

Fonctionnalisation de surface de nanostructures plasmoniques par des sels de diazonium, induite par excitation plasmon: de nouveaux horizons pour le contrôle de la chimie de surface à l'échelle nanométrique

Par Issam Kherbouche

Co-directeurs de thèse : Nordin Félidj (ITODYS), Claire Mangeney (LCBPT)

Contexte. Lors de cette dernière décennie, les nanotechnologies ont permis l'émergence de nouveaux dispositifs aux forts potentiels dans plusieurs domaines scientifiques tels que la santé, le numérique ou l'énergie. Les nanoparticules métalliques sont tout particulièrement étudiées en raison de leurs propriétés optiques remarquables. En effet, ces nanostructures sont capables d'absorber la lumière visible et de générer à leurs proximités de fortes amplifications du champ électromagnétique. De plus, ces amplifications confinées à la surface des particules, s'accompagnent d'une augmentation localisée de la température ainsi que de la génération de porteurs de charges hautement énergétiques. A titre d'exemple, ces propriétés exceptionnelles sont exploitées en spectroscopies exaltées (SERS, MEF, SEIRA) pour la détection de molécules à très faibles concentrations ou pour la photothérapie dans le traitement contre le cancer. Toutefois, ces nouvelles applications très prometteuses requièrent des nanostructures aux surfaces contrôlées et adéquates. Dans ce contexte, le développement de nouvelles approches de fonctionnalisation de surface capables d'offrir un contrôle très précis de la chimie de surface des nanostructures métalliques à l'échelle nanométrique demeure un enjeu actuel très important.

Travaux de thèse. Pour répondre à cet enjeu, mes travaux de thèse avaient pour objectif de tirer profit des propriétés photo-induites intrinsèques des structures plasmoniques, pour obtenir une fonctionnalisation régiosélective de la surface des nanoparticules et l'immobilisation de molécules fonctionnelles dans les zones présentant une forte amplification du champ électrique local.

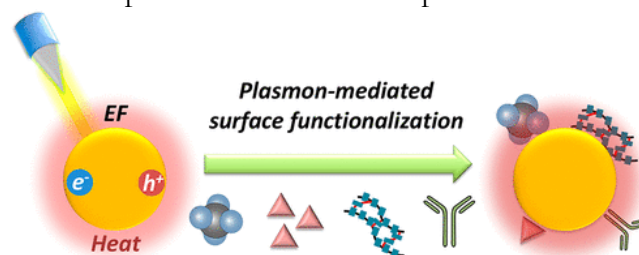


Figure 1 : Nouvelle approche de fonctionnalisation de surface par excitation plasmonique

Parmi les méthodes de nanofabrication, la lithographie assistée par électrons permet de contrôler précisément la taille, la forme et la nature du métal. Ces paramètres déterminent en grande partie la réponse optique des structures. La recherche et l'identification de ces paramètres ont logiquement été les premières étapes dans l'optimisation de la réponse optique. La première partie de ce travail de thèse a été consacrée à la fabrication de nanoparticules plasmoniques de forme sphérique présentant des caractéristiques précises (dimension, épaisseur, espacement) et une seule bande d'absorption dans le spectre visible correspondant au mode de résonance dipolaire. Par la suite, ces structures ont été irradiées avec une source d'excitation à la longueur d'onde coïncidant au maximum de cette absorption. Dans cette nouvelle approche, la combinaison de cette excitation plasmonique et de la chimie des sels de diazonium a permis d'obtenir un greffage régiosélectif de couches polyaryls en surface des nanoparticules d'or. En effet, grâce au transfert des électrons générés par l'excitation plasmonique des structures, les sels de diazonium ont été réduits à proximité de la surface conduisant à la formation de liaisons covalentes avec les particules. Par conséquent, en combinant ces deux aspects, à savoir l'excitation plasmonique et la chimie des sels de diazoniums, nous avons pu montrer qu'il était possible de (i) contrôler la localisation à l'échelle nanométrique des molécules dérivant des sels de diazonium (ii) réguler l'épaisseur des couches de polymères greffées en contrôlant la dose d'énergie lors de l'excitation ainsi que de (iii) positionner

des molécules fonctionnelles au sein des régions réactives caractérisées par de fortes amplifications des champs électriques locaux (hot-spot), tout en conservant le reste de la surface chimiquement passive. Par ailleurs, nous avons également montré la possibilité de générer une anisotropie de surface sur une nanoparticule isotrope en modifiant la polarisation de la lumière incidente et en utilisant deux sels différents. Notre approche nous a permis de contrôler également la composition et l'orientation des couches à la surface des nanoparticules¹. En outre, nous avons vu que cette stratégie pouvait être considérée dans le cas de structures en forme de bâtonnet et qui se distinguent par leurs propriétés optiques. Ces nanobâtonnets d'or d'architecture anisotrope possèdent deux bandes plasmoniques distinctes (bande transversale et longitudinale). L'excitation de ces deux bandes à deux longueurs d'ondes a permis de (i) greffer des couches dérivées de sels aux zones de fortes amplification et (ii) d'obtenir une meilleure résolution spatiale du greffage moléculaire².

Les connaissances accumulées sur cette nouvelle chimie de surface induite par excitation plasmon ont été étendues sur des nanoparticules triangulaires caractérisées par des modes de résonances multipolaires. Pour chacun de ces modes d'excitation plasmonique, les calculs théoriques réalisés ont montré une différence dans la distribution spatiale du champ électrique à la surface des nanoparticules. Plus précisément, l'excitation du mode dipolaire était caractérisée par des zones de fortes amplifications aux sommets des triangles tandis que l'excitation du mode quadrupolaire confinait ces zones d'amplifications sur les côtés des nanotriangles. L'excitation plasmonique successive de ces deux modes combinés à la réactivité des sels de diazonium a permis de greffer régioselectivement des couches moléculaires à la surface des nanotriangles (*figure 2*). Pour la première fois, nous avons donc illustré le fait qu'il était désormais possible de contrôler spatialement la distribution des couches greffées en excitant deux modes de résonance distincts. Par ailleurs, nous avons également démontré dans ce contexte que le caractère régioselectif du greffage était indépendant de la longueur d'onde d'excitation et qu'il était associé au mode plasmonique excité. Enfin dans un contexte de double-fonctionnalisation, cette approche demeure une piste sérieuse qui peut être également envisagée pour l'excitation de modes de résonances additionnels tels que des sextupoles.³

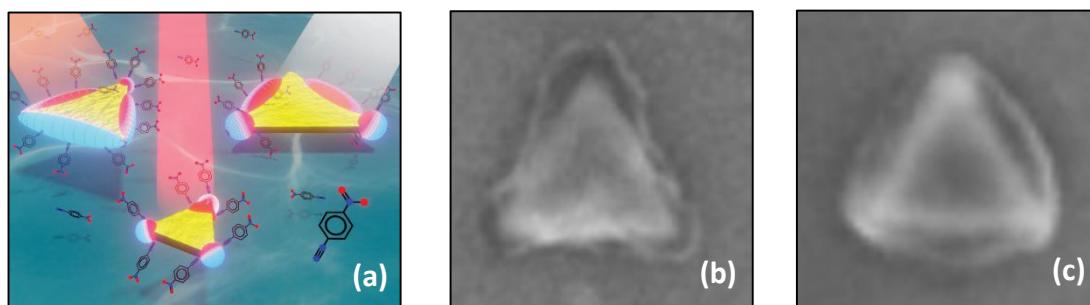


Figure 2 : (a) illustration du greffage multipolaire (b) greffage dipolaire (c) greffage quadrupolaire

Perspectives. Cette approche ouvre ainsi de nouvelles perspectives pour le contrôle régioselectif de la chimie de surface et pour le confinement des (bio-)molécules dans les zones à points chauds, permettant ainsi d'amplifier leur détection par diffusion Raman exaltée de surface (SERS) dans le cadre d'applications dans le domaine des (bio)capteurs.

Publications:

1. Kherbouche, I., Luo, Y., Félijd, N. & Mangeney, C. Plasmon-Mediated Surface Functionalization: New Horizons for the Control of Surface Chemistry on the Nanoscale. *Chem. Mater.* **32**, 5442–5454 (2020).
2. Nguyen, M. *et al.* Regioselective surface functionalization of lithographically designed gold nanorods by plasmon-mediated reduction of aryl diazonium salts. *Chem. Commun.* **53**, 11364–11367 (2017).
3. Kherbouche, I. *et al.* Extending nanoscale patterning with multipolar surface plasmon resonances. *Nanoscale* **13**, 11051–11057 (2021).