



HAL
open science

Encapsulation de Quantum Dots dans des copolymères blocs : formation de structures supramoléculaires organisées et utilisation en biologie comme nouveau marqueur fluorescent

François Drillat

► To cite this version:

François Drillat. Encapsulation de Quantum Dots dans des copolymères blocs : formation de structures supramoléculaires organisées et utilisation en biologie comme nouveau marqueur fluorescent. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : 2008PA066038 . tel-00812058

HAL Id: tel-00812058

<https://theses.hal.science/tel-00812058>

Submitted on 11 Apr 2013

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'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique : ED 389 Physique de la particule au solide : modèles et expériences.

Présentée par

M. DRILLAT François

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Encapsulation de quantum dots dans des copolymères blocs : formation de structures supramoléculaires organisées et utilisation en biologie comme nouveau marqueur fluorescent.

soutenue le 20/02/08

devant le jury composé de :

M DUBERTRET Benoît et M BOCCARA Claude, (Directeurs de thèse)

M CHASSENIEUX Christophe et M MEZAILLES Nicolas (Rapporteurs)

M BERRET Jean François, Mme CHARLEUX Bernadette, M DORIS Eric.

Résumé :

Le travail de recherche effectué durant cette thèse avait pour but de synthétiser des billes de polystyrène de taille sub-micrométriques contenant des points quantiques, aussi appelés « quantum dots » ou QDs. Cette technique est appelée encapsulation. Elle correspond à piéger un ou plusieurs QDs au sein de la matrice formée de polymère.

Les QDs émettent de la fluorescence à une longueur d'onde dépendant de la taille du nanocrystal et de sa composition chimique. Les QDs employés seront des QDs de CdSe émettant dans la gamme de 500nm à 630nm.

Pour la réalisation de ces billes, nous avons opté pour un processus de mini-émulsion qui nous permet de produire des billes de latex en grande quantité et très monodisperses. Les propriétés optiques des QDs lors du processus d'encapsulation doivent alors être conservées. La principale difficulté a consisté à réaliser une dispersion homogène de QDs au sein des billes. Pour cela, il faut obtenir une répartition statistique des QDs dans chaque bille.

L'utilité de développer ces billes (en polymères contenant des nanoparticules) de taille sub-micrométrique composites, est de solubiliser les QDs dans l'eau en vue d'application pour la biologie en tant que marqueurs. Ces objets, pourront alors être fonctionnalisés avec le greffage d'un groupement fonctionnel qui présentera une affinité spécifique pour un matériel biologique précis. Cette fonctionnalisation sera assurée par l'intermédiaire du surfactant qui permet de produire la mini-émulsion.

Nous avons enfin, essayé de réaliser aussi des auto-assemblages de QDs avec des copolymères blocs chargés. Ce travail consistait également à réaliser des agrégats à la fois magnétiques et fluorescents.

Mots clés :

QD, QD multicoques, mini-émulsion, encapsulation, fluorescence, dispersion homogène, ligands, di-thiol.

Ce travail de recherche a été effectué dans l'unité de recherche UPR A005 – Laboratoire Photons Et Matière au sein du laboratoire d'optique physique, ESPCI, 10 rue Vauquelin 75231 Paris cedex 05.

Abstract :

Encapsulation of quantum dots in blocs copolymers: formation of supra molecular object and use as new fluorescent probe in biology.

The purpose of the research task carried out during this thesis was to synthesize sub-micrometric polystyrene droplets containing quantum dots, so called QDs. This technique is called encapsulation. It corresponds to trap one or more QDs in the polymeric matrix of the polystyrene droplets.

The QDs exhibit fluorescence with a wavelength depending on chemical composition and the size of the crystal. The QDs employed are CdSe emitting in the range of 500nm-630nm.

For the realization of these droplets with QDs, we chose a mini-emulsion process which enables us to produce latex balls in great quantity and a high monodispersity. The optical properties of the QDs during the encapsulation process must then be preserved. The major difficulty consisted in carrying out a homogeneous dispersion of QDs in the droplets. For that, it is necessary to obtain a statistical distribution of the QDs in each ball.

The utility to develop these sub-micrometric size composite droplets (QDs incorporated into polymers balls), is to produce a material with QDs, soluble in water for application as markers in biology. These objects could then be functionalized with the grafting of a functional grouping which will present a specific affinity for a precise biological material. This fonctionnalisation will be ensured via the surfactant which ensures the production of mini-emulsion.

Finally, we synthesized self-assemblies of QDs with charged copolymers blocks. We explored the possibility of synthesizing aggregates of QDs and magnetic particles.

Key words :

QD, multi-shell QD, mini-emulsion, nanocomposite, QD beads, fluorescence, homogenous dispersion, ligand, di-thiol.

Remerciements:

Je voudrai remercier Jean François BERRET (Université Diderot) pour avoir accepté d'être président du jury de ma thèse. Je tiens également à remercier Christophe CHASSENIEUX (Université du Mans) et Nicolas MEZAILLES (Ecole Polytechnique UMR7653) pour avoir accepté d'être rapporteurs de la thèse et de juger ce travail, ainsi que Bernadette CHARLEUX (UPMC) et Eric DORIS (CEA Saclay) pour avoir accepté d'être membre du jury.

Je voudrai bien évidemment remercier très sincèrement Benoît DUBERTRET pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir dirigé ma thèse. Ces remerciements lui vont pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie et son dynamisme pour faire de la recherche (qu'il puise certainement dans sa pratique quotidienne du vélo qu'il pleuve ou qu'il vente...). Toutes ces qualités ainsi que son savoir dans des domaines scientifiques très diversifiés ont fortement contribué à la réalisation de ce travail. Ces années de thèse et l'année de stage de DEA ont été plus qu'enrichissantes.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Optique Physique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de la ville de Paris, qui est devenu par la suite Laboratoire Photon Et Matière. Je tiens ainsi à remercier les différents responsables de ce laboratoire pour m'avoir accueillie dans leurs équipes et pour m'avoir donné les moyens de réaliser ce travail de thèse : Daniel FOURNIER, Claude BOCCARA et Jérôme LESUEUR.

Je remercie également toutes les personnes avec qui m'ont permis réaliser de si belles photos de Microscopie électronique. Ce temps infiniment long (quelques fois dans la froideur de l'hiver) où il était difficile de trouver une zone pour une « jolie photos ». Mes remerciement vont tout particulièrement à Eric LARQUET Nicolas BOISSET au sein de l'Institut de Minéralogie et de Physique de la Matière Condensée (UPMC), pour leurs compétences en cryo-microscopie, ainsi qu'à Alain THOREL (Centre des Matériaux - Mines Paris) qui nous a bien aider lorsque nous ne trouvions plus de microscope disponible. Toute ma reconnaissance va aussi à Xiangzhen XU qui est d'une patience à tout épreuve et qui m'a finalement formé à la manipulation du TEM.

Un très grand merci à toute l'équipe de Charles MIOSKOWSKI (Eric DORIS, Fabien DUBOIS et Emilie GENIN) du Service de marquage moléculaire et de chimie Bioorganique - CEA Saclay, qui m'ont permis d'avoir des ligands à façon.

Je remercie aussi, Bernadette CHARLEUX, Maud SAVE du Laboratoire de Chimie des Polymères, UMR 7610 et Christophe CHASSENIEUX de l'Université du Mans pour leurs lumières sur le sujet de la mini-émulsion et qui m'ont généreusement donne des copolymères blocs.

Je remercie également Philippe GUYOT-SIONNEST de l'université de Chicago dont le savoir sur la synthèse de QDs et la disponibilité durant son court séjour en France ont été plus qu'appréciés.

Je remercie aussi Jean-François BERRET du laboratoire MSC physique du vivant Université Diderot pour sa collaboration au travail sur les agrégats magnétiques et fluorescents.

Je tiens enfin à remercier les membres du laboratoire d'optique de l'ESPCI et plus particulièrement les membres de l'équipe synthèse et imagerie de sondes inorganiques, en qui j'ai trouvé des interlocuteurs patients, ouverts et toujours chaleureux. Je remercie en particulier le tandem Nicolas LEQUEUX/Claudine ALLEN pour leur rivalité franco-qubécoise et la mise en place du dictionnaire qui l'accompagne ; Alexandra FRAGOLA pour son sourire permanent (même quand les dots n'étaient pas assez propres) ; les « opticiens » Fred, Vincent, Pedro et Edouardo lorsque j'avais un souci sur les microscopes ; « les biologistes » Olivier et Sergei pour leur patience à montrer comment faire une bonne ultracentrifugation ; les thésards pour leur point de vue sur la synthèse le travail qu'ils continueront à réaliser après moi, Sandrine, Helena et bien sur Benoît M. un compagnon nocturne pour les SILAR qui n'en finissaient plus; et enfin Thomas et Mohamed leur bonne humeur les pauses salutaires.

Je pense également à mes camarades ingénieurs et docteurs, que j'ai côtoyé régulièrement (voire quotidiennement), Mix, Chtom, Benbob, Marco, Nono, et dont certains sont déjà partis vers d'autres horizons.

Je pense enfin à Aurélie qui partage ma vie depuis bientôt 5 ans, et puis bien entendu ma famille, pour leur soutien sans faille au fil des ans, bien que mes travaux leur paraissent de plus en plus abstraits.

Table des matières.

Résumé :	2
Mots clés :	2
Abstract :	3
Key words :	3
Remerciements:	4
Table des matières.....	6
Glossaire.....	9
1 Etat de l'art.....	11
1.1 Qu'est ce qu'un Quantum Dots (QD) ?.....	11
1.1.1 Introduction.....	11
1.1.2 Structure.....	12
1.1.3 Modélisation.....	12
1.2 Limitation de la fluorescence des QDs.....	17
1.3 Synthèses des QDs cœurs et cœurs/coques.....	20
1.3.1 Synthèse de cœurs.....	20
1.3.2 Synthèse de cœurs/coques.....	22
1.4 Caractérisation des QDs.....	25
1.4.1 Caractérisations optiques.....	25
1.4.2 Caractérisation par MET.....	27
1.4.3 Caractérisation par diffraction X.....	28
1.4.4 Rendement quantique.....	29
1.4.5 Photoblanchiment.....	30
1.5 Utilisation des QDs.....	31
1.6 Problématique du travail de recherche. Encapsulation de QDs dans des latex de polystyrène.....	33
1.6.1 Encapsulation de QDs. Etat de l'art.....	33
1.6.2 Approche choisie. Motivations.....	35
1.6.3 Limitations des Micro-émulsions.....	36
1.6.4 Mini-émulsion : principe.....	37
1.7 Auto-assemblages de QDs avec des particules magnétiques.....	41
1.8 Bibliographie.....	42
2 Synthèse de QDs.....	47
2.1 Mode opératoire des synthèses.....	47
2.1.1 Matériel.....	47
2.1.2 Synthèse pyrophorique.....	47
2.1.3 Synthèses de CdSe par voie non pyrophorique.....	48
2.1.4 Synthèse des cœurs/coques CdSe/ZnS par voie pyrophorique.....	49
2.1.5 Synthèse des multicoques par voie SILAR.....	51
2.2 Résultats et Observations sur les synthèses de cœurs et de cœurs/coques.....	54
2.2.1 Synthèse de cœur par voie pyrophorique.....	54
2.2.1.a Résultats.....	54
2.2.1.b Observations.....	55
2.2.2 Synthèse de coeur par voie ionique.....	57
2.2.2.a Résultats.....	57

2.2.2.b Observations.....	58
2.2.3 Synthèse de cœurs/coques par voie pyrophorique.....	59
2.2.4 Synthèse de multicoques par voie SILAR.....	61
2.2.4.a Résultats.....	61
2.2.4.b Observations.....	63
2.3 Conclusion.....	66
2.4 Bibliographie.....	68
3 Encapsulation de QDs en Mini-émulsion.....	69
3.1 Principe de la mini-émulsion.....	69
3.2 Mode opératoire émulsion blanche.....	70
3.2.1 Protocole expérimental.....	70
3.2.1.a Préparation de l'émulsion.....	70
3.2.1.b Polymérisation de l'émulsion.....	70
3.2.2 Caractérisation de l'émulsion blanche.....	71
3.2.2.a Variation du rayon hydrodynamique des particules.....	71
3.2.2.b Variation du taux de polymérisation.....	73
3.2.3 Conclusion.....	77
3.3 Encapsulation de QDs en mini-émulsion, sans modification de la chimie de surface des QDs.....	78
3.3.1 Observations préliminaires.....	78
3.3.2 Mode opératoire.....	79
3.3.2.a Préparation de l'émulsion.....	79
3.3.2.b Mesure de la fluorescence.....	81
3.3.2.c Observation MET/cryo-MET.....	82
3.3.3 Observation du taux de polymérisation.....	83
3.3.4 Caractérisation de l'émulsion en fluorescence.....	85
3.3.5 Caractérisation de l'émulsion en cryo-MET et MET classique.....	87
3.3.6 Conclusions.....	89
3.4 Encapsulation avec échange de ligand CS ₂ et limitation.....	90
3.4.1 Généralités.....	90
3.4.2 Mode opératoire, caractérisation.....	91
3.4.2.a Echange de ligand.....	91
3.4.2.b Nature des QDs employés.....	92
3.4.2.c Observations macroscopiques.....	93
3.4.2.d Préparation des émulsions.....	94
3.4.3 Nature de la dispersion suivant le type de ligand utilisé.....	95
3.4.4 Observation du taux de polymérisation.....	98
3.4.5 Conclusions.....	100
3.5 Encapsulation avec échange de ligand di-thiol.....	102
3.5.1 Généralités.....	102
3.5.2 Mode opératoire, caractérisation.....	104
3.5.2.a Synthèse du ligand BDHL.....	104
3.5.2.b Synthèse des ligands 3-VDHL et 4-VDHL.....	105
3.5.2.c Echange de ligand BDHL.....	106
3.5.2.d Echange de ligand VDHL/BDHL.....	107
3.5.2.e Nature des QDs employés.....	108
3.5.2.f Préparation de l'émulsion.....	109
3.5.2.g Mesure du taux de polymérisation, de la fluorescence et observations MET/cryo-MET.....	109

3.5.3 Observations macroscopiques des dispersions de QDs après échange de ligand BDHL et VDHL.....	110
3.5.4 Observation du taux de polymérisation et de la fluorescence avec le ligands BDHL et VDHL/BDHL (50/50).....	112
3.5.5 Caractérisation de l'émulsion en cryo-MET et MET classique avec le ligand BDHL.....	113
3.5.5.a Encapsulation avec une concentration élevée de QDs.....	113
3.5.5.b Encapsulation avec une concentration faible de QDs.....	116
3.5.6 Caractérisation des émulsions en cryo-MET et MET classique avec les ligands VDHL.....	121
3.6 Conclusion.....	126
3.7 Bibliographie.....	128
4 Auto-assemblage de QDs avec des particules magnétiques dans des copolymères blocs..	129
4.1 Généralités.....	129
4.2 Mode opératoire.....	131
4.2.1 Préparation des QDs@DHLA.....	131
4.2.1.a Synthèse du DHLA.....	131
4.2.1.b Echange de ligand DHLA.....	132
4.2.2 Complexation QD/copolymère.....	133
4.2.3 Complexation QD/Fe ₂ O ₃ /Polymère.....	134
4.3 Analyse des agrégats QD/copolymère.....	137
4.4 Analyse des agrégats QD/Fe ₂ O ₃ /Polymère.....	140
4.5 Conclusion.....	147
4.6 Bibliographie.....	148
5 Conclusion et perspectives.....	149
ANNEXES.....	152
Annexe 1 Bibliographie générale.....	153
Annexe 2. Spectre RMN du ligand BDHL.....	157
Annexe 3. Spectres RMN des ligands VDHL.....	158
Annexe 4. Suivit cinétique d'un échange de ligand VDHL en RMN.....	159
Annexe 5. Préparation des précurseurs métalliques.....	161

Glossaire.

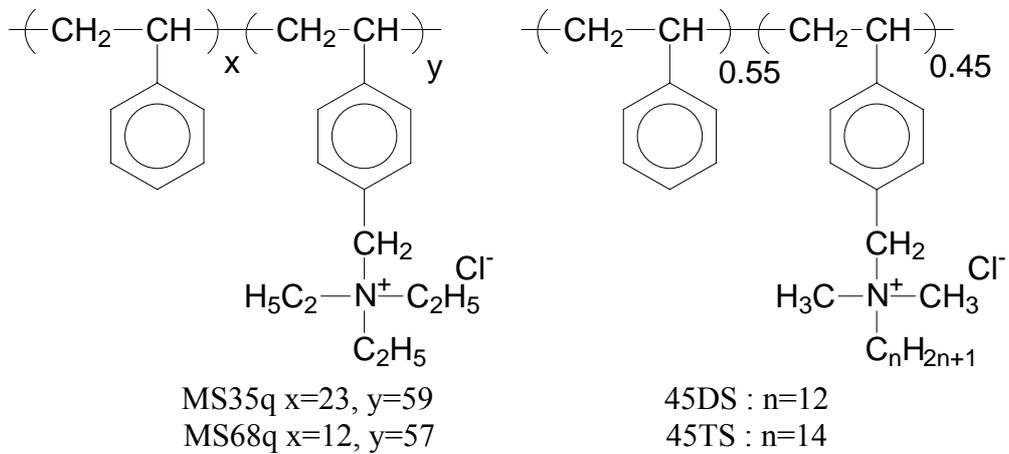
- Abréviations :

QDs : Quantum Dots, nanocrystal.
UV : Ultra Violet.
BV : Bande de valence.
BC : Bande de conduction.
SILAR : Successive ion layer adsorption and reaction.
MET: Microscopie Electronique à Transmission.
Cryo-MET : Cryo-Microscopie Electronique à Transmission.
DDL : Diffusion dynamique de la lumière.

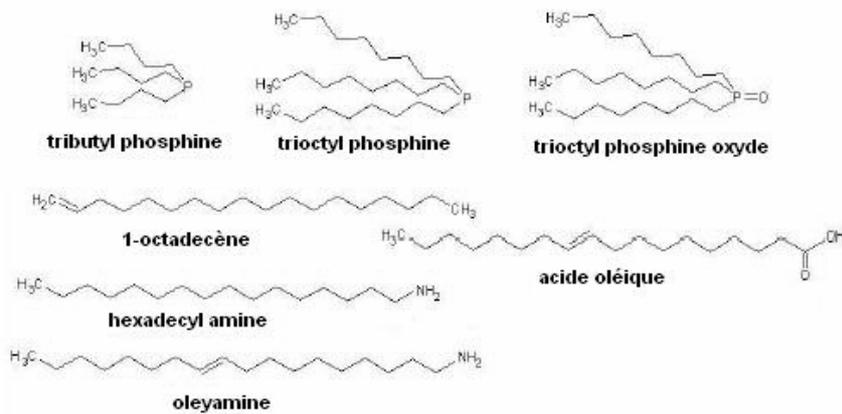
- Composés chimiques :

Cd : Cadmium.
Se : Sélénium.
TOP : Trioctylphosphine. $C_{24}H_{45}P$
TOPO : Trioctylphosphine oxyde $C_{24}H_{45}PO$
TBP : Tributylphosphine $C_{12}H_{27}P$
CdMe₂ : Dimethyl-cadmium. C_2H_6Cd
Et₂Zn : Diéthyl-zinc. $C_4H_{10}Zn$
(TMS)₂S : Hexamethyl-disilathiane. $C_6H_{18}Si_2S$
TOPSe : solution de Sélénure de Trioctylphosphine à 1 Mol/L.
TBPSe : solution de Sélénure de Tributylphosphine à 1 Mol/L.
OA : Acide Oléique.
CdO : Oxyde de Cadmium.
ZnO : Oxyde de Zinc
S : Souffre.
HDA : Hexadécylamine. $C_{16}H_{35}N$
ODE : Octadécène. $C_{18}H_{36}$
CS₂ : Carbone Disulfide. CS_2
SDS : Sodium Dodecyl Sulfate. $C_{12}H_{27}SO_4Na$
K₂S₂O₈ : Potassium Persulfate.
AIBN : Azobisisobutyronitrile. $C_{12}H_8N_4$
PEG : Polyéthylèneglycol. $HO-(CH_2OCH_2)_n-OH$
DHHLA : Acide Dihydrolipoïque. $C_8H_{15}O_2$
BDHL : Acide Dihydrolipoïque conjuguée à la 4-phenyl-butyl amine $C_{18}H_{29}NOS_2$
VDHL : Acide Dihydrolipoïque conjuguée à vinylaniline. $C_{16}H_{36}NO$
PTEA-b-PAM : Poly(triméthylammonium ethylacrylate)-bloc-Poly(acrylamide).
QD-DHLA : QDs ayant des ligands DHLA en surface.
 γ -Fe₂O₃ : Nanoparticules de Fe₂O₃ super-paramagnétiques de maghémite
CHCl₃ : Chloroforme.
CH₂Cl₂ : Dichlorométhane.
EtOH : Ethanol.
N₂ : Azote.
Ar : Argon.

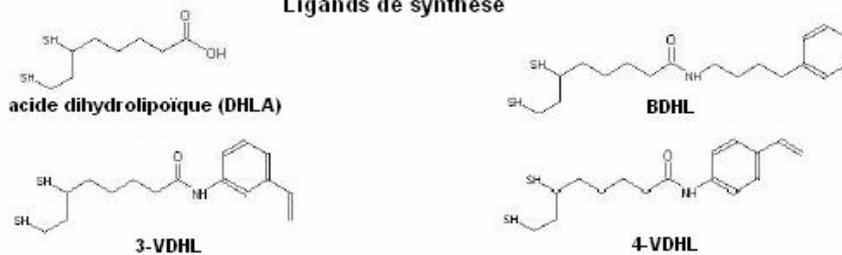
• Copolymères :



• Formules chimiques:



Ligands de synthèse



• Complexes métalliques :

Cd@OA₂: Oléate de Cadmium.
Zn@OA₂: Oléate de Zinc.
S@ODE: Soufre dissout dans de l' Octadécène.

1 Etat de l'art.

1.1 Qu'est ce qu'un Quantum Dots (QD) ?

1.1.1 Introduction.

Les points quantiques (*quantum dots* en anglais) sont des cristaux de taille nanométrique de matériaux semi-conducteurs, qui émettent de la fluorescence. Un nanocristal de semi-conducteur est considéré être un point quantique (quantum dot), c'est-à-dire une structure de dimensionnalité nulle quand, bien que son rayon soit grand devant le paramètre de maille, l'extension spatiale de la fonction d'onde de l'exciton, de l'électron ou du trou est du même ordre de grandeur que la taille de la particule. Un tel objet possède alors des propriétés physiques (et en particulier optiques) différentes du matériau massif. En particulier, on observe une variation de ces propriétés en fonction de la taille de la particule^[1].

Depuis 1993, date de la première publication de synthèse colloïdale organométallique de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI (CdS, CdSe et CdTe)^[2], ce domaine a connu un développement extrêmement rapide, que ce soit d'un point de vue théorique ou expérimental. La physique de telles structures est aujourd'hui de mieux en mieux comprise et il existe un grand nombre de méthodes différentes pour les synthétiser. Ces nanoparticules ont de plus connu très rapidement un fort engouement pour leurs possibles applications, que ce soit en biologie en tant que marqueurs fluorescents en biologie^[3], ou pour la fabrication de LED^[4].

Les nanocristaux de semi-conducteurs ou quantum dots (QDs), possèdent des propriétés de fluorescence particulièrement intéressantes. En effet, la longueur d'onde de fluorescence dépend fortement de la taille de la particule et du matériau, il est possible de les exciter dans une large gamme de longueurs d'onde en dessous de la longueur d'onde de fluorescence, elles

¹ Alivisatos, A. P. ; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13226.

² Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706.

³ Dubertret, B. ;Skourides, P. ;Norris, D. J. ;Noireaux, V. ;Brivanlou, A. H. ;Libchaber, A. ; *Science*, **2002**, *298*, 1759.

⁴ Klimov, V.I.;Mikhailovsky, A. A.;McBranch, D. W.;Leatherdale, C. A.;Bawendi, M. G., *Science*, **2000**, *290*, 314.

exhibent une forte résistance au photoblanchiment par rapport aux fluorophores organiques usuels et leur rendement quantique peut atteindre 80-90 %.

1.1.2 Structure.

Les QDs sont synthétisés par voie chimique et sont obtenus sous forme colloïdale. Le nanocrystal (monocristallin) contient une quantité dénombrable d'atomes, typiquement quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers, dont une fraction importante est en surface, d'autant plus que le nanocrystal est petit.

On considère alors le QD comme un ensemble entre le nanocrystal (monocristallin) de semi-conducteur, et la couche de ligands organiques qui passivent les atomes de surface. Ceux-ci assurent la stabilisation de la nanoparticule en solvant inorganique, empêchent son agrégation et assurent une passivation partielle de la surface. (Figure 1.1)

La principale caractéristique des nanocristaux est que leurs propriétés optiques (spectres d'absorption et de fluorescence...) dépendent de leur taille.

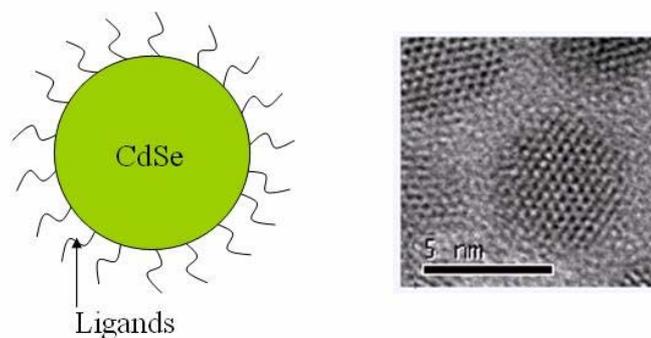


Figure 1.1 Schématisation d'un QD de CdSe et Cliché MET d'un QD.

1.1.3 Modélisation.

Il existe de très nombreux modèles différents qui permettent de décrire un QD. Ce qui les distingue repose principalement sur leur complexité et donc sur le nombre d'hypothèses

simplificatrices utilisées. Nous utiliserons ici un modèle simple qui permet de rendre compte qualitativement du comportement d'un nanocristal de semi-conducteur.

La fluorescence exhibée par les nanocristaux de semi-conducteurs provient d'une recombinaison excitonique, définissons tout d'abord le rayon de Bohr associé à l'exciton :

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*m_e} + \frac{1}{m_h^*m_e} \right) \quad (1)$$

m_e^* et m_h^* étant les masses effectives de l'électron et du trou respectivement, e la charge de l'électron, ϵ_r la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ϵ_0 , \hbar la constante de Planck réduite et m_e la masse de l'électron.

	E_g (eV)	m_e^*	m_h^*	ϵ_r	a_B (nm)
ZnS	3.8				
ZnSe	2.69	0.16	0.935	8.7	3.4
CdS	2.49	0.2	1.3	8.8	2.7
CdSe	1.74	0.13	0.74	9.5	4.6

Figure 1.2 Quelques paramètres physiques de semi-conducteurs II-VI utilisés.

On peut distinguer, selon le matériau utilisé et la taille de la nanoparticule (R), trois régimes de confinement ^{[5][6]}:

- $R \ll a_B$, régime de confinement fort, on néglige l'interaction de Coulomb, l'électron et le trou n'interagissent pas. Problème d'une particule dans une boîte :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (2)$$

- $R \approx a_B$, l'interaction de coulomb ne peut plus être négligée :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon |r_e - r_h|} + V_0 \quad (3)$$

⁵ Chestnoy, N.; Harris, T. D.; Hull, R.; Brus, L. E., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 2555.

⁶ Wang, Y.; Herron, N.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 525.

- $R \gg a_B$, régime de confinement faible, le problème revient au cas n°1 en considérant l'exciton lui-même comme la particule dans une boîte.

Pour écrire l'équation (3), on fait également une autre hypothèse, celle de l'approximation de la masse effective qui revient à considérer que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction peuvent être décrits comme des paraboles (on a donc une relation de dispersion $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$).

On peut alors montrer que pour un quantum dot de rayon R dans un potentiel infini à l'extérieur et nul à l'intérieur, on a, en posant E_R l'énergie de gap du quantum dot :

$$\Delta E_g \equiv E_R - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (4)$$

$$\text{Avec } E_{Ry}^* (meV) = 13607.8 \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{m_0}{m_e} + \frac{m_0}{m_h} \right)^{-1} \quad (5)$$

Ce modèle simple permet une bonne description de l'évolution de l'énergie de gap en fonction de la taille mais ne permet pas une analyse quantitative.

Le spectre d'absorption d'un semi-conducteur massif présente une longueur d'onde de seuil λ_g , déterminée par le gap ($\lambda_g = hc/E_g$), au-delà de laquelle le matériau est transparent. L'absorption d'un photon de longueur d'onde donnée permet d'exciter un électron depuis la BV vers la BC et de créer une paire électron-trou libre. À basse température et pour un matériau ayant peu de défauts, cette paire électron-trou peut se recombiner par émission d'un photon d'énergie $h\nu = E_g$: c'est la fluorescence.

Pour les nanocristaux, on retrouve ce seuil d'absorption avec la différence majeure qu'il dépend de la taille du nanocristal, d'où un décalage des spectres avec la taille. Au-delà du seuil (défini par la longueur d'onde du premier pic excitonique en absorption), les spectres présentent une succession de pics correspondant aux différents états électroniques excités, pics dont la résolution dépend essentiellement de la dispersion en taille des nanocristaux.

La couleur d'une dispersion colloïdale de nanocristaux observée en lumière visible est déterminée par ce spectre d'absorption. Le spectre de fluorescence présente, lui, une raie fine

et symétrique qui se décale elle aussi avec la taille. Cette fluorescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap par recombinaison de la paire électron-trou (Figure 1.3), l'éventuel excès d'énergie du photon d'excitation étant dissipé sous forme de chaleur. Cette émission étant très sélective en longueur d'onde, une dispersion colloïdale de nanocristaux sous éclairage ultraviolet présente une couleur pure (un pic gaussien de fluorescence, ayant une largeur-à-mi-hauteur de quelques dizaines de nm).

Pour deux nanocristaux de taille différente, l'écart entre les bandes de valences et de conduction sera différent, on générera alors une fluorescence à deux longueurs d'ondes distinctes. Il est donc possible en contrôlant la taille des nanocristaux de choisir la longueur d'onde d'émission de la fluorescence. Cette caractéristique fait que les propriétés optiques des QDs sont très différentes des propriétés des matériaux massifs de même composition.

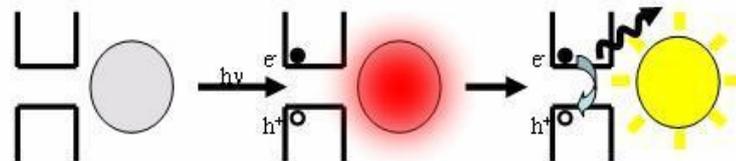


Figure 1.3 Mécanisme de la recombinaison radiative, émission de fluorescence d'un QD.

Pour les nanocristaux de sélénure de cadmium (CdSe) que nous étudierons dans ce travail, le gap du matériau massif ($1.74\text{eV}=707\text{nm}$) permet aux nanoparticules de posséder un spectre de fluorescence balayant tout le spectre visible suivant la taille des nanocristaux. La taille étant un paramètre que l'on peut contrôler en faisant varier les paramètres de synthèse, cela permet de balayer toute la gamme du visible. Ceux-ci ont donc été intensivement étudiés, du fait de la simplicité de leur analyse spectrale en fonction de leur taille.

Enfin, grâce à leur spectre d'absorption continus aux hautes énergies, il est possible d'exciter deux QDs de tailles différentes (Figure 1.4), avec la même longueur d'onde. Ainsi, avec la même longueur d'onde et un ensemble de filtres adéquats, il est possible de visualiser 5 ou 6 couleurs différentes en même temps. Cette propriété fait que les QDs ont un potentiel extrêmement élevé pour le suivi d'évènements biologiques complexes.

Les physiciens s'intéressent aux propriétés des nanocristaux depuis les années 1980 au niveau théorique^{[6][7]}. La mise au point, dans les années 1990, de techniques de synthèse chimique performantes et sélectives en taille de dispersions colloïdales de nanocristaux a

⁷ Brus, L.E., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4403.

permis des avancées significatives dans le domaine^{[2][8]}. Le principal déficit actuellement est de produire une fonctionnalisation chimique des nanocristaux pour les rendre compatibles avec différents milieux et les greffer à d'autres nano-objets.

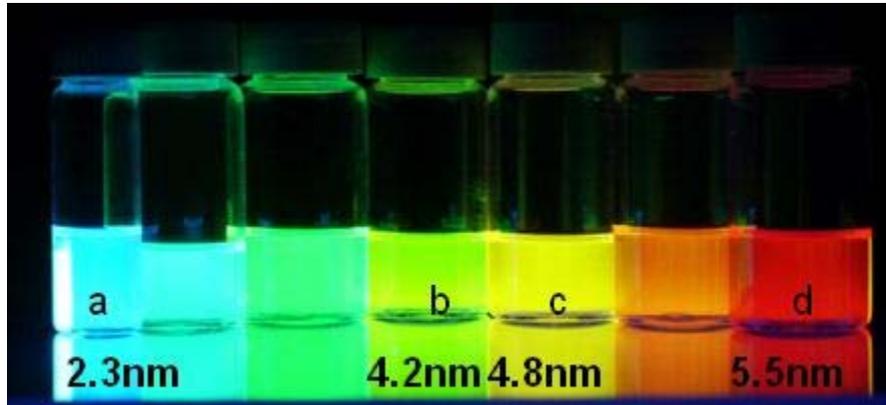


Figure 1.4 Excitation de 6 populations de QDs de tailles différentes. Excitation à 285nm.

⁸ Qu, L. H.; Peng, Z. A. ; Peng, X. G., *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 333.

1.2 Limitation de la fluorescence des QDs.

De nombreux mécanismes sont susceptibles d'altérer la recombinaison radiative de l'électron et du trou et donc de diminuer le rendement quantique (Figure 1.5). Le rendement quantique de fluorescence, est la probabilité d'émission d'un photon par fluorescence après absorption d'un photon d'énergie supérieure.

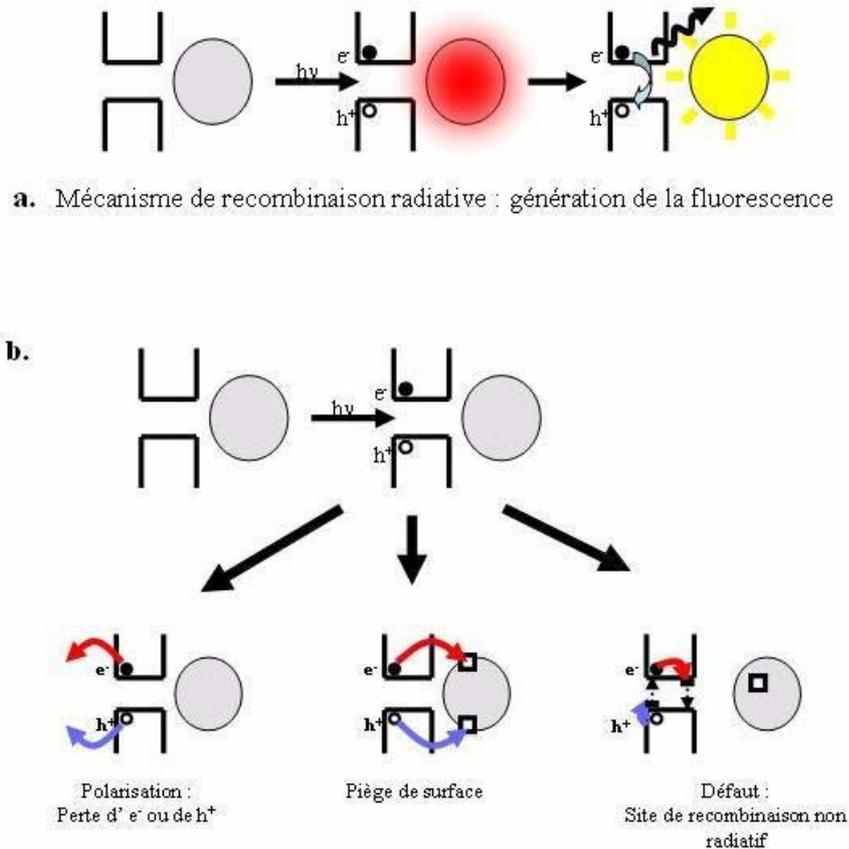


Figure 1.5 Emission et pertes de fluorescence d'un QD.

(a) Emission radiative.

(b) Pertes de Fluorescence.

Il peut exister au sein du gap des niveaux discrets qui vont permettre une recombinaison non radiative de l'électron et du trou. Ces niveaux intermédiaires peuvent provenir de défauts dans la structure cristalline ou d'impuretés. Les sites de surface (lacunes ou liaisons pendantes) peuvent également permettre une recombinaison radiative (« deep-trap luminescence ») ou non radiative. Ces mécanismes diminuent le rendement quantique mais ne suppriment pas totalement la fluorescence du QD.

Par contre, si le nanocrystal s'ionise en perdant définitivement un électron ou un trou, il n'est alors plus capable d'émettre de la fluorescence, son extinction serait irréversible. En effet, à ce moment là, si le QD absorbe un photon et crée un exciton, celui-ci va transmettre son énergie au porteur de charge seul. On obtient alors un quantum dot sombre (« dark QD »^[9]).

Sous excitation, on peut observer que d'une part les quantum dots clignotent et que d'autre part leur fluorescence diminue au cours du temps (photoblanchiment). Plusieurs phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer le photoblanchiment^[10] :

- La photo-oxydation des QDs crée des sites de recombinaison non radiatifs. De plus, l'on observe un décalage vers le bleu de la fluorescence des dots au cours du photoblanchiment, explicable par la réduction du nanocrystal qui devient de plus en plus oxydé. (les mesures sont faites à l'air libre, il ne manque ni d'oxygène, ni d'ozone créée par photochimie)

- Il peut se produire une ionisation irréversible des nanoparticules due à un départ de l'électron ou du trou dans le milieu extérieur par effet tunnel.

Quant au clignotement, il a été montré qu'il s'accompagnait d'une variation de l'ionisation du QD^[11] et que les temps d'allumage (on) et d'extinction (off) suivaient une loi de puissance. La conséquence principale est qu'il n'existe pas de temps caractéristique, un QD pouvant être éteint pendant quelques microsecondes ou quelques minutes. Le scintillement est un phénomène encore relativement incompris, qui fait toujours l'objet de recherches. L'explication la plus communément admise^[9] repose sur le piégeage de l'électron ou du trou dans un état localisé « sombre » (dark state). Une dynamique d'effet tunnel entre le cœur et des états chargés localisés expliquerait le clignotement et les statistiques observés.

Le clignotement (ou scintillement) est important pour des nanocristaux observés en tant qu'objets uniques. Pour des amas, l'effet est moyenné, ce qui ne gêne pas l'observation, si ce n'est le photoblanchiment.

⁹ Shimizu, K. T. ; Neuhauser, R. G. ; Leatherdale, C. A. ; Empedocles, S. A. ; Woo, W. K. ; Bawendi, M. G., *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 5316.

¹⁰ Van Sark, W.G.J.H.M.; Frederix, P.L.T. ; Bol, A.A. ; Gerritsen, H. C.; Meijerink, A., *ChemPhysChem*, **2002**, *3*, 871.

¹¹ Krauss, T. D. ; Brus, L. E., *Phys. Rev. Let.*, **1999**, *83*, 4840.

Comme nous l'avons vu, les mécanismes de perte de la fluorescence, photoblanchiment et clignotement proviennent d'effets de surface (liaisons pendantes, lacunes et défauts), de la cristallinité (défauts ponctuels ou étendus) ou d'un effet tunnel entre électrons et trous délocalisés au sein du nanocristal et l'extérieur.

Plusieurs solutions existent dans la littérature et sont généralement exploitées pour diminuer l'influence de ces effets sur les propriétés optiques des QDs.

Des ligands ayant une affinité élevée avec les éléments composant le nanocristal se fixent en surface et passivent celui-ci. Cette protection est réversible et très souvent incomplète. Les ligands les plus couramment utilisés sont des phosphines, des phosphines oxydes, des amines, des thiols, des acides (phosphoniques ou carboxyliques).

Par exemple, le ligand de surface le plus couramment employé est la Trioctyl-phosphine (TOP) et son dérivé oxydé, l'oxyde de Trioctyl-phosphine (TOPO). Bien que l'utilisation de ces ligands améliore considérablement les propriétés physiques et optiques des cœurs de type II-VI, l'existence de l'émission de « deep-trap » et les bas rendements quantiques à température ambiante (5-15%) impliquent que la passivation des atomes de surface n'est pas parfaite. Un argument d'encombrement stérique simple prévoit une passivation incomplète de la surface ; les chaînes alkyls de la TOP génère un encombrement stérique^[12] qui ne permet pas d'atteindre chaque atome de surface ; ceux ci ne sont donc pas totalement passivés par les ligands.

Cette méthode ne modifie par contre en rien la résistance au photoblanchiment.

Une méthode plus efficace permettant à la fois de passiver la surface et d'introduire une zone de gap élevé entre le QD et le milieu extérieur, consiste à réaliser une coque en un autre semi-conducteur. Les QDs obtenus avec cette méthode sont désignés sous le nom de QDs cœurs/coques. Nous reviendrons un peu plus loin sur leur utilisation. Les QDs ne possédant pas cette coque seront désignés sous le nom de cœurs.

¹² Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-349.

1.3 Synthèses des QDs cœurs et cœurs/coques.

1.3.1 Synthèse de cœurs.

Les premières synthèses de cœur de CdSe ayant un rendement quantique suffisant ont été réalisées en 1993 par l'équipe de Bawendi.^[2] Cette voie nécessitait l'utilisation de précurseurs hautement pyrophoriques, et donc l'emploi d'une boîte à gants. Ce n'est qu'en 2001 qu'une voie de synthèse alternative proposée par l'équipe de Peng^[8], a permis la production de cœurs de CdSe à l'aide de précurseurs ioniques complexés. Cette synthèse se fait toujours sous atmosphère inerte, mais les réactifs sont plus facilement manipulables, car non pyrophoriques. Ainsi, l'étude des QDs a pu se « démocratiser » car l'emploi d'une boîte à gants n'était plus indispensable.

D'autres synthèses antérieures, dites synthèses par voie aqueuse avaient permis l'obtention de nanocristaux avec toute une gamme de matériaux. Elles permettent d'obtenir des QDs de CdSe^[13], CdS^[14]. Elles ont ensuite permis de produire des QDs plus variés à base de ZnS^[15], ZnSe^[16], CdTe^[17], HgS^[18] et HgSe^[19]. Mais la forte polydispersité des solutions de QDs a conduit à abandonner ces voies de synthèses au profit de celles avec l'injection de précurseurs à haute température.

Ces deux voies de synthèse à haute température^{[2] [8]}, reposent sur le même principe. Elles consistent à injecter très rapidement, un mélange de précurseurs métalliques dans un solvant non-coordinant à très haute température ($T > 300^\circ\text{C}$), sous atmosphère inerte, comme indiqué sur les Figure 1.6 et Figure 1.7.

¹³ Steigerwald, M. L. ;Alivisatos, A. P. ;Gibson, J. M. ;Harris, T. D. ;Kortan, R. ;Muller, A. J. ;Thayer, A. M. ;Duncan, T. M. ;Douglass, D. C. ;Brus, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3046.

¹⁴ Pileni, M.P. ;Zemb, T. ;Petit, C., *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *118*, 414.

¹⁵ Sooklal, K. ;Cullum, B.S. ; Angel, S.M. ; Murphy, C.J., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4551.

¹⁶ Quinlan, F.T. ;Kuther, J. ;Tremel, W. ;Knoll, W. ;Risbud, S. ;Stroeve, P., *Langmuir*, **2000**, *16*, 4049.

¹⁷ Gao, M. ;Kirstein, S. ;Mohwald, H. ; Rogach, A.L. ;Kornowski, A. ; Eychmuller, A. ;Weller, H., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8360.

¹⁸ Higginson, K.A. ;Kuno, M. ;Bonevich, J. ;Qadri, S.B. ;Yousuf, M. ; Mattoussi, H., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9982.

¹⁹ Harrison, M.T. ;Kershaw, S.V. ;Burt, M.G. ;Rogach, A.L. ;Kornowski, A. ;Eychmuller, A. ;Weller, H., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 295.

L'injection rapide permet d'obtenir une diminution rapide de la température dans le ballon, ce qui assure le découplage entre les phases de nucléation et de croissance des nanocristaux, suivant la théorie de Lamer^[20]. En effet, lors de la diminution brutale de la température, la réactivité des précurseurs va diminuer. La phase de nucléation cessera lorsque la réactivité des précurseurs passera sous le seuil de nucléation. Les précurseurs qui n'auront pas réagis pour former des germes de nucléations seront consommés dans la phase de croissance des particules. De cette manière, on obtient des solutions de nanocristaux très monodisperses. Par exemple, pour des QDs de CdSe, on observe un écart au diamètre moyen des QDs de 5%, soit une largeur à mi hauteur de 30 nm sur le spectre d'émission.

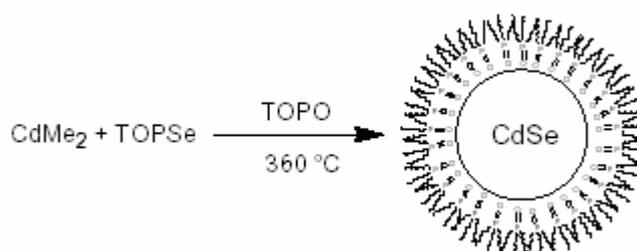


Figure 1.6 Synthèse de QDs par voie pyrophorique^[2] (Image tirée de la Thèse de Mikulec^[21])

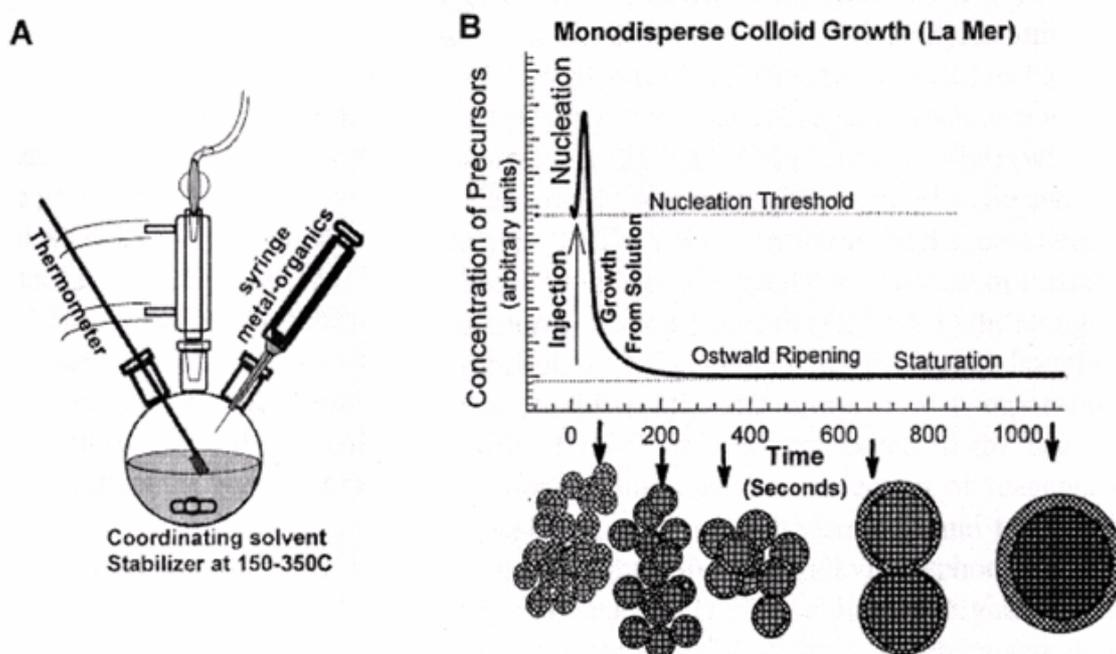


Figure 1.7 A Montage expérimental. (Images tirées de la Thèse de Mikulec^[21]).
B Processus de croissance des nanocristaux.

²⁰ Lamer, V. K. ; Dinegar, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4847.

²¹ Mikulec, F. V. **1999**. Semiconductor Nanocrystal Colloids: Manganese Doped Cadmium Selenide, Core/Shell Composites for Biological Labelling, and Highly Fluorescent Cadmium Telluride; *Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology*.

A ce phénomène de croissance, s'ajoute un phénomène de mûrissement d'Ostwald. Les QDs les plus petits sont consommés pour fournir des précurseurs en solution qui vont faire grossir les plus gros QDs. Ce phénomène va alors engendrer une augmentation de la polydispersité de la solution de QDs, car ceux-ci ne grossiront pas à la même vitesse. Il existe cependant quelques méthodes pour supprimer ou limiter fortement ce phénomène.

Par la suite, pour identifier les synthèses de Bawendi^[2] et de Peng^[8], nous les nommerons synthèse pyrophorique (pour la synthèse développée par Bawendi) et synthèse ionique (pour celle de Peng). Les QDs obtenus seront appelés des cœurs, et seront utilisés pour synthétiser les cœurs/coques.

1.3.2 Synthèse de cœurs/coques.

Nous avons vu que les QDs de types cœurs ont un rendement quantique de fluorescence de l'ordre de 5~10%. Une méthode plus efficace permettant à la fois de passiver la surface et d'introduire une zone de gap élevé entre le QD et le milieu extérieur consiste à réaliser une coque en un autre semi-conducteur. Le CdS, le ZnSe et le ZnS ont ainsi été exploités afin de réaliser de telles coques sur du CdSe. Ces différents matériaux présentent des avantages et des inconvénients (Figure 1.8)

D'une part, le CdS et le ZnSe ayant une différence de paramètre de maille assez faible avec CdSe, il est possible de réaliser une croissance épitaxiale de ces matériaux sur CdSe alors que la croissance de ZnS entraîne très rapidement des défauts et des dislocations.

D'autre part, la meilleure passivation étant réalisée par le matériau de plus grand gap, c'est le ZnS qui permet d'obtenir les meilleurs rendements quantiques mais pour des épaisseurs de coques très faibles (1.5 monocouche^[21]). La croissance de ZnS au delà de cette limite entraîne la formation de dislocation au sein de la coque.

Les premières synthèses de coques de ZnS sur du CdSe, ont été réalisées par l'équipe de Guyot-Sionnest^[22]. Elles nécessitaient aussi l'emploi de précurseurs pyrophoriques. Les QDs obtenus ont alors un rendement quantique qui dépasse 50%, et leurs propriétés optiques

²² Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468.

(rendement quantique, résistance au photoblanchiment, ...) sont mieux conservées lors de leur emploi par exemple pour des échanges de ligands. Cependant avec cette méthode, les différents matériaux présentent des avantages et des inconvénients. Ainsi, le CdS ayant une différence de paramètre de maille assez faible avec le CdSe (4%), il est possible de réaliser une croissance épitaxiale de CdS sur du CdSe alors que la croissance de ZnS entraîne très rapidement des défauts et des dislocations en raison d'un écart de 10.8% du paramètre de maille^[29].

matériaux	E _{gap}	Différence de paramètre de maille/CdSe (%)	refs
CdSe	1.74	0	
CdS	2.5	4	[23] [24] [25]
ZnSe	2.72	6.3	[26] [27]
ZnS	3.8	10.8	[22] [28] [29]

Figure 1.8 Comparaison des différents matériaux constituant la coque.

L'utilisation de la méthode de Guyot-Sionnest^[22] donne donc des QDs cœurs/coques plus attractifs que les QDs de type cœur (au niveau du rendement quantique). Cependant en raison du paramètre de maille du ZnS, le dépôt de ZnS n'est pas optimal, et ne peut pas donner des QDs avec une coque épaisse.

Si l'on souhaite combiner les avantages des deux types de passivations inorganiques exposées, il faut une croissance épitaxiale d'une coque épaisse de gap élevé. Afin de réaliser une telle coque, il est nécessaire d'adapter le paramètre de maille au fur et à mesure de la

²³ Li, J. J. ; Wang, Y. A. ; Guo, W. Z. ; Keay, J. C. ; Mishima, T. D. ; Johnson, M. B. ; Peng, X. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12567.

²⁴ Mekis, I. ; Talapin, D.V. ; Kornowski, A. ; Haase, M. ; Weller H., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 7454.

²⁵ Talapin, D. V. ; Koepe, R. ; Gotzinger, S. ; Kornowski, A. ; Lupton, J. M. ; Rogach, A. L. ; Benson, O. ; Feldmann, J. ; Weller, H., *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1677.

²⁶ Reiss, P. ; Bleuse, J. ; Pron, A., *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 781.

²⁷ Reiss, P. ; Carayon, S. ; Bleuse, J. ; Pron, A., *Synth. Met.*, **2003**, *139*, 649.

²⁸ Dabbousi, B. O. ; RodriguezViejo, J. ; Mikulec, F. V. ; Heine, J. R. ; Mattoussi, H. ; Ober, R. ; Jensen, K. F. ; Bawendi, M. G., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 9463.

²⁹ Talapin, D. V. ; Rogach, A. L. ; Kornowski, A. ; Haase, M. ; Weller, H., *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 207.

croissance pour réduire au maximum les contraintes et réussir à obtenir des coques épaisses et monocristallines.

Peng continuant dans la voie de précurseurs ioniques complexés, a alors développé la synthèse de coques en SILAR^[23] (Successive ion layer adsorption and reaction). Avec la méthode de synthèse de coque SILAR, on dépose monocouche atomique par monocouche atomique les matériaux qui vont former la coque. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de créer des structures cœur/coque beaucoup plus complexes avec par exemple un gradient de matériaux de gap et de paramètre de mailles différents.

Cette méthode permet d'assurer une meilleur cristallinité de la coquille, en incorporant entre le cœur et la couche finale de la coque en ZnS, des matériaux ayant un paramètre de maille intermédiaire entre ceux du CdSe et du ZnS, comme par exemple le CdS ou un alliage de (Cd/Zn)S. On parle alors de QDs de type multicoques.

1.4 Caractérisation des QDs.

1.4.1 Caractérisations optiques.

Toutes les solutions de QDs (cœurs et cœurs/coques) sont caractérisées par un spectre d'absorption UV/visible (voir Figure 1.9) et un spectre d'émission de fluorescence (voir Figure 1.10). Ces spectres permettent de remonter à la taille moyenne du cœur^[2] ainsi que la concentration^{[30][31]} de QDs en solution. Ces formules se basent l'une sur la densité optique de la solution à 350nm, l'autre sur la densité optique de la solution, au premier pic excitonique, pour calculer la concentration d'une solution de cœur en régime dilué. Ces formules se basent aussi sur la taille des nano-cristaux déterminée avec le spectre d'émission^[2].

Ils sont réalisés sur un spectrophotomètre cary (modèle, 5E UV-Visible-IR) pour l'absorption, et sur un spectrophotomètre de fluorescence (Jobin Yvon ; modèle FluoroMax-3) pour l'émission. Les solutions de cœur/multicoques sont quand à elles caractérisées en plus avec un spectre d'excitation réalisé avec le même spectromètre de fluorescence.

Les concentrations pour les solutions de cœurs pyrophoriques se basent sur la formule empirique déterminée par Leatherdal^[30] avec a le rayon des QDs, déterminé aussi par des formules expérimentales^[2]:

$$\epsilon_l = \frac{DO}{c \times l} \quad \epsilon_l = (1.438 \times 10^{26}) \times a^3 \quad \text{avec} \quad \epsilon_l \text{ en Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Pour les cœurs issus des synthèses par voies ioniques, nous avons la formule déterminée par Peng, (de manière expérimentale)^[31]:

$$D = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + (41.57)$$
$$\epsilon_l = 5857 \times D^{2.65} = \frac{DO}{c \times l}$$

Où D est représenté le diamètre moyen des QDs dans la solution (déterminé avec le spectre d'émission), C la concentration de la solution (en mol/L), l la longueur de la cuve, λ la

³⁰ Leatherdale, C. A.; Woo, W.K.; Mikulec, F. V.; Bawendi M. G., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7619.

³¹ Yu, W. W.; Qu, L. H.; Guo, W. Z.; Peng, X. G., *Chem. Mat.*, **2003**, *15*, 2854.

longueur d'onde du pic excitonique (voir Figure 1.9) en absorption et *DO* la densité optique de la solution au pic excitonique.

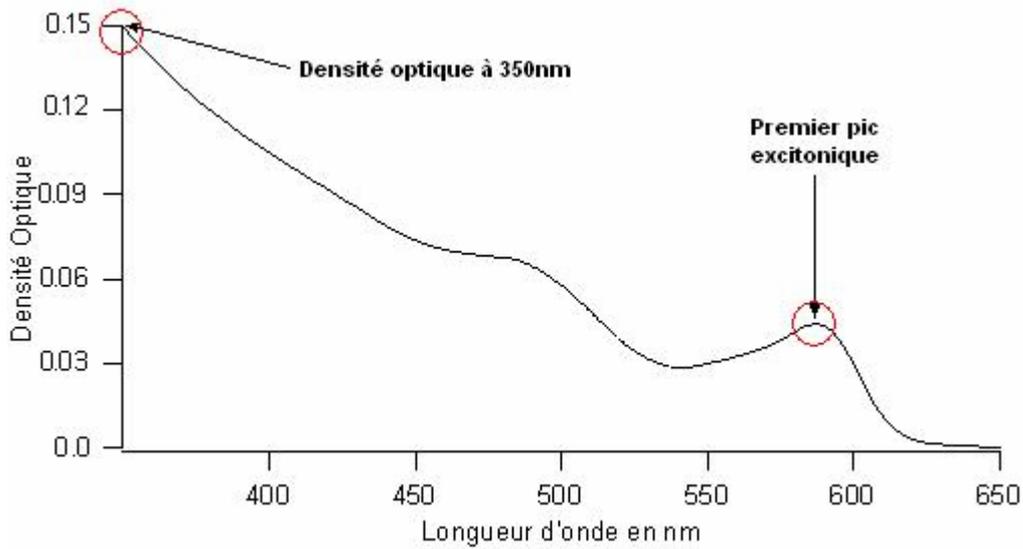


Figure 1.9 Spectre d'absorption. Mesure des DOs.

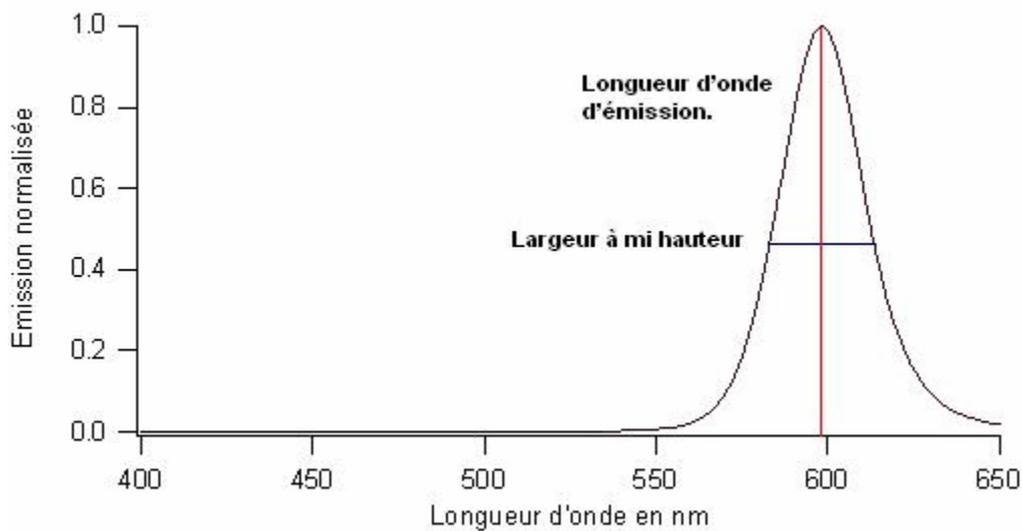


Figure 1.10 Spectre d'émission.

La largeur à mi hauteur du spectre d'émission permet de remonter à la monodispersité en taille de la solution de nanocristaux.

Pour les solutions de cœurs/coques, nous réalisons en plus un spectre d'excitation. Les spectres d'excitation, sur les solutions de multicoques permettent de déterminer si les croissances des couches de ZnS ou de CdS sur les cœurs sont effectives ou non.

Pour cela, on fixe la longueur d'onde d'observation sur le pic de fluorescence et on balaye l'excitation (entre 300 et 700 nm). Cette mesure permet ainsi de ne sonder que la population de nanoparticules émettant à la longueur d'onde d'observation. On obtient ainsi un spectre très proche du spectre d'absorption mais mieux résolu (celui-ci exhibe des pics excitoniques plus marqués).

La section efficace des QDs multicoques étant différente de celle des cœurs, (en raison de la présence des matériaux de la coque). Entre chaque injection, si l'on observe une augmentation de l'absorption aux basses longueurs d'onde sur les spectres d'excitation, nous pouvons conclure que nous déposons bien les différents matériaux.

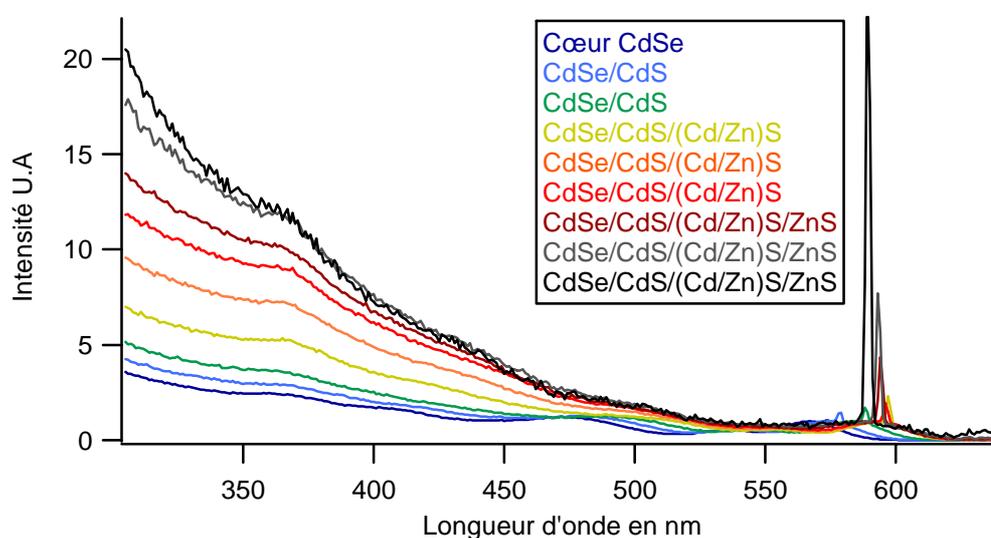


Figure 1.11 Spectres d'excitation entre chaque injection lors d'une synthèse de multicoques.

1.4.2 Caractérisation par MET.

Une caractérisation des échantillons dilués de cœurs et cœur/coques est réalisée sur un microscope MET. Nous utilisons, un modèle JEOL 2010F avec une accélération de 200kV (grossissement maximum x600 000) pour obtenir des images haute résolution des nanocristaux. Pour une vue d'ensemble, nous avons aussi utilisé un modèle JEOL 100CX avec une accélération de 80kV (grossissement maximum x100 000). Pour chaque échantillon, 10 μ L d'une solution diluée dans l'hexane de QDs à analyser sont placés sur une grille de carbone, puis transférés dans le microscope.

Ces observations permettent alors de déterminer la taille et la forme des nanocristaux synthétisés, ce qui permet de corréler les mesures de taille effectuées avec les spectres d'émission, qui sont basées sur les tailles mesurées par Bawendi^[2] et Mikulec^[21] et Peng^[23].

Les Figure 1.12 et Figure 1.13 permettent de visualiser la forme et la dispersion en taille de cœurs et de cœurs/coques par exemple.

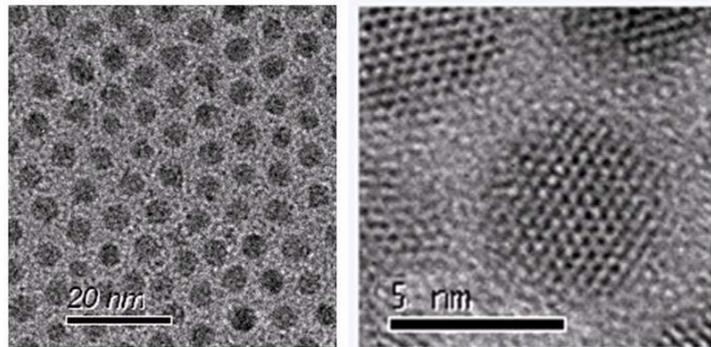


Figure 1.12 Image TEM de cœurs pyrophoriques.

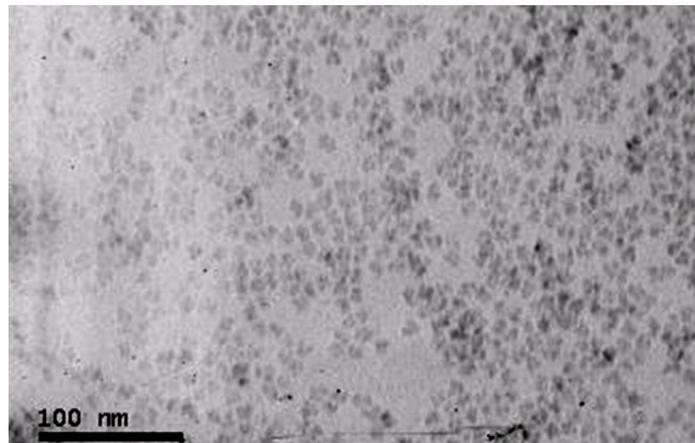


Figure 1.13 Image TEM de multicoques.

1.4.3 Caractérisation par diffraction X.

La structure cristalline des cœurs de QDs est aussi accessible en réalisant un diagramme de poudre d'une solution de QDs. Nous avons utilisé un diffractomètre de rayons X automatique Philips, avec la radiation de la raie $K\alpha$ du cuivre et deux fentes de 1° .

Les échantillons sont préparés en dispersant les nanocristaux dans du chloroforme, en les déposant sur un wafer de silicium et en laissant sécher. Une couche relativement épaisse est nécessaire pour avoir assez de signal.

Le principal problème rencontré est inhérent à la taille des nanocristaux et donc à la taille des domaines cristallins. En effet, selon la formule de Scherrer :

$$\Delta(2\theta) = \frac{0.91\lambda}{R \cos(\theta)}$$

(Avec λ la longueur d'onde de la source et R le rayon des particules (monocristallines) supposées sphériques) la largeur des pics augmente quand la taille des domaines cristallins décroît. Aux échelles d'un QD (quelques nm), les diagrammes de poudres obtenus deviennent alors très difficiles à interpréter.

On peut cependant arriver à visualiser dans quelques cas, si la structure des cœurs synthétisés est de type wurtzite ou Zinc Blende.

1.4.4 Rendement quantique.

Il correspond au nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés. Les calculs sont toujours réalisés par rapport à une référence de rendement quantique connu (fluorophore organique), selon la formule suivante :

$$\Phi_X = \Phi_{ST} \left(\frac{Grad_X}{Grad_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

Où ST et X désignent la référence et l'échantillon respectivement, Φ le rendement quantique de fluorescence, $Grad$ le coefficient directeur de la droite intégrale de la fluorescence fonction de l'absorbance et η l'indice de réfraction du solvant. Ce sont des mesures assez lourdes à réaliser, nécessitant plusieurs mesures à des dilutions différentes de l'échantillon et de la référence.

1.4.5 Photoblanchiment.

Nous pouvons mesurer le photoblanchiment d'échantillons de QDs. Les mesures de photoblanchiment sont réalisées selon le protocole suivant :

Une solution de dots fortement diluée dans l'hexane est étalée sur une lamelle de verre et séchée à l'air libre. La concentration est ajustée pour obtenir un dépôt de nanoparticules isolées sur la lame. Celle-ci est alors placée sous l'objectif d'un microscope à fluorescence, sous grossissement maximal. On est alors capable d'observer les dots isolés, caractéristiques par leur clignotement.

Une caméra et le logiciel associé (Metamorph) permettent alors d'acquérir en fonction du temps l'intensité lumineuse moyenne d'une région de la lamelle. On règle la source d'excitation sur son intensité maximale, ce qui permet d'accélérer le photoblanchiment et de s'assurer des expériences reproductibles. On utilise un objectif à goutte d'huile x100, la puissance d'excitation est de $20\text{W}/\text{cm}^2$. Les données obtenues sont traitées en définissant le zéro comme le fond mesuré par la camera en absence d'excitation, puis normalisées par l'intensité initiale mesurée ($I(t)/I_{(t=0)}$) sur la zone.

Le photoblanchiment est un phénomène irréversible, qui permet de caractériser l'efficacité de la passivation réalisée.

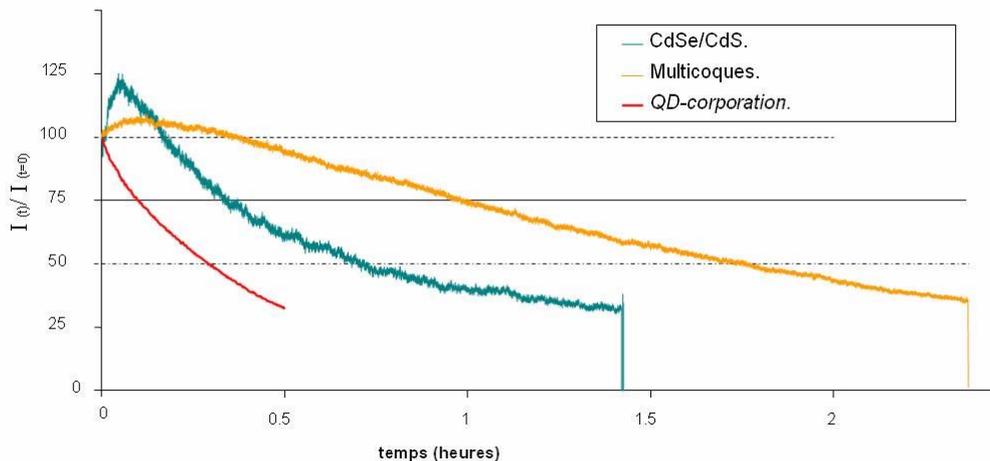


Figure 1.14 Comparaison du photoblanchiment de plusieurs QDs de nature différentes.

1.5 Utilisation des QDs.

L'utilisation de QDs présenterait donc de part leurs propriétés optiques une alternative aux marqueurs classique pour le marquage en biologie.

Tout d'abord les QDs présentent un fort rendement quantique et une très bonne résistance au photoblanchiment^[32]. Ces qualités leurs permettent de donner des résultats au niveau optique supérieurs à l'utilisation de fluorophores classiques en quantités comparables (fluorescéine, rhodamine, GFP-green fluorescent protein ...).

Cependant, la chaîne externe des ligands détermine la réactivité chimique des nanocristaux ainsi que leur solubilité. Ainsi, les ligands hydrophobes issus des synthèses en milieu organique, n'ont pas de fonctions chimiques permettant le greffage des nanocristaux à d'autres nano-objets (molécules, biomolécules, polymères...).

Les QDs ne peuvent donc pas être utilisés directement en milieu aqueux et ne présentent aucun ciblage spécifique. Il est donc nécessaire de modifier la couche de ligands pour obtenir la fonctionnalité chimique adaptée à l'application envisagée. Un exemple important consiste à rendre hydrophiles les nanocristaux hydrophobes pour des applications de marquage fluorescent en biologie. Plusieurs approches de fonctionnalisation sont actuellement développées.

Ainsi, nous avons pu voir les premières applications des QDs en tant que marqueurs biologiques en 1998^{[33][34]}, puis poursuivies avec de nouvelles méthodes^[3].

Dans les applications citées, les nanocristaux utilisés dans les exemples précédents sont à base de cadmium, un métal lourd, et la question se pose de leur toxicité. Une étude récente a ainsi montré sur un modèle cellulaire donné qu'il n'y a pas de toxicité si l'enrobage du nanocristal est suffisamment « robuste » vis-à-vis du milieu ambiant pour éviter le re-largage d'ions Cd²⁺^[35].

³² Guo, W. ;Li, J.J. ;Wang, Y.A. ;Peng, X., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3125.

³³ Chan, W. C. W.; Nie, S. M., *Science*, **1998**, *281*, 2016.

³⁴ Bruchez, M. ; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P., *Science*, **1998**, *281*, 2013.

³⁵ Derfus, A. M.; Chan, W. C. W.; Bhatia, S. N., *Nano. Lett.*, **2004**, *4*, 11.

Un point crucial est cependant nécessaire à chacune de ces applications. Maîtriser la chimie de surface des QDs. Pour cela la fonctionnalisation de la surface des QDs est indispensable afin d'assurer un greffage spécifique ou une solubilité maximum dans la matrice employée pour encapsuler les QDs. Actuellement, des *start-ups* commercialisent déjà des nanocristaux fonctionnalisés avec des fonctions réactives ($-COOH$, $-NH_2$), pour un greffage « à façon » ou déjà greffés à des biomolécules (biotine, protéines, anticorps). Cependant, les recherches sur la fonctionnalisation des QDs continuent.

1.6 Problématique du travail de recherche. Encapsulation de QDs dans des latex de polystyrène.

1.6.1 Encapsulation de QDs. Etat de l'art.

Une autre application possible des QDs est la création de particules possédant un « code-barres optique » dont le principe a été exposé par Nie.^[36]

Il consiste à mélanger plusieurs populations de QDs (émettant à des longueurs d'ondes différentes), dans des proportions relatives quantifiées au sein d'une même particule (une bille colloïdale de polystyrène par exemple). La particule émet alors un spectre de fluorescence qui permet de remonter aux quantités relatives de chaque population de QDs au sein de la particule. Nie a montré qu'avec 6 « couleurs » de QDs différentes, et en ayant une finesse de détection de l'intensité de fluorescence de chaque population permettant de discrétiser 10 niveaux, on obtient la possibilité théorique de produire 10^6 codes. La production de tels codes permet alors de mettre en place une méthode de détection multiplexée de biomolécules.

Ce travail de thèse a été consacré à l'obtention d'un code-barres optique. Pour ce faire, nous voulions mettre en place, un procédé qui soit robuste, et facilement transposable à une échelle de production plus vaste ou plus rapide. Il existe actuellement trois processus qui permettent d'associer les QDs avec la particule code-barres :

- La première consiste à faire diffuser les QDs dans des billes de polystyrène qui ont été préalablement gonflées^{[36] [37] [38] [39]}, puis à contracter ces billes pour piéger les QDs dans la matrice de polymère. Dans ce cas là, les QDs peuvent être utilisés sans modification particulière. Cependant, en raison de différences de pénétration des QDs à l'intérieur de chaque bille, ce marquage n'est pas uniforme d'une bille à l'autre.

³⁶ Han, M.Y.; Gao, X.H.; Su, J.Z.; Nie, S., *Nat. Biotech.*, **2001**, *19*, 631.

³⁷ Gao, X. H. ;Cui, Y. Y. ;Levenson, R. M. ;Chung, L. W. K. ;Nie, S. M., *Nat. Biotech.*, **2004**, *22*, 969.

³⁸ Stsiapura, V. ;Sukhanova, A. ; Artemyev, M. ;Pluot, M. ; Cohen, J.H.M.; Baranov, A.V.; Oleinikov, V.; Nabiev, I., *Anal. Biochem.* **2004**, *334*, 257.

³⁹ Bradley, M.; Bruno, N.; Vincent, B., *Langmuir*, **2005**, *21*, 2750.

- La seconde méthode consiste à attacher de manière forte les QDs à la surface de nanoparticules (par un processus covalent ou électrostatique).^{[40] [41] [42] [43]} Les dépôts de QDs en surface des nanoparticules (polymère, silice), nécessitent une étape ultérieure afin d'assurer une stabilité dans le temps à la macrostructure construite. Si cette étape n'est pas envisagée, une dégradation de la surface peut entraîner la libération de QDs dans le milieu d'étude. De plus, les QDs employés pour réaliser ces dépôts, sont solubles dans l'eau. Des techniques classiques d'échange de ligands^{[21][44][45]} permettent de rendre ces QDs hydrophiles, afin de pouvoir les déposer. Cependant, ces échanges de ligands entraînent une légère diminution de la stabilité des QDs face à la photo-oxydation.
- La troisième alternative consiste à encapsuler des QDs directement dans des billes de polymère lors de leur formation. Cette méthode permet d'obtenir des latex de polymère, qui sont alors formés soit par des processus d'émulsion classiques^{[46][47][48]}, soit en utilisant des ligands polymérisable en surface des QDs, le monomère polymérise directement à la surface des QDs^{[49][50]} pour piéger les QDs dans le polymère, soit par un processus de mini-émulsion^[51].

⁴⁰ Graf, C.; Dembski, S.; Hofmann A.; Ruhl, E., *Langmuir*, **2006**, *22*, 5604.

⁴¹ Zhang, S.C.; Chen, J.; Li, X.G., *Nanotechnology*, **2004**, *15*, 477.

⁴² Gaponik, N. ; Radtchenko, I. L. ; Sukhorukov, G. B. ; Rogach, A. L., *Langmuir*, **2005**, *20*, 1449.

⁴³ Yang, P.; Li, C.L., Murase, N., *Langmuir*, **2005**, *21*, 8913.

⁴⁴ Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12142.

⁴⁵ Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Green, T. M.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Bawendi, M. G., *Phys. Stat. Sol. B, Basic Res.*, **2001**, *224*, 277.

⁴⁶ Yang, X.T. ; Zhang, Y., *Langmuir*, **2004**, *20*, 6071.

⁴⁷ Sherman, R.L. ; Ford, W.T., *Langmuir*, **2005**, *21*, 5218.

⁴⁸ Sheng, W.C. ; Kim, S. ; Lee, J. ; Kim, S.W. ; Jensen, K.; Bawendi, M.G., *Langmuir*, **2006**, *22*, 3782.

⁴⁹ O'Brien, P. ; Cummins, S. S. ; Darcy, D. ; Dearden, A. ; Masala, O. ; Pickett, N. L. ; Ryley, S. ; Sutherland, A. J., *Chem. Com.*, **2003**, *20*, 2532.

⁵⁰ Li, Y. ; Liu, E.C.Y. ; Pickett, N. ; Skabara, P.J. ; Cummins, S.S. ; Ryley, S. ; Sutherland, A.J. ; O'Brien, P., *J. Matter. Chem.*, **2005**, *15*, 1238.

⁵¹ Esteves, A.C.C. ; Barros-Timmons, A.M.V. ; Monteiro, T. ; Trindade, T., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2005**, *5*, 766.

1.6.2 Approche choisie. Motivations.

Dans l'optique de développer un code barre optique avec les QDs, il faut que nous réussissions à mélanger plusieurs populations de QDs avec des proportions relatives différentes au sein d'une même entité. Nous privilégions donc une approche semblable à la troisième proposition, à savoir encapsuler directement les QDs dans la matrice de polymère lors de la formation du latex. Les QDs seront directement ajoutés au mélange de styrène qui va former l'émulsion. En effet, de cette façon, nous pouvons envisager d'encapsuler un plus grand nombre de QDs par particules. Pour une particule de rayon R_p , nous gagnons un facteur R_p/R_{QD} pour une encapsulation en volume par rapport à une encapsulation surfacique (en considérant qu'une couche de QDs est déposée de manière uniforme).

Nous avons choisi d'utiliser une matrice de polystyrène pour réaliser ces particules « code-barres ». En effet, en vue d'une application de ces particules en tant que marqueur biologique, les particules devront alors présenter une fonctionnalisation qui permettra de cibler le matériel biologique précis. La synthèse du polystyrène sous différentes formes étant extrêmement bien développée depuis plus de 40 ans, il est maintenant possible de contrôler la chimie de surface des latex en utilisant un surfactant spécifique. Ainsi, il sera alors possible de greffer des fonctions intermédiaires en surface des particules de latex pour réaliser un couplage entre ces particules et un brin d'ADN par exemple.

La taille des QDs étant de l'ordre du nanomètre, les particules « code barre » doivent donc avoir une taille de l'ordre de 100nm ou plus afin de réaliser un mélange suffisamment important pour assurer un effet de moyenne sur la fluorescence des QDs.

Pour une taille donnée, si les particules de latex contiennent trop peu de QDs, nous verrons alors un effet de clignotement sur la fluorescence des populations les plus faibles en QDs à l'intérieur du « code-barres ». A l'inverse, pour la même taille des billes de latex, si les particules contiennent trop de QDs, il se peut que les billes de latex soient fragilisées et donc se détruisent avec le temps, en raison d'une détérioration mécanique des particules de latex, ce qui entraînerait la libération des QDs dans la solution aqueuse.

1.6.3 Limitations des Micro-émulsions.

La formation de latex de polymère est un processus courant développé depuis plus de 40 ans. Ici, la polymérisation radicalaire en micro-émulsion est effectuée en présence d'un monomère hydrophobe (le styrène) dispersé dans de l'eau. Le mélange entre le monomère et l'eau est possible seulement sous agitation et en présence d'un tensioactif (par exemple le dodecylsulfate de sodium); ce dernier forme des micelles qui stabilisent le styrène dans l'eau créant ainsi des réservoirs à styrène. Un amorceur thermique ou photosensible va ensuite activer la polymérisation ; il va réagir avec le styrène restant en solution dans l'eau pour former un radical.

Le radical formé étant hydrophobe, il va alors pénétrer dans les micelles où s'effectue la polymérisation^{[52][53]}, les micelles ainsi activées sont appelées particules. Dans notre mélange, à l'instant t, nous avons, des micelles, des particules et de grosses gouttes remplies de monomères. Au cours de la polymérisation, les monomères présents dans les gouttes vont migrer vers les particules pour les alimenter.

Ce type de polymérisation est très avantageux au niveau de la formation du polymère, pour plusieurs raisons :

- la polymérisation se fait dans l'eau
- nous travaillons en milieu dispersé, ce qui permet un bon contrôle de la température.
- le fait d'avoir de petites gouttes nous préserve de l'effet gel.

La polymérisation est rapide, ce qui permet d'atteindre de hautes conversions en des temps limités.

Cependant, la polymérisation en émulsion requiert la possibilité de diffusion moléculaire dans l'eau de toutes les espèces constitutives des particules et donc une solubilité minimale. Donc en utilisant un processus de micro-émulsion, lors de la diffusion des monomères des gouttes aux particules, lorsque nous encapsulerons des QDs, ceux ci présents avec les monomères se retrouveront en contact avec l'eau, et en raison de leur forte hydrophobicité, vont former des agrégats de QDs qui ne pourront plus être encapsulé.

⁵²Caris, C. H. M. ; Vanelven, L. P. M. ; Vanherk, A. M. ; German, A. L., *Polym. J.* ,**1989**, 21, 133.

⁵³ Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M., *Macromol.*, **1999**, 32, 5222.

1.6.4 Mini-émulsion : principe.

Afin d'éviter l'étape de migration via la phase aqueuse, nous utilisons une polymérisation en mini émulsion, processus qui a largement été employé par Landfester^[53] ^[54] ^[55] et El-Aasser^[56]^[57] pour former des latex de polymère monodisperse, et aussi encapsuler des particules inorganiques dans ces latex.

Ceci implique que l'amorçage de la réaction de polymérisation doit se faire dans les gouttelettes. Avec le concept des nano réacteurs où l'ensemble des composants pour la formation des nanoparticules est présent au sein de la gouttelette, on peut tirer profit d'un contrôle thermodynamique potentiel pour la réalisation des nanoparticules de latex. De cette façon, les gouttes de polymère obtenues ont alors une taille proche de celle des gouttes de monomères avant polymérisation^[55].

La polymérisation dans de tels nano-réacteurs devrait alors avoir lieu de manière similaire dans chaque nano-réacteurs. La synthèse du latex est alors considérée, comme un ensemble de réactions indépendantes qui ont lieu dans environ 10^{18} - 10^{20} nano compartiments par litre, qui sont séparés entre eux par une phase continue.

La synthèse et la polymérisation d'une mini-émulsion sont illustrées par la Figure 1.15. Dans la première étape du processus de mini-émulsion, de petites gouttelettes stables de 30 à 500 nanomètre sont formées en cisillant un système contenant la phase dispersée (monomère du futur polymère), la phase continue (aqueuse), un agent tensioactif et un agent de pression osmotique. Dans une deuxième étape, ces gouttelettes sont polymérisées pour obtenir des particules solides semblables aux gouttelettes de monomère. Les gouttelettes sont de plus suffisamment petites pour que le système obtenu puisse tirer tous les bénéfices de systèmes conventionnels pendant la polymérisation, à savoir, un taux élevé de polymérisation et un poids moléculaire du polymère résultant important.

⁵⁴ Bechthold, N.; Tiarks, F.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M., *Macromol. Symp.*, **2000**, *151*, 549.

⁵⁵ Landfester, K., *Macromol. Rapid. Commun.*, **2001**, *22*, 896.

⁵⁶ Miller, C. M.; Sudol, E. D.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1995**, *33*, 1391.

⁵⁷ Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 4419-4431-4441.

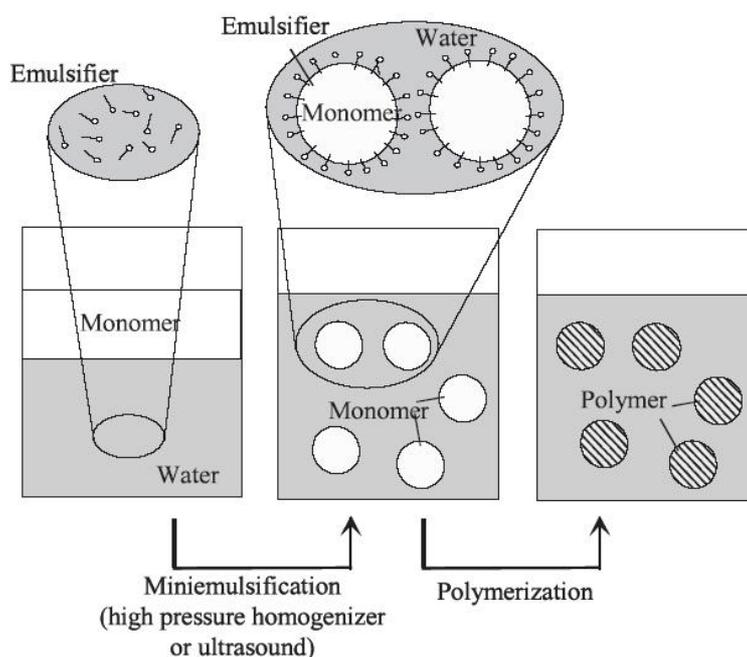


Figure 1.15 Principe de la mini-émulsion. (Image tirée de la référence^[55])

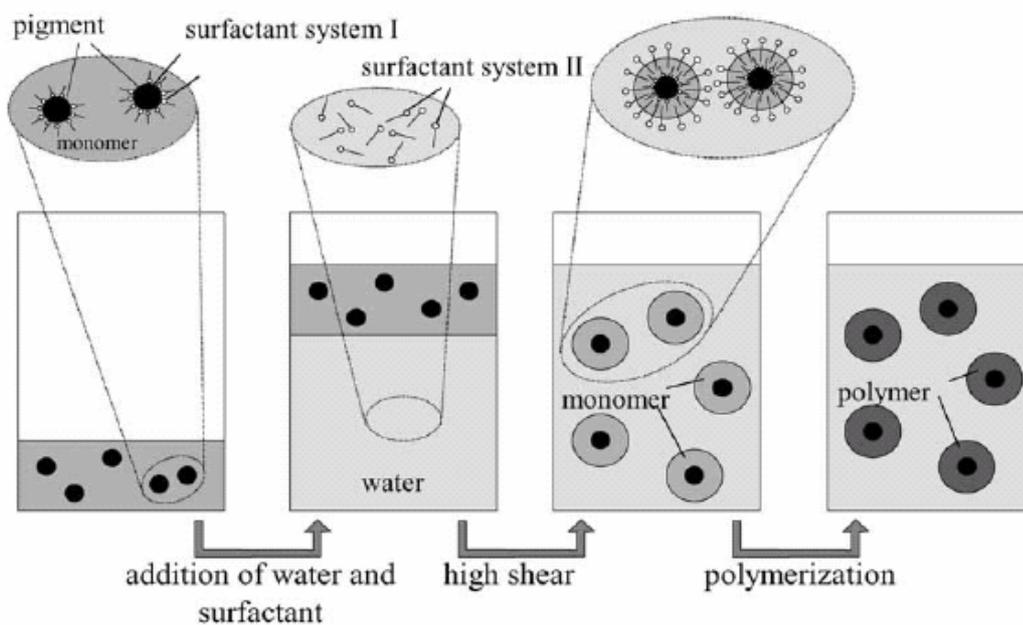


Figure 1.16 Principe de l'encapsulation de nanoparticules en mini-émulsion. (Image tirée de la référence^[55])

De plus, la solubilité limitée du monomère dans la phase aqueuse permet d'encapsuler facilement des composants très hydrophobes où même des solides de taille sub-micrométrique

dans les nano réacteurs. C'est ce qui a poussé Landfester^{[53][58][59]}, El-Aasser^[57] et d'autres groupes^[60] à réaliser de telles encapsulations en mini-émulsion.

La polymérisation de mini-émulsion permet alors d'emprisonner les matériaux insolubles dans l'eau tels que des résines (Figure 1.16). Le processus de formation des gouttelettes permet aussi de contrôler le nombre et le rayon des particules de latex formées avec le processus de mini émulsion. Ainsi, c'est par ce procédé que nous avons essayé d'encapsuler de manière homogène des QDs dans des matrices polymères afin, de réaliser des « code-barres optiques » dont le principe a été développé par Nie^[36] sur des billes de taille micrométriques.

L'émulsion de monomère dans l'eau est très fortement cisailée dans une étape préliminaire à la polymérisation afin de réduire la taille des gouttes à quelques centaines ou quelques dizaines de nanomètres^[55]. Cette étape préliminaire est la sonication.

Toutes les espèces introduites avec le monomère, pour peu, qu'elles soient bien solubilisées dans le monomère, sont ainsi réparties de manière homogène dans la phase dispersée. La polymérisation peut alors se dérouler dans chaque goutte de manière indépendante sans échange de matière entre elles.

Au final, chaque goutte devient une particule de polymère dont la taille dépend de la concentration en tensioactif et de l'énergie mécanique initialement fournie lors de la sonication, et constitue son propre réacteur de polymérisation.

Un autre avantage de la polymérisation d'une mini-émulsion par rapport à la polymérisation de micro-émulsions, est que la présence d'un agent hydrophobe (co-solvant) permet d'avoir une émulsion de monomère ayant une monodispersité des particules très importante et qui augmente lentement avec le temps^{[61][62]}.

La présence d'un composé très hydrophobe, en petite quantité lors de la formation de la mini-émulsion va permettre de limiter la solubilité du monomère dans l'eau. De ce fait, la

⁵⁸ Tiarks, F. ; Landfester, K.; Anonietti, M., *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 51.

⁵⁹ Landfester, K.; Ramirez, L. P., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, 15, S1345.

⁶⁰ Csetneki, I.; Faix, M. K.; Szilagyi, A.; Kovacs, A. L.; Nemeth, Z.; Zrinyi, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2004**, 42, 4802.

⁶¹ Choi, Y. T.; El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D.; Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1985**, 23, 2973.

⁶² Delgado, J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1986**, 24, 861.

taille des billes de monomères variera plus lentement par rapport à une mini-émulsion ne contenant pas d'agent hydrophobe.

L'ensemble de ce travail de recherche a consisté à essayer d'encapsuler des QDs dans des billes de polystyrène par un processus de mini-émulsion. La seule façon de caractériser la dispersion des QDs dans les billes a été d'utiliser la microscopie électronique. Dans l'optique de réaliser un « code-barres optique », il est nécessaire, d'obtenir une répartition statistique des QDs dans les billes. C'est à dire pour un nombre N_1 de QDs encapsulés dans N_2 billes de polystyrène, nous devons obtenir en moyenne, N_1/N_2 QDs par billes avec un écart type qui suit une loi en $\sqrt{N_1 / N_2}$. En effet, cette approche d'encapsulation, n'a jamais été réalisée de façon satisfaisante.

Bawendi^[48], a bien réussi à obtenir une dispersion de QDs dans des billes de polystyrène, mais sans utiliser un processus de mini-émulsion. De plus le taux de chargement de QDs par bille est extrêmement limité, sinon on observe une agglomération des QDs au sein des billes. Une caractéristique de la dispersion homogène, est alors de pouvoir visualiser les individuellement chaque QDs au sein d'une bille en MET. Cette dispersion homogène n'a pas été réalisée par le groupe de Trindade^[51].

Nous verrons qu'il est indispensable de contrôler la chimie de surface des QDs pour compatibiliser les QDs avec le polystyrène.

Comme nous l'avons précisé antérieurement, la quantité de QDs utilisés étant tellement importante, nous avons du synthétiser les QDs que nous utiliserions. Grâce à cela, nous pouvons connaître plus précisément les caractéristiques des QDs employés.

1.7 Auto-assemblages de QDs avec des particules magnétiques

Enfin, dernièrement, nous nous sommes intéressés aux travaux de J.F Berret. Nous avons décidé de réaliser des auto-assemblages de QDs chargés dans l'eau avec des copolymères blocs chargés en nous inspirant de la méthode de J.F Berret^{[63][64][65][66]}, qui génère des auto-assemblages de particules magnétiques avec des copolymères blocs. Ces auto-assemblages reposent sur le principe de la complexation électrostatique entre un copolymère bloc chargé et les ligands de surface de la particule magnétique possédant une charge opposée. La stabilité colloïdale des agrégats de particules magnétiques est alors assurée par une couronne de polymère, les nanoparticules se trouvant alors au centre de la couronne de polymère. Les objets obtenus ont alors une taille très bien contrôlée suivant l'utilisation du polymère employé.

Dans le but de réaliser un nouveau matériau innovant, nous avons essayé de réaliser des auto-assemblages avec des QDs et des particules magnétiques. Ainsi nous obtiendrons un matériel à la fois fluorescent et magnétique. L'intérêt de développer une telle sonde est alors de pouvoir à la fois visualiser cette sonde sous microscope et de pouvoir la manipuler sous champ magnétique.

⁶³ Berret, J.F.; Hervé, P.; Aguerre-Chariol, O.; Oberdisse, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8111.

⁶⁴ Berret, J.F.; Vigolo, B.; Eng, R.; Hervé, P.; Grillo, I.; Yang, L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4922.

⁶⁵ Berret, J.F.; Yokota, K.; Morvan, M. *Soft materials* **2004** Vol. 2, Nos. 2&3, 71.

⁶⁶ Berret, J.F.; Schonbeck, N.; Gazeau, F.; El Kharrat, D.; Sandre, O.; Vacher, A.; Airiau, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1755.

1.8 Bibliographie.

- [1] Alivisatos, A. P. ; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13226.
- [2] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706.
- [3] Dubertret, B. ;Skourides, P. ;Norris, D. J. ;Noireaux, V. ;Brivanlou, A. H. ;Libchaber, A. ; *Science*, **2002**, *298*, 1759.
- [4] Klimov, V.I.;Mikhailovsky, A. A.;McBranch, D. W.;Leatherdale, C. A.;Bawendi, M. G., *Science*, **2000**, *290*, 314.
- [5] Chestnoy, N.;Harris, T. D.;Hull, R.; Brus, L. E., *J. Phys. Chem.*, **1986**,*90*, 2555.
- [6] Wang, Y.; Herron, N.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 525.
- [7] Brus, L.E., *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 4403.
- [8] Qu, L. H.;Peng, Z. A. ;Peng, X. G., *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 333.
- [9] Shimizu, K. T. ; Neuhauser, R. G. ;Leatherdale, C. A.; Empedocles, S. A. ;Woo, W. K. ;Bawendi, M. G., *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 5316.
- [10] Van Sark , W.G.J.H.M.; Frederix, P.L.T. ; Bol, A.A. ; Gerritsen, H. C.; Meijerink, A., *ChemPhysChem*, **2002**, *3*, 871.
- [11] Krauss, T. D. ;Brus, L. E., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*, 4840.
- [12] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-349.
- [13] Steigerwald, M. L. ;Alivisatos, A. P. ;Gibson, J. M. ;Harris, T. D. ;Kortan, R. ;Muller, A. J. ;Thayer, A. M. ;Duncan, T. M. ;Douglass, D. C. ;Brus, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3046.
- [14] Pileni, M.P. ;Zemb, T. ;Petit, C., *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *118*, 414.
- [15] Sooklal, K. ;Cullum, B.S. ; Angel, S.M. ; Murphy, C.J., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4551.
- [16] Quinlan, F.T. ;Kuther, J. ;Tremel, W. ;Knoll, W. ;Risbud, S. ;Stroeve, P., *Langmuir*, **2000**, *16*, 4049.
- [17] Gao, M. ;Kirstein, S. ;Mohwald, H. ; Rogach, A.L. ;Kornowski, A. ; Eychmuller, A. ;Weller, H., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8360.
- [18] Higginson, K.A. ;Kuno, M. ;Bonevich, J. ;Qadri, S.B. ;Yousuf, M. ; Mattoussi, H., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9982.

- [19] Harrison, M.T. ;Kershaw, S.V. ;Burt, M.G. ;Rogach, A.L. ;Kornowski, A. ;Eychmuller, A. ;Weller, H., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 295.
- [20] Lamer, V. K. ; Dinegar, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4847.
- [21] Mikulec, F. V. **1999**.Semiconductor Nanocrystal Colloids: Manganese Doped Cadmium Selenide, Core/Shell Composites for Biological Labelling, and Highly Fluorescent Cadmium Telluride; *Department of Chemistry, Massachusetts Insitute of Technology*.
- [22]Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 468.
- [23] Li, J. J. ;Wang, Y. A. ;Guo, W. Z. ;Keay, J. C. ;Mishima, T. D. ;Johnson, M. B. ;Peng, X. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12567.
- [24] Mekis, I. ; Talapin, D.V. ; Kornowski, A. ; Haase, M. ; Weller H., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 7454.
- [25] Talapin, D. V. ; Koeppe, R. ; Gotzinger, S. ; Kornowski, A. ; Lupton, J. M. ; Rogach, A. L. ; Benson, O. ; Feldmann, J. ; Weller, H., *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1677.
- [26] Reiss, P. ; Bleuse, J. ; Pron, A., *Nano Lett.*, **2002**, 2, 781.
- [27] Reiss, P. ; Carayon, S. ; Bleuse, J. ; Pron, A., *Synth. Met.*, **2003**. 139, 649.
- [28] Dabbousi, B. O. ; RodriguezViejo, J. ; Mikulec, F. V. ; Heine, J. R. ; Mattoussi, H. ; Ober, R. ; Jensen, K. F. ; Bawendi, M. G., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 9463.
- [29] Talapin, D. V. ; Rogach, A. L. ; Kornowski, A. ; Haase, M. ; Weller, H., *Nano Lett.*, **2001**, 1, 207.
- [30] Leatherdale, C. A.; Woo, W.K.; Mikulec, F. V.; Bawendi M. G., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7619.
- [31] Yu, W. W.; Qu, L. H.; Guo, W. Z.; Peng, X. G., *Chem. Mat.*, **2003**, 15, 2854.
- [32] Guo, W. ;Li, J.J. ;Wang, Y.A. ;Peng, X., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3125.
- [33] Chan, W. C. W.; Nie, S. M., *Science*, **1998**, 281, 2016.
- [34] Bruchez, M. ; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P., *Science*, **1998**, 281, 2013.
- [35] Derfus, A. M.; Chan, W. C. W.; Bhatia, S. N., *Nano. Lett.*, **2004**, 4, 11.
- [36] Han, M.Y.; Gao, X.H.; Su, J.Z.; Nie, S., *Nat. Biotech.*, **2001**, 19, 631.
- [37] Gao, X. H. ;Cui, Y. Y. ;Levenson, R. M. ;Chung, L. W. K. ;Nie, S. M., *Nat. Biotech.*, **2004**, 22, 969.

- [38] Stsiapura, V. ; Sukhanova, A. ; Artemyev, M. ; Pluot, M. ; Cohen, J.H.M.; Baranov, A.V.; Oleinikov, V.; Nabiev, I., *Anal. Biochem.* **2004**, *334*, 257.
- [39] Bradley, M.; Bruno, N.; Vincent, B., *Langmuir*, **2005**, *21*, 2750.
- [40] Graf, C.; Dembski, S.; Hofmann A.; Ruhl, E., *Langmuir*, **2006**, *22*, 5604.
- [41] Zhang, S.C.; Chen, J.; Li, X.G., *Nanotechnology*, **2004**, *15*, 477.
- [42] Gaponik, N. ; Radtchenko, I. L. ; Sukhorukov, G. B. ; Rogach, A. L., *Langmuir*, **2005**, *20*, 1449.
- [43] Yang, P.; Li, C.L., Murase, N., *Langmuir*, **2005**, *21*, 8913.
- [44] Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12142.
- [45] Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Green, T. M.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Bawendi, M. G., *Phys. Stat. Sol. B, Basic Res.*, **2001**, *224*, 277.
- [46] Yang, X.T. ; Zhang, Y., *Langmuir*, **2004**, *20*, 6071.
- [47] Sherman, R.L. ; Ford, W.T., *Langmuir*, **2005**, *21*, 5218.
- [48] Sheng, W.C. ; Kim, S. ; Lee, J. ; Kim, S.W. ; Jensen, K.; Bawendi, M.G., *Langmuir*, **2006**, *22*, 3782.
- [49] O'Brien, P. ; Cummins, S. S. ; Darcy, D. ; Dearden, A. ; Masala, O. ; Pickett, N. L. ; Ryley, S. ; Sutherland, A. J., *Chem. Com.*, **2003**, *20*, 2532.
- [50] Li, Y. ; Liu, E.C.Y. ; Pickett, N. ; Skabara, P.J. ; Cummins, S.S. ; Ryley, S. ; Sutherland, A.J. ; O'Brien, P., *J. Matter. Chem.*, **2005**, *15*, 1238.
- [51] Esteves, A.C.C. ; Barros-Timmons, A.M.V. ; Monteiro, T. ; Trindade, T., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2005**, *5*, 766.
- [52] Caris, C. H. M. ; Vanelven, L. P. M. ; Vanherk, A. M. ; German, A. L., *Polym. J.* ,**1989**, *21*, 133.
- [53] Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M., *Macromol.*, **1999**, *32*, 5222.
- [54] Bechthold, N.; Tiarks, F.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M., *Macromol. Symp.*, **2000**, *151*, 549.
- [55] Landfester, K., *Macromol. Rapid. Commun.*, **2001**, *22*, 896.
- [56] Miller, C. M.; Sudol, E. D.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1995**, *33*, 1391.

- [57] Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2000**, 38, 4419-4431-4441.
- [58] Tiarks, F. ; Landfester, K.; Anonietti, M., *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 51.
- [59] Landfester, K.; Ramirez, L. P., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, 15, S1345.
- [60] Csetneki, I.; Faix, M. K.; Szilagyi, A.; Kovacs, A. L.; Nemeth, Z.; Zrinyi, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2004**, 42, 4802.
- [61] Choi, Y. T.; El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D.; Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1985**, 23, 2973.
- [62] Delgado, J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., *J. Polym.Sci., Polym. Sci.*, **1986**, 24, 861.
- [63] Berret, J.F.; Hervé, P.; Aguerre-Chariol, O.; Oberdisse, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8111.
- [64] Berret, J.F.; Vigolo, B.; Eng, R.; Hervé, P.; Grillo, I.; Yang, L. *Macromolecules* **2004**, 37, 4922.
- [65] Berret, J.F.; Yokota, K.; Morvan, M. *Soft materials* **2004** Vol. 2, Nos. 2&3, 71.
- [66] Berret, J.F.; Schonbeck, N.; Gazeau, F.; El Kharrat, D.; Sandre, O.; Vacher, A.; Airiau, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1755.

2 Synthèse de QDs.

2.1 Mode opératoire des synthèses.

2.1.1 Matériel.

La manipulation et l'utilisation des précurseurs organométalliques servant à la synthèse pyrophorique des QDs, décrite par Bawendi^[2] est réalisée sous atmosphère inerte (Azote ou Argon), à l'aide d'une boîte à gants et des techniques classiques de rampe de Schlenk.

La Trioctylphosphine (TOP 99%), la Trioctylphosphine oxyde (TOPO 90%) et la Tributylphosphine (TBP 99%) ont été achetés chez Alfa Aesar et utilisées sans purification particulière.

Le Dimethyl-cadmium (CdMe_2 , 99%), le Diéthyl-zinc (Et_2Zn , 98%) et l'Hexaméthyl-disilathiane ($(\text{TMS})_2\text{S}$, 99%), (Produits très pyrophoriques, toxiques, facilement absorbables par la peau) sont achetés chez Fluka. Le CdMe_2 est filtré avec des filtres PTFE de $0.2\mu\text{m}$. Le Et_2Zn et le $(\text{TMS})_2\text{S}$, sont utilisés sans purification particulière.

La solution de Séléniure de Trioctylphosphine (TOPSe) à 1 Mol/L a été préparée en solubilisant 0.1 mol de granulés de Se (99.99%, 400 mesh, acheté chez Alfa Aesar) dans 100 mL de TOP. La solution de Séléniure de Tributylphosphine (TBPSe) à 1 Mol/L a été préparée en solubilisant 0.1 mol de granulés de Se dans 100 mL de TBP.

Le n-hexane, méthanol, éthanol, acétone et le butanol de qualité HPLC ont été achetés chez Carlo Erba. L'acide oléique (OA, 90%), et l'oxyde de zinc (ZnO , 99.9%), le soufre brut (S, 99.9%), l'hexadécylamine et l'Oleyamine (70%) sont achetés chez Fluka. L'oxyde de cadmium (CdO , 99.9%) et l'octadécène (ODE, 90%) sont achetés chez Sigma-Aldrich.

Les mélanges réactionnels avant injections sont soumis à un dégazage à l'aide d'une pompe à palettes, pendant 30 minutes, puis remis sous atmosphère inerte (N_2 ou Ar) afin de s'affranchir des traces d'oxygène et d'eau qui pourrait réagir avec les précurseurs (pyrophoriques ou ioniques).

2.1.2 Synthèse pyrophorique.

Les cœurs de CdSe sont synthétisés par voie pyrophorique d'après la méthode développée par Bawendi en 1993^[2].

Une synthèse typique se présente de la forme suivante : une injection de précurseurs dans une seringue est préparée en boîte à gants. La seringue contient 200 μ L de Me₂Cd, 4mL de TOPSe 1 Mol/L et 16mL de TOP. Ce mélange est alors injecté dans un ballon tri-col de 250mL, contenant 30g de TOPO sous atmosphère inerte et agitation magnétique, à une température de 360°C. Le mélange refroidit rapidement après l'injection jusqu'à environ 220°C. Lors de cette injection, des germes de nucléations sont formés. Dès que la température diminue, on cesse de former ces germes. Les QDs grossissent alors par le dépôt des précurseurs restant en solution.

2.1.3 Synthèses de CdSe par voie non pyrophorique.

Pour synthétiser ces cœurs, nous devons préparer les solutions de précurseurs. On réalise une solution d'oléate de cadmium (Cd@OA₂) à 0.5 Mol/L, en complexant 0.05 mol d'oxyde de cadmium dans 100mL d'Acide oléique. La complexation se fait à 220°C pendant 1 heure. La solution perd alors sa coloration brune pour devenir limpide et transparente. La solution est ensuite dégazée à 100°C sous vide pour enlever les traces d'oxygène et d'eau dissout dans la solution. Elle est ensuite remise sous atmosphère inerte et conservé dans un flacon scellé, où elle cristallise. Lors de son utilisation, elle sera chauffée pour redevenir liquide et dissoute dans un solvant non-coordinant pour pouvoir être injectée.

Le procédé de synthèse de cœur avec des précurseurs ioniques suit un mécanisme identique à celui utilisé pour une synthèse de cœur avec des précurseurs pyrophoriques. Nous avons donc une phase de nucléation, avec l'injection de précurseurs à haute température, puis une phase de croissance en chauffant le mélange réactionnel. Ces deux phases sont découplées et donnent des cœurs monodisperses.

Une synthèse typique se présente de la forme suivante : une injection de 4mL de TBPSe 1 Mol/L et 4mL d'ODE préparée dans une seringue de 10mL en boîte à gants. Ce mélange est alors injecté dans un ballon tri-col de 100mL contenant 5mL d'ODE, 3.75mL d'Oleyamine,

1g de TOPO et 0.75 mL de Cd@OA₂ à 280°C sous atmosphère inerte, vigoureusement agité. Le mélange refroidit rapidement après l'injection jusqu'à environ 220°C.

Pour faire grossir les cœurs de CdSe, on chauffe ensuite la solution après injection à une température de 250°C. La réaction de croissance est à nouveau suivie à l'aide des spectres d'absorption et d'émission des prélèvements effectués. La solution est ensuite refroidie à température ambiante lorsque les nanocristaux ont atteint la taille souhaitée.

Toutes les manipulations, peuvent alors s'effectuer à l'air libre. Les QDs sont récupérés par 3 précipitations successives dans un mélange éthanol/méthanol 50/50 qui permet d'éliminer le solvant et les excès d'acide oléique, d'Oleyamine et de TBP. On obtient alors une poudre qui est re-dispersée dans 10mL d'hexane. Les solutions obtenues ont alors une concentration de QDs en solution en moyenne égale à 90μmol/L.

2.1.4 Synthèse des coeurs/coques CdSe/ZnS par voie pyrophorique.

Nous utilisons des cœurs obtenus avec la synthèse par voie pyrophorique décrite précédemment, ayant un rayon compris entre 1.4 et 2.7 nm. Les précurseurs organométalliques de Dimethylcadmium et de TOPSe sont injectés à 360°C, ce qui forme initialement des petits nanocristaux (1.44nm de rayon), qui sont ensuite chauffés à 280°C pour obtenir des nanocristaux plus gros. Les cœurs de CdSe sont ensuite récupérés comme précédemment décrit sous forme de poudre après précipitation dans du méthanol puis re-dispersés dans de l'hexane.

Le diéthyl-zinc (Et₂Zn) et l'hexamethyldisilathiane ((TMS)₂S) sont employés comme précurseurs de Zn et de S. Les quantités de précurseurs de Zn et de S pour faire croître une couche de ZnS d'épaisseur souhaitée sur un échantillon de cœur de CdSe ont été déterminées comme suit :

- Le rayon moyen des coeurs de CdSe a été estimé à partir de la longueur d'onde d'émission maximale, avec une courbe de calibration calculée^{[2][21]}.

- La quantité de ZnS nécessaire pour former une coquille d'épaisseur désirée a été calculée sur la base du volume de coquille en faisant l'hypothèse d'un noyau et une coquille sphériques et tenant compte des paramètres de maille du CdSe et du ZnS.

- La quantité de QD introduite est calculée à partir de la concentration de la solution de cœur utilisée et du rayon moyen des coeurs. Cette concentration est déterminée à partir de la densité optique de la solution à 350nm mesurée avec le spectre d'absorption et du rayon des QDs déterminé par le spectre d'émission. Elle est calculée avec la formule de Leatherdale^[30].

$$\epsilon_l = \frac{DO}{c \times l} \quad \epsilon_l = (1.438 \times 10^{26}) \times a^3 \quad \text{avec} \quad \epsilon_l \text{ en Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Au final, l'épaisseur réelle de la coque de ZnS est généralement plus faible que l'épaisseur théorique calculée pour une quantité de précurseurs injectés donnée. Ceci est dû au fait que la réactivité des précurseurs n'est pas optimale, ce qui entraîne une perte de Zn et de S.

La quantité de coeurs souhaitée est préalablement dispersée dans 10g de TOPO et 1mL de TOP puis dégazée afin d'évaporer la solution d'hexane. Le mélange est alors chauffé à 140°C, puis on commence l'addition des précurseurs de Zn et S, avec une agitation vigoureuse dans le ballon.

Des quantités équimolaires de précurseurs sont dissoutes dans environ 5mL de TOP à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère inerte. La solution de précurseurs est alors chargée dans une seringue et transférée dans une ampoule de coulée isobare afin d'assurer une addition lente des précurseurs dans le mélange réactionnel contenant les coeurs. Le débit de l'addition est d'environ 1 goutte par seconde pendant environ 10 minutes.

A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est chauffé 30 minutes de plus à 140°C afin de faire un recuit pour éliminer les défauts dans la coque de ZnS. Le mélange est alors refroidit à 60°C. On ajoute 2mL de butanol pour éviter la cristallisation de la TOPO, puis les coeurs/coques sont précipités dans du méthanol afin d'enlever l'excès de solvant et de ligand. On obtient une poudre qui est re-dispersée dans 10mL d'hexane.

2.1.5 Synthèse des multicoques par voie SILAR.

Les précurseurs employés ici sont des précurseurs de zinc, cadmium et soufre, sous forme de complexes.

On réalise une solution d'oléate de cadmium (Cd@OA_2) à 0.5 Mol/L, en complexant 0.05 mol d'oxyde de cadmium dans 100mL d'Acide oléique. La complexation se fait à 220°C pendant 1 heure. La solution perd alors sa coloration brune pour devenir limpide et transparente. La solution est ensuite dégazée à 100°C sous vide pour enlever les traces d'oxygène et d'eau dissout dans la solution. Elle est ensuite remise sous atmosphère inerte et conservée dans un flacon scellé, où elle se solidifie. Lors de son utilisation, elle sera chauffée pour redevenir liquide et dissoute dans un solvant non-coordinant pour pouvoir être injectée.

Une solution d'oléate de zinc (Zn@OA_2) à 0.5 mol/L, est préparée de la même manière que celle d'oléate de cadmium. On chauffe 0.05mol d'oxyde de zinc dans 100mL d'acide oléique à 300°C pendant une heure. La solution est ensuite dégazée et stockée de la même manière que celle de Cd@OA_2 , sous forme solide.

On prépare aussi une solution de soufre dans de l'octadécène (S@ODE) à 0.1 Mol/L. 0.01mol de soufre sont dissout dans 100mL d'une solution d'octadécène, préalablement dégazée, à 100°C. Le soufre étant très volatil, un dégazage de la solution S@ODE lorsque le soufre est solubilisé, est impossible (perte de soufre).

Afin, d'augmenter la cristallinité de la coque, celle-ci est constituée de 2 monocouches de CdS, puis 3 monocouches de (Cd/Zn)S (50% de Cd et 50% de Zn pour les métaux), puis par 4 monocouches de ZnS. Ainsi, l'adaptation progressive du paramètre de maille, de part l'alternance des couches de CdS, (Cd/Zn)S et enfin, ZnS permet de réduire les défauts ponctuels dans la croissance de la coque. Dans le cas où chaque couche serait déposée de manière uniforme est où tous les précurseurs réagiraient, nous devrions obtenir une structure représentée sur la Figure 2.1. En réalité, il est plus probable, que la structure finale obtenue soit proche de celle représentée mais avec des défauts ponctuels et un gradient de matériaux lorsque l'on passe d'une couche à l'autre (de CdS à (Cd/Zn)S par exemple).

Le calcul de la quantité de précurseurs à injecter pour chaque monocouche est basé sur le volume de la monocouche à ajouter. On considère que les cœurs et le nanocrystal à chaque étape de croissance d'une monocouche reste sphérique.

On calcule le rayon des cœurs par la même méthode que celle employée pour les synthèses de coques par voie pyrophorique^{[2][21]}, c'est-à-dire en se basant sur la longueur d'onde d'émission maximale de la solution de nanocristal.

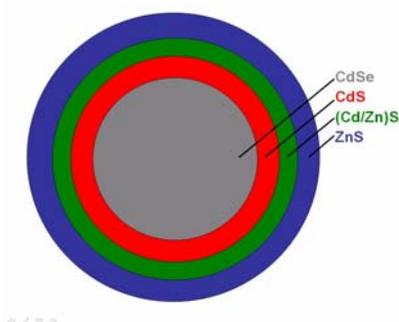


Figure 2.1 Structure théorique d'un QD multicouche synthétisé par voie SILAR.

La quantité de précurseur N_n en mol à ajouter est alors donnée par la formule suivante :

$$N_n = 2 \times N_{QD} \times \frac{4\pi}{3} \times \left(\frac{a}{R_n \times \sqrt{3}} \right)^2$$

$$R_{n+1} = R_n + \frac{c}{2} \quad \text{et} \quad R_1 = R_0 + \frac{c}{2}$$

Paramètre de maille	a (nm)	c (nm)
CdSe	0,43	0,701
CdS	0,416	0,68
(Cd/Zn)S (50/50) Wurtzite	0,399	0,66
ZnS	0,382	0,626

N_{QD} est le nombre de mole de QD mis dans le ballon. R_0 est le rayon du cœur calculé avec la longueur d'onde maximale d'émission. R_n est le rayon de la particule après l'ajout de n couches, a et c son les paramètres de maille des matériaux utilisés donnée dans le tableau ci-dessus.

La quantité de QD introduite est calculée à partir de la concentration de la solution de cœurs utilisée. Cette concentration est déterminée à partir de la densité optique de la solution au premier pic excitonique. Nous avons alors la formule déterminée par Peng^[31]:

$$D = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + (41.57)$$

$$\varepsilon_l = 5857 \times D^{2.65} = \frac{DO}{c \times l}$$

Où D est représenté le diamètre moyen des QDs dans la solution, C la concentration de la solution (en mol/L), l la longueur de la cuve, λ la longueur d'onde du pic excitonique en absorption et DO la densité optique de la solution au pic excitonique.

Afin, de faciliter l'injection des précurseurs, des solutions à 0.1Mol/L sont produites en diluant 10mL de la solution de métal complexés à 0.5Mol/L dans 40mL d'octadécène.

La solution de précurseur de (Cd/Zn) (50%,50%) à 0.1 Mol/L est préparée en diluant 5mL des solutions de Cd@OA₂ 0.1 Mol/L et Zn@OA₂ 0.1 Mol/L dans 40mL d'octadécène.

Nous utilisons des cœurs obtenus avec la synthèse par voie ionique décrite précédemment, ayant un rayon compris entre 1.8 et 2.2 nm. On place dans un ballon tri col de 100mL, une solution de cœur avec 9mL d'octadécène et 6mL d'oleyamine comme solvant. Le mélange réactionnel, est alors dégazé sous vide à 90°C pendant 30 minutes pour éliminer les traces d'oxygène et d'eau et pour évaporer l'hexane de la solution de cœur. On chauffe alors le mélange réactionnel à 230°C et on injecte la solution de Cd@OA₂ pour faire croître la première monocouche de cadmium. On attend 20 minutes puis on réalise alors l'injection de la solution de S@ODE. On continue de la sorte les injections des précurseurs en alternant métal complexé et soufre. On considère qu'au bout de 10 minutes après chaque injection les précurseurs injectés ont réagit. On attend 10 minutes de plus entre chaque injection, dès que l'on change la nature du métal (de Cd à Cd/Zn, puis à Zn). Les injections de (Cd/Zn) @OA₂ et de Zn@OA₂ sont effectuées à 260°C.

Une fois les injections terminées, la solution est refroidie à température ambiante. Les QDs sont récupérés par des séries de précipitations dans un mélange éthanol/méthanol (50/50) qui permet d'extraire l'acide oléique et l'octadécène en excès. On récupère les QDs sous forme de poudre qui est re-dispersée dans 10 mL d'hexane.

Cette synthèse de coque à aussi l'avantage de permettre de produire des cœur/coque en très grande quantité. On peut ainsi multiplier par 10 la quantité de cœurs produite.

2.2 Résultats et Observations sur les synthèses de cœurs et de cœurs/coques.

2.2.1 Synthèse de cœur par voie pyrophorique.

2.2.1.a Résultats.

La synthèse par voie pyrophorique est issue directement des travaux effectués par Bawendi^[2]. On injecte les précurseurs à une température comprise entre 330°C et 360°C , puis, pour obtenir la taille moyenne voulue pour la solution de cœurs, on chauffe la solution après injection à une température de 280°C. Les nanocristaux grossissent de manière homogène, grâce à l'excès de précurseurs n'ayant pas réagi lors de l'étape de nucléation. Cette réaction est rendue possible avec une température élevée. Plus cette température sera élevée, plus la réaction de croissance des QDs sera rapide, les précurseurs en solution devenant plus réactifs.

Cette synthèse permet d'obtenir une solution de nanocristaux de CdSe très monodisperse. La taille des nanocristaux peut être simplement contrôlée par le temps de chauffage de la réaction. Avec cette méthode, nous obtenons des nanocristaux ayant une taille comprise entre 1.3nm et 3.1nm de rayon. La monodispersité de la population est de 5% en diamètre. La gamme spectrale accessible est alors comprise entre 490nm et 610nm, avec une largeur à mi hauteur de 30nm.

Il est possible de dépasser cette limite de 3nm en taille en effectuant des injections successives de précurseurs pendant le temps de chauffage. On peut ainsi obtenir des QDs ayant un rayon de 4nm et émettant à 640nm.

La réaction de croissance est suivie à l'aide de spectres d'absorption et d'émission. La solution est ensuite refroidie à 60°C lorsque les nanocristaux ont atteint la taille souhaitée. Cette taille est déterminée en effectuant des prélèvements qui sont analysés grâce à des spectres d'absorption et d'émission.

Pour éviter la cristallisation de la TOPO, 5mL de butanol sont ajoutés. Toutes les manipulations, peuvent alors s'effectuer à l'air libre. Les QDs sont récupérés par des précipitations successives dans du méthanol qui permet d'éliminer le solvant TOPO et l'excès

de ligand TOP. On obtient alors une poudre qui est re-dispersée dans 10mL d'hexane. Au final, les solutions de QDs, ont une concentration de l'ordre de 80 μ mol/L (en mol de QD).

2.2.1.b Observations.

Les spectres représentés sur les Figure 2.2 et Figure 2.3 montrent l'évolution d'une population de QDs synthétisés par voie pyrophorique. Le mélange réactionnel est brutalement refroidi à 150°C après injection, pour limiter la vitesse de croissance des nanocristaux. Le mélange est ensuite soumis à un gradient de température de 45°C/heure, pendant 2 heures, puis il reste chauffé à 240°C pendant une heure de plus. Ce gradient permet de faire grossir la population de nanocristaux de manière contrôlée.

On observe la croissance des cœurs avec l'augmentation de la température, grâce au déplacement des pics excitoniques et du maximum d'émission respectivement en absorption et en émission.

Cette expérience montre que la croissance des nanocristaux est contrôlée par la température et le temps de chauffage. On observe cependant un élargissement de la largeur à mi hauteur, ce qui implique une augmentation de la polydispersité. Ceci est dû au phénomène de mûrissement d'Ostwald qui entraîne une dissolution des plus petits nanocristaux. Ceux-ci génèrent alors des monomères de cadmium et de sélénium qui vont réagir sur les plus gros nanocristaux et faire augmenter la taille de ceux-ci. Ainsi, petit à petit, les plus petits nanocristaux disparaissent pour faire grossir les plus gros. Ce phénomène est très lent et est difficilement contrôlable.

Les solutions sont alors de diminuer le temps de chauffage ou d'introduire des amines telles que l'hexadécylamine. Ainsi, nous augmentons la réactivité des monomères de cadmium et de sélénium. Expérimentalement, nous observons une limitation du phénomène de mûrissement d'Ostwald lorsque l'on rajoute une amine (la largeur à mi hauteur du spectre d'émission reste à peu près constante). En diminuant le temps de chauffage, il nous faut augmenter la température de recuit.

La reproductibilité de ces résultats est très bonne, ce qui permet de choisir la taille des solutions de cœurs en faisant varier le temps de chauffage des solutions. La gamme de tailles

des QDs accessible est comprise entre 490 nm et 630 nm au niveau de la longueur d'onde d'émission, ce qui correspond à un rayon du nano-cristal compris entre 1.5 nm et 3 nm.

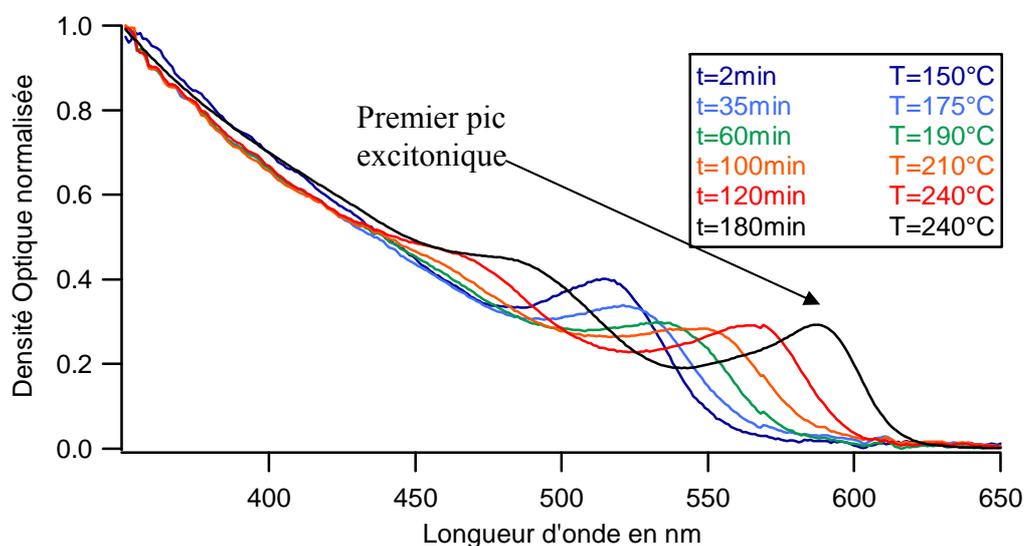


Figure 2.2 Spectres d'absorption normalisés. Croissance d'une solution de cœur.

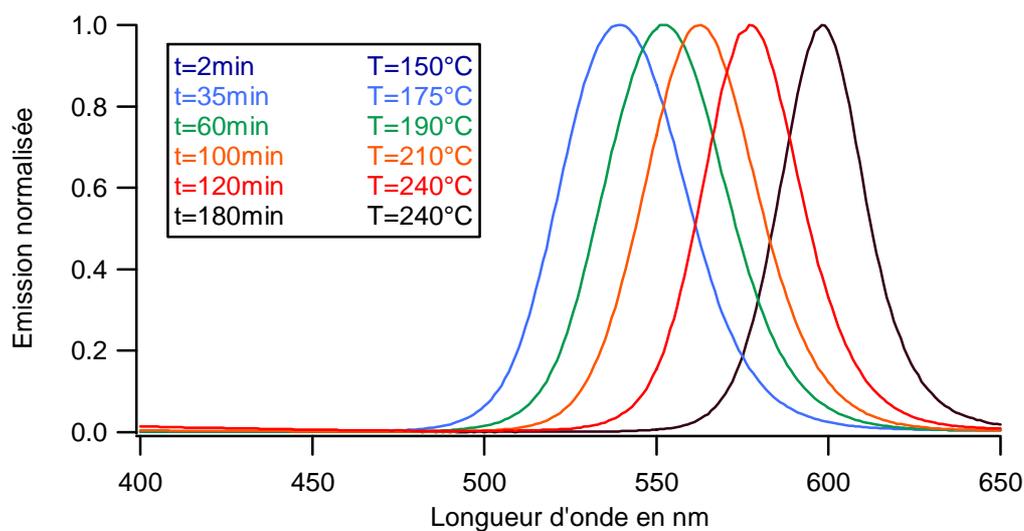


Figure 2.3 Spectres d'émission normalisés. Croissance d'une solution de cœur.

Temps de chauffage en min	2	35	60	100	120	180
Température en °C	150	175	190	210	240	240
Rayon estimé en nm	1,71	1,87	1,98	2,09	2,29	2,57

Les solutions de cœurs obtenues par cette méthode sont mono-disperses mais ont un rendement quantique faible de compris entre 5% et 10%. On observe une augmentation de ce rendement quantique lorsque l'on utilise de l'hexadécylamine. Ce faible rendement quantique n'est pas important pour la réalisation d'essais d'encapsulation, car la fluorescence d'émission des QDs bien que faible reste détectable avec un spectrophotomètre, et visualisable en microscopie optique. Elle offre l'avantage de fournir des solutions de QDs très concentrées.

La Figure 2.4 montre la forme sphérique et la monodispersité des solutions de cœurs obtenues.

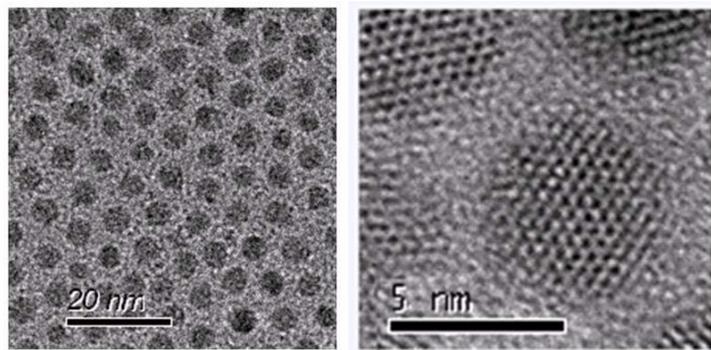


Figure 2.4 Image TEM de cœurs pyrophoriques.

2.2.2 Synthèse de coeur par voie ionique.

2.2.2.a Résultats.

La synthèse par voie ionique est issue une adaptation des travaux effectués par Peng^[8]. Son principe est relativement similaire à la synthèse par voie pyrophorique, mais elle à l'avantage d'utiliser des précurseurs ioniques beaucoup moins dangereux que les précurseurs pyrophoriques.

On injecte les précurseurs à une température de 280°C, puis, pour obtenir la taille moyenne voulue pour la solution de cœurs, on chauffe la solution après injection à une température de 250°C. A nouveau, comme pour la synthèse pyrophorique, les nanocristaux grossissent de manière homogène, grâce à l'excès de précurseurs n'ayant pas réagit lors de l'étape de nucléation. Les principes de nucléation et de croissance des nano-cristaux sont alors

identiques. Cependant en raison d'une réactivité différente la réaction est beaucoup plus rapide en utilisant des précurseurs ioniques. Typiquement, le temps de chauffage des nanocristaux est compris entre 30s et 15 minutes à 250°C.

Cette synthèse permet d'obtenir une solution de nanocristaux de CdSe très monodisperse. La taille des nanocristaux peut être simplement contrôlée par le temps de chauffage de la réaction. Avec cette méthode, nous obtenons des nanocristaux ayant une taille comprise entre 1.4nm et 2.5nm de rayon. La monodispersité de la population est de 5% en diamètre. La gamme spectrale accessible est alors comprise entre 540nm et 605nm, avec une largeur à mi hauteur de l'ordre de 26nm.

La réaction de croissance est suivie en effectuant des prélèvements qui sont analysés grâce à des spectres d'absorption et d'émission. La solution est ensuite refroidie à 60°C lorsque les nanocristaux ont atteint la taille souhaitée.

De plus le fait que le solvant utilisé soit différent, a pour effet de donner des QDs ayant de l'acide oléique comme ligand de surface.

2.2.2.b Observations.

Le changement de ligand de surface (Acide Oléique à la place de la TOP/TOPO) a posé des problèmes lorsque l'on utilisait ces QDs lors de processus d'encapsulation. La synthèse par voie pyrophorique, donne des QDs « très propres », c'est à dire qu'après deux précipitations dans du méthanol, il reste très peu de ligand TOP/TOPO en surface des QDs. Un critère pour juger de cette « propreté » est de réaliser une encapsulation des QDs après précipitation dans des micelles de phospholipide-PEG^[3] solubles dans l'eau. Si les QDs sont propres, nous devons obtenir des micelles ne contenant qu'un seul QD. Si les QDs ne sont pas propres, nous obtenons des micelles contenant plusieurs QDs.

Des études sur les composés phosphorés^[67] ont montrés qu'un grand nombre de sous produits sont formés avec des composés comme la TOP à haute température. Avec la synthèse

⁶⁷ Kemp, R.A., *Phosphorus World: Chemistry, Biochemistry and Technology*, Corbridge, 2005.

pyrophorique, les sous-produits de la synthèse (excès de ligands, précurseurs n'ayant pas réagis) sont en grande partie éliminés lors de l'étape de précipitation. Au contraire, avec la synthèse par voie ionique, les précipitations successives ne permettent pas d'éliminer totalement l'excès de ligands et les sous-produits issus de la synthèse (ODE, Acide Oléique, précurseurs métalliques...).

Les solutions de QDs obtenues par voie ionique peuvent contenir des traces d'ODE, d'acide oléique et de précurseurs complexés n'ayant pas réagit. Lorsque l'on essaye de les encapsuler dans des micelles de phospholipide-PEG^[3], nous obtenons des micelles beaucoup plus grosses que la taille espérée (entre 1 et 4nm de rayon en plus que la taille espérée). De plus certaines micelles contiennent plus d'un QD en leur centre. Nous en concluons qu'il reste un grand nombre de sous-produits de la synthèse (ODE, ligands, précurseurs ...) à la surface des QDs.

Une autre procédure de lavage a donc été développée, qui consiste à réaliser des extractions des précurseurs complexes par plusieurs lavages à la soude. Les QDs obtenus sont alors précipités avec un mélange éthanol/méthanol. Les résultats d'une encapsulation dans des micelles de phospholipide-PEG, donne alors des résultats proches de ceux obtenus avec les QDs synthétisés par voie pyrophorique. Cependant, pour un même processus d'extraction on observe une variabilité importante d'un lot de QDs à l'autre.

En dehors de ces problèmes de propriétés de la chimie de surface des QDs, cette synthèse permet d'obtenir à nouveau des nano-cristaux de CdSe très mono-disperses. Comme pour la synthèse pyrophorique, la taille des nano-cristaux peut être simplement contrôlée par le temps de chauffage de la réaction.

Enfin, les rendements quantiques des QDs obtenus avec cette méthode sont proches de ceux obtenus avec la synthèse pyrophorique, à savoir compris entre 4% et 8%.

2.2.3 Synthèse de cœurs/coques par voie pyrophorique.

Les spectres représentés sur la Figure 2.5 montrent l'évolution avant et après des cœurs/coques synthétisés.

Nous avons les spectres d'absorption (en pointillé) et d'émission (courbes pleines). Les cœurs sont représentés par les courbes rouges, les cœurs/coques par les courbes noires. Les spectres d'absorption des cœurs et des cœurs/coques sont obtenus avec des solutions de QDs à la même concentration.

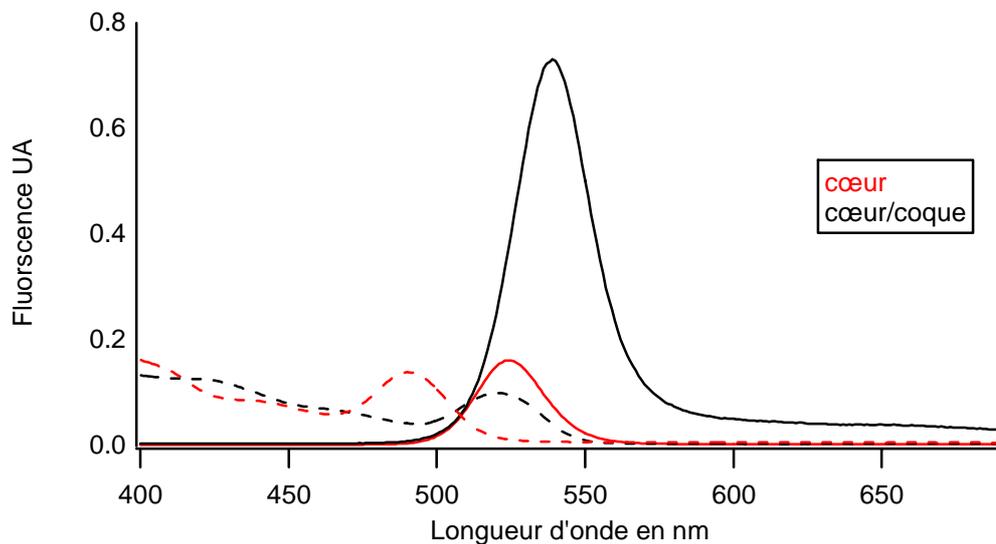


Figure 2.5 Comparaison des spectres d'émission (courbes pleines) et d'absorption (courbes en pointillés) de cœur et de cœur/ coques.

On remarque un décalage vers le rouge de l'ordre de 15nm des pics d'émissions. Ceci est du à une augmentation du gap entre le cœur en CdSe et la coque en ZnS, et non à une augmentation de la taille du cœur.

En mesurant la largeur à mi-hauteur des spectres d'émission, on constate une augmentation de 2nm. La synthèse de cœur/coque engendre donc une légère augmentation de la polydispersité de la solution de cœur de départ. La taille des nano-cristaux cœur/coque obtenus dépend de la taille du cœur utilisé.

Au niveau de l'intensité de fluorescence, on remarque une augmentation d'un facteur 5 lorsque l'on passive les cœurs par une couche de ZnS.

Suivant la quantité de précurseurs injectés par rapport à la quantité de coeurs, on peut augmenter l'épaisseur de la couche de ZnS. Les travaux de Mikulec^[21] ont montrés que la première couche de ZnS permet d'augmenter le rendement quantique des cœurs d'un facteur 5. A partir de 1,2 monocouches atomiques de ZnS, par contre le rendement quantique diminue linéairement avec l'épaisseur des couches de ZnS. L'épaisseur optimale de ZnS d'après

Mikulec est alors de 1,2 monocouches atomiques. Nous obtenons des résultats expérimentaux identiques. De plus faire croître plus de 5 monocouches atomiques de ZnS sur les cœurs de CdSe s'avère impossible avec cette réaction.

2.2.4 Synthèse de multicoques par voie SILAR.

2.2.4.a Résultats.

Peng^[23] a développé une synthèse de coque qui permet de déposer les couches de précurseurs monocouche atomique par monocouche atomique. Ce procédé SILAR a été développé sur des cœurs de CdSe avec des dépôts de ZnS, CdS ou ZnSe. Les précurseurs étant déposés en monocouches atomiques, elle permet d'alterner les matériaux qui vont constituer la couche de passivation.

A la surface du cœur, nous avons déposé en théorie, 2 monocouches de CdS, puis 3 monocouches de (Cd/Zn)S (50% de Cd et 50% de Zn pour les métaux), puis 3 monocouches de ZnS. L'écart de paramètre de maille entre les différents matériaux est alors de 4,1%, puis 6%, puis 4,6%.

Les Figure 2.6, Figure 2.7 et Figure 2.8 montrent l'évolution des spectres d'absorption, d'émission et d'excitation après chaque dépôt d'une monocouche atomique. Pour cette synthèse nous partons de cœurs ayant un rayon de 1.7nm. Le rayon final théorique des multicoques obtenus est alors de 4nm.

On remarque un décalage vers le rouge des pics d'émissions et du premier pic excitonique. Cela provient du changement de gap après chaque ajout d'une monocouche, ce qui prouve que les dépôts ont bien lieu.

La largeur à mi hauteur des spectres d'émissions varie très peu jusqu'à l'ajout de ZnS, qui est la couche la plus difficile à déposer.

En dernier lieu, l'augmentation de l'absorption aux basses longueurs d'onde sur les spectres d'excitation, après chaque injection montre que nous déposons bien les différents matériaux.

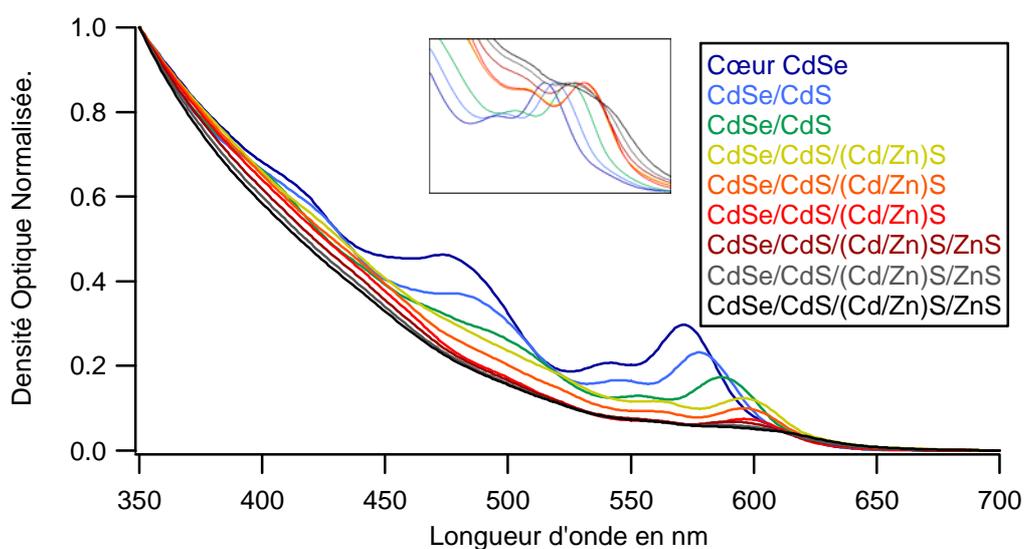


Figure 2.6 Spectres d'absorption normalisés à 350nm des solutions de QDs multicoques. Dépôt théorique d'une monocouche atomique entre chaque injection. Encart : Normalisation des spectres sur le pic excitonique.

Au final, cette méthode de synthèse propose une nouvelle alternative pour générer des cœurs/coques qui résistent beaucoup mieux aux échanges de ligands que les QDs cœur/coque synthétisés par voie pyrophorique. Les rendements quantiques de fluorescence sont alors compris entre 40 et 60%.

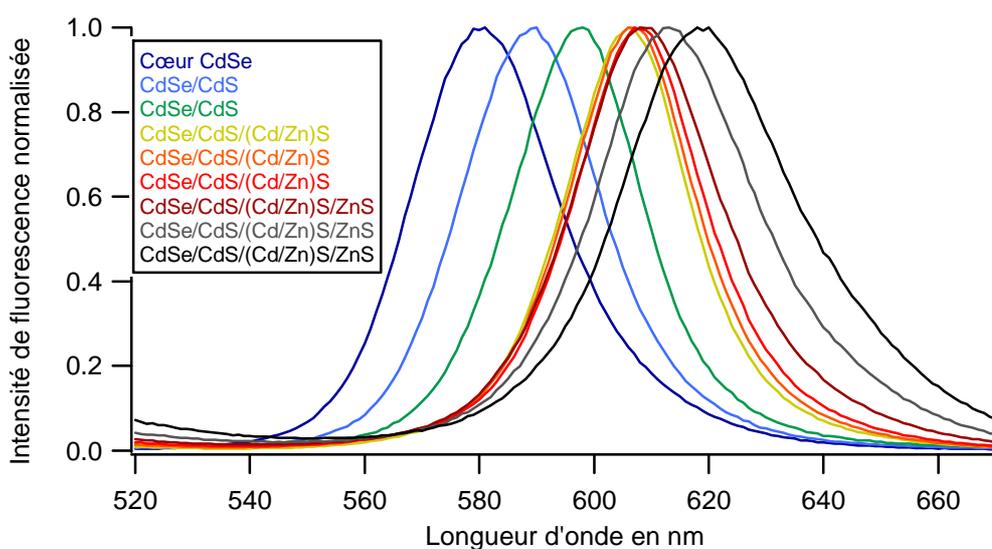


Figure 2.7 Spectres d'émission normalisés de la solution de QDs multicoques. Dépôt théorique d'une monocouche atomique entre chaque injection.

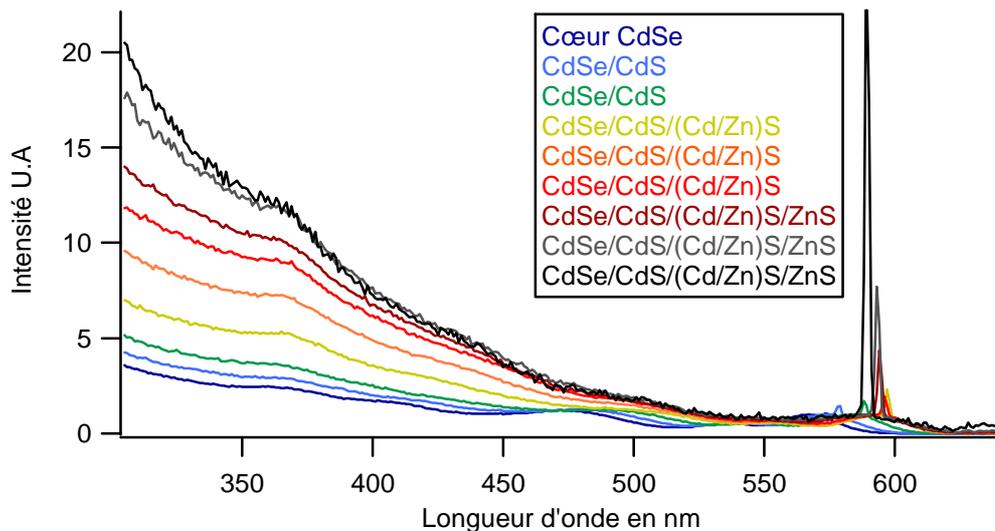


Figure 2.8 Spectres d'excitation de la solution de QDs multicoques. Dépôt théorique d'une monocouche atomique entre chaque injection.

2.2.4.b Observations.

Cette technique de synthèse de coques est très utile. En effet, les paramètres de mailles du CdSe et du ZnS présentent une forte différence (10,8%^[29]), nous allons intercaler entre le cœur et les couches de ZnS, des matériaux ayant un paramètre de maille compris entre celui du ZnS et du CdSe, afin, d'augmenter la cristallinité de la coque. Ainsi, nous déposons du CdS (écart de paramètre de maille avec le CdSe : 4%), puis du (Cd/Zn)S (50%/50%) qui permet d'ajuster le paramètre de maille du réseau cristallin entre le CdS et le ZnS. Nous finissons ensuite par des couches de ZnS

Lors des dernières étapes (dépôt de ZnS), certaines fois, une nucléation secondaire de apparaît (pic d'émission à 500nm). Ce phénomène peut être attribué au fait que la réactivité du Zn@OA₂, est plus faible que celle des précurseurs de Cd@OA₂. On génère alors des germes de nucléation de ZnS en plus ou moins grand nombre lors de l'étape du dépôt du ZnS. Le ZnS se dépose alors à la fois sur les cœurs/coques et sur les germes de ZnS.

Cette synthèse permet d'obtenir des QDs ayant un rendement quantique supérieur à celui des cœurs de CdSe de départ comme pour la synthèse de coques par voie pyrophorique. La méthode SILAR conserve à peu près la monodispersité de la solution de cœur.

Nous remarquerons par la suite que les multicouches de matériaux offriront une bien meilleure résistance des QDs face aux échanges de ligands que la couche de ZnS déposée par voie pyrophorique.

De plus, en raison de la nature ionique des constituant, il est possible de réaliser ces synthèses multicoques à grande échelle, et d'obtenir ainsi des solutions de QDs très concentrées (de l'ordre de $50\mu\text{mol/L}$). De même, il est possible de réaliser des coques beaucoup plus épaisses pour les couches de CdS et (Cd/Zn)S, cependant, les temps de réactions seront alors encore plus longs. Il semble toutefois impossible de faire croître des couches finales de ZnS de manière totalement contrôlée.

En raison de la nature des solvants qui constituent le mélange réactionnel (ODE et Acide Oléique), nous avons à nouveau les mêmes problèmes de lavage qu'avec les cœurs synthétisés par voie ionique. En utilisant alors la même technique de récupération des QDs, nous avons réussi à obtenir des solutions de QDs multicoques possédant très peu de résidus de synthèse. De la même façon, pour un même processus d'extraction on observe une variabilité importante d'un lot de multicoque à l'autre.

Les propriétés optiques des QDs multicoques ont été améliorées par rapport au cœur de départ. Toutefois, comme le montre la Figure 2.9, la forme des QDs multicoques n'est plus sphérique. Le rayon des QDs a bien augmenté, cependant, les dépôts des couches de coques n'ont pas été uniformes, car nous partons de cœurs sphériques et nous obtenons des QDs multicoques n'ayant aucune forme bien définie.

Enfin, en raison du décalage vers le rouge, du maximum d'émission lors des ajouts successifs de couche, la gamme de couleurs accessibles avec des QDs multicoques est plus réduite par rapport à une synthèse de coque par voie pyrophorique. De ce fait, pour une application code barre optique, il faudra utiliser d'autres QDs afin d'élargir la gamme spectrale.

Une alternative à ce problème est d'utiliser un matériau pour le cœur ayant un gap différent pour avoir une fenêtre spectrale d'émission plus large.

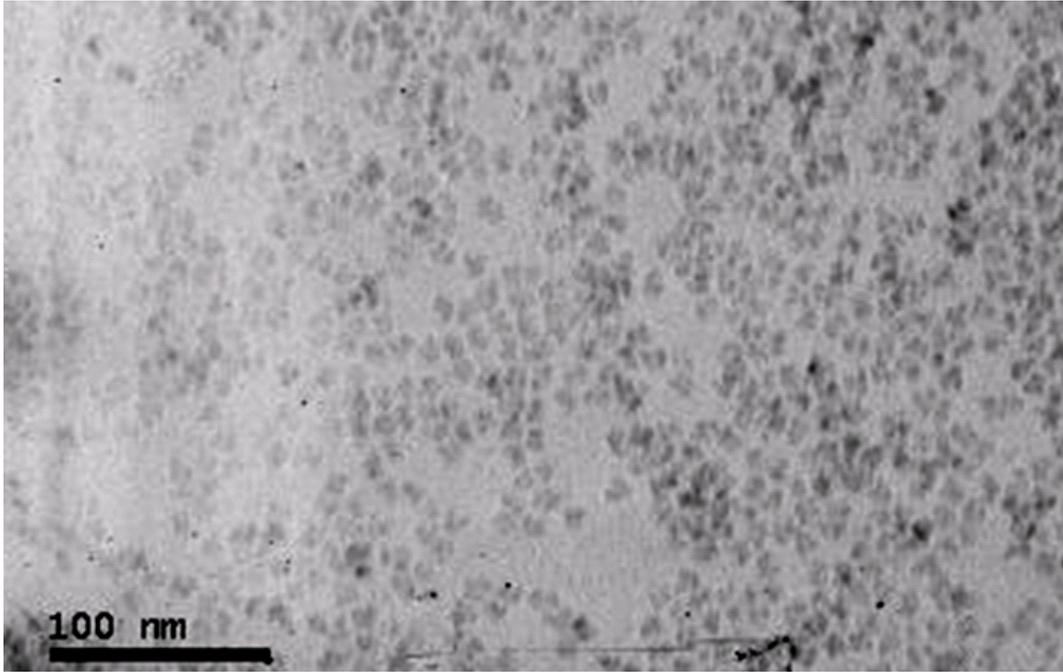


Figure 2.9 Cliché de MET de QDs multicoques CdSe/CdS/CdZnS/ZnS.

2.3 Conclusion.

Nous avons expérimenté plusieurs voies de synthèse de QDs, en fonction des applications que nous voulions tester. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur les synthèses de cœur et cœur/coque par voie pyrophorique car ces synthèses présentent l'avantage d'être très reproductibles.

Les deux voies de synthèses de cœurs permettent d'obtenir des solutions de QDs très concentrées. Pour une seule synthèse, nous obtenons environ 1.5 μ mol (pyrophorique) et 1.15 μ mol de QD (ionique). La synthèse par voie pyrophorique présente l'avantage d'obtenir des QDs possédants des ligands TOP/TOPO en surface pour assurer la dispersion dans les solutions organiques, ligands qui sont faciles à enlever ou à remplacer. La synthèse par voie ionique, quant à elle, présente l'avantage de fournir des cœurs de bonne qualité. Cependant la présence de ligands de surface difficilement éliminables, rend leur utilisation pour des applications d'encapsulation moins intéressante.

Finalement le faible rendement quantique de ces cœurs ainsi que leur faible pouvoir de résistance face aux agressions extérieures nous pousse à utiliser des QDs de type cœur/coque.

Pour des cœurs/coques nous obtenons avec une seule synthèse environ 0.15 μ mol de QDs (synthèse pyrophorique et multicoques). Pour les multicoques nous pouvons cependant obtenir jusqu'à 0.95 μ mol de QD par synthèse en raison de la nature des précurseurs (non pyrophorique donc utilisables en grandes quantités). Ces deux voies de synthèses permettent d'obtenir alors des solutions de QDs cœur/coque ayant un rendement quantique supérieur à 60% suivant les lots. En fonction de l'utilisation souhaitée, une synthèse sera privilégiée par rapport à l'autre, notamment en raison de la résistance des propriétés optiques face à un échange de ligand.

La synthèse par voie pyrophorique présente l'avantage d'obtenir à nouveau des solutions de QDs ayant une chimie de surface parfaitement contrôlée et d'être une synthèse rapide. Ces QDs possèdent des ligands TOP/TOPO en surface pour assurer la dispersion dans les solutions organiques, ligands qui sont faciles à enlever ou à remplacer.

Cependant, au vu des problèmes rencontrés lors des différentes encapsulations testées nous avons du revoir toute notre stratégie sur la synthèse de QDs. En effet, les propriétés

optiques des QDs de type cœur ou des QDs cœur/coque synthétisés par voie pyrophorique étaient fortement diminuées ou perdues, lorsque nous effectuons des échanges de ligands, notamment avec des ligands di-thiol. (Cf. partie 3.4.2.b).

C'est pour cela que nous avons optés pour une nouvelle stratégie fournissant des QDs multicoques qui permettent de conserver les propriétés optiques lors des échanges de ligands.

Les QDs multicoques synthétisés par voie SILAR présentent eux l'avantage de fournir des cœurs/coques ayant une coque de passivation qui résiste très bien aux échanges de ligands di-thiol. De plus leur mode de synthèse permet de les synthétiser en grand nombre. Cependant le problème de ligands parasites en fin de synthèse fait que cette méthode de synthèse présente beaucoup de variabilité en fonction du lot de QD utilisé. De plus, elle est relativement longue à mettre en œuvre.

2.4 Bibliographie.

- [2] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706.
- [3] Dubertret, B. ;Skourides, P. ;Norris, D. J. ;Noireaux, V. ;Brivanlou, A. H. ;Libchaber, A. ; *Science*, **2002**, *298*, 1759.
- [8] Qu, L. H.;Peng, Z. A. ;Peng, X. G., *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 333.
- [21] Mikulec, F. V. **1999**.Semiconductor Nanocrystal Colloids: Manganese Doped Cadmium Selenide, Core/Shell Composites for Biological Labelling, and Highly Fluorescent Cadmium Telluride; *Department of Chemistry, Massachusetts Insitute of Technology*.
- [22]Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468.
- [23] Li, J. J. ;Wang, Y. A. ;Guo, W. Z. ;Keay, J. C. ;Mishima, T. D. ;Johnson, M. B. ;Peng, X. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12567.
- [29] Talapin, D. V. ; Rogach, A. L. ; Kornowski, A. ; Haase, M. ; Weller, H., *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 207.
- [31] Yu, W. W.; Qu, L. H.; Guo, W. Z.; Peng, X. G., *Chem. Mat.*, **2003**, *15*, 2854.
- [67] Kemp, R.A., *Phosphorus World: Chemistry, Biochemistry and Technology*, Corbridge, **2005**.

3 Encapsulation de QDs en Mini-émulsion.

3.1 Principe de la mini-émulsion.

L'ensemble de ce chapitre a pour but de démontrer la faisabilité d'un latex de polystyrène contenant des QDs. L'objectif est alors d'obtenir une dispersion homogène des QDs au sein des gouttelettes. Dans un premier temps nous présenterons la synthèse d'une mini-émulsion. Pour cette étude préliminaire, ces émulsions ne contiennent aucun QD, et seront appelées par la suite « émulsion blanche ». Cette méthode a largement été développée par Landfester^{[53][54][55]} et El Aasser^{[56][57]}.

Par la suite, nous utiliserons les connaissances que nous avons sur les émulsions blanches pour réaliser des encapsulations de QDs, c'est à dire, l'enrobage de QDs dans des billes de polystyrène. Nous développerons les travaux liés à cette encapsulation, ainsi que les problèmes rencontrés. Nous donnerons les stratégies adoptées pour pallier à ces problèmes.

Pour préparer une mini-émulsion blanche, le styrène et la solution aqueuse contenant le tensioactif sont très fortement cisailés dans une étape préliminaire à la polymérisation afin de réduire la taille des gouttes à quelques centaines ou quelques dizaines de nanomètres^[55]. Cette étape préliminaire est la sonication.

Toutes les espèces introduites avec le monomère, pour peu, qu'elles soient bien solubilisées dans le monomère, sont ainsi réparties de manière homogènes dans la phase dispersée. La polymérisation peut alors se dérouler dans chaque goutte de manière indépendante sans échange de matière entre elles.

Au final, chaque goutte devient une particule de polymère dont la taille dépend de la concentration en tensioactif et de l'énergie mécanique initialement fournie lors de la sonication, et constitue son propre réacteur de polymérisation.

3.2 Mode opératoire émulsion blanche.

3.2.1 Protocole expérimental.

3.2.1.a Préparation de l'émulsion.

On mélange 330g de Sodium Dodecyl Sulfate (SDS, Sigma 99%), 137 mg d'hydrogéno-carbonate de Sodium (99%, Sigma) à 100mL d'eau milliQ (18M Ω de résistivité). La solution est agitée 5 minutes puis dégazée 30 minutes à l'aide d'une pompe à palette (p=1mbar).

A l'aide d'une colonne de silice greffée, on purifie 3g de styrène pour enlever l'inhibiteur de polymérisation (tert-t-butyl-catécol). On fait buller ensuite de l'argon dans le styrène pendant 5 minutes afin d'enlever les traces d'oxygène dissout.

On prélève 2g de la solution de styrène purifiée, auxquels on ajoute co-solvant. On introduit 40 μ L d'hexadécane (99%, Fluka) à une solution de 2g.

On mélange ensuite la solution de styrène purifiée contenant le co-solvant à la solution aqueuse préparée précédemment. L'émulsion est formée à l'aide d'une sonde générant des ultrasons, dans un bain de glace pour éviter l'évaporation du styrène. On mélange en premier lieu la solution aqueuse contenant le styrène à l'aide d'un ultraturax (Heildoph ; modèle Diastax 900) pendant 45 secondes à 28000 tour/min. La solution est ensuite soumise à un cisaillement à l'aide d'un sonicateur (Bioblock Scientific ; modèle Vibra cell 72412. Modèle sonde à ultrason : CV33) réglé à une puissance de 40% pendant 10 minutes, ce qui va générer la mini-émulsion. La solution est alors prête à être polymérisée.

3.2.1.b Polymérisation de l'émulsion.

On transfère la mini-émulsion de styrène dans un réacteur étanche, thermostaté à 75°C, sous atmosphère inerte (Azote ou Argon), mais sans balayage de gaz.

On amorce la polymérisation radicalaire du styrène en injectant 5mL d'eau milliQ contenant 100mg de K₂S₂O₈. La solution aqueuse est agitée à 300 tour/min pendant 4h à 75°C. Nous suivons l'évolution de la polymérisation en réalisant des prélèvements de 5mL.

L'aspect général macroscopique de la mini-émulsion change pendant la polymérisation. On observe un changement au niveau de la coloration de l'émulsion. Elle passe d'une solution blanche qui diffuse fortement la lumière à une solution plus laiteuse, un peu plus transparente diffusant moins la lumière. Ceci peut être imputé au changement de la valeur de l'indice de réfraction des billes de styrène (qui polymérisent et deviennent des billes de polystyrène) mais aussi à l'apparition d'une nucléation secondaire.

Nous avons aussi employé un amorceur hydrophobe, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), afin de limiter le phénomène de nucléation secondaire. Cependant, cet amorceur étant hydrophobe, il doit être introduit lors de la formation de l'étape de sonication. De plus, comme l'AIBN génère des radicaux, sa solubilisation avec les QDs dans le styrène va entraîner une perte de fluorescence. Nous utiliserons donc l'amorceur hydrosoluble ($K_2S_2O_8$) pour réaliser des tests préliminaire afin, de conserver les propriétés optiques des QDs.

3.2.2 Caractérisation de l'émulsion blanche.

3.2.2.a Variation du rayon hydrodynamique des particules.

On mesure le rayon hydrodynamique des particules de la mini-émulsion pendant l'étape polymérisation en diffusion dynamique de la lumière (modèle ALV/CGS-3) en régime dilué. On dilue 50 μ L de l'échantillon à mesurer dans 3mL d'eau milliQ filtrée (filtre à 0.22 μ m) .

La Figure 3.1 représente la variation du rayon hydrodynamique des particules durant la polymérisation. D'une manière générale, nous constatons qu'entre le début et la fin de la polymérisation, la taille des particules diminue de façon significative. Une explication possible à ce phénomène est la génération de nucléation secondaire pendant la polymérisation. Nous créons alors des billes plus petites ce qui diminue le rayon moyen des billes. L'utilisation d'AIBN limite alors ce phénomène.

La diminution de la taille des particules au début de la polymérisation est une conséquence de la redistribution des dimensions des billes dans le système. Une seconde explication à la diminution du rayon hydrodynamique des particules est la contraction volumique. En effet, la densité du polystyrène ($d=1.05$) étant plus forte que celle du styrène

($d'=0.909$), pendant la polymérisation les particules vont avoir tendance à se contracter. Cependant, cet effet est minoritaire, la différence de rayon engendrée par ce phénomène étant alors d'environ 5% ($d_1/d_2 \propto (R_1/R_2)^3$)

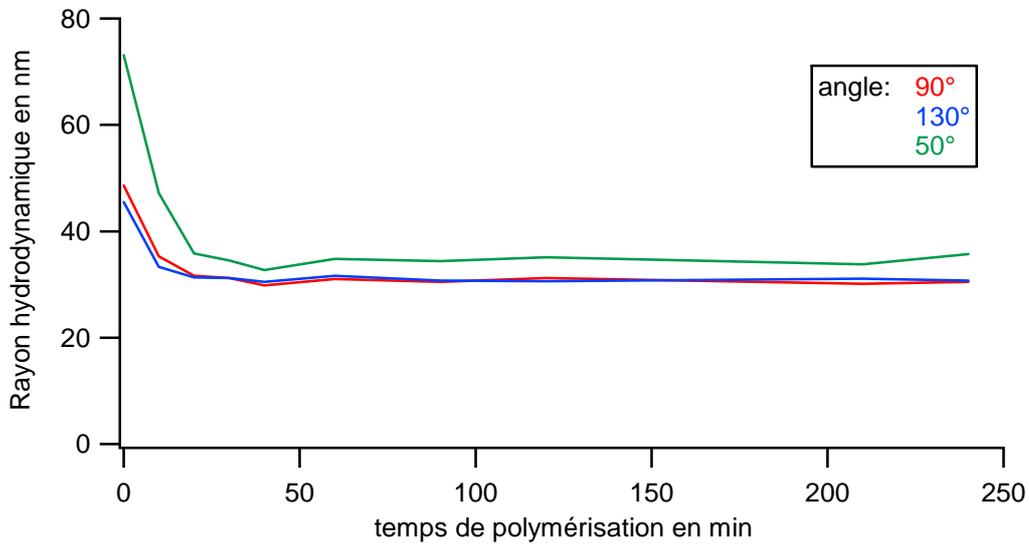


Figure 3.1 Evolution du rayon hydrodynamique pendant la polymérisation.

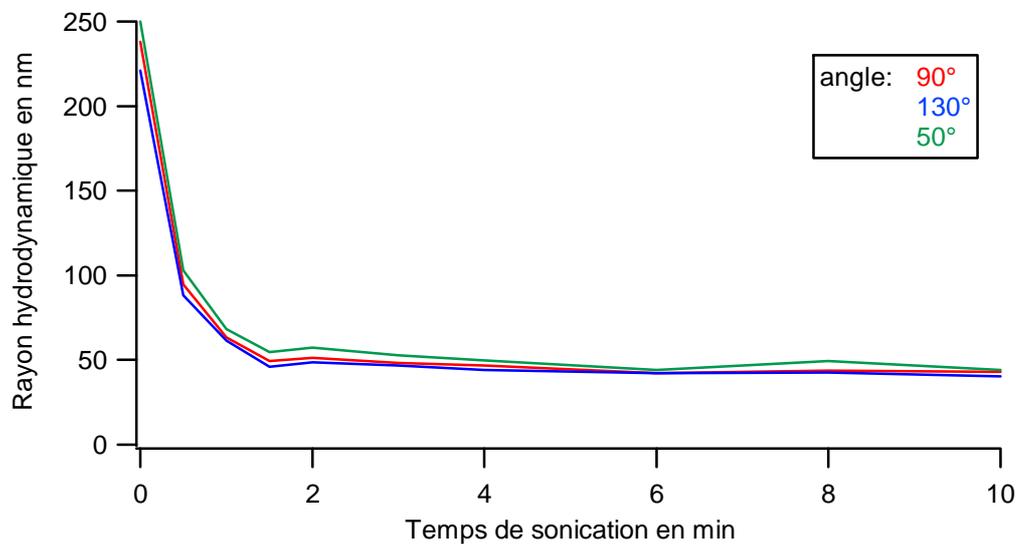


Figure 3.2 Evolution du rayon hydrodynamique pendant la sonication.

On regarde aussi l'évolution de la taille des particules en fonction du temps de cisaillement lors de la formation de l'émulsion juste après le cisaillement effectué avec l'Ultraturax. (Figure 3.2)

Nous pouvons observer la formation de la mini-émulsion avec le rayon hydrodynamique des particules qui diminue lorsqu'on augmente le temps de cisaillement. La formation des

particules est achevée au bout de 10 minutes lorsque la polydispersité de la solution (Figure 3.3) se stabilise. Nous obtenons alors une mini-émulsion très monodisperse dont la taille des particules est contrôlée par la quantité de tensioactif introduit en solution. Dans nos conditions, nous obtenons un rayon hydrodynamique des particules d'environ 50 nanomètres.

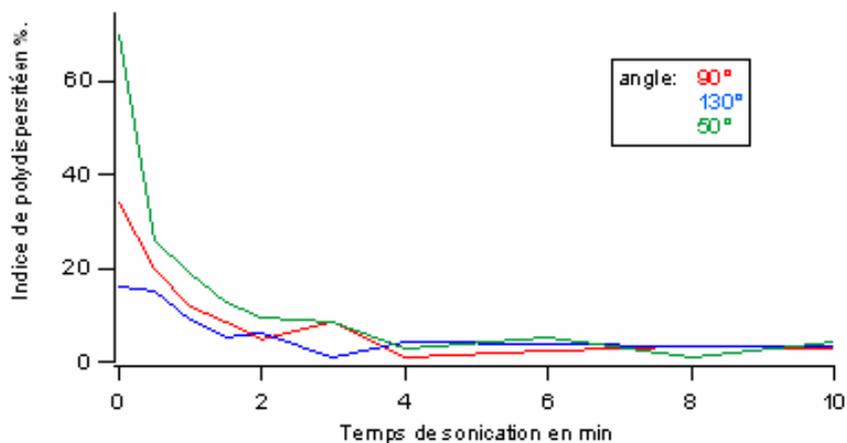


Figure 3.3 Evolution de la polydispersité pendant la sonication.

L'indice de polydispersité est défini comme l'écart type de la distribution en taille des particules, normalisé par le diamètre moyen des particules.

Nous observons une très forte polydispersité lors de la formation de l'émulsion ($t \sim 10s$), ce qui indique que la mini-émulsion n'est pas encore à l'équilibre. Par la suite, on observe un régime continu (pour $t > 4min$), qui prouve que nous avons bien atteint l'état d'équilibre de la mini-émulsion. Les billes formées sont alors monodisperses et leur rayon n'évoluera que très lentement dans le temps. En effet, les mini-émulsions formées sont stable pendant environ 24h. Après on constate une augmentation de la polydispersité qui peut être liée à une évaporation du monomère et donc à un changement des conditions d'équilibre.

3.2.2.b Variation du taux de polymérisation.

Nous réalisons un suivi cinétique de la réaction de polymérisation en prélevant des échantillons de 6mL pendant la polymérisation. Ainsi, nous pouvons remonter au taux de conversion du styrène en polystyrène en fonction du temps de polymérisation.

Pour mesurer ce taux de polymérisation, on pèse 5mL de la solution prélevée. On ajoute alors un inhibiteur de polymérisation du styrène (5mg d'hydroquinone), puis on évapore la

solution dans une étuve ventilée à 70°C pendant 6h. L'eau et le styrène non polymérisé sont alors évaporés et il ne reste plus dans la coupelle de pesée que les résidus solides, à savoir, le polystyrène des particules polymérisées, l'hydroquinone ajoutée, et le surfactant.

La masse des surfactants est calculée avec un prélèvement avant polymérisation (en présence d'hydroquinone), qui est lui aussi évaporé.

On utilise alors la formule suivante pour remonter au taux de conversion de l'échantillon (TC):

$$M_{R\acute{e}sidu\ sec}(t) = M_{sec} - (M_{coupelle} + M_{Hydroquinone})$$

$$M_{Polystyr\grave{e}ne}(t) = M_{R\acute{e}sidu\ sec}(t) - M_{R\acute{e}sidu\ sec}(t=0)$$

$$TC(t) = \frac{M_{Polystyr\grave{e}ne}(t) \times V_{Total}}{M_{Styr\grave{e}ne} \times V_{Pes\acute{e}}}$$

Avec $M_{Coupelle}$ et $M_{Hydroquinone}$, les masses respectives de la coupelle et de l'hydroquinone ajoutée ; M_{sec} , la masse de la coupelle pesée après évaporation totale du liquide ; V_{total} , le Volume totale de la mini-émulsion, $V_{pes\acute{e}}$, le volume de l'échantillon introduit dans la coupelle et $M_{styr\grave{e}ne}$, la masse totale de styrène utilisée pour réaliser la mini-émulsion. Le temps $t=0$ correspond à l'échantillon prélevé avant ajout de l'amorceur de polymérisation, cette mesure permettant de mesurer la masse de surfactant dans l'échantillon.

La Figure 3.4 représente l'évolution du taux de solide mesuré en fonction du temps de polymérisation d'une mini-émulsion blanche classique. On observe pour une émulsion blanche une cinétique de polymérisation très rapide dans les 30 premières minutes, puis une diminution de la vitesse de polymérisation. Cette diminution de la vitesse de polymérisation représente le fait qu'il y a de moins en moins de billes à polymériser accessibles à l'amorceur hydrosoluble avec l'augmentation du temps de polymérisation.

Au bout de 1h30 de polymérisation, le taux de solide augmente très faiblement, pour atteindre un taux compris entre 80% et 92% au bout de 4h. On considère alors que l'émulsion est totalement polymérisée. Les pertes résiduelles peuvent alors être imputées à l'incertitude de mesure, mais surtout à une évaporation partielle du styrène dans le réacteur chauffé à 70°C.

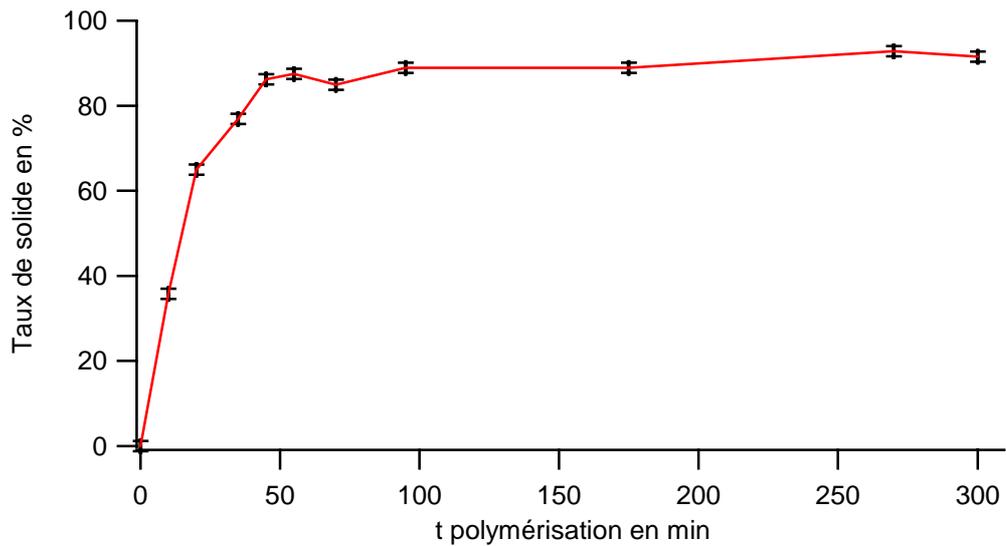


Figure 3.4 Evolution du taux de solide pendant la polymérisation.

Nous avons aussi représenté sur un même graphique l'évolution du taux de solide pour 6 polymérisations réalisées dans des conditions identiques (Figure 3.5). Nous rajoutons de plus, une moyenne représentative de la polymérisation d'une émulsion blanche (courbe en noir). Cette courbe de cinétique est obtenue en réalisant la moyenne de l'évolution du taux de solide. Cette moyenne est réalisée avec 15 émulsions blanches. On référence de plus, l'écart maximum par rapport à la moyenne à l'aide de barres d'erreur. Seules 6 courbes sont montrées pour plus de visibilité.

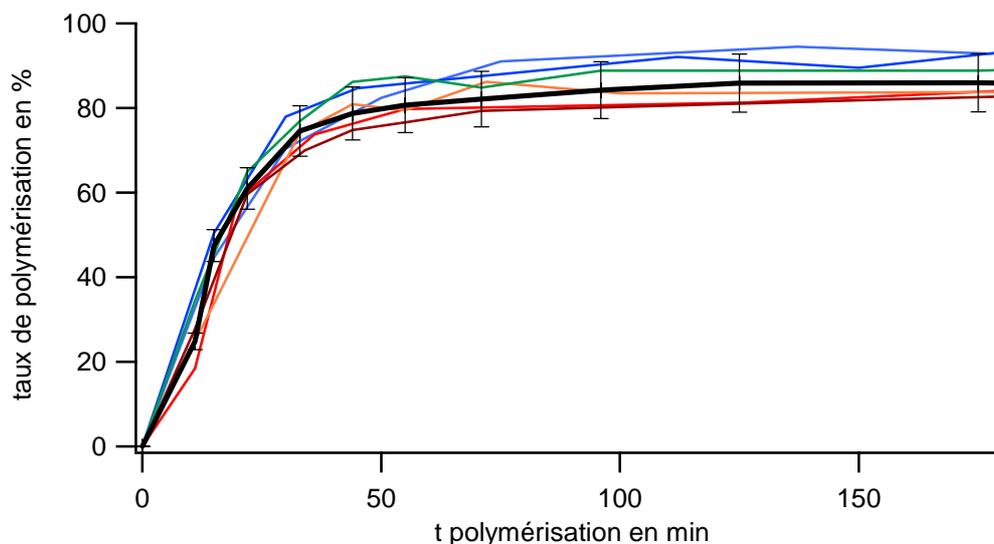


Figure 3.5 Moyenne de la cinétique de polymérisation.

Par la suite, lorsque nous étudierons la cinétique de polymérisation des mini-émulsions, nous nous servirons de cette moyenne pour réaliser une comparaison.

Il peut arriver que la variation du taux de solide ne suive pas la moyenne. En général, il s'agit alors d'un problème lors de la réalisation du montage ou de la préparation de l'émulsion. La Figure 3.6 (la courbe noire représente la moyenne développée plus haut) illustre deux de ces cas.

En raison de la volatilité du styrène, et plus particulièrement à chaud, si le réacteur n'est pas hermétiquement clos, un très faible taux de polymérisation au bout de 4h (de l'ordre de 5%) est observé. Ceci est illustré par la courbe rouge sur la Figure 3.6. De plus, au niveau macroscopique la mini-émulsion qui diffusait la lumière avant polymérisation devient quasiment transparente, ce qui laisse supposer une évaporation du styrène rapide avant le réel début de la polymérisation (environ 5 minutes).

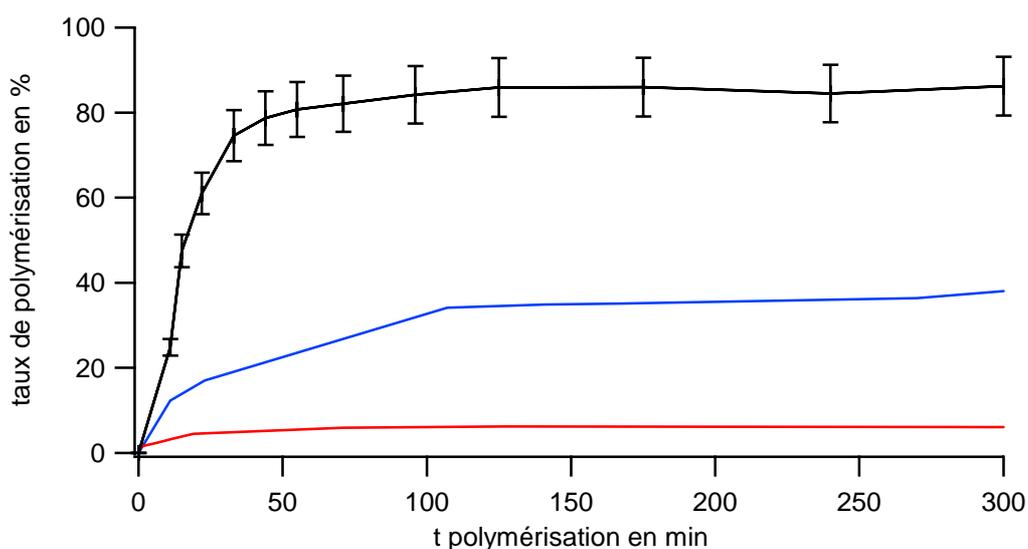


Figure 3.6 Cinétiques anormales de polymérisation.

De même si les solutions d'eau et de styrène ne sont pas bien dégazées, ou le réacteur sous atmosphère inerte, on observe une diminution de la cinétique de polymérisation de la mini-émulsion. Si aucun dégazage n'est fait, le taux final de conversion est de l'ordre de 30%. Ceci est dû à la perte d'efficacité de l'amorceur de polymérisation qui est consommé par les traces d'oxygène dans la solution. Nous en avons une illustration par la courbe bleue sur la Figure 3.6. En raison de la perte d'efficacité de l'amorceur, la cinétique de conversion du styrène en polystyrène est lente, et au bout d'environ 90 minutes, le styrène qui n'a pas encore

polymérisé, se retrouve évaporé sur les parois du réacteur. Lorsque l'on récupère la mini-émulsion après 4 heures, la solution de latex dégage une forte odeur de styrène.

Ces deux cas de figures sont contrés en dégazant les solutions avec un gaz inerte, et en réalisant un balayage de ce même gaz pendant 5 minutes dans le réacteur avant l'introduction de la mini-émulsion. Le réacteur, une fois la mini-émulsion introduite est hermétiquement scellé.

3.2.3 Conclusion.

Cette étude a permis de mettre au point le protocole expérimental des conditions de polymérisation en mini-émulsion. En effet, nous avons pu constater que les résultats, notamment la taille des particules, dépendaient sensiblement de l'étape de sonication. Nous avons vu aussi l'influence de l'atmosphère du milieu (atmosphère inerte ou pas) sur la polymérisation de la mini-émulsion.

Enfin, les solutions de latex obtenues sont stables dans le temps pendant plusieurs années. Aucune variations notables n'ont été mesurées notamment au niveau de l'aspect macroscopique et du rayon hydrodynamique des particules.

Comme nous l'avons précisé précédemment, l'emploi d'un amorceur hydrophobe tel que l'AIBN a été testé. Pour une émulsion blanche, les résultats obtenus sont en tout point similaire. Nous verrons à posteriori que lors des encapsulations, il est préférable d'utiliser l'AIBN comme amorceur, afin de limiter la nucléation secondaire.

3.3 Encapsulation de QDs en mini-émulsion, sans modification de la chimie de surface des QDs.

3.3.1 Observations préliminaires.

Nous allons ici décrire l'encapsulation de QDs avec le processus de mini-émulsion décrit précédemment.

A première vue, le fait que le monomère utilisé (styrène) soit de nature organique, devrait permettre de solubiliser idéalement les QDs dans ce monomère, et ensuite, assurer une dispersion homogène des QDs dans les billes après polymérisation.

En effet, les QDs sont passivés par des ligands organiques de type Trioctylphosphine, qui sont très hydrophobes. Ces ligands assurent notamment la solubilisation et la stabilité colloïdale en solutions organiques. Le processus d'encapsulation en mini émulsion consiste à disperser les QDs dans le monomère de styrène qui est lui aussi de nature organique. Ainsi, on arrive à disperser 100nmol de QDs dans 2 g de styrène, ce qui fait une solution de styrène à environ 5% en volume de QDs.

Cependant, lorsque l'on forme une mini-émulsion avec une solution de styrène contenant des QDs, on observe alors une inhomogénéité dans la répartition des QDs au sein des gouttelettes comme on peut le voir sur la Figure 3.7. Nous observons énormément de billes vides et pour les billes contenant des QDs, ceux-ci se trouvent agglomérés en surface.

Cette inhomogénéité, résulte d'une séparation de phase entre le styrène et les QDs, semblable à une démixion de phase au niveau microscopique. Cependant, cette démixion des QDs avec le styrène, n'est pas observée au niveau macroscopique. La polymérisation des gouttelettes ne change rien à l'inhomogénéité de la répartition des QDs au sein des gouttelettes, car lors de la formation de l'émulsion, les gouttelettes peuvent être considérées comme en état d'équilibre.

Ces observations sont analogues à celles réalisées par l'équipe de Trinidad^[51], bien que notre interprétation soit différente.

Pour contrer cet effet de démixion qui a lieu lors de l'étape de sonication, en utilisant des QDs n'ayant subis aucun traitement particulier, plusieurs stratégies ont été adoptées. La première a consisté à essayer de rajouter des co-solvants, identiques aux ligands de surface

des QDs, avec le styrène afin d'essayer de former des gouttelettes avec un cœur liquide. Une autre solution a été de changer la nature du tensioactif afin d'essayer d'avoir une répulsion stérique proche de la surface des gouttelettes afin de repousser les QDs vers le cœur des particules de latex.

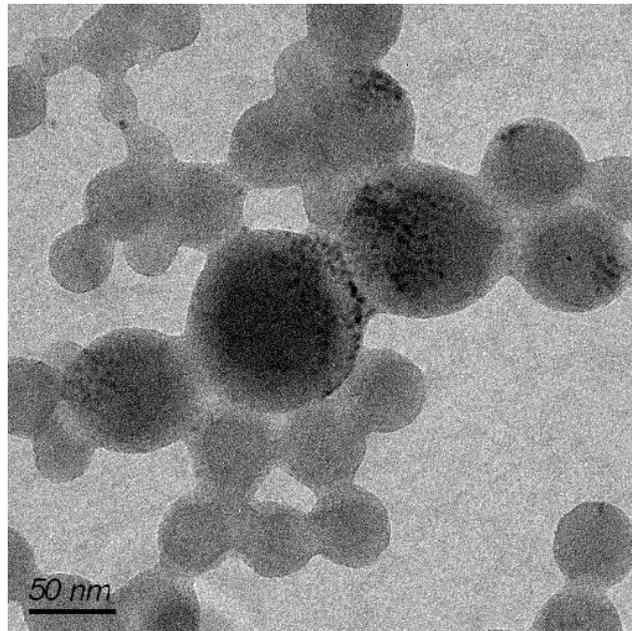


Figure 3.7 Encapsulation inhomogène de QDs.

3.3.2 Mode opératoire.

3.3.2.a Préparation de l'émulsion

Le mode opératoire est similaire à celui utilisé pour faire une mini-émulsion de polystyrène blanche. La quantité de QD à incorporer dans la solution de styrène est précipitée avec du méthanol puis séchée sous vide pendant 5 minutes afin d'évaporer les traces de méthanol. Les QDs sont alors dispersés sous agitation dans 2g de styrène puis on ajoute l'hexadécane. La solution de styrène est alors dégazée 5 minutes sous argon, afin d'enlever les traces d'oxygène. On ajoute alors la solution de styrène contenant les QDs à la solution aqueuse contenant le tensioactif. La formation de l'émulsion et la polymérisation de celle-ci sont alors réalisées de manière identique à la formation et à la polymérisation d'une émulsion blanche.

La quantité de QDs utilisée pour réaliser une encapsulation est déterminée en fonction de la concentration des solutions de QDs utilisées et d'une approximation sur le rayon moyen final des particules de latex synthétisées.

On réalise une approximation sur le rayon final des particules et on calcule le nombre moyen de QDs par billes en faisant les trois hypothèses suivantes :

- Toutes les billes obtenues auront le même rayon. (Le rayon hydrodynamique moyen mesuré en DLS pour une émulsion blanche réalisée dans les mêmes conditions).
- Le nombre de QDs entre chaque bille sera identique.
- Le taux de conversion du styrène lors de la polymérisation sera de 100%.

A partir de là, on a directement la quantité de QDs à solubiliser dans le styrène avec la formule suivante :

$$N_{QD} = \frac{N_{goutte} \times N_m}{N_a} \text{ avec } N_{goutte} = \frac{m_{styrène}}{d_{styrène}} \times \frac{1}{\frac{4}{3} \times \pi R_{goutte}^3}$$

Où N_{QD} est le nombre de QD en mole, N_{goutte} le nombre de gouttes en mole, N_a le nombre d'Avogadro, N_m le nombre moyen de QD par goutte, $m_{styrène}$ la masse de styrène, $d_{styrène}$ la densité du styrène et R_{goutte} le rayon moyen des billes de polymère.

Lorsque l'on rajoute un co-solvant avec les QDs, on rajoute celui-ci juste après les QDs. Les co-solvants rajoutés au mélange styrène/QD, sont choisis parmi les solvants de synthèse des QDs et les ligands qui passivent les QDs. Nous avons ainsi employé de la TOP, de la TOPO, de la HDA. Pour la TOPO et la HDA, comme ces composés sont à l'état solide à température ambiante, ils sont chauffés puis rajoutés dans le styrène sous agitation rapide.

Lors du mélange entre le styrène et les différents co-solvants, nous n'observons pas de démixion que ce soit pour les co-solvants liquides ou solides à température ambiante.

Les quantités testées pour chaque co-solvant sont comprises entre 20µL et 500µL pour 2g de styrène. Au-delà de 500µL, on observe seulement une solubilisation partielle dans le styrène pour les composés tels que la TOPO et la HDA.

On peut changer la nature du tensioactif utilisé pour faire l'émulsion. On remplace le SDS par un copolymère contenant une partie polystyrène et une autre partie polystyrène

modifié avec un ammonium quaternaire et une chaîne hydrophobe. Les formules et les noms des copolymères sont visibles sur la Figure 3.8. Nous avons 3 types de copolymères possibles avec des longueurs de chaînes greffées sur l'ammonium de tailles différentes. La répartition des fonctions polystyrène/polystyrène-ammonium quaternaire à chaîne hydrophobe dans les copolymères peut être soit statistique soit avec un gradient soit en bloc.

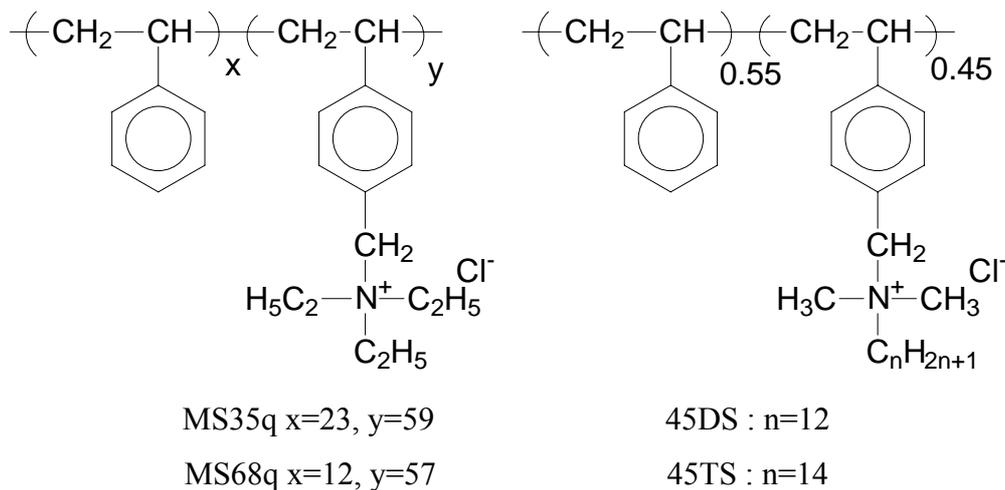


Figure 3.8 Formule des Copolymères employés.

3.3.2.b Mesure de la fluorescence.

On mesure la fluorescence d'une solution de latex avec un spectrophotomètre (Jobin Yvon ; modèle FluoroMax-3), en diluant 30 μ L d'un échantillon dans 3mL d'eau avec une longueur d'excitation de 350nm.

On peut aussi mesurer la fluorescence d'une mini-émulsion non polymérisée contenant des QDs, à la condition que la mesure soit réalisée rapidement (quelques minutes), afin que le styrène ne s'évapore pas.

Ainsi, on peut observer l'évolution de la fluorescence globale d'une mini-émulsion tout au long de la phase de polymérisation. Pour ce faire, on normalise l'intensité de fluorescence de l'échantillon par la valeur de l'intensité de fluorescence de la mini-émulsion avant amorçage de la polymérisation.

Nous avons de même effectué un suivi du vieillissement de la fluorescence de la mini-émulsion polymérisée.

3.3.2.c Observation MET/cryo-MET.

Nous cherchons à obtenir des billes de polystyrène de taille sub-micrométrique contenant des QDs dispersés de manière homogène entre chaque bille, et dispersés de manière homogène à l'intérieur de chaque bille.

Ces billes ayant une taille comprise entre 30 et 100 nanomètres de rayon, une observation en microscopie classique ou confocale de fluorescence ne permet pas de déterminer si les QDs sont bien dispersés entre chaque bille et à l'intérieur de chacune d'elle. L'utilisation d'un microscope électronique à transmission (MET) est une bonne alternative pour résoudre ce problème et caractériser les échantillon.

En effet, le polystyrène en raison de la présence des cycles aromatiques du styrène, permet d'être visualisé en microscopie électronique. De plus les QDs étant composés de Cadmium, sont eux aussi très denses en électrons. Ainsi, le MET, est l'instrument idéal pour caractériser la dispersion des QDs dans les billes de polymère car on peut visualiser chaque QDs dans chaque bille.

Cette méthode permet donc de visualiser après la polymérisation, la dispersion des QDs dans les billes de latex. Si on couple à cette observation, l'utilisation des techniques de Cryo microscopie (cryo-MET), on peut alors observer la répartition des QDs dans les billes de monomère avant la polymérisation. On vitrifie la mini-émulsion et on observe alors l'échantillon de manière à peu près identique. Le seul inconvénient étant que la zone de l'échantillon ou la prise de vue est effectuée est détruite.

Les échantillons de MET sont préparés en déposant 5 μ L de la solution final de latex à observer, sur une grille de carbone, puis la goutte est séchée à l'aide d'un papier filtre. L'échantillon est alors introduit dans le microscope électronique.

Les échantillons de cryo-MET sont préparés en déposant 5 μ L d'un échantillon prélevé juste avant l'amorçage de la polymérisation, sur une grille de carbone troué. On obtient alors un film liquide (constitué de l'émulsion), qui est amincit par séchage pour avoir une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres. Lorsque cette épaisseur du film est obtenue, la grille est alors immédiatement plongée dans un bain d'éthane liquide (-180°C) grâce à un système de guillotine, ce qui assure la vitrification immédiate de l'échantillon sans passer par une étape de cristallisation de la glace. Grâce à une chaîne du froid, la grille est ensuite conservée en permanence à -180°C soit dans un cryostat ou sur un porte échantillon cryogénique (-180°C).

Le fait de congeler très rapidement le film d'eau permet d'obtenir une glace amorphe qui aura un faible contraste en microscopie électronique, et donc permet de visualiser les gouttelettes de l'émulsion piégées dans le film d'eau. La mini-émulsion sera alors figée, le styrène devenant solide à -30°C .

3.3.3 Observation du taux de polymérisation.

Pour chaque comparaison de cinétique de polymérisation, nous allons utiliser la moyenne représentative de la polymérisation d'une émulsion blanche décrite précédemment.

La Figure 3.9, représente, la variation du taux de solide par rapport au temps de polymérisation pour une émulsion contenant des QDs (courbe rouge), et pour la moyenne de polymérisation de mini-émulsion blanche évoqué dans le paragraphe 3.2.2.b. (courbe bleue, écart maximum en noir).

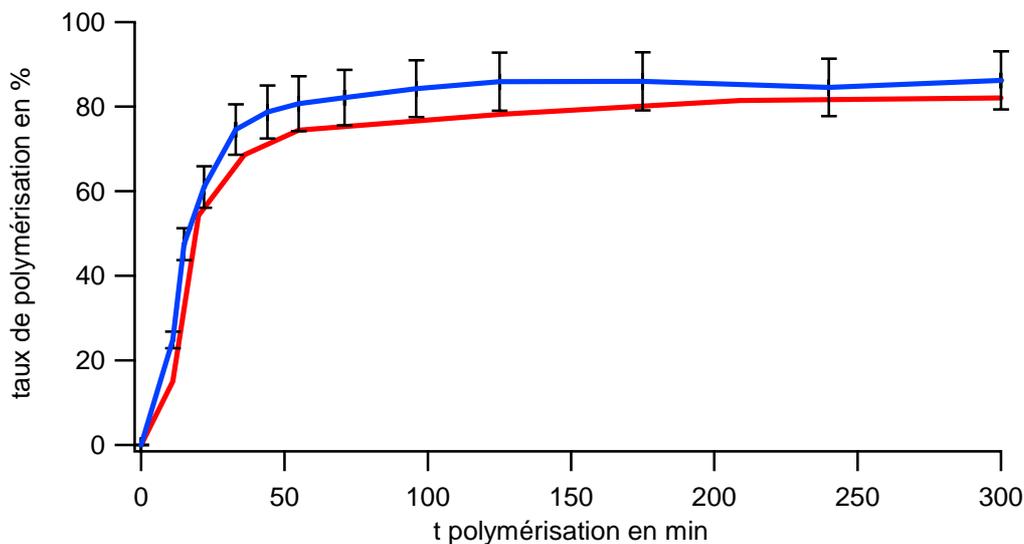


Figure 3.9 Cinétique de polymérisation d'une encapsulation en mini-émulsion.

On constate que les deux courbes sont similaires, aux variations dues à la mesure du taux de polymérisation et à la reproductibilité entre deux expériences, près. On peut donc en conclure que la présence des QDs ne perturbe pas la cinétique globale de polymérisation.

L'augmentation du taux de polymérisation est très rapide au début de la polymérisation ; en 5 minutes, on observe déjà un taux de solide compris entre 10 et 15%. L'augmentation du

taux de solide commence ensuite à ralentir au bout de 30 minutes (environ 60% de taux de solide) puis à évoluer très lentement. On atteint ainsi des taux de polymérisation compris entre 85 et 90% au bout de 3h de polymérisation.

Ce phénomène montre que la polymérisation est comme pour l'émulsion blanche limitée par la diffusion des radicaux libres qui passent d'une bille à l'autre. La présence des QDs incorporés dans le styrène avant la formation de la mini-émulsion ne semble donc pas perturber la cinétique de polymérisation.

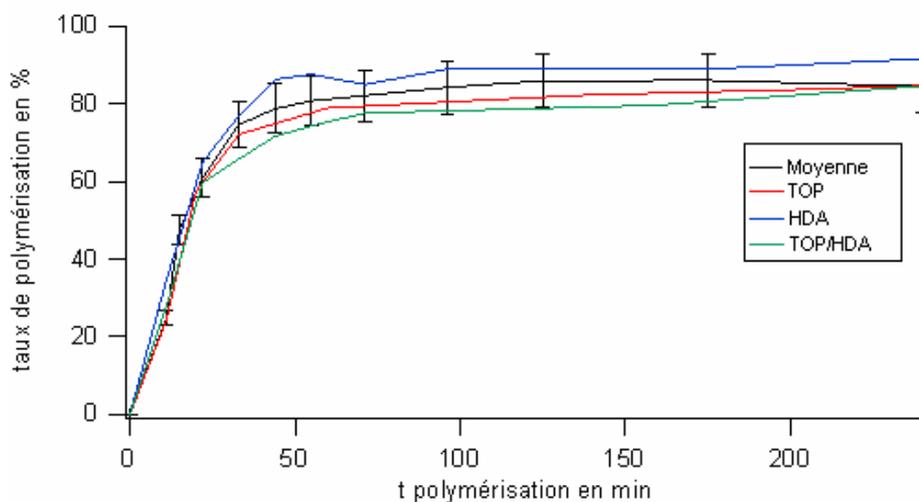


Figure 3.10 Cinétique de polymérisation d'une encapsulation en mini-émulsion. Influence des co-solvants.

Lorsque l'on ajoute un co-solvant (TOP/HDA), le taux de polymérisation évolue de manière similaire (Figure 3.10 courbe rouge TOP, courbe bleue HDA, courbe verte TOP/HDA) pour obtenir à nouveau un taux de polymérisation compris entre 80 et 90% pour un temps de 3h de polymérisation. Le co-solvant ne perturbe donc pas non plus la polymérisation, au niveau macroscopique.

La Figure 3.11 permet de comparer les cinétiques de polymérisation d'une mini-émulsion blanche avec le SDS comme surfactant, et d'une émulsion contenant des QDs avec un surfactant de type co-polymère (en bleu, le copolymère bloc MS68q, en rouge, le copolymère gradient, en vert, le copolymère statistique 45DS). Nous pouvons en conclure à nouveau que le changement de surfactant n'induit pas lui non plus de changement sur le taux de polymérisation.

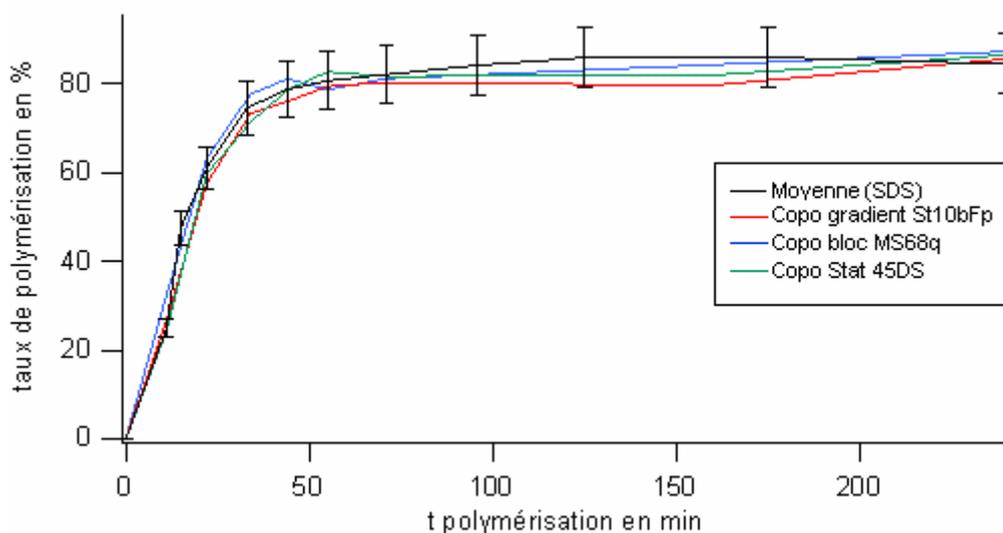


Figure 3.11 Cinétique de polymérisation d'une encapsulation en mini-émulsion. Influence du tensioactif.

3.3.4 Caractérisation de l'émulsion en fluorescence.

On réalise un suivi de la fluorescence de la mini-émulsion en fonction du temps de polymérisation.

On observe, une diminution de la fluorescence de l'émulsion par rapport à la fluorescence initiale dès les premières minutes qui suivent l'ajout de l'initiateur de polymérisation. La fluorescence continue ensuite à diminuer mais de manière moins rapide (Figure 3.12).

Cette diminution, peut être expliquée par le fait que la présence de radicaux libres inhibe de manière irréversible la fluorescence d'un QD, et ce même en milieu organique. En effet, un radical, qui rentre en contact avec un QDs, va ensuite s'associer avec le trou créé lorsque le QD est excité, pour former une charge délocalisée à la surface d'un QD, empêchant la recombinaison radiative de la paire électron/trou. Chaque QD qui aura ainsi une charge délocalisée à sa surface ne pourra plus émettre de fluorescence. Nous aurons alors une ionisation irréversible des QDs due à un départ de l'électron ou du trou dans le milieu extérieur par effet tunnel.

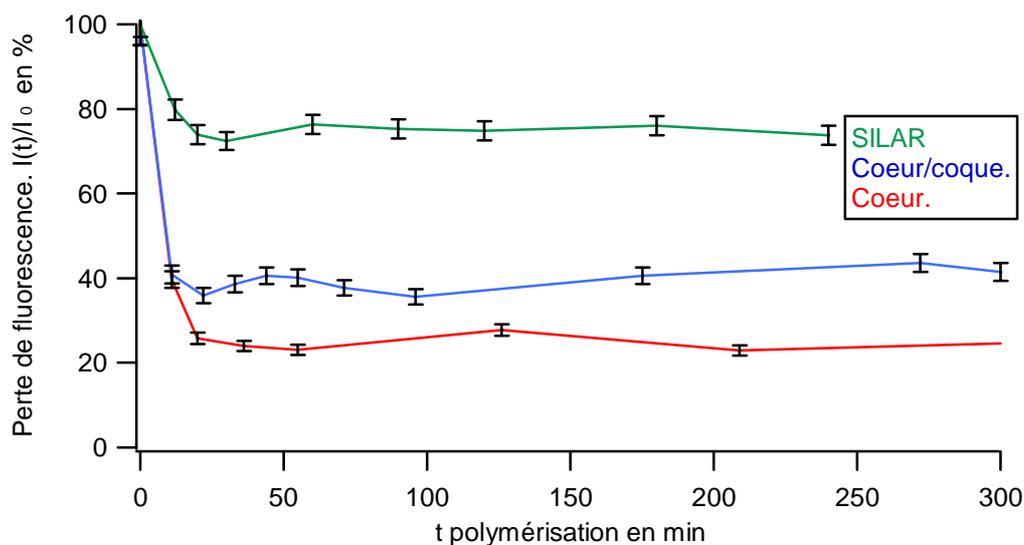


Figure 3.12 Variation de la fluorescence d'une mini-émulsion pendant la polymérisation en fonction de la nature des QDs encapsulés.

On note cependant, qu'avec des QDs de type, cœur/coque, qui sont plus résistants aux attaques chimiques en milieu organique, le phénomène de perte de fluorescence existe toujours mais est moins important. De ce fait, lorsque l'on utilise des QDs de type cœur/coque pour l'encapsulation, on observe toujours une baisse de fluorescence, mais qui est plus faible que lorsque l'on utilise des QDs de type cœur. (Figure 3.12). (En rouge, la fluorescence pour des QDs de type cœur, en bleu la fluorescence de QDs de type cœur/coque).

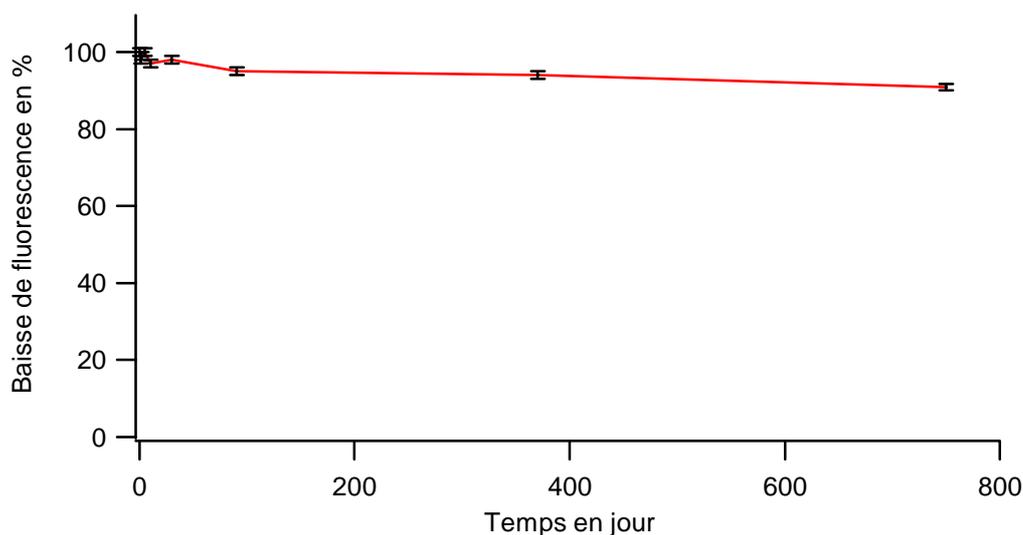


Figure 3.13 Vieillissement de la fluorescence d'une mini-émulsion.

Par contre, l'utilisation de TOP ou de HDA ne modifie en rien la perte de fluorescence, de même que l'emploi de surfactants différents du SDS. La perte de fluorescence n'est donc liée qu'à la nature des QDs employés, et ne peut être évitée.

Un suivi du vieillissement de la fluorescence de la mini-émulsion est illustré sur la Figure 3.13. Nous pouvons voir que cette fluorescence lorsqu'elle a diminué après polymérisation reste très stable dans le temps, ce qui prouve que les QDs sont bien encapsulés.

3.3.5 Caractérisation de l'émulsion en cryo-MET et MET classique.

L'observation d'une émulsion polymérisée contenant des QDs en MET révèle un phénomène de démixion de phase comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.14.

Pour une émulsion donnée, la répartition des QDs à l'intérieur d'une bille n'est pas homogène. Les QDs sont proches de la surface et adoptent une répartition qui minimise la tension de surface entre les QDs, le polymère et le surfactant. Ensuite, entre chaque bille, la répartition des QDs est elle aussi inhomogène. On peut observer au sein d'un même échantillon, des billes contenant beaucoup de QDs et des billes totalement vides (Figure 3.15).

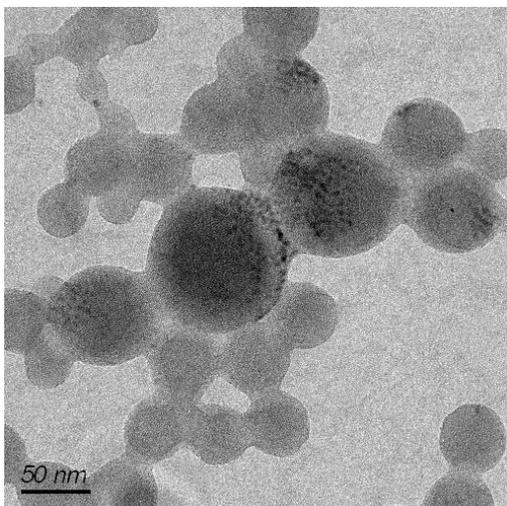


Figure 3.14 Photo MET d'une mini-émulsion.
Inhomogénéité de la répartition des QDs au sein d'une goutte.

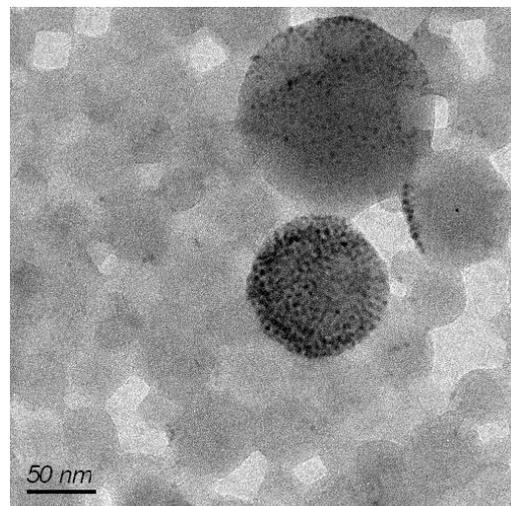


Figure 3.15 Photo MET d'une mini-émulsion.
Inhomogénéité de la répartition des QDs entre plusieurs gouttes

Lorsque l'on regarde une émulsion non polymérisée en cryo-MET, on observe ce même phénomène de ségrégation entre les QDs et le polymère (Figure 3.16). La seule différence

notable est que le ratio entre les billes vides et les billes contenant des QDs est plus faible. Il y a donc un phénomène de nucléation secondaire lors de la polymérisation.

L'ajout d'un co-solvant identique aux ligands de surface des QDs, n'entraîne pas de modifications notables dans la répartition des QDs dans les gouttelettes avant ou après polymérisation. Nous n'arrivons pas à former des particules solides avec un cœur liquide contenant les QDs bien dispersés.

L'autre stratégie adoptée pour contrer l'effet de démixion consiste à changer la nature du surfactant utilisé pour préparer l'émulsion, afin de modifier les interactions entre le surfactant, les QDs et le styrène. L'utilisation de ces polymères chargés comme surfactant ne change pas non plus la répartition générale des QDs.

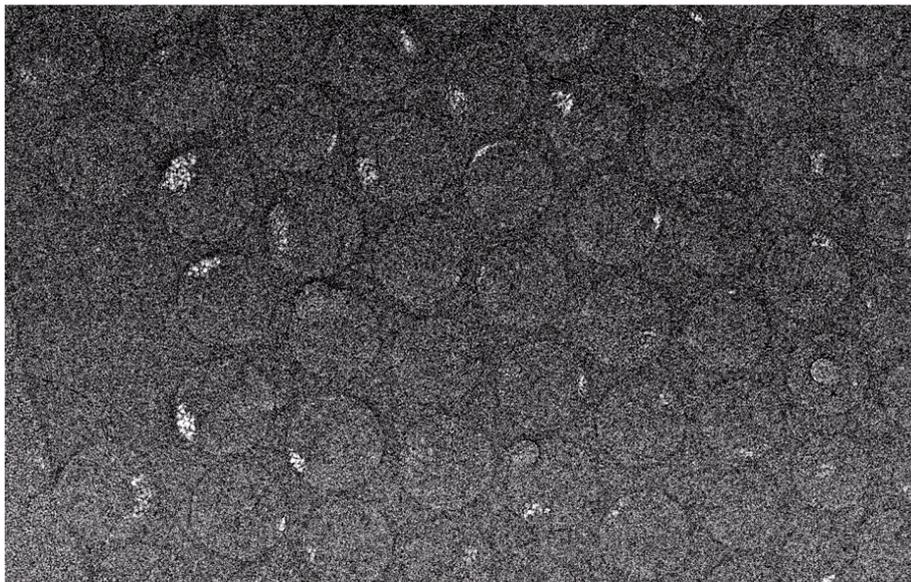


Figure 3.16 Mini-émulsion. Observation en cryo-microscopie.

Il existe toujours une hétérogénéité entre la répartition des QDs entre les billes, et les QDs ne sont pas bien dispersés dans les billes, que ce soit à nouveau avant ou après polymérisation.

3.3.6 Conclusions.

Ces travaux préliminaires avaient pour but d'essayer de disperser des QDs de manière homogène et statistique dans des billes de polymère, à l'aide d'une technique de mini-émulsion.

Cependant, comme les ligands de surface recouvrant les QDs sont de type aliphatique saturé, il en résulte une démixion de phase entre les QDs et le styrène lors de la formation des gouttelettes.

Lorsque l'on mélange du polystyrène et des solvants aliphatiques, on observe une démixion.^[68] Hors, ici, si l'on mélange des QDs avec ces ligands aliphatiques, la dispersion dans le styrène est homogène. Cependant, si l'on commence à polymériser un mélange de styrène et de QDs, on observe alors une agrégation locale très importante des QDs au sein du polymère. La nature aliphatique des ligands recouvrant les QDs est donc incompatible avec une dispersion homogène des QDs dans les billes de polymère, bien que les QDs soient bien dispersés macroscopiquement dans du styrène.

Ceci nous pousse donc à modifier la chimie de surface des QDs afin de pouvoir les rendre « solubles » dans une matrice polymère de polystyrène.

⁶⁸ Powers P.O., *Industrial And Engineering Chemistry*, **1949**, 41, 126.

3.4 Encapsulation avec échange de ligand CS₂ et limitation.

3.4.1 Généralités.

Les précédentes encapsulations de QDs nous ont montré que la nature des ligands hydrophobes qui passivent la surface des QDs, rendaient incompatible la dispersion homogène de QDs dans les billes de styrène et polystyrène^{[51][68]}.

Afin de contrer cet effet, une nouvelle approche a été envisagée. Elle consiste à réaliser un échange de ligand sur les QDs pour ensuite encapsuler ces mêmes QDs avec le protocole de mini émulsion développé précédemment. Les ligands de surface employés auront alors une structure chimique proche de celle du styrène ce qui devrait permettre une meilleure compatibilité avec le styrène et le polystyrène et éviter une démixtion des QDs à l'intérieur des billes.

Les ligands utilisés ici, sont des ligands de type dithiocarbamate. Ils sont formés directement pendant l'échange de ligands en mélangeant du carbone disulfide avec un réactif possédant une fonction amine ou un groupement aniline suivant la réaction présentée sur la Figure 3.17.

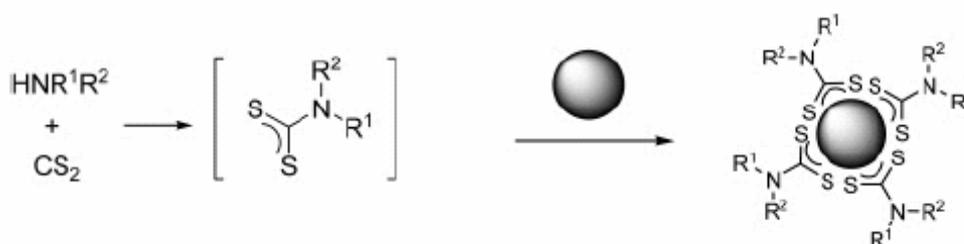


Figure 3.17 Réaction de formation d'un dithiocarbamate catalysée par la surface d'une nanoparticule.

L'utilisation de ces ligands est particulièrement indiquée avec les QDs en raison de l'affinité élevée des fonctions thiols avec la surface des QDs^[69]. Cependant, les ligands thiols, présentent l'inconvénient majeur de s'oxyder rapidement en présence d'oxygène ou sous irradiation. Toutefois, le fait d'avoir ici une fonction di-thiol^[70] permet d'obtenir un

⁶⁹ Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8844.

⁷⁰ Dubois, F.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Doris, E.; Mioskowski, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 482.

ligand bi-dentate qui est un agent chélateur extrêmement fort pour les métaux de transition. Ainsi, on augmente la stabilité de l'ensemble QDs/ligands face au phénomène de photo-oxydation. Il est à noter que la surface d'un QD permet aussi de catalyser la réaction de formation des ligands dithiocarbamate^[70].

Le réactif possédant la fonction amine sera alors choisit afin d'obtenir un ligand dont la partie terminale sera proche du styrène ou avec une double liaison pour essayer d'incorporer le ligand dans la chaîne de polystyrène lors de la polymérisation radicalaire du styrène.

3.4.2 Mode opératoire, caractérisation.

3.4.2.a Echange de ligand.

Le principe de l'échange de ligand est le suivant. On précipite la quantité souhaitée de QDs avec du méthanol. On re-solubilise les QDs dans 1mL de CHCl₃. On ajoute les quantités souhaitées de CS₂ et d'amine puis le mélange est placé à l'étuve à 60°C dans un récipient scellé pendant 3 heures.

Les quantités de CS₂ et d'amine sont stœchiométriques. On se place pour avoir un excès de ligand dithiocarbamate, soit un excès compris entre 20 et 100 ligands pour passiver chaque atome de surface du QD.

On calcule le nombre d'atomes de surface des QDs en se basant sur le rayon moyen des QDs (R_{QD}) et sur le paramètre de maille cristalline du QDs (a) en utilisant la formule suivante d'une sphere : $N_{at/QD} = 4\pi(R_{QD}/a)^2$

La concentration des QDs est déterminée par les mesures d'absorption et calculée avec la densité optique à 350nm.

Après échange, les QDs sont lavés pour enlever l'excès de ligand CS₂. Les QDs sont précipités 3 fois avec un excès de méthanol. Les QDs avec le ligands dithiocarbamate sont alors récupérés sous forme de poudre et re-dispersés dans du styrène.

Plusieurs amines ou anilines ont été testées pour fabriquer divers ligands dithiocarbamates ayant une fonction polymérisable ou proche du motif styrène afin d'assurer une bonne solubilisation du ligand dans du styrène ou du polystyrène.

3.4.2.b Nature des QDs employés.

En considérant une encapsulation de QDs sans échange de ligands, l'utilisation de QDs de type cœur, présente l'avantage d'avoir des QDs relativement sphériques, de taille et géométrie bien contrôlées, et en grande quantité comparé à l'emploi de QDs de type cœur/coque. Ceci, nous a permis de les utiliser en grandes quantités pour des essais préliminaires sur l'encapsulation dans les billes de polymère (Chapitre 3.3). Cependant, le rendement quantique des cœurs étant relativement faible par rapport celui des cœur/coques, et surtout la résistance de la fluorescence face aux agressions extérieurs (notamment, la résistance de la fluorescence des cœurs vis à vis des radicaux libres générés lors de la polymérisation), nous a forcé à nous orienter vers l'emploi de QDs de type cœur/coque, synthétisés par voie pyrophorique.

Avec les QDs de type cœur/coque (synthétisés par voie pyrophorique) la conservation de la fluorescence tout au long du processus d'encapsulation, est bien meilleure. Néanmoins, la chimie de surface intrinsèque à la synthèse des QDs en milieu organique rend ces QDs incompatibles avec le styrène comme nous l'avons vu au chapitre 3.3. En effet, nous observerons que si la chimie de surface des QDs n'est pas modifiée, les QDs formeront des agrégats au sein d'une matrice de polystyrène en raison des ligands hydrophobes. Ce fait nous a poussé à utiliser des échanges de ligand avec les QDs afin de modifier la chimie de surface de ces QDs. Nous allons maintenant nous intéresser à la nature des QDs employés pour réaliser ces échanges de ligands.

Suivant la nature du ligand, le rendement de fluorescence du QD après échange de ligands, est plus ou moins affecté. Pour un même échange de ligands (concentration de ligands, température et durée de l'échange), on observe des variations très importantes suivant la voie de synthèse de la solution de QDs.

Lorsque l'on réalise un échange de ligands de type dithiocarbamate sur des cœurs de CdSe, on observe immédiatement après l'ajout des réactifs que l'absorbance de la solution (due à la présence des cœurs) ; très importante avant l'ajout du ligand, diminue très vite et devient presque nulle au bout de 15 minutes, suggérant que les cœurs ont été dissous par le ligand. Ce phénomène indique que le pouvoir chélateur du ligand dithiocarbamate est

tellement fort, que lorsque ces ligands ont remplacé la TOP/TOPO (les ligands issus de la synthèse qui passivent les cœurs), ils complexent les atomes de cadmium. Ces ligands étant eux aussi labiles et en fort excès, nous pensons qu'ils arrachent alors les atomes de cadmium de la surface du cœur pour finalement dissoudre totalement le cœur au bout de quelques heures.

Ce phénomène de dissolution peut être contrôlé par l'utilisation de QDs de type cœur/coques. Le profil de photoluminescence des QDs avec des ligands dithiocarbamate dépend alors fortement de l'épaisseur et du type de coquille qui passive le cœur de CdSe. On peut observer l'extinction complète ou une forte diminution de la fluorescence avec des QDs suivant l'épaisseur de la couche de ZnS qui passive la surface des cœurs. L'utilisation de QDs cœur/coque synthétisé par voie pyrophorique n'est donc pas très satisfaisante pour cet échange de ligand, car les épaisseurs maximales de coque de ZnS ne sont pas assez épaisses pour permettre la conservation des propriétés de fluorescence après l'échange de ligand avec le dithiocarbamate.

Au contraire, lorsque l'on utilise des QDs de type multicoque (synthétisés par voie SILAR), les spectres de photoluminescence demeurent la plupart du temps inchangés lors de l'échange de ligand dithiocarbamate, car avec ces QDs, nous avons la possibilité de produire des coques de passivation très épaisses. La qualité de la coquille est donc essentielle pour la conservation des propriétés optiques de QD.

Pour réaliser cet échange de ligand nous utilisons donc des QDs de type multicoques synthétisés par voie SILAR. Ces QDs sont alors composés d'un cœur de CdSe et de couches de CdS, CdZnS (50% de Cd, 50% de Zn pour 100% de S) et ZnS avec respectivement comme épaisseur 2, 3 et 4 couches monoatomiques. L'utilisation de ces QDs permet d'avoir une conservation de la fluorescence de l'ordre de 90%.

3.4.2.c Observations macroscopiques.

Avant de préparer une émulsion, on regarde si on observe une dispersion homogène des QDs après échange avec un dithiocarbamate dans du polystyrène puis dans du styrène.

Les ligands des QDs sont échangés avec le dithiocarbamate pendant 3 heures puis les QDs sont ensuite dispersés dans un mélange de CHCl_3 contenant 10% de polystyrène 300K. Une goutte du mélange est déposée sur une lamelle de verre puis séchée pour évaporer le CHCl_3 . La lamelle est ensuite observée au microscope sous illumination à 350nm pour observer la dispersion des QDs dans la matrice de polymère.

On peut aussi regarder la dispersion des QDs ayant subi l'échange avec le dithiocarbamate avant et après polymérisation du styrène. Pour cela, on disperse les QDs dans du styrène, puis on place le mélange dans une enceinte de verre qui sera sellée afin d'éviter l'évaporation du styrène. L'enceinte de verre est ensuite placée dans une étuve à 100°C pendant une nuit.

On regarde à nouveau la dispersion des QDs au microscope, avant et après la polymérisation du styrène.

Il est à noter que pour ces deux montages, on utilise très peu de QDs afin de pouvoir les observer en particule unique. Comme tous les QDs lorsqu'ils sont illuminés, n'émettent pas une fluorescence en continue, lorsque l'on observe une particule isolée, la fluorescence de celle-ci passe par des états « allumés et éteints » de manière aléatoire et pendant des temps suffisamment long pour pouvoir être observée avec un microscope. Lorsque l'on a une particule unique, on visualise alors un point de fluorescence qui clignote.

Si les QDs sont mal dispersés et que l'on observe un agrégat au microscope, on va visualiser alors une tache de fluorescence dont l'intensité moyenne ne fluctue pas au photoblanchiment près.

Cette méthode permet donc de déterminer de façon simple si des QDs sont bien dispersés et ne sont pas agglomérés dans une matrice « à grande échelle » de polymère par exemple.

3.4.2.d Préparation des émulsions.

On prépare des émulsions avec des QDs possédant des ligands dithiocarbamate en surface.

On réalise un échange de ligands avec la quantité souhaitée de QDs avec les ligands dithiocarbamate choisis, avec la méthode décrite précédemment. Les QDs sont ensuite

précipités au méthanol puis séchés 10 minutes sous flux d'argon. Les QDs sont alors dispersés dans le styrène et l'émulsion est préparée de manière identique par rapport aux précédentes émulsions réalisées.

3.4.3 Nature de la dispersion suivant le type de ligand utilisé.

Afin de trouver un ligand de surface dithiocarbamate approprié, i.e. qui permettrait de réaliser une dispersion homogène de QDs (possédant ces ligands dithiocarbamate en surface) dans des matrices de styrène et de polystyrène, nous avons testé un certain nombre de ligands dithiocarbamates.

Les différents ligands dithiocarbamate ont alors été classés suivant la nature de la dispersion des QDs dans la matrice polymère.

Chaque ligand dithiocarbamate est alors formé avec la même procédure classique d'échange de ligand décrite précédemment, avec une molécule aminée ou contenant une fonction aniline différente pour chaque ligand. La liste de ces réactifs aminés est donnée sur la Figure 3.18.

On caractérise les dispersions de QDs après échange de ligand dithiocarbamate, dans du polystyrène et du styrène polymérisé avec la méthode des lamelles de verre décrite précédemment.

Lorsque la dispersion des QDs est inhomogène, on observe des agrégats de QDs dont la taille dépasse la limite de résolution optique du microscope. De plus, ces agrégats lorsqu'ils sont illuminés, ne sont pas sujets à un clignotement. De même, la longueur d'onde d'émission de ces agrégats est moyennée, pour donner une émission dont la longueur d'onde correspond à la longueur d'onde moyenne d'une solution de QDs.

Lorsque la dispersion est homogène, on observe alors des QDs ayant un comportement de QDs unique. Sous illumination, on observe un clignotement pour chaque QD observable, de même qu'une émission dont la longueur d'onde est proche mais différente de quelques nanomètres de la longueur d'onde moyenne de la solution de QDs utilisée.

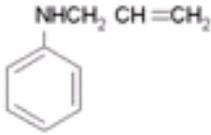
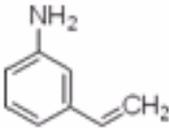
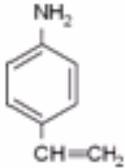
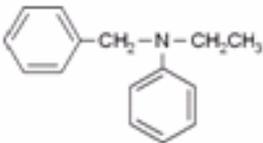
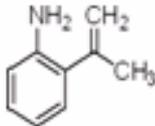
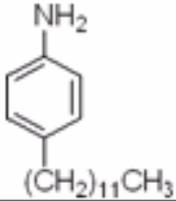
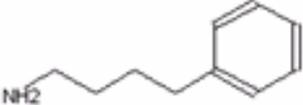
Nom	formule	formule développée
N-Allylaniline	$C_9H_{11}N$	
3-Vinylaniline	C_9H_9N	
4-Vinylaniline	C_9H_9N	
N-Benzyl-N-ethylaniline	$C_{15}H_{17}N$	
2-Isopropertylaniline	$C_9H_{11}N$	
4-Dodecylaniline	$C_{18}H_{31}N$	
4-Phenyl-butylamine	$C_{10}H_{15}N$	

Figure 3.18 Listes des composés aminés utilisés pour synthétiser un ligand dithiocarbamate.

Amine	Observation optique. Dispersion dans une solution de CHCl ₃ polystyrène.		Observation optique. Dispersion dans du styrène. Puis polymérisation.		
	Présence visible d'agrégats	Clignotement des QDs	Présence visible d'agrégats	Clignotement des QDs	Polymerisation du styrène dans la lamelle
N-Allylaniline	Petits agrégats (~1,5 microns)	Partiel	Petits agrégats (~1,5 microns)	Non	Non
3-Vinylniline	Non	Oui	Non	Oui	Partielle
4-Vinylniline	Non	Oui	Non	Oui	Non
N-Benzyl-N- ethylaniline	Gros agrégats (~5 microns)	Non	Gros agrégats (~5 microns)	Non	Non
2Isoproperyl- aniline	Gros agrégats (~5 microns)	Non	Gros agrégats (~5 microns)	Non	Non
4Dodecylaniline	Petits agrégats (~1 microns)	Partiels	Petits agrégats (~1 microns)	Non	Non
4-Phenyl- butylamine	Non	Oui	Non	Oui	Très faible

Figure 3.19 Récapitulatif des tests de solubilité.

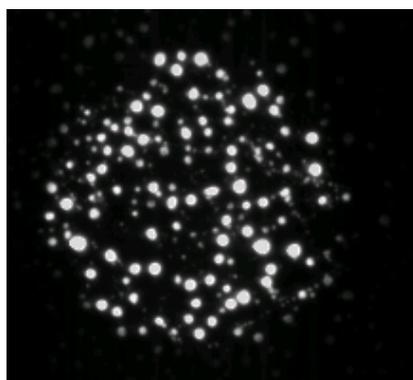


Figure 3.20 Observation optique d'une lamelle.
Visualisation d'agrégats de QDs.

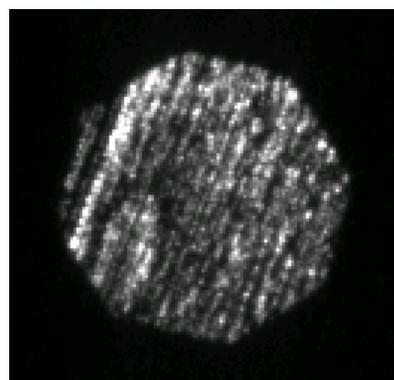


Figure 3.21 Observation optique d'une lamelle.
Dispersion homogène des QDs.

Les résultats pour chaque ligand formé sont résumés sur la Figure 3.19. Quelques clichés de microscope optique permettent de visualiser différentes dispersions de QDs, inhomogène et homogène dans des lamelles de verre. (Figure 3.20 et Figure 3.21)

Il est à noter que le fait de disperser les QDs directement dans une solution de polystyrène que l'on fait sécher, ou dans du styrène que l'on fait ensuite polymériser, nous conduit au même résultat. La dispersion si elle est inhomogène dans le styrène non polymérisé restera inhomogène après polymérisation. Si elle est homogène dans le styrène, elle restera homogène après polymérisation. On note cependant que la polymérisation du styrène dans les lamelles semble très longue (plus de 4 jours) et partielle, que ce soit avec ou sans amorceurs de polymérisation.

Les seuls ligands dithiocarbamate testés qui permettent d'obtenir une dispersion homogène de QDs dans du polystyrène sont les ligands obtenus avec les amines suivantes :

3-Vinylaniline

4-Vinylaniline

4-phenylbutylamine

Tous les autres ligands dithiocarbamate testés n'ont pas permis d'obtenir une dispersion homogène des QDs dans une matrice polymère ou même dans du styrène.

3.4.4 Observation du taux de polymérisation.

Après avoir testé l'utilité des ligands dithiocarbamate pour disperser de manière homogène des QDs dans une matrice polymère au niveau macroscopique, nous avons utilisé ces mêmes ligands lors de la réalisation d'une mini-émulsion.

Nous avons utilisés les 3 ligands formés à partir des trois réactifs aminés suivants : 3-Vinylaniline, 4-Vinylaniline, 4-phenylbutylamine.

L'utilisation de ces ligands ne perturbe pas la formation de l'émulsion. Cependant, lorsque l'on rajoute l'amorceur, la polymérisation est très faible. En effet, le taux de solide obtenu après 3h de polymérisation est proche de 0. L'utilisation de QDs possédant de tels ligands semble inhiber la polymérisation du styrène.

Le même phénomène est observé pour les trois ligands (Figure 3.22). Une augmentation de la quantité d'amorceur introduite pour polymériser le styrène, n'induit aucun changement au niveau de la polymérisation.

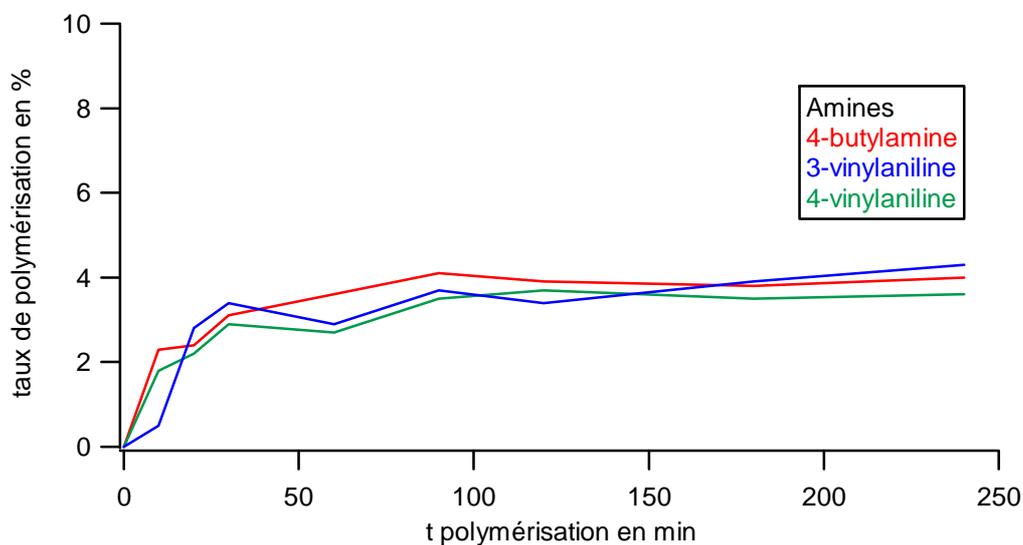


Figure 3.22 Evolution du taux de solide pendant la polymérisation.

Nous supposons, que l'un des constituants du mélange (amine, CS₂, dithiocarbamate) inhibe la polymérisation. Nous avons réalisé des essais avec des mini-émulsions en incorporant dans le styrène au départ 50μL de CS₂ et 50μL des différentes amines ou anilines qui permettent de former les ligands dithiocarbamates. Les résultats montrent que la présence de CS₂ dans le styrène ne modifie pas la polymérisation. Par contre la présence d'amine (ou d'aniline) inhibe la polymérisation.

D'autres tests ont été effectués en diminuant la concentration d'amine (10μL, 1μL). A chaque fois, la polymérisation est inhibée. On peut donc en conclure que l'inhibition de la polymérisation de la mini-émulsion contenant des QDs possédants des ligands dithiocarbamates en surface est vraisemblablement due à la présence résiduelle d'amine.

En effet, lors de l'échange de ligands dans le CHCl₃, le CS₂ et l'amine sont en large excès. Les précipitations au méthanol permettent d'enlever une grande partie des réactifs en excès, mais quelques traces peuvent subsister.

De plus, la formation du ligand étant un équilibre dynamique fortement déplacé vers la formation du ligand en présence de QDs, il est possible qu'une fois précipités et mélangés avec le styrène, les QDs libèrent de l'amine et du CS₂ dans le styrène, en raison de l'équilibre de formation du ligand.

Nous avons alors essayé de réaliser une mini-émulsion contenant des QDs, en précipitant 8 fois les QDs après échange de ligand. Les résultats sont identiques, la polymérisation est toujours inhibée.

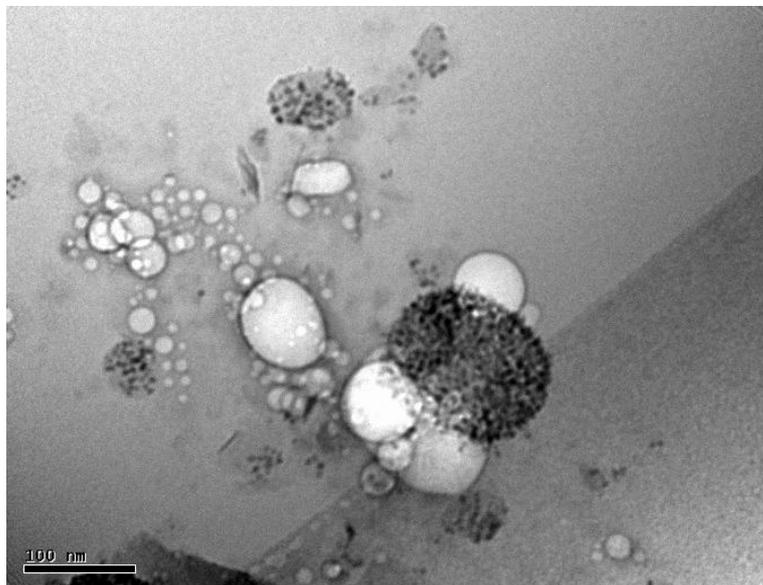


Figure 3.23 Visualisation d'un composé volatil en cryo-microscopie.

De plus une photo en cryo-microscopie de l'émulsion avant polymérisation, nous montre la formation de bulles dans la glace lors du passage du faisceau d'électrons (Figure 3.23). Ce phénomène est caractéristique des composés très volatiles (comme le CS_2 par exemple). Nous pouvons donc en conclure que les gouttes de styrène avant polymérisation contiennent du CS_2 libre et donc par conséquent aussi de l'amine qui va inhiber le processus de mini-émulsion.

3.4.5 Conclusions.

L'utilisation de ces nouveaux ligands dithiocarbamates a permis de réaliser une première dispersion homogène de QDs dans du polystyrène massif. Cependant en raison de la libération d'amine dans les gouttes de monomère, ces ligands ne sont pas adaptés au processus de mini-émulsion, car il est impossible d'éliminer l'amine qui entraîne une inhibition de la polymérisation.

Ces ligands ont permis de montrer qu'il est possible de disperser des QDs dans une matrice de polystyrène, pour peu que les QDs aient une chimie de surface proche de celle du styrène.

3.5 Encapsulation avec échange de ligand di-thiol.

3.5.1 Généralités.

Nous avons vu que pour obtenir une encapsulation de QDs dispersés de manière homogène, il était nécessaire de modifier la chimie de surface des QDs. Avec l'utilisation des ligands dithiocarbamates, nous avons réussi à disperser de manière homogène des QDs dans des matrices de polymère à l'échelle macroscopique, mais malheureusement en raison de la nature de ces ligands (et de leur rôle inhibiteur dans la polymérisation du styrène), la transposition de cette méthode à la technique de mini-émulsion n'a pas été possible.

Il est donc nécessaire de modifier la surface des QDs par l'intermédiaire de ligands qui posséderont une très forte affinité avec les QDs ainsi qu'une structure proche du styrène qui assurera la bonne dispersion des QDs dans les gouttes de styrène et de polystyrène.

Mattoussi^[44] [45] et Mikulec^[21] ont développé un ligand permettant de solubiliser les QDs dans un milieu aqueux. Ce ligand est une alternative à l'emploi des acides mercapto-carboxyliques, il s'agit de l'acide dihydrolipoïque (DHHLA) représenté sur la Figure 3.24. En effet, les acides mercapto-carboxylique possèdent une fonction thiol et une fonction acide carboxylique ; fonctions qui permettent au ligand d'avoir une affinité élevée avec la surface des QDs ainsi qu'une solubilisation dans un milieu basique avec la charge des fonctions acides carboxyliques. Cependant, à cause de la photo-oxydation des fonctions thiols en présence d'oxygène^[69], les acides mercapto-carboxyliques se dégradent avec le temps, et les QDs ainsi solubilisés en milieu aqueux ne sont stables que pendant une courte période (typiquement une semaine).

Mattoussi et Mikulec ont donc développé le DHHLA qui possède une fonction acide et une fonction di-thiol. La fonction acide permet la solubilisation dans les milieux aqueux, et la fonction di-thiol assure quant à elle l'affinité du ligand avec la surface des QDs. De plus, le ligand étant beaucoup plus résistant face à la photo-oxydation des fonctions thiols, il augmente la stabilité des QDs solubilisés en milieux aqueux.

Mattoussi^[71] a montré qu'il était possible de greffer sur le ligand DHLA de nouvelles fonctions afin de synthétiser à façon de nouveaux ligands qui combinent les avantages du DHLA (au niveau de la complexation des QDs) et de nouvelles propriétés de solubilisation avec la fonction greffée.

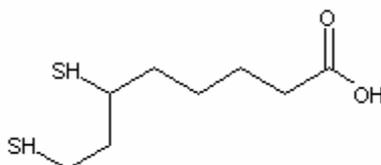


Figure 3.24 Structure chimique du DHLA.

Riche de notre expérience sur la dispersion des QDs possédant des ligands dithiocarbamates à leur surface, nous avons décidé de réaliser un ligand possédant une structure similaire à celle du DHLA. La fonction acide du DHLA est alors remplacée par le motif structural d'une des amines ou anilines testés avec les ligands dithiocarbamates. Les nouveaux ligands employés sont donc réalisés avec un couplage peptidique entre la fonction acide du DHLA et la fonction azotée des Vinylaniline et de la 4-phenylbutylamine et sont représenté sur la Figure 3.25. Les ligands dérivés de la 3-Vinylaniline et 4-Vinylaniline seront appelés ligands 3-Vinyl-dihydrolipoïque et 4-Vinyl-dihydrolipoïque (3-VDHL et 4-VDHL respectivement). Le ligand dérivé de la 4-phenylbutylamine sera appelé ligand Butyl-dihydrolipoïque (BDHL), ligand qui à été développé suivant le protocole de Mattoussi^[71].

Ces ligands ont alors une très forte affinité avec la surface des QDs avec la fonction dithiol et devraient permettre de disperser de manière homogène des QDs dans du polystyrène. De plus, en raison de la liaison peptidique entre le DHLA et les composés azotés que nous employons, nous serons assurés qu'aucune amine libre ne sera libérée dans le milieu réactionnel lorsque nous emploierons ces ligands en processus de mini-émulsion par exemple. Ainsi, nous aurons les avantages au niveau de la dispersion des QDs, obtenus avec les ligands dithiocarbamates, ainsi que la possibilité de polymériser les émulsions de manière efficace sans l'inhibition résultant de la présence des amines dans les gouttelettes de styrène.

⁷¹ Uyeda, H.T.; Medintz, I.L.; Jaiswal, J.K.; Simon, S.M.; Mattoussi, H. , *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3870.

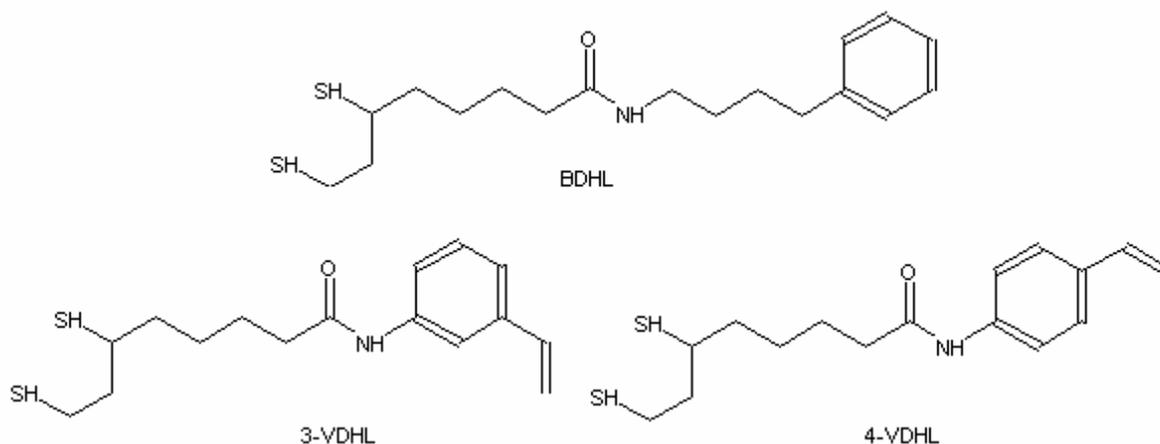


Figure 3.25 Structure chimique du BDHL, 3-VDHL et 4-VDHL.

Nous avons alors réalisé des échanges de ligands sur des QDs que nous avons ensuite dispersé dans des matrices de polymère au niveau macroscopique. Nous avons aussi encapsulés ces QDs dans des billes de polystyrène avec un processus de miniémulsion.

3.5.2 Mode opératoire, caractérisation.

3.5.2.a Synthèse du ligand BDHL

La réaction de synthèse du VDHL consiste à réaliser un couplage peptidique entre le DHLA et la 4-phenylbutylamine puis à ouvrir la liaison S-S du cycle. Elle est illustrée sur la Figure 3.26.

Le DL-thioctic acid (20g, 0.096 mol), la phenylbutylamine (1eq, 15.17g, 0.096 mol) et l'EDC (2eq, 29.8g) sont dissous dans un mélange THF/CH₂Cl₂ 3 :1. La solution est agitée à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé et le produit dissous dans le di-chlorométhane est extrait par premièrement une solution aqueuse basique (NaOH 8%) puis une solution acide (HCl 1N) et enfin par de l'eau salée. La phase organique est séchée puis concentrée. Le produit est utilisé brut pour l'étape suivante.

Le produit obtenu dans la première étape est solubilisé dans un minimum de THF. Un mélange EtOH/H₂O (1 :1) est ajouté. Le NaBH₄ (1.1eq, 4.18g) est additionné lentement par pointe de spatule à 0°C. La solution est agitée à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé et le produit est extrait par un mélange toluène/H₂O acide (HCl 1N) puis H₂O/H₂O salée. La phase organique est séchée et le solvant est évaporé.

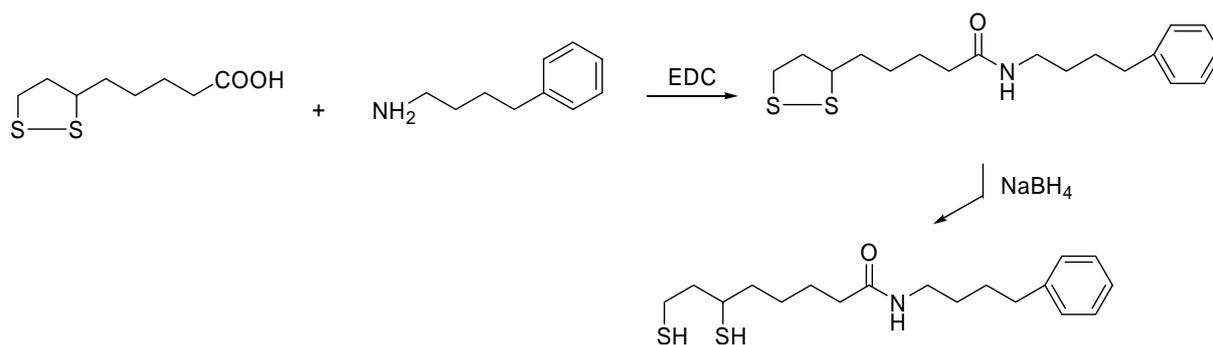


Figure 3.26 Synthèse du BDHL.

Les modifications du spectre RMN montre bien que la réaction a eu lieu (Annexe 2. Spectre RMN du ligand BDHL.).

3.5.2.b Synthèse des ligands 3-VDHL et 4-VDHL.

La réaction de synthèse du VDHL consiste à réaliser un couplage peptidique entre le DHLA et la 4-vinylaniline puis à ouvrir la liaison S-S du cycle. Elle est illustrée sur la Figure 3.27. La même procédure a été utilisée pour le 3-vinylaniline.

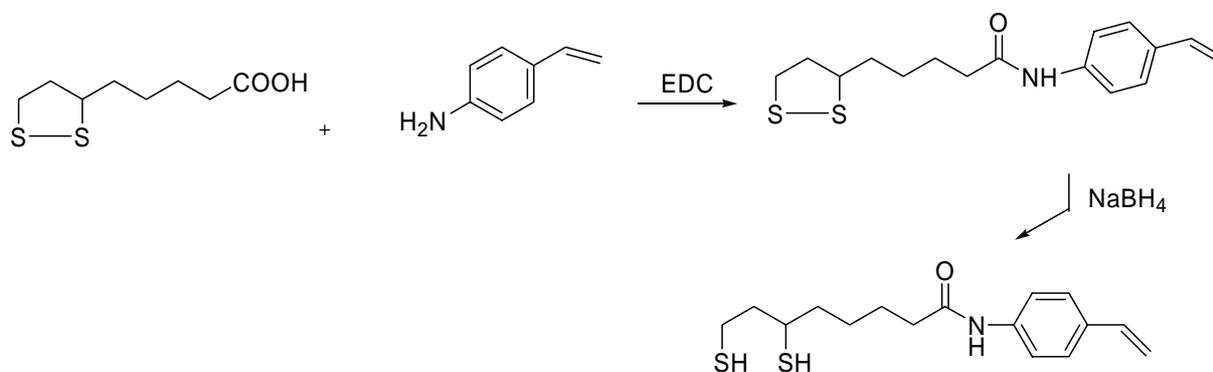


Figure 3.27 Synthèse des ligands VDHL.

Le DL-thioctic acid (1.74g, 0.0088 mol) est solubilisé dans le CH_2Cl_2 . La 4-vinylaniline (1g, 1 eq, 0.0088 mol) est ajoutée et le milieu réactionnel est agité. L'EDC (2eq, 2.59g) est additionnée lentement spatule par spatule. Le milieu réactionnel est agité pendant 4 h à température ambiante en présence d'un inhibiteur de polymérisation du styrène (une pointe de spatule de 4-terbutylcatechol).

La solution est extraite par premièrement une solution aqueuse basique (NaOH 8%) puis une solution acide (HCl 1N) et enfin par de l'eau salée. La phase organique est séchée puis concentrée (pas trop pour ne pas amener le produit à sec et favoriser la polymérisation). Le produit est utilisé brut pour l'étape suivante.

L'ouverture du pont disulfure S-S pour les ligands VDHL, est similaire à celle réalisée avec le ligand BDHL. L'extraction diffère légèrement. Du CH₂Cl₂ est additionnée et le produit est extrait par H₂O salée (2x). La phase organique est séchée et le solvant est évaporé partiellement afin d'éviter la polymérisation du ligand.

Les modifications du spectre RMN montre bien que la réaction a eu lieu (Cf. Annexe 3. Spectres RMN des ligands VDHL.). Les concentrations des solutions de ligands solubilisés dans le CH₂Cl₂ sont alors de 0.075 mol/L pour le 3-VDHL et 0.140 mol/L pour le 4-VDHL.

3.5.2.c Echange de ligand BDHL.

Une fois le ligand BDHL synthétisé, nous effectuons un échange de ligand avec des QDs. Le principe de l'échange de ligand est le suivant. On précipite la quantité souhaitée de QDs avec du méthanol. On re-solubilise les QDs dans 1mL de CHCl₃. On ajoute la quantité souhaitée de BDHL puis le mélange est placé à l'étuve à 60°C dans un récipient scellé pendant 30 heures. Ce temps est calculé pour avoir plus de 90% des ligands échangés. Cet échange est suivi par RMN en considérant les rapports d'intégration des fonctions CH₃ des ligands de synthèse des QDs et des fonctions aromatiques des ligands BDHL une fois échangé (Cf. Annexe 4. Suivit cinétique d'un échange de ligand VDHL en RMN.).

On se place pour avoir un excès de ligand BDHL compris entre 20 et 100 ligands pour passiver chaque atome de surface du QD.

Le calcul du nombre d'atomes de surface des QDs est identique à celui utilisé pour les ligands CS₂+Amine (Cf. paragraphe 3.4.2.a).

Après échange, les QDs sont lavés 3 fois avec un excès de méthanol pour enlever le ligand BDHL en excès. Les QDs sont alors récupérés sous forme de poudre, séchés 10 minutes sous un balayage d'argon et re-dispersés dans du styrène.

La solution de styrène est alors prête à être utilisée pour réaliser une mini-émulsion.

3.5.2.d Echange de ligand VDHL/BDHL.

Les ligands VDHL étant polymérisables lorsqu'ils se trouvent trop concentrés ou à une température supérieure à la température ambiante, le processus d'échange des ligands VDHL doit être modifié par rapport à celui du ligand BDHL.

Nous réalisons donc un échange de ligand à froid avec l'inhibiteur de polymérisation du styrène (4-terbutylcatechol) présent dans les solutions de ligands. Les ligands VDHL et BDHL étant proche en structure, nous réalisons un mélange 50/50 avec les ligands VDHL et BDHL, afin d'augmenter la passivation des atomes de surface et limiter la polymérisation des ligands VDHL.

La quantité de QDs à échanger est précipitée dans du méthanol puis re-dispersée dans la solution de di-chlorométhane contenant le ligand VDHL et le 4-terbutylcatechol. On ajoute alors la quantité de BDHL (dispersée dans du di-chlorométhane) pour réaliser un mélange VDHL/BDHL 50%/50% en mol. Les ligands VDHL et BDHL sont alors en faible excès (4 ligands de VDHL et 4 ligands de BDHL par atome de surface). Le calcul du nombre de ligands par atome est identique à celui effectué pour l'échange de ligand BDHL

L'échange dure environ 60 heures. On élimine alors le di-chlorométhane. Pour cela, comme le VDHL polymérise lorsqu'il est trop concentré ou chauffé, on ajoute 5g de styrène à la solution et on évapore lentement le di-chlorométhane en faisant buller de l'Argon dans la solution. Le styrène remplace alors le di-chlorométhane qui s'évapore (le ligand n'est donc pas trop concentré pour éviter la polymérisation de celui-ci). Pour obtenir une solution contenant uniquement du styrène, les ligands VDHL et BDHL, ainsi que les QDs, on calcule la densité de la solution en mesurant son volume et sa masse. On arrête le balayage d'argon lorsque le volume de di-chlorométhane devient nul, donc quand la densité de la solution correspond à celle d'une solution de styrène (contenant l'excès de ligand VDHL et les QDs), comme indiqué avec la formule suivante :

$$V_{CH_2Cl_2} = \frac{m - m_0 - d_{styrène} \times V}{d_{styrène} - d_{CH_2Cl_2}}$$

V : volume de la solution mesuré à l'instant t

m : masse de la solution mesuré à l'instant t

m_0 : masse initiale des ligands et des QDs

$d_{\text{styrène}}$ et $d_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ densité du styrène et du CH_2Cl_2

Le styrène étant aussi très volatile, on rajoute régulièrement du styrène à la solution pour éviter de trop concentrer les ligands VDHL (et avoir un minimum de 2.5g de styrène).

Lorsque l'on a éliminé tout le di-chlorométhane, il faut alors enlever l'inhibiteur de polymérisation du styrène pour pouvoir polymériser la miniémulsion qui contiendra les QDs. On fait alors passer la solution de styrène contenant les QDs, dans une colonne de silice modifiée pour enlever le tert-butylcathécol. La solution de styrène est donc éluée avec les QDs et les ligands VDHL et BDHL. Une faible partie du styrène est retenue sur la colonne, on complète donc la solution en rajoutant le styrène (purifié après suppression de l'inhibiteur de polymérisation) manquant (pour obtenir 2g de styrène).

La solution de styrène est alors prête à être utilisée pour réaliser une mini-émulsion.

3.5.2.e Nature des QDs employés.

La nature des QDs employés et surtout l'épaisseur de la coque de passivation sont à nouveau ici primordiales.

Lorsque nous réalisons un échange de ligand BDHL ou VDHL avec des QDs synthétisés par voie pyrophorique, nous observons à nouveau des phénomènes similaires à ceux observés avec les ligands dithiocarbamates. Dès l'ajout de ligands, la fluorescence diminue énormément avec des QDs de type cœur ou des QDs cœur/coque synthétisés par voie pyrophorique. Nous n'observons toutefois pas de dissolution de ces QDs comme avec les ligands dithiocarbamates. Au contraire, l'utilisation de QDs de type multicoque (synthétisés par voie SILAR) permet de limiter la baisse de fluorescence des QDs lors de l'échange de ligand.

Nous utilisons donc des QDs de type multicoques synthétisés par voie SILAR. Ces QDs sont alors composés d'un cœur de CdSe et de couches de CdS, CdZnS (50% de Cd, 50% de Zn pour 100% de S) et ZnS avec respectivement comme épaisseur 2, 3 et 4 couches

monoatomiques. L'utilisation de ces QDs permet d'avoir une conservation de la fluorescence de l'ordre de 90%.

3.5.2.f Préparation de l'émulsion.

Le mode opératoire est similaire à celui utilisé pour faire une mini-émulsion de polystyrène blanche. On réalise au préalable un échange de ligand avec la quantité de QDs souhaitée, comme décrit précédemment.

On ajoute ensuite l'hexadécane puis on dégaze la solution de styrène 5 minutes sous argon. On mélange alors la solution de styrène contenant les QDs à la solution aqueuse contenant le tensioactif. La formation de l'émulsion et la polymérisation de celle-ci sont alors réalisées de manière identique à la formation et à la polymérisation d'une émulsion blanche.

3.5.2.g Mesure du taux de polymérisation, de la fluorescence et observations MET/cryo-MET

Le taux de polymérisation, la fluorescence ainsi que les observations de MET/cryo-MET sur les échantillons à étudier sont réalisés de manières analogues aux observations réalisées sur les précédentes émulsions.

La mesure du taux de polymérisation est effectuée sur un volume de 5mL séché à 60°C. Pour les mesures de la variation de la fluorescence au court de la polymérisation, nous diluons 30µL de la solution à analyser dans 3mL d'eau avec une longueur d'excitation de 350nm.

Les échantillons de MET/cryo-MET sont préparés en déposant 5µL de la solution de latex à analyser, sur une grille de carbone. Le dépôt est ensuite séché pour l'échantillon de MET, ou congelé à -180°C pour l'échantillon de cryo-MET.

3.5.3 Observations macroscopiques des dispersions de QDs après échange de ligand BDHL et VDHL.

On caractérise les dispersions de QDs après échange de ligands BDHL et VDHL, dans du polystyrène et du styrène polymérisé avec la méthode utilisée précédemment avec les QDs ayant des ligands dithiocarbamates en surface.

En utilisant les ligands BDHL en échange de ligand avec des QDs, nous n'observons pas d'agglomérats lorsque les QDs sont dans une solution de styrène non polymérisé (Figure 3.28 (a)). Lorsque l'on polymérise ensuite cette solution à chaud, la dispersion des QDs est homogène (Figure 3.28 (b)). On peut noter qu'ici la polymérisation de la solution est effective (au bout d'environ 15 heures), ce qui semble beaucoup plus rapide que lors des essais réalisés avec les QDs possédant des ligands dithiocarbamates en surface, dispersés dans du styrène.

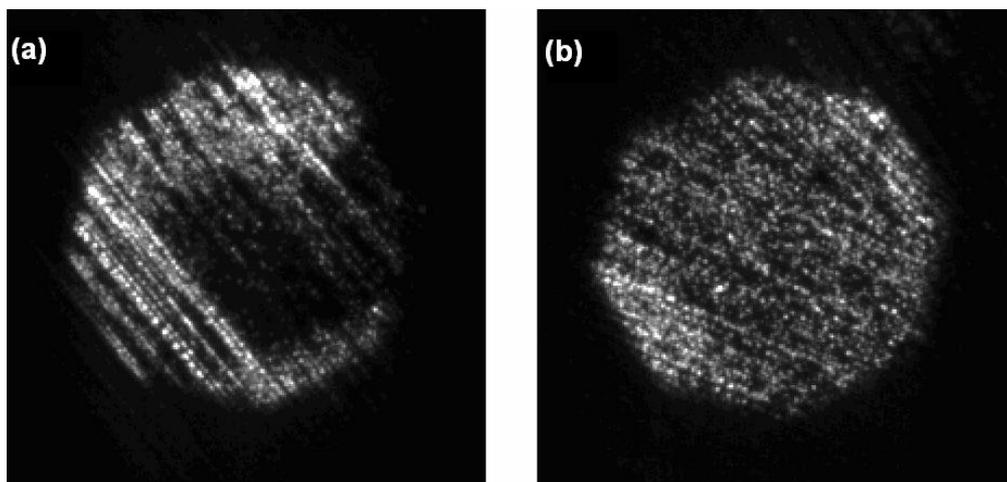


Figure 3.28 Observation optique d'une lamelle avant (a) et après polymérisation (b). Dispersion homogène des QDs dans du styrène avec des ligands BDHL.

De même, lorsque l'on mélange les QDs, après échange avec un ligand BDHL, avec une solution de polystyrène dans du chloroforme ; après évaporation du chloroforme, les QDs sont bien dispersés.

Au niveau de la dispersion des QDs dans du polystyrène, le ligand BDHL semble posséder les mêmes avantages que le ligand dithiocarbamate dérivé de la 4-butyl amine. De

plus, les problèmes liés à la polymérisation du styrène en présence du dithiocarbamate, semblent être résolu avec le ligand BDHL.

Nous réalisons des analyses similaires avec les ligands VDHL. Les ligands VDHL étant polymérisables, nous réalisons un échange de ligands dans du CH_2Cl_2 en présence de chaînes de polystyrène dissoutes dans la solution à température ambiante pendant 150 heures. Nous déposons alors une goutte de ces solutions sur des lamelles où nous faisons évaporer le CH_2Cl_2 . Les dispersions de QDs obtenues sont ici aussi homogènes (Figure 3.29). Nous retrouvons donc à nouveau des résultats identiques avec les ligands VDHL et les ligands dithiocarbamates correspondant aux anilines utilisées pour synthétiser les ligands VDHL.

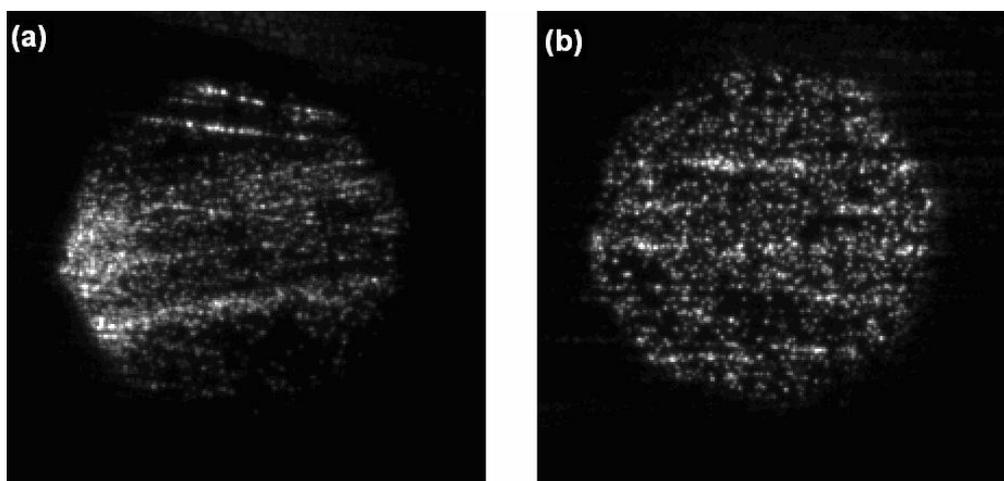


Figure 3.29 Observation optique d'une lamelle. Dépôt de polystyrène. Dispersion homogène des QDs avec des ligands 3-VDHL (a) 4-VDHL (b).

Nous avons aussi regardé l'influence des ligands VDHL lors de la dispersion de QDs dans du styrène que l'on fait ensuite polymériser. Pour ce faire, nous avons mélangé des QDs avec du CH_2Cl_2 contenant le ligand VDHL étudié, ainsi que du styrène. Avant polymérisation, nous observons des QDs bien dispersés dans la solution, ce qui semble indiquer à nouveau un comportement identique des ligands VDHL et des ligands dithiocarbamates associés pour ce qui est de la dispersion des QDs. Cependant, la polymérisation de ces solutions dans des enceintes hermétiquement closes n'a pas été possible, en raison de la présence du CH_2Cl_2 . Après avoir effectué cette expérience, en chauffant l'enceinte close, nous obtenons une solution partiellement polymérisée de styrène contenant énormément d'agrégats de QDs ainsi que de nombreuses bulles qui doivent être

liées à l'évaporation du CH_2Cl_2 . La présence des agrégats peut donc être imputée à l'évaporation du CH_2Cl_2 au vu des résultats obtenus avec la dispersion des QDs dans du polystyrène. La nature polymérisable des ligands VDHL ainsi que leurs difficultés d'utilisation en milieu concentré, semble donc être un frein à leur emploi en mini-émulsion.

3.5.4 Observation du taux de polymérisation et de la fluorescence avec le ligands BDHL et VDHL/BDHL (50/50).

Nous observons une très bonne cinétique de polymérisation pour le ligand BDHL, proche du comportement observé avec la polymérisation d'une émulsion blanche. Nous en déduisons donc que l'inhibition de la polymérisation de la mini-émulsion, observée, lorsque nous utilisons des QDs avec des ligands dithiocarbamates dérivés de la 4-butylamine, n'existe plus lorsque nous utilisons des ligands BDHL.

Cette cinétique de polymérisation est représentée sur la Figure 3.30 (courbe rouge) avec la cinétique de polymérisation du modèle développé pour l'émulsion blanche.

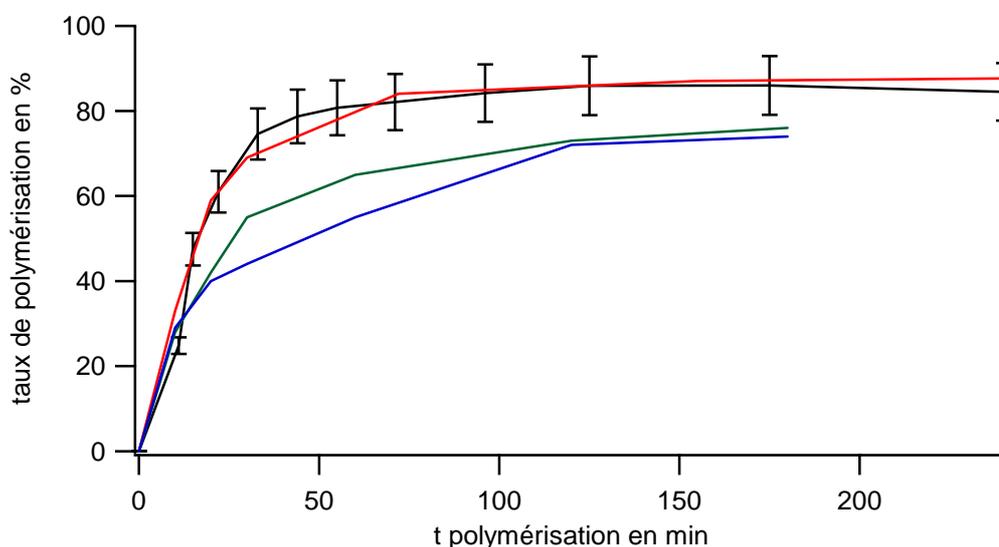


Figure 3.30 Cinétique de polymérisation d'une encapsulation en mini-émulsion avec des ligands BDHL (courbe rouge), 3-VDHL (courbe verte) et 4-VDHL (courbe bleue).

Nous observons cependant une cinétique de polymérisation plus lente de la mini-émulsion lorsque nous utilisons les ligands VDHL avec des taux de polymérisation finale plus faible. Le fait de préparer les QDs dans un mélange CH_2Cl_2 /styrène avec ensuite

l'évaporation du CH_2Cl_2 , peut entraîner une erreur sur la mesure du taux de polymérisation s'il reste des traces de CH_2Cl_2 . En considérant une erreur relative de 15% sur la mesure du taux de solide (soit une masse de CH_2Cl_2 de 300mg), la tendance globale des cinétiques de polymérisation pour les ligands VDHL est très proche de celle observée pour le modèle. Nous en déduisons que la cinétique de polymérisation des mini-émulsions contenant les ligands 3-VDHL et 4-VDHL sont normales mais qu'il reste des traces de CH_2Cl_2 avec le styrène lors de la préparation des mini-émulsions. Nous ne pouvons pas enlever ces traces de CH_2Cl_2 sous peine de faire polymériser les ligands.

3.5.5 Caractérisation de l'émulsion en cryo-MET et MET classique avec le ligand BDHL.

Plusieurs émulsions ont été réalisées avec des QDs possédant des ligands BDHL à leur surface, à des concentrations en QD par billes différentes. Pour chacune de ces émulsions, les protocoles expérimentaux de préparation, de polymérisation et de caractérisation de la mini-émulsion sont identiques.

3.5.5.a Encapsulation avec une concentration élevée de QDs.

La Figure 3.31 est un cliché obtenu en cryo-MET pour une mini-émulsion contenant en moyenne 1000 QDs par bille. Suite à une erreur de calcul, la quantité de QDs introduite lors de la préparation de l'émulsion a été sous-estimée d'un facteur 100. Cependant cette erreur nous permet de vérifier que l'encapsulation d'une quantité importante de QDs au sein des billes est réalisable.

En effet, nous pouvons voir que les QDs se retrouvent encapsulés dans les billes de styrène et ne sont pas agglomérés dans la phase aqueuse. De plus nous pouvons voir une mince couronne de styrène pour chaque bille, les QDs se trouvant au centre des billes. Cependant la concentration de QD dans chaque bille étant trop élevée, ces photos ne nous permettent pas de dire si la dispersion des QDs est homogène avant polymérisation, ou si les QDs sont agglomérés entre eux au centre des billes.

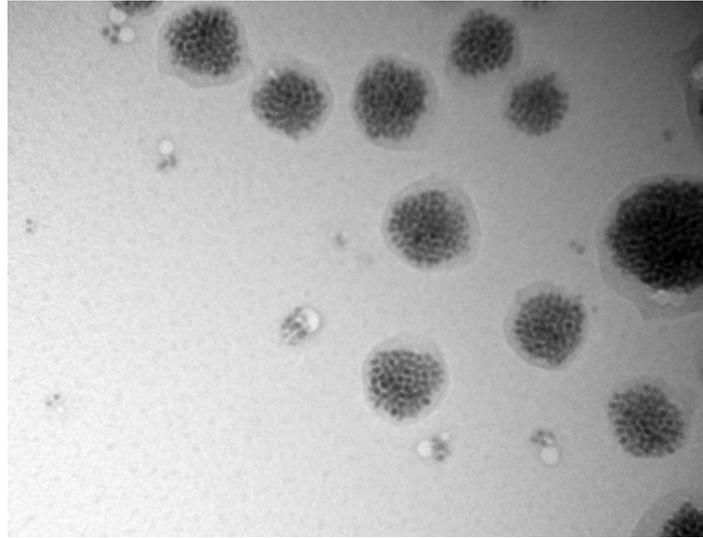


Figure 3.31 Image de Cryo-MET. Mini-émulsion non polymérisée de QDs possédant des ligands BDHL en surface. Très forte concentration de QDs par bille.

Les photos de la Figure 3.32 représentent cette même émulsion après polymérisation. On constate trois choses :

-Premièrement, on observe des billes contenant beaucoup de QDs ainsi que des billes vides. Les billes possédant beaucoup de QD ne sont cependant pas totalement remplies car on peut observer un espace entre chaque QDs.

-Deuxièmement, on observe que les QDs se placent préférentiellement en surface des billes.

-Troisièmement, les QDs semblent mieux dispersés dans une mini-émulsion lorsqu'ils possèdent des ligands BDHL en surface par rapport à une encapsulation sans échange de ligand car on n'observe pas d'empilement compact au sein des billes totalement pleines, et les QDs semblent se répartir sur l'ensemble de la surface.

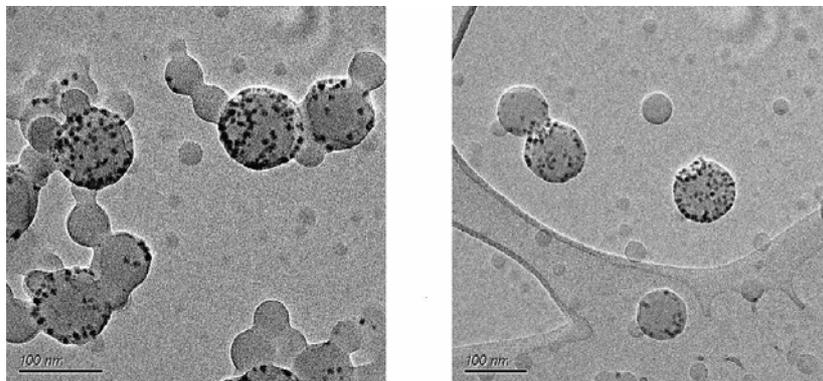


Figure 3.32 Image MET. Mini-émulsion polymérisée de QDs possédant des ligands BDHL en surface. Très forte concentration de QDs par bille.

Ces trois points nous permettent de déduire que la présence du ligand BDHL à la surface des QDs permet de mieux disperser ceux-ci au sein des billes. Cependant cette dispersion n'est pas en volume, mais en surface.

En effet, lorsque l'on regarde une bille possédant beaucoup de QDs, on peut voir que les QDs ne remplissent pas totalement cette bille en empilement compact comme on pouvait l'observer dans les mini-émulsions contenant des QDs sans échange de ligand. De plus, pour les billes partiellement remplies, on observe que les QDs en surface ne forment qu'une seule rangée si la surface de la bille n'est pas totalement couverte.

On constate enfin, qu'en comparant les images avant et après polymérisation les billes contiennent moins de QDs. Ce point peut être expliqué par la présence de nombreux QDs agglomérés sur les parois en verre du réacteur après polymérisation. Ces QDs ont dus s'échapper des billes lors de la polymérisation de l'émulsion car le taux de polymérisation de l'émulsion prouve que nous n'avons pas perdu de styrène lors de cette polymérisation. Cependant les agrégats de QDs dans l'eau ne se retrouvent pas sur les clichés de MET. Cette perte de QDs prouve que le taux de chargement des billes est trop important ce qui entraîne une fragilisation mécanique de la mini-émulsion qui débouche la perte de nombreux QDs lors de la polymérisation.

Ces observations nous permettent d'en déduire que l'encapsulation d'un grand nombre de QDs est possible, mais que la dispersion n'est pas totalement homogène ni totalement en volume.

La présence de petites billes vides implique aussi la présence d'une nucléation secondaire lors de l'étape de polymérisation. Cette nucléation secondaire peut être fortement réduite (ce qui réduit alors le nombre de billes vides) en changeant l'amorceur utilisé pour polymériser la mini-émulsion. En effet, nous utilisons un amorceur hydrosoluble ($K_2S_2O_8$) qui génère les radicaux dans l'eau. La présence de styrène dissout (en petite quantité) dans l'eau avec les radicaux, crée des centres de nucléation secondaire. Si l'on utilise un amorceur hydrophobe (AIBN), ce phénomène est fortement réduit. Cependant, il faut dissoudre l'amorceur dans le styrène avant de réaliser l'étape de sonication.

Il est cependant possible de séparer les billes contenant des QDs des billes vides en centrifugeant la mini-émulsion comme le montre la Figure 3.33. La mini-émulsion polymérisée est centrifugée à 3000 tours/min pendant 5 minutes. On n'observe plus alors de

billes vides. De plus la dispersion homogène des QDs à la surface des billes est plus évidente à observer.

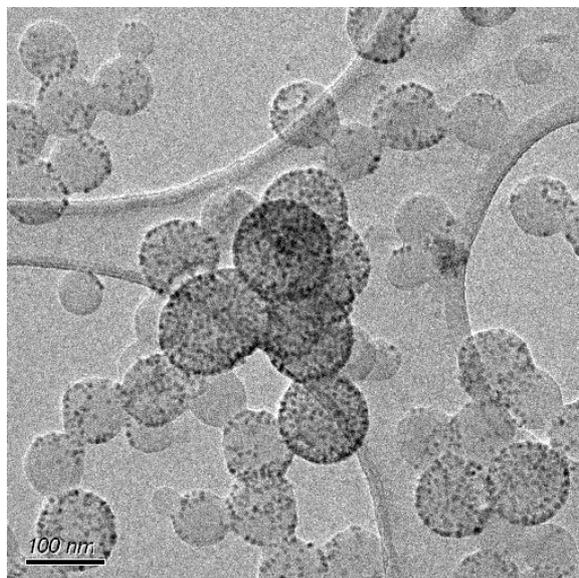


Figure 3.33 Image MET. Mini-émulsion polymérisée puis centrifugée. Très forte concentration de QDs par bille.

3.5.5.b Encapsulation avec une concentration faible de QDs.

Après avoir testé l'encapsulation de QDs possédant le ligand BDHL en surface, avec une grande quantité de QDs, nous avons essayé d'encapsuler des QDs en petite quantité. Le cliché présenté sur la Figure 3.34 est une image de MET de l'émulsion réalisée après polymérisation.

On constate à nouveau que les QDs sont à peu près bien dispersés mais localisés près de la surface des billes. On remarque de même la présence de billes vides ce qui laisse suggérer que la nucléation secondaire est à nouveau induite par la présence des QDs.

La Figure 3.35 est un cliché obtenu en cryo-MET pour la même mini-émulsion décrite précédemment. On remarque que les billes de la mini-émulsion sont assez petites (diamètre inférieur à 50nm), et que les QDs semblent bien dispersés mais à nouveau proche de la surface. Cependant, l'échantillon présente très peu de bille à observer. Ce cliché a été obtenu sur une épaisseur de glace de l'ordre de 75 nanomètres, ce qui implique que les billes plus grosses ne sont pas retenues dans l'épaisseur du film d'eau. Nous ne visualisons donc uniquement que les billes les plus petites.

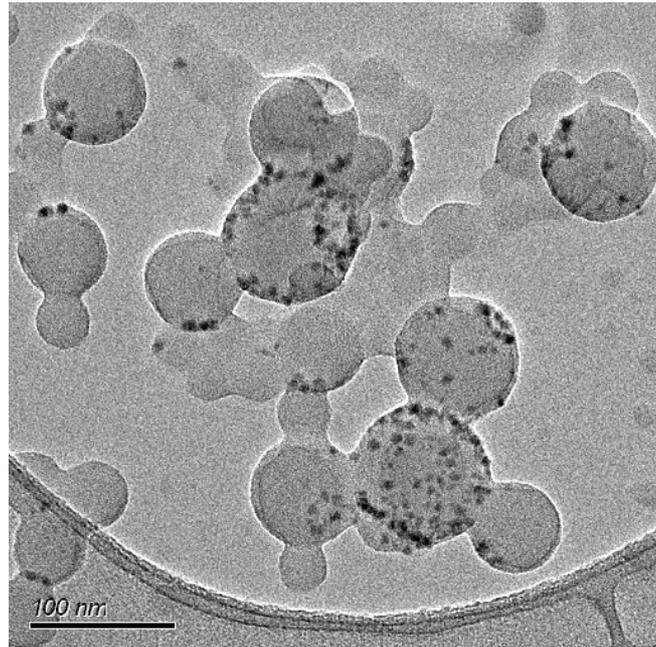


Figure 3.34 Image MET. Mini-émulsion polymérisée de QDs possédant des ligands BDHL en surface. Faible concentration de QDs par bille.

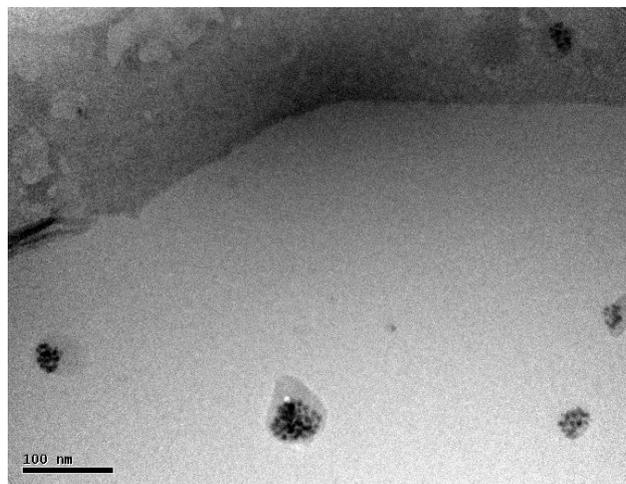


Figure 3.35 Image de Cryo-MET. Mini-émulsion non polymérisée de QDs possédant des ligands BDHL en surface. Faible concentration de QDs par bille. Film de glace d'épaisseur inférieure à 80nm.

En raison des limitations techniques inhérentes au microscope électronique sur lequel nous effectuons les observations de cryo-microscopie, l'observation de film de glace d'épaisseur supérieur à 75 nanomètres était impossible. En effet, lorsque le film de glace devient trop épais, le contraste entre les billes à observer et le film de glace devient trop important.

Cependant avec l'obtention d'une caméra numérique, nous avons pu dépasser cette limitation en effectuant des prises de vue en aveugle et observer des zones où l'épaisseur du film de glace était plus importante (typiquement 250nm). Ainsi, nous avons pu observer des billes ayant un diamètre plus important.

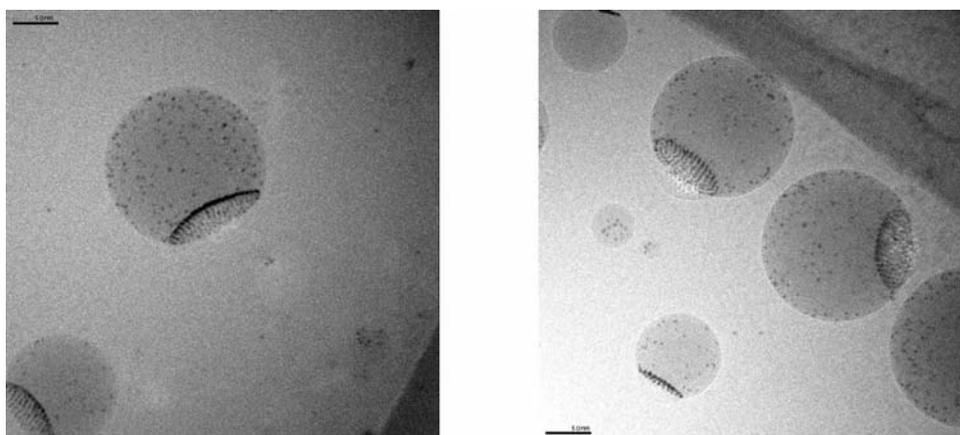


Figure 3.36 Images de Cryo-MET. Mini-émulsion non polymérisée de QDs possédant des ligands BDHL en surface. Faible concentration de QDs par bille. Film de glace d'épaisseur supérieure à 80nm.

La photo de la Figure 3.36 illustre ce propos, et nous pouvons voir des billes d'un diamètre supérieur à 100 nanomètres. Nous observons de plus, un phénomène que nous n'avions pas pu découvrir avant en raison des limitations du microscope électronique. Nous pouvons voir des billes de styrène possédant une calotte d'un liquide organique non miscible avec le styrène et dans lequel les QDs ne sont pas miscibles. De plus, les QDs dans le styrène semblent bien dispersés, mais ils se placent préférentiellement à l'interface entre le styrène et le liquide non miscible.

Le fait que les QDs se placent à l'interface entre ce liquide et le styrène peut être interprété comme un effet de Pickering qui permet de stabiliser les deux liquides dans les gouttes de la mini-émulsion, ces deux liquides étant à la fois immiscibles entre eux et avec l'eau. Les QDs servent alors à diminuer l'énergie inter-faciale entre les deux liquides à l'intérieur des gouttes qui sont elles stabilisées par le tensioactif amphiphile.

Le liquide immiscible avec le styrène disparaît lors de la polymérisation de la mini-émulsion car il n'a pas été détecté sur les images MET. Ce liquide n'est donc pas polymérisable et lors de la phase de polymérisation, il doit s'échapper des gouttelettes de la mini-émulsion pour se retrouver sur les parois du réacteur. Les QDs qui se sont alors placés à

l'interface entre le styrène et ce liquide se retrouvent donc piégés en surface des billes, car il ne peuvent plus diffuser à l'intérieur des billes, le styrène ayant polymérisé.

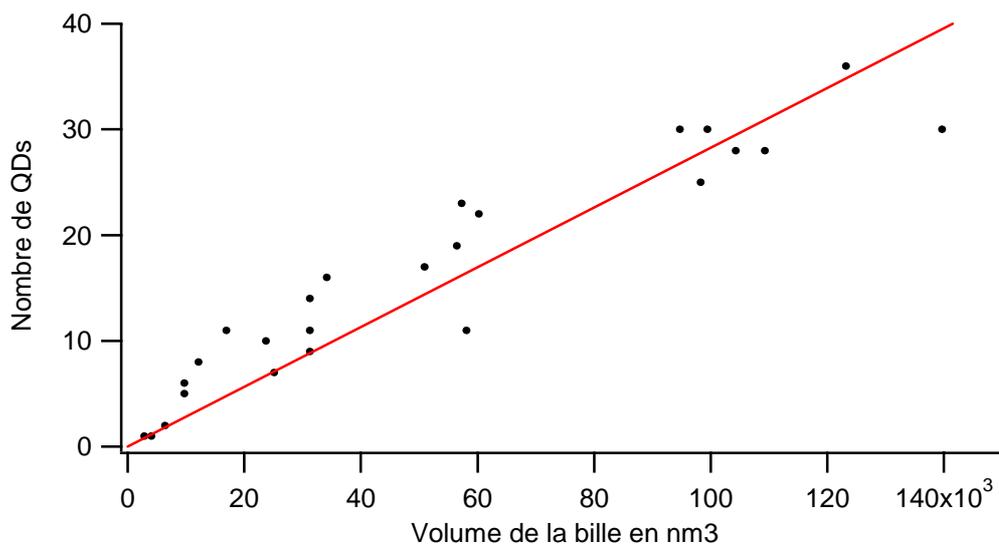
On peut noter aussi que ce liquide n'est pas visible sur les plus petites billes contenant des QDs (Cf. Figure 3.35). Dans les plus petites billes, les QDs ne sont pas assez nombreux pour permettre de stabiliser suffisamment l'interface entre le styrène et le liquide qui se retrouve donc dans les billes plus grosses.

Une étude statistique sur les différents clichés de cryo-microscopie permet de déterminer une taille moyenne pour les calottes en fonction du rayon des billes ainsi qu'une taille minimale de la bille pour que cette calotte apparaisse. Pour 40 billes analysées, nous trouvons une hauteur moyenne de la calotte par rapport au rayon des billes de $21.8\% \pm 3.4\%$, ce qui correspond à un volume de calotte d'environ 30% par rapport au volume de la bille. Le rayon minimal d'une bille pour que la calotte apparaisse est alors de 44.5nm.

Nous avons donc un liquide immiscible avec le styrène qui occupe environ 30% du volume des plus grosses billes. Ce liquide peut être constitué d'un des trois composants étant susceptibles d'être présent dans la mini-émulsion. Nous avons en premier lieu les ligands de surface des QDs. Il peut rester des ligands de synthèse des QDs ainsi qu'un excès de ligand BDHL n'ayant pas été éliminés lors des lavages après l'échange de ligand. Nous pouvons avoir ensuite des traces de CHCl_3 qui sert de solvant lors de l'échange de ligand, n'ayant pas été totalement éliminé par les lavages. En dernier lieu, nous avons l'hexadécane qui est fortement insoluble avec le styrène et qui sert d'agent anti-mûrissement.

L'hexadécane est présent en trop faible quantité pour pouvoir constituer l'ensemble des calottes. Nous avons le fait que, les QDs qui possèdent un ligand BDHL à leur surface ne sont pas soluble dans ce liquide. Le liquide peut donc être constitué de ligands provenant de la synthèse de QDs (Acide oléique) ainsi que de quelques traces de ligands BDHL libre.

Le CHCl_3 démixe à forte concentration dans le styrène ($C > 10\%$). Nous pouvons donc aussi penser qu'une partie de ce liquide contient du CHCl_3 . Cependant, aucune mesure ne nous a permis d'identifier précisément ce liquide.



**Figure 3.37 Nombre de QDs par bille en fonction du volume de la bille.
Courbe rouge, approximation linéaire.**

Une dernière analyse nous permet de compter le nombre de QDs par bille avant polymérisation. On reporte alors ce nombre de QDs en fonction du volume de la bille. La Figure 3.37 illustre cette mesure. Les QDs comptés sont les QDs se situant dispersés dans les billes et à l'interface avec la calotte.

On constate une tendance linéaire pour le nombre de QDs par unité de volume au sein des billes. Cette variation linéaire est bien vérifiée pour les petites billes ($R_{\text{bille}} < 40\text{nm}$), mais est plus difficile à observer pour les billes plus grosses, en raison de la difficulté de comptage des QDs.

Nous pouvons donc conclure que le fait de réaliser un échange de ligand BDHL permet de disperser les QDs de manière homogène au sein des billes de styrène avec le processus de mini-émulsion que nous avons développé.

Cependant, la présence de traces d'acide oléique avec les QDs lors de la génération de la mini-émulsion, engendre la formation d'une interface plane au sein des billes, séparant le styrène de l'acide oléique. Les QDs sont alors bien dispersés entre chaque bille. Mais en raison de l'immiscibilité styrène/acide oléique, et de l'affinité des QDs pour à la fois le styrène (grâce aux ligands BDHL) et l'acide oléique (affinité des fonctions acides carboxyliques avec la surface des QDs), on observe un phénomène de Pickering. Les QDs se placent alors à l'interface entre les deux liquides pour stabiliser celle-ci. La polymérisation de la mini-émulsion génère alors des billes où les QDs sont bien dispersés entre chaque bille, mais qui se trouvent majoritairement en surface.

3.5.6 Caractérisation des émulsions en cryo-MET et MET classique avec les ligands VDHL.

Pour les deux ligands VDHL, nous avons réalisé une mini-émulsion. En dehors de la récupération des QDs dans du styrène, le processus de formation et de polymérisation de la mini-émulsion est identique à celui utilisé pour réaliser une émulsion blanche. Ces mini-émulsions ont alors été caractérisées en cryo-MET et après polymérisation en MET. Rappelons que les ligands VDHL sont utilisés dans un mélange 50/50 avec le ligand BDHL lors de l'échange de ligand.

La Figure 3.38 est un cliché obtenu en cryo-MET pour une mini-émulsion contenant en moyenne 10 QDs par bille possédant le ligand 3-VDHL à leur surface. La Figure 3.39 est obtenue pour la mini-émulsion avec le ligand 4-VDHL (10 QDs par bille). Les deux ligands utilisés semblent donner des résultats à peu près identiques pour la mini-émulsion non polymérisée.

Nous observons plusieurs phénomènes sur ces deux clichés. Nous obtenons tout d'abord une dispersion homogène dans des grosses billes avant polymérisation. On observe aussi de toutes petites billes ayant un rayon de l'ordre de 10nm, avec pour la plupart un ou deux QDs encapsulés. Ces billes apparaissent avec un contraste plus faible sur les clichés, ce qui implique, qu'elles sont moins denses en électrons que les grosses billes.

L'interprétation la plus plausible est que ces billes ne sont pas formées de styrène mais d'un autre liquide ayant un plus faible contraste en microscopie électronique. L'observation du taux de polymérisation de ces mini-émulsions (Figure 3.30) semble indiquer qu'il reste un peu de CH_2Cl_2 avec le styrène lors de la formation des mini-émulsions. La présence de ce CH_2Cl_2 va donc entraîner la perte d'une partie des QDs.

Nous constatons de plus que la présence des ligands VDHL combinés avec le ligand BDHL semble donner une dispersion en volume des QDs dans la mini-émulsion non

polymérisée, alors que l'emploi des ligands BDHL donnait une dispersion surfacique avec la formation des calottes.

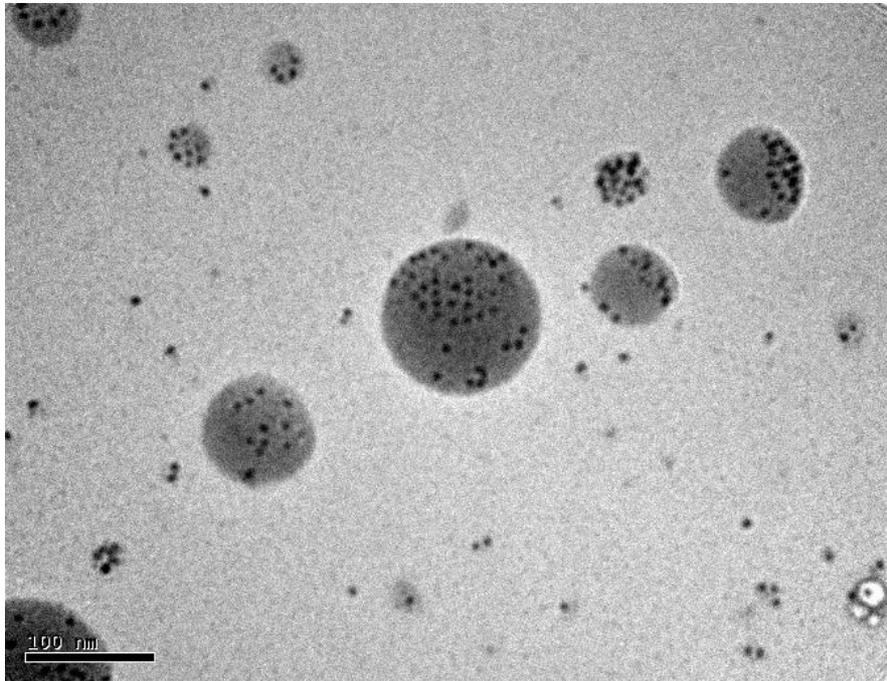


Figure 3.38 Image de Cryo-MET. Mini-émulsion non polymérisée de QDs possédant des ligands 3-VDHL/BDHL (50/50) en surface.

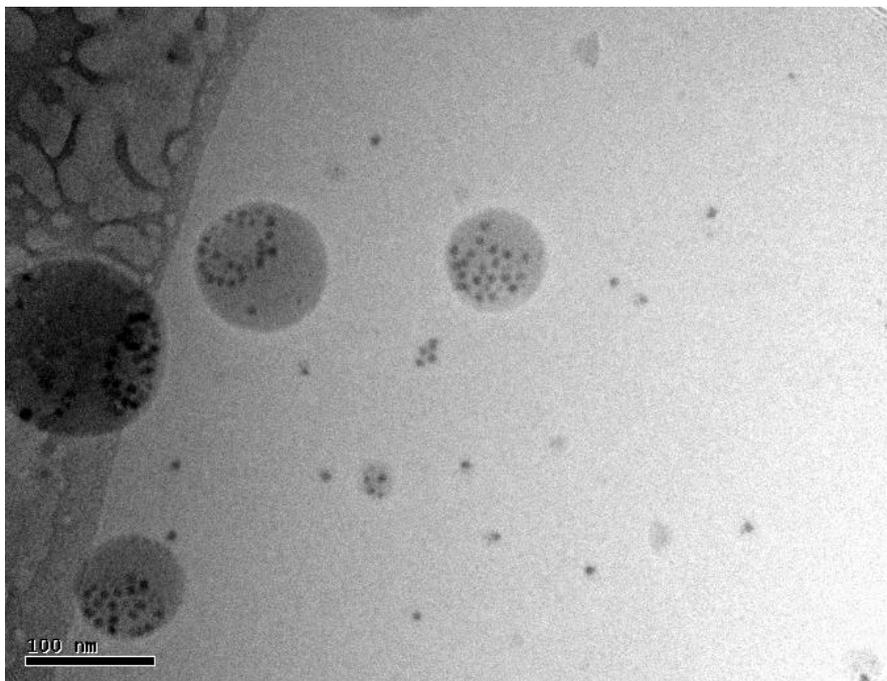


Figure 3.39 Image de Cryo-MET. Mini-émulsion non polymérisée de QDs possédant des ligands 4-VDHL/BDHL (50/50) en surface.

Plusieurs techniques permettraient de pouvoir vérifier ce fait. La première consiste à réaliser plusieurs photos de la même zone en inclinant la grille qui porte l'échantillon. En penchant l'échantillon de cette sorte, il est alors possible de réaliser une reconstruction tridimensionnelle de l'objet observé. La seconde consisterait à obtenir une tranche cryogénisée de l'échantillon, à l'aide d'une technique de microtomie.

Cependant, nous n'avons pas eu accès à ces techniques, ce qui ne nous permet pas de conclure formellement à une dispersion en volume des QDs.

Les Figure 3.40 et Figure 3.41 montrent les clichés des mini-émulsions polymérisées préparées respectivement avec les ligands 3-VDHL/BDHL (50/50) et 4-VDHL/BDHL (50/50).

Nous observons ici que la dispersion des QDs après polymérisation de l'émulsion est identique à la dispersion avant polymérisation. Les QDs sont bien dispersés entre chaque bille, et ils sont dispersés de manière homogène et en volume dans chacune des billes. De plus on peut observer que les QDs qui étaient dans les petites billes sont soit encapsulés dans des billes de styrène ayant un faible rayon, soit directement dans l'eau sans couronne de polymère.

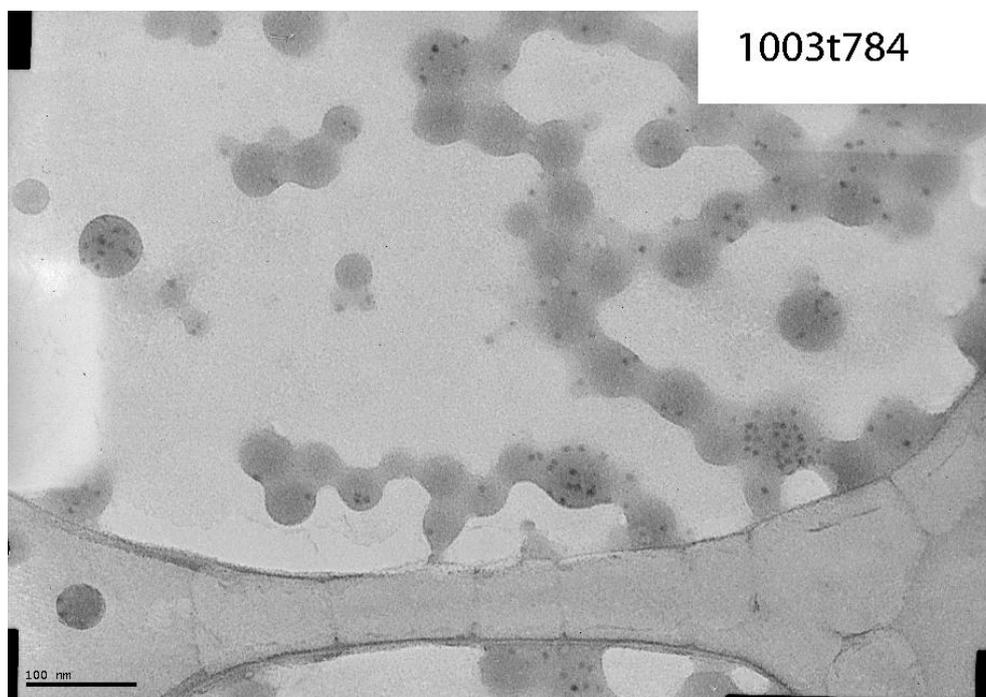


Figure 3.40 Image de MET. Mini-émulsion polymérisée de QDs possédant des ligands 3-VDHL/BDHL (50/50) en surface.

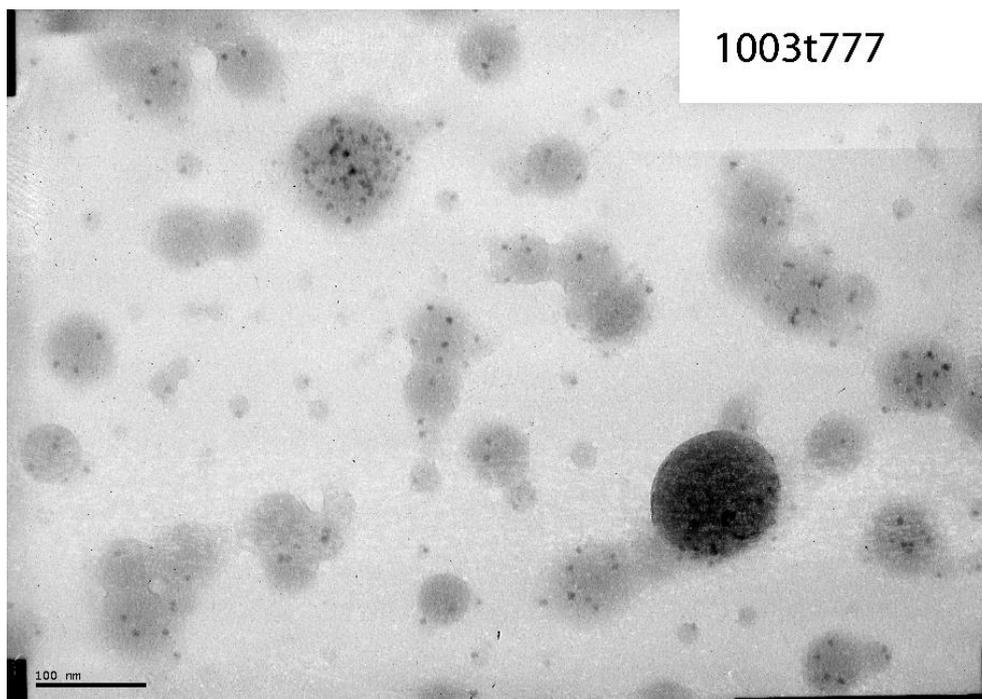


Figure 3.41 Image de MET. Mini-émulsion polymérisée de QDs possédant des ligands 4-VDHL/BDHL (50/50) en surface.

Ainsi, ce fait concorde bien avec l'hypothèse réalisée lorsque nous avons observé le taux de polymérisation de ces émulsions, à savoir, la présence résiduelle de CH_2Cl_2 lors de la formation de l'émulsion. En effet, une certaine quantité de QDs sont alors dissous dans du CH_2Cl_2 qui se retrouve à former des micelles avec le SDS. Le CH_2Cl_2 s'évaporant, la taille des billes diminue. Eventuellement, ces micelles de QDs et de SDS peuvent alors servir de centre de nucléation secondaire en captant la fraction de styrène dissoute dans l'eau.

Nous avons donc obtenu une dispersion de QDs dans des latex de polystyrène qui est :

- Homogène entre chaque bille.
- Assez monodisperse pour le mélange 3-VDHL/BDHL (50/50).

De plus, il semble que la dispersion des QDs est en volume dans chaque goutte.

Cependant, la reproductibilité de ces résultats n'a pas pu être confirmée. En effet, à chaque nouvelle tentative que nous avons essayé, nous n'avons pas réussi à éliminer le CH_2Cl_2 totalement sans polymériser les ligands VDLH.

Lorsque les ligands VDHL polymérisent, les solutions de QDs sont alors inutilisables, en effet, le précipité n'est soluble dans aucun solvant (CH_2Cl_2 , CH_3Cl , styrène, eau, méthanol, etc.). La difficulté d'utilisation des ligands VDHL ne nous permet donc pas d'utiliser ces ligands pour encapsuler des QDs de manière reproductible.

3.6 Conclusion.

Nous avons vu dans cette partie, que l'encapsulation des QDs dans des billes de polystyrène est un processus complexe. En effet, nous avons du faire évoluer notre conception du processus de mini-emulsion.

Nous sommes partis en faisant l'hypothèse que la nature des particules que nous essayions d'encapsuler n'influencerait pas ou très peu la dispersion de ces particules dans les billes de polystyrène du moment qu'elles étaient bien solubilisées dans le monomère. Nous en sommes arrivés à la conclusion, que la nature de la chimie de surface des QDs était primordiale.

Il est donc nécessaire de modifier les ligands de surface des QDs pour pouvoir les disperser de manière homogène dans le latex de polystyrène. Ces ligands doivent alors avoir une structure proche du styrène. Nous avons réussi à assurer une dispersion homogène dans du styrène massif en utilisant des ligands dithiocarbamates mais en raison de la nature de ces ligands, la polymérisation, et de ce fait, l'utilisation dans un processus de mini-émulsion de ces ligands, n'est pas réalisable.

Le ligand di-thiol BDHL permet d'assurer une bonne polymérisation de la mini-emulsion. Cependant, les QDs se retrouvent en surface des billes. Nous supposons que ce fait peut être dû à une minimisation des énergies de surface au sein des gouttelettes. Cette dispersion est cependant homogène, mais surfacique. Nous perdons donc un facteur 3ρ (ρ étant le rapport entre le rayon d'un QD et le rayon moyen des gouttes) sur le pouvoir d'encapsulation (en considérant possible une encapsulation maximale). Finalement les ligands VDHL combinés avec les ligands BDHL permettent d'obtenir des dispersions volumiques. Cependant en raison de la non reproductibilité des résultats avec ce ligand, nous n'avons pas pu tester la faisabilité d'un « code barre optique », en mélangeant plusieurs populations de QDs, ayant des longueurs d'onde différentes.

De derniers résultats (non exposés dans ce manuscrit) nous ont montré que pour des QDs possédant des ligands BDHL en surface ; lorsque l'on augmente la taille des billes, les QDs sont moins proche de la surface des billes. Ces derniers résultats nous indiquent, qu'il semblerait exister une taille critique de la bille pour réaliser une encapsulation. En dessous de cette taille, les QDs avec des ligands BDHL se retrouvent en surface des billes. Pour des billes plus grosses, les QDs sont plus proches du centre des billes. Ce phénomène indiquerait

donc que suivant le rayon de courbure de la bille, et donc suivant l'importance de la tension de surface de la bille, les QDs se placeraient préférentiellement au centre, ou proche de la surface des billes de polystyrène.

A notre connaissance, nous avons réalisé les premières encapsulations de QDs en mini-émulsion, où les QDs ne sont pas agglomérés entre eux.

Enfin, pour toutes ces encapsulations, lorsqu'un échange de ligands est réalisé, il est nécessaire d'avoir des QDs qui puissent conserver leurs propriétés optiques, à savoir une faible perte de fluorescence, et une résistance au photo-blanchiment identique à celle avant encapsulation. L'utilisation des QDs multicoques semble ici indispensable au vu des résultats obtenus lorsque nous avons encapsulés des QDs de nature cœur ou cœur/coque synthétisés par voie pyrophorique.

3.7 Bibliographie.

- [21] Mikulec, F. V. **1999**. Semiconductor Nanocrystal Colloids: Manganese Doped Cadmium Selenide, Core/Shell Composites for Biological Labelling, and Highly Fluorescent Cadmium Telluride; *Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology*.
- [44] Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12142.
- [45] Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Green, T. M.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Bawendi, M. G., *Phys. Stat. Sol. B, Basic Res.*, **2001**, *224*, 277.
- [51] Esteves, A.C.C. ; Barros-Timmons, A.M.V. ; Monteiro, T. ; Trindade, T., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2005**, *5*, 766.
- [53] Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M., *Macromol.*, **1999**, *32*, 5222.
- [54] Bechthold, N.; Tiarks, F.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M., *Macromol. Symp.*, **2000**, *151*, 549.
- [55] Landfester, K., *Macromol. Rapid. Commun.*, **2001**, *22*, 896.
- [56] Miller, C. M.; Sudol, E. D.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1995**, *33*, 1391.
- [57] Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4419-4431-4441.
- [68] Powers P.O., *Industrial And Engineering Chemistry*, **1949**, *41*, 126.
- [69] Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8844.
- [70] Dubois, F.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Doris, E. ; Mioskowski, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 482.
- [71] Uyeda, H.T.; Medintz, I.L.; Jaiswal, J.K.; Simon, S.M.; Mattoussi, H. , *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3870.

4 Auto-assemblage de QDs avec des particules magnétiques dans des copolymères blocs.

4.1 Généralités.

Nous avons essayé précédemment d'encapsuler les QDs en vue de développer une application « code-barres optique ». Pour cela, nous devons réussir à encapsuler plusieurs populations de QDs au sein d'une même bille. Or, individuellement, les propriétés optiques sont déjà très intéressantes. Nous pouvons donc très bien utiliser une seule population de QDs pour réaliser un marquage simple à une seule couleur.

Pour augmenter le signal du marqueur, nous avons essayé de réaliser des auto-assemblages de QDs au sein d'une même entité, soluble dans l'eau. Ces auto-assemblages présenteront alors l'avantage d'avoir une forte fluorescence et le phénomène de clignotement des QDs uniques ne sera plus observable au sein du groupe de QDs.

Comme nous l'avons vu pour l'encapsulation des QDs avec les techniques de mini-émulsion, la chimie de surface est primordiale. Il est déjà nécessaire d'avoir des ligands à la surface des QDs pour maintenir la stabilité colloïdale en solution. De ce fait, les QDs précipitent dans l'eau lorsqu'ils sont passivés par des ligands hydrophobes. Une des techniques les plus couramment utilisées pour solubiliser les QDs dans l'eau est l'emploi d'acide mercapto-undecanoïque^[68], ou le DHLA^{[44][45]}. Dans les deux cas, la stabilité colloïdale des nanocristaux est assurée par la charge de l'acide carboxylique.

Si l'on veut réaliser un auto-assemblage de QDs dans l'eau par exemple, il sera nécessaire de pouvoir conserver une stabilité colloïdale et une taille bien définie des objets obtenus. Si au contraire les QDs précipitent, nous perdrons alors une grande partie de leurs propriétés optiques.

Pour réaliser ces auto-assemblages de QDs, nous nous sommes inspirés de la méthode de JF Berret^{[63][64][65][66]} qui réalise des auto-assemblages de particules magnétiques avec des copolymères blocs. Ces auto-assemblages reposent sur le principe de la complexation électrostatique entre un copolymère bloc chargé et les ligands de surface de la particule magnétique possédant une charge opposée. La stabilité colloïdale des agrégats de particules magnétiques est alors assurée par une couronne de polymère, les nanoparticules se trouvant

alors au centre de la couronne de polymère. Les objets obtenus ont une taille très bien contrôlée suivant l'utilisation du polymère employé.

Dans le but de réaliser un nouveau matériau innovant, nous avons essayé de réaliser des auto-assemblages de QDs afin de voir si nous obtenions des résultats similaires, à savoir des agrégats de taille contrôlée. Nous avons ensuite essayé de réaliser ces mêmes auto-assemblages avec des QDs et des particules magnétiques. Ainsi nous obtiendrons un matériel à la fois fluorescent et magnétique. L'intérêt de développer une telle sonde est de pouvoir à la fois visualiser cette sonde sous microscope et de pouvoir la manipuler sous champ magnétique.

4.2 Mode opératoire.

4.2.1 Préparation des QDs@DHLA.

Afin de réaliser les auto-assemblages de QDs avec des copolymères bloc, il est nécessaire d'avoir des particules chargées. De plus, la complexation étant réalisée en milieu aqueux, les QDs doivent être solubles dans l'eau.

Nous réalisons donc un échange de ligands avec l'acide dihydrolipoïque (DHLA), avec une méthode dérivée de celle développée par Mattoussi^{[44][45]} et Mikulec^[21]. Afin, de conserver une bonne fluorescence des QDs après l'échange de ligand, nous utilisons des QDs multicoques synthétisés par voie SILAR. Le DHLA quand à lui est synthétisé à partir de l'acide lipoïque avec l'ouverture du cycle par la liaison S-S.

4.2.1.a Synthèse du DHLA.

La synthèse du DHLA suit un protocole identique à celui décrit dans la littérature^[72].

Dans un Becher de 500mL on mélange 6.28g d'acide lipoïque (30.4 mmol, acheté chez Acros), 120mL d'eau milliQ, 2.88g de NaHCO₃, le tout refroidit dans un bain de glace à 0°C. On ajoute très lentement 5.8g de NaBH₄ sous agitation. On observe au début, un fort dégagement gazeux (H₂), et une réaction très exothermique. Lorsque l'on a ajouté la moitié du NaBH₄, l'addition peut être plus rapide.

Lorsque l'addition, est terminée, on laisse agiter le mélange réactionnel pendant 2 heures, jusqu'à ce que la solution deviennent limpide et transparente.

La solution aqueuse est ensuite acidifiée jusqu'à un pH de 1, avec une solution de HCl 6M. On extrait le DHLA avec 110mL de toluène, que l'on sèche ensuite avec du MgSO₄. Après filtration pour enlever le MgSO₄, le toluène est évaporé avec un Rota-vapeur à 80°C.

On obtient une huile incolore. L'huile peut avoir une légère coloration jaune (plus ou moins prononcée) qui vient de la présence résiduelle d'acide lipoïque.

⁷² Gunsalus, I. C.; Barton, L. S.; Gruber, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 78, 1763.

4.2.1.b Echange de ligand DHLA.

La méthode d'échange de ligand DHLA développée par Mattoussi^{[44][45]} et Mikulec^[21] ne donne pas de résultats satisfaisant lorsque nous utilisons des QDs multicoques. La solution aqueuse de QDs obtenue est trouble, ce qui laisse supposer la présence d'agrégats de QDs. La présence de ligands parasites, difficilement éliminables (Cf. 2.2.1.b), entraîne un mauvais échange de ligand, et une agglomération des QDs lorsqu'ils passent en solution aqueuse. Nous utilisons donc une méthode différente qui fournit une solution limpide de QDs.

On réalise 3 extractions à la soude sur une solution d'hexane contenant 50 μ mol de QDs multicoques pour enlever les ligands parasites. On précipite ensuite les QDs 3 fois avec un mélange 50/50 méthanol/éthanol. Les QDs sont alors sous forme de poudre. On re-disperse les QDs dans 6mL de CHCl₃ et 1.5g de ligand DHLA. La solution est alors incubée pendant 12h à 60°C dans un vial à moitié fermé.

On enlève ensuite l'excès de ligands DHLA et le reste de CHCl₃ qui ne s'est pas évaporé, en réalisant une précipitation avec du butanol. Les QDs sont ensuite solubilisés avec une solution d'eau milliQ saturée en tert-butoxide.

A ce stade, si la solution est trouble, on réalise plusieurs extractions à l'hexane pour enlever les ligands parasites. A la fin, la solution aqueuse de QDs doit être limpide.

On précipite la solution aqueuse de QDs avec du butanol pour enlever les traces résiduelles de DHLA en excès. Les QDs sont alors re-dispersés dans une solution aqueuse de Borate (20mmol /L, pH=9), puis purifiés sur une colonne NAP-5 pour enlever les traces de butanol et les éventuels gros agrégats.

La solution finale obtenue donne une solution de QDs chargés négativement à une concentration de 10 μ mol/L. Elles seront appelées par la suite QD-DHLA. Ces solutions sont stables dans le temps si elles sont conservées sous atmosphère inerte, à l'abri de l'oxygène et dans le noir.

Sans ces conditions, les ligands DHLA se dégradent et réagissent avec l'oxygène dissout en solution pour redonner l'acide lipoïque. L'oxydation des deux fonctions thiols du ligand reforme alors un cycle, ce qui implique que les QDs ne sont plus passivés par les

ligands. Sous l'action des forces de Van der Waals dans l'eau, les QDs s'agglomèrent pour finalement précipiter.

4.2.2 Complexation QD/copolymère.

Pour réaliser les auto-assemblages de QDs, nous utilisons un polymère di-bloc chargé, synthétisé par une réaction radicalaire contrôlée de polymérisation développée par l'équipe de Zard^[73]. Celui-ci comporte un bloc neutre de poly(acrylamide) et une partie chargée de poly(triméthylammonium éthylacrylate). Sa formule chimique est représentée sur la Figure 4.1, il sera appelé par la suite PTEA-b-PAM.

Il existe plusieurs longueurs de chaîne autant pour la partie neutre que pour la partie chargée du polymère. Au vu des travaux effectués par Berret^[66] sur l'utilisation de ce polymère avec des particules magnétiques de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chargées nous choisissons un PTEA-b-PAM possédant 41 monomères (11000g/mol) sur la partie chargée et de 420 monomères (30000g/mol) sur la partie neutre, polymère qui sera appelé PTEA-PAM 11K/30K. En effet, les nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ont alors une taille comparable à la taille des QD-DHLA.

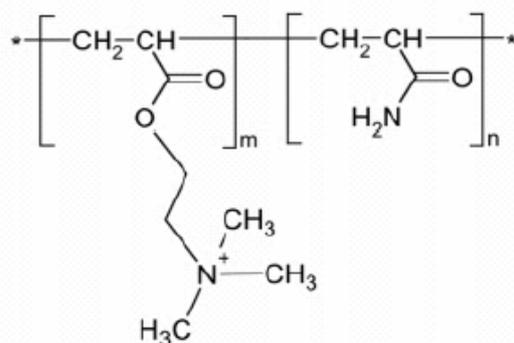


Figure 4.1 Formule chimique du PTEA-b-PAM (image tirée de la référence^[66]).

Ce polymère chargé est alors soluble dans l'eau. Toutes les solutions de polymère seront préparées dans une solution de tampon borate (20 mmol/L, pH=9). Ce tampon est préparé avec une solution d'eau milliQ (18,2 M Ω), puis filtré à 0,22 μm .

⁷³ Destarac, M. ;Bzducha, W. ;Taton, D. ;Gauthier-Gillaizeau, I. ;Zard, S.,Z. ; *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, 23, 1049.

La complexation des QDs se fera en mélangeant des solutions diluées de QDs dans des solutions diluées de polymère. Les quantités relatives de particules et de polymères après mélange seront définies par le ratio X , qui représente le rapport entre le volume des solutions de QDs et de polymère. Nous préférons utiliser ici la valeur de X , plutôt que le rapport entre les charges de surface des QDs et la charge du polymère, car la charge totale sur un QD reste inconnue. Les concentrations massiques des particules et du polymère sont alors données par les équations suivantes :

$$C_{pol.} = \frac{c}{1 + X} \quad \text{et} \quad C_{nano.} = \frac{X \times c}{1 + X}$$

Où $X=0$ (et respectivement $X=1$) représente la solution de polymère pure (respectivement de QDs pure).

Typiquement, les concentrations utilisées en particule et en polymère sont de 0.4g/mL. Nous évaluons la masse molaire d'un QD à environ 50000g/mol (pour un QD multicoque de 4nm de rayon).

Nous regardons ensuite la variation du rayon des agrégats formés en fonction de X , c'est à dire à forte concentration en polymère et à forte concentration en QDs. La gamme de X explorée est typiquement comprise entre $[10^{-3} ; 10^2]$.

Le rayon hydrodynamique des agrégats est mesuré par Diffusion dynamique de la lumière (DDL), en régime dilué, à 25°C.

4.2.3 Complexation QD/Fe₂O₃/Polymère.

Nous avons déjà réussi à former des auto-assemblages de QDs avec le polymère PTEA-PAM (11K/30K), reproduisant les travaux de Berret^[66] mais avec des particules fluorescentes à la place des particules magnétiques de γ -Fe₂O₃. Dans le but de réaliser un nouveau matériel à la fois fluorescent et magnétique, nous avons essayé de réaliser des auto-assemblages de nanoparticules QDs/ γ -Fe₂O₃.

La méthode de préparation des QD-DHLA reste inchangée. Les nanoparticules de γ - Fe_2O_3 sont des particules super-paramagnétiques de maghémite. Elles sont synthétisées par co-précipitation de sel de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans l'eau^[74]. La mono-dispersité de la solution de nanoparticules est obtenue grâce à plusieurs séparations de phase^[75]. Ces solutions de nanoparticules ont été fournies par Rhodia à une concentration de 1g/mL. En solution dans un tampon citrate (7mmol/L) à pH=7-8, les nanoparticules sont stabilisées par des répulsions électrostatiques provenant de ligands (acide citrique) adsorbés à la surface des particules.

Les solutions de nanoparticules magnétiques seront utilisées diluées dans le même tampon borate que les solutions de QDs, avec un pH ajusté à 9 par un ajout de NaOH 1M.

Pour réaliser l'auto-assemblage des nanoparticules fluorescente et magnétiques avec le polymère, nous utilisons un mélange 20%-80% en mol entre les QDs et le γ - Fe_2O_3 . Ces proportions ont été déterminées pour obtenir un magnétisme optimal, les QDs étant très fluorescents. Les solutions mixtes restent en effet fluorescentes en dépit de la forte absorption des nanoparticules magnétiques dans les basses longueurs d'onde, zone du spectre où les QDs absorbent les photons excitateurs pour réémettre de la fluorescence.

Les agrégats de particules magnétiques et fluorescentes sont obtenus de manière analogue à ceux réalisés avec les QDs seul. Nous analysons ces agrégats de manière identique avec :

$$C_{pol.} = \frac{c}{1 + X} \quad \text{et} \quad C_{nano.} = \frac{X \times c}{1 + X}$$

Avec C_{nano} la concentration totale de nanoparticules (20% de QDs 80% de γ - Fe_2O_3).

A nouveau, les agrégats sont caractérisés mesurant leur rayon hydrodynamique par DDL, en régime dilué. Quelques agrégats ont ensuite été analysés en TEM, sur des grilles hydrophiles. Nous étudions ensuite la variation du rayon des agrégats formés en fonction de X , c'est à dire à forte concentration en polymère et à forte concentration en QDs.

Des sédimentations sous champs magnétiques ont été tentées. Pour cela, nous plaçons un échantillon devant un écran et sous un champ magnétique (aimant) ainsi que sous illumination UV pour visualiser les objets fluorescents. Nous prenons une image toutes les 10

⁷⁴ Jolivet, J.-P. ; Massart, R. ; Fruchart, J.-M., *Nouv. J. Chim.* **1983**, 7, 325.

⁷⁵ Massart, R. ; Dubois, E. ; Cabuil, V. ; Hasmonay, E., *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 149, 1.

minutes. Si les agrégats sont magnétiques et fluorescents, nous observerons une variation du signal de fluorescence dans l'échantillon, ainsi qu'un culot au fond de l'échantillon.

4.3 Analyse des agrégats QD/copolymère.

Pour chaque X , nous mesurons le rayon hydrodynamique des objets présents en solution lorsque nous mélangeons la solution de QDs chargées.

Nous travaillons à une concentration de particule et de polymère de 0.5mg/mL, la concentration de QD-DHLA étant limitante.

La Figure 4.2 représente la fonction d'auto-corrélation normalisée en DDL d'un échantillon ayant un ratio $X=0.1$, c'est à dire 10 fois plus de polymère que de QDs en masse. Nous pouvons observer un mode de relaxation purement diffusif. Nous en déduisons le rayon hydrodynamique des objets observés grâce à la relation de Stokes-Einstein. Nous trouvons un Rayon hydrodynamique de 34nm, avec bonne une monodispersité. Le rayon hydrodynamique des QD-DHLA employés ici est de 5,6nm. Nous avons donc réalisé des objets stables et monodisperses.

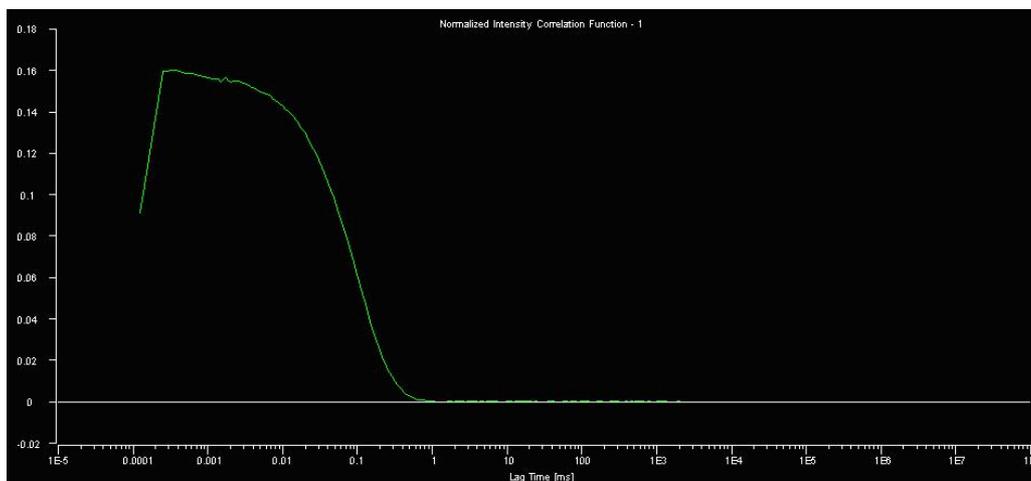


Figure 4.2 Fonction d'auto-corrélation normalisée. $X=0.1$.

Nous faisons varier la quantité de polymère en solution par rapport à la quantité de QDs (Figure 4.3). Nous observons pour une gamme de X variant entre 0.005 et 0.1 un seul mode de relaxation de la fonction d'auto-corrélation associé à des particules ayant un rayon hydrodynamique compris entre 21.4nm et 34.4nm. Pour des valeurs plus grandes, nous observons alors l'apparition d'un second mode de relaxation et une diminution du rayon hydrodynamique des agrégats. Le rayon hydrodynamique associée au second mode est alors

quasiment égal à celui des QD-DHLA. Pour les valeurs de X comprises entre 0.005 et 0.1, nous formons donc des agrégats de QDs grâce au polymère.

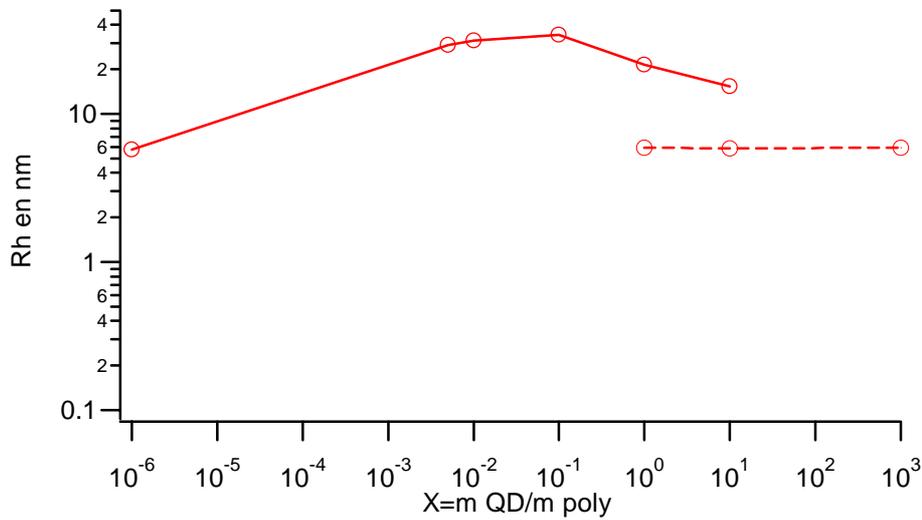


Figure 4.3 Rayon hydrodynamique en fonction de X des agrégats (courbe pleine) et des QDs (courbe pointillée) Echelle log-log. $X=10^{-6}$ polymère seul ; $X=10^3$ QD-DHLA seuls.



Figure 4.4 Image de microscopie optique d'agrégats. ($X=0.01$)

Lorsque nous observons un échantillon avec un microscope optique de fluorescence (Figure 4.4), nous observons les agrégats formés. Ceux ci donnent des taches de diffraction car ils ont une taille plus faible que la limite de diffraction.

La fluorescence des QDs est donc conservée. De plus ces agrégats ne clignotent plus ce qui indique que nous n'avons pas de QDs libre en solution.

Lorsque l'on mélange des QD-DHLA avec due PTEA-b-PAM 11K-30K les QD-DHLA chargés se complexent avec la partie chargée du polymère pour former des agrégats. Il faut entre 10 et 200 fois plus de polymère en masse que de QDs pour former ces agrégats. En dessous de cette limite ($X > 1$), on observe des QDs libres en plus des agrégats, il n'y a donc pas assez de polymère pour complexer l'ensemble des QDs.

Nous avons suivi la stabilité de ces agrégats dans le temps. Pendant environ 10 jours, la valeur du rayon hydrodynamique reste à peu près constante. Après le rayon hydrodynamique augmente fortement, et nous observons en quelques jours une sédimentation de l'échantillon. Ce phénomène peut être associé soit à la stabilité du ligand DHLA, dépendant du pH, soit à la transformation de la liaison di-thiol en pont di-sulfure. Dans ce cas, les ligands DHLA ne sont plus liés à la surface des QDs. On peut supposer que ce phénomène peut déstabiliser les agrégats.

4.4 Analyse des agrégats QD/Fe₂O₃/Polymère.

Comme pour la formation des agrégats avec les QD-DHLA, pour chaque X , nous mesurons le rayon hydrodynamique des échantillons. Nous travaillons à une concentration de particule et de polymère de 0.5mg/mL, et un taux de 80% de particules magnétiques.

Nous avons tout d'abord essayé de travailler avec un mélange de particules mixtes (QD/ γ -Fe₂O₃), dont le pH n'avait pas été contrôlé. La Figure 4.5 représente les rayons obtenus en DDL entre le mélange des nano particules et du polymère à $pH=7$, pour $X=0.1$, immédiatement après mélange.

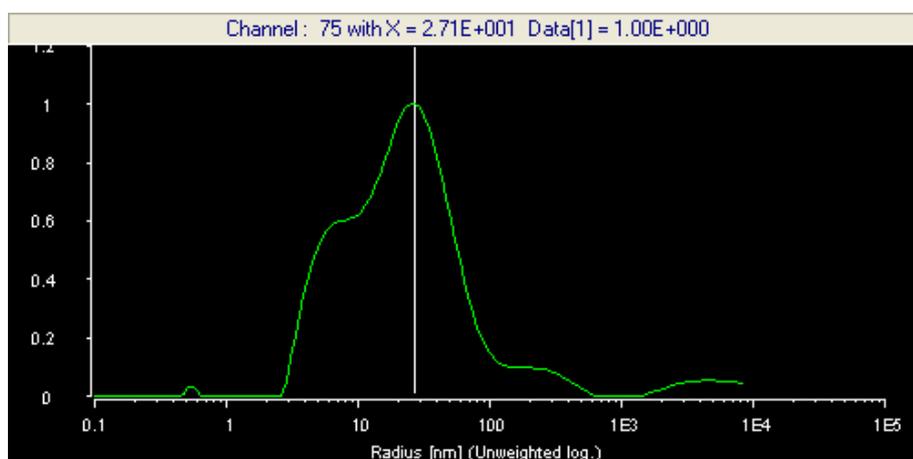


Figure 4.5 Rayon hydrodynamique pour $X=0.1$ d'un mélange de particules mixtes (QD/ γ -Fe₂O₃) (20%/80%) et PTEA-PAM 10K-30K à $pH=7$, pour $X=0.1$.

Nous observons la formation d'agrégats de plusieurs tailles (27.1nm et 116nm) ainsi que la présence de particules libres en solution (pic à 6.14nm). Si nous effectuons la même mesure 5 minutes après mélange, les rayons hydrodynamiques des agrégats ont augmenté, et il reste toujours des particules libre. Après vérification du pH de la solution, nous trouvons un pH de 7, ce qui implique que les fonctions acides carboxyliques des ligands DHLA à la surface des QDs sont partiellement protonées. De ce fait, la complexation électrostatique entre la partie chargée du polymère et les QDs est perturbée, ce qui entraîne la formation d'agrégats instables.

Nous effectuons les mêmes opérations, mais en ajustant le pH à 9. La Figure 4.6 représente la même mesure que la Figure 4.5.

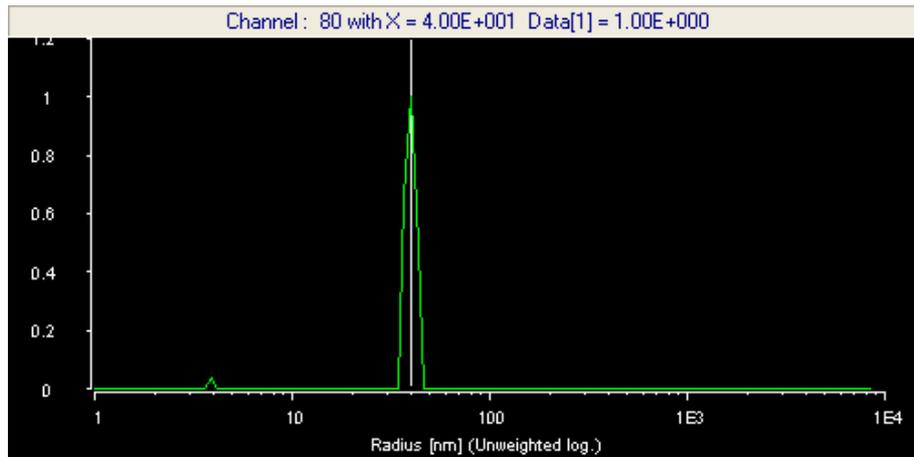


Figure 4.6 Rayon hydrodynamique pour $X=0.1$ d'un mélange de particules mixtes (QD/ γ -Fe₂O₃) (20%/80%) et PTEA-PAM 10K-30K à pH=9, pour $X=0.1$.

Nous observons cette fois ci une seule taille pour les agrégats formés, ainsi qu'une stabilité dans le temps comparable à celle des agrégats composés de QDs.

Nous regardons à nouveau l'évolution du rayon hydrodynamique des agrégats formés en fonction de X (Figure 4.7 et Figure 4.8). Nous observons à nouveau que pour une gamme de X variant entre 0.001 et 0.1 une seule taille pour les agrégats variant entre 34.4nm et 51.4. Pour des valeurs plus grandes ($X>0.5$), nous observons en plus des agrégats des particules libres ayant un rayon hydrodynamique de 5.1nm.

X	QD/ γ -Fe ₂ O ₃ X= ∞	Polymère X=0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.25	0.5	1	5	10
R _H	5.35	--	49.6	51.4	34.2	37.6	34.2	34.2	23.6	19.6	43.2	12.1
R' _H	--	--	6.44	--	--	--	--	4.95	5.27	5.14	4.87	5.46

Figure 4.7 Valeur du rayon hydrodynamique en fonction de X des agrégats et des nanoparticules.

Nous avons donc réussi à former des agrégats de particules mixtes QD/ γ -Fe₂O₃. Nous avons analysé ces échantillons au MET afin de confirmer la taille des agrégats formés. Les échantillons analysés sont pour des valeurs de $X=0.25$ (Figure 4.9), et $X=0.01$ (Figure 4.10).

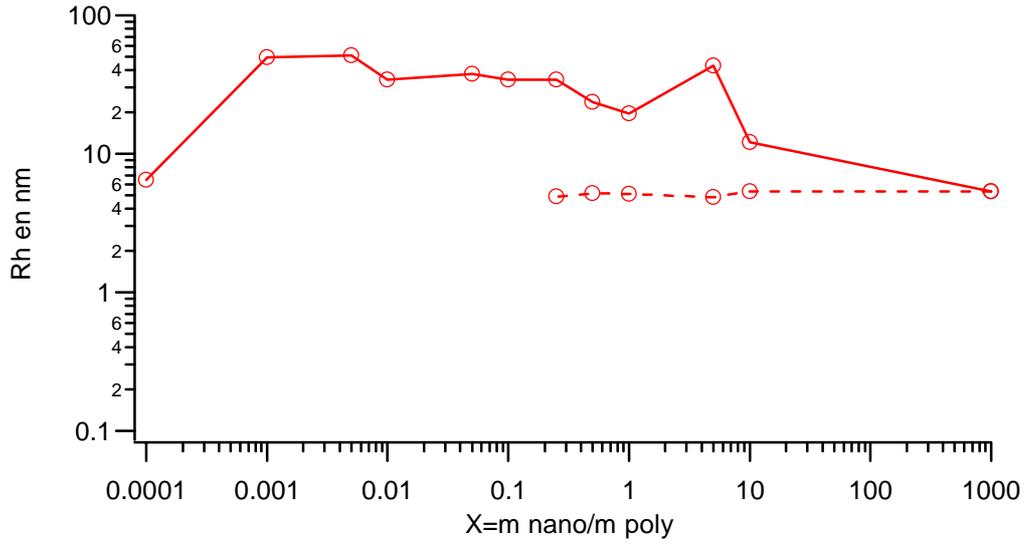


Figure 4.8 Rayon hydrodynamique en fonction de X des agrégats (courbe pleine) et des nanoparticules (courbe pointillée).Echelle log-log. $X=10^{-6}$ polymère seul $X=10^3$ (QD/ γ - Fe_2O_3) seuls.

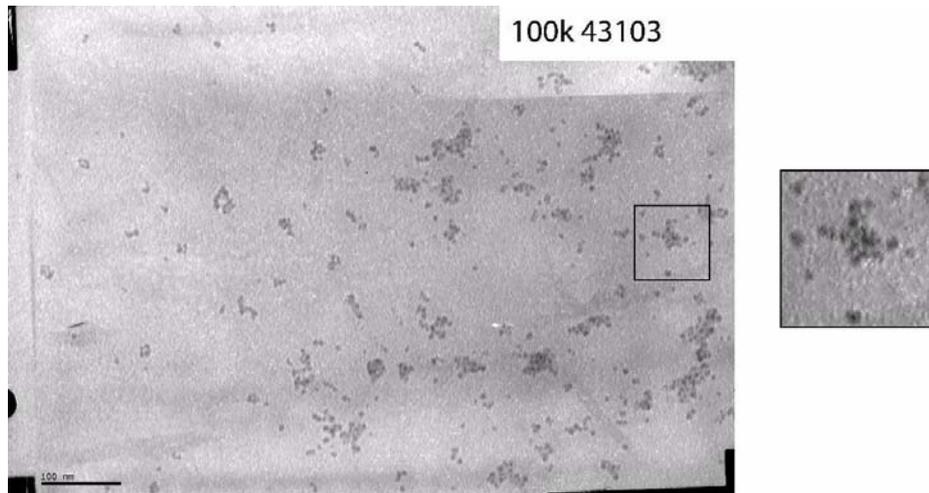


Figure 4.9 Image MET d'agrégats mixtes. $X=0.25$ (échantillon de la Figure 4.7)

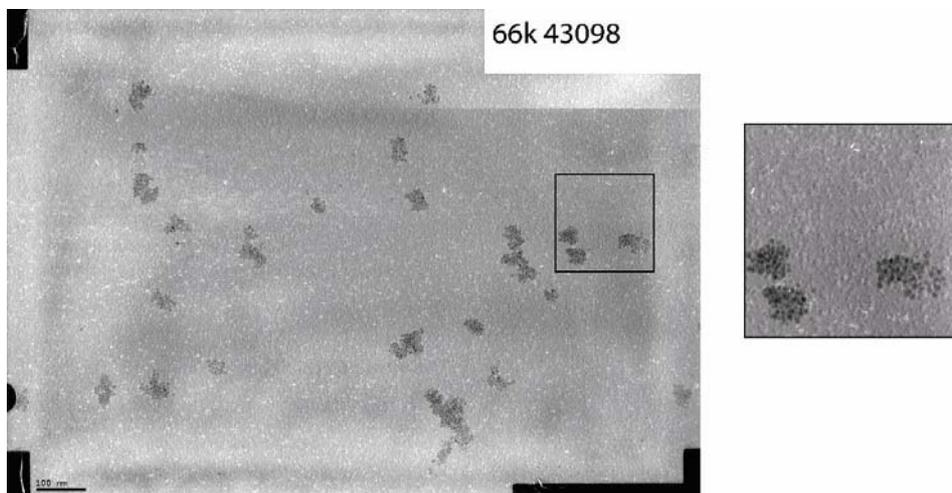


Figure 4.10 Image MET d'agrégats mixtes. $X=0.01$ (échantillon de la Figure 4.7).

Les images MET confirment que les échantillons présentent des agrégats. Pour l'échantillon $X=0.25$, nous pouvons voir les nanoparticules libres. L'échantillon $X=0.01$ présente quand à lui des agrégats plus monodisperses. Ces résultats concordent avec les mesures effectuées en DDL. Cependant, nous pouvons voir que les agrégats présentent une certaine anisotropie, surtout pour les plus gros.

Nous notons une différence entre le rayon hydrodynamique mesuré en DDL et le rayon des agrégats mesurés sur les clichés MET. En raison du faible contraste électronique du polymère, celui ci n'est pas visible en MET. Cependant, comme nous savons que le copolymère forme une couronne autour du cœur inorganique des agrégats (formé par les QDs et les particules magnétiques), nous pouvons estimer l'épaisseur moyenne de cette couronne.

Nous mesurons le rayon des agrégats sphériques sur les clichés MET pour l'échantillon $X=0.01$. Nous assimilons ensuite les agrégats anisotropiques, à des ellipsoïdes de révolution, dont nous mesurons les axes a et b. Nous nous servons de la formule donnée par Berne^[76] pour estimer le rayon hydrodynamique des ellipsoïdes de révolution en DDL.

$R_H = a / (2G(c))$. Ici, c est le rapport b/a et $G(c) = \ln((1 + (1 - c^2)^{0.5})/c) / (1 - c^2)^{0.5}$, une fonction qui caractérise l'anisotropie des agrégats.

Pour 92 agrégats mesurés en MET, nous obtenons pour les agrégats sphériques $R_{MET} = 21.8 \text{ nm}$ et pour les agrégats anisotropiques, $R_{MET} = 24.7 \text{ nm}$. Le rayon hydrodynamique des agrégats étant de 34.2 nm , l'épaisseur de la couronne de polymère est d'environ 12 nm . Les agrégats formés ont donc bien une géométrie cœur/coque, le cœur étant constitué des nanoparticules, la coque étant constituée de la partie neutre du polymère qui assure la stabilité colloïdale.

Nous avons ensuite mesuré l'influence des particules magnétiques sur la fluorescence des QDs. En raison de la forte absorbance des particules magnétiques aux longueurs d'onde inférieure à 550 nm , la fluorescence des agrégats mixtes (QD/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est plus faible que pour une solution de QDs ayant la même concentration en QD.

⁷⁶ Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; Wiley and Sons: New York, 1976.

Les Figure 4.11 et Figure 4.12 montrent la variation de la fluorescence des agrégats mixtes (QD/ γ -Fe₂O₃), normalisée par la quantité de QDs en solution en fonction du ratio QD/ γ -Fe₂O₃ à l'intérieur des agrégats, à deux longueurs d'onde d'excitation des QDs différentes.

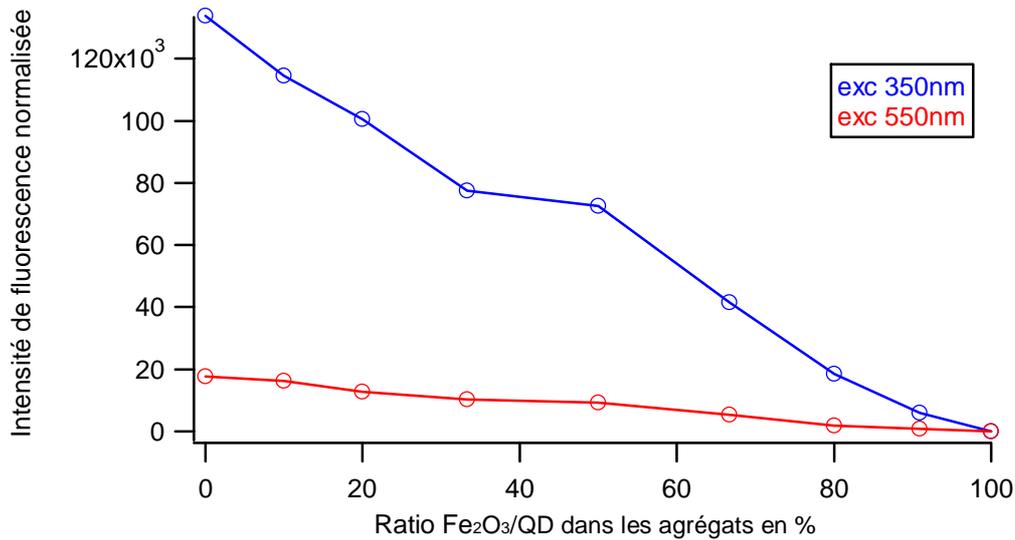


Figure 4.11 Variation de la fluorescence des agrégats mixtes en fonction du ratio γ -Fe₂O₃/ QD à l'intérieur des agrégats.

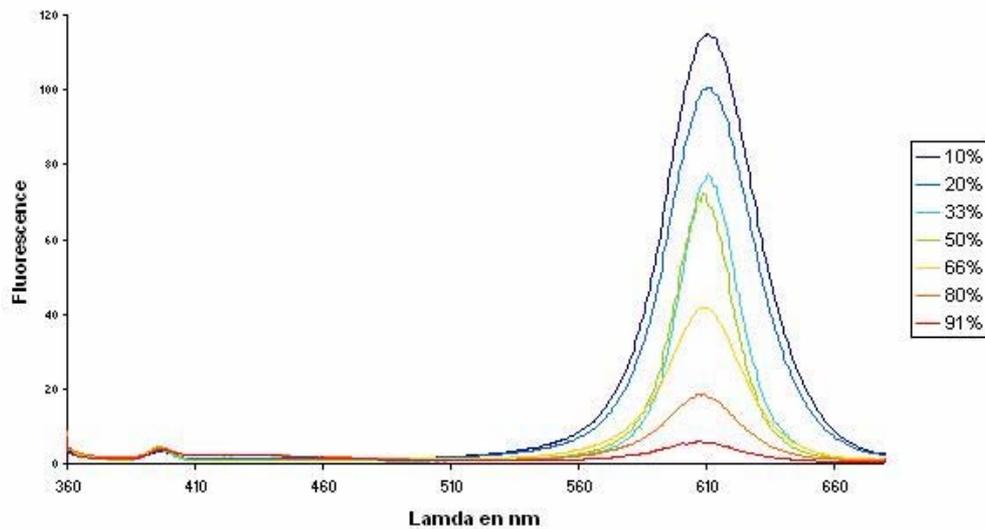


Figure 4.12 Spectres de fluorescence. Variation de la fluorescence des agrégats mixtes en fonction du ratio QD/ γ -Fe₂O₃ à l'intérieur des agrégats. $\lambda_{exc}=350$ nm.

Pour un nombre de QDs donné, la fluorescence des QDs diminue de manière linéaire lorsque l'on augmente la quantité de particules magnétiques. Ceci est du à la section efficace

d'absorption très élevée des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aux basses longueurs d'onde, ce qui diminue la quantité de photons excitateurs qui peuvent être absorbés par les QDs. Ce phénomène est observé à deux longueurs d'onde d'excitation différentes. La fluorescence des agrégats est plus faible lorsque l'on augmente la longueur d'onde d'excitation des nanocristaux car ceux-ci absorbent moins aux grandes longueurs d'onde.

Nous pouvons donc en conclure que la présence des particules magnétiques semble n'avoir aucun effet sur la fluorescence des QDs, en dehors de diminuer la quantité de photons accessibles aux QDs.

Des expériences de sédimentations ont été tentées afin de contrôler que les agrégats formés soient bien magnétiques et fluorescents. La Figure 4.13 représente la variation du signal de fluorescence en fonction du temps de sédimentation, avec la photo de l'échantillon après 12h sous champs. On observe une sédimentation progressive de l'échantillon, avec la chute du signal de fluorescence (mesuré à un point fixe à mi hauteur de l'échantillon). L'augmentation du signal les deux premières heures est un effet de photo-activation des QDs sous illumination (La fluorescence d'une population de QDs augmente sous illumination). Ce phénomène dépend du lot de QDs utilisés et est encore inexpliqué.

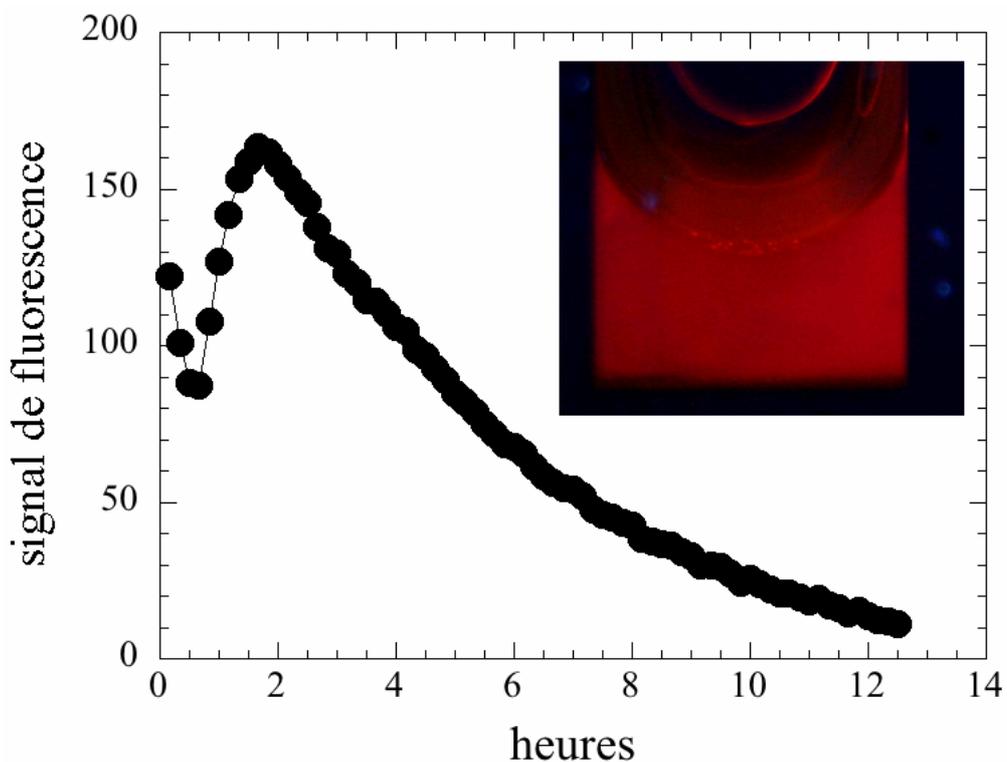


Figure 4.13 Variation du signal de fluorescence en fonction du temps de sédimentation. Encart : photo de l'échantillon après 12h sous champs.

Après 12h de sédimentation, on peut visualiser des agrégats magnétiques et fluorescents au fond de l'échantillon. Cependant, il reste une fluorescence résiduelle dans l'échantillon, ce qui laisse penser que certains QDs ne sont pas complexés avec des particules magnétiques ou sont libres en solution.

4.5 Conclusion.

Nous avons donc réussi à réaliser des auto-assemblages de QDs avec des particules magnétiques à l'aide d'un copolymère chargé. L'apparition des agrégats est contrôlée par la quantité de polymère ajouté et le pH de la solution.

Les agrégats formés sont alors monodisperses, mais présentent une anisotropie au niveau de leur forme. Les conditions de stabilité de ces systèmes sont alors liées à la stabilité du ligand DHLA, ligand utilisé pour apporter une charge aux QDs.

Enfin, la présence des particules magnétiques ne perturbe pas la fluorescence des QDs, et la sédimentation sous champs magnétique permet de contrôler que nous avons bien dans chaque agrégat des particules magnétiques de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et des QDs.

4.6 Bibliographie.

- [21] Mikulec, F. V. **1999**. Semiconductor Nanocrystal Colloids: Manganese Doped Cadmium Selenide, Core/Shell Composites for Biological Labelling, and Highly Fluorescent Cadmium Telluride; *Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology*.
- [45] Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Green, T. M.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Bawendi, M. G., *Phys. Stat. Sol. B, Basic Res.*, **2001**, 224, 277.
- [46] Yang, X.T. ; Zhang, Y., *Langmuir*, **2004**, **20**, 6071.
- [63] Berret, J.F.; Hervé, P.; Aguerre-Chariol, O.; Oberdisse, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, **107**, 8111.
- [64] Berret, J.F.; Vigolo, B.; Eng, R.; Hervé, P.; Grillo, I.; Yang, L. *Macromolecules* **2004**, **37**, 4922.
- [65] Berret, J.F.; Yokota, K.; Morvan, M. *Soft materials* **2004** Vol. 2, Nos. 2&3, 71.
- [66] Berret, J.F.; Schonbeck, N.; Gazeau, F.; El Kharrat, D.; Sandre, O.; Vacher, A.; Airiau, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, **128**, 1755.
- [67] Kemp, R.A., *Phosphorus World: Chemistry, Biochemistry and Technology*, Corbridge, **2005**.
- [68] Powers P.O., *Industrial And Engineering Chemistry*, **1949**, **41**, 126.
- [69] Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 8844.
- [70] Dubois, F.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Doris, E. ; Mioskowski, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, **129**, 482.
- [71] Uyeda, H.T.; Medintz, I.L.; Jaiswal, J.K.; Simon, S.M.; Mattoussi, H. , *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, **127**, 3870.
- [72] Gunsalus, I. C.; Barton, L. S.; Gruber, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, **78**, 1763.
- [73] Destarac, M. ;Bzducha, W. ;Taton, D. ;Gauthier-Gillaizeau, I. ;Zard, S.,*Z. ; Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, **23**, 1049.
- [74] Jolivet, J.-P. ;Massart, R.;Fruchart, J.-M., *Nouv. J. Chim.* **1983**, **7**, 325.
- [75] Massart, R. ; Dubois, E. ; Cabuil, V. ;Hasmonay, E., *J. Magn. Mater.* **1995**, **149**, 1.
- [76] Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; Wiley and Sons: NewYork, 1976.

5 Conclusion et perspectives.

Ce travail de recherche avait pour but d'obtenir de nouveaux marqueurs pour la biologie. Il consistait à synthétiser des particules « code-barres optique », en utilisant des Quantum Dots. Pour obtenir ces particules, nous avons décidé, d'utiliser un processus d'encapsulation en mini-émulsion.

Nous avons tout au long de ces recherches travaillé sur les synthèses de QDs afin, d'améliorer leurs propriétés optiques : monodispersité, rendement quantique, diminution de la perte de fluorescence lors des échanges de ligands.

Ceci nous a aussi permis d'obtenir des QDs en très grandes quantités, avec une chimie de surface relativement bien contrôlée, pour un prix très faible (comparativement au prix de QDs commerciaux).

Nous avons ensuite modifié la chimie de surface des QDs, avec des échanges de ligands, tout en essayant de conserver leurs propriétés optiques. Cette phase nous a permis de comprendre mieux le mécanisme de dispersion des QDs dans une matrice polymère. Nous avons alors réalisé des dispersions de QDs dans des billes de styrène de taille sub-micrométrique, que nous avons fait polymériser.

Cette dispersion dans le but de faire des « code-barres optique » doit alors être homogène et en volume. A l'exception de l'utilisation d'un ligand polymérisable, extrêmement dur à utiliser (VDHL), nous n'avons pas réussi à réaliser une dispersion en volume. Cependant, les dispersions obtenues avec le ligand BDHL, montrent que les QDs se trouvent proche de la surface.

De plus, nous n'obtenons plus les agrégats dans les billes, et la répartition des QDs entre chaque bille semble statistique, à l'exception des billes vides issues d'une nucléation secondaire. Nous n'avons travaillé qu'à de faibles concentrations massiques de polymère dans la mini-émulsion (2% en masse). Il est possible de limiter les phénomènes de nucléation secondaire en travaillant avec un amorceur hydrophobe ou en augmentant le rapport massique de l'émulsion en polystyrène (10%), cependant dans ce dernier cas, la quantité de QDs à utiliser est alors plus importante. Nous arrivons toutefois à séparer les billes vides des billes contenant des QDs en centrifugeant les mini-émulsions.

Les exemples d'encapsulations de nanoparticules dans la littérature nous montrent que la dispersion des nanoparticules au sein des matrices (polymère, silice) est très peu étudiée. Dans la plupart des cas, les nanoparticules sont encapsulés sous forme d'agrégats. Nous avons ici réussi à prouver qu'une dispersion mieux contrôlée était possible.

Dans le but d'améliorer les matériaux synthétisés, il faut envisager d'obtenir des billes de polystyrène plus grosses. Nous avons vu en utilisant le ligand BDHL, que les dispersions de QDs dans du polystyrène massif (donc à tension de surface nulle) que les QDs étaient dispersés de manière homogène. Lorsque nous passons à une échelle 1000 fois plus petite (dans des billes de 100nm de diamètre), les effets de courbure des billes semble forcer les QDs à se disperser proche de la surface. Nous pouvons donc espérer que pour des échelles intermédiaires, (des billes de polystyrène de l'ordre de 10 microns) la dispersion des QDs sera homogène.

Ainsi, nous pourrions donc envisager un autre mode de synthèse de ces matériaux. Nous pourrions remplacer le mode de production de billes avec le processus de mini-émulsion, par des canaux micro-fluidique. Les billes de styrène formées pourrons alors être polymérisées en sortie du micro-canal.. Les billes obtenues de cette façon sont monodisperse et ont un diamètre compris entre 5 μ m et 50 μ m.

De plus la technique des micro-canaux permettrait d'envisager la production de billes de code barre optique en flux continu. Il serait alors aussi possible de réaliser les mélanges des différentes populations de QDs qui constituent la base du « code-barres optique », en amont du micro canal qui forme les billes. De cette façon, la production de billes de « plusieurs couleurs » se ferait elle aussi en continue.

Afin de pouvoir utiliser ces billes qui encapsulent les QDs, il faut aussi envisager le greffage de groupement réactifs (fonction $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, ...), afin de pouvoir coupler ces billes avec un marqueur spécifique. Ce greffage peut être envisagé en ajoutant une fraction d'acide acrylique (3% par rapport au styrène), qui polymérisera avec le styrène, et du fait de sa plus grande solubilité dans l'eau, se retrouvera en surface des billes. La présence de groupement $-\text{COOH}$ permettra alors la fonctionnalisation spécifique des billes de polystyrène.

Enfin dans le but, d'associer les propriétés optiques des QDs avec les propriétés magnétique de nanoparticules de Fe_2O_3 , nous avons réalisé des auto-assemblages de QDs avec ces nanoparticules. Ces auto-assemblages, sont relativement mono-disperses, et présentent une structure avec un noyau contenant les nanoparticules (QDs et Fe_2O_3), enrobé dans une couronne de polymère qui solubilise l'ensemble dans l'eau.

La génération d'autres agrégats fluorescents et magnétiques avec de nouveaux polymères blocs chargés, contenant une fonction spécifique, permettrait de réaliser de nouveaux marqueurs spécifiques, manipulables sous champs magnétiques.

ANNEXES

Annexe 1 Bibliographie générale.

Annexe 2. Spectre RMN du ligand BDHL.

Annexe 3. Spectres RMN des ligands VDHL.

Annexe 4. Suivi cinétique d'un échange de ligand VDHL en RMN.

Annexe 5. Préparation des précurseurs métalliques.

Annexe 1 Bibliographie générale.

- [1] Alivisatos, A. P. ; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13226.
- [2] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706.
- [3] Dubertret, B. ;Skourides, P. ;Norris, D. J. ;Noireaux, V. ;Brivanlou, A. H. ;Libchaber, A. ; *Science*, **2002**, *298*, 1759.
- [4] Klimov, V.I.;Mikhailovsky, A. A.;McBranch, D. W.;Leatherdale, C. A.;Bawendi, M. G., *Science*, **2000**, *290*, 314.
- [5] Chestnoy, N.;Harris, T. D.;Hull, R.; Brus, L. E., *J. Phys. Chem.*, **1986**,*90*, 2555.
- [6] Wang, Y.; Herron, N.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 525.
- [7] Brus, L.E., *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 4403.
- [8] Qu, L. H.;Peng, Z. A. ;Peng, X. G., *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 333.
- [9] Shimizu, K. T. ; Neuhauser, R. G. ;Leatherdale, C. A.; Empedocles, S. A. ;Woo, W. K. ;Bawendi, M. G., *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 5316.
- [10] Van Sark , W.G.J.H.M.; Frederix, P.L.T. ; Bol, A.A. ; Gerritsen, H. C.; Meijerink, A., *ChemPhysChem*, **2002**, *3*, 871.
- [11] Krauss, T. D. ;Brus, L. E., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*, 4840.
- [12] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-349.
- [13] Steigerwald, M. L. ;Alivisatos, A. P. ;Gibson, J. M. ;Harris, T. D. ;Kortan, R. ;Muller, A. J. ;Thayer, A. M. ;Duncan, T. M. ;Douglass, D. C. ;Brus, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3046.
- [14] Pileni, M.P. ;Zemb, T. ;Petit, C., *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *118*, 414.
- [15] Sooklal, K. ;Cullum, B.S. ; Angel, S.M. ; Murphy, C.J., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4551.
- [16] Quinlan, F.T. ;Kuther, J. ;Tremel, W. ;Knoll, W. ;Risbud, S. ;Stroeve, P., *Langmuir*, **2000**, *16*, 4049.
- [17] Gao, M. ;Kirstein, S. ;Mohwald, H. ; Rogach, A.L. ;Kornowski, A. ; Eychmuller, A. ;Weller, H., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8360.
- [18] Higginson, K.A. ;Kuno, M. ;Bonevich, J. ;Qadri, S.B. ;Yousuf, M. ; Mattoussi, H., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9982.

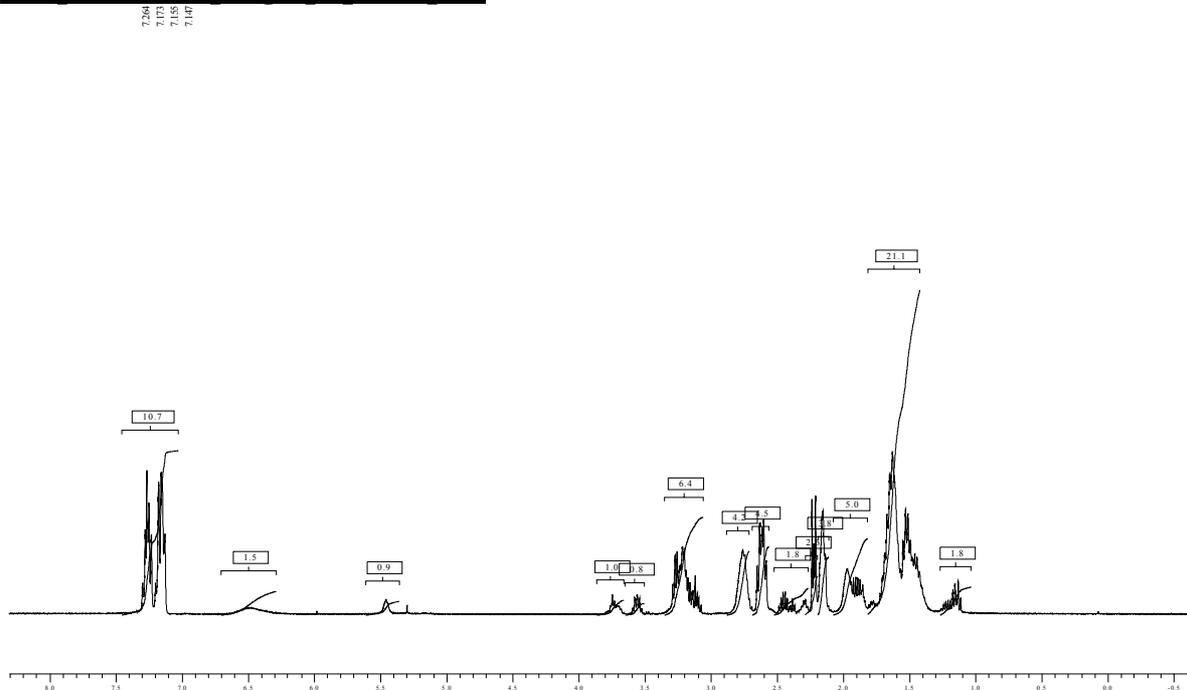
- [19] Harrison, M.T. ;Kershaw, S.V. ;Burt, M.G. ;Rogach, A.L. ;Kornowski, A. ;Eychmuller, A. ;Weller, H., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 295.
- [20] Lamer, V. K. ; Dinegar, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 4847.
- [21] Mikulec, F. V. **1999**.Semiconductor Nanocrystal Colloids: Manganese Doped Cadmium Selenide, Core/Shell Composites for Biological Labelling, and Highly Fluorescent Cadmium Telluride; *Department of Chemistry, Massachusetts Insitute of Technology*.
- [22]Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468.
- [23] Li, J. J. ;Wang, Y. A. ;Guo, W. Z. ;Keay, J. C. ;Mishima, T. D. ;Johnson, M. B. ;Peng, X. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12567.
- [24] Mekis, I. ; Talapin, D.V. ; Kornowski, A. ; Haase, M. ; Weller H., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 7454.
- [25] Talapin, D. V. ; Koeppe, R. ; Gotzinger, S. ; Kornowski, A. ; Lupton, J. M. ; Rogach, A. L. ; Benson, O. ; Feldmann, J. ; Weller, H., *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1677.
- [26] Reiss, P. ; Bleuse, J. ; Pron, A., *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 781.
- [27] Reiss, P. ; Carayon, S. ; Bleuse, J. ; Pron, A., *Synth. Met.*, **2003**. *139*, 649.
- [28] Dabbousi, B. O. ; RodriguezViejo, J. ; Mikulec, F. V. ; Heine, J. R. ; Mattoussi, H. ; Ober, R. ; Jensen, K. F. ; Bawendi, M. G., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 9463.
- [29] Talapin, D. V. ; Rogach, A. L. ; Kornowski, A. ; Haase, M. ; Weller, H., *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 207.
- [30] Leatherdale, C. A.; Woo, W.K.; Mikulec, F. V.; Bawendi M. G., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7619.
- [31] Yu, W. W.; Qu, L. H.; Guo, W. Z.; Peng, X. G., *Chem. Mat.*, **2003**, *15*, 2854.
- [32] Guo, W. ;Li, J.J. ;Wang, Y.A. ;Peng, X., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3125.
- [33] Chan, W. C. W.; Nie, S. M., *Science*, **1998**, *281*, 2016.
- [34] Bruchez, M. ; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P., *Science*, **1998**, *281*, 2013.
- [35] Derfus, A. M.; Chan, W. C. W.; Bhatia, S. N., *Nano. Lett.*, **2004**, *4*, 11.
- [36] Han, M.Y.; Gao, X.H.; Su, J.Z.; Nie, S., *Nat. Biotech.*, **2001**, *19*, 631.
- [37] Gao, X. H. ;Cui, Y. Y. ;Levenson, R. M. ;Chung, L. W. K. ;Nie, S. M., *Nat. Biotech.*, **2004**, *22*, 969.

- [38] Stsiapura, V. ; Sukhanova, A. ; Artemyev, M. ; Pluot, M. ; Cohen, J.H.M.; Baranov, A.V.; Oleinikov, V.; Nabiev, I., *Anal. Biochem.* **2004**, *334*, 257.
- [39] Bradley, M.; Bruno, N.; Vincent, B., *Langmuir*, **2005**, *21*, 2750.
- [40] Graf, C.; Dembski, S.; Hofmann A.; Ruhl, E., *Langmuir*, **2006**, *22*, 5604.
- [41] Zhang, S.C.; Chen, J.; Li, X.G., *Nanotechnology*, **2004**, *15*, 477.
- [42] Gaponik, N. ; Radtchenko, I. L. ; Sukhorukov, G. B. ; Rogach, A. L., *Langmuir*, **2005**, *20*, 1449.
- [43] Yang, P.; Li, C.L., Murase, N., *Langmuir*, **2005**, *21*, 8913.
- [44] Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12142.
- [45] Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Green, T. M.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Bawendi, M. G., *Phys. Stat. Sol. B, Basic Res.*, **2001**, *224*, 277.
- [46] Yang, X.T. ; Zhang, Y., *Langmuir*, **2004**, *20*, 6071.
- [47] Sherman, R.L. ; Ford, W.T., *Langmuir*, **2005**, *21*, 5218.
- [48] Sheng, W.C. ; Kim, S. ; Lee, J. ; Kim, S.W. ; Jensen, K.; Bawendi, M.G., *Langmuir*, **2006**, *22*, 3782.
- [49] O'Brien, P. ; Cummins, S. S. ; Darcy, D. ; Dearden, A. ; Masala, O. ; Pickett, N. L. ; Ryley, S. ; Sutherland, A. J., *Chem. Com.*, **2003**, *20*, 2532.
- [50] Li, Y. ; Liu, E.C.Y. ; Pickett, N. ; Skabara, P.J. ; Cummins, S.S. ; Ryley, S. ; Sutherland, A.J. ; O'Brien, P., *J. Matter. Chem.*, **2005**, *15*, 1238.
- [51] Esteves, A.C.C. ; Barros-Timmons, A.M.V. ; Monteiro, T. ; Trindade, T., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2005**, *5*, 766.
- [52] Caris, C. H. M. ; Vanelven, L. P. M. ; Vanherk, A. M. ; German, A. L., *Polym. J.* ,**1989**, *21*, 133.
- [53] Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M., *Macromol.*, **1999**, *32*, 5222.
- [54] Bechthold, N.; Tiarks, F.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M., *Macromol. Symp.*, **2000**, *151*, 549.
- [55] Landfester, K., *Macromol. Rapid. Commun.*, **2001**, *22*, 896.
- [56] Miller, C. M.; Sudol, E. D.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1995**, *33*, 1391.

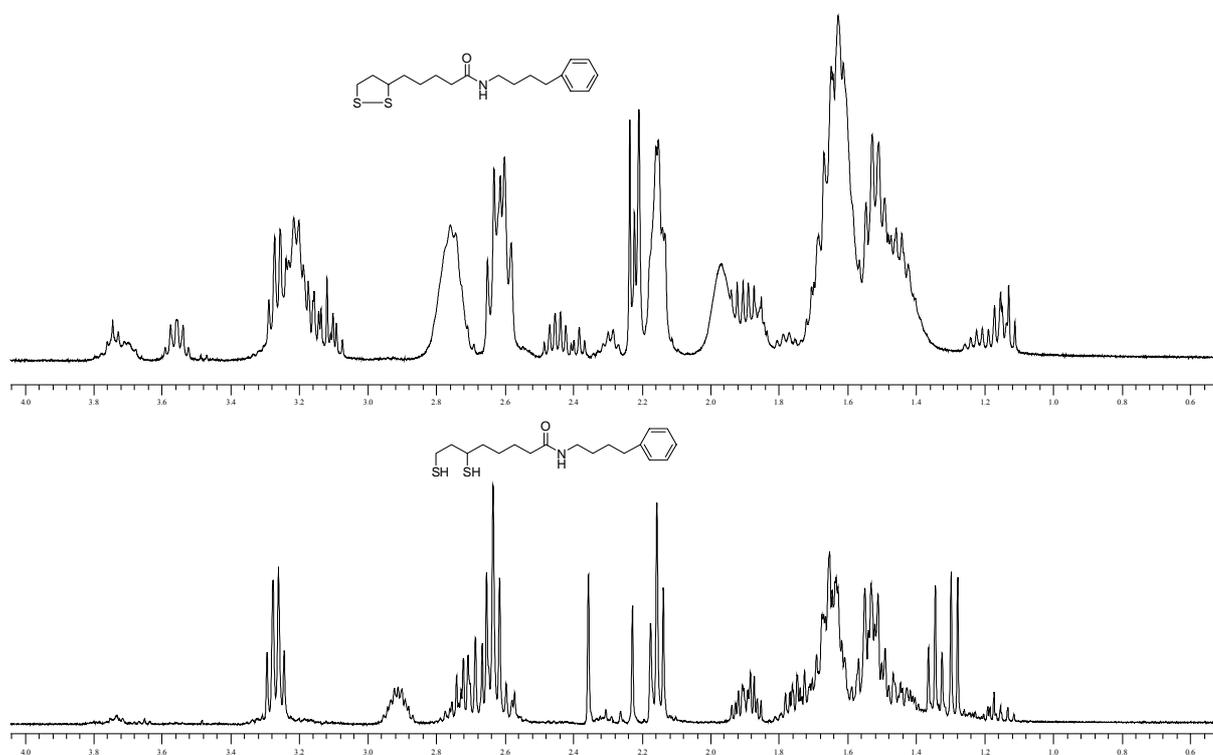
- [57] Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4419-4431-4441.
- [58] Tiarks, F. ; Landfester, K.; Anonietti, M., *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 51.
- [59] Landfester, K.; Ramirez, L. P., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, *15*, S1345.
- [60] Csetneki, I.; Faix, M. K.; Szilagyi, A.; Kovacs, A. L.; Nemeth, Z.; Zrinyi, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2004**, *42* , 4802.
- [61] Choi, Y. T.; El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D.; Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1985**, *23*, 2973.
- [62] Delgado, J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., *J. Polym.Sci., Polym. Sci.*, **1986**, *24*, 861.
- [63] Berret, J.F.; Hervé, P.; Aguerre-Chariol, O.; Oberdisse, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8111.
- [64] Berret, J.F.; Vigolo, B.; Eng, R.; Hervé, P.; Grillo, I.; Yang, L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4922.
- [65] Berret, J.F.; Yokota, K.; Morvan, M. *Soft materials* **2004** *Vol. 2, Nos. 2&3*, 71.
- [66] Berret, J.F.; Schonbeck, N.; Gazeau, F.; El Kharrat, D.; Sandre, O.; Vacher, A.; Airiau, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1755.
- [67] Kemp, R.A., *Phosphorus World: Chemistry, Biochemistry and Technology*, Corbridge, **2005**.
- [68] Powers P.O., *Industrial And Engineering Chemistry*, **1949**, *41*, 126.
- [69] Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8844.
- [70] Dubois, F.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Doris, E. ; Mioskowski, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 482.
- [71] Uyeda, H.T.; Medintz, I.L.; Jaiswal, J.K.; Simon, S.M.; Mattoussi, H. , *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3870.
- [72] Gunsalus, I. C.; Barton, L. S.; Gruber, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *78*, 1763.
- [73] Destarac, M. ;Bzducha, W. ;Taton, D. ;Gauthier-Gillaizeau, I. ;Zard, S.,*Z. ; Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, *23*, 1049.
- [74] Jolivet, J.-P. ;Massart, R.;Fruchart, J.-M., *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 325.
- [75] Massart, R.; Dubois, E.; Cabuil, V. ;Hasmonay, E., *J. Magn. Magn.Mater.* **1995**, *149*, 1.
- [76] Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; Wiley and Sons: NewYork, 1976.

Annexe 2. Spectre RMN du ligand BDHL.

Etape 1 : couplage peptidique.

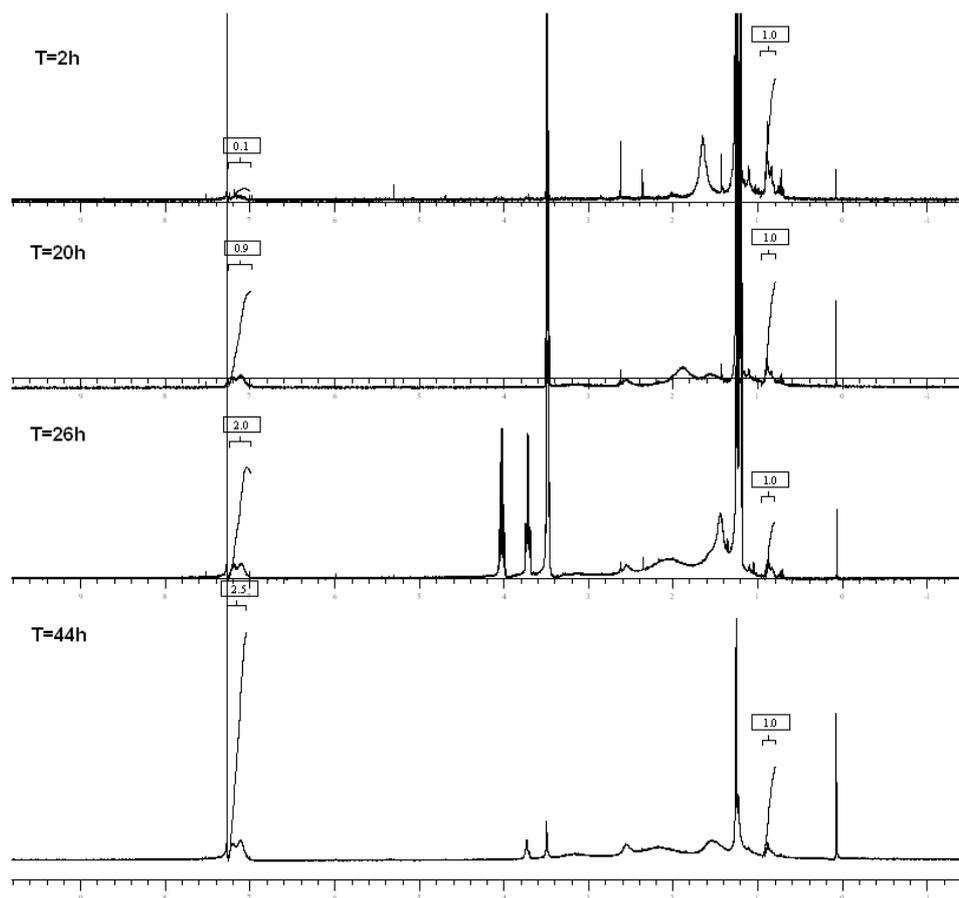


Etape 2 : ouverture du dithiol.

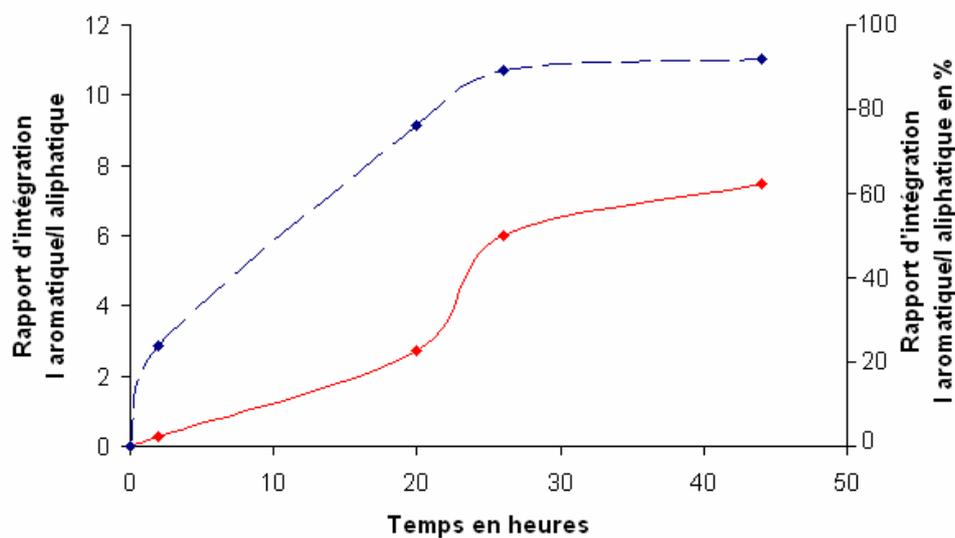


Annexe 4. Suivit cinétique d'un échange de ligand VDHL en RMN.

Spectre RMN :



Cinétique d'échange de ligand :



Rapport $I_{\text{aromatique}}/I_{\text{aliphatique}}$ en fonction du temps d'échange.

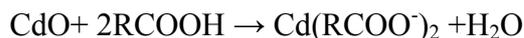
Courbe pleine, rapport brut. Courbe pointillée, rapport en %

Annexe 5. Préparation des précurseurs métalliques.

TOPSe ouTBPSe : dissolution à froid sous agitation (quelques heures) jusqu'à des solutions à 1 mol.L⁻¹. Préparation et conservation dans la boîte à gants (atmosphère contrôlée en oxygène et en eau, quantités inférieures à 0.1ppm), les phosphines et le sélénium s'oxydant rapidement.

S dans l'ODE (S@ODE): solutions jusqu'à 0.1mol.L⁻¹, la constante de solubilité du soufre ne permettant pas d'aller au-delà. L'ODE préalablement dégazé est chauffé jusqu'à 180 °C en présence de paillettes de soufre élémentaire. La solution est stockée sous gaz neutre.

Cd(oléate)₂ (Cd@OA)₂: typiquement, une poudre d'oxyde de cadmium mélangée à de l'acide oléique en excès (liquide à température ambiante) est dégazée sous pression réduite (0.1mbar) à 80°C puis chauffée sous argon jusqu'à 220°C. Rapidement, la solution devient limpide et incolore. Celle-ci est alors refroidie jusqu'à 80°C et de nouveau dégazée sous pression partielle afin de supprimer l'eau formée selon la réaction :



On obtient un solide cireux à température ambiante. La solution est stockée sous gaz neutre.

Zn(oléate)₂ (Zn@OA)₂ : le protocole est identique à celui utilisé pour le Cd(oléate)₂, à la différence qu'il est nécessaire de chauffer à 280°C durant 45 minutes pour obtenir une solution limpide incolore.