

---

## Sujet de thèse

Laboratoire : IM2NP - UMR CNRS 7334 ([www.im2np.fr](http://www.im2np.fr))

(Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence), ISEN-Toulon

Directeurs de thèse : Lionel Patrone (chercheur CNRS – HDR), Virginie Gadenne

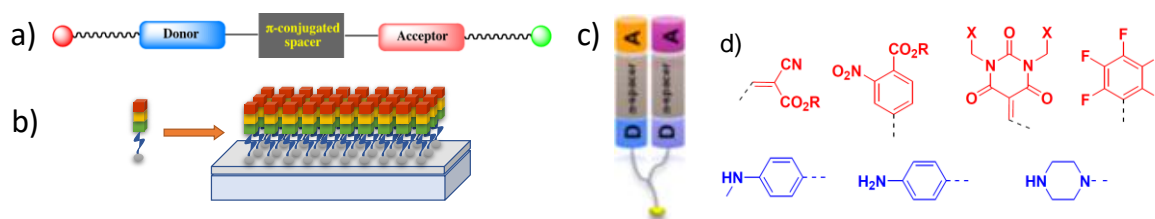
Coordonnées : IM2NP - CNRS UMR 7334, ISEN-Toulon, Maison du Numérique et de l'Innovation, Place G. Pompidou, 83000 Toulon, France

[lionel.patrone@im2np.fr](mailto:lionel.patrone@im2np.fr), tél: 0 483 361 984 ; [virginie.gadenne@im2np.fr](mailto:virginie.gadenne@im2np.fr)

**Sujet : Fonctionnalisation de surface par des monocouches auto-assemblées de nouveaux chromophores push-pull pour des applications photo-électriques et les bio-capteurs**

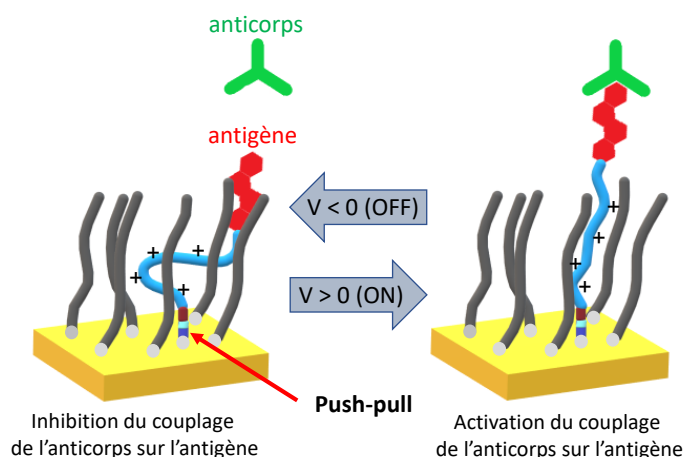
### Description du sujet :

Les chromophores push-pull permettent d'obtenir une séparation de charge intramoléculaire entre un donneur et un accepteur via un espaceur (Fig. 1a). Un tel effet peut être mis à profit dans différents domaines tels que l'optique non linéaire, les cellules solaires (1), la modification du travail de sortie et l'interface avec des électrodes, ou encore la formation d'une couche à haute permittivité diélectrique (2). Pour cela il est indispensable d'orienter tous les dipôles dans le même sens et d'éviter qu'ils se positionnent tête-bêche. Le dépôt sous forme de monocouches auto-assemblées (3) des chromophores greffés sur la surface se révèle très bien adapté à cet objectif tout en permettant une organisation des chromophores nécessaire à l'obtention de phénomènes collectifs contrôlés (Fig. 1b). Les travaux existants sur les push-pull traitent de molécules chargées ce qui peut nuire à l'organisation par l'effet de répulsion entre charges. Dans ce travail, on propose de s'attacher à la formation de SAMs ordonnées de chromophores push-pull originaux non chargés sur la base de l'expertise développée au laboratoire (4,5). Il s'agira de travailler en étroite collaboration avec les chimistes du CINaM à Marseille pour mettre au point les chromophores push-pull non chargés qui assurent une bonne organisation des SAMs et une séparation de charges efficace. Pour cela l'utilisation de calculs DFT permettant d'évaluer les propriétés électroniques et la séparation des charges dans la molécule sera très utile. Dans le but d'élargir le spectre d'absorption de la lumière par la couche de push-pull – ce qui est important pour le photovoltaïque par exemple – et/ou les propriétés électriques des SAMs de push-pull, deux approches pourront être explorées : l'élaboration de couches mixtes de chromophores auto-assemblés, et l'utilisation innovante de structures originales comportant au moins deux (voire trois) chromophores différents aux propriétés d'absorption et électriques complémentaires qui seront conçues et synthétisées (Fig. 1c). Ces structures bi(tri)-chromophores seront supportées par le même groupe d'ancrage, ce qui permettra d'élargir localement les propriétés d'absorption et électroniques, et de générer des SAMS uniformes et bien définies. Diverses combinaisons de groupements Donneur, Accepteur, et espaceur seront testées (Fig. 1d). La qualité des couches réalisées sera évaluée par diverses techniques d'analyse de surface disponibles au laboratoire (ellipsométrie, angles de contact, spectroscopies UV-visible, infrarouge, XPS, UPS, IPES...) et en particulier au niveau local par microscopie à force atomique et à force électrique (AFM, EFM), et à effet tunnel (STM). Ensuite, les propriétés électriques seront étudiées via des analyses capacité-tension (C-V) et courant-tension (I-V) localement par microscopie STM/EFM, et plus globalement à l'aide de contacts électriques métalliques obtenus par évaporation sous vide à travers un masque ou via une goutte InGa à l'eutectique.



**Figure 1** (a): structure de la “push pull” prévue ; (b): schéma des SAMs de push-pull ; (c) structure bi-chromophore avec absorption complémentaire sur la même tête de greffage ; (d) : exemples d’accepteur (haut) et de donneur (bas) envisagés. L’espaceur pourra être du bi(ou ter)thiophène.

Une fois maîtrisée l’organisation des SAMs on s’attachera à réaliser des couches binaires de chromophores complémentaires dilués dans une matrice de chaînes alkyles pour une application vers les biocapteurs avec une détection sélective, en collaboration avec des biologistes (laboratoire PBS à Rouen). Pour cela on travaillera sur substrat d’or avec différents chromophores chacun présentant une polarisation différente pour une même tension électrique. Cette polarisation servira à activer le déploiement d’un antigène permettant la détection de l’anticorps complémentaire (Fig. 2). En particulier l’utilisation de la spectroscopie Raman exaltée par une surface d’or nanostructurée (mode SERS) permettra de détecter l’adsorption sélective des anticorps (6).



**Figure 2** : principe de la détection des anticorps par la tension appliquée sur la surface.

### Références:

1. V. Malytskyi, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv.*, **5**, 354-397 (2015); b) J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard *Adv. Mater.* **26**, 3821 (2014)
2. A. Facchetti, M.H. Yoon, T.J. Marks, *Adv. Mater.* **17**, 1705 (2005)
3. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press (Ed.), Boston (1991)
4. V. Malytskyi, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv.* **5**, 26308-26315 (2015)
5. V. Malytskyi, V. Gadenne, Y. Ksari, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *Tetrahedron* **73**, 5738-5744 (2017)
6. B. Santos Gomes, E. Cantini, S. Tommasone et al., *ACS Appl. Bio. Mater.*, **1**, 738-747 (2018).

Type de financement : Contrat doctoral du ministère (MESRI)

Mots-clés : Monocouches moléculaires auto-assemblées, chromophores push-pull, photovoltaïque, biocapteurs

## English version

Name of the laboratory: IM2NP UMR CNRS 7334 ([www.im2np.fr](http://www.im2np.fr))  
(Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence), ISEN-Toulon

Thesis advisor: Lionel Patrone (researcher at CNRS – HDR)

Email and address: [lionel.patrone@im2np.fr](mailto:lionel.patrone@im2np.fr), phone: +33 (0) 483 361 984

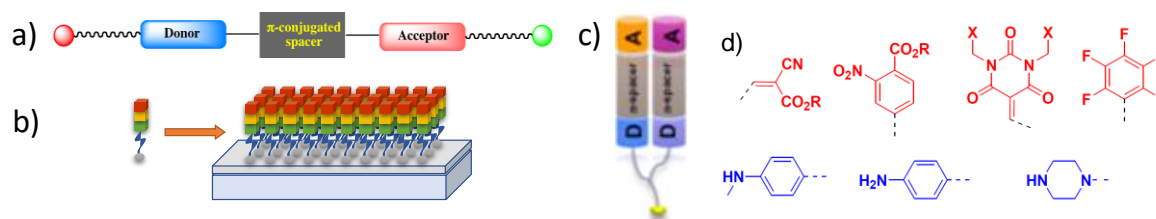
IM2NP - CNRS UMR 7334, ISEN-Toulon, Maison du Numérique et de l'Innovation, Place G. Pompidou, 83000 Toulon, France

Co-advisor: Virginie Gadenne, [virginie.gadenne@im2np.fr](mailto:virginie.gadenne@im2np.fr)

**Subject's title: Surface functionalization by self-assembled monolayers of novel push-pull chromophores for photoelectric and bio-sensor applications**

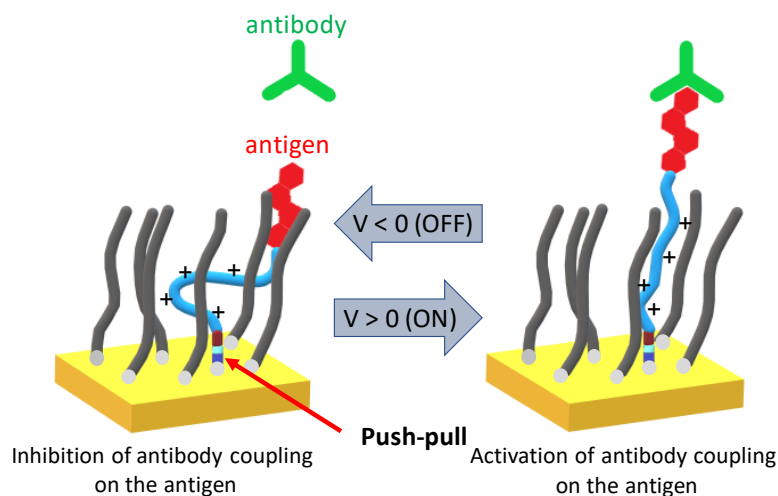
### Subject description:

Push-pull chromophores provide an intramolecular charge separation between a Donor and an Acceptor groups via a spacer (Fig. 1a). Such an effect can be exploited in various fields such as nonlinear optics, solar cells (1), in the modification of the workfunction and the interface with electrodes, or the formation of a high dielectric permittivity layer (2). For this purpose, it is essential to orient all the dipoles in the same direction and to avoid head to tail arrangement. Self-assembled monolayers (3) of chromophores grafted on the surface is a very promising strategy making it possible for the chromophore to organize in the same orientation which is necessary to obtain controlled collective phenomena (Fig. 1b). Previous works on push-pull dealt with charged molecules which can hinder the organization by the effect of repulsion between charges. In this work, we propose to focus on the formation of ordered SAMs of original non-charged push-pull chromophores on the basis of the expertise developed in the laboratory (4). We will work in close collaboration with the chemists of CINaM in Marseille about the development of non-charged push-pull chromophores which could ensure a good organization of the SAMs and an effective charge separation. For that, the use of DFT calculations to assess the electronic properties and the charge separation in the molecule will be very useful. In order to broaden the light absorption spectrum of the layer – which is important for photovoltaics for example - and/or the electrical properties of the push-pull SAM, two approaches could be explored: the elaboration of mixed layers of self-assembled chromophores and the innovative use of original structures including at least two (or even three) different chromophores with complementary absorption and electrical properties that will be designed and synthesized (Fig. 1c). These bi (tri) -chromophoric structures will be supported by the same anchoring group, which will locally expand the absorption and electronic properties and generate uniform and well-defined SAMs. Various combinations of Donor, Acceptor, and spacer groups will be tested (Fig. 1d). The quality of the layers produced will be evaluated by various surface analysis techniques available in the laboratory (ellipsometry, contact angles, UV-visible spectroscopies, infrared, XPS, UPS, IPES ...), and in particular at the local level by atomic force and electric force microscopy (AFM, EFM) and scanning tunneling microscopy (STM). Then, the electric properties will be studied via capacitance-voltage (C-V) and current-voltage (I-V) analyzes locally by STM/EFM microscopy, and more generally by means of metallic electrical contacts obtained by vacuum evaporation through a mask, or via an InGa droplet at the eutectic.



**Figure 1** (a): Structure of the "push pull" planned; (b): scheme of push-pull SAMs; (c): bi-chromophore structure with complementary absorption on the same grafting head; (d): Acceptor (top) and donor (bottom) examples. The spacer could be bi (or ter) thiophene.

Once the organization of the SAMs has been controlled, efforts will be made to create complementary chromophore binary layers diluted in a matrix of alkyl chains for application to biosensors with selective detection, in collaboration with biologists (e.g. PBS lab in Rouen). For this we will work on gold substrate with various chromophores each one owning a different polarization response for the same voltage. This polarization will be used to activate the deployment of an antigen allowing the detection of the complementary antibody (Fig. 2). In particular, the use of Raman spectroscopy exalted by a nanostructured gold surface (SERS mode) will make it possible to detect the selective adsorption of the antibodies (5).



**Figure 2:** principle of detection of antibodies by the voltage applied to the surface.

#### Bibliography:

1. V. Malytskyi, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv.*, **5**, 354-397 (2015); J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard *Adv. Mater.* **26**, 3821 (2014)
2. A. Facchetti, M.H. Yoon, T.J. Marks, *Adv. Mater.* **17**, 1705 (2005)
3. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press (Ed.), Boston (1991)
4. V. Malytskyi, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv.* **5**, 26308-26315 (2015)
5. V. Malytskyi, V. Gadenne, Y. Ksari, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *Tetrahedron* **73**, 5738-5744 (2017)
6. B. Santos Gomes, E. Cantini, S. Tommasone et al., *ACS Appl. Bio. Mater.*, **1**, 738-747 (2018).

Funding : Doctoral contact from the ministry (MESRI)

Keywords: Self-assembled molecular monolayers, push-pull chromophores, photovoltaics, biosensors