

L'électrochimie moléculaire portée à ses limites

Des cinétiques nanosecondes à l'exploration dynamique d'objets nanométriques

Christian Amatore, Emmanuel Maisonhaute et Bernd Schöllhorn

Résumé Cet article illustre un champ d'applications fondées sur l'électrochimie nanoseconde, expliquant comment celle-ci ouvre un nouveau concept pour l'exploration topologique et dynamique du nanomonde. Y sont décrits les verrous fondamentaux et technologiques qu'il a fallu faire sauter pour obtenir une résolution temporelle nanoseconde, puis l'étude de la vitesse du transfert d'électron dans des fils moléculaires conjugués autoassemblés sur une électrode et la dynamique de propagation d'un signal à l'intérieur d'un dendrimère redox. Sur l'exemple de la cavitation acoustique, il est montré que des objets non électroactifs évoluant de manière complexe au-dessus de la surface peuvent néanmoins être visualisés indirectement *via* les modifications du flux que leurs mouvements induisent. Nous concluons en anticipant théoriquement ce que pourrait devenir l'électrochimie si l'on pouvait la pratiquer en temps réel sur une collection réduite de nanoobjets électroactifs.

Mots-clés **Électrochimie ultra-rapide, électronique moléculaire, fils moléculaires, dendrimères, cavitation.**

Abstract **Molecular electrochemistry pushed to its limits: from nanosecond kinetics to the dynamic study of nanometric objects**

This article illustrates a range of applications based on nanosecond electrochemistry and explains how this leads to a new concept for topological and dynamic exploration of the nanoworld. First we describe the fundamental and technological problems to unravel. Then, we focus on the electron transfer rate in molecular wires anchored onto an electrode and the dynamical signal propagation inside a redox dendrimer. Next, by the example of acoustic cavitation, we show that non electroactive objects moving in a complex manner above the surface may nevertheless be indirectly observed through the modification of the flux that their movements induce. We conclude this paper by anticipating theoretically what electrochemistry might become if it could be performed in real time onto a reduced collection of electroactive nanoobjects.

Keywords **Ultrafast electrochemistry, molecular electronics, molecular wires, dendrimers, cavitation.**

Accéder à des échelles de temps de plus en plus courtes a toujours été un enjeu majeur en cinétique et en particulier en électrochimie moléculaire, car cela permet d'isoler des intermédiaires réactionnels de plus en plus instables, et donc d'obtenir des informations essentielles sur des mécanismes complexes. Or ces dernières années, l'électrochimie a vu son champ d'investigation s'étendre aux systèmes nanométriques, avec des possibilités d'applications extrêmement variées allant des systèmes biologiques aux dispositifs électroniques moléculaires [1]. Pour que de tels dispositifs soient intéressants quantitativement parlant, il est nécessaire d'obtenir un contrôle du transfert de l'information à des échelles spatiales nanométriques et à des fréquences caractéristiques dans le domaine du gigahertz. Même si beaucoup d'équipements électroniques fonctionnent aujourd'hui au GHz, obtenir des données expérimentales électrochimiques dans ces gammes de temps et d'espace n'est pas aisé car, à la différence des pistes électroniques, une solution électrolytique est un milieu très résistif, et l'information est d'autant plus filtrée par les effets de chute ohmique de potentiel que la gamme de temps est courte [2-3]. Nous décrirons donc en premier lieu comment surmonter cette difficulté en construisant

une instrumentation spécifique reposant conjointement sur l'emploi d'électrodes micrométriques d'une part, et d'un potentiostat ultra-rapide à compensation électronique de la chute ohmique d'autre part. Nous appuyant sur cette instrumentation, nous montrerons ensuite comment examiner la dynamique d'objets nanométriques de plus en plus complexes allant de simples fils moléculaires (à une dimension) vers des dendrimères électroactifs (à trois dimensions). Nous montrerons enfin, sur l'exemple de bulles acoustiques, que l'électrochimie nanoseconde permet également de visualiser des microobjets évoluant extrêmement vite au voisinage d'une électrode, avant d'extrapoler vers l'un des grands enjeux futurs de l'électrochimie rapide : la détection de transferts d'électrons individuels.

Comment la chute ohmique détruit l'information

Pour extraire une information cinétique, la fenêtre temporelle durant laquelle la perturbation électrochimique est appliquée (souvent une perturbation en potentiel pour les méthodes les plus classiques) doit être ajustée de manière à

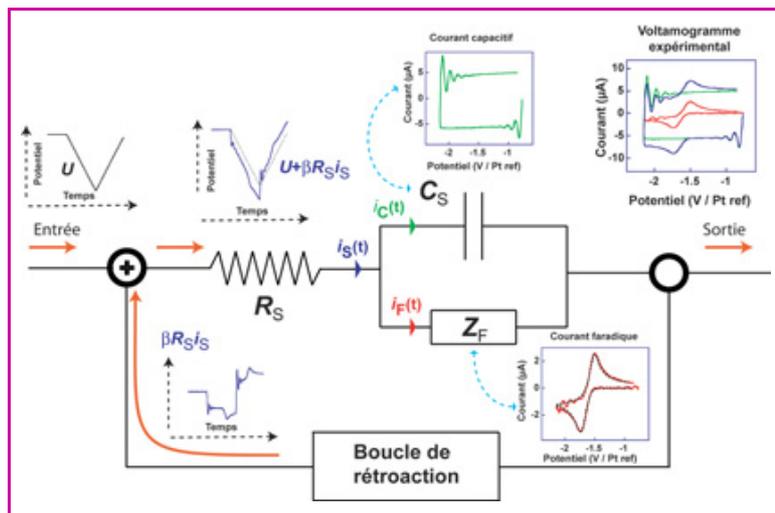


Figure 1 - Schéma électrique équivalent simplifié d'une cellule électrochimique et principe de la compensation de chute ohmique.

Les voltammogrammes expérimentaux sont ceux obtenus pour une électrode d'or de $2,5 \mu\text{m}$ de rayon dans une solution d'acétonitrile + $0,9 \text{ M}$ tétraéthylammonium tétrafluoroborate en présence (en bleu) ou en absence (en vert) d'anthracène. Le voltammogramme faradique obtenu par soustraction est représenté en rouge. Vitesse de balayage : $1,96 \text{ MV.s}^{-1}$; Z_F : impédance faradique contenant l'information électrochimique; C_S : capacité de l'électrode; R_S : résistance de la solution. U (en noir) est la tension fournie par le générateur, $\beta R_S i_S$ (bleu) est le potentiel réinjecté à l'entrée du système; $U + \beta R_S i_S$ est la tension effectivement appliquée aux bornes de la cellule électrochimique.

atteindre le temps de demi-vie de l'événement chimique à observer. Or, cette perturbation n'est pas appliquée directement au système investigué mais à travers un ensemble complexe constituant l'interface électrochimique (figure 1). L'information électrochimique est généralement entièrement

contenue dans l'impédance faradique Z_F , la capacité de double-couche C_S ne reflétant que la compensation de la charge de surface imposée à l'électrode par les ions de l'électrolyte [4]. Cependant, dès qu'un courant passe dans la cellule électrochimique, une chute ohmique de potentiel se produit à travers la résistance de la solution R_S . Par conséquent, la différence de potentiel appliquée effectivement aux bornes de Z_F n'est pas celle attendue, $U(t)$, mais devient $U(t) - R_S i_S(t)$, où $i_S(t)$ est le courant global traversant la cellule, c'est-à-dire la somme du courant faradique $i_F(t)$ et du courant capacitif $i_C(t)$. Or, pour pouvoir extraire directement une information, une précision meilleure que 10 mV est requise sur le potentiel [5-6]. De plus, de par les pertes ohmiques, les courants faradiques et capacitifs deviennent couplés, ce qui complique leur séparation *a posteriori*. Ces effets sont particulièrement accentués aux faibles gammes de temps car les densités de courants y sont les plus importantes (voir encadré).

Pour expliciter le principe de notre approche, considérons l'équivalent électrique le plus simple de toute cellule électrochimique. Celui-ci fait intervenir la résistance de la solution R_S , la capacité C_S ainsi que l'impédance faradique Z_F . À l'aide d'une boucle de rétroaction, une fraction $\beta R_S i_S$, voire la totalité ($\beta = 1$) de la chute ohmique, est réinjectée et superposée au signal d'entrée [7-9]. Par conséquent, en voltamétrie cyclique, la rampe de potentiel appliquée aux bornes de Z_F , auparavant distordue à cause de la chute ohmique, redevient linéaire. Pour que cette méthode soit efficace, il faut cependant que le temps de transit et de traitement de l'information dans le système {potentiostat + cellule électrochimique}, soit

À titre d'exemple, considérons des conditions expérimentales classiques, dans lesquelles une solution contient une espèce électroactive en concentration 1 mM . Avec une électrode de rayon 1 mm et pour une vitesse de balayage $v = 1000 \text{ V.s}^{-1}$ en voltamétrie cyclique, le courant est de l'ordre de 1 mA ; pour un électrolyte classique, la chute ohmique vaut alors à peu près $0,5 \text{ V}$ et la constante de temps de l'électrode $\tau = R_S C_S$ vaut $0,15 \text{ ms}$. Extraire toute information quantitative est donc exclu dans ce cas.

Or, pour une électrode disque de rayon r_0 , les lignes de courant sont radiales, si bien que la résistance de cellule R_S , c'est-à-dire la résistance du cône de solution comprise entre celle-ci et une électrode de référence de grandes dimensions, s'exprime par :

$$R_S = \frac{\rho}{4r_0} \quad (1)$$

où ρ est la résistivité de la solution électrolytique.

Lorsque la couche de diffusion est petite devant r_0 (un cas extrême étant un composé moléculaire délibérément greffé sur l'électrode comme nous l'envisagerons ci-après), les lignes de diffusion sont orthogonales à l'électrode, le courant faradique étant donc proportionnel à πr_0^2 , de même que le courant capacitif puisque $C_S \propto \pi r_0^2$. Par conséquent, le terme de chute ohmique $R_S i_S$, mais aussi la constante de temps $R_S C_S$ diminuent de manière proportionnelle avec le rayon. Dans les mêmes conditions que précédemment, mais cette fois-ci avec une électrode de rayon $5 \mu\text{m}$, on obtient $R_S i_S = 2,5 \text{ mV}$, et $\tau = 750 \text{ ns}$, c'est-à-dire que l'on peut accéder directement aux gammes temporelles submicrosecondes.

On peut ainsi penser que pour augmenter encore la vitesse de balayage, il suffit de travailler avec des électrodes submicrométriques, ce qui est réalisable aujourd'hui. Cependant, à partir d'une certaine taille critique, le gain apporté par une diminution de taille ne diminue plus linéairement avec r_0 . En effet,

de par les imperfections du dispositif expérimental, se trouve en parallèle avec la capacité de double couche C_S une capacité parasite C_{par} constante, dont la valeur (autour de 1 pF) peut devenir comparable ou même supérieure à celle de l'électrode lorsque la taille de cette dernière diminue. τ s'exprime donc en fait par :

$$\tau = R_S C_S = \frac{\rho}{4} \left(\pi r_0 C_{S, \text{surf}} + \frac{C_{\text{par}}}{r_0} \right) \quad (2)$$

où $C_{S, \text{surf}}$ représente la capacité de double couche par unité de surface.

La valeur de r_0 minimisant τ est donc donnée par :

$$r_0^{\text{opt}} = \sqrt{\frac{C_{\text{par}}}{\pi C_{S, \text{surf}}}} \quad (3)$$

et
$$\tau^{\text{opt}} = \frac{\rho}{2\sqrt{\pi C_{S, \text{surf}} C_{\text{par}}}} \quad (4)$$

Ces relations mettent en évidence deux points cruciaux :

- Pour des tailles plus petites que r_0^{opt} , diminuer le rayon de l'électrode n'abaisse pas la constante de temps, tout en accroissant les difficultés expérimentales : préparation de l'électrode, courants parfois faibles et donc difficiles à détecter en régime transitoire ultra-rapide, etc.,

- Notre approche montre qu'en fait, ce sont les capacités parasites qui fixent la constante de temps minimale du système. Il est donc de première importance de les minimiser si l'on veut diminuer la fenêtre temporelle. Parallèlement, le bruit électronique (qui tend à être amplifié lorsque l'on travaille à forte compensation de chute ohmique) et l'instabilité du montage diminueront également. L'approche que nous avons choisie consiste donc à utiliser des électrodes micrométriques, mais en compensant électroniquement et en temps réel la chute ohmique comme indiqué sur la figure 1.

le plus court possible. Or, la vitesse de transit de l'information est au maximum celle de la lumière : 1 ns correspond ainsi à 30 cm. Pour que la superposition en entrée reste en phase aux échelles nanosecondes, il faut donc que la taille de l'ensemble {cellule électrochimique + électronique} soit la plus petite possible (centimétrique au maximum), et également que les amplificateurs opérationnels utilisés possèdent une bande passante assez large. De plus, il est fondamental dans le design du potentiostat de minimiser les capacités parasites, comme rappelé ci-dessus. En mettant en œuvre cette approche, nous avons pu atteindre des vitesses de balayage maximales allant jusqu'à $2,5 \times 10^6 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ sans observer de distorsion sur les courbes voltamétriques obtenues. Cela correspond à une constante de temps de seulement 6 ns pour le potentiostat dans les conditions standard de l'électrochimie. En considérant un coefficient de diffusion habituel de l'ordre de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, les couches de diffusion alors créées sont nanométriques. Ce constat justifie l'utilisation de l'électrochimie rapide pour l'étude d'objets ou d'interfaces de tailles extrêmement réduites [8].

Transfert d'électron dans les fils moléculaires

Obtenir un transfert d'électron efficace sur une longue distance est extrêmement important pour de nombreux systèmes biologiques et matériaux organiques élaborés. Bien que des méthodes dans lesquelles une molécule unique est positionnée entre deux électrodes, aient été décrites, elles sont néanmoins encore délicates à mettre en œuvre et peu reproductibles. Une alternative intéressante consiste à utiliser les méthodes d'autoassemblage pour greffer le composé moléculaire à tester sur une électrode, mais à remplacer la seconde électrode par un centre redox couplé au fil moléculaire de manière covalente, si bien qu'un montage électrochimique classique peut être utilisé [10-11]. À l'aide de cette approche, le transfert d'électron à travers des chaînes saturées a déjà été étudié de manière extensive car dans ce cas, pourvu que la chaîne ne soit pas trop réduite, les vitesses de transfert sont suffisamment lentes pour être déterminées grâce à des montages électrochimiques, certes précis, mais classiques. Dans les systèmes électrochimiques, l'efficacité du transfert d'électron conditionne la valeur de la constante de transfert hétérogène k_{ET} (en s^{-1}) entre l'électrode et le centre redox à travers le pont moléculaire. Une simple considération de couplage orbitalaire prédit que pour des distances assez longues, k_{ET} doit décroître exponentiellement avec la distance d séparant les deux entités entre lesquelles s'effectue le transfert d'électron :

$$k_{\text{ET}} = k_{\text{ET}}^{\text{max}} \exp(-\lambda d) \quad (5)$$

Plusieurs études ont confirmé cette prédiction, le facteur d'atténuation λ mesuré étant de l'ordre de 1 \AA^{-1} à travers des ponts non conjugués comme les chaînes alkyles par exemple, ce qui conduit à des propriétés peu intéressantes technologiquement parlant. Par conséquent, des efforts poussés sont actuellement faits pour fabriquer des ponts conjugués possédant des propriétés de transport électronique comparables à celles des métaux. Cependant, à cause des limitations des méthodes électrochimiques traditionnelles, les mesures directes des constantes de vitesses correspondantes étaient impossibles auparavant.

Pour démontrer les performances de la voltamétrie cyclique dans le domaine du mégavolt par seconde, nous avons mesuré la constante de vitesse du composé 1 représenté

figure 2a [12]. Aux faibles vitesses de balayage v , k_{ET} est suffisamment importante par rapport au temps caractéristique $\theta = RT/Fv$ de la voltamétrie ($k_{\text{ET}}\theta \gg 1$), de sorte qu'à chaque instant la population des centres redox est en moyenne en équilibre thermodynamique avec le potentiel de l'électrode (R est la constante des gaz parfaits, T la température et F la constante de Faraday). Cela se traduit voltamétriquement par un faible écart entre les potentiels de pic aller et retour (figure 2d) [5].

Quand v augmente, θ devient de plus en plus petit, si bien que $k_{\text{ET}}\theta \ll 1$ peut être réalisé, tout au moins s'il est possible d'accéder à des vitesses de balayage suffisamment grandes. Cette condition se traduit par un écart croissant des potentiels de pics par rapport à leurs valeurs d'équilibre. Ce comportement est caractéristique d'une transition vers un régime cinétique dans lequel le transfert d'électron devient limitant et gouverne le comportement voltamétrique de la monocouche (figure 2e). Une telle transition entre les régimes lent et rapide est facilement identifiable et mesurable expérimentalement. Elle permet par conséquent une détermination précise de k_{ET} (figure 2c). Pour le composé 1, on trouve ainsi $k_{\text{ET}}^{\text{ox}} = 4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $k_{\text{ET}}^{\text{red}} = 3,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ respectivement pour les vitesses d'oxydation et de réduction de la monocouche, ce qui atteste d'un très fort couplage électronique entre les centres ferrocène et la surface d'or. Lorsque l'on augmente la taille du pont moléculaire d'une seule unité phénylènevinylène (composé 2, figure 2b), on obtient $k_{\text{ET}}^{\text{ox}} = 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $k_{\text{ET}}^{\text{red}} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. La diminution de la constante de vitesse avec l'augmentation de longueur du pont est donc de fait extrêmement faible. Par comparaison, pour une même augmentation de longueur avec des chaînes alkyles [13], on observerait une diminution de k_{ET} par un facteur supérieur à 1 000. Cela confirme que les oligophénylènevinylènes sont effectivement de bons candidats pour réaliser des fils moléculaires efficaces, étant à la fois extrêmement bons conducteurs électroniques et faciles à synthétiser [14].

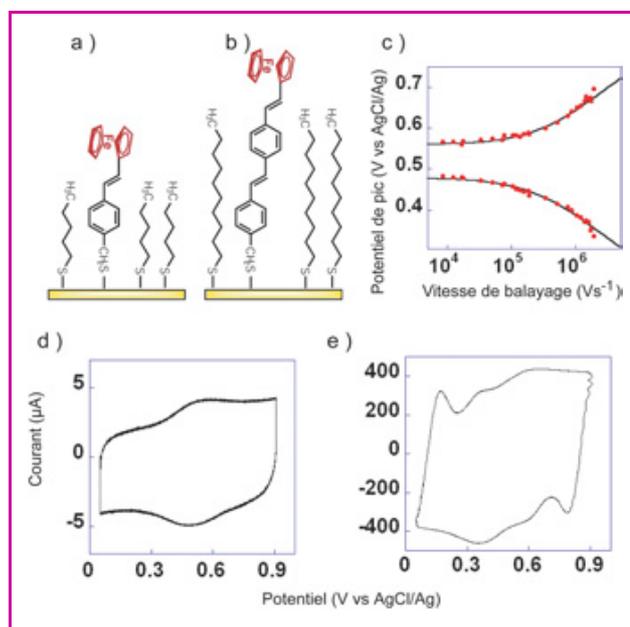
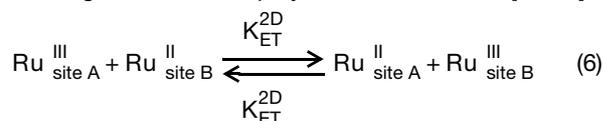


Figure 2 - Monocouches autoassemblées sur électrodes d'or d'oligophénylènevinylènes fonctionnalisées par un groupement électroactif ferrocène.

a) composé 1 ; b) composé 2 ; c) variation des potentiels de pics aller et retour expérimentaux (points rouges) ou théoriques (lignes noires) pour le composé 1 ; d) voltamogramme du composé 1 à $8\,600 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; e) voltamogramme du composé 1 à $1,29 \text{ MV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dynamique des nanoobjets complexes à trois dimensions : dendrimères électroactifs adsorbés

Bien que moins classique dans son principe, un second domaine d'intérêt de l'électrochimie ultra-rapide concerne la caractérisation cinétique et topologique d'un objet nanométrique comptant plusieurs entités électroactives. Pendant le balayage voltamétrique aller, une perturbation électrochimique est envoyée dans le nanoobjet. Celle-ci se propage avec une vitesse qui dépend à la fois des interactions entre centres électroactifs et de la géométrie du système exploré. À titre d'exemple, considérons le dendrimère de 4^e génération de la figure 3. Celui-ci est fonctionnalisé à sa périphérie par 64 complexes Ru(tpy)₂ représentés en vert [15-16]. Dans ce cas, la charge est transférée par saut d'électron (« electron hopping ») entre centres Ru^{II} et centres Ru^{III} contigus, de manière analogue à ce qui a été décrit pour expliquer le transfert de charge dans certains polymères conducteurs [17-19] :



Cette réaction bimoléculaire permet de propager la charge (électron ou trou) comme s'il s'agissait de sa diffusion sur le réseau bidimensionnel constitué par les centres ruthénium. Dans ce modèle, le coefficient de diffusion apparent D_{saut} est proportionnel à la vitesse $k_{\text{ET}}^{2\text{D}}$ de la réaction (6). L'analyse quantitative d'une série de voltammogrammes allant jusqu'à 2,5 MV.s⁻¹ démontre que le dendrimère, de forme sphérique en solution, ressemble plus à une demi-sphère lorsqu'il est adsorbé, ce qui est en accord avec un repliement des chaînes de liaisons et de la totale externalisation des centres redox lors de l'adsorption. Ce résultat est en accord avec des images STM obtenues indépendamment (pavage 2D pseudo-hexagonal compact). Cette analyse fournit également la valeur de $D_{\text{saut}} = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à $K_{\text{ET}}^{2\text{D}} = 4,8 \times 10^{-16} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$. Ramenée à une grandeur molaire dans un espace à trois dimensions non contraint, cette valeur correspond à une constante $K_{\text{act}}^{\text{sol}} = 1,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la réaction bimoléculaire entre Ru^{II} et Ru^{III}. Cette valeur est en accord avec celle attendue pour deux centres en contact l'un avec l'autre dans l'état de transition. Cependant, les centres répartis à la surface du dendrimère ne sont pas adjacents dans leur situation d'équilibre, et leur distance moyenne d est d'environ 2 nm.

En utilisant l'équation (5) avec $\lambda = 1 \text{ \AA}^{-1}$ et $d = 2 \text{ nm}$, on déduit que la vitesse du transfert d'électron observé entre deux centres de la surface ancrés sur leur position d'équilibre devrait être presque un millier de fois plus petite que la vitesse observée expérimentalement. Étant donné que le rayon d'un centre ruthénium est de 0,7 nm, une paire de centres voisins doit effectuer un déplacement cumulé de 0,6 nm pour entrer au contact. Nos résultats démontrent que ce déplacement s'effectue sans déperdition d'énergie élastique ni frottement visqueux notables puisque ceux-ci se seraient autrement immédiatement reflétés par une valeur bien plus faible de $K_{\text{ET}}^{2\text{D}}$. Cela amène à conclure que même si les centres redox sont liés à leurs chaînes dendritiques, ils restent néanmoins extrêmement mobiles dans leurs puits de potentiels puisqu'ils peuvent entrer au contact sans contrainte importante (figure 3b). À première vue, cette forte mobilité des centres électroactifs surfaciques peut sembler contre-intuitive. On pourrait en effet penser que les chaînes de liaison les liant au

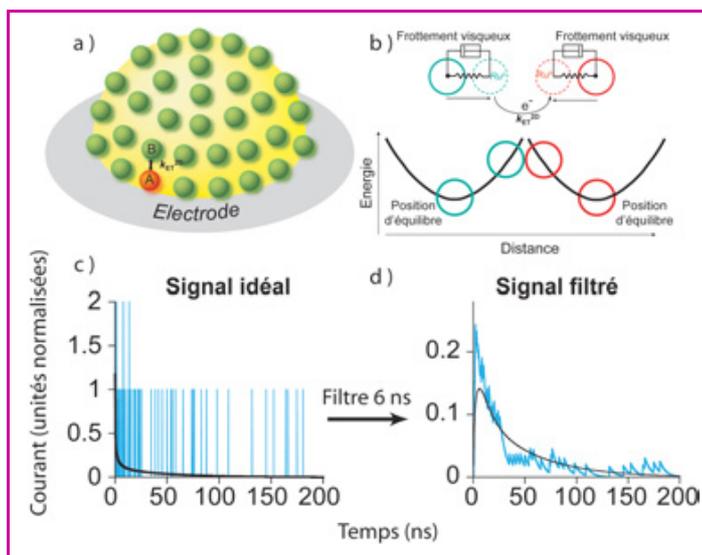


Figure 3 - a) Dendrimère de polyamidoamine adsorbé sur une électrode de platine. Le transfert par saut d'électron a lieu entre centres Ru^{II} (en vert) et Ru^{III} (en rouge) contigus ; b) Paramètres physiques intervenant dans le modèle : puits harmoniques de potentiel et frottement visqueux ; c) Courants simulés obtenus pour un dendrimère (en bleu) ou pour 10⁶ dendrimères (en noir) avec un appareillage idéal ; d) Courants simulés obtenus pour un dendrimère (en bleu) ou pour 10⁶ dendrimères (en noir) avec un appareillage de constante de temps 6 ns.

cœur du dendrimère frottent les uns contre les autres et introduisent un fort rappel élastique visqueux, ralentissant donc le mouvement. Notre analyse montre qu'il n'en est rien, du moins pour ce qui concerne les distances angströmiques sur lesquelles les centres redox doivent se déplacer pour entrer au contact dans l'état de transition de la réaction (6).

Cette mobilité importante de centres actifs disposés à la surface de dendrimères n'a à notre connaissance jamais été considérée auparavant. Cependant, il est possible que cet effet soit à l'origine de la réactivité particulière observée pour des catalyseurs dendrimère-supportés. En effet, ce phénomène introduit probablement une interaction forte entre les centres catalytiques voisins, ce qui pourrait induire des chemins réactionnels différents de ceux observés en solution quand les centres catalytiques sont dispersés [20-21].

Vie d'une bulle acoustique au voisinage d'une surface

Quand un champ acoustique intense traverse une solution, les forces attractives responsables de la cohésion du liquide peuvent être parfois localement et transitoirement rompues. Cela conduit à la formation de bulles qui peuvent à leur tour évoluer dans le champ acoustique, puis imploser violemment avec des temps caractéristiques inférieurs à la microseconde. Au voisinage d'une surface, la cavitation trouve des applications par exemple en électroanalyse et en électrosynthèse [22-23]. Elle est bénéfique car d'une part le transfert de masse s'en trouve accéléré et d'autre part, les bulles cavitant près de la surface la nettoient mécaniquement en continu, réduisant par conséquent sa passivation. Cependant, bien que l'utilisation de bains à ultrasons soit extrêmement répandue, le mécanisme de nettoyage et d'érosion induit par les bulles acoustiques reste assez méconnu. En effet, d'un point de vue fondamental, on possède peu de données concernant le temps de vie, la taille et la forme des bulles générées sur la surface. La forme des bulles et leur évolution

près de la surface peut cependant être détectée indirectement en ajoutant un médiateur redox dans la solution. Le système médiateur/électrode agit alors comme un capteur qui détecte indirectement le mouvement des bulles à travers les contraintes imposées transitoirement au flux diffusif du médiateur redox. L'utilisation conjointe d'ultra-microélectrodes et d'un potentiostat ultra-rapide a ainsi permis d'apporter des informations déterminantes dans ce domaine. En effet, on dispose en premier lieu d'une sonde micrométrique qui permet d'isoler une bulle acoustique unique, et d'autre part d'une résolution temporelle compatible avec les temps caractéristiques très courts des différentes étapes de la vie d'une bulle acoustique près d'une surface [24].

Ainsi, lorsque l'on polarise l'électrode à un potentiel permettant l'électrolyse d'une sonde redox usuelle, on observe une série de pics de courant très fins correspondant aux oscillations d'une bulle acoustique unique au-dessus de l'électrode (figure 4b). Lorsque la pression acoustique augmente, c'est-à-dire quand on rapproche l'électrode de l'émetteur d'ultrasons, on passe d'une cavitation assez stable (figure 4b) pour laquelle le temps de vie de la bulle est de plusieurs cycles acoustiques à une cavitation transitoire de durée réduite (figure 4d). Dans le cas de la cavitation stable, les pics périodiques reflètent un comportement oscillatoire non harmonique de la bulle, avec une fréquence caractéristique correspondant à celle du champ acoustique (20 kHz). Une analyse quantitative de chaque pic confirme que cette bulle se trouve à une distance inférieure à 100 nm de la surface et que les vitesses d'implosion sont supérieures à $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [25]. Ces deux paramètres permettent d'estimer la pression acoustique locale et constituent donc une première approche permettant de comprendre les effets des ultrasons sur les surfaces. Ici, l'électrochimie transitoire est donc utilisée comme un zoom surfacique permettant de visualiser l'évolution dynamique de l'interface à une échelle nanométrique [26].

L'électrochimie moléculaire à ses frontières

Par nature, un transfert d'électron se doit d'être un événement discret d'une durée de l'ordre de la femtoseconde. Aussi, les courants continus observés expérimentalement ne sont en fait que la superposition statistique de multiples transferts monoélectroniques très rapides. La constante de transfert expérimentale traduit donc en fait non pas la durée du transfert lui-même mais l'intervalle moyen entre deux transferts successifs. Même s'il est impossible d'atteindre la gamme femtoseconde, on peut penser qu'en continuant à améliorer la sensibilité temporelle et en diminuant la taille des électrodes utilisées, il sera possible d'atteindre une fenêtre temporelle permettant de « voir » passer les électrons individuellement dans un système électrochimique.

Dans cette optique, nous avons envisagé théoriquement le cas d'un nombre croissant de dendrimères adsorbés sur une électrode (de manière analogue à ce qui a été décrit précédemment), ce qui revient à utiliser des ultra-microélectrodes de plus en plus grandes. Nous avons ainsi cherché à évaluer théoriquement combien de molécules adsorbées étaient nécessaires pour que le signal électrochimique soit assimilable à celui obtenu par les lois classiques. Ici, nous avons dû simuler le processus de saut d'électron par une marche aléatoire afin d'obtenir une description plus réaliste que l'approche diffusive classique aux échelles considérées. Pour mieux faire ressortir les effets liés au nombre de dendrimères, nous avons choisi de considérer la technique électrochimique

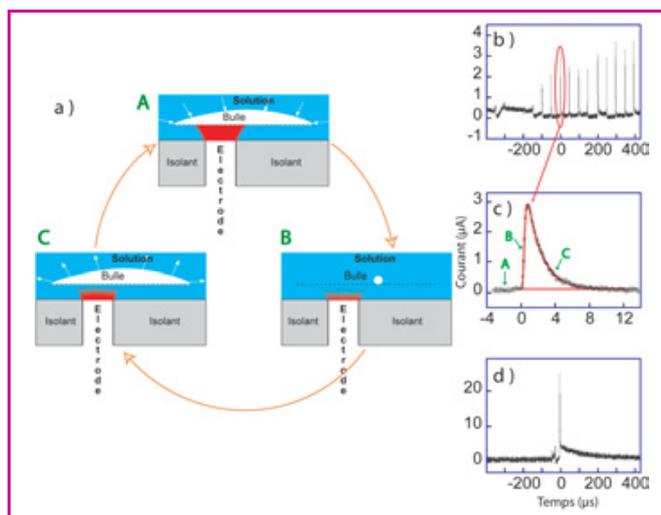


Figure 4 - Bulles acoustiques.

a) Description schématique des oscillations non harmoniques d'une bulle près de la surface (pour la clarté du schéma, les échelles ne sont pas respectées). La fréquence du champ acoustique est de 20 kHz ; b) Courant obtenu pour une distance entre l'émetteur d'ultrasons et l'électrode de 7 mm ; c) Zoom sur un pic de courant. Expérience (points noirs) et simulation (trait rouge) pour une distance bulle/électrode de $64 \pm 1 \text{ nm}$; d) Courant obtenu pour une distance entre l'émetteur d'ultrasons et l'électrode de 1,5 mm.

la plus simple : la chronoampérométrie, bien que son emploi expérimental dans de telles conditions soit plus que douteux [27].

Si un seul dendrimère est considéré, 64 pics de courant bien séparés sont obtenus, ce qui correspond au saut séquentiel des 64 électrons du dendrimère vers l'électrode. Le chronoampérogramme est donc radicalement différent de la courbe continue prévue par résolution numérique de l'équation de Fick en utilisant des méthodes de différence finie (figure 3c). En augmentant la taille de l'électrode, le bruit stochastique diminue progressivement, mais il devrait rester encore perceptible pour plusieurs milliers de dendrimères, soit des électrodes de plus de 100 nm de rayon. Il disparaît en revanche par moyennage statistique pour environ 1 million de dendrimères adsorbés, et donc une électrode de $5 \mu\text{m}$ de rayon (ce cas correspond à l'expérience voltamétrique décrite plus haut). Néanmoins, cette réponse est celle prévue pour un appareillage idéal possédant une constante de temps et un niveau de bruit négligeables. Si l'on tient maintenant compte d'une constante de temps réaliste (par exemple 6 ns, c'est-à-dire approximativement celle actuelle de notre potentiostat le plus rapide), il suffit alors seulement de quelques dizaines de dendrimères pour pouvoir observer un comportement identique au comportement statistique prévu. Cette observation résulte en fait de la simple intégration de plusieurs événements ponctuels pendant le temps caractéristique de la mesure électrochimique. Nos capacités technologiques actuelles sont encore loin de permettre de telles expériences. Il faudrait, conjointement à l'obtention d'une bonne résolution temporelle, diminuer le niveau de bruit, de sorte à pouvoir détecter le passage d'une charge unique. Néanmoins, il est certain que cela deviendra possible à plus ou moins longue échéance grâce à l'évolution des moyens de nanofabrication.

Remerciements

Ce travail a été financé par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS – UMR 8640), l'École Normale Supérieure, l'Université Paris 6, ainsi que l'Agence Nationale de la Recherche (ANR REEL).

Références

- [1] Adams D.M., Brus L., Chidsey C.E.D., Creager S., Creutz C., Kagan C.R., Kamat P.V., Lieberman M., Lindsay S., Marcus R.A., Metzger R.M., Michel-Beyerle M.E., Miller J.R., Newton M.D., Rolison D.R., Sankey O., Schanze K.S., Yardley J., Zhu X.Y., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, p. 6668.
- [2] Amatore C., Arbault S., Maisonhaute E., Szunerits S., Thouin L., *New Trends in Molecular Electrochemistry*, C. Amatore, A.J.L. Pombeiro (eds), Fontis Media, Lausanne, **2004**.
- [3] Amatore C., Bouret Y., Maisonhaute E., Abruna H.D., Goldsmith J.I., *C. R. Chimie*, **2003**, *6*, p. 99.
- [4] Amatore C., *Physical Electrochemistry*, I. Rubinstein (ed), M. Dekker, New York, **1995**.
- [5] Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **2001**.
- [6] Andrieux C.P., Saveant J.M., *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions*, Vol. 6, C.F. Bernasconi (ed.), Wiley, New York, **1986**.
- [7] Amatore C., Lefrou C., Pfluger F., *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *270*, p. 43.
- [8] Amatore C., Maisonhaute E., Simonneau G., *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, *486*, p. 141.
- [9] Amatore C., Maisonhaute E., Simonneau G., *Electrochem. Commun.*, **2000**, *2*, p. 81.
- [10] Finklea H.O., *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 10, M. Fujihira, I. Rubinstein, J.F. Rusling (eds), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [11] Chidsey C.E.D., *Science*, **1991**, *251*, p. 919.
- [12] (a) Amatore C., Maisonhaute E., Schöllhorn B., Wadhawan J.D., *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, p. 1321 ; (b) Amatore C., Gazard S., Maisonhaute E., Pebay C., Schöllhorn B., Syssa-Magale J.L., Wadhawan J.D., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *25*, p. 4035.
- [13] Smalley J.F., Feldberg S.W., Chidsey C.E.D., Linford M.R., Newton M.D., Liu Y.P., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, p. 13141.
- [14] Sikes H.D., Smalley J.F., Dudek S.P., Cook A.R., Newton M.D., Chidsey C.E.D., Feldberg S.W., *Science*, **2001**, *291*, p. 1519.
- [15] Amatore C., Bouret Y., Maisonhaute E., Goldsmith J.I., Abruna H.D., *ChemPhysChem*, **2001**, *2*, p. 130.
- [16] Amatore C., Bouret Y., Maisonhaute E., Goldsmith J.I., Abruna H.D., *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, p. 2206.
- [17] Blauch D.N., Saveant J.M., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, p. 6444.
- [18] Dahms H.J., *J. Phys. Chem.*, **1968**, *72*, p. 362.
- [19] Ruff I., Friedrich V.J., *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, p. 3297.
- [20] Miedaner A., Curtis C.J., Barkley R.M., Dubois D.L., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 5482.
- [21] Tomalia D.A., *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, p. 529.
- [22] Compton R.G., Eklund J.C., Marken F., *Electroanalysis*, **1997**, *9*, p. 509.
- [23] Del Campo F.J., Maisonhaute E., Compton R.G., Marken F., Aldaz A., *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *506*, p. 170.
- [24] Maisonhaute E., White P.C., Compton R.G., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, p. 12087.
- [25] Maisonhaute E., Brookes B.A., Compton R.G., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 3166.
- [26] Maisonhaute E., Prado C., White P.C., Compton R.G., *Ultrasonics Sonochemistry*, **2002**, *9*, p. 297.
- [27] Amatore C., Grun F., Maisonhaute E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 4944.



C. Amatore



E. Maisonhaute



B. Schöllhorn

Christian Amatore est directeur de recherche classe exceptionnelle et Emmanuel Maisonhaute est professeur à l'Université Paris 6. Bernd Schöllhorn est maître de conférences à l'ENS Paris*.

* École Normale Supérieure, Département de Chimie et Université Pierre et Marie Curie – Paris 6, UMR CNRS 8640 « Pasteur », 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.
Courriels : christian.amatore@ens.fr, emmanuel.maisonhaute@ens.fr, bernd.schollhorn@ens.fr



NOUVEAUTÉ !!



• Mai 2008 • 978-2-7598-0004-9 • 1026 pages
• 69 € TTC (Prix Membre SFC : 48,30 €)

Glossaire de biochimie environnementale

Jean Pelmont - Collection "Grenoble Sciences"

L'importance de la biochimie dans l'environnement est majeure : rapports des êtres vivants avec l'environnement, cycles chimiques de la biosphère, produits du métabolisme secondaire, défenses contre les parasites et la pollution, etc.

Le glossaire permet de trouver rapidement une définition, une propriété, d'établir des liens. Il peut être utilisé de façon autonome par tout lecteur qui connaît les notions de base concernant la structure et la synthèse des protéines et acides nucléiques. La concision des rubriques permet une consultation rapide et des liens renvoient d'une rubrique à l'autre. Des pistes de consultations plus approfondies ainsi que des références d'auteurs sont également proposées.

Cet ouvrage est indispensable pour effectuer sur le web des recherches rapides à partir de mots clés précis, à caractère parfois hermétique, désignant des noms d'enzymes, de substances chimiques, des symboles génétiques et autres.

Le glossaire permet à un public assez large concerné par l'environnement et ses aspects biochimiques de comprendre les termes utilisés. Les scientifiques, les professionnels plus avertis l'utiliseront comme base ou complément à toute recherche sur le web. En ce sens, les ingénieurs, chercheurs, enseignants, étudiants dès les premières années de l'enseignement supérieur sont les lecteurs les plus intéressés.

Jean Pelmont, ancien élève de l'ENS, puis chercheur au CNRS, a été professeur de biochimie à l'université Joseph Fourier. Il a occupé la fonction de président du jury d'agrégation (biochimie). Ses recherches sur les enzymes sont célèbres comme ses précédents ouvrages "Enzymes", "Bactéries et environnement" et "Biodégradations et métabolismes" qui font autorité dans l'enseignement supérieur, dans les entreprises et laboratoires de recherche.

www.edpsciences.org