

Titre de la thèse	<b>Nanostructuration aux interfaces eau / milieu hydrophobe : applications biomimétiques</b>
Ecole Doctorale	ED548
Laboratoire	IM2NP
Discipline	Physique de la matière condensée
Directeur(s) de thèse Encadrant(s)	Jean-Christophe Valmalette

## Description du sujet de recherche

### Contexte et objectifs

Parmi les structures de matières condensées connues, les structures biologiques sont de loin les plus complexes : ces structures sont le siège de propriétés remarquables. C'est autour d'elles que se créent et se développent les processus réversibles propres au vivant. Elles ont pour origine la rencontre des milieux aquatiques et terrestre, c'est à dire le lieu où se développe une abondance d'interfaces entre un milieu hydrophobe constitué par l'atmosphère et un milieu aqueux richement alimenté par une grande diversité d'espèces dissoutes. C'est la présence de ces interfaces multi-échelles qui a permis l'émergence de la vie, et plus tard, à la formation de structures hiérarchisées complexes aux propriétés innombrables. Leur caractéristique commune réside dans une « recyclabilité » naturelle. Paradoxalement, les recherches actuelles ne permettent pas de reproduire de telles structures en laboratoire. Par exemple, la formation de silice, telle qu'elle se produit lors de la croissance d'une diatomée (algue unicellulaire) dans l'eau d'un fjord à 12°C résiste à la description à partir des modèles actuels.

La science des matériaux doit être capable de répondre à ce défi fondamental pour au moins trois raisons majeures :

- être en mesure d'élaborer des matériaux plus complexes nécessaires à la diversification des fonctions (structurales, de détection, ...) à l'instar du vivant.
- produire ces structures à partir d'une ressource abondante, non toxique et étrangère à l'idée même de « déchet »
- appliquer ces nouveaux concepts au domaine de la santé, pour l'identification de protéines, de bactéries ou de virus, ou encore en médecine réparative afin d'améliorer les conditions de vieillissement de la population mondiale attendue pour les décennies à venir.

Ce sujet s'articule autour de deux des thèmes de l'équipe NS2E : **Nanostructures plasmoniques : identification, description, modélisation des nanostructures** d'une part, et **Processus de croissance et de structuration (cristallisations et interactions faibles de surface)** d'autre part.

### **Caractère novateur du sujet**

Un nombre croissant d'articles mettent l'accent sur la structuration et la dynamique particulières d'une surface d'eau lorsque celle-ci est au contact d'un milieu hydrophobe. Plusieurs travaux menés depuis 2015 à l'IM2NP ont également montré que, par le contrôle des interfaces hydrophobes, il est possible de réaliser des nanoparticules ou des films nanostructurés présentant des effets d'exaltation de la diffusion Raman. Ces effets sont tels qu'ils conduisent à la détection de molécules à l'état de traces et avec des temps de réponse très nettement inférieurs à 100 ms. L'absence totale de surfactant dans nos synthèses bio-inspirées conduit à une très forte exaltation qui permet d'envisager une nouvelle forme de spectroscopie vibrationnelle ultra-rapide. Les premiers résultats font entrevoir la possibilité d'accéder à la dynamique des structures moléculaires, et ce, non plus pour une population de molécules dans leur « état moyen », mais à l'échelle de la molécule individuelle. Par exemple, dans cette optique, il paraît raisonnable d'accéder dans les toutes prochaines années à la détection d'un virus unique ainsi qu'à sa dynamique ou bien encore à la détection de nano-plastiques présents à l'état de traces dans les milieux ou les organismes.

L'autre défi majeur sera d'obtenir, grâce à l'exaltation de la diffusion Raman, la signature vibrationnelle propre aux molécules d'eau d'interfaces hydrophobes qui, nous pensons, sont à l'origine de bien des mécanismes de condensation de la matière dans le vivant : depuis l'ion jusqu'au solide. Cela constituerait une première alternative à la méthode actuelle, la spectroscopie SFG (Sum Frequency Generation Spectroscopy), dans la caractérisation de cette couche d'« eau hydrophobe ».

### **Méthodes mises en œuvre**

**Diffusion Raman exalté** Notre spectromètre Raman couplé à un AFM bénéficie d'une large gamme de longueurs d'onde excitatrices du proche UV au proche IR.

**Diffraction, diffusion, réflectométrie des rayons X** (laboratoire et source synchrotron)– Un dispositif spécifique devra être développé, notamment pour ce qui concerne l'équipement du laboratoire afin de permettre le suivi de la formation des films à la surface d'un liquide (cet équipement est inscrit dans la première phase du CPER)

**Méthodes optiques** Les mesures seront effectuées par absorption et réflexion UV vis afin de suivre in-situ l'émergence du plasmon lors du processus de croissance dans la couche d'interface hydrophobe.

**Obtention de particules/films aux interfaces** Les méthodes employées seront largement inspirées des méthodes de synthèse inédites actuellement employées au laboratoire (interface liquide/liquide, liquide/solide et liquide/gaz) qui ont déjà démontré leur efficacité sur la production, sans aucun additif, de films plasmoniques ou encore de fibres de phosphates de calcium.

**Méthodes numériques** Elles seront menées en collaboration avec d'autres laboratoires (comme par exemple l'ICB de l'université de Bourgogne avec laquelle nous sommes déjà en contact) et définies conjointement.

### **Financement des opérations de recherche**

Des demandes de financements complémentaires seront déposées auprès de l'ANR, des collectivités territoriales et au moyen de partenariats internationaux et programmes d'échanges.

### **Mots-Clé**

Interfaces hydrophobes, auto-organisation, diffusion Raman exaltée, nanostructures, matériaux et structures bio-inspirés, supra- et méso-cristaux.

### **Références**

Smolentsev N. The interfacial structure of water droplets in a hydrophobic liquid, *Nature Communications* 2017, 8, 15548

K. Roger and B. Cabane, Why are hydrophobic/water interfaces negatively charged?, *Angew Chem Int Ed Engl.* 2012 Jun 4;51(23):5625-8. doi: 10.1002/anie.201108228.

Zdrali E. et al. The Diverse Nature of Ion Speciation at the Nanoscale Hydrophobic/Water Interface, *J. Phys. Chem B* 2019, 123, 10, 2414–2423

Cyran J.D. et al. Structure from Dynamics: Vibrational Dynamics of Interfacial Water as a Probe of Aqueous Heterogeneity, *J. Phys. Chem. B* 2018, 122, 14, 3667–3679

Tong Y. et al. Hydrophobic Water Probed Experimentally at the Gold Electrode/Aqueous Interface , *Angew Chem Int Ed Engl* 2017, 56, 5, 4211-4214

(3 pages maximum - contexte scientifique, objectifs, mots clé, références)

## Compétences attendues et personnes à contacter

### Compétences attendues

Le candidat devra présenter d'excellentes connaissances théoriques en physique de la matière condensée et physique des interfaces. Il devra également disposer d'une solide aptitude expérimentale lui permettant de mettre en œuvre de façon autonome des techniques optiques employant des lasers. Il devra de plus avoir des connaissances en spectroscopie Raman, diffraction et diffusion des rayons X. Enfin, outre une capacité de conceptualisation indispensable, il devra présenter un intérêt tout particulier pour les aspects fondamentaux de la recherche, même si ce sujet s'inscrit dans un contexte susceptible d'ouvrir à un champ d'applications particulièrement vaste.

### Compétences qui seront développées au cours du doctorat

Il est attendu une progression en connaissances théoriques du candidat dans un domaine émergent où se confrontent plusieurs approches multidisciplinaires. Ces connaissances nouvelles devront lui permettre d'accéder à certaines problématiques spécifiques de la biologie. Il sera également amené à maîtriser des techniques de caractérisation avancées avec notamment par un accès aux grands instruments (rayonnement synchrotron). Enfin, il sera amené à s'insérer dans le milieu compétitif de la recherche internationale sur un sujet aux enjeux stratégiques multiples (santé, environnement, et sécurité)

### Personnes à contacter

Jean-Christophe Valmalette : [valmalette@univ-tln.fr](mailto:valmalette@univ-tln.fr)