



Transfert d'énergie dans des composés nanotube de carbone/porphyrine

Cyrielle Roquelet

► To cite this version:

Cyrielle Roquelet. Transfert d'énergie dans des composés nanotube de carbone/porphyrine. Autre [cond-mat.other]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2012. Français. NNT : 2012DENS0003 . tel-00675749

HAL Id: tel-00675749

<https://theses.hal.science/tel-00675749>

Submitted on 1 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Présentée par

Cyrielle Roquelet

**pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Domaine :
SCIENCES PHYSIQUES

Sujet de la thèse :

**Transfert d'énergie dans des composés
nanotube de carbone/porphyrine**

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 11 Janvier 2012,
devant le jury composé de :

Keitaro NAKATANI	Professeur	Président du jury
Laurent COGNET	Directeur de recherche	Rapporteur
Eric ANGLARET	Professeur	Rapporteur
Renaud DEMADRILLE	Chargé de recherche	Examineur
Emmanuelle DELEPORTE	Professeur	Directrice de thèse
Jean-Sébastien LAURET	Maître de conférences	Encadrant
Christophe VOISIN	Professeur	Encadrant

Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire
ENS CACHAN/CNRS/UMR 5837
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

A la mémoire de mon père
A ma mère
A Fabien

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan.

Je tiens tout d'abord à remercier Isabelle Ledoux de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie Emmanuelle Deleporte d'avoir dirigé cette thèse et de m'avoir accueillie dans l'équipe Nanostructures Hybrides. Nos interactions, notamment lors de la mise en place du projet expérimental, ont été fructueuses.

Je tiens à remercier très chaleureusement Jean-Sébastien Lauret de m'avoir encadrée pendant ces trois années. Ses qualités scientifiques et son optimisme inébranlable m'ont permis d'avancer et de progresser dans la bonne humeur. Je tiens à le remercier pour sa confiance et les moyens mis en oeuvre pour que cette thèse se déroule dans les meilleures conditions possible. Je tiens aussi à le remercier de m'avoir donné la possibilité de présenter mes travaux dans des conférences aux quatre coins du monde, de Pékin à Montréal, en passant par Dourdan.

Ma dernière année de thèse s'est déroulée principalement au Laboratoire Pierre Aigrain. Je remercie Christophe Voisin de m'avoir encadrée lors des mesures sur objets uniques. Sa rigueur scientifique et ses suggestions toujours pertinentes ont fortement contribué à la réussite de ces mesures.

Les mesures sur objets uniques sont le fruit d'un travail en binôme avec Fabien Vialla. Merci à lui d'avoir tenu le coup pendant les quelques mois de doute et d'incertitude. Merci aussi d'avoir continué les mesures pendant mon premier mois de rédaction du manuscrit.

Merci à Philippe Roussignol pour ses conseils éclairés. Merci aussi à Olivier de m'avoir donné de l'hélium pendant la pénurie. Merci à Michael pour son travail d'orfèvre.

Je remercie Valérie Alain pour son aide précieuse concernant la nouvelle méthode de fonctionnalisation. Merci à Gilles Clavier pour ses calculs de structures électroniques de la molécule de porphyrine. Bravo à Arnaud Brosseau pour être parvenu à imager en AFM des nanotubes de 1 nm de diamètre. Merci à Joseph Lautru pour les images MEB.

Je tiens à remercier Annick Loiseau du Laboratoire d'Études des Microstructures à l'ONERA et Romain Fleurier qui a réalisé les images TEM et la spectroscopie

pie EELS.

Je remercie Damien Garrot et Benjamin Langlois, mes collègues nanotubistes.

Je remercie les stagiaires : David Legrand, Armand Lebreton, Clément Denis, François Federspiel, Géraud Delpont. Je tiens à les remercier pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce sujet et pour leur enthousiasme. Ils ont su, chacun à leur manière, apporter une pierre à l'édifice.

Je remercie tous les membres du LPQM et du département de Physique. J'ai une pensée particulière pour tous les doctorants et post-docs que j'ai rencontrés pendant ma thèse. Votre soutien et votre bonne humeur inaltérable sont de précieux cadeaux.

Merci à Ludo d'avoir eu la gentillesse de jouer les chauffeurs-livreurs de lampe xénon. Bravo à Fabien Boitier pour avoir réussi à me faire rire pendant les derniers jours de rédaction et merci de m'avoir aidée à débayer dans l'urgence la référence numéro 39 de ce manuscrit.

Je remercie très chaleureusement ma famille qui a toujours cru en moi. Je remercie mes amis les plus proches : Fanny, Claudie, Adrien. Merci à ma maman pour tout ce qu'elle m'a apporté et pour m'avoir toujours poussée à donner le meilleur de moi-même. Je remercie Fabien pour ses encouragements, son soutien inconditionnel et tant d'autres choses encore...

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	v
Introduction	1
1 Généralités	5
1 Nanotubes de carbone	5
1.1 Structure électronique	5
1.2 Propriétés optiques	11
1.3 Méthodes de synthèse	13
2 Techniques de spectroscopie pour l'étude des nanotubes de carbone .	16
2.1 Absorption	16
2.2 Photoluminescence Infrarouge	17
3 La molécule de porphyrine	20
3.1 Généralités : les porphyrines et les chlorophylles	20
3.2 Structure	21
3.3 Propriétés optiques	22
2 Une nouvelle méthode de fonctionnalisation	27
1 La fonctionnalisation : contexte et enjeux	28
1.1 Fonctionnalisation covalente	28
1.2 Fonctionnalisation non covalente	29
1.3 Notre stratégie	31
2 Preuves de la fonctionnalisation	32
2.1 Protocole expérimental	32
2.2 Absorption optique	33
2.3 Photoluminescence	36
3 Contrôle du taux de fonctionnalisation	38
3.1 Évolution en fonction de la concentration de porphyrine . . .	38
3.2 Évolution en fonction du temps de sonication	40
4 Stabilité et reproductibilité	42
4.1 Stabilité	42
4.2 Reproductibilité	44
5 Mécanisme de fonctionnalisation	45
6 Composés NT/TPP sous forme solide	48
6.1 Préparation d'échantillons en phase solide	48
6.2 Caractérisation structurale	50
7 Vers la synthèse d'autres composés	53
7.1 Fonctionnalisation de nanotubes de plus grand diamètre . . .	53

7.2	Fonctionnalisation de nanotubes avec d'autres chromophores .	57
3	Étude du transfert d'énergie	63
1	Introduction	63
1.1	Contexte et enjeux	63
1.2	Les principaux mécanismes de transfert	64
1.3	Les différents outils pour l'étude du transfert	66
2	Preuves du transfert d'énergie	67
2.1	Excitation de la Photo-Luminescence	67
2.2	Mesure de l'extinction de la luminescence de la porphyrine . .	70
2.3	Mesures d'Absorption Transitoire	72
3	Efficacité du transfert d'énergie	74
3.1	Estimation du rendement du transfert avec la PLE	74
3.2	Mesure de l'extinction du donneur	75
3.3	Transfert ultra-rapide	76
3.4	Efficacité de transfert en fonction de la chiralité	78
4	Études complémentaires sur le transfert d'énergie	83
4.1	Transfert et fonctionnalisation	83
4.2	Évolution du transfert en fonction de la quantité de porphyrine	84
4.3	Interactions nanotube/porphyrine en fonction de la chiralité .	87
4.4	Vers l'étude d'autres composés	89
5	Propriétés optiques des composés NT/TPP sous forme solide	91
5.1	Photoluminescence	91
5.2	Excitation de la Photoluminescence	93
5.3	PLE à basse température	93
6	Mécanisme de transfert	94
4	Spectroscopie d'objets individuels	99
1	Micro-photoluminescence : Aspects expérimentaux	100
1.1	Préparation et caractérisation des échantillons	100
1.2	Montage de micro-photoluminescence à basse température . .	102
1.3	Utilisation de lentilles à immersion solide	106
2	Spectres d'émission de nanotubes uniques	108
2.1	Densité de puissance et niveau de signal de PL	109
2.2	Diffusion spectrale et clignotement	111
2.3	Excitation de la photoluminescence	112
3	Transfert d'énergie à basse température sur nanotubes uniques . . .	114
3.1	Mise en évidence du transfert sur nanotubes uniques	114
3.2	Statistique sur l'efficacité du transfert	117
4	Étude en polarisation	119
4.1	Mesure d'anisotropie sur un ensemble de composés NT/TPP .	120
4.2	Mesure d'anisotropie sur composés NT/TPP uniques	124
4.3	Discussion	128
	Conclusion et perspectives	135
	Bibliographie	139

Introduction

Le développement et la production d'énergies renouvelables sont un des enjeux majeurs du XXI^e siècle. Des estimations montrent que l'énergie solaire incidente représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale d'énergie [1]. Les estimations peuvent varier, mais il n'en reste pas moins que le solaire est une énergie abondante et renouvelable qui pourrait couvrir une grande part de nos besoins énergétiques futurs. L'utilisation de l'énergie solaire sous toutes ses formes, qu'elles soient directes (photovoltaïque, thermique) ou indirectes (éolien, biomasse) représente donc un potentiel qui doit être exploité.

Le marché du photovoltaïque (PV) connaît actuellement une croissance exponentielle avec un taux de croissance annuel de 30 à 40%. La production mondiale de l'énergie photovoltaïque était de 70 MWc (unité Watt-crête : puissance délivrée par les modules PV) en 1993 [2]. Cette valeur est passée à 7 000 MWc en 2009 et les estimations prédisent qu'elle atteindra 30 000 MWc en 2014 [3]. Il s'agit donc d'un domaine industriel en plein développement.

La production photovoltaïque mondiale est basée à 98% sur les cellules au silicium qui donnent des rendements typiques de 20%. Or, le rendement théorique maximum de la conversion photon-électron calculé à partir du cycle de Carnot est évalué à 95%. La marge de progression est donc considérable.

Schématiquement, une cellule PV fonctionne de la manière suivante : les photons sont collectés par le matériau, ce processus d'absorption induit la création de charges. Ces charges doivent ensuite être séparées puis transportées pour induire un courant. Dans une cellule de Si, le même matériau remplit les deux fonctions d'absorption de la lumière et de transformation de l'énergie en courant. Dans les cellules de nouvelle génération, ces deux fonctions sont assurées par deux matériaux différents choisis pour leurs qualités respectives, le premier assurant la fonction d'absorption de la lumière et le second celle de transport des charges photocréées. Il s'agit notamment de modules PV hybrides organiques qui sont basés sur un composé organique qui joue le rôle d'antenne optique et un matériau semi-conducteur qui collecte et transporte les charges.

Pour choisir le matériau responsable de la collection de la lumière, l'idée a été de s'inspirer des systèmes naturels efficaces tels que la photosynthèse chimique. Ce processus est utilisé par les végétaux pour convertir la lumière en énergie chimique. Cette énergie chimique sert dans un deuxième temps à fabriquer des glucides en réduisant le CO_2 contenu dans l'air. Dans ce processus complexe, les unités responsables de la collection de la lumière sont les molécules de chlorophylle. Le squelette de la chlorophylle s'articule autour d'une molécule en forme d'anneau appelée porphyrine. Cette molécule est très répandue dans le monde vivant et impliquée dans

de nombreux systèmes biologiques. Pour cette raison, la porphyrine est largement étudiée par les chimistes et biologistes depuis près d'un siècle. Elles ont notamment été incorporées dans les fameuses cellules de Grätzel. Ces cellules photovoltaïques utilisant les pigments sont la promesse d'un faible coût de production et conduisent à un rendement de 12 % [4]. Nous avons donc pris le parti d'étudier un composé dans lequel la fonction de collection de la lumière est assurée par une molécule de porphyrine.

Pour assurer la fonction de transport de charges, une des pistes les plus prometteuses est celle des nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone font l'objet d'un fort engouement de la communauté scientifique internationale. Ils ont été découverts en 1991 par Sumio Iijima [5], en étudiant par microscopie électronique, les sous-produits de synthèse d'objets carbonés, appelés fullerènes. Un nanotube de carbone est une molécule dont la structure de base est très simple : une feuille de graphène, composée d'atomes de carbone arrangés en réseau nid d'abeille, est enroulée sur elle-même de manière à former un tube. Les dimensions typiques d'un nanotube sont de 1 μm en longueur et 1 nm en diamètre. La simplicité de ce nano-objet, que l'on peut considérer comme unidimensionnel, ainsi que ses nombreuses propriétés originales en font l'un des matériaux les plus étudiés dans le domaine de la recherche fondamentale en nanosciences.

Leurs propriétés physiques exceptionnelles font que les nanotubes apparaissent comme des objets idéaux pour un large spectre d'applications présentes ou à venir. Ils sont particulièrement prometteurs dans le domaine des matériaux (matériaux composites résistants et ultralégers), en biologie (imagerie et vectorisation de médicaments), pour l'émission de champ (écran plat à haute résolution) et surtout en opto-électronique (photodétecteurs et cellules photovoltaïques) [6].

Les nanotubes de carbone peuvent en effet présenter une réelle avancée dans le domaine du photovoltaïque, notamment grâce à leurs propriétés exceptionnelles de transport quasi-balistique et à leur important facteur de forme qui favorise la création de réseaux percolés semi-conducteurs. Il existe différentes stratégies pour réaliser des cellules PV à base de nanotubes de carbone et de chromophores [7].

Dans une première stratégie, une paire électron-trou est transférée de la molécule de chromophore dans l'état excité vers le nanotube. On parle de transfert d'énergie. La séparation des charges doit alors se faire dans le nanotube. Cependant, la forte énergie de liaison des paires électron-trou dans les nanotubes et leur durée de vie réduite ne favorisent pas cette séparation de charges et induisent de nombreuses pertes par recombinaison [8]. On notera tout de même que du photocourant a pu être mesuré dans les nanotubes de carbone [9], ce qui montre la faisabilité de la séparation de charges dans les nanotubes. Bien que le processus ne soit pas complètement élucidé à l'heure actuelle, il semble que la séparation de charges s'opère essentiellement à la jonction avec les électrodes, là où les champs locaux dus aux contacts Schottky sont importants.

Dans la seconde stratégie, un seul type de porteur est transféré, on parle alors de transfert de charge. Dans ce processus, la séparation de charges a lieu à l'interface entre le chromophore et le nanotube suite à l'absorption d'un photon par le chromophore. En jouant sur la position des bandes de valence et bandes de conduction respectives du donneur et de l'accepteur, il est possible de choisir l'une ou

l'autre des configurations : transfert de charges ou transfert d'énergie. Ces deux mécanismes partagent donc, du point de vue microscopique, de nombreux points communs. Pourtant, les manifestations expérimentales de ces deux types de transfert sont radicalement différentes.

Au final, quelle que soit la stratégie retenue, le bon fonctionnement de la cellule implique que les propriétés de transport du nanotube soient optimales. Il est donc nécessaire que les nanotubes soient fonctionnalisés de façon non covalente pour ne pas induire de défauts structurels.

Dans ce contexte, la fonctionnalisation de nanotubes de carbone avec des molécules de porphyrine est une piste prometteuse. L'idée est de combiner les propriétés exceptionnelles de transport de charges des nanotubes avec la capacité propre à la porphyrine à capter efficacement la lumière. Entre ces deux unités doit intervenir un transfert de charge (ou d'énergie) avec le moins de pertes possible. Le contrôle de l'efficacité du transfert représente un enjeu directement lié au rendement de la cellule photovoltaïque. Le couplage entre la molécule et le nanotube doit être assez fort pour induire un transfert efficace tout en conservant les propriétés de transport du nanotube.

Mais bien au-delà de ce composé, les transferts interviennent dans une multitude de systèmes biologiques. Les deux stratégies évoquées ci-dessus impliquant des transferts d'énergie ou des transferts de charges se retrouvent dans la nature. La compréhension des mécanismes de transferts représente un enjeu du point de vue fondamental pour la compréhension des systèmes biologiques, qui va au-delà du contexte photovoltaïque.

Le travail de recherche décrit dans ce manuscrit est consacré à l'étude du transfert d'énergie dans les composés nanotube de carbone/porphyrine. On peut citer deux avancées majeures produites par ce travail. La première est la mise au point d'une nouvelle méthode de fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone avec des molécules de type chromophore [10]. Cette méthode permet d'obtenir des composés stables tout en préservant les propriétés de transport des nanotubes. La seconde avancée est la démonstration qu'un couplage efficace, se traduisant par un fort transfert d'énergie, peut exister même entre deux espèces liées de façon non-covalente [11].

Dans le premier chapitre, nous décrirons les aspects théoriques concernant les deux matériaux que nous assemblons : les nanotubes de carbone et la porphyrine. Nous présenterons les techniques de spectroscopie optique que nous avons utilisées pour l'étude des composés : l'absorption et la photoluminescence.

Le deuxième chapitre sera entièrement consacré à une nouvelle méthode de fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone par des molécules organiques. Après avoir rappelé le contexte dans lequel elle s'insère, nous montrerons que cette méthode, basée sur une suspension micellaire de nanotubes, permet de contrôler le taux de fonctionnalisation en ne perturbant que très légèrement les propriétés intrinsèques du nanotube. Avec cette nouvelle méthode, nous avons réussi le tour de force de combiner chimie non covalente et stabilité. Cette stabilité sur plusieurs mois

rend possible des études poussées du couplage nanotube/chromophore.

Dans le troisième chapitre, nous apporterons les preuves d'un transfert d'énergie photo-induit de la molécule de porphyrine vers le nanotube. Une estimation quantitative du rendement quantique de transfert par 3 méthodes indépendantes sera présentée. Nous verrons que malgré les faibles interactions mises en jeu dans la fonctionnalisation covalente, le rendement de transfert est très grand. L'efficacité du transfert sera évaluée pour différentes chiralités de nanotubes. La fin de ce chapitre sera consacrée à une discussion sur le mécanisme de transfert appuyée sur les éléments expérimentaux en notre possession. Nous verrons qu'un mécanisme basé sur les modèles théoriques existants ne permet pas d'expliquer complètement le mécanisme de transfert existant entre la molécule de porphyrine et le nanotube.

Le quatrième et dernier chapitre sera consacré à une étude sur objet individuel. Ces mesures révéleront les propriétés physiques de nos échantillons qui se trouvent masquées par l'effet de moyennage inhérent aux mesures sur ensembles. Nous décrirons en détail le montage utilisé pour l'observation de la photoluminescence de nanotubes uniques à basse température, puis présenterons les spectres caractéristiques d'émetteurs uniques. Le transfert d'énergie sera mis en évidence sur des nanotubes uniques fonctionnalisés. Nous présenterons ensuite une étude de l'anisotropie de polarisation. Cette technique permet en particulier d'étudier le point délicat de l'anisotropie d'un composé formé d'un donneur anisotrope et d'un accepteur unidimensionnel. Elle permet aussi de mettre en évidence des effets subtils liés à l'arrangement moléculaire.

Cette étude inscrite dans le contexte du photovoltaïque est avant tout un travail de recherche fondamentale, axé sur le transfert d'énergie, qui révèle un peu plus les possibilités considérables offertes par les composés hybrides organiques. Le transfert d'énergie (ou de charges) est au cœur de tous les systèmes hybrides de conversion d'énergie, que ce soit les cellules PV ou les systèmes photosynthétiques naturels, ce qui justifie d'y consacrer une étude fondamentale.

Chapitre 1

Généralités

Le but de ce chapitre est de donner les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des mesures effectuées dans ce travail de recherche. Nous verrons tout d'abord que les propriétés opto-électroniques des nanotubes de carbone sont gouvernées par leur structure si particulière. Dans une partie axée sur le matériau, nous ferons une brève description des méthodes de synthèse des nanotubes de carbone et des techniques utilisées pour les solubiliser. Dans une deuxième partie, nous aborderons les techniques de spectroscopie optique utilisées pour l'étude des nanotubes de carbone. Enfin, nous ferons une présentation générale des molécules de porphyrine et de leurs propriétés optiques.

1 Nanotubes de carbone

1.1 Structure électronique

Structure d'un nanotube de carbone mono-paroi dans l'espace réel

Un nanotube de carbone peut être vu comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Une feuille de graphène est une mono-couche d'atomes de carbone disposés selon une structure en nid d'abeille. Les dimensions typiques d'un nanotube sont $1\ \mu m$ de longueur et $1\ nm$ de diamètre. À cause du facteur de forme important généré par ces dimensions, il peut être considéré comme un nano-objet unidimensionnel.

La Figure 1.1 représente un nanotube obtenu en enroulant une feuille de graphène de manière à faire coïncider les points A et B. La structure du nanotube de carbone est définie par le vecteur $\overrightarrow{AB}$ aussi appelé vecteur chiral et noté $\overrightarrow{C}_h$. Ce vecteur peut-être exprimé dans la base $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ de l'espace réel de la façon suivante :

$$\overrightarrow{C}_h = n.\vec{a}_1 + m.\vec{a}_2$$

où les entiers n et m sont les indices chiraux. Ces indices définissent la structure du nanotube et son appartenance à une famille chirale (ou chiralité), notée (n,m) .

Le diamètre du nanotube peut être calculé à partir des indices chiraux, tel que :

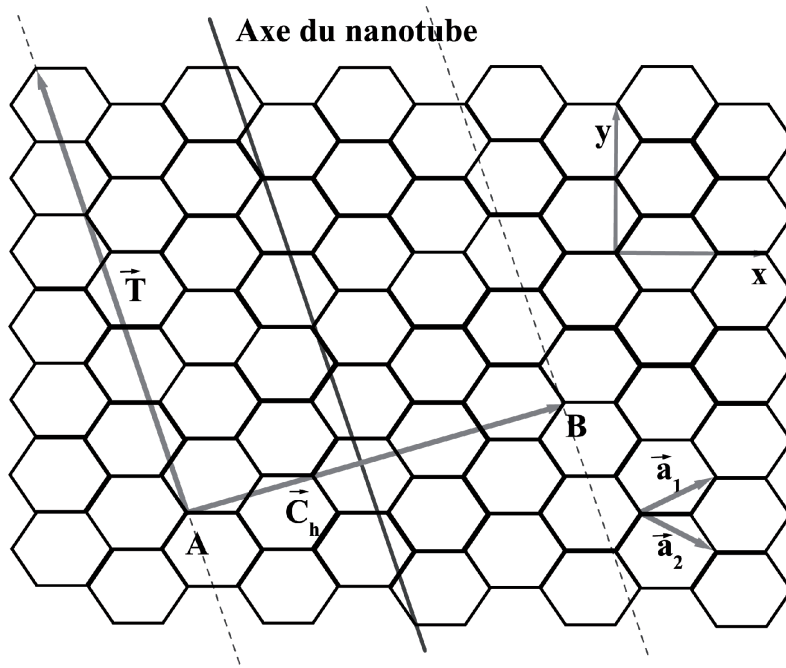


FIGURE 1.1 – Feuille de graphène. Les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ définissent la maille élémentaire du graphène. Le nanotube est obtenu en enroulant la feuille de graphène pour faire coïncider les points A et B. La maille élémentaire d'un nanotube est définie par le vecteur chirale $\vec{C}_h$ et le vecteur de translation $\vec{T}$.

$$d_t = \frac{a}{\pi} \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + m \cdot n}$$

où $a = |\vec{a}_1|$

La cellule élémentaire d'un nanotube est définie par le vecteur $\vec{C}_h$ et le vecteur $\vec{T}$ dont la direction donne l'axe du nanotube. Il s'agit du plus petit vecteur du réseau orthogonal à $\vec{C}_h$. Il s'écrit :

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2$$

où t_1 et t_2 sont deux entiers premiers entre eux.

La relation $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ mène à :

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}$$

et

$$t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}$$

Où d_R est le plus grand diviseur commun (PGCD) de $2m + n$ et $2n + m$.

La norme de $\vec{T}$ est donc :

$$T = |\vec{T}| = a \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{d_R}$$

On peut alors calculer le nombre N d'hexagones dans la cellule élémentaire à partir des vecteurs $\vec{C}_h$ et $\vec{T}$:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \wedge \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}$$

Chaque hexagone contenant 2 atomes de carbone, il y a donc $2N$ atomes de carbone dans chaque cellule élémentaire. Les nanotubes ayant une grande cellule élémentaire ont des structures de bande plus complexes puisque le nombre de bandes du nanotube est directement relié à N .

Structure d'un nanotube de carbone mono-paroi dans l'espace réciproque

Nous avons défini la cellule élémentaire du nanotube dans l'espace réel avec les vecteurs $(\vec{C}_h$ et $\vec{T})$. Nous pouvons faire de même dans l'espace réciproque du graphène avec les vecteurs $\vec{K}_1$ et $\vec{K}_2$ du nanotube. Ces vecteurs peuvent être exprimés à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 &= 2\pi; & \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 &= 0 \\ \vec{T} \cdot \vec{K}_2 &= 2\pi; & \vec{T} \cdot \vec{K}_1 &= 0 \end{aligned}$$

En résolvant ce système d'équations, on trouve les expressions suivantes :

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2); \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2)$$

où $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ sont les vecteurs primitifs du réseau réciproque. Le vecteur

$$N\vec{K}_1 = (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2)$$

est un vecteur du réseau réciproque de la feuille de graphène, où N est le nombre d'hexagones dans la cellule élémentaire. Deux vecteurs d'onde qui diffèrent de $N\vec{K}_1$ sont donc équivalents. Comme les entiers t_1 et t_2 n'ont pas de diviseur commun, les vecteurs $\mu\vec{K}_1$ ($\mu \in [0 \dots N - 1]$) ne sont pas des vecteurs du réseau réciproque du graphène. Les N vecteurs $\mu\vec{K}_1$ donnent naissance à N vecteurs $\vec{k}_\mu$ résultant de la quantification du vecteur d'onde et des conditions aux limites périodiques suivant $\vec{C}_h$.

Structure de bande des nanotubes

Nous allons maintenant tirer profit de la description que nous venons de faire de la structure géométrique des nanotubes pour présenter les résultats principaux concernant leur structure électronique. Cette approche, désormais classique, fournit les caractéristiques élémentaires pour l'interprétation des expériences d'optiques : caractère semi-conducteur ou métallique, forme de la densité d'état, règles de sélection des transitions optiques. Les calculs détaillés sont présentés dans les références [12, 13].

Le graphène est un semi-conducteur à gap nul. En effet, au niveau des points K et K' de la zone de Brillouin, les bandes de conduction et de valence se touchent en $E_{g2D}(K) = 0$ (voir Figure 1.2).

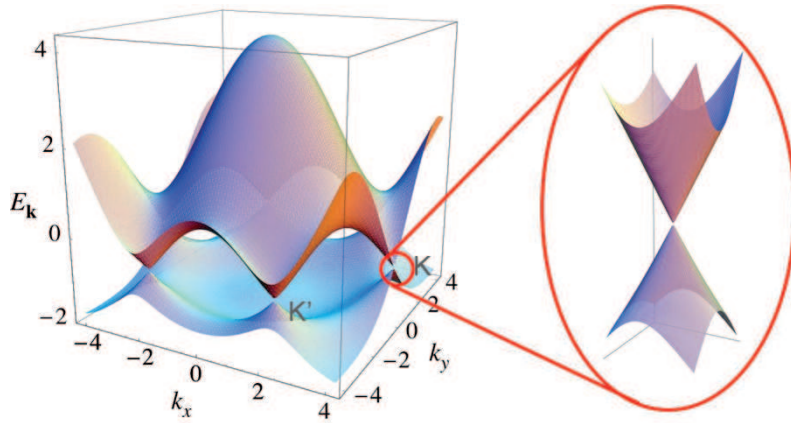


FIGURE 1.2 – Courbe de dispersion d'une feuille de graphène. K et K' sont des points d'énergie nulle. Figure adaptée de [14].

L'enroulement de la feuille de graphène entraîne la quantification du vecteur d'onde dans la direction du vecteur $\vec{C}_h$ et donne "naissance" à $2N$ bandes d'énergie. La dispersion $E_\mu(\vec{k})$ du nanotube, où k est le vecteur d'onde selon l'axe du nanotube, se retrouve à partir de celle de la feuille de graphène (Figure 1.2) en appliquant la méthode de "repliement de bandes".

La dispersion du nanotube s'obtient en effectuant des coupes dans la dispersion de la feuille de graphène [13, 15]. Ces coupes se font suivant des plans verticaux dont l'intersection avec le plan $(\vec{k}_x, \vec{k}_y)$ est une droite parallèle à $\vec{K}_2$ (figure 1.3). Ces droites ont pour vecteurs directeurs les vecteurs d'onde du nanotube [15] :

$$\vec{k}_\mu = k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1$$

avec :

$$k \in \left[-\frac{\pi}{T}, \frac{\pi}{T}\right] \text{ selon l'axe du nanotube ; } \mu \in [0 \dots N - 1]$$

Avec $T = |\vec{T}|$.

En injectant la forme des vecteurs d'onde du nanotube dans l'expression de la dispersion du graphène, on trouve l'expression de la dispersion pour le nanotube :

$$E_\mu(k) = E_{g2D}(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1)$$

avec :

$$(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}; \mu \in [1...N])$$

Lorsqu'un des plans intercepte un point K alors le nanotube est également un semi-métal. Dans le cas où aucun de ces points n'est intercepté, il y a ouverture d'une bande interdite dans la dispersion et le nanotube est semi-conducteur (cf figure 1.3). Il est possible de montrer qu'en première approximation un nanotube d'indices chiraux (n,m) est métallique si $2n + m$ est un multiple de 3, ce qui équivaut à n-m est un multiple de 3. Dans la cas contraire, il est semiconducteur.

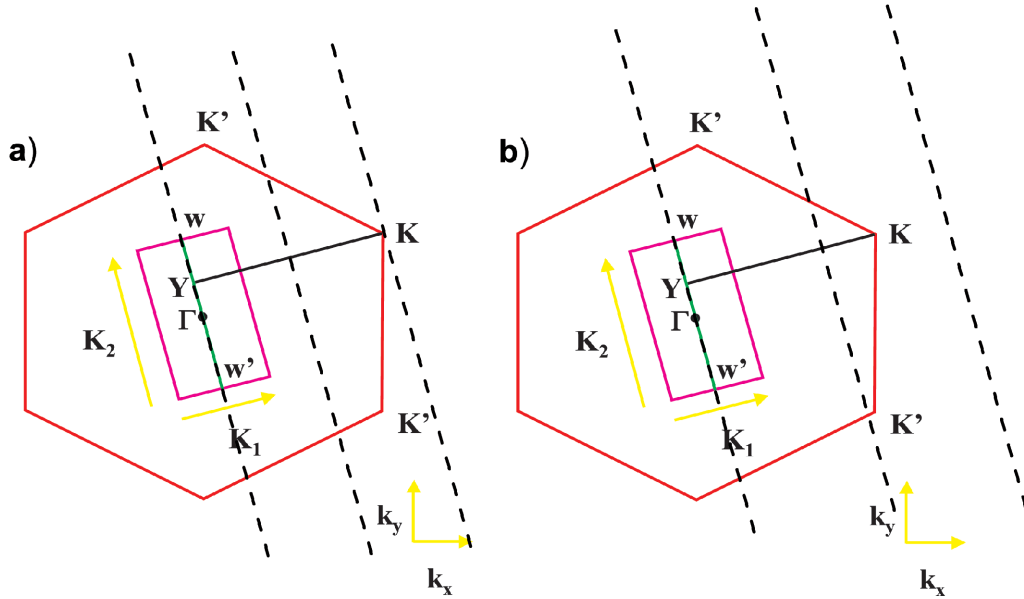


FIGURE 1.3 – Première zone de Brillouin d'un nanotube superposée à celle du graphène. a) cas d'un nanotube métallique. b) cas d'un nanotube semi-conducteur.

À proximité des points K et K' de la zone de Brillouin, la dispersion du graphène peut généralement être considérée comme linéaire. Il est alors aisé de déduire l'expression du gap des nanotubes :

$$E_{gap} = \frac{2\gamma_0 a_{c-c}}{d_t}$$

où a_{c-c} est la distance C-C entre premiers voisins (0,142 nm), γ_0 est l'énergie d'interaction entre plus proches voisins. On peut généraliser le calcul aux autres transitions :

$$E_z = z \frac{2\gamma_0 a_{c-c}}{d_t}$$

où z est un entier positif pour les nanotubes semi-conducteurs et un multiple de 3 pour les nanotubes métalliques.

Pour des nanotubes de petit diamètre ou pour des bandes d'ordre supérieur, l'approximation linéaire n'est plus valable. En effet, le gradient d'énergie dans les directions $\overrightarrow{K\Gamma}$ est plus fort que dans les directions $\overrightarrow{KK'}$ (le graphène présente une symétrie trigonale au point K). Ceci entraîne qu'une coupe effectuée à une distance donnée du point K, ne conduit pas à la même énergie de transition selon qu'elle soit faite du côté de Γ ou de l'autre (voir figure 1.4). Il en résulte que la position des bandes d'énergie dépend également de l'angle d'enroulement en plus de sa dépendance en diamètre. Dans la littérature, c'est ce qu'on appelle l'effet de la déformation trigonale (trigonal warping en anglais) [16]. On peut définir un paramètre q tel que $m - n = 3p + q$ où p est entier ; q vaut alors 0 ou ± 1 . Pour les nanotubes métalliques, le paramètre q vaut 0. Les nanotubes semi-conducteurs se répartissent en 2 familles distinctes selon que le paramètre q vaut +1 ou -1.

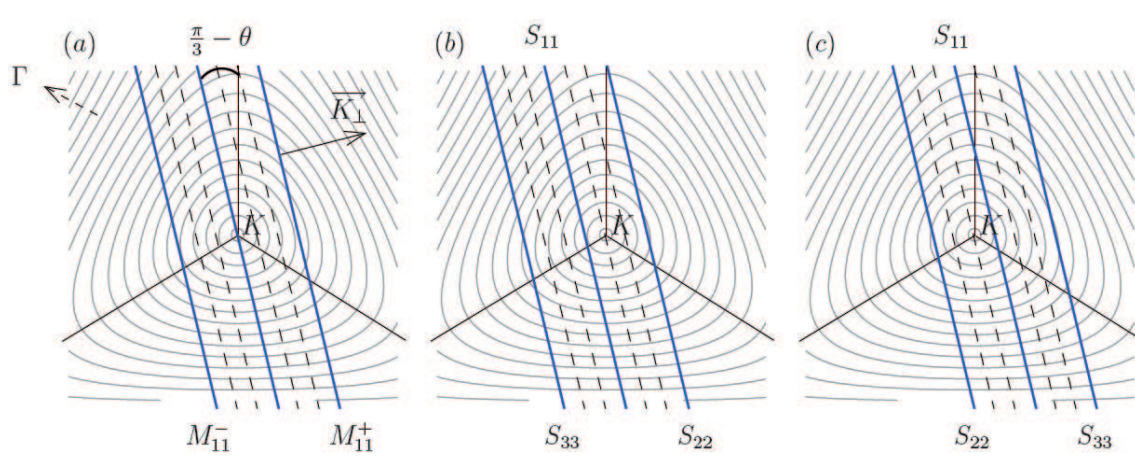


FIGURE 1.4 – Configuration géométrique de la première zone de Brillouin d'un nanotube (traits bleus) d'angle chiral θ , au voisinage du point K de la première zone de Brillouin du graphène (traits noirs). (a) $q = 0$: nanotube métallique (b) $q = 1$: semiconducteur (c) $q = -1$: semiconducteur. Lignes grises : lignes iso-énergétiques de la dispersion du graphène. Traits noirs : segments KK' de la PZB du graphène. Les traits pointillés, espacés de $2/3d_t$, permettent de repérer la position particulière que point K. Schéma extrait de la référence [17].

Densité d'états

La densité d'état d'un objet unidimensionnel de longueur l , dans le cas d'une dispersion parabolique, s'écrit :

$$D(E) = \frac{l}{2\pi} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

où m^* est la masse effective de l'électron, et où on prend l'origine des énergies en bas de la bande de conduction.

La Figure 1.5 présente les densités d'états d'un nanotube de carbone semi-conducteur et celle d'un nanotube métallique. Elles présentent les singularités en $1/\sqrt{E}$, caractéristiques d'une nanostructure unidimensionnelle et appelées singularités de Van Hove. On remarque que pour les nanotubes semi-conducteurs, la densité d'état est nulle au niveau de Fermi. Au contraire, pour les nanotubes métalliques, la densité d'états est non nulle sur un intervalle centré sur le niveau de Fermi $E = 0$. L'espacement en énergie au niveau de la première paire de singularités est de l'ordre de $0,7 - 1$ eV pour un nanotube semi-conducteur et de $1,5$ eV pour un nanotube métallique, pour des diamètres compris entre 1 et $1,5$ nm environ.

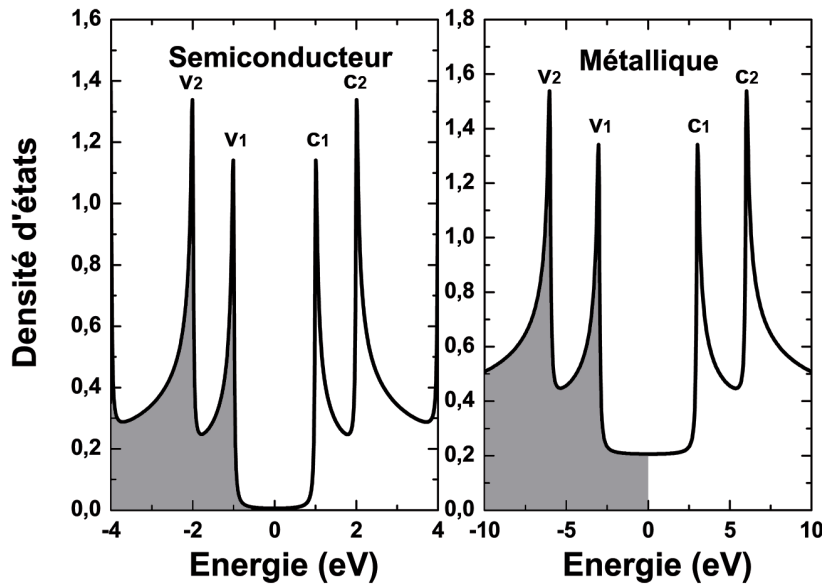


FIGURE 1.5 – Densité d'état d'un nanotube semi-conducteur et d'un nanotube métallique.

L'existence de singularités de Van Hove en bas de bandes où la densité d'état est grande est un phénomène caractéristique de la nature 1D des nanotubes et conduit à des bandes d'absorption quasi discrétisées. Historiquement, ceci a été confirmé par des mesures de microscopie à effet tunnel [18].

1.2 Propriétés optiques

Règles de sélection et polarisation

Les règles de sélection se déduisent du calcul de l'élément de matrice correspondant aux différentes transitions. La première règle de sélection est $\Delta k = 0$ (seules les transitions verticales sont permises). Elle provient du fait que le vecteur d'onde du photon ($\sim 10^7 \text{m}^{-1}$ aux fréquences optiques) est négligeable devant π/a ($\sim 10^{10} \text{m}^{-1}$), grandeur caractéristique de la première zone de Brillouin. Les autres règles de sélection dépendent de la polarisation du champ électrique par rapport à l'axe du

nanotube (z). Pour une polarisation parallèle à l'axe du nanotube, la transition se fait en conservant le nombre quantique μ :

$$\mu' - \mu = 0 \quad \text{pour} \quad \vec{E} // z$$

En revanche, lorsque le champ électrique est polarisé perpendiculairement à l'axe du nanotube, les transitions autorisées se font en respectant :

$$\mu' - \mu = \pm 1 \quad \text{pour} \quad \vec{E} \perp z$$

Il est important de noter que toutes les transitions permises ne sont pas forcément observables expérimentalement. La force d'oscillateur, grandeur sans dimension reliée à la probabilité de transition, doit notamment être prise en compte. On constate que les forces d'oscillateur correspondant aux transitions autorisées ne sont en fait pas du même ordre de grandeur selon les deux polarisations linéaires du champ. On observe notamment que l'absorption du nanotube est plus faible quand le champ est perpendiculaire à son axe que lorsqu'il est parallèle, avec un à deux ordres de grandeur de différence [19, 20]. Cela s'explique par un phénomène de dépolarisation lié à l'anisotropie du nanotube [12]. Ce phénomène peut se comprendre de la manière suivante. Le nanotube peut-être considéré comme infiniment long, aussi un champ appliqué selon son axe n'induit pas de charges de polarisation le long du nanotube. En revanche, si le champ électrique est perpendiculaire à l'axe, il induit une séparation des charges sur la paroi du nanotube. À cause du faible diamètre du nanotube (≈ 1 nm), un fort champ dépolarisant est ainsi créé, qui a pour effet de s'opposer au champ électrique appliqué. Il en résulte un champ local très fortement écranté.

La force d'oscillateur des transitions à $\Delta\mu = \pm 1$ pour un champ perpendiculaire à l'axe du nanotube est entre un ordre de grandeur plus faible que celles des transitions $\Delta\mu = 0$ pour une polarisation parallèle. Ainsi, les transitions les plus courantes dans les nanotubes semi-conducteurs, notées S_{11} , S_{22} , etc... sont respectivement les écarts d'énergie entre premières et deuxièmes paires de singularités de Van Hove à partir du niveau de Fermi. Dans les nanotubes métalliques, ces écarts se notent M_{11} , M_{22} , etc... Malgré leur relative faiblesse, des expériences de photoluminescence sur ensemble de nanotubes [21], puis sur objet unique [22] ont permis de mettre en évidence les transitions S_{12} ou S_{21} . Les propriétés d'émission des nanotubes sont donc fortement influencées par leur forme très anisotrope de sorte que à la fois l'absorption et l'émission de photons dépendent fortement de la polarisation. L'anisotropie de polarisation a été évaluée proche de 10 en absorption et 20 en émission [20]. Ces valeurs sont assez faibles si l'on considère le fort rapport d'aspect 1000 : 1 d'un nanotube de carbone. Dans le chapitre 4, nous présenterons des diagrammes d'excitation et d'émission mesurés sur nanotubes uniques.

Effets excitoniques

Les calculs de type liaisons fortes qui nous ont permis de décrire la structure électronique résultent de la résolution de l'équation de Schrodinger pour un Hamiltonien à une particule. Cela sous-entend que tous les effets de corrélation entre électrons ne sont pas pris en compte. De même, l'interaction coulombienne entre un

électron photo excité et le trou correspondant est également laissée de côté. Or, il a été prédit très tôt que l'amplitude de ces interactions, du fait du caractère quasi-1D des nanotubes, n'était non seulement pas négligeable, mais était du même ordre de grandeur que le gap calculé à une particule [23].

Électrons et trous ne sont donc pas décorrélés dans les nanotubes de carbone. Il est alors nécessaire d'introduire la notion d'exciton. Un exciton est une quasi-particule formée d'un électron et d'un trou en interaction coulombienne. L'exciton est caractérisé par son énergie de liaison (E_b). Plus l'interaction entre l'électron et le trou est grande et plus la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton augmente. Dans la structure de bande du nanotube, les niveaux excitonique apparaissent comme des bandes supplémentaires en dessous du continuum correspondant à une singularité de Van Hove à l'énergie $E_{gap} - E_b$.

La preuve expérimentale de l'existence d'excitons dans les nanotubes de carbone a été apportée en 2005 par des mesures d'excitation de la luminescence à 2 photons [24, 25]. Ces mesures montrent que l'énergie de liaison des excitons se situe autour de 400 meV, soit environ 1/3 du gap à une particule. À la vue de ces chiffres, il est clair que l'effet de l'interaction coulombienne est ici prépondérant. Dans les hétérostructures de semiconducteurs "habituelles", comme les puits quantiques de InGaAs, l'interaction électron-trou peut être traitée comme une perturbation de l'Hamiltonien à une particule. Un calcul similaire n'est pas possible dans les nanotubes de carbone du fait de la valeur élevée des énergies de liaison mises en jeu. Les travaux théoriques réalisés à ce sujet [26, 27] montrent que 2 effets majeurs dominent :

- un effet, dit de "self energy", traduisant l'interaction électron-électron qui a pour effet d'augmenter le gap effectif
- un effet d'interaction coulombienne entre l'électron photo-excité et le trou correspondant qui, en générant une série de niveaux hydrogénoïdes, a pour effet de diminuer le gap optique

Ces deux effets sont de sens opposés et leur amplitude est du même ordre. Ceci a pour conséquence que malgré l'importance des effets de corrélation, les calculs à une particule reproduisent de façon correcte les énergies des transitions optiques des nanotubes. Néanmoins, la physique sous-jacente reste intimement liée à ces effets.

1.3 Méthodes de synthèse

Depuis leur découverte en 1991 [5], la synthèse contrôlée des nanotubes de carbone reste un enjeu de taille. Les efforts portent sur le contrôle du rendement et la sélectivité de la synthèse en fonction de l'objectif recherché : nanotubes mono ou multifeuillets, qualité structurale, distribution plus ou moins fine en diamètre, propriétés électroniques... Au cours de cette thèse, nous avons choisi d'utiliser des nanotubes de carbone monoparoï, synthétisés par 3 méthodes différentes.

Synthèse CoMoCAT

Cette méthode de synthèse a été mise au point par l'équipe du professeur D. E. Resasco à l'université Oklahoma [28]. Le nom de cette méthode est l'acronyme

de “Cobalt Molybden Catalyst”. Cette méthode de type CVD est basée sur la décomposition en phase vapeur de monoxyde de carbone (CO). Le catalyseur de la croissance des nanotubes est le cobalt. Il est présent sous forme de nanoparticules formées *in situ* sur un carbure de molybdène, grâce à la présence du CO. Les nanotubes de carbone nucléent et croissent à partir de ces nanoparticules. Cette méthode a l’avantage de produire des nanotubes monofeuillets de petit diamètre ($\approx 0,8$ nm) avec une faible dispersion en chiralité. La poudre de nanotube avec laquelle nous avons fait la majorité de mesures est enrichie en nanotubes (6,5). Néanmoins, cet échantillon contient d’autres chiralités minoritaires comme les (6,4), (7,5), etc... Notre échantillon a subi une étape de purification pour retirer les particules de catalyseur et le carbone amorphe. Basée sur un traitement acide, cette étape induit des défauts dans la structure des nanotubes tels que l’ouverture de ces 2 extrémités. Les détails de cette étape ne sont pas fournis par le fabricant.

Synthèse des nanotubes de type HiPCO

La méthode de synthèse de nanotube dite “HiPCO”, pour monoxyde de carbone haute pression, a été développée à l’université de Rice par le groupe de R. Smalley [29]. C’est un procédé CVD à haute en température (900-1100 °C). Les nanotubes sont formés par décomposition catalytique du monoxyde de carbone sur des agrégats de fer selon la réaction chimique suivante :



Les agrégats de fer sont formés *in situ* en phase gazeuse. Le fer sous la forme d’un pentacarbonyle $Fe(CO)_5$ est ajouté dans un flux de CO à température ambiante injecté directement dans le four. Le pentacarbonyle se décompose et les atomes de fer se condensent en agrégats. La décomposition du CO, amené par un autre flux gazeux à haute pression et haute température a lieu sur les agrégats de fer. Les nanotubes croissent à partir de ces agrégats puis sont entraînés une fois formés hors de l’enceinte par le flux de CO.

La méthode HiPCO permet d’obtenir des échantillons de nanotubes monofeuillets avec une grande distribution en diamètres (entre 0,7 et 1,2 nm). Au total, une dizaine de chiralités sont accessibles avec notre détecteur (cf paragraphe 2.2). L’échantillon que nous avons utilisé n’a pas subi de purification.

Méthode d’ablation laser

Avec la méthode d’ablation laser, les nanotubes sont produits lors de la vaporisation d’une cible de graphite sous l’effet d’une irradiation laser. La cible composée de graphite dopée au nickel et au cobalt est placée dans un four à une température proche de 1200 °C. Sous l’effet de l’irradiation laser, la cible est vaporisée et les nanotubes se forment. La suie produite est transportée jusqu’à un collecteur par un flux de gaz inerte. Cette méthode de synthèse produit des nanotubes dont le diamètre moyen est de l’ordre de 1,1 nm [30].

Mise en suspension micellaire

Après leur synthèse, les nanotubes bruts sont sous la forme d'une poudre noire très volatile et difficile à solubiliser. Des forces de Van Der Waals importantes entre les nanotubes font qu'ils s'agrègent en fagots. Lorsqu'ils sont sous cette forme, ils n'émettent pas de lumière à cause de transferts de charge des nanotubes semi-conducteurs vers les métalliques [31]. Une solution proposée par O'Connell *et al.* [32] est de séparer les nanotubes les uns des autres en les incorporant dans des micelles. L'idée est d'envelopper les nanotubes de molécules de surfactant afin de les rendre solubles dans l'eau. Les surfactants typiques sont des molécules organiques amphiphiles formées d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe. La partie hydrophobe s'enroule autour du nanotube et la tête est dirigée vers l'extérieur formant ainsi une micelle, schématisée sur la Figure 1.6.

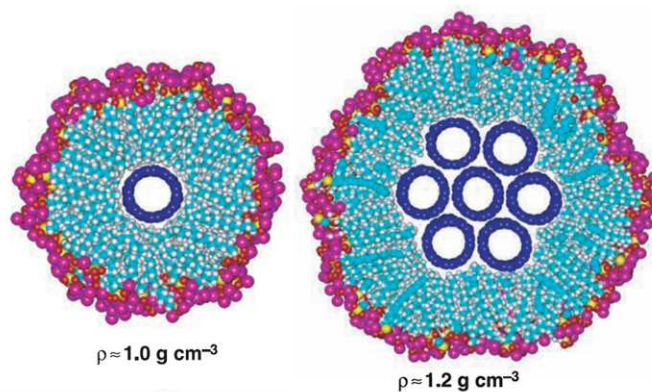


FIGURE 1.6 – Molécules de surfactant formant une micelle autour d'un ou de plusieurs nanotubes. Les micelles contenant plusieurs nanotubes en fagot ont une masse volumique plus élevée ; elles peuvent être séparées par centrifugation. Figure extraite de la référence [32].

L'incorporation de surfactant ne suffit pas à séparer les nanotubes agrégés, l'utilisation d'ultrasons en présence des molécules de surfactant est nécessaire à l'obtention de nanotubes isolés. Une étape de centrifugation permet d'éliminer les agrégats restants. Cette méthode permet d'obtenir une suspension de nanotubes stable pendant plusieurs mois. Cette méthode s'est révélée être une avancée considérable pour l'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone. D'autres techniques peuvent être utilisées pour isoler les nanotubes : ils peuvent être enveloppés dans des brins d'ADN [33], ou dans des polymères de type Nafion [34]. Un traitement chimique peut les transformer en sel de nanotubes soluble dans des solvants organiques sans sonication [35]. Néanmoins, les suspensions micellaires restent à ce jour le meilleur moyen de solubiliser les nanotubes, en conservant leurs propriétés de luminescence et de transport intactes. Nous avons choisi d'utiliser du sodium cholate comme surfactant, car il se révèle être le plus efficace pour solubiliser les nanotubes de type CoMoCAT. Le solvant utilisé est une solution tampon de pH=8, cette précaution permet de s'affranchir des effets de dopage induits par un milieu au pH acide ou basique. Les détails expérimentaux de la mise en suspension de nanotubes seront présentés dans la partie 2.1 du chapitre 2.

2 Techniques de spectroscopie pour l'étude des nanotubes de carbone

2.1 Absorption

La spectroscopie d'absorption est une technique simple d'utilisation qui donne accès aux énergies de transitions des nanotubes. La mesure de la densité optique (ou absorbance) à une longueur d'onde donnée est obtenue en mesurant la transmission de la lumière à travers un échantillon (cf Figure 1.7). La densité optique est définie à partir des intensités I_0 et I respectivement intensités initiale et transmise, telle que :

$$D.O. = -\log(I/I_0)$$

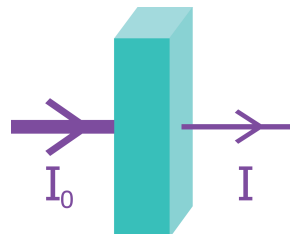


FIGURE 1.7 – Principe de mesure de la densité optique. I et I_0 sont respectivement les intensités incidente et transmise à travers l'échantillon.

Un spectre d'absorption est obtenu en reproduisant cette mesure pour chaque longueur d'onde sur une plage donnée. Nous avons utilisé un spectrophotomètre Lambda 900 de Perkin-Elmer pour nos mesures. Cet appareil est équipé de 2 voies de mesure simultanées : une pour l'échantillon et une pour la référence, permettant ainsi de soustraire la densité optique du solvant à celle de l'échantillon. Échantillon et référence sont contenus dans des cuves de 1 mm d'épaisseur en quartz suprasil. Ce matériau à l'avantage d'être transparent sur la gamme de longueurs d'onde dans laquelle nous travaillons et surtout sa pureté fait qu'il n'émet pas de lumière contrairement à la plupart des verres.

La figure 1.8 présente un spectre de nanotubes de type CoMoCAT. Les bandes d'absorption observées correspondent aux transitions excitoniques des nanotubes. Ce spectre peut être grossièrement divisé en 3 plages de longueurs d'onde attribuées aux transitions des nanotubes. On observe les transitions S_{11} et S_{22} des nanotubes semi-conducteurs, correspondant respectivement aux transitions entre premières et deuxièmes paires de singularités de Van Hove. Les transitions M_{11} correspondent aux transitions des nanotubes métalliques. En réalité, il est difficile de décoreller la contribution des nanotubes métalliques de celle des semiconducteurs dans le spectre d'absorption. Néanmoins, il est probable que les nanotubes métalliques contribuent en partie au fond d'absorption visible dans les spectres de nanotubes [36].

On constate plusieurs bandes au sein de chaque zone, elles correspondent aux différentes chiralités de nanotubes. Les intensités relatives des raies d'absorption traduisent l'abondance des différentes chiralités. Par exemple, le pic principal à 984 nm situé dans la zone des transitions S_{11} est attribué aux nanotubes (6,5). Ce spectre montre que l'échantillon contient majoritairement des nanotubes (6,5). Le fait que les pics soient structurés est la signature d'une bonne mise en suspension (i.e d'une isolation) des nanotubes. Au contraire, des bandes larges et moins structurées traduisent que les nanotubes sont majoritairement agrégés en fagots [12].

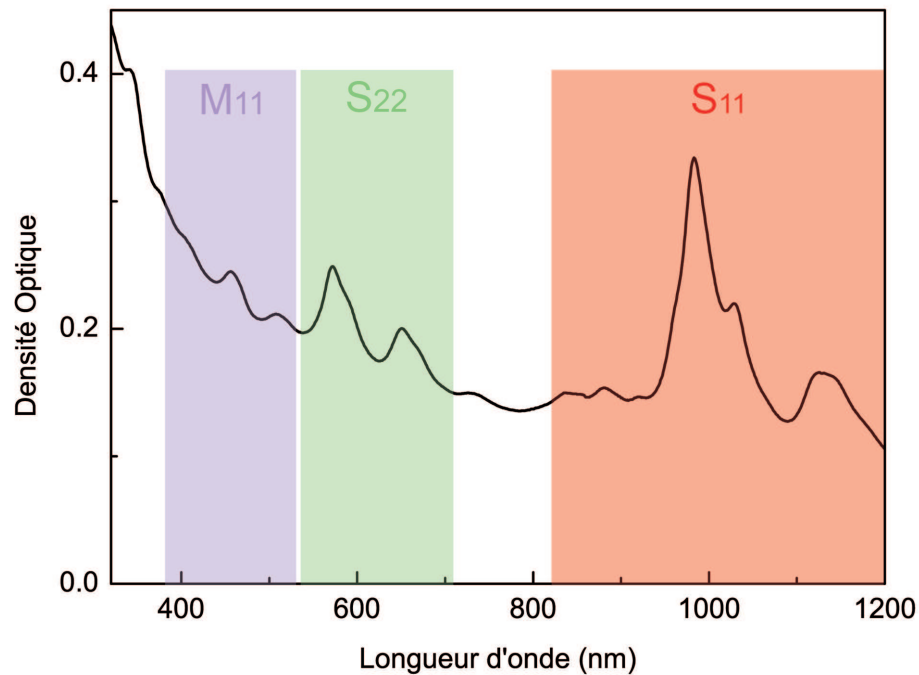


FIGURE 1.8 – Spectre d’absorption d’une suspension micellaire de nanotubes de type CoMoCAT. Solvant : solution tampon pH=8. Surfactant : sodium cholate à 2% en masse.

2.2 Photoluminescence Infrarouge

La photoluminescence est une technique puissante et largement utilisée pour caractériser les matériaux semi-conducteurs. Le principe de la mesure de luminescence est simple : on excite l’échantillon à l’aide d’un rayonnement monochromatique, qui a pour effet de créer des paires électron-trous. Chaque paire relaxe, puis se recombine en émettant un photon. Cette émission caractérise le phénomène de photoluminescence. L’énergie de ces photons est directement liée à la valeur du gap optique. La mesure de PL se révèle d’autant plus intéressante dans l’étude des nanotubes que leur luminescence est très sensible aux modifications de leurs propriétés électroniques. La luminescence est aussi une sonde précise des modifications de l’environnement du nanotube. En effet, un changement de la constante diélectrique de l’environnement proche du nanotube induit un écrantage significatif de la fonction d’onde excitonique. Ceci se traduit par des décalages des bandes d’absorption et d’émission mesurables par spectroscopie optique.

La Figure 1.9 présente le schéma expérimental de l’expérience de PL que nous avons mise en place au début de cette thèse. Plusieurs sources lumineuses sont utilisées : 2 diodes laser émettant à 532 nm et 905 nm permettent respectivement une excitation proche des transitions S_{22} et S_{11} des nanotubes CoMoCAT. Une lampe xénon couplée à un monochromateur (Spectrapro 2150i, Roper Scientific) permet de faire varier la longueur d’onde d’excitation sur une gamme allant de 350 nm à

800 nm avec une résolution de 3 nm. Alors que les diodes laser délivrent une puissance de l'ordre du mW, la lampe ne délivre pas plus de $50\mu W/nm$. La densité de puissance au niveau de l'échantillon est de l'ordre de $1 kW/cm^2$ avec la diode laser et $0,1 W/cm^2$ avec la lampe. Le signal de luminescence est dispersé par un spectromètre (Spectrapro 2300i, Roper Scientific) ; la détection est assurée par un détecteur InGaAs (OMA V, PI Acton) refroidi à l'azote liquide pour une détection optimale dans l'infrarouge (800-1600 nm).

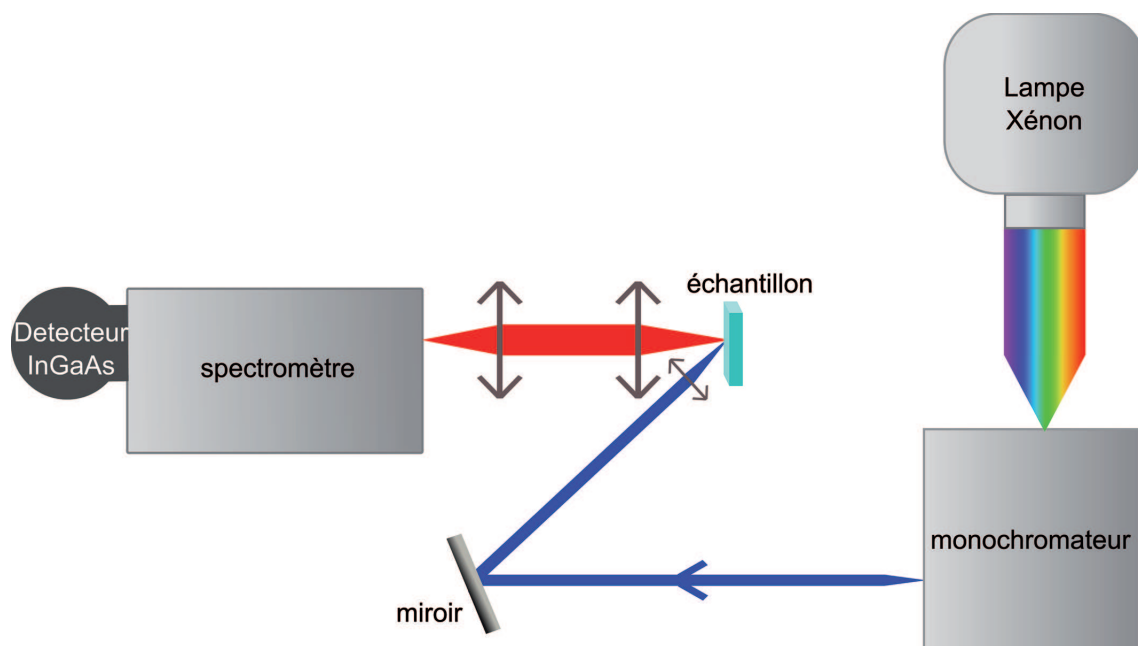


FIGURE 1.9 – Montage expérimental de photoluminescence infra rouge.

Nous avons vu dans la partie 1.2 qu'il est nécessaire d'isoler les nanotubes les uns des autres pour observer leur émission de lumière. La première observation de la photoluminescence des nanotubes est le fruit du travail de l'équipe de R.E. Smalley à l'université de Rice (USA) [32]. Dans la foulée, la même équipe a publié les premiers résultats d'expériences d'excitation de la luminescence [37]. À l'aide de formules semi-empiriques issues d'expériences croisées d'excitation de la photoluminescence (voir ci-dessous) et de spectroscopie Raman, ils ont pu identifier les classes de chiralité des nanotubes semi-conducteurs présents dans une de ces suspensions micellaires.

La Figure 1.10 représente une carte d'excitation de la luminescence d'un échantillon de nanotubes HiPCO en suspension micellaire. Une telle carte est acquise en faisant varier la longueur d'onde d'excitation et en enregistrant un spectre de photoluminescence pour chacune de ces longueurs d'onde. Un traitement logiciel *a posteriori* permet de faire l'interpolation des données et de tracer la figure. Sur une telle carte, la longueur d'onde d'excitation se lit en ordonnées et la longueur d'onde d'émission en abscisses. L'intensité de PL est représentée en fausses couleurs.

On observe plusieurs résonances qui correspondent à un couple (S_{11}, S_{22}) . À l'aide des formules semi-empiriques décrites plus haut, il est possible d'identifier une dizaine de chiralités dans l'échantillon.

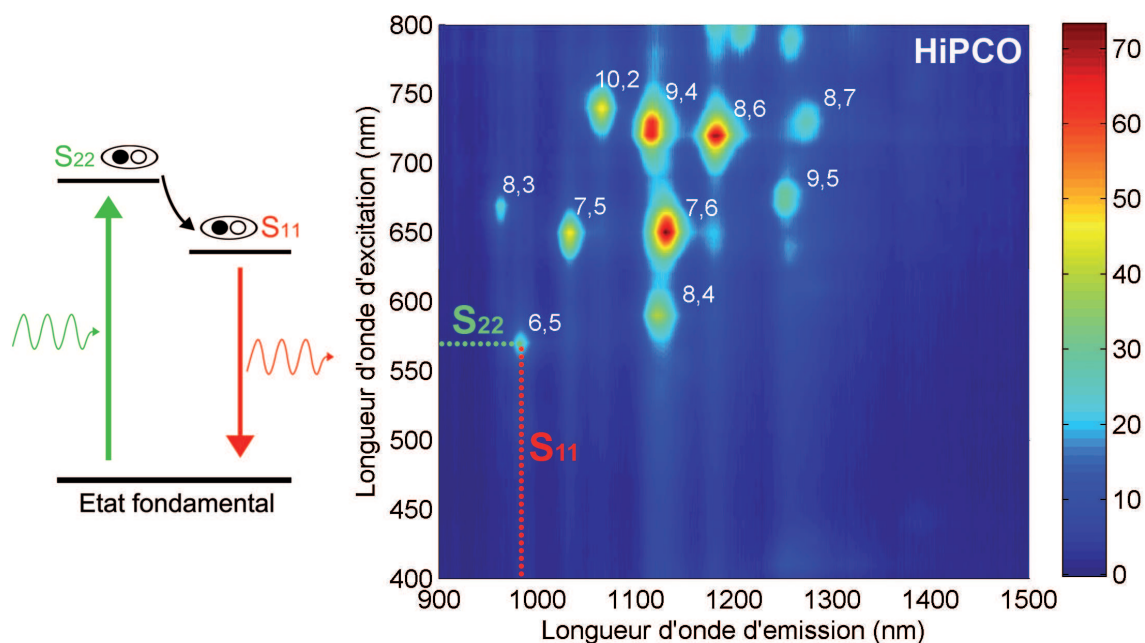


FIGURE 1.10 – À gauche : Schéma des niveaux excitoniques des nanotubes. Le nanotube absorbe sur le niveau S_{22} , l'exciton relaxe de façon non radiative vers le niveau S_{11} depuis lequel a lieu l'émission d'un photon. À droite : Carte d'excitation de la photoluminescence d'une suspension micellaire de nanotubes HiPCO. Solvant : D_2O . Surfactant : sodium cholate à 2% en masse. Les couleurs représentent l'intensité de photoluminescence normalisée par la puissance de la lampe à chaque longueur d'onde d'excitation.

Il est important de noter trois choses concernant ces cartes d'excitation de la photoluminescence. Tout d'abord, les valeurs des paramètres des formules semi-empiriques dépendent de l'échantillon considéré. En effet, le fait, par exemple, de ne pas utiliser le même surfactant que dans la référence [37] entraîne des décalages spectraux des transitions des nanotubes. Ces décalages s'expliquent par la variation de la constante diélectrique de l'environnement local du nanotube [38]. D'autre part, la carte présentée est limitée à une gamme de longueurs d'onde d'excitation et à une gamme de longueurs d'onde d'émission. Ceci a pour conséquence que la mesure ne donne pas une liste exhaustive des classes de chiralités présentes dans l'échantillon. Enfin, ces cartes ne donnent des informations que sur les nanotubes qui émettent de la lumière ; les nanotubes métalliques ne sont donc pas visibles. Nous verrons dans la suite de ce manuscrit que ce type de carte s'avère très utile pour la mise en évidence d'un transfert d'énergie dans les composés nanotubes/chromophores. Nous présenterons aussi des spectres de PL pour une longueur d'onde d'excitation fixée, ainsi que des spectres d'excitation de la luminescence (PLE) obtenus en faisant varier la longueur d'onde d'excitation, en gardant une plage de détection fixe. Les spectres de PL et de PLE correspondent respectivement à une coupe horizontale et à une coupe verticale de la carte de PLE.

Dans ce sous-chapitre, nous avons détaillé les deux techniques de spectroscopie optique que nous avons utilisés pour l'étude des composés nanotube/porphyrine.

2. TECHNIQUES DE SPECTROSCOPIE POUR L'ÉTUDE DES NANOTUBES DE19 CARBONE

3 La molécule de porphyrine

3.1 Généralités : les porphyrines et les chlorophylles

La porphyrine est une molécule organique de type colorant qui joue un rôle important dans de nombreux systèmes biologiques, notamment dans les systèmes photosynthétiques.

Le rôle des chlorophylles

La chlorophylle est le principal pigment assimilateur de lumière des végétaux. Elle fut isolée en 1817 par J.B. Caventou. Les différentes molécules de chlorophylle sont formées à partir d'un noyau de type porphyrinique et d'une chaîne hydrocarbonée (cf Figure 1.11). Ce pigment, situé dans les cellules des végétaux au niveau des chloroplastes, intervient au début du processus de photosynthèse en captant l'énergie du soleil. Ce processus est très répandu dans le monde du vivant, il est utilisé par toutes les plantes, toutes les algues et certaines bactéries. Il existe plusieurs molécules de chlorophylle selon les types de végétaux, présentant de légères modifications dans leurs structures chimiques. Bien que mineures, ces modifications induisent des changements importants, notamment au niveau des longueurs d'onde auxquelles ces molécules absorbent, permettant ainsi une adaptation aux milieux biologiques.

Les observations microscopiques de systèmes photosynthétiques ont montré que les pigments sont regroupés au sein de photosystèmes dans les chloroplastes. Ces photosystèmes sont composés d'antennes collectrices (ensemble de pigments tels que la chlorophylle b) qui entourent un centre réactionnel composé (chlorophylle a). Le système d'antennes permet de capter l'énergie lumineuse et de la transférer efficacement par transferts d'énergie successifs vers le centre réactionnel.

La compréhension détaillée de ce genre de systèmes naturels est un véritable challenge dans le contexte du photovoltaïque. Les mécanismes de transfert d'énergie au sein de tels systèmes sont extrêmement complexes. Par exemple, Herek *et al.* [39] ont étudié le complexe collecteur de lumière LH2 (de l'anglais Light Harvesting) d'une bactérie violette photosynthétique (cf Figure 1.12).

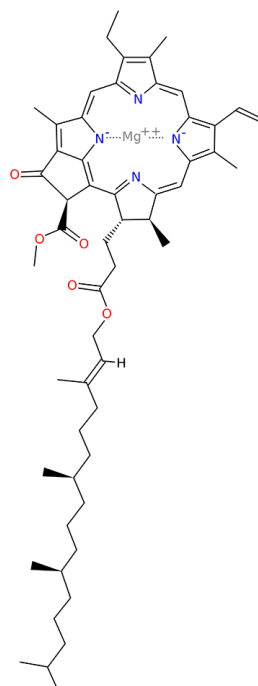


FIGURE 1.11 – Structure de la chlorophylle a, composant principal de la photosynthèse. Elle est composée d'un macrocycle porphyrinique chélatant un atome de Mg et d'une chaîne hydrocarbonée.

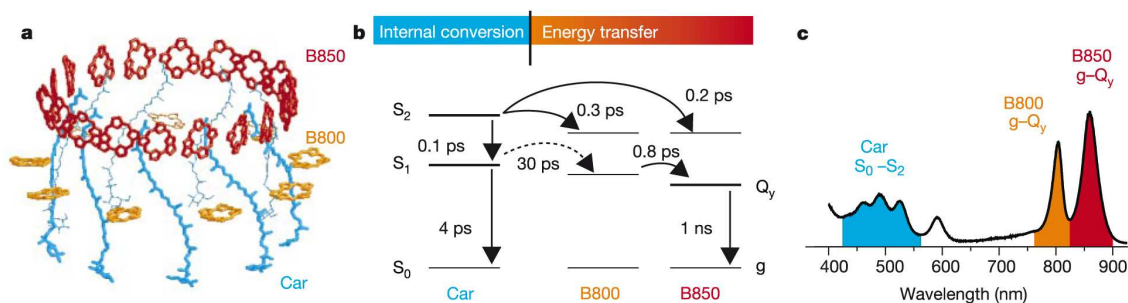


FIGURE 1.12 – a) Complexe collecteur de lumière LH2 de la bactérie *Rhodospseudomonas acidophila*. b) Niveaux d'énergie et dynamiques de transferts. c) Spectre d'absorption. Extrait de Herek *et al.* [39].

Cette antenne est constituée de 3 pigments : des carothénoïdes, en bleu sur le schéma et deux types de bactériochlorophylles B800 en orange et B850 en rouge). L'agencement spatiale des chromophores se révèle être d'une importance cruciale dans l'efficacité des mécanismes photoinduits. Les carothénoïdes photoexcités induisent des transferts d'énergie en cascade vers les chlorophylles B800, orientées circulairement, puis vers les chlorophylles B850 orientées circulairement, mais de façon perpendiculaire par rapport aux précédentes. Cet exemple montre la complexité des processus photosynthétiques naturels et révèle l'omniprésence de la porphyrine dans le monde biologique.

La molécule de porphyrine compte parmi les chromophores les plus étudiés notamment pour sa capacité à collecter la lumière [40]. Les agrégats de porphyrine au sein desquels se produisent des transferts d'énergie inter-moléculaires sont des systèmes intéressants pour mieux comprendre les mécanismes de collection de la lumière et de transfert de charges. Ces agrégats sont étudiés sous diverses formes, comme des chaînes [41] ou des anneaux auto-organisés [42].

Pour finir, on peut citer l'exemple de l'hème b. Cette molécule biologique possède également une structure porphyrinique métallée par un atome de fer. Elle a la capacité de capter du dioxygène au centre de l'anneau de porphyrine. Composant de protéines comme l'hémoglobine, l'hème b, participe au transport de l'oxygène dans l'organisme humain et chez les autres vertébrés. Cet exemple, bien que plus éloigné du contexte de cette thèse, montre la diversité des processus biologiques impliquant la molécule de porphyrine.

3.2 Structure

Les porphyrines sont composées de quatre noyaux pyrroliques reliés entre eux par un pont méthine, formant un anneau (cf Figure 1.13). Le macrocycle possède 22 électrons π dont 18 participent à l'aromaticité. Il existe de nombreuses structures de la porphyrine du fait du pont méthine pouvant être substitué par d'autres groupements chimiques. Une substitution est également possible sur les pyrroles. Un atome métallique peut-être inséré au centre du macrocycle (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, etc...), donnant naissance aux métalloporphyrines. La réduction d'une ou plusieurs des doubles liaisons conduit aux sous-familles des chlorines, bactériochlorines, etc...

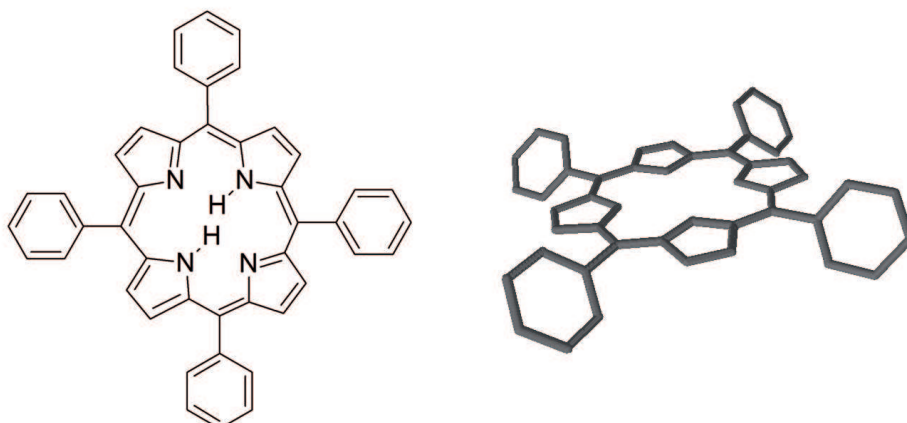


FIGURE 1.13 – À gauche : Structure de la molécule de tétraphényl-porphyrine (TPP). À droite : Structure 3D optimisée de la molécule de TPP. Les quatre groupements phényles ne sont pas dans le même plan que le macrocycle central.

Au cours de cette thèse, nous avons principalement utilisé une molécule à base de porphyrine : la tétraphényl-porphyrine (TPP). Comme le montre la Figure 1.13, elle est composée d’un macrocycle central de porphyrine, autour duquel sont répartis quatre groupements phényles. En réalité, pour des raisons d’encombrement stérique, les groupements phényles ne sont pas dans le même plan que le macrocycle ; une optimisation géométrique dans l’espace est présentée sur la partie droite de la Figure 1.13. Cette porphyrine ne possède pas d’atome métallique au centre du cycle, elle est dite “base-libre”. L’absence de cet atome métallique induit la présence de deux atomes d’hydrogène au centre du cycle. L’une des conséquences de la présence de ces atomes d’hydrogène est une brisure de symétrie par rapport à la forme métallée de la porphyrine. L’étape de synthèse et de purification de la TPP (deux fois par chromatographie sur colonne) sont réalisées par Valérie Alain au Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM).

3.3 Propriétés optiques

Propriétés d’absorption et d’émission

Le spectre d’absorption de la TPP en micelles de sodium cholate est présenté en jaune sur la Figure 1.14. Il a pour origine les transitions $\pi - \pi^*$ du macrocycle porphyrinique. Il se compose d’une large bande d’absorption à 420 nm, appelée bande de Soret (ou B) et de quatre bandes Q de plus faible amplitude ($\approx 5\%$ de la bande de Soret) entre 500 et 700 nm. Les bandes Q sont dégénérées dans les metalloporphyrines, mais se séparent en deux niveaux électroniques Q_x et Q_y dans la TPP pour des raisons de brisure de symétrie. Chacune de ces transitions se sépare en deux composantes vibroniques donnant lieu à quatre bandes Q. Elles sont nommées $Q_y(1, 0)$, $Q_y(0, 0)$, $Q_x(1, 0)$ et $Q_x(0, 0)$ et absorbent respectivement à 518 nm, 552 nm, 592 nm et 649 nm. Le spectre de photoluminescence est représenté en vert sur la Figure 1.14. Il est composé de deux bandes centrées à 653 nm et 720 nm

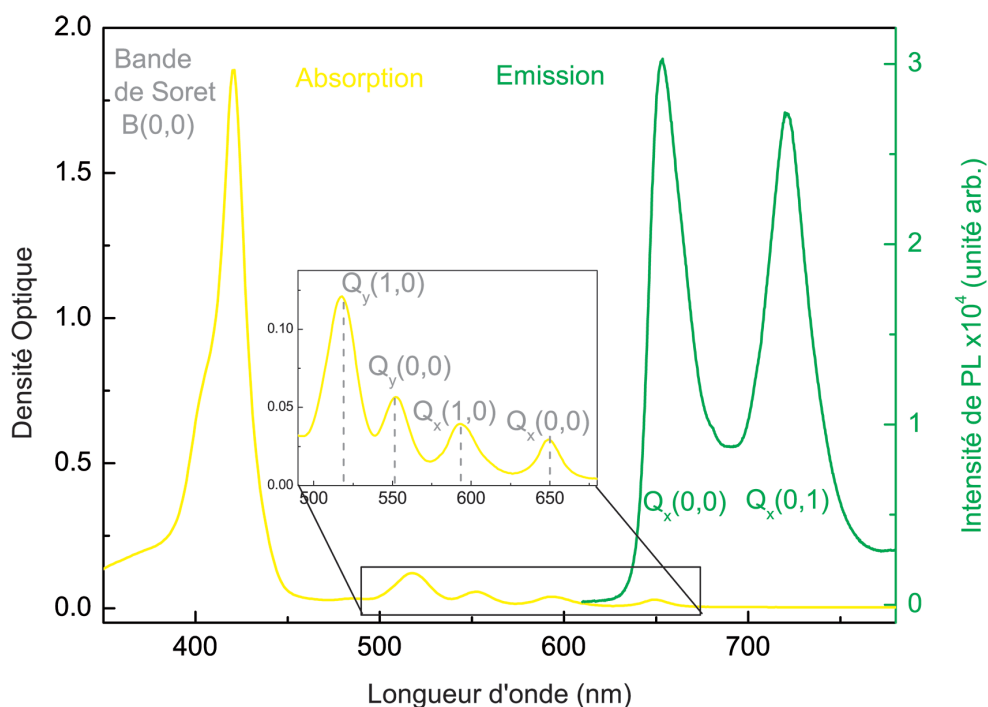


FIGURE 1.14 – Spectre d'absorption d'une solution de porphyrine en micelles de sodium cholate. Spectre de photoluminescence de la même solution. Excitation : 532 nm. Puissance : $0,4 \text{ kW/cm}^2$. Temps de pose : 0,5 s.

correspondant respectivement aux transitions $Q_x(0,0)$ et $Q_x(0,1)$.

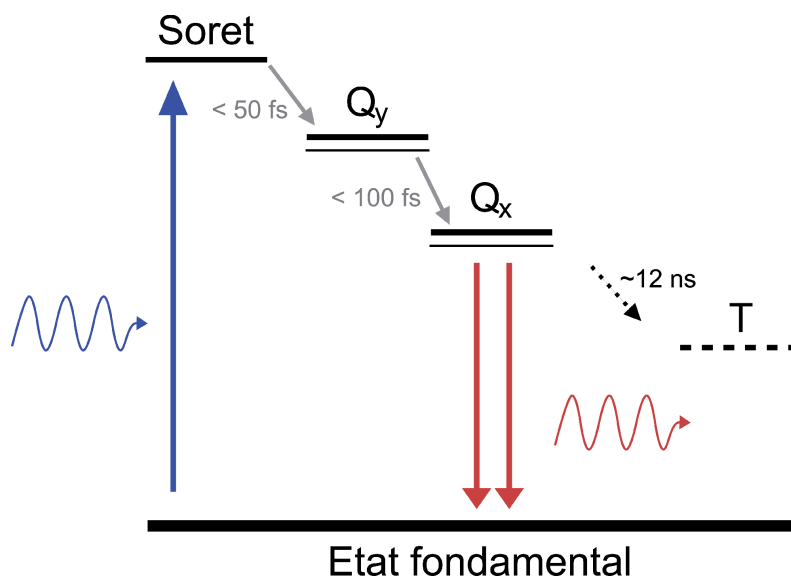


FIGURE 1.15 – Schéma des niveaux électroniques de la TPP.

Baskin *et al.* [43] ont étudié les propriétés optiques de la TPP dans du benzène par spectroscopie femtoseconde. Ils ont mesuré les dynamiques de relaxation de la molécule pour une absorption sur la bande de Soret. Les principales conclusions de

cette étude sont schématisées sur la Figure 1.15. Les populations créées sur la bande de Soret décroissent rapidement (~ 100 fs) vers les bandes Q par conversion interne. L'émission a lieu depuis les niveaux vibrationnels Q_x . Des mesures de PL résolue en temps ont permis de mesurer un temps de vie du niveau Q_x de 12 ns [44]. La voie de relaxation dominante à partir du niveau Q_x est une conversion intersystème (aussi appelée “inter-system crossing”) vers l'état triplet T.

Solvatochromie

Dans la suite de ce manuscrit, nous verrons que notre méthode de fonctionnalisation des nanotubes implique que la porphyrine soit solubilisée dans deux solvants différents. Le premier solvant utilisé est le dichlorométhane (DCM), solvant organique couramment utilisé pour solubiliser ce type de molécule. Nous avons également utilisé un solvant aqueux : une solution tampon de pH égal 8 associée à un surfactant (sodium cholate), comme pour les suspensions de nanotubes et ce dans le but de réaliser des suspensions micellaires de porphyrine.

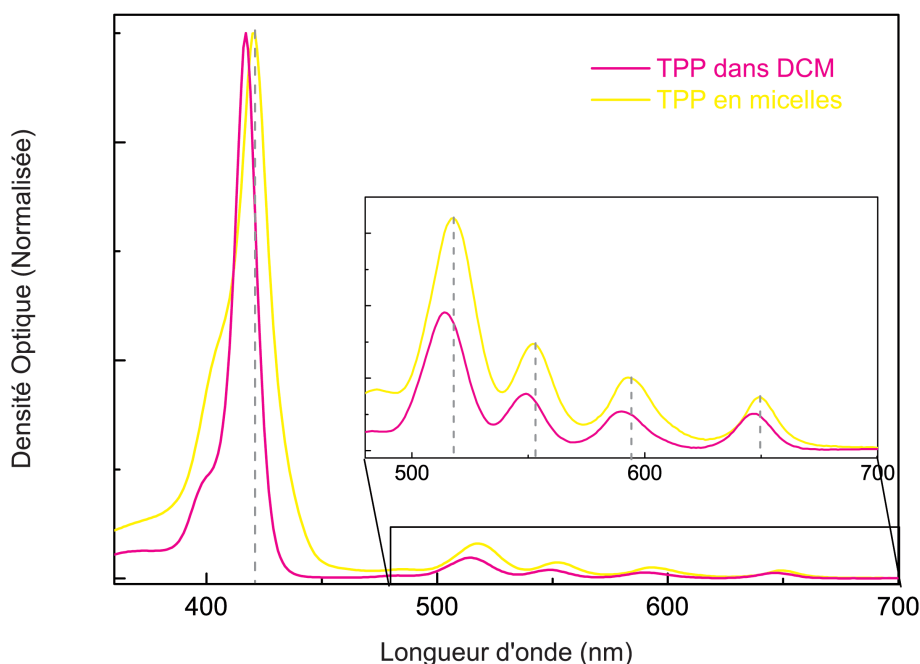


FIGURE 1.16 – Spectres d’absorption de molécules de TPP dans le dichlorométhane (DCM) (rose) et en micelles de sodium cholate dans une solution tampon pH=8 (jaune). Les spectres sont normalisés.

La Figure 1.16 montre le spectre d’absorption de molécules de TPP dans du DCM (rose) et en suspension micellaire (jaune). Ces spectres sont normalisés sur la bande de Soret. Un certain nombre de différences sont visibles. La bande de Soret présente un décalage de 3 nm vers le rouge, passant de 417 nm à 420 nm, lorsque la porphyrine est incorporée dans les micelles. Les quatre bandes Q subissent aussi un décalage vers le rouge de 3 nm. Ces différences traduisent le phénomène bien connu de solvatochromie, selon lequel une variation de la polarité du solvant entraîne

des décalages des bandes d'absorption et d'émission. Lorsque la polarité du solvant augmente, on assiste à un décalage vers le rouge des transitions; on parle alors de décalage bathochrome et de solvatochromie positive. Les molécules de sodium cholate étant plus polaires que celle de DCM, il est normal d'observer un décalage vers le rouge des transitions pour ce type de molécules.

On peut aussi noter que les amplitudes relatives de la bande de Soret par rapport aux bandes Q ne sont pas exactement les mêmes pour les deux spectres d'absorption. De même, l'amplitude de l'épaule de la bande de Soret à 398 nm est différente d'un spectre à l'autre. Ces points particuliers sont plus difficiles à interpréter. Néanmoins, les calculs que nous allons présenter dans le paragraphe suivant montrent que des déformations de la molécule entraînent des modifications des forces d'oscillateur des transitions. Il est donc possible que ces différences d'amplitudes résultent d'effets de contraintes exercées sur la porphyrine par les micelles de surfactant.

Polarisation

Comme nous l'avons déjà mentionné, la TPP est une molécule moins symétrique que les métalloporphyrines à cause de la présence des deux atomes d'hydrogène au centre du macrocycle. Autrement dit, l'axe selon lequel les atomes d'hydrogène sont alignés, noté y sur la Figure 1.17 n'est pas équivalent à l'axe perpendiculaire, noté x. Les moments dipolaires associés à ces deux axes sont différents. La molécule de porphyrine n'absorbe donc pas de manière isotrope selon l'axe x ou y.

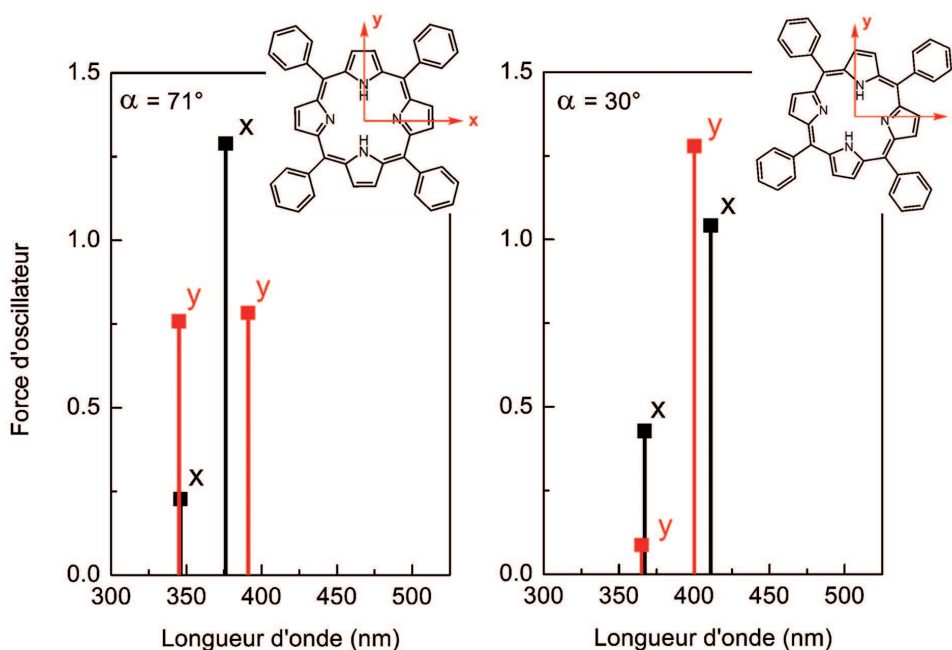


FIGURE 1.17 – Forces d'oscillateurs des transitions de la TPP selon les axes x et y pour deux valeurs d'angle de torsion des groupements phényles : $\alpha = 71^\circ$ et $\alpha = 30^\circ$.

Des calculs de structure électronique¹ appliqués à la TPP ont été réalisés par Gilles Clavier du PPSM. Ces calculs permettent notamment de connaître les forces

1. Logiciel : Gaussian 03, Revision C.02

d'oscillateurs des transitions de la TPP. La Figure 1.17 présente les forces d'oscillateur des transitions de la TPP pour deux configurations différentes. Les graphiques de gauche et de droite correspondent respectivement à une molécule dont l'angle diédral α vaut 71° et 30° . Cette valeur est l'angle de torsion entre le macrocycle et les phényles, elle vaut 71° pour une molécule TPP "libre". Les calculs permettent d'accorder plus de confiance dans les écarts de longueurs d'onde entre transitions plus que les valeurs de longueurs d'onde elles-mêmes. On remarque qu'il y a deux groupes de deux transitions avec l'une selon x et l'autre selon y.

Pour la configuration $\alpha = 71^\circ$, les deux transitions selon y ont les mêmes forces d'oscillateur (0,78 et 0,75). En revanche, il existe un facteur 6 entre les forces d'oscillateur associées aux transitions selon x.

Pour la configuration $\alpha = 30^\circ$, les transitions vers 400 nm selon x et y ont des forces d'oscillateurs assez proches, le rapport des forces d'oscillateur est de 1,2. Alors qu'il existe un facteur 5 entre les forces d'oscillateur associées aux transitions à plus basse longueur d'onde (la transition selon y est proche de zéro). Autrement dit, la molécule absorbe de façon anisotrope sur les transitions à 365 nm et de façon isotrope à 400 nm. Sans surprise, les forces d'oscillateurs associées aux transitions Q_x et Q_y sont très faibles : $\leq 0,1$ (non représentées sur la Figure).

D'autre part, les calculs ne font pas ressortir de composante selon l'axe z qui est perpendiculaire au plan du macrocycle. Soit parce que les forces d'oscillateur sont trop faibles ($< 0,001$), soit parce que ces transitions sont dans une gamme de longueurs d'onde inférieure à 300 nm, en dessous dans laquelle le calcul n'a pas été fait. Ceci n'est pas étonnant compte tenu du fait que le cycle porphyrinique est plan. Nous pouvons donc considérer que la molécule uniquement dans le plan du macrocycle.

Ces calculs illustrent clairement que les déformations de la molécule tels que la rotation des groupements phényles entraînent à la fois des déplacements des transitions et des variations de forces d'oscillateur associées à ces transitions.

Conclusion

Les nanotubes de carbone et les molécules de porphyrine sont des objets très largement étudiés dans leurs domaines respectifs. Nous avons choisi de présenter dans ce chapitre uniquement ce qui sera utile à la compréhension du travail de recherche présenté dans ce manuscrit. Les techniques de spectroscopie d'absorption et d'émission sont des techniques complémentaires dans l'investigation des propriétés optiques des objets étudiés. Elles permettent notamment de sonder les modifications de l'environnement proche des molécules étudiées, qui se traduisent par des décalages de raies. Le chapitre suivant est une présentation détaillée d'une nouvelle méthode de fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone.

Chapitre 2

Une nouvelle méthode de fonctionnalisation

Introduction

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone ont fait l'objet de beaucoup d'engouement dans la communauté scientifique en général grâce à leurs propriétés uniques. Les applications potentielles des nanotubes de carbone sont nombreuses et orientées vers des domaines très différents : nanoélectronique [7], énergie [45], émission de champ [46], nanomédecine [47, 48]... Les domaines de la nanoélectronique et du photovoltaïque cherchent à tirer parti des propriétés de transport exceptionnelles des nanotubes. La nanomédecine s'intéresse quant à elle à leur grande réactivité chimique. L'utilisation des nanotubes est aussi prometteuse pour l'imagerie médicale grâce au fait que les nanotubes émettent dans l'infrarouge, gamme de longueurs d'onde dans laquelle la peau absorbe peu [49]. Pour toutes ces applications, il est nécessaire d'individualiser les nanotubes qui ont une tendance naturelle à s'agréger en fagots (cf. chapitre 1). Il est également intéressant d'ajouter de nouvelles fonctions au nanotube en les couplant avec d'autres nano-objets ou des molécules organiques : c'est la fonctionnalisation.

Les procédés de fonctionnalisation des nanotubes sont très nombreux et couramment utilisés depuis des années par les chimistes et les biologistes. Elle permet de solubiliser, de manipuler les nanotubes et plus généralement de les améliorer en vue de les incorporer dans des composés. Le contrôle de la fonctionnalisation des nanotubes est donc un enjeu important en connexion avec les applications. Les techniques de fonctionnalisation se répartissent selon deux catégories ; la fonctionnalisation peut être covalente ou non-covalente selon la nature de la liaison mise en jeu.

Ce chapitre est entièrement consacré à notre nouvelle méthode de fonctionnalisation. Après une rapide présentation des deux principales techniques de fonctionnalisation, nous expliquerons notre stratégie pour la synthèse des composés nanotube/chromophore. Nous montrerons les différentes signatures de la fonctionnalisation de molécules de porphyrine sur des nanotubes de carbone. Nous montrerons le contrôle du taux de fonctionnalisation que permet cette méthode et nous détaillerons le mécanisme rendant possible un tel contrôle. La dernière partie sera consacrée à

la synthèse d'autres types de composés grâce à cette méthode. L'étude approfondie de l'interaction nanotube/porphyrine fera l'objet du chapitre suivant.

1 La fonctionnalisation : contexte et enjeux

1.1 Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente implique la création d'une liaison chimique entre l'atome de carbone du nanotube et le groupement greffé. La réactivité de l'atome de carbone permet de réaliser des réactions de chimie organique classique ou des réactions utilisant les défauts structuraux du nanotube. La chimie des nanotubes est extrêmement variée et les techniques de fonctionnalisation covalente sont nombreuses : fluoration, oxydation, cycloaddition, addition radicalaire, réduction... La figure 2.1 montre une partie des réactions chimiques possibles à la surface du nanotube. Ces méthodes donnent différents taux de fonctionnalisation et différentes solubilités des nanotubes. La fonctionnalisation covalente permet de solubiliser les nanotubes de carbone en limitant l'utilisation destructrice des ultrasons. La liaison chimique implique une forte interaction entre le nanotube et le groupement, ce qui permet une bonne stabilité des solutions.

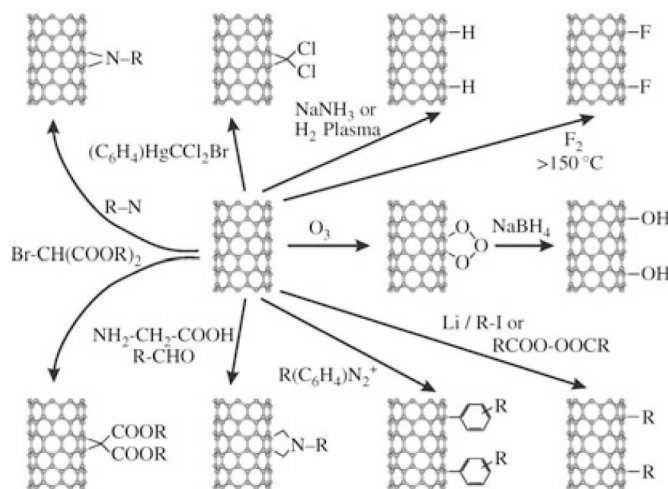


FIGURE 2.1 – Différentes techniques de fonctionnalisation covalente de la surface d'un nanotube de carbone [50].

La liaison chimique sur laquelle sont basées toutes ces techniques de fonctionnalisation covalente entraîne une modification de l'hybridation de l'atome de carbone passant de sp^2 à sp^3 . Ceci implique une modification importante de la structure électronique du nanotube et altère plus particulièrement la mobilité des électrons et donc les propriétés de conduction des nanotubes de carbone. De tels défauts structuraux rendent difficile l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés de façon covalente dans le domaine de l'électronique. Le taux de fonctionnalisation doit donc être contrôlé en fonction de l'application considérée.

La fonctionnalisation covalente ouvre la voie vers de nombreuses applications ne nécessitant pas l'utilisation des propriétés de transport dans les nanotubes [51]. Elle est surtout utilisée pour inclure les nanotubes dans des matrices de polymères notamment pour améliorer leurs propriétés mécaniques [52]. Le domaine de la nanomédecine utilise principalement la fonctionnalisation covalente pour créer de nouveaux systèmes à base de nanotubes pour la vectorisation de médicaments ou d'antigènes [53].

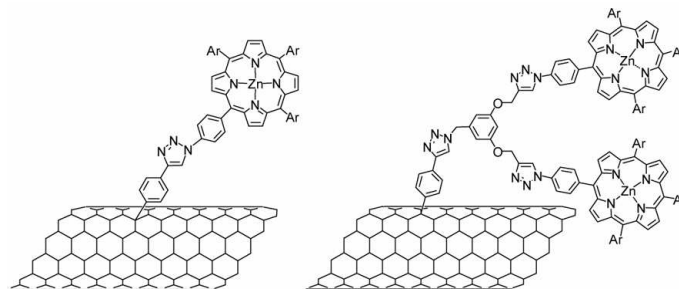


FIGURE 2.2 – Fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone avec des molécules de Zn-Porphyrine. La surface du nanotube est fonctionnalisée avec une seule molécule (gauche) ou avec un dendrimère de deux molécules (droite) par point d'ancrage [54].

Campidelli *et al.* [55], ont une approche intéressante de la fonctionnalisation covalente des nanotubes par des chromophores. La figure 2.2 illustre la fonctionnalisation covalente de nanotube de carbone par une molécule ou plusieurs molécules de Zn-porphyrine. Via une réaction chimique facile à mettre œuvre appelée “Click-chemistry”, plusieurs molécules sous forme de dendrimères sont liées au nanotube par une seule liaison chimique. Cette méthode permet de greffer un grand nombre de molécules en altérant moins la structure électronique des nanotubes qu’avec une méthode classique. Cette approche est particulièrement intéressante en vue d’une application dans le domaine du photovoltaïque : le grand nombre de molécules greffées collectent efficacement la lumière et les nanotubes dont la structure est préservée conduisent les charges photo-induites.

1.2 Fonctionnalisation non covalente

La fonctionnalisation non covalente implique une liaison physique entre le nanotube et la molécule greffée. Cette liaison est plus faible qu’une liaison chimique puisqu’elle repose sur des interactions de type Van der Waals. Il s’agit d’un recouvrement des orbitales p des électrons des deux systèmes. Les bons candidats pour le “ π -stacking” sont des molécules riches en électrons π qui vont interagir avec ceux du nanotube.

La faible interaction entre la molécule et le nanotube est source de problèmes. Les molécules peuvent se défonctionnaliser facilement et rendre ainsi le composé peu stable. Pour cette raison, le contrôle de ce type de fonctionnalisation s’avère difficile.

En revanche, les faibles interactions mises en jeu ont l’avantage de ne perturber que très légèrement la structure électronique du nanotube. L’avantage principal

de cette technique est de conserver la mobilité des électrons et donc les propriétés remarquables de transport que présentent les nanotubes de carbone. De la même manière, la conservation de la structure électronique des nanotubes est cruciale pour la préservation de leurs propriétés de luminescence.

Les différentes techniques utilisées sont l’adsorption de tensio-actifs (autrement appelées surfactant), l’enroulement de polymères et le “ π -stacking” de molécules riches en électrons délocalisés. La fonctionnalisation non covalente est très largement utilisée dans le but de solubiliser le nanotube dans l’eau grâce à un surfactant. Depuis quelques années, l’enroulement de brins d’ADN autour du nanotube est utilisé pour solubiliser et enrichir les échantillons en une chiralité donnée. Tu *et al.* [56] ont montré que les brins d’ADN interagissent différemment selon la chiralité du nanotube et qu’il est possible d’extraire une chiralité particulière en choisissant la séquence d’ADN correspondante. Ainsi, 12 chiralités de nanotubes semi-conducteurs peuvent être isolées grâce à la séquence d’ADN correspondante. La Figure 2.3) illustre cette technique, elle représente schématiquement un brin d’ADN enroulé autour d’un nanotube de carbone.

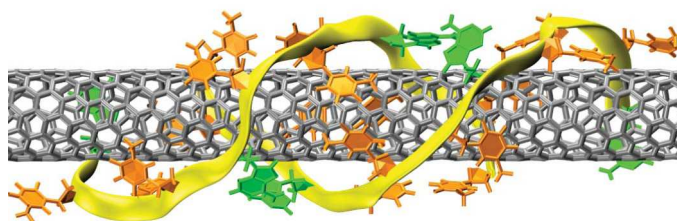


FIGURE 2.3 – Schéma représentant un brin d’ADN enroulé autour d’un nanotube [56]. Technique utilisée pour la solubilisation et la purification d’échantillons en une chiralité donnée.

Un autre type de fonctionnalisation non covalente est la fonctionnalisation endohédrale. Elle consiste en l’inclusion de groupements fonctionnels tels que des particules magnétiques ou des fullerènes de type C60 [57] à l’intérieur du nanotube. Ces exemples impressionnants de chimie à l’intérieur des nanotubes témoignent du haut niveau de technicité développé dans la synthèse des nano-objets. Des interactions entre les fullerènes et le nanotube induisent des changements au niveau local des propriétés électroniques du nanotube [58]. Ces résultats sont particulièrement prometteurs pour des applications dans le domaine de la nanoélectronique.

La fonctionnalisation non covalente de nanotubes de carbone par des molécules de porphyrine a été rapportée par plusieurs équipes [59–64]. Les résultats en matière d’interaction nanotube/porphyrine diffèrent d’une étude à l’autre. Guldi *et al.* et Prato *et al.* sont à l’origine de plusieurs travaux sur les composés nanotube/chromophore dans le contexte du photovoltaïque. La caractérisation de ces composés est principalement axée sur les modifications des propriétés optiques des molécules organiques, pas sur celles des nanotubes. Le couplage nanotube/chromophore se traduit par l’observation d’un transfert de charge ou d’énergie [59].

1.3 Notre stratégie

Nous avons vu que la fonctionnalisation covalente est efficace, mais elle induit de nombreux défauts qui ont pour effet une perte de mobilité des porteurs. Or ceci rend difficile une application éventuelle dans le domaine photovoltaïque. D'un autre côté, la fonctionnalisation non covalente préserve les propriétés de nanotubes, mais s'avère difficile à contrôler et donne des composés peu stables. Cet inconvénient rend quasiment impossible l'étude d'un même échantillon sur une longue période et empêche une approche quantitative du taux de fonctionnalisation.

Pour remédier à ce problème, nous avons décidé d'améliorer la fonctionnalisation non covalente en incluant les composés à l'intérieur de micelles. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les suspensions micellaires sont une des meilleures techniques pour solubiliser les nanotubes et garder des solutions stables. Elles permettent aussi d'homogénéiser les échantillons ce qui est crucial pour mener à bien une étude quantitative. L'utilisation d'une même solution "mère" de nanotubes que l'on subdivise permet de disposer de solutions avec une concentration identique de nanotube. Ceci nous permettra de faire des études quantitatives. Pour ces multiples raisons, nous avons décidé d'utiliser des suspensions de nanotubes comme matériau de départ pour la fonctionnalisation non covalente, puis d'inclure les molécules de porphyrine à l'intérieur des micelles. L'état final de ce processus est représenté schématiquement Figure 2.4. Elle présente un nanotube (noir) couvert de molécules organiques (rouge). Ce composé est entouré de molécules de surfactant formant une micelle, contenue dans l'eau.

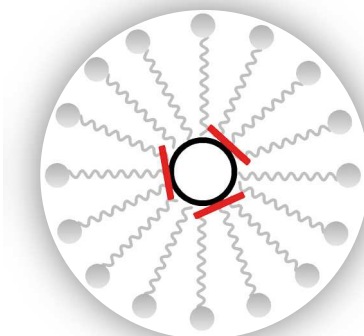


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de notre stratégie de fonctionnalisation. Les molécules de chromophore (bâtons rouges) sont collées à la surface du nanotube (cercle noir). Le tout est entouré par une micelle de surfactant, elle-même contenue dans l'eau.

La principale difficulté de cette approche est que les molécules de chromophore hydrophobes doivent diffuser dans l'eau pour atteindre le noyau de la micelle. Le fait de gagner en stabilité est évidemment un atout en vue d'une application, mais c'est aussi pour nous la possibilité de mener des études plus complexes sur ce type d'échantillon.

Dans la suite de ce chapitre, nous expliquerons les détails de cette méthode originale et nous montrerons qu'il est possible de contrôler la fonctionnalisation non covalente.

2 Preuves de la fonctionnalisation

La synthèse d'une solution de complexes nanotube/porphyrine peut s'énoncer de façon simple : mélanger une suspension micellaire de nanotubes dans l'eau avec une solution de molécules dans un solvant organique. Toutefois, cette fonctionnalisation ne réussit que lorsque les bonnes conditions sont réunies. Rappelons que les molécules hydrophobes doivent diffuser dans l'eau avant d'atteindre le noyau de la micelle. La mise en place du protocole de fonctionnalisation et son optimisation ont nécessité plusieurs mois de travail.

Dans cette section, nous détaillerons le protocole expérimental permettant d'obtenir des composés nanotube/porphyrine, puis nous montrerons les signatures d'une fonctionnalisation réussie via des mesures d'absorption optique et de photoluminescence.

2.1 Protocole expérimental

En résumé, la réalisation d'une suspension micellaire de nanotubes constitue la première étape. Cette solution est ensuite mélangée avec une solution de porphyrine dans du dichlorométhane pour obtenir une solution de composés nanotube/porphyrine en micelles. Une photographie des ces différentes solutions est présentée Figure 2.5 avec de gauche à droite : les nanotubes, les molécules de porphyrine et les composés nanotube/porphyrine.



FIGURE 2.5 – De gauche à droite : nanotubes de carbone en micelles, porphyrine en solution dans du dichlorométhane, composés nanotube/porphyrine en micelles. La solution de droite est obtenue en mélangeant les deux solutions de gauche, dans les conditions adéquates.

La première étape consiste en la réalisation d'une suspension micellaire de nanotubes. Les nanotubes sous forme de poudre sont ajoutés à une solution tampon

de pH égal à 8 (Normadose Buffer, 10^{-2} M, Prolabo, $H_2BO_3 - NaOH - HCl$) contenant du sodium cholate (Sigma-Aldrich) à 2 % en masse. La concentration en nanotubes de la solution à ce stade est de $0,15 \text{ mg.mL}^{-1}$. Le seul ajout de surfactant ne suffit pas à disperser les nanotubes, il faut pour cela utiliser des ultrasons. 1 h 30 au doigt à ultrasons est nécessaire pour casser les fagots et disperser les nanotubes. Le flacon est placé dans un bain à 1°C pour compenser la chaleur produite par les ultrasons. Toutefois, l'utilisation des ultrasons ne doit pas être abusive, car ils ont pour effet de casser les nanotubes [65]. Afin, de retirer les fagots de nanotubes qui n'auraient pas été dispersés par la sonication, une étape d'ultracentrifugation est nécessaire. Les nanotubes sont centrifugés pendant 1 h à 120 000 g, le surnageant est ensuite prélevé. On obtient une suspension gris clair de nanotubes individualisés, stable pendant plusieurs mois. La concentration est difficile à évaluer, mais les valeurs de densité optique mesurées sont reproductibles, c'est-à-dire que l'ordre de grandeur du nombre de nanotubes mis en suspension est le même d'une fois sur l'autre. Ce protocole a été optimisé pour mettre en suspension des nanotubes de type CoMoCAT, il n'est pas forcément optimal pour d'autres types de nanotubes.

La deuxième étape est celle de la fonctionnalisation à proprement parler. Il s'agit de mélanger la suspension de nanotubes avec une solution de dichlorométhane (DCM) contenant la porphyrine. Ce solvant organique a été choisi pour trois raisons : c'est un bon solvant de la TPP, il est non miscible dans l'eau et relativement volatile (température d'ébullition : 40°C). La solution est alors composée de deux phases, l'une contient les nanotubes dans l'eau, l'autre les molécules dans le DCM. Pour forcer le mélange des deux phases, cette solution est soumise à des ultrasons de faible puissance (20 % de la puissance nécessaire pour la mise en suspension des nanotubes). Le processus de sonication dure environ 90 min, cette durée correspond au temps pour que tout le DCM soit évaporé. Le flacon est placé dans un bain à 12°C pour compenser la chaleur produite par les ultrasons. Pour des températures inférieures à 12°C , la solution se gélifie, pour une raison que nous ne savons pas expliquer. Pour des températures supérieures à 12°C , le DCM s'évapore trop rapidement et la fonctionnalisation n'a pas lieu. La solution est ensuite centrifugée pendant 10 min à 3000 g. Le surnageant est prélevé, le fond des tubes de centrifugation contiennent un dépôt blanc qui est très probablement de l'excès de surfactant. À la fin de ce processus, une suspension de complexes NT/TPP est obtenue.

2.2 Absorption optique

La mesure du spectre d'absorption d'une solution est la première étape de caractérisation que nous utilisons. L'amplitude et les déplacements des raies d'absorption des différents composants nous permettent d'évaluer le taux de fonctionnalisation. La figure 2.6 présente les spectres d'absorption de la solution de complexes NT/TPP (bleu) et de la suspension micellaire de nanotubes seuls de départ (noir). Les concentrations de nanotubes étant identiques, les densités optiques sont directement comparables. Le spectre des molécules de porphyrine en micelles présenté en gris est divisé par 2,6 pour plus de clarté.

Les nanotubes (courbe noire) présentent des bandes d'absorption vers 1000 nm

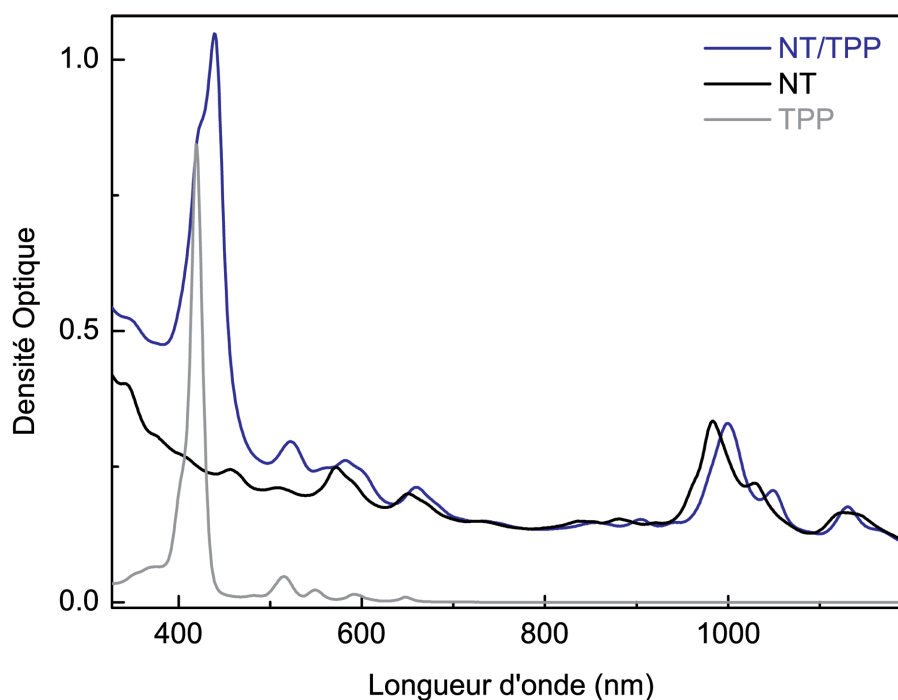


FIGURE 2.6 – Spectres d’absorption d’une solution de complexes NT/TPP (bleu), de la solution de nanotubes correspondante (noir) et d’une solution de TPP en micelles (gris). La densité optique de la TPP a été divisée par 2,6 pour plus de clarté.

et vers 580 nm correspondant aux transitions S_{11} et S_{22} respectivement. La porphyrine en micelle (courbe grise) montre une large bande d’absorption centrée à 420 nm (bande de Soret) et quatre bandes Q de plus faible amplitude, entre 500 et 700 nm. Le spectre des composés nanotube/porphyrine (courbe bleue) présente un certain nombre de différences par rapport aux deux spectres précédents. Dans l’infrarouge, la transition S_{11} des nanotubes est décalée vers le rouge de 17 nm. Dans la partie bleue du spectre, la bande de Soret présente un épaulement à 420 nm et un pic additionnel à 438 nm. L’épaulement à 420 nm correspond aux porphyrines restées libres dans la solution. Le pic additionnel est attribué aux molécules de porphyrines collées sur les nanotubes. L’existence de deux composantes dans la bande de Soret montre que la TPP existe sous des formes différentes dans la solution : une partie de la TPP est seule en micelle (420 nm), l’autre partie est accrochée aux nanotubes (438 nm). Finalement, les décalages significatifs à la fois de la transition des S_{11} des nanotubes et de la bande de Soret de la porphyrine sont la preuve que les molécules sont collées sur les nanotubes. Ces décalages sont la signature d’une fonctionnalisation réussie.

On peut aussi noter que l’amplitude de la bande d’absorption des nanotubes est identique, que les nanotubes soient fonctionnalisés ou non. Ceci indique que le processus n’a pas entraîné de perte de nanotubes.

Origine du décalage des transitions excitoniques des nanotubes

Intéressons nous maintenant à l'origine du décalage des transitions des nanotubes. Nous avons vu que les transitions S_{11} subissent un décalage de 17 nm avec la fonctionnalisation. Situées vers 580 nm, les transitions S_{22} sont confondues avec les bandes Q de la porphyrine, il n'est donc pas possible de mesurer directement le décalage de ces transitions. Toutefois, si l'on additionne les valeurs de densité optique des nanotubes seuls et de la porphyrine seule, et que l'on applique un décalage global de 18 nm vers le rouge, on retrouve le spectre des NT/TPP dans la gamme 500-700 nm. On peut donc supposer que les transitions S_{22} des nanotubes sont elles aussi décalées vers le rouge du même ordre de grandeur que les transitions S_{11} . Nous attribuons ces décalages à une modification de l'environnement proche des nanotubes. La présence des molécules provoque un changement de la constante diélectrique vue par les porteurs dans les nanotubes. Cette variation de la constante diélectrique entraîne un effet d'écrantage qui a pour conséquence un décalage vers le rouge des transitions des nanotubes. Ce point sera détaillé dans le chapitre suivant.

Origine du décalage de la bande de Soret des molécules de porphyrine

Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine du déplacement vers le rouge de 18 nm de la bande de Soret : la protonation, les agrégats ou un aplanissement de la molécule. Nous allons détailler ces trois possibilités ci-dessous.

- Comme le montre l'étude menée par Hasobe *et al.* [66], la protonation induit un déplacement de 20 nm vers le rouge de la bande de Soret de la TPP, valeur proche de la notre. Or pour qu'il y ait protonation, les molécules doivent se trouver dans un milieu au pH inférieur au pK_a de la molécule. Dans notre cas, la solution contenant la molécule est une solution tampon de pH égale à 8 et le pK_a de la porphyrine est proche de 5. Une réaction de protonation ne peut donc pas se produire dans ces conditions.
- Les molécules comme la porphyrine ont tendance à former des agrégats J ou H en solution à cause des forces intermoléculaires de type Van der Waals. Les agrégats H sont constitués d'une superposition de molécules alors que dans les agrégats J, les molécules sont côte à côte. Le couplage dipolaire entre les molécules entraîne des déplacements des bandes d'absorption par rapport au monomère. La signature des agrégats H étant un décalage vers le bleu, ils ne peuvent pas expliquer nos mesures. Les agrégats J quant à eux, présentent un décalage vers le rouge du même ordre de grandeur que celui que nous observons. Toutefois, il est peu probable que ces agrégats se forment dans nos solutions de complexes pour deux raisons. La première raison vient du fait que les agrégats J ne se forment qu'en milieu acide [66,67]. Cette question a été approfondie au cours de l'étude des complexes nanotube/TPPS hydrosoluble [68]. Magadur *et al.* ont essayé de créer des agrégats J en augmentant la concentration de TPPS. Ce test a été réalisé dans la solution tampon de pH égale à 8 et en milieu acide. Les résultats montrent que des agrégats apparaissent uniquement en milieu acide et non dans la solution tampon, et ce pour

des concentrations identiques. La seconde raison pour laquelle il est peu probable d'observer des agrégats est liée à la quantité élevée de surfactant. Nous avons voulu savoir si dans nos conditions, il pouvait y avoir plusieurs molécules par micelles qui pourraient éventuellement s'agréger. La concentration micellaire critique d'un surfactant (cmc) est la concentration en dessous de laquelle les molécules ne sont pas assez nombreuses pour former de micelles. La cmc du sodium cholate est de 0,6 % en masse, or nos suspensions sont faites avec une quantité de 2 % en masse. Nous avons calculé que dans ces conditions de concentration, les suspensions sont composées de 10^{19} micelles pour 10^{17} molécules de porphyrine. Le nombre de micelles étant deux ordres de grandeur plus élevé, il est peu probable que deux molécules s'agrègent. Ceci rajoute au fait que le décalage que nous observons n'est pas dû à des agrégats de porphyrines.

- Un décalage de la bande de Soret vers le rouge a été observé lorsque des molécules de porphyrine sont déposées sur un substrat [69]. Ce décalage d'une valeur de 31 nm est attribué à un aplatissement de la molécule en lien avec une plus grande interaction avec le substrat. Rappelons que la molécule de porphyrine n'est pas plane, les quatre groupes phényles sont à 70° du macrocycle central lorsque la molécule est libre en solution. Chernia *et al.* [69] ont calculé qu'une rotation de 30° des phényles entraîne un décalage de la bande de Soret de 30 nm. Nous pensons que la rotation de ces phényles tendant à réduire l'angle diédral peut aussi subvenir lors de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Du point de vue de la molécule, l'interaction avec un nanotube de diamètre comparable nécessite moins de rotation des cycles qu'avec une surface plane. Ceci permet d'expliquer que le décalage de la bande de Soret est moins important dans notre cas. Une façon de consolider cette hypothèse serait de fonctionnaliser des nanotubes de plus gros diamètre. On pourrait s'attendre à une rotation des phényles plus grande, qui aurait comme signature un plus grand déplacement de la bande de Soret (voir résultats préliminaires au paragraphe 7.1).

En conclusion, nous expliquons ce décalage de 18 nm par un changement de conformation de la molécule lorsqu'elle interagit avec le nanotube.

2.3 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique très puissante pour caractériser les matériaux semi-conducteurs. La luminescence des nanotubes est très sensible aux modifications de leurs propriétés électroniques. C'est également une sonde précise des modifications de l'environnement du nanotube. La comparaison d'un spectre de composés NT/TPP avec celui de la solution mère de nanotubes va permettre de sonder les modifications engendrées par la fonctionnalisation sur la structure électronique des nanotubes. Les mesures de PL vont montrer dans quelle mesure les propriétés de luminescence des nanotubes ont été affectées par la présence des molécules.

La figure 2.7 présente les spectres de PL des nanotubes fonctionnalisés (bleu) et

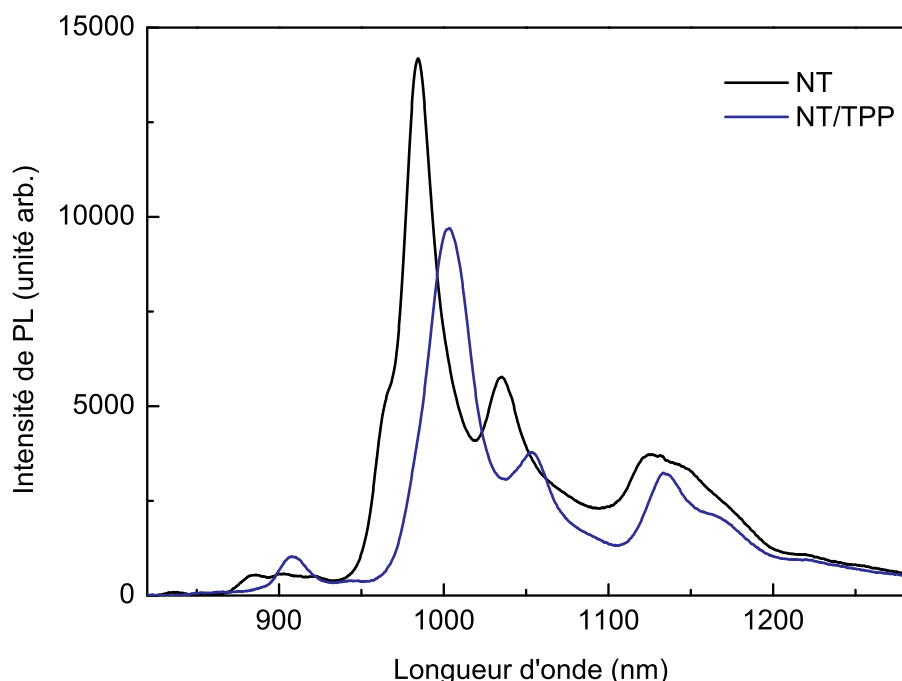


FIGURE 2.7 – Spectres de PL d’une solution de composés NT/TPP (courbe bleue) et de la solution de NT correspondante (courbe noire). Ces spectres ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales. Longueur d’onde d’excitation 532 nm. Puissance $0,6 \text{ kW/cm}^2$. Temps de pose 0,5 s.

de la solution mère de nanotubes correspondante (noir). On constate que les nanotubes fonctionnalisés sont toujours luminescents et que le spectre présente la même forme que celui des nanotubes seuls. Ceci indique que les propriétés électroniques des nanotubes sont très peu perturbées par le procédé de fonctionnalisation. L’intensité intégrée sur tout le spectre montre que 74 % de la luminescence est conservée malgré la fonctionnalisation. Ce résultat est sans commune mesure avec ce qui peut être observé en fonctionnalisation covalente, à savoir une perte totale de la luminescence [70]. Toutefois, nous sommes forcés de constater une diminution du signal de PL après la fonctionnalisation. Il est difficile de définir précisément son origine, mais plusieurs hypothèses peuvent être proposées. Il peut y avoir une légère perte de nanotubes pendant la synthèse, particulièrement pendant l’étape de centrifugation. Lorsqu’il existe, cet effet est visible sur les spectres d’absorption. La sonication utilisée pour mélanger les phases est connue pour casser les nanotubes et altérer leurs propriétés de luminescence. Enfin, la diminution du signal mesuré pourrait éventuellement venir d’un changement des conditions d’excitation dû à un décalage de la résonance S_{22} des nanotubes lors de la fonctionnalisation. Nous avons réalisé des mesures de PLE (Excitation de la PL), que nous présenterons au chapitre 3 et qui montrent une diminution du signal même pour une excitation en résonance avec la transition S_{22} décalée. Une autre possibilité pourrait expliquer cette diminution. Nous savons qu’avec un rendement de luminescence proche du pour cent, les

nanotubes de carbone sont des objets dans lesquels les processus non radiatifs sont largement majoritaires. On peut imaginer que les molécules de porphyrine collées sur les nanotubes modifient la mobilité des excitons. Or, les processus non radiatifs étant dominants, une modification même minime de la mobilité des excitons entraîne une augmentation des recombinaisons non radiatives et donc une diminution du signal de PL. En réalité, la diminution du signal de PL est sûrement une combinaison de ces différentes explications.

Le spectre d'émission des nanotubes fonctionnalisés subit un important décalage vers le rouge d'environ 20 nm, ce décalage est cohérent avec les mesures d'absorption. Le fait que toutes les bandes d'émission soient décalées laisse penser que la fonctionnalisation est efficace pour toutes les chiralités. Une étude plus précise de ces spectres de PL montre qu'il ne s'agit pas d'un décalage en bloc vers le rouge, mais que les décalages varient de quelques nanomètres d'un pic d'émission à l'autre. On constate notamment que l'épaule observée à 965 nm dans le spectre de référence est absente, il est possible qu'il soit plus décalé que le pic principal vers 1000 nm et donc que ces deux émissions soient superposées. Ces différences dans les décalages des raies laissent penser que la porphyrine ne s'arrange pas de la même manière selon les chiralités. Il est en effet probable, du point de vue de l'encombrement stérique, que la répartition des molécules ne soit pas la même pour des nanotubes de diamètre différent. Une étude portée sur un plus grand nombre de chiralités est nécessaire pour répondre à cette question, elle sera détaillée dans le chapitre 3.

3 Contrôle du taux de fonctionnalisation

Les mesures d'absorption optique et de luminescence présentent plusieurs signatures de la formation de complexes NT/TPP et montrent que les propriétés optiques des nanotubes ont été conservées. Comme nous l'avons déjà dit dans l'introduction, le contrôle du π -stacking est difficile du fait de la faiblesse des interactions et constitue un vrai enjeu que ce soit pour les applications ou pour une étude fondamentale. Le contrôle du taux de fonctionnalisation est donc un vrai challenge.

3.1 Évolution en fonction de la concentration de porphyrine

La Figure 2.8 montre l'évolution de l'absorption pour des solutions de différentes concentrations de TPP. Ces quatre solutions ont été faites à partir de la même solution mère de nanotubes et avec un volume de solvant constant. Pour les comparer, elles ont été décalées verticalement pour se superposer au bas de la bande de Soret (490 nm). Cette opération revient à soustraire le fond de diffusion. Logiquement, l'amplitude de la bande de Soret augmente avec la quantité de porphyrine. Si l'on examine plus en détail l'évolution des deux composantes, on voit que pour de faibles concentrations de TPP (les deux courbes grises), la bande à 438 nm attribuée à la porphyrine en interaction avec les nanotubes est prédominante par rapport à la bande à 420 nm attribuée à la TPP libre. Pour une quantité de TPP plus élevée (courbe violette), les deux bandes ont la même amplitude. Et enfin, pour une quantité encore plus élevée, la bande à 420 nm devient prédominante (courbe rouge).

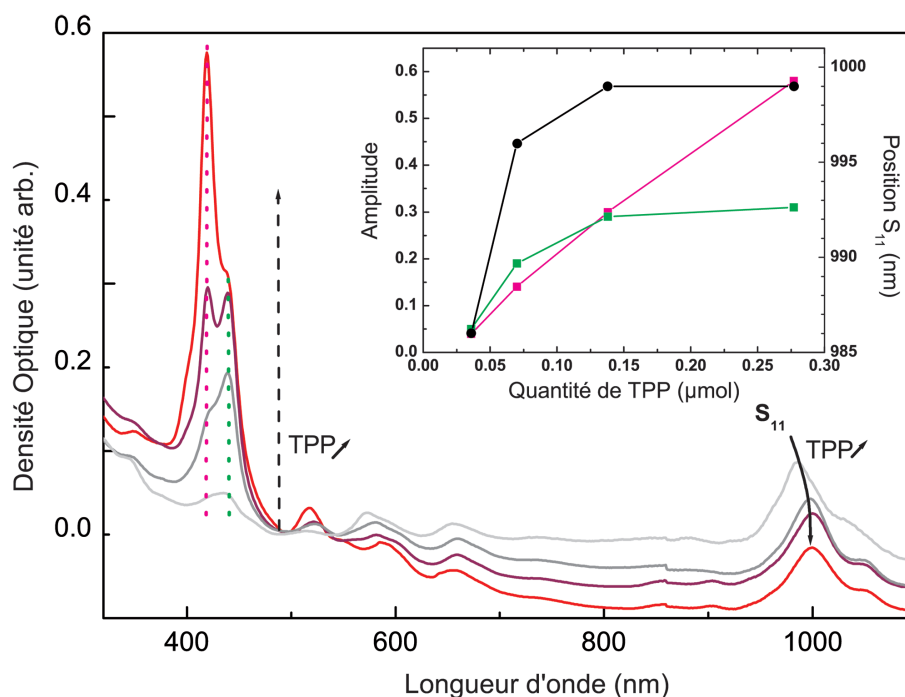


FIGURE 2.8 – Spectres d’absorption de solutions de NT/TPP pour différentes quantités de porphyrine. Le rapport initial de volume solvant organique/eau est fixé à 34 %. Quantité de TPP : 0,04 μmol (gris clair), 0,07 μmol (gris), 0,14 μmol (violet) et 0,28 μmol (rouge). Temps de sonication : 120 min. Les courbes sont translatées verticalement pour les superposer à 490 nm. Insert : Amplitude des bandes à 420 nm (rose) et 438 nm (vert) et décalage de la bande S_{11} (noir) en fonction de la quantité de porphyrine.

La figure en insert représente la valeur de l’amplitude de la bande à 420 nm (rose) et celle à 438 nm (vert) en fonction de la quantité de TPP. L’amplitude de la bande à 438 nm augmente puis atteint un plateau à partir de 0,14 μmol environ, alors que l’amplitude de la bande à 420 nm augmente de façon quasi linéaire. Avec l’augmentation de la TPP, on assiste à la saturation de la bande des molécules collées sur les nanotubes et une augmentation régulière des molécules libres en micelles.

Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante : les molécules de porphyrine se collent préférentiellement sur les nanotubes. Ceci explique que pour de faibles quantités de porphyrine, le pic à 438 nm soit prédominant. Pour des quantités de TPP supérieures à 0,14 μmol , les molécules ne peuvent plus se coller sur les nanotubes, celles qui restent en excès se mettent en micelles. En réalité, il y a toujours de la porphyrine libre dans nos solutions. Ceci vient du fait que le nombre de micelles vides est important, à cause de la quantité de surfactant nécessaire à la mise en suspension des nanotubes.

Le décalage de la bande S_{11} des nanotubes est une autre manière d’évaluer la fonctionnalisation. Sur la courbe gris clair, la position de la transition S_{11} est iden-

tique à celle de la solution de nanotubes seuls (986 nm). Lorsqu'on augmente la quantité de TPP, le pic se décale vers le rouge. Avec l'augmentation de la TPP, on passe d'une solution où la majorité des nanotubes ne sont pas fonctionnalisés à une solution où la majorité des nanotubes sont recouverts de porphyrine. La courbe noire en insert représente le déplacement de la bande S_{11} en fonction de la quantité de TPP. La courbe augmente puis atteint un plateau à partir de 0,14 μmol environ. Un fait remarquable est que la saturation du déplacement de la transition des nanotubes et de l'amplitude des porphyrines collées intervient pour la même quantité de TPP. Il y a donc bien un seuil de saturation situé vers 0,14 μmol au-delà duquel les nanotubes sont entièrement recouverts de porphyrine. Pour une quantité de TPP proche de ce seuil, on estime que le taux de couverture des nanotubes est proche de 1.

On pourrait imaginer qu'une fois les nanotubes entièrement recouverts, les molécules de TPP continuent à rentrer dans les micelles des nanotubes pour former des empilements. Or la saturation de la bande de TPP collée sur les nanotubes et la croissance régulière de la bande des molécules libres lorsque la quantité de TPP augmente rend ce scénario peu probable. D'autre part, aucune signature spectrale correspondant à de tels agrégats n'est visible aux concentrations où nous avons travaillé.

Cette étude en fonction de la concentration montre qu'il est possible de contrôler le taux de fonctionnalisation des nanotubes même dans le cas du π -stacking. La clé de ce contrôle est l'utilisation d'une suspension micellaire de nanotubes comme matériau de départ. D'une part, elle permet de garder des solutions stables et homogènes. D'autre part, l'utilisation de la même solution mère pour ces quatre solutions permet de travailler avec un nombre de nanotubes constant et ainsi d'évaluer quantitativement le taux de fonctionnalisation.

3.2 Évolution en fonction du temps de sonication

Le temps de sonication est aussi un paramètre permettant de contrôler le taux de fonctionnalisation. Il est toutefois moins décisif que la concentration de TPP. La Figure 2.9 montre l'évolution de l'absorption d'une solution de composés NT/TPP au cours de l'étape de sonication. Avec 0,28 μmol de TPP, cette solution présente un excès de porphyrine. Le rapport de volume solvant/eau est de 34 %. La courbe noire a été acquise au bout de 30 min de sonication. Le spectre est tout à fait semblable à la solution mère de nanotubes. La bande de Soret n'est pas visible, car les molécules de porphyrines sont encore dans la phase de solvant organique non prélevée pour la mesure d'absorption. Il n'y a donc aucune trace de fonctionnalisation. Au bout de 60 min (courbe grise), les deux signatures de la fonctionnalisation sont présentes : la bande des nanotubes est décalée vers le rouge et la bande de Soret est apparue avec un pic principal à 438 nm. Cette évolution montre que la bande ne subit pas un décalage progressif, mais que la composante à 438 nm existe dès le début de la fonctionnalisation. Ceci montre à nouveau que les porphyrines se collent d'abord sur les nanotubes. La courbe bleue correspond à 90 min de sonication, on note que les deux composantes de la bande de Soret ont augmenté. Au-delà de 120 min (courbe cyan), la composante à 438 nm n'augmente plus, seule la composante à 420 nm

continue d'augmenter, ce qui est normal si l'on garde en tête la quantité élevée de TPP mise en solution.

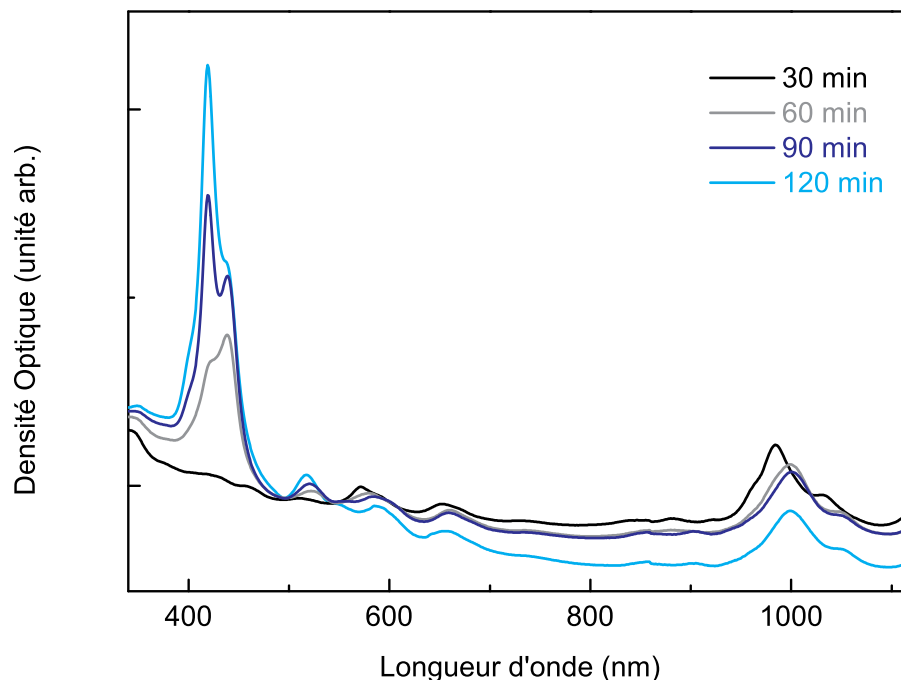


FIGURE 2.9 – Évolution du taux fonctionnalisation au cours de la synthèse. Spectres d'absorption d'une solution de NT/TPP pour différents temps de sonication : 30 min (noir), 60 min (gris), 90 min (bleu), 120 min (cyan). Quantité de TPP : $0,28 \mu\text{mol}$ (excès). Rapport de volume solvant/eau : 34 %. Les courbes sont translatées verticalement pour les superposer à 490 nm.

Comme nous l'avons vu au cours de l'expérience précédente, cette étude montre que les molécules de TPP vont s'inclure préférentiellement dans les micelles contenant les nanotubes. On constate aussi qu'aux alentours de 90 min de sonication la majorité des nanotubes sont fonctionnalisés. Il s'agit du temps de sonication optimal pour la réalisation de composés NT/TPP.

Le problème de la porphyrine libre en excès

Comme on peut le voir sur la plupart des spectres, une quantité significative de porphyrine libre est toujours présente. L'optimisation de certains paramètres comme la concentration de TPP ou le temps de sonication ne permettent pas de réduire significativement la proportion de molécules en micelles. Nous avons alors essayé de les retirer après le processus de fonctionnalisation. Différentes techniques ont été testées avec plus ou moins de succès : centrifugation, filtration, tri par la méthode DGU (Density Gradient Ultracentrifugation), diminution de la concentration de surfactant. Mais aucune ne permet réellement d'enlever la porphyrine libre en gardant le taux de fonctionnalisation intacte. La technique de tri par chromatographie ou

encore la dialyse sont d'autres pistes envisagées pour continuer dans cette voie.

4 Stabilité et reproductibilité

4.1 Stabilité

La question de la stabilité est cruciale pour la suite de l'étude des composés NT/TPP. Une étude menée avant cette thèse [68] concernait la fonctionnalisation de nanotube avec de la TPPS. Cette porphyrine hydrosoluble pouvait se coller sur les nanotubes, mais la stabilité de ces solutions ne dépassait pas quelques jours. Cette nouvelle méthode basée sur le gonflement de la micelle nous permet en plus de contrôler le taux de fonctionnalisation, d'avoir des solutions stables pendant plusieurs mois.

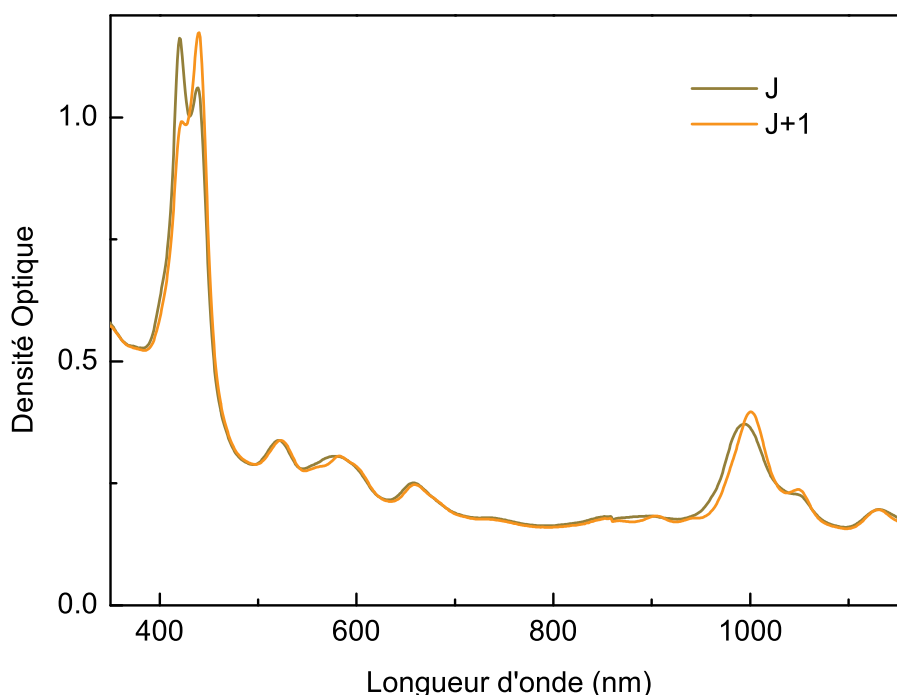


FIGURE 2.10 – Mise à l'équilibre d'une suspension de NT/TPP. Spectres d'absorption acquis le jour de la synthèse (marron) et le lendemain (orange). Rapport de volume solvant/eau 13 %. Quantité de TPP : $0,14 \mu\text{mol}$.

L'étape de centrifugation est nécessaire à la bonne conservation des composés. Sans cette étape, les solutions ont tendance à flocculer au bout d'une semaine. Les spectres d'absorption et de PL étant identiques avant et après l'étape de centrifugation, elle ne change pas les propriétés optiques des composés. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'étape de centrifugation permet principalement de retirer le sur-

factant en excès et peut-être aussi de faire évaporer les restes de DCM.

Nous avons aussi constaté que la solution continuait d'évoluer pendant les 24h suivant la fonctionnalisation. La Figure 2.10 montre le spectre d'absorption de composés NT/TPP acquis le jour de la synthèse (marron) et le lendemain (orange). La courbe marron montre qu'à la fin de la sonication la bande à 420 nm est légèrement prédominante. Le jour suivant la sonication (courbe orange), la bande à 420 nm diminue au profit de celle à 438 nm. La solution évolue dans le sens d'une diminution de la composante des TPP libres et d'une augmentation de la TPP collée sur les nanotubes. Il s'agit probablement d'une mise à l'équilibre de la solution dans les heures qui suivent la sonication. Cette évolution est une autre preuve que les molécules se collent préférentiellement sur les nanotubes.

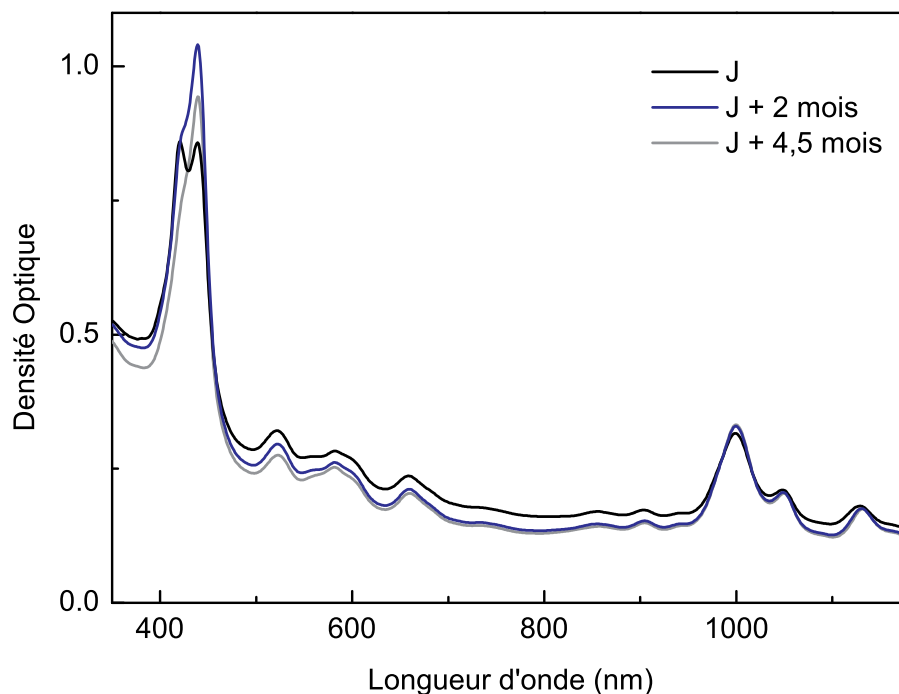


FIGURE 2.11 – Évolution d'une suspension de NT/TPP au cours du temps. Spectres d'absorption acquis le jour de la synthèse (noir), 2 mois après la synthèse (bleu), 4,5 mois après la synthèse (gris). Rapport de volume solvant/eau 13 %. Quantité de TPP : 0,14 μmol .

La question se pose maintenant quant à la stabilité de la solution après la mise en équilibre. La Figure 2.11 montre les spectres d'absorption d'une solution de composés NT/TPP acquis sur une longue durée. La courbe noire a été acquise à la fin de la synthèse, au bout de 120 min de sonication, puis de 10 min de centrifugation. La courbe bleue acquise au bout de 2 mois montre une légère augmentation de la TPP collée sur les nanotubes reflétant la mise à l'équilibre vue au paragraphe précédent. Au bout de 4 mois et demi, une légère diminution des deux composantes de la bande

de Soret peut-être observée (courbe grise).

Sur une période de plusieurs mois, les courbes présentent des modifications mineures au niveau de la bande de Soret et aucun changement de la bande d'absorption des nanotubes n'est visible. On peut estimer que nos solutions sont stables plusieurs mois, ce qui constitue une avancée considérable pour l'étude de ces composés. Il faut aussi noter que le signal de PL est lui aussi stable pendant des mois.

Cette stabilité est obtenue grâce aux micelles qui protègent l'interaction nanotube/porphyrine. Et finalement, la clé de la réussite tient au fait que l'affinité entre nanotube et porphyrine est prédominante parmi toutes les autres configurations. Les différentes configurations peuvent être ordonnées selon leur affinité, de la façon suivante :

$$TPP@NT > TPP@micelles > TPP@eau \quad (2.1)$$

$$TPP@NT > NT@micelles > NT@eau \quad (2.2)$$

Cette stabilité va nous permettre de poursuivre l'étude des composés NT/TPP avec des études plus poussées et nécessitant plus de temps comme l'excitation de la photoluminescence et des mesures de type pompe-sonde que nous présenterons dans le chapitre suivant.

4.2 Reproductibilité

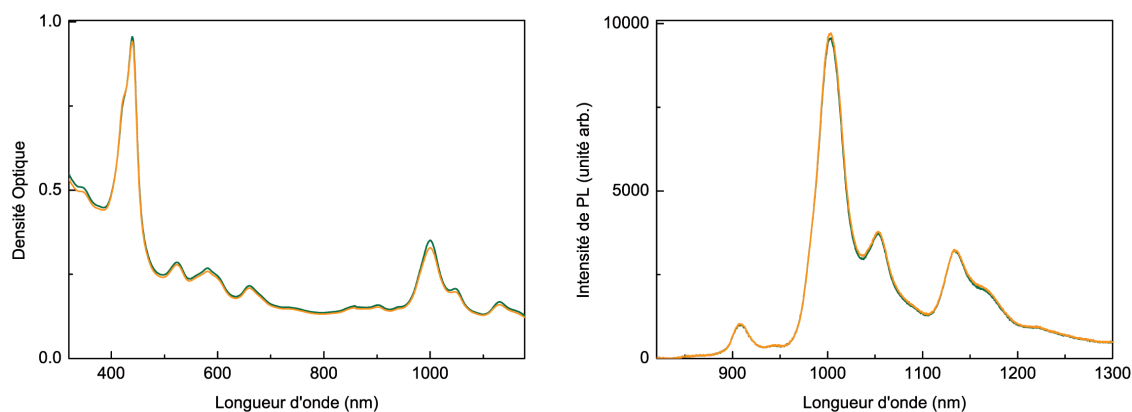


FIGURE 2.12 – Test de reproductibilité. À gauche : Spectres d'absorption. À droite : Spectres de PL. Excitation 532 nm, puissance $0,6 \text{ kW/cm}^2$, temps de pose 0,5 s. Ces spectres ont été mesurés sur deux solutions de complexes NT/TPP obtenues à partir de la même solution mère de nanotubes. Les solutions ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales.

Comme dans tout résultat scientifique, il est nécessaire de connaître jusqu'à quel point la méthode est reproductible. Or avec la fonctionnalisation non covalente, le contrôle en général et la reproductibilité en particulier sont difficiles à obtenir. La Figure 2.12 montre les spectres d'absorption (à gauche) et de photoluminescence (à

droite) de solutions faites dans les mêmes conditions et à partir de la même solution mère de nanotubes. Les spectres sont quasi identiques, la reproductibilité de notre méthode est donc pratiquement parfaite. Ce test de reproductibilité permet à nouveau de souligner le contrôle que nous avons sur la fonctionnalisation qui est rendue possible par l'utilisation de suspensions micellaires.

Nous venons de montrer que la méthode de fonctionnalisation par gonflement de la micelle est reproductible et qu'elle permet d'obtenir des solutions stables pendant des mois.

5 Mécanisme de fonctionnalisation

Une description plus détaillée du mécanisme de fonctionnalisation est nécessaire en vue d'une utilisation plus générale de cette méthode. L'une des principales difficultés de ce procédé est d'inclure les molécules de porphyrine à l'intérieur des micelles de nanotubes préexistantes. Malgré sa non-solubilité dans l'eau, la TPP doit diffuser dans la solution afin de pénétrer à l'intérieur de la micelle. Pour comprendre concrètement ce qui permet à la méthode d'être efficace, nous allons introduire un nouveau paramètre : le rapport de volume DCM/eau. Ce paramètre influençant fortement la fonctionnalisation est relié à la surface d'échange entre les deux phases non miscibles pendant l'étape de sonication.

La Figure 2.13 présente l'absorption de quatre solutions de NT/TPP pour différents rapports de volume DCM/eau. Ces solutions sont obtenues à partir de la même solution mère et contiennent la même quantité de TPP. La courbe bleu clair correspond à une faible quantité de DCM (2 % du volume total). Sur cette courbe, aucune trace de fonctionnalisation n'est visible : ni pic d'absorption de la bande de Soret, ni décalage de la bande S_{11} des nanotubes. Pour un rapport de volume de 7 % (courbe bleue), les bandes à 420 et 438 nm sont visibles, mais de faible amplitude. Si l'on augmente le rapport DCM/eau jusqu'à 13 % puis 27 % (respectivement courbe grise et courbe noire), les deux composantes de la bande de Soret augmentent considérablement et la bande S_{11} est décalée. Rappelons que dans cette étude, la quantité de TPP est la même pour chaque solution. Le taux de fonctionnalisation augmente avec le volume de DCM. Le rôle du solvant organique apparaît alors comme crucial dans le mécanisme de fonctionnalisation.

L'insert représente les amplitudes des bandes à 420 et 438 nm ainsi que la position du maximum de la bande S_{11} en fonction du rapport de volume DCM/eau. L'amplitude des deux composantes de la bande de Soret augmente avec la quantité de solvant organique introduite au départ. De la même manière, la transition S_{11} des nanotubes se décale vers le rouge jusqu'à saturation. L'augmentation de l'amplitude de la bande de Soret et le décalage de l'absorption des nanotubes confirme que le rapport de volume DCM/eau doit être suffisamment élevé pour obtenir la fonctionnalisation des nanotubes. Le seuil de saturation du décalage de la bande S_{11} se situe vers 13 %. On peut en déduire que pour une fonctionnalisation réussie le rapport de volume solvant/eau ne doit pas être en dessous de ce seuil.

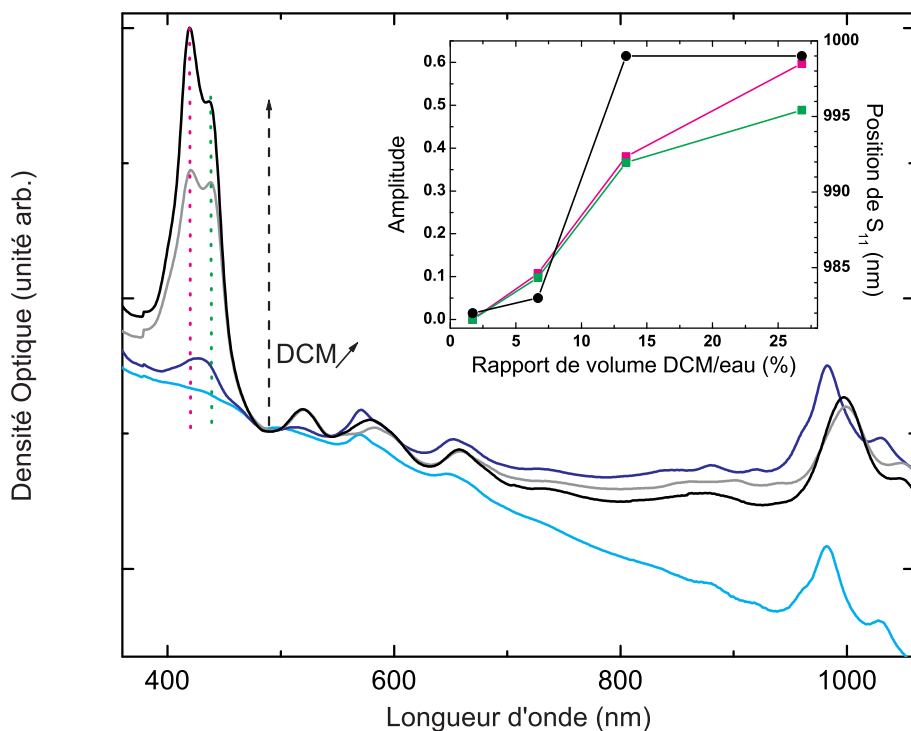


FIGURE 2.13 – Spectres d’absorption de solutions de NT/TPP pour différents rapports de volume DCM/eau : 2 % (bleu clair), 7 % (bleu), 13 % (gris), 27 % (noir). La quantité de TPP est fixée à $0,14 \mu\text{mol}$. Les courbes sont translatées verticalement pour les superposer à 490 nm. Insert : Amplitude des bandes à 420 nm (rose) et 438 nm (vert) et décalage de la bande S_{11} (noir) en fonction du rapport de volume DCM/eau.

Wang *et al.* [71] ont montré que des solvants organiques non miscibles dans l’eau peuvent pénétrer dans la partie hydrophobe de la micelle des nanotubes. Il en résulte un gonflement de la micelle entourant le nanotube. Dans cette étude, différentes suspensions micellaires de nanotubes sont mélangées avec des solvants organiques avec un rapport solvant/eau de 50 %. Ces conditions étant proches des nôtres, il est tout à fait possible d’utiliser leurs conclusions pour expliquer notre mécanisme de fonctionnalisation. Des décalages des raies de luminescence des nanotubes sont interprétés comme l’émission de nanotubes recouverts de solvant. Au bout de plusieurs heures, lorsque le solvant s’est évaporé, les raies d’émission ne sont plus décalées, ce qui montre la réversibilité du processus. Toutefois, les spectres ne sont pas tout à fait identiques : le signal de PL est plus élevé pour certains pics après le gonflement de la micelle et l’évaporation du solvant (voir Figure 2.14). Les auteurs interprètent ce phénomène comme une réorganisation des molécules de surfactant autour du nanotube, lui assurant ainsi une meilleure protection. Cette réorganisation des molécules formant la micelle permet sans doute d’expliquer pourquoi nous retrouvons un reste de surfactant à la fin de la synthèse, au fond des tubes de centrifugation.

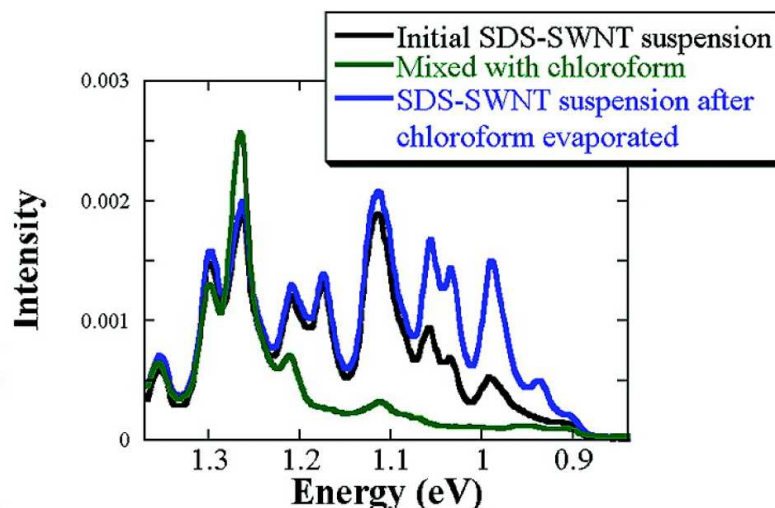


FIGURE 2.14 – Figure extraite de Wang *et al.* [71]. Spectres de PL illustrant les modifications dans l’environnement proche des nanotubes, avant, pendant et après la présence de chloroforme dans la micelle.

L’étude menée par Wang *et al.* permet d’expliquer l’importance du DCM dans notre méthode de fonctionnalisation. Lorsque nous mélangeons nos suspensions de nanotubes avec les solutions de TPP, le DCM non miscible dans l’eau gonfle la partie hydrophobe des micelles de sodium cholate et agit comme un vecteur pour les molécules de porphyrine. Ce mécanisme est représenté schématiquement sur la Figure 2.15. L’étape *n° 1* montre la solution de départ : un nanotube entouré de molécules de surfactant formant une micelle. Après l’incorporation du DCM contenant la TPP dans cette suspension, le DCM gonfle la micelle et apporte les molécules au plus près de la surface des nanotubes, facilitant leur interaction (étape *n° 2*). Le DCM étant volatil, il disparaît en laissant la porphyrine collée sur le nanotube, le tout entouré par les molécules de surfactant (étape *n° 3*). Nous ne connaissons pas précisément le mécanisme qui entraîne la disparition du DCM. La notion d’évaporation n’est probablement pas appropriée, car elle implique que le solvant soit en contact avec l’air, ce qui n’est pas le cas. En revanche, nous savons qu’à la fin de la synthèse, il n’y a plus de traces de DCM.

L’utilisation de solvant organique comme vecteur de molécule apparaît comme très efficace et facile à mettre en œuvre. Ce procédé original est très prometteur et peut certainement s’appliquer à la fonctionnalisation de nano-objets en général. Citons par exemple la fonctionnalisation de nanoparticules ou de mono-feuillets de graphène, qui sont tous deux dans domaines en plein essor et avec un large spectre d’applications. Pour rester dans le domaine des nanotubes, une chimie plus complexe pourrait être mise en œuvre à l’intérieur de la micelle, visant par exemple à polymériser les porphyrines. Formant ainsi une gaine autour du nanotube, les risques de défonctionnalisation seraient réduits et les interactions porphyrine/nanotube seraient certainement modifiées.

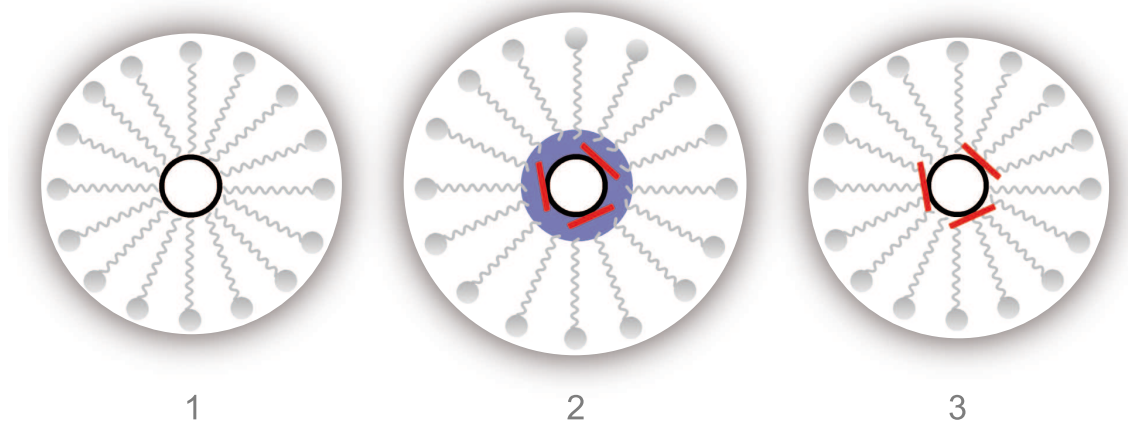


FIGURE 2.15 – Représentation schématique de la méthode de gonflement de la micelle. Étape 1 : le nanotube représenté par le cercle noir est entouré par des molécules de surfactant formant une micelle dans l'eau. L'intérieur de la micelle est hydrophobe, l'extérieur est hydrophile. Étape 2 : Le DCM en bleu gonfle l'intérieur de la micelle, les molécules de TPP (bâtons rouges) sont amenées avec le DCM. Étape 3 : Le DCM a disparu, les molécules de TPP restent sur la surface du nanotube à l'intérieur de la micelle.

6 Composés NT/TPP sous forme solide

Il peut être intéressant de mettre les composés NT/TPP sous forme solide pour plusieurs raisons. Du point de vue des applications, l'utilisation de matériau sous forme solide est un atout. D'un point de vue plus fondamental, pour poursuivre l'étude, il serait intéressant d'étudier les propriétés des composés NT/TPP à basse température. Or, pour réaliser les mesures à des températures cryogéniques, l'échantillon doit être sous forme solide.

6.1 Préparation d'échantillons en phase solide

Il y a plusieurs manières de mettre les composés sous forme solide. La façon de faire qui est sans doute la plus simple est de déposer quelques gouttes de solution sur un substrat et de laisser sécher. Cette technique présente l'avantage de perturber très peu les composés NT/TPP, puisqu'il n'y a pas de traitement particulier. Son inconvénient majeur est que l'étape de séchage entraîne une inhomogénéité du dépôt. Pour remédier à ce problème, une solution aurait pu être d'utiliser la technique de "spin-coating". En revanche, l'eau est loin d'être le meilleur solvant pour cette technique et le résultat n'a pas été satisfaisant.

Toujours dans le but d'améliorer la qualité des dépôts, nous avons réalisé des films de NT/TPP par transfert. Cette technique est très répandue dans la communauté des nanotubes [72], notamment dans des systèmes de types biocapteur, transistor à effet de champ, capteur de gaz [73, 74]. Sa mise en œuvre pour la réalisation de films avec les composés NT/TPP a dû être adaptée pour conserver l'interaction porphyrine/nanotube. La première étape consiste en la filtration de 1 mL de solution avec

un filtre de nitrocellulose dont les pores font $0,2\ \mu\text{m}$. Une fois sec, le film est transféré sur une lame de verre en dissolvant le filtre. Habituellement, on utilise l'acétone pour dissoudre les filtres ; or l'acétone est aussi un bon solvant de la porphyrine ce qui a pour effet de défonctionnaliser les nanotubes. Nous avons alors réalisé plusieurs essais avant de trouver le solvant qui dissout efficacement le filtre tout en préservant la fonctionnalisation des nanotubes. Finalement, l'acétonitrile apparaît comme le meilleur choix.

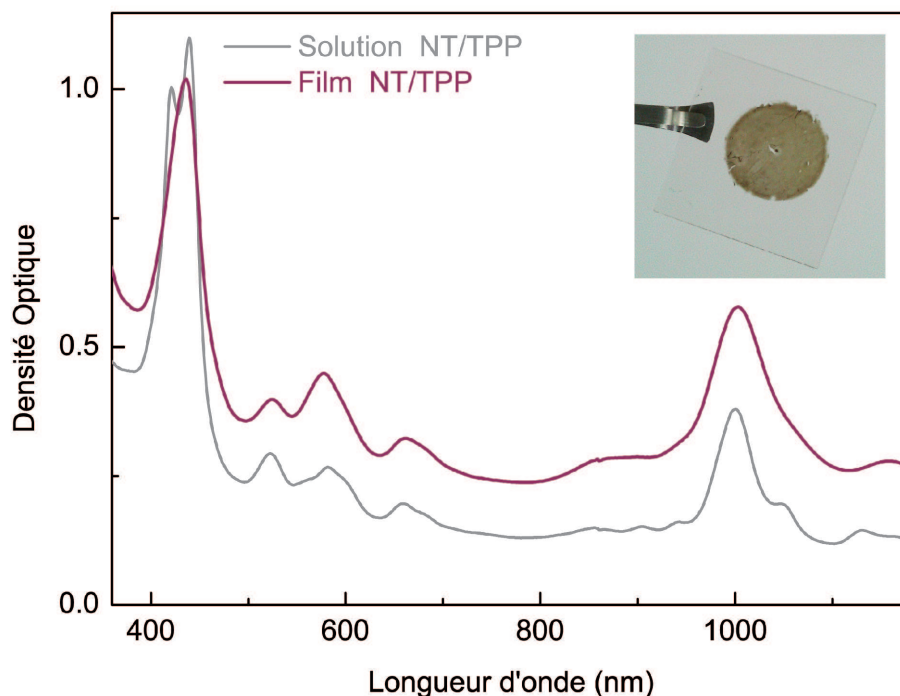


FIGURE 2.16 – Spectres d’absorption d’un film de composés NT/TPP (violet) et de la solution utilisée pour faire ce film (gris). Insert : photographie du film déposé sur une lame de quartz.

La Figure 2.16 montre en insert une photographie du film transféré sur une lame de quartz ainsi que les spectres d’absorption du film de composés NT/TPP (violet) et de la solution à l’origine de ce film (gris). Le fond d’absorption est différent, car le film est plus concentré que la solution. On constate que la proportion porphyrine/nanotube est très proche de celle de la solution de départ. On ne distingue plus les deux composantes de la bande de Soret, mais un seul pic centré à 436 nm. La bande d’absorption des nanotubes vers 1000 nm est élargie. La comparaison de ces deux spectres montre des modifications mineures des transitions des composés induites probablement par des effets de contraintes. Au vu de ces spectres d’absorption, la fonctionnalisation semble être conservée au sein du film. Nous verrons dans le chapitre suivant que les propriétés de photoluminescence des composés NT/TPP sont conservées en phase solide.

6.2 Caractérisation structurale

Les échantillons ont été caractérisés par trois techniques de microscopie. Avec un diamètre moyen de 0,8 nm, les nanotubes de type CoMoCAT sont difficiles à imager.

Dans le cadre d'une collaboration avec l'ONERA, nous avons pu caractériser nos échantillons au microscope électronique en transmission (TEM). Il s'agit d'un outil très puissant pour l'étude de la structure des nanotubes de carbone. Le microscope peut être couplé à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) qui indique les éléments chimiques présents dans une zone choisie de l'échantillon. L'échantillon doit être préparé spécifiquement pour une étude TEM. Nous avons déposé quelques microlitres d'une solution de NT/TPP diluée sur une grille TEM recouverte d'une peau de carbone. La grille est ensuite rincée pour enlever la majorité du surfactant. La Figure 2.17 montre les données récoltées sur l'échantillon ainsi préparé. L'image a) est une image TEM de haute résolution d'une zone contenant des nanotubes. Incorporé dans le reste de surfactant, il est difficile de distinguer le contraste des nanotubes. Toutefois, les flèches indiquent plusieurs zones montrant des lignes droites espacées d'environ 1 nm (comme dans l'insert), que l'on attribue aux nanotubes [75]. Une analyse EELS a été effectuée sur cette zone mesurant 75x75 nm ; le spectre est présenté sur la Figure 2.17 c). Il montre un pic à 400 eV typiquement attribué au seuil K de l'azote ayant pour origine des transitions électroniques des niveaux de cœur vers des états de conduction inoccupés. Ceci indique la présence d'azote dans la zone analysée, or cet élément n'est jamais observé dans les nanotubes de carbone. Une analyse plus fine de ce pic d'absorption permet de distinguer deux pics à 397 eV et 400 eV correspondants respectivement aux pics π^* et σ^* . Ces structures sont attribuées à l'élément azote lié à des atomes de carbone en configuration sp^2 , ce qui est le cas dans la molécule de TPP. Puisque dans cet échantillon, il n'y a pas d'autre composant pouvant contenir de l'azote, cette bande est interprétée comme la signature des molécules de porphyrine. Nous pouvons en déduire que la porphyrine est détectée dans les zones contenant des nanotubes.

La Figure 2.17 b) présente une image TEM à plus faible grossissement d'une zone typique de l'échantillon. On y voit des faisceaux de nanotubes suivant la trame de la peau de carbone. On constate aussi la présence de taches sombres de forme géométrique et de différentes tailles allant jusqu'à 500 nm. Nous avons constaté que ces amas résistaient mal au faisceau électronique. Il est très probable qu'il s'agisse d'amas de porphyrine.

L'image 2.18 a été acquise au microscope électronique à balayage (MEB) par Joseph Lautru à l'Institut D'Alembert de l'ENS Cachan. Elle présente des amas de forme parallélépipédique que nous avons déjà observés dans l'image TEM (Figure 2.17). Le fait que ces amas soient facettés laisse penser qu'il s'agisse de microcristaux de porphyrine. Il est difficile de connaître le moment précis où ces cristaux se sont formés ; il est peu probable qu'ils soient présents dans les solutions (pas de traces d'agrégats, surfactant en excès), en revanche il est possible qu'ils se forment pendant l'étape de séchage du dépôt lorsque les micelles se "décomposent". La résolution du microscope utilisé ne nous a pas permis d'imager correctement les nanotubes de carbone.

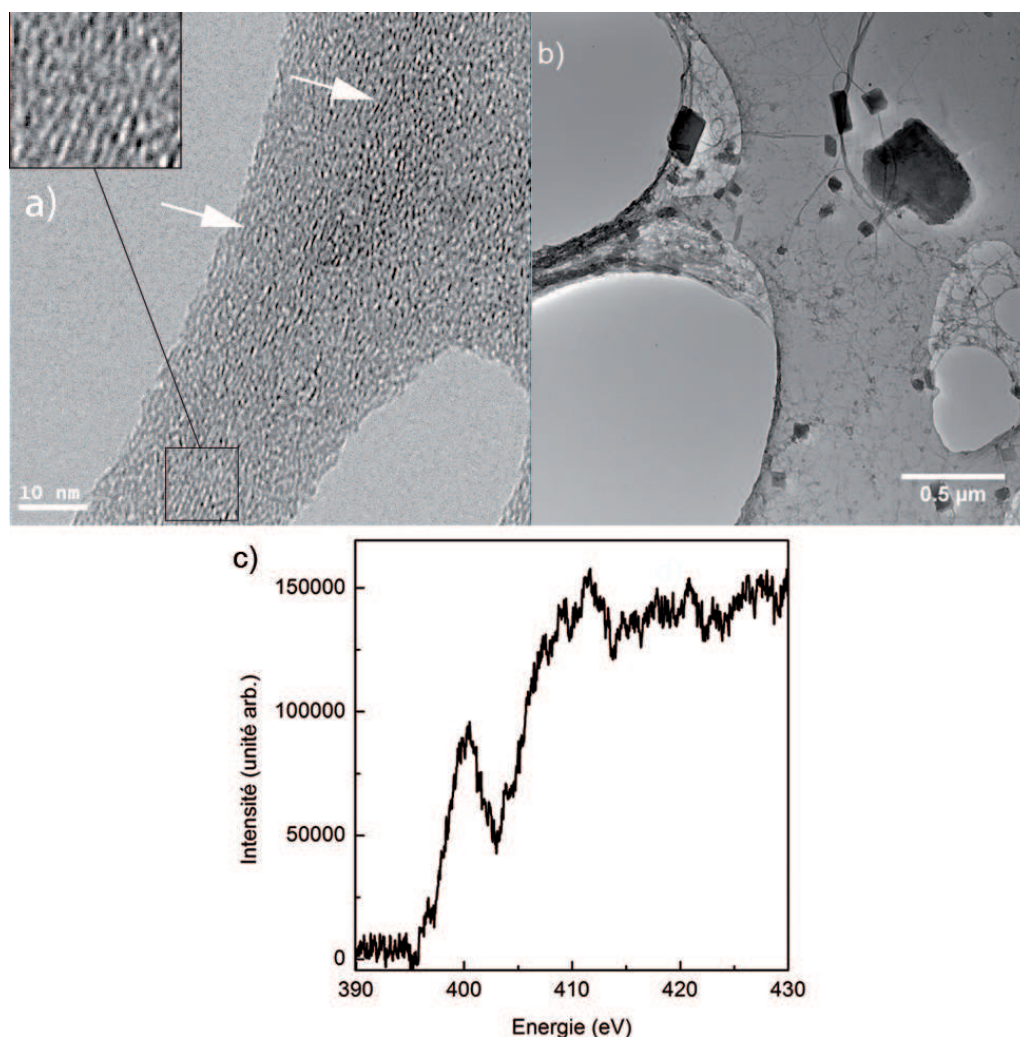


FIGURE 2.17 – a) et b) Images typiques acquises au microscope électronique en transmission (TEM) pour différents grossissements. c) Spectre EELS après soustraction du fond continu, acquis sur la zone de l'image a).

L'imagerie AFM est largement utilisée dans le domaine des nanotubes. Elle permet de contrôler grossièrement la dispersion des nanotubes, d'évaluer facilement la concentration d'un dépôt et son homogénéité. Mais contrairement à l'imagerie TEM, cette technique ne permet pas de distinguer un nanotube unique d'un petit fagot de nanotubes. La Figure 2.19 présente deux images AFM acquises à l'Institut D'Alembert de l'ENS Cachan. Elles correspondent à deux dépôts de NT/TPP différents, l'un concentré (gauche) et l'autre moins (droite). L'image à gauche a été acquise sur une zone de $2 \times 2 \mu\text{m}$. Elle montre que le dépôt est dense et qu'il présente différentes espèces : des nanotubes en fagots, des nanotubes probablement individuels et des amas de porphyrine. On remarque aussi la présence d'anneaux dont l'origine est difficile à établir avec certitude. Il est vrai que ce type d'anneaux a déjà été observé dans des échantillons de nanotubes seuls [76]. Toutefois, il semble qu'ils ne soient pas présents dans les échantillons de nanotubes non fonctionnalisés. De plus, des agrégats de porphyrine en forme d'anneaux ont déjà été observés [42]. Il est donc probable qu'il s'agisse d'amas de porphyrine auto-organisés en forme d'an-

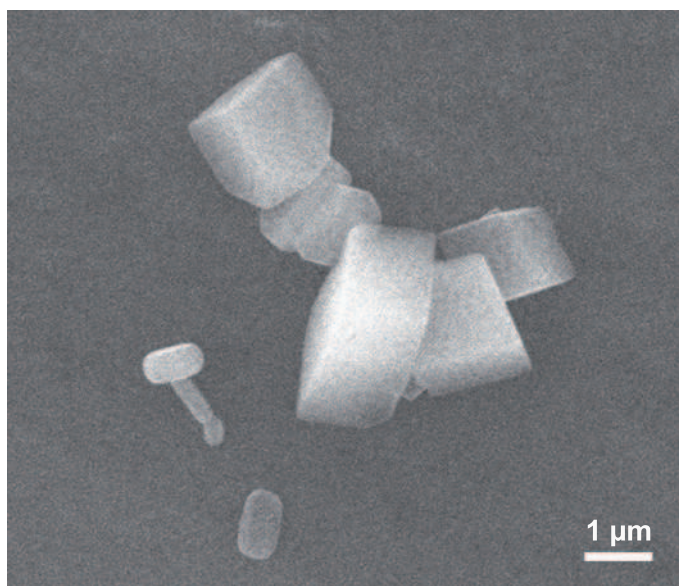


FIGURE 2.18 – Image obtenue au microscope électronique à balayage (MEB) sur un dépôt de composés NT/TPP obtenu par “spin-coating” sur substrat de silicium. Cette image illustre la présence de micro-cristaux de porphyrine.

neaux. L’image AFM présentée à droite sur la Figure 2.19 est acquise sur un dépôt

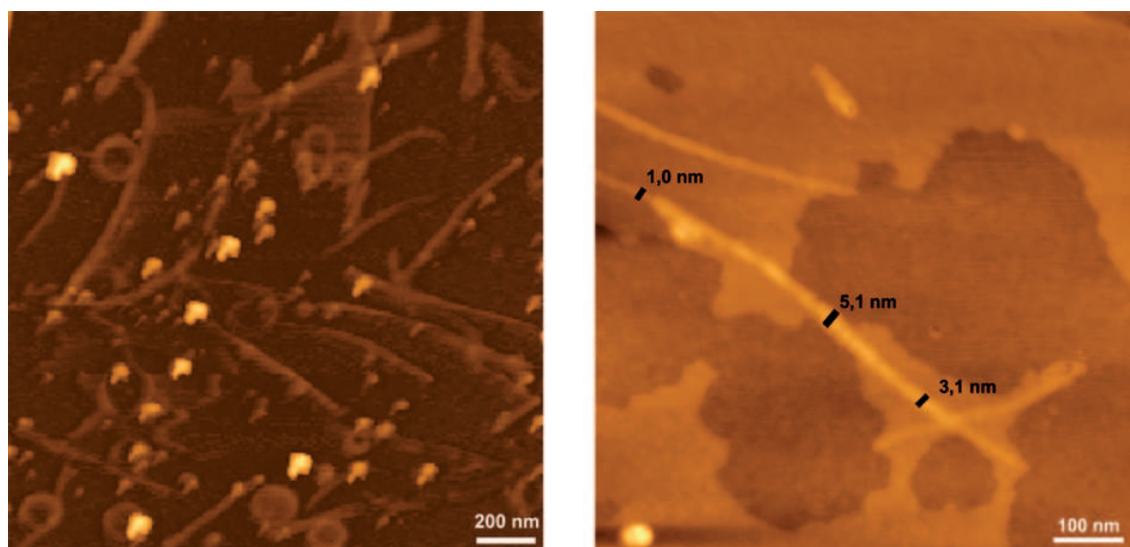


FIGURE 2.19 – Images de microscopie à force atomique (AFM) sur des dépôts de NT/TPP sur substrat de Si. À gauche : dépôt concentré. À droite : dépôt faiblement concentré.

de nanotubes fonctionnalisés sur une zone balayée plus réduite ($0,8 \times 0,8 \mu\text{m}$). On compte au moins trois nanotubes. Les zones plus ou moins foncées sont des zones du substrat recouvertes ou non de surfactant. La mesure du contraste AFM à différents endroits le long du nanotube permet de remonter au diamètre de l’objet. Les valeurs obtenues (1 nm, 5,1 nm et 3,1 nm) montrent l’inhomogénéité du diamètre du nanotube. Plusieurs raisons peuvent l’expliquer : des restes de surfactant sur les parois des nanotubes, un autre nanotube de plus petite taille collé et surtout la présence

de molécules de porphyrine sur les parois.

7 Vers la synthèse d'autres composés

Jusqu'ici, nous avons présenté la méthode de fonctionnalisation par gonflement de la micelle appliquée aux nanotubes de type CoMoCAT et à la porphyrine. Dans cette section, nous allons montrer qu'il est possible d'appliquer cette méthode à d'autres types de nanotubes et d'autres molécules organiques. Les mesures présentées ci-dessous n'ont pas fait l'objet d'optimisation, mais sont des preuves de faisabilité et montrent que cette nouvelle méthode peut-être appliquée à d'autres composés.

7.1 Fonctionnalisation de nanotubes de plus grand diamètre

Outre le fait de montrer qu'il est possible de fonctionnaliser d'autres types de nanotubes, nous pouvons extraire des informations complémentaires sur le couplage NT/TPP. Les nanotubes de type HiPCO présentent un plus grand nombre de chiralités que les nanotubes CoMoCAT. Leur fonctionnalisation permettrait d'étudier l'influence de la chiralité sur l'interaction porphyrine/nanotube. De même, la fonctionnalisation de nanotubes synthétisés par la technique d'ablation laser, dont le diamètre est 50 % plus grand que celui des CoMoCAT, donnera des informations sur l'origine du décalage de la bande de Soret.

Composés Porphyrine/HiPCO

Les nanotubes de type HiPCO contiennent plus de chiralités que les CoMoCAT. Celles présentes dans les HiPCO englobent celles des CoMoCAT ainsi que d'autres chiralités de nanotubes de diamètre plus grand. Le diamètre moyen des nanotubes de type HiPCO est difficile à évaluer du fait du grand nombre de chiralités. Toutefois, on peut l'estimer proche de 1 nm, ce qui est légèrement plus élevé que celui des CoMoCAT (0,8 nm).

Le protocole utilisé pour la fonctionnalisation des nanotubes HiPCO est le même que celui utilisé pour les CoMoCAT. Il est difficile d'adapter a priori la quantité de TPP avec la quantité de nanotubes. La densité optique de la solution mère de HiPCO (courbe noire de la Figure 2.20) est 4 fois moins importante que celle obtenue typiquement pour les CoMoCAT. Nous avons alors inclus une quantité 4 fois moins importante de TPP (0,04 μmol) et le même rapport de volume DCM/eau (13 %). La solution tampon de pH égale à 8 utilisée jusqu'à présent a été remplacée par de l'eau lourde dont la bande d'absorption est plus décalée vers l'IR par rapport à celle de l'eau.

La Figure 2.20 montre le spectre d'absorption d'une suspension de nanotubes HiPCO fonctionnalisés avec de la TPP (vert) et celui de la suspension de nanotubes correspondante (noir). La courbe verte présente toutes les signatures d'une fonctionnalisation réussie.

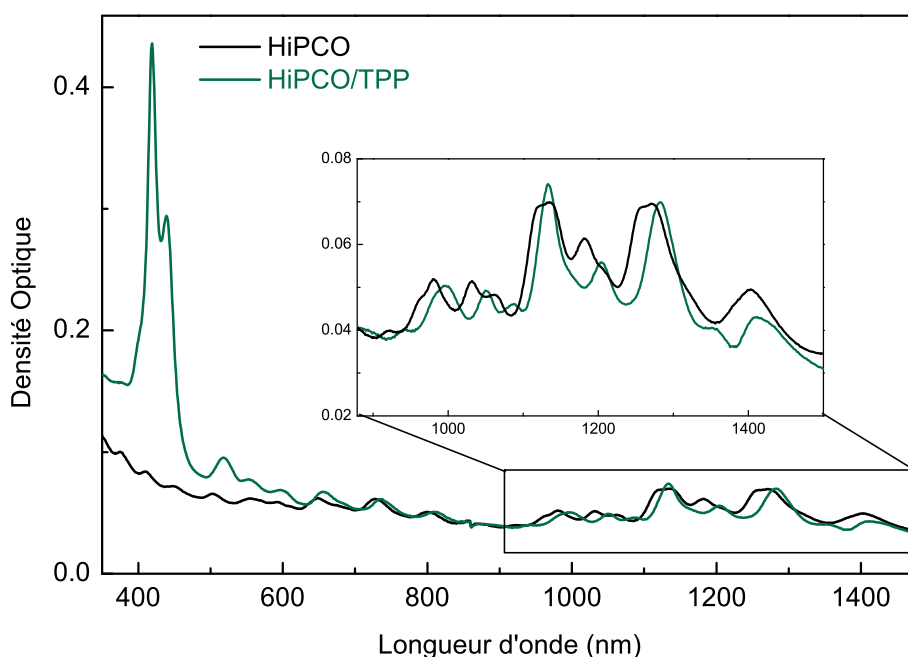


FIGURE 2.20 – Spectres d’absorption d’une solution de composés HiPCO/TPP (vert) et de la solution de HiPCO correspondante (noir). Rapport de volume solvant/eau 13 %. Quantité de TPP : 0,04 μmol .

Un décalage des transitions S_{11} par rapport aux nanotubes seuls en micelles est visible pour toutes les chiralités. Il varie de 10 à 20 nm selon les chiralités. Ce décalage d’au moins 10 nm montre que la TPP se fixe sur toutes les chiralités, mais le fait qu’il varie montre que l’interaction nanotube/TPP n’est pas la même selon les chiralités. On remarque aussi que la densité optique est la même avant et après la fonctionnalisation, preuve que le nombre de nanotubes est resté constant.

La bande de Soret montre aussi la signature d’une fonctionnalisation réussie. Elle est composée d’un pic prédominant à 420 nm et un autre pic à 439,5 nm. Le fait que le pic attribué à la TPP libre soit prédominant montre qu’il faudrait probablement encore diminuer la quantité de porphyrine. Le pic attribué à la porphyrine collée sur les nanotubes est décalé de 1,5 nm vers le rouge par rapport à celui obtenu pour les nanotubes CoMoCAT. Il est possible que la variation du diamètre moyen des nanotubes soit responsable de ce décalage vers le rouge de la bande de Soret. Cette légère augmentation du décalage peut s’expliquer par un aplanissement de la molécule pour interagir avec le nanotube. Du point de vue de la porphyrine, plus le diamètre du nanotube est grand et plus sa surface semble plane. Les groupes phényles auront donc plus tendance à ce tordre ayant pour résultat un déplacement de la bande de Soret plus important.

Le spectre de PL d’une autre solution de HiPCO/TPP et de sa référence sont présentés Figure 2.21. Les propriétés de photoluminescence sont conservées. L’intensité intégrée montre que 55 % de la luminescence est conservée après la fonction-

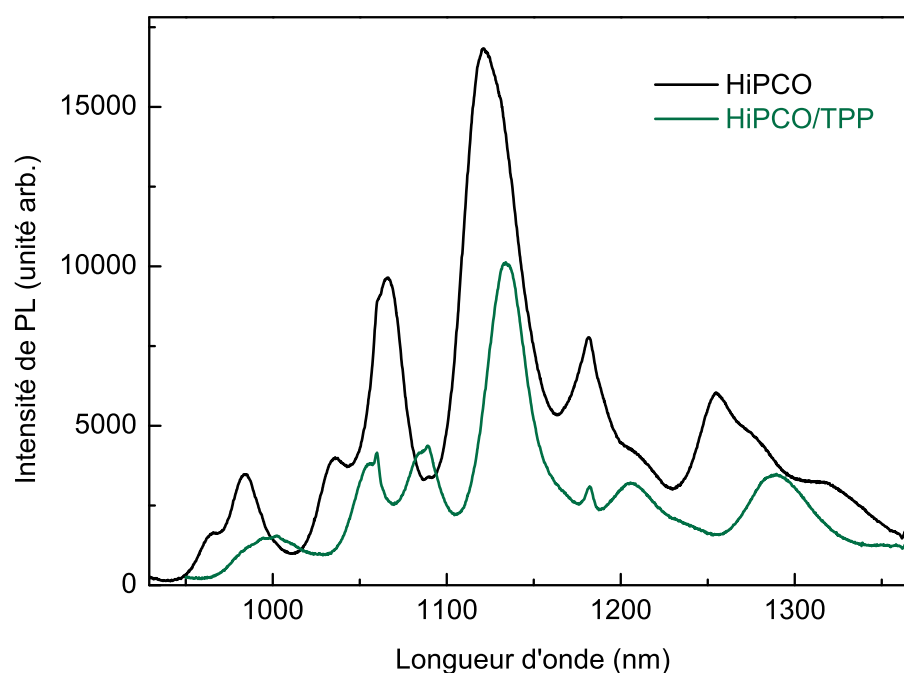


FIGURE 2.21 – Spectres de PL d’une solution de composés HiPCO/TPP (vert) et de la solution de HiPCO correspondante (noir). Ces spectres ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales. Longueur d’onde d’excitation 905 nm. Puissance : 2 kW/cm^2 . Temps de pose 0,5 s.

nalisation. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour la fonctionnalisation des CoMoCAT, mais elle reste du même ordre de grandeur. On retrouve un décalage significatif des bandes d’émission des nanotubes, comme observés précédemment sur les spectres d’absorption. Là encore, les décalages prennent des valeurs légèrement différentes d’un pic à l’autre. Une étude plus détaillée de l’interaction NT/TPP en fonction des chiralités est présentée dans le chapitre suivant.

Composés TPP/Ablation Laser

Pour aller plus loin dans l’application de cette méthode, nous avons essayé de fonctionnaliser des nanotubes de plus gros diamètre. Synthétisé par la méthode d’ablation laser ces nanotubes ont un diamètre moyen proche de 1,1 nm et leur émission se situe aux alentours de 1600 nm. La Figure 2.22 présente les spectres d’absorption des nanotubes fonctionnalisés avec la TPP (courbe bleue) et de la solution mère correspondante (courbe noire).

La bande centrée vers 920 nm correspond aux transitions S_{22} des nanotubes, celle centrée vers 1650 nm correspond aux transitions S_{11} . Ces spectres montrent des décalages importants vers le rouge de ces deux bandes d’absorption des nanotubes (14 nm pour S_{22} et 23 nm pour S_{11}). Jusqu’à présent, au cours de l’étude des nanotubes de type CoMoCat et HiPCO, nous n’avions pas accès au décalage de la

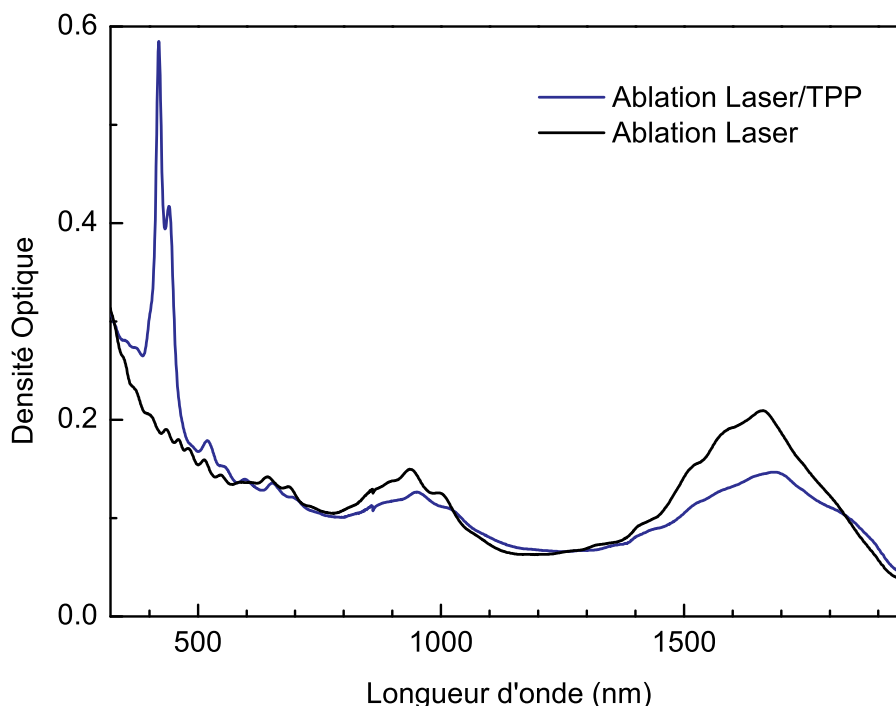


FIGURE 2.22 – Spectres d’absorption d’une solution de composés Ablation Laser/TPP (bleu) et de la solution de nanotubes correspondante (noir). Rapport de volume solvant/eau 13 %. Quantité de TPP : 0,05 μmol .

bande S_{22} car son absorption se confondait avec celle des bandes Q de la TPP. Grâce à la fonctionnalisation des nanotubes de plus gros diamètres, nous avons la confirmation que la bande S_{22} est elle aussi décalée vers le rouge. Le décalage vers le rouge à la fois de la transition S_{11} et de la transition S_{22} des nanotubes confirme notre hypothèse d’un écrantage diélectrique de l’exciton par la porphyrine. Au contraire, des transitions S_{11} et S_{22} décalées dans des sens opposés auraient été la signature de contraintes exercées sur le nanotube [38].

La bande de Soret est composée de deux pics. Le pic prédominant est associé à la TPP libre (420 nm), l’autre pic vers le rouge est lui attribué à la porphyrine collée au nanotube. La position de ce pic est de 440 nm au lieu de 438 nm habituellement observé pour les nanotubes de type CoMoCAT. Ce décalage de 2 nm vers le rouge va dans le sens de notre hypothèse d’un aplanissement de la molécule avec l’augmentation du diamètre des nanotubes. Pour trancher cette question, il faudrait que l’augmentation du diamètre des nanotubes soit drastique. Dans cette optique, la fonctionnalisation de nanotubes multi-parois dont le diamètre peut atteindre la dizaine de nm permettrait d’aller plus loin. On pourrait aussi imaginer fonctionnaliser les nanotubes avec une variante de la TPP dont on ajouterait deux groupements CH_3 aux phényles qui seraient alors bloqués par encombrement stérique.

Nous avons vérifié qu’il est possible de fonctionnaliser au moins trois types de

nanotubes via la méthode du gonflement de la micelle. Nous présenterons dans les chapitres suivants les informations complémentaires que nous avons pu tirer de la fonctionnalisation des nanotubes HiPCO.

7.2 Fonctionnalisation de nanotubes de type CoMoCAT avec d'autres chromophores

L'étape suivante dans l'application de cette nouvelle méthode est la fonctionnalisation de nanotubes avec d'autres molécules. Nous allons présenter ci-dessous des tests préliminaires effectués sur trois autres molécules organiques.

Composés Zn-TPP/CoMoCAT

Nous avons essayé de fonctionnaliser des nanotubes de type CoMoCAT avec des porphyrines contenant un atome de zinc au centre du macrocycle (Zn-TPP).

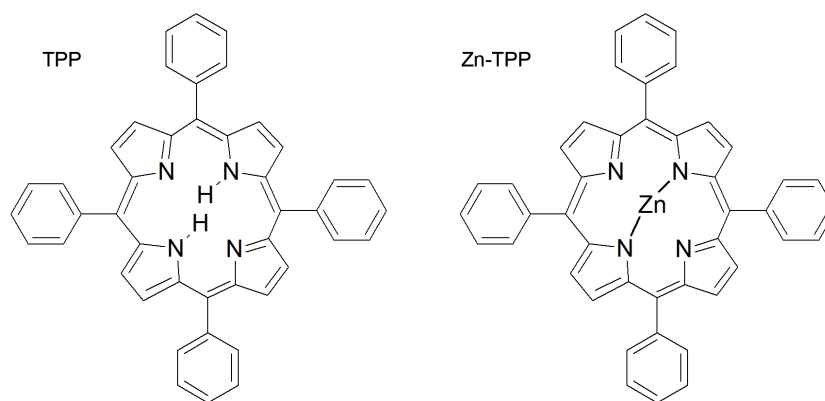


FIGURE 2.23 – Structures de la molécule de TPP et de la Zn-TPP.

La présence de l'atome métallique au centre du macrocycle entraîne une augmentation de la symétrie de la molécule par rapport à la TPP (voir Figure 2.23). Ceci entraîne que ces deux molécules ne présentent pas les mêmes propriétés de polarisation. Une étude en polarisation telle que nous la présenterons dans la suite du manuscrit, menée sur les composés NT/Zn-TPP, donnerait sûrement des résultats intéressants. Les dynamiques de relaxation de la Zn-TPP sont différentes de celle de la TPP : le temps de vie radiatif de la Zn-TPP est de 1,9 ns contre 12 ns pour la TPP [77]. Il y a donc aussi un intérêt pour les mesures résolues en temps.

Cette expérience réalisée une seule fois dans les mêmes conditions que pour la TPP n'a pas montré de signe probant de fonctionnalisation. Un décalage de seulement 2 nm a pu être observé sur les bandes d'absorption des nanotubes et aucun décalage de la bande de Soret n'est visible. Il est possible que l'atome de Zn, dont le rayon est de 1,3 Å, crée une distance entre la porphyrine et le nanotube. Or, une distance trop importante peut rendre difficile le recouvrement des orbitales π et empêcher l'interaction molécule/nanotube.

La fonctionnalisation non covalente de nanotubes de type HiPCO avec des molécules de Zn-Porphyrine a déjà été rapportée [63]. Dans ces composés, les molécules

sont utilisées à la fois pour la solubilisation et la fonctionnalisation des nanotubes. Cette étude montre aussi des spectres d'absorption de nanotubes fonctionnalisés avec de la TPP. La comparaison de ces spectres avec nos données indique que le taux de fonctionnalisation obtenu avec cette méthode est inférieur au nôtre.

Composés Phthalocyanine/CoMoCAT

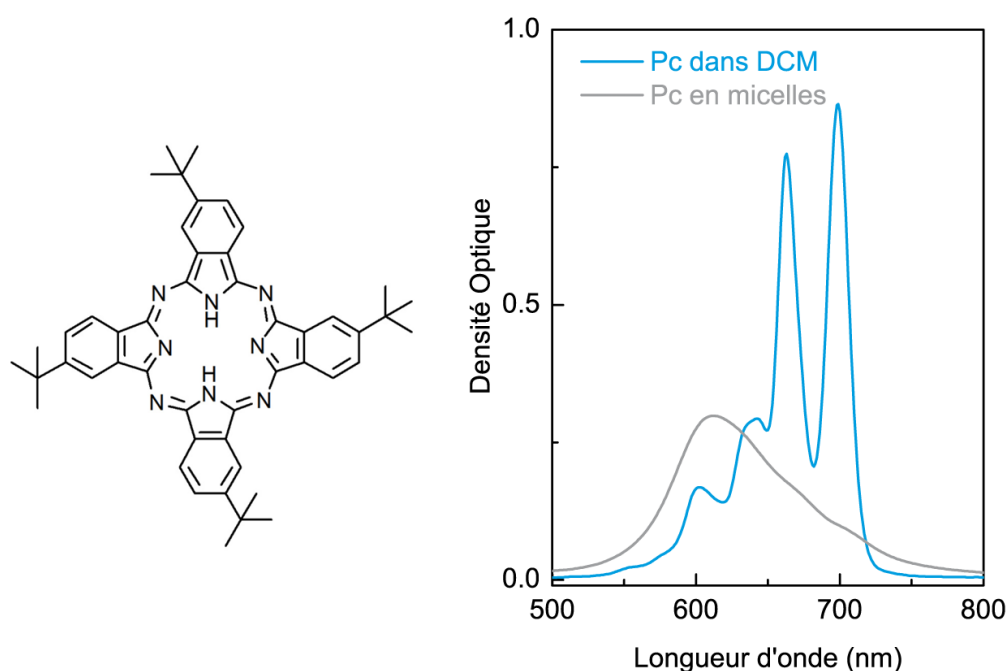


FIGURE 2.24 – À gauche : Représentation schématique de la molécule de Phthalocyanine. À droite : Spectres d'absorption de molécules de phthalocyanines en solution dans du DCM (bleu) et en micelles (gris). Les concentrations ne sont pas identiques dans les deux cas, les valeurs de densité optique ne sont donc pas comparables.

La phthalocyanine est un autre bon candidat pour le π -stacking car c'est une molécule planaire composée de cycles aromatiques riches en électrons (voir Figure 2.24). La fonctionnalisation covalente avec des nanotubes ou des fullerènes a déjà été réalisée dans le but de les incorporer dans des composés photovoltaïques [55, 78, 79].

Nous avons gardé le même protocole expérimental. La suspension de CoMoCAT étant identique à celle utilisée pour la fonctionnalisation de la porphyrine, nous avons choisi d'y ajouter le même nombre de mole de phthalocyanine (0,14 μ mol).

Les spectres d'absorption de la phthalocyanine en solution dans du DCM et en micelles de sodium cholate sont présentés Figure 2.24. Alors que le spectre des phthalocyanines dans le solvant organique présente quatre bandes, le spectre des molécules en micelles n'en présente qu'une seule. La raison de cette modification importante du spectre d'absorption n'a pas encore pu être clairement établie.

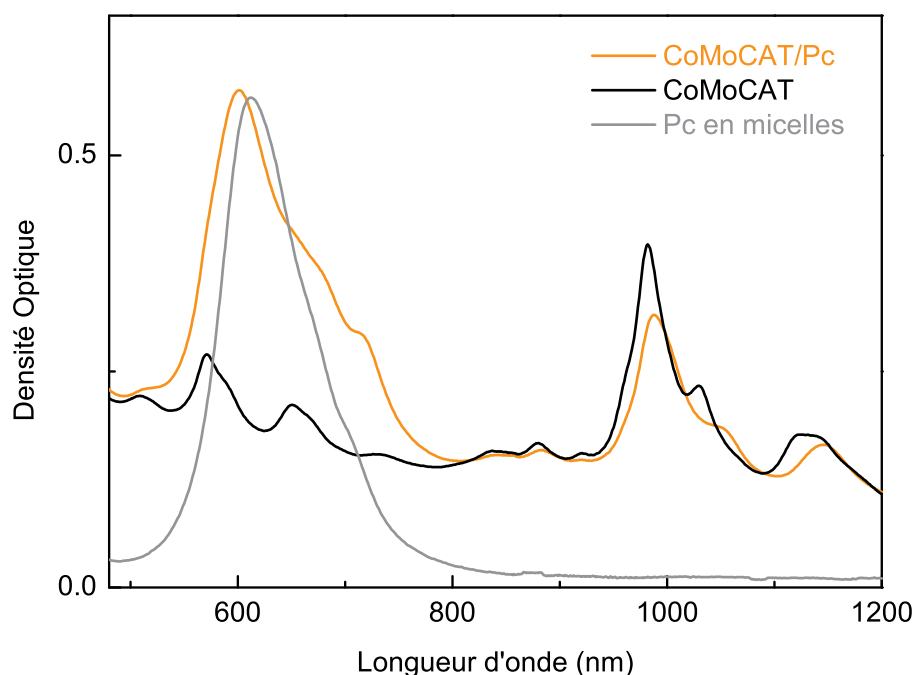


FIGURE 2.25 – Spectres d’absorption d’une solution de complexes CoMoCAT/Pc (orange), de la solution mère de CoMoCAT correspondante (noir) et d’une solution de Pc en micelles (gris). La densité optique de la Pc a été divisée par 1,9 pour plus de clarté. Rapport de volume DCM/eau 13 %. Quantité de Pc : 0,14 μ mol.

La courbe orange sur la Figure 2.25 montre l’absorption de la suspension de CoMoCAT/Pc obtenue ; la courbe noire correspond à la suspension de CoMoCAT correspondante et la courbe grise présente l’absorption de la phthalocyanine en micelles. L’absorption des nanotubes vers 1000 nm montre un décalage vers le rouge de 6 nm. Même si cette valeur est inférieure aux 17 nm observés avec la porphyrine, ce décalage est significatif d’un changement dans l’environnement proche des nanotubes. La bande d’absorption de la phthalocyanine située vers 600 nm subit elle aussi un décalage significatif de 11 nm vers le bleu. Contrairement aux données obtenues avec la TPP, ici la contribution de phthalocyanines libres en micelles n’est pas visible. Il est possible que la largeur de la bande masque cette contribution. On peut aussi noter que cette bande est déformée avec des structures qui apparaissent. Il peut s’agir de la contribution des bandes S_{22} des nanotubes autour de 600 nm. Ces épaulements semblent aussi correspondre aux deux bandes principales de la phthalocyanine observées dans le DCM (661 et 700 nm), décalées d’une dizaine de nm vers le bleu. Nous ne savons pas précisément à quoi est dû ce décalage vers le bleu, mais il est possible qu’il soit la signature d’agrégats H. Nous donnerons plus de détails sur l’interaction NT/Pc au chapitre suivant.

Le spectre de PL présenté Figure 2.26 montre que les bandes d’émission sont décalées vers le rouge. La valeur de ce déplacement varie entre 4 et 13 nm selon les pics d’émission. Ceci peut s’expliquer par une différence d’interaction phtha-

locynanine/nanotube, selon la chiralité. L'intensité intégrée montre que 47 % de la luminescence est conservée après la fonctionnalisation. Cette valeur inférieure à celle obtenue pour les composés CoMoCAT/TPP est sûrement due à la perte de nanotubes pendant la synthèse, ce que confirme la diminution de l'amplitude des bandes d'absorption (voir Figure 2.25).

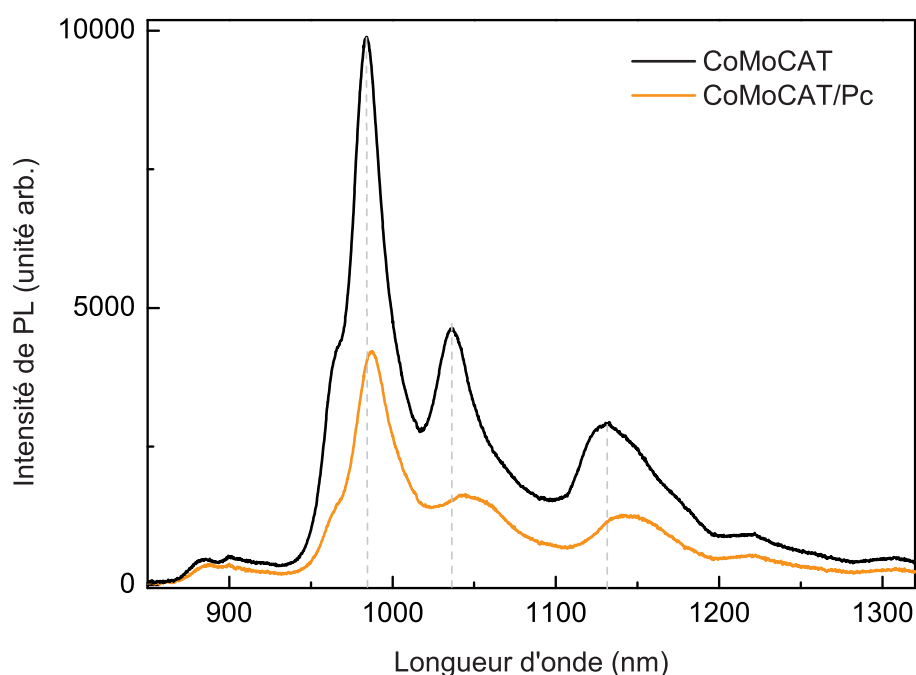


FIGURE 2.26 – Spectres de PL d’une solution de composés CoMoCAT/Pc (orange) et de la solution de CoMoCAT correspondante (noir). Longueur d’onde d’excitation 532 nm. Puissance 0,6 kW/cm^2 . Temps de pose 0,5 s.

Nous avons montré qu’il est possible de fonctionnaliser des nanotubes de carbone avec un autre type de molécule organique via la méthode de gonflement de la micelle. Phthalocyanine et porphyrine sont des molécules aptes au π -stacking, la première absorbe dans le rouge alors que la dernière absorbe dans le bleu. Il pourrait être intéressant de fonctionnaliser les nanotubes avec ces deux molécules en même temps. Une compétition pourrait éventuellement avoir lieu entre les deux types de molécules. Mais si la fonctionnalisation réussissait, les composés pourraient absorber sur une grande plage de longueur d’onde allant du bleu jusqu’à l’infrarouge. De tels assemblages à l’échelle nanométrique présentent un intérêt important dans le domaine du photovoltaïque.

Composés Tétrazines/CoMoCAT

Les tétrazines sont des molécules azotées de petite taille (voir Figure 2.27). Les groupes de part et d’autre du noyau sont modifiables, s’ils sont identiques ($R1 = R2$), la tétrazine est homosubstituée sinon elle est hétérosubstituée. En jouant sur

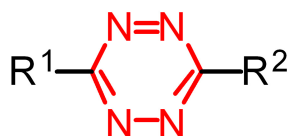


FIGURE 2.27 – Structure de la s-tétrazine hétérosubstituée

ces groupes qui peuvent être donneur ou accepteur d'électrons, il est possible de faire varier la densité électronique sur le motif central. Parvenir à fonctionnaliser les nanotubes de carbone avec ce type de molécules permettrait de moduler les interactions électroniques.

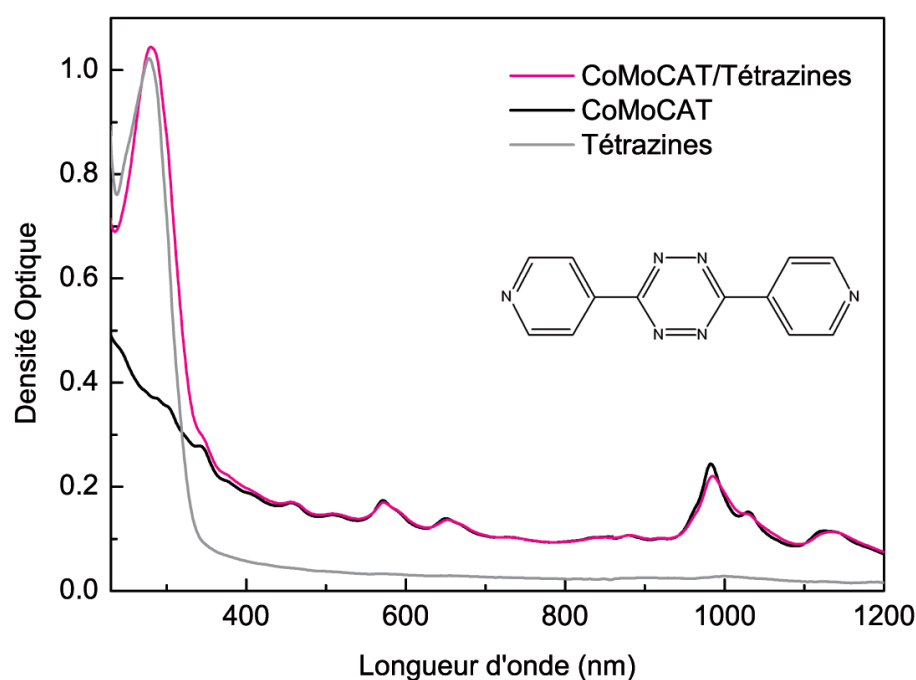


FIGURE 2.28 – Spectres d'absorption d'une solution de complexes CoMoCAT/Tétrazine (rose), de la solution de CoMoCAT correspondante (noir) et d'une suspension micellaire de Tétrazines (gris). Cette dernière a été normalisée pour plus de clarté. Rapport de volume DCM/eau 13 %. Quantité de Tétrazine : 1,4 μmol .

Nous avons essayé de fonctionnaliser des nanotubes avec une molécule de tétrazine composée de deux groupements pyridinyles de part et d'autre du noyau central. La Figure 2.28 présente l'absorption d'une suspension micellaire de cette tétrazine (courbe grise). Elle présente une bande d'absorption importante à 278 nm qui a pour origine la transition $\pi-\pi^*$ des groupements pyridinyles et $\pi-\pi^*$ du noyau tétrazinique. Cette bande présente un élargissement pour la solution de Nanotubes/Tétrazine (courbe rose), son maximum est décalé vers le rouge de 4 nm. L'absorption S_{11} des nanotubes présente elle aussi un décalage vers le rouge de 2,5 nm.

Il est vrai que ces valeurs de déplacement des raies sont faibles comparées à celles obtenues avec la porphyrine. Une première tentative avec un nombre de molécules de tétrazine égal à celui de porphyrine n'avait montré aucun décalage des raies d'absorption. La courbe présentée ici (Figure 2.28) est obtenue avec 10 fois plus de tétrazine. Cela n'est pas très étonnant compte tenu de la petite taille des molécules, une quantité plus importante est nécessaire pour recouvrir les nanotubes et induire un décalage notable de la transition S_{11} . Une piste pour continuer dans cette voie serait d'augmenter de façon conséquente la quantité de tétrazine pour augmenter le taux de fonctionnalisation par le mécanisme que nous avons présenté au paragraphe 3.1. Un inconvénient de cette tétrazine est d'être plutôt rigide, une piste intéressante serait de fonctionnaliser les nanotubes avec une molécule plus flexible qui pourra éventuellement se tordre pour maximiser les interactions avec le nanotube. La diphénol-tétrazine est une variation plus flexible dans laquelle les groupes sont séparés du noyau tétrazinique par un atome d'oxygène (voir Figure 2.29). La flexibilité vient du fait que les liaisons de part et d'autre de cet atome permettent la rotation des cycles par rapport au noyau central.

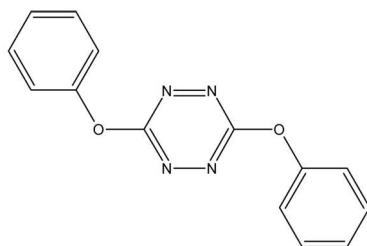


FIGURE 2.29 – Structure de la diphénol-tétrazine

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail une méthode originale de fonctionnalisation des nanotubes de carbone. La méthode de gonflement de la micelle permet de contrôler le taux de fonctionnalisation et d'obtenir des solutions stables pendant des mois. La clef de cette stabilité est l'utilisation de suspensions micellaires comme matériau de départ ; ceci a par ailleurs rendu possibles des études du taux de fonctionnalisation à concentration de nanotubes constante. Bien qu'elle ait demandé un grand travail d'optimisation des différents paramètres, elle est simple à mettre en œuvre. Nous avons observé les différentes signatures d'une fonctionnalisation efficace et non destructive. Le solvant organique se révèle être d'une importance cruciale pour l'efficacité de la méthode. Il est le vecteur des molécules organiques en s'insérant à l'intérieur de la micelle. Cette méthode appliquée à différents types de nanotubes et différentes familles de molécules organiques donne des résultats préliminaires encourageants. Elle n'est d'ailleurs pas spécifique aux nanotubes de carbone et peut sans doute être appliquée plus généralement aux nano-objets (boîtes quantiques, monofeuillets de graphène).

Chapitre 3

Étude du transfert d'énergie

1 Introduction

1.1 Contexte et enjeux

Le transfert d'énergie est un phénomène dans lequel une molécule excitée (le donneur) transmet son énergie à une autre molécule (l'accepteur). Le mécanisme du transfert diffère selon les propriétés des molécules mises en jeu et la nature de leur liaison. Ce phénomène a d'abord été mis en évidence par des mesures d'extinction de la luminescence du donneur [80,81]. Parallèlement à sa mise en évidence dans des solutions de colorants, plusieurs études ont montré le rôle important du transfert d'énergie dans des systèmes biologiques [82,83]. Notamment, Emerson et Arnold [84] ont montré en 1932 que de nombreuses variations de la chlorophylle collectent la lumière et que cette absorption est la première étape du processus de photosynthèse.

La théorie proposée par Förster [85] dans les années 40 relie ces observations expérimentales à un mécanisme du transfert d'énergie. Dans ce modèle, l'efficacité du transfert décroît avec la distance en $1/r^6$. Depuis, de nombreuses études ont été menées, à partir de cette théorie, ouvrant sur un large spectre d'applications. Le changement de conformation d'une molécule peut être déduit de l'efficacité du transfert d'énergie. L'une des applications principales du FRET (de l'Anglais Fluorescence Resonant Energy Transfer) est la mesure de la distance entre deux sites sur une macromolécule. L'évaluation de l'efficacité du transfert permet d'en déduire la distance donneur-accepteur. Le phénomène de transfert d'énergie est utilisé dans le domaine biomédical pour l'imagerie, les diagnostics médicaux ou l'analyse d'ADN. Des projets de capteurs ultra-sensibles en vue d'une détection de molécules uniques sont basés sur le processus de transfert d'énergie [86]. Ces exemples parmi d'autres illustrent l'importance et l'omniprésence des transferts d'énergie dans les systèmes biochimiques. La compréhension détaillée et le contrôle de ces processus de transfert sont donc un enjeu important.

Mais avant tout, le domaine dans lequel le transfert d'énergie suscite beaucoup d'enthousiasme est celui du photovoltaïque. La conversion d'énergie solaire en électricité nécessite la contribution de deux unités spécialisées : la première collecte les photons, la seconde joue le rôle de séparation et de transport de charges. Pour assurer le lien entre ces 2 unités, un transfert d'énergie efficace doit intervenir. Le

contrôle de l'efficacité du transfert représente un enjeu directement lié au rendement de la cellule photovoltaïque.

Nous nous intéressons avant tout au transfert d'énergie. Le cas d'un transfert de charges, observé avec certains matériaux, ne sera pas développé dans ce manuscrit. Les composés nanotube de carbone/chromophore illustrent le fait qu'une fonctionnalisation non covalente peut induire un couplage efficace.

1.2 Les principaux mécanismes de transfert

Le transfert le plus simple est un transfert radiatif. Le donneur émet un photon qui est ensuite réabsorbé par l'accepteur. Ce phénomène appelé transfert trivial ne nécessite aucune autre interaction donneur-accepteur. Les transferts d'énergie non radiatifs quant à eux présentent un mécanisme plus complexe qui peut être modélisé selon plusieurs théories, parmi elles, la théorie de Förster [85] et celle de Dexter [87].

Mécanisme de type Förster

D'après la théorie de Förster, le FRET est défini comme un transfert d'énergie non-radiatif, dominé par une interaction dipôle-dipôle. Ce transfert a lieu entre un donneur dans son état excité et un accepteur dans son état fondamental. Le donneur se comporte comme un dipôle oscillant qui crée un champ électromagnétique autour de lui. L'accepteur entre alors en résonance sous l'effet de ce champ, permettant le transfert d'énergie du donneur vers l'accepteur. Comme illustré sur la figure 3.1, la désexcitation du donneur entraîne l'excitation de l'accepteur sans émission de photon.

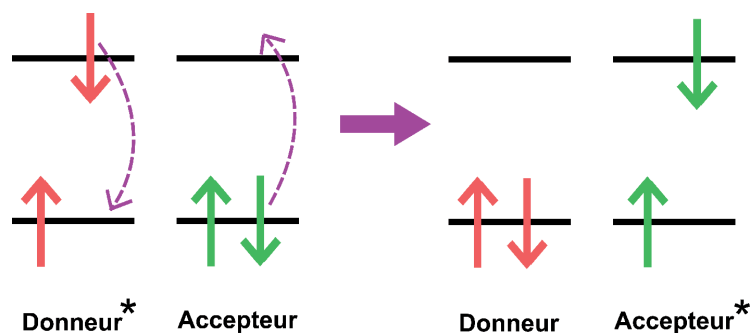


FIGURE 3.1 – Représentation schématique du mécanisme de type Förster. Dans l'état initial, le donneur est dans un état excité, l'accepteur est à l'état fondamental. Au cours du transfert, le donneur transmet son excitation à l'accepteur par interaction coulombienne. À la fin du processus, le donneur est revenu à son état fondamental et l'accepteur est dans un état excité.

Le taux de transfert qui indique son efficacité dépend de multiples paramètres :

$$k_{Forster} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r_{D-A}} \right)^6 \quad (3.1)$$

où τ_D est le temps de vie du donneur en l'absence de l'accepteur et R_0 , appelé rayon de Förster, dépend des paramètres suivants : le recouvrement spectral entre

le spectre d'émission du donneur et celui d'absorption de l'accepteur, le rendement quantique du donneur, l'orientation relative des dipôles de transition du donneur et de l'accepteur et de l'indice du milieu. Comme le montre cette équation, le taux de transfert dépend fortement de la distance entre le donneur et l'accepteur r_{D-A} . Cette théorie est limitée à des distances allant de 10 Å à 100 Å. La limite basse correspond typiquement à la taille d'une molécule, la limite haute se comprend assez facilement au vu de la décroissance en $1/r^6$ du taux de transfert. En dessous de 10 Å, le recouvrement des orbitales entre donneur et accepteur n'est pas négligeable et peut entraîner le transfert direct d'électrons. D'autre part, ce transfert est résonant, pour qu'il ait lieu le spectre d'émission du donneur doit recouvrir au moins partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur.

Mécanisme de type Dexter

Comme nous venons de la voir, le mécanisme de Förster se base sur une interaction dipolaire. En 1953, Dexter suggéra d'étendre cette théorie en intégrant les interactions de multipôles d'ordre plus élevés et les interactions d'échange. Ce transfert d'énergie non-radiatif se traduit par un double transfert d'électrons. Comme illustré sur la figure 3.2, un électron du niveau excité du donneur est transféré vers celui de l'accepteur et un électron du niveau fondamental de l'accepteur est transféré vers celui du donneur. Le taux de transfert s'écrit :

$$k_{Dexter} = K.J.exp\frac{-2.r_{D-A}}{L}$$

où J est l'intégrale de recouvrement spectral normalisée (c'est-à-dire que l'intensité du spectre d'émission et du spectre d'absorption ont été normalisées); K est une constante du milieu; r_{D-A} est la distance donneur-accepteur et L est la somme des rayons de Van der Waals ($R_D + R_A$).

Cette équation montre que le taux de transfert décroît exponentiellement avec la distance. Dans ce type de transfert, il est donc nécessaire que donneur et accepteur soient suffisamment rapprochés pour qu'il y ait un recouvrement spatial des orbitales de l'un et de l'autre. Ce transfert est donc favorisé pour des distances inférieures à 10Å.

La principale différence entre ces deux modèles théoriques est la distance à laquelle les interactions peuvent se produire. Le mécanisme de Dexter intervient sur des distances inférieures à 10 Å puisque le recouvrement orbitalaire est nécessaire. En revanche, le mécanisme de transfert intervient sur des distances supérieures à 10 Å et dépend fortement du recouvrement spectral. Dans le modèle de Dexter, le taux de transfert décroît exponentiellement avec la distance donneur-accepteur alors que dans le modèle de Förster, il décroît en $1/r^6$. Enfin, contrairement au mécanisme Dexter, l'efficacité du transfert de type Förster dépend de la force d'oscillateur associée aux transitions $D^* \rightarrow D$ et $A \rightarrow A^*$.

Dans ce contexte, notre étude sur des composés porphyrine/nanotube présente plusieurs aspects originaux du point de vue de l'étude du transfert d'énergie. La majorité des travaux de recherches portent sur des transferts intra-moléculaires ou

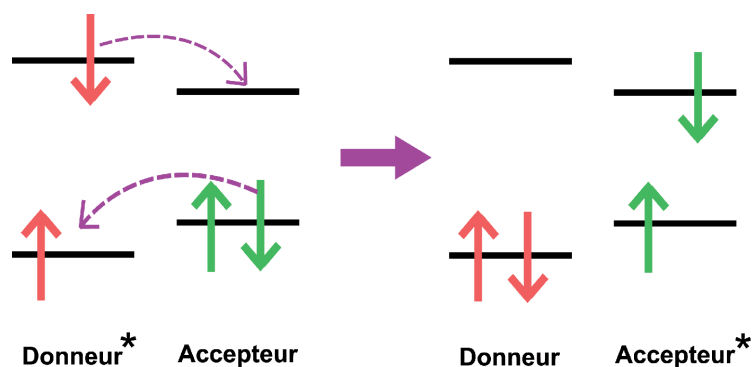


FIGURE 3.2 – Représentation schématique mécanisme de type Dexter. Au cours de ce transfert, deux électrons sont échangés simultanément entre le donneur et l'accepteur.

entre molécules liées de façon covalente ou encore entre molécules du même type liées de façon non covalente. Nos échantillons ont ceci d'original qu'ils présentent deux espèces de nature différente liées de façon non covalente. La différence par rapport aux systèmes mentionnés précédemment est que cette liaison est faible et que la distance donneur-accepteur est réduite. L'observation d'un transfert d'énergie et la quantification de son efficacité représente une avancée dans la compréhension du phénomène. De plus, la porphyrine est une molécule qui peut être modélisée par un dipôle ponctuel (0D) [88], en revanche, les nanotubes sont un système unidimensionnel dont les fonctions d'ondes excitoniques sont délocalisées. Or, dans le modèle théorique de Förster que nous venons de présenter le donneur et l'accepteur sont considérés comme des dipôles ponctuels. Dans cette même problématique, Chen *et al.* [89] ont étudié les interactions de nanocristaux semiconducteurs (0D) avec des feuillets de graphène (2D). Un transfert entre ces deux espèces de dimensionnalité différente présente un intérêt du point de vue fondamental.

1.3 Les différents outils pour l'étude du transfert

Les outils de base pour étudier le transfert sont multiples. Historiquement, la preuve du transfert a été apportée par l'extinction de la luminescence du donneur lorsqu'il est en présence de l'accepteur. C'est, de nos jours, une des techniques les plus couramment utilisées pour quantifier l'efficacité d'un transfert. Plus la diminution de la luminescence du donneur est importante et plus le transfert est efficace.

Alors que cette étude se concentre sur les propriétés du donneur, il est aussi possible d'étudier les modifications des propriétés optiques de l'accepteur en présence du donneur. En l'occurrence, les mesures d'excitation de la photoluminescence (PLE) peuvent montrer une exaltation de la luminescence de l'accepteur lorsque l'excitation est en résonance avec la bande d'absorption du donneur. Cette technique récente est surtout utilisée dans la communauté de l'optique.

Contrairement à ces deux premières méthodes qui mesurent les populations sur les niveaux qui absorbent et ceux qui émettent, les mesures résolues en temps permettent de mesurer les populations sur les états intermédiaires et ainsi de recueillir des informations concernant les détails du mécanisme. Elles permettent de mettre

en évidence les transferts de charge ou d'énergie et de mesurer les temps associés à ces transferts. Lors d'un transfert, le temps de retour à l'état fondamental du donneur est fortement diminué. La mesure du temps de vie du donneur en présence de l'accepteur est une autre manière de déduire l'efficacité du transfert.

Dans la suite de ce chapitre, nous appliquerons chacune de ces trois méthodes pour mesurer l'efficacité du transfert dans les composés NT/TPP. Mais avant cela, nous allons présenter les preuves expérimentales du transfert d'énergie de la molécule vers le nanotube.

2 Preuves du transfert d'énergie

2.1 Excitation de la Photo-Luminescence

Comme nous venons de le voir dans l'introduction, différentes techniques contribuent à montrer et caractériser un transfert d'énergie. Celle qui apporte la preuve la plus probante est sans doute la mesure d'excitation de la photoluminescence (PLE).

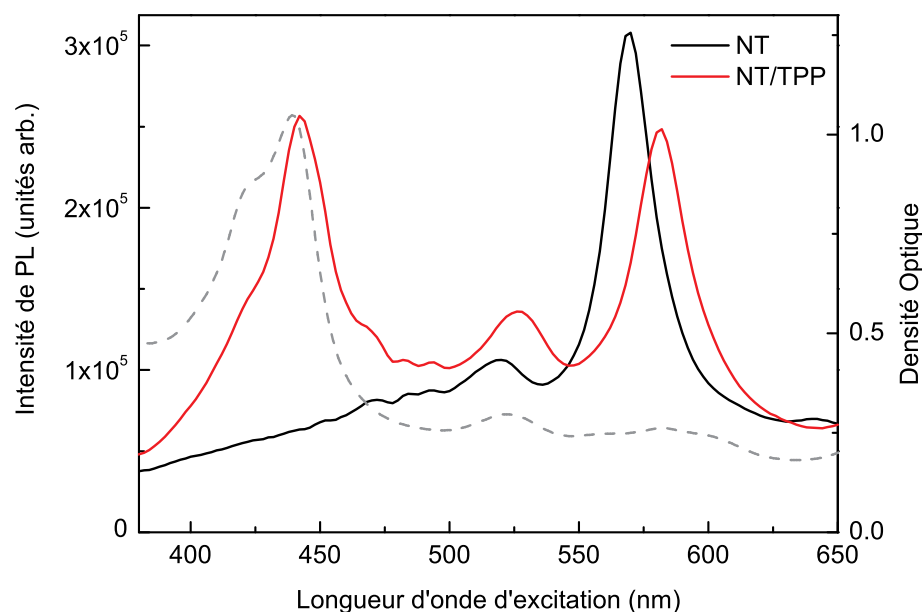


FIGURE 3.3 – Spectres de PLE d'une suspension de nanotubes seuls (noir) et d'une suspension de NT/TPP (rouge) détectés sur la luminescence des nanotubes (6,5) respectivement à 984 nm et 1007 nm. En pointillés : spectre d'absorption de la suspension de NT/TPP.

La figure 3.3 montre l'intensité de PL des nanotubes fonctionnalisés (rouge) et non fonctionnalisés (noir) en fonction de la longueur d'onde d'excitation. L'intensité est détectée sur une plage de 10 nm centrée sur l'émission des nanotubes (6,5), représentant la majorité des nanotubes dans ce type d'échantillon. La courbe noire correspondant aux nanotubes seuls présente une résonance à 572 nm. Cette résonance correspond à la 2e transition excitonique intrinsèque aux nanotubes (S_{22}).

Lorsque l'excitation est accordée en résonance avec cette transition, on observe un maximum du signal de PL. Par ailleurs, on peut constater qu'il n'y a pas de résonance particulière entre 350 nm et 500 nm. La bande de faible amplitude à 520 nm correspond à la bande latérale de phonons de la chiralité (6,5).

La courbe rouge a été acquise dans les mêmes conditions sur une solution de composés nanotube/porphyrine. Nous avons donc décalé la fenêtre de détection de 984 nm à 1007 nm pour suivre le décalage de l'émission des nanotubes fonctionnalisés. On retrouve la résonance correspondant à la transition S_{22} des nanotubes à 580 nm. Elle est décalée de 10 nm vers le rouge, ce qui est du même ordre de grandeur que le décalage observé sur la transition S_{11} . On constate la présence d'une large bande centrée à 440 nm. Cette bande correspond précisément à l'absorption de la porphyrine en interaction avec les nanotubes comme le montre la courbe d'absorption des composés NT/TPP en pointillés gris sur la figure 3.3.

Les nanotubes fonctionnalisés présentent donc 2 résonances, l'une correspondant à l'absorption de la porphyrine collée sur sa surface et l'autre correspondant à la transition S_{22} intrinsèque au nanotube. En d'autres termes, la luminescence des nanotubes est exaltée grâce à l'absorption de la porphyrine. Ceci est la preuve d'un transfert d'excitation de la TPP vers le nanotube. Comme illustré sur la figure 3.4, lorsqu'un photon est absorbé par la porphyrine, le nanotube le réémet au niveau de sa transition S_{11} .

Le fait que les amplitudes de ces 2 résonances soient quasiment égales montre qu'il est aussi efficace d'exciter les nanotubes via la porphyrine que directement en résonance avec sa transition S_{22} . Nous nous intéresserons plus particulièrement à cette question de l'efficacité du transfert dans la section 3 de ce chapitre.

Si l'on compare l'intensité de PL excitée à 440 nm pour des nanotubes fonctionnalisés ou non, on constate que le signal a été multiplié par 5 avec la fonctionnalisation. On voit alors clairement l'intérêt du couplage avec le chromophore qui permet d'augmenter la section efficace d'absorption du nanotube à une longueur d'onde donnée (ici 440 nm).

Comme la transition S_{11} , la transition S_{22} est aussi décalée vers le rouge. Ce décalage des transitions des nanotubes dans le même sens confirme notre hypothèse d'un écrantage diélectrique dû à la présence de la porphyrine. Un décalage de S_{11} et S_{22} dans le sens opposé aurait pu être interprété comme l'effet de contraintes. C'est d'ailleurs ce qui est observé pour des contraintes induites par certains surfac-

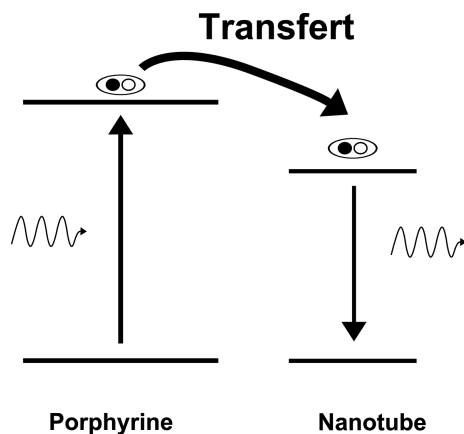


FIGURE 3.4 – Niveaux d'énergie et transfert dans les composés NT/TPP. Les photons absorbés par la porphyrine donnent lieu à une émission du nanotube, il y a donc un transfert d'excitation de la molécule excitée vers le nanotube.

tants [38, 90, 91].

La résonance de PLE correspondant à la bande de Soret se situe à 440 nm alors que la longueur d'onde d'absorption de la porphyrine collée aux nanotubes est de 438 nm. Il est difficile d'interpréter ce décalage de 2 nm, toutefois nous pensons qu'il vient du fait que la mesure de PLE ne fait apparaître que les molécules de porphyrine qui sont en forte interaction avec les nanotubes et dont les transitions sont fortement décalées. En revanche, la mesure d'absorption fait apparaître toutes les molécules, même celles qui ne donnent pas de transfert d'énergie et dont les transitions sont moins décalées.

La courbe de PLE que nous venons d'étudier nous a apporté la preuve du transfert d'énergie. Pour avoir un point de vue plus complet sur ces données, nous avons mesuré des cartes de PL. La figure 3.5 montre une carte de PLE obtenue sur des nanotubes seuls (haut) et des nanotubes fonctionnalisés (bas). La façon dont nous avons mesuré ces cartes a été décrite au chapitre 1 dans le paragraphe 2.2.

Les nanotubes seuls présentent une résonance principale que nous attribuons à la chiralité (6,5) à $\lambda_{S_{22}} = 570 \text{ nm}$ et $\lambda_{S_{11}} = 985 \text{ nm}$. Il est possible de distinguer d'autres résonances d'intensité plus faible correspondant à d'autres chiralités minoritaires. On retrouve la résonance des nanotubes (6,5) sur la carte de composés NT/TPP, accompagnée d'une autre résonance à 440 nm due au transfert d'énergie via la porphyrine. On remarque que pour la longueur d'onde d'excitation 440 nm d'autres résonances apparaissent à d'autres longueurs d'onde d'émission. Elles correspondent au transfert d'énergie vers les autres chiralités minoritaires. Il y a donc un transfert d'énergie mesurable pour toutes les chiralités accessibles avec notre dispositif expérimental. On distingue d'autres résonances plus faibles pour la longueur d'onde d'excitation de 530 nm, alignées avec l'émission des nanotubes. La position spectrale de cette résonance pourrait correspondre à la bande latérale de phonons de nanotubes (6,5). Mais le fait de l'observer pour les autres chiralités à la même longueur d'onde d'excitation prouve que cette résonance ne dépend pas des nanotubes, mais de la porphyrine. Il est probable que ces résonances traduisent à transfert d'énergie via une des bandes Q. Il se trouve que cette longueur d'onde correspond à la première bande Q ($Q_y(1,0)$) décalée vers le rouge de 15 nm. Nous attribuons donc les résonances à 530 nm à un transfert d'énergie depuis une bande Q de la porphyrine.

Ces cartes de PL nous ont donc permis de mettre en évidence un transfert d'énergie pour plusieurs chiralités, ainsi qu'un transfert depuis la bande de Soret et depuis une bande Q de la porphyrine.

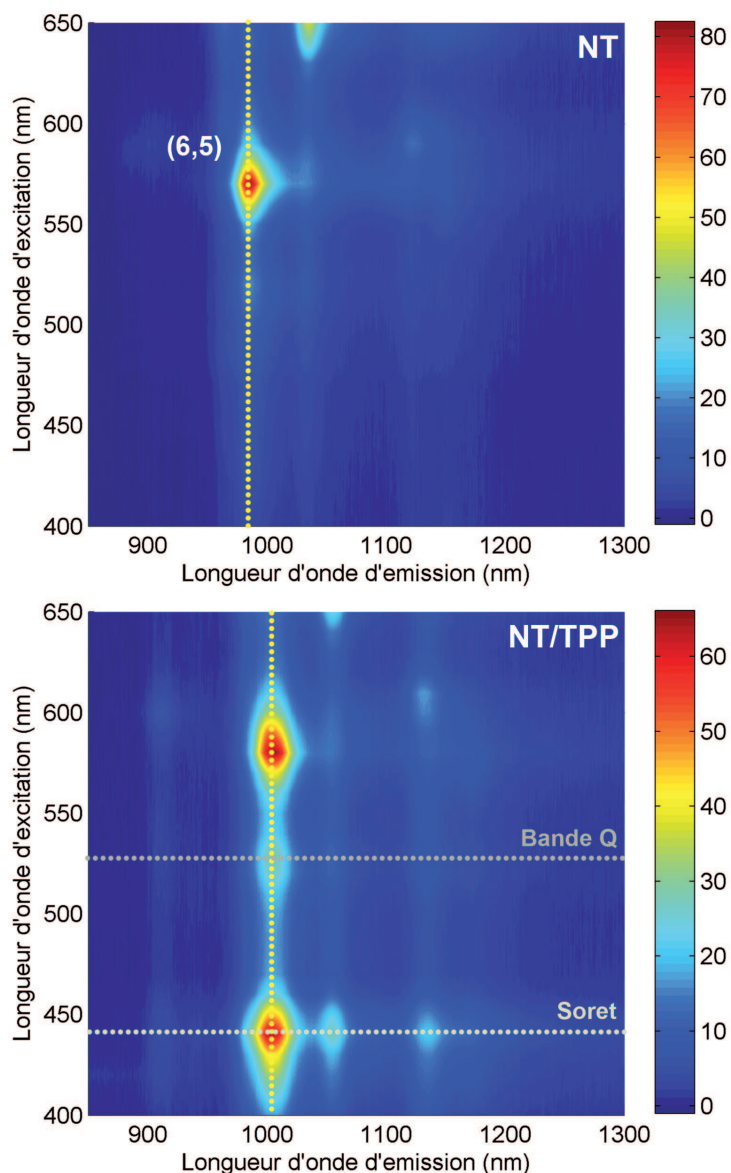


FIGURE 3.5 – Cartes d’excitation de la photoluminescence de nanotubes CoMoCAT (haut) et CoMoCAT/TPP (bas). Les valeurs de l’intensité de PL, représentées en fausses couleurs, sont divisées par la puissance de la lampe à chaque longueur d’onde d’excitation.

2.2 Mesure de l’extinction de la luminescence de la porphyrine

Comme nous l’avons vu dans l’introduction, une des manières d’évaluer un transfert d’énergie est de mesurer l’extinction de la luminescence du donneur lorsqu’il est en présence de l’accepteur.

Le schéma présenté sur la partie gauche de la figure 3.6 est le même que celui présenté dans la partie 2.1 avec la notion d’extinction de la PL du donneur en plus. Ceci illustre le fait que le transfert implique une extinction de la luminescence de la porphyrine et que plus la luminescence du donneur est atténuée et plus le transfert

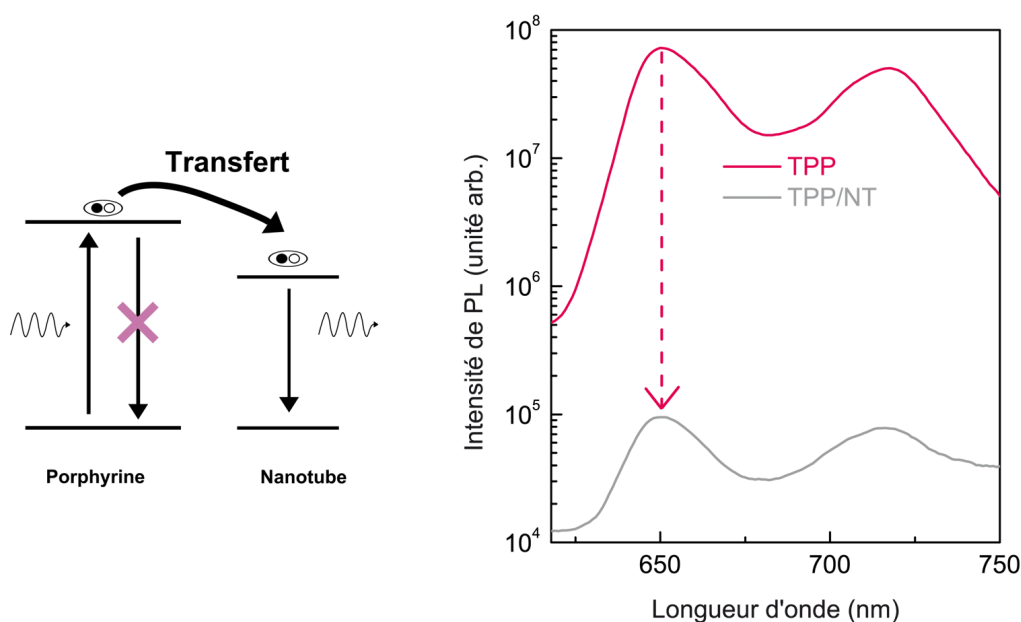


FIGURE 3.6 – A gauche : Niveaux excitoniques et transfert d'énergie dans les composés. L'extinction de la luminescence du donneur est une preuve du transfert d'excitation. A droite : Spectres de PL de la porphyrine seule (rose) et en présence de nanotubes (gris). Les solutions ont été diluées 4 fois pour éviter une réabsorption. Elles contiennent la même quantité de TPP ($35 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ soit $8,4 \mu\text{g.mL}^{-1}$). Les spectres de PL sont excités sur leur bande de Soret respective (à 420 nm pour la TPP seule et à 440 nm pour la TPP/NT). Temps de pose : 1 s.

est efficace. La partie droite de la figure 3.6 montre sur une échelle logarithmique, les spectres de PL de la porphyrine seule (courbe rose) et de la porphyrine dans une solution de complexes (courbe grise). Ces deux solutions contiennent la même quantité de TPP. L'excitation est en résonance avec la bande de Soret correspondante. Elle est fixée à 420 nm et 440 nm respectivement pour la porphyrine libre et la porphyrine collée sur les nanotubes. Avec trois ordres de grandeur de différence, on constate que l'extinction de la porphyrine est très importante lorsqu'elle est en présence des nanotubes. Ceci constitue une preuve supplémentaire qu'il existe un transfert d'énergie de la molécule vers le nanotube.

Comme le montre la figure 3.6, les spectres sont identiques, aucun décalage n'est visible au niveau de ces deux bandes d'émission de la porphyrine. Or comme nous l'avons déjà vu, la bande de Soret et les bandes Q de la porphyrine en interaction avec le nanotube sont décalées en absorption. Il est fort probable que ces bandes soient aussi décalées en émission. Comme aucun décalage n'est visible, nous attribuons ce signal mesuré à la porphyrine résiduelle qui n'est pas collée sur les nanotubes.

Pour vérifier que l'origine de ce signal est bien la porphyrine libre en solution, des mesures de PLE peuvent être effectuées. La figure 3.7 présente les spectres de PLE d'une solution de TPP en micelles (rose) et d'une solution de composés de NT/TPP (gris). Ces spectres sont acquis sur la bande d'émission de la TPP centrée

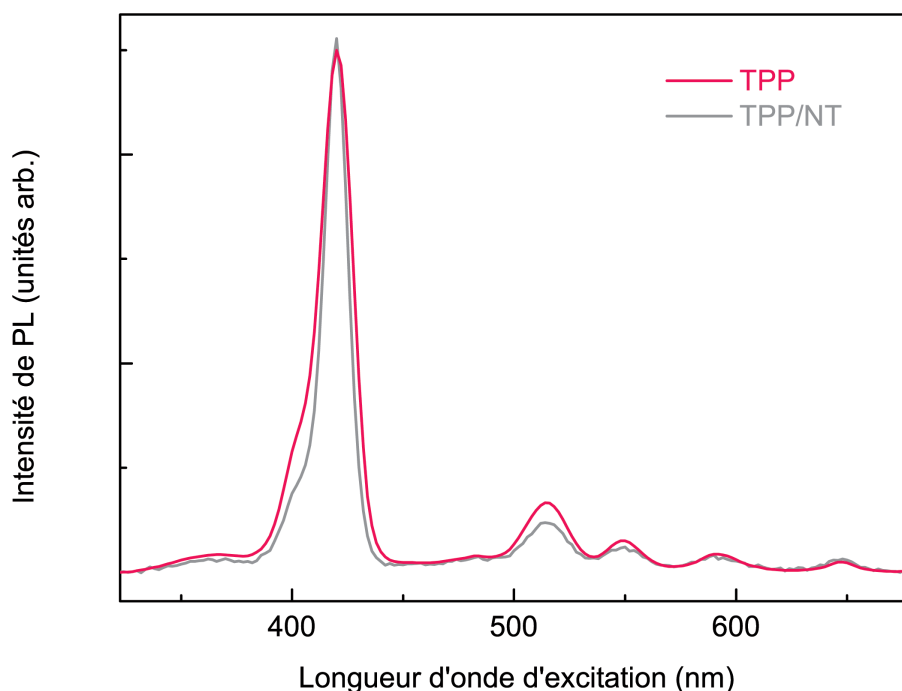


FIGURE 3.7 – Spectres de PLE d’une solution de TPP en micelles (rose) et d’une solution de NT/TPP (gris). Spectres normalisés, détectés à 720 nm sur une plage de 20 nm.

à 720 nm. L’intensité de PL de la solution de NT/TPP étant beaucoup plus faible que celle de la TPP seule, ces courbes ont été normalisées pour mieux les comparer. On remarque que les deux courbes sont identiques et que le maximum de la bande de Soret est à 420 nm. On a donc la confirmation que le signal de PL observé est dû à la porphyrine libre en solution.

Nous arrivons à la conclusion que le signal de la porphyrine en interaction avec les nanotubes est tellement faible qu’il n’est pas détectable dans ces conditions. Cette mesure nous a permis de confirmer que nous avons un transfert d’énergie important de la porphyrine vers le nanotube. Une étude plus quantitative de l’efficacité de ce transfert sera présentée dans le paragraphe 3.

2.3 Mesures d’Absorption Transitoire

Les mesures présentées ci-dessous sur les composés NT/TPP, ont été réalisées par Damien Garrot et Benjamin Langlois, dans le cadre d’une collaboration avec le Laboratoire Pierre Aigrain. Les mesures de type pompe-sonde permettent entre autres de mesurer les temps de vie des porteurs de charges sur différents niveaux excités.

La figure 3.8 présente les spectres d’absorption transitoire de nanotubes (haut) et de composés NT/TPP (bas) pour différents retards pompe-sonde. L’absorption li-

néaire de chaque échantillon est représentée en gris pointillés. La longueur d'onde de la pompe (445 nm) est proche de la résonance de la porphyrine et la sonde couvre l'infra rouge. Les spectres des nanotubes fonctionnalisés ou non présentent un signal positif de $\Delta T/T$ ce qui traduit le phénomène de photoblanchiment transitoire. Lorsque la pompe est absorbée par le nanotube, une population se crée sur les niveaux excités. Lorsque la sonde arrive, les états excités sont partiellement occupés et l'état fondamental est en partie dépeuplé. Ceci a pour conséquence une probabilité d'absorption plus faible et donc une augmentation transitoire de la transmission. Au fur et à mesure les populations relaxent, ce qui entraîne une diminution du photoblanchiment (sur la figure 3.8, le signal $\Delta T/T$ diminue lorsque le retard pompe-sonde augmente).

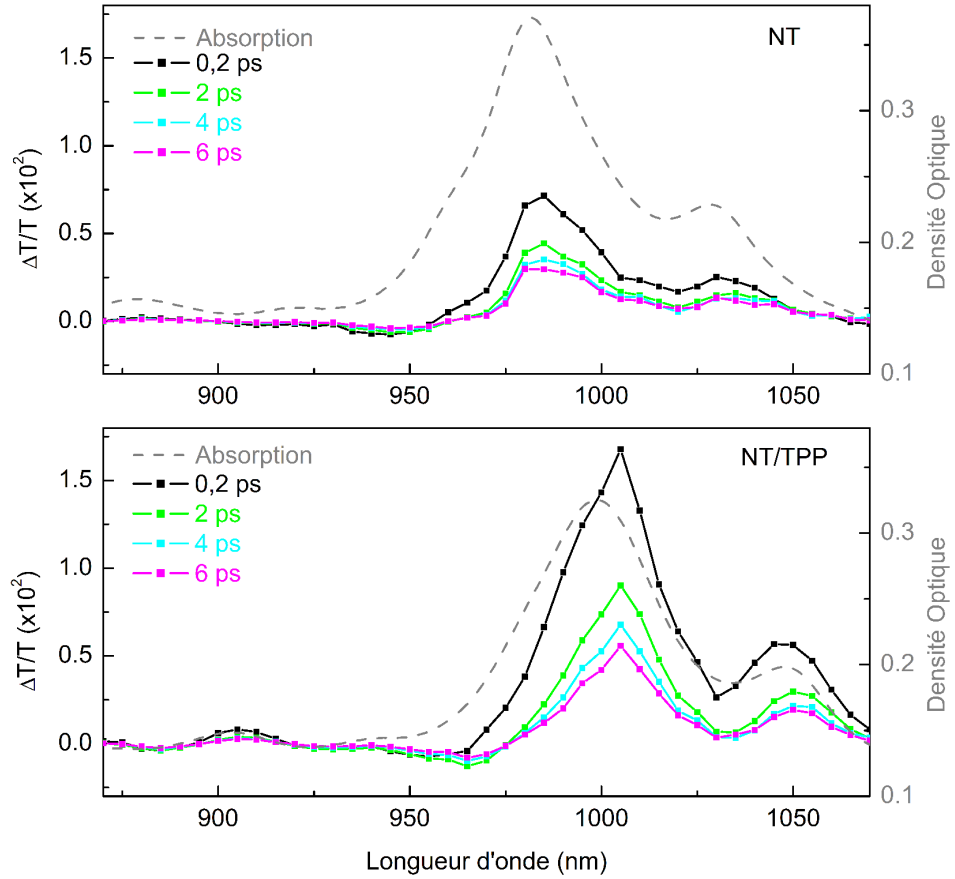


FIGURE 3.8 – Spectres d'absorption transitoire d'une solution de NT (haut) et NT/TPP (bas) pompés à 445 nm et sondés dans l'infra rouge pour plusieurs retards pompe-sonde (0,2, 2, 4, 6 ps). Spectre d'absorption linéaire (courbe grise en pointillée).

On observe un phénomène de photoblanchiment plus important pour les composés NT/TPP. Une forte création de population sur les niveaux électroniques des nanotubes alors que la pompe est en résonance avec la bande de Soret de la porphyrine est la preuve du transfert d'énergie. Un fait remarquable est l'augmentation de

l'amplitude du signal d'un facteur 3 environ. Ceci reflète que la population créée sur le niveau excitonique S_{11} est exaltée d'un facteur 3 quand l'absorption se fait via la porphyrine. Cette augmentation est du même ordre de grandeur que le facteur 5 mesuré avec l'expérience de PLE. Le spectre d'absorption transitoire des composés nanotube/porphyrine ressemble au spectre d'absorption linéaire. Si l'on fait l'hypothèse que le spectre d'absorption linéaire reflète l'abondance relative des différentes chiralités, on a la preuve qu'il existe un transfert d'énergie équivalent pour toutes les chiralités.

Le spectre présentant le plus grand $\Delta T/T$ est celui pour lequel le retard est de 0,2 ps, cette observation est valable pour les nanotubes fonctionnalisés ou non. Le fait que le temps de vie de l'exciton S_{11} soit sensiblement le même dans les deux cas (mesure précise dans la référence [92]), confirme que la faible interaction inhérente dans la fonctionnalisation non covalente perturbe peu les propriétés intrinsèques des nanotubes.

L'étude des dynamiques des excitons de nanotubes permet de mettre en évidence le transfert d'énergie. Nous avons vu que le transfert se faisait sur toutes les chiralités accessibles aux mesures et que le temps caractéristique de ce transfert est inférieur à la picoseconde. Dans le sous-chapitre suivant, nous verrons une mesure plus précise de ce temps via la mesure du temps de vie du donneur.

Alors que les mesures de PL et PLE permettent de connaître les états électroniques qui absorbent et ceux qui émettent les mesures d'absorption transitoires permettent d'accéder aux populations sur les niveaux intermédiaires. Nous ne présentons ici qu'une petite partie des résultats obtenus via cette technique. L'ensemble des mesures réalisées sur les composés NT/TPP est présenté dans la référence [92].

3 Efficacité du transfert d'énergie

Dans le sous-chapitre précédent, nous avons démontré l'existence d'un transfert d'énergie de la molécule vers le nanotube. Pour aller plus loin dans notre investigation, il est intéressant d'évaluer l'efficacité de ce transfert. En reprenant les trois techniques d'investigation utilisées précédemment, à savoir, la PLE, l'extinction de la luminescence du donneur et les mesures résolues en temps, nous allons évaluer le rendement quantique de transfert η pour la chiralité de nanotube (6,5). η est défini comme le rapport du nombre de photons émis par le nanotube divisé par le nombre de photons absorbés par la porphyrine.

3.1 Estimation du rendement du transfert avec la PLE

Dans la section 2.1, nous avons présenté le spectre de PLE qui montre le transfert d'énergie de la porphyrine vers le nanotube. À partir de ce spectre, nous allons évaluer le rendement quantique de transfert η en comparant l'amplitude des deux résonances des nanotubes fonctionnalisés. La figure 3.3 montre que l'amplitude de la résonance S_{22} vers 580 nm est égale à celle de la bande due au transfert via

la porphyrine vers 440 nm. D'un côté, la résonance S_{22} des nanotubes est proportionnelle à la section efficace d'absorption des nanotubes. Cette valeur a été déterminée expérimentalement par Berciaud *et al.* [93] pour la chiralité (6,5), elle vaut $\sigma_{S_{22}} = 1,1 \pm 0,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \mu\text{m}^{-1}$. D'un autre côté, la bande de PLE à 440 nm attribuée au transfert d'énergie est proportionnelle à la section efficace d'absorption de la TPP ($\sigma_{TPP} = 7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$), au nombre de molécules N sur la surface du nanotube et au rendement de transfert η . Le fait que ces bandes soient de même amplitude nous permet d'écrire l'égalité suivante :

$$\sigma_{TPP} \times N \times \eta = \sigma_{S_{22}} \quad \text{avec} \quad N = \alpha \frac{S_{NT}}{S_{TPP}} \quad (3.2)$$

où :

- $S_{TPP} \simeq 1,22 \text{ nm}^2$ est la surface d'une molécule de TPP
- S_{NT} est la surface d'un nanotube de chiralité (6,5) de longueur $1 \mu\text{m}$.
- α est le taux de couverture de la surface du nanotube par les molécules de TPP.

Pour pouvoir écrire cette équation, nous faisons l'hypothèse que la relaxation interne et le rendement de PL du nanotube sont identiques, qu'il soit fonctionnalisé ou non. Après résolution de cette équation, on obtient

$$\eta\alpha = 0,95 \pm 0,10$$

. Or, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les conditions de synthèse et la concentration de TPP montre que les nanotubes sont en moyenne entièrement couverts de porphyrine et que l'empilement de plusieurs couches de molécules est très peu probable. On estime donc que le taux de couverture α est proche 1, ce qui implique que **le rendement de transfert η doit être lui aussi de l'ordre de 1.**

3.2 Mesure de l'extinction du donneur

Une évaluation plus quantitative du rendement de transfert peut se faire en mesurant l'atténuation de la photoluminescence du donneur. Le rendement quantique du transfert d'énergie peut s'écrire de la façon suivante :

$$\eta = 1 - \frac{I_{d-a}}{I_d} \quad (3.3)$$

où I_{d-a} et I_d sont respectivement l'intensité intégrée de PL du donneur en présence et en l'absence de l'accepteur.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2, le signal de la porphyrine collée sur les nanotubes est si faible qu'il ne nous est pas possible de la détecter. La contribution des porphyrines collées sur les nanotubes qui doit être décalée de 18 nm vers le rouge est masquée par la queue de la bande d'émission des porphyrines libres en solution.

Nous avons essayé plusieurs techniques pour mesurer le signal de PL de la porphyrine en interaction avec les nanotubes. Nous avons acquis des spectres en posant plus longtemps (jusqu'à 1 min) mais malgré cela, aucun signe de PL décalée n'était

visible. Nous avons essayé de soustraire les spectres de luminescence acquis sur les composés au spectre de la porphyrine en micelles, préalablement normalisés. Nous espérons ainsi voir apparaître une bande à la longueur d'onde attendue pour le porphyrine collée sur les nanotubes. Ces techniques n'ont pas permis de mesurer un signal de la porphyrine collée sur le nanotubes. Nous avons ainsi estimé que si la luminescence était supérieure ou égale à la queue de bande d'émission de la TPP libre, il serait possible de la détecter. Cela nous permet donc de donner une borne supérieure à I_{d-a} .

La figure 3.9 montre la façon dont nous avons estimé I_d et I_{d-a} . Les spectres normalisés étant identiques, nous pouvons utiliser l'intensité à une longueur d'onde donnée, au lieu de l'intensité intégrée sur tout le spectre. Nous partons du principe que comme l'absorption, la luminescence de la porphyrine collée sur les nanotubes doit être décalée de 18 nm. Si I_d est l'intensité maximale de la 2^e bande Q de la TPP seule, alors I_{d-a} est inférieure à l'intensité à la même longueur d'onde décalée de 18 nm de la TPP en présence des nanotubes. Comme illustré sur la figure par les repères en pointillés, on obtient $I_d = 5.10^7$ et $I_{d-a} \leq 4.5.10^4$. Ceci entraîne $\frac{I_{d-a}}{I_d} \leq 9.10^{-4}$. On peut alors en déduire une borne inférieure au rendement quantique de transfert η :

$$\eta \geq 1 - 10^{-3}$$

L'estimation de l'efficacité du transfert par la mesure de l'atténuation de la PL du donneur confirme celle obtenue avec la mesure de PLE, à savoir que **le rendement quantique η est très proche de 1**. Pour parvenir à mesurer directement la luminescence de la porphyrine collée sur les nanotubes, un travail sur l'échantillon est nécessaire pour pouvoir réduire la proportion de TPP libre par rapport à la TPP collée sur les nanotubes. Quelques pistes ont été proposées à ce sujet dans le chapitre 2 (section 3.2).

3.3 Transfert ultra-rapide

Ces mesures résolues en temps sont le fruit du travail de Damien Garrot. Elles nous permettent d'estimer d'une autre manière le rendement quantique du transfert d'énergie. En effet, la diminution du temps de vie du donneur est directement liée à l'efficacité du transfert. Le rendement quantique du transfert peut s'écrire de la façon suivante :

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{d-a}}{\tau_d} \quad (3.4)$$

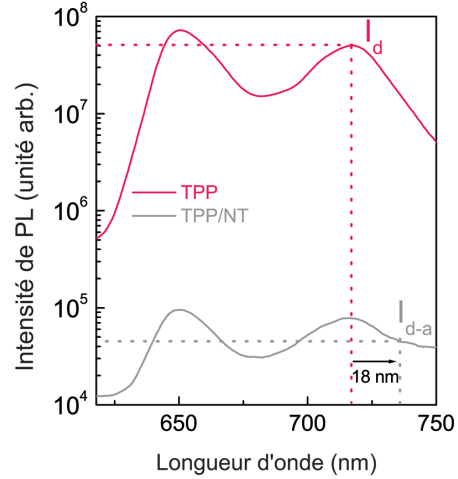


FIGURE 3.9 – Extinction de la PL de la porphyrine. Mêmes spectres que ceux présentés figure 3.6. Les pointillés indiquent les valeurs utilisées dans le calcul du rendement de transfert η .

où τ_{d-a} et τ_d sont respectivement les temps de relaxation du donneur en présence et en l'absence de l'accepteur.

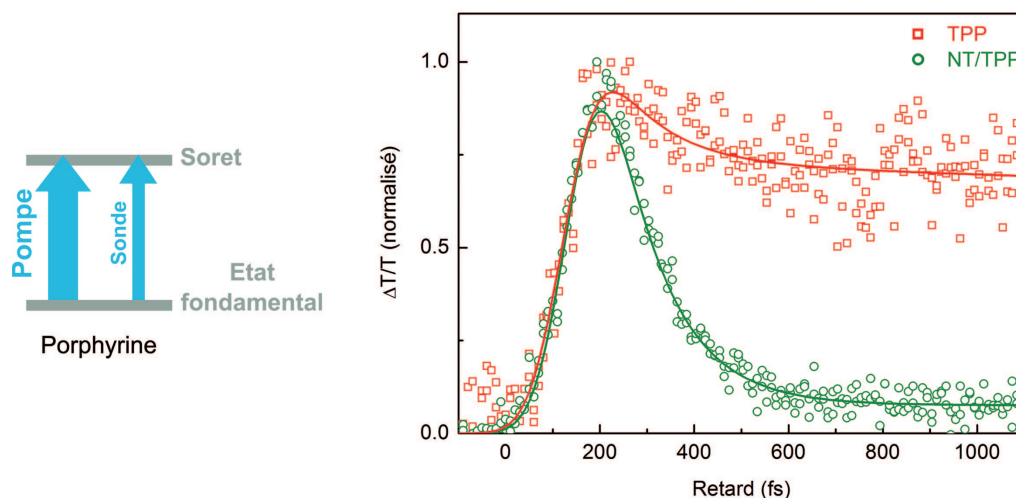


FIGURE 3.10 – A gauche : Schéma de niveaux illustrant la mesure où pompe et sonde sont accordées sur la bande de Soret de la porphyrine. A droite : Variation relative de transmission d'une solution de porphyrine en micelles (rouge) et d'une solution de composés NT/TPP (vert) en fonction du retard entre la pompe et la sonde. Ces données sont ajustées avec des fonctions bi-exponentielles et mono-exponentielles respectivement pour la TPP libre (rouge) et les composés NT/TPP (vert). Pompe et sonde sont accordées sur la bande de Soret de la porphyrine (420 nm pour la porphyrine seule et 438 nm pour la porphyrine en interaction avec les nanotubes). Les données sont normalisées à 1 de manière à pouvoir comparer les dynamiques.

La mesure du temps de relaxation de la porphyrine est rendue possible par une mesure de type pompe-sonde. Cette expérience est réalisée en configuration dégénérée, c'est-à-dire que la pompe et la sonde sont accordées à la même longueur d'onde. Ici, pompe et sonde sont accordées en résonance avec la bande de Soret de la porphyrine de sorte que la mesure permet d'accéder au temps nécessaire à la porphyrine pour revenir à son état fondamental. La figure 3.10 montre le changement de transmission de la porphyrine libre (rouge) et de la porphyrine collée sur les nanotubes (vert). Alors que la porphyrine libre se désexcite sur un temps long, ce temps est considérablement réduit lorsqu'elle est en présence du nanotube. Les données correspondant à la porphyrine libre peuvent être ajustées suivant une fonction bi-exponentielle dont on peut extraire un temps court et un temps long, non résolu ici. Le temps court, de l'ordre de 200 fs correspond à la relaxation de la population depuis la bande de Soret vers les bandes Q. Le temps long est attribué à la relaxation des charges piégées sur les bandes Q vers l'état fondamental. Ce temps long, dont la valeur est donnée par la référence [43] est de l'ordre de 12 ns.

Comme le montre la courbe verte, le changement de transmission de la porphyrine dans les composés montre une relaxation de population considérablement plus rapide. Le temps caractéristique de cette décroissance est proche de 120 fs, soit 5 ordres de grandeur de différence avec la porphyrine seule. On peut noter que le si-

gnal ne retombe pas tout à fait à zéro ; ce temps long, visible à partir de 0,5 ps, est probablement dû aux porphyrines libres résiduelles.

La diminution conséquente du temps de vie du donneur est caractéristique d'un transfert d'énergie efficace et d'un fort couplage donneur-accepteur. Avec $\tau_d \simeq 12$ ns et $\tau_{d-a} \simeq 120$ fs, nous pouvons déduire une valeur de rendement de transfert η telle que :

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{d-a}}{\tau_d} = 1 - 10^{-5} = 99,999\% \quad (3.5)$$

Cette 3^e méthode est certainement la plus précise des trois, elle confirme que le transfert d'énergie est très efficace avec un rendement quantique très proche de 1.

Conclusion

Nous avons estimé le rendement quantique du transfert par trois méthodes indépendantes. La première méthode repose sur la mesure de l'exaltation de la luminescence des nanotubes, la deuxième est basée sur l'estimation de l'extinction de la luminescence de la porphyrine et la troisième, sur la réduction dramatique de son temps de relaxation. Ces mesures vont dans le sens d'un transfert d'énergie efficace et d'un fort couplage entre le chromophore et le nanotube. Les analyses quantitatives de ces trois expériences nous permettent d'estimer η tel que $1 - 10^{-3} \leq \eta \leq 1 - 10^{-5}$. Cette valeur du rendement de transfert est particulièrement impressionnante au regard des faibles interactions mises en jeu dans la fonctionnalisation non covalente. Ce résultat ouvre la voie vers l'incorporation de ce type de composés dans des systèmes de collection de la lumière en montrant qu'il est possible d'avoir un fort couplage entre le chromophore et le nanotube, tout en gardant les propriétés intrinsèques du nanotube intactes.

3.4 Efficacité de transfert en fonction de la chiralité

Jusqu'à présent, nous nous sommes focalisés sur le transfert d'énergie sur une seule chiralité de nanotubes. Il s'agit de celle qui est largement prédominante dans nos échantillons de nanotubes CoMoCAT, la chiralité (6,5). Il est intéressant de connaître l'existence éventuelle d'un transfert pour les autres chiralités de nanotubes. Pour cette étude, nous allons utiliser des nanotubes de type HiPCO qui contiennent plus de chiralités. Nous avons vu au chapitre précédent (section 7.1) qu'il est possible de les fonctionnaliser avec la méthode du gonflement de la micelle et que leurs propriétés de luminescence étaient conservées.

La Figure 3.11 montre les cartes de PLE obtenues sur l'échantillon HiPCO/TPP et sur sa référence. Contrairement aux nanotubes de type CoMoCAT dans lesquels la chiralité (6,5) est accompagnée de seulement 4 autres chiralités minoritaires, ici, 10 chiralités sont visibles. Sur la carte de PLE des HiPCO/TPP, on remarque des résonances additionnelles pour une longueur d'onde d'excitation de 440 nm. Chacune de ces résonances est alignée avec l'émission d'une chiralité de nanotubes. Ceci montre que les différentes chiralités peuvent émettre lorsque l'excitation est en résonance avec la bande de Soret de la porphyrine. Il y a donc un transfert d'énergie pour toutes les chiralités visibles de cet échantillon. On devine les mêmes résonances sur

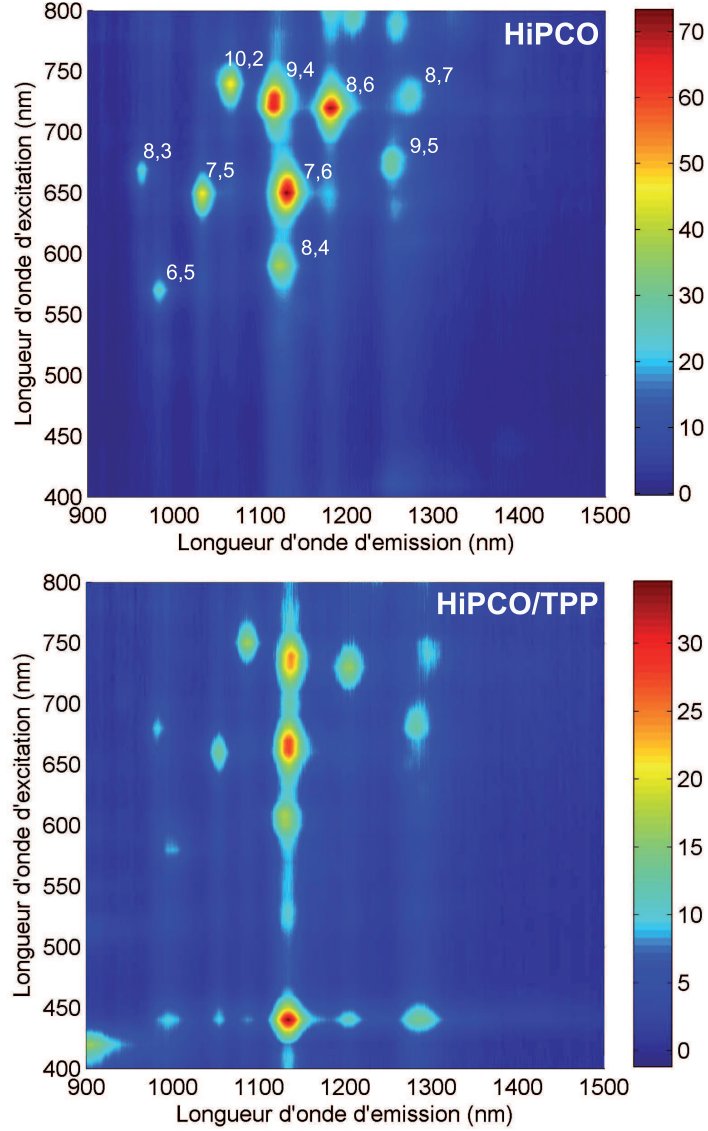


FIGURE 3.11 – Cartes de PL de nanotubes HiPCO (haut) et HiPCO/TPP (bas). Les intensités sont divisées par la puissance de la lampe à chaque longueur d'onde.

la ligne correspondant à la longueur d'onde d'excitation de 530 nm. Ces résonances moins intenses correspondent à un transfert d'énergie via l'absorption de la bande Q_y de la porphyrine. Vu la diversité des chiralités, une contribution de la bande latérale de phonons est exclue. Ces remarques sont en accord avec ce qui a été observé précédemment sur les cartes de PL des nanotubes CoMocat (voir figure 3.5). Le signal de PL que l'on observe vers 900 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 420 nm a pour origine l'émission de la porphyrine libre résiduelle.

Nous avons vu que le transfert existe pour toutes les chiralités accessibles. La question est maintenant de savoir si ce transfert est aussi efficace d'une chiralité à l'autre. Aucune des trois méthodes présentées ci-dessus ne permet de mesurer le rendement quantique de transfert η pour toutes les chiralités. En effet, η dépend de la section efficace d'absorption des nanotubes $\sigma_{S_{22}}$ qui n'est pas connue pour toutes

les chiralités. De plus, les mesures d'extinction de la PL de la TPP et du temps de son temps de vie ne permettent pas de différencier la contribution de chaque chiralité. Toutefois, une solution peut être de mesurer l'exaltation de la luminescence du nanotube lorsque la TPP collecte la lumière par rapport à une excitation directe sur les niveaux du nanotube. Cette efficacité du transfert est reliée aux amplitudes des bandes de PLE. En effet, comparer l'amplitude de la bande de Soret par rapport à celle de la transition S_{22} revient à mesurer à quel point la luminescence du nanotube peut être exaltée par la porphyrine. Pour cette étude, nous allons introduire le paramètre $R = I_{Soret}/I_{S_{22}}$ où I_{Soret} et $I_{S_{22}}$ sont respectivement l'intensité de PLE de la bande de Soret et de la résonance S_{22} . Pour $R = 1$, l'excitation via la porphyrine conduit à autant de photons émis que pour une excitation en résonance avec la transition S_{22} . Pour $R < 1$ (respectivement $R > 1$), le nanotube émet plus (respectivement moins) de photons lorsqu'il est excité en résonance sur sa transition S_{22} que via la porphyrine. La valeur de R est calculée pour différentes chiralités de nanotubes à partir des cartes de PL présentées figure 3.11. Cependant, il n'est pas possible de calculer R pour toutes les chiralités observées sur la carte. En effet, comme on peut le voir sur les cartes de PL, les émissions des nanotubes (9,4), (7,6) et (8,4) sont très proches (sur la carte, elles sont sur une même colonne). L'intensité de la résonance de la bande de Soret résultant d'une contribution de ces trois chiralités, il n'est pas possible de calculer le rapport R .

Nous avons vu en introduction de ce chapitre que dans les théories de Dexter et de Förster, l'efficacité du transfert dépend de l'intégrale J de recouvrement du spectre d'émission de donneur avec celui d'absorption de l'accepteur. S'il existe des différences d'efficacité du transfert d'une chiralité à l'autre, elles doivent donc avoir pour origine des différences de structure électronique. Les diamètres des nanotubes ne sont pas très différents d'une chiralité à l'autre dans nos échantillons, il est donc peu probable que des différences d'efficacité du transfert soient dues à la géométrie du nanotube. Le paramètre $q \cos(3\theta)$ est le paramètre qui relie les indices chiraux d'un nanotube à sa structure électronique. Rappelons que l'angle chiral θ montre la façon dont le nanotube est enroulé et que le paramètre q sépare les chiralités de nanotubes semi-conducteurs en 2 familles selon sa valeur $+1$ ou -1 . Le paramètre q est tel que $m - n = 3p + q$ où p est entier et $q = \pm 1$. Selon la valeur de $q \cos(3\theta)$, les propriétés électroniques du nanotube varient à cause du phénomène de "trigonal warping" (voir section 1.1 du chapitre 1). Nous avons donc tracé les valeurs de R en fonction du paramètre $q \cos(3\theta)$. La figure 3.12 montre que le rapport R représenté par des ronds noirs augmente linéairement avec le paramètre $q \cos(3\theta)$. La droite violette est une régression linéaire de ces données.

Le paramètre R dépend à la fois des molécules de porphyrine (I_{Soret}) et des nanotubes ($I_{S_{22}}$). Il est alors légitime de se poser la question de l'origine de la dépendance en $q \cos(3\theta)$. Notamment, cette dépendance est-elle liée au transfert d'énergie ? Pour y répondre, nous pouvons utiliser les données de PLE (Figure 3.11) en comparant l'intensité de PL des nanotubes seuls à celle des nanotubes fonctionnalisés pour une excitation à 440 nm. Le rapport de ces 2 intensités est présenté sous forme de carrés bleus en fonction de $q \cos(3\theta)$ sur la Figure 3.12. Il apparaît clairement que ce rapport ne dépend pas de la chiralité de nanotubes. Cela signifie que l'exaltation

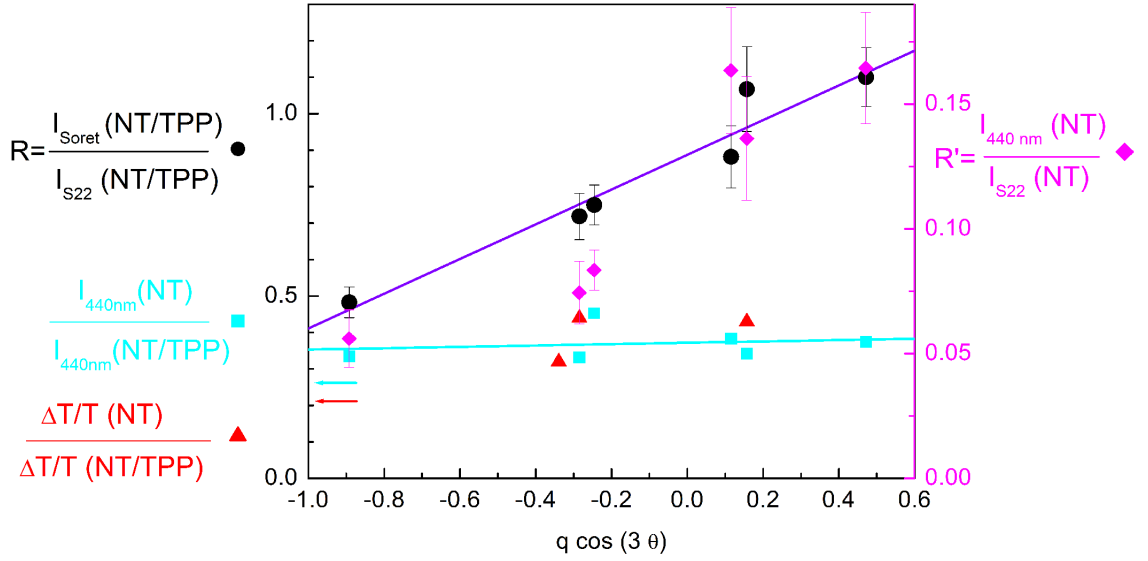


FIGURE 3.12 – Ronds noirs : Rapport R de l'intensité de PL excitée en résonance avec la bande de Soret sur l'intensité de PL excitée en résonance avec la transition S_{22} dans les composés NT/TPP en fonction du paramètre $q \cos(3\theta)$. Losanges roses : Intensité de PL excitée à 440 nm divisée par l'intensité de PL excitée en résonance avec la transition S_{22} mesurés sur les nanotubes seuls. Carrés bleus : Rapport d'intensité de PL excitée à 440 nm dans les nanotubes seuls sur celle mesurée dans les composés NT/TPP. Triangles rouges : Rapport du signal pompe-sonde (pompe à 445 nm et sonde dans l'infra rouge) dans les nanotubes seuls sur celui mesuré dans les composés NT/TPP. Ligne violette et bleue : régression linéaire des ronds noirs et carrés bleus respectivement.

de la luminescence des nanotubes lorsqu'ils sont fonctionnalisés ne dépend pas de la chiralité. Une mesure similaire peut-être faite à partir des mesures pompe-sonde présentées dans le paragraphe 2.3. Les triangles rouges sur la Figure 3.12 représentent le rapport du signal pompe-sonde des nanotubes seuls divisé par celui des nanotubes fonctionnalisés pour une longueur d'onde de pompe à 445 nm, sondés dans l'infra rouge. Une fois encore, ce rapport ne varie pas d'une chiralité à l'autre. Ces valeurs extraites à la fois des données pompe-sonde et de celle de PLE montrent bien que le transfert ne dépend pas de la chiralité.

Si la dépendance en $q \cos(3\theta)$ n'est pas due au transfert d'énergie, elle doit pouvoir se retrouver dans les nanotubes non fonctionnalisés. À partir de la carte de PLE des nanotubes seuls, nous pouvons calculer le rapport R' de l'intensité de PL excitée à 440 nm par celle excitée en résonance avec la transition S_{22} . Ces valeurs sont reportées pour chaque chiralité sur la Figure 3.12 sous forme de losanges roses. Moyennant les barres d'erreurs, on retrouve la dépendance en $q \cos(3\theta)$ observée précédemment. Ajoutons que l'incertitude sur la mesure de R' dans les nanotubes seuls est plus grande que celle de R dans les composés, car les nanotubes seuls absorbent peu à 440 nm.

Il apparait alors que la dépendance en $q \cos(3\theta)$ n'est pas liée à la porphyrine, mais bien aux propriétés intrinsèques du nanotube. Pour explorer cette piste, nous avons utilisé les valeurs de la section efficace d'action de PL mesurées par Tsyboulski *et al.* [94]. Elle est définie comme le produit de la section efficace d'absorption $\sigma_{S_{22}}$ et du rendement quantique du nanotube ϕ_{PL} normalisé par le nombre d'atome de carbone. Ces valeurs sont présentées sur la Figure 3.13 sous forme de carrés verts pour quatre chiralités disponibles, accompagnées des valeurs de R reprises de la Figure 3.12. Nous avons choisi de reporter l'inverse de $\sigma_{S_{22}} \cdot \phi_{PL}$ car R est inversement proportionnel à $I_{S_{22}}$. On constate que ces valeurs sont extrêmement proches de la valeur de R, si bien qu'elles sont incluses à l'intérieur des barres d'erreurs. Nous avons une fois de plus la confirmation que la dépendance de l'efficacité du transfert ne peut pas être attribuée à la porphyrine, mais aux propriétés intrinsèques aux nanotubes.

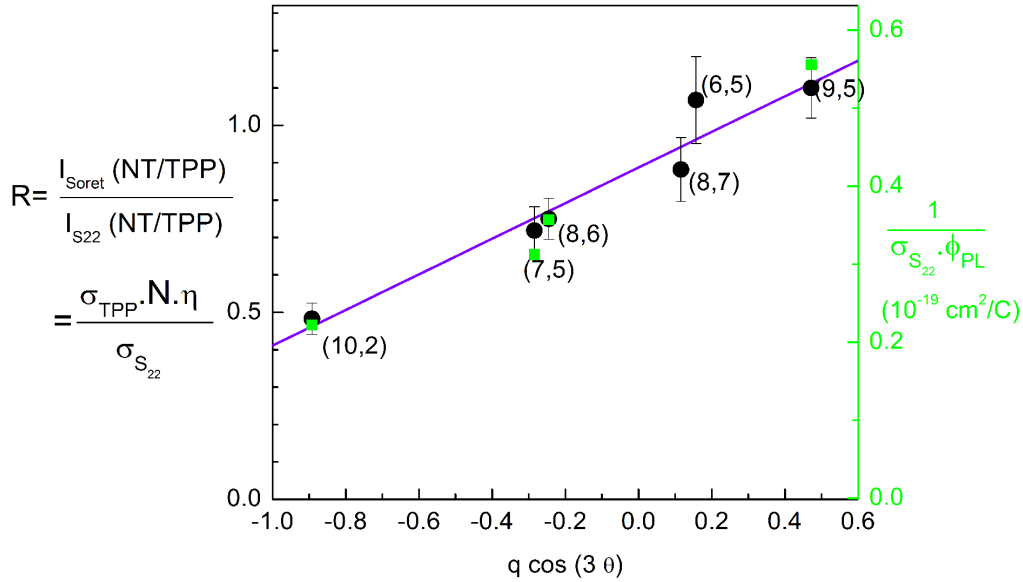


FIGURE 3.13 – Ronds noirs : rapport R de l'intensité de PL excitée en résonance avec la bande de Soret sur l'intensité de PL excitée en résonance avec la transition S_{22} dans les composés NT/TPP en fonction du paramètre $q \cos(3\theta)$. Ligne violette : régression linéaire du paramètre R. Carrés verts : valeurs de la section efficace d'action de PL [94].

Au vu du très bon accord de nos valeurs expérimentales avec celles de la référence [94], il apparait que la section efficace d'action suit la même dépendance en chiralité que R. La comparaison de cette valeur avec le paramètre R peut sans doute nous permettre d'en savoir plus sur cette dépendance. La section efficace d'action dépend de $\sigma_{S_{22}}$ et du rendement quantique du nanotube ϕ_{PL} . Or, R étant le rapport de deux intensités de PL, le rendement de luminescence des nanotubes se simplifie et donc R ne dépend pas de ϕ_{PL} .

À partir de l'équation 3.1 et des explications du paragraphe 3.1, nous pouvons

déduire que $I_{Soret} \propto \sigma_{TPP} \times N \times \eta$ et que $I_{S_{22}} \propto \sigma_{S_{22}}$. Ce qui entraîne

$$R = \frac{\sigma_{TPP} \times N \times \eta}{\sigma_{S_{22}}}$$

On retrouve donc le paramètre $\sigma_{S_{22}}$ à la fois dans l'expression de R et dans celle la section efficace d'action. Les autres paramètres (σ_{TPP} , N et η) étant propre à l'influence de la porphyrine, il apparait que $\sigma_{S_{22}}$ est le paramètre qui varie avec la chiralité. Nous pouvons déduire de nos mesures que la section efficace d'absorption du nanotube varie linéairement selon le paramètre $q \cos(3\theta)$. Il apparait que les nanotubes appartenant à la famille q=-1, absorbent plus que les autres. On peut aussi noter que l'effet n'est pas anecdotique puisque R voit sa valeur doublée sur les six chiralités étudiées.

La question d'une dépendance de la section efficace d'absorption a déjà été abordée dans la littérature. Mais les mesures de la section efficace d'action ne permettent pas de décorréler ϕ_{Pl} et $\sigma_{S_{22}}$. Cette méthode apporte le fait que sur un même nanotube, il y a deux façons d'exciter l'objet (Soret et S_{22}) ; le rapport des deux intensités de PL permet alors de s'affranchir du rendement quantique de PL ϕ_{Pl} .

4 Études complémentaires sur le transfert d'énergie

4.1 Transfert et fonctionnalisation

Après avoir constaté le transfert d'énergie, nous avons voulu vérifier que la fonctionnalisation était nécessaire à l'observation de ce transfert. Pour cela, nous avons mélangé une suspension micellaire de nanotubes avec une suspension micellaire de porphyrine (respectivement courbes noire et grise de la figure 3.14 gauche) sans appliquer la méthode du gonflement de la micelle. La proportion nanotube/porphyrine est la même que dans les conditions optimales (0,14 μmol de TPP). Comme le montre la courbe bleue, la solution résultant de ce mélange ne présente aucun décalage, que ce soit au niveau des bandes d'absorption des nanotubes comme de celles de la TPP. Ce spectre est la superposition de l'absorption des nanotubes seuls d'une part et de la porphyrine seule d'autre part. Ceci permet de conclure qu'il n'y a pas de changement dans l'environnement proche des nanotubes, ils ne sont donc pas fonctionnalisés.

La partie droite de la figure 3.14 présente les spectres de PLE des nanotubes seuls et des nanotubes mélangés avec la TPP. Les deux spectres sont identiques. On remarque sans surprise que la résonance correspondant à la transition S_{22} des nanotubes (6,5) n'est pas décalée. Il n'y a pas non plus de résonance à 440 nm synonyme de transfert d'énergie. Ce résultat nous apporte la preuve que le transfert d'énergie n'est possible que si la porphyrine est collée sur le nanotube. De plus, cela indique que les solutions sont suffisamment diluées de sorte que le phénomène de réabsorption n'est pas possible. Cela nous apporte aussi de façon indirecte une idée de la distance séparant le donneur et l'accepteur. Dans notre système, pour qu'il y ait transfert d'énergie, la distance typique doit être inférieure au nanomètre.

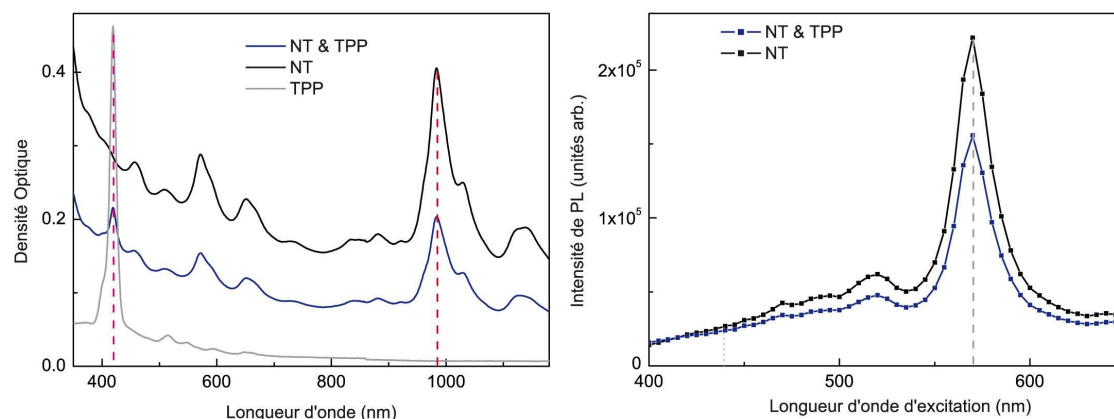


FIGURE 3.14 – À gauche : Spectres d'absorption de nanotubes en micelles (noir), de porphyrines en micelles (gris) et de la solution résultante du mélange de ces deux suspensions (bleu). À droite : Spectres de PLE de la suspension de nanotubes (noir) et du mélange (bleu). Cette mesure montre que la TPP ne transfère son excitation que si elle est incluse à l'intérieur de la micelle contenant le nanotube.

4.2 Évolution du transfert en fonction de la quantité de porphyrine

Pour recueillir de plus amples informations sur le transfert, nous avons réalisé des mesures de PLE sur deux types d'échantillons fonctionnalisés selon leur concentration de porphyrine. Nous avons réalisé une solution dans les conditions optimales (0,14 μmol de TPP) et une solution contenant environ trois fois moins de porphyrine (0,05 μmol). Ces quantités sont à comparer à celles présentées dans le paragraphe 3.1 du chapitre 2 montrant le contrôle du taux de fonctionnalisation. 0,14 μmol se situe juste après le début du seuil de saturation et 0,05 μmol correspond au début de la fonctionnalisation.

La figure 3.15 a) présente les spectres de PLE de la solution avec la TPP en défaut. Les spectres de la solution de référence sont présentés sur la figure 3.15 c). De façon globale, dans les conditions de synthèse habituelles, les amplitudes des deux résonances (440 nm et 580 nm) sont quasiment égales. En revanche, pour la solution contenant moins de TPP, la bande attribuée à l'absorption de la porphyrine (440 nm) est moins grande que celle due à la transition S_{22} (580 nm). Ceci montre que pour le même nombre de photons envoyés, il y en aura moins d'absorbés par la porphyrine et donc moins de photons seront transférés aux nanotubes. Le rendement quantique du transfert à proprement parler de la porphyrine vers le nanotube n'est pas moins efficace, mais la photoluminescence du nanotube est moins exaltée à 440 nm du fait du faible taux de couverture.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que dans les conditions de synthèse optimales, la majorité des nanotubes sont fonctionnalisés et que le taux de couverture est proche de 1. Il est possible de tester cette hypothèse en mesurant des spectres de PLE détectés à différents endroits de la bande d'émission. Chaque spectre de PLE présenté figure 3.15 a) et c) est détecté à différents endroits de la bande d'émission

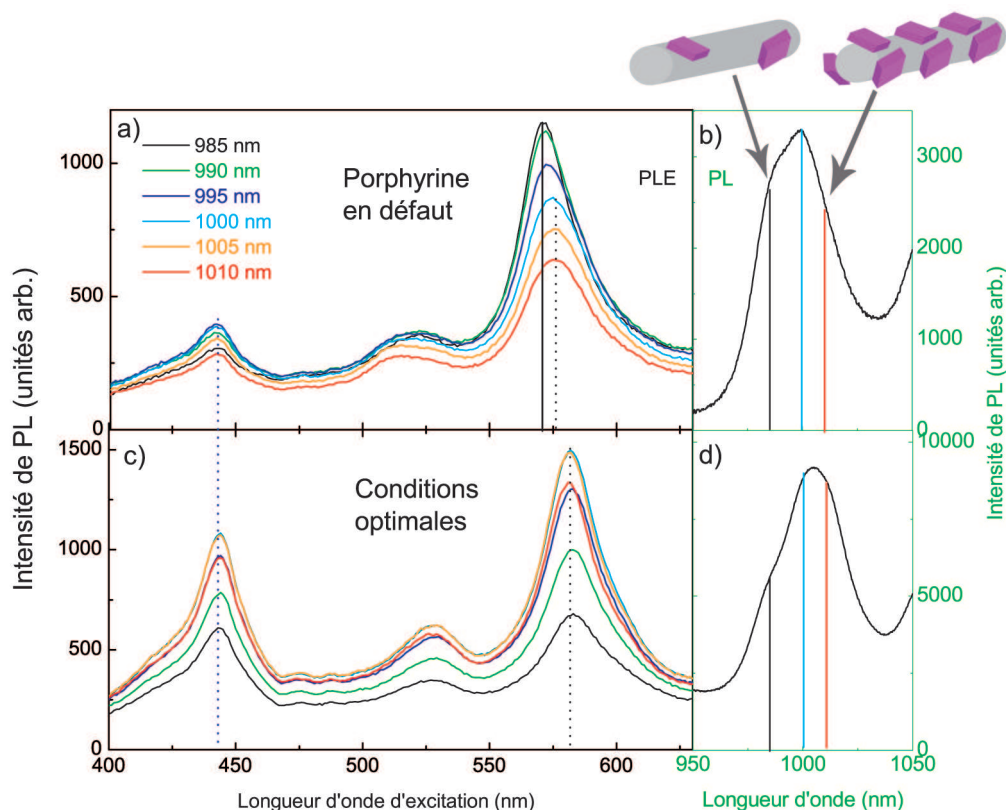


FIGURE 3.15 – Spectres de PLE détectés à différents endroits de la bande S_{11} des nanotubes (6,5) pour une solution avec de la TPP en défaut (a) ($0,05 \mu\text{mol}$ de TPP) et une solution optimale (c) ($0,14 \mu\text{mol}$). Détection sur une plage de 10 nm. Un spectre de PL est donné pour chaque échantillon pour montrer les zones de détection de la PL. Ces spectres montrent la nature inhomogène de la bande S_{11} . Dans une solution où la TPP est en défaut, certains nanotubes sont fonctionnalisés d'autres non.

des nanotubes (6,5). Un spectre de PL correspondant est présenté sur les figures 3.15 b) et d) à titre indicatif, les repères indiquent les longueurs d'onde de détection 985, 1000 et 1010 nm. Il faut préciser que la longueur d'onde 985 nm correspond à la fois à la transition des nanotubes (6,5) nonfonctionnalisés et à celle des nanotubes (8,3) décalée de 20 nm vers le rouge qui est la signature de la fonctionnalisation. L'épaule visible à 985 nm sur la Figure 3.15 d) est donc probablement la signature des nanotubes (8,3) fonctionnalisés.

La figure 3.15 a) présente les spectres de PLE de la solution contenant une quantité de TPP en défaut. On remarque que le rapport des deux résonances change d'une courbe à l'autre et que la transition S_{22} se décale. Pour être plus quantitatifs, nous avons calculé le rapport de l'intensité de la bande de Soret par celle de la transition S_{22} pour chaque courbe. Rappelons que ce rapport est lié à l'efficacité du transfert de sorte qu'un transfert efficace donne un rapport proche de 1. Ces valeurs sont présentées sur la Figure 3.16 sous forme de carrés rouges. Pour les courbes détectées entre 985 et 995 nm le rapport d'intensités est faible ($< 0,4$) et le maximum de la transition S_{22} se situe à 570 nm. En réalité, 570 nm correspond à la valeur de

la transition des nanotubes non fonctionnalisés. Les positions non décalées des niveaux S_{22} et S_{11} , ainsi que le rapport faible des intensités des deux résonances sont la preuve que ces signaux correspondent à des nanotubes pas ou peu fonctionnalisés.

Le rapport est plus grand ($> 0,4$) pour les courbes détectées entre 1000 nm et 1010 nm et leurs résonances S_{22} sont décalées vers le rouge de 6 nm. Le décalage des niveaux S_{22} et S_{11} corrélé avec l'augmentation du rapport des intensités est la preuve que ces nanotubes sont recouverts de porphyrine.

Cette étude montre qu'il y a une grande hétérogénéité dans la fonctionnalisation des nanotubes dans une solution contenant peu de porphyrine. Certains ne sont pas ou peu recouverts de porphyrine et leur luminescence est peu exaltée en résonance avec la porphyrine. À l'inverse, d'autres sont couverts de molécules et leur luminescence augmente via l'absorption de la porphyrine.

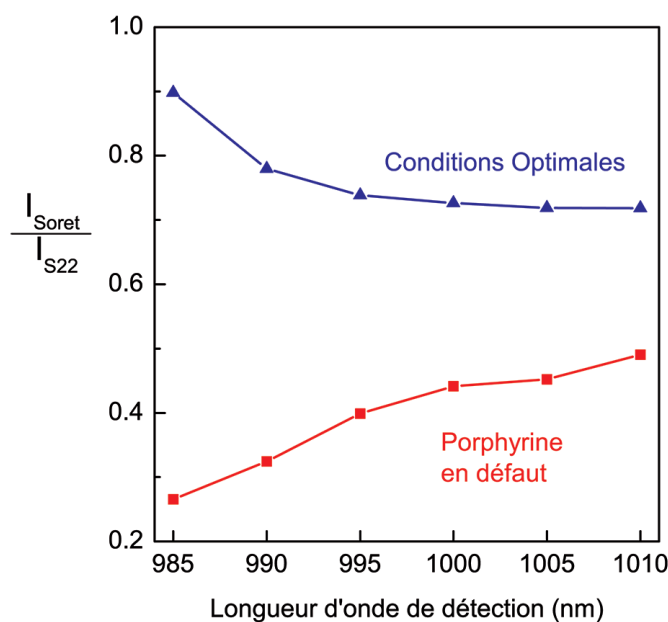


FIGURE 3.16 – Rapport en fonction de la longueur d'onde de détection.

La même expérience a été réalisée sur l'échantillon contenant une quantité optimale porphyrine. Les spectres de PLE obtenus dans les mêmes conditions sont présentés figure 3.15 c). Bien que leurs intensités respectives varient, les spectres obtenus ont grossièrement la même forme. La transition S_{22} est à 580 nm pour toutes les courbes. Plus important encore, le rapport d'intensité des deux résonances est le même (voir triangles bleus sur la Figure 3.16). Mis à part le point à 985 nm, influencé par l'émission de la chiralité (8,3), le rapport d'intensité est proche de 0,7 pour le reste des courbes. Cette similitude des courbes de PLE reflète l'homogénéité de la fonctionnalisation sur cette chiralité donnée. Cette étude nous apporte donc la confirmation que dans les conditions optimales, les nanotubes sont tous fonctionnalisés.

Cette expérience montre qu'il est possible de contrôler le taux de fonctionnalisation et que dans les conditions optimales, la grande majorité des nanotubes sont fonctionnalisés.

4.3 Interactions nanotube/porphyrine en fonction de la chiralité

À partir des cartes de PL présentées figure 3.11, il est possible de quantifier les décalages des transitions des nanotubes provoqués par la présence de la porphyrine. On définit le décalage d'une transition E_{ii} comme : $\Delta E_{ii} = E_{ii}^{NT/TPP} - E_{ii}^{NT}$. La partie gauche de la figure 3.17 est extraite de la référence [95]. Elle montre les décalages vers le rouge des transitions de nanotubes entourés de polymères composés de 2 molécules de porphyrines. Ces décalages sont calculés à partir de cartes de PL de nanotubes de type HiPCO et CoMoCAT et avec les données de Weisman *et al.* [96] comme référence. Cette figure montre clairement que les 2 familles de nanotubes $q = +1$ et $q = -1$, ont des comportements différents. Pour les nanotubes appartenant à la famille $q = +1$, le décalage vers le rouge de la transition E_{22} est plus important que celui de la transition E_{11} et inversement pour les nanotubes $q = -1$.

Cette différence de comportement des 2 familles de nanotubes est attribuée à des contraintes appliquées aux nanotubes. À cause du "trigonal warping", ces contraintes ont pour effet d'augmenter l'énergie de la transition E_{11} pour les nanotubes $q = +1$ et de la diminuer pour les nanotubes $q = -1$, avec un comportement inversé pour les transitions E_{22} [38]. Si cet effet est clair dans le cas des nanotubes fonctionnalisés avec le polymère de porphyrine, qu'en est-il des échantillons de NT/TPP ?

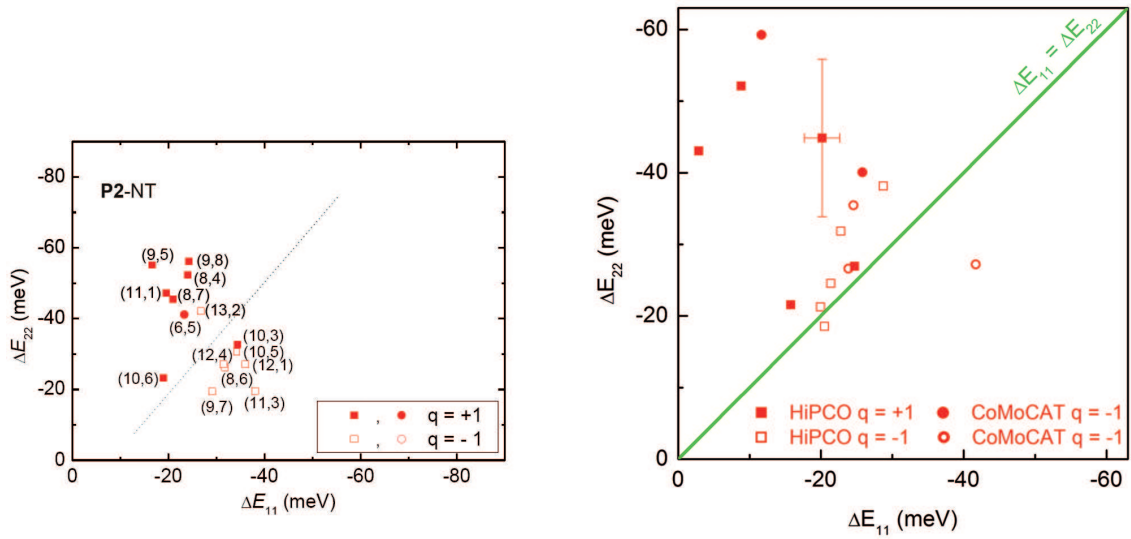


FIGURE 3.17 – À gauche : Figure extraite de la référence [95], obtenue sur des échantillons de nanotubes fonctionnalisés avec des molécules de porphyrine polymérisées. À droite : Décalage des transitions E_{11} et E_{22} dans les nanotubes fonctionnalisés par rapport aux nanotubes seuls déterminés à partir des cartes de PL de la figure 3.11.

La partie droite de la figure 3.17 montre la même analyse réalisée à partir de nos données incluant les nanotubes de type HiPCO et CoMoCAT. Les barres d'erreurs importantes sont dues aux incertitudes sur le pointé des pics sur les cartes. A priori, on ne voit pas de séparation nette entre les 2 familles de nanotubes. La majorité des nanotubes se trouve proche de la zone où $\Delta E_{11} = \Delta E_{22}$ indiquée par la droite verte.

Globalement, les valeurs des décalages sont les mêmes que ceux mesurés avec les porphyrines polymérisées. Si l'on regarde dans le détail, 3 points représentant des nanotubes de la famille $q = +1$ sont dans la zone $|\Delta E_{22}| > |\Delta E_{11}|$ et un nanotube $q = -1$ dans la zone opposée. Ces cas extrêmes suivent le même comportement que les données présentées par Stranks *et al.* et n'appartiennent pas à une famille particulière de nanotubes. Malgré ces quelques cas pour lesquels un effet de contrainte peut-être imaginé, la majorité des chiralités ne sont pas profondément affectées par ces effets. Les molécules de porphyrines non polymérisées n'exercent donc pas de contraintes mécaniques assez fortes pour induire un déplacement des énergies de transition des nanotubes.

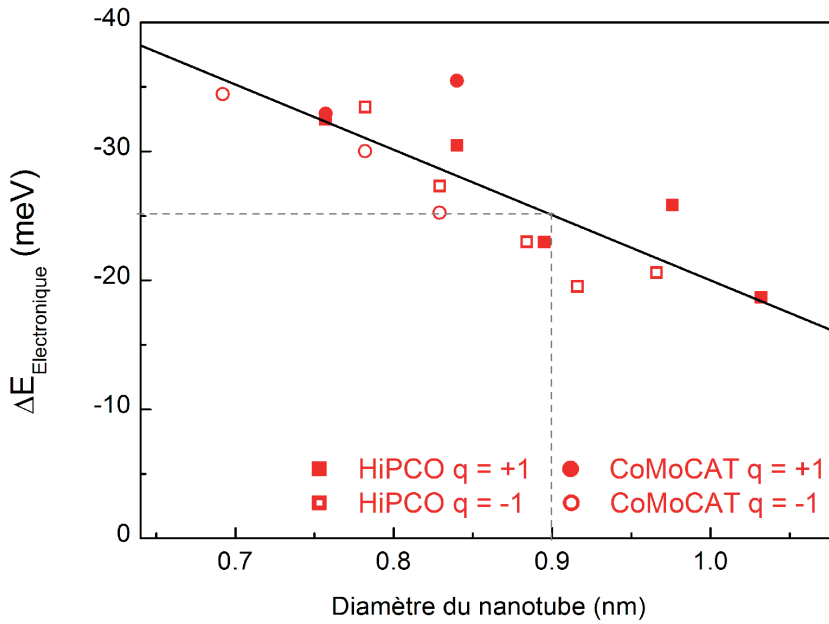


FIGURE 3.18 – $\Delta E_{\text{Electronique}}$ en fonction du diamètre du nanotube. La ligne noire est régression linéaire de ces données. Les repères indiquent les valeurs utilisées dans le calcul de $\Delta\epsilon/\epsilon$.

Comme mentionné précédemment, le décalage des transitions induit par les contraintes peut être vers le bleu ou vers le rouge selon la chiralité de nanotube. Or, nos données montrent que les décalages des transitions E_{11} et E_{22} sont toujours vers le rouge. Ce décalage est la somme de deux contributions telles que : $\Delta E_{ii} = \Delta E_{\text{Contrainte}} + \Delta E_{\text{Electronique}}$. La contribution électronique est due à une modification de l'environnement du nanotube. Il est possible de s'affranchir de la contribution des contraintes si l'on fait l'hypothèse que les décalages entraînés sur E_{11} et E_{22} sont de signes opposés et de même valeur absolue [97, 98]. On peut alors écrire :

$$\Delta E_{\text{Electronique}} = \frac{\Delta E_{11} + \Delta E_{22}}{2} \quad (3.6)$$

$$\Delta E_{\text{Contrainte}} = \frac{\Delta E_{11} - \Delta E_{22}}{2} \quad (3.7)$$

Nous avons calculé $\Delta E_{\text{Electronique}}$ en utilisant l'équation ci-dessus qui permet de s'affranchir de la contribution des contraintes, même si nous avons vu qu'elles étaient minoritaires dans notre cas. La figure 3.18 montre les valeurs de $\Delta E_{\text{Electronique}}$ calculées à partir des données de la figure 3.17, en fonction du diamètre des nanotubes. La droite noire est une régression linéaire des données. Une claire dépendance avec le diamètre est observée, telle que la contribution électronique du décalage augmente lorsque le diamètre diminue. Ce comportement s'explique par le fait que l'extension spatiale de la fonction d'onde excitonique est de l'ordre du diamètre du nanotube. Une partie de cette fonction d'onde s'étend vers le milieu extérieur, ce qui résulte en un écrantage diélectrique [23]. Plus le nanotube a un diamètre petit, plus la fonction d'onde s'étend et plus les transitions excitoniques sont décalées [99].

Le décalage vers le rouge des transitions excitoniques s'explique par un écrantage diélectrique de l'interaction coulombienne dans le nanotube. Deux effets gouvernent l'énergie de la transition excitonique, l'interaction coulombienne attractive entre l'électron et le trou est responsable de l'énergie de liaison de l'exciton, donc de déplacer la transition excitonique vers le rouge. Et un terme de correction de la “self energy” (interaction électron-électron) qui conduit à un décalage vers le bleu. Ando et al ont montré que dans les nanotubes, le terme de “self energy” prédomine. Il en résulte qu'une augmentation de la constante diélectrique entraîne un décalage des transitions excitoniques vers le rouge.

Perebeinos *et al.* ont proposé une loi d'échelle entre la constante diélectrique effective ϵ et l'énergie de liaison de l'exciton telle que $E_b \propto \epsilon^{-\alpha}$ avec $\alpha = 1, 4$. Lefebvre et Finnie ont proposé la relation $E_s \propto \epsilon^{-\beta}$ avec $\beta = 1$ où E_s est la “self energy”. La variation de l'énergie de l'exciton avec le changement de constante diélectrique peut donc s'écrire [38] :

$$\Delta E_{\text{Electronique}} = (\Delta\epsilon/\epsilon) (\alpha E_b - \beta E_s) \quad (3.8)$$

Avec $E_b = 380 \text{ meV}$ pour des nanotubes de 0,9 nm de diamètre et $E_s = 650 \text{ meV}$. Les données de la figure 3.18 montrent que $\Delta E_{\text{Electronique}} = -25 \text{ meV}$ pour un diamètre de 0,9 nm. On en déduit alors une variation de la constante diélectrique de l'environnement du nanotube $\Delta\epsilon/\epsilon = +21 \%$. La constante diélectrique effective d'un nanotube en micelle est proche de 1,8 [38]. Toutefois, il est fort probable que la constante diélectrique de la TPP soit plus grande que celle du surfactant qui n'absorbe pas dans ces longueurs d'onde. La littérature donne des valeurs comprises entre 2,0 et 2,7 pour la porphyrine, soit une augmentation comprise entre +51 % et +13 %. La valeur déterminée expérimentalement est bien comprise entre ces deux valeurs. Cette estimation permet de conclure une fois de plus que le taux de couverture des nanotubes par la TPP est proche 1.

4.4 Vers l'étude d'autres composés

Dans la partie 7.2 du chapitre 2, nous avons présenté les résultats obtenus sur la fonctionnalisation de nanotubes avec des phthalocyanines. Les décalages des transitions des molécules et des nanotubes sont la preuve d'une interaction entre les deux composants. Pour aller un peu plus loin dans la caractérisation de cet échantillon, nous avons effectué un spectre de PLE. La figure 3.19 montre les spectres des

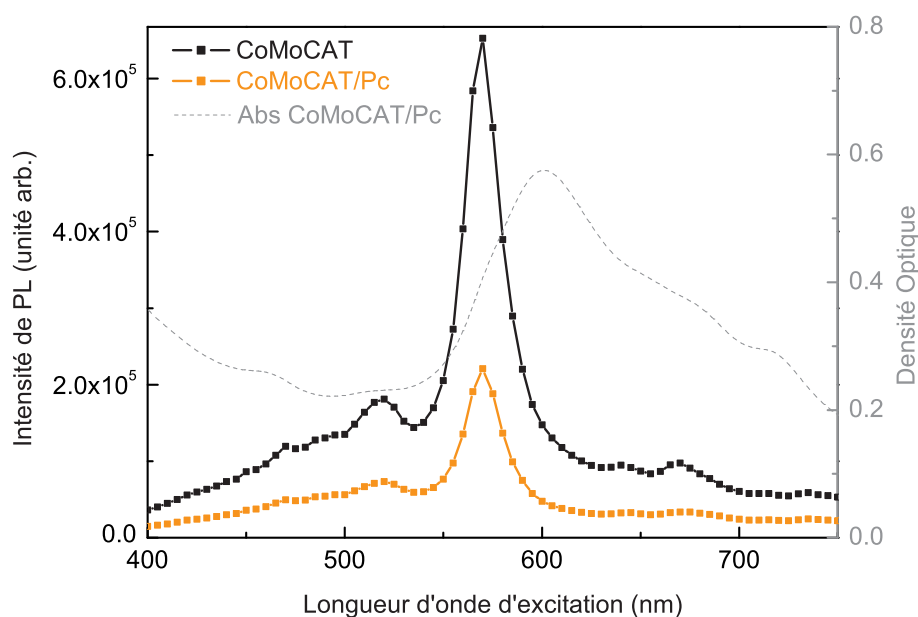


FIGURE 3.19 – Spectre de PLE de CoMoCAT/Phtalocyanine (orange) et de sa référence (noir), détectés respectivement à 985 nm et 987 nm. Temps de pose 2 s. Spectre d’absorption de la solution CoMoCAT/Phtalocyanine (pointillés gris).

composés phthalocyanine/nanotube (orange) et de la solution “mère” de nanotubes (noir). La PLE des nanotubes fonctionnalisés est très proche de celle de la référence. Aucune résonance additionnelle n’est visible. Le signal de PL intégré restant après la fonctionnalisation est seulement de 36 %. Le décalage des transitions observé en absorption et en PL (environ 6 nm) ne peut pas être résolu par le spectre de PLE.

Il ne semble pas y avoir de transfert d’énergie dans ces composés. Mais qu’en est-il d’un éventuel transfert de charge ? Plusieurs études ont montré qu’un transfert d’électrons était possible dans le cas de nanotubes fonctionnalisés avec des molécules de phthalocyanines [55, 79]. Contrairement au transfert d’énergie, un transfert de charge aurait pour résultat de diminuer la luminescence des nanotubes. Ceci pourrait expliquer l’importante diminution du signal de PL constatée sur les composés CoMoCAT/Pc. Pour le moment, il est difficile de conclure sur cet échantillon, mais différents tests sont possibles pour mettre en évidence un transfert de charge. Parmi ces tests, on peut citer la mesure de l’extinction de la molécule en présence du nanotube, des mesures de type pompe-sonde permettant de détecter les espèces transitoires chargées et enfin des mesures de photocourant.

5 Propriétés optiques des composés NT/TPP sous forme solide

Nous avons montré dans le chapitre précédent (paragraphe 6) qu'il est possible de mettre les composés NT/TPP sous forme de films ou de dépôts. Les questions inhérentes à la transformation des échantillons de phase liquide à solide sont les suivantes : La luminescence des nanotubes sera-t-elle éteinte comme c'est le cas des nanotubes déposés sur substrat ? Les nanotubes resteront-ils fonctionnalisés ? Si oui, le transfert sera-t-il toujours aussi efficace ?

5.1 Photoluminescence

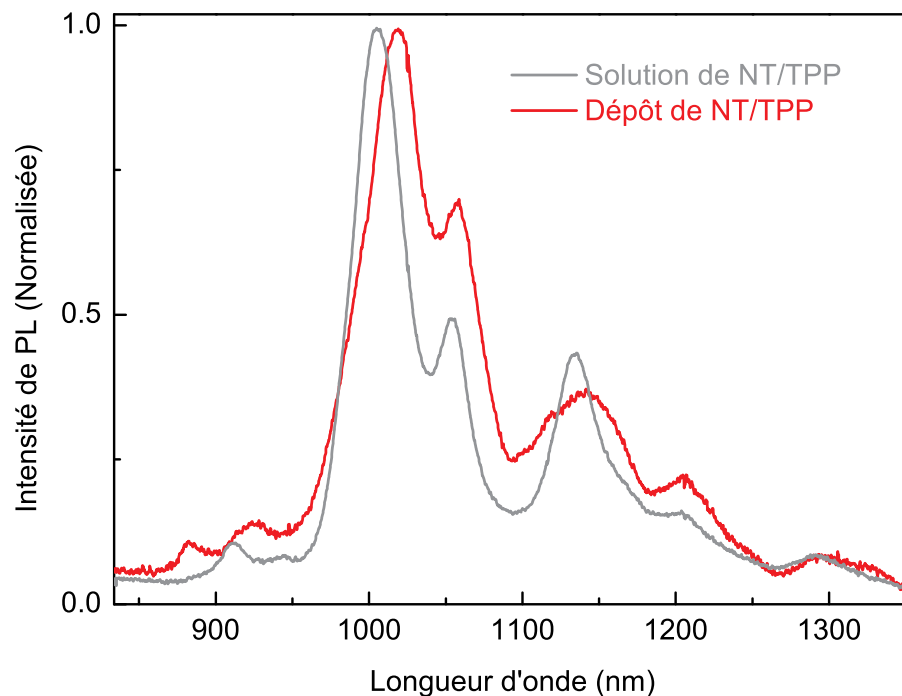


FIGURE 3.20 – Spectres de PL d'un dépôt de NT/TPP (rouge) et de la solution de NT/TPP correspondante (gris). Excitation : 532 nm. Les concentrations de nanotubes n'étant pas comparables, les spectres sont normalisés.

La figure 3.20 présente les spectres de photoluminescence d'un dépôt de NT/TPP et de la solution correspondante. Cet échantillon est obtenu très simplement en laissant sécher une goutte de solution. Il est difficile de comparer les niveaux de signaux car lorsque l'on passe d'une solution à un dépôt solide, le nombre de nanotubes excités par le laser est différent et difficile à quantifier. C'est pourquoi nous avons choisi de normaliser les spectres. La conclusion la plus évidente que l'on puisse tirer est que les dépôts de nanotubes fonctionnalisés luminescent. Ce fait est particulièrement remarquable si l'on considère que les nanotubes non fonctionnalisés déposés

sur substrat subissent une extinction de la luminescence. Les causes de cette extinction sont multiples : agrégations de nanotubes en fagots [31], transfert de charge vers le substrat [100] ou adsorption d'oxygène ou d'autres éléments chimiques au contact de l'air [101, 102]. Pour empêcher l'agrégation des nanotubes en phase solide, différentes techniques peuvent être utilisées comme leur incorporation dans des matrices moléculaires de zéolites [103] ou dans une matrice de gélatine [38]. Le fait que le dépôt luminesce est dû aux molécules de porphyrines qui protègent les nanotubes de l'extinction. Le spectre acquis sur le dépôt présente un décalage de 14 nm vers le rouge et un léger élargissement par rapport au spectre acquis sur la solution. Le décalage est probablement dû au changement de l'environnement des nanotubes à l'intérieur du dépôt. En effet, l'augmentation de la constante diélectrique et des effets de contrainte et peuvent modifier les transitions excitoniques. Le faible élargissement peut être le signe d'une agrégation partielle des nanotubes ou d'un taux de fonctionnalisation variable.

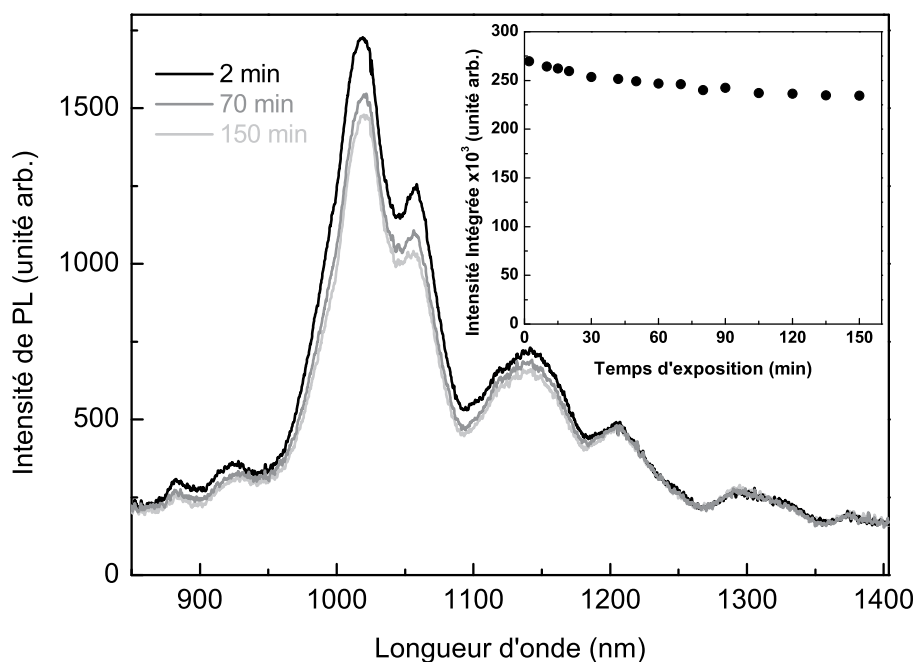


FIGURE 3.21 – Spectre de PL d'un dépôt de NT/TPP au cours du temps sous exposition au flux laser. Excitation : 532 nm. Puissance : $0,4 \text{ kW/cm}^2$. Temps de pose : 1 s. Insert : Intensité intégrée de PL en fonction du temps d'exposition.

Maintenant que nous avons montré que les dépôts de nanotubes fonctionnalisés luminescent, un test de photostabilité peut être intéressant. Nous avons réalisé ce test sur le même échantillon que précédemment, le faisceau laser d'excitation a été focalisé sur une même zone de l'échantillon pendant 2 heures et demi. Nous avons acquis un spectre de PL à intervalle régulier. Le résultat de cette étude de photostabilité est présenté figure 3.21. Trois spectres de PL sont présentés correspondant à 2 min, 70 min et 150 min d'exposition au flux laser. On remarque que malgré une

légère diminution du signal, les spectres sont tout à fait semblables. Pour donner un aspect plus visuel de cette expérience, nous avons reporté l'intensité intégrée en fonction du temps d'exposition (voir insert de la figure 3.21). L'intensité subit une légère diminution dans les 10 premières minutes, puis elle reste relativement stable jusqu'à la fin de l'expérience. Avec seulement 11% de pertes de luminescence au bout de 2h30 d'exposition, ce résultat montre que les molécules résistent au flux et empêchent l'agréation des nanotubes. Cette propriété est vraiment intéressante du point de vue des applications et en vue de futures expériences comme les mesures pompe-sonde où l'utilisation de dépôts est préférable. Dans cette étude, la longueur d'onde d'excitation est quasiment en résonance avec les transitions S_{22} des nanotubes, il serait intéressant de voir quel serait le résultat pour une excitation décalée vers le bleu, afin d'être plus proche de la résonance des molécules de porphyrine et où l'excitation est plus énergétique. Nous verrions alors si une excitation en résonance avec les transitions de la molécule permet la même photostabilité du dépôt.

5.2 Excitation de la Photoluminescence

Nous avons vu que les nanotubes étaient protégés par les molécules de porphyrines dans le dépôt. Pour vérifier que l'interaction porphyrine/nanotube donne toujours lieu à un transfert d'énergie, nous pouvons faire une mesure de PLE. Le dépôt a été réalisé en laissant sécher 20 μ L d'une solution de NT/TPP sur une lame de verre sur une plaque chauffante à 120 °C. Cette opération a été réalisée 3 fois de suite, de manière à obtenir un dépôt suffisamment épais pour mesurer un signal de PL à faible puissance d'excitation (cf paragraphe précédent). La courbe noire de la figure 3.22 est un spectre de PLE obtenu sur ce dépôt. Le spectre est détecté sur la transition S_{11} des nanotubes (6,5). Il montre une résonance à 580 nm correspondant à la transition S_{22} de cette chiralité. Les résonances correspondant à la bande de Soret à 440 nm et une bande Q à 525 nm de la porphyrine sont aussi présentes et apportent la preuve d'un transfert d'énergie de la molécule vers le nanotube. Les deux résonances principales étant de la même amplitude, nous pouvons en déduire que l'efficacité du transfert est identique à celle observée avec les solutions micellaires.

5.3 PLE à basse température

Le fait que la luminescence des nanotubes soit conservée en phase solide est un atout de taille pour la suite de l'étude. En effet, grâce à la conservation des propriétés des composés NT/TPP à l'état solide, nous pouvons étudier l'évolution du transfert d'énergie avec la température.

Le spectre vert de la figure 3.22 a été acquis à la température de 10 K. Les spectres noir et vert sur cette figure proviennent de deux échantillons différents et ont été acquis sur deux montages différents. Chaque valeur de l'intensité de PLE a été divisée par la puissance de la source d'excitation à la longueur d'onde correspondante. On note que les spectres ont globalement la même forme. La bande à 440 nm est légèrement plus faible à basse température. Cette diminution de 25% peut venir d'une diminution réelle de l'efficacité de transfert à basse température. Il est aussi possible que cet écart soit inclus dans les barres d'erreurs engendrées par

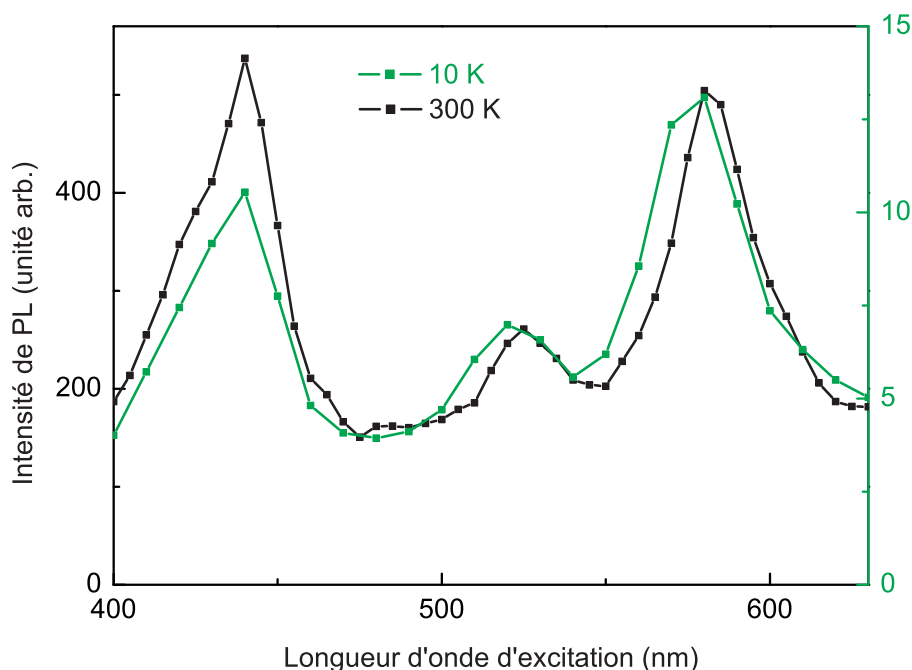


FIGURE 3.22 – Spectre de PLE d'un dépôt de NT/TPP, normalisé par la puissance de la lampe à température ambiante (noir) et à 10 K (vert). A 300 K : Détection : $1002 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Temps de pose : 5 s. A 10 K : Détection : $1020 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Temps de pose : 30 s.

la normalisation. En effet, pour une raison que nous détaillerons dans le chapitre suivant, il est difficile de quantifier la densité de puissance reçue par l'échantillon dans le montage à basse température. Cette mesure montre que la variation de la température de l'échantillon ne modifie pas de façon drastique le transfert d'énergie et les propriétés optiques des composés NT/TPP.

6 Mécanisme de transfert

Plusieurs mécanismes peuvent conduire à un transfert d'énergie. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons rapidement décrit deux des principaux mécanismes couramment utilisés pour expliquer le transfert d'énergie (Förster ou Dexter). Nous allons revenir sur les informations acquises au cours de ce chapitre pour en déduire les informations aidant à la compréhension du mécanisme.

Dans le paragraphe 4.1, nous avons vu qu'un simple mélange de nanotubes et de porphyrine ne donnait pas lieu à un transfert d'énergie. Nous avons aussi vu que la luminescence du donneur était complètement éteinte en présence de l'accepteur. Nous pouvons en déduire que le transfert n'est pas radiatif et qu'il nécessite l'interaction du donneur et de l'accepteur. Il est donc exclu qu'il s'agisse d'un transfert radiatif dit trivial, de longue portée.

Les molécules de porphyrine et les nanotubes interagissent par “ π -stacking”, ce qui implique que la distance entre le donneur et l’accepteur est faible (proche de 3 Å) [104,105]. Ceci est confirmé par la mesure d’un écrantage diélectrique de l’exciton du nanotube. Au sein du composé NT/TPP, la fonction d’onde excitonique du nanotube se superpose partiellement à celle de l’état excité de la porphyrine, rendant alors possible un transfert réciproque d’électrons. Cette remarque nous laisse imaginer qu’un mécanisme de type Dexter peut avoir lieu.

La figure 3.23 présente l’ébauche d’un mécanisme de transfert basé sur un échange d’électrons. Dans la section 3.3, nous avons mesuré que le transfert était extrêmement rapide (≈ 100 fs). Or, il existe un canal de relaxation interne à la molécule de porphyrine (de Soret vers la bande Q_x) tout aussi rapide [43]. Si le transfert de la TPP vers le nanotube se faisait depuis la bande de Soret, il y aurait une compétition entre ces deux processus qui ont des temps caractéristiques proches. Ceci contredirait le fait que l’efficacité du transfert est proche de 1. Nous pensons donc que le transfert se fait majoritairement depuis la bande Q_x de la porphyrine vers le nanotube. En effet, dans ce cas, le transfert ultra rapide prédomine largement sur le temps de relaxation relativement long de la porphyrine seule (≈ 12 ns).

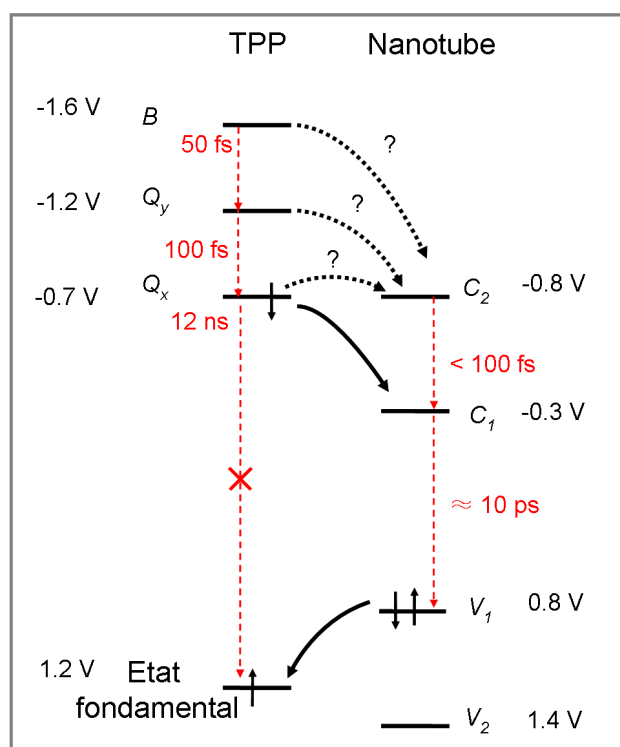


FIGURE 3.23 – Schéma illustrant le modèle possible de transfert d’énergie en représentation électronique.

Sur la figure 3.23, les différents niveaux ont été positionnés les uns par rapport aux autres grâce aux valeurs de potentiels redox (plus de détails sur les valeurs de ces potentiels sont présentés dans la référence [92]). L’excitation de la porphyrine par absorption d’un photon permet de promouvoir un électron de l’état fondamental

vers la bande de Soret (ou la bande Q_y). Cet électron relaxe ensuite sur un temps très court de la bande de Soret (ou Q_y) vers le niveau Q_x . Cet alors qu'il peut y avoir un transfert réciproque d'électrons (de type Dexter) de la bande Q_x de la porphyrine vers la bande de conduction du nanotube et de la bande de valence du nanotube vers l'état fondamental de la porphyrine. Cet échange d'électrons laisse la porphyrine dans son état fondamental et le nanotube dans un état excité avec un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence, leur recombinaison donnant lieu à l'émission d'un photon. Il est difficile de dire si l'électron issu de la bande Q_x de la porphyrine va transférer sur le niveau C_2 et/ou C_1 du nanotube. Des mesures de type pompe-sonde présentées dans la référence [92] montrent le peuplement des niveaux C_2 du nanotube quand l'excitation est en résonance avec la porphyrine. Ce résultat laisse penser que le transfert peut avoir lieu vers le niveau C_2 , toutefois il n'est pas exclu que ce peuplement ait pour origine une promotion d'électrons du niveau C_1 vers C_2 par effet Auger. Cette étape du mécanisme reste incertaine et nécessite des mesures complémentaires.

Toutefois, cette description électronique est contestable dans l'étude d'un matériau tel que les nanotubes de carbone. En effet, les fortes interactions coulombiennes induites par l'unidimensionnalité du matériau créent des excitons. Une vision prenant en compte le caractère excitonique des transitions dans le transfert d'énergie paraît donc plus appropriée.

Le transfert d'énergie non radiatif basé sur des interactions coulombiennes est décrit par la théorie de Förster. Cette théorie a d'ailleurs été évoquée dans l'étude des nanotubes de carbone pour expliquer des transferts d'énergie entre nanotubes et molécules organiques [106] ou avec des boîtes quantiques [107] ou encore entre nanotubes collés en fagots [108]. Dans cette théorie, est prise en compte l'interaction entre deux dipôles, or un nanotube de carbone peut difficilement être considéré comme un dipôle ponctuel à cause de son extension. Des calculs ont été réalisés pour aller au-delà de cette approximation [109, 110], ils montrent que le temps de transfert de l'exciton peut être de l'ordre de la centaine de fs pour des distances chromophore-nanotube inférieures à 10 Å, ces valeurs sont en accord avec nos résultats.

Une autre version du mécanisme décrite en terme de niveaux excitoniques et basée sur la théorie de Förster est présentée sur la Figure 3.24. Les niveaux d'énergie sont placés approximativement à partir des mesures d'absorption et de PL. On remarque que les énergies de la bande Q_x de la TPP et de la transition S_{22} du nanotube sont très proches. Dans la théorie de Förster, le spectre d'émission du donneur doit recouvrir au moins partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur, de sorte que l'efficacité du transfert augmente avec l'intégrale de recouvrement. Dans notre étude, les bandes d'émission de la porphyrine sont centrées à 650 nm et 720 nm or, seulement quelques chiralités de nanotubes ont leurs transitions S_{22} dans cette gamme de longueurs d'onde. Si le mécanisme du transfert était du type Förster, l'efficacité devrait varier au moins de façon partielle d'une chiralité à l'autre. Or, comme nous l'avons vu dans les paragraphes 2.3 et 3.4, le transfert est aussi efficace pour toutes les chiralités. Prenons l'exemple de la chiralité (6,5), sa transition S_{22} située à 580 nm n'est pas dans la bande d'émission de la porphyrine, or nous avons mon-

tré au paragraphe 3 que le rendement de transfert pour cette chiralité était proche de 1. Il n'est donc pas possible d'expliquer ces mesures par un processus de transfert résonnant tel que le présente la théorie de Förster. De plus, une hypothèse sur la distance donneur-accepteur est admise par la théorie de Förster. Elle doit être supérieure à 10 Å pour pouvoir négliger le recouvrement entre les fonctions d'onde du donneur et de l'accepteur. Or, comme nous l'avons déjà mentionné, la distance nanotube/porphyrine est inférieure à cette valeur. La théorie de Förster n'est donc pas totalement adaptée pour expliquer notre mécanisme pour les 2 raisons suivantes : le transfert observé n'est pas résonant et la distance donneur-accepteur est trop petite.

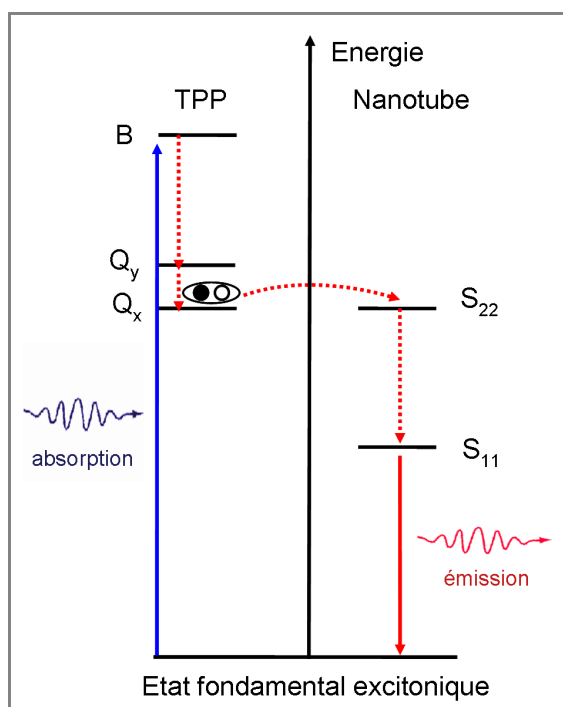


FIGURE 3.24 – Schéma illustrant le modèle possible de transfert d'énergie en représentation excitonique.

Sprafke *et al.* ont synthétisé des composés de nanotubes fonctionnalisés avec de molécules de porphyrines polymérisées [111]. Sur de tels composés, à la fois un transfert de charge et un transfert d'énergie ont été mesurés selon la chiralité du nanotube. Le transfert de charge a été mesuré dans d'autres composés très proches des nôtres [45, 63, 112]. Dans nos mesures, il n'y a pas de signature d'un transfert de charge, néanmoins, les similitudes entre nos données et celles reportées dans des composés NT/chromophore présentant du transfert de charge [112], laissent penser qu'un mécanisme analogue doit intervenir. Dans le cas d'un transfert d'énergie, on peut envisager ce transfert comme un échange simultané d'une paire électron-trou. Ce mécanisme a déjà été proposé pour interpréter le transfert d'énergie de molécules de squarylium incorporées à l'intérieur de nanotube [113].

En conclusion, les informations accumulées concernant le transfert d'énergie nous permettent de proposer un mécanisme détaillé sur la figure 3.24. Les cadres théoriques que sont la théorie de Dexter ou celle de Förster ne permettent pas d'expliquer

complètement nos observations. En réalité, une vision plus globale, que l'on pourrait qualifier de "Dexter-Förster généralisée" est nécessaire. Cette théorie, basée sur un échange de type Dexter, doit prendre en compte la forte corrélation électron-trou dominante au sein de ces systèmes.

Conclusion

Nous avons fait la démonstration qu'il existe un transfert d'énergie efficace dans les composés nanotube de carbone/porphyrine. Le rendement quantique de transfert se révèle être très proche de 1 pour les nanotubes de la chiralité (6,5) et l'efficacité du transfert est indépendante de la chiralité. Ce résultat est impressionnant, il montre qu'un fort couplage peut s'installer même entre molécules assemblées de façon non covalente.

Les nanotubes fonctionnalisés conservent leurs propriétés de luminescence en phase solide. Le transfert d'énergie se révèle être toujours efficace en phase solide que ce soit à température ambiante ou à des températures cryogéniques.

La synthèse et l'analyse des différentes informations collectées concernant le transfert d'énergie nous ont permis de proposer une version possible du mécanisme de transfert dans les composés nanotube/porphyrine. Nous arrivons à la conclusion qu'il peut pas être totalement expliqué par les théories existantes.

Chapitre 4

Spectroscopie d'objets individuels

Au cours des chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à l'étude d'ensembles de composés nanotubes de carbone/porphyrine. Les signaux de photoluminescence mesurés représentent la contribution de l'ordre de 10^7 nanotubes. Des progrès ont été faits au niveau de la synthèse [28,114,115] et du tri de nanotubes [56,116] pour enrichir les échantillons en une seule chiralité. Toutefois, ce type d'échantillon ne permet pas encore une homogénéité au niveau des propriétés optiques. L'étude d'objets uniques est le moyen de s'affranchir de l'effet de moyennage inhérent aux études sur ensemble. Les défauts structuraux, la longueur des nanotubes, la polarisation, le taux de fonctionnalisation sont autant de paramètres qui varient d'un nanotube à l'autre. Ces variations sont importantes du point de vu de la compréhension des phénomènes physiques, mais se révèlent masquées par l'effet de moyennage dans les mesures d'ensembles. Étudier la luminescence d'objets uniques permet une mesure directe de la disparité des propriétés optiques des nanotubes de carbone.

Les premiers résultats de photoluminescence sur nanotubes uniques ont été obtenus par Lefebvre *et al.* en 2003 [100]. Leurs échantillons sont constitués de nanotubes suspendus, directement synthétisés entre deux plots de catalyseur. Des échantillons de nanotubes enrobés de surfactant et déposés sur un substrat [117] ont montré la diversité des propriétés optiques des nanotubes de carbone. À notre connaissance, aucun échantillon de nanotubes fonctionnalisés n'a été étudié à l'échelle de l'objet unique. Contrairement aux nanotubes seuls, les nanotubes fonctionnalisés avec la porphyrine présentent l'avantage d'émettre de la lumière sous forme de dépôt. Cette propriété est un atout pour l'étude à l'échelle de l'objet unique nécessitant des échantillons sous forme solide.

Le rendement quantique des nanotubes de carbone est faible, les estimations varient, mais elles sont toutes, au mieux, de l'ordre du pour cent [118,119]. L'observation de la luminescence d'un nanotube unique n'est donc pas triviale et nécessite un dispositif de microscopie adapté avec des détecteurs suffisamment efficaces dans l'infrarouge.

Dans ce chapitre, nous présenterons le dispositif expérimental permettant les mesures de PL sur objets uniques à basse température. Puis, nous montrerons les spécificités des spectres de PL obtenus sur nanotubes uniques. Ensuite, nous présenterons les premières mesures de transfert d'énergie sur composés nanotube/porphyrine iso-

lés. Nous terminerons ce chapitre en présentant de nouveaux éléments concernant l'anisotropie des composés. Les mesures présentées dans ce chapitre sont le résultat d'un travail en binôme avec Fabien Vialla, doctorant au LPA.

1 Micro-photoluminescence : Aspects expérimentaux

1.1 Préparation et caractérisation des échantillons

Les échantillons observés au cours de cette étude sont préparés à partir de suspensions de nanotube/porphyrine dont la méthode de synthèse a été décrite au chapitre 2. Une dilution $\times 40$ est réalisée afin d'obtenir la densité de nanotubes adéquate pour l'observation d'objets uniques. La concentration de surfactant doit rester constante (2 % en masse) pour ne pas déstabiliser la suspension. Les mesures d'absorption réalisées sur solutions diluées montrent que la dilution n'induit pas de défonctionnalisation des nanotubes. 10 μL de cette solution diluée sont déposés sur un substrat puis laissés sécher.

L'imagerie au Microscope à Force Atomique (AFM) est un bon moyen d'évaluer la concentration de nanotubes déposés sur le substrat. La quantité importante de surfactant contenue dans les échantillons forme des amas qui peuvent gêner les mesures AFM. Il est donc nécessaire de rincer les dépôts, pour enlever l'excès de surfactant. Or, un rinçage même faible entraîne une perte des nanotubes. Pour remédier à ce problème, une solution relativement simple à mettre en œuvre est de fonctionnaliser le substrat avec un polymère, comme la polylysine, avant de réaliser le dépôt de nanotubes. Les groupements amines de la polylysine adsorbée sur le substrat interagissent fortement avec les micelles de surfactant chargées négativement. L'opération se déroule en 3 étapes :

1. Dépôt d'une monocouche de polylysine, puis séchage
2. Dépôt de la solution de nanotubes pendant environ 10 s, puis séchage
3. Rinçage à l'eau distillée, puis séchage (3 fois)

Les deux images AFM présentées sur la Figure 4.1 montrent plusieurs nanotubes uniques ou petits fagots (2 ou 3 nanotubes collés) isolés. Les nanotubes sont plutôt courts (< 500 nm), ceci est probablement dû au processus de sonication nécessaire à la réalisation des suspensions. Malgré le rinçage, il reste des petites particules, qui peuvent être des amas de porphyrine ou de surfactant ou encore des particules de catalyseurs nécessaires à la synthèse de ce type de nanotube. Les deux images ont été mesurées sur le même dépôt à des endroits relativement éloignés l'un de l'autre. On note que la densité de nanotubes est du même ordre de grandeur (environ 10 nanotubes par unité de surface), preuve de l'homogénéité du dépôt. Cette propriété, obtenue grâce à l'utilisation de la polylysine, permet de gagner un temps considérable pendant les mesures d'optique et plus particulièrement dans la recherche d'objets uniques. Les images montrent que le substrat de quartz est relativement rugueux. Pour l'imagerie AFM, un substrat de silicium est préférable. Toutefois, il est inutilisable pour les mesures d'optique à cause de ses propriétés de luminescence dans

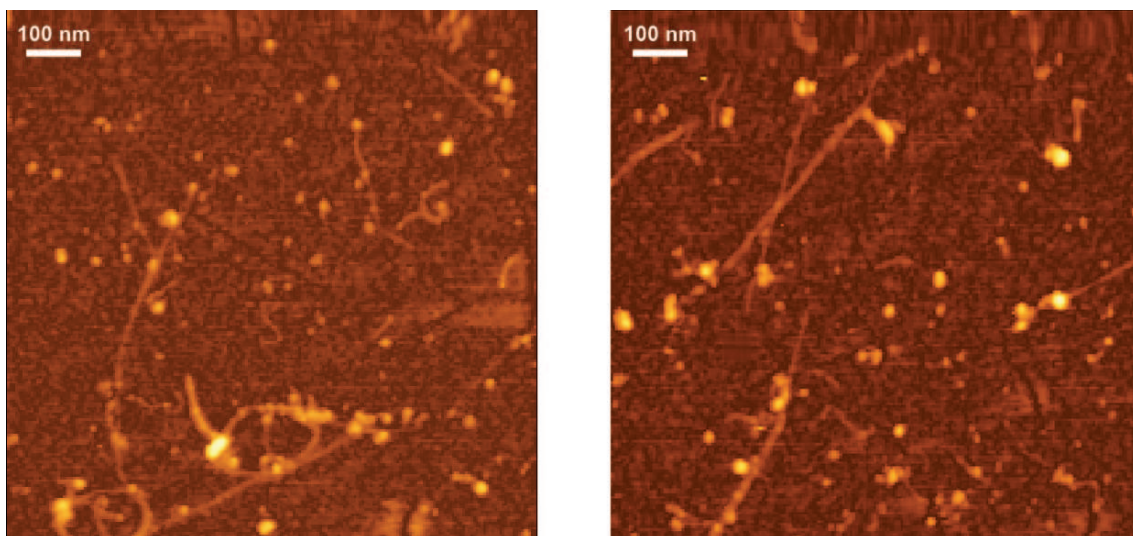


FIGURE 4.1 – Images AFM acquises sur un même dépôt de NT/TPP à deux endroits différents. Substrat : lame de quartz fonctionnalisée à la polylysine. Chaque image représente $1 \mu m^2$ de l'échantillon.

le proche infra rouge. L'utilisation de lame de mica pourrait être un bon compromis.

Une étude statistique de telles images AFM nous a permis d'estimer une densité proche de 10 nanotubes/ μm^2 . La densité dépend principalement de deux paramètres : la concentration de la solution utilisée pour le dépôt et le temps de pose de la solution avant rinçage. Les images présentées ici sont représentatives des dépôts utilisés dans cette étude. Un temps de pose proche de 10 s et une solution de NT/TPP diluée 40 fois (soit $c \approx 4,5 \mu g/mL$) sont les conditions permettant la densité énoncée ci-dessus.

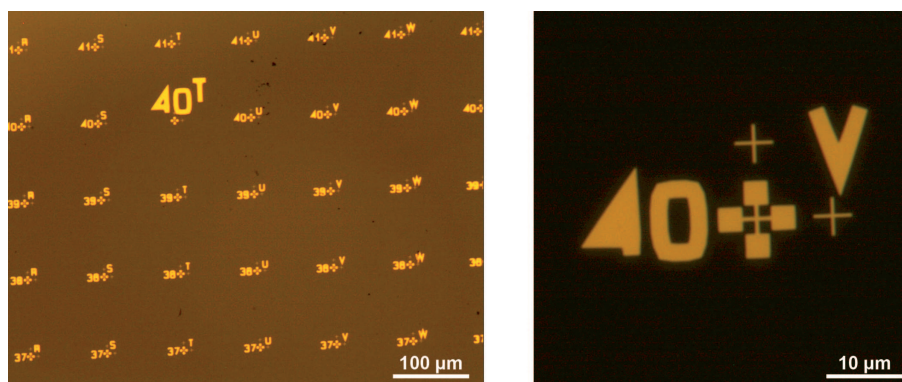


FIGURE 4.2 – Images des repères en or déposés sur un substrat de quartz, acquises au microscope optique avec un grossissement $\times 10$ (à gauche) et $\times 100$ (à droite).

Pour pouvoir se repérer sur l'échantillon, des marques en or ont été préalablement réalisées sur les substrats par lithographie électronique (voir Figure 4.2). Ces marques permettent de retrouver en AFM, les zones étudiées en optique et vice versa.

1.2 Montage de micro-photoluminescence à basse température

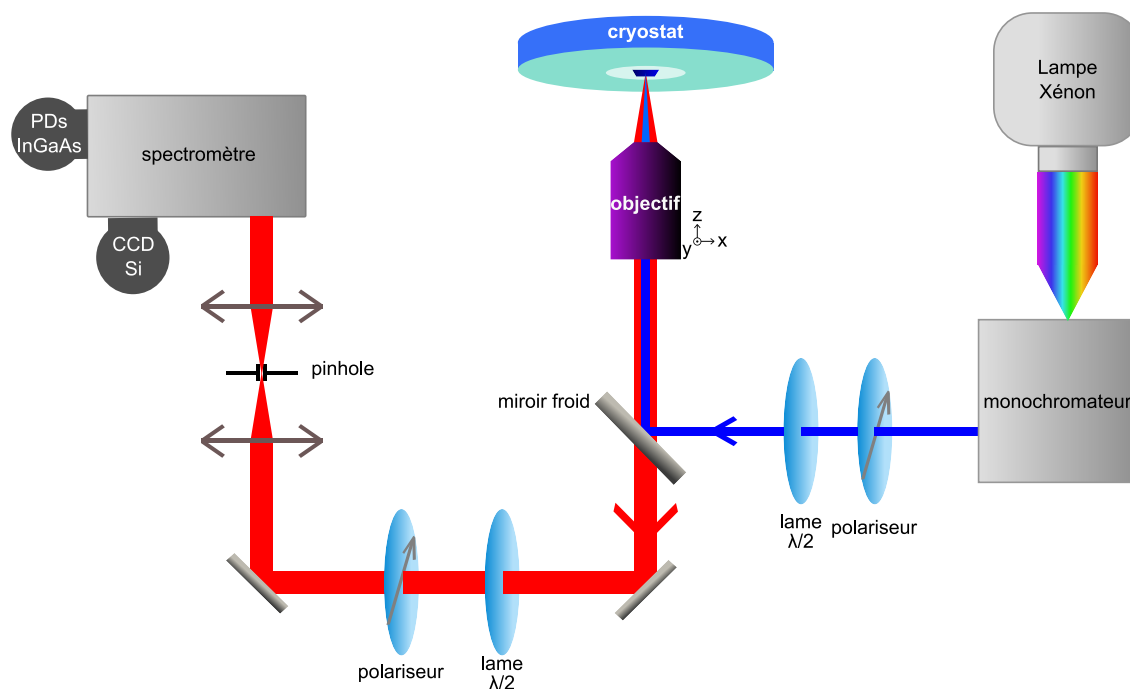


FIGURE 4.3 – Montage de micro-photoluminescence à basse température

Le montage de micro-photoluminescence est représenté schématiquement sur la Figure 4.3. Il est basé sur un système à géométrie confocale. Ces systèmes surtout utilisés dans le domaine de la bio-imagerie permettent de réaliser des images de très faible profondeur de champ. Le principe consiste à placer un sténopé (trou de taille micrométrique) dans le plan focal conjugué au le plan focal de l'objectif. Le sténopé étant placé devant le détecteur, seuls les photons provenant du plan focal passent par celui qui et participent à la formation de l'image. L'excitation et la collection de la lumière se font via la même lentille. Dans notre montage, la focalisation de l'excitation sur l'échantillon se fait via un objectif de microscope x100, de distance de travail 10 mm et d'ouverture numérique 0,7. Une lame séparatrice nous permet d'exciter l'échantillon dans le domaine des longueurs d'onde visibles et de collecter la lumière dans le proche infra rouge. Pour cela nous avons choisi d'utiliser un miroir froid dont les caractéristiques de transmission sont les suivantes : $T < 5\%$ pour les longueurs d'onde $450 < \lambda < 700 \text{ nm}$ et $T \sim 90\%$ pour $\lambda > 780$. L'échantillon étant fixe, le contrôle de la position de la tâche d'excitation se fait en déplaçant l'objectif. Des déplacements selon x, y et z sont assurés par des platines piézo-électriques avec une résolution de 10 nm.

Différentes sources d'excitation ont été utilisées au cours de cette étude :

- Un laser HeNe (633 nm). Le faisceau est collimaté, l'intensité est continue.
- Un supercontinuum (Fianium). Il s'agit d'un "laser blanc" produisant un faisceau collimaté sur une grande plage de longueur d'onde (400 nm à 2200 nm). Il est couplé à un filtre holographique (Photon etc) accordable pour sélectionner la longueur d'onde. La forme du faisceau permet une bonne focalisation de

la tache d'excitation sur l'échantillon. Cette source de nature impulsionnelle (40 MHz) produit une puissance de l'ordre du mW/nm.

- Une lampe xénon. Couplée à un monochromateur, elle donne un faisceau très divergent et peu intense (de l'ordre du $\mu\text{W}/\text{nm}$) sur la gamme 300-800 nm. À cause de la divergence du faisceau, la tache d'excitation est grande, la densité de puissance est donc faible. Pour obtenir une tache plus petite, le faisceau doit être diaphragmé, ce qui entraîne une perte de puissance. Il a donc fallu trouver un compromis entre la puissance d'excitation et la taille de la tache sur l'échantillon. Le but étant d'avoir la plus grande densité de puissance possible. Pour injecter le faisceau mal collimaté dans le montage de microPL, nous avons choisi d'utiliser une fibre optique de 25 μm de diamètre. Le faisceau en sortie du monochromateur est injecté dans la fibre via un objectif x20. En sortie de cette fibre, le diamètre du faisceau est suffisamment petit pour ne pas être diaphragmé par la pupille d'entrée de l'objectif principal. Le diamètre de la tache sur l'échantillon est environ 2,5 fois plus grand que celui obtenu avec un faisceau laser et la densité de puissance est faible ($\sim 1 \text{ W}/\text{cm}^2$). La faible puissance et la forme du faisceau font que l'utilisation de cette lampe pour mesurer la PL de nanotubes uniques constitue un vrai challenge.

La lumière émise par l'échantillon est collectée par l'objectif, transmise à travers le miroir froid puis focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre de focale 320 mm. La lumière est dispersée par un réseau de 300 traits/mm, blazé à 1000 nm. La détection est assurée par une caméra CCD Silicium, refroidie à l'azote liquide, permettant une détection dans le visible et le proche IR. Un nombre réduit de chiralités de nanotubes est accessible dans cette plage de détection. Dans cette configuration et avec une largeur de fente d'entrée de 0,1 mm, la résolution spectrale est de 0,2 nm. Nous verrons par la suite que les bandes d'émission des nanotubes uniques peuvent être très fines et que cette résolution n'est parfois pas suffisante. Elle pourrait être améliorée en utilisant un réseau plus dispersif.

La polarisation est contrôlée à la fois sur l'excitation et sur la détection. Un polariseur fixe suivi d'une lame demi-onde sur l'excitation permet de polariser puis tourner la polarisation. Sur la détection, un polariseur fixe assure que la lumière qui arrive sur le réseau à l'intérieur du spectromètre soit toujours polarisée verticalement. Il est précédé d'une lame demi-onde qui permet de sélectionner la polarisation de la lumière détectée.

Un système d'imagerie (non représenté sur la Figure 4.3) permet de visualiser la surface de l'échantillon et la forme de la tache d'excitation (voir Figure 4.4). D'une part, la surface de l'échantillon est éclairée avec une lampe blanche, d'autre part une webcam sert à la visualisation. Ce système d'imagerie est indispensable pour vérifier la bonne focalisation de la tache, ainsi que pour se repérer sur l'échantillon grâce aux repères en or.

Mesures à basse température

La plupart des mesures sont réalisées à des températures cryogéniques. L'échantillon est collé sur un doigt froid dans un cryostat à circulation d'hélium permettant

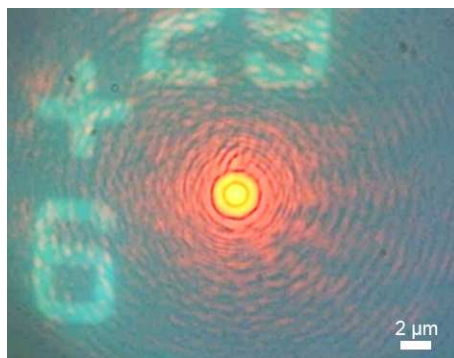


FIGURE 4.4 – Image acquise à la webcam montrant la tache produite par le faisceau laser focalisé sur la surface de l'échantillon et les repères en or réalisés sur le substrat.

d'atteindre la température de 4,2 K. Le cryostat est solidement fixé à la table grâce à un bâti pour éviter les vibrations provoquées par le transfert d'hélium. Au final, nous avons constaté des dérives de l'ordre de 100 nm sur une vingtaine de minutes. Ces valeurs, tout à fait correctes par rapport au temps typique d'une mesure, confirme la stabilité du montage.

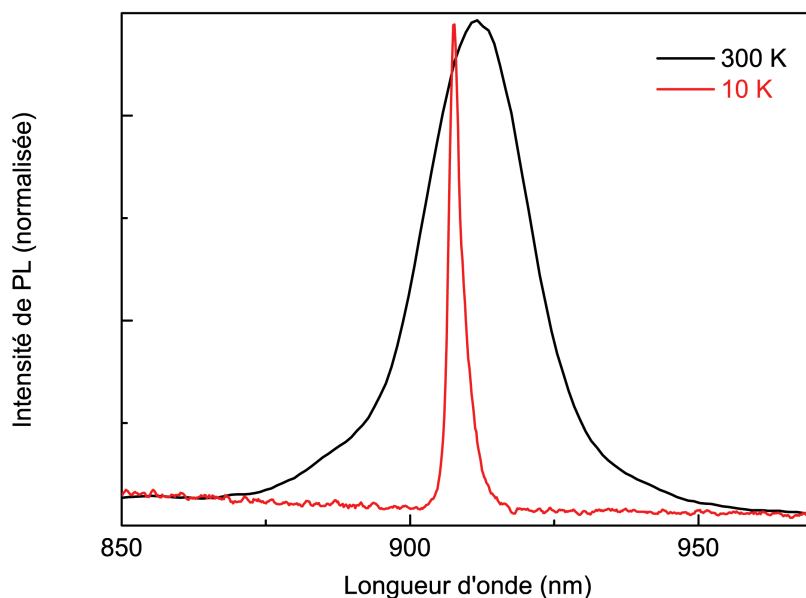


FIGURE 4.5 – Noir : Spectre de PL d'un nanotube à 300 K. Excitation : HeNe. Rouge : Spectre d'un nanotube unique à 10 K. Excitation : 600 nm.

La Figure 4.5 présente les spectres normalisés d'un nanotube unique à température ambiante (noir) et à 10 K (rouge). Ces spectres n'ont pas été réalisés sur le même nanotube, mais l'un et l'autre sont des spectres typiques. Cette figure montre que la forme du spectre d'émission d'un nanotube unique à basse température est radicalement différente de celle observée à température ambiante. La largeur de l'émission diminue de façon drastique avec la température. La largeur à mi-hauteur des bandes d'émission présentées sur la Figure 4.5 passe de 32 meV (300 K) à 4 meV

(10 K). La forme Lorentzienne et la largeur mesurée à 300 K correspondent à ce qui a déjà été observé sur le même type d'échantillon [120]. Sur des nanotubes suspendus, le largeur des bandes est beaucoup plus faible à 300 K (9 meV) [20]. Cette différence montre que la largeur de bande n'est pas intrinsèque au nanotube, mais vient probablement d'un couplage avec environnement ou de défauts structuraux. La diminution de la largeur de bande à basse température s'explique probablement par une diminution de la population de phonons [121]. Le fait que la bande d'émission s'affine à basse température est une bonne indication de l'émission d'un nanotube isolé. En effet, deux nanotubes émettant à des longueurs d'onde proches ne peuvent pas être distingués à température ambiante à cause de la largeur de la bande d'émission. En revanche, une mesure à basse température révélera deux pics fins dus aux deux nanotubes.

Résolution spatiale

Notre objectif est d'observer un nanotube unique dont les dimensions typiques sont environ 500 nm de longueur et 1 nm de diamètre. Nous pouvons jouer à la fois sur l'excitation et sur la détection pour atteindre cet objectif. Le faisceau laser incident doit être focalisé sur la plus petite surface possible au niveau de l'échantillon. La taille typique de la tache obtenue avec un faisceau laser est inférieure au micron. Si le faisceau n'est pas suffisamment collimaté, comme c'est le cas lorsqu'on utilise la lampe xénon, la surface de la tache est environ 6 fois plus grande. Or, si la zone éclairée est plus grande, on perd en résolution. Pour remédier à ce problème, il est possible d'effectuer un filtrage spatial sur la détection. Un sténopé est inséré dans le plan image d'une lentille convergente (voir Figure 4.3). Autrement dit, on fait l'image de l'échantillon et on y insère un trou de petite taille pour ne détecter que la zone centrale. On comprend donc que le choix du diamètre du sténopé est important. On le choisit en fonction des focales de l'objectif et de la lentille précédent le sténopé. Pour un grandissement de 100, le sténopé doit être 100 fois plus grand que la taille de la tache d'excitation. Nous avons opté pour un sténopé de 200 μm qui permet un filtrage efficace tout en gardant un niveau de signal suffisant. De cette manière, ne sont collectés que les photons émis par la zone excitée. Les avantages de cette technique sont multiples : réduction du bruit ambiant, filtrage spatial, réduction de la profondeur de champ (on ne détecte que les photons émis par le plan contenant l'objet excité).

Comme mentionné ci-dessus, le déplacement de la tache d'excitation sur l'échantillon est assuré par des platines piézo-électriques ; la taille du pas minimum choisi est de 50 nm. La résolution spatiale n'est donc pas limitée par ces déplacements, mais bien par la taille de la tache. Pour évaluer plus précisément la résolution spatiale, nous pouvons mesurer l'extension spatiale de l'émission d'un objet ponctuel. Une cartographie de l'échantillon est présentée sur la Figure 4.6. Une telle figure est obtenue en balayant pas à pas, puis ligne par ligne une zone réduite de l'échantillon contenant un nanotube. Un spectre de photoluminescence est acquis après chaque pas. L'intensité intégrée du signal de PL est représentée sur l'axe z et en fausses couleurs. La figure met en évidence la localisation spatiale du signal de PL mesuré sur environ 500 nm. L'image en insert montre les mêmes données en vue de haut. Une légère anisotropie est visible, l'angle de l'axe préférentiel ne correspond pas à

l'axe du nanotube estimé par des mesures de polarisation. Cette anisotropie correspond très probablement à une déformation de la tache d'excitation. Un ajustement par une fonction gaussienne en 2D a pu être effectué sur cette cartographie. Les largeurs extraites de cet ajustement sont les suivantes : $0,54 \mu\text{m}$ selon le grand axe et $0,37 \mu\text{m}$ selon le petit axe. On peut donc estimer que la résolution spatiale est proche de $0,5 \mu\text{m}$.

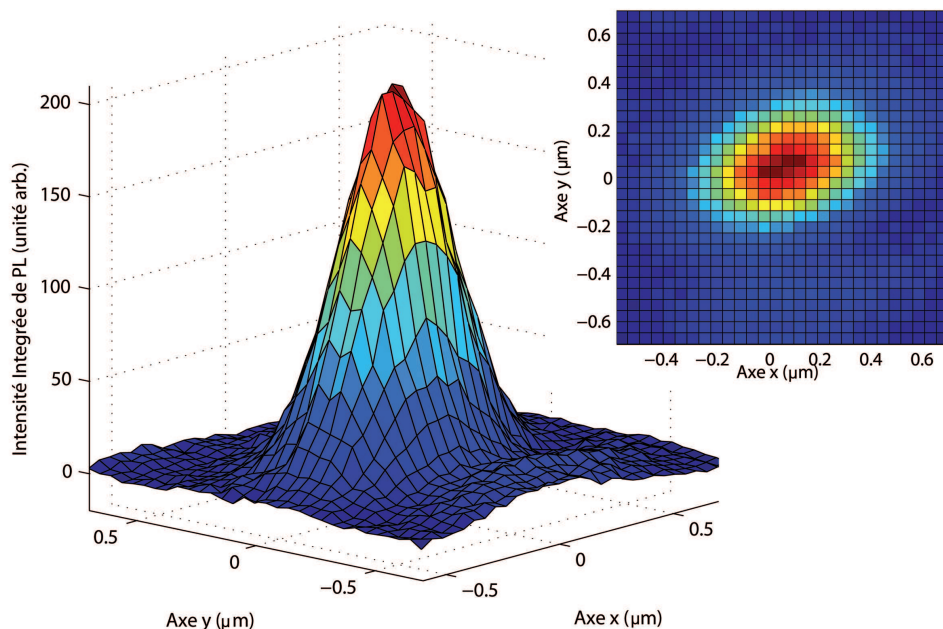


FIGURE 4.6 – Cartographie obtenue sur un nanotube émettant à 912 nm. Excitation : HeNe. Temps de pose 3 s par point. Température ambiante. Les déplacements se font selon les axes x et y par pas de 50 nm sur $1 \mu\text{m}^2$. Insert : Même figure présentée en vue de haut.

1.3 Utilisation de lentilles à immersion solide

L'utilisation de lentilles à immersion solide à fort indice de réfraction nous a permis de gagner au minimum un facteur 10 sur le signal. Nous avons utilisé des lentilles hémisphériques d'oxyde de zirconium de diamètre 4 mm et dont l'indice de réfraction n vaut 2,15. Nous les avons insérées dans le montage en déposant directement les nanotubes sur la surface plane de la lentille. La lentille est ensuite collée sur le porte-échantillon à l'intérieur du cryostat, au niveau d'un trou de 3 mm de diamètre.

Cette augmentation du signal de luminescence mesuré a deux origines qui sont illustrées sur la Figure 4.7 et détaillées dans la référence [122]. La première cause de l'augmentation du signal est due à la modification du diagramme d'émission d'un dipôle placé à une interface entre deux milieux d'indice de réfraction différents. Le diagramme d'émission se trouve "replié" vers le matériau d'indice le plus élevé. Par exemple, dans le cas d'un dipôle placé à l'interface verre/air, 90 % de sa luminescence sera émise dans le verre, seuls 10 % pourront être collectés. Nous avons décidé de déposer directement les nanotubes sur la surface plane de la lentille pour que le diagramme d'émission soit majoritairement dirigé dans la lentille à immersion puis

collecté par l'objectif de microscope.

Le second avantage apporté par ces lentilles est l'augmentation de l'ouverture numérique due à l'indice élevé du matériau. L'ouverture numérique est telle que : $O.N. = n \cdot \sin\theta$, où n est l'indice de réfraction du milieu séparant l'objet et l'objectif, θ est le demi-angle d'ouverture du cône de lumière entrant dans l'objectif. Précisons que pour une géométrie hémisphérique, un faisceau issu du centre de la lentille ne sera pas dévié, l'angle θ est donc conservé. L'indice de réfraction de l'oxyde de zirconium étant de 2,15, l'ouverture numérique est donc 2,15 fois plus grande que dans l'air. Une plus grande ouverture numérique permet une meilleure résolution et une quantité de lumière collectée plus grande.

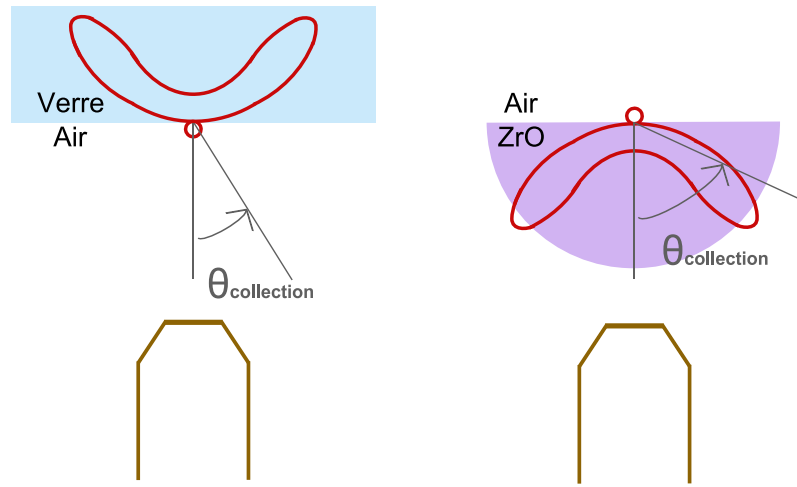


FIGURE 4.7 – Diagramme d'émission d'un dipôle placé à l'interface substrat/air (trait rouge). À gauche : Sans lentille à immersion solide, l'émission est renvoyée à 90 % dans le substrat de verre. L'ouverture numérique est celle donnée par l'objectif. À droite : Avec lentille à immersion solide, le diagramme d'émission est dirigé à 90 % vers l'objectif. L'ouverture numérique est 2 fois celle de l'objectif. Inspiré de la thèse de C. Vion [122].

Rappelons que l'ouverture numérique de l'objectif est 0,7 et que l'indice du ZrO est 2,15. La relation de Snell-Descartes : $n' \sin\theta' = n \sin\theta$ entraîne que $\sin\theta' > 1$. Les faisceaux incidents sont donc en réflexion totale au niveau de la face plane de la lentille. Il existe néanmoins une onde évanescente qui ressort de la lentille. Cette onde, dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la distance, est la seule source d'excitation des nanotubes. C'est la raison pour laquelle les nanotubes doivent se trouver au plus proche de l'interface air/ZrO, à une distance de l'ordre de 100 nm. Il est donc obligatoire de déposer les nanotubes directement sur la surface plane de la lentille. Il est souvent nécessaire de pouvoir retrouver une zone intéressante de l'échantillon pour continuer les mesures sur un même nanotube. Nous avons donc reproduit des repères en or du même type que ceux présentés sur la Figure 4.2. Le protocole de lithographie électronique a dû être fortement modifié pour pouvoir réaliser les repères sur la face plane de la lentille de 4 mm de diamètre.

2 Spectres d'émission de nanotubes uniques

Nous avons vu dans la partie précédente que les mesures à basse température sont un des moyens les plus efficaces de vérifier qu'un nanotube est isolé. Les spectres présentés sur la Figure 4.8 ont tous été obtenus à 10 K. Cette figure permet de

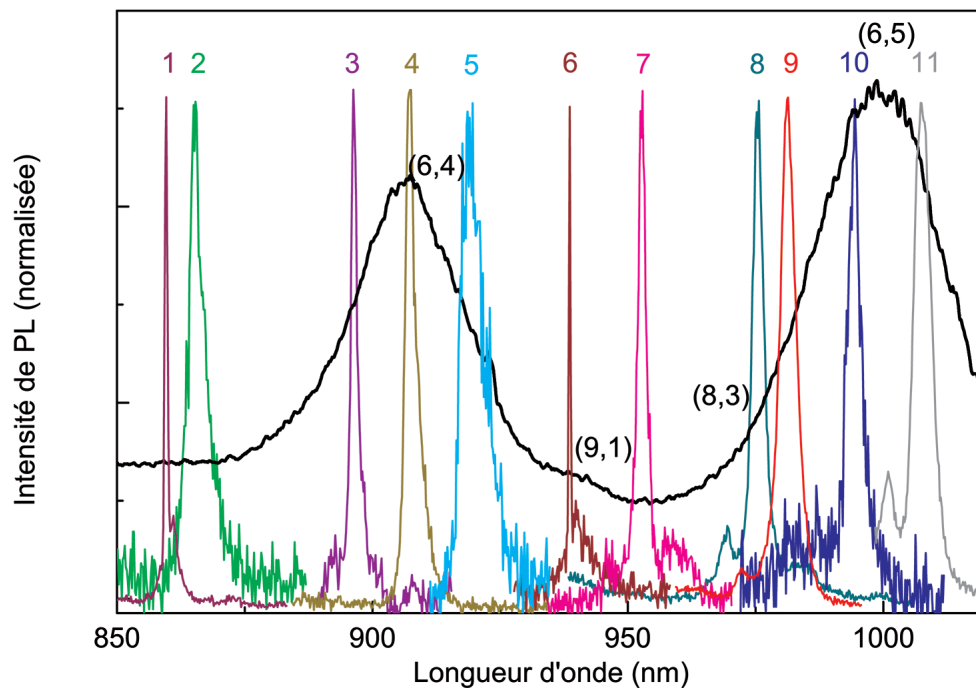


FIGURE 4.8 – Courbe noire : Spectre de PL normalisé d'un ensemble de composés nanotube/porphyrine en solution. Température : 300 K. Excitation : 532 nm. Temps de pose : 0,5 s. Puissance : 11 mW. Autres courbes : Spectres de composés nanotube/porphyrine uniques normalisés. Température : 10 K. Excitation : 633 nm. Temps de pose : 1 min. Puissance : 0,2 à 5 kW/cm^2 .

comparer le spectre obtenu sur un ensemble de nanotubes avec les spectres de nanotubes uniques. La courbe noire est un spectre de PL des composés NT/TPP. Il est composé de deux larges bandes d'émission qui correspondent en réalité au signal de 4 chiralités différentes (2 d'entre-elles étant minoritaires). Les spectres de couleurs sont des signaux de PL des composés nanotube/porphyrine uniques. On constate de nombreuses différences d'un spectre à l'autre. Longueur d'onde d'émission, largeur des bandes, rapport signal sur bruit, forme de la bande d'émission sont autant de caractéristiques qui diffèrent d'un nanotube à l'autre. Par exemple, la courbe n° 5 est large (7,9 meV) et présente une structure asymétrique alors que les courbes n° 1 et n° 6 sont composées d'un pic fin ($< 1,0$ meV). Avec une largeur à mi-hauteur de 0,6 meV, la courbe n° 6 est à la limite de la résolution spectrale de notre dispositif qui est de 0,3 meV. Le rapport signal sur bruit de la courbe n° 8 est de 136 alors qu'il n'est que de 12 pour la courbe n° 10. Ces exemples illustrent bien toute la diversité dans l'émission des nanotubes. Cette disparité peut s'interpréter avec les changements de l'environnement d'un nanotube à l'autre, ainsi que des différences structurales. Cette vision des choses est rendue possible uniquement par les mesures sur nanotubes isolés. Derrière la diversité des profils d'émission des nanotubes

uniques se cachent des phénomènes physiques intéressants. La physique sous-jacente ne sera pas détaillée ici, mais l'étude se poursuit dans la cadre de la thèse de Fabien Vialla.

La spectroscopie Raman est un outil très puissant dans l'étude des nanotubes de carbone. Sur nanotube unique, il est notamment possible d'attribuer une chiralité à un nanotube en mesurant son signal RBM (Radial Breathing Mode) qui est attribué à des vibrations des atomes de carbone dans une direction radiale par rapport à l'axe du nanotube. Une étude de spectroscopie Raman a été réalisée récemment sur des nanotubes contenant des polymères [123]. Dans notre cas, il est probable que les molécules de porphyrine collées sur le nanotube influent sur cette vibration et ainsi que leur présence entraîne une modification du signal Raman mesuré. Toutefois, dans ce travail consacré avant tout à l'étude du transfert d'énergie, nous n'avons pas privilégié cette approche.

2.1 Densité de puissance et niveau de signal de PL

La Figure 4.9 représente l'intensité de PL d'un nanotube unique en fonction de la puissance d'excitation. On constate que l'intensité varie linéairement pour des densités de puissance inférieures à 3 kW/cm^2 au-delà, elle varie sous linéairement.

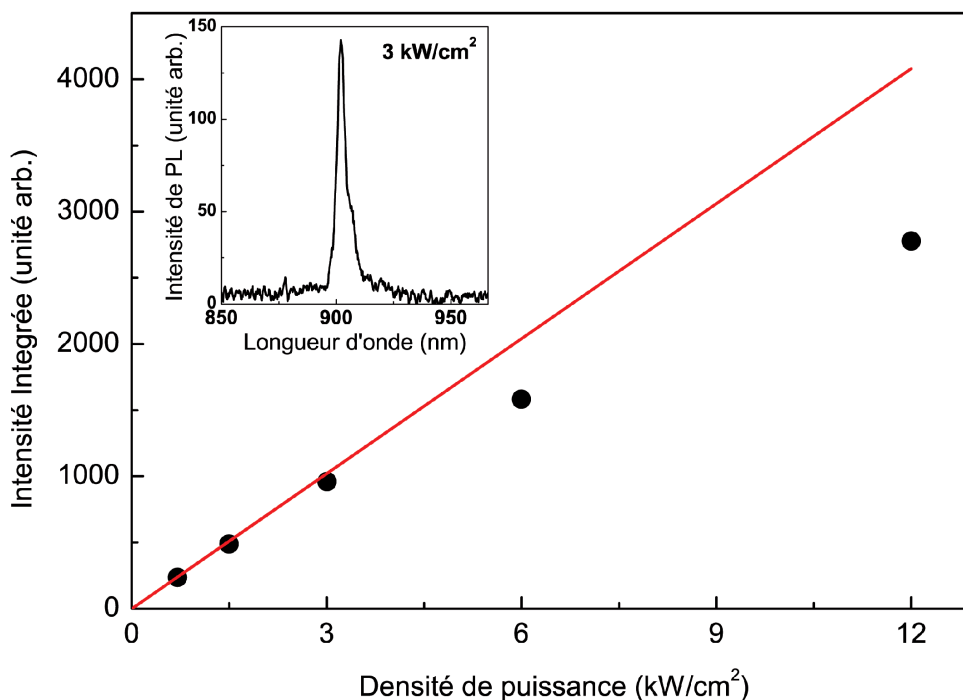


FIGURE 4.9 – Intensité intégrée de PL en fonction de la densité de puissance du laser HeNe. Insert : Spectre de PL du nanotube utilisé pour cette étude. Densité de puissance : 3 kW/cm^2 . Température : 10 K. Temps de pose : 30 s.

Cette saturation de l'intensité de PL avec la puissance est connue. Elle s'explique par un processus de recombinaison Auger, aussi appelée en anglais "exciton-exciton

annihilation" (EEA). Sous une forte densité de puissance, il est possible de créer plusieurs excitons sur un même nanotube. Ces excitons diffusent le long du nanotube. La longueur sur laquelle les excitons diffusent avant de se recombiner a été estimée proche de 100 nm pour des nanotubes enrobés de surfactant. Si deux excitons sont créés sur un segment de nanotube de longueur inférieure à la longueur de diffusion, à cause des interactions entre particules renforcées par le caractère quasi unidimensionnel du nanotube, il y a une grande probabilité qu'ils subissent un processus de recombinaison Auger. Un exciton se recombine de façon non radiative alors que son énergie est transférée au second exciton par interaction coulombienne. Ce processus rapide donc très efficace implique que deux excitons ne peuvent exister en même temps sur une longueur correspondant à la longueur de diffusion de l'exciton. Cet effet explique qu'au-delà d'une certaine densité de puissance, le nombre d'excitons dans le nanotube sature, ce qui entraîne une saturation du nombre de photons émis [124]. Dans notre cas, ce processus est d'autant plus fort que la longueur du nanotube (~ 500 nm) est proche de la longueur de diffusion de l'exciton.

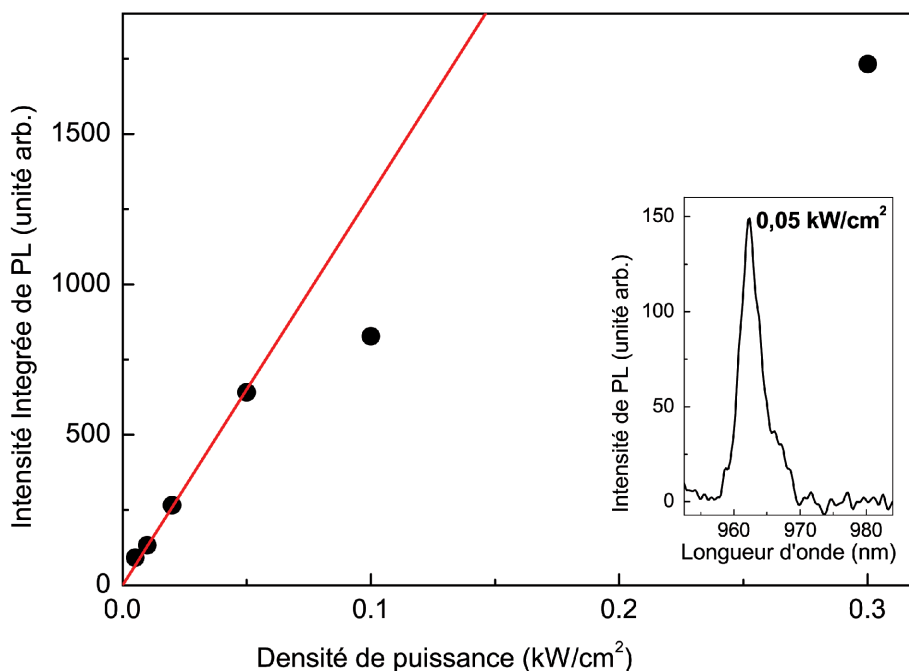


FIGURE 4.10 – Intensité intégrée de PL en fonction de la densité de puissance du super continuum. Insert : Spectre de PL du nanotube utilisé pour cette étude. Excitation : 600 nm. Puissance : $0,05 \text{ kW/cm}^2$. Température : 10 K. Temps de pose : 1 min.

La Figure 4.10 montre une autre étude en puissance réalisée sur un nanotube unique avec une excitation non plus continue, mais pulsée. Comme nous venons de le voir avec une excitation en continu, on observe aussi un phénomène de saturation avec une excitation impulsionnelle. En revanche, la saturation apparaît entre $0,05$ et $0,1 \text{ kW/cm}^2$ correspondant à une densité de puissance inférieure de 2 ordres de

grandeur. Si l'on prend en compte le taux de répétition (40 MHz) et la durée des impulsions (6 ps) du super continuum, on calcule que la puissance crête vaut environ 1000 fois la puissance moyenne mesurée. On s'attend donc à une valeur de saturation 1 ordre de grandeur en dessous de celle observée. Le but de cette mesure n'est pas de faire une analyse complète des phénomènes pouvant expliquer cette saturation. C'est pour nous le moyen de connaître la densité de puissance optimale pour les mesures de PL sur les composés NT/TPP : 3 kW/cm^2 en régime continu et $0,05 \text{ kW/cm}^2$ en régime pulsé.

2.2 Diffusion spectrale et clignotement

Nous devons tenir compte de ces valeurs de densité de puissance d'excitation lorsque nous faisons les mesures de PL. En effet, pour des densités de puissance trop élevées, une extinction brutale de la PL du nanotube est constatée. Le phénomène d'extinction du signal de PL, parfois irréversible, est un problème que nous avons rencontré tout au long de cette étude sur objets uniques. L'utilisation de nanotubes de type HiPCO dont le signal de PL a été reporté comme étant plus stable que ceux de type CoMoCAT [125], n'a pas donné de meilleurs résultats.

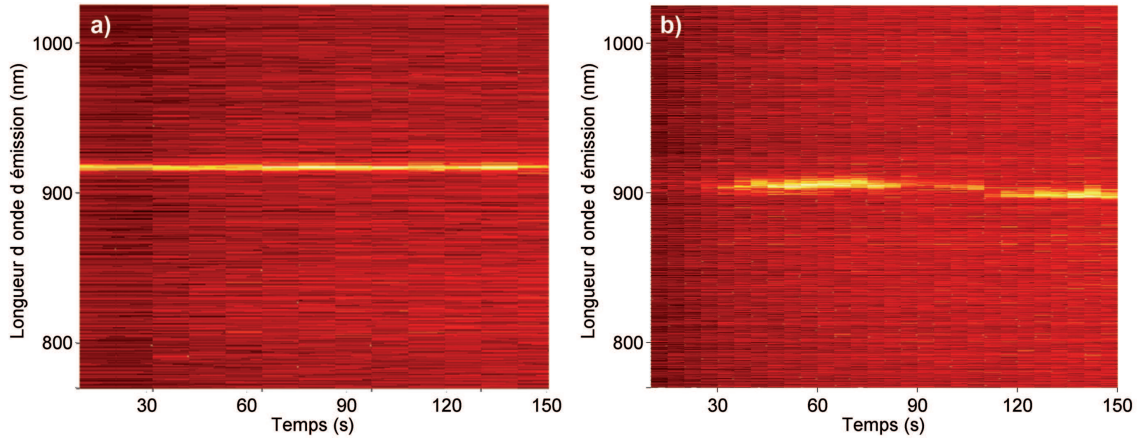


FIGURE 4.11 – Évolution de l'émission d'un nanotube unique en fonction du temps. L'axe des abscisses représente le temps, l'axe des ordonnées représente la longueur d'onde d'émission. L'intensité est représentée en échelle de couleurs. Les spectres sont acquis pendant 10 s (a) ou 5 s (b), la durée totale de l'acquisition est de 150 s. La Figure a) présente un signal de PL stable en intensité et en longueur d'onde. La Figure b) montre les phénomènes de diffusion spectrale et de clignotement. Longueur d'onde d'excitation : 590 nm. Température : 10 K. Puissance : $0,5 \text{ kW/cm}^2$ (a) et $0,2 \text{ kW/cm}^2$ (b).

La Figure 4.11 montre l'évolution de l'émission de deux nanotubes uniques en fonction du temps. La Figure a) montre l'émission d'un nanotube dont le signal est constant en intensité, ainsi qu'en longueur d'onde d'émission. La Figure b) montre sur la même échelle de temps, l'émission d'un nanotube au comportement fluctuant. Les 30 premières secondes, le nanotube n'émet pas. Il émet à 900 nm pendant moins d'une minute puis s'arrête à nouveau pour reprendre à une énergie différente. L'émission du nanotube subit un décalage vers le bleu de 12 meV. Ce nanotube présente

deux comportements couramment observés qui sont la diffusion spectrale et le clignotement [126]. Les figures a) et b) montrent que d'un nanotube à l'autre le spectre de PL en fonction du temps peut varier considérablement.

Ces phénomènes ne sont pas spécifiques aux nanotubes, ils ont été observés dans d'autres systèmes tels que les molécules uniques [127] ou les nanocristaux [128]. Pour ce qui est des nanotubes, ces comportements sont couramment observés dans les échantillons tels que les nôtres, à base de suspensions micellaires et déposés sur substrat [117]. En revanche, plusieurs études ont montré que les nanotubes suspendus ne semblent pas présenter ce type de fluctuations [129,130]. Cette étude comparative montre l'influence de l'environnement proche du nanotube sur ses propriétés optiques et électroniques. Il est très probable que des charges se piègent dans les micelles et se dépiègent entraînant à la fois des fluctuations d'intensité de PL par effet Auger et des décalages spectraux par effet Stark.

2.3 Excitation de la photoluminescence des nanotubes non fonctionnalisés

L'étape ultérieure dans l'étude des nanotubes uniques est de mesurer la résonance de la transition S_{22} . Ces mesures permettent d'attribuer avec certitude une chiralité à un nanotube donné. Les mesures de PLE sur nanotubes isolés sont rares dans la littérature, elles ont été rapportées par Kiowski *et al.* [90] et Lefebvre *et al.* [20,131]. Leur source d'excitation étant des lasers accordables Ti :saphir et lasers à colorant, les mesures ont été faites uniquement sur des nanotubes individuels de gros diamètre ayant leurs transitions S_{22} dans une gamme de longueurs d'onde supérieure à 700 nm.

Cette expérience implique la variation de la longueur d'onde d'excitation. Ceci n'est pas trivial du point de vue expérimental, car la tache d'excitation ne doit pas bouger sur l'échantillon et les optiques doivent être appropriées à toute la gamme de longueurs d'onde d'excitation parcourue. Par exemple, le miroir froid utilisé comme lame séparatrice doit réfléchir toute la gamme de longueurs d'onde d'excitation. La Figure 4.12 présente des spectres de PLE obtenus sur deux nanotubes différents. Comme le montrent les spectres de PL en insert, l'un émet à 956 nm et l'autre à 985 nm. Chaque rond noir correspond à l'intensité de PL du nanotube intégrée sur une minute. La valeur du fond (90 coups pour le spectre du haut et 40 coups pour celui du bas) a été déterminée en intégrant sur le même nombre de pixels un endroit du spectre sans pics d'émission. Cette valeur du fond a été soustraite aux données brutes. Ces deux figures montrent une résonance de la PLE du nanotube unique que nous attribuons à la transition S_{22} . La position de cette bande de PLE combinée avec le spectre d'émission permet d'attribuer les chiralités (8,3) et (6,5) aux nanotubes émettant respectivement à 956 nm et 985 nm. Les données de PLE sont ajustées avec une fonction Lorentzienne (courbe rouge). Cet ajustement réalisé en unité eV indique une largeur à mi-hauteur de 43 meV pour le nanotube (8,3) et 72 meV pour le nanotube (6,5). Ces valeurs sont en accord avec les 44 meV mesurés sur un nanotube suspendu [20].

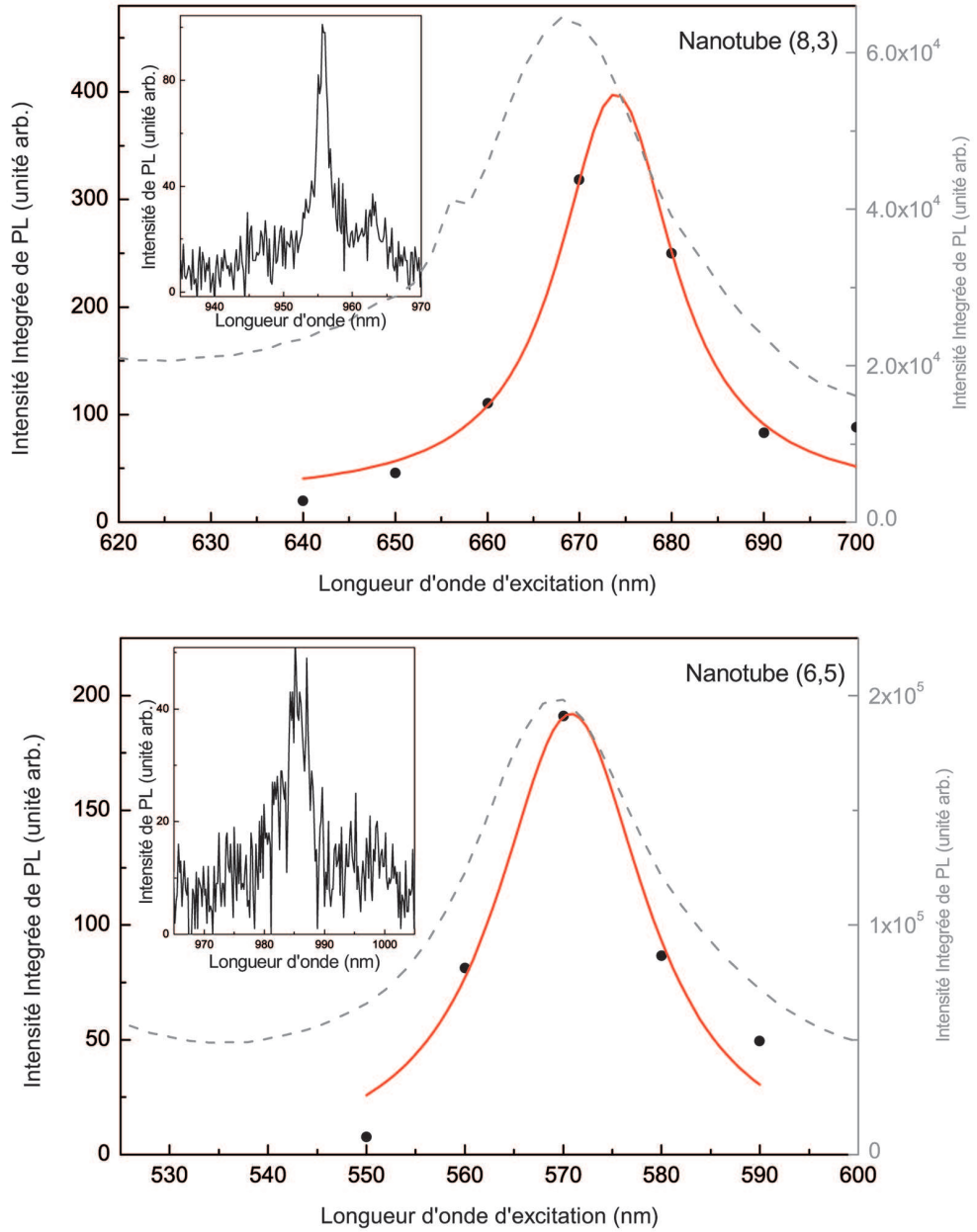


FIGURE 4.12 – Haut : Spectre de PLE obtenu sur un nanotube unique non fonctionnalisé émettant à 956 nm. Insert : Spectre de PL excité à 680 nm. Bas : Spectre de PLE obtenu sur un nanotube unique non fonctionnalisé émettant à 984 nm. Insert : Spectre de PL excité à 570 nm. Les ronds noirs correspondent à l'intensité de PL intégrée à chaque longueur d'onde d'excitation. Plage de détection : $956 \pm 3 \text{ nm}$ (haut) et $984 \pm 5 \text{ nm}$ (bas). Ces données sont ajustées par une fonction Lorentzienne (ligne rouge). Les courbes grises (pointillés) présentent des spectres de PLE sur ensemble de nanotubes détectés à 961 nm (haut) et à 984 nm (bas). Source d'excitation : Super Continuum. Puissance : $0,05 \text{ kW/cm}^2$. Temps de pose : 1 min. Température : 10 K.

On peut noter la différence de largeur importante entre la transition S_{11} (~ 1 meV) et la transition S_{22} d'un nanotube unique à basse température. La largeur à mi-hauteur de la bande de PLE mesurée sur nanotube unique est si large, qu'elle est du même ordre de grandeur que celle mesurée sur ensemble (courbe grise). Une telle différence entre la largeur de raie des deux transitions des nanotubes peut s'expliquer de la manière suivante : comme le montre la Figure 1.5 vue au chapitre 1, la transition S_{11} a ceci de particulier qu'elle correspond au gap du nanotube. Au contraire, les transitions de nombre quantique plus élevé, comme S_{22} , sont des sous-bandes couplées au continuum d'états. L'élargissement associé à la transition S_{22} a pour origine se couplage avec le continuum. En effet, selon la règle d'or de Fermi, le taux de transition est proportionnel à la densité d'état. Un état tel que S_{22} qui est couplé au continuum aura alors un taux de transition plus élevé par rapport à celui de S_{11} . Le temps de vie sera alors inférieur à celui de S_{11} , ce qui entraîne que la largeur d'émission soit plus élevée. C'est donc la différence de nature des transitions S_{22} et S_{11} qui est à l'origine de ces largeurs caractéristiques radicalement différentes.

La durée de cette expérience est d'environ 15 min, durée pendant laquelle le nanotube ne doit pas cesser d'émettre, ce qui implique de travailler à très faible puissance ($0,05$ kW/cm²). La faisabilité de cette expérience montre la grande stabilité du dispositif. A ma connaissance, aucune mesure de PLE n'a été réalisée sur des nanotubes aussi petits en diamètre.

3 Transfert d'énergie à basse température sur nanotubes uniques

Dans cette partie, nous allons présenter des mesures d'excitation de la photoluminescence sur les composés nanotube/porphyrine isolés.

3.1 Mise en évidence du transfert sur nanotubes uniques

La Figure 4.13 présente des spectres de PL obtenus sur des composés NT/TPP isolés, pour différentes longueurs d'onde d'excitation. À 600 nm (courbe rouge), un pic d'émission est visible à 916 nm. Pour une longueur d'onde d'excitation de 580 nm (courbe orange), on remarque un pic à 996 nm, celui à 916 nm est absent. À 480 nm, aucun pic n'est visible alors qu'à 440 nm, les deux pics à 916 nm et 996 nm sont présents. Nous interprétons ces résultats comme suit : les longueurs d'onde d'excitation 600 nm et 580 nm correspondent aux transitions S_{22} des nanotubes fonctionnalisés de chiralité respective (6,4) et (6,5), qu'on excite donc de façon sélective. À 480 nm, il n'y a pas de transition particulière des nanotubes, il n'est donc pas surprenant qu'aucune bande ne soit visible. Le fait que les deux nanotubes émettent pour une excitation en résonance avec la bande de Soret de la porphyrine montre qu'il existe un transfert d'énergie pour ces deux nanotubes. Cette expérience est la première mise en évidence d'un transfert d'énergie sur nanotube unique.

Cette expérience permet de mettre en évidence le transfert d'énergie. Pour al-

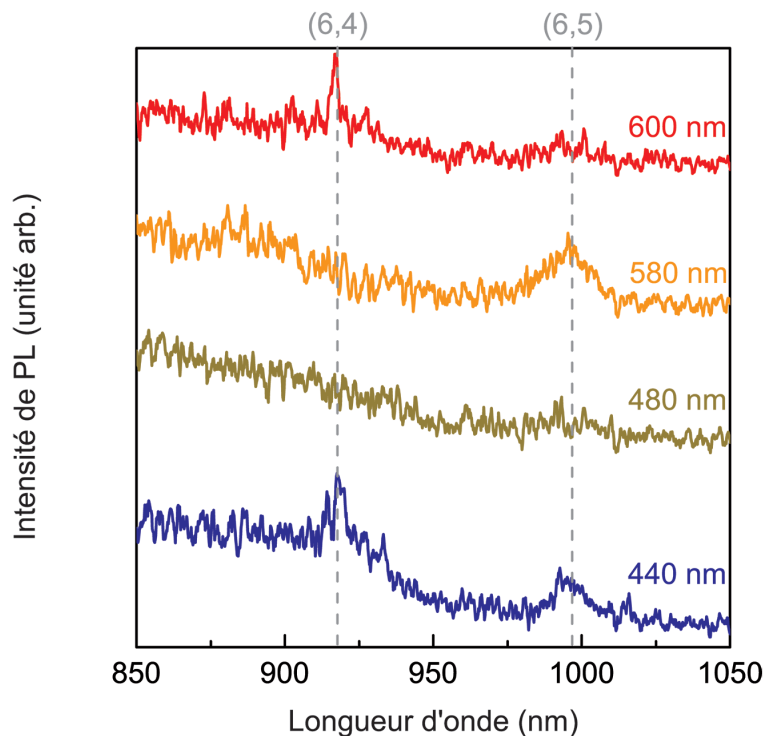


FIGURE 4.13 – Spectres de PL bruts acquis sur un échantillon de composés nanotube/porphyrine individualisés. Les spectres sont décalés verticalement de façon arbitraire pour plus de clarté. Excitation : lampe xénon filtrée par un monochromateur. Température : 10 K. Temps de pose : 1 min. Puissance : 16 W/cm^2 à 600 nm, 28 W/cm^2 à 580 nm, 51 W/cm^2 à 480 nm et 62 W/cm^2 à 440 nm.

ler plus loin, nous avons fait un spectre de PLE complet sur un nanotube unique. Ce type de mesure est complexe car il nécessite un bon rapport signal sur bruit et une émission du nanotube qui reste constante pendant environ 30 min. La Figure 4.14 présente ces deux spectres de PLE obtenus sur des nanotubes fonctionnalisés uniques. De tels spectres sont obtenus en soustrayant à l'intensité intégrée de PL, la valeur moyenne du fond mesurée de part et d'autre du pic d'émission du nanotube unique et en divisant par la puissance d'excitation. Les spectres de PL correspondants sont représentés sur la droite de la figure. Le spectre présenté en bleu correspond à un nanotube émettant à 864 nm, la résonance vers 500 nm est attribuée à sa transition S_{22} , la bande vers 440 nm est attribuée au transfert d'énergie depuis la bande de Soret. Les amplitudes des deux résonances sont très proches, preuve d'un transfert efficace. Ce nanotube appartient vraisemblablement à la famille de chiralité (5,4). Le même raisonnement effectué sur la courbe verte permet d'attribuer cet autre nanotube à la famille de chiralité (6,5).

Pour analyser plus finement ce spectre de PLE sur composé NT/TPP unique, il convient de le comparer à un spectre de PLE sur ensemble. La Figure 4.15 présente le même spectre de PLE (vert) avec un spectre de PLE obtenu sur un échantillon d'ensemble de nanotubes détectés sur la bande d'émission de la chiralité (6,5) (rouge). Les spectres de PL correspondants sont représentés sur la droite.

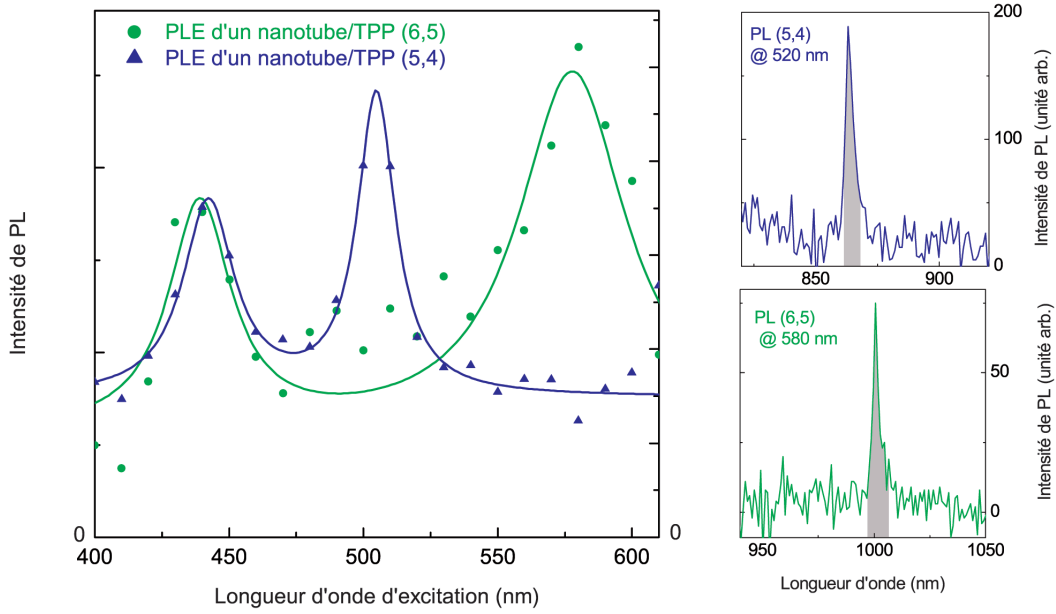


FIGURE 4.14 – Spectres de PLE de nanotubes uniques fonctionnalisés. Les symboles représentent les données expérimentales. Les courbes sont le résultat d'un ajustement avec deux fonctions Lorentziennes. Les spectres de PL correspondants à ces deux nanotubes sont présentés sur la droite de la figure. Les zones grisées représentent la plage de détection. Excitation : lampe xénon filtrée par un monochromateur. Température : 10 K. Temps de pose : 30 s (spectre vert), 20 s (spectre bleu). Détection : $1002 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ (spectre vert) et $864 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ (spectre bleu).

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.3, les spectres de PL sont radicalement différents lorsque l'on passe à l'échelle de l'objet unique alors que les spectres de PLE sont eux assez semblables. Le spectre de PLE présenté sur la Figure 4.15 nous montre qu'il en est de même pour la résonance à 440 nm, donnant lieu au transfert d'énergie. Les contraintes expérimentales, comme le temps total de la mesure, font que la résolution en longueur d'onde d'excitation est de 10 nm contre 2 nm pour la mesure sur ensemble. Pour cette raison, il est difficile de mesurer précisément la largeur de la résonance. Toutefois, on peut dire que les largeurs sont du même ordre sur ensemble et sur objet unique. L'épaule de la bande de Soret, à plus haute énergie, n'est pas visible sur le spectre du nanotube unique. Il est possible qu'il ne soit pas visible à cause du manque de résolution. Il est aussi possible que cette composante ne soit pas présente sur objet unique. L'amplitude de la bande à 440 nm n'est pas la même entre les mesures sur ensemble et sur objet unique. Ceci peut être une vraie diminution de la résonance venant du fait que ce nanotube en particulier transfère moins que la moyenne des nanotubes de cette chiralité. Cette diminution peut aussi venir de l'incertitude sur la normalisation des données. En effet, sur la Figure 4.15, chaque valeur de l'intensité est divisée par la puissance de la source à la longueur d'onde correspondante. Dans le cas de mesures sur objets uniques, la densité de puissance envoyée sur l'échantillon est difficile à évaluer, car il faut tenir compte du fait que la taille de la tache d'excitation peut varier avec la longueur d'onde. Cette évolution est difficile à quantifier, particulièrement vers les

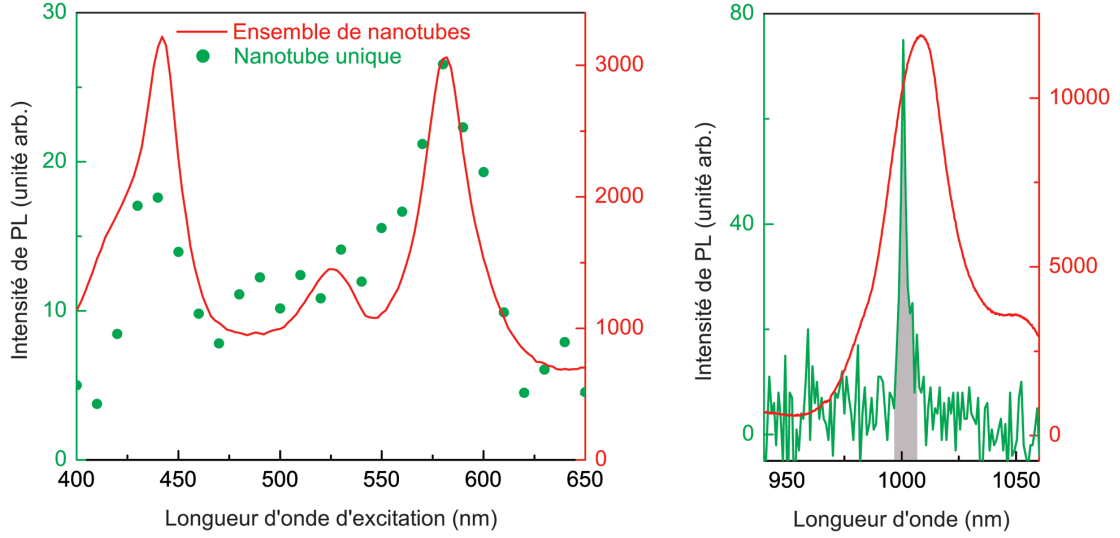


FIGURE 4.15 – À gauche : Spectres de PLE d'un composé NT/TPP unique (points verts) et d'un ensemble de composés NT/TPP (ligne rouge). À droite : Spectres de PL correspondants, excitation à 580 nm (nanotube unique) et 532 nm (ensemble). La zone grisée représente la plage de détection. Conditions expérimentales de la mesure sur ensemble : Détection $1008 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Température ambiante. Temps de pose : 1 s. Conditions expérimentales de la mesure sur nanotube unique : Détection : $1002 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Température : 10 K. Temps de pose : 30 s.

longueurs d'onde proches de 400 nm. Une des solutions pour mesurer précisément la réponse du montage serait d'effectuer un spectre de PLE sur des nanocristaux uniques émettant à des longueurs d'onde proches de celles des nanotubes et dont la courbe d'absorption ainsi que le rendement quantique sont connus. Il serait alors possible d'en déduire la courbe de réponse du montage pour chacune des longueurs d'onde d'excitation utilisées.

3.2 Statistique sur l'efficacité du transfert

Nous avons essayé d'évaluer l'efficacité du transfert de la même manière que dans le chapitre précédent en mesurant le rapport R tel que $R = I_{\text{Soret}}/I_{S_{22}}$. Ceci a pu être fait pour 36 nanotubes différents. Il n'a pas été possible de réaliser un spectre de PLE complet sur chaque nanotube, aussi, il subsiste une incertitude sur l'attribution d'un nanotube à telle chiralité. Toutefois, la position de la longueur d'émission recoupée avec les chiralités potentiellement en présence dans l'échantillon permet de faire cette attribution avec un certain degré de confiance. Ces données ont été reportées sous forme d'histogrammes sur la Figure 4.16. Le rapport R est tracé en fonction du décalage de l'énergie d'émission par rapport aux données de Weisman *et al.* [96]. Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.4 du chapitre 3, R dépend de la chiralité du nanotube. Il est donc préférable de comparer les valeurs de R pour une chiralité donnée.

Les valeurs de R varient entre 0 et 2,1. Rappelons que R n'est pas le rendement

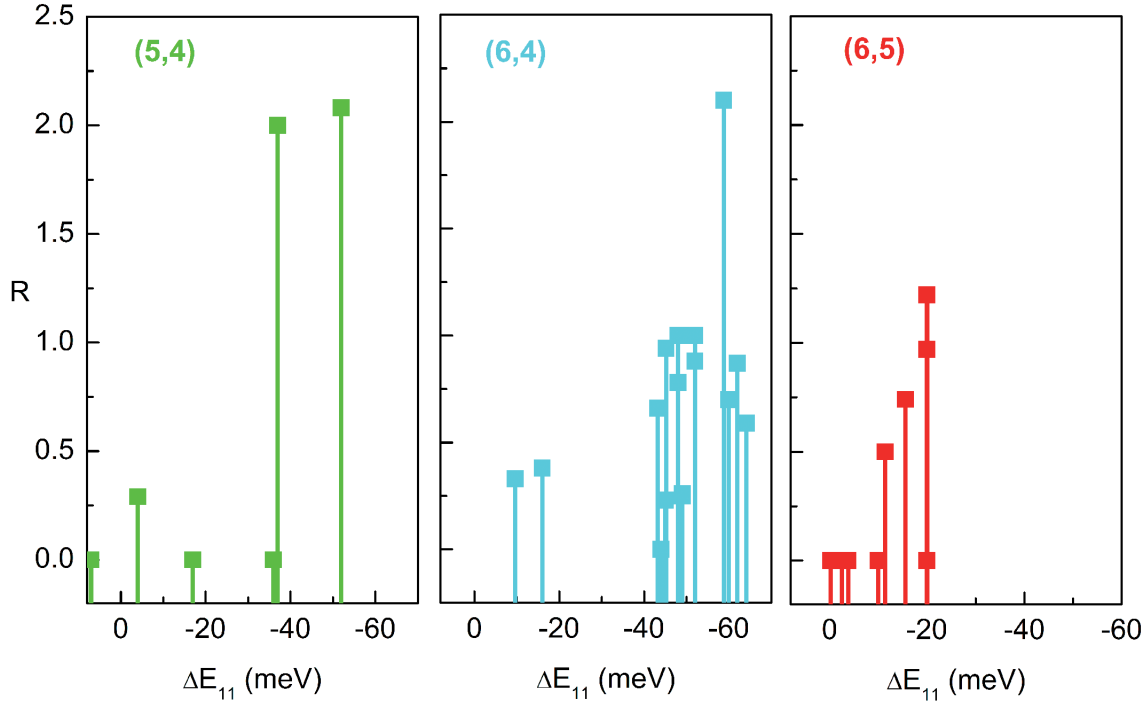


FIGURE 4.16 – Rapport R où $R = I_{Soret}/I_{S_{22}}$ en fonction du décalage vers le rouge de la transition S_{11} du nanotube, pour 3 chiralités (5,4), (6,4) et (6,5).

quantique de transfert η . Ces deux valeurs sont reliées par l'équation suivante :

$$\sigma_{TPP} \times N \times \eta = R \times \sigma_{S_{22}}$$

Il n'est donc pas choquant d'observer des valeurs de R supérieures à 1. On constate de grandes disparités d'un nanotube à l'autre, y compris à l'intérieur d'une même chiralité. Le tableau 4.1 présente la valeur moyenne et l'écart-type de la valeur de R pour chaque chiralité. On constate que pour les 3 chiralités, l'écart-type est proche de la valeur moyenne ce qui révèle une grande disparité. La valeur moyenne de R pour la chiralité (6,5) est faible par rapport à celle observée sur les ensembles (R proche de 0,7 à 10 K). Il apparaît clairement que les valeurs de R ne correspondent pas à une distribution gaussienne autour d'une valeur moyenne. On peut estimer que les nanotubes sont divisés en deux catégories : ceux qui ne montrent pas de transfert ($R = 0$) et ceux qui montrent un transfert efficace (proche de la valeur maximale mesurée). L'absence de transfert de certains nanotubes peut avoir pour origine une défonctionnalisation du nanotube au moment de la réalisation du dépôt sur substrat. On peut aussi imaginer que des nanotubes qui seraient inclus dans un fagot de petite taille (deux ou trois nanotubes) ne soient que partiellement recouverts de porphyrine et ne présentent pas de transfert mesurable.

Les histogrammes montrent assez nettement que les nanotubes dont l'émission est peu décalée présentent un transfert plus faible, voir nul. Alors que parmi les nanotubes dont l'émission est beaucoup décalée, la grande majorité d'entre eux montrent un transfert important. Des décalages de l'ordre de 20 meV sont couramment observés sur des nanotubes non fonctionnalisés et sont cohérents avec la largeur de

Chiralité	Moyenne	Ecart-type
(5,4)	0,86	0,99
(6,4)	0,74	0,54
(6,5)	0,47	0,49

TABLE 4.1 – Valeur moyenne et écart-type de R à partir des données présentées Figure 4.16.

bande observée sur des ensembles de nanotubes (environ 40 meV). En revanche, un décalage compris entre 20 meV et 60 meV ne peut pas s'expliquer uniquement par l'inhomogénéité de l'émission des nanotubes. Dans les chapitres précédents, nous avons attribué ces décalages un écrantage diélectrique de la fonction d'onde des excitons dû à la présence des molécules de porphyrine. Nous voyons qu'ici, les nanotubes dont l'émission est fortement décalée présentent un transfert, preuve d'un fort couplage entre la porphyrine et le nanotube. Cette étude est donc une preuve directe de la corrélation entre le décalage vers le rouge des transitions et le transfert d'énergie. Pour quelques nanotubes, nous avons observé des décalages de l'ordre de 80 meV. Cette valeur considérable n'est peut-être pas due à un écrantage diélectrique, nous l'avons attribué à un transfert d'énergie entre nanotubes dans des petits fagots [108]. Dans ce cas, le nanotube qui absorbe n'est pas celui qui émet entraînant des valeurs de décalages aberrantes.

4 Étude en polarisation

Nous nous sommes interrogés sur le comportement en polarisation d'un composé formé d'un donneur isotrope et d'un accepteur anisotrope. La structure quasi unidimensionnelle du nanotube implique que son dipôle d'absorption soit orienté selon son axe [12]. Comme illustré sur la Figure 4.17, il en est de même pour le dipôle d'émission. Le nanotube présente une forte anisotropie optique en ce sens que ses propriétés optiques dépendent fortement de son orientation par rapport à la polarisation de l'excitation (cf section 1.2 du chapitre 1). La molécule de porphyrine, en raison de sa forme, est moins anisotrope que le nanotube. Le couplage d'une molécule telle que la TPP avec un objet très anisotrope est une question intéressante du point de vue fondamental et qui, à notre connaissance, n'a jamais été abordée.

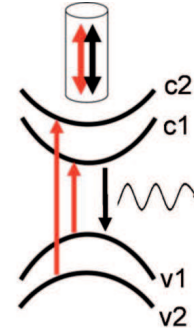


FIGURE 4.17 – Représentation des transitions possibles pour une excitation polarisée parallèlement à l'axe du nanotube. L'absorption (flèches rouges) et l'émission (flèches noires) sont polarisées selon l'axe du nanotube [21].

Il est possible de réaliser des mesures sur ensembles de nanotubes grâce à une méthode que nous allons détailler ci-dessous. Les mesures sur ensemble donnent

une moyenne des comportements des nanotubes. En revanche, l'étude sur composés uniques reste la mesure de polarisation la plus directe. Elle permet surtout de rendre compte des différences de comportement d'un composé à l'autre. Dans ce sous-chapitre, les mesures d'anisotropie réalisées sur les composés NT/TPP uniques seront présentées, précédées de mesures sur ensembles.

4.1 Mesure d'anisotropie sur un ensemble de composés NT/TPP

Méthode de mesure d'anisotropie sur un ensemble d'objets

Il est possible de mesurer l'anisotropie d'objets uniques par des mesures sur ensembles. L'anisotropie a pour origine l'existence de moments de transitions d'absorption et d'émission selon des directions spécifiques de la molécule. En solution, les molécules sont orientées aléatoirement. Lorsqu'elles sont exposées à une lumière polarisée, les molécules ayant leur dipôle d'absorption aligné avec la polarisation de la lumière incidente sont préférentiellement excitées. Cette photosélection permet de calculer le coefficient d'anisotropie de la molécule considérée. Cette technique bien connue des biochimistes a été récemment utilisée par Miyauchi *et al.* [21, 132] pour l'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone. Les détails de cette technique se trouvent dans la référence [133].

La Figure 4.17 représente schématiquement le montage utilisé pour les mesures d'anisotropie sur ensemble. L'échantillon est une solution de nanotubes orientés aléatoirement. L'excitation est polarisée verticalement et l'émission est détectée à travers un autre polariseur. Ce polariseur est orienté soit colinéairement (I_{VV}) soit perpendiculairement (I_{VH}) à la polarisation de l'excitation. Le signal de PL est exalté lorsque le dipôle d'émission du nanotube est aligné avec la direction de polarisation de la détection. Cette direction détermine alors l'orientation des nanotubes sondés.

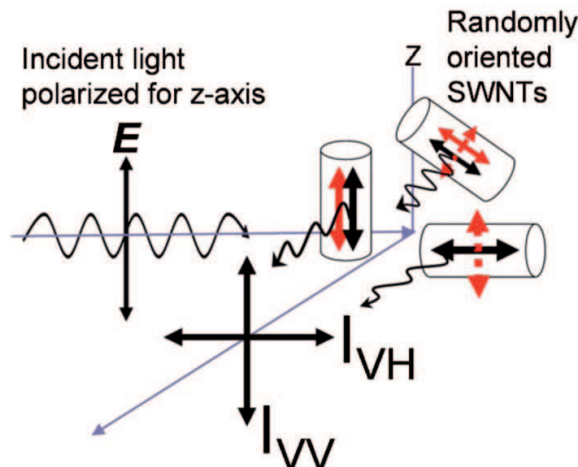


FIGURE 4.18 – Schéma du montage utilisé pour mesurer l'anisotropie de la PL d'un ensemble de nanotubes orientés aléatoirement [21].

Nous pouvons calculer, à partir des mesures sur ensembles, les composantes de l'intensité de PL en polarisation comme si les nanotubes étaient alignés. $I_{//}$ et $I_{\perp}$ représentent respectivement la composante parallèle et perpendiculaire. Pour cela, nous devons calculer le coefficient d'anisotropie expérimental r_{exp} à partir des intensités de PL I_{VV} et I_{VH} mesurées [133].

$$r_{exp} = \frac{I_{VV} - I_{VH}}{I_{VV} + 2I_{VH}} \quad (4.1)$$

Le dénominateur est défini comme l'intensité totale I_T :

$$I_T = I_z + I_x + I_y = I_{VV} + 2I_{VH}$$

Pour des molécules orientées aléatoirement, l'anisotropie est comprise entre -0,2 et 0,4 selon l'angle entre les dipôles d'absorption et d'émission. Quand $r_{exp} = 0,4$ les dipôles sont colinéaires, quand $r_{exp} = -0,2$, ils sont perpendiculaires et quand $r_{exp} = 0$, la molécule est isotrope.

Plusieurs processus peuvent entraîner une diminution fortuite de l'anisotropie mesurée comme la diffusion, la réabsorption, les transferts d'énergie non radiatifs, la diffusion par rotation des molécules. Cette dernière n'est pas un problème dans le cas des nanotubes, car le temps de retournement de cet objet très anisotrope est probablement supérieur au temps de vie de l'exciton (10-100 ps). En revanche, ce processus doit être pris en compte pour les molécules de porphyrine en suspension dont le temps de vie radiatif est beaucoup plus long (12 ns). À cause de ces phénomènes, les valeurs de l'anisotropie sont sous-estimées. Pour s'en affranchir, nous pouvons calculer les composantes "pures" de PL : $I_{//}$ et $I_{\perp}$ pour des dipôles d'absorption et d'émission, respectivement parallèles ou perpendiculaires entre eux.

À chaque longueur d'onde d'émission ou d'excitation, l'anisotropie $r_{exp}(\lambda)$ peut être décomposée en utilisant les composantes fondamentales de l'anisotropie pour des dipôles d'absorption et d'émission parallèles $r_{//}$ et perpendiculaires $r_{\perp}$ selon :

$$r_{exp}(\lambda) = f_{//}(\lambda) \cdot r_{//} + f_{\perp}(\lambda) \cdot r_{\perp} \quad (4.2)$$

où $f_{//}(\lambda)$ et $f_{\perp}(\lambda)$ sont respectivement les contributions fractionnelles parallèles et perpendiculaires de l'intensité totale. Comme la somme des contributions fractionnelles est égal à 1 ($f_{//} + f_{\perp} = 1$), il est possible de calculer la composante "pure" d'émission colinéaire $I_{//}$ ou perpendiculaire $I_{\perp}$ à l'axe du nanotube grâce aux relations suivantes [133] :

$$I_{//} = \frac{r_{exp} - r_{\perp}}{r_{//} - r_{\perp}} I_T \quad (4.3)$$

$$I_{\perp} = \frac{r_{//} - r_{exp}}{r_{//} - r_{\perp}} I_T \quad (4.4)$$

Où $r_{//}$ est la valeur maximale de r_{exp} [21].
 $r_{\perp}$ et $r_{//}$ sont reliés par $r_{\perp} = -0,5r_{//}$.

Mesure d'anisotropie sur les molécules de porphyrine

Comme nous l'avons vu dans la section 3.3 du chapitre 1, la porphyrine est composée d'un macrocycle central entouré de quatre groupements phényles formant un angle proche de 90° avec le macrocycle. La porphyrine que nous utilisons, dite base libre, est moins symétrique qu'une porphyrine métallée à cause de la présence de deux atomes d'hydrogène au cœur du macrocycle. Les transitions dipolaires de la TPP ne sont donc pas équivalentes selon les trois directions x, y et z.

Nous avons essayé de mesurer expérimentalement l'anisotropie de la porphyrine, en utilisant la technique présentée ci-dessus pour faire des mesures en solution. Nous avons mesuré des valeurs d'anisotropie proche de zéro. Il est possible que le phénomène de rotation de la molécule pendant la mesure induise un effet de dépolarisation. Pour s'affranchir de ce phénomène, nous avons réalisé la mesure sur un dépôt de porphyrine. Là encore, le coefficient d'anisotropie était nul. Les dépôts étant concentrés, il est possible qu'un processus de réabsorption intermoléculaire ait lieu, ayant pour effet une diminution du coefficient d'anisotropie. Afin de parvenir à mesurer l'anisotropie de la porphyrine, il faudrait faire la mesure sur ensemble dans un liquide visqueux avec le risque d'un décalage solvatochromique des transitions ou faire la mesure sur un dépôt suffisamment dilué.

Mesure d'anisotropie sur les nanotubes de carbone

Le problème de rotation des molécules que nous avons rencontré avec la TPP ne devrait pas se présenter dans le cas des nanotubes. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, le temps de vie des excitons d'un nanotube de carbone est très probablement inférieur au temps nécessaire pour qu'il se retourne sur lui-même. Le haut de la Figure 4.19 présente les spectres de PLE de nanotubes seuls, décomposés selon la composante colinéaire et perpendiculaire. Pour obtenir ces spectres, nous avons utilisé $r_{//} = r_{exp}^{max} = 0,27$, bien que légèrement sous-estimée, cette valeur est en accord avec la littérature [21, 118]. La composante colinéaire au dipôle du nanotube $I_{//}$ présente une bande intense à 570 nm et une plus faible à 519 nm. Ces bandes sont attribuées respectivement à la transition S_{22} et à la bande latérale de phonons du nanotube. La composante perpendiculaire ne présente pas de résonance notable. Cela n'a rien d'étonnant si l'on considère que les transitions possibles pour une excitation perpendiculaire au nanotube (S_{12} et S_{21}) ont une force d'oscillateur plus faible d'un ordre de grandeur que celle des transitions S_{22} et S_{11} . De plus, ces transitions transverses sont attendues vers 700 nm pour les nanotubes (6,5), longueur d'onde qui n'est pas accessible avec notre montage.

Mesure d'anisotropie sur les composés nanotube/porphyrine

La même décomposition du spectre de PLE a été réalisée sur l'échantillon de nanotubes fonctionnalisés (voir Figure 4.19 (bas)) avec $r_{//} = r_{exp}^{max} = 0,22$. Le contribution colinéaire présente des pics à 580 nm et 445 nm attribués respectivement à la résonance S_{22} des nanotubes et à la bande de Soret de la porphyrine collée sur les nanotubes. Ce spectre est très semblable au spectre de PLE non polarisé (voir Figure 3.3 pour comparaison). En revanche, la contribution

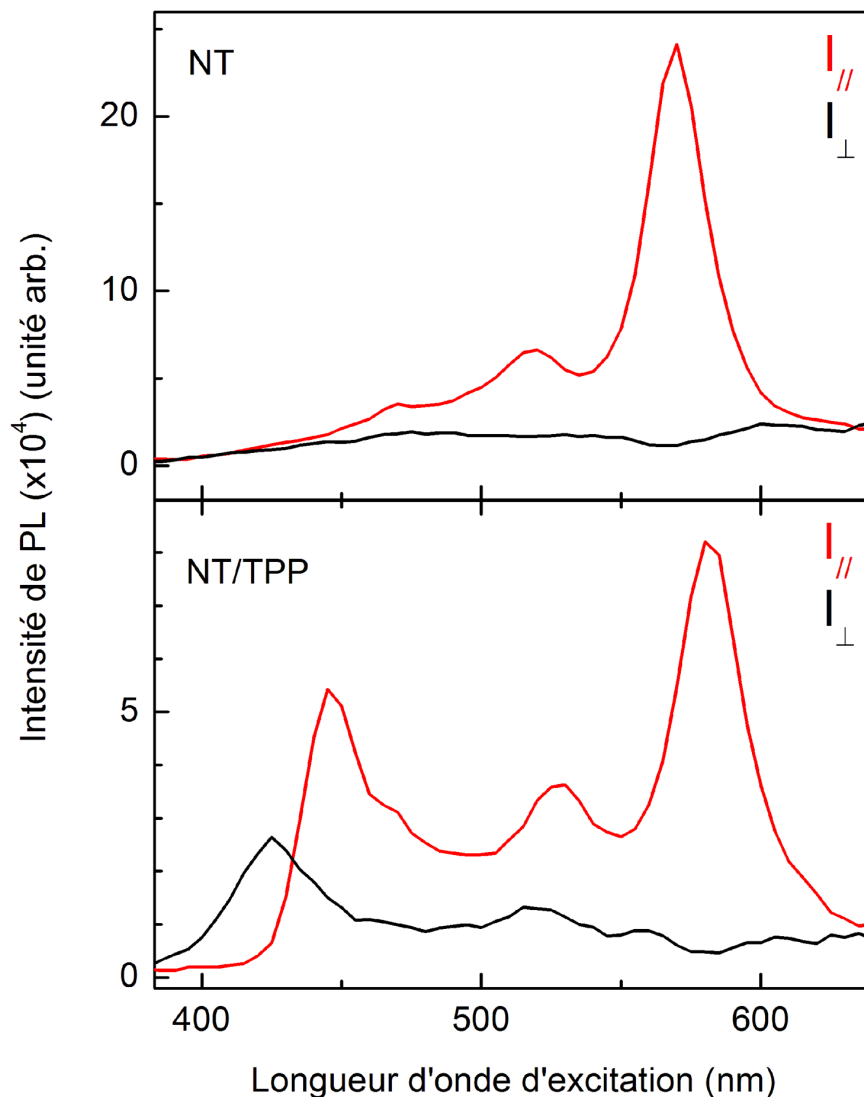


FIGURE 4.19 – Spectres de PLE décomposés selon la composante colinéaire $I_{//}$ (rouge) et perpendiculaire $I_{\perp}$ (noir) à l'axe du nanotube sur une suspension de nanotubes seuls (haut) et de nanotubes fonctionnalisés (bas). Détection respectivement à 1004 nm et 984 nm. Temps de pose : 5 s.

perpendiculaire $I_{\perp}$ est radicalement différente. Le spectre est plat sur la plage 450 nm - 650 nm et il présente une bande à 425 nm dont l'intensité est la moitié de celle de la bande à 445 nm du spectre $I_{//}$. N'étant pas présente dans le spectre des nanotubes non fonctionnalisés, cette bande est attribuée à la porphyrine.

Ces spectres nous apportent de nouveaux éléments sur le transfert d'énergie de la molécule vers le nanotube. La bande de Soret de la porphyrine accrochée aux nanotubes (445 nm) n'est visible que pour une excitation polarisée dans l'axe du nanotube. L'existence d'une bande à 425 nm montre qu'un autre type de transfert est possible dans lequel la luminescence du nanotube est exaltée avec une polarisation perpendiculaire à l'axe du nanotube. Il est possible que ces deux bandes à 425 nm et 445 nm correspondent à différentes transitions dipolaires de la porphyrine.

rine n'ayant pas la même orientation. Pour aller plus loin, des mesures sur objets uniques devraient permettre de confirmer, ou non, nos observations. Il serait aussi possible d'évaluer les disparités entre les nanotubes qui se trouvent masquées dans les mesures sur ensemble.

4.2 Mesure d'anisotropie sur composés NT/TPP uniques

Nous allons maintenant poursuivre cette étude à l'échelle du nanotube unique. Au niveau expérimental, l'étude en polarisation nécessite l'introduction d'un polariseur et d'une lame demi-onde sur l'excitation et sur la détection. Ces éléments ont pour effet de diminuer la puissance d'excitation et la détection du signal. De plus, nous devons veiller à ce que la taille et la position de la tache d'excitation sur l'échantillon restent indépendantes de la longueur d'onde d'excitation et de l'angle de la polarisation.

Anisotropie de l'absorption et de l'émission du nanotube

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la structure des nanotubes de carbone fait qu'ils absorbent et émettent préférentiellement selon leur axe. La Figure 4.20 a) montre le diagramme de polarisation de l'excitation obtenu sur un nanotube unique. Les ronds rouges représentent l'intensité de PL intégrée en fonction de l'angle de polarisation de l'excitation. La polarisation de la détection est fixe. Les données sont ajustées avec une fonction $y = A \cos^2(x - \theta) + B \sin^2(x - \theta)$ (courbe bleue). A et B sont respectivement l'intensité maximale et minimale, θ est l'angle pour lequel l'intensité est maximale. On définit l'anisotropie de polarisation P tel que : $P = A/B$. Plus P est grand et plus l'anisotropie de polarisation est grande. Au contraire, lorsque $P = 1$, le diagramme est parfaitement isotrope. La Figure 4.20 b) correspond au diagramme d'émission. Dans ce cas, on fait varier la polarisation de la détection alors que la polarisation de l'excitation reste fixe.

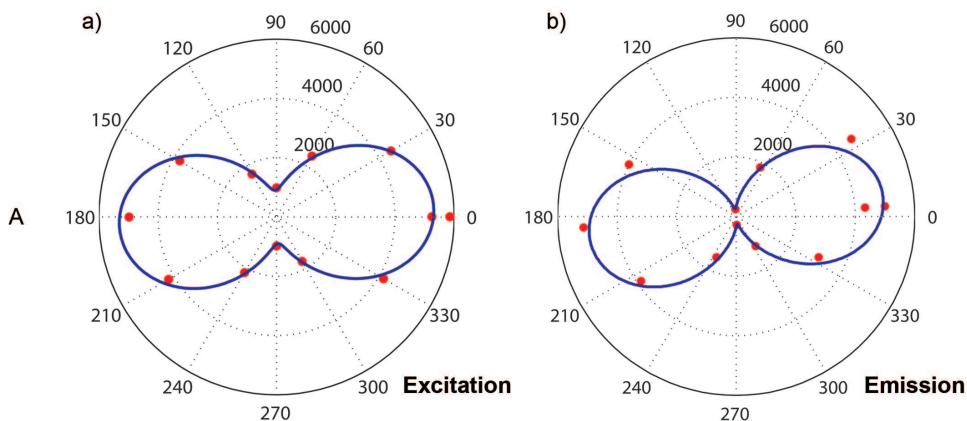


FIGURE 4.20 – Diagrammes d'excitation (a) et d'émission (b) acquis sur un nanotube unique. Chacun des points rouges représente l'intensité intégrée de PL en fonction de l'angle de polarisation de l'excitation (a) ou de celle de la détection (b). Un ajustement de ces données est représenté en bleu. Excitation : HeNe.

Ces deux diagrammes sont très semblables. L'intensité varie comme la fonction $\cos^2 \theta$, typique d'un comportement fortement anisotrope. Ces données confirment l'anisotropie de l'émission et de l'absorption du nanotube [20, 120]. L'angle donné par ces diagrammes (3° pour l'excitation et 9° pour l'émission) correspond à l'axe du nanotube. L'incertitude sur l'angle est estimée à $\pm 5^\circ$. On remarque sur le diagramme d'excitation que l'intensité ne tombe jamais à zéro, ce qui montre que le nanotube peu absorber, même lorsque la polarisation est perpendiculaire à son axe. De la même manière, l'anisotropie de polarisation P vaut 6 pour le diagramme d'excitation et 19 pour le diagramme d'émission, ceci confirme que le caractère anisotrope est plus prononcé pour l'émission que pour l'excitation.

Étude en polarisation du transfert d'énergie sur composés NT/TPP uniques

Nous avons vu que le nanotube absorbe et émet préférentiellement selon son axe. Il est intéressant de savoir quel va être l'influence de la porphyrine sur ces propriétés. Pour cela, nous avons comparé les diagrammes d'excitation de la PL lorsque la longueur d'onde d'excitation est proche de la transition S_{22} et lorsqu'elle est en résonance avec la bande de Soret de la porphyrine. Ces résultats sont présentés sur la Figure 4.21 pour deux nanotubes uniques différents notés B et C.

Les deux diagrammes du haut ont été acquis sur le même nanotube, ils représentent les diagrammes d'absorption d'un nanotube lorsque l'excitation est en résonance avec la bande de Soret (440 nm) ou proche de la transition S_{22} du nanotube. On remarque que le diagramme acquis pour la longueur d'onde en résonance avec la bande de Soret a la même forme que celui pour lequel l'excitation est proche de la transition S_{22} . On retrouve un diagramme dont l'anisotropie est marquée, avec le même axe du nanotube. La même expérience a été réalisée sur un autre nanotube (Figure 4.21 (B)). Il s'agit du nanotube dont le spectre de PLE est présenté sur la Figure 4.15. Les deux diagrammes ont été obtenus en excitant avec la lampe xénon, permettant de fixer la longueur d'onde d'excitation précisément sur la transition S_{22} du nanotube à 580 nm. Ces résultats confirment les précédents, à savoir que les diagrammes sont identiques que l'excitation soit en résonance avec la bande de Soret ou avec une transition intrinsèque au nanotube. Il apparaît donc qu'au sein du composé, lorsque l'absorption de lumière se fait par les molécules de porphyrine, on observe une signature d'anisotropie qui est celle du nanotube.

Nous avons voulu reproduire l'expérience de PLE en polarisation pour comparer avec les données obtenues sur un ensemble de nanotubes présentées sur la Figure 4.19. Cette mesure est plus directe sur nanotube unique que sur ensemble dans le sens où l'obtention du résultat ne nécessite pas de calcul a posteriori. La Figure 4.22 présente les spectres mesurés sur un nanotube unique fonctionnalisé. La courbe rouge est obtenue dans la configuration où le polariseur d'excitation et celui de détection sont alignés entre eux ($I_{//}$). L'angle des polariseurs est choisi de façon à avoir le maximum de signal, cet angle donne l'axe du nanotube. Dans la configuration perpendiculaire (courbe noire), le polariseur de détection reste parallèle à l'axe du nanotube, mais la polarisation de l'excitation est tournée de 90° , elle est donc perpendiculaire à l'axe du nanotube.

Dans la configuration parallèle (courbe rouge), le spectre de PLE est constitué

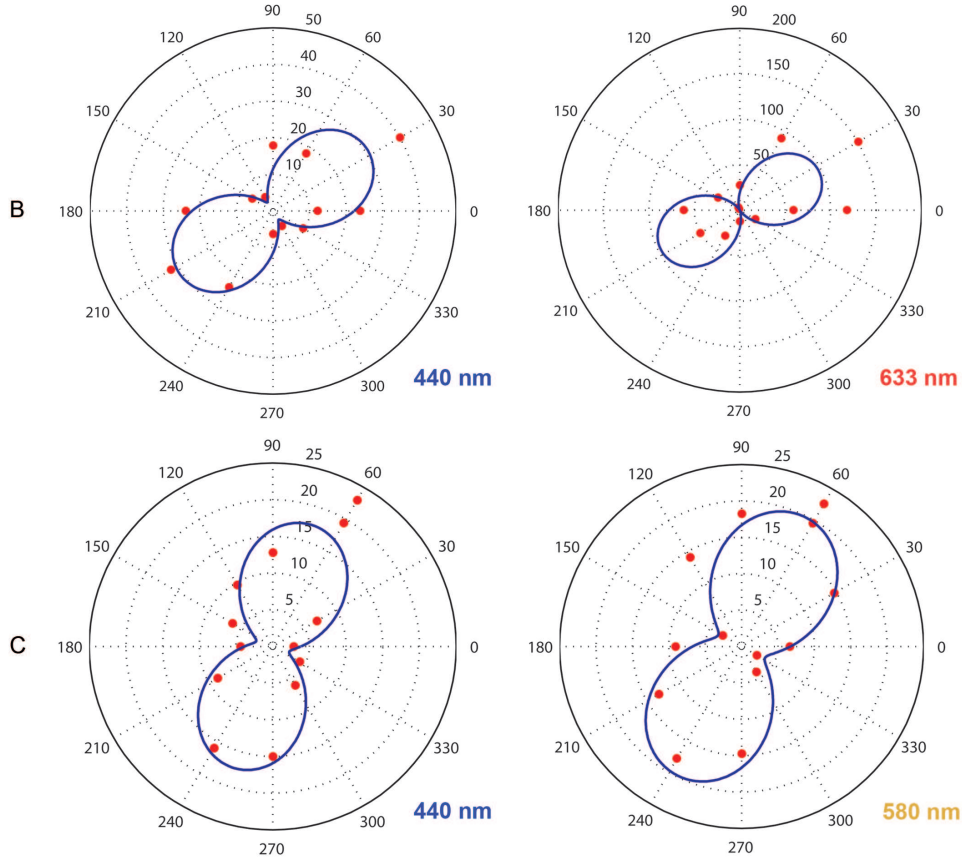


FIGURE 4.21 – Diagrammes d’excitation obtenus sur deux nanotubes uniques fonctionnalisés différents notés B et C, pour une longueur d’onde d’excitation en résonance avec la bande de Soret de la TPP (440 nm) et proche de la transition S_{22} des nanotubes (633 nm et 580 nm). Le nanotube C est le nanotube (6,5) sur lequel a été mesuré le spectre de PLE présenté sur la Figure 4.15.

de deux bandes. La première, centrée à 500 nm, correspond à la transition S_{22} d’un nanotube (5,4) décalée vers le rouge d’une vingtaine de nm. L’autre bande présente un maximum à 450 nm ; elle est attribuée au transfert d’énergie via la bande de Soret de la porphyrine. Lorsque l’excitation est polarisée perpendiculairement à l’axe du nanotube, la bande à 500 nm est à peine visible et la bande à 450 nm tombe à zéro. On observe donc un comportement fortement anisotrope que le composé absorbe via la bande de Soret de la porphyrine ou sur sa transition S_{22} , ce qui est en accord avec les diagrammes que nous venons de présenter. On remarque une augmentation du signal à 410 nm pour le spectre obtenu en configuration perpendiculaire. L’intensité de cette bande vaut 40% de l’intensité de la bande à 450 nm en configuration parallèle. Cette observation est en accord avec ce qui avait été mesuré sur un ensemble de nanotubes (voir Figure 4.19). Rappelons que nous avons observé une bande à 425 nm pour la configuration croisée, dont l’intensité vaut 49% de l’intensité de la bande de Soret en configuration parallèle.

Pour essayer d’interpréter l’origine de cette bande centrée à 410 nm, nous avons réalisé des diagrammes d’excitation pour une longueur d’onde proche de cette résonance. Pour avoir un meilleur rapport signal sur bruit, nous avons utilisé une diode

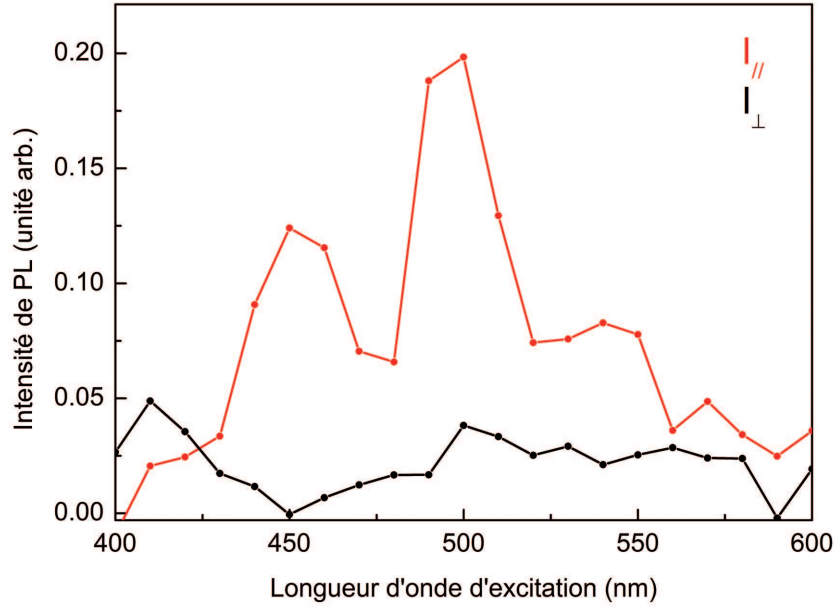


FIGURE 4.22 – Spectres de PLE sur un nanotube fonctionnalisé pour deux polarisations d'excitation différentes. Pour $I_{//}$ (rouge), les polariseurs sur l'excitation et sur la détection sont parallèles. Pour $I_{\perp}$ (noir), la polarisation de l'excitation est tournée de 90° , la détection n'est pas modifiée. L'intensité est divisée par la puissance de la lampe à chaque longueur d'onde d'excitation. Excitation : Lampe xénon. Détection : $864 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. Temps de pose : 1 min. Température : 10 K.

laser à 405 nm et un laser HeNe permettant d'exciter respectivement sur cette bande et sur les transitions S_{22} des nanotubes. Cette étude a été réalisée sur six nanotubes uniques différents, la Figure 4.23 présente les diagrammes de polarisation d'excitation obtenus sur trois d'entre eux, les trois autres présentant des comportements similaires. Les nanotubes sont notés D, E et F ; les diagrammes sur la colonne de gauche et sur celle de droite correspondent respectivement à une excitation à 405 nm et à 633 nm.

Pour une excitation proche des transitions S_{22} (633 nm), les diagrammes d'excitation des nanotubes D, E et F, prennent des valeurs de l'anisotropie de polarisation P respectivement de 8,0 7,2 et 9,0. Pour les trois nanotubes, ces valeurs traduisent un comportement d'absorption anisotrope sur les transitions intrinsèques aux nanotubes.

En revanche, pour une excitation à 405 nm, les diagrammes semblent bien différents. Avec $P = 1$, le nanotube noté D absorbe de façon isotrope à 405 nm. Le diagramme d'excitation du nanotube E est quasiment isotrope ($P = 1,2$), il est légèrement axé à 123° , angle différent de l'axe du nanotube donné par le diagramme à 633 nm : 13° . Le nanotube F, lui, présente un caractère légèrement anisotrope avec $P = 3,1$ et avec un axe clairement visible à 176° alors que son axe est à 127° . On observe donc des comportements radicalement différents d'un nanotube à l'autre pour une excitation à 405 nm. Certains nanotubes absorbent de façon plus ou moins isotrope et d'autres de façon anisotrope, avec un angle différent de celui de l'axe du

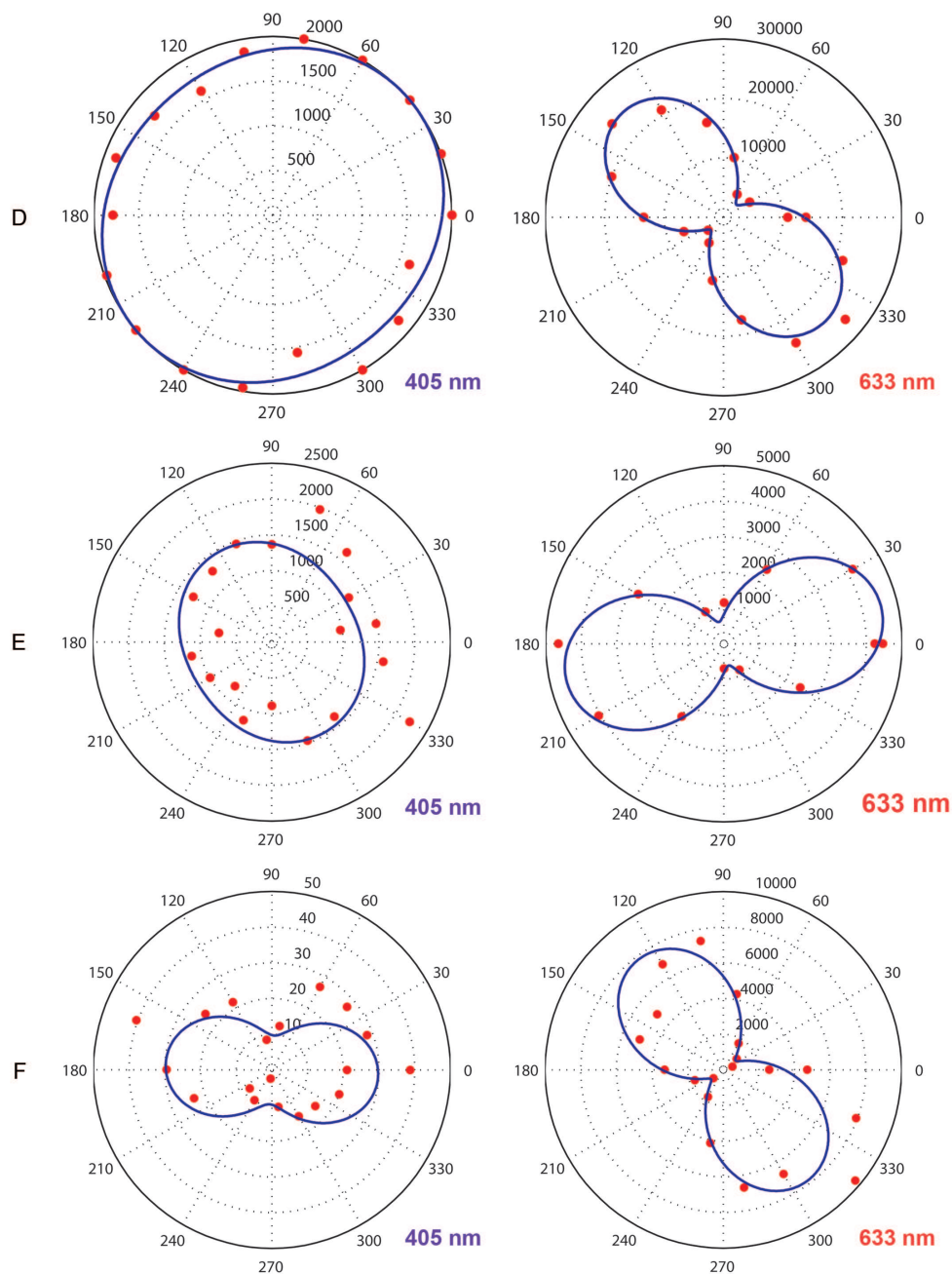


FIGURE 4.23 – Diagrammes de polarisation obtenus sur 3 nanotubes uniques fonctionnalisés différents notés D, E et F, pour une longueur d'onde d'excitation à 405 nm (gauche) et à 633 nm (droite).

nanotube.

4.3 Discussion

Au cours de cette étude en polarisation sur les composés nanotube/porphyrine, nous avons observé un certain nombre de faits surprenants. Lorsque l'excitation est en résonance avec la bande de Soret (440 nm), l'absorption du composé présente un caractère anisotrope avec un angle d'absorption préférentiel correspondant à

l'axe du nanotube. Nous avons aussi observé que le composé pouvait absorber de la lumière polarisée perpendiculairement à son axe à une longueur d'onde proche de 410 nm (425 nm pour la mesure sur ensemble). Des mesures nous ont montré qu'autour de cette longueur d'onde, le diagramme d'absorption varie radicalement d'un nanotube à l'autre et ne semble pas être lié à l'axe du nanotube.

Pour essayer d'interpréter ces résultats, nous avons modélisé la réponse diélectrique d'un composé NT/TPP dans l'approximation électrostatique pour mettre en évidence d'éventuels effets d'antenne. Nous avons calculé le champ au voisinage du nanotube pour un champ appliqué E_0 soit parallèle, soit perpendiculaire à l'axe du nanotube. Les résultats sont présentés schématiquement sur la Figure 4.24. Le nanotube est modélisé par un cylindre diélectrique de permittivité $\epsilon = 10$ [134]. Pour un champ appliqué parallèle à l'axe du cylindre, le champ au voisinage de la surface est égal au champ appliqué ($\vec{E} = \vec{E}_0$). Il n'y a donc pas d'effet particulier induit par la présence du nanotube.

Pour un champ appliqué de façon perpendiculaire à l'axe du nanotube, le champ au voisinage de la surface du nanotube présente des composantes selon $\vec{u}_r$ et $\vec{u}_\theta$ telles que :

$$E_r = E_0 \frac{2\epsilon}{1 + \epsilon} \cos \theta \quad (4.5)$$

$$E_\theta = -E_0 \frac{2}{1 + \epsilon} \sin \theta \quad (4.6)$$

À partir de ces équations, nous avons calculé le champ ressenti par une molécule de TPP collée sur le nanotube à l'angle $\theta = 0$ (voir schéma sur la Figure 4.24). Nous obtenons $\vec{E} = 1,8.E_0\vec{u}_r$, le champ appliqué est amplifié. Pour $\theta = \pi/2$, nous obtenons $\vec{E} = -0,18.E_0\vec{u}_\theta$, le champ est écranté. Comme le montre le schéma, pour $\theta = 0$, le champ est dirigé de façon orthogonale au plan de la molécule, or la molécule ne présente pas de moment de transition dans cette direction. Il ne peut donc pas y avoir d'absorption. Pour une molécule placée en $\theta = \pi/2$, le champ est dans le plan de la molécule, il peut donc donner lieu à l'absorption d'un photon, toutefois, la valeur du champ est écrantée ($0,18.E_0$). Dans ces deux cas, la probabilité que les molécules de porphyrine soient excitées par un champ appliqué perpendiculairement à l'axe du nanotube est réduite. Ce calcul montre que la porphyrine absorbe préférentiellement lorsque la polarisation de l'excitation est orientée selon l'axe du nanotube. Cela permet d'expliquer pourquoi les diagrammes d'excitation sont globalement dirigés selon l'axe du nanotube lorsque l'excitation est en résonance avec la bande de Soret.

La Figure 4.25 permet de visualiser le résultat de ces calculs. Nous avons pris le cas d'un nanotube de 0,8 nm de diamètre dans un champ de module égale à 1, appliqué selon l'axe x. Le module du champ en chaque point de l'espace est donné par les fausses couleurs. Des molécules de porphyrine collées à la surface du nanotube ont été superposées schématiquement à cette figure. On retrouve l'effet d'amplification du champ pour les molécules placées en $\theta = 0$ et π et un effet d'écrantage pour celles placées en $+\pi/2$ et $-\pi/2$. On voit que le diamètre des molécules ($\approx 1 \text{ nm}$) est grand par rapport aux variations du champ. Par conséquent, le champ perçu par les molécules de porphyrine n'est pas homogène.

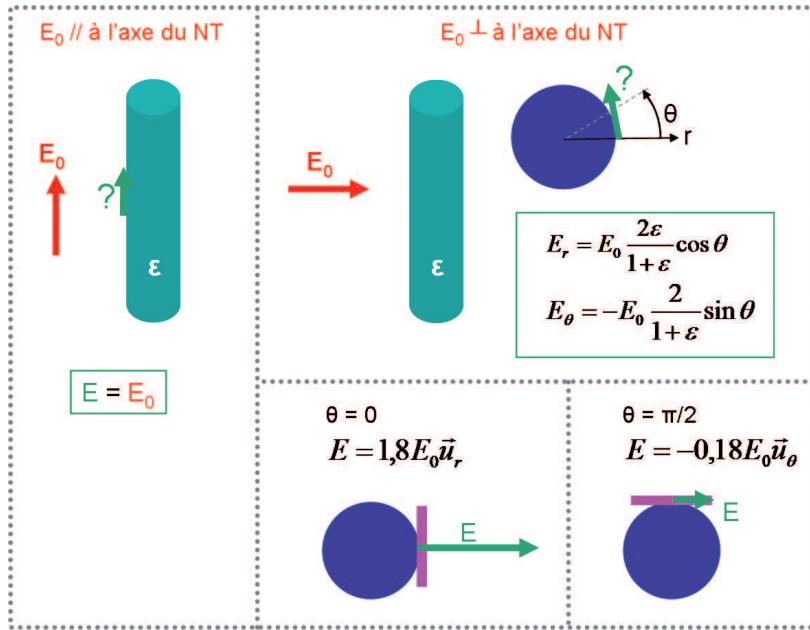


FIGURE 4.24 – Schémas illustrant les résultats d'un calcul du champ E au voisinage d'un cylindre diélectrique, lorsqu'un champ E_0 est appliqué parallèlement (à gauche) ou perpendiculairement (à droite) à l'axe du cylindre. Les molécules de porphyrines sont représentées par des bâtonnets roses.

Malgré cela, le nombre de molécules organiques étant important sur un seul nanotube, nous pensons qu'un effet de moyennage sur toutes les molécules a lieu lors de l'absorption. Pour s'en assurer, il faudrait intégrer le module du champ sur toute la surface de la molécule et faire varier l'angle θ entre 0 et 2π . Nous pensons néanmoins que ce calcul devrait aboutir au même résultat et de ce fait notre hypothèse d'un écrantage du champ entraînant un comportement anisotrope pour une excitation sur la bande de Soret semble toujours valable.

Nous avons vu que pour une excitation à 405 nm, le comportement du nanotube n'est pas le même que pour une excitation à 440 nm. Les diagrammes d'absorption peuvent être plus ou moins isotropes selon le nanotube observé. Nous avons essayé de reproduire cette mesure sur des échantillons de nanotubes ne contenant pas de porphyrine. En réalité, il n'a jamais été possible d'obtenir un signal de PL de nanotube unique pour une excitation à 405 nm. Ceci n'est pas étonnant si l'on considère qu'il n'y a pas de transitions particulières des nanotubes semi-conducteurs dans cette gamme de longueurs d'onde (les transitions S_{33} et les bandes latérales de phonons ne sont pas attendues dans cette gamme de longueurs d'onde). On peut donc exclure une réponse intrinsèque aux nanotubes.

Une contribution de la porphyrine libre dans l'échantillon est l'hypothèse que vient alors à l'esprit. Répartie aléatoirement, elle pourrait absorber de façon isotrope et réémettre en se superposant à la réponse des nanotubes. Si tel était le cas nous devrions avoir une émission caractéristique de la porphyrine libre : une émission isotrope, dans le visible, entre 600 et 750 nm. L'analyse des spectres de PL sélective utilisés pour tracer la PLE sur ensemble de nanotubes ne montre pas

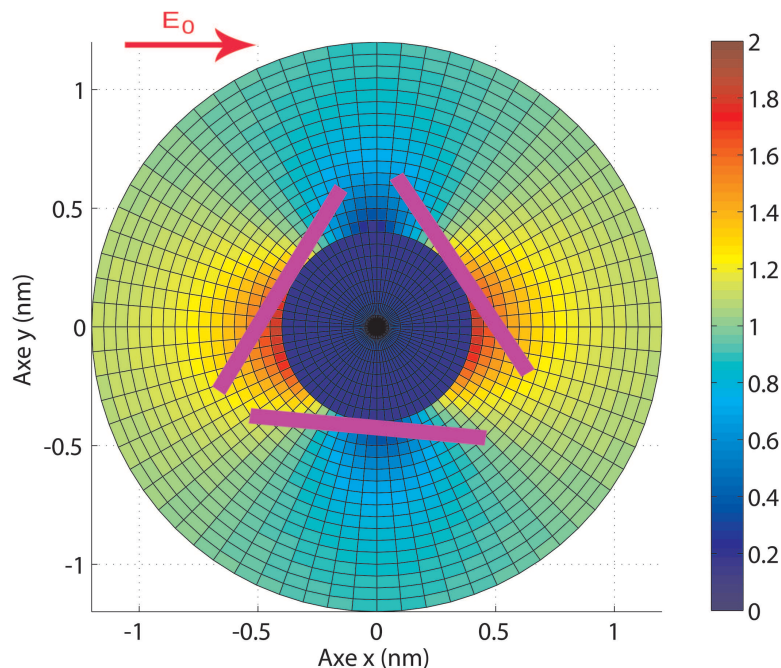


FIGURE 4.25 – Module du champ en chaque point de l'espace au voisinage d'un cylindre diélectrique de 0,8 nm de diamètre. Le champ appliqué E_0 est dirigé selon l'axe x, sa valeur est de 1. Des molécules de porphyrine représentées par des bâtons roses ont été superposées de façon arbitraire.

d'émission de la porphyrine libre. Il en est de même pour le spectre obtenu sur nanotube unique où aucun fond de porphyrine n'est visible. Pour mieux caractériser cette émission, nous avons tracé des diagrammes de polarisation de l'émission en excitant à 405 nm (Figure 4.26). Cette étude a été menée sur le nanotube noté D dont les diagrammes d'excitation à 405 nm et 633 nm sont présentés sur la Figure 4.23. Rappelons que ce nanotube absorbe de façon isotrope à 405 nm et de façon anisotrope à 633 nm avec un angle de 134° , correspondant à l'axe du nanotube. Le diagramme d'émission présenté sur la partie gauche de la Figure 4.26 est obtenu en excitant à 405 nm avec une polarisation parallèle à l'axe du nanotube. Le diagramme de droite est obtenu avec une polarisation perpendiculaire à l'axe du nanotube. Il apparaît que ces diagrammes d'émission sont identiques et que l'axe fort est le même que celui donné par le diagramme d'absorption à 633 nm. Il apparaît donc clairement que pour une excitation à 405 nm, l'émission est polarisée selon l'axe du nanotube. Il ne s'agit donc pas de l'émission de la porphyrine libre, mais bien de l'émission du nanotube résultant d'une absorption sur une transition de la porphyrine située vers 405 nm.

Reprenons les calculs présentés au paragraphe 3.3 du premier chapitre concernant les forces d'oscillateur associées aux transitions selon les axes x et y de la TPP. La Figure 4.27 présente les résultats de ces calculs dans le cas où l'angle diédral (entre le macrocycle et les phényles) vaut 30° . Cet angle peut correspondre à la géométrie d'une molécule de porphyrine en interaction avec un nanotube de carbone (cf paragraphe 2.2 du chapitre 2).

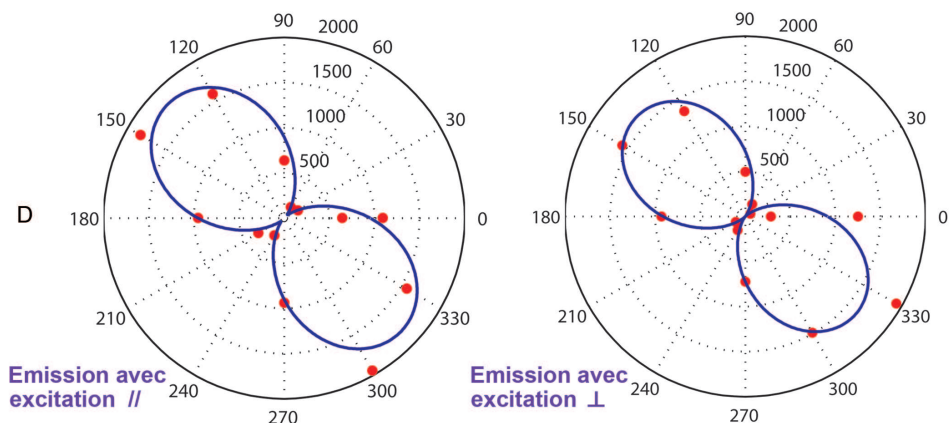


FIGURE 4.26 – Diagrammes d'émission acquis sur le nanotube noté D (cf Figure 4.23). Excitation à 405 nm polarisée parallèlement (gauche) et perpendiculairement (droite) à l'axe du nanotube.

Ces données montrent que la molécule absorbe de façon anisotrope sur les transitions à 365 nm et de façon isotrope à 400 nm. Si l'on compare ces transitions avec celles que nous mesurons, la bande de Soret peut correspondre aux transitions vers 400 nm et la bande vers 410 nm à celles vers 365 nm. En effet, l'écart vaut 35 nm entre les longueurs d'onde calculées et celles mesurées. Rappelons que dans ce type de calcul, seules les positions relatives des transitions comptent. Le fait que la molécule n'absorbe pas de façon isotrope vers 410 nm peut peut-être expliquer les différentes formes de diagrammes d'excitation observés pour cette longueur d'onde là (cf Figure 4.23). Les différences entre les diagrammes à 405 nm observées d'un nanotube à l'autre pourraient être attribuées à différentes orientations de la porphyrine par rapport à l'axe du nanotube. En effet, à 405 nm, si l'axe du nanotube est aligné avec l'axe x de la TPP, le composé absorbera 5 fois plus que s'il est aligné avec l'axe y. Au contraire, si l'axe du nanotube est aligné avec l'axe y, le composé absorbera peu, que la polarisation incidente soit parallèle à l'axe du nanotube (à cause de la force d'oscillateur selon y proche de zéro) ou qu'elle soit perpendiculaire (effet d'écrantage du champ). Ceci entraîne des comportements en polarisation différents selon l'orientation de la molécule par rapport à l'axe du nanotube.

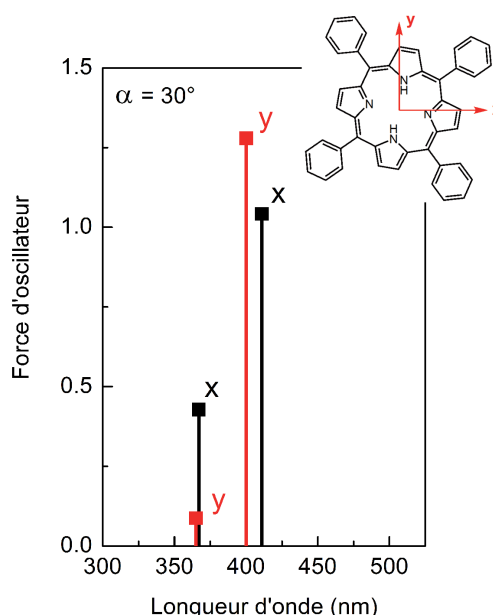


FIGURE 4.27 – Forces d'oscillateurs des transitions de la TPP selon les axes x et y pour un angle de torsion des groupes phényles $\alpha = 30^\circ$ (Figure identique à celle présentée au premier chapitre).

On peut alors se poser la question d'une orientation préférentielle des molécules selon les nanotubes. Au vu des longueurs d'onde d'émission, les nanotubes D et E, dont l'absorption est isotrope à 405 nm, appartiennent probablement à la chiralité (6,4) alors que le nanotube F, lui anisotrope, serait plutôt un (5,4). Ceci irait dans le sens d'une orientation préférentielle des molécules selon la chiralité de nanotube. Toutefois, seul un spectre de PLE permet de déduire avec certitude la chiralité d'un nanotube et avec seulement 6 nanotubes étudiés nos données sont incomplètes. Une étude statistique avec la mesure d'un diagramme d'excitation à 405 nm et la vérification de la chiralité du nanotube permettrait sans doute de valider ou non notre hypothèse.

Une autre explication peut-être envisagée pour expliquer la différence de comportement d'un composé à l'autre. La Figure 1.17 du chapitre 1 montre que les forces d'oscillateurs des transitions évoluent considérablement avec l'angle de torsion des phényles noté α . On peut alors imaginer que les différents diagrammes observés à 405 nm d'un composé à l'autre pourraient avoir comme origine une différence de rotation des groupements phényles de la porphyrine selon le nanotube.

Conclusion

Nous avons présenté en détail le montage dédié à l'observation de la photoluminescence de nanotubes uniques à basse température. Nous avons présenté les spectres d'émission caractéristiques de nanotubes isolés. Les profils d'émission très différents d'un nanotube à l'autre révèlent de grandes disparités que nous interprétons comme des modifications de l'environnement ou des défauts structuraux. La mise en valeur du transfert d'énergie sur composé unique constitue une des premières mesures de ce type. L'étude menée sur une trentaine de composés a permis de montrer la grande inhomogénéité du transfert au sein de la population de nanotubes. Cette étude statistique révèle l'existence de deux sous catégories de nanotubes : ceux pour lesquels aucun transfert n'est mesuré et ceux pour lesquels le transfert est efficace. En moyenne, l'efficacité de transfert des nanotubes uniques est plus faible que celle mesurée en solution. Trois raisons peuvent expliquer cela : l'effet de la température, une défonctionnalisation de certains nanotubes lors de la réalisation des dépôts ou une estimation incertaine de la densité de puissance incidente sur objets uniques. Nous pensons que cette dernière explication est la plus probable.

La partie la plus prometteuse est sans doute celle concernant les mesures faites en excitant sur une "nouvelle" composante de la porphyrine, montrant des comportements en polarisation différents selon les nanotubes. Nous avons émis l'hypothèse que ces variations peuvent être dues à différentes orientations des molécules de TPP selon les nanotubes. Si cette hypothèse est confirmée, notamment par une étude statistique sur nanotube unique et par des calculs théoriques, la mesure de diagrammes de polarisation permettrait de remonter à l'orientation des molécules sur la surface du nanotube. Ce résultat est d'autant plus fort qu'à notre connaissance, il n'existe pas de techniques expérimentales permettant d'accéder à ce type d'information.

Conclusion et perspectives

Cette thèse est consacrée à l'étude du transfert d'énergie dans les composés nanotube de carbone/chromophore. Dans le contexte photovoltaïque, la compréhension et la maîtrise des transferts d'énergie est un enjeu capital.

Une nouvelle méthode de fonctionnalisation des nanotubes de carbone a été mise au point. Basée sur une suspension micellaire de nanotubes, elle permet d'allier fonctionnalisation non covalente et stabilité. Contrairement aux autres méthodes de ce type, le taux de fonctionnalisation peut être contrôlé et nous estimons que dans les conditions optimales de synthèse les nanotubes sont entièrement recouverts de molécules. Le solvant organique prend une importance capitale en transportant les molécules de chromophore à l'intérieur des micelles de nanotubes. Nous avons montré que la luminescence des nanotubes est préservée. La force de cette technique est de permettre un taux de fonctionnalisation important sans induire de défauts structuraux. La stabilité des solutions, de l'ordre de quelques mois, a permis de sonder les propriétés optiques de ces composés notamment le transfert d'énergie de la porphyrine vers le nanotube.

Nous avons appliqué cette méthode aux molécules de porphyrine, de phthalocyanine et de tétrazine. Plus généralement, elle peut être appliquée à d'autres molécules qui présentent des cycles aromatiques favorisant les interactions π - π . On peut aussi imaginer fonctionnaliser les nanotubes avec différents chromophores qui absorbent chacun à des longueurs d'onde différentes, l'idée étant de synthétiser des composés absorbant sur tout le spectre solaire. Cette stratégie est en cours de développement dans le cadre d'une collaboration avec le CEA.

D'autre part, nous pensons que cette méthode n'est pas spécifique aux nanotubes de carbone. De nombreux nano-objets sont couramment dispersés dans des suspensions micellaires. Fullerènes, graphène, boîtes quantiques colloïdales sont autant d'objets qui peuvent être candidats à la fonctionnalisation par la technique de gonflement de la micelle.

Dans le cas des composés nanotube/porphyrine, nous avons montré qu'il existe un transfert d'énergie de la molécule vers le nanotube. Il se traduit entre autres par une augmentation de l'émission du nanotube lorsque l'excitation est en résonance avec la bande d'absorption de la porphyrine. Nous avons évalué quantitativement par trois méthodes indépendantes le rendement quantique du transfert. L'analyse des cartes de PLE, l'extinction de la luminescence du donneur et la diminution drastique de son temps de relaxation montrent que le rendement quantique du transfert est très proche de 1. Ce résultat montre qu'un fort couplage est possible, malgré les faibles interactions mises en jeu dans la fonctionnalisation non covalente. D'autre part, nous

avons pu mettre en évidence le transfert d'énergie sur composés uniques. Une étude sur plus d'une trentaine de nanotubes nous a permis de constater la grande inhomogénéité de l'efficacité du transfert. Cette étude statistique révèle l'existence de deux sous catégories de nanotubes : ceux pour lesquels aucun transfert n'est mesuré et ceux pour lesquels le transfert est efficace. Par ailleurs, nous avons montré sur des ensembles que l'efficacité du transfert ne dépendait pas de la chiralité du nanotube. À cette occasion, nous avons fait ressortir des résultats intéressants sur les nanotubes non fonctionnalisés. Nous avons imaginé une technique permettant de décorréler les deux paramètres intrinsèques aux nanotubes que sont le rendement quantique de PL et la section efficace d'absorption. Nous en avons déduit que le rendement quantique de PL est indépendant de la chiralité alors que la section efficace d'absorption augmente avec le paramètre $q\cos(3\theta)$. L'analyse de l'ensemble des mesures réalisées sur ces composés nous permet de proposer les grandes lignes du mécanisme du transfert d'énergie. Toutefois, les théories existantes ne permettent pas d'expliquer totalement nos observations. Celui que nous proposons se rapproche d'un mécanisme d'échange de type Dexter qui tiendrait compte de la forte interaction électron-trou inhérente aux nanotubes de carbone. Des développements théoriques sont entrepris par l'équipe d'Irene Burghardt actuellement à Francfort dans le cadre d'une collaboration. Les difficultés qui se présentent sont les suivantes : il est nécessaire de prendre en compte le caractère excitonique des transitions des nanotubes de carbone. Leur facteur de forme important implique qu'ils ne peuvent pas être modélisés par des dipôles ponctuels. Concernant l'aspect dynamique, les calculs devront être adaptés pour prendre en compte des transferts ultra-rapides (100 fs).

Afin de poursuivre l'investigation du transfert dans les composés non covalents, il serait intéressant de synthétiser des composés dans lesquels un transfert de charges intervient. Ce genre de composé peut être obtenu en modifiant les niveaux électroniques respectifs du donneur et de l'accepteur. Ceci revient à choisir une molécule dont les positions de la bande de valence et de la bande de conduction par rapport à celles du nanotube permettent un transfert de charges. Une modification structurale permettant d'agir sur la délocalisation des électrons a pour effet principal de modifier la position des bandes d'énergie de la molécule. Par exemple, Stranks *et al.* [95] étudient des chaînes composées de deux à six molécules de porphyrine liées de façon non covalente à des nanotubes. Ils ont montré que du transfert de charges pouvait avoir lieu avec les polymères composés de plus de deux molécules de porphyrine. La présence d'un atome de Zn au centre du macrocycle de la porphyrine modifie sa structure électronique. Des mesures préliminaires sur de telles molécules couplées aux nanotubes semblent montrer un transfert de charge.

Nous avons mis au point un protocole pour réaliser des films de nanotubes fonctionnalisés en préservant le transfert d'énergie. Une mesure de photocourant sur un tel film permettrait de prouver qu'une séparation de charges efficace est possible. La signature attendue de la porphyrine est une augmentation de photocourant dans la gamme de longueurs d'onde où la molécule absorbe. Une telle mesure constitue l'étape ultérieure vers la mise au point d'une cellule photovoltaïque.

Nous avons entrepris une étude de l'anisotropie de la réponse optique des composés. L'étude en polarisation du transfert entre un donneur isotrope et un accepteur anisotrope est une étude originale qui permet d'améliorer notre compréhension du

transfert d'énergie. Ces mesures ont été menées à la fois sur ensemble de nanotubes et sur objets uniques. Nous avons constaté que la molécule de porphyrine dans les composés absorbe au niveau de la bande de Soret de manière anisotrope et préférentiellement selon l'axe du nanotube. Nous avons interprété ce phénomène par un effet d'écrantage du champ électrique proche du nanotube pour une polarisation incidente perpendiculaire à son axe. Nous avons aussi mis en valeur une résonance de la porphyrine à plus haute énergie pour laquelle la molécule absorbe de façon plus ou moins isotrope selon les nanotubes. La comparaison de ces mesures avec les calculs des moments dipolaires de la molécule de porphyrine laissent penser que l'on puisse déduire des diagrammes d'excitation l'orientation de la molécule par rapport à l'axe du nanotube. Ceci entraînerait alors que les différences observées d'un nanotube à l'autre traduisent une orientation préférentielle des molécules selon la chiralité du nanotube.

Pour affiner cette interprétation, il faudrait reproduire les mesures d'anisotropie sur ensemble appliquées à d'autres chiralités que les (6,5). Nous saurions ainsi si les molécules s'arrangent d'une manière différente selon la chiralité du nanotube. Ceci pourrait être corrélé avec une étude statistique sur objets uniques associant un diagramme d'excitation de la PL à une chiralité de nanotube. Des mesures en polarisation sur molécule unique de TPP déposée sur un substrat nous apporteraient des informations précieuses. Nous aurions ainsi accès aux moments dipolaires de la molécule dans une configuration plane comme elle peut l'être sur la paroi d'un nanotube. On peut aussi adapter la molécule de chromophore dans le but d'observer des comportements en polarisation radicalement différents. Il est possible de la rendre plus symétrique en ajoutant un atome métallique au centre du macrocycle ou moins symétrique en ajoutant des groupements sur certains phényles.

Nous avons présenté une partie des mesures d'absorption transitoire réalisées sur les composés nanotube/porphyrine. De nombreux aspects restent à clarifier pour la compréhension du mécanisme de transfert. Pour cela il est notamment possible de sonder la population sur les états intermédiaires intervenant dans le transfert. Dans le cas d'un transfert de charges, les mesures d'absorption transitoire peuvent montrer la signature d'espèces transitoires chargées.

Dans le cadre d'une collaboration avec le CEA, Stéphane Campidelli a proposé de reprendre la méthode de gonflement de la micelle et d'y ajouter une étape de polymérisation des molécules de porphyrine à l'intérieur des micelles de nanotubes. Ces composés ont l'avantage d'être basés sur une fonctionnalisation non covalente qui se trouve renforcée par les porphyrines polymérisées formant une véritable gangue autour du nanotube. Ces échantillons sont très prometteurs pour la poursuite de l'étude des transferts d'énergie ou de charges.

Ce travail montre qu'il est possible de créer des assemblages moléculaires basés sur les nanotubes de carbone en combinant à la fois un fort couplage avec le chromophore et une préservation des propriétés intrinsèques du nanotube. La grande diversité des molécules de type chromophore offre de nombreuses possibilités dans la réalisation de cellules photovoltaïques exploitant les propriétés exceptionnelles de transport des nanotubes de carbone.

Bibliographie

- [1] D. Lincot. La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. *Découverte*, 2007.
- [2] EUROBSERV'ER. Photovoltaic barometer. 2009.
- [3] European Photovoltaic Industry Association. Global market outlook for photovoltaics until 2014. 2010.
- [4] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (ii/iii)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 334(6056) :629–634, 2011.
- [5] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56, 1991.
- [6] P. Avouris, M. Freitag, and V. Perebeinos. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 2 :341–350, 2008.
- [7] V. Sgobba and D. M. Guldi. Carbon nanotubes-electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics. *Chem. Soc. Rev.*, 38 :165–184, 2009.
- [8] S. Barazzouk, S. Hotchandani, K. Vinodgopal, and P. V. Kamat. Single-wall carbon nanotube films for photocurrent generation. a prompt response to visible-light irradiation. *J. Phys. Chem. B*, 108(44) :17015–17018, 2004.
- [9] M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel, and Ph. Avouris. Photoconductivity of single carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 3(8) :1067–1071, 2003.
- [10] C. Roquelet, J. S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, R. Fleurier, M. Delarue, D. Garrot, A. Loiseau, Ph. Roussignol, J. A. Delaire, and E. Deleporte. π -stacking functionalization of carbon nanotubes through micelle swelling. *ChemPhysChem*, 11 :1667, 2010.
- [11] C. Roquelet, D. Garrot, J. S. Lauret, C. Voisin, V. Alain-Rizzo, Ph. Roussignol, J. A. Delaire, and E. Deleporte. Quantum efficiency of energy transfer in noncovalent carbon nanotube/porphyrin compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 97(14) :141918, 2010.
- [12] S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch. *Carbon Nanotubes, Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley-VCH, 2004.
- [13] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [14] P. Recher and B. Trauzettel. A defect controls transport in graphene. *Physics*, 4 :25, 2011.
- [15] R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Symmetry properties of chiral carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 47 :16671–16674, 1993.

- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 61 :2981–2990, 2000.
- [17] S. Berger. *Etude optique de la dynamique des interactions électroniques dans des nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Paris VI, 2007.
- [18] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386 :474–477, 1997.
- [19] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, and S. Maruyama. Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :087402, 2005.
- [20] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma. Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, 69(7) :075403, 2004.
- [21] Y. Miyauchi, M. Oba, and S. Maruyama. Cross-polarized optical absorption of single-walled nanotubes by polarized photoluminescence excitation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 74 :205440, 2006.
- [22] J. Lefebvre and P. Finnie. Polarized photoluminescence excitation spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :167406, 2007.
- [23] Tsuneya Ando. Excitons in carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Japan*, 66(4) :1066–1073, 1997.
- [24] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science*, 308(5723) :838–841, 2005.
- [25] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence. *Phys. Rev. B*, 72 :241402, 2005.
- [26] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, and S. G. Louie. Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :077402, 2004.
- [27] C. L. Kane and E. J. Mele. Electron interactions and scaling relations for optical excitations in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :197402, 2004.
- [28] G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, N. Sakulchaicharoen, Y. Tan, and D.E. Resasco. Tailoring (n,m) structure of single-walled carbon nanotubes by modifying reaction conditions and the nature of the support of como catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 110 :2108–2115, 2006.
- [29] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.*, 313(1-2) :91 – 97, 1999.
- [30] O. Jost, A. A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlein, M. Knupfer, M. Reibold, H.-D. Bauer, L. Dunsch, M. S. Golden, and J. Fink. Diameter grouping in bulk samples of single-walled carbon nanotubes from optical absorption spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 75(15) :2217–2219, 1999.

- [31] J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassaboïs, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes. Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90(5) :057404, 2003.
- [32] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, 2002.
- [33] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, and N. G. Tassi. Dna-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nature Mater.*, 3 :338–342, 2003.
- [34] J. Wang, M. Musameh, and Y. Lin. Solubilization of carbon nanotubes by nafion toward the preparation of amperometric biosensors. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(9) :2408–2409, 2003.
- [35] A. Pénicaud, P. Poulin, Alain Derré, E. Anglaret, and P. Petit. Spontaneous dissolution of a single-wall carbon nanotube salt. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(1) :8–9, 2005. PMID : 15631422.
- [36] A. V. Naumov, S. Ghosh, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, and R. B. Weisman. Analyzing absorption backgrounds in single-walled carbon nanotube spectra. *ACS Nano*, 5(3) :1639–1648, 2011.
- [37] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298(5602) :2361–2366, 2002.
- [38] S. Berger, F. Iglesias, P. Bonnet, C. Voisin, G. Cassaboïs, J.S. Lauret, C. Delalande, and P. Roussignol. Optical properties of carbon nanotubes in a composite material : The role of dielectric screening and thermal expansion. *J. App. Phys.*, 105 :094323, 2009.
- [39] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus. Quantum control of energy flow in light harvesting. *Nature*, 417 :533–535, 2002.
- [40] M. G. Walter, A. B. Rudine, and C. C. Wamser. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 14 :759–850, 2010.
- [41] P. Iavicoli, H. Xu, L. N. Feldborg, M. Linares, M. Paradinas, S. Stafström, C. Ocal, B. Nieto-Ortega, J. Casado, J. T. Lopez Navarrete, R. Lazzaroni, S. De Feyter, and D. B. Amabilino. Tuning the supramolecular chirality of one- and two-dimensional aggregates with the number of stereogenic centers in the component porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(27) :9350–9362, 2010.
- [42] C. R. L. P. N. Jeukens, M. C. Lensen, F. J. P. Wijnen, J. A. A. W. Elemans, P. C. M. Christianen, A. E. Rowan, J. W. Gerritsen, R. J. M. Nolte, and J. C. Maan. Polarized absorption and emission of ordered self-assembled porphyrin rings. *Nano Lett.*, 4(8) :1401–1406, 2004.
- [43] J. S. Baskin, H. Z. Yu, and A. H. Zewail. Ultrafast dynamics of porphyrins in the condensed phase : I. free base tetraphenylporphyrin . *J. Phys. Chem. A*, 106(42) :9837–9844, 2002.

- [44] O. Ohno, Y. Kaizu, and H. Kobayashi. Luminescence of some metalloporphins including the complexes of the iibb metal group. *J. Chem. Phys.*, 82(4) :1779–1787, 1985.
- [45] D. M. Guldi. Biomimetic assemblies of carbon nanostructures for photochemical energy conversion. *ChemInform*, 36(33), 2005.
- [46] S. Fujii, S. Honda, H. Machida, H. Kawai, K. Ishida, M. Katayama, H. Furuta, T. Hirao, and K. Oura. Efficient field emission from an individual aligned carbon nanotube bundle enhanced by edge effect. *Appl. Phys. Lett.*, 90(15) :153108, 2007.
- [47] K. Kostarelos, A. Bianco, and M. Prato. Promises, facts and challenges for carbon nanotubes in imaging and therapeutics. *Nature Nanotech.*, 4 :627–633, 2009.
- [48] Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher, and H. Dai. Carbon nanotubes in biology and medicine : *In vitro* and *in vivo* detection, imaging and drug delivery. *Nano Research*, 2 :85–120, 2009.
- [49] K. Welsher, Z. Liu, S. P. Sherlock, J. Tucker Robinson, Z. Chen, D. Daranciang, and H. Dai. A route to brightly fluorescent carbon nanotubes for near-infrared imaging in mice. *Nature Nanotech.*, 4 :773–780, 2009.
- [50] K. Balasubramanian and M. Burghard. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small*, 1(2) :180–192, 2005.
- [51] C.A. Dyke and J. M. Tour. Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications. *J. Phys. Chem. A*, 108(51) :11151–11159, 2004.
- [52] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, and M. Ye. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67(15-16) :3041 – 3050, 2007.
- [53] A. Bianco, K. Kostarelos, and M. Prato. Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Current Opinion in Chemical Biology*, 9(6) :674 – 679, 2005.
- [54] T. Palacin, H. L. Khanh, B. Joussetme, P. Jegou, A. Filoramo, C. Ehli, D. M. Guldi, and S. Campidelli. Efficient functionalization of carbon nanotubes with porphyrin dendrons via click chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(42) :15394–15402, 2009.
- [55] S. Campidelli, B. Ballesteros, A. Filoramo, D. Daz Daz, G. de la Torre, T. Torres, G. M. Aminur Rahman, C. Ehli, D. Kiessling, F. Werner, V. Sgobba, D.M. Guldi, C. Cioffi, M. Prato, and J.P. Bourgoïn. Facile decoration of functionalized single-wall carbon nanotubes with phthalocyanines via “click chemistry”. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(34) :11503–11509, 2008.
- [56] Tu, X. and Manohar, S. and Jagota, A. and Zheng, M. Dna sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes. *Nature*, 460 :250–253, 2009.
- [57] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi. Carbon nanotube encapsulated fullerenes : a unique class of hybrid materials. *Chem. Phys. Lett.*, 315(1-2) :31 – 36, 1999.

- [58] D. J. Hornbaker, S.-J. Kahng, S. Misra, B. W. Smith, A. T. Johnson, E. J. Mele, D. E. Luzzi, and A. Yazdani. Mapping the one-dimensional electronic states of nanotube peapod structures. *Science*, 295(5556) :828–831, 2002.
- [59] J.P. Casey, S.M. Bachilo, and R.B. Weisman. Efficient photosensitized energy transfer and near-ir fluorescence from porphyrin-swnt complexes. *J. Mater. Chem.*, 18 :1510–1516, 2008.
- [60] S. Cambré, W. Wenseleers, J. Culin, S. Van Doorslaer, A. Fonseca, J.B. Nagy, and E. Goovaerts. Characterisation of nanohybrids of porphyrins with metallic and semiconducting carbon nanotubes by epr and optical spectroscopy. *ChemPhysChem*, 9(13) :1930–1941, 2008.
- [61] H. Murakami, T. Nomura, and N. Nakashima. Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin-nanotube nanocomposites. *Chem. Phys. Lett.*, 378(5-6) :481–485, 2003.
- [62] H. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. Gu, W. Wang, K.A.S. Fernando, S. Kumar, L.F. Allard, and Y.P. Sun. Selective interactions of porphyrins with semiconducting single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(4) :1014–1015, 2004.
- [63] G. M. Aminur Rahman, D. M. Guldi, S. Campidelli, and M. Prato. Electronically interacting single wall carbon nanotube-porphyrin nanohybrids. *J. Mater. Chem.*, 16 :62–65, 2006.
- [64] G. M. Aminur Rahman, A. Troeger, V. Sgobba, D. M. Guldi, N. Jux, D. Balbino, M. N. Tchoul, W. T. Ford, A. Mateo-Alonso, and M. Prato. Improving photocurrent generation : Supramolecularly and covalently functionalized single-wall carbon nanotubes–polymer/porphyrin donor–acceptor nanohybrids. *Chem. Eur. J.*, 14(29) :8837–8846, 2008.
- [65] A. Lucas, C. Zakri, M. Maugey, M. Pasquali, P. van der Schoot, and P. Poulin. Kinetics of nanotube and microfiber scission under sonication. *J. Phys. Chem. C*, 113(48) :20599–20605, 2009.
- [66] T. Hasobe, S. Fukuzumi, and P. Kamat. Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotubes. j- and h-aggregates to nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 :11884–11885, 2005.
- [67] N. C. Maiti, S. Mazumdar, and N. Periasamy. J- and h-aggregates of porphyrin-surfactant complexes : Time-resolved fluorescence and other spectroscopic studies. *J. Phys. Chem. B*, 102(9) :1528–1538, 1998.
- [68] G. Magadur, J.S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, Ph. Roussignol, E. Deleporte, and J.A. Delaire. Excitation transfer in functionalized carbon nanotubes. *ChemPhysChem*, 9 :1250, 2008.
- [69] Z. Chernia and D. Gill. Flattening of tmpyp adsorbed on laponite. evidence in observed and calculated uv-vis spectra. *Langmuir*, 15(5) :1625–1633, 1999.
- [70] S. Campidelli M. Prato G. Brehm M. A. Herranz, N. Martin and D. M. Guldi. Control over electron transfer in tetrathiafulvalene-modified single-walled carbon nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 0(45) :4478–4482, 2006.
- [71] R.K. Wang, W.-C. Chen, D.K. Campos, and K.J. Ziegler. Swelling the micelle core surrounding single-walled carbon nanotubes with water-immiscible organic solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(48) :16330–16337, 2008.

- [72] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science*, 305(5688) :1273–1276, 2004.
- [73] M. E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, and R. C. Haddon. Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films. *Science*, 312(5772) :413–416, 2006.
- [74] Y. Battie, O. Ducloux, P. Thobois, N. Dorval, J.S. Lauret, B. Attal-Trétout, and A. Loiseau. Gas sensors based on thick films of semi-conducting single walled carbon nanotubes. *Carbon*, 49(11) :3544 – 3552, 2011.
- [75] P. Lambin, A. Loiseau, M. Monthieux, and J. Thibault. *Understanding Carbon Nanotubes (Eds. : A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J.-P. Salvetat)*,. Springer, Berlin, 2006.
- [76] M. Ahlskog, E. Seynaeve, R.J.M. Vullers, C. Van Haesendonck, A. Fonseca, K. Hernadi, and J. B.Nagy. Ring formations from catalytically synthesized carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 300(1-2) :202 – 206, 1999.
- [77] R. Hauschild, G. Riedel, J. Zeller, V. I. Balaban, T. S.and Prokhorenko, H. Kalt, N. Berova, R. Huang, X. Pescitelli, and K. Nakanishi. Comparative study of energy-transfer processes in several porphyrin-based artificial light-harvesting molecules. *J Lumin*, 112 :454–457, 2005.
- [78] G. de la Torre, W. Blau, and T. Torres. A survey on the functionalization of single-walled nanotubes. the chemical attachment of phthalocyanine moieties. *Nanotechnology*, 14(7) :765, 2003.
- [79] B. Ballesteros, G. de la Torre, C. Ehli, G. M. Aminur Rahman, F. Agulla-Rueda, D. M. Guldi, and T. Torres. Single-wall carbon nanotubes bearing covalently linked phthalocyanines. photoinduced electron transfer. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(16) :5061–5068, 2007.
- [80] F. Perrin. *Ann. Phys. (Paris)*, 17 :283, 1932.
- [81] R. Livingston. Intermolecular transfer of electronic excitation. *J. Phys. Chem.*, 61(7) :860–864, 1957.
- [82] H. J. Dutton, W. M. Manning, and B. M. Duggar. Chlorophyll fluorescence and energy transfer in the diatom nitzschia closterium. *J. Phys. Chem.*, 47(4) :308–313, 1943.
- [83] W. Arnold and E. S. Meek. The polarization of fluorescence and energy transfer in grana. *Arch. Biochem. Biophys.*, 60(1) :82 – 90, 1956.
- [84] R. Emerson and W. Arnold. The photochemical reaction in photosynthesis. *J. Gen. Physiol.*, 16(2) :191–205, 1932.
- [85] Th. Forster. 10th spiess memorial lecture. transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss. Faraday Soc.*, 27 :7–17, 1959.
- [86] A. A. Boghossian, J. Zhang, P. W. Barone, N. F. Reuel, J.-H. Kim, D. A. Heller, J.-H. Ahn, A. J. Hilmer, A. Rwei, J. R. Arkalgud, C. T. Zhang, and M. S. Strano. Near-infrared fluorescent sensors based on single-walled carbon nanotubes for life sciences applications. *ChemSusChem*, 4(7) :848–863, 2011.
- [87] D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 21(5) :836–850, 1953.

-
- [88] J. M. Ribo, J. M. Bofill, J. Crusats, and R. Rubires. Point-dipole approximation of the exciton coupling model versus type of bonding and of excitons in porphyrin supramolecular structures. *Chem. Eur. J.*, 7(13) :2733–2737, 2001.
 - [89] Z. Chen, S. Berciaud, C. Nuckolls, T. F. Heinz, and L. E. Brus. Energy transfer from individual semiconductor nanocrystals to graphene. *ACS Nano*, 4(5) :2964–2968, 2010. PMID : 20402475.
 - [90] O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, S. Malik, H. Rösner, K. Arnold, C. Sürgers, and M. M. Kappes. Photoluminescence microscopy of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition : Influence of external dielectric screening on optical transition energies. *Phys. Rev. B*, 75(7) :075421, 2007.
 - [91] Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, and T. Mizutani. Excitonic transition energies in single-walled carbon nanotubes : Dependence on environmental dielectric constant. *phys status solidi (b)*, 244(11) :4002–4005, 2007.
 - [92] D. Garrot, B. Langlois, C. Roquelet, T. Michel, Ph. Roussignol, C. Delalande, E. Deleporte, J. S. Lauret, and C. Voisin. Time-resolved investigation of excitation energy transfer in carbon nanotube-porphyrin compounds. *J. Phys. Chem. C*, 115(47) :23283–23292, 2011.
 - [93] S. Berciaud, L. Cognet, and B. Lounis. Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :077402, 2008.
 - [94] D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, S. M. Bachilo, L. Cognet, and R. B. Weisman. Structure-dependent fluorescence efficiencies of individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 7(10) :3080–3085, 2007.
 - [95] S. D. Stranks, J. K. Sprafke, H. L. Anderson, and R. J. Nicholas. Electronic and mechanical modification of single-walled carbon nanotubes by binding to porphyrin oligomers. *ACS Nano*, 5(3) :2307–2315, 2011.
 - [96] R. B. Weisman and S. M. Bachilo. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension : An empirical kataura plot. *Nano Lett.*, 3(9) :1235–1238, 2003.
 - [97] T. Schuettfort, A. Nish, and R. J. Nicholas. Observation of a type ii heterojunction in a highly ordered polymer-carbon nanotube nanohybrid structure. *Nano Lett.*, 9(11) :3871–3876, 2009. PMID : 19795839.
 - [98] M. Huang, Y. Wu, B. Chandra, H. Yan, Y. Shan, T. F. Heinz, and J. Hone. Direct measurement of strain-induced changes in the band structure of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :136803, 2008.
 - [99] P. T. Araujo, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, K. Sato, and R. Saito. Diameter dependence of the dielectric constant for the excitonic transition energy of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :146802, 2009.
 - [100] J. Lefebvre, Y. Homma, and P. Finnie. Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90(21) :217401, 2003.
 - [101] G. Dukovic, B. E. White, Z. Zhou, F. Wang, S. Jockusch, M. L. Steigerwald, T. F. Heinz, R. A. Friesner, N. J. Turro, and L. E. Brus. Reversible surface

- oxidation and efficient luminescence quenching in semiconductor single-wall carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(46) :15269–15276, 2004.
- [102] L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, and R. B. Weisman. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. *Science*, 316(5830) :1465–1468, 2007.
- [103] J. Guo, C. Yang, Z. M. Li, M. Bai, H. J. Liu, G. D. Li, E. G. Wang, C. T. Chan, Z. K. Tang, W. K. Ge, and X. Xiao. Efficient visible photoluminescence from carbon nanotubes in zeolite templates. *Phys. Rev. Lett.*, 93(1) :017402, 2004.
- [104] T. D. Brenman, W. R. Scheidt, and J. A. Shelnutt. New crystalline phase of (octaethylporphinato)nickel(ii) : effects of .pi.-.pi. interactions on molecular structure and resonance raman spectra. *J. Am. Chem. Soc.*, 110(12) :3919–3924, 1988.
- [105] C. A. Hunter and J. K. M. Sanders. The nature of .pi.-.pi. interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 112(14) :5525–5534, 1990.
- [106] A. Ahmad, K. Kern, and K. Balasubramanian. Selective enhancement of carbon nanotube photoluminescence by resonant energy transfer. *ChemPhysChem*, 10(6) :905–909, 2009.
- [107] E. Shafran, B. D. Mangum, and J. M. Gerton. Energy transfer from an individual quantum dot to a carbon nanotube. *Nano Lett.*, 10(10) :4049–4054, 2010.
- [108] J. Lefebvre and P. Finnie. Photoluminescence and förster resonance energy transfer in elemental bundles of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 113(18) :7536–7540, 2009.
- [109] C. Y. Wong, C. Curutchet, S. Tretiak, and G. D. Scholes. Ideal dipole approximation fails to predict electronic coupling and energy transfer between semiconducting single-wall carbon nanotubes. 130(8) :081104, 2009.
- [110] R. S. Swathi and K. L. Sebastian. Excitation energy transfer from a fluorophore to single-walled carbon nanotubes. 132(10) :104502, 2010.
- [111] Johannes K. Sprafke, Samuel D. Stranks, Jamie H. Warner, Robin J. Nicholas, and Harry L. Anderson. Noncovalent binding of carbon nanotubes by porphyrin oligomers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50(10) :2313–2316, 2011.
- [112] S. D. Stranks, C. Weisspfennig, P. Parkinson, M. B. Johnston, L. M. Herz, and R. J. Nicholas. Ultrafast charge separation at a polymer–single-walled carbon nanotube molecular junction. *Nano Lett.*, 11(1) :66–72, 2011.
- [113] K. Yanagi, K. Iakoubovskii, H. Matsui, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Miyata, Y. Maniwa, S. Kazaoui, N. Minami, and H. Kataura. Photosensitive function of encapsulated dye in carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 129(16) :4992–4997, 2007.
- [114] Y. Li, S. Peng, D. Mann, J. Cao, R. Tu, K. J. Cho, and H. Dai. On the origin of preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 109(15) :6968–6971, 2005.
- [115] Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama. Narrow-chirality distributed single-walled carbon nanotube growth from nonmagnetic catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(28) :9570–9572, 2010.

- [116] S. Ghosh, S. M. Bachilo, and R. B. Weisman. Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation. *Nature Nanotech.*, 5 :443–450, 2010.
- [117] H. Htoon, M. J. O’Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn, and V. I. Klimov. Low temperature emission spectra of individual single-walled carbon nanotubes : Multiplicity of subspecies within single-species nanotube ensembles. *Phys. Rev. Lett.*, 93(2) :027401, 2004.
- [118] S. Lebedkin, F. Hennrich, T. Skipa, and M. M. Kappes. Near-infrared photoluminescence of single-walled carbon nanotubes prepared by the laser vaporization method. *J. Phys. Chem. B*, 107(9) :1949–1956, 2003.
- [119] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz. Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :177401, 2004.
- [120] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, and T. D. Krauss. Simultaneous fluorescence and raman scattering from single carbon nanotubes. *Science*, 301(5638) :1354–1356, 2003.
- [121] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassabois. Phonon-induced dephasing in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 84 :115463, 2011.
- [122] C. Vion. *Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques. Contrôle de l’émission spontanée*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [123] L. Alvarez, Y. Almadori, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. Le Parc, J-L. Bantignies, B. Jousselmé, S. Palacin, P. Hermet, and J.-L. Sauvajol. Charge transfer evidence between carbon nanotubes and encapsulated conjugated oligomers. *J. Phys. Chem. C*, 115(24) :11898–11905, 2011.
- [124] Y. Murakami and J. Kono. Existence of an upper limit on the density of excitons in carbon nanotubes by diffusion-limited exciton-exciton annihilation : Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 80 :035432, 2009.
- [125] J. G. Duque, M. Pasquali, L. Cognet, and B. Lounis. Environmental and synthesis-dependent luminescence properties of individual single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 3(8) :2153, 2009.
- [126] K. Matsuda, Y. Kanemitsu, K. Irie, T. Saiki, T. Someya, Y. Miyauchi, and S. Maruyama. Photoluminescence intermittency in an individual single-walled carbon nanotube at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 86(12) :123116, 2005.
- [127] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, Tsien R. Y., and W. E. Moerner. On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein. *Nature*, 388 :355–358, 1997.
- [128] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier. Bright and grey states in cdse-cds nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :136801, 2009.
- [129] J. Lefebvre, P. Finnie, and Y. Homma. Temperature-dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 70(4) :045419, 2004.

- [130] O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, and M. M. Kappes. Single-walled carbon nanotubes show stable emission and simple photoluminescence spectra with weak excitation sidebands at cryogenic temperatures. *Phys. Rev. B*, 76(7) :075422, 2007.
- [131] J. Lefebvre and P. Finnie. Excited excitonic states in single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 8(7) :1890–1895, 2008.
- [132] Y. Miyauchi, H. Ajiki, and S. Maruyama. Electron-hole asymmetry in single-walled carbon nanotubes probed by direct observation of transverse quasidark excitons. *Phys. Rev. B*, 81 :121415, 2010.
- [133] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy - 3rd Edition*. Springer, 2006.
- [134] W. Lu, D. Wang, and L. Chen. Near-static dielectric polarization of individual carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 7(9) :2729–2733, 2007.