **1993,** *98* (5), 4234-4245.

35. Camillone, N.; Eisenberger, P.; Leung, T. Y. B.; Schwartz, P.; Scoles, G.; Poirier, G. E.; Tarlov, M. J., New monolayer phases of n-alkane thiols self-assembled on Au(111): Preparation, surface characterization, and imaging. *J. Chem. Phys.* **1994,** *101* (12), 11031-11036.

36. Badia, A. Structure and Dynamics in Self-Assembled Alkylthiol/Gold Monolayers. McGill University, Montreal, 1996.

37. Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H., Stability and Self-Exchange in Alkanethiol Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995,** *117* (50), 12528-12536.

38. Viana, A. S.; Jones, A. H.; Abrantes, L. M.; Kalaji, M., Redox induced orientational changes in a series of short chain ferrocenyl alkyl thiols self-assembled on gold(111) electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2001,** *500* (1-2), 290-298.

39. Watcharinyanon, S.; Moons, E.; Johansson, L. S. O., Mixed Self-Assembled Monolayers of Ferrocene-Terminated and Unsubstituted Alkanethiols on Gold: Surface Structure and Work Function. *J. Phys. Chem. C* **2009,** *113* (5), 1972-1979.

40. Thome, J.; Himmelhaus, M.; Zharnikov, M.; Grunze, M., Increased Lateral Density in Alkanethiolate Films on Gold by Mercury Adsorption. *Langmuir* **1998,** *14* (26), 7435-7449.

41. Shimazu, K.; Yagi, I.; Sato, Y.; Uosaki, K., In situ and dynamic monitoring of the self-assembling and redox processes of a ferrocenylundecanethiol monolayer by electrochemical quartz crystal microbalance. *Langmuir* **1992,** *8* (5), 1385-1387.

42. Norman, L. L. Towards the Nanochemical Actuation and Controled Assembly of Nanomaterials Using Charge-Transfer Reactions in Electroactive Self-Assembled Monolayers. Université de Montréal, Montreal, 2009.

43. Ritchie, R. H., Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Phys. Rev.* **1957,** *106* (5), 874.

44. Powell, C. J.; Swan, J. B., Effect of Oxidation on the Characteristic Loss Spectra of Aluminum and Magnesium. *Phys. Rev.* **1960,** *118* (3), 640.

45. Otto, A., Exitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Phys.* **1968,** *216*, 398-410.

46. Sigal, G. B.; Mrksich, M.; Whitesides, G. M., Effect of Surface Wettability on the Adsorption of Proteins and Detergents. *J. Am. Chem. Soc.* **1998,** *120* (14), 3464-3473.

47. Silin, V.; Weetall, H.; Vanderah, D. J., SPR Studies of the Nonspecific Adsorption Kinetics of Human IgG and BSA on Gold Surfaces Modified by Self-Assembled Monolayers (SAMs). *J. Colloid Interface Sci.* **1997,** *185* (1), 94-103.

48. Fears, K. P.; Creager, S. E.; Latour, R. A., Determination of the Surface pK of Carboxylic- and Amine-Terminated Alkanethiols Using Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir* **2008,** *24* (3), 837-843.

49. Norman, L. L.; Badia, A., Electrochemical Surface Plasmon Resonance Investigation of Dodecyl Sulfate Adsorption to Electroactive Self-Assembled Monolayers via Ion-Pairing Interactions. *Langmuir* **2007,** *23* (20), 10198-10208.

50. Raether, H., *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer: Berlin, 1988; Vol. 111.

51. Wooten, F., *Optical Properties of Solids*. Academic Press: New York, 1972.

52. Pitarke, J. M.; et al., Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Rep. Prog. Phys.* **2007,** *70* (1), 1.

53. Davies, J.; Faulkner, I., Surface Plasmon Resonance - Theory and Experimental Considerations. In *Surface Analytical Techniques for Probing Biomaterial Processes*, Davies, J., Ed. CRC Press, Inc.: United States of America, 1996.

Chapitre 2. L'étalonnage du spectromètre de résonance des plasmons de surface

2.1 Introduction

Depuis les premières démonstrations de l'excitation des plasmons de surface par la méthode de réflexion totale atténuée de lumière en 1968 Kretschmann et Otto[1-2], la spectroscopie de résonance des plasmons de surface (SPR) est devenue une technique populaire pour l'analyse d'interactions biomoléculaires en surface. Aujourd'hui, les utilisateurs peuvent choisir parmi plusieurs instruments disponibles sur le marché (i.e., Biacore, Eco Chimie, GWC Technologies, Reichert, BioNavis, Analytical μ-Systems, Biosensing Instrument, Res-tec, Optrel)[3-4]. Certains instruments utilisent une lentille pour focaliser le faisceau lumineux sur la base du prisme (Figure 2-1). Différents angles d'incidence sont produits simultanément, avec une distribution d'environ 15 degrés. La courbe de réflexion est enregistrée avec un détecteur à barrettes de diode (CCD). L'utilisateur se retrouve ainsi avec des réflectivités exprimés en nombre de pixels du CCD ou en unités d'indice de réfraction (RIU, μRI), suite à une adsorption ou désorption moléculaire. Pour quantifier le recouvrement massique de la matière absorbée en surface, il faut des changements exprimés en angle de résonance des plasmons de surface ($\Delta\theta_{min}$). Pour obtenir des valeurs de θ_{min}, on doit assigner à chaque cellule de l'analyseur CCD une valeur d'angle d'incidence (Figure 2-2).

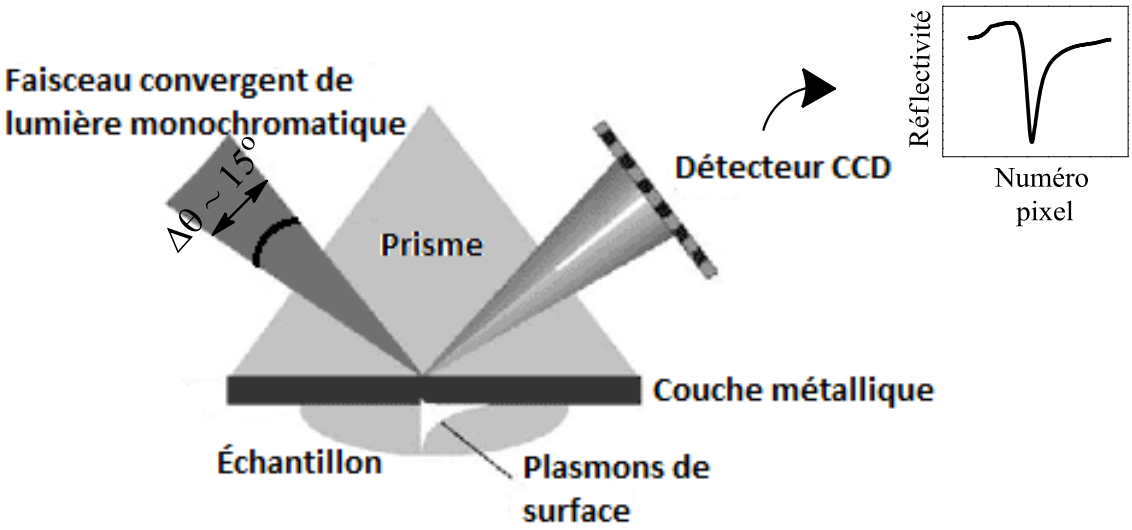

Figure 2-1: Schéma montrant l'utilisation d'une configuration Kretschmann. Les données enregistrées par le détecteur CCD créent une courbe de réflectivité en fonction du nombre de pixels. Schéma reproduit de Reichert. Inc.

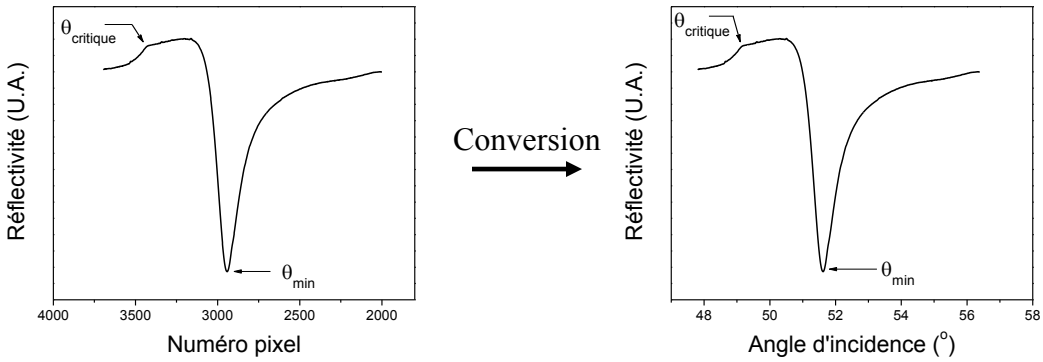

Figure 2-2 : Étape d'ajustement nécessaire pour convertir le spectre de réflectivité en fonction de pixels à la réflectivité angulaire.

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est l'étalonnage du spectromètre SPR (SR 7000, Reichert Inc.) pour définir une relation angulaire entre la position de la lumière réfléchie sur le CCD et son angle d'incidence. La calibration est effectuée en mesurant les positions correspondant à la réflexion totale interne ($\theta_{critique}$) et à la résonance des plasmons

de surface (θ_{min}) pour une surface d'or en contact avec des solutions aqueuses d'éthylène glycol (EG) de différentes concentrations. L'EG a été choisi pour sa bonne miscibilité avec l'eau et parce qu'il n'adsorbe pas sur l'or, ce qui permet de suivre uniquement la variation des positions de $\theta_{critique}$ et θ_{min} avec l'indice de réfraction (*n*) de la solution d'EG. Par la suite, en utilisant le modèle de multiples couches de Fresnel, les valeurs expérimentales de $\theta_{critique}$ et θ_{min} exprimées en nombre de pixels sont converties en angles. La relation pixel-angle d'incidence obtenue avec $\theta_{critique}$ est comparée avec celle pour $\theta_{min.}$ Les avantages d'utiliser $\theta_{critique}$ pour la calibration de la réponse du spectromètre seront discutés par la suite.

2.2 Partie expérimentale

2.2.1 Préparation des surfaces et solutions

2.2.1.1 Nettoyage des plaquettes de verre avant l'évaporation

Des plaquettes de verre de type B270 (Esco Products, Inc., Oak Ridge, NJ) préalablement coupées à une dimension de 1,2 cm par 2,2 cm sont nettoyées par un traitement « piranha ». Ce traitement consiste à tremper les plaquettes de verre dans une solution 1:3 (v/v) H_2O_2 30% / H_2SO_4 (American Chemicals LTD., Montréal) pour une durée de 5 min (puis la plaque est retournée pour un autre 5 min d'exposition) est et ensuite à les rincer abondamment avec de l'eau déionisée provenant d'un système Milli-Q Gradient (résistivité = 18,2 MΩ·cm, Millipore, Bedford, MA) suivi de l'éthanol anhydre. Étant donné que la solution piranha peut réagir violemment avec de nombreux produits organiques, il est recommandé de ne pas laisser de produits organiques sous la hotte durant ce lavage.

2.2.1.2 Évaporation de la couche d'or (Au)

Une fois que les plaquettes de B270 sont nettoyées et séchées par un jet d'azote, une couche d'or (48 nm) est déposée à l'aide d'un évaporateur thermique de métaux de modèle VE-90 muni d'une microbalance à cristal de quartz (Thermionics Vacuum Products, Port Townsend, WA) permettant de mesurer la quantité de métal déposée. Afin d'assurer que la couche d'or puisse bien adhérer sur la plaquette de verre, une couche mince de titane (1,2 nm) est déposée avant la déposition de l'or. L'évaporation est débutée à une pression de base de $3 \cdot 10^{-7}$ Torr. La couche de titane (99,99%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA) est déposée à une vitesse d'évaporation de 0,1 Å/s et celle d'or (99,99%, Kitco) à 1,1 Å/s.

2.2.1.3 Préparation de la solution de calibration

Une série de solutions contenant ~ 4 à 52 % (en poids) d'éthylène glycol où l'indice de réfraction varie de 1,33 à 1,38 est préparée en utilisant de l'éthylène glycol anhydre (99,8 %, Sigma-Aldrich, Inc., St-Louis, MO) et l'eau déionisée. La gamme de concentration a été

choisie pour ne pas dépasser la limite de détection de l'indice réfraction (*n*) par le réfractomètre SPR utilisé.[5] L'indice de réfraction des solutions d'EG est mesuré à 20 ºC et λ = 589 nm à l'aide d'un réfractomètre digital de AR2000 (Leica) préalablement calibré avec de l'eau pure. Les valeurs mesurées ont été vérifiées avec des valeurs de référemce[6]. Par la suite, les valeurs de *n* mesurées ont été converties à λ = 780 nm et à 20 ºC à l'aide d'un logiciel de calcul (Michael Reimer, Reichert, Inc.) basé sur des formules de dispersion de longueur d'onde et de la température pour les solutions aqueuses de saccharose afin de pouvoir servir pour la simulation des données SPR. Le saccharose s'apparente beaucoup au éthylène glycol, la similitude de dispersion dans ces deux solutions paraît évidente, puisque les facteurs de correction pour passer de λ = 589 nm à λ = 780 nm sont de l'ordre d'environ 1,004.

2.2.2 Instrumentation

Pour ce travail, l'appareil utilisé est un réfractomètre SPR (SR 7000, Reichert, Inc.). Il possède une configuration Kretschmann. Le schéma de cet appareil est montré à la Figure 2-3. Sur ce schéma, il est possible de voir que la lumière est émise à partir d'un émetteur GaAlAs (bande d'émission à λ = 780 nm) ayant une puissance de 15 mW. Cette lumière d'incidence est polarisée par un polariseur (p) puis passe à travers 1) un filtre à bande passante de 10 nm, 2) un collimateur optique et 3) une lentille focalisante. Cette lumière polarisée P est ensuite dirigée vers un prisme de saphir placé en dessous de l'échantillon. Le faisceau de lumière incidente frappe la surface d'or du côté divergent du point focal. Un liquide d'immersion huileux de type A (*n* = 1,515, Cargille, Inc., Cedar Grove, NJ) est utilisé pour coupler optiquement le prisme et le verre de l'échantillon. La lumière totalement réfléchie à l'interface Au/solution est enregistrée par le détecteur CCD linéaire de 3696 pixels. Pour permettre de contrôler la température à l'interface Au/solution, l'appareil est équipé d'un dispositif de Peltier. L'expérimentateur peut choisir une température entre 10 et 90 °C (± 0,015°C) selon ses besoins.

De plus, l'instrument est équipé d'une cuve à flux continu, d'un port d'injection, d'un port comprenant 6 valves de sélection de solvant et d'une pompe à seringue (PHD 2000, Harvard Apparatus). Cela permet de maintenir une vitesse d'écoulement constante d'analyte sur la surface d'or.

Une interface LabVIEW (SR 7000 Alpha Instrument v2.24, National Instruments) est utilisée pour l'acquisition des données.

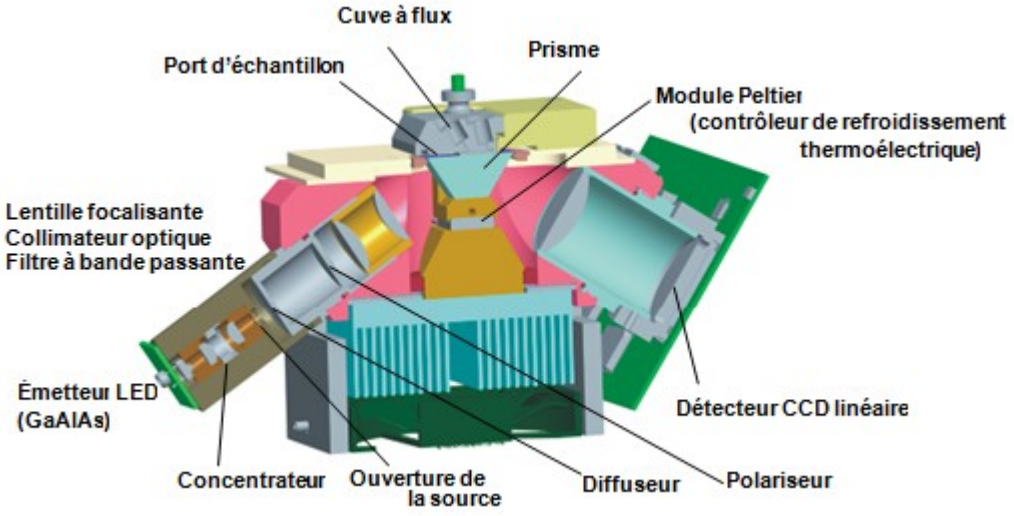

Figure 2-3: Schéma du réfractomètre SR7000 de Reichert Inc.. Un faisceau de lumière divergent et un détecteur CCD permettent la mesure de l'intensité de la lumière réfléchie pour une plage d'angles d'incidence allant de 48° à 66°. (Source Tom Ryan, Reichert Inc.)

2.2.3 Acquisition des données

Le substrat d'or est rincé à l'éthanol anhydre (Commercial Alcohols, Canada) et séché à l'azote avant de le mettre dans le port à échantillon du réfractomètre. Une première lecture du détecteur CCD (option « Array scan » dans le logiciel) est effectué dans l'air à 20 °C avant de faire circuler de l'eau pure sur la surface d'or nu. Pour pouvoir obtenir une ligne de base stable, la vitesse d'écoulement est gardée constante (300 μL/min). Un deuxième

balayage dans l'eau est effectué par la suite. L'étude du changement de la position de θ_{min} (en pixel) est réalisée en augmentant progressivement la concentration massique d'EG en contact avec la surface d'or. Entre chaque injection de solution d'EG, l'eau pure est circulée à travers la cellule pour retourner au signal de base. Deux injections par solution sont effectuées afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Pour une solution de concentration donnée, dans le mode cinétique, le détecteur identifie la valeur θ_{min} grâce à des courbes SPR générées à chaque trois secondes. Une fois la position de ce θ_{min} devenue stable, nous enregistrons une courbe SPR complète.

2.2.4 Analyses des données

Avant d'analyser les données enregistrées, il faut tout d'abord effectuer certains ajustements. Le spectre SPR enregistré est une courbe de l'intensité de la lumière réfléchie en fonction de l'angle d'incidence (initialement exprimé en nombre de pixel). Une première courbe SPR est mesurée à l'air et sert comme spectre de référence (Figure 2-4a courbe ○). Cette courbe a été normalisée (courbe de réflectivité angulaire exprimée en pixel) lorsque les données sont générées par la fonction « array scan » du logiciel. La courbe SPR mesurée en solution a été normalisé en la divisant par la courbe de référence normalisée obtenue dans l'air (Figure 2-4a courbe ---). Cela permet d'obtenir une courbe SPR représentative de la solution analysée (Figure 2-4 a ligne solide noire). La position de l'angle critique ($\theta_{critique}$) sur la courbe SPR est déterminée en faisant une dérivée première (Figure 2-4c) de la portion de la courbe encerclée en rouge (Figure 2-4a). On remarque que pour réduire le bruit de fond sur le spectre expérimental, une fonction de lissage à 5 points a été appliquée pour faciliter la détermination de $\theta_{critique}$ (Figure 2-4b). Cette fonction de lissage ne change pas la position angulaire critique. Par ailleurs, les valeurs de θ_{min} du spectre SPR sont déterminées par le fit Gaussien du logiciel Origin. Afin de convertir ces valeurs de θ_{min} et $\theta_{critique}$ expérimentales (pixel) en angle d'incidence (degré), des courbes SPR sont générées avec le modèle de Fresnel et les paramètres du tableau 2-1 (logiciel Winspall, version 2.20, Max-Planck Institut für Polymerforschung).

Tableau 2-1. Les paramètres et le modèle de couches utilisés pour générer des courbes de réflectivité angulaire en fonction de la constante diélectrique de la solution d'éthylène glycol. [a] La constante diélectrique complexe d'un métal est $\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i$ où $\varepsilon_r = n^2 - k^2$ et $\varepsilon_i = 2nk$.

Couches	Medium	ε_r	ε_i	*d* (nm)
1	Prisme saphir	3.1002	0	∞
2	Couche de titane	-3.2694[b]	18.306[b]	1.2
3	Couche d'or	-25.1187[c]	1.5362[c]	48
4	Solution aqueuse d'éthylène glycol (0 – 52.02 % en masse)	1.7635 – 1.8989	0	∞

[a] Toutes les courbes de réflectivité angulaire sont générées avec : i) un intervalle d'angle d'incidence de 47 à 56°, ii) 1660 points, iii) un prisme de géométrie hémicylindrique* et λ=780 nm. **Il est à noter que le trajet du faisceau lumineux à travers le prisme de forme trapézoïdal utilisé pour notre appareil SPR est équivalent à une géométrie hemicylindrique.*
[b] Constante diélectrique tirée de Palik[7]
[c] Valeurs déterminées par éllipsométrie (M-2000V ellipsometer, J.A. Woollam Co., Inc.).

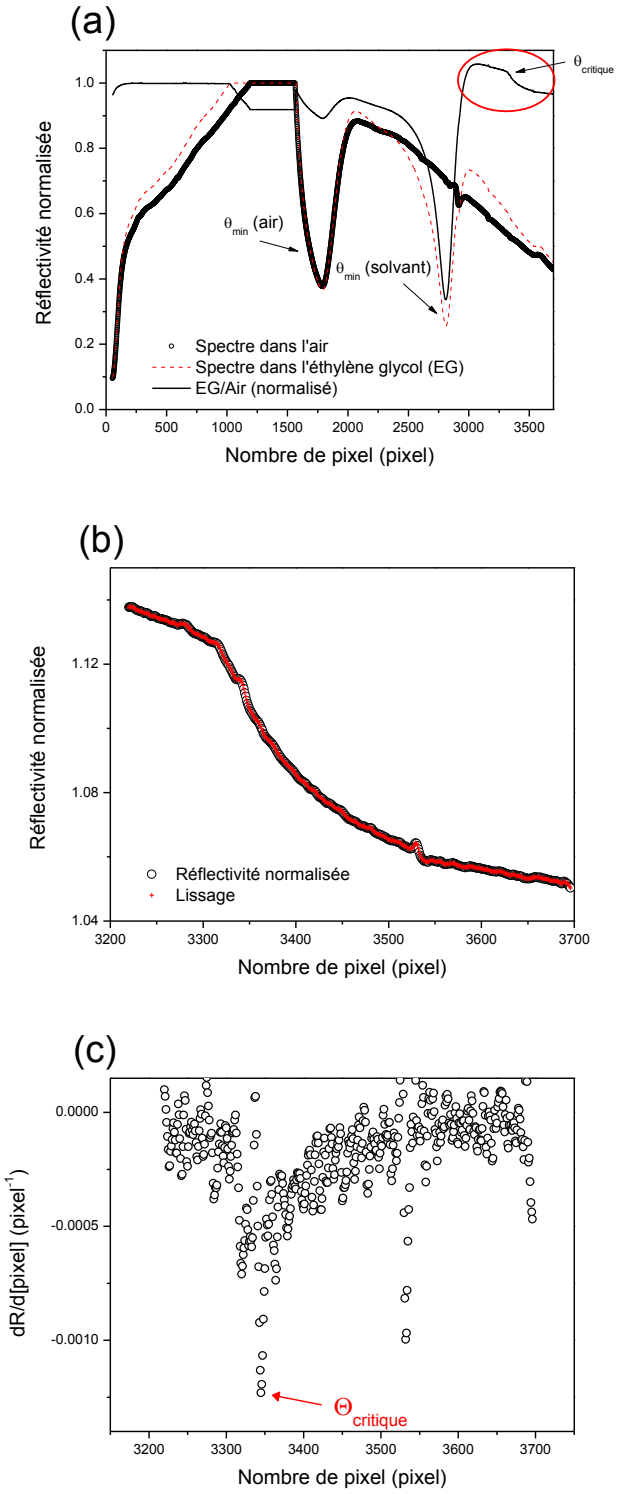

Figure 2-4 : (a) Exemple d'une courbe expérimentale « array scan » corrigée (réflectivité en fonction du nombre de pixel) pour une solution d'EG 16.01%. (b) Région entourée en A représentant la position angulaire critique ($\theta_{critique}$). (c) La dérivée première de la courbe en B ayant subi un lissage mathématique.

2.3 Discussion des résultats

Pour effectuer la calibration du réfractomètre utilisé dans les travaux de recherche de ce mémoire, le changement de l'angle de résonance, exprimé en nombre de pixels, est mesuré lors d'injections successives de solutions d'éthylène glycol de concentration croissante sur des plaques d'or (Figure 2-5a). Ce changement de pixel est dû à un changement d'indice de réfraction entre les deux solutions. De même, un décalage de la position angulaire critique ($\theta_{critique}$) et minimale (θ_{min}) est observé pour différentes concentrations d'éthylène glycol (Figure 2-5b).

En traçant un graphique des positions angulaires minimale et critique en fonction de la constante diélectrique (ε_s) pour les différentes solutions d'EG-eau, il est possible de remarquer qu'on obtient une excellente régression linéaire ($R \geq 0{,}997$) dans le cas de $\theta_{critique}$ ainsi que pour θ_{min} (Figure 2-6a). Toutefois, la pente des deux droites diffère, celle de $\theta_{critique}$- ε_s étant -3705 ± 55 pixels et celle de θ_{min}- ε_s de -4241 ± 35 pixels. D'autre part, les courbes de réflectivité simulées démontrent une même relation linéaire entre θ_{min} et $\theta_{critique}$ et la constante diélectrique (Figure 2-6b). En comparant les deux droites pour les données expérimentales et simulées, on aperçoit une plus grande pente pour la droite de θ_{min}- ε_s (22,409º) par rapport à celle de $\theta_{critique}$- ε_s (18,806º). Il est important de noter que selon la configuration du spectromètre utilisé, des angles d'incidence plus élevés correspondent à un nombre de pixels plus petits. Ceci explique pourquoi les positions expérimentales θ_{min} et $\theta_{critique}$ diminuent en fonction de constantes diélectriques de l'éthylène glycol (Figure 2-6a) mais celles calculées augmentent (Figure 2-6b).

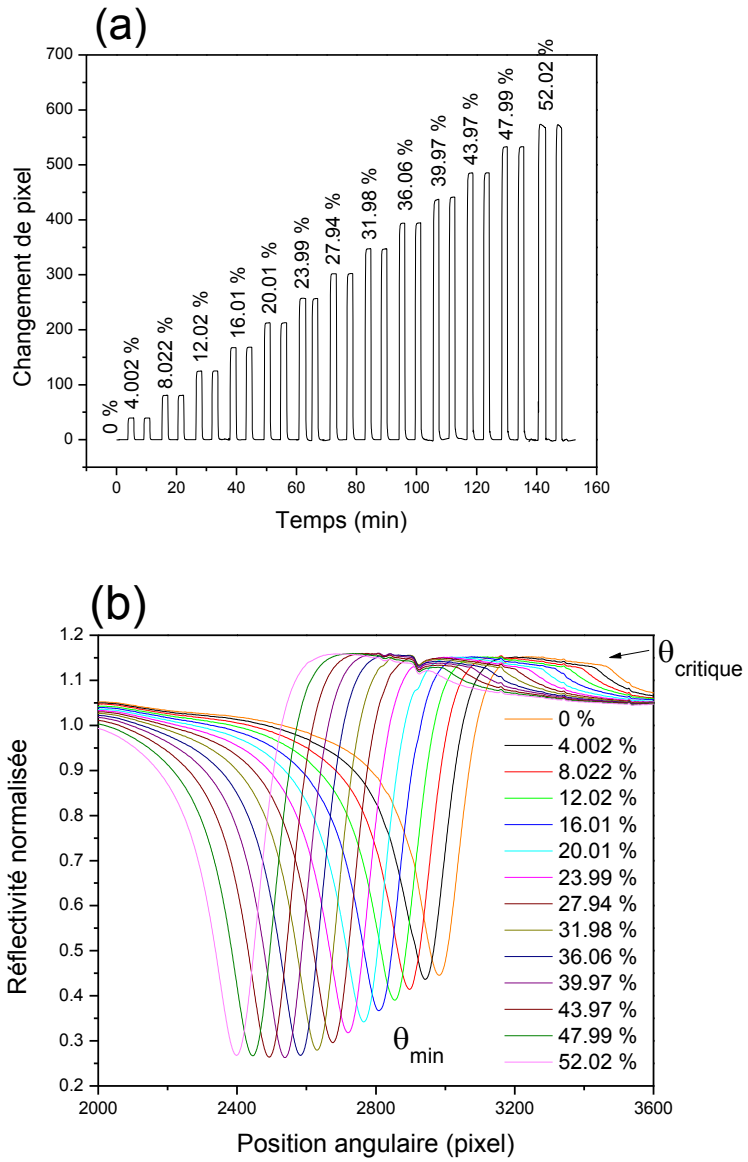

Figure 2-5 : (a) Changement de pixel en temps réel suite à des injections de solutions d'EG de concentration croissante. (b) Spectres SPR enregistrés pour des solutions aqueuses contenant différents pourcentages massiques de l'éthylène glycol. Les constantes diélectriques des solutions d'EG-eau à 20 °C et λ=780 nm sont : 1.7636 (0%), 1.7691 (4.0020%), 1.7796 (8.0220%), 1.7896 (12.020%), 1.8002 (16.010%), 1.8109 (20.010%), 1.8214 (23.990%), 1.8315 (27.940%), 1.843 (31.980%), 1.8538 (36.060%), 1.8645 (39.970%), 1.8758 (43.970%), 1.8877 (47.990%) et 1.8989 (52.020%).

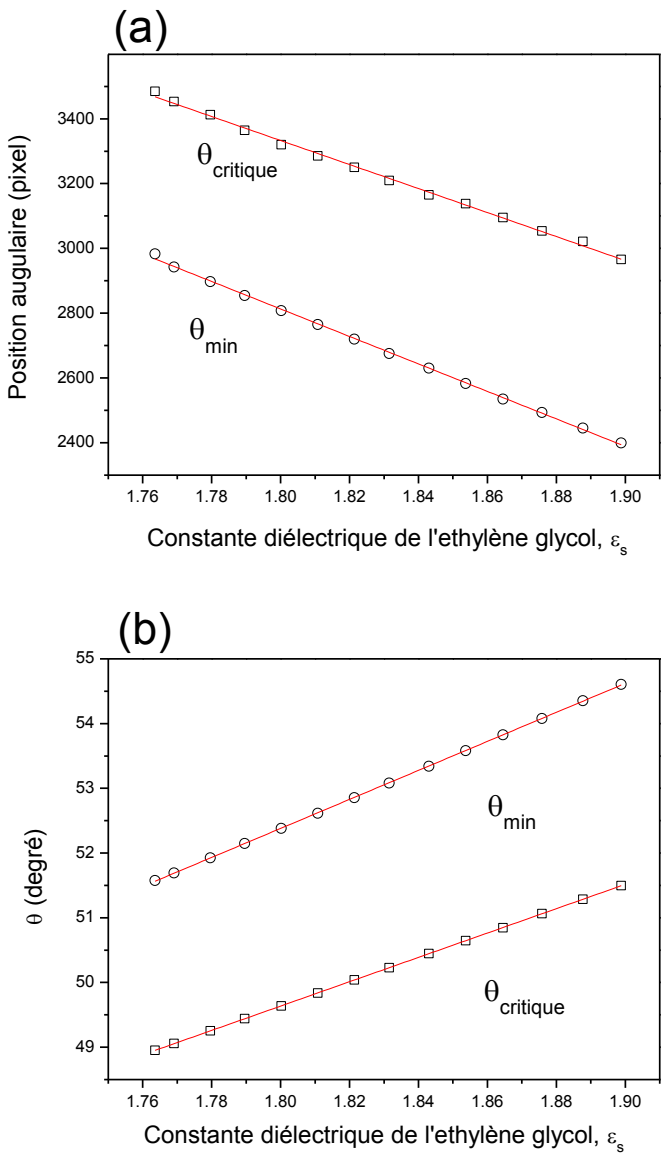

Figure 2-6 : (a) Données expérimentales de la position de $\theta_{critique}$ et de θ_{min} (en pixel) en fonction de la constante diélectrique de la solution aqueuse d'éthylène glycol en contact avec le substrat d'or nu à 20°C. Les équations de la régression linéaire sont $\theta_{critique}$: $\theta = (-3705 \text{ pixels}\cdot\varepsilon_s) + 10002$ pixels (R=0.99712) et θ_{min} : $\theta = (-4241 \text{ pixels}\cdot\varepsilon_s) + 10447$ pixels (R=0.99912). (b) Valeurs simulées de $\theta_{critique}$ et de θ_{min} en fonction de ε_s utilisant le modèle Fresnel à quatre couches et les paramètres énumérés au tableau 2-1. Les équations des régressions linéaires sont : $\theta_{critique} = (18.806°\cdot\varepsilon_s) + 15.785°$ et $\theta_{min} = (22.409°\cdot\varepsilon_s) + 12.044°$.

Les pentes obtenues en portant l'angle critique et l'angle minimal en fonction de la constante diélectrique de EG-eau diffèrent légèrement. Il faudra donc prendre soin de choisir la meilleure relation. Sur la figure 2-7a, plusieurs courbes de réflectivité angulaire ont été simulées selon différentes valeurs de constante optique de l'or publiées dans la littérature (en différents pointillés) et mesurée en laboratoire (en ligne solide). Il est possible de voir que la valeur de θ_{min} varie pour différentes constantes optiques de l'or. À l'inverse, la valeur de $\theta_{critique}$ est indépendante de la présence d'une couche de métal déposé (dans le cas du prisme nu) et dépend uniquement de la constante diélectrique de la solution étudiée (Figure 2-7b). Somme toute, la valeur de $\theta_{critique}$ semble être un bon choix pour faire la conversion de pixel en degré car elle ne nécessite ni la connaissance de l'épaisseur et ni celle de la constantes optiques de la couche métallique, qui peuvent varier d'un laboratoire à l'autre.

L'équation permettant de convertir la position angulaire expérimentale (exprimée en pixels) en angle d'incidence est déterminée en comparant les données simulées selon le modèle de Fresnel avec celles obtenues expérimentalement pour chaque valeur de constante diélectrique (Figure 2-8). Si on se base sur $\theta_{critique}$, l'équation obtenue est θ = (-0.00506°/pixel· nombre de pixel) + 66.506° et si on se base sur θ_{min}, θ = (-0.00528°/pixel· nombre de pixel) + 67.230°. Les deux droites obtenues sont linéaires et possèdent une bonne constante de corrélation ($R \geq 0{,}997$). Une deuxième analyse est effectuée pour générer une troisième équation de conversion, cette fois-ci, en utilisant des constantes optiques d'or différentes de celles mesurées par ellipsométrie (ε_{Au}= -20.61+i1.27)[8] lors des simulations Fresnel. Cette troisième équation de conversion est la suivante : θ = (-0.0055°/pixel· nombre de pixel) + 68.560° qu'on nommera θ_{min_AU8}. La figure 2-9 compare les positions angulaires critiques du spectre SPR converties selon les différentes équations de conversion avec celles calculées par la simulation Fresnel. On peut constater que la meilleure correspondance est obtenue avec la constante diélectrique complexe de l'or mesurée par éllipsométrie. Il y a une différence absolue moyenne de 0,03 ± 0,03º entre $\theta_{critique}$ expérimental (déterminé par conversion avec la position de $\theta_{critique}$) et $\theta_{critique}$ calculé. Cette variation correspond à une incertitude de ± 0,0006 unité d'indice de réfraction. La conversion effectuée avec la position de θ_{min} donne une plus grande différence, i.e., 0,05 ±

0,03º. De plus, les positions angulaires critiques déterminées via θ_{min_AU8} diffèrent beaucoup de celles obtenues par modélisation (0,64 ± 0,08 º).

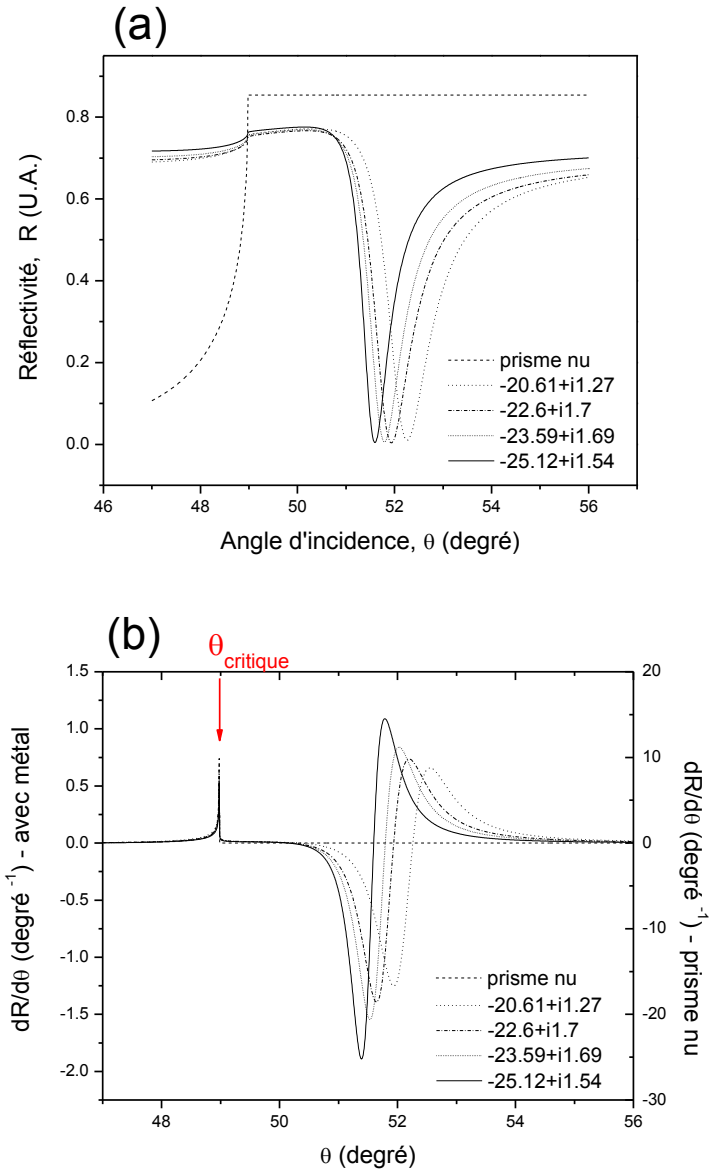

Figure 2-7 : (a) Courbes de réflectivité angulaire simulées pour un prisme de saphir hémicylindrique en contact avec l'eau pure (ε_s= 1.76358) : prisme nu (ligne tiret) et avec 1.2 nm Ti / 48 nm Au donc ε_{Au}[8]= -20.61+i1.27 à λ = 756 nm (ligne pointillé), ε_{Au}[9]= -22.6+i1.7 à λ = 775 nm (ligne tiret et pointillé), ε_{Au}[7]= -23.59+i1.69 à λ = 775 nm (ligne avec petit pointillé) ou ε_{Au}= -25.12+i1.54 (ligne solide). Notez que les courbes pour le prisme revêtu de métal ont été générées en utilisant le modèle Fresnel à quatre couches figurant dans le tableau 2-1 et des valeurs publiées de constante diélectrique de l'or (λ=756 ou 775 nm). (b) La dérivée première des courbes de réflectivité angulaire en a. $\theta_{critique}$ = 48.953°.

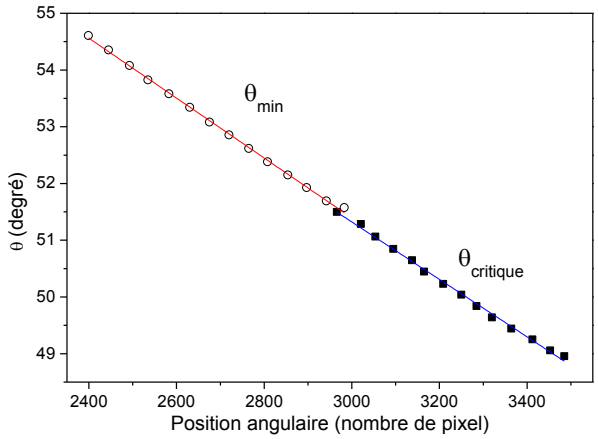

Figure 2-8 : Valeurs de θ_{min} (en degrés) vs. θ_{min} (en pixels) et de $\theta_{critique}$ (en degrés) vs. $\theta_{critique}$ (en pixels). Notez que les valeurs de θ_{min} et $\theta_{critique}$ exprimées en degrés ont été calculées en utilisant le modèle Fresnel et celles de θ_{min} et $\theta_{critique}$ exprimées en nombre de pixels ont été obtenues à partir des spectres SPR effectués dans les solutions d'EG-eau. Les équations de la régression linéaire sont θ_{min} : θ = (-0.00528°/pixel· nombre de pixel) + 67.230° (R=0.99885) et $\theta_{critique}$: θ = (-0.00506°/pixel· nombre de pixel) + 66.506° (R=0.99701).

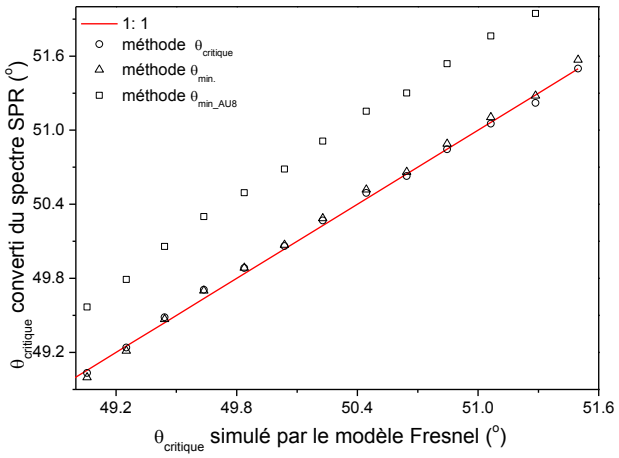

Figure 2-9 : Comparaison des positions angulaires critiques obtenues par le modèle Fresnel (ligne rouge) et valeurs expérimentales de spectre SPR converties en angle d'incidence : (○) en utilisant l'équation de $\theta_{critique}$, (Δ) en utilisant l'équation de θ_{min} (avec ε_r = -25,1187 et ε_i = 1,5362 mesurées par éllipsométrie (Tableau 2-1 et Figure 2-8) et (□) en utilisant l'équation de θ_{min_AU8} (avec ε_r = -20,61 et ε_i = 1,27 tirés de Johnson et Christy[8]). Noter que l'équation de conversion de θ_{min_AU8} : θ = (-0.0055°/pixel· nombre de pixel) + 68.560°.

En résumé, après avoir effectué une comparaison des deux méthodes ($\theta_{critique}$ et θ_{min}) de conversion pour quatorze différentes compositions en masse d'EG-eau, le meilleur choix s'avère être celui obtenu par la valeur de $\theta_{critique}$. En effet, les positions angulaires critiques déterminées par cette dernière, concordent bien avec celle obtenue par simulation. Quant à celle générée par θ_{min}, on voit que les données suivent bien la droite de simulation puisque nous avons pris le soin de déterminer les constantes optiques de l'or par éllipsométire. En théorie, la valeur de $\theta_{critique}$ ne dépend ni de l'épaisseur du métal déposé ni des constantes optiques du métal utilisé. Il suffit de connaître la constante optique du prisme utilisé (qui est généralement facile à obtenir via le manufacturier) ainsi que l'indice de réfaction de la solution d'analyte étudiée (qui est mesurable par réfractométrie). Si le choix de l'angle de conversion est attribué à θ_{min}, il faut mesurer l'épaisseur et les constantes optiques de la couche de métal utilisée par éllipsométrie et s'assurer que la déposition du métal soit reproductible. Un choix inapproprié des constantes optiques peut entraîner de sérieuses déviations (voir θ_{min_AU8} de la figure 2-9).

2.4 Conclusions

La nécessité pour convertir le changement angulaire de pixel en degré pour les spectres SPR pour certains réfractomètres SPR est primordiale. En effet, cette conversion est nécessaire afin de pouvoir quantifier la masse de matière adsorbée en surface ou les changements d'épaisseur induits par des conditions externes (par exemple, un potentiel appliqué). L'étalonnage de la réponse du réfractomètre SR 7000 donne un changement de pixel qui correspond à 0.00506° (pente de $\theta_{critique}$ du graphique 2-8). Cette valeur sera utilisée comme le facteur de conversion afin de convertir le pixel en angle. Bien qu'une équation de conversion puisse être obtenue par simulation de l'angle minimum θ_{min}, cette équation est applicable seulement si les propriétés de la couche métallique sont connues (i.e., épaisseur et constante diélectrique complexe). En conclusion, pour obtenir un bon étalonnage, la conversion par l'angle critique est plus appropriée car elle donne une plus petite erreur et est indépendante des propriétés de l'échantillon.

2.5 Références

1. Kretschmann, E.; Reather, H., Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light. *Z. Naturforsch.* **1968,** *A23*, 2135-2136.

2. Otto, A., Exitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Phys.* **1968,** *216*, 398-410.

3. Zubritsky, E., Product Review: New choices for SPR. *Anal. Chem.* **2000,** *72* (7), 289 A-292 A.

4. Mukhopadhyay, R., Surface plasmon resonance instruments diversify. *Anal. Chem.* **2005,** *77* (15), 313 A-317 A.

5. Instruments, R. A., AR7 Series Refractometers : Fully automatic; Peltier temperature controlled; and superior ease of use. Reichert, I., Ed. Depew, 2005.

6. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics; 85th edition*. CRC Press: Boca Raton, 2004-2005.

7. Palik, E. D., *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press ed.; Orlando, 1985; Vol. 1.

8. Johnson, P. B.; Christy, R. W., Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972,** *6* (12), 4370.

9. Innes, R. A.; Sambles, J. R., Optical characterisation of gold using surface plasmon-polaritons. *J. Phys. F: Met. Phys.* **1987,** *17*, 277.

Chapitre 3. Étude de monocouches de ferrocenylalcanethiolates par l'E-SPR

3.1 Introduction

Des études par ellipsométrie et spectroscopie de résonance des plasmons de surface (SPR) rapportent que l'oxydation électrochimique de monocouches auto-assembleés (SAMs) de ferrocénylalcanethiolates sur or (FcRSAu) induit une augmentation de l'épaisseur de couche, *d*, allant de 0,09 à 0,3 nm.[1-4] D'autres études spectroélectrochimiques (FT-IRRAS, SNIFTIRS et FT-SERS) effectuées sur différentes SAMs ($FcC_{11}SAu$, $FcCOOC_{11}SAu$, $Fc(CO)C_{2\text{-}9}SAu$, $Fc[(CO)C_5SAu]_2$, $FcC_4COOC_{3\text{-}11}SAu$) suggèrent que cette augmentation d'épaisseur est due à un changement d'orientation moléculaire induit par le pairage des ferrocéniums avec des contre-ions. Deux types de réorientation ont été proposés (Figure 3-1) : (a) un redressement des chaînes alkyles de la SAM vers la normale[5] ou (b) une rotation du groupement ferrocène terminal[3]. Si on prend 45° comme valeur d'angle d'inclinaison des chaînes alkyles pour une SAM $FcC_{11}SAu$ (d = 1,8 nm) à l'état réduit[6], un redressement complet (cas extrême) des chaînes vers la normale lors de l'oxydation du ferrocène donnerait un changement d'épaisseur, Δd, d'environ 0,7 nm. Par contre, une réorientation du groupement ferrocène (distance cyclopentadiène-cyclopentadiène = 0,33 nm et diamètre du cyclopentadiène = 0,39 nm) mènerait à un changement maximal de seulement 0,06 nm.[3] La sensibilité de la SPR ($\Delta d \approx$ 0,1-0,2 nm pour une couche organique d'indice de réfraction entre 1,45 et 1,50) est suffisante pour détecter ces changements d'épaisseur subtils. De plus, on s'attend à ce que Δd associé au redressement des chaînes alkyles (Figure 3-1a) varie avec la longueur de chaîne, mais que la rotation du ferrocène terminal (Figure 3-1b) donne un Δd qui est indépendant de la longueur de chaîne. Il sera donc possible de différencier entre ces deux types de réarrangements proposés (Figure 3-1a vs. 3-1b) via des mesures SPR.

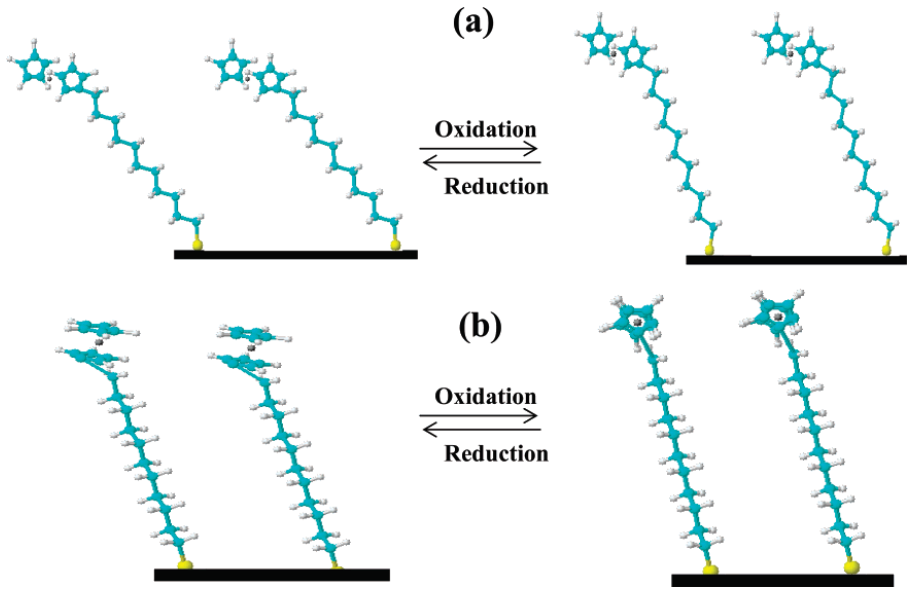

Figure 3-1 : Schéma montrant les deux réarrangements moléculaires proposés lors de l'oxydation d'une monocouche de ferrocénylalcanethiolate : (a) une diminution de l'angle d'inclinaison des chaînes alkyles par rapport à la normale (b) une rotation du groupement ferrocène terminal. Figure tirée de Yao *et al.*[4]

Dans ce chapitre, les changements d'épaisseur de SAMs de ferrocénylalcanethiolates (FcC_nSAu) lors de l'oxydation électrochimique dans le perchlorate de sodium sont quantifiés par SPR couplée avec l'électrochimie (E-SPR). Les effets de la longueur de chaîne alkyle (n = 6, 8, 12 et 14) et du taux de recouvrement en ferrocène (SAMs mixtes $FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$) sont caractérisés pour identifier le type de réorientation moléculaire induite par l'oxydation électrochimique du ferrocène au ferrocénium (Fc^+) et le pairage du ferrocénium avec un contre-ion perchlorate (Figure 3-2). L'épaisseur, l'organisation et les propriétés électrochimiques des SAMs de FcC_nSAu sont comparées. Par la suite, l'analyse *in-situ* de l'oxydation et de la réduction des SAMs est effectuée par l'E-SPR. Il est à noter que nous avons choisi le perchlorate de sodium comme électrolyte parce que les anions ClO_4^- s'associent fortement (stoechiométrie 1:1) avec les cations ferrocéniums électrogénérés. Ce pairage stabilise la forme oxydée de la SAM (Figure 3-2).[7-8] Ensuite, une étude E-SPR a été réalisée en modulant le recouvrement de ferrocènes à la surface par le biais de monocouches mixtes binaires de 12-ferrocényldodécanethiolate et 11-undécanethiolate ($FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$). L'existence de domaines de ferrocènes agrégés et

isolés au sein des SAMs mixtes permet de mieux caractériser le type de réorientation impliquée dans le processus d'oxydation.

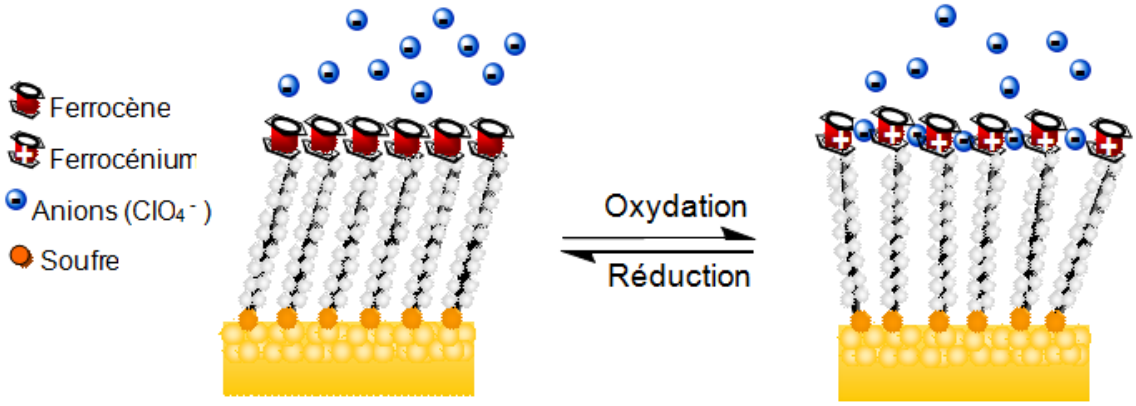

Figure 3-2 : Schéma illustrant le pairage d'anions ClO_4^- avec les ferrocéniums de la SAM oxydée.

3.2 Partie expérimentale

3.2.1 Préparation des échantillons

3.2.1.1 Synthèse des ferrocénylalcanethiols

Les ferrocénylalcanethiols ($Fc(CH_2)_6SH$, $Fc(CH_2)_8SH$, $Fc(CH_2)_{12}SH$ et $Fc(CH_2)_{14}SH$ où Fc = $(C_5H_5)_2$-Fe) utilisés pour la préparation des monocouches auto-assemblées sur substrats d'or ont été synthétisés par Lana Norman (Ph.D, Université de Montréal, 2009) selon la méthode proposée par Creager et Rowe[9] (Figure 3-3). Les ferrocénylalcanethiols synthétisés ont ensuite été purifiés par chromatographie flash sur gel de silice (hexane/ acétate éthyle 99:1 v/v). L'absence d'impuretés et l'identité de chaque produit ont été vérifiées par RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$).

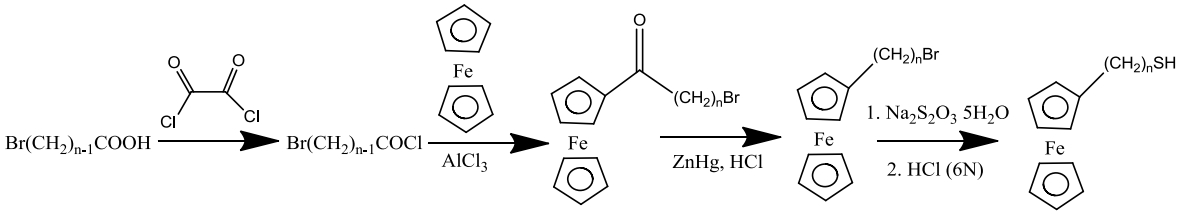

Figure 3-3 : Schéma montrant les étapes effectuées pour la synthèse de ferrocénylalcanethiol.

3.2.1.2 Nettoyage de verreries

Tous les vials et les contenants servant à l'incubation des subtrats d'or ont été lavés dans un bain à ultrasons (Branson) chauffé à 45 ºC pendant 15 minutes dans différentes solutions selon l'ordre suivant : i) mélange (1 : 1) chloroforme (American Chemicals LTD., Montréal) : éthanol 95% chaud, ii) solution Hellmanex II 2% (Hellma Wordlwide), iii) eau Milli-Q et éthanol 95%. Ensuite, les contenants sont rincés avec l'éthanol et séchés à l'azote (pureté 5.1).

3.2.1.3 Préparation de monocouches auto-assemblées de ferrocénylalcanethiols (FcC_nSAu)

Les monocouches de ferrocénylalcanethiolates de longueurs de chaînes différentes ont été préparées par déposition passive, c'est-à-dire qu'une fois les plaquettes d'or sorties de l'évaporateur, elles sont immédiatement incubées dans une solution de ferrocénylalcanethiol de 1 mM. Toutes les solutions de ferrocénylalcanethiol ont été préparées dans un mélange 1 : 4 (vol./vol.) de THF (≥ 99,9 %, Sigma-Aldrich, Inc., St-Louis, MO) et d'éthanol anhydre. La durée d'incubation est d'un minimum de 12 heures. Il est à noter que le rinçage par le mélange THF : éthanol (1 : 4) suivi de l'éthanol pur avant l'analyse assure que tous les thiols non-adsorbés soient bien enlevés de la surface de l'or.

3.2.1.4 Préparation de monocouches binaires de 12-ferrocényldodécanethiolate / 11-undécanethiolate ($FcC_{12}SAu$/ $C_{11}SAu$)

Le processus de préparation des monocouches mixtes est très similaire à celui des monocouches de ferrocénylalcanethiolates. Des solutions de 0 à 100 % mol. de 12-ferrocényldodécanethiol ont été préparées en mélangeant des volumes appropriés de FcC12SH 1 mM dans 1 :4 THF/EtOH et de 11-undécanethiol 1 mM ($C_{11}SH$, 98%, Aldrich Chem Co., Milwaukee, WI) dans l'éthanol anhydre. La concentration totale de thiol est gardée fixe à 1 mM.

3.2.1.5 Électrolyte de support

L'électrolyte utilisé tout au long de ce chapitre est une solution aqueuse de perchlorate de sodium. Cette solution aqueuse (pH = 1.92, $n_D^{20^\circ C}$ = 1.3340) est préparée pour obtenir une concentration finale de 0,10 M de perchlorate de sodium (99+ %, Acros Organic, New Jersey) et 0,010 M d'acide perchlorique (70%, American Chemicals LTD., Montréal). Le fait d'acidifier l'électrolyte permet d'atténuer la nucléophilicité des anions dans le but d'empêcher l'attaque nucléophile et la décomposition du groupement ferrocène oxydé (Fc^+) lors des mesures électrochimiques.[10] Avant une expérience d'électrochimie, la solution de perchlorate de sodium a été dégazée avec du N_2 (g) pour une durée de 20 minutes afin de minimiser la présence de l'oxygène.

3.2.2 Méthodes instrumentales

3.2.2.1 Mesures électrochimiques

La cellule électrochimique utilisée est une cellule à 3 électrodes en téflon (Figure 3-4) qui comprend une électrode de référence Ag/AgCl (3M NaCl, Bioanalytical Systems, Lafayette, IN), une électrode auxiliaire de platine (99,95% , Alfa-Aesar, Ward Hill, MA) et une électrode de travail (une plaquette de verre B270 recouverte d'un film d'or modifié avec une SAM). Un pont est aussi ajouté pour isoler l'électrode de référence du contact direct avec l'électrolyte de support dans le but d'éviter la contamination d'ions chlorure durant l'analyse électrochimique.[4] La cellule électrochimique est muni d'un *O-ring* (Parker Seals, Lexington, KY) afin d'empêcher une fuite de l'électrolyte de support et de définir une aire de surface de 0,43 cm^2 permettant une analyse électrochimique quantitative. Le potentiel appliqué est sous le contrôle d'un potentiostat BAS-Epsilon (Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, IN). Les voltapérogrammes cycliques sont générés par le logiciel Epsilon-EC (BASi version 2.00.71, Bioanalytical Systems).

Il est possible de déterminer la densité de recouvrement ferrocènes en surface (Γ_{Fc}) selon l'équation 3.1[11]:

$$\Gamma_{Fc} = \frac{Q_{Fc^+}}{nFA} \tag{3.1}$$

où Q_{Fc^+} représente la charge associée à l'oxydation des ferrocènes, n est le nombre d'électrons impliqués dans le transfert d'électron (n = 1 dans le cas de ferrocène/ferrocénium), F est la constante de Faraday et A est l'aire de l'électrode de travail (0,43 cm^2). Noter que la rugosité de l'or peut causer une sous-estimation de l'aire définie par le O-ring et donc une surestimation du taux de recouvrement de ferrocène. Il est à noter qu'un recouvrement maximal de ferrocène dans une SAM de FcC_nSAu est estimé à 4,6 x 10^{-10} mol/cm^2, en considérant le nombre de ferrocènes (boules de diamètre de 0,66 nm) qui peuvent être empilées dans une configuration hexagonale compacte sur une surface délimitée.[12]

Pour mesurer la capacité différentielle des monocouches avec différentes longueurs de chaînes alkyles, le potentiel est balayé de -100 mV à 50 mV à une vitesse de balayage de 100 mV/s pour un nombre total de 3 cycles consécutifs. La capacité est déterminée en calculant la différence de la densité de courant anodique et cathodique à - 50 mV (i_{-50}) que l'on divise par la vitesse de balayage appliquée.

3.2.2.2 Analyses par E-SPR

Le suivi des réarrangements moléculaires induits par l'oxydation des ferrocènes à la surface de la SAM est fait de façon *in-situ* par E-SPR. Pour la partie électrochimique, un balayage de potentiel de -100 mV à 700 mV à une vitesse de 5 ou 10 mV/s est effectué en 3 cycles. En SPR, l'acquisition des données est faite en mode cinétique à une température de 22,0 ºC. La variation de l'angle de résonance ($\Delta\theta_{min}$) exprimé en pixel est enregistrée en fonction du temps avec une résolution de 3 s. Ce changement de pixel est ensuite converti en changement d'angle d'incidence (1 pixel = 0.00506º) d'après la calibration de l'instrument (Chapitre 2). Le changement d'épaisseur (Δd) de la SAM induit par l'oxydation des ferrocènes en ferrocéniums est déduit à partir de la valeur de $\Delta\theta$ mesurée en utilisant le modèle de multiples couches de Fresnel (Tableau 3-1).

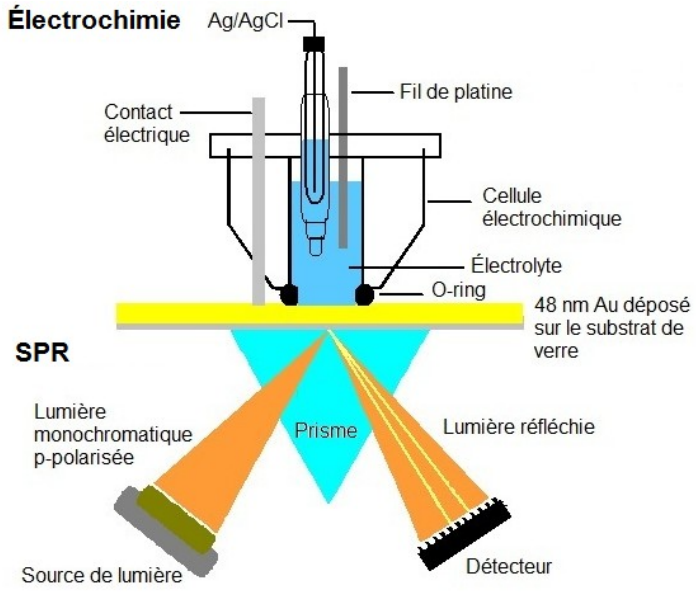

Figure 3-4 : Schéma de la coupe transversale du montage utilisé en E-SPR.

Tableau 3-1. Les paramètres et le modèle de couches utilisés pour déterminer le changement d'épaisseur (Δd) lors de l'oxydation électrochimique de A) FcC_6SAu, B) FcC_8SAu, C) $FcC_{12}SAu$, D) $FcC_{14}SAu$.[a]

(A)	$AuSC_6Fc\text{-}ClO_4$			(B)	$AuSC_8Fc\text{-}ClO_4$		
Couches	*d* (nm)	ε_r	ε_i	Couches	*d* (nm)	ε_r	ε_i
Prisme	∞	3,1002 [b]	0	Prisme	∞	3,1002 [b]	0
Ti	1,2	-3,2694 [c]	18,306 [c]	Ti	1,2	-3,2694 [c]	18,306 [c]
Au	47,88	-25,118	1,5361	Au	47,88	-25,118	1,5361
Au-S [d]	0,12	1,3696	0,7857	Au-S	0,12	1,3696	0,7857
C_6Fc	**1,1**	2,1904 [e]	0	C_8Fc	**1,65**	2,1904	0
$C_6Fc^+ClO_4^-$	**1,50**	2,1904 [e]	0	$C_8Fc^+ClO_4^-$	**2,07**	2,1904 [e]	0
$NaClO_4$	∞	1,7613 [f]	0	$NaClO_4$	∞	1,7613 [f]	0

(C)	$AuSC_{12}Fc\text{-}ClO_4$			(D)	$AuSC_{14}Fc\text{-}ClO_4$		
Couches	*d* (nm)	ε_r	ε_i	Couches	*d* (nm)	ε_r	ε_i
Prisme	∞	3,1002 [b]	0	Prisme	∞	3,1002 [b]	0
Ti	1,2	-3,2694 [c]	18,306 [c]	Ti	1,2	-3,2694 [c]	18,306 [c]
Au	47,88	-25,118	1,5361	Au	47,88	-25,118	1,5361
Au-S [d]	0,12	1,3696	0,7857	Au-S	0,12	1,3696	0,7857
$C_{12}Fc$	**2,0**	2,1433 [e]	0	$C_{14}Fc$	**2,8**	2,1433 [e]	0
$C_{12}Fc^+ClO_4^-$	**2,46**	2,1433 [e]	0	$C_{14}Fc^+ClO_4^-$	**3,29**	2,1433 [e]	0
$NaClO_4$	∞	1,7613 [f]	0	$NaClO_4$	∞	1,7613 [f]	0

[a] Modélisation de courbe de réflectivité angulaire pour un intervalle d'angles d'incidence de 48 à 57° et λ=780 nm.
[b] Prisme saphir ayant une forme hémisphérique, valeur à 780 nm (Reichert Analytical, Inc.)
[c] Constantes optiques tirées de Palik[13].
[d] L'ajout de cette couche électrique imaginaire Au-S, suggéré par Shi *et al.*[14], amène un meilleur modélisation
[e] Tirées de données expérimentales obtenues par ellipsométrie par divers groupes de recherche Ohtsuka *et al.*[1] et Abrantes *et al.*[2]
[f] Valeur mesurée par réfractométrie

Dans le tableau 3-1, notez que la constante diélectrique pour la monocouche de $FcC_{11}SAu$ (ε_r = 2,1433 / n = 1,464) déterminée par le groupe Ohtsuka *et al.*[1] est utilisée pour modéliser les SAMs de $FcC_{12}SAu$ et $FcC_{14}SAu$. Tandis que nous utilisons la valeur ε_r = 2,1904 / n = 1,48 (tirée de Abrantes *et al.*[2] pour la SAM de FcC_6SAu) pour la SAM FcC_8SAu.

Règle générale, les paramètres tels que les constantes diélectriques du substrat d'or, l'indice de réfraction de l'électrolyte et les épaisseurs des SAMs sont tirés de nos résultats expérimentaux. La Figure 3-5 confirme la similitude entre le modèle utilisé (la courbe SPR générée) et la courbe expérimentale. Étant donné que le faisceau laser utilisé dans notre appareil n'est pas tout à fait monochromatique (780 nm ± 12 nm) et que c'est un faisceau divergent, la courbe SPR expérimentale est un peu plus large et sa réflectivité est aussi différente de la réflectivité calculée. On remarque que l'angle minimum est décalé d'à peine quelques millièmes de degré pour les deux courbes, ceci démontre la validité du modèle de Fresnel choisi pour l'état réduit d'une SAM $FcC_{12}SAu$ dans le perchlorate.

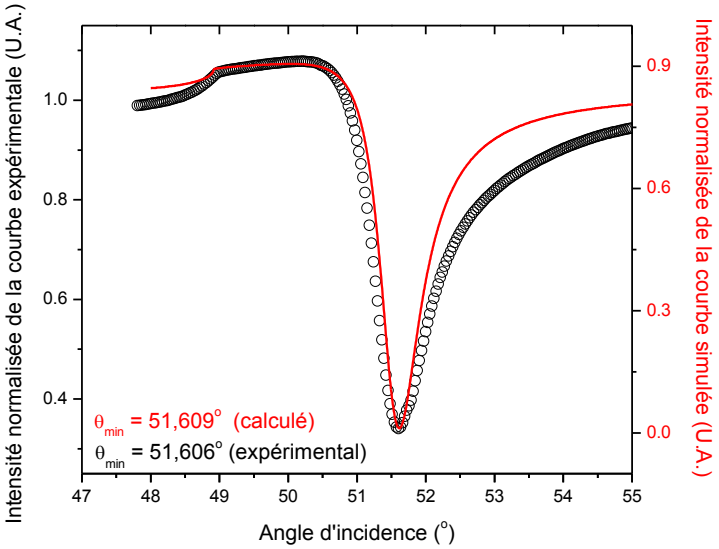

Figure 3-5 : Comparaison des courbes SPR : données expérimentales (en points noirs) et valeurs calculées par le modèle de Fresnel (ligne rouge) pour une monocouche de 12-ferrocényldodécanethiolate en présence de l'électrolyte perchlorate à circuit ouvert (état réduit). Il est à noter que la valeur de θ_{min} expérimental est déterminée par un fit Gaussien.

3.2.2.3 Spectroscopie infrarouge en mode de réflexion totale atténuée (ATR-IR)

L'étude de la compacité des SAMs FcC_nSAu a été effectuée avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Tensor 27, Bruker Optics) muni d'un module ATR (Seagull, Harrick Scientific). Le spectre IR est enregistré avec une résolution de 4 cm^{-1} pour un nombre total de 1024 co-additions. Lors de mesure en ATR, la surface d'or modifiée avec la SAM doit être comprimée contre le cristal de germanium ayant une forme hémisphérique. Un angle d'incidence de 65º a été utilisé pour ces mesures. Notez que l'épaisseur de l'or déposée pour cette technique est de 100 nm (au lieu de 48 nm) pour assurer une réflexion totale du faisceau de la surface. Un spectre de référence (à l'air) avec le même nombre coadditions a été pris avant l'acquisition de l'échantillon. La position des bandes d'élongation CH_2 symétrique et asymétrique est déterminée en mesurant le centre de gravité avec le logiciel OPUS (v. 6,5; Bruker Optics Inc.).

3.2.2.4 Spectroscopie ellipsométrique

Les constantes optiques (ε_r et ε_i) de la couche d'or déposée sur un substrat de verre (B270) ainsi que l'épaisseur des SAMs FcC_nSAu sont déterminées par ellipsométrie à longueurs d'onde multiples muni d'une lampe QTH (quartz, tellure, halogène) et d'un compensateur rotatif (Model M-2000V, J.A. Woollam Co, Inc., Lincoln, NE). Les mesures sont prises à l'air à des longueurs d'onde variant entre 370 et 1000 nm et à un angle d'incidence de 70º. En moyenne, 6 régions de la surface ont été mesurées pour chaque échantillon. Deux spectres sont enregistrés simultanément. Le premier spectre mesure la variation d'amplitude (Ψ) en fonction de la longueur d'onde (λ) et le deuxième spectre la phase (Δ) en fonction de λ. L'utilisation d'un modèle algorithmique Levenberg-Marquardt du logiciel WVASE32® permet d'extraire les épaisseurs ou les constantes optiques. Pour optimiser les constantes optiques de la couche d'or fraichement déposée, un modèle à 3 couches a été appliqué : verre BK7 (1 mm)/ Ti (1,2 nm) / Au (48 nm). Il est à noter que les paramètres optiques pour le titane polycristallin ainsi que le verre BK7 sont tirés de la base de données du logiciel. Les constantes optiques de l'or ont été déterminées en fixant les épaisseurs d'or et de Ti aux valeurs obtenues par la microbalance à crystal quartz lors de l'évaporation. Pour calculer l'épaisseur de la monocouche de FcC_nSAu, une quatrième couche de type

« Cauchy » (dont l'équation est $n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4$, où A = 1,45, B = 0,01 et C = 0 sont les paramètre de Cauchy et pour 780,44 nm, n = 1,4664 et k = 0) a été ajoutée à la couche d'or.

3.2.2.5 Microscopie à force atomique (AFM)

Les SAMs de FcC_nSAu et de $FcC_{12}SAu$/ $C_{11}SAu$ sont imagées dans l'air à l'aide d'un microscope à force atomique Multimode muni d'un contrôleur Nanoscope IIIa et d'un module Quadrex (Veeco, Santa Barbara, CA, É.-U.). L'acquisition des images de topographie et de phase se font en mode de contact intermittent (« Tapping mode »). La résolution des images est de 512 x 512 pixels et la surface est balayée à une vitesse de 1 à 1,2 Hz. Les sondes utilisées sont de modèle OTESPA (Veeco, Santa Barbara, CA, É.-U.) et possèdent une fréquence de résonance d'environ 300 kHz. Toutes les images présentées ont été corrigées avec les fonctions « Plane fit auto » et « Flatten ».

3.3 Résultats E-SPR

3.3.1 Caractérisation des monocouches FcC_nSAu

Préalablement à l'étude des réarrangements moléculaires induits par oxydation électrochimique pour différentes SAMs de ferrocénylalcanethiolate, nous avons caractérisé les SAMs utilisées pour comparer l'épaisseur, la capacitance, la densité de charge et densité de recouvrement en fonction de la longueur de la chaîne. Plusieurs techniques de surface (ellipsométrie, AFM, électrochimie et ATR-IR) ont été utilisées pour analyser les SAMs de 6-ferrocénylhexanethiolates (FcC_6SAu), 8-ferrocényloctanethiolates (FcC_8SAu), 12-ferrocényldodécanethiolates ($FcC_{12}SAu$) et 14-ferrocényltétradécanethiolates ($FcC_{14}SAu$). Les tendances observées en fonction du nombre de méthylènes (*n*) concordent d'une technique à l'autre (Tableau 3-2).

Les résultats obtenus par ATR-IR révèlent que la SAM de FcC_nSAu devient plus ordonnée lorsque la valeur de *n* augmente. De la SAM de FcC_6SAu à celle de $FcC_{14}SAu$, il y a une diminution de 2 à 3 cm^{-1} de la position des bandes d'élongation CH_2 symétrique (ν_s) et asymétrique (ν_a), ce qui permet de conclure que plus la chaîne alkyle est longue, plus la SAM adopte une conformation ordonnée à cause de l'augmentation des interactions van der Waals entre les chaînes. Toutefois, en comparant les positions des bandes $\nu_s(CH_2)$ et $\nu_a(CH_2)$ de la SAM de $FcC_{12}SAu$ avec celle de $C_{12}SAu$ de même longueur de chaîne, la SAM de $FcC_{12}SAu$ est moins ordonnée que celle de $C_{12}SAu$. Cela peut s'expliquer par le fait que la tête de ferrocène est beaucoup plus grande que le groupement méthyle, ce qui force les alcanethiolates à se séparer et ainsi diminuer les interactions van der Waals entre les chaînes (0,21 nm^2/ molécule vs. 0,34 nm^2/ molécule pour les SAMs de $C_{12}SAu$ et $FcC_{12}SAu$ respectivement)[15]. On pourrait noter que ces positions correspondent à des chaînes alkyles avec plusieurs défauts gauche, même pour $FcC_{14}SAu$. Selon les résultats obtenus par ellipsométrie, l'épaisseur de la SAM augmente avec la longueur de chaîne. L'épaisseur ne semble pas augmenter de façon linéaire puisque l'ordre de la SAM peut avoir un effet sur l'épaisseur. La capacité (C_i) concorde bien avec l'épaisseur : plus la SAM est épaisse, plus il est difficile de transporter des charges à travers cette couche diélectrique

hydrophobe vers l'électrode d'or. Le pouvoir isolant d'une SAM dont les chaînes alkyles sont plus longues diminue sa capacité différentielle.

Tableau 3-2. Caractérisation de SAMs de ferrocénylalcanethiolates[a]

	ATR-IR	Éllipsométrie	Électrochimie avec pairage d'anions ClO_4^-			Longueur[c] moléculaire calculée (nm)
	ν_s (CH_2) ν_a (CH_2) (cm^{-1})	Épaisseur de la SAM (nm)	C_i (µF / cm^2)	Q_{Fc^+} (µC / cm^2)	Γ_{Fc} x 10^{-10} (mol/ cm^2)	
FcC_6SAu	2855 2927	1,1 ± 0,1	3 ± 1	37 ± 6	3,8 ± 0,6	1,76
FcC_8SAu	2854 2925	1,6 ± 0,1	2,0 ± 0,4	38 ± 1	4,0 ± 0,1	2,01
$FcC_{12}SAu$	2853 2925	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,2	45 ± 3	4,6 ± 0,3	2,52
$FcC_{14}SAu$	2853 2924	2,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1	43 ± 2	4,5 ± 0,2	2,77
$C_{12}SAu$	2851[b] 2920[b]	1,6 ± 0,1	1,85	-	-	1,99[d]

[a] Les erreurs présentées correspondent à l'écart-type de la moyenne de différents essais.
[b] Mesuré en PM-IRRAS.
[c] Valeur théorique calculée en supposant que le rayon atomique de soufre = 0,104 nm; le diamètre de Fc = 0,66 nm; la longueur C-C pour une chaîne alkyle = 0,153 nm et l'angle entre C-C = 112°.[16-18]
[d] Valeur tirée de Porter[19].

La topographie des SAMs de FcC_nSAu a été analysée par AFM. Le substrat d'or non-modifié (Figure 3-6a) a été imagé préalablement pour servir de référence. L'image topographique de la SAM de FcC_6SAu (Figure 3-6b) se différencie peu de l'image de l'or non-modifié. Cela peut être dû à l'état très désordonné des FcC_6S- sur la surface d'or. En augmentant la longueur de la chaîne alkyle (n > 6), des agrégats sont très évidents sur les images AFM (Figure 3-6c à e). Ces agrégats recouvrent complètement la surface. De plus,

en analysant des coupes transversales des images AFM, on constate que les agrégats de ferrocènes se manifestent en petits pics pointus sur les grains d'or pour les SAMs de FcC_8SAu à $FcC_{14}SAu$.

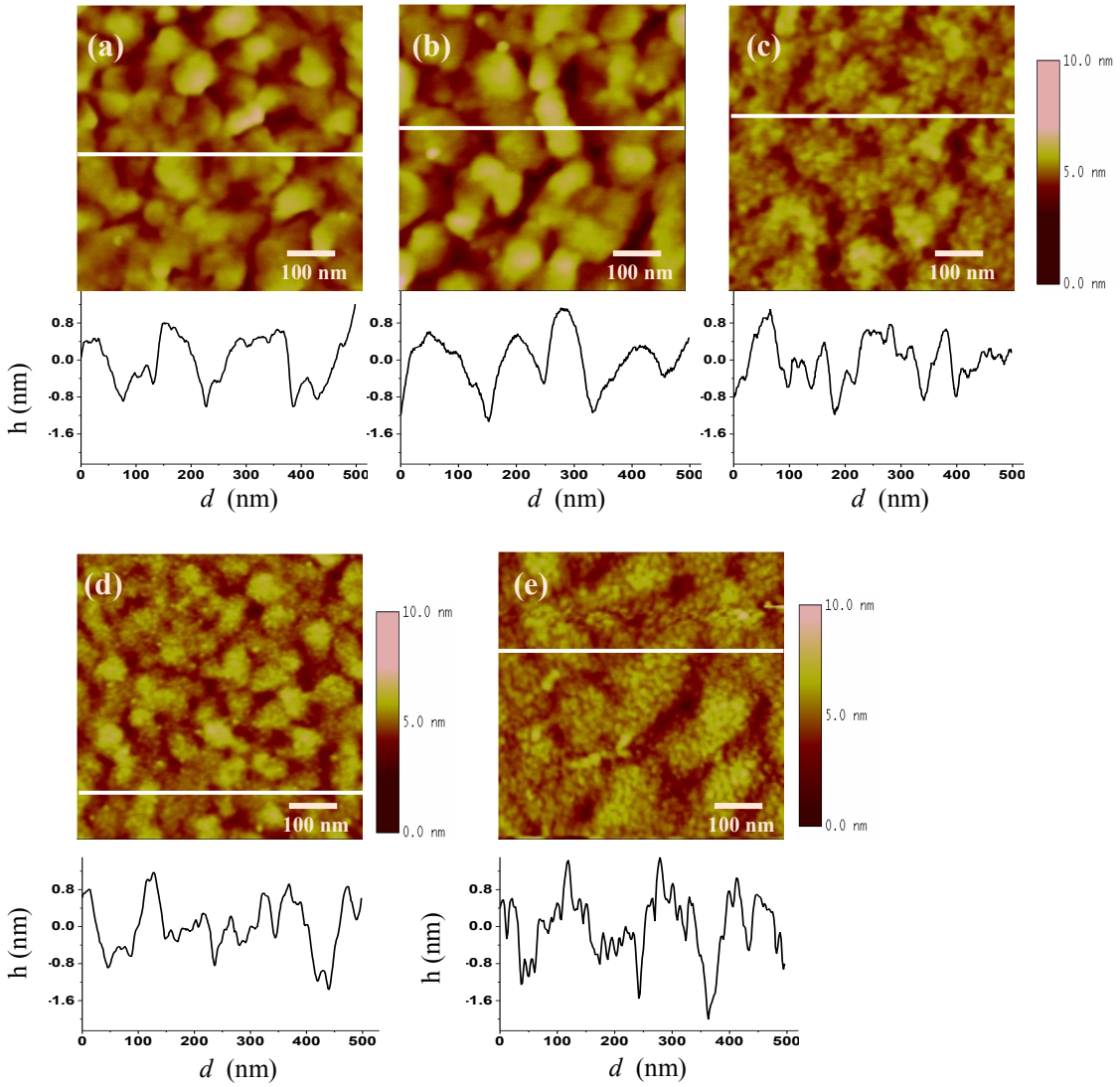

Figure 3-6 : Images AFM (500 nm x 500 nm) de la topographie de surface, acquises en mode de contact intermittent dans l'air à température ambiante pour (a) une couche d'or de 48 nm déposé sur verre ainsi que des monocouches de (b) FcC_6SAu, (c) FcC_8SAu, (d) $FcC_{12}SAu$ et (e) $FcC_{14}SAu$. En-dessous, une coupe transversale de la hauteur (h) en fonction de la distance (*d*). La région coupée est indiquée en ligne blanc sur les images AFM.

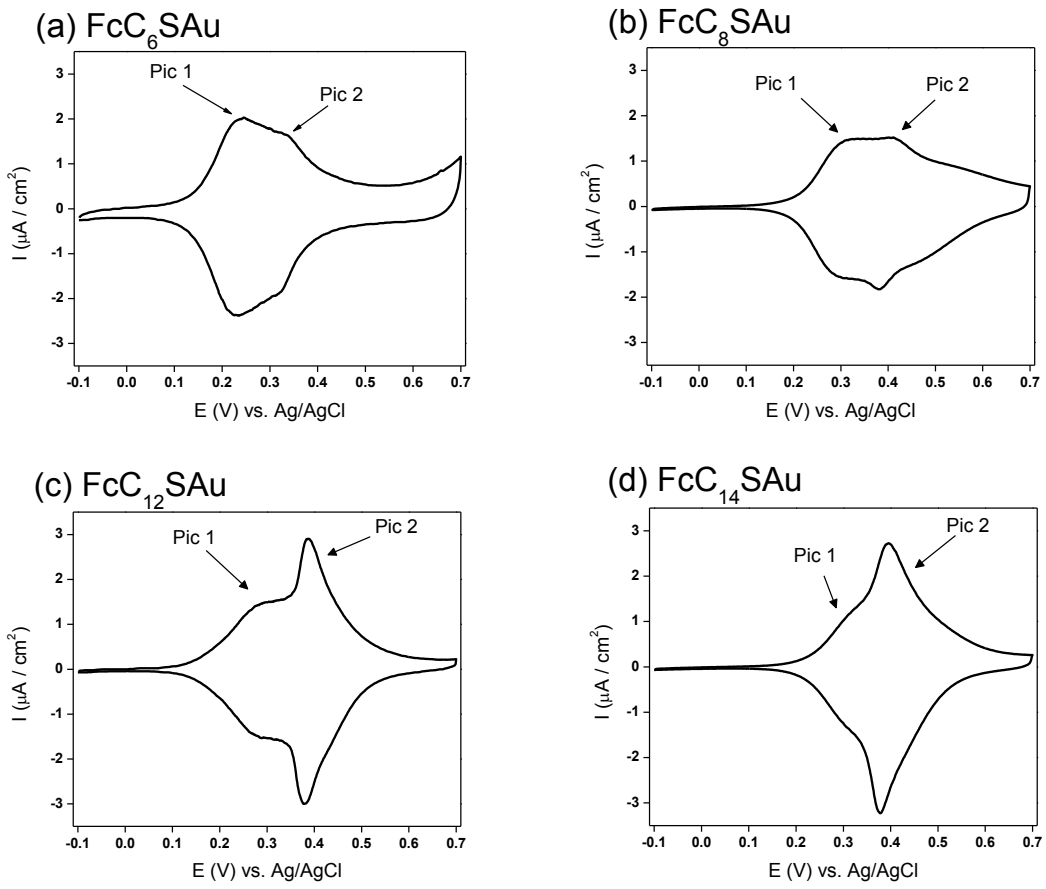

Figure 3-7 : Voltampérogrammes cycliques (CVs) de SAMs de : (a) FcC_6SAu, (b) FcC_8SAu, (c) $FcC_{12}SAu$ et (d) $FcC_{14}SAu$ en présence de l'électrolyte 100 mM $NaClO_4$/ 10 mM $HClO_4$. Vitesse de balayage = 10 mV/s.

L'analyse par voltampérométrie cyclique permet de quantifier le recouvrement de ferrocènes à la surface de la SAM (Γ_{Fc}). Le tableau 3-2 résume les valeurs de Q_{Fc^+} et de Γ_{Fc} calculées pour chaque SAM étudiée. Selon les résultats, le recouvrement moyen en ferrocène à la surface est entre 3,8 et 4,6 (x 10^{-10}) mol/cm^2. Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec la valeur théorique de 4,6 x 10^{-10} mol/cm^2. Il est possible de remarquer que la SAM la plus désordonnée de FcC_6SAu défavorise un recouvrement maximal, ce qui concorde avec l'observation faite par AFM (Figure 3-6b). Aussi, l'écart-type de la moyenne du recouvrement du FcC_6SAu est plus grand par rapport aux trois autres SAMs ayant des chaînes plus longues. Cela signifie que le processus d'auto-assemblage de la monocouche de FcC_6SAu est moins reproductible d'une préparation à l'autre. On note ici que deux

groupes de recherche, Uosaki *et al.*[20] et Yao *et al.*[17], ont étudié la même SAM de FcC_6SAu et ont obtenu des valeurs de Γ_{Fc} très différentes (5,4 x 10^{-10} mol/cm^2 et 3,4 x 10^{-10} mol/cm^2, respectivement). Cette diversité de valeurs de recouvrement peut être expliquée par la rugosité du substrat d'or selon la méthode de déposition utilisée, et plus spécifiquement, par la vitesse d'évaporation de l'or. Toutefois, selon nos résultats, l'ordre/ désordre de la SAM semble être la source d'influence principale sur le recouvrement de ferrocène à la surface.

Par la suite, les CVs des SAMs de FcC_nSAu ont été étudiés pour en tirer plus d'informations (Figure 3-7). En observant les CVs, il est possible de constater que le pic d'oxydation (anodique) n'adopte pas une forme gaussienne idéale. Un épaulement du côté du potentiel négatif est observable. Cette allure du CV a été observée par le groupe de Seo *et al.*[21] pour une SAM de ferrocène lié à un groupement carboxylique ($FcCOOC_{11}SAu$). Une explication possible est la présence de deux régions où les ferrocènes s'agrègent ensemble (régions agrégées) et où les ferrocènes sont espacés les uns par rapport aux autres à cause des chaînes alkyles désordonnées (sites en défauts). La figure 3-8 montre un schéma des deux types de domaines proposés. On attribue le pic anodique situé au potentiel plus faible (pic 1) aux régions en défaut et le pic anodique ayant le potentiel plus élevé (pic 2) aux régions agrégées, étant donné que l'énergie nécessaire pour oxyder les ferrocènes agrégés doit être plus grande que ceux qui sont espacés dû à la répulsion électrostatique entre les ferrocéniums générés. Le CV pour la SAM de FcC_6SAu (Figure 3-7a) montre que le pic 1 est plus prononcé que le pic 2, ce qui supporte l'attribution du pic 1 aux régions désordonnées de la SAM. Pour les FcC_8SAu, $FcC_{12}SAu$ et $FcC_{14}SAu$, la progression de l'allure des CVs semble en accord avec l'état de désordre des SAMs suggéré par les résultats IR, c'est-à-dire que plus la SAM est ordonnée, plus l'intensité du pic 1 diminue et celle du le pic 2 domine. Il est à noter que plus les chaînes alkyles sont courtes ($n < 12$), plus le courant de chargement aux potentiels élevés est élevé. Cela peut affecter le calcul de densité de charge Q_{Fc^+} qui nécessite une soustraction du courant de chargement.

Le potentiel d'oxydo-réduction du ferrocène ($E_{1/2}$) est déterminé en prenant la moyenne des valeurs des potentiels des pics anodique et cathodique. D'après le tableau 3-3, les valeurs de $E_{1/2}$ pour les deux types de domaines de FcC_6SAu sont très différentes de celles des autres SAMs. Pour la SAM de FcC_6SAu, un potentiel de 330 mV suffit pour oxyder les

ferrocènes agrégés, tandis qu'il faut appliquer un potentiel entre 384 à 395 mV pour pouvoir oxyder ceux des autres SAMs. Les ferrocènes désordonnés du FcC_6SAu sont oxydés à 235 mV, tandis qu'il faut appliquer un potentiel d'environ 300 mV pour les FcC_8SAu et $FcC_{12}SAu$. Un plus petit potentiel d'oxydo-réduction pour la SAM désordonnée de FcC_6SAu peut s'expliquer par le fait que la distance entre le substrat d'or et les têtes de ferrocène est plus courte pour effectuer le transfert d'électron (voir la Figure 1-2). La séparation des pics anodique et cathodique (ΔE) de toutes les SAMs est non-nulle mais très petite, en accord avec le comportement de molécules redox immobilisées sur une surface[11] (Tableau 3-3). Les propriétés électrochimiques des SAMs de $FcC_{12}SAu$ et de $FcC_{14}SAu$ sont comparables. Bien que nous avons effectué des mesures sur des SAMs (FcC_6SAu à $FcC_{14}SAu$), à cause de la grande disponibilité et la grande solubilité du $FcC_{12}SH$, celle-ci a été utilisée pour les études E-SPR qui suivent.

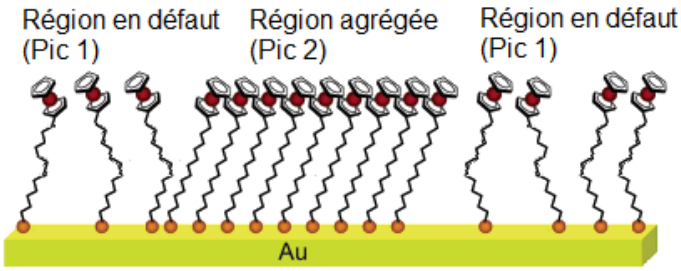

Figure 3-8 : Schéma montrant les assemblages possibles pour une SAM de $FcC_{12}SAu$. Reproduit de Lee *et al.*[15].

Tableau 3-3. Potentiels d'oxydo-réduction ($E_{1/2}$) et séparation des pics anodiques et cathodiques (ΔE) des différentes SAMs.

	$E_{1/2}$ (mV)[a]		ΔE (mV)[b]	
	Pics 1	Pics 2	Pics 1	Pics 2
FcC_6SAu	235	328	14	10
FcC_8SAu	310	395	14	26
$FcC_{12}SAu$	290	384	3	11
$FcC_{14}SAu$	-	387		18

[a] $E_{1/2} = \frac{E_{pc}+E_{pa}}{2}$, [b] $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}|$

3.3.2 Résultats E-SPR de l'oxydation électrochimique de SAMs de FcC_nSAu

Une augmentation de l'angle de résonance (θ_{min}) est observée lors de l'oxydation électrochimique des SAMs de FcC_nSAu (voir l'exemple présenté à la Figure 3-9). L'angle de résonance retourne à sa position initiale après réduction de la SAM. Lors de l'oxydation de la SAM, le pairage d'anions aux ferrocéniums et les réorientations moléculaires font changer l'épaisseur de la SAM (son indice de réfraction reste constant selon la littérature[1]) résultant dans l'augmentation de θ_{min} observée.

Les résultats obtenus par E-SPR sont séparés en deux sections : l'effet de la longueur de chaînes sur le $\Delta\theta_{min}$ mesuré et celui de la densité de recouvrement en ferrocène dans les SAMs mixtes.

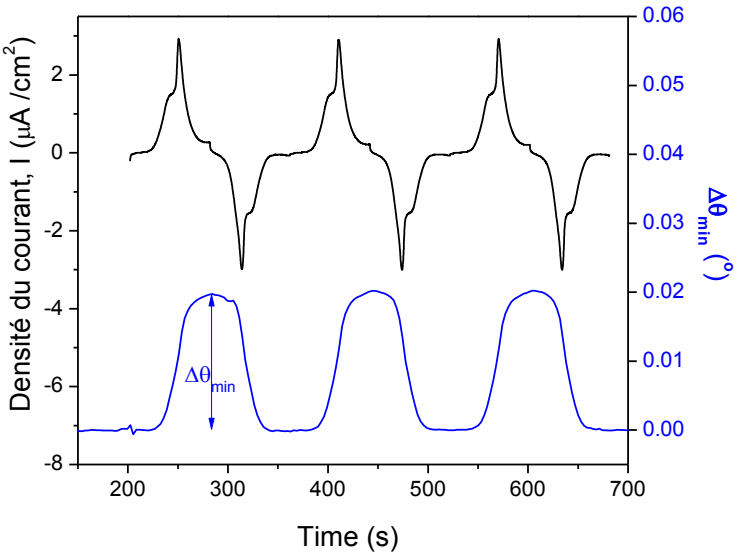

Figure 3-9 : Évolution de l'angle de résonance en SPR (en bleu) et du courant (en noir) en fonction du temps pour une SAM de $FcC_{12}SAu$ lors de 3 balayages de potentiel entre -100 mV et 700 mV (vs. Ag/AgCl) à 10 mV/s dans une solution de perchlorate de sodium. Le $\Delta\theta_{min}$ indiqué est celui rapporté pour l'oxydation du ferrocène au ferrocénium.

3.3.2.1 Effet de longueur de chaîne alkyle sur l'angle de résonance mesuré par E-SPR

Les changements d'angle de résonance enregistrés pour les différentes SAMs de ferrocénylalcanethiolates sont résumés au Tableau 3-4. Un $\Delta\theta_{min}$ de 0,020 ± 0,001° est obtenu pour les quatre SAMs étudiées. À partir de la valeur de $\Delta\theta_{min}$ obtenue pour chaque SAM, le changement d'épaisseur (Δd) induit par l'oxydation du ferrocène au ferrocénium a été calculé avec le modèle de Fresnel indiqué au Tableau 3-1. Le changement d'épaisseur augmente linéairement de 0,40 nm pour la SAM de FcC_6SAu à 0,49 nm pour la SAM de $FcC_{14}SAu$ (Tableau 3-4 et Figure 3-10). Une récente étude effectuée par Umeda et Fukui, utilisant la technique d'AFM couplé avec l'électrochimie (« *Electrochemical Frequency Modulation AFM* ») a montré que le pairage des anions ClO_4^- avec les cations ferrocéniums d'une SAM de $FcC_{11}SAu$ génère une augmentation d'épaisseur moyenne de 0,44 nm lors de l'oxydation.[22] Cette valeur est très proche de celle estimée pour une SAM de $FcC_{12}SAu$ (0,46 nm) avec notre modèle de Fresnel. La dépendance linéaire observée à la Figure 3-10 montre que l'ajout d'un méthylène dans la chaîne alkyle de SAMs de ferrocénylalcanethiolates favorise une augmentation de l'épaisseur de couche de (0,011 ± 0,001) nm lors de l'oxydation de la SAM. Cette augmentation de 0,011 nm par CH_2 amène à penser que ce sont les chaînes alkyles qui s'orientent vers la normale lors de l'oxydation (proposition de Ye *et al.*[5], Figure 3-1a), et non une réorientation du groupement ferrocénium.

En se basant sur la valeur de 45° comme angle d'inclinaison moyen des chaînes alkyles par rapport à la normale pour une SAM de FcC_nSAu dans son état réduit, l'angle de redressement des chaînes alkyles ($\Delta\varphi$) par l'oxydation de ferrocène a été calculé pour toutes les SAMs étudiées (FcC_6SAu à $FcC_{14}SAu$) à partir de l'épaisseur mesurée par ellipsométrie ainsi que le Δd en utilisant une relation trigonométrique (Tableau 3-4). Ces valeurs de $\Delta\varphi$ sont plutôt données à titre indicatif sans plus d'approfondissements. La valeur de $\Delta\varphi$ calculée diminue en fonction de l'augmentation de la longueur de chaîne. Plus les chaînes sont longues, plus les interactions de van der Waals sont nombreuses, il est alors plus difficile de redresser les chaînes alkyles lors de l'oxydation.

$$\Delta\varphi = 45° - \cos^{-1}\left(\frac{d_{SAM}+\Delta d}{d_{SAM}/\cos 45}\right) \qquad (3.2)$$

Tableau 3-4. Changement de l'épaisseur (Δd) de la SAM lors de l'oxydation électrochimique dans le perchlorate de sodium calculé à partir du $\Delta\theta_{min}$ mesuré par E-SPR. L'angle de redressement ($\Delta\varphi$) estimé selon l'épaisseur de la SAM (d_{SAM}) de FcC_nSAu avant et après oxydation.

	d_{SAM} (nm)	[a]$\Delta\theta_{min}$ (º)	[b]Δd (nm)	[c]$\Delta\varphi$ (º)
FcC_6SAu	1,1	0,019 ± 0,002	0,40 ± 0,05	-30
FcC_8SAu	1,6	0,019 ± 0,002	0,42 ± 0,02	-18
$FcC_{12}SAu$	2,0	0,019 ± 0,001	0,46 ± 0,03	-15
$FcC_{14}SAu$	2,8	0,020 ± 0,001	0,49 ± 0,02	-11

[a] Les erreurs présentées correspondent à l'écart-type par rapport à la moyenne obtenues pour des mesures effectuées sur 7 à 12 échantillons
[b] Épaisseur déterminée en utilisant le modèle de Fresnel (voir Tableau 3-1)
[c] Angle calculé à l'aide de l'équation 3.2, sachant que l'angle d'inclinaison des chaînes alkyles pour la SAM de $FcC_{11}Au$ est de 45º [Watcharinyanon *et al.*[6]]

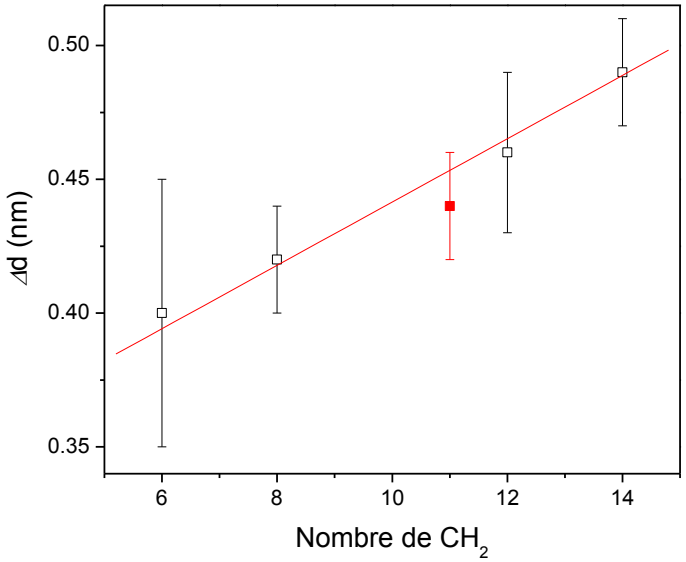

Figure 3-10 : Évolution du changement d'épaisseur (Δd) lors de l'oxydation de la SAM en fonction du nombre de CH_2. Δd = (0,011 ± 0,001) nm• C_n + (0,32 ± 0,01) nm (R = 0,994). Le point rouge indique le résultat obtenu en AFM par Umeda et Fukui[22].

3.3.2.2 Étude de SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu$/ $C_{11}SAu$ par E-SPR

L'allure des CVs des SAMs pures de FcC_nSAu présentés à la Figure 3-7 indique un comportement non-idéal : deux séries de pics rédox sont observées. Les études antérieures ont indiqué que l'obtention d'un CV ayant une forme gaussienne nécessite une densité de recouvrement de ferrocène (Γ_{Fc}) < 20%.[23] Pour contrôler la valeur de Γ_{Fc} d'une SAM de ferrocénylalcanethiolate, l'ajout d'un diluant *n*-alcanethiol non-électroactif est souvent utilisé.[15, 23-25] Rowe et Creager[26] ont montré avec des SAMs mixtes de FcC_6SH et de *n*-alcanethiols de 4 à 12 carbones que la longueur de chaîne du diluant a un effet sur l'adsorption du FcC_6SAu à la surface d'or. Plus la chaîne du diluant dépasse la longueur de chaîne principale du FcC_nSH, plus la composition de la SAM mixte tend vers une SAM d'alcanethiolate pure.

Afin d'assurer que les groupements ferrocène soient totalement exposés à la surface de la SAM mixte formée, le diluant choisi est le 11-undécanethiol ($C_{11}SH$) pour le $FcC_{12}SH$. Les CVs enregistrés en fonction de la concentration (exprimée en fraction molaire) de $FcC_{12}SH$ dans la solution d'incubation ($\chi_{Fc}^{soln.}$) sont présentés à la Figure 3-11. Sur les CVs, il est possible de remarquer que le pic anodique situé au potentiel le plus élevé, E_{pa} ~ 395 mV (attribué aux ferrocènes agrégés dans la section précédente), disparaît avec une diminution de la concentration en ferrocène ($\chi_{Fc}^{soln.} \downarrow$). De même façon, cette diminution de $\chi_{Fc}^{soln.}$ fait ressortir explicitement le pic situé au potentiel plus bas (à environ 200 mV). Lorsque $\chi_{Fc}^{soln.} < 0{,}2$, les CVs adoptent une forme plutôt gaussienne. La densité de recouvrement en surface de ferrocènes pour chaque composition de SAM mixte est calculée à partir des CVs (équation 3.1) afin d'être comparée avec la quantité de $FcC_{12}SH$ présente dans la solution d'incubation (Figure 3-12). La fraction molaire de ferrocène en surface ($\chi_{Fc}^{surf.}$) augmente de façon non linéaire avec celle de $\chi_{Fc}^{soln.}$. On remarque que $\chi_{Fc}^{surf.} > \chi_{Fc}^{soln.}$ pour $\chi_{Fc}^{soln.}$ de 0,1 à 0,7. Cela signifie que le $FcC_{12}SH$ s'adsorbe davantage à la surface d'or que le $C_{11}SH$. Généralement, pour une monocouche binaire préparée dans l'éthanol, l'adsorption du dérivé alcanethiol ayant la plus longue chaîne est favorisée lors de l'auto-assemblage parce que l'augmentation de longueur de chaîne diminue sa solubilité et augmente sa tendance à s'adsorber sur l'or.[12]

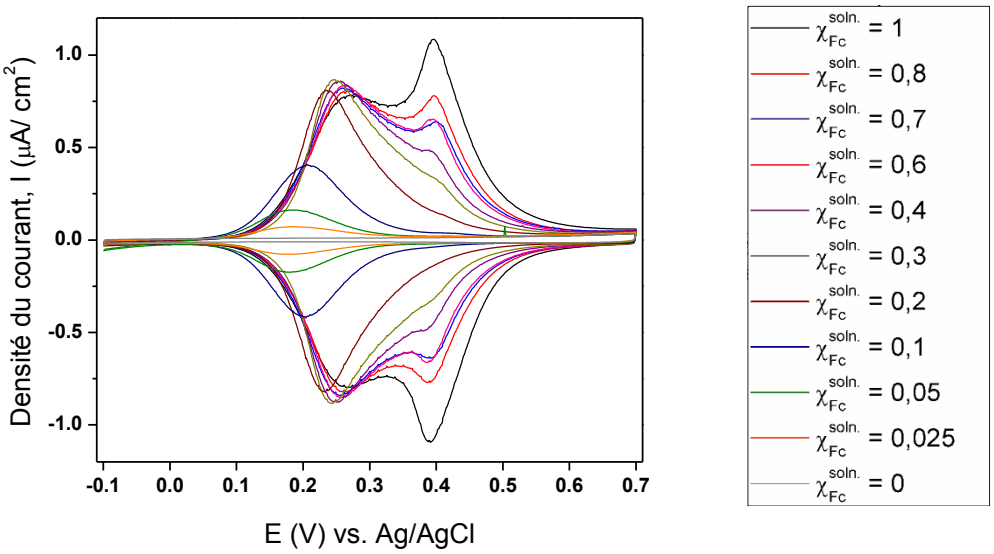

Figure 3-11 : Voltampérogrammes cycliques pour des monocouches binaires de 12-ferrocényldodécanethiolate / 11-undécanethiolate en fonction de la fra ction molaire de $FcC_{12}SH$ dans la solution d'incubation ($\chi_{Fc}^{soln.}$). Électrolyte = 100 mM $NaClO_4$/ 10 mM $HClO_4$. Vitesse de balayage = 5 mV/s.

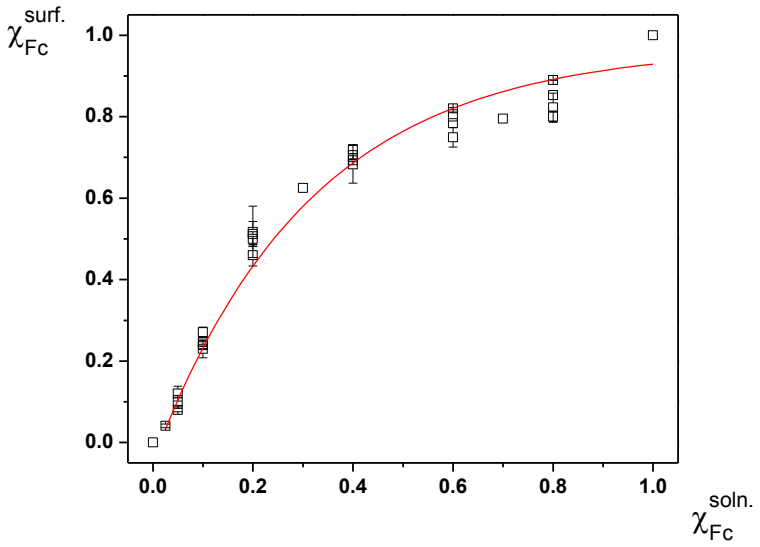

Figure 3-12 : Fraction molaire de ferrocènes à la surface ($\chi_{Fc}^{surf.}$) par rapport à la fraction molaire de $FcC_{12}SH$ en solution ($\chi_{Fc}^{soln.}$) pour des SAMs de $FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$. Noter que le fit sert uniquement un guide pour l'œil.

Dans une étude similaire, Lee *et al.*[15] ont utilisé la méthode de déconvolution mathématique pour séparer le double pic anodique du CV en deux populations. Théoriquement,[27] pour une monocouche électroactive idéale où les adsorbats n'interagissent pas entre eux et se situent à équidistance de la surface de l'électrode, le CV résultant a une allure parfaitement symétrique en forme gaussienne, ce qu'on appelle *isotherme de Langmuir*. Au contraire, pour une monocouche où il y a des interactions attractives entre les adsorbats (*isotherme de Frumkin*), le CV a une forme plus pointue (Figure 1-5). Selon ces deux théories, la combinaison la plus appropriée pour déconvoluer le double pic anodique est celle de la fonction «*Gaussian*» pour le pic 1 (ferrocènes isolés) et « Lorentzian » pour le pic 2 (ferrocènes agrégés). La figure 3-13 montre les résultats de déconvolution pour $\chi_{\mathrm{Fc}}^{\mathrm{surf.}} = 1{,}0$, $0{,}85$, $0{,}49$ et $0{,}24$ (où $\chi_{\mathrm{Fc}}^{\mathrm{soln.}} = 1{,}0$, $0{,}8$, $0{,}2$ et $0{,}1$, respectivement).

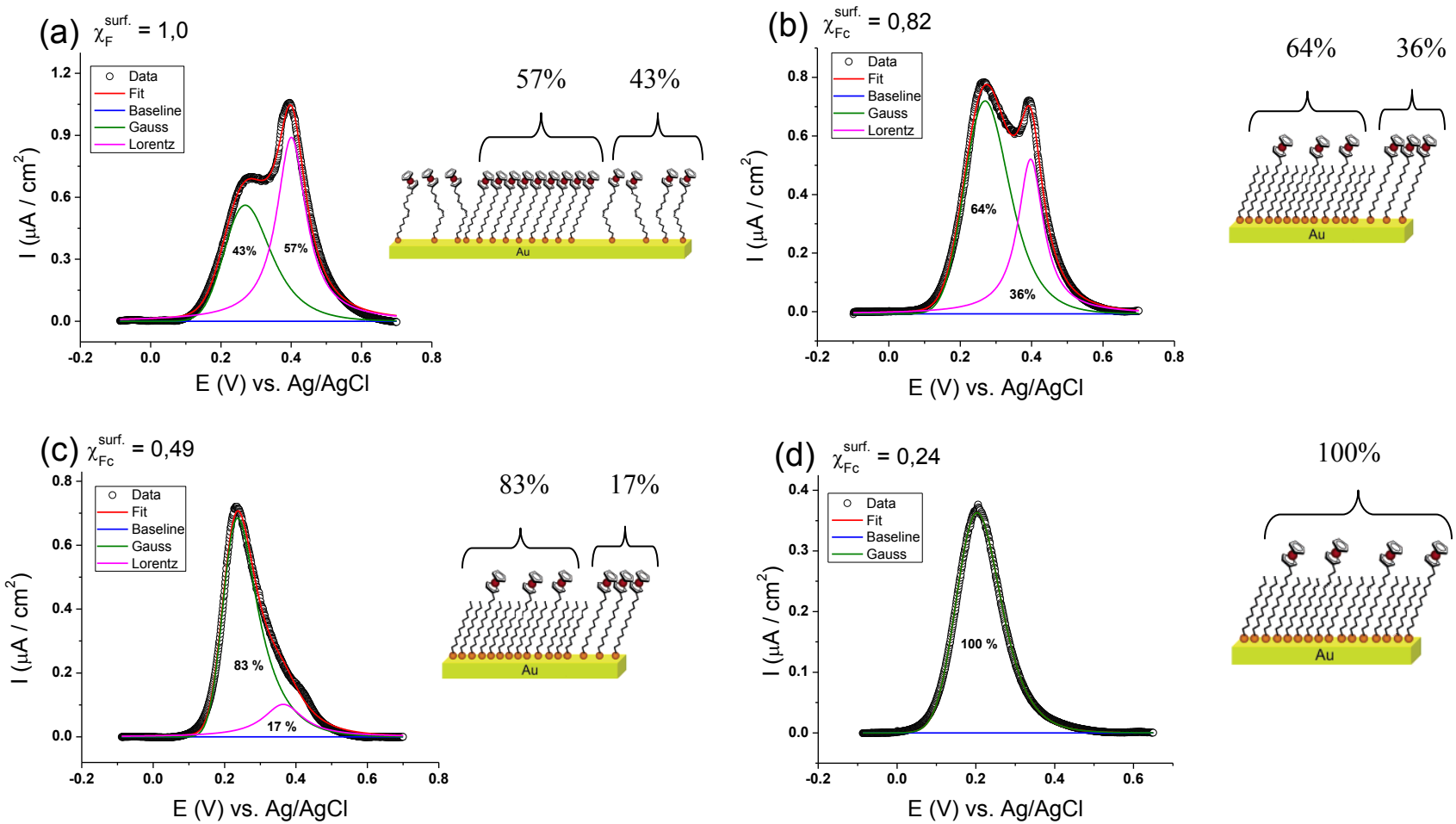

Figure 3-13 : Exemples de déconvolution pour (a) $\chi_{Fc}^{surf.} = 1{,}0$; (b) 0,82 ; (c) 0,49 et (d) 0,24. À droite de chaque graphique, l'état de phase correspondant des ferrocènes est schématisé. Schémas tirés de Lee *et al.*[15]

Les différentes $\chi_{Fc}^{surf.}$ choisies représentent des exemples typiques de populations de ferrocènes dans la SAM (voir les schémas à la Figure 3-13). Pour $\chi_{Fc}^{surf.} = 1$, il n'y a que des ferrocènes à la surface de la SAM. D'après la déconvolution, 57 % de la population totale de ferrocènes correspond aux ferrocènes agrégés et le restant, soit 43 %, représente les ferrocènes situés dans des défauts de surface, c'est-à-dire ils sont plus espacés entre eux. Pour $\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}85$, il y a un plus grand nombre (64 %) de ferrocènes qui sont entourés par des $C_{11}SAu$ ou dans des zones de défauts et 36 % des ferrocènes qui sont agrégés dans des domaines. À $\chi_{Fc}^{surface} = 0{,}49$, il n'y a que 17 % des ferrocènes qui sont agrégés. Puis, tous les ferrocènes sont isolés les uns des autres à $\chi_{Fc}^{surf.} \leq 0{,}24$, la déconvolution montrant un pic unique. Les résultats pour toutes les compositions de $FcC_{12}SAu$ / $C_{11}SAu$ sont présentés à la Figure 3-14. Le graphique 3-14a montre que lorsque la concentration totale du ferrocène en surface augmente ($\chi_{Fc}^{surf.} \uparrow$), la population de Fc dispersé (noir) diminue et celle du Fc agrégé (rouge) augmente. À $\chi_{Fc}^{surf.} \leq 0.24$, tous les Fc en surface sont dispersés dans une matrice de $C_{11}SAu$. Le graphique 3-14b montre qu'au-delà de $\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}70$, les valeurs de potentiel des pics anodiques (E_{pa}) demeurent constantes pour les deux populations (agrégée et dispersée). Cela suggère qu'au-delà de $\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}70$, la population agrégée n'évolue pas et donc requière un potentiel appliqué d'environ 268 mV pour subir une oxydation. En ce qui concerne le plafonnement de E_{pa} pour la population dispersée, celui-ci peut être expliqué par une diminution du degré de dispersion (début d'agrégation de Fc / « contaminant »). En deçà de $\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}70$, les valeurs des pics anodiques se décalent vers des potentiels négatifs. Cette diminution de E_{pa} peut être expliquée par la présence du diluent $C_{11}SAu$ augmentant la séparation entre les ferrocènes agrégés, ces ferrocènes requièront alors moins énergie pour être oxydé. Le même raisonnement prévaut pour les ferrocènes dispersés dont la dilution augmente avec la présence de $C_{11}SAu$. Le graphique 3-14c présente les valeurs de ΔE_{fwhm} (la largeur à mi-hauteur) des pics anodiques tirées de la déconvolution mathématique. On obtient une largeur à mi-hauteur de 115 à 150 mV pour pour la population dispersée de forme gaussienne et ΔE_{fwhm} allant de 80 à 140 mV pour la population agrégées de forme Lorentzienne. La tendance de ΔE_{fwhm} en fonction de $\chi_{Fc}^{surf.}$ pour Fc dispersé est difficilement interprétable. Par contre, le fait que ΔE_{fwhm} est plus grand que 90,6 mV suggère qu'il y a des interactions existantes entre les ferrocènes dispersés. Dans le cas de population agrégée,

E_{fwhm} diminue à mesure que $\chi_{\mathrm{Fc}}^{\mathrm{surf.}}$ augmente (forme Lorentzienne). Ceci suggère une augmentation d'interactions.

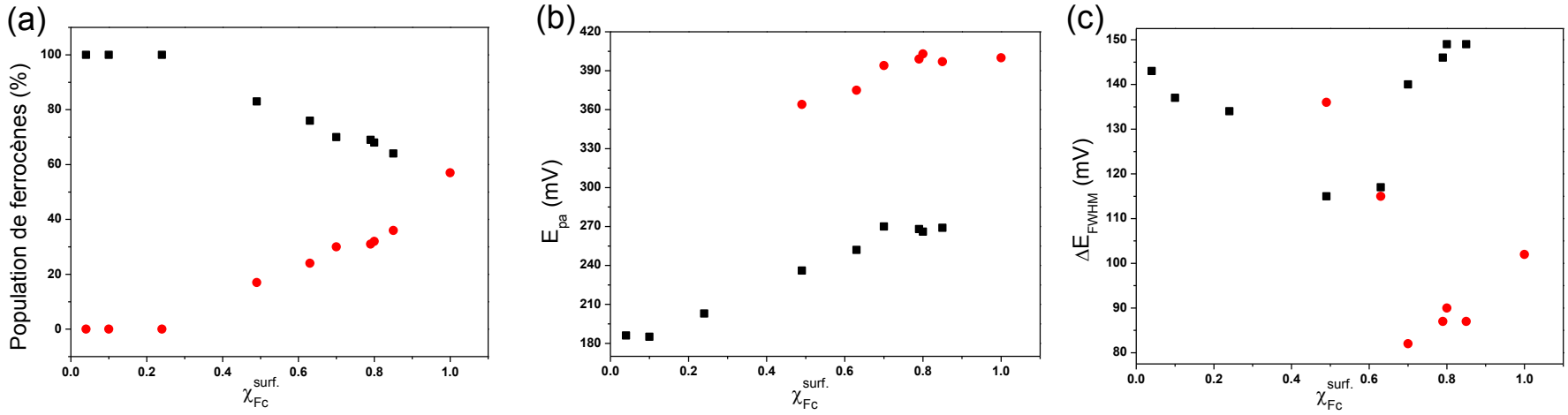

Figure 3-14 : (a) Populations des ferrocènes (%) déterminées selon la déconvolution mathématique des CVs de SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$, (b) positions des pics anodiques et (c) largeur à mi-hauteur des pics déconvoluée en fonction de la fraction molaire de ferrocènes à la surface. Les domaines de ferrocènes dispersés (pic anodique 1) sont indiqués en carré noir et ceux agrégés (pic anodique 2) en cercles rouges.

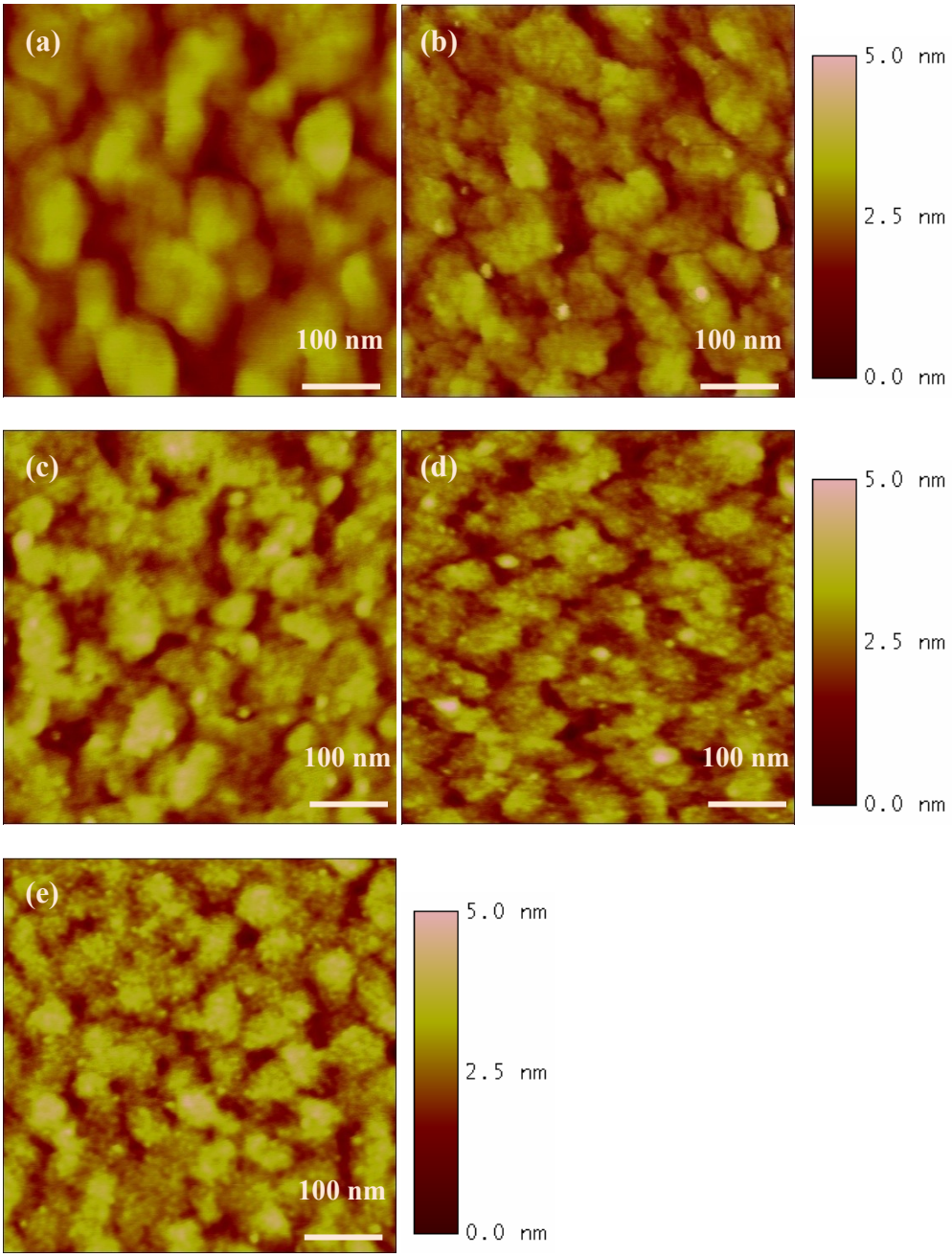

Figure 3-15 : Images AFM de la topographie de surface (500 nm x 500 nm), acquises en mode de contact intermittent dans l'air à température ambiante pour des monocouches mixtes $FcC_{12}SAu$/ $C_{11}SAu$ dont (a) $\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}0$ (100% $C_{11}SAu$) ; (b) 0,1 ; (c) 0,49 ; (d) 0,79 et (e) 1,0.

Des images AFM ont été prises pour les SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu$ / $C_{11}SAu$ avec différents recouvrement de ferrocènes (Figure 3-15). En absence de ferrocènes ($\chi_{Fc}^{surf.} = 0$ ou 100% $C_{11}SAu$), l'image AFM ressemble beaucoup à celle de l'or nu (Figure 3-15a vs. Figure 3-6a). Même à une faible concentration de ferrocène ($\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}1$), la différence entre les SAMs avec et sans ferrocène est observable au niveau de la « texture » sur les grains d'or (Figure 3-15a vs. b). De plus, l'image AFM de $C_{11}SAu$ ne montre pas la présence de domaines plus élevés (petites boules). En augmentant la composition en ferrocène, il est possible d'observer sur les images que les domaines de ferrocènes se répandent de plus en plus sur la surface (Figure 3-15 b à e).

3.3.2.3 Effet du recouvrement de Fc sur le changement d'angle de résonance

L'oxydo-réduction de SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu$ / $C_{11}SAu$ a été suivie par E-SPR. La figure 3-16a montre que $\Delta\theta_{min}$ augmente avec l'oxydation de ferrocène en ferrocénium et diminue lors de réduction. La courbe de $\Delta\theta_{min}$ en fonction du potentiel appliqué (E) a une forme sigmoïdale. En intégrant le courant anodique du CV à chaque point du potentiel pour la SAM de $FcC_{12}SAu$, on obtient la charge due à l'oxydation du ferrocène Q_{Fc^+}. En portant en graphique les données de Q normalisée vs. E, une allure sigmoïdale est aussi obtenue (Figure 3-16b). La superposition parfaite de la courbe de $\Delta\theta_{min}$ et celle de Q_{Fc^+} signifie que le changement de l'angle de résonance est dû uniquement à l'oxydation des ferrocènes. Les mêmes procédures d'analyse ont été effectuées pour les SAMs mixtes. On remarque que lorsque $\chi_{Fc}^{surf.} < 0{,}24$, les courbes normalisées de Q_{Fc^+} vs. E et $\Delta\theta_{min}$ vs. E ne se superposent plus aux potentiels les plus positifs. Même pour $\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}24$, les deux courbes s'écartent légèrement à $E \geq 0{,}3$ V. Rappelons que pour $\chi_{Fc}^{surf.} \leq 0{,}24$, les CVs sont purement de forme gaussienne (ferrocènes isolés). Ces résultats amènent à penser que, lors de l'oxydation, les ferrocènes agrégés manifestent des caractéristiques distinctes de ceux isolés. Le non-suivi des courbes de Q_{Fc^+} vs E et $\Delta\theta_{min}$ vs E permet de penser que l'augmentation de l'épaisseur de la SAM mixte diluée n'est pas due au redressement des chaînes mais plutôt une rotation de la tête de ferrocène.

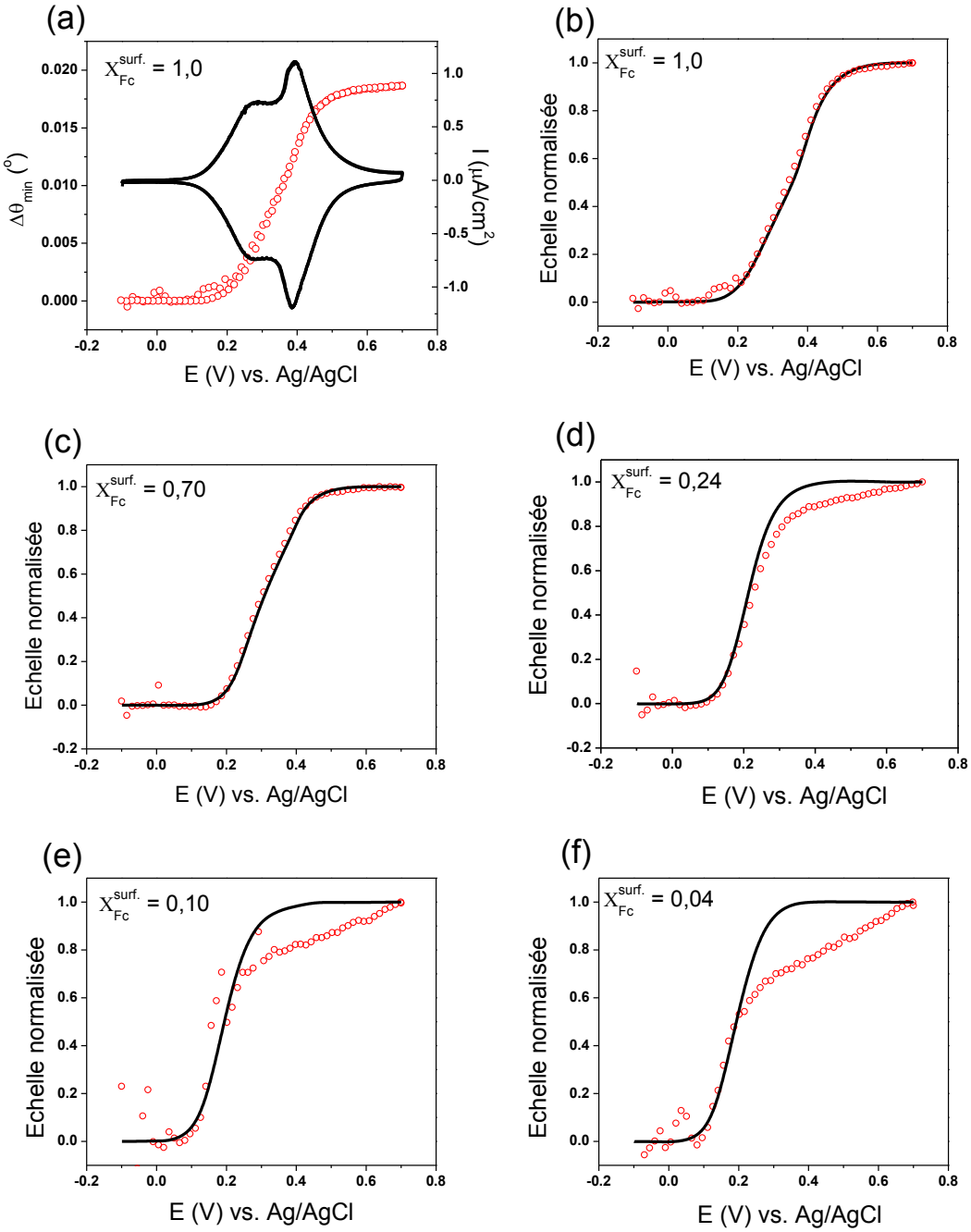

Figure 3-16 : La variation de $\Delta\theta_{min}$ (en points rouges) en fonction du potentiel appliqué (*E*) pour une SAM de $FcC_{12}SAu$ (a). L'ajout du CV (en ligne noir) permet de visualiser la région d'oxydation des ferrocènes. Superposition des courbes normalisées de la variation de $\Delta\theta_{min}$ (en points rouges) et de la densité de charge anodique (en ligne noir) en fonction du potentiel appliqué pour des SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$ dont $\chi_{Fc}^{surf.}$ = (b) 1,0 ; (c) 0,70 ; (d) 0,24 ; (e) 0,10 et (f) 0,04.

Les valeurs de Δθmin mesurées pour l'oxydation de SAMs de différentes teneurs en Fc sont données au Tableau 3-5. Plus la quantité de ferrocènes en surface est importante, plus le Δθmin est grand. Pour une SAM isolante de $C_{11}SAu$ ($\chi_{Fc}^{surf.}$ = 0), un changement de 0,0007º, qui est à peine mesurable sur le bruit de fond, est obtenu lors du balayage du potentiel de -0,10 à 0,70 V. Le changement maximal d'angle de résonance (0,019º) est obtenu pour une SAM pure de FcC12SAu ($\chi_{Fc}^{surf.}$ = 1). En portant en graphique les valeurs de Δθmin par rapport à $\chi_{Fc}^{surf.}$ (Figure 3-17a), il est possible de voir une tendance complexe. Les données peuvent être divisées en deux parties (deux domaines de linéarité). La première partie linéaire se situe entre $\chi_{Fc}^{surf.} = 0$ et $\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}24$ et la deuxième entre $\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}24$ et $\chi_{Fc}^{surf.} = 1{,}0$. La concordance avec les résultats montrés à la Figure 3-16 accentue l'idée que les SAMs couvertes de ferrocènes isolés et agrégés ont des propriétés différentes. Il faudra les analyser séparément.

Comme on a vu au chapitre précédent, le θ_{min} peut varier selon beaucoup de facteurs comme l'indice de réfraction (n) du milieu. La linéarité discontinue observée à la Figure 3-17a peut être due aux différents indices de réfraction du $FcC_{12}SH$ (n = 1,464)1 et $C_{11}SH$ (*n* = 1,447)[28]. En utilisant le modèle de Fresnel à multiple couches qui tient compte de l'indice de réfraction moyen ainsi que l'épaisseur moyenne des SAMs mixtes étudiées (Tableau 3-A), le changement d'épaisseur (Δ*d*) pour chaque SAM mixte peut être calculé à partir des données de Δθmin du tableau 3-5. Le graphique de Δd en fonction de $\chi_{Fc}^{surf.}$ révèle aussi une tendance non-linéaire et Δ*d* plafonne à $\chi_{Fc}^{surf.} \geq 0{,}70$ (Figure 3-17b). Pour clarifier la relation entre $\Delta\theta_{min}$ ou Δ*d* et $\chi_{Fc}^{surf.}$ les contributions des domaines de ferrocènes agrégés et isolés au signal SPR sont quantifiées dans la prochaine section.

Tableau 3-5. Données électrochimiques et valeurs de $\Delta\theta_{min}$ mesurées pour des SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu$/ $C_{11}SAu$ où n indique le nombre d'échantillons.

$\chi_{Fc}^{soln.}$		$\chi_{Fc}^{surf.}$	Γ_{Fc} 10^{-10} mol/ cm^2	% de population Fc (± 5 %)		$\Delta\theta_{min}$ (°)
				Pic 1 (isolé)	Pic 2 (agrégé)	
1,0	(n = 3)	1,0	4,66 ± 0,05	-	57	0,0180 ± 0,0009
0,8	(n = 5)	0,85 ± 0,03	3,97 ± 0,15	64	36	0,0156 ± 0,0007
0,7	(n = 1)	0,80 ± 0,01	3,74	67	33	0,0156 ± 0,0013
0,6	(n = 4)	0,79 ± 0.03	3,68 ± 0,12	68	32	0,0148 ± 0,0019
0,4	(n = 5)	0,70 ± 0,01	3,28 ± 0,05	70	30	0,0150 ± 0,0005
0,3	(n = 1)	0,63 ± 0,01	2,94	76	24	0,0140 ± 0,0002
0,2	(n = 6)	0,49 ± 0,04	2,28 ± 0,17	83	17	0,0124 ± 0,0004
0,1	(n = 5)	0,24 ± 0,02	1,11 ± 0,08	100	-	0,0085 ± 0,0003
0,05	(n = 6)	0,10 ± 0,02	0,47 ± 0,09	100	-	0,0050 ± 0,0004
0,025	(n = 2)	0,04 ± 0,01	0,19 ± 0.02	100	-	0,0028 ± 0,0001
0	(n = 1)	0	0			0,0007 ± 0,0001

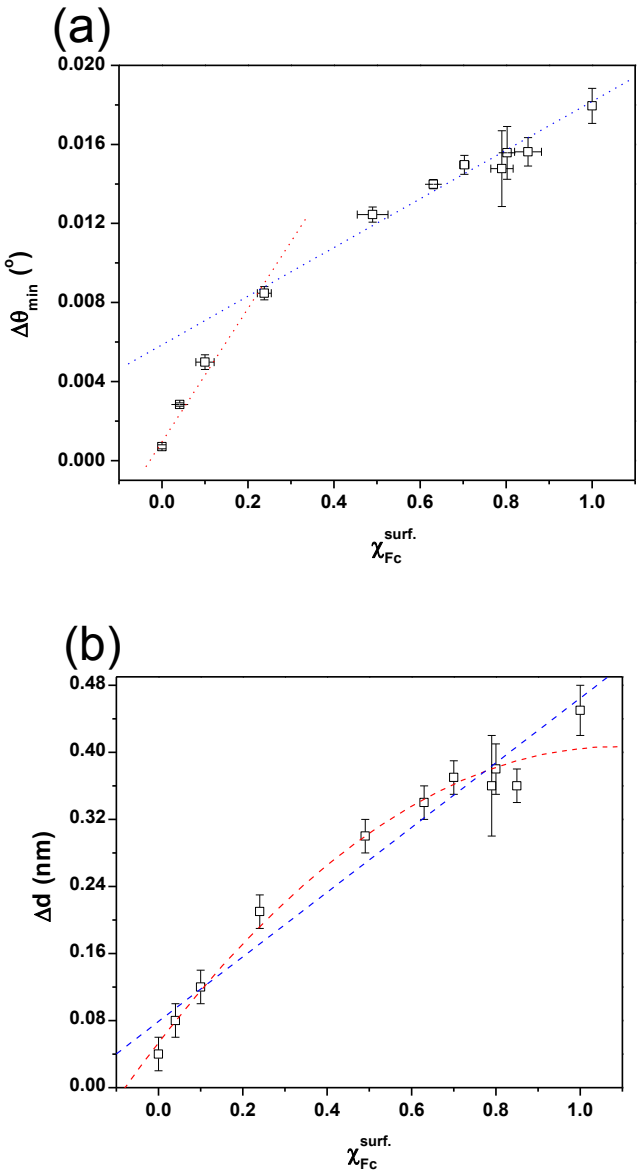

Figure 3-17 : (a) Variation de $\Delta\theta_{min}$ et (b) de l'épaisseur de SAMs mixtes en fonction du recouvrement de ferrocène en surface ($\chi_{Fc}^{surf.}$). En (a) les deux lignes pointillées (bleu et rouge) sont ajoutées pour visualiser deux tendances linéaires. En (b), la ligne bleue correspond à la régression linéaire tenant compte des erreurs expérimentales (R = 0,979) et la ligne rouge est l'interpolation polynomiale d'ordre 2 (R = 0,992). On note que chaque point expérimental est la moyenne de 3 différentes expériences, à l'exception de $\chi_{Fc}^{surf.} =$ 0,04, 0,63 et 0,80 où les mesures E-SPR ont été effectuées seulement une fois. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types des moyennes.

3.3.2.4 Effet de l'état d'agrégation des ferrocènes sur $\Delta\theta_{min}$

Les CVs des SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$ dans le perchlorate montrent l'existence de deux types de domaine de ferrocènes : agrégés (pic 2) et isolés (pic 1). La tendance vers un plateau pour le changement d'épaisseur par rapport à la quantité de ferrocènes en surface fait penser à une contribution inégale au signal SPR des deux types de domaine de ferrocènes. Les domaines de ferrocènes isolés semblent avoir une plus grande contribution au signal SPR que les domaines de ferrocènes agrégrés selon la Figure 3-17a. Grâce à la méthode de déconvolution mathématique illustrée à la Figure 3-13, le pourcentage de chaque type de ferrocènes peut être déterminé (Tableau 3-5). Selon les pourcentages des ferrocènes agrégés et isolés, le changement de $\Delta\theta_{min}$ obtenu pour chaque SAM mixte a été divisé pour distinguer la contribution de chaque type de domaine au signal. La Figure 3-18 montre un exemple de la démarche effectuée pour évaluer le $\Delta\theta_{min}$ pour chaque type de ferrocènes à partir du pourcentage de Fc estimé par la déconvolution du segment anodique du CV. D'abord, le pourcentage de Fc estimé pour chacun des pics anodiques 1 et 2 permet de trouver le point d'inflexion de la courbe de Q_{Fc^+} en fonction de E. Ce point d'inflexion permet de séparer les contributions des deux domaines de ferrocènes. Autrement dit, avant ce point d'inflexion, le potentiel appliqué permet d'oxyder les ferrocènes isolés et après ce point, ce sont les ferrocènes agrégés qui sont oxydés. En suivant cette logique, le $\Delta\theta_{min}$ pour chaque type de Fc peut être déterminé.

Pour le $\Delta\theta_{min}$ assigné aux régions de ferrocènes isolés (Figure 3-19a), la tendance des valeurs expérimentales plafonne à mesure que le nombre de ferrocènes isolés augmente. La pente est plus prononcée à faible concentration de ferrocènes isolés à la surface de SAM et moins prononcée à haute densité de ferrocènes isolés. À cette haute densité de ferrocènes à la surface de SAM ($\Gamma_{Fc} > 2{,}0 \times 10^{-10}$ mol /cm^2), il est possible que le changement de pente soit causé par les « contaminants » (i.e., ferrocènes aggrégés). Le changement d'épaisseur (Δd) des domaines de ferrocènes isolés de la SAM mixte a été calculé à partir de $\Delta\theta_{min}$ (figure en insertion à la Figure 3-19a) afin de pouvoir exclure l'effet des indices de réfraction différents du $FcC_{12}SAu$ et $C_{11}SAu$. Il est à noter que dans la SAM mixte très diluée, chaque ferrocène est entouré par un grand nombre de $C_{11}SAu$. Le milieu serait

effectivement dominé par les groupements CH_3. En tenant compte du milieu, le graphique de changement d'épaisseur en fonction de la concentration des ferrocènes isolés à la surface montre toujours une allure comparable à celle du changement d'angle de résonance. Le changement d'épaisseur maximal obtenu lors d'oxydation des ferrocènes dispersés varie de 0,22 nm à 0,28 nm. Le Δd diminue pour $\Gamma_{Fc} < 2{,}0 \times 10^{-10}$ mol /cm^2. Les valeurs de $\Delta\theta_{min}$ présentées à la Figure 3-19a ont été corrigées par un facteur égal au $\Gamma_{Fc}\, maximal\ (4{,}66 \times 10^{-10} mol \cdot cm^{-2}) / \Gamma_{Fc}^{isolé}$ pour obtenir la valeur de changement d'angle lors d'un recouvrement total de la surface de ferrocènes isolés (Figure 3-19b). D'après le calcul, les valeurs corrigées de $\Delta\theta_{min}$ des SAMs moins diluées ($\Gamma_{Fc} > 2{,}0 \times 10^{-10}$ mol / cm^2) sont comparable avec le $\Delta\theta_{min}$ mesuré pour une SAM pure de $FcC_{12}SAu$. Aux très faibles concentrations de ferrocènes, les valeurs corrigées de $\Delta\theta_{min}$ dévient de la valeur mesurée expérimentalement.

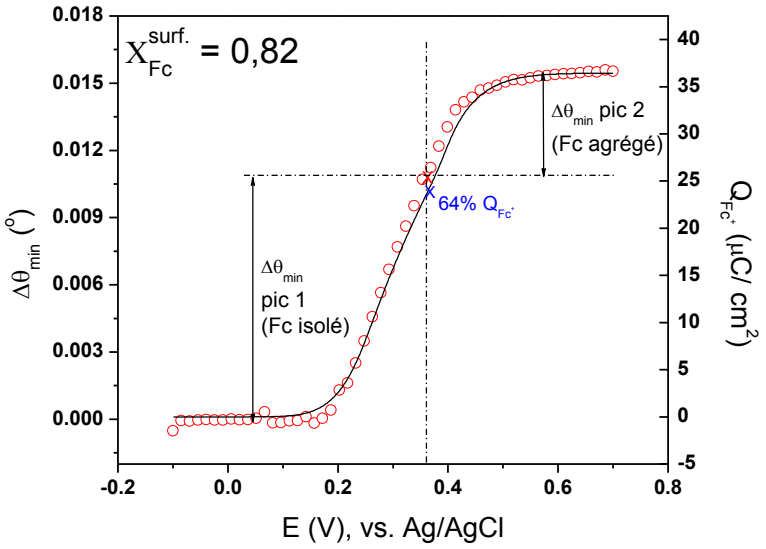

Figure 3-18 : Exemple de la détermination du changement de $\Delta\theta_{min}$ induit par chacune des populations de Fc agrégé et dispersé pour $\chi_{Fc}^{surf.} = 0{,}82$ (La méthode de déconvolution permettant l'estimation du pourcentage de Fc agrégés et isolés se trouve à la Figure 3-13b).

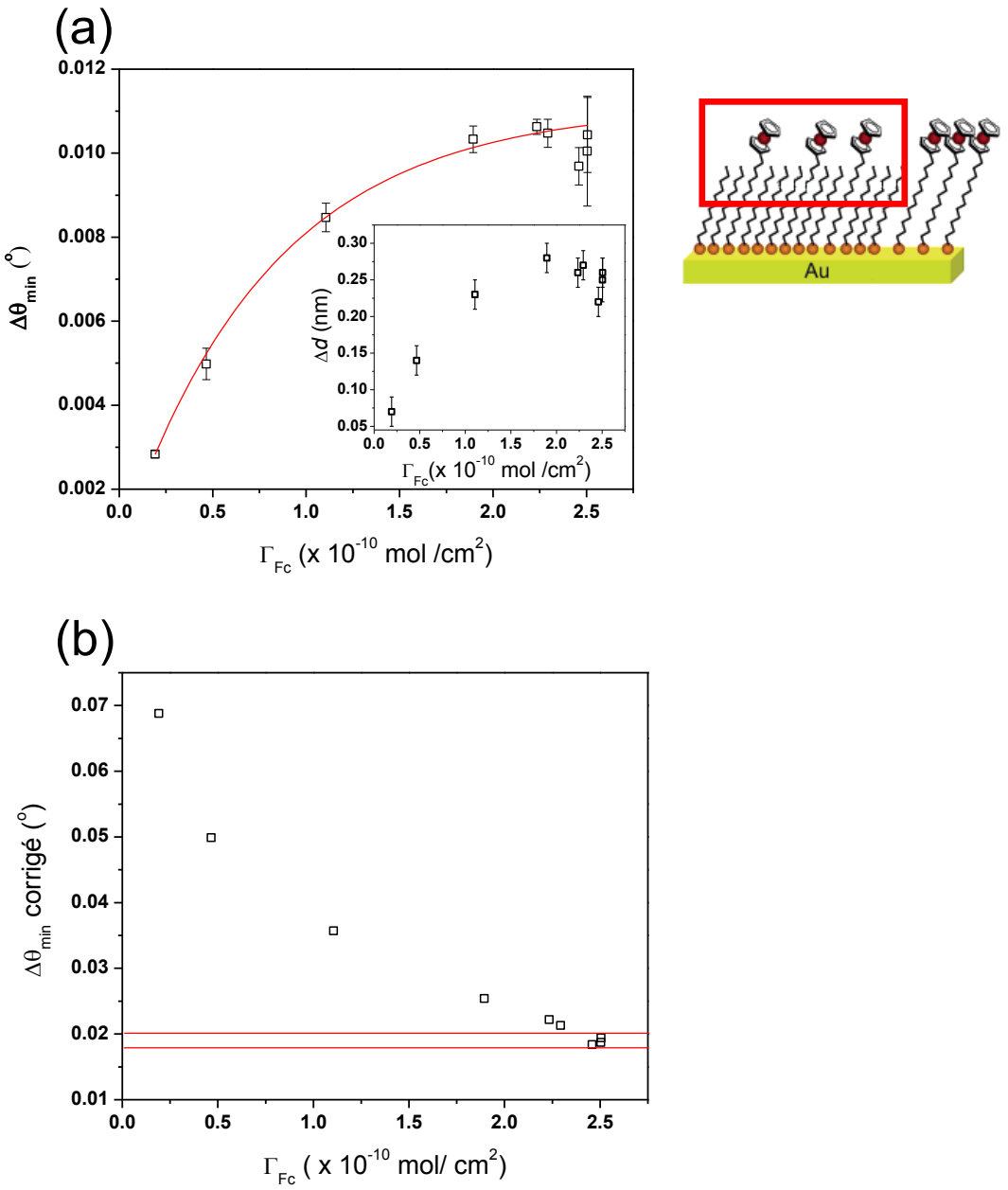

Figure 3-19 : (a) Changement de l'angle de résonance et de l'épaisseur (dans l'insertion de a) des régions de ferrocènes dispersés en fonction de la concentration de ferrocènes isolés dans les SAMs mixtes (R = 0,9987 pour la courbe d'interpolation polynomiale d'ordre 2). (b) La variation de l'angle de résonance corrigé en fonction de la concentration des ferrocènes isolés. La zone limitée en rouge représente le $\Delta\theta_{min}$ mesuré expérimentalement pour une SAM de $FcC_{12}SAu$ pure.

Pour les domaines de ferrocènes agrégés, le changement d'angle de résonance augmente de façon proportionnelle à la concentration de ferrocènes (Figure 3-20a). Ces domaines agrégés sont enrichis en ferrocènes et l'effet du diluant est négligeable. La conversion de $\Delta\theta$ en Δd n'est pas nécessaire dans ce cas parce que l'indice de réfraction des domaines est dominé par le $FcC_{12}SAu$. Si les domaines de ferrocènes agrégés se comportent de la même façon pour chaque SAM mixte étudiée, la variation d'angle minimum et le changement d'épaisseur lors de l'oxydation des ferrocènes devrait être constante. Les valeurs de $\Delta\theta_{min}$ pour les domaines de Fc agrégés ont été corrigées par un facteur égal à $\Gamma_{\mathrm{Fc}}\, maximal\ (4{,}66 \times 10^{-10} mol \cdot cm^{-2}) / \Gamma_{\mathrm{Fc}}^{agrégé}$ pour compenser la diminution du signal avec la diminution de Γ_{Fc}. Après correction, les valeurs corrigées de $\Delta\theta_{min}$ pour les domaines de Fc agrégé se retrouvent dans la même gamme que les valeurs de SAM pure de $FcC_{12}SAu$ 100% (Figure 3-20b). Les données corrigées se situent entre 0,018º à 0,022º par comparaisont avec le changement d'angle pour une SAM de $FcC_{12}SAu$ 100% (0,019 ± 0,001)º. Le point situé à l'extrémité gauche (plus faible concentration) de la Figure 3-20b est très écarté de l'ensemble des valeurs corrigées. Il est possible de justifier son écart par une plus grande erreur dans la déconvolution mathématique du segment anodique du CV due à une faible concentration de Fc agrégé (voir Figure 3-13c). La taille des domaines agrégés peut aussi influencer les valeurs de $\Delta\theta_{min}$. De même, le facteur de correction devient plus grand. Le tableau 3-4 montre qu'un changement de 0,0019º donne un changement d'épaisseur de 0,46 nm. Selon la Figure 3-20b, il est possible de conclure que l'oxydation des domaines de Fc agrégé des SAMs mixtes résulte aussi en un changement d'épaisseur des domaines d'environ 0,46 nm.

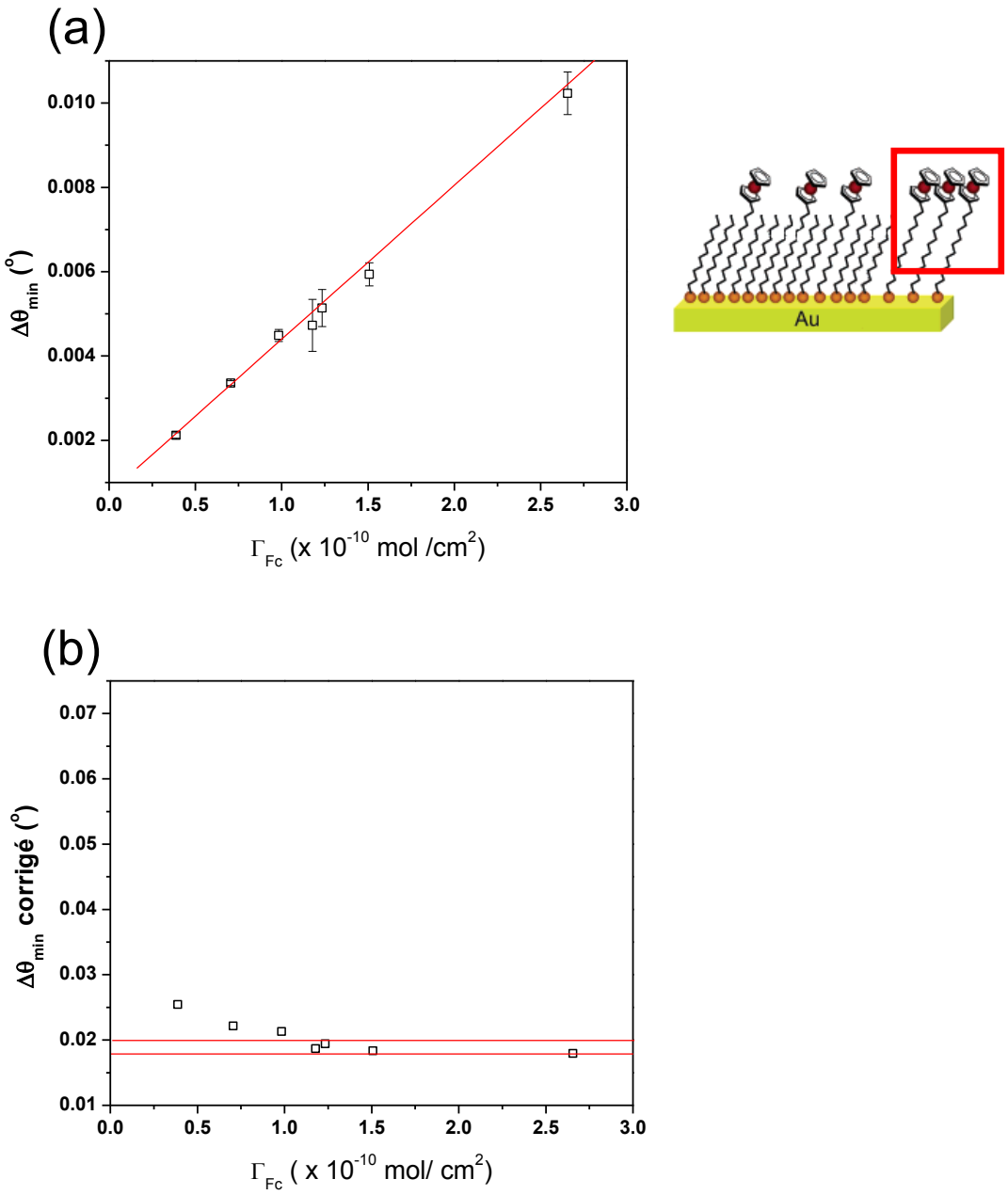

Figure 3-20 : (a) Changement de l'angle de résonance des régions de ferrocènes agrégés en fonction de la concentration de ferrocènes agrégés dans les SAMs mixtes (R = 0,997 pour la régression linéaire). (b) La variation de l'angle de résonance corrigé en fonction de la concentration des ferrocènes agrégés. La zone limitée en rouge représente le $\Delta\theta_{min}$ mesuré expérimentalement pour une SAM de $FcC_{12}SAu$ pure.

L'analyse d'une SAM mixte est clairement plus complexe que celle d'une SAM homogène. Dans le cas de la SAM $FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$, l'état des ferrocènes (agrégé ou dispersé) dépend de la concentration du diluant utilisé. Lorsque les SAMs mixtes contiennent deux populations de ferrocènes, le changement d'épaisseur (déterminé à partir du changement de l'angle de résonance) lors de l'oxydation électrochimique provient des deux types de domaines de ferrocènes. D'après les analyses par domaine de ferrocènes, il est possible de dire que les deux modèles proposés pour la réorientation moléculaire de FcRSAu sont possibles. Dans les domaines où les ferrocènes sont isolés par le diluant non-électroactif, un redressement des chaînes alkyles vers la normale n'est pas propable puisque le ferrocène individuel est « piégé » dans un milieu stable au potentiel. De plus, il y a des interactions van der Waals entre les chaînes alkyles du diluant et entre celles du diluant et du FcRSAu. Excluant la possibilité du redressement des chaînes, une augmentation d'épaisseur allant de 0,22 à 0,28 nm pour les ferrocènes dispersés peut être due à la rotation de la tête de ferrocènes (changement de 0,06 nm) ainsi que la présence des anions ClO_4^- (rayon ionique = 0,24 nm)[29] pairés avec les ferrocéniums de la SAM. La tête de ferrocène tourne pour faciliter le pairage avec le ClO_4^-. Toutefois, la structure du pairage entre les anions et les Fc^+ d'une SAM n'est pas très bien développée. Il est ainsi difficile de mettre une hypothèse sur l'association entre eux et donner une estimation cohérente de leur effet sur le changement d'épaisseur. C'est pour cette raison que l'épaisseur de l'électrolyte ClO_4^- n'est pas définie pour la simulation de Δd (Tableau 3-1), celle-ci étant considérée comme faisant partie de l'électrolyte de support. Pour les domaines de ferrocènes agrégés, un redressement partiel des chaînes alkyles semble être la raison pour le changement d'épaisseur de la SAM durant l'oxydation. Une tendance linéaire sur le $\Delta\theta_{min}$ en fonction du nombre de ferrocènes agrégés (Figure 3-20a) suggère que le redressement des chaînes vers la normale nécessite un mouvement collectif. Ce redressement est dû à une répulsion électrostatique entre les ferrocéniums agrégés, ainsi qu'un éloignement des ferrocéniums de la surface de l'électrode positive.[4]

3.4 Conclusions

L'étude de l'oxydation électrochimique de SAMs homogènes (FcC_6SAu à $FcC_{14}SAu$) et mixtes ($FcC_{12}SAu/C_{11}SAu$) par E-SPR dans le perchlorate de sodium montre que les réorientations moléculaires proposées par Ye *et al.* et Viana *et al.* se produisent dans une SAM de FcRSAu. Lors de l'oxydation, les ferrocènes agrégés subissent un redressement des chaînes alkyles pour stabiliser la SAM. De plus, l'oxydation électrochimique induit une rotation des têtes de ferrocènes pour faciliter le pairage avec les ClO_4^-. Cette dernière hypothèse est appuyée par une augmentation de l'épaisseur lorsque le redressement est peu probable. Un changement d'épaisseur de l'ordre de l'angström (sub-nanomètre) est mesurable en E-SPR montrant la performance de cette technique pour étudier les phénomènes de surface.

3.5 Références

1. Ohtsuka, T.; Sato, Y.; Uosaki, K., Dynamic Ellipsometry of a Self-Assembled Monolayer of a Ferrocenylalkanethiol during Oxidation-Reduction Cycles. *Langmuir* **1994,** *10* (10), 3658-3662.

2. Abrantes, L. M.; Kalaji, M.; Viana, A. S., In situ Ellipsometric Study of Redox Induced Orientation of a Short Chained Ferrocenylalkylthiol Monolayer Self-Assembled on Gold. *Russ. J. Electrochem.* **2002,** *38* (1), 39-43.

3. Viana, A. S.; Jones, A. H.; Abrantes, L. M.; Kalaji, M., Redox induced orientational changes in a series of short chain ferrocenyl alkyl thiols self-assembled on gold(111) electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2001,** *500* (1-2), 290-298.

4. Yao, X.; Wang, J.; Zhou, F.; Wang, J.; Tao, N., Quantification of Redox-Induced Thickness Changes of 11-Ferrocenylundecanethiol Self-Assembled Monolayers by Electrochemical Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. B* **2004,** *108* (22), 7206-7212.

5. Ye, S.; Sato, Y.; Uosaki, K., Redox-Induced Orientation Change of a Self-Assembled Monolayer of 11-Ferrocenyl-1-undecanethiol on a Gold Electrode Studied by in Situ FT-IRRAS. *Langmuir* **1997,** *13* (12), 3157-3161.

6. Watcharinyanon, S.; Moons, E.; Johansson, L. S. O., Mixed Self-Assembled Monolayers of Ferrocene-Terminated and Unsubstituted Alkanethiols on Gold: Surface Structure and Work Function. *J. Phys. Chem. C* **2009,** *113* (5), 1972-1979.

7. Ju, H.; Leech, D., Effect of electrolytes on the electrochemical behaviour of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol SAMs on gold disk electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999,** *1*, 1549-1554.

8. Viana, A. S.; Kalaji, M.; Abrantes, L. M., Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Ferrocenylthiol Derivatives on Gold. *Langmuir* **2003,** *19* (22), 9542-9544.

9. Creager, S. E.; Rowe, G. K., Competitive self-assembly and electrochemistry of some ferrocenyl-n-alkanethiol derivatives on gold. *J. Electroanal. Chem.* **1994,** *370* (1-2), 203-211.

10. Popenoe, D. D.; Deinhammer, R. S.; Porter, M. D., Infrared spectroelectrochemical characterization of ferrocene-terminated alkanethiolate monolayers at gold. *Langmuir* **1992,** *8* (10), 2521-2530.

11. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed.; Wiley: New York, 2001; p 856.

12. Chidsey, C. E. D.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T. M.; Mujsce, A. M., Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: electroactive self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1990,** *112* (11), 4301-4306.

13. Palik, E. D., *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press ed.; Orlando, 1985; Vol. 1.

14. Shi, J.; Hong, B.; Parikh, A. N.; Collins, R. W.; Allara, D. L., Optical characterization of electronic transitions arising from the Au/S interface of self-assembled n-alkanethiolate monolayers. *Chem. Phys. Lett.* **1995,** *246* (1-2), 90-94.

15. Lee, L. Y. S.; Sutherland, T. C.; Rucareanu, S.; Lennox, R. B., Ferrocenylalkylthiolates as a Probe of Heterogeneity in Binary Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **2006,** *22* (9), 4438-4444.

16. Stieger, A., *Atome, liaison, réaction; Introduction concrète aux bases théoriques*. Dunod: Paris, 1966.

17. Yao, X.; Yang, M.; Wang, Y.; Hu, Z., Study of the ferrocenylalkanethiol self-assembled monolayers by electrochemical surface plasmon resonance. *Sens. Act. B* **2007,** *122* (2), 351-356.

18. Ocko, B. M.; Wu, X. Z.; Sirota, E. B.; Sinha, S. K.; Gang, O.; Deutsch, M., Surface freezing in chain molecules: Normal alkanes. *Phys. Rev. E* **1997,** *55* (3), 3164-3182.

19. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1987,** *109* (12), 3559-3568.

20. Uosaki, K.; Sato, Y.; Kita, H., Electrochemical characteristics of a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of ferrocenylalkanethiols. *Langmuir* **1991,** *7* (7), 1510-1514.

21. Seo, K.; Jeon, I. C.; Yoo, D. J., Electrochemical Characteristics of Ferrocenecarboxylate-Coupled Aminoundecylthiol Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2004,** *20* (10), 4147-4154.

22. Umeda, K.-i.; Fukui, K.-i., Observation of Redox-State-Dependent Reversible Local Structural Change of Ferrocenyl-Terminated Molecular Island by Electrochemical Frequency Modulation AFM. *Langmuir* **2010,** *26* (11), 9104-9110.

23. Chambers, R. C.; Inman, C. E.; Hutchison, J. E., Electrochemical Detection of Nanoscale Phase Separation in Binary Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2005,** *21* (10), 4615-4621.

24. Creager, S. E.; Rowe, G. K., Solvent and double-layer effects on redox reactions in self-assembled monolayers of ferrocenyl--alkanethiolates on gold. *J. Electroanal. Chem.* **1997,** *420* (1-2), 291-299.

25. Guo, Y.; Zhao, J.; Zhu, J., Study on the intermolecular interactions between the functional moieties in ferrocene-terminated alkanethiol self-assembled monolayer on gold. *Thin Solid Films* **2008,** *516* (10), 3051-3057.

26. Rowe, G. K.; Creager, S. E., Redox and ion-pairing thermodynamics in self-assembled monolayers. *Langmuir* **1991,** *7* (10), 2307-2312.

27. Laviron, E., The use of linear potential sweep voltammetry and of a.c. voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1979,** *100* (1-2), 263-270.

28. Peterlinz, K. A.; Georgiadis, R., In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir* **1996,** *12* (20), 4731-4740.

29. Hosoi, H.; Masuda, Y., Solvent Effect on Rotational Motion of Perchlorate Ion. *J. Phys. Chem. B* **1998,** *102* (16), 2995-3002.

3.6 Annexes

Tableau 3A-1. Simulation des SAMs mixtes de $FcC_{12}SAu$/ $C_{11}SAu$.

$\chi_{Fc}^{surf.}$	[a] $n_{SAM\ mixte}$	[b] $d_{SAM\ mixte}$ (nm)	[c] Δd (nm)
1,0	1,464	2,0	0,46 ± 0,03
0,85 ± 0,03	1,462	1,88	0,36 ± 0,02
0,80 ± 0,01	1,461	1,84	0,38 ± 0,03
0,79 ± 0.03	1,460	1,83	0,36 ± 0,06
0,70 ± 0,01	1,459	1,76	0,37 ± 0,02
0,63 ± 0,01	1,458	1,70	0,34 ± 0,02
0,49 ± 0,04	1,455	1,58	0,30 ± 0,02
0,24 ± 0,02	1,451	1,38	0,21 ± 0,02
0,10 ± 0,02	1,449	1,26	0,12 ± 0,02
0,04 ± 0,01	1,448	1,21	0,08 ± 0,02
0	1,447	1,18	0,04 ± 0,02

[a] $n_{SAM\ mixte} = \chi_{Fc}^{surf.} \times n_{FcC_{12}SAu} + \left(1 - \chi_{Fc}^{surf.}\right) \times n_{C_{11}SAu}$

[b] $d_{SAM\ mixte} = \chi_{Fc}^{surf.} \times d_{FcC_{12}SAu} + \left(1 - \chi_{Fc}^{surf.}\right) \times d_{C_{11}SAu}$

[c] Déterminé par le modèle de Fresnel

Chapitre 4. Étude du pairage d'anions à une SAM de ferrocénylalcanethiolate

4.1 Introduction

La nature des anions utilisés comme électrolyte de support affecte l'oxydo-réduction de SAMs ayant un ferrocène terminal. Des solutions aqueuses de sels de perchlorate ou d'acide perchlorique sont souvent utilisées lors d'études électrochimiques ou spectroscopiques de SAMs de FcRSAu.[1-3] Les anions hydrophobes ClO_4^- et PF_6^- sont connus comme étant des bons paireurs. C'est-à-dire, ils s'associent fortement aux ferrocéniums électrogénérés avec une stoechiométrie 1 :1 selon des mesures de microbalance à crystal quartz couplée à l'électrochimie (E-QCM), stabilisant ainsi la forme oxydée de la SAM.[4] Ceci donne des potentiels d'oxydoréduction moins positifs et favorise l'oxydation complète des ferrocènes en surface. À partir des résultats d'études électrochimique, spectroélectrochimique et d'E-QCM, la formation d'une couche rigide et imperméable est suggérée pour le pairage du ClO_4^- et PF_6^- avec les ferrocéniums (Figure 4-1a).[4-5] Les anions hydrophiles, tels que le SO_4^{2-}et F^-, sont des mauvais paireurs et aucune association a été détectée par FT-SERS entre ce type d'anion et les ferrocéniums.[5] L'oxydoréduction de SAMs de FcRSAu en présence d'anions hydrophiles se fait difficilement à des potentiels plus élevés, résultant en l'oxydation partielle des ferrocènes en surface, la pénétration de solvant (eau) et d'ions dans la SAM et à une déstabilisation progressive de la SAM sur des cycles répétitifs d'oxydoréduction (Figure 4-1b).

Suite à l'étude du changement d'épaisseur (Δd) induit par l'électro-oxydation de SAMs de FcRSAu en fonction de la longueur de chaîne alkyle (Chapitre 3), l'effet d'anion sur le Δd mesuré par E-SPR est examiné dans ce chapitre pour des SAMs de FcC_6SAu (courte chaîne) et $FcC_{12}SAu$ (longue chaîne). Pour les anions considérés dans ce chapitre, le pouvoir de pairage avec le ferrocénium terminal des SAMs suit l'ordre $PF_6^- \geq ClO_4^- > BF_4^- > NO_3^-$.[6-8]

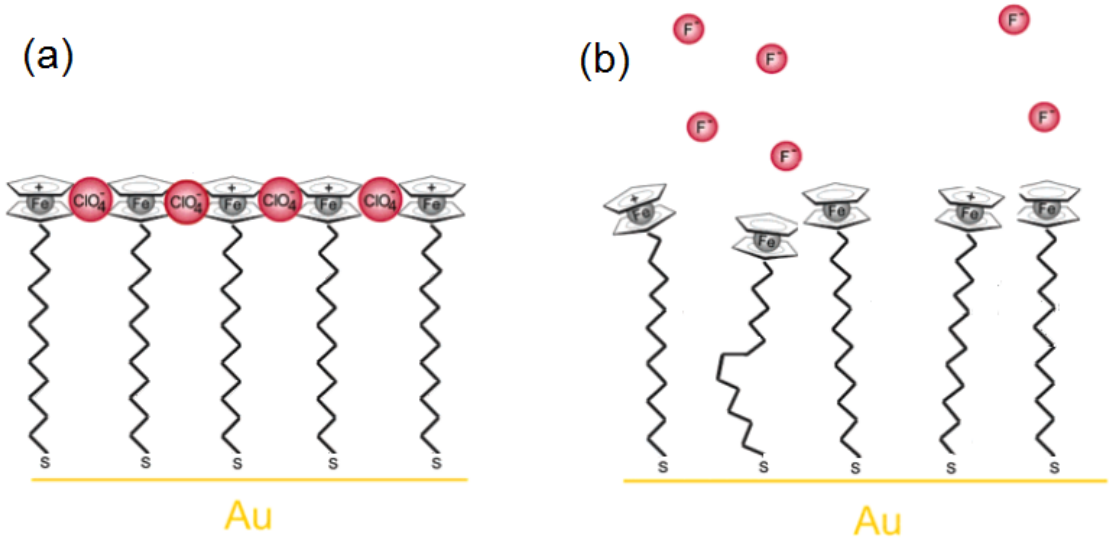

Figure 4-1 : Schéma (a) illustrant la formation d'une couche rigide et imperméable à l'entrée du solvant lorsque les ferrocéniums d'une SAM de $FcC_{12}SAu$ interagissent avec de bons paireurs comme les ClO_4^-. (b) Une SAM de $FcC_{12}SAu$ est perméable lorsque les anions présents sont de mauvais paireurs. Il est à noter que le schéma présenté en (a) ne montre pas les changements conformationnels que subissent les ferrocénylalcanethiolates. Schéma reproduit de Valincius *et al.*[1].

4.2 Partie expérimentale

4.2.1 Provenance des produits et électrolytes de support

Les SAMs de FcC_6SAu et de $FcC_{12}SAu$ ont été préparées suivant la même procédure qu'au chapitre précédent (voir section 3.2.1.2). Différents électrolytes de support ont été préparés : 0,10 M $NaPF_6$ (99 % $NaPF_6$, Strem Chemicals, Newburyport, MA), 0,10 M $NaClO_4$ / 0,010 M $HClO_4$ (voir section 3.2.1.4), 0,025 M $NaBF_4$ (Alfa Inorganic, Inc., Beverly, MA) et 0,10 M $NaNO_3$ (99 %, Sigma Adrich, Inc., St-Louis, MO) / 0,010 M HNO_3 (70 %, American Chemicals LTD., Montréal).

4.2.2 Préparation des échantillons

La solution aqueuses de $NaClO_4$ et celle de $NaNO_3$ ont été acidifiées avec l'acide correspondant ($HClO_4$ et HNO_3) pour obtenir un pH d'environ 2, donnant un indice de réfraction à 589 nm et 20ºC de 1.3340. La présence d'acide permet diminue l'attaque des nucléophiles tel que OH^- envers les ferrocéniums.[9] La solution de PF_6^- de 0,10 M a été préparée dans l'eau déionisée. Pour l'électrolyte de $NaBF_4$, la concentration est fixée à 0,025 M puisque ce sel est très peu soluble dans l'eau. Ces deux électrolytes dissous dans l'eau, non acidifiée, ont un indice de réfraction à 589 nm et 20ºC de 1,3330. Tous les électrolytes de support ont été dégazés avec du N_2 (g) pour une durée de 20 minutes avant une expérience d'électrochimie.

4.2.3 Méthode instrumentale

Dans ce chapitre, seule la technique d'E-SPR a été employée. Les procédures détaillées ainsi que la description de l'appareil utilisé se trouvent aux sections 2.2.2 et 3.2.2.2. Pour la partie électrochimie, le potentiel a été balayé entre -100 mV et 750 mV (dépendamment de l'électrolyte utilisé) à 10 mV/s pour 3 cycles. En SPR, l'acquisition des données a été faite en mode cinétique à une température de 22,0 ºC.

4.3 Résultats E-SPR

4.3.1 Stabilité électrochimique de la SAM de FcC_nSAu (n=6 et 12) dans différents milieux électrolytiques

Dans cette section, en plus de l'anion perchlorate ($ClO4^-$), nous analyserons le comportement électrochimique lors du pairage avec le ferrocénium d'une SAM avec trois autres anions (PF_6^-, BF_4^- et NO_3^-). Ces trois anions monovalents ayant des capacités de pairage différentes avec le ferrocénium. L'analyse par voltampérométrie cyclique (CV) de la SAM de $FcC_{12}SAu$ est montrée à la Figure 4-2. L'allure des voltampérogrammes obtenus dans les différents électrolytes est similaire. Tous les CVs montrent deux pics anodiques et cathodiques attribuables aux domaines de ferrocènes agrégés et en défauts. C'est une caractéristique de la SAM de $FcC_{12}SAu$ discutée au chapitre précédent. Toutefois, les CVs de cette SAM dans différents électrolytes (PF_6^-, ClO_4^-, BF_4^- et NO_3^-) ne montrent pas des potentiels d'oxydoréduction identiques (voir les valeurs de $E_{1/2}$ indiquées sur les CVs). La valeur de $E_{1/2}$ n'est pas influencée uniquement par l'environnement intrinsèque de la SAM (compacité et la quantité de ferrocène à la surface de la SAM) mais aussi par l'électrolyte de support. On observe un déplacement de potentiel d'oxydoréduction vers des potentiels plus positifs selon l'ordre suivant: $PF_6^- > ClO_4^- > BF_4^- > NO_3^-$. Nos résultats concordent avec l'étude électrochimique publiée par Valincius *et al.*[5] pour une SAM de ferrocène ayant un groupement ester dans la chaîne alkyle. Plusieurs études antérieures ont démontré que le déplacement de la position des pics rédox est reliée à l'hydrophobicité/ hydrophilicité des anions.[5-8] Plus les anions sont hydrophiles, plus la valeur de $E_{1/2}$ est élevée. Autrement dit, une plus grande énergie est nécessaire pour effectuer le pairage des anions hydratés, qui transportent avec eux des molécules d'eau, avec les ferrocènes oxydés. On remarque aussi que l'intensité du pic 2 (attribué aux domaines de ferrocènes agrégés) diminue lorsque la capacité de pairage diminue. Une bonne reproductibilité est observée sur les CVs de PF_6^-, ClO_4^- et BF_4^- pour trois cycles de balayage consécutifs, tandis que pour celui de NO_3^-, il y a une diminution de la densité du courant anodique (pic 2) de 14 % lors du deuxième cycle d'oxydation. Il est possible de remarquer sur le CV de BF_4^-, qu'il y a une légère diminution du courant anodique du pic 1 (4 %). D'après les CVs obtenus pour la SAM de $FcC_{12}SAu$, les anions hydrophobes PF_6^- et

ClO_4^- sont considérés les meilleurs paireurs. De plus, lors du pairage avec les ferrocéniums de la SAM, ils forment une couche ionique stable et rigide.[10] Le BF_4^- est un bon paireur mais sa capacité de pairage est moindre que celle du PF_6^- et ClO_4^-. Pour les anions hydrophiles comme le NO_3^-, le pouvoir de pairage est diminué car sa forme hydratée limite son interaction électrostatique avec les ferrocéniums.

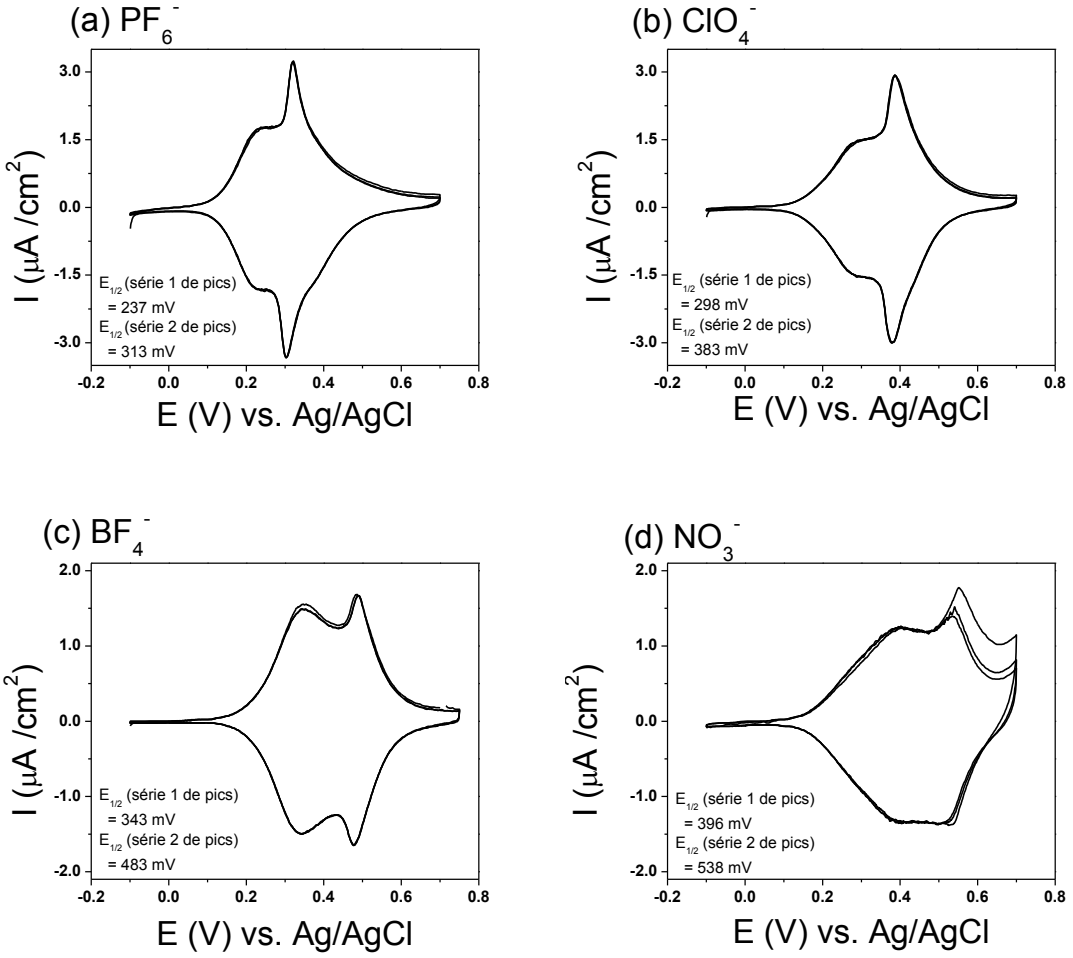

Figure 4-2 : Voltampérogrammes cycliques d'une SAM de $FcC_{12}SAu$ en présence d'électrolyte (a) 100 mM $NaPF_6$, (b) 100 mM $NaClO_4$/ 10 mM $HClO_4$, (c) 25 mM $NaBF_4$ et (d) 100 mM $NaNO_3$/ 10 mM HNO_3. Vitesse de balayage = 10 mV/s.

Les CVs enregistrés dans les différents électrolytes pour la SAM de FcC_6SAu se trouvent à la Figure 4-3. Il est plus facile de constater pour cette SAM désordonnée que les différents anions influencent non seulement la position des deux pics anodiques attribués à l'oxydation des ferrocènes en ferrocéniums, mais aussi la distance de séparation entre ces deux pics ($\Delta E_{pic2-pic1}$). La séparation entre les deux pics anodiques est plus grande lorsque les anions sont plus hydrophiles, ce qui permet de distinguer plus facilement la présence de deux types de ferrocènes. L'intensité du pic 2 par rapport au pic 1 augmente lorsque la capacité de pairage de l'anion diminue. Dû au fait que la SAM de FcC_6SAu est moins compacte et moins stable, un courant de chargement plus élevé est présent aux potentiels élevés.

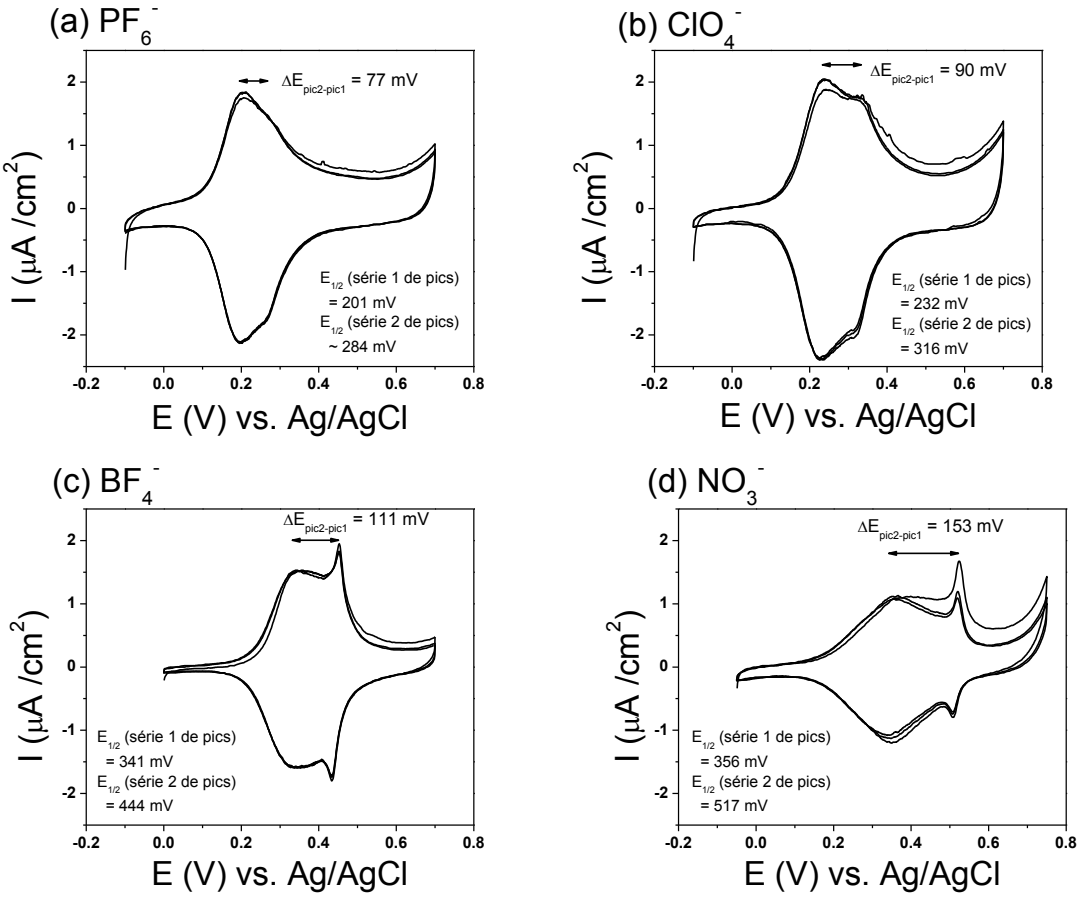

Figure 4-3 : Voltampérogrammes cycliques d'une SAM de FcC_6SAu en présence d'électrolyte (a) 100 mM $NaPF_6$, (b) 100 mM $NaClO_4$/ 10 mM $HClO_4$, (c) 25 mM $NaBF_4$ et (d) 100 mM $NaNO_3$/ 10 mM HNO_3. Vitesse de balayage = 10 mV/s.

4.3.2 Résultats E-SPR de l'oxydation électrochimique de SAMs de FcC_nSAu dans différents électrolytes

Les CVs des SAMs de FcC_6SAu et de $FcC_{12}SAu$ enregistrés dans différents électrolytes suggèrent que les ions PF_6^-, ClO_4^- et BF_4^- se pairent efficacement avec les Fc^+ de ces SAMs lors de l'oxydation. Le phénomène de pairage d'ion a été suivi par E-SPR pour ces deux SAMs (Figure 4-4 et 4-5). Il est possible de voir que l'angle de résonance (θ_{min}) augmente avec l'oxydation de la SAM et diminue lors de la réduction. Pour trois cycles de balayages consécutifs, la réponse en $\Delta\theta_{min}$ montre une bonne reproductibilité. Toutefois, pour les anions NO_3^-, une chute continuelle de l'intensité du courant par cycle de balayage entraîne une légère diminution de la réponse en $\Delta\theta_{min}$.

Le tableau 4-1 montre l'analyse quantitative des résultats E-SPR. Pour la SAM désordonnée de FcC_6SAu, la densité de recouvrement en ferrocénium (Γ_{Fc}^+) est plus faible que celle de la SAM compacte de $FcC_{12}SAu$. L'effet des anions influence la valeur de Γ_{Fc}^+. Pour la SAM de $FcC_{12}SAu$, les valeurs de Γ_{Fc}^+ calculées dans les solutions de PF_6^- (Γ_{Fc}^+ = 4,7 ± 0,1 mol/ cm^2) et de ClO_4^- (Γ_{Fc}^+ = 4,6 ± 0,3 mol/ cm^2) sont en bon accord avec le recouvrement maximal de ferrocène estimé pour une SAM de FcC_nSAu. Cela indique que tous les ferrocènes disponibles à la surface sont oxydés. Pour les électrolytes composés de BF_4^- (Γ_{Fc}^+ = 4,3 ± 0,4 mol/ cm^2) et NO_3^- (Γ_{Fc}^+ = 4,3 ± 0,5 mol/ cm^2), les valeurs de Γ_{Fc}^+ sont plus faibles que celles obtenues avec PF_6^- et ClO_4^-. De plus, leur écart-type est aussi plus grand. Une diminution de Γ_{Fc}^+ est aussi observée pour la SAM de FcC_6SAu en allant de PF_6^- à NO_3^- (voir Tableau 4-1). La longueur de chaîne alkyle affecte peu la valeur de $\Delta\theta_{min}$ mesuré dans chaque électrolyte. Pour les deux SAMs, le $\Delta\theta_{min}$ mesuré suit l'ordre suivant : $NO_3^- \geq ClO_4^- > PF_6^- > BF_4^-$. Cet ordre ne suit pas l'ordre de capacité de pairage indiqué par les résultats d'électrochimie. Avant de mesurer le changement d'angle de résonance, l'hypothèse proposée pour la grandeur de $\Delta\theta_{min}$ était $PF_6^- > ClO_4^- > BF_4^- > NO_3^-$. Ce classement correspond à la masse moléculaire de l'anion ($MM_{PF_6^-}$ = 145 g/mol, $MM_{ClO_4^-}$ = 99,5 g/mol, $MM_{BF_4^-}$ = 86,8 g/mol, $MM_{NO_3^-}$ = 62,0 g/mol) et de son rayon ionique (voir la Figure 4-4) puisque la SPR permet de détecter le changement de masse adsorbée à la surface. Ce classement attendu correspond aussi à la fraction d'anion pairée au ferrocénium

(δ) par FT-SERS ($\delta_{PF_6^-}$ =0,88; $\delta_{ClO_4^-}$ = 0,73; $\delta_{BF_4^-}$ =0,71, $\delta_{NO_3^-}$ =0,28)[5] pour une SAM de $Fc(CH_2)_4COO(CH_2)_9SAu$. Toutefois, la tendance de la réponse en $\Delta\theta_{min}$ ne suit pas la masse moléculaire correspondante pour chaque anion étudié et sa concentration en surface. Pour les ions NO_3^- qui sont hydrophiles et hydratés, on peut supposer qu'une faible interaction avec les Fc^+ de la SAM génère une couche ionique perméable à l'eau et aux ions en solution. Ceci fait augmenter la masse (d'eau) dans la monocouche étudiée en E-SPR, résultant un $\Delta\theta_{min}$ élevé. En tenant compte de la solvatation des anions, l'amplitude en $\Delta\theta_{min}$ doit être $NO_3^- > BF_4^- > ClO_4^- > PF_6^-$, mais ce n'est pas le cas pour les trois anions plus hydrophobes (PF_6^-, ClO_4^- et BF_4^-). Il est possible d'observer que le $\Delta\theta_{min}$ mesuré pour les anions NO_3^- et ClO_4^- est du même ordre : $\Delta\theta_{min}$ = 0,021 ± 0,005º et 0,019 ± 0,001º respectivement, pour une SAM de $FcC_{12}SAu$. Les valeurs de $\Delta\theta_{min}$ obtenues sont rapprochées pour les anions PF_6^- et BF_4^- : $\Delta\theta_{min}$ = 0,010 ± 0,001º et 0,007 ± 0,001º respectivement, même si $MM_{BF_4^-} \approx 1/2MM_{PF_6^-}$. Le Δd est ensuite calculé avec le modèle de Fresnel à partir du $\Delta\theta_{min}$, en tenant compte de l'indice de réfraction pour les deux séries d'électrolytes différents : acidifié et non-acidifié. Les valeurs de Δd déterminées pour les anions suivent la même tendance observée pour $\Delta\theta_{min}$ (Tableau 4-1). Pour le moment, une explication logique pour élucider la tendance observée pour le $\Delta\theta_{min}$ obtenu pour les différents anions est complexe parce que la structure bidimensionnelle lors de la formation de pairage d'ion entre la SAM et les anions présents n'est pas connue. Comment est-ce que chaque anion interagit avec la SAM électroactive et quel est le changement structural induit dans la SAM? Toutes ces questions demeurent sans réponse claire. Il est fortement suggéré d'utiliser une autre technique comme la microbalance à cristal de quartz avec dissipation couplée avec l'électrochimie (E-QCM-d) pour éclaircir la possibilité de l'entrée de molécules d'eau (masse d'eau) dans la monocouche de Fc lors de son oxydation dans différents électrolytes.

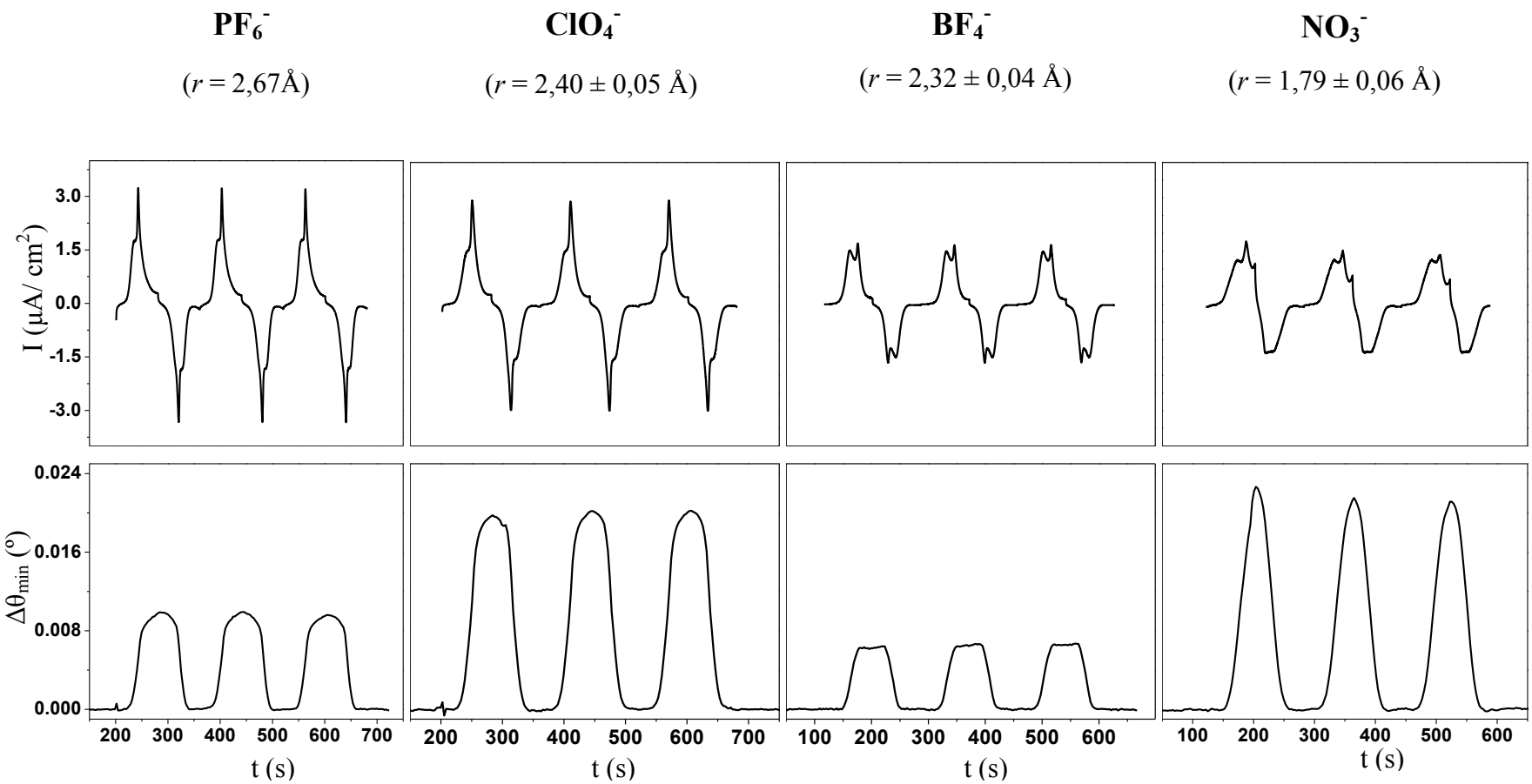

Figure 4-4 : En haut, le courant (*I*) en fonction du temps (t) obtenue durant le balayage de *E* entre -0,10 V et 0,75 V pour la SAM de $FcC_{12}SAu$ dans différents électrolytes. En bas, l'évolution de l'angle de résonance correspondante. Le rayon ionique[8-14] (*r*) de chaque anion est indiqué afin de faciliter la comparaison.

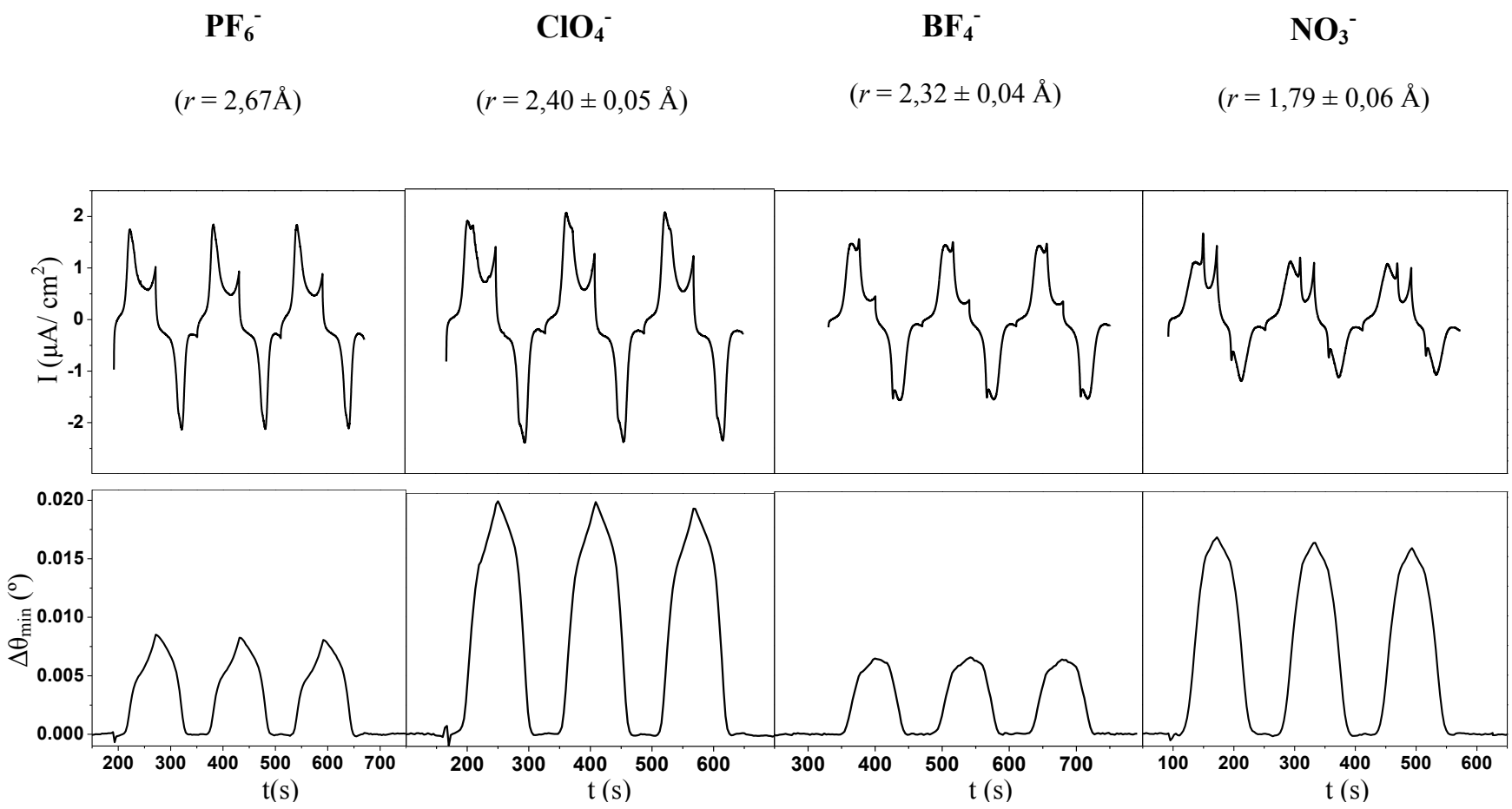

Figure 4-5 : En haut, le courant (*I*) en fonction du temps (t) obtenue durant le balayage de *E* entre -0,10 V et 0,75 V pour la SAM de FcC_6SAu dans différents électrolytes. En bas, l'évolution de l'angle de résonance correspondante. Le rayon ionique[8-14] (*r*) de chaque anion est indiqué afin de faciliter la comparaison.

Tableau 4-1. Les données E-SPR obtenues pour les SAMs de FcC_6SAu et de $FcC_{12}SAu$ dans différents électrolytes. Le recouvrement de ferrocénium (Γ_{Fc}^{+}) est calculé à partir de l'intergration du pic anodique et le changement de l'épaisseur (Δd) est calculé à partir de $\Delta\theta_{min}$.

	Γ_{Fc}^{+} (x 10^{-10} mol/cm^2)	$\Delta\theta_{min}$ (°)	Δd (nm)
$FcC_{12}SAu_PF_6^-$	4,7 ± 0,1	0,010 ± 0,001	0,23 ± 0,03
$FcC_{12}SAu_ClO_4^-$	4,6 ± 0,3	0,019 ± 0,001	0,45 ± 0,03
$FcC_{12}SAu_BF_4^-$	4,3 ± 0,4	0,007 ± 0,001	0,16 ± 0,03
$FcC_{12}SAu_NO_3^-$	4,3 ± 0,5	0,021 ± 0,005	0,49 ± 0,10
$FcC_6SAu_PF_6^-$	3,7 ± 0,7	0,008 ± 0,001	0,18 ± 0,03
$FcC_6SAu_ClO_4^-$	3,8 ± 0,6	0,019 ± 0,002	0,40 ± 0,05
$FcC_6SAu_BF_4^-$	3,1 ± 0,1	0,007 ± 0,002	0,16 ± 0,05
$FcC_6SAu_NO_3^-$	3,2 ± 0,3	0,017 ± 0,001	0,37 ± 0,03

4.4 Conclusions

Les anions jouent un rôle important dans l'oxydation électrochimique des SAMs de FcC_nSAu. Les propriétés connues tels que l'hydrophobicité/hydrophilicité, la masse ionique et le rayon ionique des anions étudiés ainsi que leur concentration en surface de la SAM ne suffisent pas pour interpréter la tendance observée du $\Delta\theta_{min}$ mesuré par E-SPR pour les quatre anions (PF_6^-, ClO_4^-, BF_4^-, NO_3^-). Cela suggère qu'il y a autre phénomène qui se produit en même temps que le transfert d'électron et le pairage d'ions.

4.5 Références

1. Abrantes, L. M.; Kalaji, M.; Viana, A. S., In situ Ellipsometric Study of Redox Induced Orientation of a Short Chained Ferrocenylalkylthiol Monolayer Self-Assembled on Gold. *Russ. J. Electrochem.* **2002,** *38* (1), 39-43.

2. Chambers, R. C.; Inman, C. E.; Hutchison, J. E., Electrochemical Detection of Nanoscale Phase Separation in Binary Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2005,** *21* (10), 4615-4621.

3. Norman, L. L.; Badia, A., Electrochemical Surface Plasmon Resonance Investigation of Dodecyl Sulfate Adsorption to Electroactive Self-Assembled Monolayers via Ion-Pairing Interactions. *Langmuir* **2007,** *23* (20), 10198-10208.

4. Viana, A. S.; Kalaji, M.; Abrantes, L. M., Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Ferrocenylthiol Derivatives on Gold. *Langmuir* **2003,** *19* (22), 9542-9544.

5. Valincius, G.; Niaura, G.; Kazakeviciene, B.; Talaikyte, Z.; Kazemekaite, M.; Butkus, E.; Razumas, V., Anion Effect on Mediated Electron Transfer through Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2004,** *20* (16), 6631-6638.

6. Ju, H.; Leech, D., Effect of electrolytes on the electrochemical behaviour of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol SAMs on gold disk electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999,** *1*, 1549-1554.

7. Kondo, T.; Okamura, M.; Uosaki, K., Anion effect on the electrochemical characteristics of a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of ferrocenylhexanethiol in aqueous and dichloromethane solutions. *J. Organomet. Chem.* **2001,** *637-639*, 841-844.

8. Rowe, G. K.; Creager, S. E., Interfacial Solvation and Double-Layer Effects on Redox Reactions in Organized Assemblies. *J. Phys. Chem.* **1994,** *98* (21), 5500-5507.

9. Popenoe, D. D.; Deinhammer, R. S.; Porter, M. D., Infrared spectroelectrochemical characterization of ferrocene-terminated alkanethiolate monolayers at gold. *Langmuir* **1992,** *8* (10), 2521-2530.

10. Shimazu, K.; Yagi, I.; Sato, Y.; Uosaki, K., Electrochemical quartz crystal microbalance studies of self-assembled monolayers of 11-ferrocenyl-1-undecanethiol: Structure-dependent ion-pairing and solvent uptake. *J. Electroanal. Chem.* **1994,** *372* (1-2), 117-124.

11. Robinson, R. A.; Stokes, J. M.; Stokes, R. H., Potassium Hexafluorophasphate an Associated Electrolyte. *J. Phys. Chem.* **1961,** *65* (3), 542-546.

12. Radchenko, I. V.; Ryss, A. I., Coordination numbers of ions in aqueous solutions from X-ray data, allowing for hydration of the hydroxonium ion in HBF_4 solutions. *J. Struct. Chem.* **1966,** *6* (5), 731-733.

13. Jenkins, H. D. B.; Thakur, K. P., Reappraisal of thermochemical radii for complex ions. *J. Chem. Educ.* **1979,** *56* (9), 576.

14. Masterton, W. L.; Bolocofsky, D.; Lee, T. P., Ionic radii from scaled particle theory of the salt effect. *J. Phys. Chem.* **1971,** *75* (18), 2809-2815.

15. Hosoi, H.; Masuda, Y., Solvent Effect on Rotational Motion of Perchlorate Ion. *J. Phys. Chem. B* **1998,** *102* (16), 2995-3002.

16. Hofstetter, C.; Pochapsky, T. C., As a probe for ion pair solution structure using interionic one- and two-dimensional NOEs. *Magn. Reson. Chem.* **2000,** *38* (2), 90-94.

17. Ronald Fawcett, W.; Ryan, P. J., Is perchlorate ion contact adsorbed from aqueous solutions at polarizable electrodes? *J. Electroanal. Chem.* **2010,** *649* (1-2), 48-52.

Chapitre 5. Conclusions générales

Ce mémoire montre l'utilité de la spectroscopie de résonance des plasmons de surface pour sonder des phénomènes de surface autres que les interactions biomoléculaires communément étudiées avec cette technique. Plus spécifiquement, le couplage de la voltampérométrie cyclique avec la SPR permet de suivre en temps réel les réorientations moléculaires de SAMs électroactives lors de l'oxydoréduction. Il est possible de mesurer un changement d'épaisseur de monocouche de quelques angströms. De plus, des SAMs pures ou mixtes d'espèces rédox sont rarement homogènes. Chaque type de population présente une signature électrochimique unique et contribue de façon différente aux changements du signal SPR induits par l'oxydoréduction. Il est donc important de pouvoir caractériser l'hétérogénéité des SAMs électroactives. Il a été démontré que la déconvolution mathématique des pics d'oxydoréduction est utile pour quantifier les différentes phases (isolés et agrégés) des espèces rédox adsorbées à la surface.

L'électro-oxydation du ferrocène en ferrocénium résulte en une augmentation de θ_{min} due à une augmentation d'épaisseur des SAMs-Fc pures et mixtes. Pour séparer la contribution des différents domaines de ferrocènes (ferrocènes situés aux défauts, ferrocènes agrégés et ferrocènes dispersés dans une matrice isolante de *n*-alcanethiolates) au signal SPR, la déconvolution mathématique des CVs a été utilisée. Pour les domaines de ferrocènes agrégés, le changement de signal SPR ($\Delta\theta_{min}$) augmente de façon proportionnelle au nombre de ferrocènes à la surface. Cette variation linéaire de $\Delta\theta_{min}$ est indicatrice d'une transition de nature coopérative qui est attribuable à une réorientation des chaînes alkyles tel que suggéré par des études spectroélectrochimiques. Il existe une relation non linéaire du $\Delta\theta_{min}$ en fonction du nombre de ferrocènes pour les domaines de ferrocènes dispersés. Dans ce cas, le seul type de réorientation possible serait celle de la tête de ferrocène parce que les chaînes alkyles ne peuvent pas changer d'orientation, étant prises dans une matrice inerte. On s'attendrait à ce que le $\Delta\theta_{min}$ normalisé par la concentration des ferrocènes isolés soit constant, ce qui n'est pas

observé expérimentalement. La spectroscopie IR est suggérée pour caractériser le changement structurel ayant lieu dans une SAM mixte où les ferrocènes sont dispersés. En utilisant un ferrocénylalcanethiolate et un *n*-alcanethiolate avec chaîne alkyle deutérée, il sera possible d'isoler les modes de vibrations de la tête de ferrocène hydrogéné.

Les propriétés électrochimiques observées pour des SAMs pures de FcC_nSAu concordent bien avec la capacité de pairage des anions avec les groupements ferrocéniums. Cependant, il n'y a pas de tendance évidente pour l'amplitude de $\Delta\theta_{min}$ mesurée pour les différents anions que ce soit en termes de l'hydrophobicité/hydrophilicité de l'anion, masse moléculaire et rayon ionique ou concentration de l'anion en surface. Cela nous amène à poser la question suivante : Y-a-il d'autres phénomènes qui se passent en même temps que le transfert d'électrons et le pairage d'anions? Pour clarifier l'effet de l'anion sur le $\Delta\theta_{min}$ mesuré lors de l'oxydation du ferrocène en ferrocénium, il est suggéré d'utiliser l'E-QCM avec mode dissipation pour mesurer la quantité d'eau et le changement de viscoélasticité de la SAM entrainé par l'électro-oxydation et le pairage d'anion.

Le changement de structure qui a lieu dans la SAM-Fc lors d'électro-oxydation, mène à des propriétés de surfaces commutables. Pour bien maîtriser ces propriétés, il faut bien comprendre la nature du changement de structure de la SAM. Ceci a été au cœur de la motivation des travaux de recherche présentés dans ce mémoire. Nos résultats indiquent que le redressement des chaînes alkyles se produit lors de l'oxydation de Fc en Fc^+, néanmoins nous n'avons pas pu établir avec certitude qu'il y avait réorientation du Fc terminal. Nous ignorons aussi lequel de ces deux types de réorientations (redressement ou orientation Fc terminal) influence le plus les propriétés de la Fc-SAM. Une étude plus approfondie sera nécessaire afin de bien maîtriser la commutabilité de surface Fc-SAM.