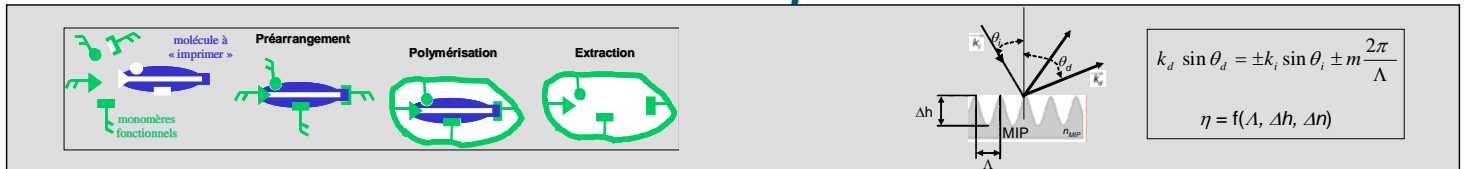


Objectif

Le projet concerne la mise en œuvre de techniques de nanostructuration pour la réalisation d'un capteur chimique à base de polymère optimisé en termes de spécificité et de sensibilité. Pour cela, nous proposons l'intégration d'une structuration intrinsèque à l'échelle moléculaire du matériau sensible et d'une structuration extrinsèque à l'échelle des longueurs d'onde optiques du matériau. Dans le premier cas, il s'agit d'améliorer la sélectivité par la définition de cavités à l'image des molécules à détecter distribuées dans le volume. Dans le deuxième cas il s'agit d'amplifier la sensibilité d'une transduction par voie optique à l'aide d'une structuration périodique de la surface du matériau.

Principe



Le matériau sensible est une couche de polymère organique hautement réticulé et poreuse, possédant des nanocavités à l'image de la molécule cible. Le polymère dit à « empreinte moléculaire » (MIP: Molecularly Imprinted Polymer) est obtenu par copolymérisation radicalaire de monomères fonctionnels et d'un agent de réticulation, en présence de la molécule cible (schéma à gauche). Afin de libérer les futurs sites de complexation, la molécule cible est éliminée par lavages successifs.

La surface de la couche de MIP est ensuite structurée optiquement ou déposée sur un substrat dont la surface est modulée.

La transduction repose sur la détection optique d'une variation de l'indice de réfraction de la couche MIP suite de l'adsorption de la molécule cible. Cette variation d'indice sera mise en évidence par une modification des propriétés de diffraction de la couche MIP structurée (à droite).

Partie expérimentale

Démonstration du concept

Choix des composés, conditions de polymérisation

Influence des conditions de polymérisation (température, concentrations des composants du mélange, solvant) sur la morphologie et les propriétés de reconnaissance:

-agent de réticulation:

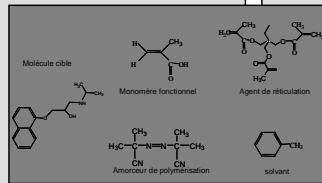
Compromis entre rigidité (conservation de la forme des cavités de reconnaissance) et flexibilité (diffusion de l'analyte)

-solvant:

formation de cavités spécifiques réalise une structure poreuse nécessaire pour la diffusion de l'analyte dans l'épaisseur du matériau

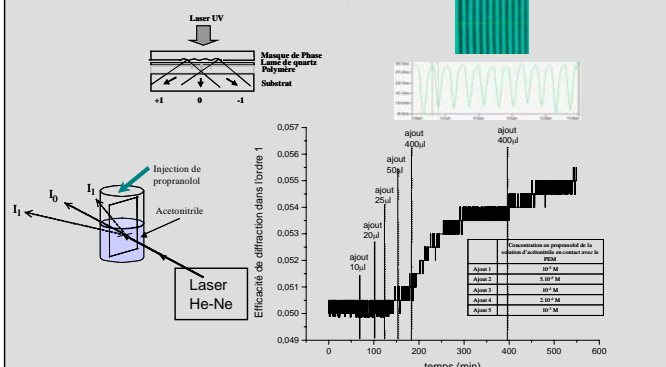
-monomère fonctionnel:

sélectivité



Couche MIP de quelques micromètres d'épaisseur réalisée par polymérisation sous UV (350nm) à 4°C de la solution déposée entre deux lames de silice

Structuration de la surface par ablation laser dans l'UV (laser excimère ArF à λ=193nm) à travers un masque de phase.



En haut : synthèse du MIP

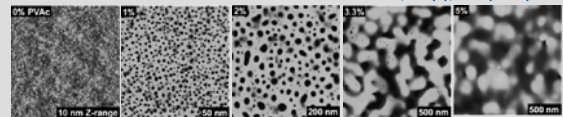
En bas : Variation de l'efficacité de diffraction du MIP structuré en fonction du temps et de la concentration en molécule cible.

Optimisation du dispositif

Mise en œuvre d'une technique de « spin coating » pour la réalisation de films MIP avec un meilleur contrôle de l'homogénéité et de l'épaisseur des couches. Utilisation d'un polymère, l'acétate polyvinyle (PVAc), comme porogène.

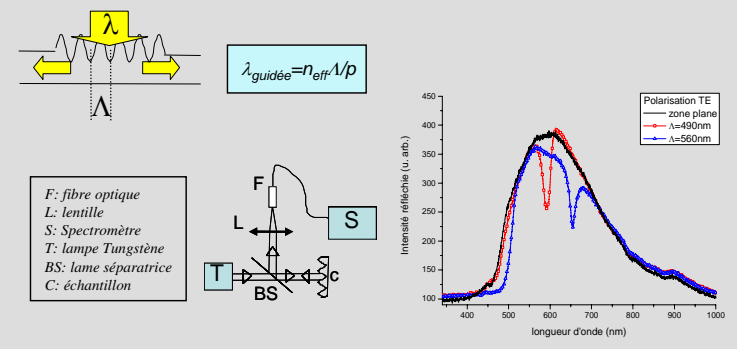
Possibilité de réaliser des couches de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.

*Adv. Mater., 16 (8), 719 (2004)



Effet de la concentration en PVAc sur la porosité

Optimisation des paramètres des réseaux (période Λ, amplitude des modulations Δh) pour améliorer l'interaction de la lumière solide avec le matériau sensible: vers une configuration guide d'onde.



En haut : Mise en œuvre d'une technique pour la réalisation de couches minces de MIP

En bas : Test en configuration guide d'onde. Schéma de principe et dispositif expérimental (à gauche). Mise en évidence du guidage (à droite)

Conclusions et Perspectives

*Mise en évidence de la possibilité de graver optiquement par irradiation laser UV la surface des couches malgré la structure réticulée des MIP.

*Validation du concept du projet avec la démonstration d'une variation de l'efficacité de diffraction du MIP structuré lors de l'adsorption de la molécule cible. Les essais ont été réalisés avec une molécule modèle : le propranolol.

*Mise en œuvre d'une technique de dépôt de MIP par « spin coating » pour la réalisation de couches minces.

*Mise en œuvre d'une configuration guide d'ondes : les premiers essais ont permis de montrer la possibilité de guider les ondes dans les couches MIP nanostructurées malgré la porosité de la couche.

La prochaine étape consiste à optimiser les paramètres des structures périodiques (amplitude et période des modulations) ainsi que la technique de dépôt des MIP sous forme de couches minces (épaisseur, homogénéité, porosité) afin d'optimiser l'interaction de la lumière avec la couche sensible.