



## Offre de thèse

### **Nanostructures organiques 2D covalentes par réticulation optiquement contrôlée d'auto-assemblages moléculaires**

Mots clés : auto-assemblage, nanophotonique, photophysique, photochimie

Encadrement : Céline FIORINI (SPEC), David KREHER (ILV), Nicolas FABRE (SPEC)

Résumé :

L'auto-assemblage de molécules sur substrat cristallin permet d'aboutir à des structures 2D non-covalentes présentant des propriétés intéressantes pour différents domaines tels que l'optoélectronique ou les capteurs. La stabilisation de ces réseaux 2D en réseaux covalents est alors un enjeu de taille et un sujet d'actualité. Différentes démonstrations font état de réticulation déclenchée par des processus thermiques. A contrario, la photoréticulation est peu décrite et pour les quelques exemples trouvés, elle est employée dans des conditions d'ultra-vide. Nous nous proposons donc de mettre en œuvre une photoréticulation de réseaux 2D à pression atmosphérique. Pour cela, un système modèle d'oligophényles fonctionnalisé pour permettre une photoréticulation et l'obtention d'un réseau 2D covalent sera utilisé. Les réseaux obtenus seront caractérisés par microscopie à sonde locale pour suivre et mettre en évidence les processus de réticulation photo-induite à l'échelle de la longueur d'onde.

Contact & Informations pratiques :

- Lieux : CEA Paris Saclay (SPEC/[LEPO](#)) et Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines ([ILV](#))
- Date de démarrage envisagée : Octobre 2024
- Contact : [nicolas.fabre@cea.fr](mailto:nicolas.fabre@cea.fr), [celine.fiorini@cea.fr](mailto:celine.fiorini@cea.fr), [david.kreher@uvsq.fr](mailto:david.kreher@uvsq.fr),

### Détail du sujet de thèse proposé

Contexte : L'interaction entre un matériau et son environnement se réalise essentiellement à travers sa surface. Une nanostructuration de cette dernière favorise des interactions plus sélectives et peut également conduire à des propriétés opto-électroniques nouvelles. La création de matériaux 2D de haute qualité est un objectif crucial. Une technique attractive est l'auto-assemblage de molécules physisorbées sur substrat cristallin qui offre une très large flexibilité en jouant sur les interactions molécule/molécule et molécule/substrat pour réaliser des réseaux très variés réalisables en conditions ambiantes.<sup>[1,2]</sup> Néanmoins, ces assemblages moléculaires non-covalents sont labiles et présentent une faible stabilité thermique. Pour remédier à ces limitations, **la synthèse "à façon" sur surface via une réticulation du réseau moléculaire apparaît comme une solution potentielle**. Une voie de préparation envisageable consiste à déposer des briques moléculaires, qui s'auto-assemblent à la surface, pour ensuite réaliser une réticulation directe conduisant à la formation d'un réseau covalent 2D.

Dans ce contexte, la littérature fait état de différentes démonstrations récentes, qui reposent principalement sur la mise en œuvre de processus activé thermiquement sous ultra-vide.<sup>[3]</sup> Cependant, l'activation de la réticulation par voie thermique peut induire l'apparition de défauts au sein du réseau, des réactions parasites et peut compromettre la régiosélectivité.

C'est pourquoi la stratégie de la réticulation induite par un stimulus lumineux est séduisante, car elle permet d'utiliser des conditions de réaction chimique dites douces. A ce jour, la littérature, ne rapporte que **peu d'études décrivant la possibilité d'induire une réticulation photochimique d'assemblages moléculaires auto-organisés sur surface**,<sup>[4,5]</sup> avec des réalisations qui utilisent par ailleurs les conditions de l'ultra-vide. Celles-ci sont lourdes à mettre en place et limitent le choix des matériaux.

Ainsi, pour envisager des applications futures, il serait avantageux de mettre en œuvre ces réticulations photochimiques à l'air ou à l'interface liquide-solide.

**Objectifs :** Ce projet de thèse vise la première réalisation d'un réseau 2D covalent, et l'étude associée de ses propriétés optiques, à partir de molécules spécifiquement conçues et auto-assemblées sur une surface, via un processus de **réticulation contrôlée par excitation optique en conditions ambiantes**, soit à l'air, soit à l'interface liquide/solide.

Cette démonstration, effectuée sur un système modèle bien maîtrisé par le SPEC et l'ILV, ouvrirait la voie vers un nouveau paradigme de fabrication de matériaux 2D aux propriétés optiques originales et innovantes.

**Méthodologie :** Ce sujet de thèse présente trois axes de travail qui sont les principaux verrous à lever :

- **Concevoir et synthétiser** de nouvelles molécules portant des fonctions permettant la photoréticulation tout en étant capables de s'auto-assembler en surface selon des schémas compatibles avec celle-ci. Cette tâche utilisera le savoir-faire de l'ILV et des systèmes modèles tirant parti d'études précédentes par les partenaires.
- **Caractériser** ces nouveaux assemblages à l'air ou à l'interface liquide-solide afin de s'assurer que les conditions sont réunies en vue d'induire une réticulation chimique optiquement contrôlée.
- **Caractériser l'évolution de l'assemblage suite à une excitation lumineuse** en vue de mettre en évidence la **réticulation photochimique** de la zone illuminée : le savoir-faire du LEPO en microscopie à sonde locale (AFM, STM) combinées avec des excitations lumineuses sera mis à profit pour suivre in-situ l'évolution des assemblages réalisés sous illumination, comme présenté en Figure 1.

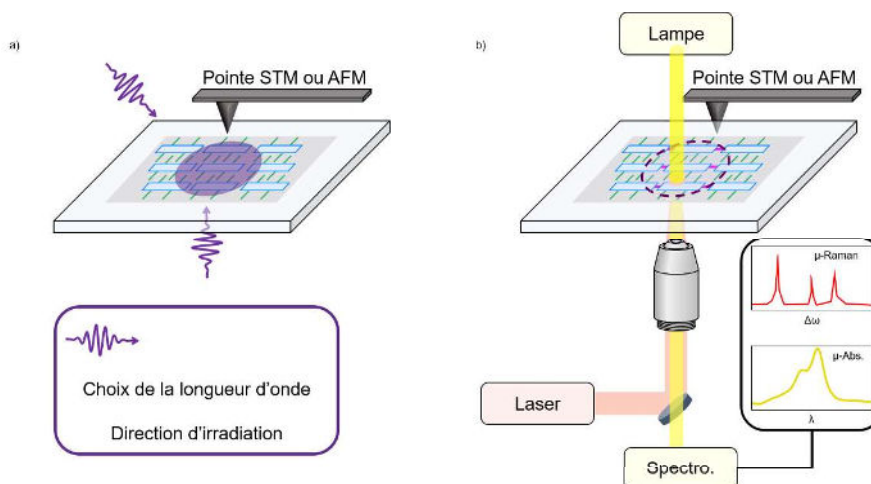


Figure 1. a) Schéma de principe du suivi de la photopolymérisation par sonde locale (STM ou AFM). La flèche violette correspond au stimulus lumineux qui pourra arriver par le dessous ou sur le côté de l'échantillon. Le disque violet correspond à la zone irradiée. Les molécules sont représentées par le rectangle bleus et les lignes vertes b) Schéma de principe du banc expérimental couplant sonde locale et microspectroscopie après la photopolymérisation. Le cercle violet pointillé correspond à la zone irradiée précédemment et les traits roses aux liaisons formées.



### Profil du/de la candidat·e :

Le profil recherché est une personne diplômée (ou en cours d'obtention) d'un diplôme de master 2, motivée par un travail sur un sujet interdisciplinaire entre la physique et la chimie. Les compétences attendues sont : une bonne formation en optique ou photophysique, des connaissances en physico-chimie seront également un plus.

### Références :

- [1]. G. Pawin *et al.*, *A homomolecular porous network at a Cu(111) surface*. Science, 313, 961 (2006)
- [2]. C. Arrigoni *et al.*, *Structure and Epitaxial Registry on Graphite of a Series of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers*, The Journal of physical chemistry letters, 1, 1 (2010)
- [9]. R. Li *et al.*, *On-Surface Two-Dimensional Polymerization: Advances, Challenges, and Prospects*, Langmuir 39,12521 (2023)
- [3]. L. Grossman *et al.*, *On-surface photopolymerization of twodimensional polymers ordered on the mesoscale*, Nature chemistry, 13, 730, (2021)
- [4]. C. Nacci *et al.*, *Thermal- vs Light-Induced On-Surface Polymerization*, The journal of physical chemistry C, 125, 22554 (2021)



## PhD Position

### **Covalent 2D organic nanostructures by optically controlled cross-linking of molecular self-assemblies**

Keywords: self-assembly, nanophotonics, photophysics, photochemistry

Supervisors: Céline FIORINI (SPEC), David KREHER (ILV), Nicolas FABRE (SPEC)

Abstract:

The self-assembly of molecules on crystalline substrates leads to non-covalent 2D structures with interesting properties for various fields such as optoelectronics and sensors. The stabilization of these 2D networks into covalent networks, while preserving these properties, is a major challenge and a topical issue. Various demonstrations show that crosslinking can be triggered by thermal processes. Photocrosslinking, on the other hand, is poorly described and the few examples that have been found involve ultra-high vacuum conditions. We therefore propose to carry out photocrosslinking of 2D networks at atmospheric pressure. We will use a model oligophenyl system that will be functionalized to allow photocrosslinking towards the production of a covalent 2D network. The resulting networks will be characterized by local probe microscopy to follow and highlight the photoinduced cross-linking processes at the wavelength scale.

Contact & Informations:

- Places: CEA Paris Saclay (SPEC/[LEPO](#)) & Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines ([ILV](#))
- Planned starting date: October 2024
- Contact: [nicolas.fabre@cea.fr](mailto:nicolas.fabre@cea.fr), [celine.fiorini@cea.fr](mailto:celine.fiorini@cea.fr), [david.kreher@uvsq.fr](mailto:david.kreher@uvsq.fr) ,

### **Details of proposed PhD position**

Context: The interaction between a material and its environment is mainly through its surface. Nanostructuring of the surface promotes more selective interactions and can also lead to new optoelectronic properties. The creation of high quality 2D materials is a key objective. One attractive technique is the self-assembly of physisorbed molecules on a crystalline substrate, which offers great flexibility by playing with the molecule/molecule and molecule/substrate interactions to produce a wide variety of networks that can be achieved under ambient conditions.<sup>[1,2]</sup> However, these non-covalent molecular assemblies are labile and have poor thermal stability. To overcome these limitations, **“custom synthesis” on the surface by cross-linking the molecular network appears to be a potential solution.** One possible preparation method is to deposit molecular building blocks that self-assemble on the surface and then crosslink them directly to form a 2D covalent network.

In this context, several recent demonstrations have been reported in the literature, mainly based on the implementation of thermally activated processes under ultra-high vacuum conditions.<sup>[3]</sup> However, thermal activation of crosslinking can lead to the appearance of defects within the network, parasitic reactions and can compromise regioselectivity.

Therefore, the strategy of light-induced crosslinking is attractive because it allows the use mild chemical reaction conditions. To date, **only a few studies have been reported in the literature describing the possibility of inducing photochemical cross-linking of self-assembled molecular assemblies on a surface** <sup>[4,5]</sup> using ultra-high vacuum conditions. These are difficult to set up and limit the choice of materials. For future applications, it would be advantageous to carry out photochemical crosslinking in air or at the liquid-solid interface.

**Objectives:** The aim of this thesis project is to fabricate for the first time a 2D covalent network and to study its optical properties using specifically designed molecules that self-assemble on a surface via a **cross-linking process controlled by optical excitation under ambient conditions**, either in air or at the liquid/solid interface.

This demonstration, carried out on a model system well mastered by SPEC and ILV, would pave the way for a new paradigm in the fabrication of 2D materials with original and innovative optical properties.

**Methodology:** This PhD presents three areas of work that are the main obstacles to overcome:

- **Design and synthesis** of new molecules with functions that enable photocrosslinking and that are able to self-assemble on the surface in a manner compatible with photocrosslinking. This task will make use of the expertise of the ILV and model systems based on previous studies by the partners.
- **Characterise** these new assemblies in air or at the liquid-solid interface to ensure that the conditions are right to induce optically controlled chemical cross-linking.
- **Characterisation of the evolution of the assembly after light excitation to highlight the photochemical cross-linking of the illuminated zone:** LEPO's expertise in local probe microscopy (AFM, STM) combined with light excitation will be used to monitor in situ the evolution of assemblies produced under illumination, as depicted in Figure 1.

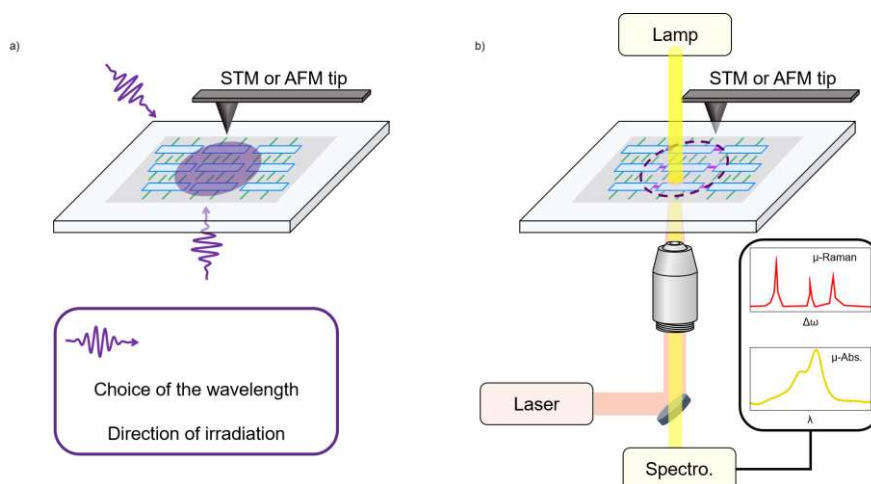


Figure 1. a) Scheme of photopolymerisation monitoring using a local probe (STM or AFM). The purple arrow corresponds to the light stimulus, which can come from below or from the side of the sample. The purple disc represents the irradiated area. The molecules are represented by the blue rectangle and the green lines. b) Scheme of the experimental bench coupling local probe and microspectroscopy after photopolymerisation. The dotted violet circle corresponds to the previously irradiated area and the pink lines to the bonds formed.

#### Applicant profile:

The applicant should hold a Master degree and to be highly motivated by work on an interdisciplinary subject between physics and chemistry. The expected skills are: a strong background in optics or photophysics, knowledge of physical chemistry would be appreciate.

#### References:

- [1]. G. Pawin *et al.*, *A homomolecular porous network at a Cu(111) surface*. Science, 313, 961



PSINANO

université  
PARIS-SACLAY



(2006)

[2]. C. Arrigoni *et al.*, *Structure and Epitaxial Registry on Graphite of a Series of Nanoporous Self-Assembled Molecular Monolayers*, The Journal of physical chemistry letters, 1, 1 (2010)

[9]. R. Li *et al.*, *On-Surface Two-Dimensional Polymerization: Advances, Challenges, and Prospects*, Langmuir 39,12521 (2023)

[3]. L. Grossman *et al.*, *On-surface photopolymerization of twodimensional polymers ordered on the mesoscale*, Nature chemistry, 13, 730, (2021)

[4]. C. Nacci *et al.*, *Thermal- vs Light-Induced On-Surface Polymerization*, The journal of physical chemistry C, 125, 22554 (2021)