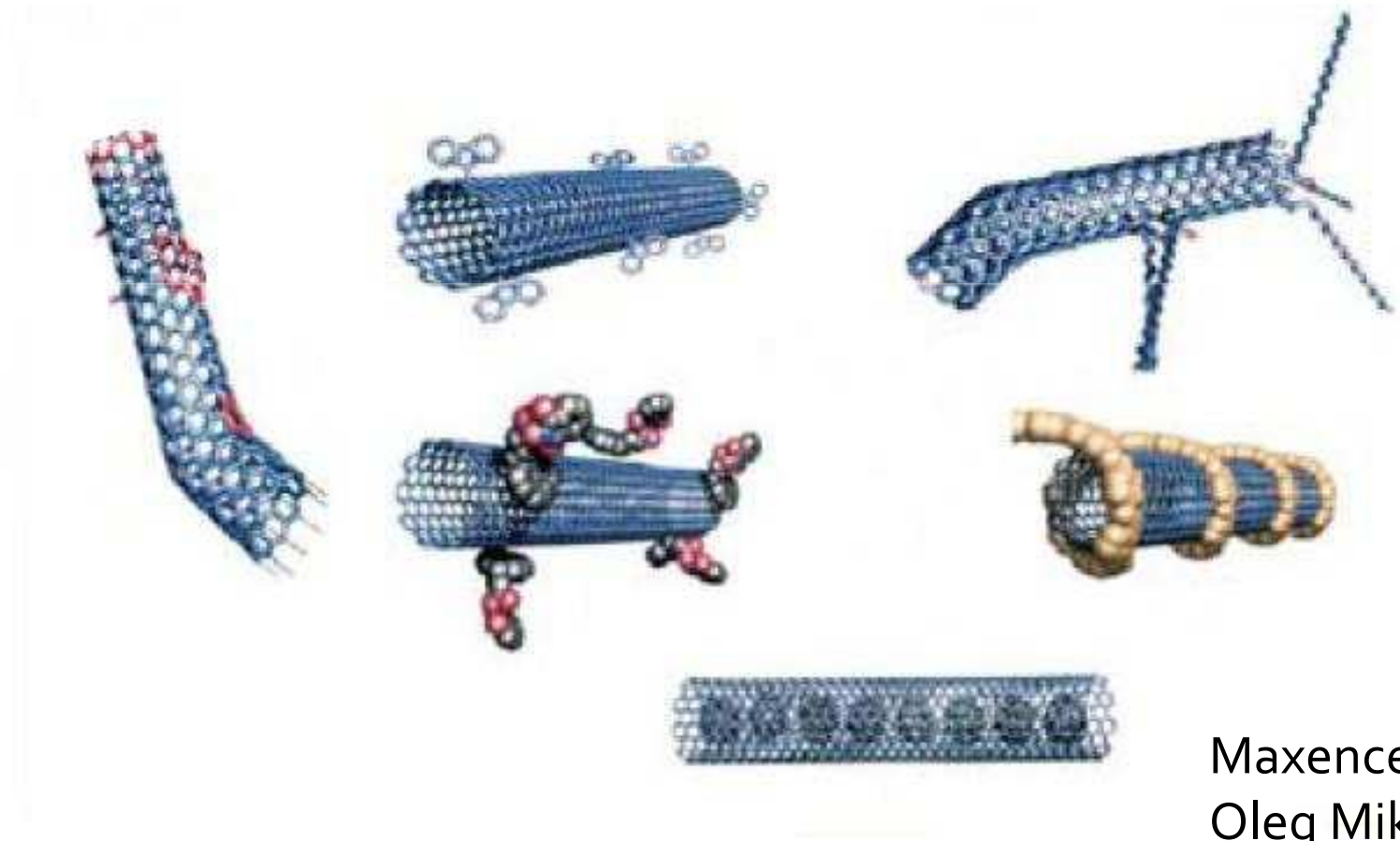


# Le greffage et l'auto-assemblage moléculaires



Maxence Fournier  
Oleg Mikhajlov

## 1. Introduction

## 2. Le greffage moléculaire

- a. Généralités
- b. Les types de greffage
- c. Applications

## 3. L'auto-assemblage moléculaire

- a. Du greffage à l'auto-assemblage
- b. Généralités et applications
- c. Rappel sur la diffusion
- d. Un modèle simple

## 4. Conclusion

## Introduction : historique

- Domaine envisagé dès avant 1950
- Importance de la découverte des fullerènes
- Nombreux champs de recherche aujourd'hui

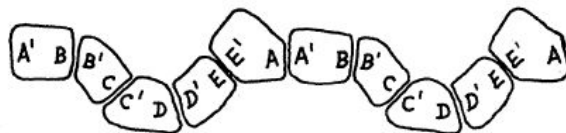
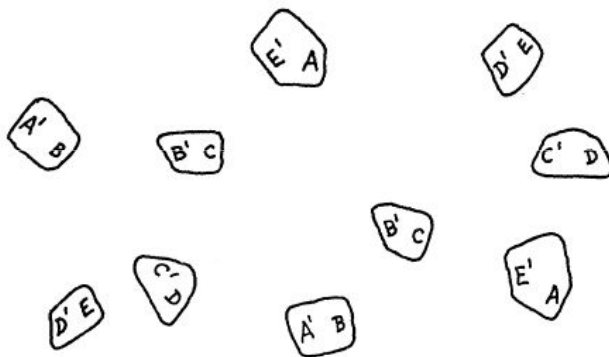


FIGURE 1.

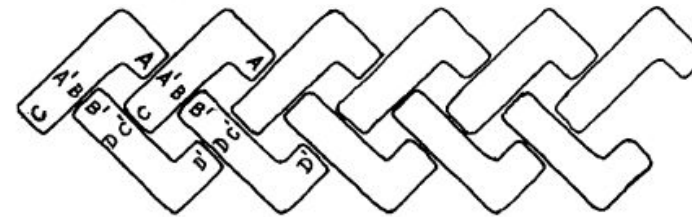
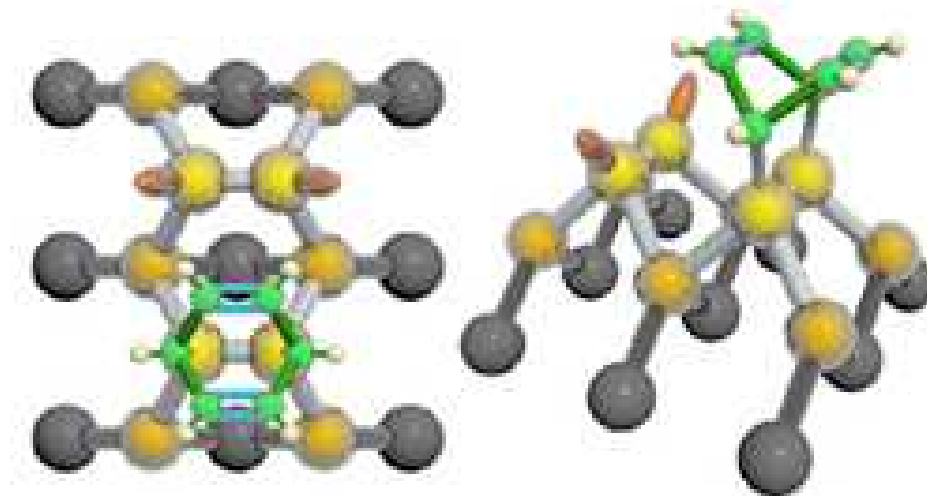


FIGURE 4.

Images : H. R. Crane, 1950

## Pourquoi le greffage moléculaire ?

- Conférer des propriétés particulières à certains matériaux
- Maximiser leurs performances
- Optimiser leur sélectivité chimique
- Contrôler leur structure à l'échelle atomique

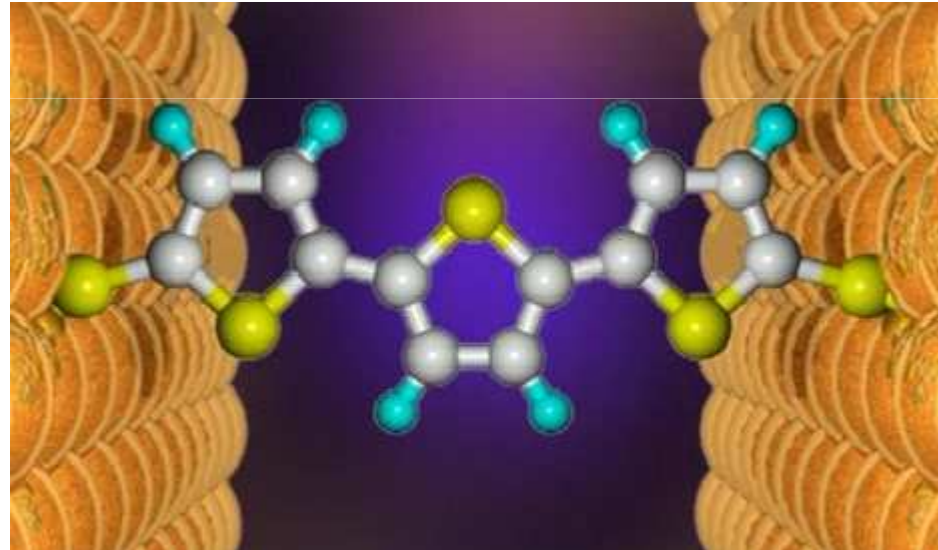


Représentation schématique de l'adsorption du benzène sur Si(001)-(2x1)

- Application forcée de molécules en surface (ex : film)
- Placement de molécules sur des nanotubes
- Réalisation de ponts moléculaires (ex : TEMPO)



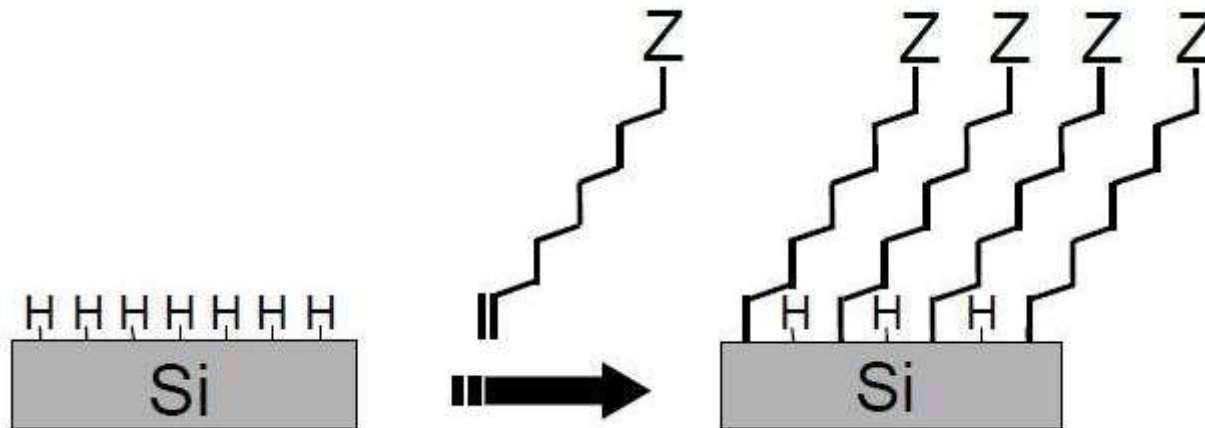
Molécules greffées sur un nanotube de carbone



Pont entre deux électrodes d'or

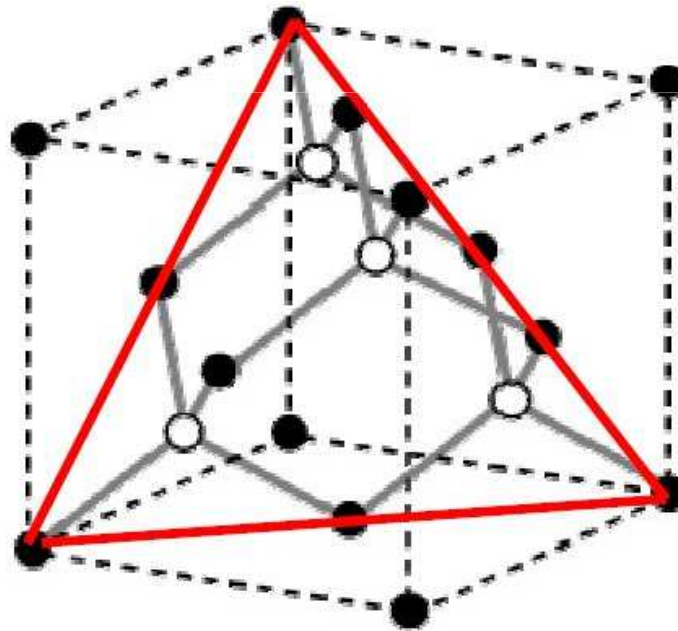
## Greffage chimique

- Intervention de radicaux libres, importance des électrons
- Ex : avec le silicium  $\text{Si-H} + \text{R}\cdot \rightarrow \text{Si}\cdot + \text{RH}$  et  $\text{Si}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{Si-R}$
- Clivage homolytique  $[\text{M}]_2 \rightarrow 2\text{M}\cdot$



Greffage de polymères sur une surface hydrogénée de silicium

- Deux types de liaisons : (Si–O–C(O)–CH<sub>2</sub>–) et (Si–CH<sub>2</sub>–)
- Risque d'oxydation et de mauvais agencement des molécules greffées
- Ex : couches de 13 à 19 Å d'alcènes sur Si(111)



- **Photochimique**

- But : supprimer le risque d'oxydation
- Que faire ? Supprimer les liaisons faisant intervenir O
- Comment ? Avec un rayonnement UV spécifique

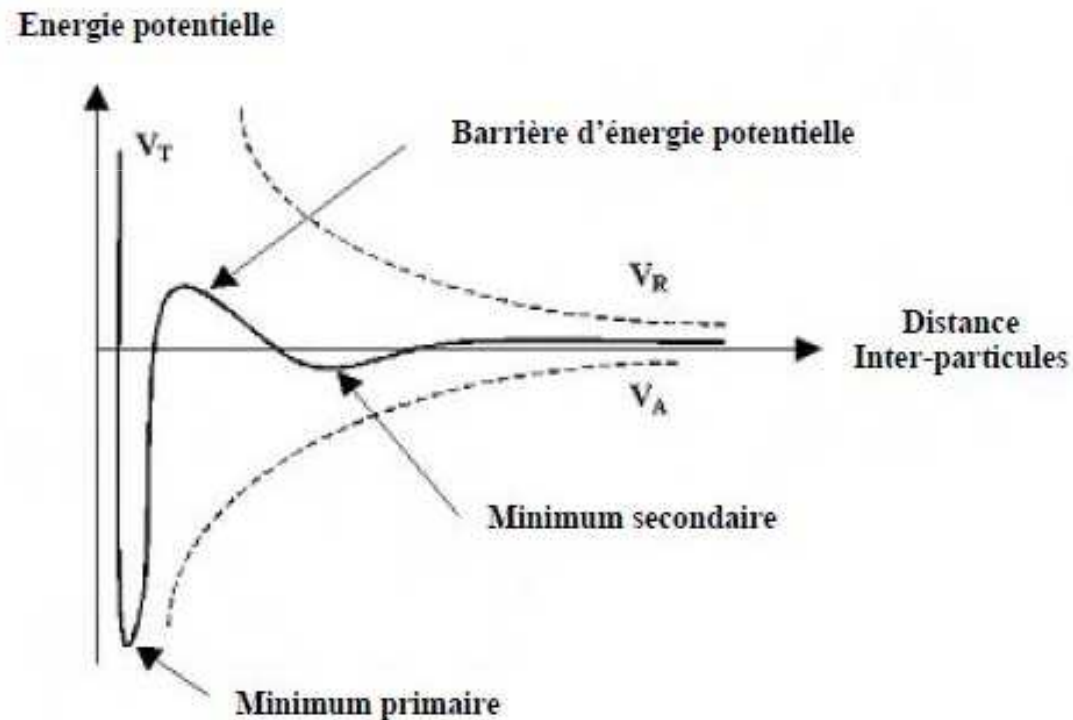
- **Electrochimique**

- Introduction d'un réactif de Grignard
- Application d'un courant électrique
- Formation de radicaux libres



## Ex : formation d'un film moléculaire

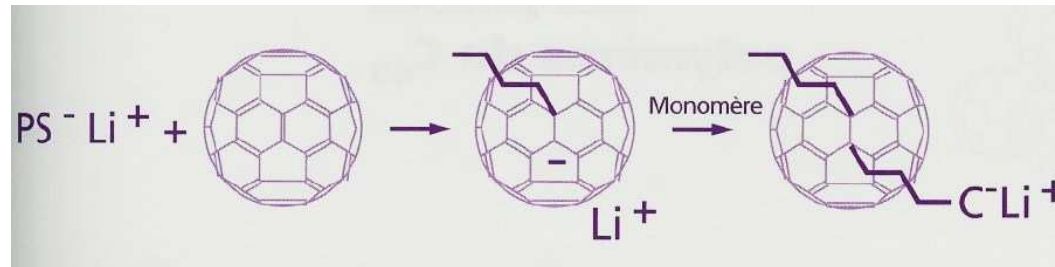
- Modifier la surface d'une électrode pour augmenter sa surface, son accessibilité, ses performances
- Facteur important : pas d'agglomérats



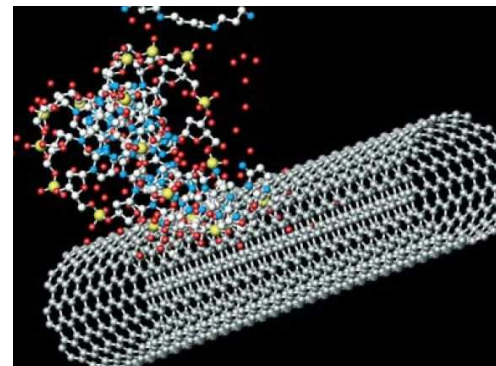
Potentiel d'attraction entre particules

## Ex : greffage et carbone

- Greffage sur des molécules de  $C_{60}$   
→ conférer certaines propriétés des fullerènes à des polymères



- Greffage sur des nanotubes  
→ réaliser des biocapteurs, concevoir des nanocristaux semi-conducteurs, etc.



## Ex : pont moléculaire

- But : composants électroniques de l'ordre du nm (raisonnement bottom-up)
- Molécule placée entre deux électrodes
- Ex : choix du polythiophène, liaison S – Au



Pont entre deux électrodes d'or

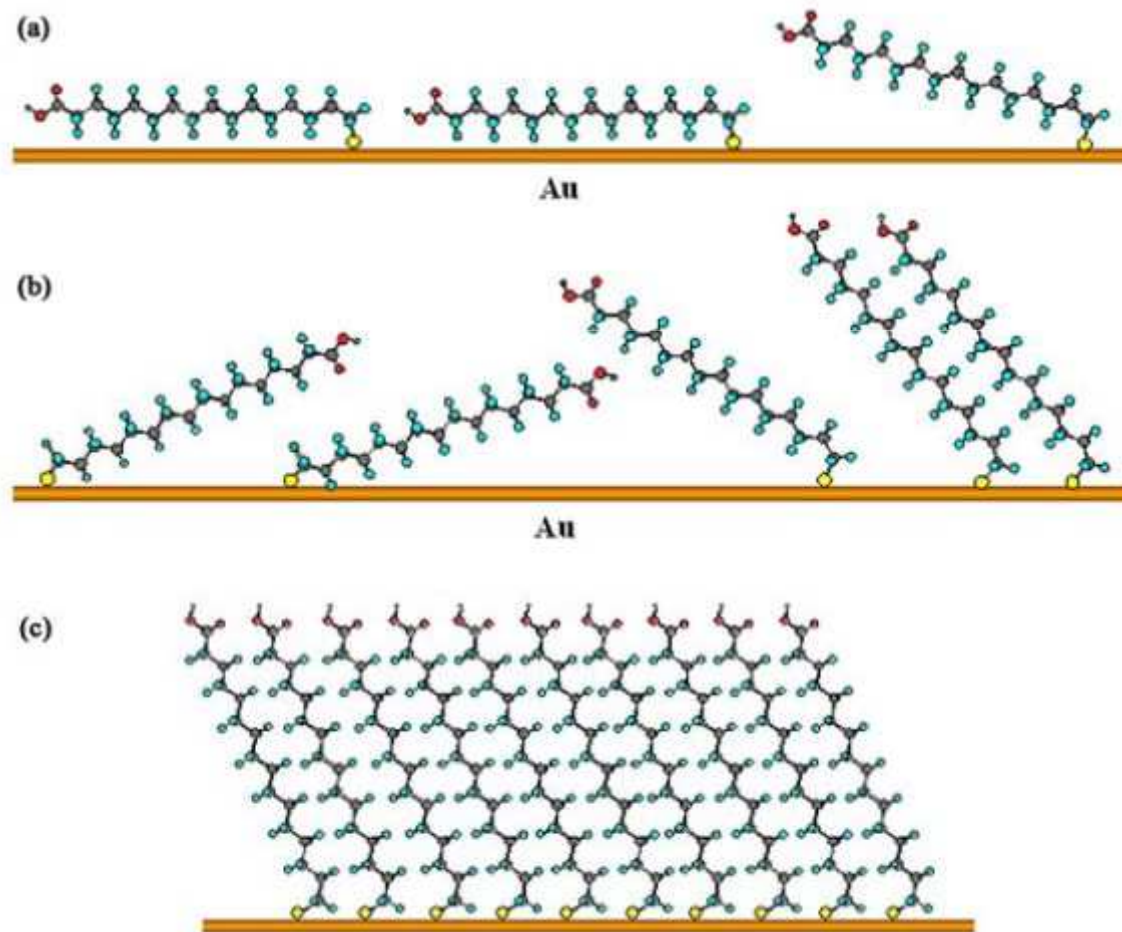
## Quelques champs d'application

- Applications futures
- VIH

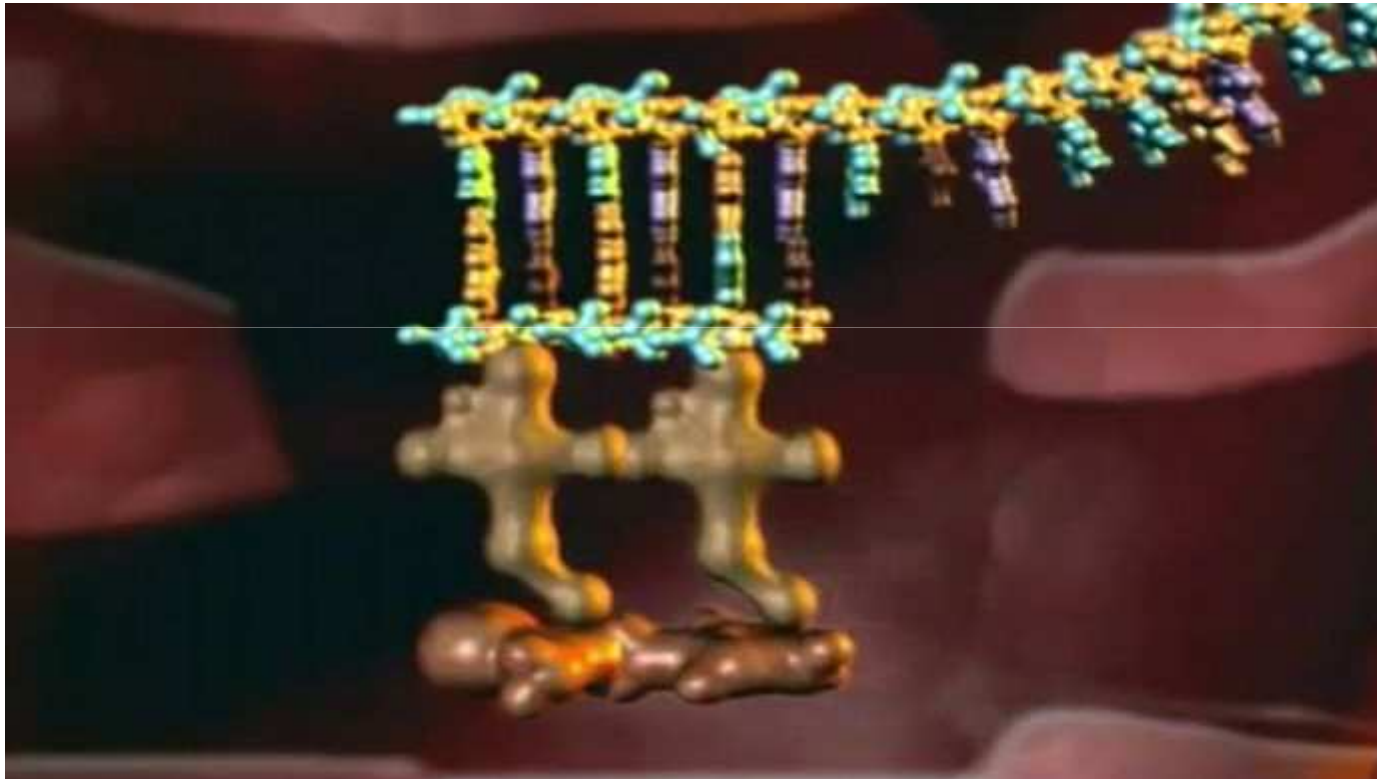


## Du greffage à l'auto-assemblage

- Greffages plus complexes
- Intervention humaine cependant plus limitée



- Exemple d'auto-assemblage très complexe d'une protéine

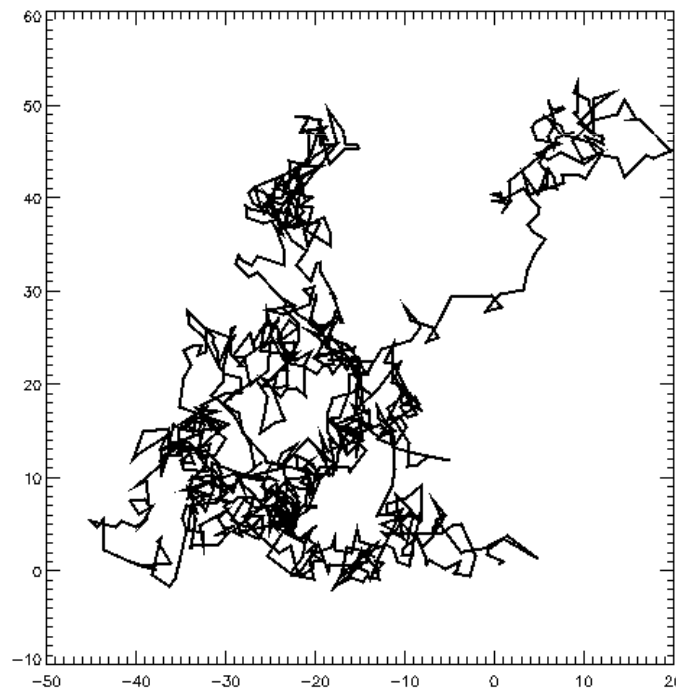


- Idée : construction d'un modèle personnel
- But : introduire un modèle simple et calculable permettant de relier complexité de structure et temps de formation
- Calcul du temps de formation d'une chaîne auto-assemblée
- Applications : industrie, médecine, etc.



## Rappel sur la diffusion

- Domaine considéré : cube de côté  $\ell_0$ , coefficient de diffusion  $D$
- Mouvement brownien :
- $\langle X^2(t) \rangle = (\ell_0)^2 = 2 d D t$  ( $d$  dimension = 3, ici)
- D'où  $\Delta t$  donnant l'intervalle de temps entre deux chocs

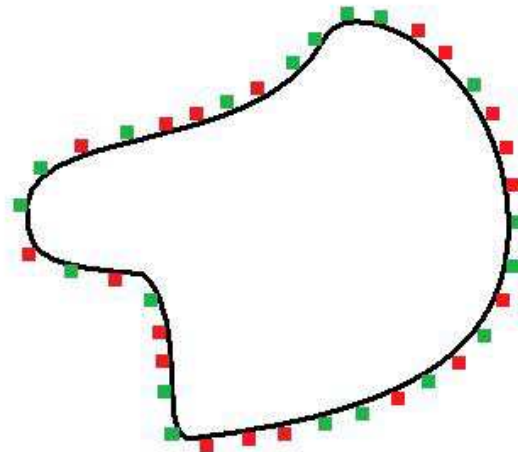


Mouvement brownien d'une particule



- Dans certains domaines, loi modifiée
- $\langle X^2(t) \rangle = (\ell_0)^2 = 2 d D t^\alpha$
- $0 < \alpha < 1$  : sous-diffusion
- $1 < \alpha < 2$  : sur-diffusion
  
- Hypothèse : diffusion classique ( $\alpha = 1$ )
- Pour nos calculs :  $\Delta t \in [10^{-12} \text{ s} ; 10 \text{ s}]$

- Masses et taille des molécules semblables
- N types, n molécules de chaque type
- Codage des liaisons = sites d'accrochage
- Seules forces de Van der Waals
- Deux types de sites
- Joindre k sites pour joindre deux molécules



Codage simplifié des sites  
d'accrochage d'une molécule

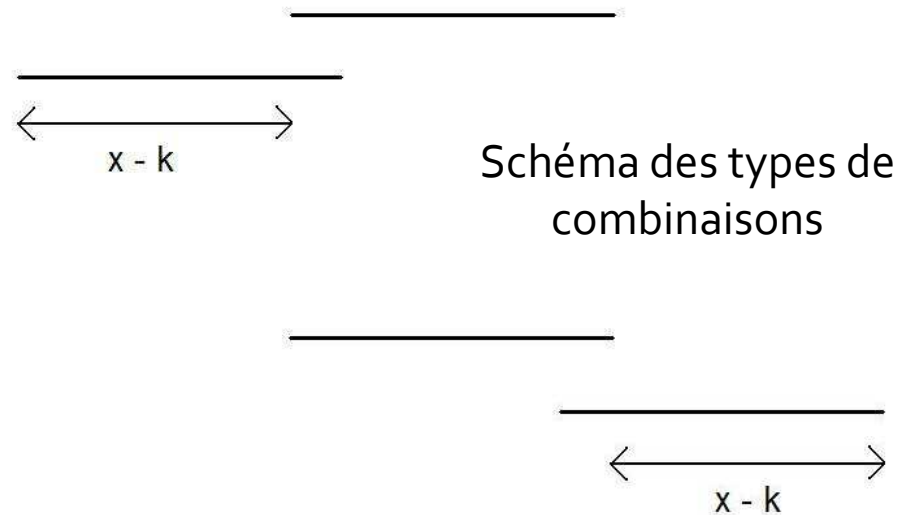
- $k$  très inférieur au nombre de sites
- Non circularité de la chaîne de sites
- Nombre de site identique pour tous les types
- Modèle inspiré par H. R. Crane



Codage simplifié des sites  
d'accrochage d'une molécule

## Modèle d'auto-assemblage : probabilités

- Assemblage de deux molécules
- Probabilité  $\frac{1}{2}$  par site
- $2^*(x - k)$  possibilités



- Probabilité d'assemblage :  $p_0 = \left(\frac{1}{2}\right)^{k-1} * (x - k)$

- Pour deux molécules
- Au bout de  $\Delta t$  :  $p_0$
- Au bout de  $i \cdot \Delta t$  :  $p_0 \cdot (1 - p_0)^{i-1}$
- Sommation
- Temps moyen d'autoassemblage de deux molécules :

$$\langle t \rangle_2 = \frac{\Delta t}{\left(\frac{1}{2}\right)^{k-1} (x - k)}$$

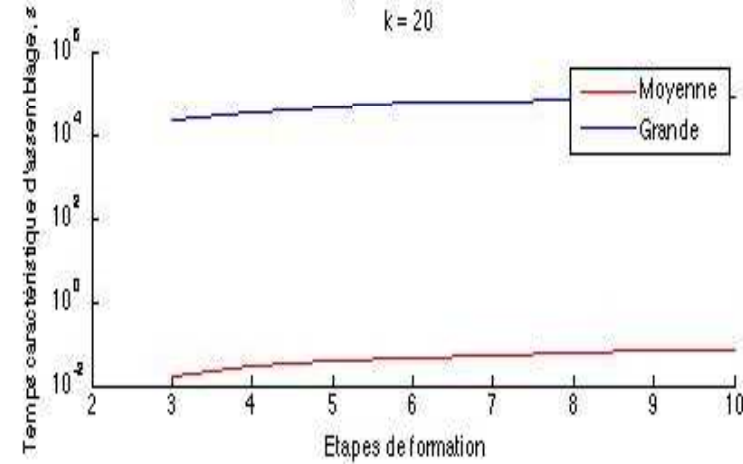
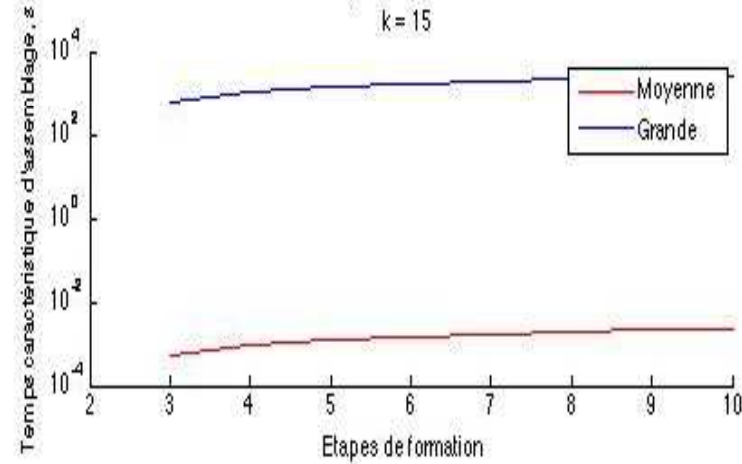
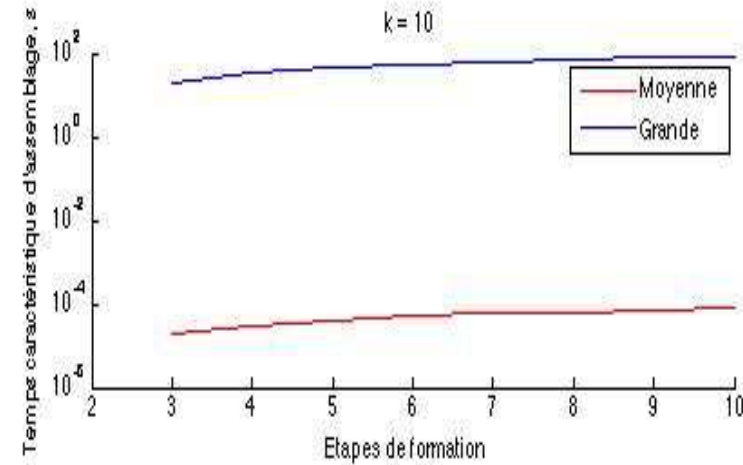
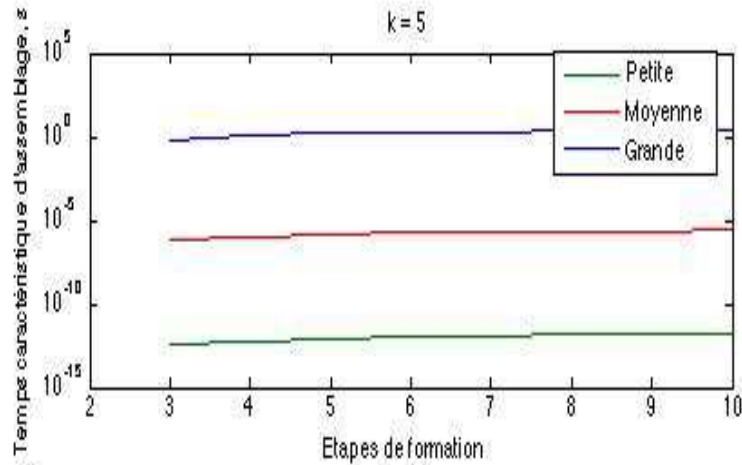
- Assemblage de  $m$  molécules
- Hypothèse : peu de molécules complexes
- Donc : assemblages de type  $(i - 1) + 1$
  
- Sur une chaîne de  $i - 1$  :  $(i - 1)x - 2k(i - 2)$
- Même raisonnement

$$\langle t \rangle_m = 2^{k-1} \frac{\Delta t}{k} \sum_{i=2}^m \frac{1}{1 + i\left(\frac{x}{2k} - 1\right)}$$

- Approximation par une intégrale :

$$\langle t \rangle_m = 2^k \frac{\Delta t}{x} \ln \left( \frac{1 + \frac{m x}{2k}}{1 + \frac{x}{k}} \right)$$

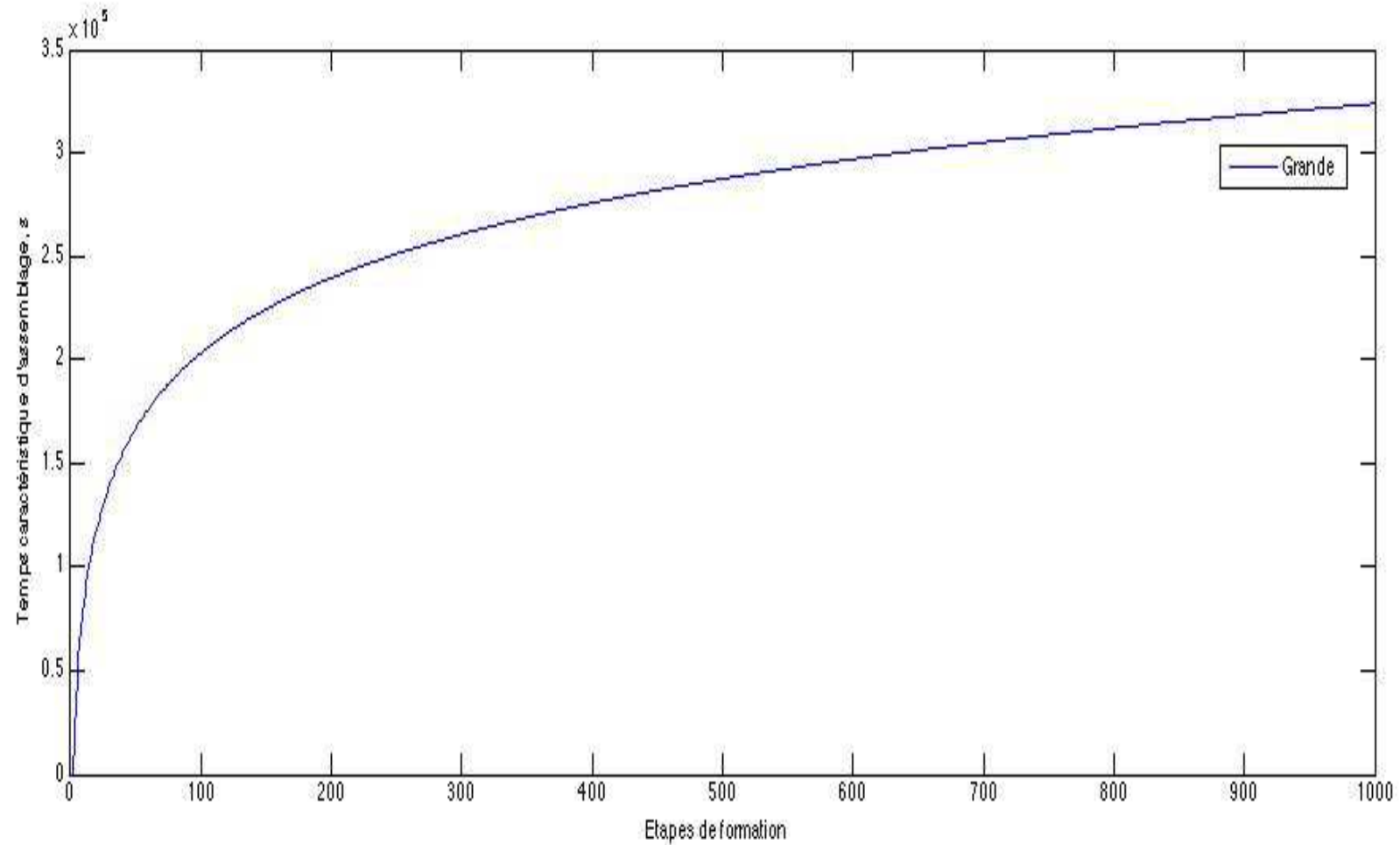
# Modèle d'auto-assemblage : graphes



$$\langle t \rangle_m = 2^k \frac{\Delta t}{x} \ln \left( \frac{1 + \frac{mx}{2k}}{1 + \frac{x}{k}} \right)$$



# Modèle d'auto-assemblage : graphes



- $m \rightarrow \infty : \langle t \rangle_m \rightarrow \infty$
- $k$  croissant :  $\langle t \rangle_m$  croissant quasi-exponentiellement
- $\langle t \rangle_m$  croissant de façon quasi-logarithmique
- Dû à l'augmentation du nombre de sites disponibles
  
- MAIS :
- Non prise en compte des éventuels décrochages
- Non prise en compte de toutes les interactions
- A priori,  $\langle t \rangle_m$  plus élevé

- Importance de l'approche bottom-up
- Applications très variées (industrielles, médicales, etc.)
- Un modèle simplifié permettant une première approche de certains résultats

**MERCI!**