

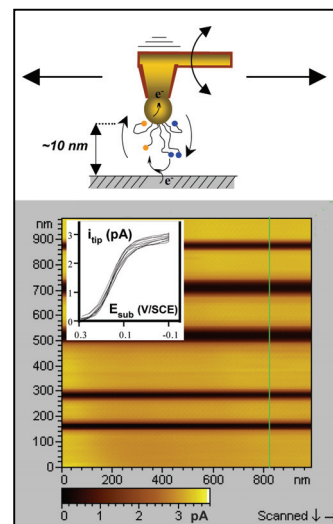


Thèse Cédric Goyer

DEVELOPPEMENT D'UNE MICROSCOPIE ELECTROCHIMIQUE A MEDIATEUR LIE A LA SONDE EN VUE DE SON APPLICATION A L'ETUDE DU FONCTIONNEMENT D'UNE MOLECULE D'ENZYME UNIQUE

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse a été consacré à la mise au point d'une nouvelle microscopie électrochimique à force atomique (AFM-SECM) à haute résolution, totalement innovante, désignée par l'acronyme MT/AFM-SECM pour « Mediator Tethered–AFM/SECM », et pour laquelle le médiateur rédox ferrocène (Fc) est lié à la micro-électrode sonde combinée par le biais de chaînes flexibles polyéthylène glycol (PEG). Il a été établi que les têtes ferrocène Ph Dainsi attachées à l'extrémité de la pointe-sonde AFM-SECM sont capables de sonder la réactivité locale d'un substrat. Il a de plus été démontré que les pointes AFM-SECM Fc-PEGylées peuvent être utilisées en imagerie en mode tapping, permettant l'acquisition simultanée d'un courant de feedback électrochimique et de la topographie du substrat, et ce avec une résolution latérale et verticale de l'ordre du nanomètre. Ce nouveau type de microscopie SECM, devrait trouver de nombreuses applications en partie parce qu'il permet d'obtenir une résolution SECM de l'ordre du nanomètre, dictée par la longueur des chaînes PEG, sans avoir à utiliser des sondes nanométrique. Cette nouvelle microscopie présente donc une résolution suffisante pour permettre de localiser des macromolécules individuelles, en particulier des molécules d'enzyme rédox, sur une surface. Mais de plus, parce qu'elle est libre des contraintes diffusionnelles de la SECM « classique », la microscopie MT/AFM-SECM devrait, *en principe*, permettre également de caractériser le *fonctionnement* cinétique de ces enzymes, molécule d'enzyme par molécule d'enzyme.



Mots clés : Microscopie électrochimique, SECM, Microscopie électrochimique à force atomique, AFM/SECM, Microscopie électrochimique à médiateur lié à la sonde, MT/AFM-SECM, sondes AFM fonctionnalisées, sondes AFM-rédox.

Soutenance : vendredi 21 novembre 2008, 14h30, Université Paris Diderot-Paris 7 - Halle aux Farines- salle 478 F 4^e étage - 752051 Paris cedex 13

PhD Thesis, Cédric Goyer

DEVELOPING AN ELECTROCHEMICAL ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM-SECM) USING A REDOX-MEDIATOR TETHERED TO THE LOCAL PROBE. PROSPECTS FOR EXPLORING THE ACTIVITY OF SINGLE ENZYME MOLECULES.

ABSTRACT

We have developed a decisively new type of high-resolution atomic force electrochemical microscopy (AFM-SECM), we label mediator-tethered AFM-SECM or MT/AFM-SECM, where the redox ferrocene (Fc) mediator is tethered to the AFM-SECM probe via nanometer long, flexible PEG chains. We have demonstrated that the tip-attached ferrocene-labeled PEG chains can act as effective molecular sensors probing the local electrochemical reactivity of a planar substrate. Moreover we have shown that the Fc-PEGylated AFM-SECM probes can be used for tapping mode imaging, allowing the simultaneous recording of electrochemical feedback current and of topography, with a vertical and a lateral resolution in the nanometer range. This new type of SECM microscopy is expected to find many applications partly because it increases the resolution of SECM down to the nanometer range, corresponding to the length of the PEG chains, without the need of using actual nanometer-sized microelectrodes. MT/AFM-SECM should also be particularly suitable for imaging the distribution of surface-bound enzyme molecules, and probing their catalytic behavior, eventually down to the single enzyme level, because it is, by design, free of the diffusional constraints of classical SECM.

Key-words : Electrochemical Microscopy, SECM, Atomic Force - Electrochemical Microscopy AFM/SECM, Mediator-Tethered Atomic Force - Electrochemical Microscopy, MT/AFM-SECM, Redox-functionalized AFM probes, Polymer-functionalized AFM probes.