HAL
open science

Synthèse et mise en forme de matériaux nanostructurés pour la photosensibilisation de réactions d'oxydoréduction

Benoît Boichard

To cite this version:

Benoît Boichard. Synthèse et mise en forme de matériaux nanostructurés pour la photosensibilisation de réactions d'oxydoréduction. Catalyse. Université de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015REN1S048 . tel-01251708

HAL Id: tel-01251708

https://theses.hal.science/tel-01251708v1

Submitted on 6 Jan 2016

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.

ANNÉE 2015

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Benoît BOICHARD

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226 ISCR
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Structure et Propriété de la Matière

Synthèse et mise en forme de matériaux nanostructurés pour la photosensibilisation de réactions d'oxydoréduction

Thèse soutenue à Rennes le 12 novembre 2015

devant le jury composé de :

Michael HOLZINGER
Chargé de Recherche CNRS, Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble / *rapporteur*

Christophe INNOCENT
Chargé de Recherche CNRS, Institut Européen des Membranes de Montpellier / *rapporteur*

Jean-Luc DUVAIL
Professeur des Universités, Institut des Matériaux Jean ROUXEL / *examinateur*

Bruno FABRE
Directeur de Recherche CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes / *examinateur*

Valérie MARCHI
Directrice de Recherche CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes / *directrice de thèse*

Pascale EVEN-HERNANDEZ
Maître de Conférence, Institut des Sciences Chimiques de Rennes / *co-directrice de thèse*

Remerciements

J'adresse dans un premier temps ma gratitude à Messieurs Michael HOLZINGER et Christophe INNOCENT ainsi qu'à Messieurs Bruno FABRE et Jean-Luc DUVAIL, les premiers pour avoir accepté d'être rapporteurs et les seconds examinateurs de ce travail de thèse. Cette thèse, au-delà de l'intérêt scientifique et sociétal qu'il me présentait, recouvrait trois objectifs personnels.

Le premier consistait à arpenter le monde de la recherche académique. J'exprime alors toute ma reconnaissance à Valérie MARCHI pour avoir encadré ces trois années de thèse, m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, initié au fonctionnement de la recherche académique, accordé sa confiance en me faisant participer à des congrès nationaux et internationaux et guidé dans ce projet. Avec elle, je remercie aussi Pascale EVEN-HERNANDEZ pour son encadrement et son aide. Je n'oublie pas non plus l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, que ce soit les deux doctorants (maintenant docteurs) Cyrille HAMON et Thomas BIZIEN qui m'ont précédé pour l'initiation aux méthodes et techniques du laboratoire, Franck ARTZNER pour son encadrement en début de thèse, Philippe HAPIOT, Yann LEROUX et Sébastien LHENRY de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes pour les études photoélectrochimiques, Vincent ARTERO et Murielle CHAVAROT-KERLIDOU du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux de Grenoble pour les premiers essais d'assemblages fonctionnels et la synthèse des cobaloximes, Soraya ABABOU-GIRARD et Cristelle MERIADEC de l'Institut de Physique de Rennes pour les analyses en spectroscopie de photoélectrons X, Charlie GOSSE et Christophe DUPUIS du Laboratoire de Photonique et Nanostructures de Marcoussis pour les observations en microscopie électronique à balayage et à transmission, Agnès BUREL pour les observations et la formation à l'utilisation du microscope électronique à transmission de la plateforme MRic de l'Université de Rennes 1, ainsi que les membres de l'équipe «Ingénierie Chimique et Molécules pour le Vivant» de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Dans cette expérience, j'ai aussi eu la possibilité d'encadrer David BOCENO et Mickaël DUBOIS, stagiaires de troisième année de licence de chimie, et Quentin COCAIRE, stagiaire de première puis de deuxième année de licence de chimie, à qui je sais gré de leur travail et leur motivation.

Au travers du deuxième objectif, je voulais acquérir une première expérience d'enseignement. Je remercie ici Pascale EVEN-HERNANDEZ pour m'avoir guidé dans la recherche des modules, ainsi que Floris CHEVALLIER, Soizic CHEVANCE, Aziz GHOUFI, Ronan LEBULLENGER et Marie-Annick MARECHAL qui m'ont accordé leur confiance en prime des heures de cours. Le troisième objectif, de long terme, portait sur la vulgarisation scientifique. A ce titre, je remercie le Comité d'Organisation Rennais de l'Année Internationale de la Cristallographie, en particulier Nathalie AUDEBRAND et Thierry BATAILLE. J'associe à cet objectif Gérald CASTEROU, Nicolas BRISSET, Pierre LE POGAM-ALLUARD et Isabelle MAZERIE avec qui nous avons développé des projets dans ce sens.

A titre personnel, je remercie les personnes qui ont accompagné ces trois années en dehors des murs, que ce soit pour sortir et découvrir Rennes, aller faire du sport, aller discuter de sciences. Enfin, je n'oublie pas l'ensemble des personnes qui m'ont conduit jusqu'à cette expérience et m'y ont accompagné d'une façon ou d'une autre, qu'il s'agisse des professeurs qui ont accompagné les années scolaires, des ami(e)s qui m'accompagnent et finalement des membres de ma famille.

Table des matières

Remerciements 3
Table des matières 5
Introduction 9
A- Contexte énergétique 9
B- Utiliser le Soleil 10
C- Système de conversion de l'énergie du rayonnement en énergie chimique 12
C.1- Le choix du système chimique de conversion énergétique 13
C.2- Le photosensibilisateur 14
C.3- Le système catalytique 22
C.4- Conclusion 28
1 - Synthèse des nanoparticules et fonctionnalisation 31
Introduction 31
1.1 - Mécanismes de formation d'une phase solide à partir d'éléments en solution 32
1.1.1 - Description de la précipitation et cristallisation de nanoparticules 32
1.1.2 - Comparaison entre précipitation et cristallisation 35
1.2 - Synthèse de nanoparticules semiconductrices 35
1.2.1 - Etat de l'art 35
1.2.2 - Nanobâtonnets DIR CdSe-CdS 38
1.2.3 - Nanobâtonnets de CdS 45
1.3 - Nanoparticules métalliques d'or 50
1.3.1 - Nanoparticules métalliques d'or 51
1.3.2 - Nanoparticules d'or isotropes 52
1.3.3 - Nanobâtonnets d'or 54
1.4 - Fonctionnalisation des nanoparticules 57
1.4.1 - Présentation des ligands dérivés d'une tricystéine PEGylée 57
1.4.2 - Effet de la fonctionnalisation 58
1.4.3 - Dynamique des suspensions 62
Conclusion 63
2 - Transfert de charge 65
Introduction 65
2.1 - Photoélectrochimie directe en milieu organique 66
2.1.1 - Etat de l'art 66
2.1.2 - Voltampérométrie linéaire 69
2.2 - Photoélectrochimie médiée 72

2.2.1 - La microscopie électrochimique à balayage....73
2.2.2 - Résultats....75
2.3 - Comparaison....82
Conclusion....82
3 - Réduction d'espèces chimiques en solution....85
Introduction....85
3.1 - Cinétique de la photoréduction d'un colorant modèle : la résazurine....85
3.1.1 - La résazurine comme sonde rédox....85
3.1.2 - Influence du rapport d'aspect....90
3.1.3 - Influence de la taille du ligand....92
3.1.4 - Influence de la taille du germe....93
3.2 - Greffage d'espèces chimiques photo-réductibles sur les nanoparticules....94
3.2.1 - Réduction d'un pont disulfure pour le greffage de ligands à la surface des QR....95
3.2.2 - Réduction d'un sel d'or....101
Conclusion partielle....106
4 - Fonctionnalisation pour la photoréduction de l'eau....109
Introduction....109
4.1 - Fonctionnalisation par des complexes moléculaires de cobalt....109
4.1.1 - Synthèse d'une cobaloxime....110
4.1.2 - Stratégie (QR+ligand)+cobaloxime....112
4.1.3 - Stratégie QR+(ligand+cobaloxime)....113
4.2 - Fonctionnalisation par des métaux....113
4.2.1 - Fonctionnalisation sur support....113
4.2.2 - Fonctionnalisation en suspension....116
Conclusion partielle....120
Conclusion....123
Perspectives....125
Partie expérimentale....127
A- Synthèses des objets d'étude....127
A.1- Produits....127
A.2- Synthèse de nanoparticules semiconductrices....127
A.3- Synthèse des particules métalliques....130
A.4- Fonctionnalisation des particules....132
B- Réactions d'oxydoréduction photosensibilisées....135

B.1- Produits 135
B.2- Réduction de la résazurine 135
B.3- Réduction du pont disulfure fonctionnalisant une molécule de rhodamine B ... 136
B.4- Synthèse d'hétérostructures nanobâtonnets semiconducteurs - métal 136
C- Exploration des propriétés photoélectrochimiques 137
C.1- Produits 137
C.2- Montage potentiostatique 137
C.3- Microscope électrochimique à balayage (SECM) 138
D- Méthodes physico-chimiques d'analyse 138
D.1- Electrophorèse 138
D.2- Microscopies électroniques 138
D.3- Mesures spectroscopiques 139
Addendum 141
Divers : 141
Ligands : 141
Bibliographie 143
Annexes 151
Annexe 1 - Calcul du volume et de la surface d'un bâtonnet à extrémités hémisphériques 151
Annexe 1.1 - Modélisation du système 151
Annexe 1.2 - Calcul de la surface d'un quantum rod 151
Annexe 1.3 - Calcul du volume d'un quantum rod 151
Annexe 2 - Synthèse de la rhodamine B fonctionnalisée (extrait du rapport de stage de Céline LEQUEUX) 152
Annexe 2.1 - 2,5-dioxopyrrolidin-1-yl 5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentanoate 3 152
Annexe 2.2 - 3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecane-1,17-diyl bis(4-methylbenzenesulfonate) 5 152
Annexe 2.3 - 1,17-diazido-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecane 6 153
Annexe 2.4 - 3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosane-1,20-diamine 7 153
Annexe 2.5 - tert-butyl 17-amino-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecylcarbamate 8 and tert-butyl 3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecane-1,17-diyldicarbamate 9 153
Annexe 2.6 - tert-butyl 29-(1,2-dithiolan-3-yl)-25-oxo-3,6,9,12,15,18,21-heptaoxa-24-azanonacosylcarbamate 10 154
Annexe 2.7 - N-(23-amino-3,6,9,12,15,18,21-heptaoxatricosyl)-5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentanamide 11 154

Annexe 2.8 - N-(9-(4-(3-(29-(1,2-dithiolan-3-yl)-25-oxo-3,6,9,12,15,18,21-heptaoxa-24-azanonacosyl)thioureido)-2-carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-3H-xanthen-3-ylidene)-N-ethylethanaminium 1.....155

Introduction

A- Contexte énergétique

La population mondiale augmente [1], et dans le même temps cherche à améliorer ses conditions de vie. Ainsi la demande en énergie utile (chaleur, électricité, mouvement) s'accroît comme l'illustre la Figure 1.

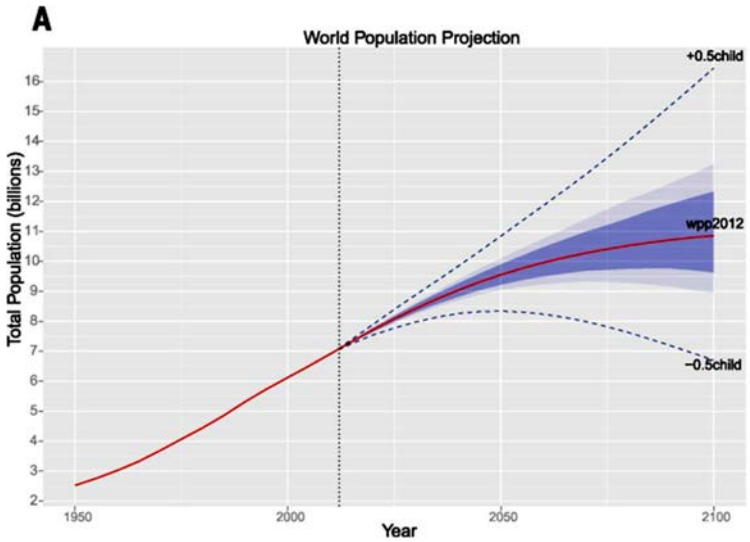


Figure 1 : Evolution temporelle de la population mondiale de 1950 à 2012 et leur projection (Extrait de [1])

L'offre actuelle est fortement basée sur des technologies éprouvées telles que la combustion d'espèces chimiques carbonées (bois, charbon, pétrole), ou la libération de l'énergie de masse par la fission de noyaux radioactifs lourds dans les centrales nucléaires.

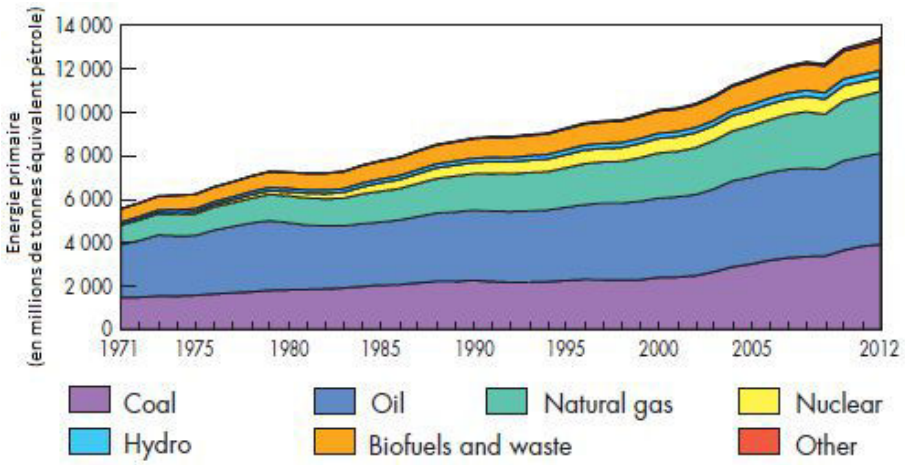


Figure 2 : Evolution temporelle de la consommation mondiale en énergie primaire de 1971 à 2012. La catégorie « Other » regroupe la géothermie, les technologies solaires et éoliennes (Extrait de [2])

Ces technologies sont cependant remises en cause [3]. En effet les premières émettent de grandes quantités de dioxyde de carbone (CO_2) soupçonnées d'influer sur le climat alors que les secondes génèrent des déchets dont l'impact à long terme est mal appréhendé. De plus le pétrole, le charbon et l'uranium sont disponibles en quantité limitée sur la planète Terre. Leur utilisation entraîne l'appauvrissement de leurs réserves et une pénurie à long terme.

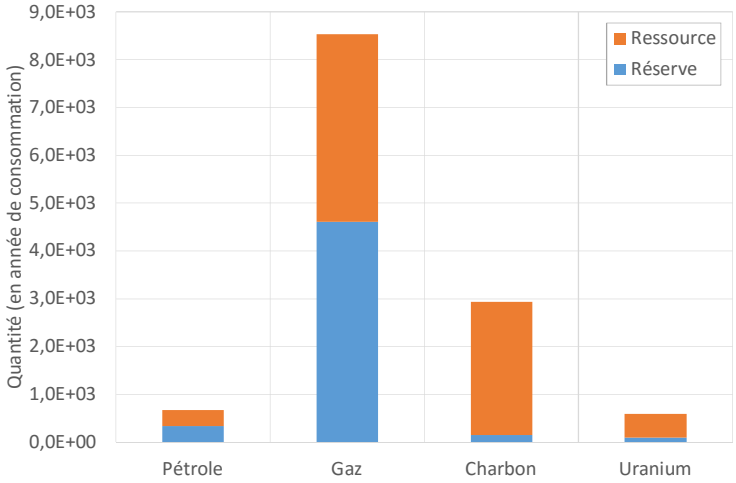


Figure 3 : Quantité d'énergie fossile restante en considérant une consommation équivalente à l'année 2005. Les réserves prennent en compte les gisements exploitables de façon rentable à l'heure actuelle alors que la ressource prend en compte l'ensemble des gisements existants (Adapté de [4])

La nécessité de modifier l'offre d'apport en « énergie » a entraîné de nombreuses recherches autour des « énergies renouvelables ».

B- Utiliser le Soleil

Le Soleil est le siège de réactions thermonucléaires fusionnant l'hydrogène en hélium. Le défaut de masse résultant augmente la chaleur interne qui est rayonnée après passage dans les différentes couches. Finalement, le Soleil émet de la lumière dont le spectre est correctement modélisé par un rayonnement de corps noir chauffé à 6000 K. Cependant l'atmosphère terrestre absorbe une partie de ces radiations du fait de sa composition comme le montre la Figure 4 [5].

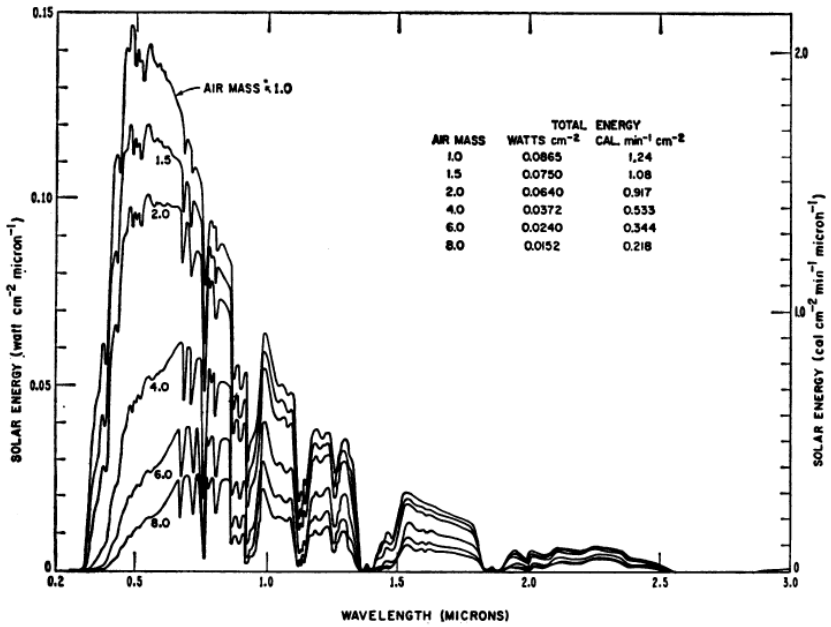


Figure 4 : Spectre solaire au niveau de la mer pour des coefficients de masse d'air allant de 1,0 (lorsque le rayonnement traverse une fois la hauteur de l'atmosphère) à 8,0 (le rayonnement traverse 8 fois la hauteur de l'atmosphère) (Extrait de [5])

La lumière peut être considérée à la fois comme une onde électromagnétique et une particule. En tant qu'onde, elle possède une longueur caractéristique, la longueur d'onde, qui définit sa couleur et son énergie. Suivant la valeur prise, le pendant particulaire aura une quantité d'énergie E (*un quantum*). Ainsi l 'énergie s'écrit de deux façons:

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} = h\nu \qquad \text{Eq. (1)}$$

avec h la constante de Planck, c la célérité de la lumière, λ la longueur d'onde et ν sa fréquence. Ainsi si la longueur d'onde diminue, l'énergie augmente. Elle est exprimée dans les cas macroscopiques en joule (de symbole J) ou plus rarement mais dans le système international en $kg.m^2.s^{-2}$. Cependant dans le cas de l'énergie des photons du visible, les énergies en jeu sont faibles, elles sont alors exprimées en électron-volt (de symbole eV) qui correspond à l'énergie cinétique qu'acquière un électron au repos dans un champ de 1V. Un électron-volt correspond à $1{,}602.10^{-19}$J. Cette unité est couramment utilisée pour les nanoparticules inorganiques.

Le maximum de l'énergie solaire est contenu dans des photons de longueurs d'onde situées entre 400 et 800 nm, soit entre 3,1 et 1,5 eV, comme le montre la Figure 4. Ainsi chaque année la Terre reçoit 3500.10^{21} J sous forme de rayonnement solaire. Dans le même temps, l'Humanité consomme $0{,}5.10^{21}$ J. Il suffirait ainsi de capter l'ensemble de l'énergie rayonnée par le Soleil pendant 1 heure et 10 minutes par an pour pourvoir aux besoins de l'Humanité. Plus probablement qu'un stockage ponctuel, une conversion tout au long de l'année, en admettant un rendement du procédé de captation de 10%, nécessiterait de couvrir 1/876 de la surface de la Terre.

Cependant comme le montre la Figure 5, il s'agit d'une source intermittente du fait de l'alternance jour-nuit, mais aussi d'une intensité variable au cours de l'année et de l'éloignement au Soleil. De plus la consommation humaine en énergie n'est pas en adéquation avec l'ensoleillement. Par exemple, en hiver, un pic de consommation est constaté vers 19h et s'explique par la mise en route du chauffage et de l'éclairage domestique.

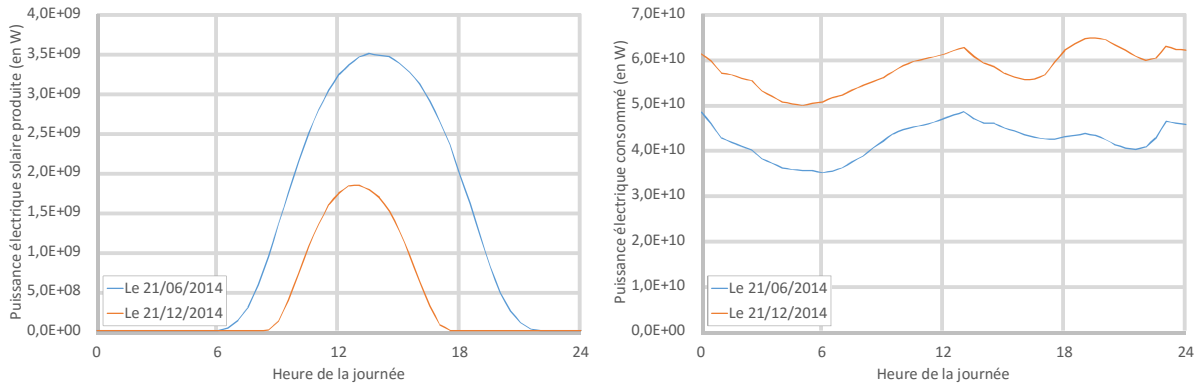


Figure 5 : Puissance électrique d'origine solaire (à gauche) et puissance consommée (à droite) en France aux solstices d'été (le 21 juin) et d'hiver (le 21 décembre) de l'année 2014 [6]

Cette même figure montre aussi que le pic de production électrique d'origine solaire ne correspond qu'à un dixième de la puissance consommée. Cette observation s'explique par un faible équipement en panneaux solaires et leur rendement de l'ordre de 15% à 25 % dans le meilleur des cas. Ainsi dans le cas d'une société dont la source d'énergie principale est basée

sur le Soleil, l'énergie solaire doit être transformée et en partie stockée pour pallier les creux de production et réguler la consommation en énergie.

Ce travail de thèse s'inscrit dans l'axe de recherche en plein essor actuellement qui concerne la conversion de l'énergie du rayonnement lumineux en énergie chimique.

C- Système de conversion de l'énergie du rayonnement en énergie chimique

Le meilleur exemple de ce type de système est issu de l'évolution dans le monde naturel. La photosynthèse est le système de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique [7] réalisé par les organismes tels que les plantes, les algues et certaines bactéries. D'une grande complexité, son mécanisme débute par l'absorption d'un photon, sa conversion en charge électrique dans un état excité, son transport en réalisant un nombre important de réactions d'oxydoréduction pour finir par l'obtention d'une molécule stable, pouvant être stockée et dont les liaisons chimiques peuvent être oxydées pour libérer de l'énergie. La photosynthèse joue un rôle crucial car elle permet de fournir au monde du Vivant des molécules carbonées complexes tel que le glucose.

Dans une approche bio-inspirée, Fujishima et Honda [8, 9], en 1971, ont mis au point un système artificiel réalisant la photolyse de l'eau par une électrode semi-conductrice massive de dioxyde de titane (TiO_2) reliée à une électrode de platine. Le dioxyde de titane, qui joue le rôle de catalyseur et de photosensibilisateur, doit capter une radiation dont la longueur d'onde est au maximum égale à 390 nm, soit une énergie de 3,2eV pour exciter ses charges. Il capte donc les radiations UV moins présentes à la surface de la Terre que les radiations visibles, ce qui a empêché le développement de cette pile photoélectrochimique à grande échelle, combiné au problème de rentabilité concernant l'extraction et la purification du titane. Ce premier système possède une force électromotrice de 0,5V et un rendement quantique de 10%.

Pour permettre la conversion de l'énergie de rayonnement en énergie chimique, la première étape consiste à absorber un photon, un quantum d'énergie, grâce à un photosensibilisateur organique ou minéral. Cela provoque l'excitation des électrons du matériau. Ces charges sont orientées vers des sites réactionnels, sièges de réactions d'oxydoréduction comme par exemple la dissociation de l'eau en dihydrogène et dioxygène qui sera abordée ultérieurement. Ces produits constituent une réserve d'énergie puisque la réaction inverse est thermodynamiquement favorable. Cette dernière se produit spontanément en libérant de l'énergie ou en fournissant, dans le cas des piles à combustible, un courant électrique. L'ensemble de ce procédé de conversion de stockage et de consommation de l'énergie présenté en Figure 6, pourrait être mis à profit dans des systèmes d'alimentation d'habitation privée par exemple [10].

Cependant l'application industrielle de ce procédé se heurte encore à des difficultés multiples. Les différentes étapes sont en effet interdépendantes. Le photosensibilisateur doit être aussi proche que possible du catalyseur pour que le transfert de charge soit le plus efficace possible. Le catalyseur permet de moduler l'énergie d'activation de la réaction d'oxydoréduction et a aussi pour rôle de transférer les charges du photosensibilisateur vers le (ou les) réactif(s). Il est parfois nécessaire d'utiliser un catalyseur pour l'oxydation et un autre pour la réduction. Le courant photo-induit doit être suffisamment important pour pouvoir initier la réaction d'oxydoréduction. Outre les difficultés à absorber l'énergie lumineuse sans pertes et à transférer ensuite efficacement les charges photo-induites vers le site catalytique,

l'irradiation lumineuse ou les conditions physico-chimiques notamment le pH ne doivent pas altérer les constituants chimiques du système, ce qui oblige à tester et valider la stabilité chimique du système. Si les différentes contraintes brièvement citées ne sont pas satisfaites, le système perd en efficacité et se dégrade au cours du temps.

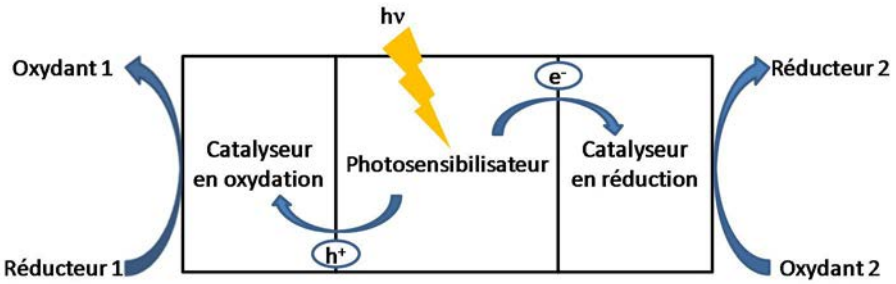


Figure 6 : Schéma synoptique d'un système de conversion de l'énergie de rayonnement en énergie chimique

C.1- Le choix du système chimique de conversion énergétique

Grâce à la photosynthèse, les plantes ont la capacité de transformer le dioxyde de carbone en molécules plus complexes telles que les glucides. Or ces molécules peuvent par la suite servir de combustible pour des moteurs à explosion classiques. Les agrocarburants offrent un exemple d'exploitation de la photosynthèse naturelle par l'Homme. Cette voie s'avère pérenne si la quantité de CO_2 fixé par les plantes équilibre la quantité de CO_2 produit par la combustion. Cependant elle ne répond pas au problème d'émission de particules fines, nécessite des surfaces de cultures importantes au détriment des cultures vivrières, et consomme de grandes quantités d'eau et d'intrants. Comme le rejet de CO_2 a un effet néfaste sur le réchauffement climatique, il a été proposé de le transformer en combustible au moyen de la chimie [11], réalisant ainsi une photosynthèse artificielle. Par suite, les produits obtenus (méthanol, formaldéhyde, acide formique) peuvent servir de combustibles dans des moteurs à explosion pour récupérer un travail mécanique ou alimenter des piles à combustible pour obtenir un courant électrique.

Le système chimique à convertir implique des réactions d'oxydoréduction réversibles, la contrainte résidant dans le fait que les produits ne doivent pas pouvoir réagir entre eux lors du stockage. Il y a donc un intérêt à générer des gaz tels que le dihydrogène et le dioxygène qui se dégagent de la solution et peuvent être séparés physiquement. Cela constitue un nombre de systèmes potentiels important mais, dans le cadre d'une utilisation à grande échelle, ils doivent aussi être disponibles et peu coûteux, ce qui inclut le CO_2 et l'eau. Malgré son intérêt, la réduction du CO_2 ne sera pas explorée dans ce travail. Nous nous limiterons au cas de l'eau, composante essentielle de la biosphère, qui représente 70,9% de la surface du globe terrestre. Une molécule d'eau se compose d'un atome d'oxygène lié à deux atomes d'hydrogène. Sa décomposition produit deux gaz, le dioxygène et le dihydrogène.

$$\text{Oxydation :} \quad H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$$

$$\text{Réduction :} \quad 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$\text{Bilan :} \quad H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Or la réaction de ces deux gaz, qui ne se produit qu'en présence d'un catalyseur, libère 242 $kJ.mol^{-1}$. L'utilisation d'une pile à combustible permet de récupérer un courant électrique dont

la tension théorique est proche de 1,23 V à 25°C, à laquelle se soustraient cependant les surtensions anodique et cathodique, atteignant finalement une tension utile d'environ 0,7 V [12], qui peut être rendue compatible au standard actuel par la mise en série de modules. Dans ces deux cas, le seul produit est l'eau et la dissociation d'un litre permet de stocker une charge de 10,7 gigacoulombs.

Il est à noter que le dihydrogène peut se former naturellement dans les zones volcaniques [13]. Cette source n'est pas utilisée du fait des difficultés d'exploitation. Une autre façon de l'obtenir consiste à réaliser le vaporeformage d'hydrocarbures [14], en particulier du méthane, méthode efficace mais problématique puisqu'elle rejette du dioxyde de carbone.

L'hydrogène possède une énergie spécifique de 123 $MJ.kg^{-1}$, supérieure à l'essence (47 $MJ.kg^{-1}$) et aux autres carburants conventionnels, ce qui le rend intéressant pour des utilisations mobiles. C'est donc vers la lyse de l'eau que nous orienterons ce travail. La densité d'énergie volumique du dihydrogène gazeux est faible (5,6 $MJ.L^{-1}$, à comparer à la valeur de 34 $MJ.L^{-1}$ de l'essence et de 25 $MJ.L^{-1}$ de l'éthanol dans des conditions normales de pression et de température). Des stratégies de stockage sont déjà connues comme le stockage sous pression et la liquéfaction. D'autres sont en développement comme le stockage par adsorption sur des matériaux mésoporeux ou sous forme d'hydrures. Ces méthodes sont envisagées pour augmenter cette densité d'énergie volumique mais ne rentrent pas dans le cadre des présents travaux de thèse. Ici nous concentrerons notre effort sur le photosensibilisateur et la conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique par des réactions d'oxydoréduction catalysées.

C.2- Le photosensibilisateur

Le photosensibilisateur est le premier maillon de la chaîne du système de conversion d'énergie. Pour cela, son spectre d'absorption doit correspondre idéalement au spectre de la lumière disponible. Ainsi dans le cas du Soleil, l'absorption doit se situer dans le visible, soit pour des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm comme l'illustre la Figure 4. Plus l'absorption de la lumière sera forte, plus le nombre de photons captés sera grand. L'importance de ce phénomène est traduite par le spectre d'absorption du produit donné. Pour des corps en solution, il s'agit du coefficient d'extinction molaire. Celui-ci varie avec la longueur d'onde, ce qui signifie que certaines radiations sont plus absorbées que d'autres. Ce caractère discontinu est la conséquence de la quantification des niveaux d'énergie, seules certaines transitions sont autorisées au sein du matériau. Pour les longueurs d'onde du visible, ces transitions peuvent être inhérentes à l'excitation du nuage électronique des entités mais aussi aux mouvements des molécules. Dans le cas présent où l'objectif est de réaliser des réactions d'oxydoréduction, il est important que la principale composante soit l'excitation des électrons.

En effet la matière est composée d'atomes dont les électrons se structurent suivant des niveaux d'énergie discrets au sein d'orbitales atomiques. Lorsque les atomes se regroupent pour former des molécules, les orbitales atomiques se combinent pour former des orbitales moléculaires parmi lesquelles deux sont particulièrement importantes pour la réactivité chimique:

- l'orbitale de plus haute énergie occupée par au moins un électron, appelée en anglais Highest Occupied Molecular Orbital et abrégée par l'acronyme HOMO ;

- l'orbitale de plus basse énergie complètement inoccupée par les électrons, appelée en anglais Lowest Unoccupied Molecular Orbital et abrégée par l'acronyme LUMO.

L'aspect remarquable provient du fait que la transition d'excitation de plus faible énergie pour un électron est le passage de la HOMO vers la LUMO.

Lorsque le nombre d'électrons du réseau devient très grand, le nombre d'états énergétiques augmente et les niveaux d'énergie se resserrent jusqu'à former des bandes d'énergie dans le cas des matériaux à l'échelle macroscopique. Analogue de la HOMO, la bande de valence correspond à la bande de plus haute énergie contenant des électrons alors que la LUMO est analogue de la bande de conduction et correspond à la bande de plus faible énergie complètement inoccupée par les électrons, ces propriétés étant valables à 0K.

La bande de valence contient des électrons fortement liés aux atomes du réseau qui ne peuvent par conséquent pas participer à la conduction du courant électrique, alors que la bande de conduction est délocalisée sur l'ensemble du réseau. Ainsi un métal possède-t-il un recouvrement en énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, les électrons sont alors partagés entre ces deux niveaux et l'application d'un champ électrique provoque le passage d'un courant électrique. Un diélectrique quant à lui présente une bande d'énergie interdite aux électrons (ou band-gap) entre la bande de valence et la bande de conduction. Lorsque la valeur en énergie de la bande interdite est petite (inférieure à 5eV), l'excitation (d'origine thermique, lumineuse ou électrique) peut suffire à faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, le matériau est alors un semiconducteur [15, 16], c'est-à-dire conducteur sous excitation. Enfin si la valeur en énergie de la bande interdite est grande (typiquement supérieur à 5eV), les électrons même avec l'excitation ne peuvent atteindre un niveau autorisé de la bande de conduction, il n'y a donc pas de transport du courant électrique possible et le matériau est un isolant.

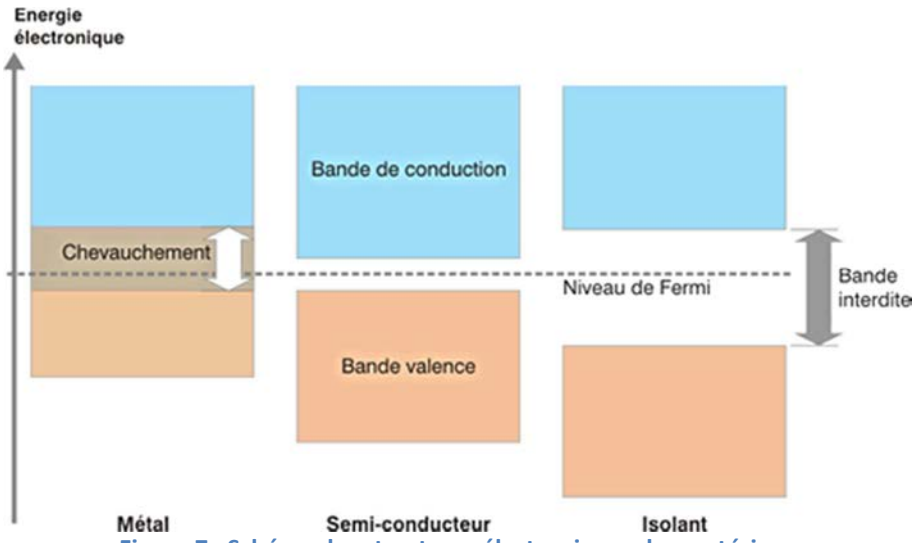


Figure 7 : Schéma des structures électroniques des matériaux

Par ailleurs, il est possible de séparer les matériaux possédant un comportement semiconducteur en trois catégories suivant leur composition, c'est-à-dire selon qu'ils sont organométalliques, organiques ou purement minéraux.

C.2.1- Photosensibilisateurs organométalliques et organiques

Une première famille est constituée par les complexes organométalliques. Les électrons des couches d dans les métaux de transition sont susceptibles d'être excités dans le domaine du visible. L'écart en énergie entre les orbitales d du centre métallique et les orbitales moléculaires du ligand correspond à une radiation dont la longueur d'onde est située dans le visible. Ainsi, lorsque ce rayonnement excite la molécule, un électron est transféré de la HOMO à la LUMO. Par exemple le ruthénium, le rhénium et l'iridium forment avec la bypyridine des complexes stables et colorés.

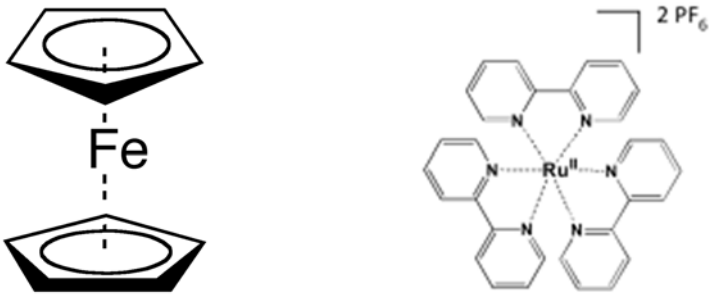


Figure 8 : Exemples de complexes métalliques photoactifs (ferrocène à gauche et ruthénium (III) trisbipyridine (Extrait de [17]) à droite)

Dans le cas de la photosynthèse, c'est la chlorophylle qui capte l'énergie solaire. Il s'agit d'un complexe porphyrinique de magnésium dont le coefficient d'extinction molaire, pour la chlorophylle a, est de 111 000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ [18]. Ce coefficient d'extinction molaire varie en fonction du cation métallique et des ligands présents dans le complexe.

Une deuxième famille se compose de molécules organiques possédant un système d'électrons π très délocalisés, c'est-à-dire un enchaînement alterné de type liaisons insaturées/ liaisons saturées. L'augmentation de la longueur de cet enchaînement permet d'augmenter la délocalisation du nuage électronique des électrons π des doubles liaisons. Or, plus le nuage est délocalisé, plus l'énergie nécessaire pour le mettre en mouvement est faible, ce qui génère un décalage des bandes d'absorption de la molécule vers les grandes longueurs d'onde connu sous le nom d'effet bathochrome. Cela signifie que la longueur d'onde absorbée est déterminée par la longueur de la chaîne conjuguée. Elle peut être en partie évaluée à partir du calcul des orbitales moléculaires lorsque le système moléculaire est relativement simple.

Il existe de nombreux photosensibilisateurs organiques, dont trois exemples sont présentés sur la Figure 9 et qui possèdent des coefficients d'extinction molaire dont l'ordre de grandeur est la dizaine (voir la centaine) de millier (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

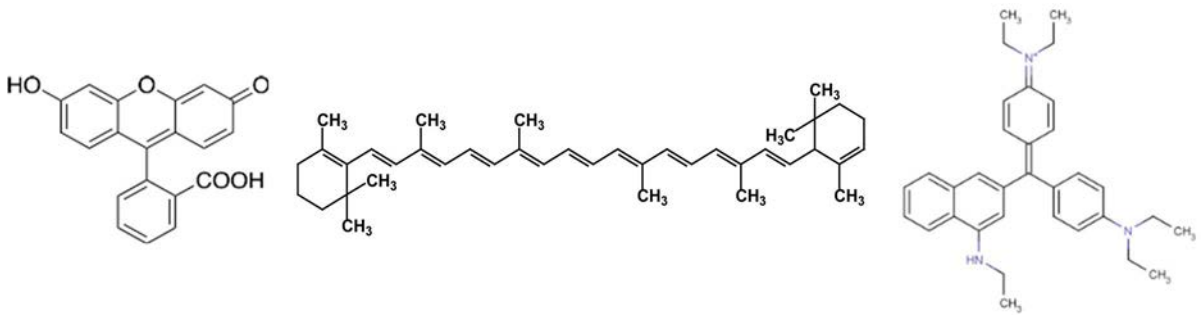


Figure 9 : Exemples de molécules organiques absorbant des radiations dans le visible (de gauche à droite : la fluorescéine, le carotène et le Bleu Royal)

Cependant l'introduction d'un photosensibilisateur moléculaire requiert bien souvent une synthèse longue et la prévision des propriétés optiques reste parfois délicate. De plus, ces molécules présentent toutes une sensibilité chimique à l'irradiation qui tend à détériorer de façon irréversible les liaisons chimiques les plus faibles de l'architecture moléculaire (photoblanchiment). Enfin leur excitation varie en fonction du photosensibilisateur et doit être effectuée au maximum de leur absorption, propre à la molécule.

C.2.2- Photosensibilisateurs semiconducteurs inorganiques

Il existe une alternative à ces photosensibilisateurs moléculaires : les matériaux inorganiques. En leur sein, les niveaux de valence sont séparés des niveaux de conduction par une bande interdite d'énergies. Cela signifie qu'un électron du niveau de valence ne pourra accéder au niveau de conduction qu'en acquérant un quantum d'énergie. Nous nous limiterons ici au cas des semiconducteurs inorganiques. Pour un semiconducteur, l'énergie nécessaire pour réaliser cette transition correspond à l'énergie des radiations de la lumière visible ou proche ultra-violet. Ainsi la promotion de l'électron sur la bande de conduction laisse une charge fictive positive sur la bande de valence appelée trou. La paire électron-trou est nommée exciton, soumis à l'interaction électrostatique. Un exemple classique est le séléniure de cadmium (CdSe) utilisé dans le cadre de cette thèse (voir Figure 10). Il s'agit d'un semiconducteur à gap direct du fait que les positions spatiales du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction sont situées au même point de la zone de Brillouin. Cette situation est avantageuse pour la collection des photons par rapport au cas indirect puisqu'il n'est pas nécessaire de modifier le moment de l'électron.

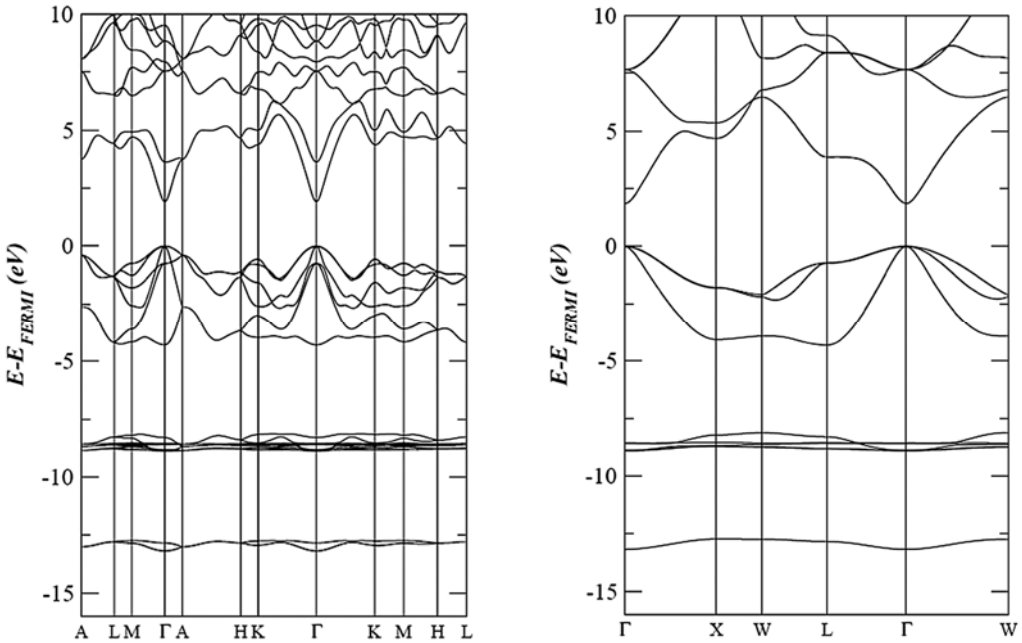


Figure 10 : Structure électronique du séléniure de cadmium massif sous sa forme würtzite (gauche) et zinc blende (droite) dans la zone de Brillouin. L'origine en énergie est prise comme étant le niveau de Fermi. Les niveaux de valence sont donc situés aux énergies négatives et les niveaux de conduction aux énergies positives (Extrait de [19])

Les semiconducteurs permettent alors de transformer l'énergie de rayonnement en mouvement de charges électriques qui pourront être transférées, soit vers des électrodes collectrices (par exemple dans les panneaux solaires), soit vers une solution liquide [20]. Entre le matériau massif et la molécule, les nanoparticules présentent des niveaux d'énergie

discrets, dont le nombre augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes du réseau, et ce continument jusqu'à l'état massif. L'échelle nanométrique apporte des modifications à la vision classique des semiconducteurs :

- en faisant varier la valeur en énergie de la bande interdite : le nombre d'atomes est plus faible dans une nanoparticule que dans un objet macroscopique. Cela diminue le nombre de combinaisons d'orbitales et les bandes de valence et de conduction se discrétisent, ce qui provoque l'augmentation de l'énergie de la bande interdite.
- en confinant l'exciton : la séparation spatiale entre l'électron et le trou n'est plus libre comme dans un matériau massif, mais confinée dans un volume d'espace dont la dimension est de l'ordre de grandeur de la distance électron-trou, voir inférieur. Cela modifie l'interaction entre les charges.
- en augmentant la surface spécifique : pour une même masse, la surface développée par un ensemble de nanoparticules est supérieure à la surface développée par un matériau massif. Or la surface d'un solide cristallin est une zone de discontinuité qui développe une énergie de surface.

Ainsi les propriétés optiques des nanoparticules dépendent de leurs dimensions et ainsi il est possible d'adapter par la taille des objets, les spectres d'absorption pour capter le maximum de photons. C'est là un autre intérêt puisque le coefficient d'extinction molaire de nanobâtonnets («quantum rods» notés QR par la suite) semiconducteurs est de l'ordre de quelques millions de litre par mole et par centimètre.

C.2.3- Photosensibilisateurs métalliques

La lumière peut être aussi considérée comme une onde électromagnétique périodique. La propagation de l'onde au voisinage de la surface d'un métal engendre un champ électrique localement qui soumet électrostatiquement les électrons de surface à un mouvement d'ensemble des charges. Ce transfert de l'énergie du photon vers le nuage d'électrons se traduit par des phénomènes d'absorption lumineuse et de propagation à des fréquences propres. Mais contrairement aux semiconducteurs, les électrons de la bande de conduction peuvent former des plasmons de surface grâce à leur interaction électrostatique avec le champ électrique de l'onde lumineuse, les oscillations cohérentes de ces électrons délocalisés provoquent une oscillation générale en phase, qui va induire la formation de dipôles oscillants à la surface et donc l'apparition de lignes de champ électrique (mode plasmon) [21].

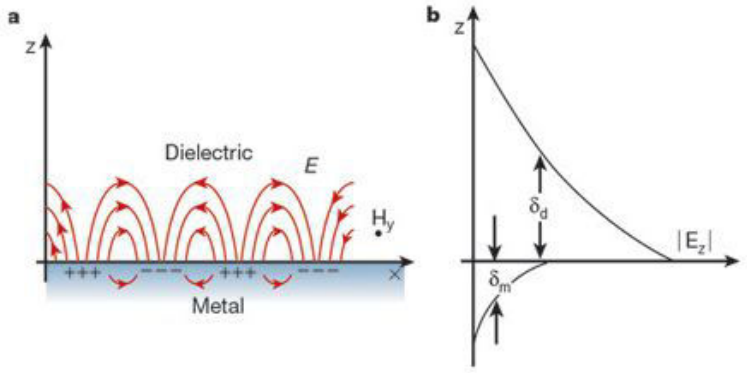


Figure 11 : Illustration de l'effet plasmon de surface. Les lignes rouges (en a) correspondent aux lignes de champ électrique, définissant son intensité (E_z) en fonction de la distance à la surface (en b) (Extrait de [22])

Lorsque les dimensions diminuent et que le rayon de courbure augmente, il se produit un effet de pointe qui augmente la valeur de ce champ électrique. Les conditions de résonance sont modifiées et sont satisfaites pour des longueurs d'onde situées dans le visible (absorption de plasmon de surface). Cette propriété est extrêmement précieuse puisqu'elle permet de moduler les propriétés d'absorption avec la taille de la nanoparticule.

Les propriétés électroniques particulières des métaux nobles comme l'or ou l'argent leur confèrent aussi des propriétés catalytiques. Le platine est également connu pour accélérer la réduction de l'eau. Cependant il ne possède pas de propriétés photochimiques. A l'inverse, l'or et l'argent à l'échelle nanométrique possèdent un fort coefficient d'extinction molaire. En 2013, une étude parue dans le journal Nature Nanotechnology rapportait la dismutation de l'eau par des nanobâtonnets d'or pourvus de sites catalytiques d'oxyde de cobalt et de dioxyde de titane [23]. L'or est donc un bon photosensibilisateur, dont le coefficient d'extinction molaire est très élevé à l'échelle nanométrique, de l'ordre de quelques millions de litre par mole et par centimètre et peut être modulé par la taille des nanoparticules.

C.2.4- Choix des photosensibilisateurs

Parmi ces différents photosensibilisateurs nous nous intéresserons ici aux nanoparticules métalliques et aux semiconducteurs. Il existe un très grand nombre de ces matériaux pouvant avoir une application dans les cellules photoélectrochimiques. Concernant les matériaux semiconducteurs à l'état massif, la Figure 12 réalisée par Michael GRÄTZEL [24], inventeur des cellules solaires du même nom (dites aussi cellule solaire sensibilisée par un colorant) donne un bon aperçu de leur capacité à interagir électrochimiquement avec des espèces chimiques courantes telles que l'eau comme l'atteste la comparaison avec des potentiels d'oxydation des espèces chimiques fournie par la Figure 12 [25].

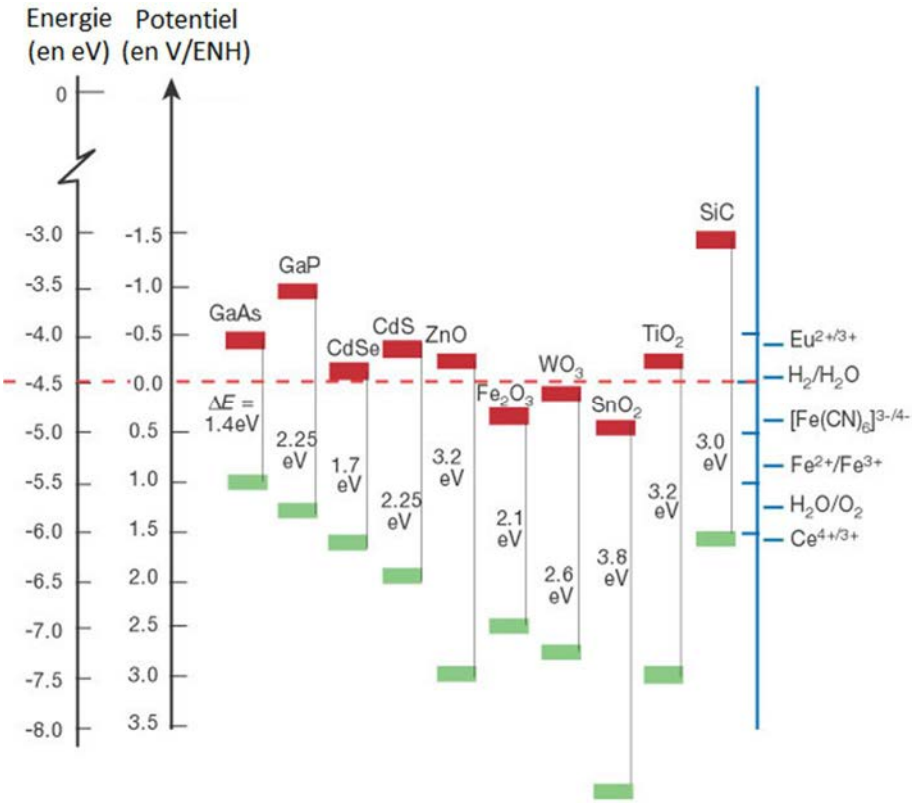


Figure 12 : Diagramme énergétique de quelques matériaux semiconducteurs (Extrait de [24])

Deux éléments importants concernant le choix du matériau sont à considérer. Le premier concerne la largeur de la bande interdite. Celle-ci doit avoir une valeur inférieure aux énergies des radiations du visible, sélectionnant alors l'arséniure de gallium, le phosphure de gallium, le séléniure de cadmium, le sulfure de cadmium, l'oxyde de fer, le dioxyde de tungstène et le carbure de silicium. De plus, si l'eau est le « système » à convertir, le niveau de valence doit être suffisamment bas pour oxyder l'eau en dioxygène et le niveau de conduction suffisamment haut pour réduire l'eau en dihydrogène. Les matériaux remplissant ces conditions sont le séléniure et le sulfure de cadmium, l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane et le carbure de silicium. Ainsi le meilleur choix conciliant les contraintes du système choisi et l'expertise du laboratoire nous a paru être le séléniure de cadmium, le sulfure de cadmium.

C.2.5- Choix de la taille et de la morphologie des photosensibilisateurs

Notre équipe à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS) a développé la synthèse de nanoparticules composées d'un cœur de séléniure de cadmium et d'une coquille de sulfure de cadmium CdSe/CdS [26, 27]. Outre leur fort coefficient d'extinction molaire et leur capacité à induire une séparation de charges sous irradiation liées directement à leur dimension nanométrique, leur forme oblongue permet de les organiser en phase condensée quasi cristalline, du fait des fortes interactions dipolaires entre eux (modèle d'Onsager). Cette tendance à l'auto-organisation a été exploitée précédemment au laboratoire dans les cas de nanobâtonnets d'or ou de CdSe/CdS [27, 28].

La réactivité de surface des nanoparticules est exacerbée par leur dimension nanométrique. En effet les nanocristaux formant des particules à l'échelle nanométrique se caractérisent par une augmentation du rapport entre la surface et le volume par comparaison à un matériau massif. Le pourcentage d'atomes de surface augmente fortement par rapport aux atomes de cœur lorsque la taille de la particule diminue. Si on considère une nanoparticule sphérique (de rayon r), le rapport de la surface sur le volume (S/V) varie comme une fonction inverse du rayon de la sphère. Ainsi pour un même volume, une même masse de matière, les structures nanométriques développent une surface plus grande, et présentent un nombre supérieur d'atomes en contact avec le milieu environnant. Donc un matériau constitué de nanoparticules en phase condensée possède une plus grande surface spécifique que le même matériau massif. Or le milieu environnant interagit fortement avec ces atomes de surface, qui possèdent ainsi un potentiel chimique supérieur à ceux du cœur. Leur réactivité est exacerbée, ce qui explique les propriétés catalytiques fréquentes des nanostructures et plus généralement la grande sensibilité des nanoparticules aux phénomènes de surface.

Par ailleurs l'interaction entre une nanoparticule, son environnement et la lumière dépend aussi de sa forme. La dimension nanométrique des cristaux semiconducteurs entraîne un phénomène de confinement de l'exciton provenant de la barrière de potentiel que représente la couche de ligands organiques protégeant la surface de la nanoparticule. En parallèle, la discrétisation des niveaux d'énergies électroniques entraîne une augmentation de l'énergie de bande interdite lorsque la taille diminue. Cela augmente l'énergie des photons qui peuvent être absorbés. Ainsi il est possible de moduler les propriétés d'absorption et de fluorescence.

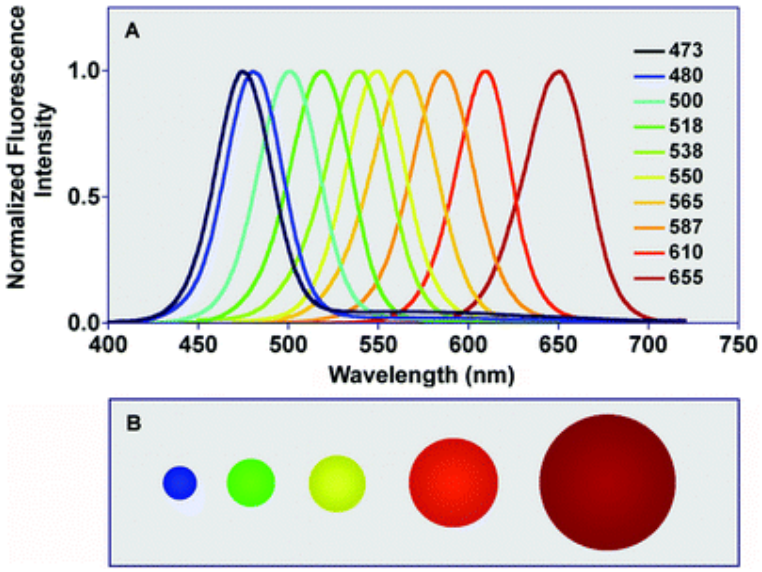


Figure 13 : Evolution de la position en longueur d'onde de la fluorescence avec la taille de la particule de CdSe (le diamètre est, de gauche à droite : 2,1 nm ; 2,5 nm ; 2,9 nm ; 4,7 nm ; 7,5 nm. Extrait de [29])

Pour limiter le piégeage en surface des électrons photoexcités, il a été montré qu'une structure cœur-coquille permet de maximiser la séparation de charges en passivant la surface de séléniure de cadmium par une coquille, constituée d'un autre semiconducteur judicieusement choisi, que l'on fait croître par épitaxie sur le cristal de cœur. En effet, dans le cas des particules cœur (CdSe)/ coquille (CdS), la bande de valence du séléniure de cadmium se situe à une valeur supérieure et la bande de conduction à une valeur proche des niveaux correspondant au sulfure de cadmium. Ainsi l'électron photoexcité est délocalisé sur l'ensemble de la particule alors que le trou reste confiné dans le cœur (Figure 14) [30].

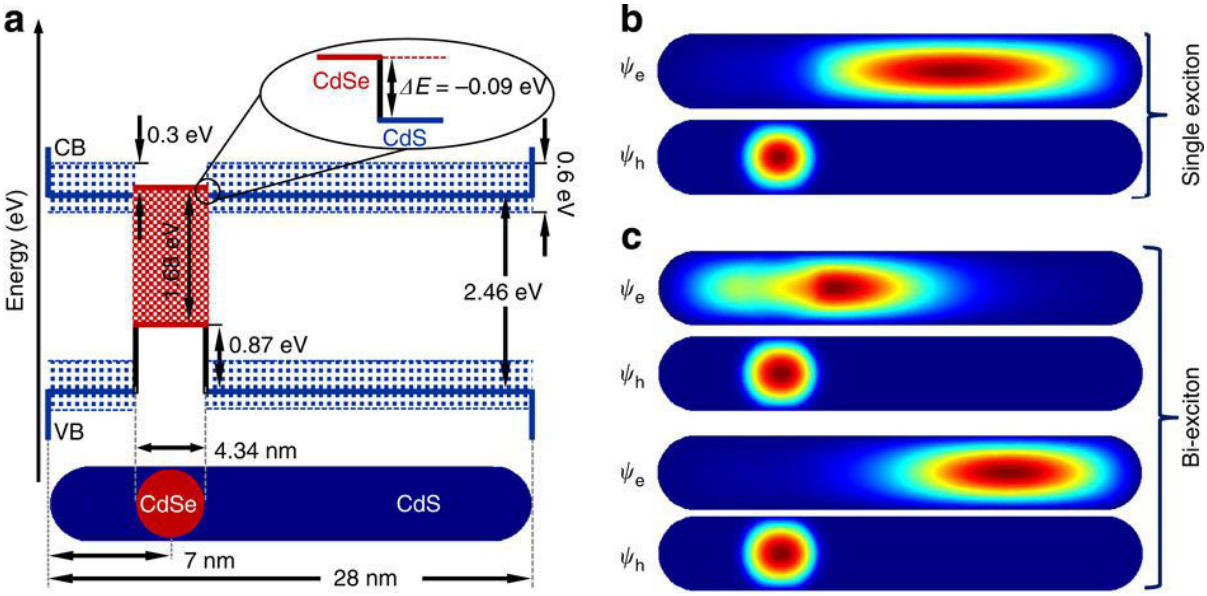


Figure 14 : Schéma des niveaux électroniques au sein des quantum rods (a), fonction d'onde de l'électron ψ_e et du trou ψ_h pour un seul exciton (b) et deux excitons (c), le premier en haut et le second en bas (Extrait de [31])

Pour les nanoparticules métalliques, la taille et la morphologie jouent sur les conditions de résonance du plasmon. Alors que le matériau massif possède une couleur jaune, les nanoparticules d'or en suspension dans un liquide sont de couleur rouge. Cette différence est

due à l'absorption caractéristique de la résonance plasmon, le mouvement des électrons de surface est confiné du fait de la taille nanométrique de la particule [32] et de sa forme. Ainsi une particule isotrope quasi sphérique ne présente qu'un seul mode de résonance du plasmon de surface et donc qu'une seule bande d'absorption. En revanche, pour un bâtonnet, deux modes de résonance existent : un mode longitudinal dans le sens du grand axe du bâtonnet (dépendant de la longueur), et un mode transversal perpendiculaire à l'axe longitudinal (dépendant du diamètre). Les positions des bandes d'absorption donnent les énergies absorbées et donc les conditions de résonance. Elles permettent de déterminer les dimensions géométriques des particules. Il existe une corrélation directe entre la taille des particules et les propriétés optiques des nanoparticules. Il faut noter que des morphologies plus complexes comme des nanoplaquettes ou des nanoétoiles présentent des modes plasmons très étudiés actuellement [33].

Comparé aux systèmes moléculaires, le coefficient d'extinction molaire des nanoparticules est au moins supérieur d'un facteur 100. En parallèle, une particule est constituée de quelques centaines de milliers d'atomes, alors qu'une molécule (par exemple la chlorophylle) est constituée de quelques dizaines d'atomes. Ainsi dans une simple logique d'économie d'atomes, les photosensibilisateurs moléculaires seraient plus intéressants. Leur point faible réside dans une résistance chimique plus faible que les nanoparticules. Afin de comparer les dimensions des bâtonnets entre eux, un paramètre important est défini par le rapport d'aspect dont l'expression est :

$$Rapport\ d'aspect = \frac{Longueur\ de\ la\ particule\ (en\ nm)}{Diamètre\ de\ la\ particule\ (en\ nm)} \qquad \text{Eq. (2)}$$

Cette valeur adimensionnelle permet ainsi de prendre en compte la longueur et le diamètre dans une même expression.

En conclusion dans le cadre de cette thèse, notre travail portera sur les quantum rods semiconducteurs nommés QR et les nanobâtonnets d'or nommé AuNR. Nous nous intéresserons également à des nanoparticules de type hétérostructures constituées d'un quantum rod et d'un nanocristal d'or que nous avons préparés au cours de cette thèse par une synthèse originale.

C.3- Le système catalytique

Un catalyseur est une entité chimique qui modifie le chemin réactionnel d'une réaction chimique donnée. Ce nouveau chemin possède une énergie d'activation plus basse, ce qui augmente la cinétique de cette réaction. L'introduction d'un catalyseur induit la formation d'un intermédiaire réactionnel qui peut être un complexe formé à partir du réactif et du catalyseur. Le catalyseur n'apparaît pas dans l'équation bilan puisqu'il est régénéré à la fin de la réaction. Lorsque le catalyseur et les réactifs mis en jeu sont dans une même phase, la catalyse est dite homogène, c'est le cas de la catalyse enzymatique et de bon nombre de catalyseurs organométalliques impliquant des complexes métalliques par exemples. La performance d'un catalyseur est caractérisée par la fréquence des réactions appelée TOF pour «turn-over frequency» et le nombre total de réactions que le catalyseur peut réaliser avant de se désactiver appelée TON pour «turn-over number». Le catalyseur « idéal » doit posséder une fréquence de réactions plus grande que la fréquence d'arrivée des électrons photoexcités et idéalement perdurer indéfiniment. Mais souvent la régénération du catalyseur n'est pas complète si bien qu'il est nécessaire de le renouveler. Dans le cas particulier de la

photocatalyse d'une réaction d'oxydoréduction comme la dissociation de l'eau, la lumière doit fournir à l'électron l'énergie nécessaire pour réagir au niveau des sites catalytiques. C'est ce qui nous intéresse dans le cadre de ce travail.

C.3.1- Enzymes

En biologie, les systèmes chimiques réactionnels sont ouverts, les réactifs et les catalyseurs sont en permanence renouvelés pour optimiser les conditions des réactions. Les cellules ont besoin de réaliser un grand nombre de réactions chimiques différentes pour survivre. La cinétique de production doit être compatible avec la cinétique de consommation afin d'augmente la résistance d'un organisme au cours du temps et préserver sa survie en assurant sa reproduction. Pour réguler les transformations chimiques, les systèmes biologiques possèdent des enzymes, qui peuvent multiplier la cinétique d'une réaction jusqu'à un facteur 10^{17} [34]. Chaque enzyme est constituée d'un enchaînement d'acides aminés et possède une structure chimique tridimensionnelle propre contrôlée par des interactions polaires, électrostatiques et hydrophobes suivant la nature des groupements chimiques. Cette morphologie assure la reconnaissance du substrat avec une très grande spécificité réactionnelle. Les enzymes sont couramment utilisées en chimie fine, comme les lipases par exemple.

Parmi ces catalyseurs, les hydrogénases constituent une famille d'enzymes qui contrôle la production de dihydrogène à partir des protons de l'eau dans des organismes vivants, mais aussi l'oxydation du dihydrogène en protons. La connaissance de leurs structures cristallographiques récemment déterminées a accéléré la recherche concernant leur exploitation pour la conversion d'énergie et le stockage sous forme de dihydrogène. Il existe en Europe plusieurs laboratoires en pointe dans le domaine [35]. Malgré leur faible coût et leur accessibilité potentielle, un frein important à leur utilisation concerne leur stabilité dans le temps et leur sensibilité à l'oxygène. Des recherches sont en cours sur l'élaboration d'enzymes mutantes, résistantes à l'oxygène, dont les propriétés catalytiques seraient préservées. Les hydrogénases sont pourvues d'un site catalytique enfoui au sein de deux entités protéiques. Il est composé de deux atomes métalliques (fer-fer, fer-nickel) coordonnés par du soufre et des ligands cyano et carbonyl comme l'illustre la Figure 15.

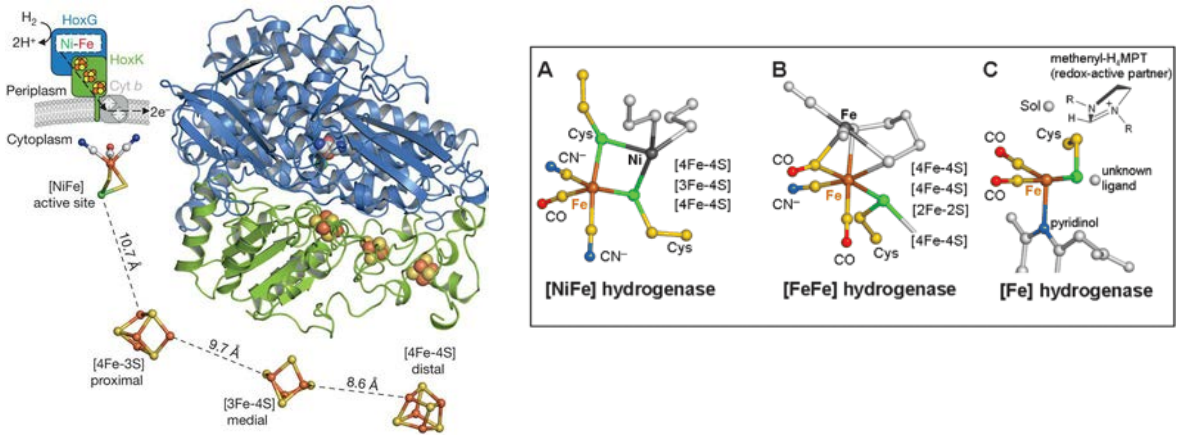


Figure 15 : Structure tridimensionnelle d'une hydrogénase (Extrait de [36]) (à gauche) et du site actif (Extrait de [37]) à droite. Les atomes de carbone sont représentés en jaune, les atomes de soufre en vert, les atomes d'azote en bleu et d'oxygène en rouge)

Les trois clusters fer-soufre servent de chaînes de conduction des électrons vers le centre actif de l'enzyme à partir d'un donneur extraprotéique.

C.3.2- Mîmes chimiques d'enzymes

Comme cette enzyme est difficile à manipuler à cause de son instabilité à l'oxygène, le développement de catalyseurs qui miment le site catalytique des enzymes a progressé fortement grâce la connaissance des structures cristallographiques et les mécanismes d'action des enzymes (notamment grâce aux travaux de M. FONTECAVE et ses collaborateurs). Cette approche permet d'obtenir idéalement des propriétés catalytiques similaires aux enzymes naturelles, tout en réalisant une économie d'atomes et en étendant les possibilités de substrats grâce à une stabilité chimique accrue.

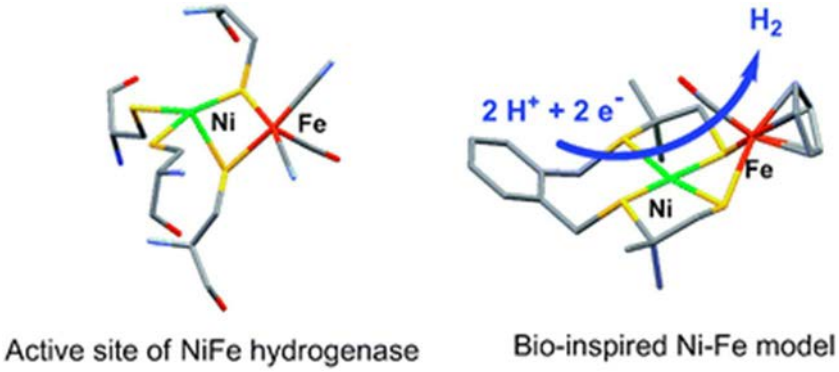


Figure 16 : Mime du site actif [Ni Fe] de l'hydrogénase (Extrait de [38]). Dans ces représentations, les atomes de soufre sont en jaune, de carbone en gris, d'oxygène en rouge, d'azote en bleu clair, de nickel en vert et de fer en orange

Ainsi dans l'exemple présenté, le nickel et le fer sont complexés de la même façon que dans la protéine, mais ne nécessitent pas de chaînes de conduction d'électrons.

C.3.3- Métaux et leurs oxydes

Certains métaux à l'état métallique sont aussi de très bons catalyseurs hétérogènes. Ainsi le fer catalyse l'hydrogénation du diazote dans le procédé Haber de synthèse de l'ammoniac. Par ailleurs, le nickel et le platine permettent l'hydrogénation des alcènes. Les oxydes métalliques présentent aussi des propriétés de catalyse. En particulier l'oxyde de cérium peut servir de catalyseur en réduction et en oxydation de par les lacunes d'oxygènes qui peuvent se former au sein de sa structure cristalline. Ainsi pour les fumées des moteurs à combustion, l'oxyde de cérium réduit les oxydes d'azote en diazote et oxyde le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Dans le cadre de ce travail, l'utilisation de métaux ou de leurs oxydes a été abordée et est décrite dans la partie 4.

Le platine est le catalyseur métallique le plus célèbre et le plus efficace pour la réduction de l'eau en dihydrogène, mais aussi pour la réaction entre le dihydrogène et le dioxygène. Il a donc naturellement été transposé sur des structures de CdS et de CdSe [39-44]. Cependant le greffage de particules de platine sur les photosensibilisateurs doit être contrôlé. Pour un domaine métallique par particule, la production est de 145 $\mu mol.h^{-1}$ mais elle chute à 78 $\mu mol.h^{-1}$ pour deux domaines présents sur la particule [42]. Cet article mentionne aussi l'activité plus modeste mais significative de particules possédant deux domaines d'or vis-à-vis de la réduction de l'eau. Ces structures seraient aussi moins efficaces que les particules seules dans le cas de nanobâtonnets de CdSe recouverts d'une coquille de CdS [45].

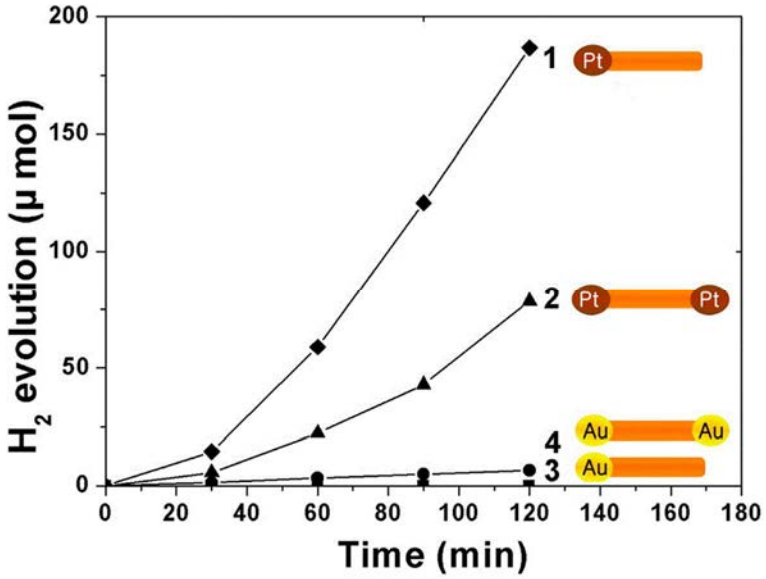


Figure 17 : Evolution de la quantité d'hydrogène produit en fonction de la structure du dépôt (Extrait de [42])

La fonctionnalisation doit donc présenter une asymétrie afin de diriger et concentrer les électrons vers un point unique. Le catalyseur présente une efficacité propre à une réaction. L'or est efficace pour l'oxydation du monoxyde de carbone mais il ne l'est pas pour la réduction de l'eau. Le platine reste rare et coûteux et ne peut convenir à une utilisation à vaste échelle [46] pour la conversion d'énergie.

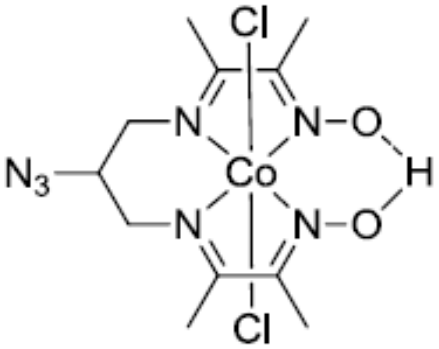


Figure 18 : Exemple de complexe de cobalt utilisé pour la catalyse de l'électrolyse de l'eau (Extrait de [47])

Par ailleurs, le dioxyde de ruthénium est un catalyseur pour l'oxydation de l'eau [48], déjà utilisé avec des structures semiconductrices, en particulier le dioxyde de titane [49]. Couplé aux chalcogénures de cadmium, il est utilisé pour photodissocier le sulfure d'hydrogène ou l'eau [50]. Il présente cependant les mêmes limitations que le platine, à savoir la rareté et le coût du ruthénium. Dans cette thèse, nous développerons une stratégie pour former des hétérostructures QR/Au pourvues d'un seul domaine d'or par nanobâtonnet.

C.3.4- Choix des catalyseurs

L'objectif ici est d'exploiter les propriétés électroniques et optiques des nanobâtonnets semiconducteurs composés d'un cœur de CdSe et d'une coquille de CdS. Dans la littérature, il existe un certain nombre de catalyseurs déjà testés sur des nanocristaux semiconducteurs et quelques exemples sur les QR. Nous avons choisi de coupler les QR à une enzyme ou un mime chimique de cet enzyme déjà identifié. Les hydrogénases sont des enzymes dont la fonction biologique consiste à catalyser de façon réversible la réduction du proton en dihydrogène et

peuvent être modifiées pour les rendre plus résistantes à l'oxygène. Il existe quelques exemples décrits dans la littérature où ces enzymes ont été couplées à des nanostructures de chalcogénures de cadmium [26, 51-53] ou de dioxyde de titane [54], profitant ainsi du transfert de charge pour réaliser leur réaction et maintenir leur activité. Dans le cadre d'une collaboration déjà mise en place avec l'équipe d'Elisabeth LOJOU, nous nous sommes intéressés aux hydrogénases au laboratoire [26, 55].

Par ailleurs nous avons envisagé la synthèse de complexes organométalliques comme catalyseurs mimant le fonctionnement de ce type d'enzymes. Dans une démarche inspirée par la structure des enzymes biologiques, de nombreux catalyseurs basés sur des complexes métalliques ont été développés. L'équipe de Marc FONTECAVE, pionnière dans le domaine, a développé par exemple des cobaloximes qui miment le centre actif de la vitamine B_{12}. Ces molécules se sont révélées être d'excellents catalyseurs de la réduction de l'eau [56-58]. La coordination de l'atome de cobalt, qui peut éventuellement être remplacé par du nickel, est assurée par les atomes d'azote d'une molécule diimine-dioxime constituant le plan équatorial de l'édifice octaédrique. Ces complexes sont particulièrement étudiés pour la réduction de l'eau. L'efficacité de ces molécules permet d'atteindre un TON d'environ 55 000 en 7 heures d'électrolyse [47]. Au début de ce doctorat, nous avons donc mis en place une collaboration avec Vincent ARTERO et Murielle CHAVAROT-KERLIDOU du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux pour synthétiser et étudier ce type d'enzyme (partie 4).

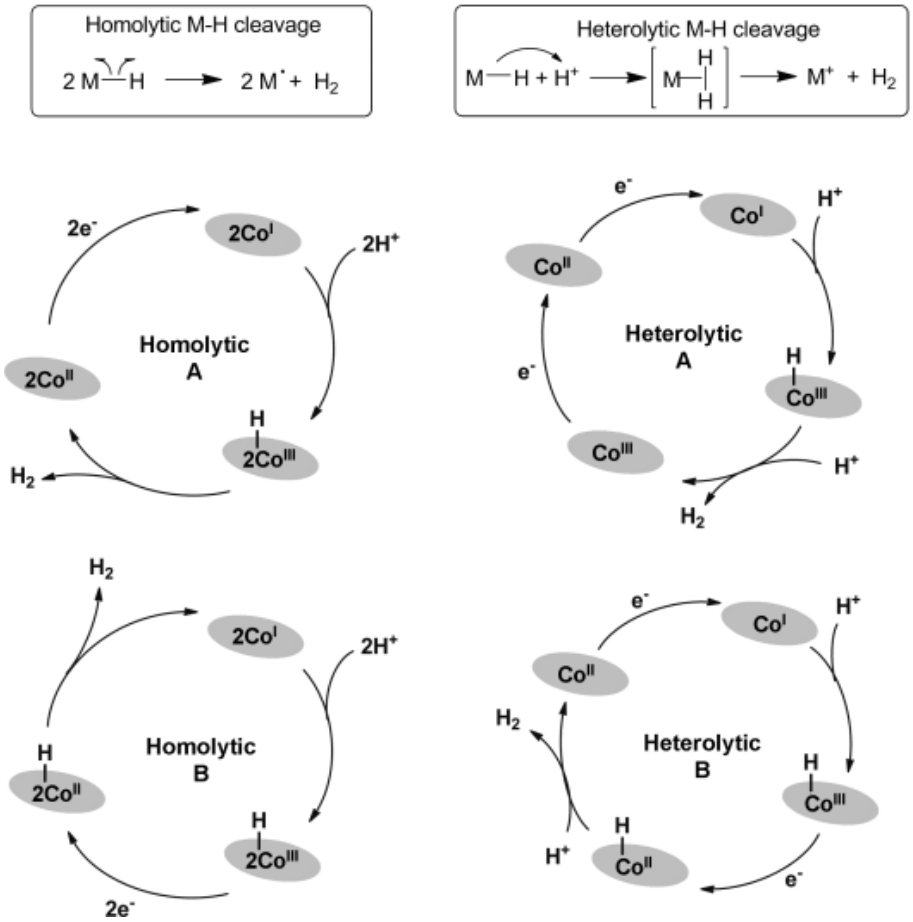


Figure 19 : Cycles catalytiques pour la formation de dihydrogène par des cobaloximes dans lesquels sont indiqués l'état d'oxydation du centre métallique de cobalt (Extrait de [59])

Parallèlement, un article paru en 2012 a montré que le greffage d'une cobaloxime sur des nanoparticules CdSe/ZnS quasi sphériques de séléniure de cadmium recouvert par du sulfure de zinc permettait de réaliser 10 000 réactions par molécule de catalyseur sur une période d'irradiation de 10 heures [60]. Ces nanoparticules greffées par la cobaloxime augmentent le courant sous irradiation de 40% lorsqu'elles sont mises en solution en présence d'une électrode d'oxyde d'étain dopé au fluor sur laquelle a été déposée une couche fine composée d'oxyde de nickel et de sulfure de cadmium. Ce dernier forme la couche photosensible [61].

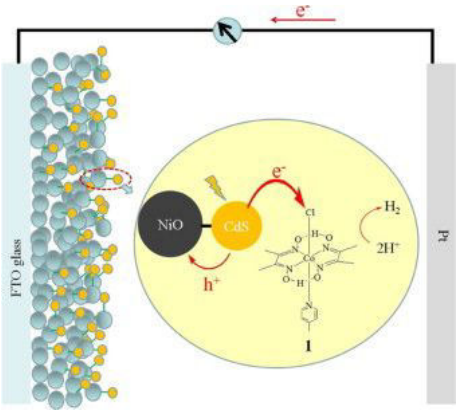


Figure 20 : Schéma de principe d'une cellule photoélectrochimique composée d'un film d'oxyde de nickel et de sulfure de cadmium en contact avec une cobaloxime (Extrait de [61])

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de coupler chimiquement des catalyseurs de type cobaloxime sur des nanobâtonnets semiconducteurs comme une alternative à l'utilisation d'hydrogénase rendue difficile par leur manipulation.

Il faut signaler que les métaux de transition, sans ligands, sont connus pour leurs propriétés catalytiques. En particulier le cobalt et le nickel peuvent être utilisés sous forme oxydée dans un complexe organométallique. Leurs potentiels standards, de -0,28V/ESH pour le cobalt métallique et -0,25V/ESH pour le nickel métallique, font qu'ils sont donc sous la forme oxydée en milieu aqueux. Par la suite, ces oxydes ont été utilisés comme catalyseurs pour l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone [62]. Ils ont été appliqués à l'oxydation de l'eau [63]. Des particules Janus composées de cobalt métallique d'une part et de phosphate de cobalt de l'autre ont montré une production rapide de dihydrogène lors de l'électrolyse de l'eau [64]. Ce même phosphate de cobalt utilisé en film sur une surface de séléniure de cadmium [65] peut catalyser l'oxydation de l'eau, et si le cobalt n'est plus précipité par du phosphate mais par du borate, cela permet d'obtenir des performances de l'ordre de 4,7% lorsqu'elle est excitée par une couche de silicium amorphe [66].

Enfin, plus récemment il a été démontré que le nickel [67], réduit dans un premier temps sur des nanoparticules semi-conductrices de CdS, permet de réduire les protons de l'eau en dihydrogène à pH fortement basique en présence d'éthanol lui-même oxydé en acétaldéhyde (Figure 21).

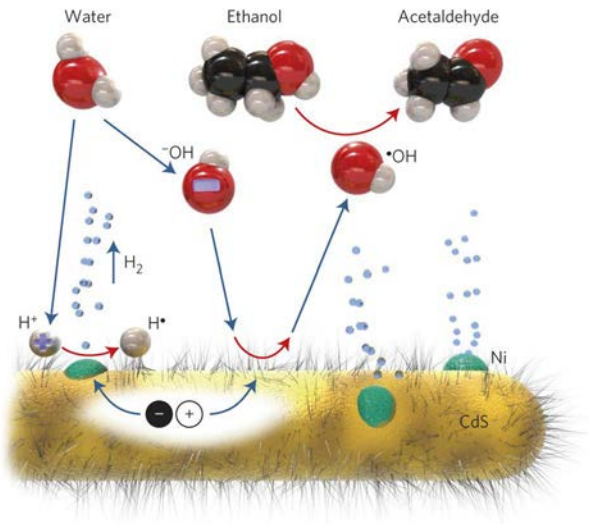


Figure 21 : Schéma des réactions se produisant en surface d'un QR de CdS fonctionnalisé avec des domaines de nickel (Extrait de [67])

Cette structure nécessite cependant l'ajout d'éthanol et ne réalise donc pas la lyse de l'eau seule. Les catalyseurs pour la réduction et l'oxydation de l'eau font l'objet d'un fort intérêt face aux besoins énergétiques actuels. De ce fait, leur variété est importante, qu'ils soient artificiels ou naturels, sous la forme de complexes ou de nanoparticules. Cependant ils sont en grande majorité issus des éléments du bloc d de la classification périodique. La catalyse de la lyse de l'eau engendre aussi des espèces réactives telles que des radicaux libres. Alors, si les systèmes biologiques ont à leur disposition des parades pour se prémunir de leurs effets, l'approche moléculaire synthétique ne possède pas ces protections et peut subir des dégradations.

Du fait de leur abondance naturelle et de l'économie d'atome qu'ils représentent tout en gardant des propriétés catalytiques certaines, les catalyseurs retenus pour la présente étude seront les cobaloximes ainsi que le nickel et le cobalt sous leur forme métallique ou plus certainement oxyde.

C.4- Conclusion

Un système de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique est connu du point de vue conceptuel. Il met en jeu un ensemble d'éléments interdépendants.

Dans ce travail, l'objectif est d'explorer les performances du séléniure et du sulfure de cadmium comme photosensibilisateur pour la réduction de l'eau par exemple, celle-ci étant assistée par un catalyseur moléculaire de type cobaloxime ou métallique de nickel ou de cobalt. Nous chercherons à déterminer dans un premier temps, pour des nanobâtonnets dont la composition contient un germe isotrope de séléniure de cadmium et une coquille de sulfure de cadmium, les réactions photo-électro-chimiques réalisables et la morphologie la plus efficace pour les réaliser, ainsi que les effets de la fonctionnalisation de ces particules.

La première partie concerne la synthèse des nanobâtonnets de différentes tailles et avec différentes propriétés optiques. Elle met en particulier en évidence la maîtrise dans la morphologie des nanobâtonnets, mais aussi la dépendance dimensionnelle de leurs propriétés optiques. Synthétisés en phase organique, ces derniers sont utilisés en phase aqueuse grâce à l'application d'une procédure de transfert de phase basée sur des molécules

PEGylées dérivées de tripeptides qui procurent des propriétés d'auto-assemblage aux particules.

La deuxième partie explore les mécanismes de transfert de charge photo-induits des nanobâtonnets déposés sous forme de films. Outre les méthodes classiques d'électrochimie, une nouvelle méthodologie basée sur l'utilisation de la microscopie électrochimique à balayage (SECM) est présentée. Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes en collaboration avec l'équipe MaCSE (Philippe HAPIOT, Yann LEROUX et Sébastien LHENRY). Les résultats obtenus par électrochimie directe sont comparés à cette nouvelle technique d'électrochimie (SECM). Cette étude permet de dégager les propriétés électrochimiques des particules sous irradiation. La cinétique des réactions de réduction photo-induites ou photocatalysées est également analysée en fonction du rapport d'aspect des nanobâtonnets utilisés (rapport longueur sur volume) grâce à deux sondes moléculaires.

Dans la troisième partie, le fort pouvoir photo-réducteur des nanoparticules est exploité pour concevoir des nanoparticules hétérostructurées de type semiconducteur et métallique (QR CdSe@CdS/NPAu) en milieu aqueux. Dans cette approche, on combine le pouvoir photo-réducteur des nanobâtonnets et la versatilité des complexes d'or de degré (I) pour réaliser une fonctionnalisation chimique localisée sur la nanoparticule par le biais du nucleus d'or photo-réduit. Outre l'intérêt fondamental de fabriquer dans un environnement aqueux des nanoparticules de type Janus, ce type de nanostructures offre des couplages électroniques entre les excitons du semiconducteur QR et les plasmons du métal NPAu prometteurs pour les propriétés électrochimiques.

Enfin, dans la dernière partie, les différentes tentatives de synthèse d'un catalyseur de type cobaloxime sont décrites. La photoréduction de sels métalliques de nickel et de cobalt sur les nanoparticules a été abordée afin d'essayer de former *in-situ* des particules fonctionnelles pour la photoréduction de l'eau.

1- Synthèse des nanoparticules et fonctionnalisation

Introduction

Cette partie décrit les synthèses de particules de différentes tailles nanométriques semi-conductrices ou métalliques. Les particules sont soit isotropes (quasi-sphériques) soit en forme de bâtonnets. Ces objets sont obtenus par une stratégie «bottom-up» ou «ascendante», qui consiste à partir de précurseurs organométalliques que l'on fait réagir chimiquement pour former un agrégat d'atomes organisés en réseau. Du fait de leur taille, les nanoparticules obtenues contiennent peu de défauts et sont assimilées à des monocristaux. Or leur taille et leur caractère monocristallin leur confèrent des propriétés optiques spécifiques. Il est donc important de maîtriser la synthèse afin d'obtenir une monodispersité en taille la plus grande possible. Ces critères ont guidé le travail de synthèse des nanobâtonnets semiconducteurs et métalliques ainsi que les nanoparticules quasi-sphériques.

Dans un deuxième temps, nous nous attachons aux méthodes de fonctionnalisation permettant de stabiliser du point de vue colloïdal les différentes nanoparticules préparées. En effet, à l'issue de la synthèse, la particule est stabilisée par des ligands de surface qui déterminent sa solubilité selon leur polarité et leur affinité pour la surface inorganique des nanoparticules. En suspension, une nanoparticule interagit avec le solvant, les autres nanoparticules, les ions et les molécules présents. Or les particules possèdent une forte énergie de surface et sont animées, de par leurs faibles dimensions, d'un mouvement brownien. Ces deux éléments peuvent provoquer la coalescence des nanoparticules lors de multiples chocs. Ce phénomène provoque un décalage vers les grandes tailles de la distribution et une augmentation de la polydispersité importante, et à la limite, la perte des propriétés optiques directement reliées au caractère nanométrique des particules. Pour éviter ces phénomènes, les nanoparticules sont recouvertes d'une couche de molécules organiques appelées ligands qui possèdent une forte affinité chimique pour la surface des particules, c'est à dire qu'ils sont susceptibles de former des liaisons chimiques avec les atomes accessibles à la surface du cristal inorganique.

Les ligands protègent les nanocristaux à deux niveaux : individuellement et collectivement. Ils forment d'abord une barrière stérique empêchant le contact entre les domaines cristallins qui interagissent par des forces dipolaires (force de Van der Waals). Pour cela, il faut qu'ils soient fortement affins chimiquement pour la surface inorganique (avec une forte constante d'équilibre K_a), en particulier la constante cinétique de dissociation aussi faible (k_d) que possible dans l'équilibre entre la *forme liée à la surface* et la *forme libre dans le solvant* (voir équation ci-dessous).

$$\text{Ligand lié} \underset{k_a}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} \text{Ligand libre}$$

$$K_a = \frac{k_a}{k_d}$$

Figure 22 : Equilibre entre les formes du ligand (en haut), et relation entre la constante d'équilibre K_a et les constantes cinétiques d'adsorption k_a et de désorption k_d

Cet aspect devient crucial surtout aux faibles concentrations qui favorisent la désorption. Idéalement la désorption d'un ligand doit être compensée par la réadsorption d'un autre ligand dans un temps plus court que le temps moyen entre deux chocs de particules. Enfin, lorsque les ligands possèdent des charges, ils induisent une barrière énergétique à cause des interactions électrostatiques répulsives entre les nanoparticules de même charge. Il peut s'agir de charges fixes quel que soit le pH ou de charges qui s'allument selon le pH en suivant les propriétés acido-basiques intrinsèques au groupement chimique considéré (approximativement décrit par le pK_a). La nature exacte des interactions électrostatiques entre nanoparticules chargées (via le calcul du potentiel électrostatique d'une surface) est décrite par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, et Overbeek) [68, 69] qui prend en compte la force ionique, le pH et le caractère multichargé de la surface d'un colloïde.

Ce chapitre débute par un état de l'art des méthodes d'obtention des particules sélectionnées composées soit de chalcogénures de cadmium, soit d'or. Les synthèses réalisées dans cette étude sont détaillées puis la méthode de fonctionnalisation chimique de la surface des nanoparticules ainsi que la caractérisation physico-chimique des objets obtenus.

1.1- Mécanismes de formation d'une phase solide à partir d'éléments en solution

La voie ascendante (*bottom-up*) consiste à former des nanocristaux à partir de précurseurs inorganiques solubles dans des solvants chélatants à haut point d'ébullition. Cette méthode met en jeu les mécanismes de la précipitation et de la cristallisation. Elle est contrôlée cinétiquement de façon à optimiser la monodispersité des cristaux obtenus, à contrôler leur forme et leur cristallinité.

1.1.1- Description de la précipitation et cristallisation de nanoparticules

La précipitation et la cristallisation en solution sont deux phénomènes qui provoquent le passage d'une phase homogène (liquide) à une phase solide amorphe ou cristallisée plus condensée. Toutes deux se décomposent en trois étapes [70].

1.1.1.1- Germination

La germination décrit la formation de germes qui constituent les premiers grains solides stables composés d'atomes provenant de la dissociation des précurseurs inorganiques introduits en solution. Elle est provoquée par la sursaturation définie par l'équation 3, c'est-à-dire par une quantité d'atomes, de molécules ou d'ions dissous supérieure à celle que la solution est en mesure de solvater à l'équilibre.

$$S(t) = \frac{Q_r(t)}{K_s} = \frac{\dfrac{\prod_i a_{produit\ i,t}{}^{\nu_i}}{\prod_j a_{réactif\ j,t}{}^{\nu_j}}}{\dfrac{\prod_i a_{produit\ i,éq}{}^{\nu_i}}{\prod_j a_{réactif\ j,éq}{}^{\nu_j}}} \qquad \text{Eq. (3)}$$

Dans cette relation associée à une réaction contenant i produits de stœchiométrie ν_i en solution et j réactifs de stœchiométrie ν_j en phase solide, S(t) est la sursaturation à l'instant t, $Q_r(t)$ le quotient de réaction associé à la réaction de dissolution du solide et K_s la constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution du solide. La solution est donc dans un état métastable. Plus la sursaturation est importante, plus la barrière d'activation est faible vers la germination. Cela se traduit aussi cinétiquement par un retour à l'équilibre rapide. Ce dernier

est régulé par la formation de domaines solides et leur croissance, qui consomme de la matière jusqu'à ce que la sursaturation atteigne la valeur de 1 (voir Figure 24).

A l'échelle microscopique, il y a un équilibre dynamique qui régit le passage de la phase solide à la phase liquide. En effet, les premiers domaines solides ont des dimensions très faibles, ce qui engendre une grande enthalpie libre de surface et une faible stabilisation par l'enthalpie libre de volume. La somme de ces deux termes donne l'enthalpie libre du système, qui augmente avec la taille jusqu'à atteindre un maximum pour un rayon critique puis diminuer comme l'illustre la Figure 23. Avant d'atteindre ce rayon critique, les domaines solides sont instables et ont tendance à se ressolubiliser s'il n'en était de la cinétique. Au-delà du rayon critique, les domaines solides sont stabilisés thermodynamiquement, ce sont les germes dont la croissance diminue l'enthalpie libre de formation.

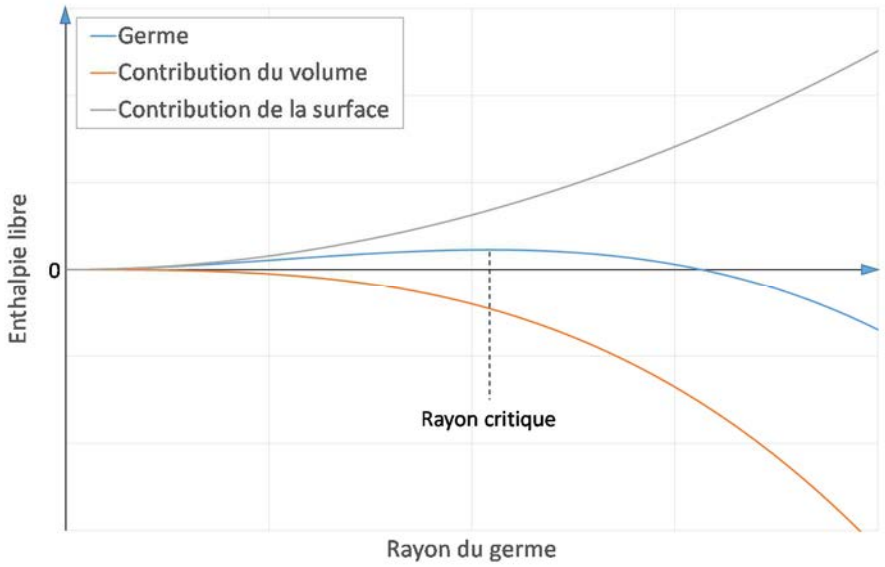


Figure 23 : Evolution de la stabilité thermodynamique d'une particule en fonction de son rayon (valeur arbitraire) [70]

Cette germination peut être *primaire homogène* si la solution ne contient pas encore de cristaux et que la formation des particules se déroule au cœur de la phase liquide. Elle est *primaire hétérogène* si elle forme les premiers cristaux de cette composition à l'interface avec une autre phase telles que les parois du réacteur ou la surface en contact avec l'atmosphère. Enfin elle est secondaire si des cristaux de cette composition sont déjà présents et que cela produit la déstabilisation des espèces introduites dans la solution vers la germination.

D'un point de vue cinétique, la germination est d'autant plus rapide que la sursaturation est importante.

1.1.1.2- Croissance

La croissance consiste à ajouter de la matière sur les germes pour former une coquille à partir des germes cristallins. Ces germes grossissent pour gagner en stabilité en diminuant le rapport entre les forces répulsives telles que l'énergie de surface et les forces cohésives du réseau cristallin.

Cette croissance peut être épitaxiale si la structure du cristal qui compose la coquille et fait croître les germes est la même ou partage des éléments de symétrie des germes. On distingue

l'homo-épitaxie, croissance d'un matériau sur un germe de ce même matériau, et l'hétéro-épitaxie, croissance d'un matériau sur des germes de compositions différentes.

1.1.1.3- Mûrissement d'Ostwald

Une fois la croissance terminée, le système n'évolue plus sur les mêmes échelles de temps. En effet un phénomène plus lent se déroule : le mûrissement d'Ostwald. La force motrice de cette évolution provient de la différence d'énergie de surface entre les particules formées, les plus grosses particules ayant une énergie de surface moins importante que les plus petites. Cette disparité provoque la dissolution des plus petites particules de plus grande énergie de surface dont la matière va servir à faire croître les plus grosses de plus faible énergie de surface.

La distribution en taille va donc au cours du temps se décaler vers des tailles plus importantes. La cinétique de ce phénomène dépend grandement de la composition du cristal et de sa morphologie.

Les trois phénomènes de la germination, de la croissance et du mûrissement d'Ostwald se déroulent souvent simultanément au sein de la solution, ce qui engendre une grande polydispersité en taille des nanoparticules. La germination peut continuer à se produire alors que les germes déjà présents commencent à croître, l'ensemble du solide étant soumis au mûrissement d'Ostwald.

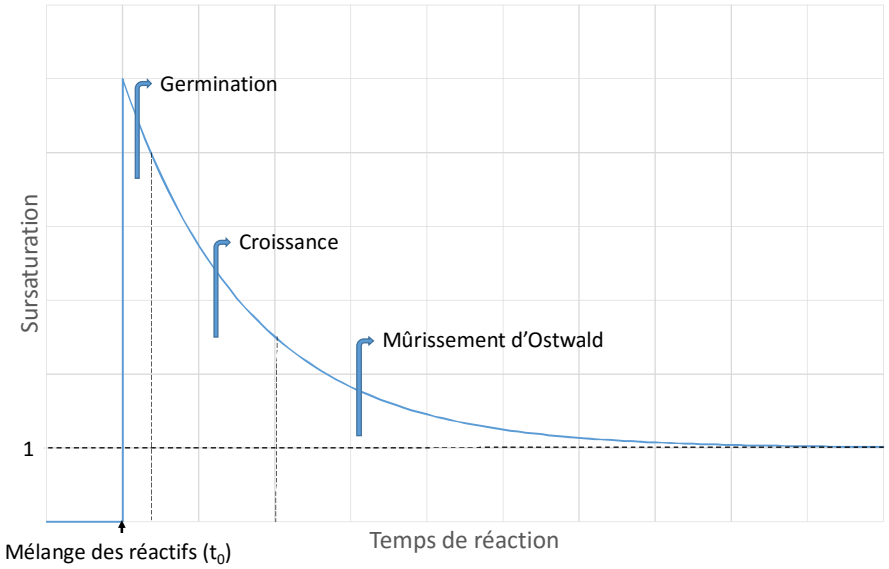


Figure 24 : Evolution typique de la sursaturation en fonction du temps lors d'une réaction de précipitation, avec le positionnement chronologique relatif des phénomènes prépondérants

En général on s'arrange pour dissocier dans le temps la phase de germination de celle de croissance et cette dernière de celle du mûrissement d'Ostwald. On cherche à ce que la cinétique de germination soit plus rapide que la cinétique de croissance, en contrôlant la sursaturation par un ajout lent de la matière nécessaire à la formation de la coquille. Enfin, le mûrissement d'Ostwald est ralenti par une baisse rapide de la température dans le milieu et une trempe chimique.

1.1.2- Comparaison entre précipitation et cristallisation

La cristallisation est un phénomène qui se déroule lorsqu'un solvant à l'état liquide ou solide n'a plus la capacité de maintenir à l'état solvaté une entité chimique préalablement dissoute, qu'il s'agisse d'un atome, d'un ion ou d'une molécule. La sursaturation, provoquée par l'évaporation du solvant ou la modification des conditions de température ou de pression, est à chaque instant faible, ce qui favorise la croissance au détriment de la nucléation. La matière se répartit donc sur peu de germes, ce qui va engendrer des cristaux de tailles importantes. La cristallisation n'est ainsi pas adaptée à l'obtention de nanoparticules.

La précipitation se produit lorsque deux phases à l'état liquide ou solide rentrent en contact. Certains de leurs constituants réagissent alors pour former une nouvelle espèce qui ne peut pas être complètement solvatée par la phase. Il s'agit donc d'une cristallisation réactive. La sursaturation est initialement forte, favorisant la germination au détriment de la croissance. La formation de nombreux germes engendre une consommation rapide de matière, donc une résorption de la sursaturation. La matière se répartit entre un grand nombre de particules, dont la taille est plus petite que si la même quantité de matière se répartissait sur un nombre plus faible de germes. Finalement, les particules ont donc de faibles tailles.

1.2- Synthèse de nanoparticules semiconductrices

1.2.1- Etat de l'art

La synthèse de nanoparticules semiconductrices en phase liquide a débuté dans les années 1970. Un brevet de 1972 [71] rapporte la synthèse du sulfure de cadmium colloïdal par réaction entre l'acétate de cadmium et le sulfure de sodium dans un mélange d'eau, de latex, d'isopropanol et de polyéthylène glycol. Un brevet de 1975 porte sur la synthèse de nanoparticules semiconductrices [72]. Celle-ci se déroule par précipitation dans une solution aqueuse visqueuse obtenue par ajout de glycérine ou de sucres, ces molécules jouant le rôle de réducteurs et de stabilisants. La première mention dans une publication scientifique date de 1980. Cependant les particules ne sont alors pas stabilisées et sédimentent à dessein pour former une couche [73]. Les premières synthèses rapportées dans la littérature scientifique font réagir le sulfure d'ammonium avec le sulfate de cadmium en présence d'un copolymère styrène/anhydride maléique [74] pour former des particules sphériques ou isotropes. Le terme isotrope traduit la croissance de cristallisation dans toutes les directions de l'espace de manière uniforme. Il correspond mieux que le terme sphérique du fait du faible rapport entre les rayons atomiques et le rayon de la particule. Aussi appelées quantum dots (abrégés en QD), ces particules présentent une grande cristallinité et des propriétés optiques spécifiques à leurs tailles [75]. La position de leur maximum de luminescence dépend du diamètre du domaine cristallin. Il s'agit du phénomène de confinement quantique. Un électron photoexcité ne pouvant circuler que dans la partie cristallisée de la particule, la distance moyenne au trou est diminuée, donc l'énergie d'interaction entre les deux augmente et est dissipée lors de la recombinaison. *A contrario* lorsque la taille du domaine cristallin augmente, l'interaction entre les deux charges est plus faible, l'énergie d'interaction est moins grande, et le maximum de luminescence issu de la recombinaison est décalé vers les grandes longueurs d'onde. En terme d'énergie, cela signifie que l'énergie de bande interdite (ou gap) diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes jusqu'à atteindre la valeur du matériau massif. Afin de maintenir

l'intensité de la luminescence, il est important d'éviter que les électrons n'atteignent les états pièges de surface, auquel cas leur relaxation devient non-radiative.

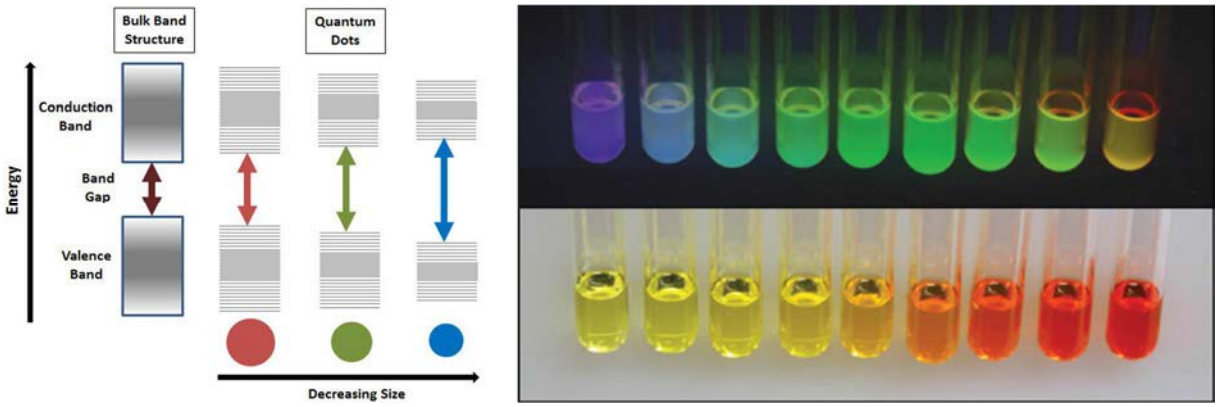


Figure 25 : Discrétisation des niveaux énergétiques et ouverture du band-gap (à droite) (Extrait de [76]). A gauche, émission (en haut) et absorption (en bas) de la lumière par des QD de CdSe allant de 1,8 nm (à gauche) à 4,0 nm (à droite) (Extrait de [77])

En 1990, une rupture a été réalisée en synthétisant des QD possédant une structure cœur-coquille, c'est-à-dire un QD recouvert d'une couche d'un autre matériau semiconducteur [78]. Cette astuce permet de confiner les électrons photoexcités du matériau de cœur loin de la surface réactive des nanoparticules. Or lorsque deux matériaux sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi, qui correspondent au plus haut niveau électronique rempli à 0K, s'alignent. Cette structure dot-in-dot (abrégée en DID) présente alors une diversité de comportement du fait de la position relative des bandes de valence et de conduction de chacun des matériaux.

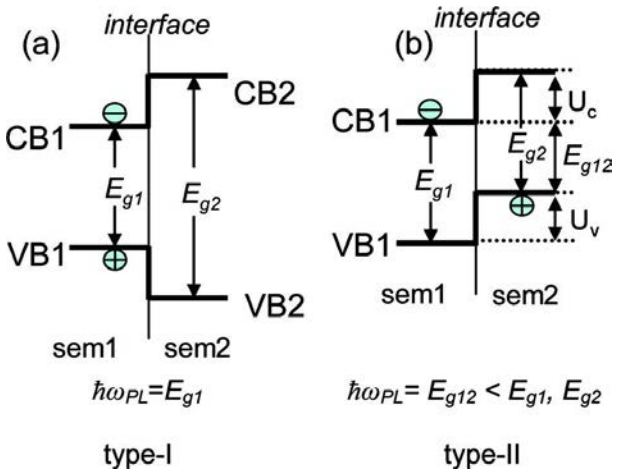


Figure 26 : Schéma de bande de structures dot-in-dot suivant la structure électronique des couches (sem1 : semiconducteur composant le cœur ; sem2 : semiconducteur composant la coquille) (Extrait de [79])

Si le matériau de cœur possède une bande de valence plus haute et une bande de conduction plus basse en énergie que celles du matériau de la coquille, il est dit de type I. Dans cette configuration, l'électron et le trou sont confinés dans le cœur. Si le matériau de cœur possède une bande de valence et une bande de conduction plus hautes en énergie que celles du matériau de la coquille, il est dit de type II ou quasi-type II-A. Dans cette configuration, l'électron est délocalisé sur la coquille et le trou est confiné dans le cœur. Si le matériau de cœur possède une bande de valence et une bande de conduction plus basses en énergie que celles du matériau de la coquille, il est dit de quasi-type II-B. Dans cette configuration, l'électron est confiné dans le cœur et le trou est délocalisé sur la coquille.

Dans le cas de structures en couches, il n'existe pas d'exemple pour lequel l'exciton est entièrement délocalisé sur la coquille, c'est-à-dire où le matériau de cœur possède une bande de valence à une énergie plus basse et une bande de conduction à une énergie plus élevée que le matériau de la coquille. Ces structures DID sont obtenues par des synthèses en deux temps, qui consistent à réaliser les cœurs, les purifier, puis déposer à la surface du premier, le deuxième matériau par une réaction de précipitation [80]. Il s'agit alors d'une germination primaire hétérogène, suivi d'une croissance. Or cette croissance se réalise afin de minimiser l'énergie de surface. Elle conduit à la couverture complète du cœur par le nouveau matériau. Ces différentes structures permettent de moduler les propriétés optiques. Les charges photoexcitées venant de différents niveaux énergétiques, la luminescence en est modifiée. Afin de maximiser le rendement quantique de cette dernière, c'est-à-dire le nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés, il est important que la cristallinité soit la plus parfaite possible. Or celle-ci dépend de la température de synthèse. Plus elle est élevée, plus la fréquence des chocs des atomes sur la surface est élevée et plus le nombre de sites explorés est grand, d'où un faible taux de défauts cristallins. Ainsi les défauts cristallins sont corrigés. A ces températures, l'eau n'est plus un solvant envisageable. Les synthèses ont donc été réalisées vers des milieux à hauts points d'ébullition tels que la trioctylphosphine (290°C sous 0,066 bars) ou l'hexadecylamine (330°C sous 1,00 bar). Ainsi des dérivés du phosphore à longues chaînes (phosphine, oxyde de phosphine) carbonées ont été introduites [80, 81]. Afin de garantir la protection de la surface contre l'agrégation avec d'autres particules, ces molécules peuvent aussi présenter des fonctions complexantes, telles que des acides phosphoniques qui assurent l'ancrage à la surface des nanoparticules. De plus, les précurseurs sont souvent de nature organométallique tels que le diméthylcadmium [80] et le diéthylzinc, métaux au degré d'oxydation +II.

Enfin, la morphologie des nanoparticules semiconductrices peut être étendue à des objets anisotropes tels que les plaquettes [82, 83] ou les bâtonnets [84, 85]. Ces derniers présentent un confinement des charges suivant deux dimensions de l'espace. Lorsque, comme pour les QD, la coquille est formée par un autre matériau que le cœur, la structure électronique de l'assemblage oriente différemment le mouvement des charges. Ainsi dans le cas d'une structure quasi-type II, le trou est confiné dans le cœur, l'électron est délocalisé sur la coquille, diminuant leur probabilité de recombinaison. Le temps de vie de l'exciton est plus important pour les QR que pour les QD, ce qui les rend particulièrement attractifs pour réaliser des réactions électrochimiques de surface.

1.2.1.1- Cas des nanoparticules de séléniure de cadmium

Le séléniure de cadmium est un matériau qui à l'état massif est semiconducteur et possède une énergie de bande interdite de 1,7eV. Il peut adopter une structure cristallographique de type würtzite, sphalérite ou zinc blende suivant la température.

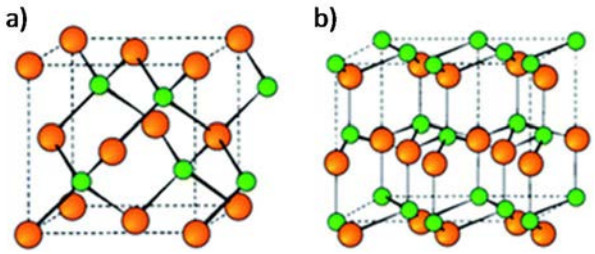


Figure 27 : Structure zinc blende (à gauche) et würtzite (à droite) (Extrait de [86]). Les sphères vertes représentent les cations et les sphères orange les anions.

Dans l'optique d'obtenir des bâtonnets, il est nécessaire que la structure cristallographique du germe présente une différence de réactivité de surface entre les faces basales et radiales, ce qui amène à sélectionner la structure de type würtzite de la famille hexagonale. Elle possède en effet un axe c. La température de synthèse doit alors être supérieure à 400K.

1.2.1.2- Cas du sulfure de cadmium

Le sulfure de cadmium possède une énergie de bande interdite de 2,42 eV lorsqu'il est à l'état massif, avec une structure cristallographique de type würtzite, stable dans les conditions normales de pression et de température. Le faible désaccord de maille (environ 5%) entre le sulfure de cadmium et le séléniure de cadmium dans leur structure würtzite respective permet une croissance hétéro-épitaxiale de l'un sur l'autre.

1.2.2- Nanobâtonnets DIR CdSe-CdS

La synthèse de QR-DIR est réalisée en deux étapes suivant une procédure remarquablement fiable publiée par le groupe de L. MANNA [87], adaptée au laboratoire lors de la thèse de Thomas BIZIEN [88]. Celle-ci permet d'obtenir des QR possédant une grande cristallinité, et des rendements quantiques importants. Ainsi l'absorption de photons génère des charges photoexcitées dans un rendement proche de 100%.

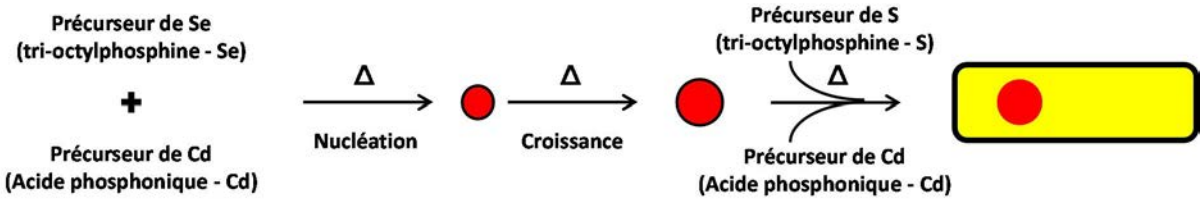


Figure 28 : Schéma synoptique de la synthèse de QR CdSe-CdS (rouge : CdSe ; jaune : CdS ; liseré noir : couche de ligands (Adapté de [87])

1.2.2.1- Germes de CdSe

1.2.2.1.1- Description de la réaction

La précipitation résulte du mélange de deux solutions :

- La solution de précurseur de cadmium : l'oxyde de cadmium CdO est porté à haute température avec l'acide octadécylphosphonique, abrégé en ODPA, qui le dissocie puis complexe le cation métallique. La solution devient alors incolore.
- La solution de précurseur de sélénium : Le sélénium métallique en présence de trioctylphosphine (TOP) introduite en large excès s'oxyde en séléniure de trioctylphosphine (TOP-Se).

Les deux solutions sont mélangées à la température de 320°C, dans la zone de stabilité de la würtzite. Ce mélange entraîne une sursaturation importante qui provoque la germination du séléniure de cadmium et limite la croissance des germes. Un autre élément pour contrôler la croissance réside dans le temps réactionnel, c'est-à-dire le temps pendant lequel la température est maintenue à 320°C. Ainsi pour les germes de cette étude, la trempe thermique arrêtant la réaction est réalisée 30 secondes après l'injection du précurseur de sélénium.

1.2.2.1.2- Propriétés optiques

Les propriétés d'absorption de la lumière par ces QD dans le domaine du visible et du proche ultra-violet sont corrélées à la taille du germe [89]. En particulier pour le séléniure de cadmium, la position du pic excitonique de plus faible énergie est reliée au diamètre par l'équation empirique suivante :

$$D = (1{,}6122 \times 10^{-9}) \times {\lambda_{ex}}^{4} - (2{,}6575 \times 10^{-6}) \times {\lambda_{ex}}^{3} + (1{,}6242 \times 10^{-3}) \times {\lambda_{ex}}^{2} - (0{,}4277) \times \lambda_{ex} + 41{,}57 \qquad \text{Eq. (4)}$$

dans laquelle D est le diamètre de la particule en nm et λ_{ex} la position en longueur d'onde du premier pic excitonique, c'est-à-dire le pic d'énergie minimale ou de longueur d'onde maximale, exprimée en nm. Lorsque ce modèle est appliqué aux germes synthétisés dans cette étude, les germes dont le premier pic excitonique est situé à une longueur d'onde de 485 nm possèdent un diamètre de 2,2 nm et ceux pour lesquels le premier pic excitonique est situé à une longueur d'onde de 513 nm possède un diamètre de 2,5 nm.

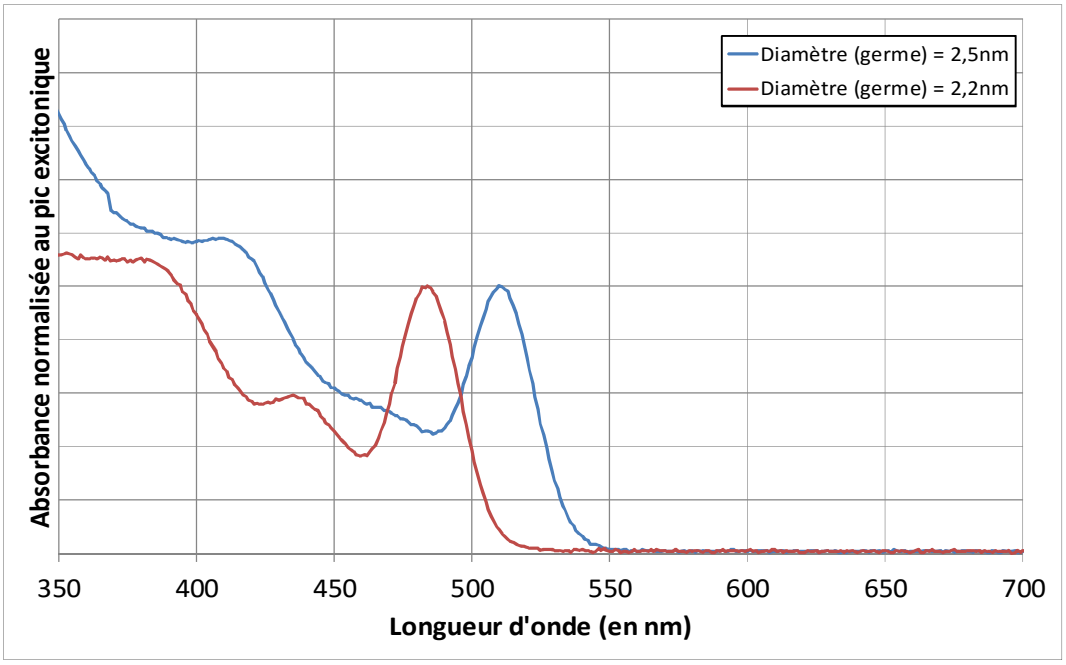


Figure 29 : Spectres d'absorption des germes de CdSe synthétisés dans ce travail

La longueur d'onde moyenne des photons de luminescence renseigne sur la différence en énergie entre le plus bas niveau de conduction et le plus haut niveau de valence.

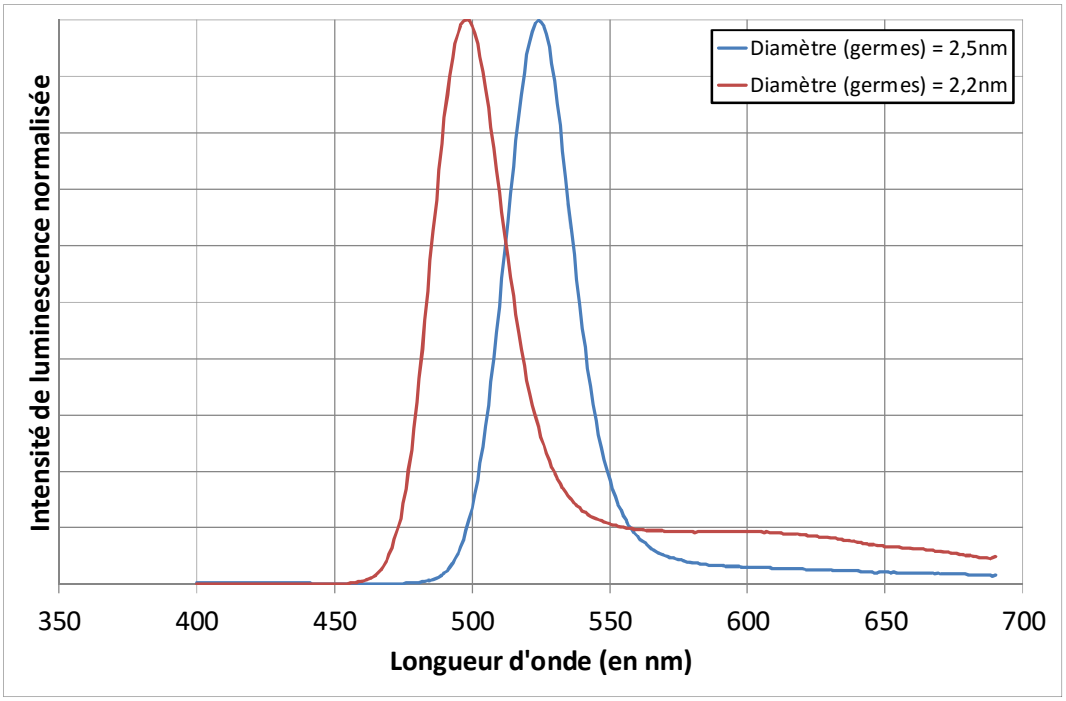


Figure 30 : Spectre d'émission de luminescence des germes de CdSe synthétisés dans ce travail

Les germes de CdSe émettent à des longueurs d'onde supérieures à celles qu'ils absorbent. Ce déplacement de Stokes implique qu'une partie de l'énergie du photon est transformée en phonon ou en chaleur, mais cette quantité est faible (de l'ordre de 6.10^{-2} et 7.10^{-2}eV, pour des énergies absorbées de 2,43 et 2,56eV pour les germes de 2,5 et 2,2 nm de diamètre respectivement).

Les pics ne sont pas symétriques, en particulier le signal est non nul pour les longueurs d'onde au-delà de 550 nm. C'est le résultat d'états pièges, c'est-à-dire des défauts offrant des états énergétiques accessibles situés entre la bande de valence et la bande de conduction du semiconducteur. Lorsqu'un électron de la bande de conduction photoexcité rejoint cet état piège, il perd un quantum d'énergie avant d'en perdre un autre lorsqu'il rejoint la bande de valence. Cette désexcitation génère donc deux photons dont la somme des énergies est égale à celle du photon absorbé lors de la photoexcitation.

1.2.2.2- Croissance de la coquille de CdS

Pour déposer sur les germes de CdSe une coquille de CdS, deux solutions sont préparées :

- La première contient le précurseur de cadmium. Comme précédemment, l'oxyde de cadmium est dissocié par l'ODPA et l'acide hexylphosphonique (HPA), qui le complexent. Cela se traduit par une décoloration de la solution.
- L'autre solution est composée de soufre qui est complexé par la TOP introduite en large excès, en sulfure de trioctylphosphine, et de germes de CdSe dispersés. Ces germes de CdSe servent de points de germination pour le CdS.

En effet, thermodynamiquement, cela permet de minimiser l'interface solide/liquide, donc la tension de surface globale et finalement l'énergie du système. Cette situation est plus favorable que la germination homogène du CdS.

La croissance anisotrope a été expliquée par l'anisotropie du germe de CdSe inhérente à sa structure cristallographique et une croissance préférentielle le long de l'axe c de sa maille [84].

Elle peut aussi provenir d'une passivation différentielle des faces venant de la différence d'affinités des ligands pour des plans cristallins distincts. Ainsi les faces orthogonales à l'axe c seraient moins passivées, la migration des espèces se fait plus rapidement que pour les faces parallèles à l'axe c dont l'affinité des ligands pour la surface est plus grande et entraîne une meilleure passivation. La croissance est donc un phénomène dynamique. Son contrôle permet de moduler le rapport d'aspect en variant le temps de réaction de 6 à 8 minutes suivi d'une trempe thermique.

1.2.2.3- Caractérisations dimensionnelles

La taille et la morphologie des QR sont déduites des observations par microscopie électronique en transmission. La résolution spatiale de la caméra permet d'obtenir une taille de pixel de 0,2 nm. Ainsi les dimensions des particules sont exprimées au dixième de nanomètre près. La Figure 31 montre trois synthèses de nanobâtonnets (QR) dont les dimensions moyennes sont différentes. Lorsque la taille augmente, la proportion de particules présentant une structure branchée augmente. Les mesures de taille sont réalisées à l'aide du logiciel ImageJ qui permet d'enregistrer le couple (L longueur ; D diamètre) des particules sondées. Afin d'obtenir un résultat présentant une statistique acceptable, 100 tailles de particules sont mesurées. Par la suite la longueur moyenne, le diamètre moyen et leurs écart-types sont calculés. Le rapport d'aspect est mesuré pour chacun des couples (longueur/diamètre), avant d'en déterminer la moyenne et l'écart-type.

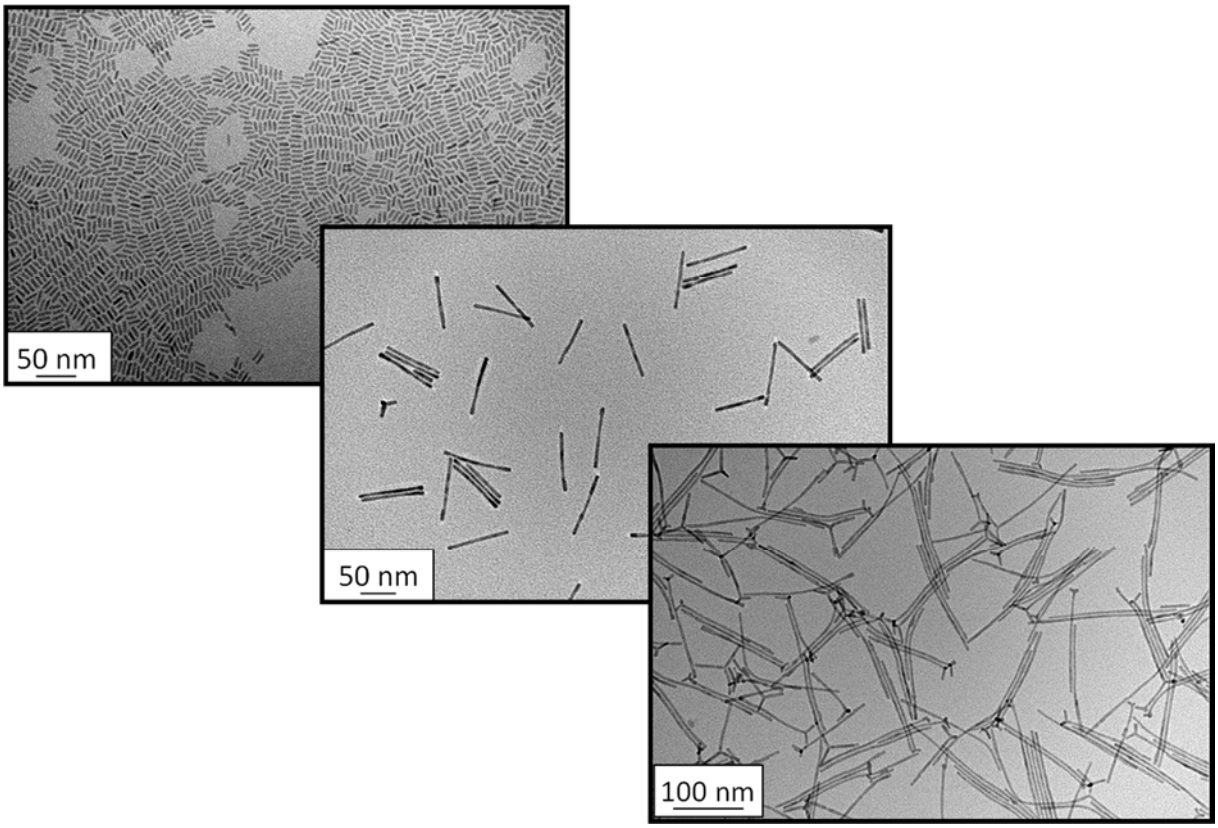


Figure 31 : Clichés de microscopie électronique à transmission de différentes synthèses de QR CdSe/CdS (de gaucheà droite : (18,8 nm ; 4,7 nm) ; (72,4 nm ; 4,9 nm) ; (169,7 nm ; 4,1 nm))

Chaque synthèse fait apparaître une distribution de taille. Ces distributions concernent aussi bien le diamètre que la longueur et sont correctement décrites par des lois normales.

Deux paramètres sont donc nécessaires pour décrire chaque mesure, sa moyenne et son écart-type.

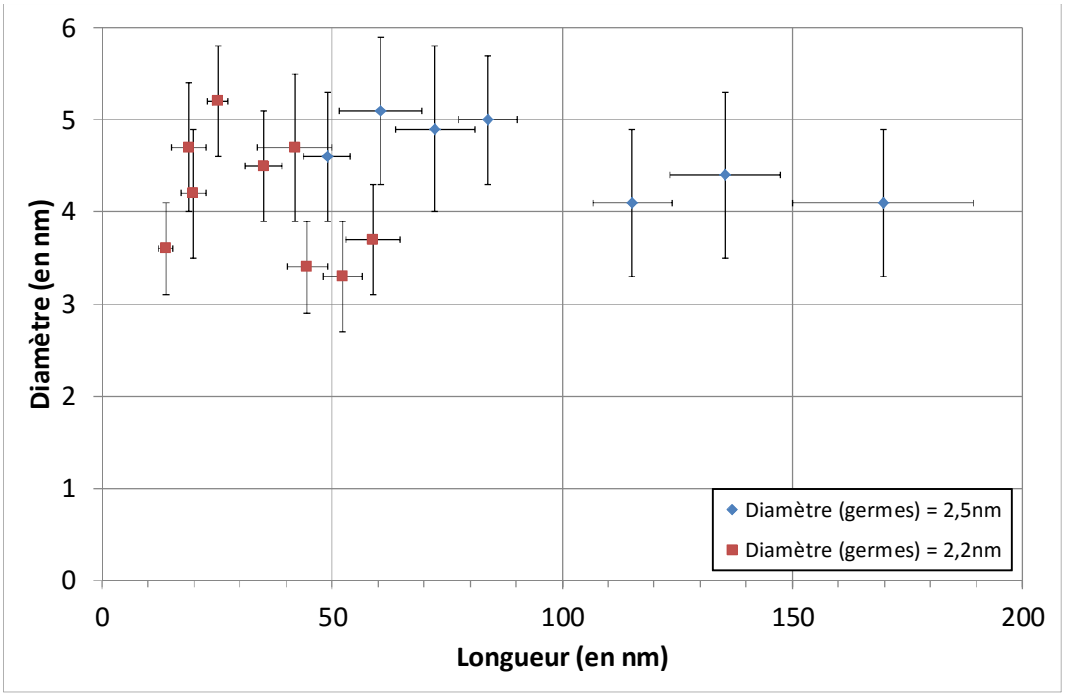


Figure 32 : Représentation des distributions en tailles des synthèses de QR CdSe/CdS réalisées dans ce travail. Chaque point repère les valeurs moyennes du diamètre et de la longueur, les barres représentant l'écart-type sur ces paramètres.

L'ensemble des mesures (Figure 32), montrant la moyenne et l'écart-type (réalisé à partir de 100 particules), fait apparaître une variation faible du diamètre des QR, à l'inverse de leur longueur. Nous avons sciemment réglé les temps de réactions pour que les QR dont les germes ont un diamètre de 2,2 nm présentent des longueurs inférieures à celles des QR obtenus à partir de germes de 2,5 nm. Il s'agit en fait d'un effet recherché pour compléter la gamme de taille vers des rapports d'aspect plus petits.

1.2.2.4- Propriétés optiques des QR

Les propriétés optiques d'absorption de la lumière des quantum rods dépendent des niveaux énergétiques accessibles, donc de la longueur, de la largeur mais aussi de la taille du cœur de CdSe des QR. De plus, la concentration en quantum rods peut être mesurée à partir de l'absorbance à 350 nm [90]. Une relation empirique reliant le volume moyen V des particules déterminé par microscopie électronique et le coefficient d'extinction molaire moyen à la longueur d'onde de 350 nm $\varepsilon_{350\ nm}$ a été établie et permet de la calculer. En effet, la taille des particules conjuguée à la connaissance des paramètres de maille du CdS permet de déterminer la quantité théorique de cadmium par particule. En dosant cet élément par spectroscopie d'absorption atomique, il est possible de déterminer la quantité de particules présentes dans un échantillon dont l'absorbance à la longueur d'onde de 350 nm a été mesurée. Cette méthodologie a été répétée pour différentes longueurs et différents diamètres, permettant d'obtenir la corrélation suivante :

$$\varepsilon_{350nm} = V.(0{,}38.10^{26}) \qquad \text{Eq. (5)}$$

Avec $\varepsilon_{350\ nm}$ en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ et V en nm^3. Bien que cette relation soit initialement valable pour les nanobâtonnets de séléniure de cadmium uniquement, elle a par la suite été appliquée

aux QR de cœur de séléniure de cadmium et de coquille en sulfure de cadmium [91] avec succès.

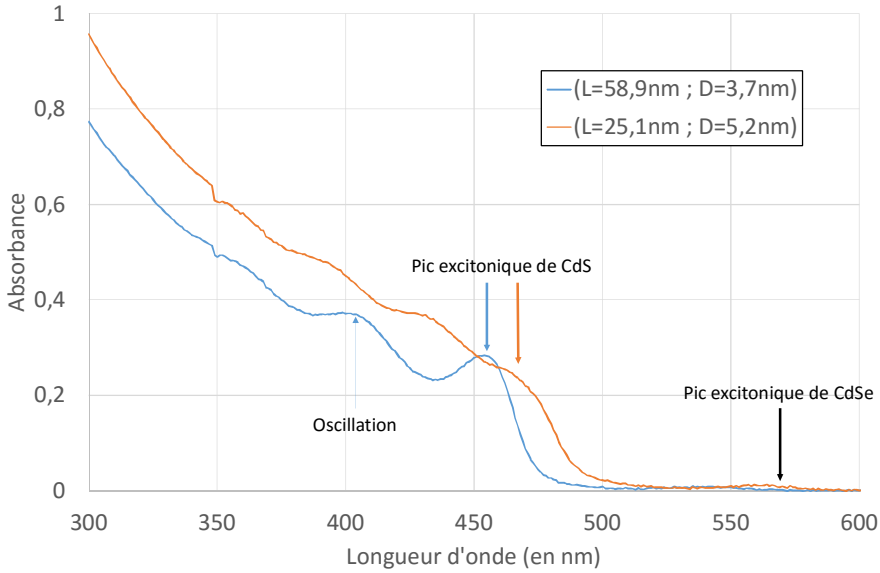


Figure 33 : Spectres d'absorption de quantum rods (CdSe/CdS) dont le couple (longueur ; diamètre) est de (58,9nm ; 3,7nm) pour la courbe bleue et (25,1nm ; 5,2nm) pour la courbe orange

Un spectre caractéristique d'absorption par des quantum rods présente un pic excitonique pour la coquille de CdS aux alentours d'une longueur d'onde de 470 nm et dont la morphologie varie avec la largeur de la coquille. Comme le montre la Figure 33, les bâtonnets de faible diamètre moyen (3,7 nm) sont dans un régime de confinement quantique fort et le pic excitonique est clairement identifiable alors que les QR de 5,2 nm de diamètre moyen sont dans un régime de confinement faible et le pic est moins visible. Ce schéma est complété par la présence d'une série d'épaulements qui quantifie la qualité cristalline des nanoparticules. Il peut apparaître, aux grandes longueurs d'onde vers 570 nm, un faible pic attribué à la transition excitonique du cœur de séléniure de cadmium. La luminescence caractéristique des quantum rods mesurée à l'état stationnaire montre un pic de forte intensité dont le décalage de Stokes est d'environ 100 nm par rapport au pic d'absorption excitonique, soit une perte d'énergie de 0,5eV pour une énergie absorbée par la transition excitonique de 2,8eV.

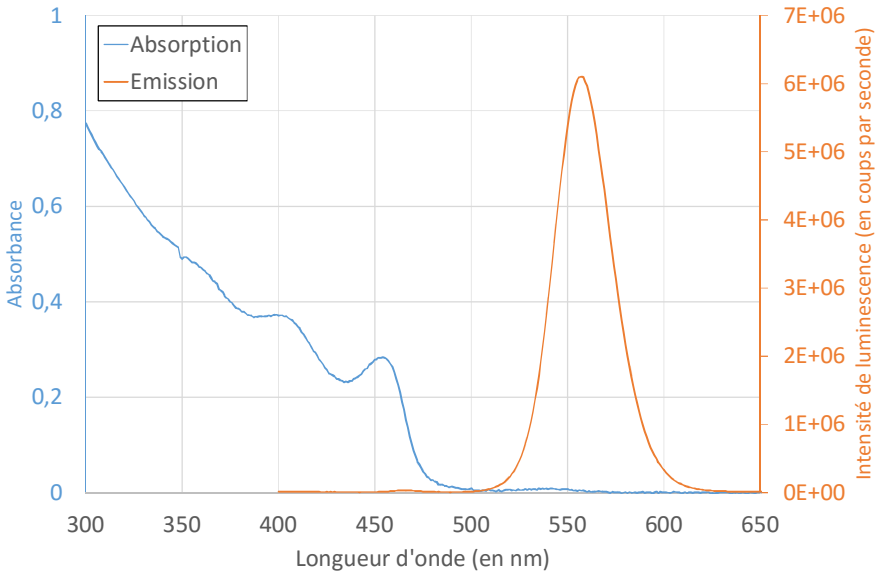


Figure 34 : Spectre d'absorption (en bleu) et de luminescence (en orange) de quantum rods CdSe-CdS de dimensions (58,9nm ; 3,7nm)

La prédiction des propriétés de luminescence a été précédemment tentée. Ainsi le groupe d'Alivisatos propose en 2001 une expression polynomiale de l'énergie de luminescence basée sur la longueur et la largeur pour des nanobâtonnets composés de CdSe uniquement [92]. Pour des QR CdSe-CdS, Carbone et al.[87] montre une diminution linéaire de l'énergie du photon avec l'augmentation de la longueur des nanobâtonnets. Dans le cas des synthèses réalisées dans cette étude, l'énergie des photons de luminescence augmente avec l'accroissement du rapport d'aspect, ce qui est en contradiction avec le comportement précédemment rapporté.

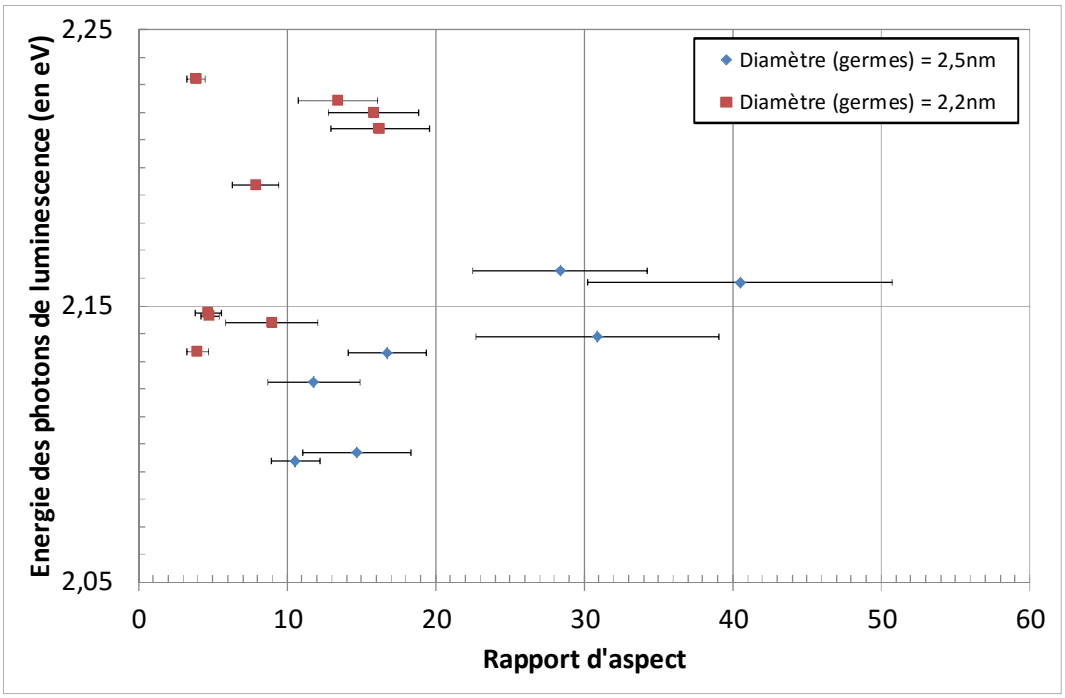


Figure 35 : Evolution de l'énergie des photons de luminescence en fonction du rapport d'aspect des QR.

Or le rapport d'aspect contient deux paramètres, le diamètre et la longueur. L'énergie des photons de luminescence dépend quant à elle de la densité d'état en tenant compte du phénomène de confinement quantique, et donc du diamètre comme le montre Sitt et al [93], mais pas de la longueur [94]. En effet, pour une taille de germes de 2,8 nm, il se produit une transition dans la structuration électronique de la structure CdSe-CdS. Pour des germes de diamètres supérieurs à cette taille critique, l'électron photoexcité et le trou sont confinés dans le cœur (dit hétérojonction de type I). Lorsque le diamètre du germe est inférieur à ce diamètre, le trou est confiné dans le cœur alors que l'électron est délocalisé sur l'ensemble de la particule (dit hétérojonction quasi-type II). Ainsi l'ensemble des synthèses ici-réalisées présente un caractère quasi-type II. Cela présente un intérêt dans le cadre de la photosensibilisation de réactions d'oxydoréduction puisque les électrons ont un accès à la surface pendant un temps accru (de l'ordre de la nanoseconde).

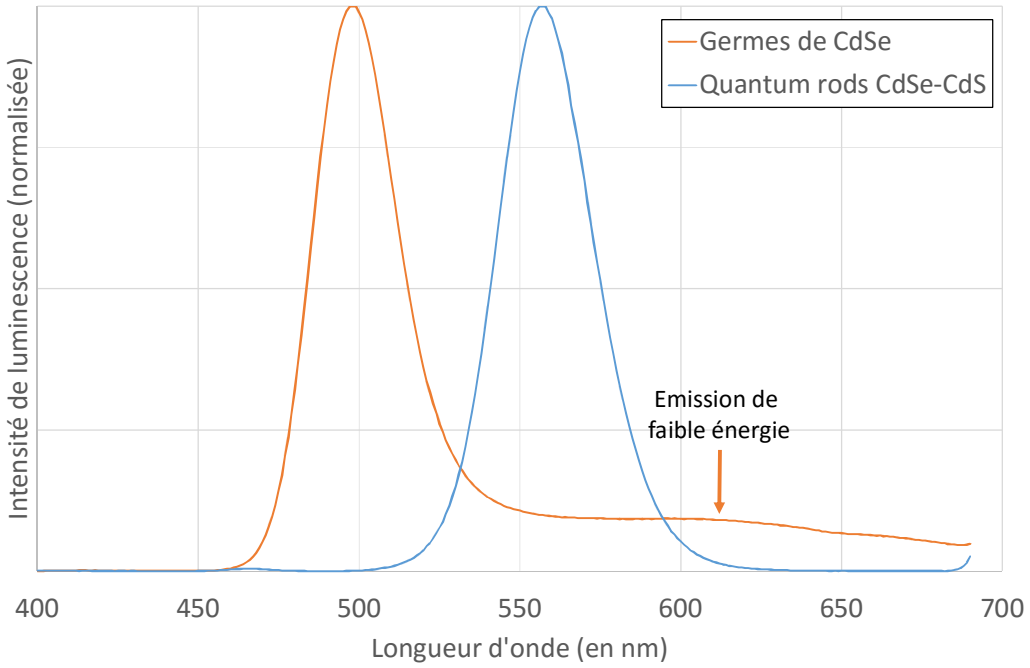


Figure 36 : Spectres de luminescence des germes de CdSe de 2,2 nm de diamètre moyen (en orange) et de quantum rods de 58,9 nm de longueur moyenne et 3,7 nm de diamètre moyen (en bleu) synthétisés à partir de ces germes

L'ajout de la coquille de CdS a pour effet de décaler le pic d'émission de luminescence d'environ 60 nm par rapport à celui des germes. Les germes de CdSe montrent une « traîne d'émission » de photons de grandes longueurs d'onde, donc de faible énergie, que n'exhibent pas les QR. Celle-ci provient des états pièges en surface des particules qui piègent les électrons et provoquent une perte d'énergie. Ainsi les quantum rods présentent une faible proportion de défauts, et la croissance de la coquille passive la réactivité de la surface des germes.

1.2.3- Nanobâtonnets de CdS

Les nanobâtonnets de CdS présentent une alternative aux QR CdSe-CdS. Composés d'un seul matériau, leur synthèse peut être réalisée en un temps. Leur structure électronique est plus simple puisqu'il n'y a pas d'interface interne, mais ils sont cependant extérieurement identiques aux QR CdSe-CdS. La proximité des deux types de QR autorise ainsi une comparaison des propriétés optiques et photoélectrochimiques avec pour seule différence la

présence du cœur de CdSe. Cependant comme les QR de CdS ne sont composés que d'un matériau, leur surface est passivée directement par des ligands organiques et non une couche de matériau inorganique comme dans le cas des structures cœur-coquille, leurs rendements quantiques de luminescence sont donc en général plus faibles. Nous avons réalisé leur synthèse pour les comparer aux QR CdSe/CdS.

1.2.3.1- Synthèse en deux étapes

La synthèse en deux étapes est réalisée suivant une procédure publiée dans le même article que la synthèse de QR de CdSe-CdS [87].

Les germes sont préparés à partir d'un précurseur soufré, l'hexaméthyldisilathiane. La synthèse est réalisée à la température de 250°C, dans le domaine de stabilité de la structure würtzite du CdS.

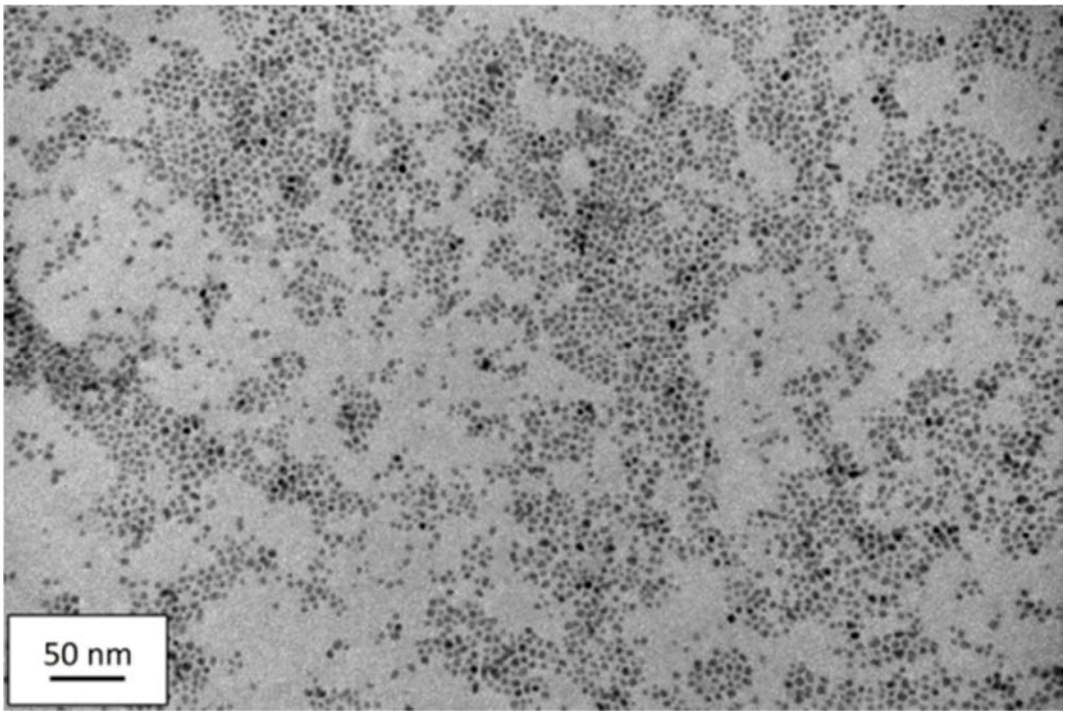


Figure 37 : Clichés TEM de germes de CdS synthétisés à 250°C pendant 2 minutes

La synthèse permet d'obtenir des germes dont l'analyse de taille par microscopie électronique aboutit à un diamètre moyen de 5,0 nm et un écart-type de 0,8 nm. Cependant les germes qui ont été obtenus ne sont pas stables et ont sédimenté, ne permettant pas la synthèse de quantum rods. Cette approche a donc été abandonnée.

1.2.3.2- Synthèse en une étape

La littérature propose plusieurs synthèses de QR de CdS en une seule étape [52, 95]. Les temps de réaction de 40 et 60 minutes sont plus longs que ceux des synthèses de QR CdSe-CdS. En effet il est nécessaire de réaliser la germination et la croissance. De plus la température de réaction est de 320°C, soit inférieure de 30°C par rapport à la croissance de la coquille de CdS sur des germes de CdSe, et donc la cinétique de croissance est plus lente. Cela permet de réaliser un suivi de la croissance.

1.2.3.2.1- Suivi de la réaction

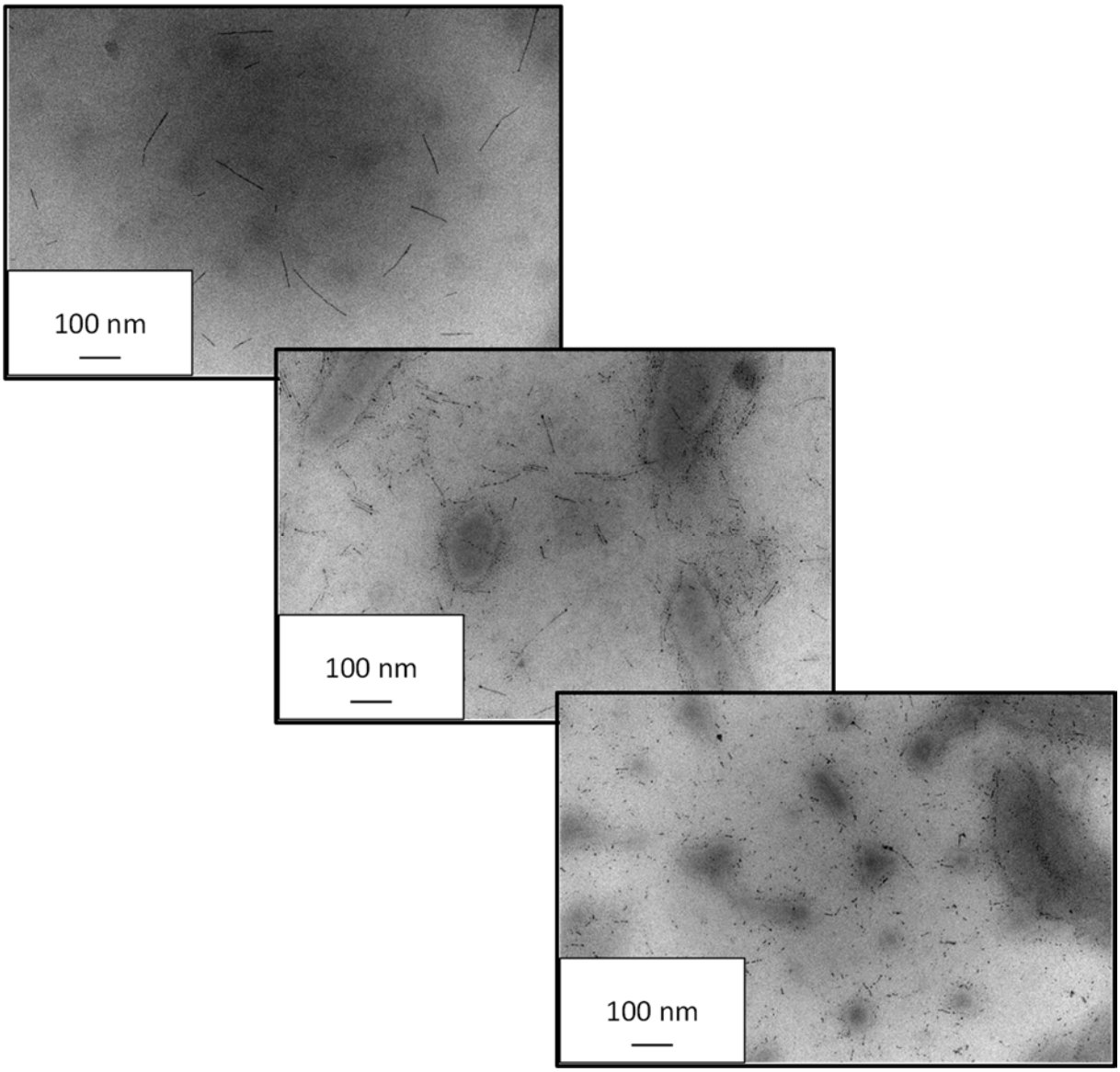


Figure 38 : Clichés TEM de suivi de la morphologie des QR CdS au cours de la réaction (de gauche à droite : après 5, 15 et 35 minutes de réaction, T= 320°C)

La taille des particules semble décroître en longueur au fur et à mesure du temps de réaction, et la proportion de particules quasi-sphériques ou isotropes augmente. L'analyse d'images confirme cette tendance.

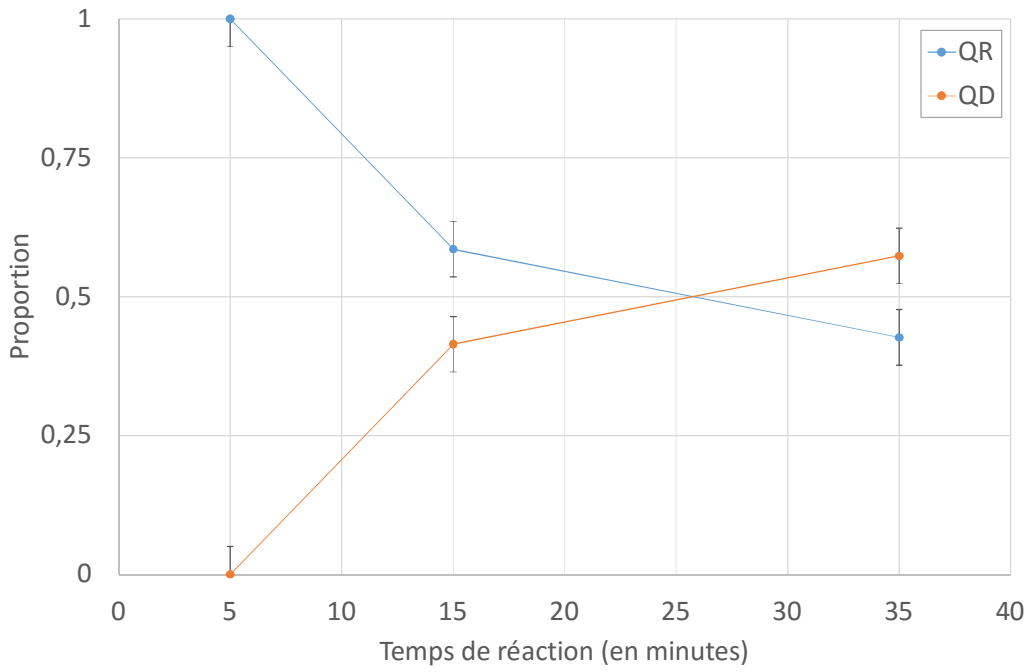


Figure 39 : Evolution de la proportion de QD et de QR de CdS au cours de la réaction (T= 320°C). Les courbes servent de guide pour les yeux.

Elle illustre de plus la diminution de la longueur moyenne des particules, associée à une augmentation de leur diamètre moyen.

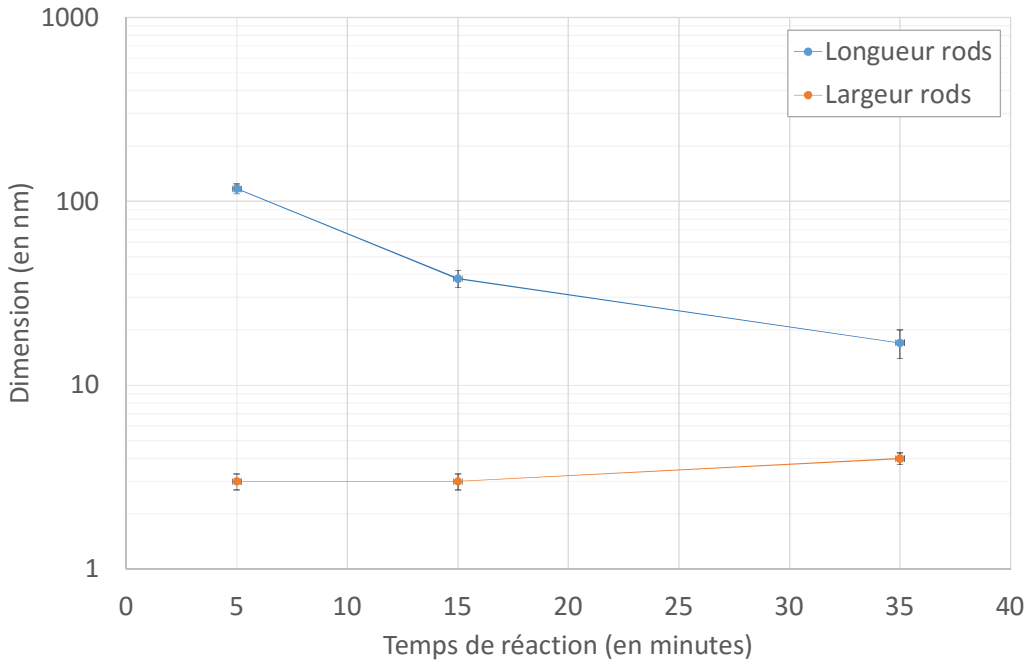


Figure 40 : Evolution des dimensions des QR CdS au cours du temps de réaction (T= 320°C). Les courbes servent de guide pour les yeux.

Cela est contraire au comportement rapporté et expliqué par le mécanisme de germination-croissance, à moins de considérer une rupture des bâtonnets ou un mûrissement d'Ostwald. Tout comme pour les précédents QR, les QR tout-CdS ont aussi des propriétés optiques dépendantes de leur taille. L'évolution de ces propriétés peut donc être comparée.

1.2.3.2.2- Evolution des propriétés optiques

Les QR CdS possèdent des propriétés d'absorption de la lumière similaires à celles des QR CdSe-CdS, ce qui est cohérent avec le fait que les QR cœur-coquille sont composés en grande partie de CdS (environ 99% volumique pour des QR de 58,9 nm de longueur moyenne et 3,7 nm de diamètre moyen avec un germe de 2,2 nm de diamètre moyen). Le décalage entre le pic d'absorption excitonique et le pic de luminescence est faible (de l'ordre de 10 nm). La luminescence se produit à une longueur d'onde inférieure à celle des QR CdSe-CdS, ce qui indique que la recombinaison des charges pour les QR CdSe-CdS ne se produit pas (ou peu) au cœur de leur partie CdS. Cette observation est en accord avec le schéma énergétique de la Figure 14 qui propose la migration des trous vers le cœur de CdSe et des électrons vers la coquille de CdS, donc une recombinaison à l'interface cœur-coquille. Mais la luminescence montre aussi un épaulement pour des longueurs d'onde supérieures à 500 nm. Elle correspond à des transitions radiatives de plus basses énergies provoquées par la présence d'états-pièges au sein des particules.

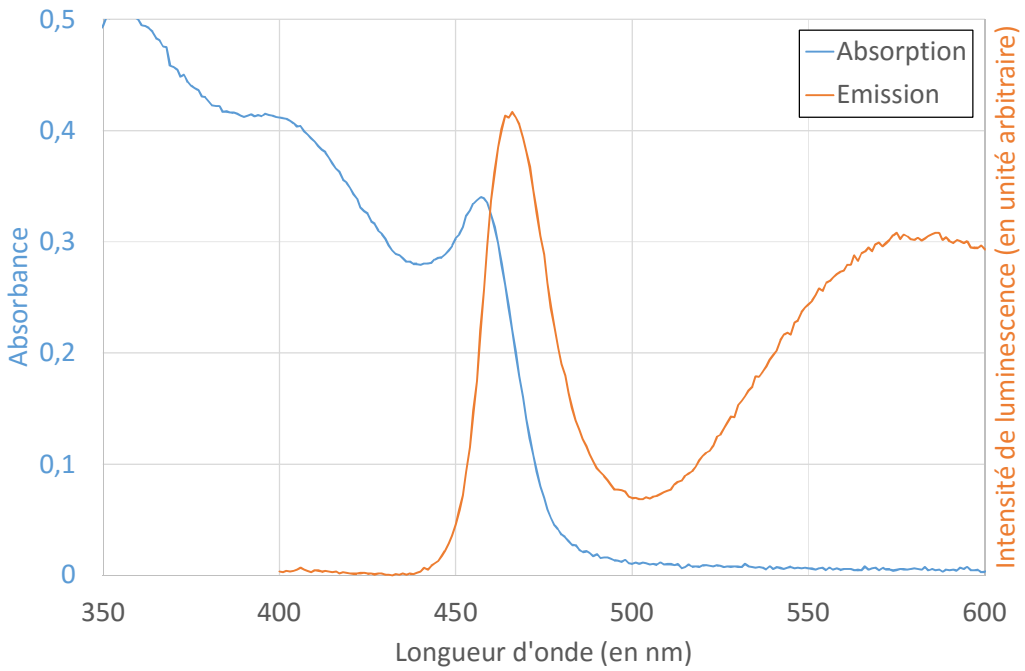


Figure 41 : Spectres d'absorption et d'émission de quantum rods de CdS synthétisés à 320°C après 15 minutes de réaction

L'absence de cet épaulement pour les QR CdSe-CdS, pourtant identiques aux QR CdS en ce qui concerne l'interface inorganique-organique, indique que les charges ne sont alors pas touchées par la présence des états pièges de la coquille.

Au cours de la synthèse, la position du premier pic excitonique est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Il en est de même pour la position du pic de luminescence. Ces deux éléments concordent avec la diminution de l'énergie de bande interdite, donc avec une augmentation du nombre de niveaux énergétiques accessibles pour les charges photoexcitées et enfin avec l'augmentation du nombre d'atomes par particule.

L'évolution de la taille mesurée par microscopie électronique pourrait soumise à un biais lié à l'observation, la grille n'étant pas analysée dans son ensemble. La préparation, le dépôt des particules et leur interaction avec le substrat pourraient provoquer la rupture des

nanoparticules. Cependant cette évolution en taille n'est pas observée avec les QR CdSe-CdS, aucun QD n'est observé.

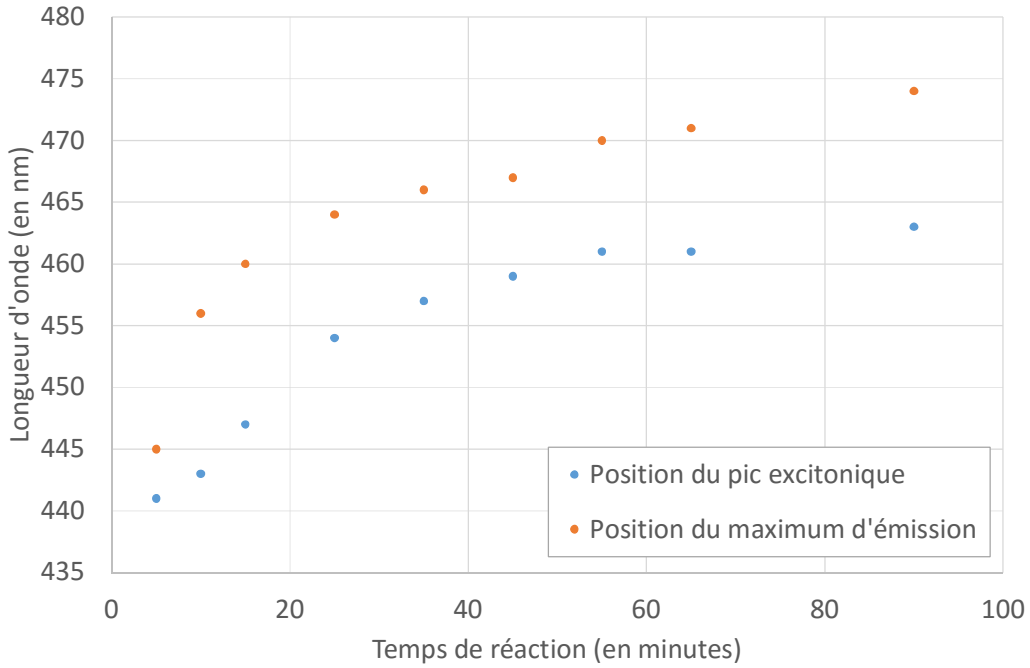


Figure 42 : Evolution de la longueur d'onde du maximum d'émission et du pic excitonique de QR CdS avec le temps de réaction

Plus probablement, la réaction pourrait avoir dépassé les étapes de germination et de croissance, faisant alors place à un mûrissement d'Ostwald d'autant plus rapide que la température est élevée. En effet, le mûrissement d'Ostwald a pour force motrice la différence de tension de surface des particules. Or les particules anisotropes ont une tension de surface supérieure aux particules isotropes, la matière qui les compose se réorganise donc pour atteindre des morphologies isotropes par des cycles dissolution-croissance. Cette explication est en accord avec toutes les observations microscopiques et les propriétés optiques observées.

1.3- Nanoparticules métalliques d'or

Les réactions mises en jeu ici ne sont pas des réactions de précipitation puisqu'elles conduisent à des particules constituées d'un seul élément chimiques. Il s'agit d'une réaction de réduction de l'or (III) en or métallique, générant une sursaturation qui est ensuite résorbée par cristallisation. Suivant la cinétique de la première étape, pilotée par le potentiel standard du réducteur et sa concentration détermine la dimension des particules. Ainsi si le réducteur est fort et en grande concentration, la sursaturation est importante, provoquant une germination importante, consommant une grande part de la quantité d'or réduit. A l'opposé, si le réducteur est faible et en faible concentration, la sursaturation est faible, le phénomène de nucléation est alors faible à l'opposé de la croissance. Les particules sont alors en moyenne plus grosses que dans le deuxième cas.

1.3.1- Nanoparticules métalliques d'or

1.3.1.1- Synthèse en milieu aqueux

La synthèse de nanoparticules d'or est ancienne puisque l'on retrouve ces domaines métalliques (associé à des domaines d'argent) dans la matrice verrière de la coupe de Lycurgue. La première explication de la synthèse et des phénomènes associés est rapportée par Michael FARADAY [96] en 1857 qui réduit le trichlorure d'or (III) par du phosphore. Il obtient alors des solutions de couleur rouge rubis ou violette suivant les concentrations en sel aurique, contenant des nanoparticules d'or et les acides phosphoriques et chlorhydriques.

Figure 43 : Coupe de Lycurgue (a) en réflexion et (b) en transmission (Extrait de [97]). (c) Suspension colloïdale originale d'or par Michael FARADAY (Extrait de [98])

Une méthode analogue développée dans les années 1950 par Turkevich [99] consiste à réduire l'acide tétrachloroaurique par du citrate de sodium à l'ébullition d'une solution aqueuse. La chaine de réactions, en apparence simple, revêt en fait une complexité importante.

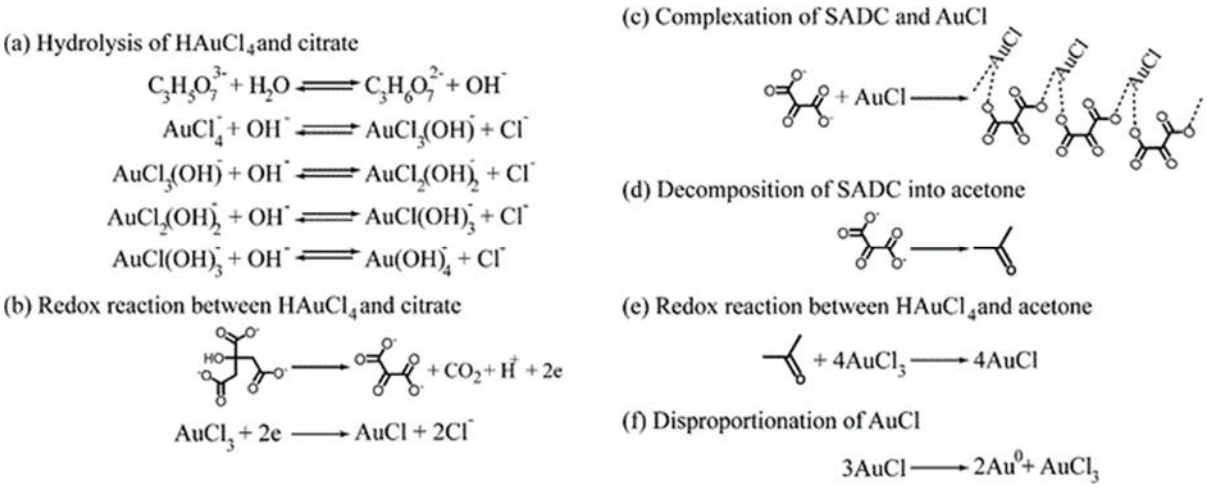


Figure 44 : Réactions impliquant le citrate de sodium et l'acide tétrachloroaurique dans la synthèse des nanoparticules d'or sphérique (Extrait de [100])

Le diamètre des particules formées (nommées AuNP) est sous le contrôle de la quantité d'acide tétrachloroaurique et de citrate de sodium.

1.3.1.2- Synthèse en milieu organique

Ces AuNP peuvent être préparées en phase organique. Pour cela, dans un mélange biphasique composé d'eau et de toluène, l'acide tétrachloroaurique est dissous en phase

aqueuse en présence de bromure de tétraoctylammonium qui joue le rôle d'agent de transfert de phase. Le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ réduit l'or présent dans le milieu organique. La stabilisation est réalisée par les alcanethiols, dont la fonction thiol présente une forte affinité pour la surface d'or [101].

1.3.1.3- Morphologies variées

La variation de la morphologie a aussi été réalisée. Des nanobâtonnets d'or ou « nanorods » (notés AuNR) ont été obtenus suivant deux méthodes distinctes. La première consiste à synthétiser des particules isotropes puis dans un second temps à faire croître les cristaux suivant une direction particulière [102]. L'autre méthodologie consiste à faire germer et croître les particules anisotropes sans arrêter la réaction entre les deux étapes [103]. La croissance anisotrope est obtenue par la présence de tensio-actifs, en particulier le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (CTAB), dont l'affinité pour les faces en croissance des particules isotropes est différente selon leurs structures cristallines. Ainsi les AuNP présentent les familles de plans cristallographiques (111) et (100). Or les faces (111) sont plus denses en atomes que les faces (100), l'environnement des atomes y est donc moins perturbé donc la tension de surface y est plus faible. Ainsi l'affinité du CTAB est plus grande pour les faces (100) que pour les faces (111). Cette affinité préférentielle va se traduire par une adsorption préférentielle sur ces faces et enfin par une diffusion des atomes d'or en solution orientée vers les faces (111) statistiquement moins recouvertes de CTAB.

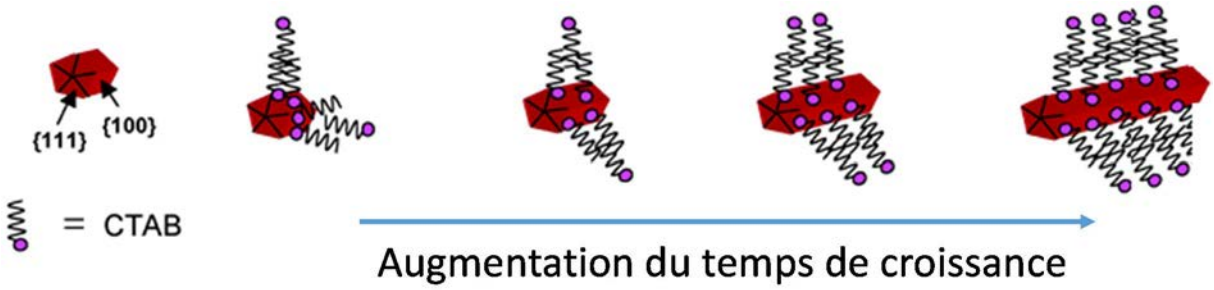


Figure 45 : Schéma représentant la croissance d'un nanobâtonnet d'or (Adapté de [104])

Des additifs tels que l'oléate de sodium ou l'acide salicylique ont par la suite été incorporés [105, 106], permettant de faire varier le rapport d'aspect. En fin de croissance, le CTAB joue le rôle de ligand en formant une double couche au sein de laquelle les chaînes alcanes sont interdigitées, assurant la dispersion des particules en milieu aqueux.

1.3.2- Nanoparticules d'or isotropes

La synthèse de Turkevich [99] présente une grande simplicité associée à une faible dispersion des dimensions dans un domaine de taille assez étendu (de 10 à 40 nm de diamètre).

1.3.2.1- Description de la réaction

Elle consiste à mélanger une solution d'acide tétrachloroaurique avec un réducteur faible, le citrate de sodium, à 100°C. Le mélange des deux solutions commence par provoquer une décoloration de la solution due à la réduction des ions auriques Au(III) absorbant la lumière bleue en ions aureux Au(I) n'absorbant pas ou peu la lumière dans les longueurs d'onde du visible. Lorsque l'ensemble des ions auriques ont été réduits en ions aureux Au(I), l'excès de

citrate de sodium commence à réduire les ions aureux en or métallique, dont la sursaturation aboutit à une cristallisation. La solution devient noire par la formation d'AuNR de grands rapports d'aspect qui produisent des particules isotropes par mûrissement d'Ostwald à 100°C en 20 minutes. Le rayon des particules est fonction de la concentration en ions auriques dans le milieu.

1.3.2.2- Propriétés optiques

Les nanoparticules d'or sphériques ne possèdent qu'une seule dimension caractéristique, le rayon, et par conséquence une seule condition de résonance du plasmon.

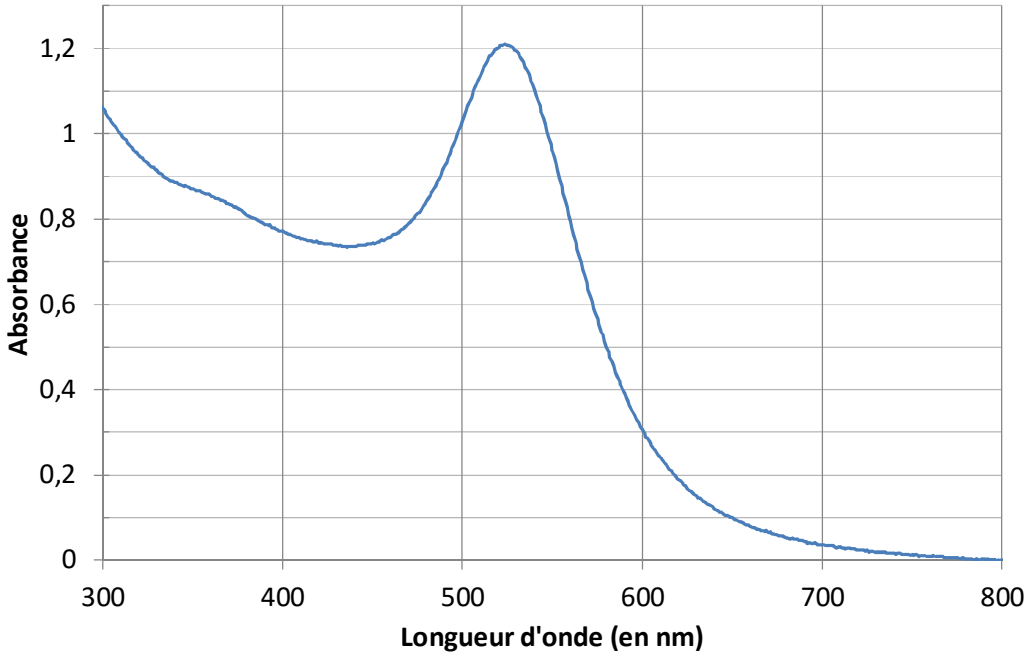


Figure 46 : Spectre d'absorption de nanoparticules d'or sphériques de 12,7 nm de rayon stabilisées par le citrate dans l'eau ultrapure

Cela se traduit sur le spectre d'absorption de la lumière par un pic dans la gamme de longueurs d'onde du visible dont la position varie suivant la taille des particules [32], auquel s'ajoute un phénomène de diffusion. En effet les objets ont alors une dimension inférieure aux longueurs d'onde de la lumière incidente. Cela provoque une diminution de la lumière transmise du fait de la déviation des ondes lumineuses par les particules suivant un angle qui augmente lorsque la longueur d'onde approche la taille des objets. La diminution de la concentration en particules diminue la quantité de centres diffusants et aussi la probabilité de diffusion multiple, donc l'importance du phénomène.

1.3.2.3- Caractérisations dimensionnelles

L'origine de la courbe normale de l'absorbance réside dans la répartition des dimensions qui elle aussi possède ce comportement, donnant une moyenne de 12,7 nm et un écart-type de 1,2 nm.

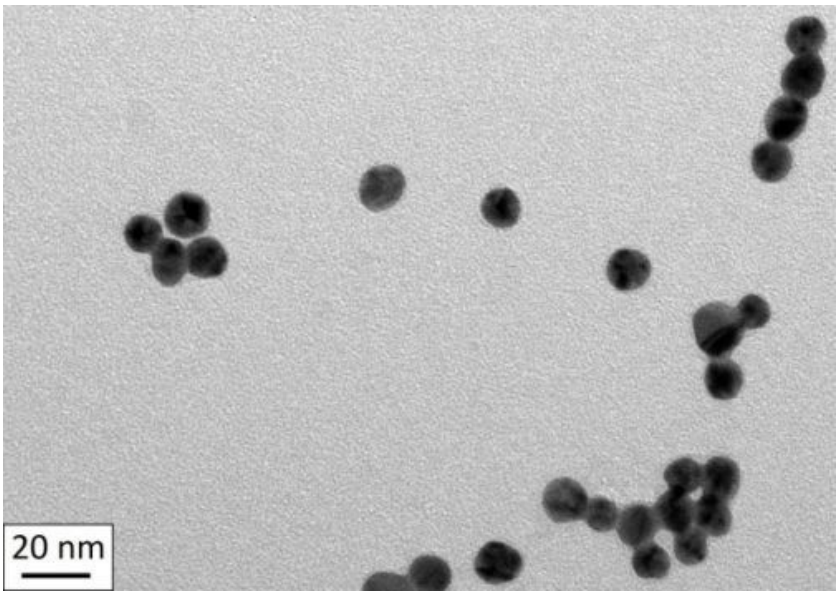


Figure 47 : Cliché TEM de nanoparticules sphériques d'or couvertes de citrate (T= 100°C ; $t_{réaction}$ = 20 minutes)

Bien que toutes composées d'or, les AuNP présentent des contrastes différents entre elles et parfois au sein d'une même particule du fait des différentes orientations cristallines possibles. Ainsi toutes ne sont pas monocristallines. La Figure 47 montre aussi des zones de forte proximité entre particules interprétées comme de l'agrégation inhérente à la faible stabilisation par les citrates, lors du séchage sur la grille de microscopie. Afin de se prémunir de particules agrégées, celles-ci sont séparées par centrifugation avant utilisation de la suspension stock de particules d'or.

1.3.3- Nanobâtonnets d'or

Le passage d'une géométrie isotrope à une géométrie en bâtonnet suivant une direction nécessite de moduler la croissance des faces. Pour cela, le CTAB est ajouté au milieu de croissance. Il se fixe avec une affinité différente suivant les faces du cristal comme on l'a vu précédemment.

L'objectif de ces synthèses consiste à réaliser des assemblages [27, 28] conjuguant AuNR et QR. Pour cela, les dimensions des AuNR doivent être proches de celles des QR pour éviter une séparation de phase entre les deux types de bâtonnets. La longueur des QR peut être largement modulée, c'est pourquoi le principal paramètre à atteindre pour les AuNR est un diamètre de l'ordre de 5 nm.

1.3.3.1- Synthèse en une étape

La synthèse en une étape réalisée ici suivant une méthode publiée [107] consiste à réduire le sel d'or dans un premier temps en ions auriques par l'acide ascorbique puis en or métallique par le tétrahydruroborate de sodium de formule chimique $NaBH_4$ en présence de CTAB à forte concentration.

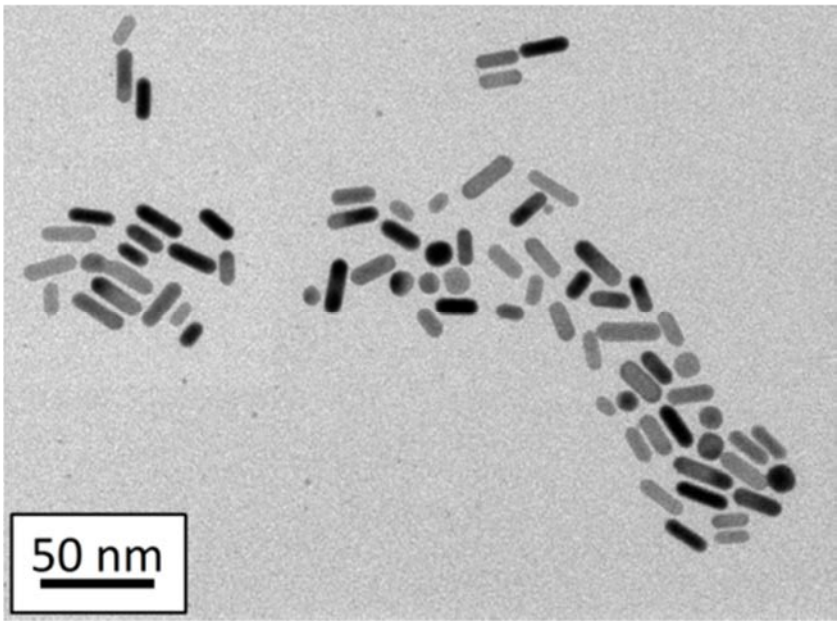


Figure 48 : Cliché TEM de nanorods d'or couverts de CTAB obtenus par une synthèse en un temps après 1 centrifugation

La longueur des bâtonnets obtenus est de 20,9±3,5 nm et le diamètre est de 7,0±0,8 nm. La synthèse en une seule étape d'AuNR présente une population de particules isotropes dont le diamètre est de 12,6±2,5 nm. Le mécanisme de croissance est indiqué sur la Figure 45.

1.3.3.2- Synthèse en deux étapes

La littérature décrit différentes synthèses de croissance ensemencée dont les additifs font varier les dimensions des particules.

1.3.3.2.1- Synthèse du cœur isotrope

Les germes sont synthétisés par réduction de l'acide tétrachloroaurique en solution dans l'eau avec du CTAB au moyen de $NaBH_4$.

$$10\ HAuCl_{4\ (aq)} + 3\ NaBH_{4(aq)} + 12\ H_2O_{(l)} \rightarrow 10\ Au_{(m)} + 3\ H_3BO_{4(aq)} + 37\ HCl_{(aq)} + 3NaCl_{(aq)}$$

Equation-bilan 1 : Réduction de l'acide tétrachloroaurique par le tétrahydruroborate de sodium

Le tétrahydruroborate de sodium réduit l'or au degré d'oxydation (III) en or métallique (0), qui ne peut être solubilisé et crée ainsi une sursaturation qui amène à la formation des germes. Le CTAB empêche l'agrégation des germes qui vont ensuite se réorganiser et développer les faces cristallographiques (111) et (100) sur une période d'une heure.

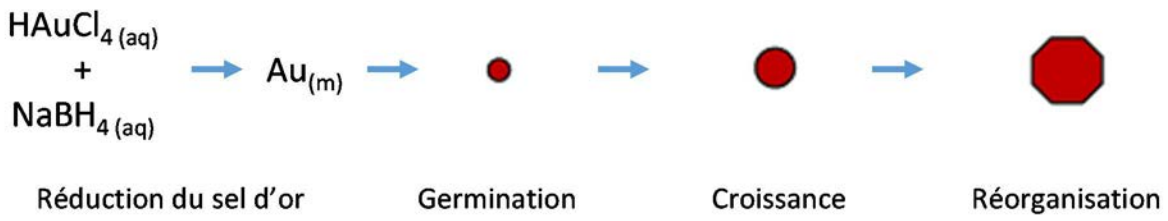


Figure 49 : Schéma de principe pour la synthèse des germes (Adapté de [104])

1.3.3.2.2- Synthèse de la coquille

La deuxième étape consiste à injecter les germes dans une solution d'ions auriques préalablement réduits en ions aureux par l'acide ascorbique. Or les germes possèdent une énergie de surface qui provoque la déstabilisation de la suspension et la réduction des ions aureux qui sont insérés à la surface de la particule. Le mécanisme de croissance anisotrope, décrit sur la Figure 45, résulte de la présence de CTAB qui se concentre sur les faces (100) de l'or et diminue ainsi la vitesse de germination sur ces faces en les passivant. La vitesse de croissance sur les autres faces (111) est alors beaucoup plus grande et résulte donc en une structure allongée dans la direction préférentielle de ces faces. L'ajout d'autres additifs, tels que l'oléate de sodium, l'acide salicylique ou le 3-méthylsalicylate de sodium [108], modifie l'organisation du CTAB à la surface des particules, ce qui influence la diffusion des atomes d'or vers les différentes faces. Ces additifs constituent alors un moyen de contrôler le rapport d'aspect des nanobâtonnets d'or.

1.3.3.3- Propriétés optiques

La comparaison des positions des bandes d'absorption pour les différentes synthèses renseigne sur les dimensions des particules. Pour les AuNR, le spectre doit présenter deux bandes correspondant aux deux conditions de résonance, l'une suivant l'axe du bâtonnet (longitudinal) et l'autre perpendiculairement à cet axe (transverse).

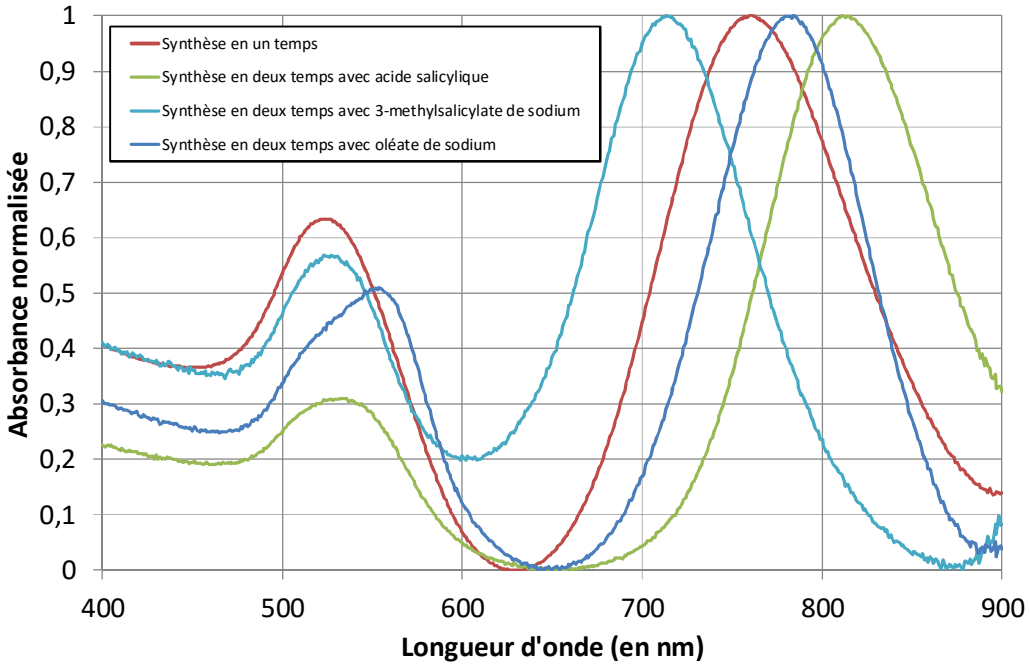


Figure 50 : Spectres d'absorption des radiations du visible et de l'ultraviolet pour différents lots de AuNR stabilisés par des ligands CTAB dans de l'eau ultrapure et préparés en présence de différents additifs.

En particulier la longueur d'onde, correspondant au maximum d'absorption de la bande de plus faible énergie (aussi appelée bande plasmon longitudinale) a été empiriquement reliée au rapport d'aspect des AuNR par l'équation 5 [109].

$$Rapport\ d'aspect = \frac{\lambda_{longitudinal} - 392}{104} \qquad \text{Eq. (6)}$$

Ainsi, plus cette longueur d'onde est grande, plus le rapport d'aspect des AuNR est grand. La longueur d'onde du plasmon longitudinal varie entre 717 et 816 nm suivant les conditions de synthèse, soit sur un domaine de 100 nm.

Tableau 1 : Rapport d'aspect des nanobâtonnets d'or

Conditions de synthèse	$\lambda_{(plasmon\ longitudinal)}$	Rapport d'aspect
Deux étapes – 3-méthylsalicylate de sodium	717 nm	3,1
Une étape	763 nm	3,6
Deux étapes – Oléate de sodium	785 nm	3,8
Deux étapes – Acide Salicylique	816 nm	4,1

Cette variation des conditions de synthèse permet de faire varier le rapport d'aspect d'une unité. La seconde bande présente à des longueurs d'onde proches de 520 nm est attribuée aux oscillations radiales des plasmons, et dépend du diamètre des bâtonnets.

1.4- Fonctionnalisation des nanoparticules

A la fin de la synthèse, les QR CdSe-CdS sont stabilisés par l'adsorption à leur surface de molécules organiques comme l'oxyde de trioctylphosphine ou la trioctylphosphine. Ces molécules sont largement hydrophobes, incompatibles avec des applications en biologie. Concernant les particules d'or, leur dispersion en phase aqueuse est assurée par l'interdigitation des chaînes de CTAB. Cet ancrage est électrostatique, et peut donc être déstabilisé si la concentration en CTAB devient trop basse (inférieure à la concentration micellaire critique) ou en présence de sels. Différentes stratégies ont été imaginées, parmi lesquelles l'encapsulation de la particule et ses ligands hydrophobes au sein d'une micelle de molécules amphiphiles ou de polymères [110] ou l'échange des ligands présents par d'autres autorisant la dispersion dans l'eau.

Dans ce dernier cas, l'affinité des nouveaux ligands pour la surface de la particule doit être supérieure à celle des précédents. Or, plus que les phosphores des acides phosphoniques et les azotes du bromure d' hexadecyltriméthylammonium, les soufres des fonctions thiols ont une forte affinité pour les surfaces d'or et de CdS. De plus, les nouveaux ligands doivent être hydrophiles et éventuellement préserver la particule du contact avec l'eau si celle-ci peut la dissoudre. Pour cela, des molécules telles que l'acide lipoïque, la cystéine ou l'acide mercaptoundécanoïque ont été proposées. Dans cette optique, il a été proposé d'utiliser un oligopeptide de trois cystéines comme fonction d'ancrage, prolongé un espaceur et une éventuelle fonction terminale [27].

1.4.1- Présentation des ligands dérivés d'une tricystéine PEGylée

Les ligands disponibles au laboratoire sont construits sur la base de trois cystéines, possédant une forte affinité pour la surface des semiconducteurs de CdS et CdSe. En effet, dans le cas de l'acide mercaptoundécanoïque ne possédant qu'une seule fonction thiol, l'ancrage n'est pas suffisant et une déstabilisation de la suspension est constatée d'autant plus rapidement que la concentration en particules est faible. Dans le cas des dérivées de la tricystéine, un espaceur de type PEG (Polyéthylène glycol) permet de moduler l'organisation des molécules à la surface de la particule mais aussi l'organisation entre particules, comme il sera discuté dans le prochain paragraphe. Cette chaîne oligomérique de polyéthylène glycol assurant l'hydrophilie peut être précédée d'une chaîne alcane qui renforce la cohésion de la couche de ligands à la surface par interaction dipolaire de type Van der Waals.

Enfin une fonction terminale peut être ajoutée afin de réaliser des post-fonctionnalisations, telles que des réactions d'amidification ou d'estérification, ou bien d'amener des charges ponctuelles [111]. Ainsi les acides carboxyliques pour un pH supérieur à leurs pK_a sont sous la forme déprotonée et exhibent une charge négative alors que des amines dans un milieu dont le pH est inférieur à leur pK_b se protonent et présentent une charge positive.

Dans la présente étude, trois ligands ont été utilisés. Le premier, C_3E_6D, ne possède pas de chaîne alcane et est terminé par un acide aspartique. Le second, $C_3A_{11}E_4CO_2H$ présente une chaîne aliphatique à 11 carbones et est terminé par un acide carboxylique. Le dernier, $C_3E_6NH_2$ possède une structure similaire à celle de C_3E_6D mais est terminé par une fonction amine.

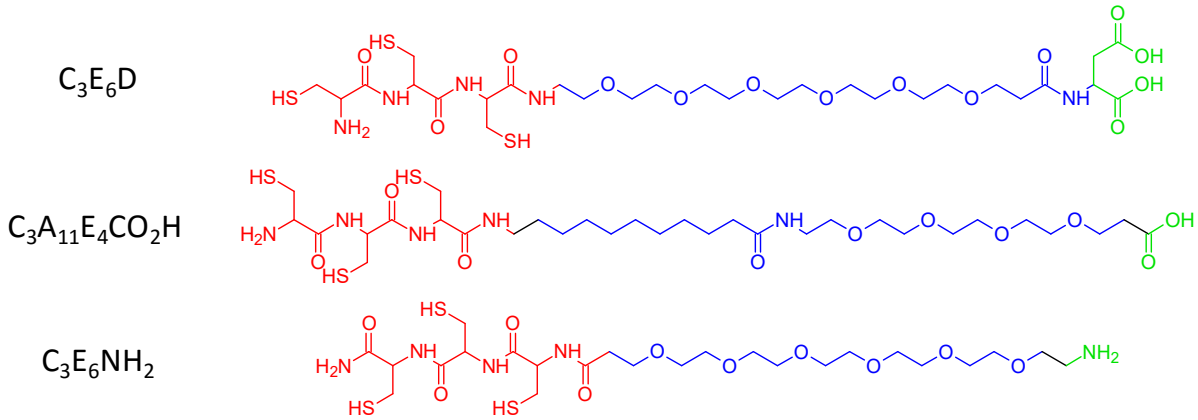


Figure 51 : Ligands peptidiques utilisés dans la présente étude synthétisés à façon par Polypeptides (Strasbourg)

1.4.2- Effet de la fonctionnalisation

L'échange de ligands remplace les atomes de phosphore ou d'azote de la surface par des atomes de soufre. La densité électronique de la surface ainsi que son comportement sont susceptibles d'être modifiées. Or pour les nanoparticules, la surface dicte la majorité du comportement, il importe donc de quantifier l'impact de cet échange concernant les propriétés individuelles et collectives.

1.4.2.1- Effet sur les propriétés optiques

Dans le cas des QR hydrophobes, la luminescence provient de la recombinaison de charges au cœur de la particule, en particulier à l'interface entre le cœur et la coquille puisque l'interaction coulombienne (e^-/h^+) attire l'électron vers le trou, ces charges photogénérées antagonistes étant délocalisées chacune dans une partie distincte du QR.

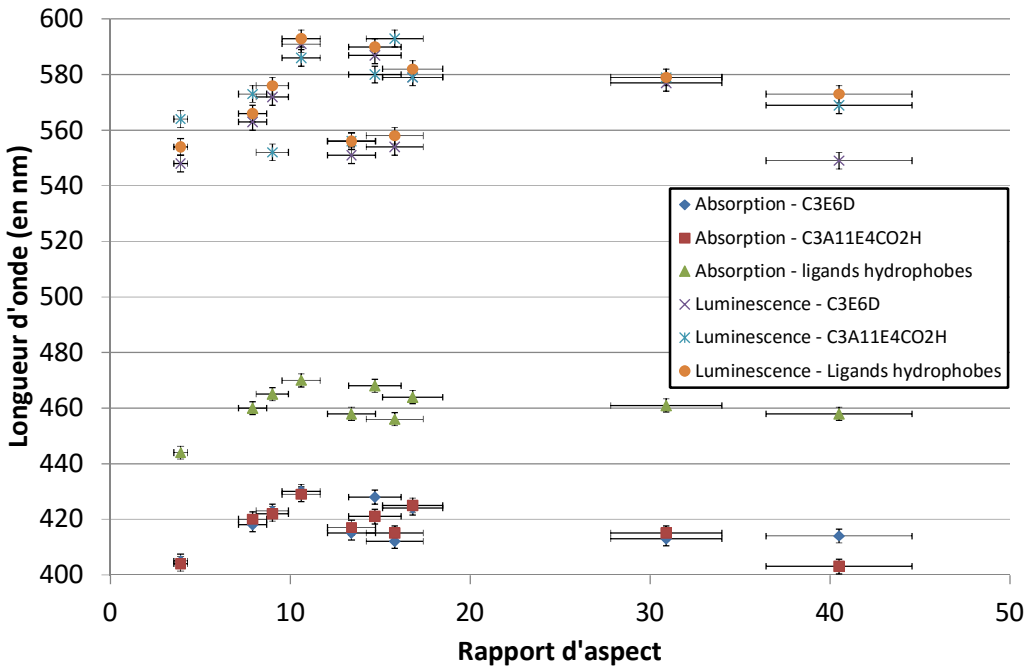


Figure 52 : Position de la longueur d'onde du maximum d'émission (pour la luminescence) et du premier pic excitonique (pour l'absorption de la lumière) en fonction du rapport d'aspect des QR CdSe/CdS

Les photons de luminescence ont une longueur d'onde qui globalement ne varie pas en fonction du ligand, confirmant la recombinaison dans le cœur des particules. Concernant les propriétés d'absorption de la lumière, les QR avec des ligands hydrophobes (donc aussi dispersés en milieu hydrophobe) absorbent à des longueurs d'onde plus grandes d'environ 40 nm que les QR avec les ligands hydrophiles, sans distinction de taille du ligand.

Ce décalage pourrait être expliqué par la correction de défauts de surface, tel qu'une liaison pendante d'un atome de cadmium, par ajout d'un soufre supplémentaire au réseau cristallin. Ces défauts donnent des niveaux énergétiques supplémentaires dans la bande d'énergies interdites, ce qui constitue des paliers pour l'excitation des charges. Si l'échange de ligand ne modifie pas les propriétés d'absorption des QR, leur rendement de luminescence est atténué, ce qui peut s'expliquer par la réduction des thiols [112] en surface.

Pour les AuNR, l'échange de ligands se traduit par un décalage du pic plasmon vers de plus grandes longueurs d'onde. Ce décalage est lié au changement du proche environnement de la particule et est d'environ 10 nm, identique pour les ligands C_3E_6D et $C_3A_{11}E_4CO_2H$.

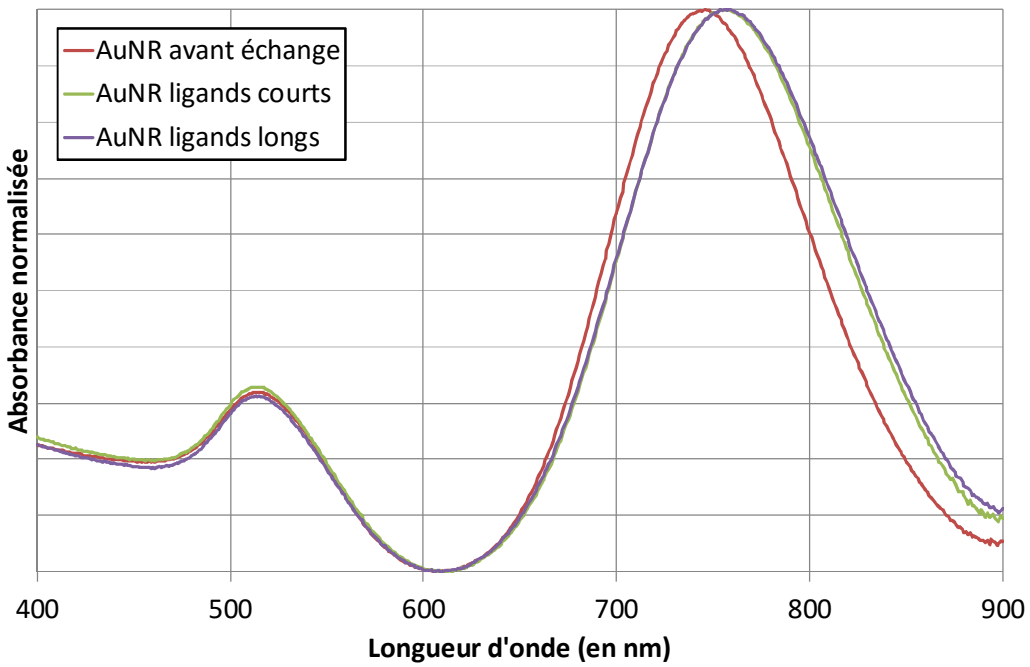


Figure 53 : Effet de l'échange de ligands sur les propriétés optiques des nanobâtonnets d'or (20,9*7,0 nm)

1.4.2.2- Effet sur les propriétés de surface

Les ligands présentés précédemment ont été spécifiquement développés pour les QR. En effet, les ligands pour des nanoparticules d'or ne nécessitent qu'une seule fonction thiol [101] du fait d'une meilleure affinité thiol-or. Le remplacement des ligands initiaux par ces nouvelles molécules a été suivi par spectroscopie RMN du phosphore.

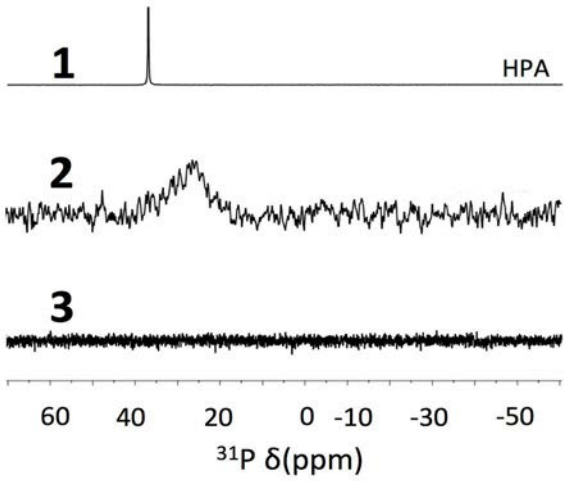


Figure 54 : Spectre RMN du phosphore 31 de l'acide hexylphosphonique (1), des QR après synthèse (2) et des QR en phase aqueuse après lavage (3) (Extrait de [27])

Cela montre une élimination complète des ligands phosphorés [27] au profit des nouveaux ligands hydrophiles.

1.4.2.3- Effet sur l'assemblage

Le ligand représente l'interface entre la particule et le milieu extérieur, c'est-à-dire le solvant, les autres molécules et particules. Avant l'échange de ligands, une auto-organisation est observée sur les grilles de microscopie électronique, par exemple pour les QR. Il est à

mentionner que cela se retrouve aussi pour les AuNR [106]. Il s'agit d'une organisation en deux dimensions pilotée par l'anisotropie des particules et qui les amène à s'aligner suivant un même axe sur des distances variables.

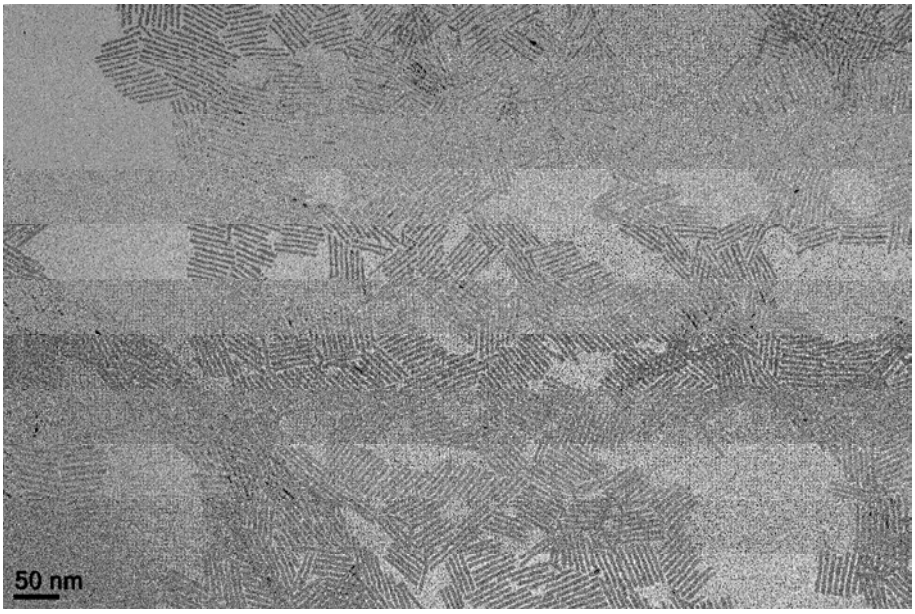


Figure 55 : Cliché de microscopie électronique illustrant l'auto-organisation pour des QR CdSe-CdS (58,9*3,8nm)

L'échange de ligands et l'utilisation d'une technique de séchage contrôlé ont permis l'obtention de structures tridimensionnelles localisées sur des surfaces de l'ordre du centimètre carré au sein desquelles les QR forment des super-cristaux.

Cette technique de séchage consiste à déposer une suspension de particules entre un substrat plan et un moule souple de polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce moule est constitué d'un réseau de cylindres régulièrement espacés de l'ordre de la centaine de microns suivant un motif carré. Lors de l'évaporation de la suspension additionnée d'un tensioactif, un ménisque va se former entre deux cylindres, et les particules dont la concentration a augmenté au sein de la phase liquide vont s'aligner perpendiculairement à la surface en formant un motif hexagonal. Le séchage lent permet d'obtenir un ordre à longue distance. Cette technique a été développée précédemment en collaboration avec l'équipe de Franck Artzner dans l'institut de Physique de Rennes initialement pour des AuNR [28] puis adapté aux QR [27].

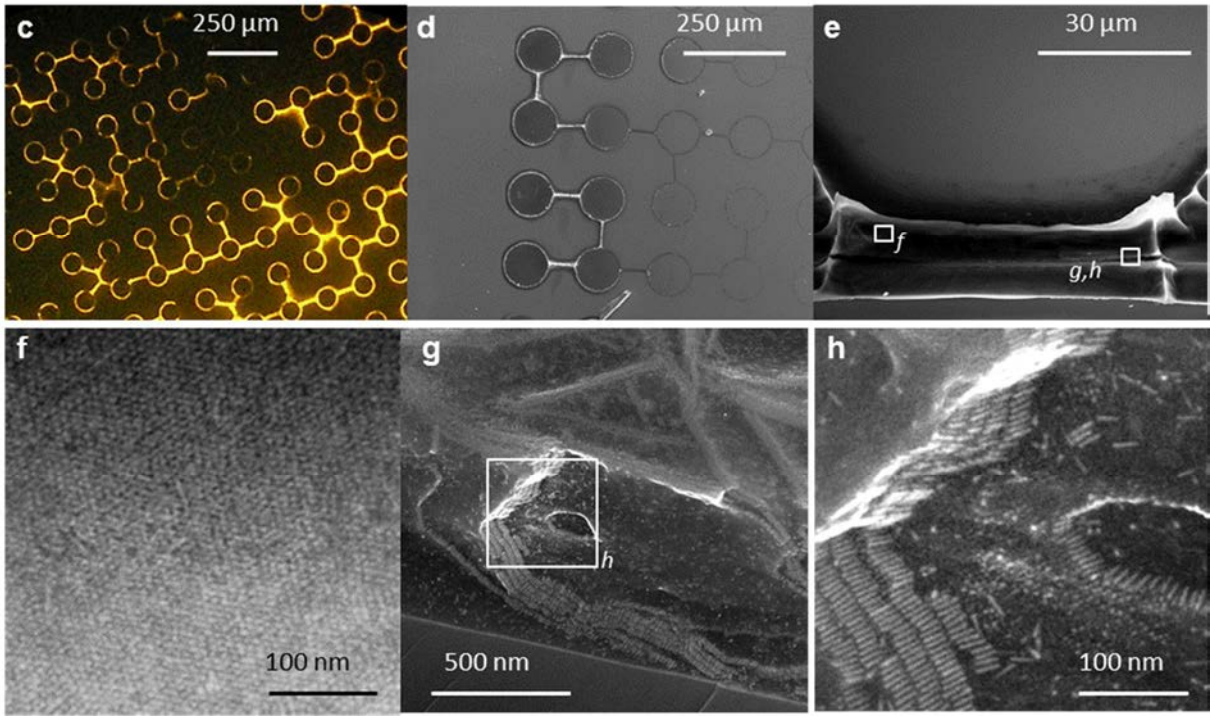


Figure 56 : Observation à différentes échelles des structures obtenues par la technique de séchage contrôlé (Extrait de [27])

La caractérisation par diffusion des rayons X aux petits angles de ces structures a révélé une organisation analogue à celle de cristaux liquides de type smectique B.

1.4.3- Dynamique des suspensions

La dynamique des suspensions décrit le devenir d'un ensemble de particules pour un jeu de conditions données. Celle-ci va dépendre de l'ancrage des ligands à la surface des particules, du taux de couverture de la particule par les ligands, des charges électriques portées par les ligands et des conditions de pH et de concentrations ioniques.

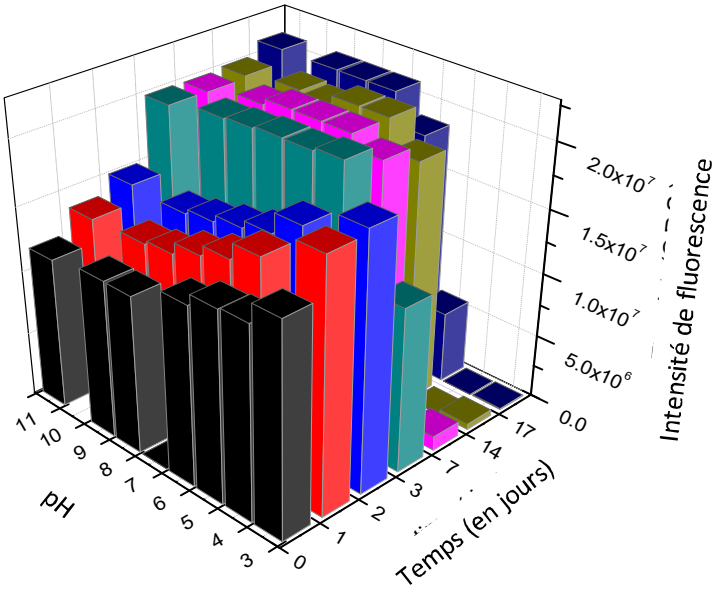


Figure 57 : Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction du pH et du temps après fonctionnalisation de QR CdSe/CdS (Extrait de [27])

La stabilité colloïdale des suspensions traduite par l'intensité de fluorescence s'avère excellente 17 jours après échange par le ligand $C_3A_{11}E_4CO_2H$ pour des pH supérieurs à 5, correspondant à la déprotonation de l'acide carboxylique terminal. Le rôle majeur de la répulsion électrostatique dans la stabilisation est ainsi souligné.

Conclusion

Dans cette partie, il a été montré qu'il était possible de synthétiser des nanoparticules semiconductrices et métalliques dont les propriétés optiques sont modulables avec les dimensions et la morphologie des objets. De plus le transfert en phase aqueuse des QR ou la simplification de la stabilisation des AuNP grâce aux ligands dérivés des tricystéines PEGylées montre qu'il est possible de travailler en phase aqueuse sans que l'agrégation des nanoparticules ne fasse perdre les propriétés nanoscopiques ou encore que les particules ne se dissolvent.

Les nanoparticules d'or synthétisées n'ont pas permis d'approcher les dimensions des quantum rods. Elles ne permettent alors pas d'étudier les propriétés résultantes d'assemblages mixtes. En effet l'obtention de structures tridimensionnelles par séchage amène une localisation des particules associée à une augmentation de la densité de photosensibilisateurs par rapport à un état désordonné. Si préalablement ils ont été fonctionnalisés par un catalyseur, la densité de ce dernier augmentera de même.

Par la suite, nous nous concentrerons sur les quantum rods, considérés comme photosensibilisateurs. Pour aborder la réactivité des quantum rods par l'oxydoréduction, il importe de déterminer la réactivité des charges photoexcitées avec les espèces à transformer. La diversité granulométrique obtenue pour les QR sera mise à profit dans la troisième partie pour l'évaluation de la cinétique de transfert de charge en fonction des dimensions.

2- Transfert de charge

Introduction

Le chapitre précédent a exposé les méthodes utilisées pour la synthèse de nanoparticules de chalcogénure de cadmium ou d'or, ainsi que la fonctionnalisation de ces particules pour assurer leur dispersion en milieu aqueux. Ces différentes compositions chimiques présentent un intérêt du fait de leur interaction avec le rayonnement, mais surtout dans leur mode d'excitation qui concerne effectivement les électrons. L'énergie du rayonnement met en mouvement les charges électriques, ce qui complète la première étape du système de conversion de l'énergie lumineuse.

Il convient donc maintenant d'explorer le transfert des charges électriques photoexcitées à partir des nanoparticules vers des molécules en solution, en particulier la molécule d'eau pour les raisons exposées précédemment. Nous restreindrons ici l'étude aux QR de CdSe-CdS du fait de leur monodispersité de taille, de forme et de la reproductibilité de leurs propriétés optiques lors de la synthèse. Dans un premier temps, l'étude portera sur la possibilité du transfert de charge, c'est-à-dire l'aspect énergétique, depuis la surface des QR. En effet si les charges n'acquièrent pas par la radiation une énergie suffisante, il ne leur sera pas possible d'atteindre le potentiel chimique nécessaire pour réagir et le système ne pourra évoluer, rendant caduque l'utilisation du matériau entrevu. Dans le cas des QR CdSe-CdS, les propriétés optiques déjà présentées permettent de déterminer que le photon de luminescence possède une énergie de 1,8eV, ce qui correspond donc à la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, et est supérieure à la différence d'énergie entre la réduction du proton en dihydrogène et l'oxydation de l'eau en dioxygène qui est de 1,2eV. Or, d'après la position des bandes de valence et de conduction ainsi que des potentiels standards présentée sur la Figure 12 et rappelé sur la Figure 58, l'électron photoexcité sur la bande de conduction du sulfure de cadmium peut être transféré pour la réduction de l'eau et le trou peut provoquer son oxydation.

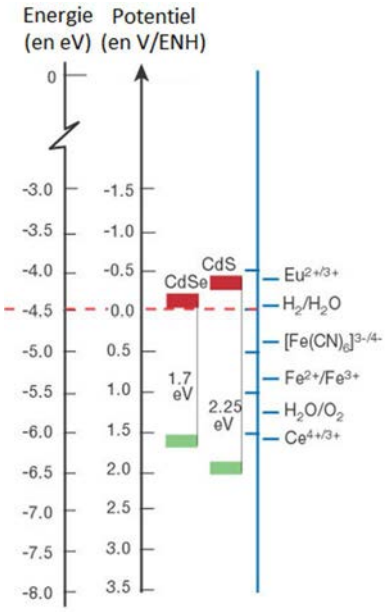


Figure 58 : Restriction de la Figure 12 aux bandes de conduction et de valence des matériaux utilisés, ainsi que des potentiels standards de certaines espèces, en particulier l'eau. L'énergie a pour référence l'énergie d'un électron dans le vide (Extrait de [24])

Deux voies peuvent être utilisées pour l'exploration du transfert de charge. La première consiste à mesurer le courant transféré par les particules lorsque le potentiel de la solution varie, ceci avec ou sans éclairement. Le résultat obtenu est alors un spectre de toutes les valeurs d'intensité sur une gamme de potentiel. Une autre possibilité consiste à mesurer l'état rédox de molécules (de potentiel standard connu) qui interagissent avec les particules. Ainsi lorsque la différence de potentiels entre le couple connu et le couple recherché (i.e. celui des nanoparticules) est grande, le transfert des électrons se fait spontanément. Cette spontanéité s'atténue lorsque la différence de potentiel diminue. Il est cependant à indiquer que la spontanéité de la réaction ne préjuge pas de la rapidité de la réaction. Elle ne fait que traduire le fait que la réaction est possible. L'objectif à terme de cette partie vise l'exploration des propriétés photoélectrochimiques d'assemblages supportés de QR texturés ou non. Cela nécessite la connaissance des réponses en photocourant suivant le potentiel appliqué à l'électrode. Afin d'éviter la redispersion dans l'eau des QR fonctionnalisés par les ligands dérivés des tricystéines, il a été réalisé des expériences de photoélectrochimie directe en milieu organique.

2.1- Photoélectrochimie directe en milieu organique

2.1.1- Etat de l'art

L'absorption d'un photon par un QR amène ce dernier dans un état excité noté QR* et provoque la modification de la quantité de mouvement d'un électron photoexcité e^{-*}_{BC} donc son passage de la bande de valence vers la bande de conduction. La représentation classique des semiconducteurs fait alors apparaître un trou photogénéré h^{+*}_{BV}, c'est-à-dire une lacune électronique sur la bande de valence.

Si la particule est en contact avec une entité chimique présentant un niveau accepteur d'électron placé à une énergie inférieure à celle de la bande de conduction portant l'électron photoexcité e^{-*}_{BC}, alors l'électron peut être transféré avec une constante cinétique notée $k_{QR->A}$ du QR vers l'entité qui est dite acceptrice et dans la suite notée A. Symétriquement, si la particule est en contact avec une entité chimique présentant un niveau accepteur de trou (c'est-à-dire donneur d'électrons) à une énergie plus haute que la bande de valence portant le trou photogénéré h^{+*}_{BV}, alors un électron peut être transféré avec une constante cinétique notée $k_{D->QR}$ de l'entité qui est dite donneuse et dans la suite notée D vers le QR.

Dans le cas où les charges ne sont pas transférées, elles se recombinent par interaction coulombienne avec une constante cinétique notée k_R, ce qui provoque l'émission d'un photon. Ces possibilités peuvent être résumées par l'ensemble d'équations ci-dessous dans lesquelles les espèces entre parenthèse sont localisées sur la particule. Les réactions (α) et (β) représentent la séparation et la recombinaison internes de charge, donc sans réaction chimique. Les réactions (γ) et (δ) représentent respectivement la réduction photo-induite de A et l'oxydation photo-induite de D.

Tableau 2 : Excitation et devenir des charges dans un semiconducteur

$$QR + h\nu \rightarrow QR^{*} \Leftrightarrow (e^{-^{*}}{}_{BC} + h^{+^{*}}{}_{BV}) \quad (\alpha)$$

$$(e^{-^{*}}{}_{BC} + h^{+^{*}}{}_{BV}) \rightarrow QR + h\nu' \quad (\beta)$$

$$\left(e^{-^{*}}{}_{BC} + h^{+^{*}}{}_{BV}\right) + A \rightarrow \left(h^{+^{*}}{}_{BV}\right) + A^{-} \quad (\gamma)$$

$$(e^{-^{*}}{}_{BC} + h^{+^{*}}{}_{BV}) + D \rightarrow \left(e^{-^{*}}{}_{BC}\right) + D^{+} \quad (\delta)$$

Il y a donc entre les mécanismes une compétition d'origine cinétique. Pour que les charges puissent réagir, il faut donc que k_R soit très inférieur à $k_{QR\text{->}A}$ ou $k_{D\text{->}QR}$, et non nécessairement des deux. En effet, lorsque l'une des charges est évacuée, la recombinaison ne peut plus se produire. Enfin la molécule acceptrice peut aussi être la molécule donneuse, comme par exemple pour la lyse de l'eau.

De plus, contrairement au schéma idéal de positionnement des niveaux d'énergie, le fait de mettre en contact un matériau diélectrique (c'est-à-dire isolant ou semiconducteur) avec un électrolyte entraîne l'alignement du niveau de Fermi avec le potentiel standard de la solution. Ce repositionnement ne modifie pas la structure électronique au cœur du matériau, mais perturbe la position en énergie des bandes de valence et de conduction à l'approche de la surface [24].

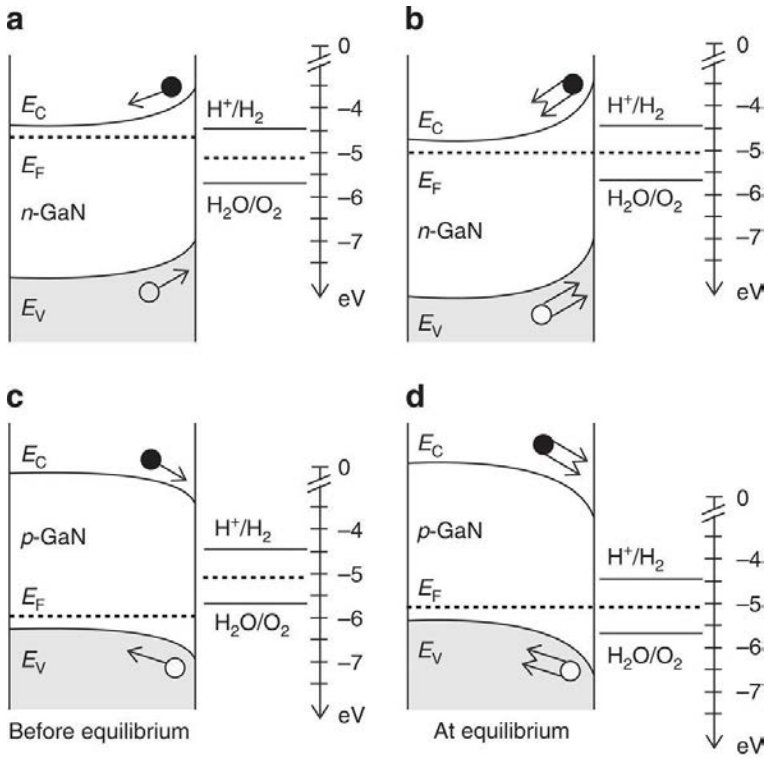


Figure 59 : Modification de la courbure des bandes d'énergie lors de la mise en contact de deux entités chimiques pour le nitrure de gallium différemment dopé (Extrait de [113])

Lorsque le niveau de Fermi du matériau est situé à une énergie plus importante que le potentiel standard de l'électrolyte comme dans les cas a et b de la Figure 59, les bandes de valence et de conduction présentent une courbure, un puits de potentiel vers le cœur du matériau, et il y a donc une déplétion des électrons à la surface du matériau, donc une accumulation des trous. Inversement, si le niveau de Fermi du matériau est situé à une énergie

plus faible que le potentiel standard de l'électrolyte comme dans les cas c et d de la Figure 59, les bandes de valences et de conduction présentent une courbure qui offre un puits de potentiel à la surface du matériau pour les électrons, et donc une déplétion des trous. Pour prévoir le comportement sous irradiation d'un QR CdSe-CdS, il faut alors connaître la position du niveau de Fermi de la particule, résultant déjà de l'alignement du niveau de Fermi du séléniure de cadmium et de celui du sulfure de cadmium, la position en énergie de la bande de valence et de la bande de conduction, l'évolution de la courbure avec la distance à l'interface matériau/électrolyte. De plus, au vu du diamètre de 5nm des QR, l'influence peut s'étendre sur l'ensemble de la particule et donc modifier les positionnements des bandes et par conséquent les propriétés photoélectrochimiques.

Les premières études électrochimiques du sulfure de cadmium ont été réalisées sur des électrodes massives dont l'oxydation a été démontrée avec une perte de matière au cours de l'irradiation. Par la suite des techniques de protection ont été développées telles que le dépôt de dioxyde de ruthénium [74] ou l'ajout d'un réactif sacrificiel tel que le sulfure de sodium [114] en solution. Le transfert de charges depuis des nanoparticules semiconductrices de dioxyde de titane ou de sulfure de cadmium a été étudié par des méthodes spectroscopiques [115, 116]. Ces méthodes se basent sur la réponse optique de la molécule qui a réagi ou l'extinction de la luminescence des QD due au transfert d'une charge vers cette molécule. Il est ainsi conclu [116] que les molécules oxydables (autrement dit réductrices) éteignent peu la luminescence au contraire des molécules réductibles (ou oxydantes). De plus la durée de vie de l'exciton est alors toujours inférieure à 5ns. En reprenant pour le CdS massif le formalisme utilisé dans le Tableau 2, la réaction (γ) présente un potentiel de -0,70V/ENH et la réaction (δ) un potentiel standard de +1,70V/ENH. Cependant la réduction de taille entraîne un décalage de -0,37V pour la réaction (γ) et 0,09V pour la réaction (δ), amenant leurs potentiels standards respectivement à -1,07 et +1,79V/ENH [117]. Selon Stoll et al .[118], des particules sphériques CdSe/ZnS immobilisées sur une surface électro-active en or grâce à des ligands bifonctionnels génèrent un courant sous irradiation dépendant du potentiel. Cette réponse résulte de l'excitation des électrons, qui acquièrent un potentiel chimique plus faible, donc un caractère plus réducteur, ce qui leur permet de réduire les molécules en solution. Il en résulte un transfert de charge sous irradiation, ou encore photocourant. Au laboratoire, Hamon et al.[26] a réalisé une expérience analogue avec des électrodes de graphite pyrolytique sur lesquelles sont déposées les nanoparticules QR par séchage. De façon intéressante, le photocourant observé est multiplié par un facteur 10 lorsque les QR sont couverts du ligand dérivé de la tricystéine sans chaîne alkyle C_3E_6D par rapport à un ligand avec une chaîne alkyle en C_{11} ($C_3A_{11}E_4CO_2H$). Il est à noter que le potentiel de départ à -0,4V/(Ag/AgCl) correspond à un potentiel négatif par rapport à l'électrode standard à hydrogène ; soit une surtension cathodique de -0,2V par rapport à la réduction du proton H^+ en dihydrogène H_2 dans l'eau (Figure 60).

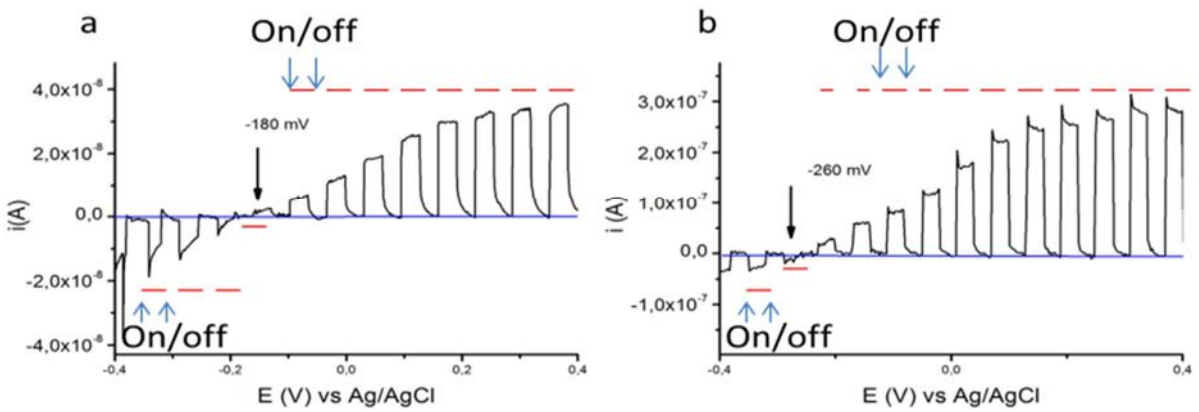


Figure 60 : Evolution du photocourant en fonction du potentiel mesuré sur une électrode de graphite pyrolytique recouverte de QR CdSe/CdS fonctionnalisés par a : le ligand $C_3A_{11}E_4CO_2H$ et b : le ligand C_3E_6D soumise à des cycles d'irradiation (On : allumage de la lampe ; off : extinction de la lampe) excitation à 405 nm (Extrait de [26])

2.1.2- Voltampérométrie linéaire

La voltampérométrie linéaire consiste à faire varier le potentiel au sein d'une solution et à mesurer l'évolution du courant à une électrode de travail. En présence d'une espèce oxydée (respectivement réduite), lorsque le potentiel des électrons à l'électrode est suffisamment réducteur (respectivement oxydant), ceux-ci vont migrer de l'électrode vers l'espèce (respectivement de l'espèce vers l'électrode) pour l'amener sous sa forme réduite (respectivement oxydée). Une alternative consiste à enregistrer le courant en fonction du temps et à potentiel imposé constant lors de cycle d'irradiation.

Le montage expérimental est un montage potentiostatique classique à trois électrodes. Ce genre de montage permet de faire varier le potentiel appliqué à l'électrode de travail tout en mesurant le courant. Ainsi, lorsque le potentiel devient plus oxydant et dépasse le potentiel standard d'un couple rédox dont la forme réduite est présente en solution, cette forme va s'oxyder en fournissant des électrons à l'électrode de travail. Tous les résultats présentés dans la suite du travail adopteront la convention européenne, qui considère qu'un électron entrant dans l'électrode de travail est compté positivement (convention européenne).

C'est la variation du courant induite par le changement d'exposition lumineuse de l'électrode recouverte de QR qui nous intéresse ici (photocourant). En effet l'irradiation provoque le passage de l'électron vers le niveau de conduction à partir duquel il peut être transféré à la solution puis à l'électrode.

Les résultats présentés ci-dessous sont obtenus avec une lampe au tungstène dont le spectre correspond à celui du Soleil mis à part que les infrarouges sont filtrés par une cuve remplie d'eau. Les QR sont alors déposés sur une surface de graphite pyrolytique.

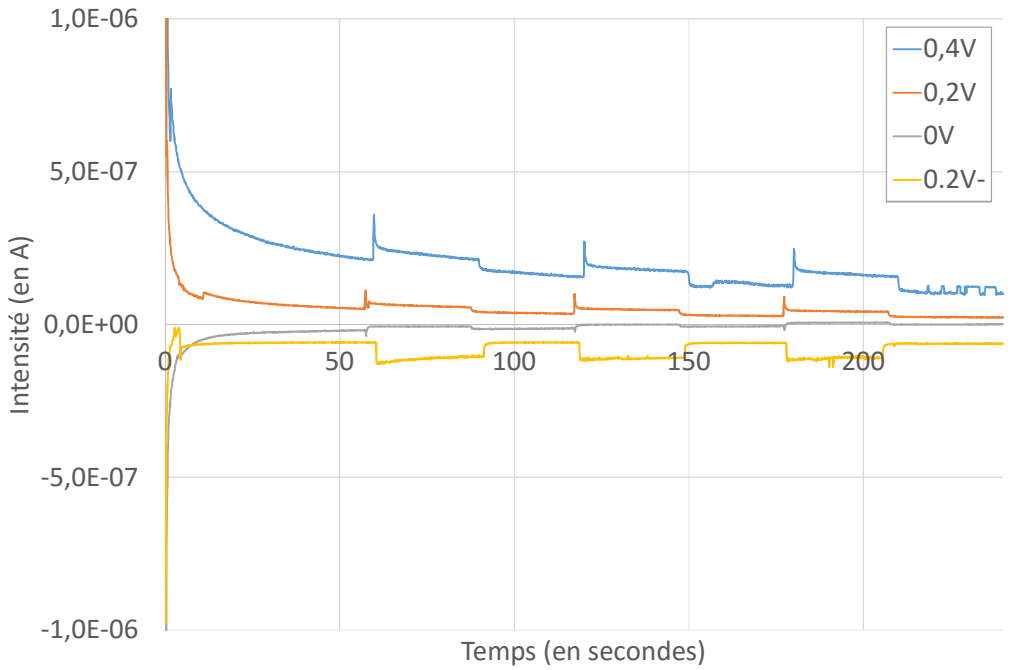


Figure 61 : Evolution du courant au cours du temps pour différents potentiels d'une électrode recouverte de QR CdSe/CdS (72,4nm ; 4,9nm) à peptide courts dans un tampon aqueux HEPES (0,1 M, pH = 9)

Le sens du photocourant, de l'ordre de -150nA pour un potentiel de -0,2V/ENH s'inverse pour un potentiel situé entre -0,2 et 0V/(Ag/AgCl), soit entre 0 et 0,2V/ENH et atteint finalement 45nA à 0,6V/ENH.

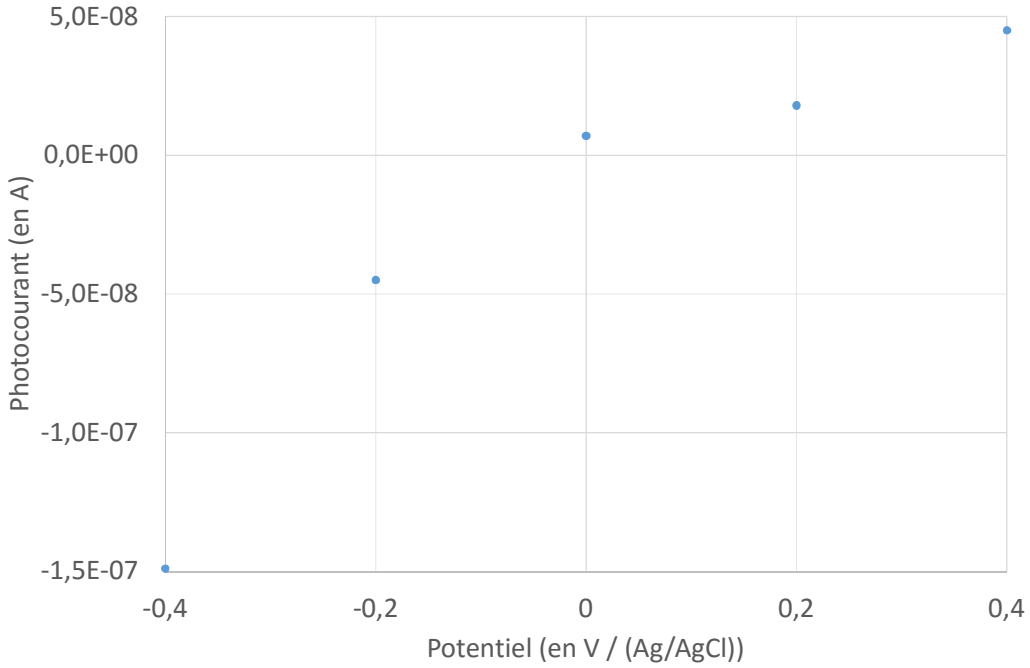


Figure 62 : Les variations du courant dus à l'irradiation mesurées sur la Figure 61 sont reportées ici en fonction du potentiel appliqué à l'électrode (QR CdSe/CdS (72,4nm ; 4,9nm) à peptide courts)

Cela signifie qu'à bas potentiel, l'électrode fournit des électrons vers la solution, donc vers les QR, alors qu'à partir du potentiel de basculement, le transfert s'effectue des QR vers

l'électrode. Le sens du transfert peut être fonction de la position du potentiel de l'électrode par rapport au niveau de Fermi [119].

Dans un premier temps, l'objectif est de déterminer le comportement photoélectrochimique des QR en milieu organique, cela a donc été réalisé dans l'acétonitrile. Une diode électroluminescente présentant un maximum d'émission à 405 nm de 400mW de puissance irradie alors la surface sur laquelle les QR sont déposés. Du fait du bruit électronique généré par la diode, les expériences sont réalisées dans une cage de Faraday, et la lumière est transmise par une fibre optique.

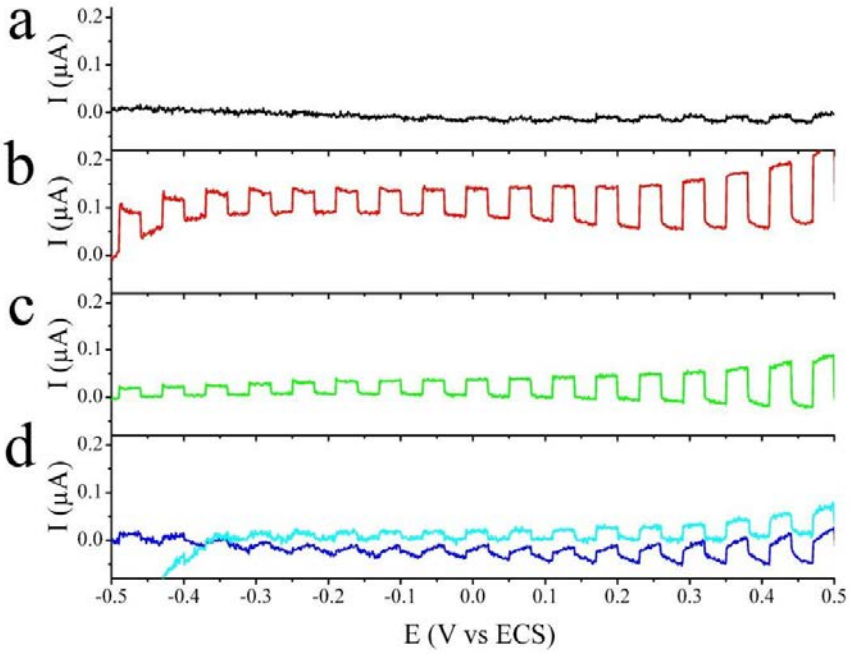


Figure 63 : Voltammétries linéaires à la vitesse de 0,01V.s^{-1} sur une électrode de carbone vitreux recouverte d'un dépôt de QR (a, b, c) ou nue (d) dans une solution de 0,1 M nBu_4NPF_6 dans différents solvants: a. acétonitrile; b. 0,1 M nBu4NPF6 dans un mélange acétonitrile/eau à 99/1 en volume; c. 0,1 M nBu_4NPF_6 dans un mélange acétonitrile/méthanol à 99/1 en volume; d. 0,1 M nBu_4NPF_6 dans un mélange acétonitrile/eau à 99/1 (courbe bleue foncée) ou acétonitrile/méthanol à 99/1 (courbe bleue claire). La lumière est initialement éteinte puis change d'état toutes les 30s (QR CdSe/CdS (72,4nm ; 4,9nm) à peptide courts)

Les électrodes ayant servi aux mesures ont été préparées dans les mêmes conditions de dépôt de QR et possèdent la même surface électro-active constituée d'un disque de graphite pyrolytique de 5mm de diamètre. Dans une solution contenant de l'acétonitrile et un sel de fond permettant de minimiser la migration des espèces électroactives, le signal ne varie pas avec l'exposition à la lumière en dessous de -0,1V/ECS puis au-delà montre des oscillations dont la hauteur est proche de 10nA.

L'ajout d'une autre molécule dans une proportion de 1% volumique, qu'il s'agisse de l'eau ou du méthanol, montre une exaltation des courants lorsque la surface est exposée à la lumière, et ces photocourants passent de 100nA à -0,50V/ECS à 150nA à +0,50V/ECS dans le cas de l'eau et de 20nA à -0,50V/ECS à 100nA à +0,50V/ECS dans le cas du méthanol. Afin de comparer ces données, le courant est transformé en densité de courant en divisant l'intensité mesurée par la surface de l'électrode qui est de 20mm² et en transposant les potentiels par rapport à l'électrode au calomel saturé en potentiel par rapport à l'électrode normale à

hydrogène noté ENH dont le potentiel est de -0,24V/ECS et -0,2V/(Ag/AgCl) (Figure 63). Ainsi l'électrode de travail collecte d'autant plus d'électrons que son potentiel est élevé.

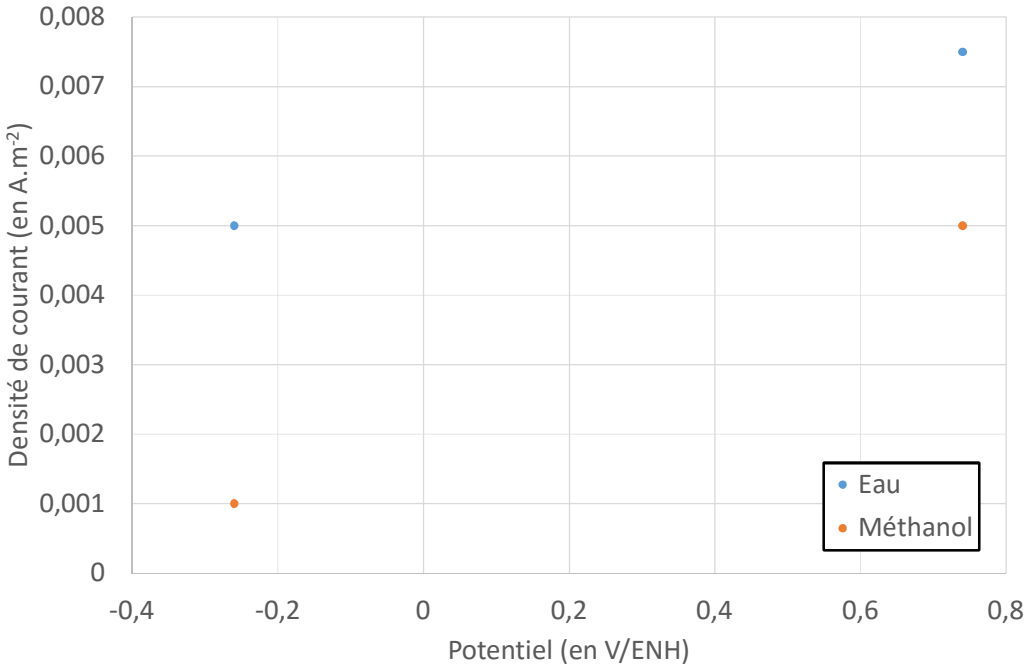


Figure 64 : Evolution de la densité de photocourant en fonction du potentiel imposé à l'électrode dans une solution d'acétonitrile contenant 1% volumique d'eau ou de méthanol (QR CdSe/CdS (72,4nm ; 4,9nm) à peptide courts)

Cette absence d'inversion du sens du photocourant semble s'opposer à l'interprétation de la position entre le niveau de Fermi et le potentiel de l'électrode, ou en tout cas limite cette interprétation au milieu aqueux. La présence de 1% d'eau ne peut rétablir le comportement précédemment observé.

De plus, il apparaît que le balayage en potentiel des électrodes seules sans QR montre aussi un photocourant dans l'acétonitrile, de l'ordre de 5.10^{-4}A.m^{-2} à -0,26V/ESH et de $2,5.10^{-3}$A.m^{-2} à 0,74V/ESH, que l'on soit en présence de méthanol ou d'eau. Cette contribution, bien que plus faible que le photocourant mesuré en présence de QR, n'est pas négligeable. Une interprétation possible consiste à considérer que le rayonnement envoyé sur l'électrode suffit à provoquer le départ d'un électron de celle-ci vers la solution. Il s'agirait donc d'un phénomène de photoémission [120, 121] en phase aqueuse au cours duquel l'électron émis perd progressivement son énergie cinétique avant de retomber vers l'électrode. Cependant le libre parcours moyen d'un électron est court, et au vu de sa vitesse, le phénomène d'émission-recapture doit s'annuler rapidement. Mais en présence de QR, ceux-ci peuvent piéger l'électron photo-émis, entraînant un phénomène d'action-réaction au cours duquel les électrons des QR sont transférés vers la solution par le flux d'électrons provenant de l'électrode et ne retournent donc pas vers celle-ci.

2.2- Photoélectrochimie médiée

Comme on vient de le mentionner, les mesures d'électrochimie directe pose la question de savoir si le substrat est inerte vis à vis de la lumière appliquée. En effet la proximité entre la surface de l'électrode et les QR déposés peut donner lieu à un phénomène de photoémission. Cela se traduit par un mouvement apparent des électrons vers la solution, qui pose le

problème de l'interprétation des résultats en termes de potentiel et d'énergie des charges photoexcitées. Il a donc fallu modifier la façon de sonder le devenir des charges photoexcitées portées par les QR.

De plus, dans l'utilisation envisagée en introduction, les QR ne sont pas en contact avec une surface polarisée. Afin d'approcher cette configuration, en collaboration avec Philippe HAPIOT, Yann LEROUX et Sébastien LHENRY [122] de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (Université de Rennes 1), nous avons analysé le comportement photoélectrochimique des QR par microscopie électrochimique à balayage, par la suite abrégée en SECM pour Scanning ElectroChemical Microscopy. Initialement, cette technique a été choisie pour permettre de comprendre la répartition de l'activité photoélectrochimique des assemblages évoqués dans la première partie.

Dans cette partie, les nanoparticules semi-conductrices ont un germe de CdSe de 2,5 nm de diamètre, avec une coquille de CdS de 70 nm de long et un diamètre de 5 nm. Ils sont de plus recouverts du ligand C_3E_6D afin de maximiser les transferts d'électrons comme il a été observé en électrochimie direct. Dans un solvant organique, par exemple dans l'acétonitrile, cela évite leur redispersion qui pourrait fausser les résultats et ramener à la situation de dépôt sur l'électrode [43, 123].

2.2.1- La microscopie électrochimique à balayage

2.2.1.1- Principe de fonctionnement d'un microscope électrochimique

La microscopie électrochimique à balayage [124] consiste littéralement à regarder à petite échelle le comportement électrochimique d'un échantillon, qu'il s'agisse d'une interface liquide/gaz, liquide/liquide ou liquide/solide comme dans le cas qui nous intéresse ici. Pour cela, plus la surface sondée est petite, plus la résolution spatiale est grande. Le SECM a donc bénéficié du développement des ultramicroélectrodes (UME) qui sondent un volume hémisphérique [125] faible, c'est-à-dire qu'elle oxyde ou réduit les molécules électroactives de ce volume. L'état rédox de ces molécules est modifié, ce qui induit une modification locale de la concentration des différentes formes, donc un phénomène de diffusion entre la zone hémisphérique et la solution. Ainsi, dans les expériences de SECM, la surface à analyser, aussi appelée substrat, est immobilisée au fond de la cellule de mesure et peut éventuellement être polarisée. Une UME est immergée dans une solution électrolytique contenant une espèce rédox appelée « médiateur » et connectée à un montage classique à trois électrodes, l'une de référence pour le contrôle du potentiel appliqué à l'UME et une contre-électrode pour la mesure du courant. Elle est aussi fixée à un système de positionnement et de mouvement dans les trois directions de l'espace et progressivement approchée du substrat. Lorsque la distance entre l'UME et le substrat est de l'ordre de grandeur de la zone de diffusion, celle-ci se retrouve diminuée. Or le courant mesuré à l'UME dépend de la diffusion et des phénomènes de surface qui peuvent se produire sur le substrat, il est donc dépendant de la distance entre l'UME et le substrat, mais aussi des propriétés de conductivité et de la réactivité chimique ou électrochimique de ce dernier.

2.2.1.2- Différentes modalités d'opérations

La microscopie électrochimique offre différents modes opérationnels. Les deux que nous utiliserons dans cette étude diffèrent par la manière dont est utilisée l'ultramicroélectrode (UME).

La première méthode est désignée par un « mode génération/collection ». Il consiste à enregistrer à l'UME le courant nécessaire pour oxyder ou réduire des espèces qui ont été produites par le substrat, il s'agit alors de la configuration dite « *substrat generation/tip collection* » (génération par le substrat et collection par la pointe, l'électrode). Si le substrat est polarisé, il est possible d'utiliser la configuration opposée pour laquelle l'électrode génère des espèces qui sont ramenées dans leur état initial par le substrat, aux bornes duquel on mesure le courant nécessaire pour la contre-réaction (configuration dite « *tip generation/substrat collection* »). La résolution spatiale de ce mode dépend de la diffusion des espèces du substrat vers l'électrode

Dans la deuxième méthode ou mode régénération ou « feedback », l'UME modifie l'état rédox des espèces électroactives en solution, qui diffusent dans le volume situé entre l'UME et le substrat. Lorsqu'elles entrent en contact avec ce dernier et suivant leur potentiel standard et celui de la surface, deux possibilités se présentent. Soit il y a réaction d'oxydoréduction entre les médiateurs et le substrat, dans ce cas-là ils reviennent dans leur état rédox d'origine, et diffusent de nouveau au sein du volume entre l'UME et le substrat. Soit il n'y a pas de réaction d'oxydoréduction entre les médiateurs et le substrat, et il y a alors une accumulation localement dans le volume de solution entre l'UME et la surface, des médiateurs dans leur état rédox modifié et un appauvrissement dans l'état rédox initial (voir schéma 1).

2.2.1.3- Le mode feedback et ses subtilités

Le mode feedback ne nécessite pas la polarisation du substrat. Le courant enregistré à l'UME traduit la cinétique de transformation du médiateur et dépend donc de la réactivité du substrat et de la distance à la surface. Il est alors possible de réaliser différentes analyses.

La première consiste à déterminer la régénération du médiateur par la surface, c'est-à-dire la conductivité de celle-ci. Deux cas limites se présentent. Soit la surface est parfaitement isolante, les médiateurs dans leur état rédox modifié ne sont alors pas régénérés et, lorsque la distance entre l'électrode et la surface diminue, la surface d'échange entre le volume sous l'électrode et le reste de la solution diminue, donc la diffusion des médiateurs est de plus en plus contrainte et le courant diminue. Ce comportement est appelé feedback négatif. Soit la surface est parfaitement conductrice, alors la diffusion des médiateurs reste contrainte lorsque la distance entre l'UME et la surface diminue. Le volume sous l'électrode voit donc une augmentation de la concentration en médiateurs dans l'état rédox modifié. Il se crée alors une pile en concentration [126], dont la résorption se produit par la régénération du médiateur rédox sous l'UME et la contre-réaction ailleurs sur le substrat. Cette régénération du médiateur est limitée par le « temps de vol » de la molécule, c'est-à-dire le temps que met la molécule à parcourir la distance entre le substrat et l'électrode, qui va diminuer avec l'approche de l'UME vers la surface. La régénération va donc en s'accélérant et compense la diffusion contrainte, ce qui provoque une augmentation du courant avec la diminution de la distance entre l'UME et la surface.

La deuxième méthode consiste à balayer la surface. En effet, lorsque la nature du matériau du substrat change, la cinétique de régénération du médiateur varie. Ainsi, en fixant la distance substrat-UME à une valeur permettant leur interaction, il est possible de réaliser une cartographie électrochimique de la surface. C'est ce mode qui est envisagé pour réaliser l'étude des réactivités chimiques des QR au sein d'un assemblage ou sans assemblage sur une surface décorée [27].

Enfin une courbe d'approche peut être décomposée en un ensemble de mesures à des hauteurs différentes en un même point de la surface. Si la mesure du courant s'étale dans le temps, il est alors possible d'appliquer une perturbation au système, comme par exemple des pulses de lumières. Ainsi, il sera possible d'apprécier l'effet de cette perturbation sur la réponse en courant, à condition de nouveau de se situer dans la zone d'interaction entre l'UME et la surface.

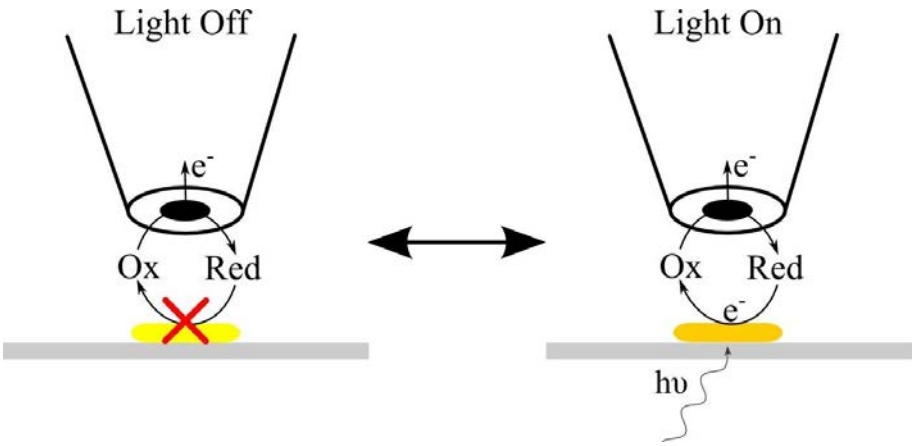


Schéma 1: Illustration du mode "feedback" du SECM sur un dépôt de QR. La boucle de régénération du médiateur n'est attendue que si les QR sont irradiés.

2.2.2- Résultats

La Figure 65 illustre les résultats bruts obtenus lors des analyses d'une surface de QR sur le verre avec pour médiateur le ferrocène. Dans ces conditions, l'UME est à une distance de la surface de 5µm. Le potentiel appliqué à l'UME est tel qu'une molécule de médiateur est oxydée à l'électrode, c'est-à-dire qu'il est situé à un potentiel supérieur de 0,1V environ au potentiel standard du couple ferrocène/ferrocènium. On constate alors que sans irradiation, le courant mesuré reste nul et ne varie pas au cours du temps. Au contraire, lorsque les QR sont irradiés, le courant augmente rapidement (en 1 à 2 secondes), atteint un pic puis subit une décroissance exponentielle jusqu'à atteindre une asymptote 30s après le pic. La lumière est alors éteinte, et le courant chute alors pendant 2 secondes, revenant à un courant nul jusqu'au nouvel allumage de la lumière.

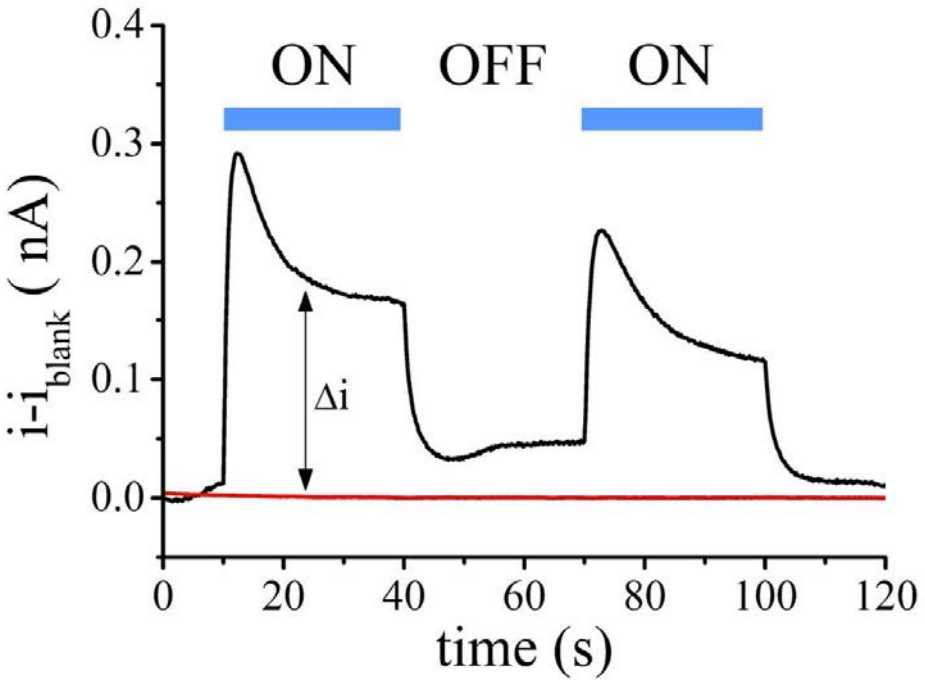


Figure 65: Chronoampérométrie réalisée avec une microélectrode d'or sur une surface de verre recouverte de QR CdSe/CdS (72,4nm ; 4,9nm) sans (en rouge) et avec irradiation (en noir) dans une solution d'un mélange acétonitrile/méthanol à 99/1 contenant 1mM de ferrocène (E°=0,40V/ECS) et 0,1M de nBu_4PF_6.

Un courant n'est mesuré à l'électrode qu'au moment où les QR sont irradiés. Il y a donc un mouvement de charges photo-induit. Or les médiateurs n'absorbent pas aux longueurs d'onde émise par la lampe. Le photocourant est donc induit par les QR. Le mécanisme que nous proposons, en se basant sur le mode feedback de la microscopie électrochimique, se décompose en 4 étapes.

La première consiste en la diffusion des médiateurs oxydés vers la surface de quantum rods. Les molécules interagissent alors avec les QR dans la seconde étape. En l'absence d'irradiation, les QR ne transfèrent pas de charges au médiateur, celui-ci reste alors dans l'état oxydé. Si les QR sont irradiés, les charges photoexcitées peuvent être transférées vers les molécules en solution. Suivant les propriétés des quantum rods, différents phénomènes vont pouvoir se produire. Le premier cas de figure considère que les niveaux énergétiques des QR autorisent le transfert des trous mais pas des électrons. Alors les molécules de médiateurs à proximité de la surface sont oxydées, entrant alors en compétition avec l'oxydation par l'électrode. Le deuxième cas de figure considère que les niveaux énergétiques des QR autorisent le transfert des trous et des électrons. Alors les molécules de médiateurs à proximité de la surface ne subissent pas de changement et restent dans l'état oxydé. Cette situation est identique au cas où il n'y a aucun transfert de charges entre les QR et le médiateur. Le troisième cas de figure considère que les niveaux énergétiques des QR autorisent le transfert des électrons mais pas des trous. Alors les molécules de médiateurs sont réduites et reprennent l'état d'oxydation initial. Après cette interaction, la troisième étape est donc une étape de diffusion de la surface vers l'électrode. A cette électrode se déroule ensuite la quatrième étape, l'interaction avec la surface de l'électrode.

Si le médiateur est toujours dans son état oxydé, il s'accumule dans le volume sous l'électrode, dont le potentiel n'est pas suffisamment oxydant pour amener le ferrocène vers

un état doublement oxydé. Le courant est alors nul. A l'opposé, si le médiateur est de nouveau dans son état initial, l'électrode peut de nouveau l'oxyder en lui arrachant un électron, ce qui du fait du choix de la convention européenne se traduit par un courant positif. Il se forme alors une boucle de régénération.

Comme l'explicite la proposition d'interprétation que nous faisons, le sens du transfert de charge va être dépendant de la position des niveaux de valence et de conduction des QR, mais aussi de la LUMO et de l'HOMO du médiateur. Afin de connaître les potentiels auxquels se produisent les différentes transitions, nous avons tiré profit de la variation de potentiel standard du ferrocène en fonction des substituants des cycles pentadiényl.

2.2.2.1- Choix du médiateur

Les médiateurs utilisés sont présentés sur la Figure 66. Ils ont été mis en œuvre dans les mêmes conditions que celles décrites pour le ferrocène précédemment, c'est-à-dire une distance de 5 µm entre la surface recouverte de QR et l'UME où le potentiel appliqué est supérieur de 0,1V au potentiel standard du médiateur qui y est donc oxydé.

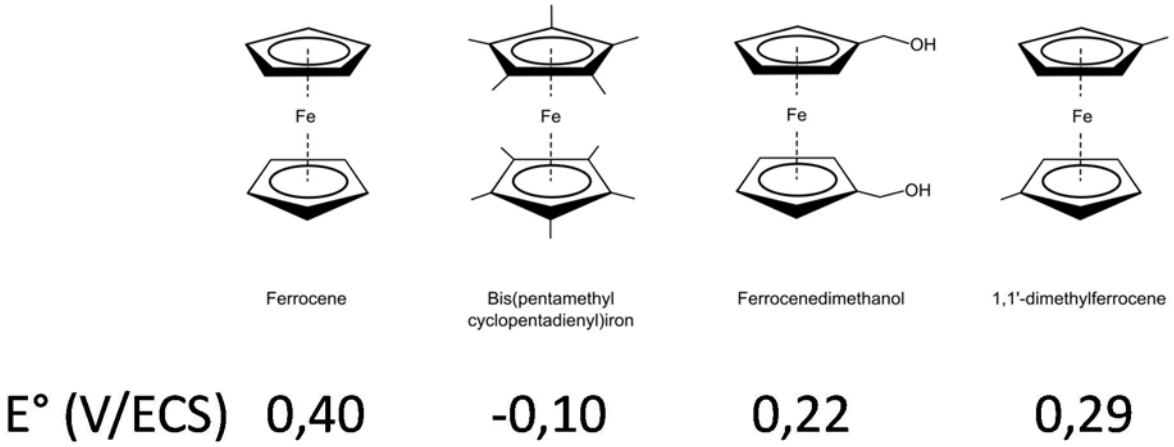


Figure 66 : Médiateurs rédox utilisés dans la présente étude et leurs potentiels standards

Le paramètre mesuré est l'écart entre l'intensité mesurée sans irradiation et celle mesurée avec irradiation, comme l'illustre la Figure 65. La Figure 67 rapporte donc l'évolution du photocourant en fonction du potentiel standard des couples de médiateurs.

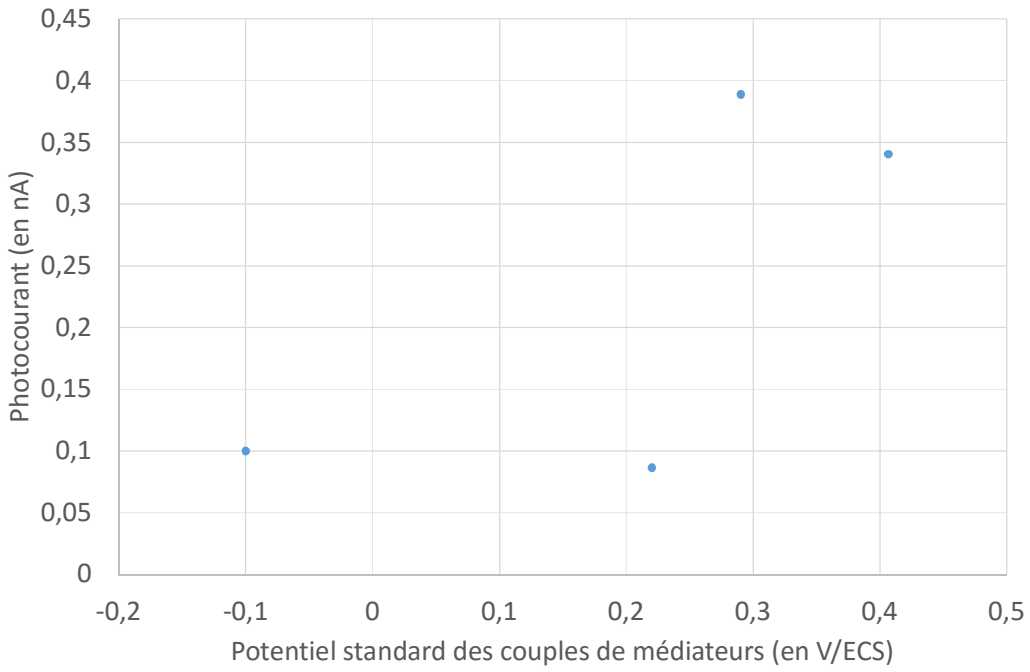


Figure 67: Evolution du Δi en fonction du potentiel standard des 4 médiateurs de la famille du ferrocène que sont le ferrocène, le diméthylferrocène, le ferrocènediméthanol et le décaméthylferrocène. Les solutions contiennent 1mM de médiateur et 0,1 M nBu4NPF6 dans l'acétonitrile, dégazés préalablement à la mesure.

Le photocourant est à une même valeur de 0,1 nA pour le décaméthylferrocène et le ferrocènediméthanol, puis il augmente à 0,39 nA pour le diméthylferrocène et 0,34 nA pour le ferrocène. Le photocourant est toujours positif, ce qui signifie que les médiateurs sont toujours réduits lorsqu'ils interagissent avec la surface. De plus, le photocourant augmente avec le potentiel standard du médiateur, donc avec sa force d'oxydation. Les QR eux-mêmes peuvent être décrits par un potentiel standard [43]. Or comme le montre la relation classique $\Delta_r G = -nF\Delta E$, la spontanéité de la réaction sera d'autant plus grande que la différence de potentiel entre les espèces en réaction sera importante. Cette relation ne concerne que l'aspect thermodynamique et bien qu'elle puisse donner un sens d'évolution de l'intensité du photocourant, elle ne peut traduire l'aspect cinétique qui sera modifié par les coefficients de diffusion des espèces.

Cette première étape a clairement montré qu'il n'y a un transfert d'électrons des QR vers les médiateurs en solution que lorsque les QR sont irradiés.

Jusqu'à maintenant, les médiateurs ont été oxydés à l'électrode et l'interaction à la surface se faisait donc entre une espèce neutre et une espèce oxydée. Or le potentiel de deuxième oxydation des dérivés du ferrocène est encore supérieur au potentiel de première oxydation, donc cela peut expliquer que le transfert de charge soit toujours un transfert d'électrons des QR vers les médiateurs. Afin d'explorer le transfert de trous (ou, ce qui revient au même, le transfert d'électron du médiateur vers les QR), les médiateurs sont maintenant réduits à l'électrode. Pour cela, nous avons utilisé la tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), un médiateur dont le potentiel standard de la réaction TCNQ/TCNQ$^-$ est de +0,27V/ECS, et la para-benzoquinone (p-BQ), un médiateur dont le potentiel standard de la réaction p-BQ/p-BQ$^-$ est de -0,38V/ECS. Les résultats obtenus pour la p-BQ ne sont pas montrés ici mais sont similaires à ceux observé pour TCNQ, montré sur la Figure 68.

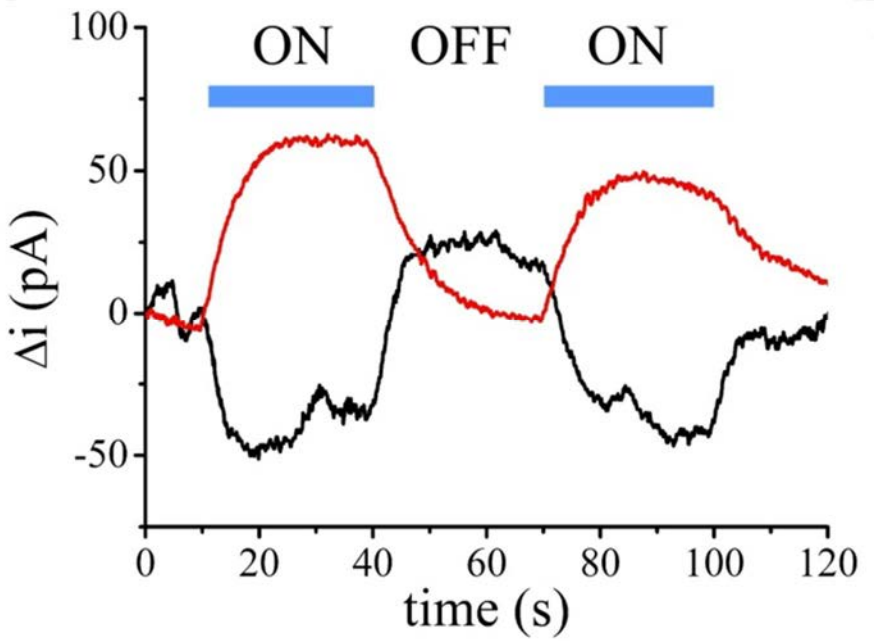


Figure 68 : Chronoampérométrie à une distance de 5 µM d'un dépôt de QR CdSe/CdS (72,4nm ; 4,9nm) sur une lame de verre. La lumière, initialement éteinte, est ensuite allumé 30s puis éteinte 30s. Les solutions sont composées de 1 mM TCNQ (E°=0,27V/ECS) + 0.1 M nBu_4NPF_6 dans l'acétonitrile dégazé. La courbe noire correspond à la réduction de TCNQ par l'UME alors que la courbe rouge correspond à l'oxydation de $TCNQ^-$ par l'UME

Pour la Figure 68, le photocourant diminue lorsque les QR entrent en interaction avec des médiateurs réduits $TCNQ^-$ (courbe noire). Au contraire il augmente si les QR entrent en interaction avec des molécules de TCNQ (courbe rouge). Le photocourant est cependant toujours égal en valeur absolue à 50 pA.

Ainsi en ce qui concerne TCNQ, nous avons interprété le photocourant négatif lors de l'interaction des QR avec $TCNQ^-$ comme une compétition entre la réduction de TCNQ par l'UME et par les QR. Chacun consomme une partie de TCNQ, donc l'électrode réduit moins de TCNQ en $TCNQ^-$ que si elle était seule, le transfert d'électron est moins important et donc le photocourant est négatif. Au contraire, lorsque les QR interagissent avec TCNQ, le photocourant augmente du fait d'un transfert d'électrons des QR vers TCNQ.

Figure 69 : Schéma de comportement de la compétition pour la réduction de TCNQ, à gauche sans irradiation et à droite avec irradiation

Cette hypothèse est appuyée par le fait que la valeur absolue des deux photocourants est identique, ce qui est concordant puisque les deux méthodes ne consistent qu'à regarder le même phénomène, la réduction de TCNQ en $TCNQ^-$ par les QR, de deux façons différentes.

Ces différents cas sont tous interprétés comme un transfert d'électrons des QR vers les médiateurs, quel que soit leur potentiel. Aucun transfert de trous des QR vers les médiateurs n'a été observé. Cela nous a donc amené à nous interroger sur le devenir de ces trous.

2.2.2.2- Variation de la concentration du médiateur

Dans le fonctionnement classique du SECM, lorsque la surface est parfaitement conductrice, les charges qui ont été transférées du médiateur vers la surface sont conduites jusqu'à une autre partie de la surface où la charge sera de nouveau transférée à une molécule de médiateur en solution. Dans ce cas-là, le courant mesuré à l'électrode dépend de la quantité de médiateur sous l'électrode, donc de la concentration en médiateur dans la solution.

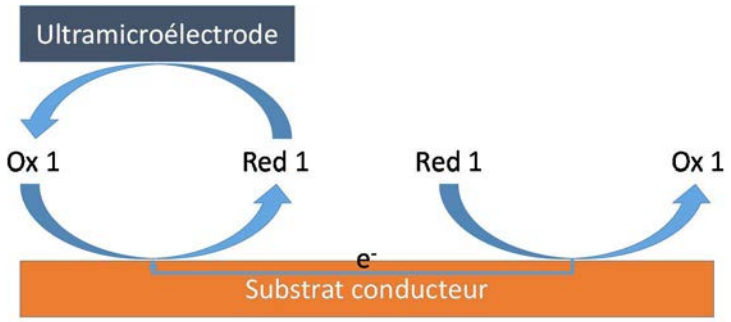


Figure 70 : Schéma de principe du fonctionnement classique d'un SECM en mode feedback

Plus exactement, le courant mesuré à l'électrode augmente lorsque la concentration augmente. La variation de l'intensité sous irradiation mesurée en fonction de la concentration en médiateur est donc une indication quant au mécanisme de transfert de charge [127-129].

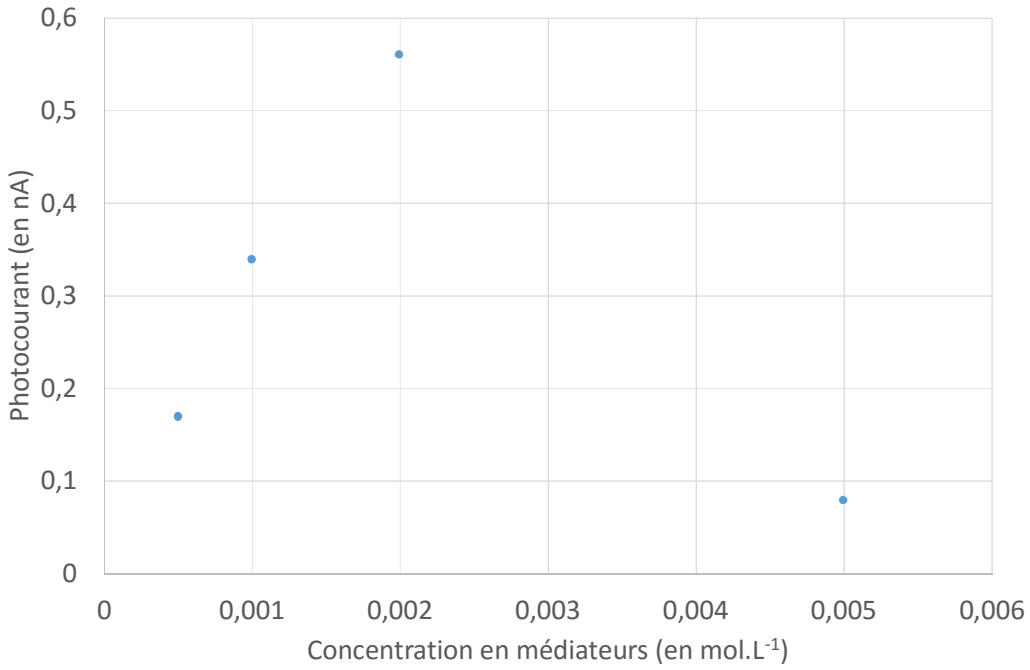


Figure 71: Evolution de Δi en fonction de la concentration en ferrocène. Les solutions sont composées de ferrocène + 0.1 M nBu4NPF6 dans l'acétonitrile dégazé.

Dans le cas présent (voir Figure 71), le photocourant augmente jusqu'à une concentration de 0,002 mol.L^{-1}, puis décroît jusqu'à 0,08 nA pour une concentration de 0,005 mol.L^{-1}. Ce comportement a été interprété comme un transfert de charges inter-QR trop lent pour équilibrer la cinétique de transfert de charge au médiateur [130]. La compensation de charges ne peut donc provenir de ce phénomène.

2.2.2.3- Rôle du donneur d'électron sacrificiel

Les trous peuvent être compensés par la présence d'une molécule donneuse d'électrons sacrificielle. Pour cela, nous avons ajouté 1% volumique de méthanol [43] avant de mesurer le photocourant (Figure 72).

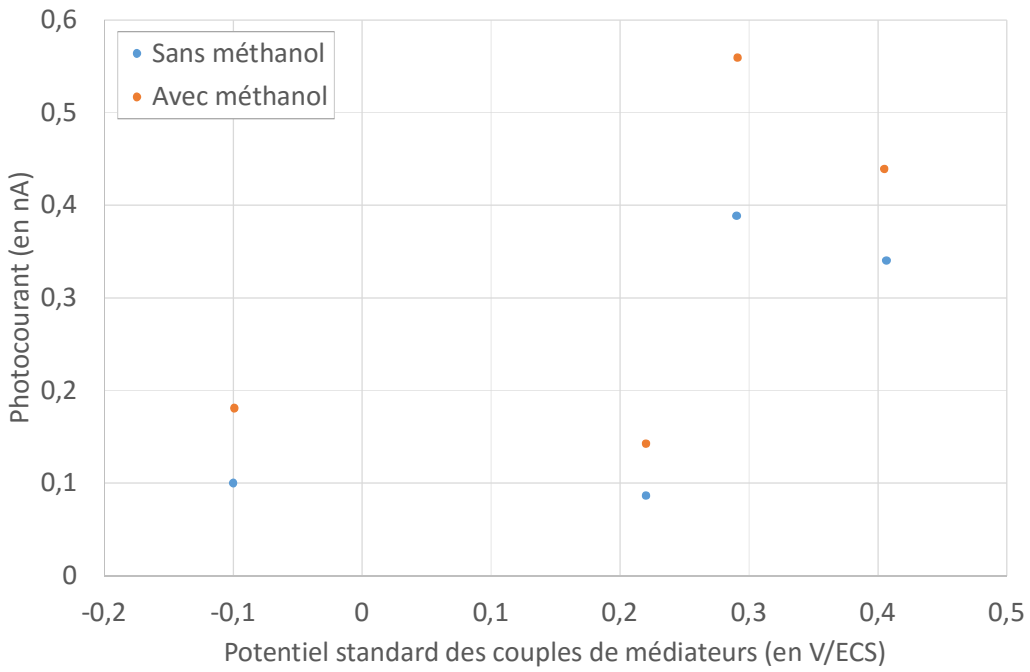


Figure 72 : Evolution du Δi en fonction du potentiel standard des 4 médiateurs de la famille du ferrocène que sont le ferrocène, le diméthylferrocène, le ferrocènediméthanol et le décaméthylferrocène. Les solutions contiennent 1mM de médiateur et 0,1 M nBu_4NPF_6 dans l'acétonitrile (points bleus) ou dans un mélange acétonitrile/méthanol à 99/1 en volume (points orange) dégazés préalablement à la mesure (QR CdSe/CdS (72,4nm ; 4,9nm) à peptide courts)

En présence de méthanol, le photocourant augmente de 0,019 nA pour le diméthylferrocène et jusqu'à 0,56 nA pour le décaméthylferrocène. Ainsi la présence d'un donneur d'électron sacrificiel augmente le photocourant. Cependant, les solvants étant anhydres et propres, le fait que l'on observe un photocourant sans méthanol permet de dire que le donneur d'électrons sacrificiel n'est pas indispensable [127].

2.2.2.4- Photodégradation

La dernière hypothèse consiste à envisager la dégradation interne des QR, c'est-à-dire la réaction suivante :

$$CdS + 2h^{+*}{}_{BV} \rightarrow Cd^{2+} + S \qquad \text{Eq. (7)}$$

Le trou restant confiné, romprait les liaisons entre cadmium et soufre en produisant des dications cadmium et du soufre élémentaire [131, 132]. Pour cela, un échantillon a été suivi

sous irradiation pendant un temps de 200 secondes afin de vérifier la stabilité temporelle du signal (Figure 73).

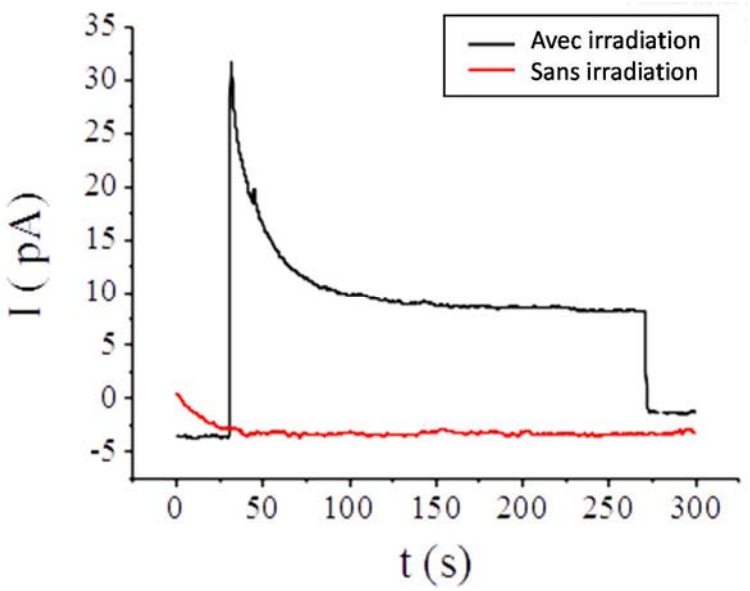


Figure 73 : Evolution du courant en fonction du temps avec et sans irradiation (E°=0,40V/ECS) (QR CdSe/CdS (72,4nm ; 4,9nm) à peptide courts)

Le photocourant s'établit en un temps court après le début de l'irradiation. Il présente un pic, suivi d'une décroissance, puis d'une partie asymptotique horizontale. Ainsi sur 200 secondes d'irradiation, le signal devient constant et n'est pas détérioré, le phénomène de photodégradation ne serait alors pas visible en photoélectrochimie. Il a en effet été mis en évidence dans les réactions de réduction (voir à ce propos la partie 3.2.2).

2.3- Comparaison

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus par chacune des deux méthodologies.

Premièrement, l'électrochimie médiée montrent que les QR ne se comportent en donneurs d'électrons, qu'ils soient en présence ou non d'un donneur d'électron sacrificiel. Elle ne permet pas d'observer une inversion du sens du photocourant. Les QR en électrochimie directe révèlent un comportement dépendant de la présence ou non d'eau. En présence d'eau en effet, il existe une inversion du sens du courant. Or la réduction du proton en dihydrogène à un pH de 7 survient pour un potentiel formel de -0,42V/ESH. Il ne peut donc s'agir de la réduction de l'eau, à moins que la présence des QR apporte une énergie supplémentaire aux charges. Les informations apportées ne sont donc pas de même nature et vont dépendre de l'application visée. Dans le cas d'un système autonome, c'est-à-dire ne faisant pas appel à un circuit extérieur, le SECM est un outil nouveau et permettant de s'affranchir de contribution parasite.

Conclusion

L'exploration des potentiels des QR a été abordée suivant deux axes, tous deux faisant appel à l'électrochimie. Le premier, consistant à mettre en contact les QR avec une surface dont la polarisation varie au cours du temps indique un potentiel d'inversion du sens du photocourant proche de 0V/ESH en solution aqueuse qui ne se retrouve pas en solution organique. L'eau jouerait ainsi le rôle de donneur d'électrons sacrificiel.

Le second indique, par une méthode d'électrochimie médiée, que les QR n'agissent majoritairement qu'en tant que donneur d'électrons. Ce résultat est cohérent avec les études de structures électroniques montrant un confinement des trous dans la partie CdSe des particules [133]. De plus le caractère donneur d'électron du méthanol permettrait de compenser les charges transmises aux médiateurs, et ainsi d'avoir une cinétique de réduction supérieure. Le mécanisme serait donc de type action-réaction, mais à courte portée puisque la conduction inter-QR est faible.

Enfin la cartographie de la réactivité photoélectrochimique d'un assemblage de QR n'a pu être réalisée du fait de la hauteur des structures. En effet, elles sont environ deux fois plus hautes que le diamètre de l'UME, alors qu'un effet de l'irradiation n'est visible qu'à une distance égale au diamètre de l'UME. Ce problème expérimental n'a pas été abordé.

3- Réduction d'espèces chimiques en solution

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que les QR sous irradiation ont tendance à transférer leurs électrons vers des molécules en solution. Cette propriété de photoréduction apparaît pour des molécules dont le potentiel descend jusqu'à -0,38V/ECS. Dans ce chapitre, nous étudions la cinétique de cette photoréduction en solution aqueuse et les paramètres qui peuvent permettre de la moduler. Cette capacité des QR est ensuite mise à profit pour les fonctionnaliser chimiquement en contrôlant spatialement la position du greffage d'abord avec des ligands organiques puis avec un nucleus d'or. Cette question du greffage chimique non homogène sur des nanobâtonnets, abordée dans la littérature [134-137], constitue un verrou important à l'élaboration de matériaux assemblés de façon dirigée. Dans ces conditions, les QR sont considérés comme photosensibilisateurs et catalyseurs potentiellement utilisables ensuite pour des molécules ou enzymes d'intérêt.

3.1- Cinétique de la photoréduction d'un colorant modèle : la résazurine

Nous présentons d'abord l'étude de la cinétique de la photoréduction d'une sonde fluorescente « rédox » en fonction du rapport d'aspect des QR et de la nature chimique des ligands de surface qui les stabilisent en solution aqueuse.

3.1.1- La résazurine comme sonde rédox

La résazurine [138] est une molécule qui peut être réduite irréversiblement en résorufine par réduction du nitroxyde présent (Figure 74), cette dernière pouvant elle-même être réduite, de façon réversible, en dihydrorésorufine, comme le montre la disparition de la vague à -480mV par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) sur le voltampérogramme de la Figure 75.

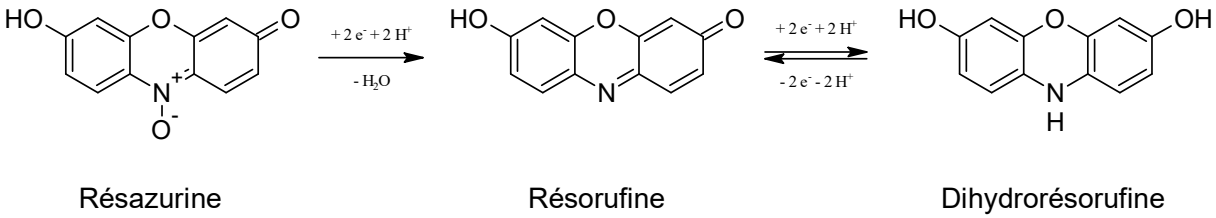


Figure 74 : Réactions d'oxydoréduction de la résazurine. Dans le cas de cette étude, il s'agit du sel sodique (Adapté de [138])

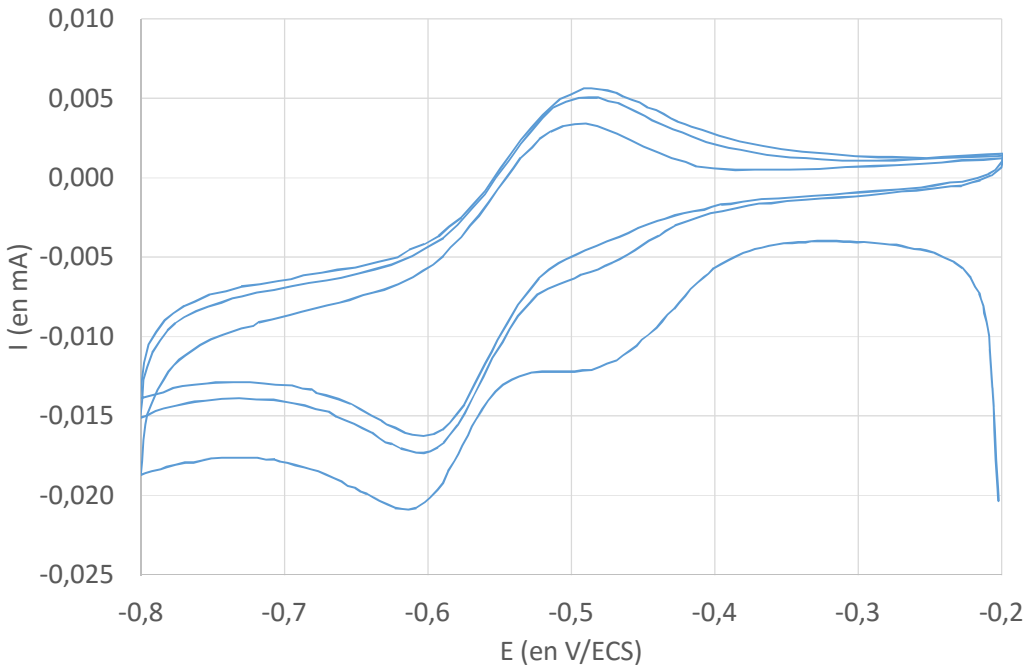


Figure 75 : Voltampérogramme cyclique de la résazurine (vitesse de balayage : 10mV.s^{-1})

L'intérêt majeur de la résazurine concerne les variations de ses propriétés optiques en fonction des réactions d'oxydoréduction dans lesquelles elle est impliquée. La résazurine et la résorufine absorbent toutes les deux fortement dans le visible avec respectivement un maximum d'absorption à 600nm et à 570nm. La séparation des pics d'absorption permet de suivre la réaction de réduction par spectroscopie UV-Visible. De façon intéressante, la résorufine, produit par réduction de la résazurine, est fluorescente avec un maximum d'émission à 580 nm [139]. La fluorescence peut permettre de suivre l'apparition de la résorufine. En outre, cette dernière espèce peut elle-même être réduite en dihydrorésorufine, espèce non-fluorescente. Il est donc possible de suivre la cinétique de la photoréduction de la résazurine par spectroscopie UV en suivant la disparation de la bande d'absorption à 600 nm. Il faut noter cependant que les coefficients d'extinction molaire des deux espèces (résazurine et résorufine) varient avec le pH et les deux pics d'absorption sont difficiles à décorréler en présence des nanoparticules qui ajoutent une contribution de diffusion de la lumière non négligeable au spectre d'absorption du mélange. Aussi, il n'est pas aisé d'extraire les différentes concentrations des espèces au fur et à mesure du dosage [140].

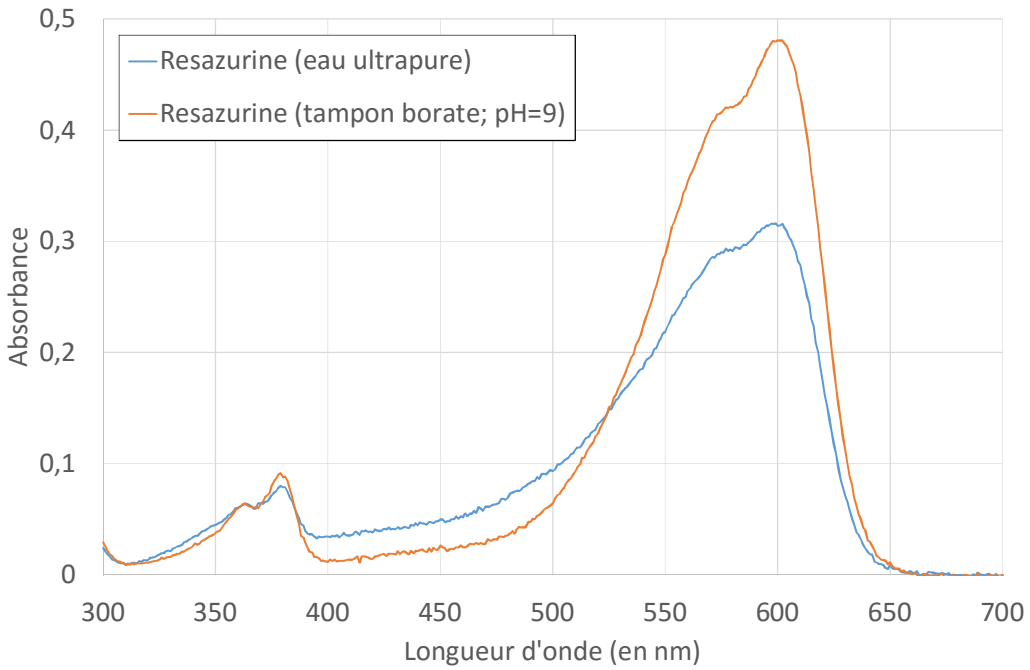


Figure 76 : Dépendance du spectre de la résazurine au pH et à la présence d'un tampon

Pour suivre la cinétique de la réaction, nous avons suivi l'évolution des spectres d'absorption et de fluorescence du mélange (QR et résazurine) sous irradiation et collecté les intensités au maximum d'absorption de la résazurine en fonction du temps d'irradiation. Comme la résazurine commerciale utilisée n'a pas été purifiée au préalable (et peut donc contenir une partie de résorufine), nous avons d'abord vérifié qu'elle ne montre pas de dégradation sensible sous irradiation à 405nm en solution comme l'illustre la Figure 77. Par la suite, les tests de photoréduction de la résazurine sont effectués par irradiation à cette longueur d'onde en présence des quantum rods.

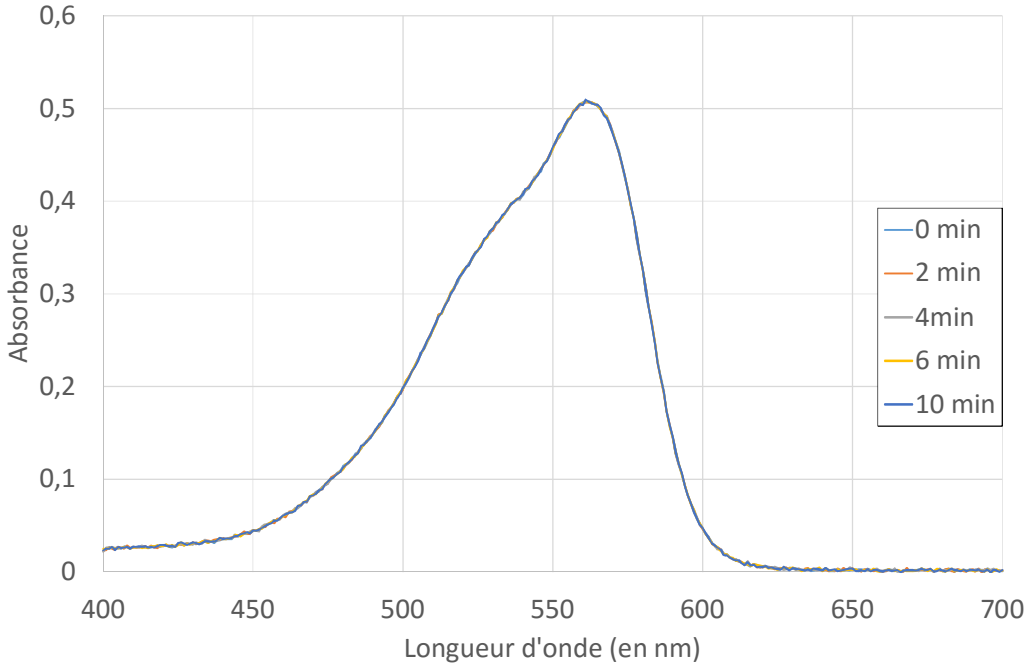


Figure 77 : Suivi temporel de l'absorption de la lumière par la résazurine seule soumise à une irradiation à 405nm

Sous irradiation, cette fois en présence de QR donc la concentration est fixée, l'absorption à 600nm diminue fortement (pic caractéristique de la résazurine), en parallèle d'une augmentation du pic à 570nm (pic de la résorufine) (Figure 78). De plus, toutes les courbes sont quasiment concourantes au point isobestique d'abscisse 575nm. Cette dernière observation est indicative d'un équilibre entre les deux espèces.

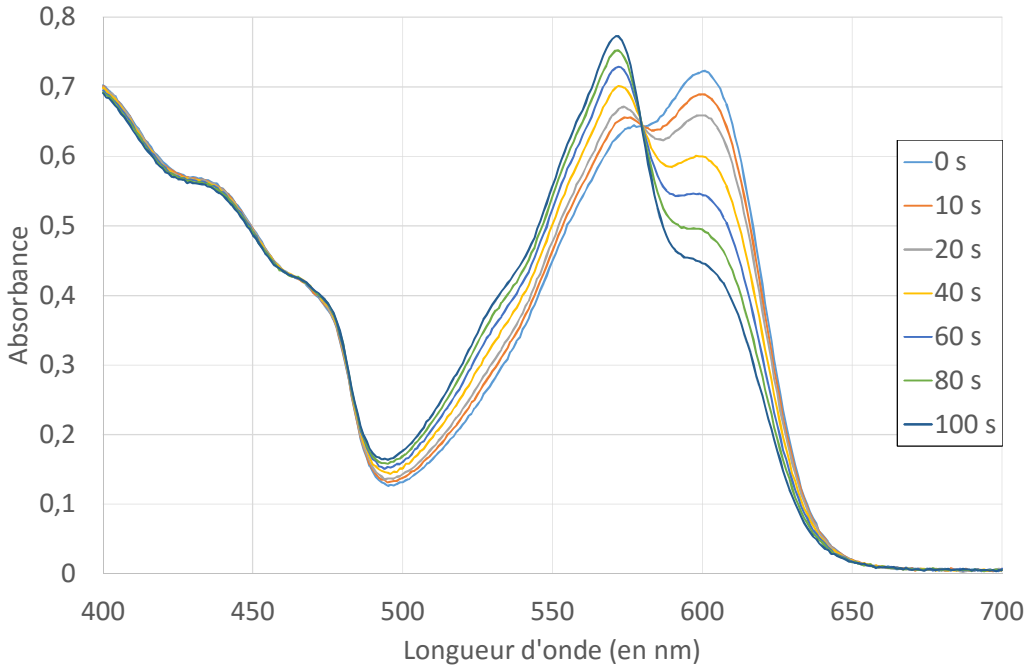


Figure 78 : Suivi temporel de l'absorption de la lumière par la résazurine en présence de QR CdSe/CdS de 135,4*4,4 nm sous irradiation

Dans le cas du contrôle sans irradiation, on vérifie qu'aucune modification du spectre et de l'intensité de l'absorbance du mélange (résazurine/ QR) n'est observée pendant une durée supérieure à 10 minutes (Figure 79). Cette expérience montre clairement que la résazurine est réduite en résorufine de façon quasi-quantitative sous irradiation en présence des QR. Nous pouvons donc utiliser cette sonde pour définir les paramètres clés de la photoréduction induite par les QR.

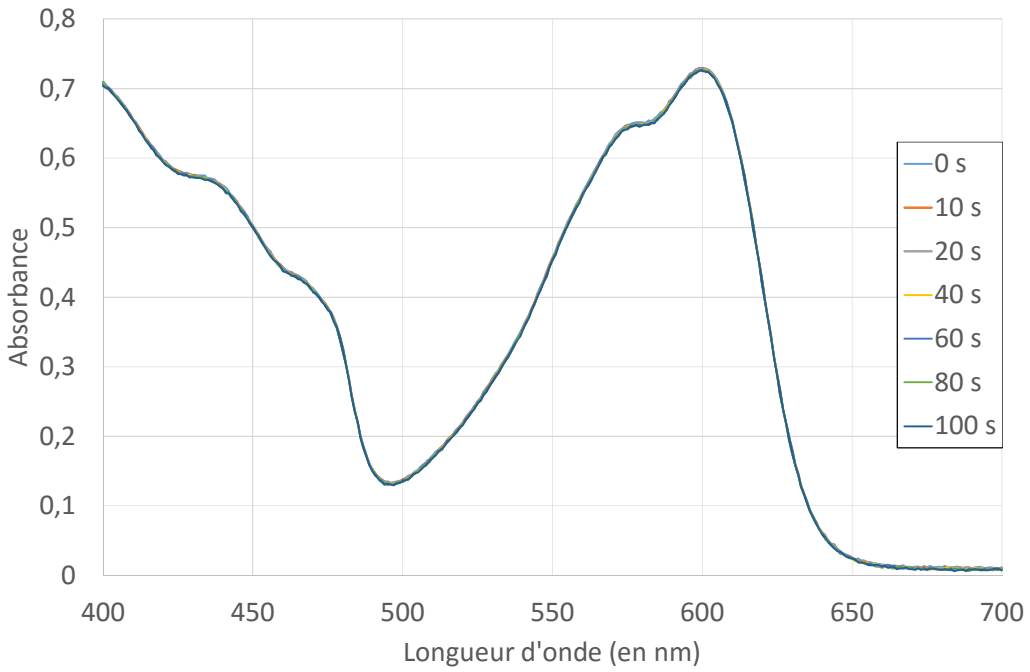


Figure 79 : Suivi temporel de l'absorption de la lumière par la résazurine en présence de QR CdSe/CdS de 135,4*4,4 nm sans irradiation

Pour des temps d'irradiation plus longs (supérieurs ou égal à 120s), une diminution du pic des quantum rods est observée. Elle est attribuée à une photodégradation des QR liée à la photo-oxydation directe de la coquille de CdS. Aucun donneur d'électron susceptible de piéger les trous photogénérés n'est présent dans la solution, ce qui pourrait expliquer cette photodégradation qui apparaît et devient significative après 120s. Elle n'a pas d'effet sur les résultats car les mesures sont réalisées au maximum sur les 50 premières secondes.

Par ailleurs la même expérience réalisée dans un tampon borate à pH 9, montre seulement une diminution de l'absorbance de la résazurine et aucune apparition d'un second pic à 570 nm attestant la formation de résorufine (Figure 80). Ce dernier résultat illustre la sensibilité de l'absorbance de la résazurine en fonction du pH décrite précédemment dans la littérature [141], qui montre clairement une diminution de l'absorbance de la résazurine lorsque le pH diminue, en plus d'une dégradation sous irradiation en présence d'amine. Par la suite, nous avons donc choisi de travailler dans l'eau pure sans tampon ni triéthanolamine.

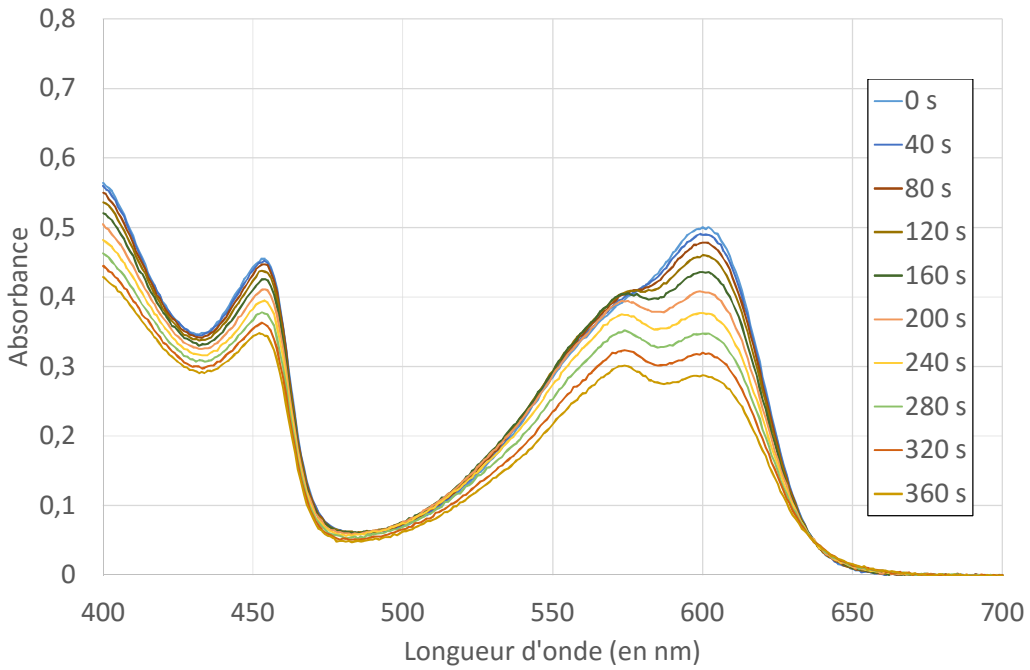


Figure 80 : Evolution du spectre d'une solution de résazurine à 20µM dans un tampon borate à pH 9,0

3.1.2- Influence du rapport d'aspect

Grâce à la résazurine, nous sommes en mesure de sonder l'effet du rapport d'aspect des QR sur la cinétique de la réaction de photoréduction à la surface des QR. L'idée est d'optimiser la morphologie des QR qui jouent le rôle de catalyseur. Nous avons choisi de réaliser la même expérience de photoréduction de la résazurine avec des suspensions de QR de différents rapports d'aspect mais en conservant la surface de nanoparticule constante pour pouvoir comparer les cinétiques de réaction. Les phénomènes catalytiques sont en effet dépendants de la surface développée par le catalyseur. La surface totale disponible d'une suspension colloïdale de QR est calculée à partir des dimensions moyennes des particules (mesurées par microscopie électronique par transmission) (Annexe 1) et de la concentration molaire des QR mesurée par spectroscopie UV-Visible. La « concentration surfacique » choisie, 10^{19} nm².L^{-1}, permet une mesure par spectroscopie d'absorption UV-Visible avec suffisamment de sensibilité.

L'absorbance des différentes suspensions de QR contenant la résazurine est de l'ordre de 0,70 ± 0,01 à 600 nm. Si on suppose raisonnablement que l'aire moléculaire/ligand greffé est constante sur la surface de CdS quel que soit le rapport d'aspect, la surface totale des nanoparticules étant constante, cela signifie que la concentration moyenne de ligands par suspension colloïdale est identique ainsi que le nombre de sites « chargeables » (carboxylates terminaux en fonction du pH) par unité de surface de QR. L'évolution temporelle caractéristique de l'absorbance à 600 nm (pic de la résazurine) au cours de l'irradiation est présentée sur la Figure 81. Elle donne indirectement la vitesse de disparition de la résazurine par photoréduction, la valeur absolue de la pente à l'origine donne la cinétique de réduction. A partir des différentes courbes obtenues pour chaque suspension colloïdale de rapport d'aspect fixé, il est possible d'en déduire l'évolution de la vitesse initiale de la réaction en fonction du rapport d'aspect (Figure 82).

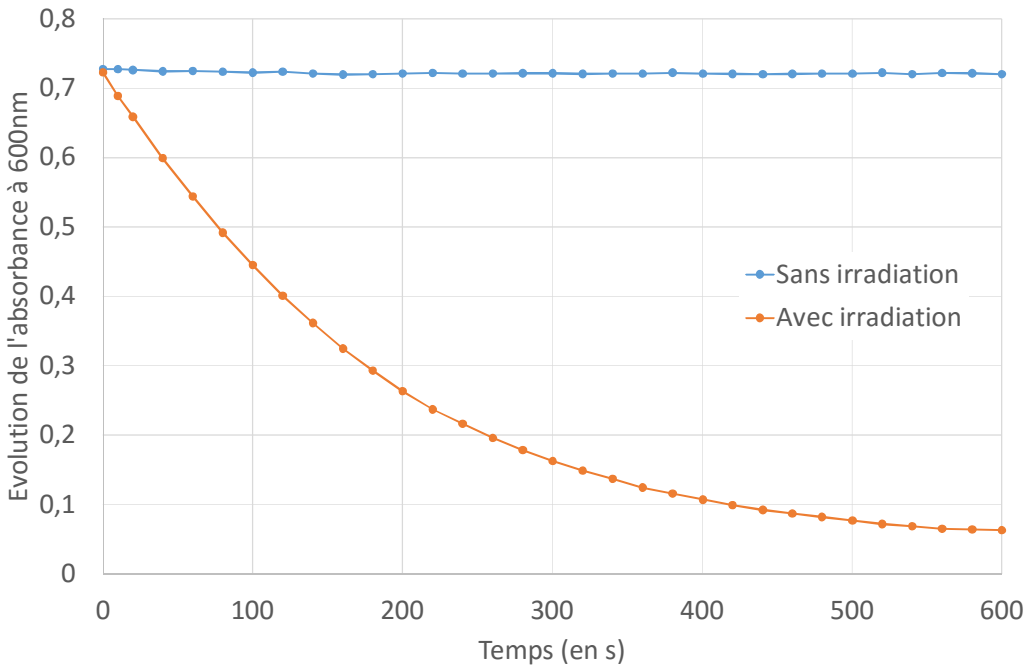


Figure 81 : Evolution typique de l'absorbance de la résazurine à 600nm en fonction du temps en présence de QR CdSe/CdS (134,4nm ; 4,4nm)

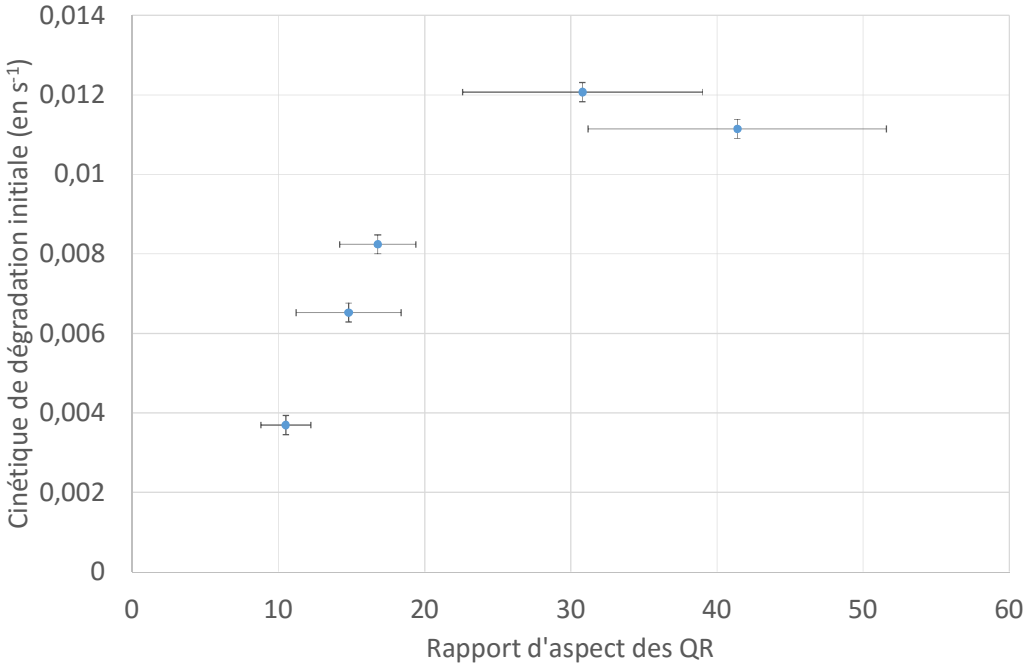


Figure 82 : Cinétique de réduction initiale en fonction du rapport d'aspect de QR CdSe/CdS (correspondant à l'opposé de la valeur de la pente à l'origine du suivi présenté en Figure 81)

La capacité des QR à réduire la résazurine est d'autant plus grande que le rapport d'aspect augmente jusqu'à atteindre un maximum pour un rapport d'aspect de 31, puis il tend à diminuer pour des particules dont la longueur moyenne est de 135 nm et le diamètre moyen de 4,8 nm. L'augmentation de la vitesse de réduction avec le rapport d'aspect est en accord avec une durée de vie plus longue des états excitoniques formés par irradiation lorsque le rapport d'aspect augmente. Cet effet est limité par l'accumulation de défauts cristallins lorsque les dimensions augmentent trop (comme dans le cas d'un rapport d'aspect de 31) où de nombreux nanobâtonnets finissent par des embranchements.

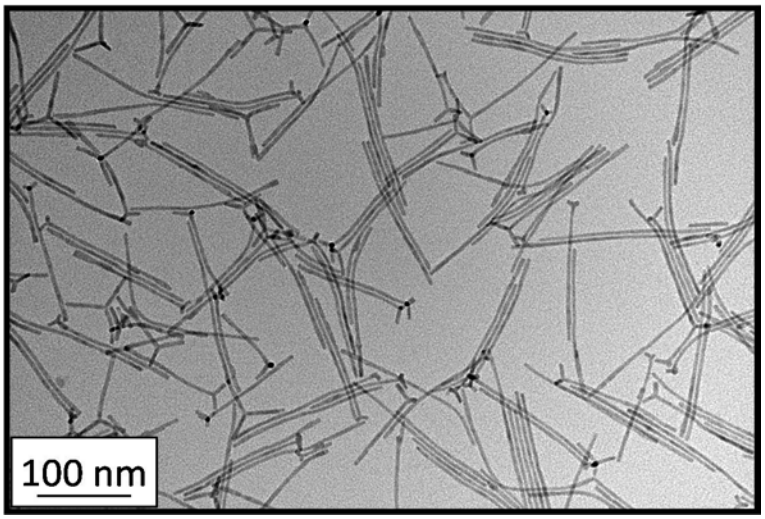


Figure 83 : Cliché de microscopie électronique de QR CdSe/CdS dont le rapport d'aspect moyen est de 40

3.1.3- Influence de la taille du ligand

L'efficacité de la catalyse dépend fortement de la nature chimique de la couche organique de ligands greffés à la surface des nanoparticules. Ces ligands forment en effet une couche protectrice qui peut passiver la surface du point de vue des réactions d'oxydoréduction avec les molécules en solution. L'épaisseur et la densité moléculaire de la couche de ligands joue sur l'accessibilité des charges photo-induites pour les molécules capable de s'oxyder ou de se réduire en solution. Le travail présenté en partie 1 nous a permis d'identifier deux ligands très adaptés pour la stabilisation colloïdale des QR en solution aqueuse. De plus leur capacité à s'organiser en phase condensée pourrait être exploitée en vue de concentrer les nanoparticules utilisées comme catalyseurs supportés sur des électrodes. Ces deux ligands sont des dérivés PEGylés d'une tricystéine possédant pour le ligand long une chaîne aliphatique de 11 carbones ou pas (ligand court). La présence de la chaîne renforce la capacité des QR à s'organiser en phase condensée par séchage contrôlé en solution aqueuse et induit la formation d'une couche de ligands plus dense du fait de la tendance des chaînes aliphatiques à se structurer en phase lamellaire. On observe une forte propension des QR greffés avec des ligands longs à former des agrégats de type « cartouches » (telle que mentionnée dans la partie 1.4.2.3) constitué d'une seule couche de nanoparticules dans laquelle les QR interagissent fortement latéralement [27].

Nous avons ici comparé l'efficacité de la photoréduction de la résazurine avec des QR recouverts soit du ligand long, soit du ligand court. L'évolution temporelle de l'absorbance à 600 nm permet d'extraire la vitesse initiale de photoréduction pour des QR de différents rapports d'aspect et avec une couverture organique constituée des ligands courts ou longs. Ainsi on peut comparer l'effet du type de ligand sur la cinétique de réaction pour chaque rapport d'aspect (Figure 84).

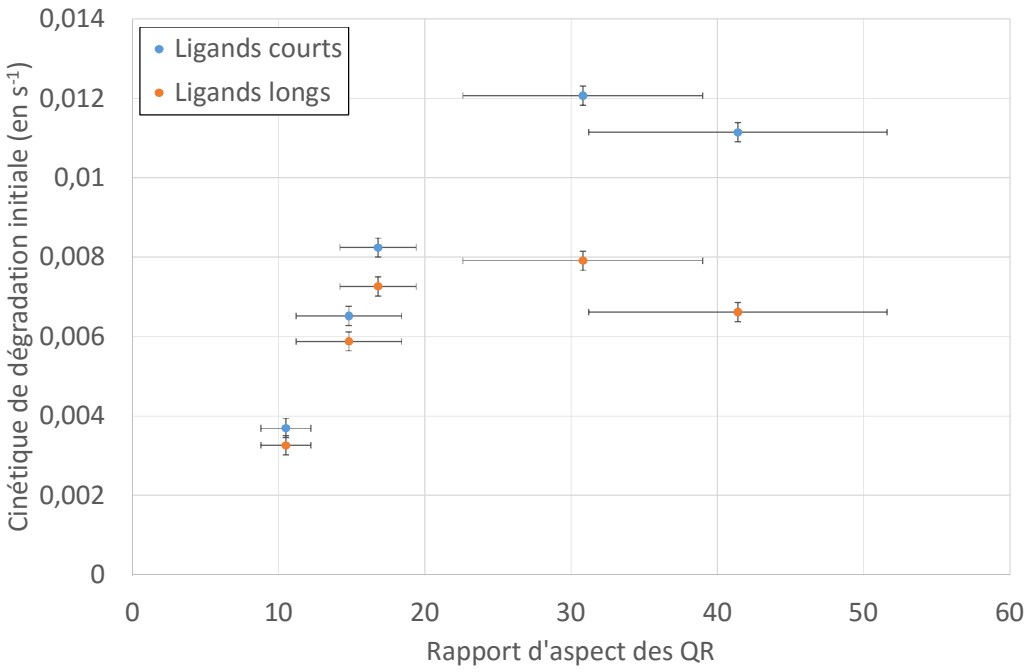


Figure 84 : Evolution de la cinétique de dégradation de la résazurine par des QR recouverts par des ligands courts (C_3E_6D) ou long ($C_3A_{11}E_4CO_2H$) (voir Figure 51)

De façon intéressante, ces courbes mettent en évidence que le ligand court offre systématiquement des vitesses des réactions plus grandes que le ligand long. Plusieurs éléments peuvent être invoqués pour justifier de ce comportement. L'eau peut pénétrer la couche organique jusqu'à la surface des QR plus facilement avec le ligand court du fait de sa faible densité surfacique. La chaîne alkylée présente sur le ligand long induit de fortes interactions attractives latéralement sur un même QR et aussi entre les QR. Elle contribue à augmenter la résistance au passage du courant et donc à atténuer l'efficacité d'un transfert électronique entre les molécules en solution et la surface des QR. Le ligand long forme une couche de passivation en comparaison du ligand court vis-à-vis de réactions photoélectrochimiques de surface. Ces résultats sont concordants avec ceux obtenus par les méthodes électrochimiques exposés dans la partie 2.1.2. De plus, on retrouve la même tendance pour les deux ligands en fonction du rapport d'aspect. La cinétique est plus rapide pour des QR de rapports d'aspect plus grands dans la limite de l'apparition de défauts cristallins en accord avec les résultats précédents.

3.1.4- Influence de la taille du germe

Enfin l'effet de la taille du germe de CdSe dans les QR a été étudié par la même méthode spectroscopique. Nous avons vu précédemment que les propriétés électroniques des QR sont très fortement modulées par leurs dimensions. Grâce au large panel de QR préparés avec des dimensions très variées, il a été possible de constituer deux familles de QR issues de la synthèse de deux lots de germes de tailles différentes, respectivement 2,2 nm et 2,5 nm, avec des rapports d'aspects variés de 5 à 40. Il est à noter que les rapports d'aspect obtenus avec les petits germes ne s'étendent pas autant que ceux obtenus avec les grands germes.

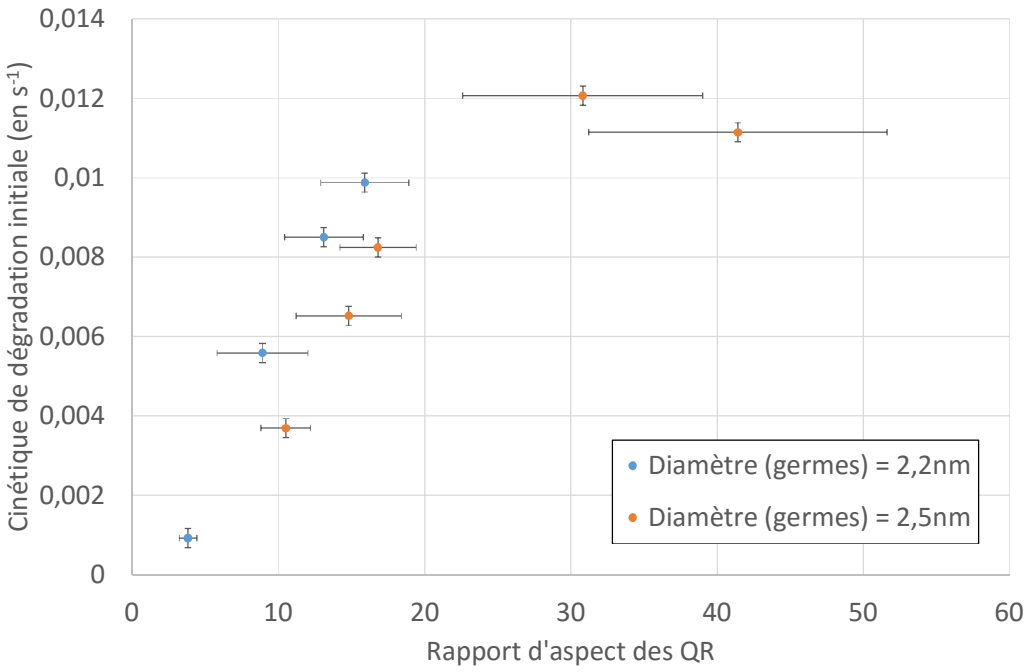


Figure 85 : Evolution de la cinétique de dégradation de la résazurine par des QR CdSe/CdS synthétisés à partir de deux diamètres de germes (ligands C_3E_6D)

Les vitesses de photoréduction de la résazurine pour ces différentes nanoparticules sont rassemblées dans la Figure 85 en fonction du rapport d'aspect. Ces résultats révèlent que les QR avec un germe de diamètre 2,2nm sont plus efficaces que les QR avec un germe de diamètre 2,5nm.

En conclusion, nous avons démontré précédemment que les QR sont capables de réaliser des transferts de charges photo-induits vers des surfaces polarisées (partie 2). Grâce à la résazurine, nous venons de démontrer par ailleurs que ce transfert conduit à la réduction d'espèces chimiques en solution. Par la suite, nous utiliserons le ligand court afin de limiter l'effet de passivation engendré par la présence de la couche organique lors d'un transfert électronique vers la surface des nanoparticules. Nous avons aussi mis en évidence un rapport d'aspect optimal pour catalyser la photo-réaction. Enfin il a été démontré que la taille du germe est aussi un paramètre ajustable signifiant.

3.2- Greffage d'espèces chimiques photo-réductibles sur les nanoparticules

Dans cette partie, nous allons mettre à profit ces résultats pour réaliser le photo-greffage des QR par réduction d'espèces réductibles d'intérêt. Cette méthode de greffage de ligands pourrait permettre de différencier chimiquement la surface accessible aux ligands hydrosolubles. Il est en effet souvent suggéré dans les travaux de la littérature que la répartition des électrons photoexcités n'est pas homogène sur la surface des QR et donc les sites de réactions d'oxydoréduction pourraient être localisés sur la particule. Pour ce faire, nous avons choisi de greffer des ligands fluorescents contenant des ponts disulfures réductibles par photoréduction dans l'idée de démontrer d'abord le greffage par photoréduction. Dans un deuxième temps, nous explorons la possibilité de photoréduire des sels métalliques d'or pour greffer et fonctionnaliser chimiquement une nanoparticule métallique dont la position est spatialement contrôlée sur le quantum rod. Dans cette

deuxième approche, il sera possible d'explorer la possibilité de localiser le greffage sur la particule par simple visualisation des nucleus d'or en microscopie électronique.

3.2.1- Réduction d'un pont disulfure pour le greffage de ligands à la surface des QR

L'objectif consiste à déterminer si un ligand pourvu d'un pont disulfure peut être greffé sur les QR par photoréduction. Cela offrirait une voie élégante de fonctionnalisation photochimique des QR. La méthodologie mise en œuvre repose sur l'évolution de la fluorescence du ligand au voisinage de la surface des QR. La rhodamine a été choisie comme chromophore pour sa robustesse au photo-blanchiment et son fort rendement quantique de fluorescence. Le ligand choisi est composé d'une molécule de rhodamine B fonctionnalisée par une chaîne de 7 motifs d'éthylène glycol, elle-même terminée par un acide thioctique (Figure 86).

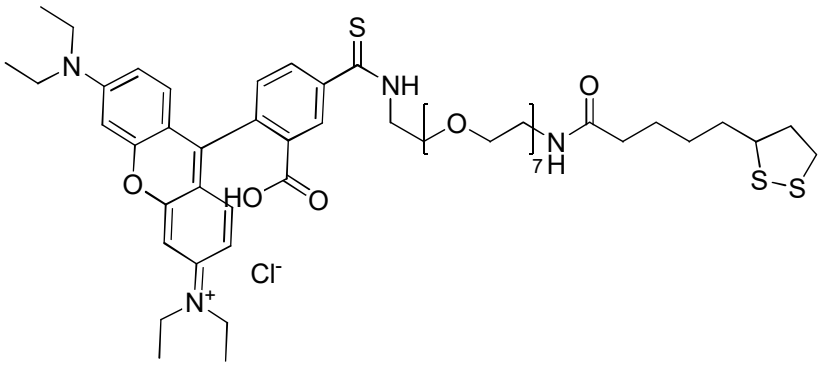


Figure 86 : Structure de la rhodamine fonctionnalisée utilisée dans la présente étude, synthétisée au laboratoire par Céline LEQUEUX

A priori la réduction photo-induite du pont disulfure *in situ* devrait, si elle a lieu, induire le greffage des molécules à la surface des QR. Les dérivés de l'acide thioctique, préalablement réduits en dithiols, sont en effet connus pour se greffer à la surface de semiconducteurs tels que CdS comme l'a montré l'équipe de H. Mattoussi [142]. Ce greffage entre les atomes de soufre des ligands et Cd via les liaisons pendantes par exemple, induit généralement une baisse de la fluorescence d'environ 40 % car les atomes de soufre des ligands constituent des pièges pour les électrons photo-induits qui se désexcitent alors de façon non radiative limitant ainsi la fluorescence observée. Dans l'hypothèse où les ligands rhodamine disulfure se réduisent et se greffent à la surface, la distance moyenne entre le centre accepteur et la surface de la particule est alors diminuée, nous pensions initialement pouvoir envisager un transfert de l'énergie de luminescence des QR vers la rhodamine B. Pour cela, il faut que le spectre d'émission des QR recouvre au moins partiellement le spectre d'absorption de la rhodamine. Nous avons sélectionné des QR qui ont une longueur moyenne de 113,0 nm et un diamètre moyen de 3,9 nm, ils sont fonctionnalisés avec le peptide court et sont à une concentration de 10^{-8}mol.L^{-1} (Figure 87).

Comme nous avons observé précédemment la photo-oxydation des QR (voir pour cela la partie 2.2.2.4), la triéthanolamine a été ajoutée dans nos expériences de greffage. Ce fort donneur d'électrons est introduit en large excès à la concentration de 0,8mol.L^{-1}. Sa présence introduit une oxydation compétitive entre lui et CdS. La fraction de trous photo-induits oxydant l'agent réducteur est contrôlée par son potentiel rédox et sa concentration. Dans le cas présent de la triéthanolamine, son potentiel d'oxydation très faible est de -1V/ENH à pH 8 [43] et la forte concentration ici devrait permettre d'éviter une contribution trop importante

de l'oxydation de CdS (voir réaction ci-après) ou encore de la rhodamine elle-même comme cela a été précédemment observé dans la littérature.

$$CdS + 2h^{+*}{}_{BV} \rightarrow Cd^{2+} + S \qquad \text{Eq. (8)}$$

En effet la rhodamine B adsorbée à la surface de CdS est sujette à une N-dééthylation photochimique sous certaines conditions. Lorsque la Rhodamine B est excitée directement, le rendement quantique de cette réaction parasite (ici) est de 0,46 tandis qu'il est fortement réduit à 0,03 lorsqu'il s'agit d'une excitation des particules CdS [143].

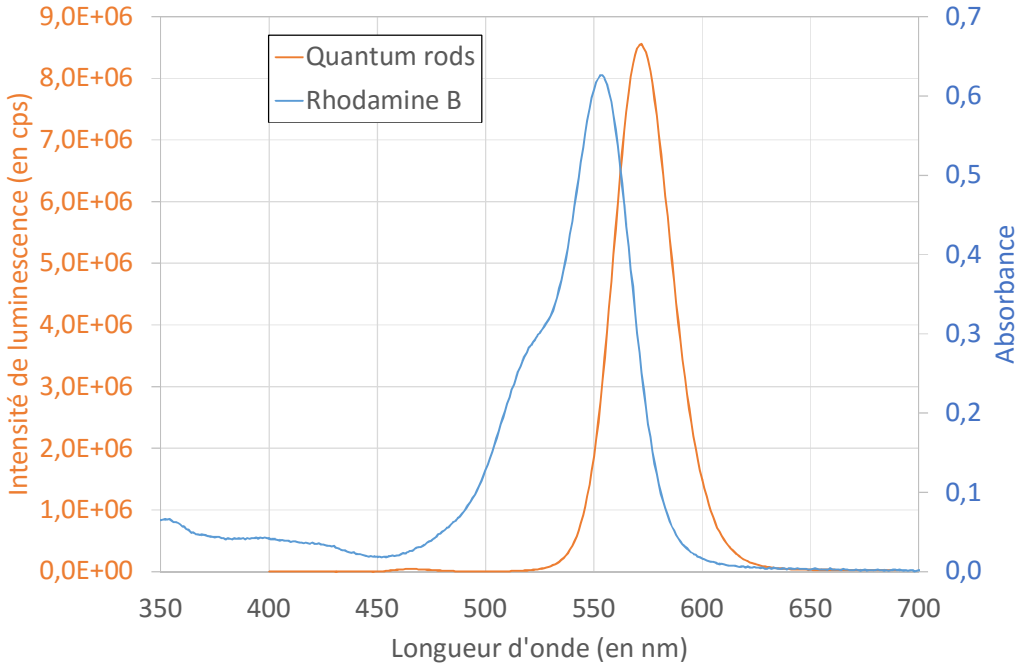


Figure 87 : Recouvrement spectral de l'absorption de la rhodamine B (en bleu) et de l'émission de luminescence des QR CdSe/CdS (ligands C_3E_6D, en orange)

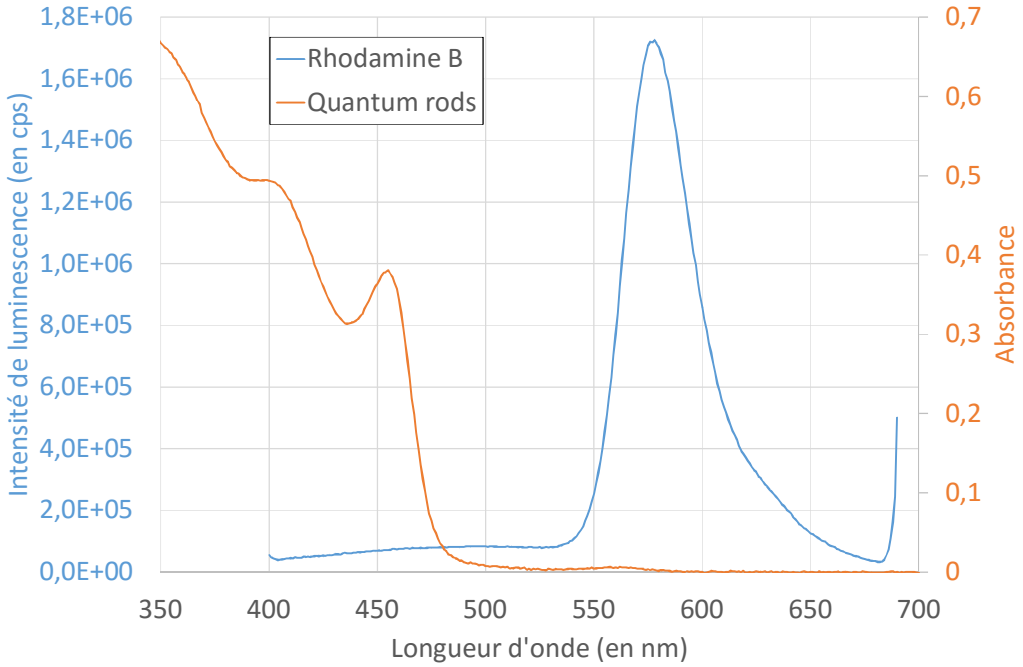


Figure 88 : Spectres d'absorption des QR CdSe/CdS (ligands C_3E_6D, en orange) et d'émission de luminescence de la rhodamine B (en bleu)

Dans ce système contenant des QR et la rhodamine-disulfure en solution, l'hypothèse de départ était d'observer éventuellement un phénomène de FRET. En irradiant à une longueur d'onde de 350 nm (zone de forte absorption des QR), une partie de l'énergie servant normalement à la luminescence des QR à 577nm peut être transmise à la rhodamine B, qui peut à son tour émettre un rayonnement de fluorescence à 579nm s'il est suffisamment proche du donneur QR. Ce phénomène dépend de la distance moyenne entre le donneur (QR) et l'accepteur (Rhodamine) et est en général limité à moins de 2 nm. Ce phénomène offre ainsi classiquement une mesure indirecte de la distance (à l'échelle du nanomètre) entre donneur et accepteur et dans notre cas du greffage ou non du ligand sur la particule. Pour tester la présence de ce phénomène la suspension colloïdale contenant la Rho-disulfure est irradiée à 405 nm comme pour la résazurine. L 'évolution de la fluorescence du mélange peut être évaluée par excitation exclusive des QR à 350nm et par excitation directe et exclusive de la rhodamine B (accepteur possible) à 520nm puisque les QR n'absorbent pas à cette longueur d'onde.

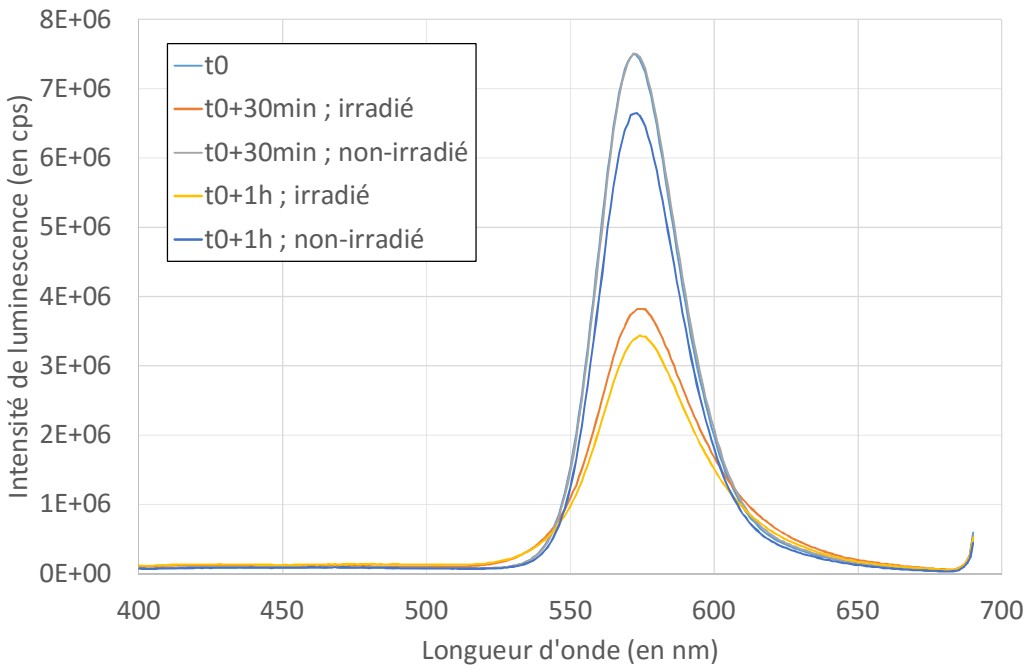


Figure 89 : Spectres d'émission d'un mélange de QR CdSe/CdS (ligands C_3E_6D) et de rhodamine B à 500 équivalents par rapport aux QR excité à 350nm

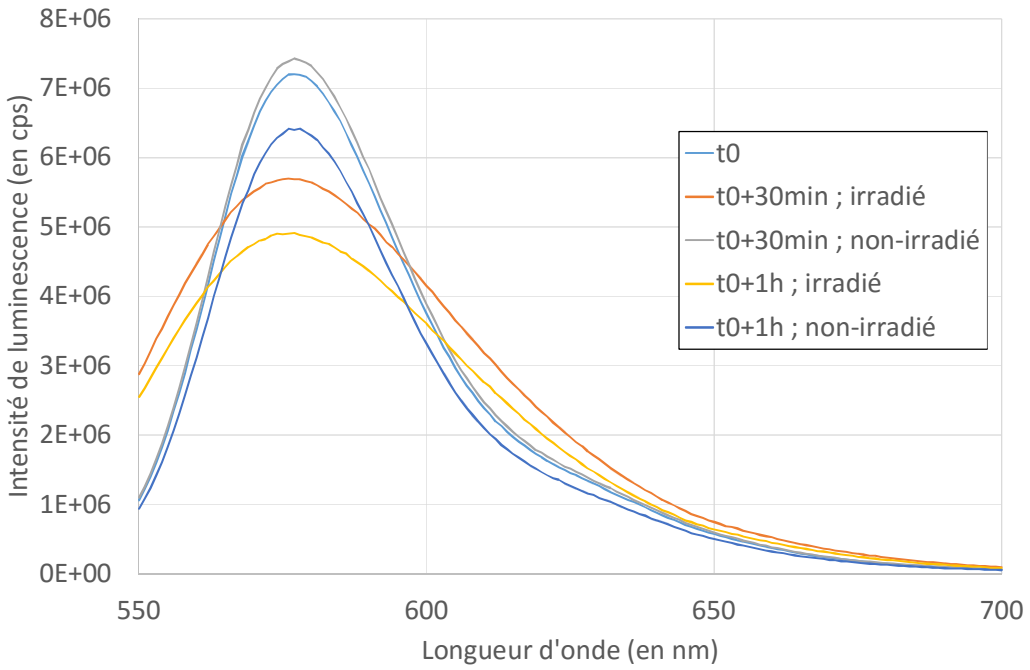


Figure 90 : Spectres d'émission d'un mélange de QR CdSe/CdS (ligands C_3E_6D) et de rhodamine B à 500 équivalents par rapport aux QR excité à 520nm

L'évolution de l'intensité de luminescence du mélange sous excitation à 350nm diminue d'un facteur 2 environ après 1 h d'irradiation tandis qu'aucune fluorescence de la rhodamine n'est observée. Par ailleurs l'excitation directe de la rhodamine (à 520nm) sur ces mêmes échantillons, montre une diminution d'environ 30% de la fluorescence de la Rhodamine après 1h d'irradiation. On vérifie par ailleurs que ces diminutions ne sont observées que sous irradiation avec la lampe à 405 nm. Les concentrations en Rhodamine et en QR étant constantes, ces phénomènes sont dus à une diminution de l'intensité de luminescence. La diminution de la fluorescence des QR (éventuel donneur) ne peut s'expliquer par un transfert d'énergie vers la Rhodamine car aucune fluorescence de la rhodamine n'est observée par excitation des QR (voir Figure 89). En revanche, si la photoréduction des ponts disulfure a lieu, le greffage des dithiols est connu pour diminuer la fluorescence des QR par insertion des atomes de soufre des ligands avec les atomes de surface. Dans le même temps, l'excitation directe de la rhodamine induit une baisse significative de sa fluorescence lorsque les solutions sont irradiées avec la lampe à 405 nm. Cette observation peut être due soit à une photodégradation chimique de la rhodamine (par N-dééthylation par exemple), soit un greffage de la rhodamine à la surface des QR qui tendrait à diminuer sa fluorescence. En présence de la forte concentration de triéthanolamine ajoutée, on peut cependant écarter la première hypothèse.

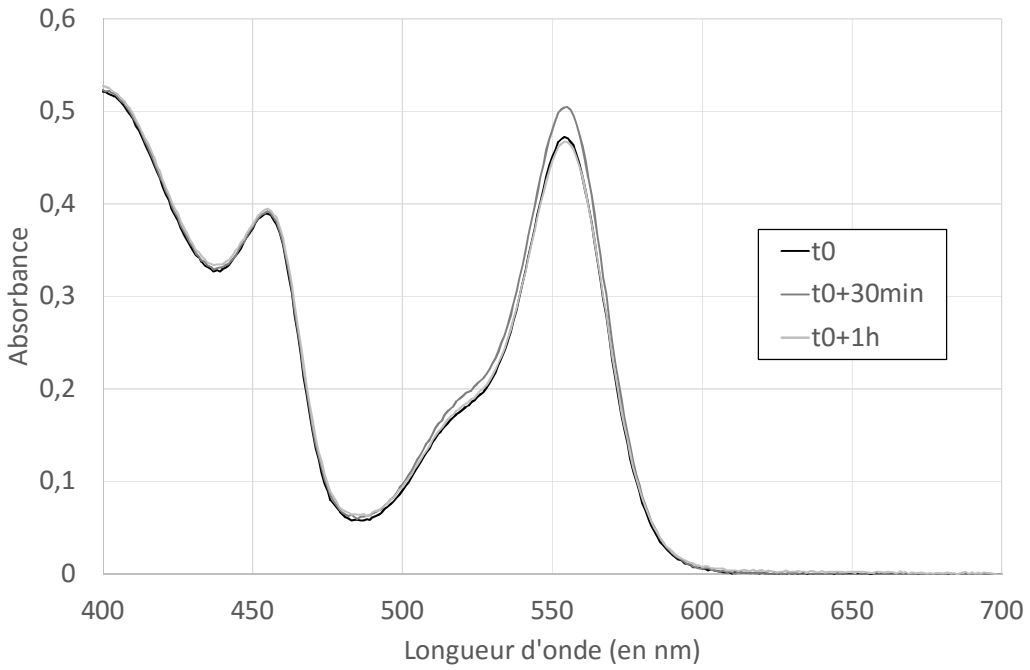


Figure 91 : Spectres d'absorption d'un mélange de QR CdSe/CdS (ligands C_3E_6D) et de rhodamine B à 500 équivalents par rapport aux QR sans irradiation

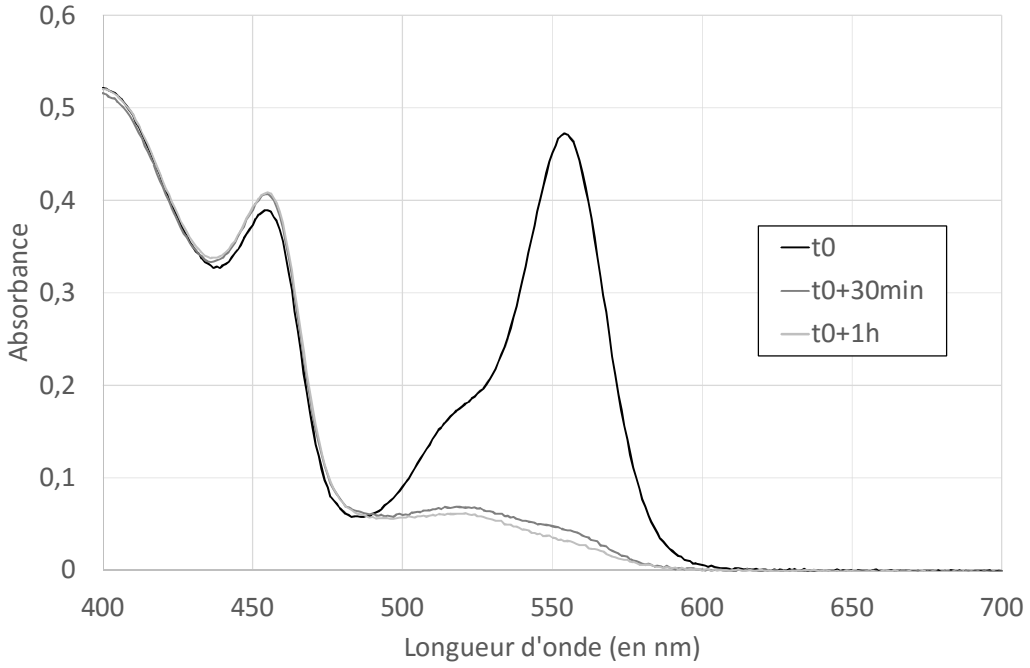


Figure 92 : Spectres d'absorption d'un mélange de QR CdSe/CdS (ligands C_3E_6D) et de rhodamine B à 500 équivalents par rapport aux QR sous irradiation

Les spectres d'absorption correspondants aux suspensions colloïdales sont présentés sur la Figure 91 et la Figure 92. Aucun changement des spectres dans la zone de longueur d'onde inférieure à 500nm correspondant aux QR n'est observé. Cette observation confirme le rôle de la triéthanolamine comme donneur d'électrons efficace en compétition de l'oxydation de CdS qui aboutirait à une redissolution partielle et donc un déplacement vers les hautes énergies des bandes d'absorption correspondant à une taille plus petite des nanoparticules.

L'absorbance de la rhodamine B diminue lorsque l'échantillon est irradié à 405 nm d'environ 16,4% après 1 h et augmente de 3,3% sans irradiation. Il peut s'agir d'une dégradation photo-induite.

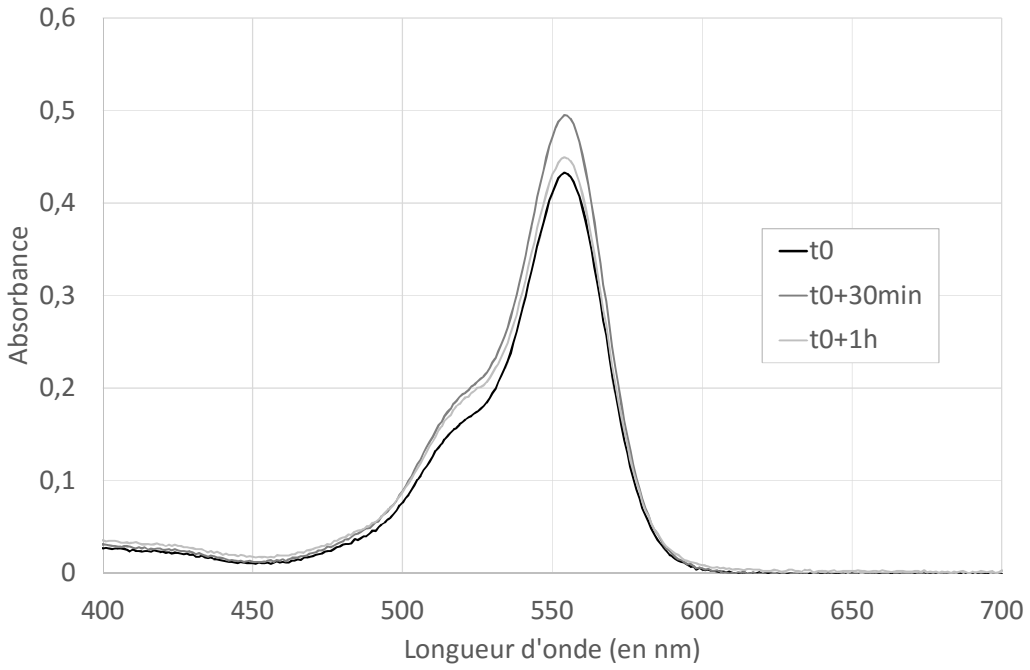


Figure 93 : Spectres d'absorption d'une solution de rhodamine B et de triéthanolamine de même concentration que les conditions précédemment décrites sans irradiation

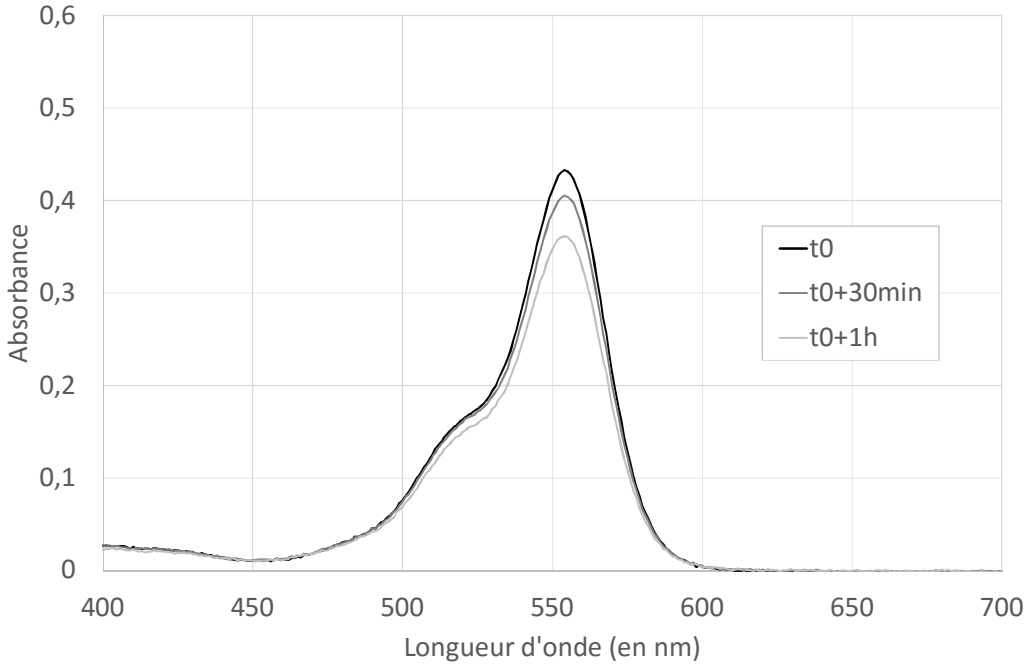


Figure 94 : Spectres d'absorption d'une solution de rhodamine B et de triéthanolamine de même concentration que les conditions précédemment décrites avec irradiation

La diminution de l'intensité de luminescence après excitation à 520nm est de 23% alors que la diminution de l'absorbance à 555nm est de 16,4%.

En conclusion, ces résultats démontrent un effet significatif photo-induit des QR sur la Rhodamine certes difficile à interpréter. Ils permettent d'exclure un phénomène de FRET classique. Les diminutions de fluorescence observée sur les QR et la Rhodamine sont néanmoins compatibles avec la photoréduction du chromophore puis son greffage. Ces expériences renforcent l'idée que les nanoparticules semi-conductrices possèdent une activité catalytique sous irradiation.

3.2.2- Réduction d'un sel d'or

Dans le but d'obtenir des particules hétérostructurées, dites aussi Janus, les électrons photoexcités sont mis à contribution pour réduire un sel d'or en germes d'or à la surface des QR. Cette approche paraît séduisante car elle permet de visualiser directement le produit de la photoréduction par microscopie électronique en transmission en observant la présence et la position des nucleus d'or formés à la surface des QR lors de la photoréduction. Au-delà de cette problématique de savoir où et comment cette réaction a lieu, les sels d'or sont aussi un moyen de greffer chimiquement des molécules d'intérêt de façon localisée.

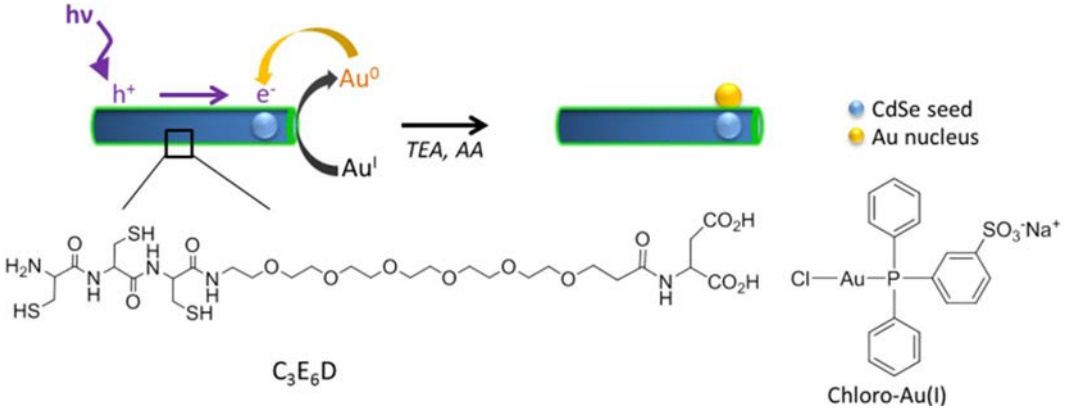


Figure 95 : Schéma de principe de la photoréduction de sels d'or (I) à la surface des QR CdSe/CdS en solution aqueuse, en présence d'acide ascorbique (AA) et de triéthanolamine (TEA) (extrait de [144])

Dans la littérature de nombreux articles décrivent la photoréduction sur des quantum rods de sels métalliques en solution organique de façon très détaillée [43, 44, 134, 136, 137, 145, 146]. En revanche en milieu aqueux il n'existe que peu de cas décrits. Notre méthode fait l'objet d'une communication publiée dans la revue Chemical Communications de la Royal Society of Chemistry (sous presse, [144]).

Nous nous intéressons ici à la photoréduction en solution aqueuse de QR fonctionnalisés au préalable par le dérivé tricystéine PEGylé, noté C_3E_6D sur la Figure 51. L'or au degré d'oxydation (I) est plus facile à réduire que l'or au degré (III). Ce sel chloré est composé d'un ion chlorure et d'un ion aurique complexé par une phosphine. Nous avons choisi ce degré d'oxydation L'utilisation de sels d'or (I) permet de combiner les propriétés électrochimiques des QR et la versatilité de la chimie organométallique des sels d'or (I). Il est en effet facile de substituer le ligand Cl^- par un ligand thiolate par exemple dans le complexe utilisé comme précurseur de l'or. La méthode exposée ici ouvre la possibilité d'utiliser et/ ou de greffer des biomolécules possédant une fonction thiol comme nous le verrons par la suite.

Les conditions de cette réduction (Figure 95) ont été plus particulièrement optimisées pour un rapport d'aspect de QR choisi grâce à la résazurine. Les QR sont protégés de la photo-oxydation par l'ajout de triéthanolamine mais aussi d'acide ascorbique connu pour ses

propriétés antioxydantes particulièrement utilisé pour les sels d'or, tous deux agissent comme agents réducteurs. Les QR utilisés pour l'étude sont typiquement comme ceux présentés sur la Figure 96 avec une capacité à photoréduire la résazurine optimisée.

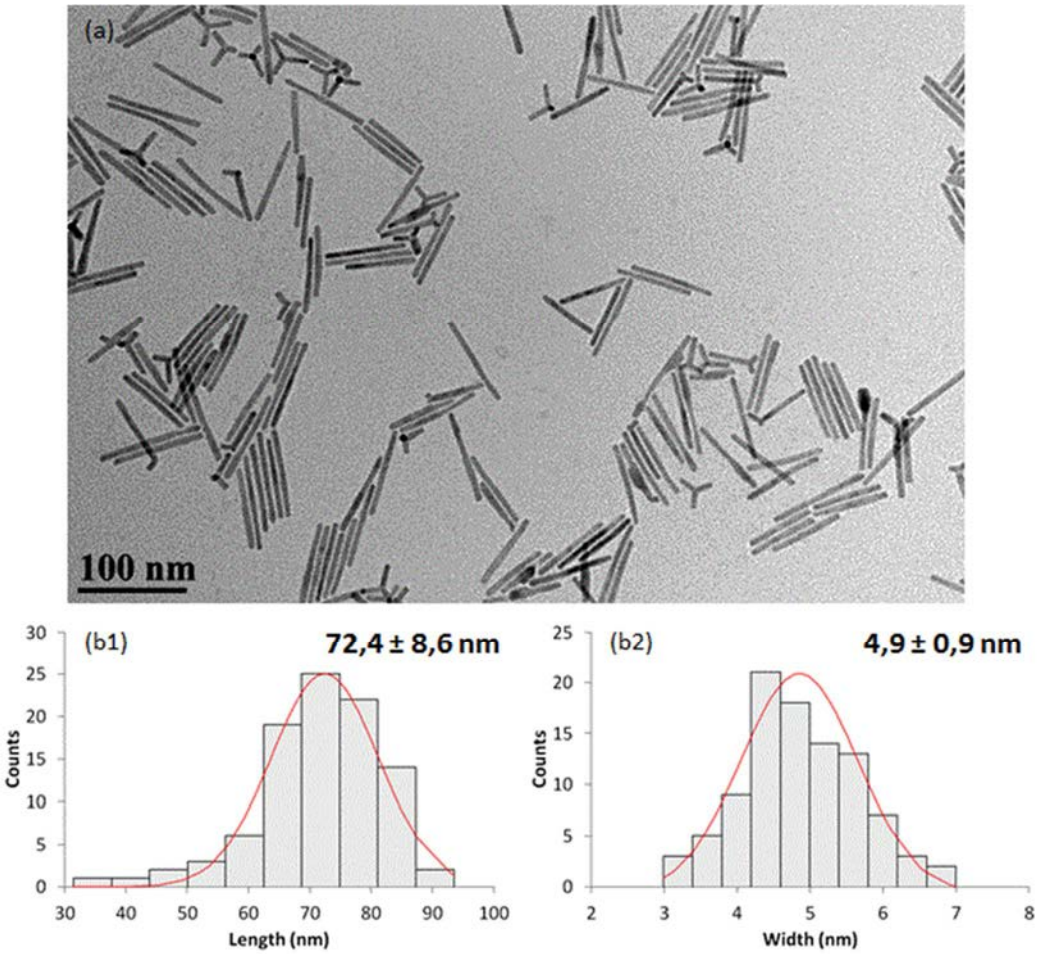


Figure 96 : Caractérisation des QR CdSe/CdS (ligands C_3E_6D) de départ servant à la photoréduction des sels d'or: a) image de TEM et b) histogrammes de taille correspondant à la longueur (1) et à la largeur (2) (extrait de [144])

3.2.2.1- Mise en évidence de la synthèse de nucleus d'or

La réduction du sel d'or (I) sur les particules est suivie par spectroscopie UV-visible grâce à l'apparition d'un épaulement correspondant à la bande plasmon des germes d'or formés (Figure 97). De plus, cette absorption supplémentaire est accompagnée d'une diminution de la luminescence des QR.

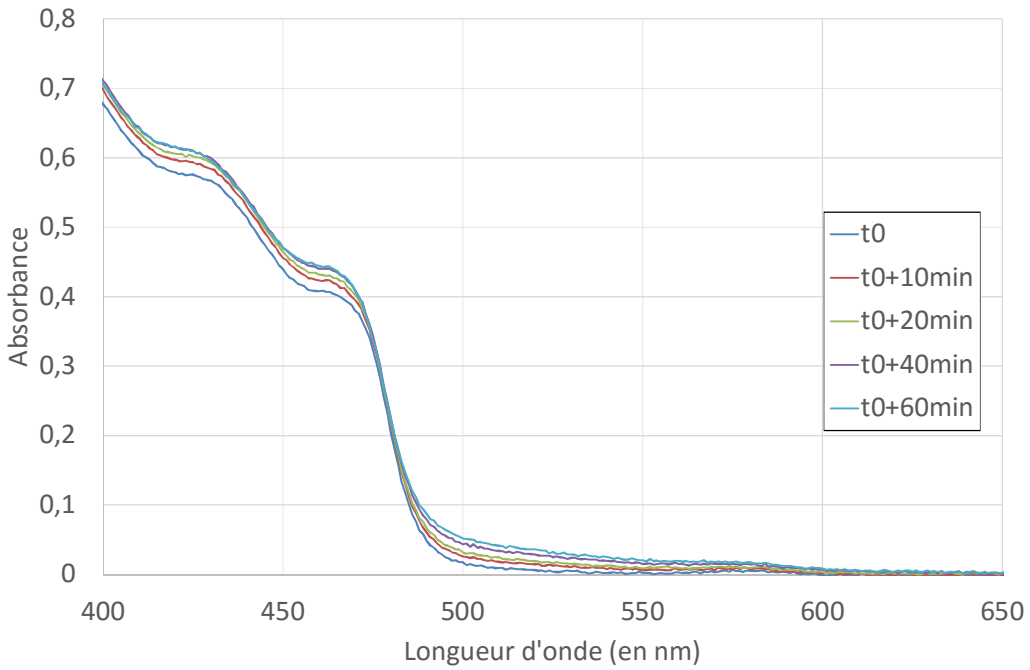


Figure 97 : Suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible de la synthèse d'hétérostructures QR-Au

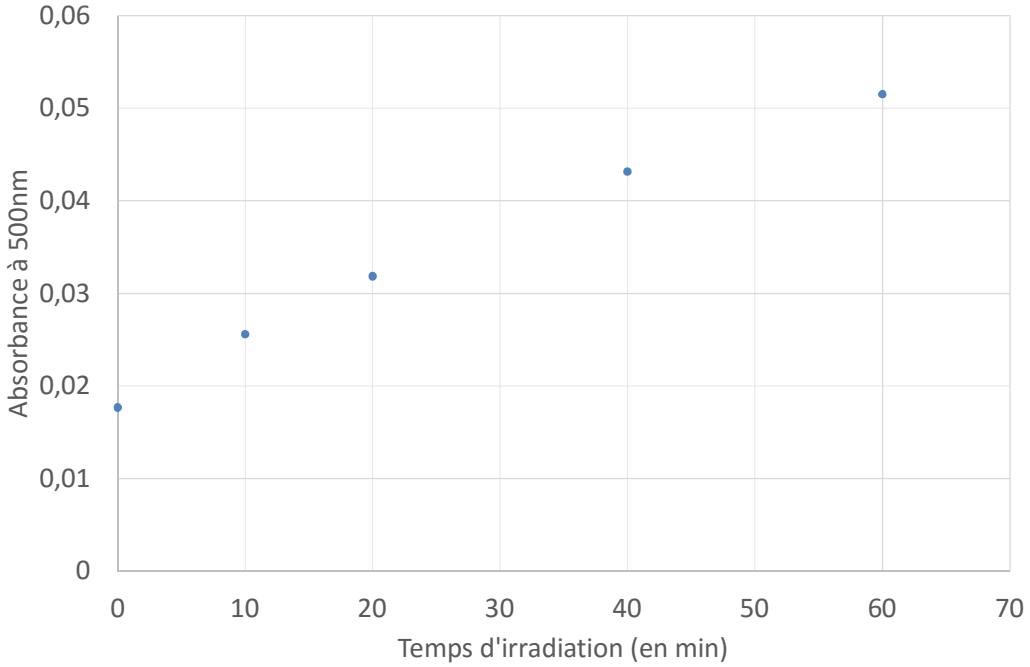


Figure 98 : Evolution de l'absorbance à 500 nm en fonction du temps d'irradiation

La luminescence des QR diminue finalement car le domaine d'or agit comme un puits de potentiel pour les électrons (Figure 99). Cette propriété n'a pas encore été exploitée mais pourrait donner lieu à une sorte d'exaltation des charges photo-induites, avec une orientation du mouvement des électrons.

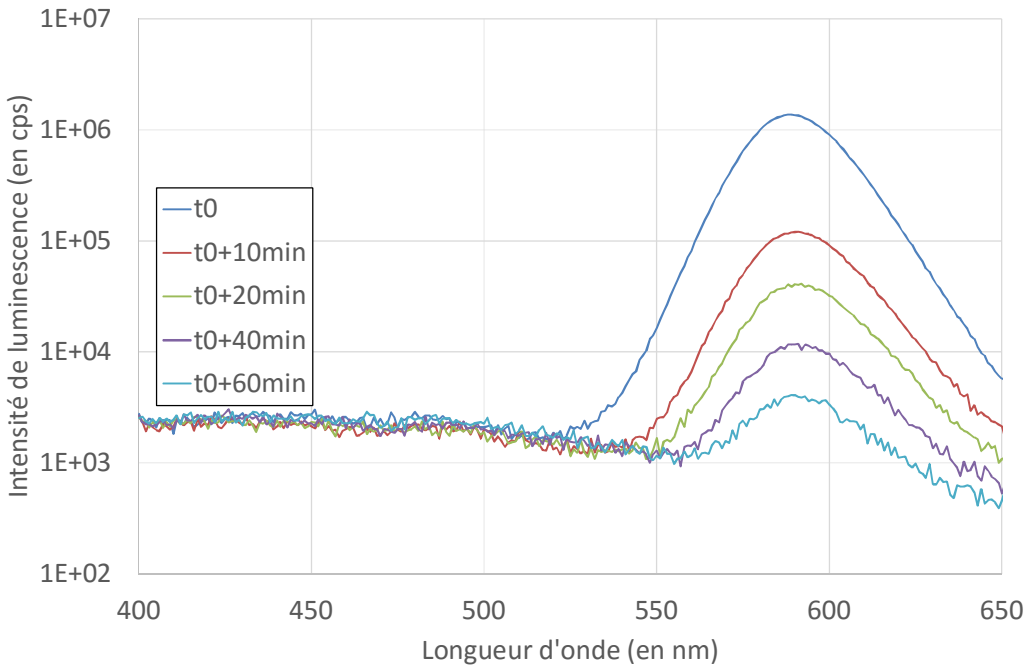


Figure 99 : Suivi par spectroscopie d'émission de luminescence de la synthèse d'hétérostructures QR-Au

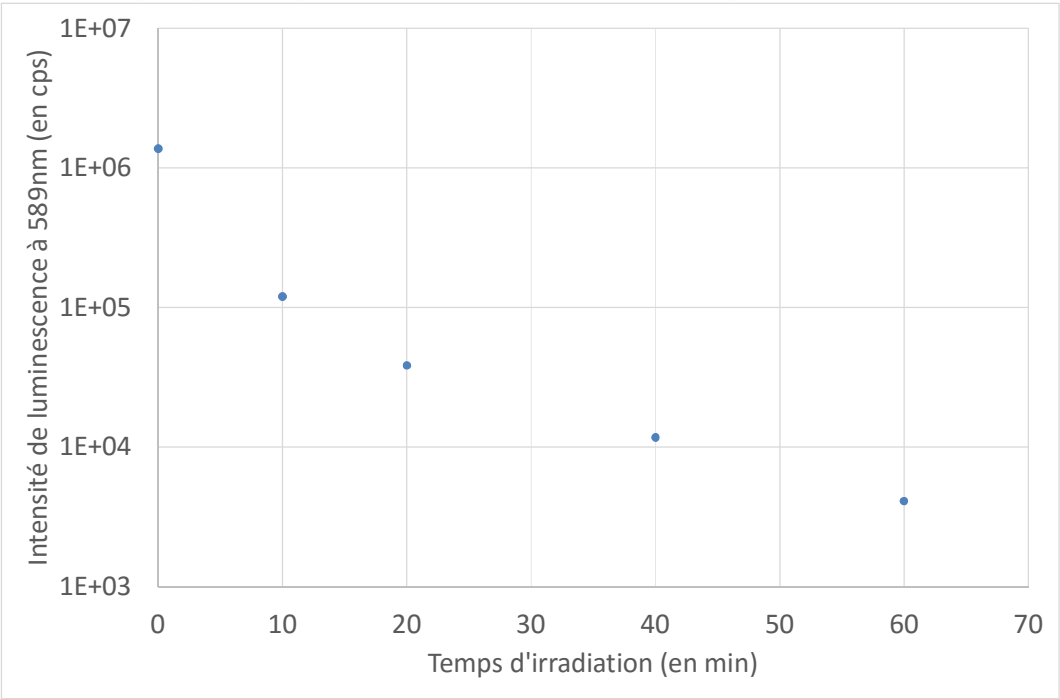


Figure 100 : Evolution de l'intensité de luminescence des QR en fonction du temps d'irradiation

3.2.2.2- Observation des hétérostructures (HNP : Heterostructured NanoParticles) obtenues

Nous avons ensuite cherché à visualiser les germes d'or formés. L'or métallique est plus dense en électron que les QR, il doit donc apparaître un contraste en microscopie électronique. La synthèse est réalisée pour des QR de trois rapports d'aspect, respectivement 4,8, 14,8 et 30,8.

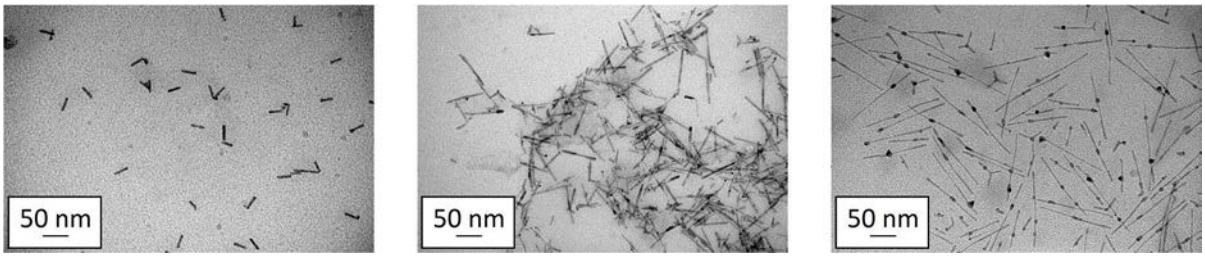


Figure 101 : Clichés de microscopie électronique des hétérostructures QR-Or (de gauche à droite : AR=4,8 ; 14,8 ; 30,8)

Tous ces clichés sont enregistrés pour des temps d'irradiation du mélange QR-sel d'or de 15 minutes, ce qui correspond à un temps réactionnel suffisant. Ainsi, les domaines d'or ne sont pas visibles au grandissement utilisé pour le plus petit rapport d'aspect, ils ont un diamètre moyen de 3nm pour le rapport d'aspect intermédiaire et de 8nm pour le plus grand rapport d'aspect. Or le volume du germe est proportionnel à la quantité d'or réduit et contenu dans le domaine. La croissance de germes est donc accélérée lorsque le rapport d'aspect augmente en accord avec les expériences réalisées sur la résazurine.

De façon intéressante on montre que les nanoparticules hétérostructurées possèdent pour une large proportion de l'échantillon un seul nucleus d'or après 20 min environ d'irradiation. Typiquement la méthode permet de préparer des HNP avec une seule particule d'or localisée majoritairement à l'extrémité ou au 4/5 de la longueur de la particule (résumé sur la Figure 102).

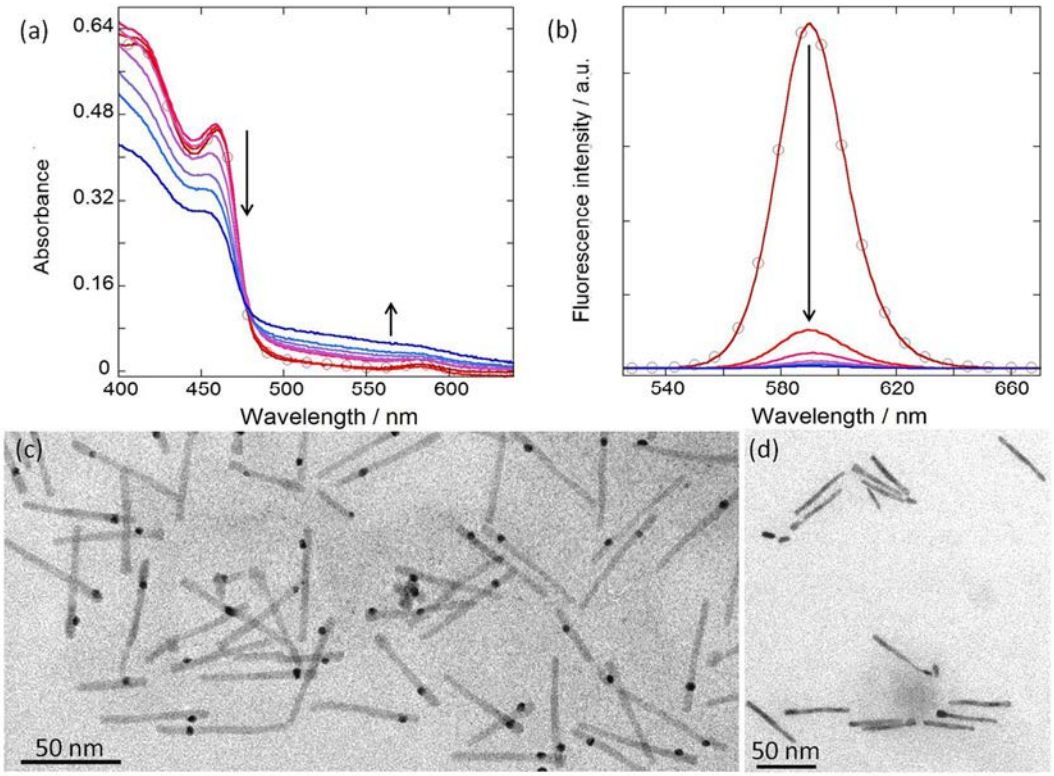


Figure 102 : Cinétique de formation des HNP : a) spectres UV visibles et b) spectre de fluorescence (excitation à 350 nm) après deux heures d'irradiation (les spectres sont enregistrés toutes les 15 min, le spectre de départ est celui avec les cercles. Images TEM correspondantes : c) après 20 min d'irradiation, d) sans irradiation (extrait de [144])

Outre l'intérêt de ces nanoparticules pour l'assemblage dirigé, il est possible que le temps de recombinaison des charges soit plus grand en présence d'un domaine métallique. En effet la présence d'un domaine métallique accolé aux QR crée une jonction Schottky. De telles structures orientent le mouvement des électrons vers la partie métallique. Ainsi le champ électrique est localement augmenté autour du cristal métallique, ce qui devrait augmenter le potentiel à proximité du domaine d'or et ainsi accélérer la réduction de molécules au contact de la surface.

3.2.2.3- Photocatalyse de réduction de la résazurine comparée entre des hétérostructures QR/NPAu et les QR seuls

Dans cette partie nous comparons la capacité des QR et celle des HNP à réduire la résazurine en solution pour différents lots de nanoparticules de rapports d'aspect variés afin d'observer une tendance sur plusieurs tailles. Les concentrations molaires initiales en résazurine sont maintenues constantes pour les trois rapports d'aspect, les QR développant une surface accessible de 10^{19} $nm^2.L^{-1}$.

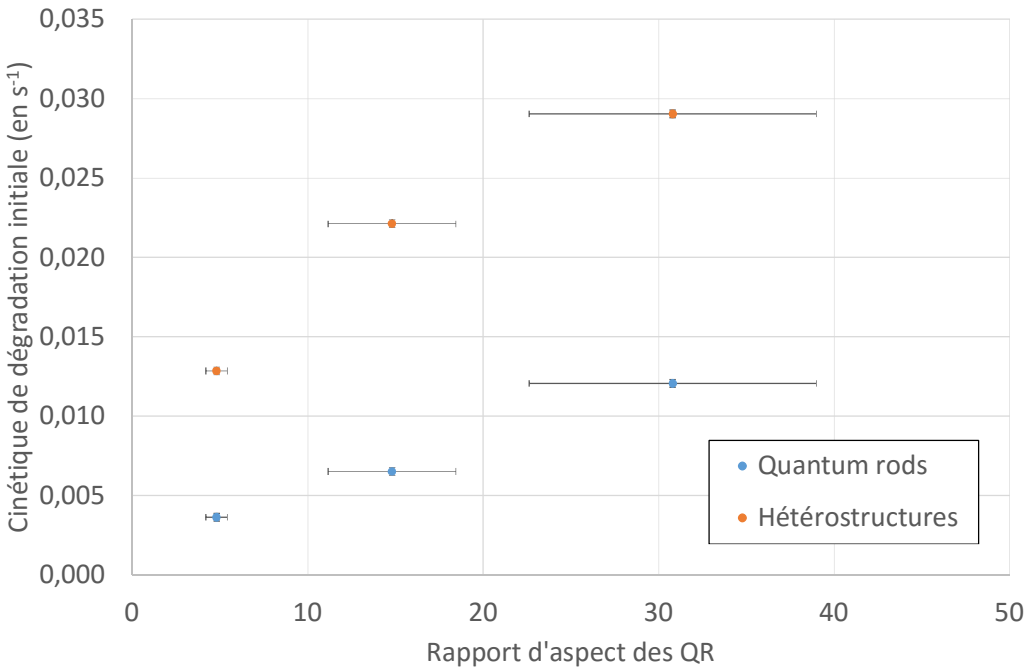


Figure 103 : Cinétique de dégradation de la résazurine pour des QR CdSe/CdS seuls ou possédant un domaine d'or à leur surface

Les QR et les hétérostructures (HNP) sont fonctionnalisés avec le ligand C_3E_6D. Comme le montre la Figure 103, on observe effectivement une augmentation de la vitesse de réduction de la résazurine d'un facteur proche de 3 pour un rapport d'aspect de 31. L'effet est d'autant plus marqué que le rapport d'aspect est grand. Ce résultat est très prometteur, il est en accord avec le schéma selon lequel le domaine métallique agit comme un puits de potentiel pour les électrons photoexcités des quantum rods, créant ainsi un point à très fort caractère réducteur. La résazurine se réduit d'autant plus rapidement en résorufine dans le cas des HNP.

Conclusion partielle

La résazurine a permis de quantifier les conditions qui permettent de maximiser la cinétique de transfert de charge des quantum rods vers des molécules en solution. Les

facteurs clairement identifiés concernent l'interface QR-solution ou le cœur des QR. Concernant l'interface, la couche organique stabilisante des QR dans l'eau joue un rôle important. Ainsi le ligand court C_3E_6D permet un transfert plus rapide des charges que le ligand $C_3A_{11}E_6CO_2H$. De même le rapport d'aspect et la taille du germe peuvent être optimisés pour accélérer les réactions rédox de surface. Un rapport d'aspect d'environ 30 représente un optimum, au-delà duquel la cristallinité est moins fiable lors de la synthèse et en deçà duquel la section efficace d'absorption est trop faible. Enfin la germination d'un seul domaine métallique crée une jonction Schottky qui permet d'augmenter encore la cinétique.

Il a donc été clairement établi que les quantum rods et les hétérostructures or/QR possèdent un caractère réducteur fort, suffisant pour réduire notamment la molécule d'eau. De plus, il est possible de les fonctionnaliser. La partie suivante portera donc sur les fonctionnalisations que nous avons tentées afin de réduire la molécule d'eau mais aussi de garantir l'intégrité des quantum rods.

4- Fonctionnalisation pour la photoréduction de l'eau

Introduction

Comme il a été présenté en introduction, la catalyse de la réduction de l'eau est un domaine très actif dans la recherche académique, en particulier parce qu'il pourrait, avec l'oxydation de l'eau, constituer le moyen de déployer le stockage de l'énergie et des énergies renouvelables souvent intermittentes. La photo-décomposition de l'eau nécessite d'une part un photosensibilisateur pour l'absorption des photons et la séparation de charges et d'autre part un catalyseur afin d'accélérer le processus rédox multiélectronique. Beaucoup d'efforts ont été réalisés ces dernières années pour développer des catalyseurs à base d'éléments abondants permettant de s'affranchir de l'utilisation de métaux rares (Pt, Pd, Ru, etc.). Dans cette optique, de nouveaux systèmes catalytiques ont vu le jour dans lesquels des complexes de cobalt, de nickel et de fer se sont montrés fonctionnels vis-à-vis de la production d'hydrogène. Le design de ces complexes est directement inspiré des centres actifs d'enzymes (hydrogénase, vitamine B12) [147]. Les résultats décrits au chapitre précédent ont montré que les quantum rods sous irradiation donnent à des molécules en solution des électrons dont l'énergie est suffisante pour réduire les protons de l'eau. Cependant la réduction d'une molécule d'eau est un processus multiélectronique complexe, et bien que la génération d'excitons multiples au sein des particules soit possible [93], il faut lutter contre la répulsion inter-électrons afin qu'ils agissent de façon coordonnée. S'il a précédemment été montré que les QR étaient des collecteurs de lumière efficaces et pouvaient être utilisés en milieu aqueux, l'utilisation des charges est en compétition avec la recombinaison de l'électron photoexcité et du trou. De plus le caractère réducteur des QR oblige à utiliser un donneur d'électrons sacrificiel en solution ou à les fonctionnaliser avec un catalyseur efficace pour l'oxydation de l'eau, au risque de voir la dégradation des particules.

Deux stratégies ont donc été explorées pour permettre la photo-décomposition de l'eau. Elles sont basées sur deux types de catalyseurs greffés sur les nanoparticules. La première consiste, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux à synthétiser un complexe type cobaloxime puis à venir le greffer sur les ligands peptidiques recouvrant la surface des nanobâtonnets *via* une liaison amide. La deuxième, moins économe en atomes de métal de transition, se base sur la méthode de réduction du sel d'or présentée précédemment, pour réduire des sels de métaux possédant des propriétés catalytique comme le cobalt et le nickel. La réduction photocatalytique de ces sels métalliques a été réalisée soit en solution soit sur dépôt solide.

4.1- Fonctionnalisation par des complexes moléculaires de cobalt

Le groupe de Marc FONTECAVE et Vincent ARTERO a montré récemment que les cobaloximes possèdent des propriétés de catalyse de la réduction de l'eau en dihydrogène [47]. Les molécules dont il est ici question sont des mimes du centre actif de la vitamine B12, qui ont montré des propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction de l'eau plus intéressants que les mimes du site actif des hydrogénases. Elles consistent en un cation Co^{2+} complexé par un ligand diimine-dioxime, cette structure étant plus stable vis-à-vis de l'hydrolyse que les mimes de l'hydrogénase (voir Figure 16). Il est possible de remplacer le centre métallique de cobalt par du nickel.

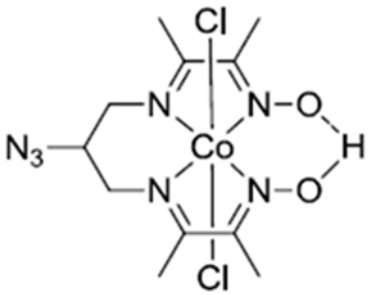


Figure 104 : Structure d'une cobaloxime fonctionnelle pour la réduction de l'eau

La synthèse de ces ligands repose sur la condensation de deux alcanedione monoxime avec un diaminoalcane formant un ligand tétradentate occupant les 4 positions équatoriales autour de l'ion cobalt. Cependant les complexes obtenus sont dépourvus de groupement fonctionnel permettant un greffage covalent sur les nanoparticules. Une nouvelle voie de synthèse a été envisagée permettant l'introduction d'une fonction acide carboxylique permettant *in fine* un greffage covalent *via* une liaison peptidique sur les ligands recouvrant la surface des nanoparticules

4.1.1- Synthèse d'une cobaloxime

La voie de synthèse choisie consiste dans un premier temps à obtenir un ligand tétradentate, puis venir y insérer le cobalt avant d'activer le groupement carboxylique par la n-hydroxysuccinimide. Cette fonctionnalisation permettrait alors le greffage sur les fonctions amines des ligands. Les étapes de cette voie de synthèse sont reprises sur la Figure 105.

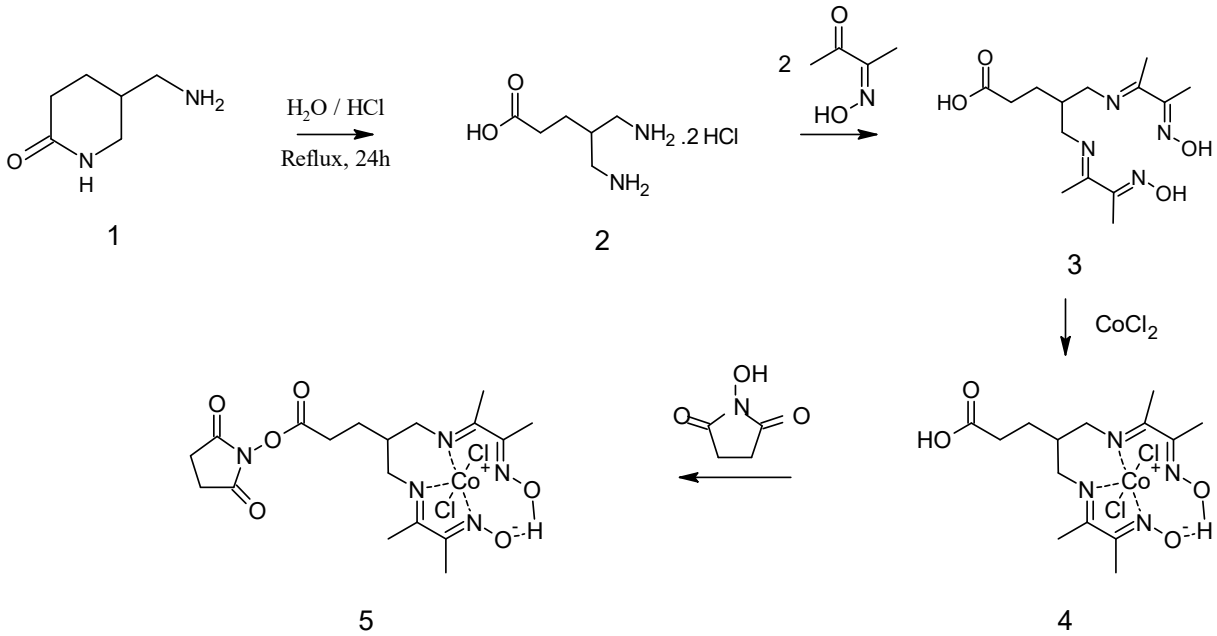


Figure 105 : Schéma réactionnel global

La première étape consiste à venir ouvrir un cycle aminopipéridone (produit commercial) en milieu acide fort afin d'obtenir la molécule 2 possédant deux fonctions amine et une fonction acide carboxylique permettant le greffage covalent avec les nanoparticules.

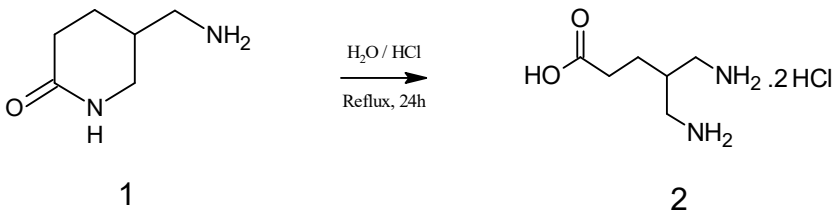


Figure 106 : Ouverture de la 5-(aminométhyl)-2-piperidinone

Les données spectroscopiques du produit purifié par recristallisation sont en accords avec les données de la littérature [148]. Le rendement obtenu de cette réaction est de 68%. L'objectif étant d'obtenir la cobaloxime avant de la greffer sur le ligand, la seconde étape à réaliser doit permettre l'obtention de la pince à quatre atomes d'azote dans le même plan à partir d'une réaction de condensation avec la butanedione monoxime. Afin de déplacer l'équilibre vers le produit désiré, la réaction est réalisée dans un montage de Dean-Stark permettant de retirer l'eau du milieu de synthèse.

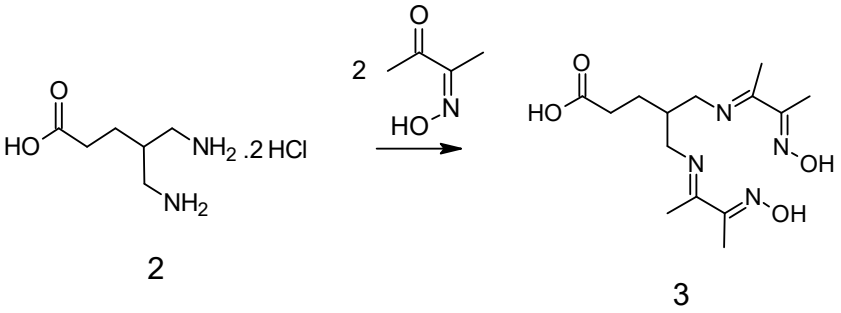


Figure 107 : synthèse du ligand précurseur type imine/oxime 3

L'analyse par résonance magnétique nucléaire du proton donne un déplacement chimique pour les groupements méthyl qui ne correspond pas à ce qui a été précédemment rapporté, bien que les intégrations des signaux soient correctement attribuables aux différents protons. De plus, l'analyse par spectrométrie de masse ne confirme pas la présence de ce produit, mais plutôt celui d'un produit de mono-addition, et ce même en présence d'un excès de butanedione monoxime. Pourtant différentes conditions ont été entreprises. En particulier, une base (le bicarbonate de sodium) a été ajoutée à deux puis trois équivalents par rapport à (2), afin de neutraliser l'acide carboxylique. La butanedione monoxime a aussi été ajoutée à deux puis trois équivalents par rapport à (2), afin de déplacer l'équilibre. L'insertion du centre métallique dans le ligand permettrait d'obtenir une cobaloxime, dont l'acide pourrait alors être activé pour un greffage sur un ligand possédant une fonction amine.

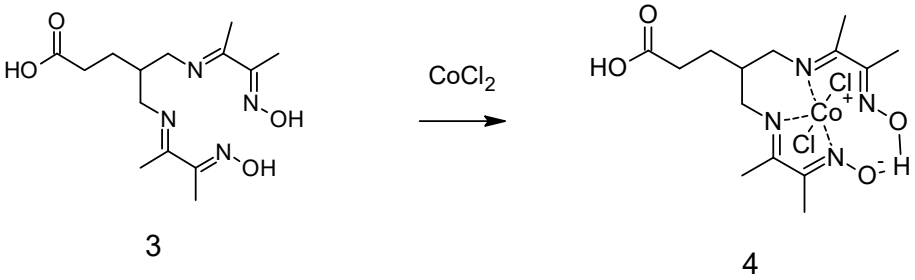


Figure 108 : Insertion du cobalt

Suite aux difficultés de synthèse rencontrées, nous nous sommes tournés vers une autre stratégie de synthèse qui consiste à utiliser une cobaloxime modifié par un ester activé (Figure 109).La cobaloxime utilisée par la suite et présentée sur la Figure 109 a été synthétisée par Murielle CHAVAROT-KERLIDOU du LCBM. Deux voies ont été empruntées, la première consistant à synthétiser et fonctionnaliser les particules avec le ligand voulu, puis à venir faire post-réagir la cobaloxime activée. Cependant l'analyse de la condensation s'en trouve compliquée, puisqu'il n'est pas possible d'analyser les molécules synthétisées seules. La deuxième voie passe d'abord par le greffage de la cobaloxime sur les ligands, puis des ligands sur les particules. Bien que permettant une analyse chimique classique des intermédiaires obtenus, les fonctions thiols ne sont pas protégées et peuvent interférer avec la réaction.

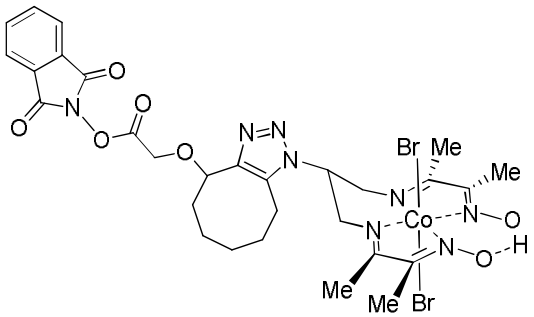


Figure 109 : Cobaloxime dont la structure permet le greffage sur une amine

Ce catalyseur est issu de la cycloaddition de Huisgen qui lui fournit une fonction acide carboxylique par la suite modifié en ester activé [47].

4.1.2- Stratégie (QR+ligand)+cobaloxime

Cette voie nécessite dans un premier temps de fonctionnaliser les QR avec le peptide amine. Des échanges de ligands avec différents ratios entre ce peptide amine et le peptide C_3E_6D ont été réalisés. Des gels (agarose 0,5%) d'électrophorèse ont été réalisés pour faire migrer ces différents lots sous champ électrique et les distinguer par leur charge et leur taille. Leurs migrations est révélée à l''œil nu et par fluorescence. Des spots jaunes sont observés correspondant au QR. Au-delà de 25% du peptide amine, les particules ne migrent plus malgré leur charge. Cette observation correspond à une déstabilisation colloïdale des particules. Cette expérience montre qu'avec le ligand C_3E_6D, le ratio maximal qui peut être réalisé est de 25% de ligand amine, le complément étant le ligand C_3E_6D.

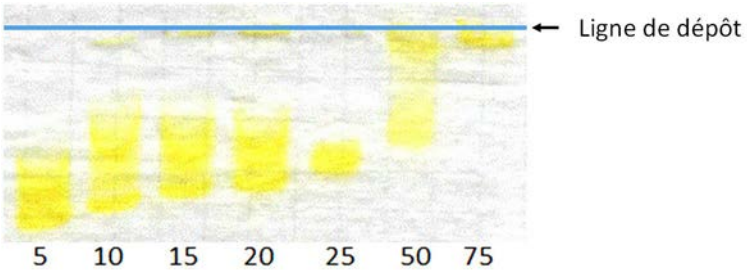


Figure 110 : Electrophorèse réalisée avec des QR CdSe/CdS dont la proportion de peptide amine (indiqué dessous en pourcentage) varie

Ces particules ont ensuite été mises à incuber en présence de la cobaloxime greffable sur une amine (Figure 109) puis elles sont purifiées pour éliminer les molécules non-greffées. Afin de mettre en évidence le couplage covalent de ce ligand, nous avons cherché à mettre en

évidence le Co du complexe. Malheureusement l'analyse par XPS n'a révélé la présence ni du cobalt, ni du brome.

4.1.3- Stratégie QR+(ligand+cobaloxime)

Une autre stratégie a été tentée. Il s'agit de coupler chimiquement en solution la cobaloxime complexée sur un ligand affin pour la surface des QR en solution puis de le mettre en contact avec les QR. La première étape ici consiste à greffer une cobaloxime azoture sur le ligand amine substitué avec un agent de couplage de type cyclooctyne pour réaliser un couplage dipolaire ensuite (click chemistry). Cependant, afin de conserver la quantité de cobaloxime, on greffe seul l'acide (cyclooct-2-yn-1-yloxy) acétique afin d'obtenir le produit présenté dans la Figure 111.

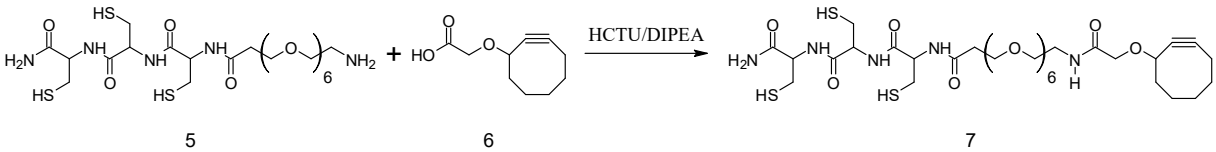


Figure 111 : Réaction de fonctionnalisation du peptide à ancre tricystéine

L'analyse par spectrométrie de masse confirme la présence d'un produit de même masse molaire, mais l'analyse par résonance magnétique nucléaire ne permet pas de distinguer si le couplage se fait au niveau de la fonction amine pour donner une amide ou des thiols pour former un thioester.

Nous nous sommes heurtés à la difficulté de réaliser ces étapes de réaction et avons décidé d'abandonner cette stratégie de synthèse d'un ligand cobaloxime sur les QR.

4.2- Fonctionnalisation par des métaux

La partie précédente a établi qu'il était possible de réduire un sel d'or en or à la surface des nanoparticules semiconductrices en les irradiant. En se basant sur ce résultat, la photoréduction d'autres sels métalliques d'intérêt pour la catalyse a été entreprise soit en suspension comme pour l'or, soit après dépôt des particules sur une lame de verre recouverte d'oxyde d'étain dopé au fluor, un matériau semiconducteur et transparent.

4.2.1- Fonctionnalisation sur support

Les sels métalliques utilisés sont l'acide tétrachloroaurique en solution aqueuse, l'acétylacétonate de platine dissous dans le toluène et l'acétylacétonate de cobalt dans ce même solvant. La spectroscopie dispersive en énergie couplée à la microscopie électronique à balayage de haute résolution a été utilisée en parallèle à la spectroscopie de photoélectrons X.

Pour cette partie, les dépôts de quantum rods ont été texturés sur des lames d'oxyde d'étain dopé au fluor par apposition d'un moule de PDMS présentant des plots régulièrement espacés [27]. Cela confine les QR au sein de structures, des murs rejoignant deux plots et au sein desquelles les QR sont organisés suivant une structure de type smectique B. Ces assemblages ont ensuite été immergés dans les solutions de sels correspondants et irradiés. Avant l'observation, les supports ont été clivés, provoquant la scission de certains murs.

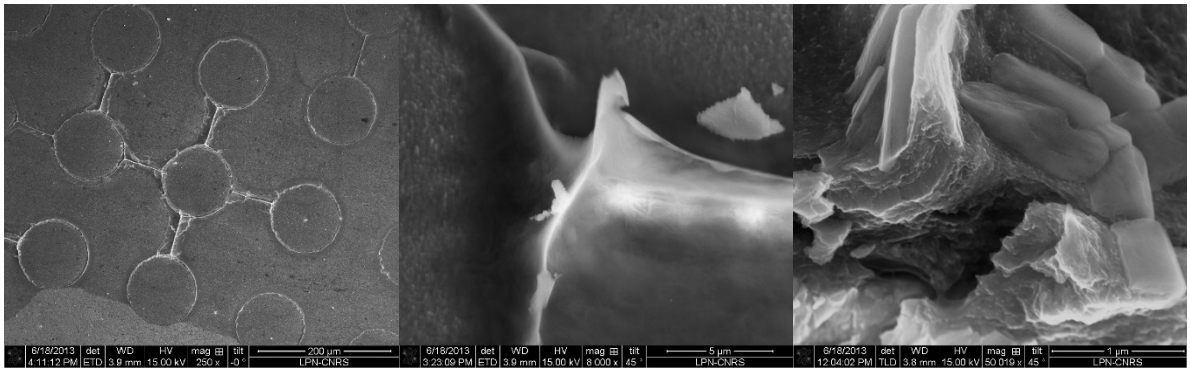


Figure 112 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la surface texturée seule vue du dessus (à gauche) et d'une intersection entre un cercle et un plot sous incidence de 45° (au milieu), et d'un dépôt ensuite incubé dans une solution de sel d'or (à droite)

Pour ceux qui ont été immergés dans les solutions de sels métalliques, l'aspect reste inchangé, hormis le cas de l'or où des plaques apparaissent en surface. Par spectrométrie dispersive en énergie, les proportions en métaux pour les échantillons irradiés ont pu être déterminées à hauteur de 2% pour le platine, 8,7% pour le cobalt et 36,2% pour l'or aux endroits des plaques.

Tableau 3 : Proportions atomiques mesurées en EDS

Echantillon	Platine	Or		Cobalt	
Site analysé	Irradié	Non-irradié	Irradié	Non-irradié	Irradié
Concentration atomique (en %)					
Cd	43,4	19,4	9,9	40,4	38,4
S	54,6	31,4	36,2	46,7	50,4
Pt	2,0				
Au		36,6	44,3		
Co				5,9	8,7
Cl		12,6	9,7	7,0	2,5

Cependant cela ne signifie pas obligatoirement que l'ensemble soit dans l'état métallique. Ainsi la quantité de chlore, contre-ion des sels utilisés, diminue lorsqu'il y a irradiation, ce qui peut s'interpréter comme la réduction des métaux. Cela a été analysé plus en détail dans le cas de l'or, pour lequel la spectroscopie de photoélectrons X révèle une partie encore à l'état oxydé, qui est réduit par l'utilisation d'un canon à électron.

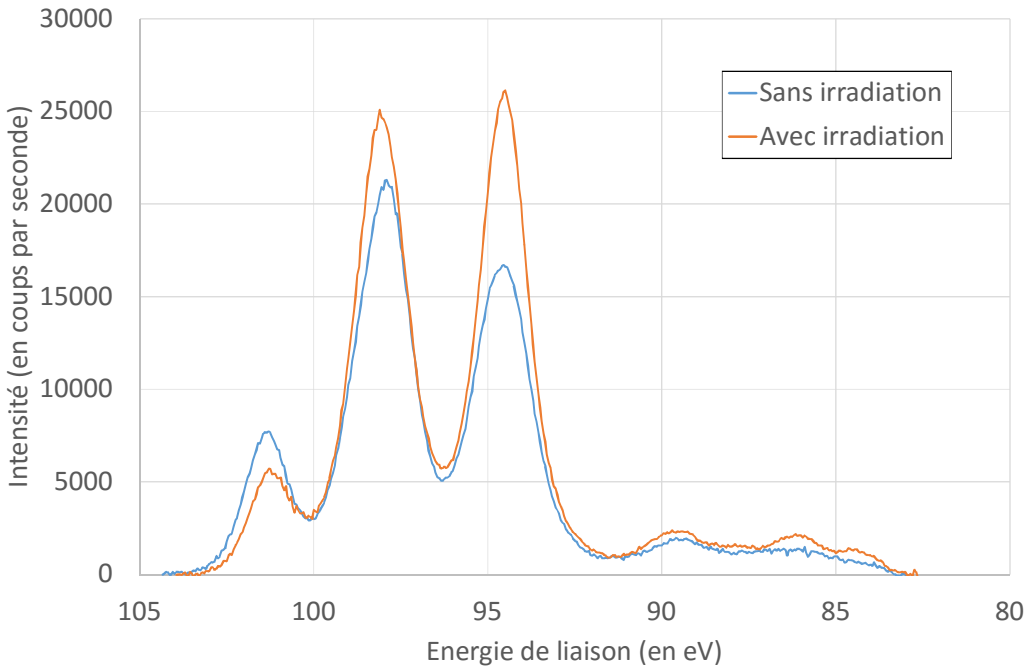


Figure 113 : Spectres XPS correspondant à l'excitation des électrons 4f de l'or sans (en bleu) et avec irradiation (en orange)

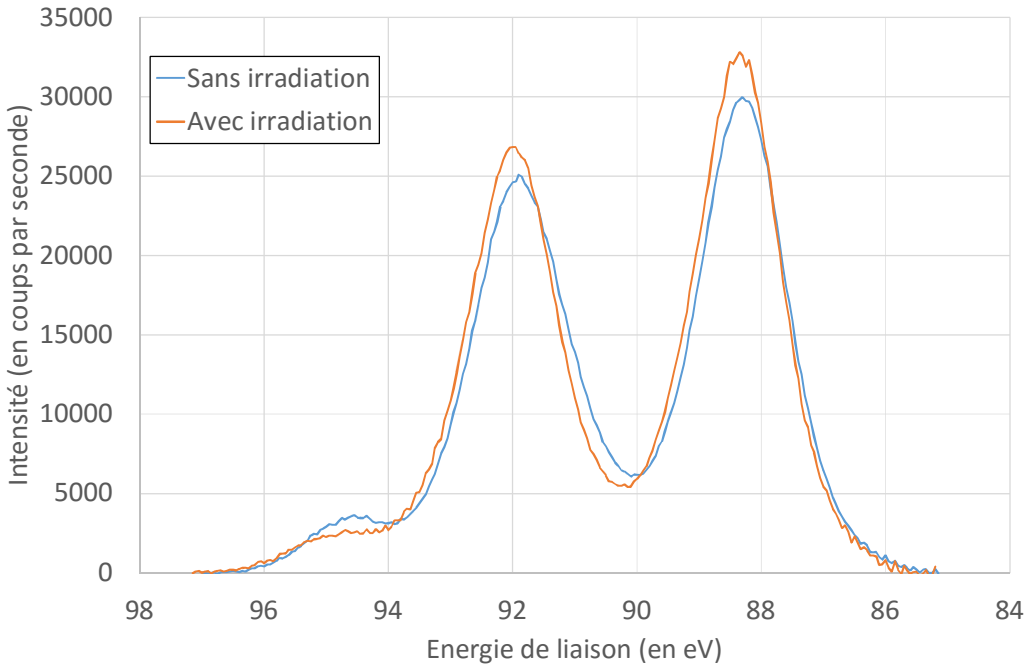


Figure 114 : Spectres XPS correspondant à l'excitation des électrons 4f de l'or sans (en bleu) et avec irradiation (en orange) avec utilisation d'un canon à électron.

En effet, sans canon à électron, le pic à 98,1eV résulte de la réponse en rayons X émis par l'excitation des électrons 4f de l'or dans l'état oxydé et réduit, alors que le pic à 101,2eV correspond à la réponse de l'excitation des électrons 4f de l'or dans l'état oxydé et le pic à 94,4eV à celle de l'excitation des électrons 4f de l'or dans l'état métallique.

Cela est confirmé par la spectroscopie XPS avec utilisation d'un canon à électron. Celui-ci sert normalement à compenser les électrons éjectés par effet Auger, et décale les réponses en énergies du fait d'une charge négative à la surface de l'échantillon. Les deux échantillons avec et sans irradiation ont alors le même profil, le canon à électron ayant aussi la possibilité de réduire le sel d'or. Au final, la proportion d'or réduit est plus important avec irradiation.

La partie d'or métallique est significative, mais ne préjuge pas des quantités pour les autres métaux.

4.2.2- Fonctionnalisation en suspension

Dans ce cas, le chlorure de nickel initialement rapporté dans la littérature [67] a été remplacé par du chlorure de cobalt, les deux métaux possédant le même potentiel standard, le dernier absorbant la lumière visible. Les réactions ont donc pu être suivies par spectroscopie d'absorption UV-Visible et les produits ont ensuite été analysés par microscopie électronique à transmission et spectroscopie de photoélectrons X.

Afin d'augmenter encore l'accès à la surface, l'échange de ligands n'a pas été effectué avec des dérivés peptidiques mais avec des cystéines, ceci afin de se rapprocher aussi des conditions décrites dans la littérature [67]. La procédure d'obtention est similaire à la synthèse des hétérostructures QR-Au présentée au chapitre précédent.

4.2.2.1- Suivi de la réaction

Le chlorure de cobalt ajoute une composante dans l'absorption de la lumière visible à une longueur d'onde de 530nm pour laquelle les quantum rods n'absorbent pas.

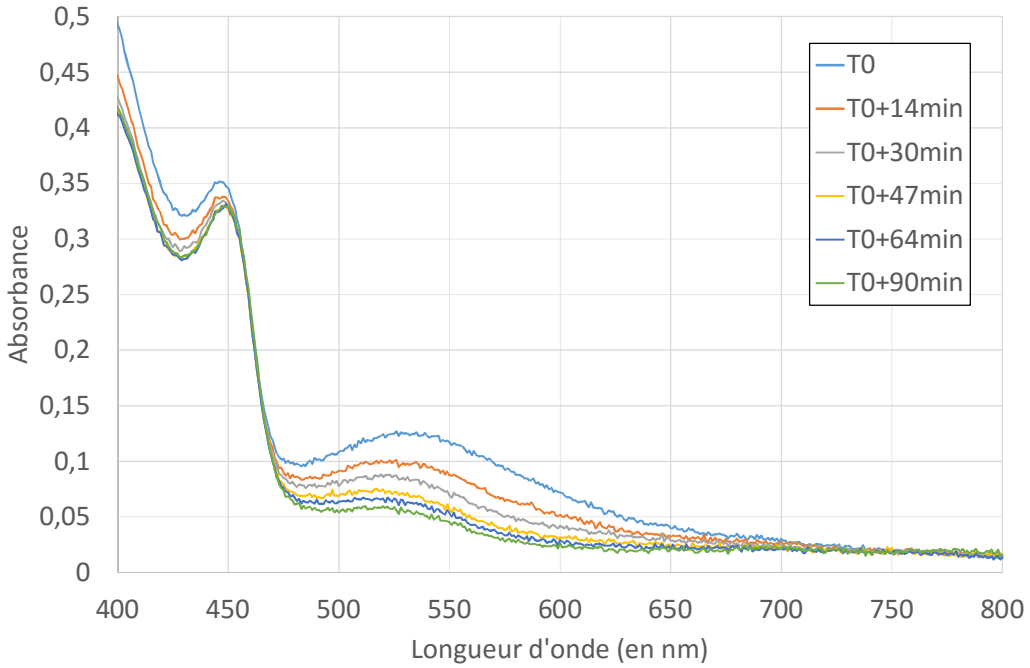


Figure 115 : Suivi spectroscopique d'absorption lors de la synthèse d'hétérostructures QR (CdSe/CdS (ligands C_3E_6D)) -Co

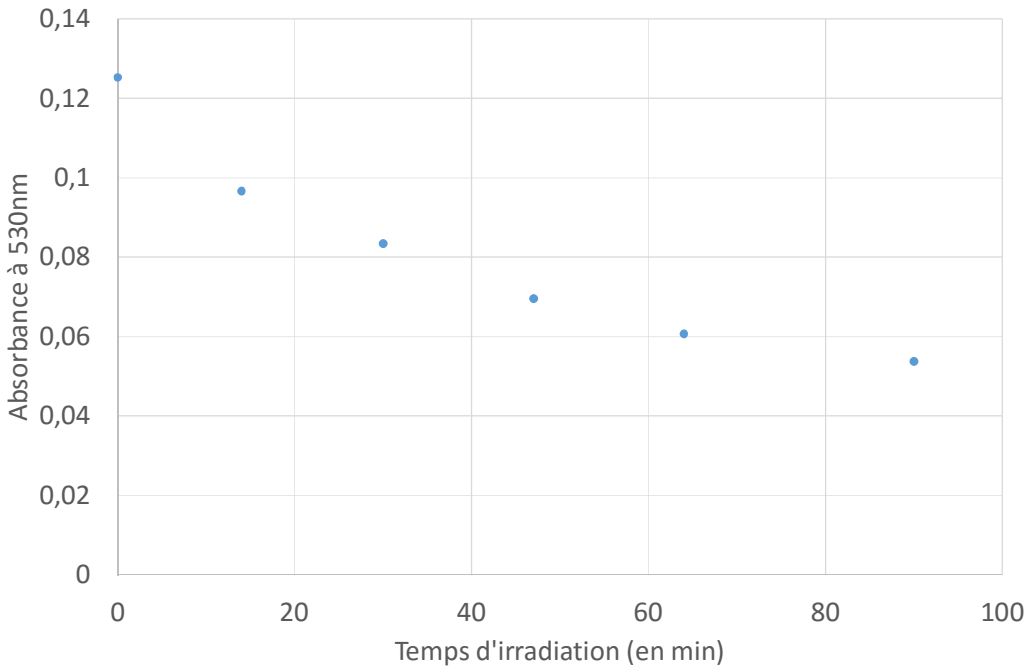


Figure 116 : Evolution de l'absorbance à 530 nm lors de la synthèse d'hétérostructures QR (CdSe/CdS (ligands C_3E_6D)) -Co

Ainsi au cours de l'irradiation de l'échantillon, l'absorbance à cette longueur d'onde diminue, ce qui traduit la diminution de la concentration en ions Co^{2+}.

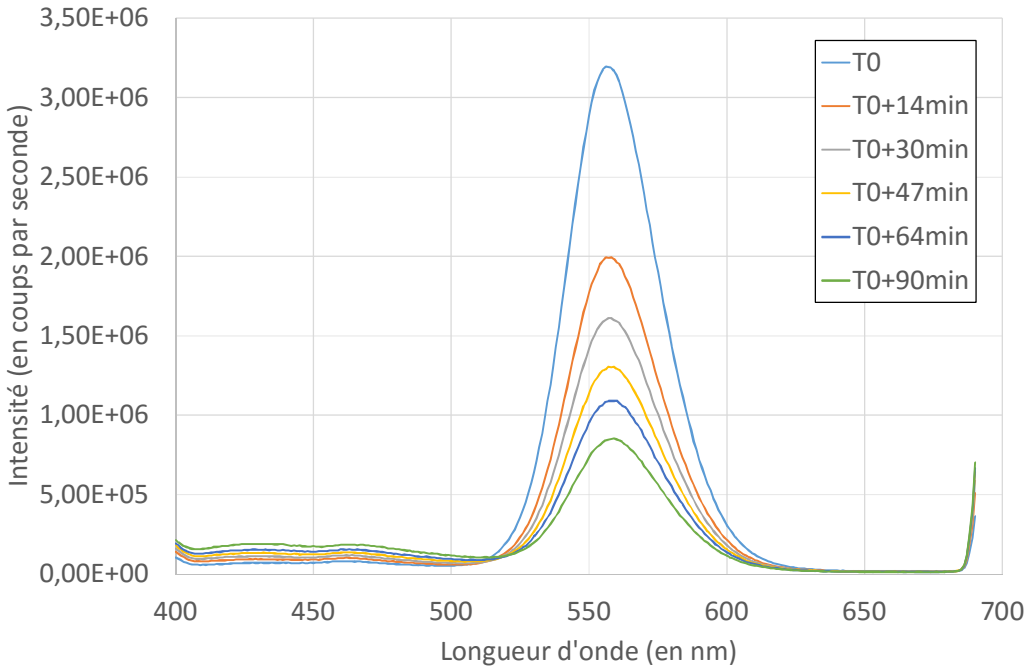


Figure 117 : Suivi spectroscopique de luminescence lors de la synthèse d'hétérostructures QR (CdSe/CdS (ligands C_3E_6D)) -Co

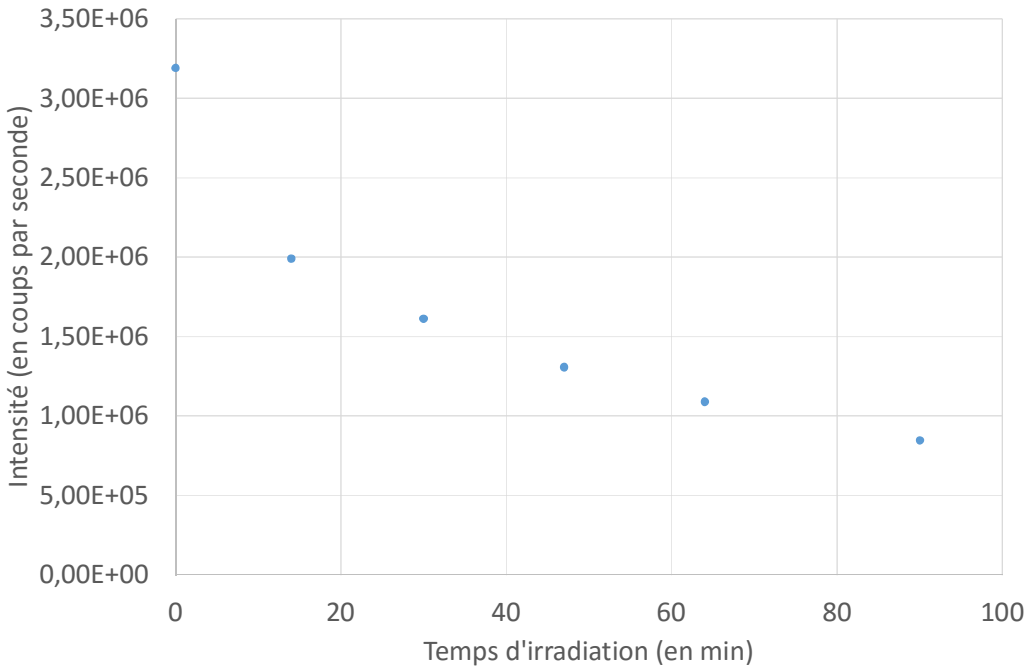


Figure 118 : Evolution de l'intensité de luminescence à 560 nm lors de la synthèse d'hétérostructures QR (CdSe/CdS (ligands C_3E_6D)) -Co

Cette baisse de l'absorbance du cobalt est corrélée à la diminution de la luminescence des QR, en cohérence avec le phénomène observé lors de la réduction de l'or. Cependant il n'est pas à ce stade possible de distinguer la réduction du cobalt sur les particules avec un échange du cadmium des particules par le cobalt.

4.2.2.2- Observation microscopique

Pour distinguer ces deux possibilités, la microscopie électronique a été utilisée pour observer l'existence de domaines métalliques par une différence de contraste.

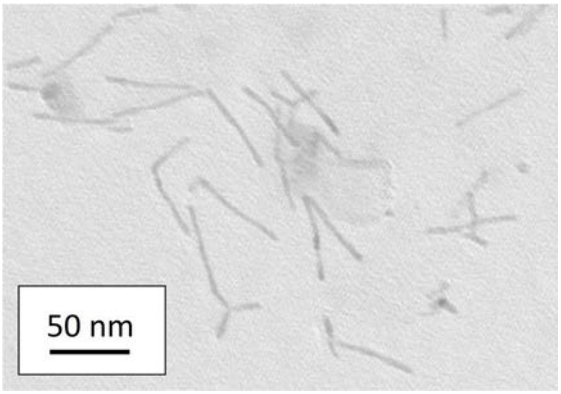


Figure 119 : Cliché de microscopie électronique des QR CdSe/CdS après irradiation dans une solution de chlorure de cobalt

Or ces observations ne révèlent pas de domaines sombres. Les QR sont cependant intacts, ils ne subissent donc pas de dégradation, la triéthanolamine les protège donc efficacement. Cela peut s'expliquer par une différence de la densité électronique trop faible ou l'intégration du cobalt dans la structure cristallographique des particules en remplacement du cadmium.

4.2.2.3- Analyse élémentaire

La spectroscopie de photoélectrons X permet de déterminer l'environnement chimique d'un élément comme il a été montré pour l'or précédemment. Dans le cas présent, les éléments analysés sont le cobalt et le chlore.

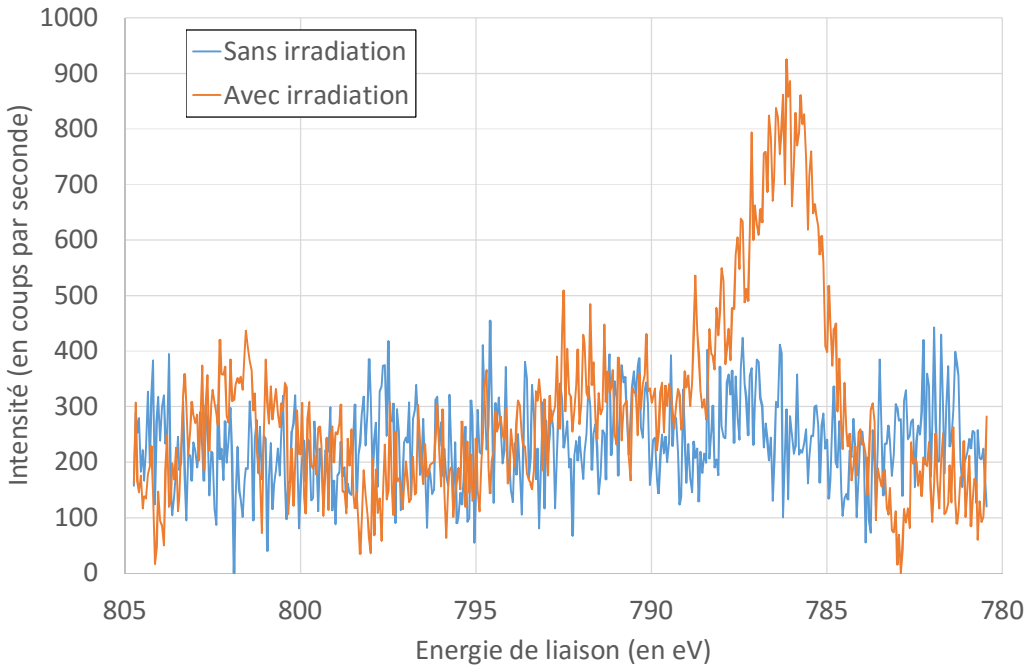


Figure 120 : Spectre XPS correspondant à l'excitation des électrons 2p du cobalt (échantillons sans (en bleu) et avec irradiation (orange))

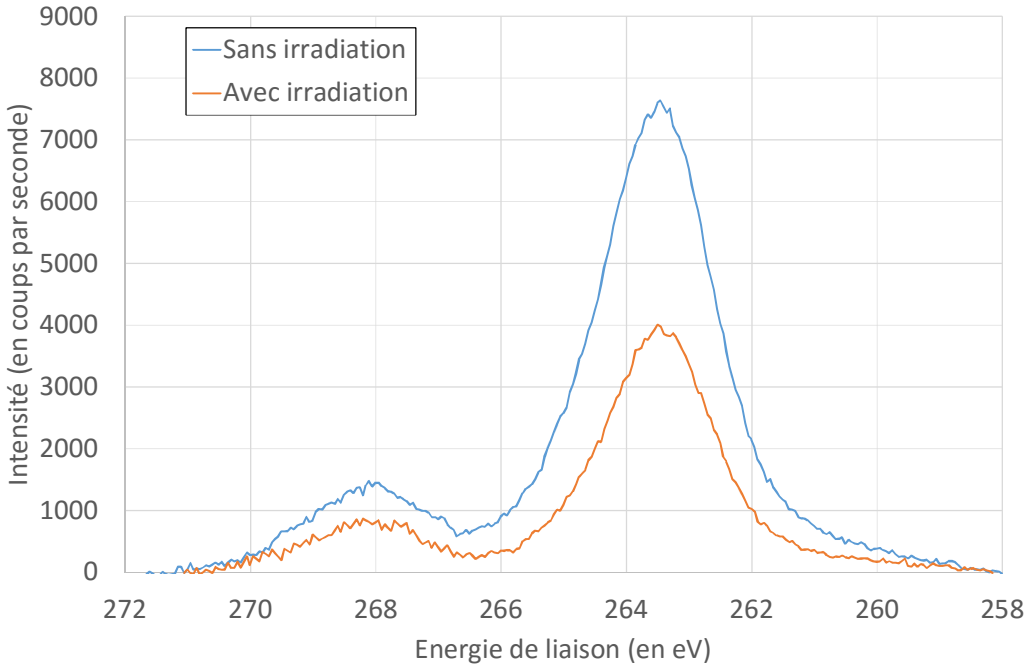


Figure 121 : Spectre XPS correspondant à l'excitation des électrons 2s du chlore (échantillons sans (en bleu) et avec irradiation (orange))

Ainsi lorsque l'échantillon est irradié, il apparaît un pic de cobalt de faible intensité vers 786 eV (Figure 120). En parallèle la quantité de chlore diminue au niveau des pics à 268 et 263 eV. Il est étrange de constater la présence de chlore en l'absence de cobalt lorsque l'échantillon

n'est pas irradié. Une source du chlore peut être le sel de cobalt utilisé. Ni le ligand de surface des QR, ni la synthèse des QR ne présentent de chlore.

La position du pic de cobalt correspond à sa forme oxydée. Cependant de nouveau la forme oxydée peut aussi bien correspondre à l'oxyde qu'au sulfure de cobalt.

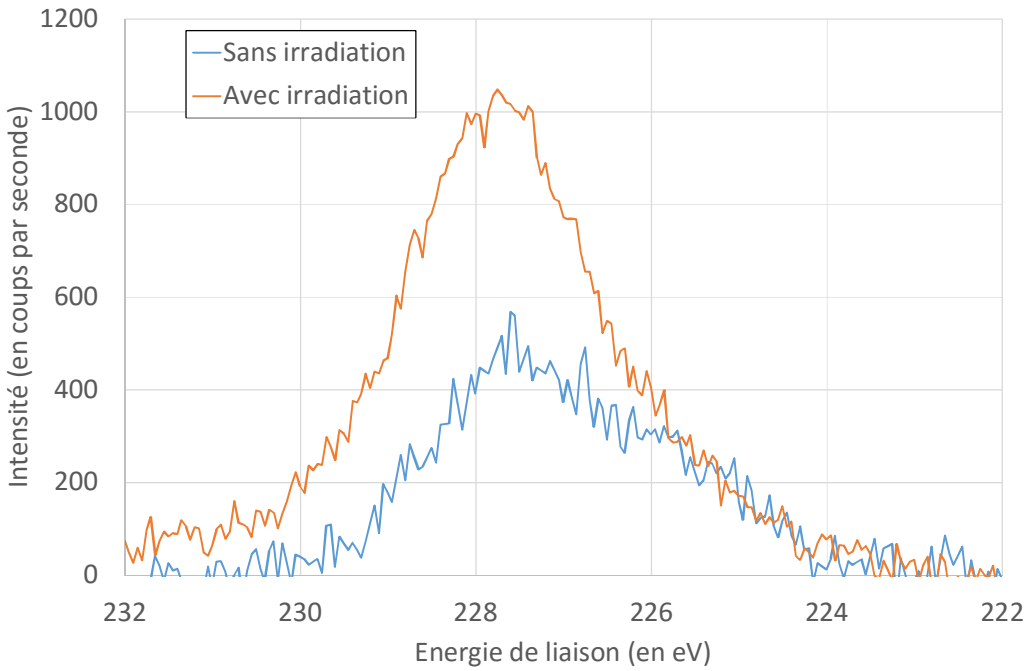


Figure 122 : Spectres XPS correspondant à l'excitation des électrons 2s du soufre (échantillons sans (en bleu) et avec irradiation (en orange))

Si un sulfure de cobalt se forme, il doit y avoir apparition d'un nouveau pic correspondant au soufre du fait d'un nouvel environnement. Or les spectres irradiés ne montrent pas de nouvelles contributions, le cobalt ne serait donc pas inclus dans le domaine cristallin. Ces expériences ne permettent pas de conclure. On peut envisager que le cobalt Co^{2+} soit réduit à la surface des QR par photo-irradiation puis réoxydé du fait de l'exposition à l'air des domaines métalliques. Cependant on ne peut pas exclure non plus que le Co^{2+} dissocié dans l'eau des contre-ions chlorure Cl^-, soit adsorbé sélectivement à la surface par exemple par chélation avec les oxygènes du PEG et sans changer de niveau d'oxydation.

Conclusion partielle

La synthèse de la cobaloxime n'a pu aboutir, peut-être à cause de la présence de la fonction acide carboxylique. Il est de plus à souligner la difficulté que pose l'analyse de molécules greffées sur des particules, en particulier après les avoir modifiées.

Concernant la fonctionnalisation par un domaine métallique, la modification d'un dépôt réalisée avec succès dans le cas de l'or n'a pas pu être reproduite avec le Cobalt ou le platine. Pourtant les QR sous irradiation possèdent une énergie suffisante pour la réduction des sels de platine et de cobalt. Pour la modification des QR en suspension, dans la continuité de la formation d'hétérostructures QR-Au, les éléments concordent avec la réduction du cobalt, puis une évolution due à l'exposition à l'atmosphère.

Conclusion

Ce travail a été mené dans l'optique de dégager si les quantum rods de CdS ou de CdSe-CdS peuvent permettre de réaliser la réduction de l'eau lorsqu'ils sont soumis à l'action de la lumière solaire. L'essentiel de la thèse s'est concentré sur la synthèse de nouvelles nanoparticules en incluant les hétérostructures nanobâtonnets semi-conducteur/nanoparticule d'or puis sur leurs propriétés photoélectrochimiques. Suivant les résultats obtenus de nouvelles synthèses ont été développées au fur et à mesure de la thèse. Outre la potentielle application de ces matériaux dans un système de conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique, cette étude permet de mieux comprendre les propriétés de surface des nanobâtonnets en particuliers leur réactivité électrochimique. Une meilleure compréhension de ces phénomènes de surface pourrait conduire au développement de nouveaux matériaux dans des domaines comme l'analyse chimique, la détection de biomolécules, la photonique et les capteurs.

Du point de vue de la synthèse, des nanobâtonnets semiconducteurs composés d'un cœur de séléniure de cadmium et d'une coquille de sulfure de cadmium ont été synthétisés en deux étapes, la première pour le cœur et la seconde pour la croissance de la coquille. Nous avons ainsi obtenu une gamme de rapport d'aspect s'étendant de 3 à 40, avec deux tailles de germes. Par suite les ligands hydrophobes présents en surface des particules à la fin de la synthèse ont été remplacés par des ligands hydrophiles permettant non seulement une dispersion en milieu aqueux, une bonne stabilité colloïdale mais aussi une auto-organisation des particules. Ainsi ce travail a permis de rationnaliser la préparation de nanobâtonnets CdSe/CdS hydrophiles avec des propriétés optiques modulables par leur taille qui présentent l'intérêt de former des phases condensées très bien structurées pour lesquelles nous avons obtenus des structures bien définis de phases smectiques et nématiques.

Concernant les propriétés électrochimiques de surface, deux techniques d'électrochimie ont été utilisées, l'une collectant directement les électrons des QR déposés à la surface d'une électrode, alors que la seconde analyse l'état redox de molécules ayant précédemment réagies avec des QR. Dans les deux cas, lorsque les quantum rods sont irradiés, on observe un photocourant généré par l'irradiation des QR.

Sur électrode et en milieu aqueux, les quantum rods présentent un photocourant plus important lorsqu'ils sont fonctionnalisés avec le ligand sans chaîne alkyle C3E6D. De plus, le photocourant s'annule pour un potentiel de -0,18V/ECS. Cependant en milieu organique, ce comportement n'est pas retrouvé, le photocourant ne s'inverse pas. On a mis en évidence qu'il existe un photocourant résiduel, même lorsque l'électrode n'est pas recouverte de QR, ce qui montre que celle-ci a une influence sur la mesure. Afin de s'affranchir de cette contribution pour ne sonder que les propriétés des QR, nous avons appliqué une autre méthodologie basée sur le SECM.

Cette électrochimie médiée montre elle-aussi une photocourant mesuré à l'électrode, cette fois due au flux de médiateurs arrivant à la surface et dont l'état redox a été modifié par les particules déposées sur un support de verre inerte. Sur l'ensemble des médiateurs étudiés, tous montrent que sous irradiation, ils ont été réduits par les quantum rods, et ce jusqu'à un potentiel de -0,38V/ECS, soit -0,14V/ESH. On démontre donc le pouvoir réducteur fort des nanobâtonnets semi-conducteurs. Les électrons photoexcités des quantum rods ont donc la possibilité thermodynamique de réduire les protons de l'eau.

Nous avons exploré les mécanismes de neutralisation des charges positives résiduelles, rejetant la conduction au travers du dépôt, donc le transfert de charges entre quantum rods sur des distances de l'ordre de 10 micromètres. La présence d'un donneur d'électron sacrificiel peut participer au mécanisme de neutralisation, mais n'est pas nécessaire puisque même en son absence les médiateurs sont réduits. La photodégradation des particules, sans avoir été sondée par cette technique, a été mise en évidence par ailleurs, en particulier par microscopie électronique suite à des réactions de réductions. Le cas de la réduction de l'eau qui est ici un objectif à long terme, se heurte au problème de la dégradation possible des quantum rods par photo-oxydation qui limite la durée de vie d'un éventuel dispositif futur.

Nous avons ensuite mis à profit les propriétés réductrices des nanobâtonnets semi-conducteurs pour réaliser des réductions en surface permettant de fonctionnaliser chimiquement les particules avec un contrôle spatial du site d'ancrage. Au travers de différentes réactions de réduction, le transfert de charge a été cette fois-ci sondé du point de vue cinétique. En particulier, la réduction d'un sel d'or a montré qu'il était possible de fonctionnaliser en solution les quantum rods pour former des hétérostructures quantum rod / nanoparticule d'or (QR/AuNP) ne présentant qu'un germe d'or par nanobâtonnet. Cette structure fait apparaître une jonction Schottky entre le semi-conducteur et le métal en introduisant alors une asymétrie externe (différente de celle due à la position du germe) sur la particule.

L'utilisation d'une sonde redox moléculaire, la résazurine, a constitué le moyen le plus sûr d'observer l'effet de différents paramètres sur la cinétique de transfert d'électrons des QR vers la sonde. En particulier, cette étude nous a permis de définir que les particules les plus à même de réaliser une photoréduction efficace sont celles pour lesquelles les ligands sont les plus courts et autorisent l'accès à la surface, possédant une structure électronique de quasi-type II et dont le rapport d'aspect est le plus grand possible tout en permettant de garder une quantité limitée de défauts cristallins. La présence d'un domaine métallique, par exemple d'or, qui agit en tant que puits de potentiel pour les électrons, améliore encore la cinétique.

L'ensemble de ces informations sur les quantum rods seuls a mené à la complexification du système, c'est-à-dire l'ajout du système catalytique propre à la réduction de l'eau. Celle-ci permet à l'heure actuelle de dire que la procédure concernant la photoréduction de l'or sur les particules peut être étendue à d'autres métaux tels que le cobalt.

Perspectives

Les conclusions présentées ci-avant soulèvent de nouvelles possibilités.

En effet, la technique de microscopie électrochimique a montré son intérêt, mais gagnerait à être appliquée à des quantum rods de différents rapport d'aspect afin d'explorer la dépendance de la structure électronique aux paramètres dimensionnelles, mais aussi aux propriétés de surface en changeant les ligands. De plus cela permettrait de quantifier le photocourant, dont les données pourraient être comparées à celle de la cinétique de dégradation de la résazurine.

Ainsi la sélection des particules les plus intéressantes pour la lyse de l'eau pourrait être objectivée et comparée à d'autres types de nanoparticules, puisque la technique n'est pas dépendante des mécanismes propres à chacune. Il serait alors nécessaire de réaliser la fonctionnalisation des particules non seulement pour la réduction mais aussi pour l'oxydation de l'eau, et de vérifier en suspension si l'ensemble obtenu est capable de réaliser la lyse complète de l'eau sans dégradation du système.

L'un des axes initialement prévu portait sur la direction de l'auto-organisation des particules avec leur système catalytique. Et de nouveau la microscopie électrochimique à balayage pourrait s'exprimer à la condition d'utiliser une procédure pour laquelle l'électrode ne balaye pas la surface à distance constante mais où en chaque point exploré l'électrode remonte suffisamment pour ne pas endommager l'assemblage. L'activité photocatalytique serait alors à comparer à celle de surfaces non-texturées.

Enfin la photodégradation des particules me semble être le point bloquant pour un développement à grande échelle d'une technologie basée sur des quantum rods. Cette dissolution progressive pourrait être réduite si le flux d'électrons sortant était exactement égal au flux d'électrons entrant dans chaque particule, c'est-à-dire que le produit de l'efficacité du catalyseur en réduction par la surface qu'il recouvre, soit égal à celui du catalyseur en oxydation. D'autres matériaux, surtout des oxydes dopés, pourraient être une alternative bien que cela nécessite un vaste programme d'exploration.

Partie expérimentale

A- Synthèses des objets d'étude

A.1- Produits

L'oxyde de cadmium (CdO, 99,99+%), l'hexaméthyldisilathiane ($S(SiC_3H_9)_2$, synthesis grade), la trioctylphosphine (TOP, 97%), l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO, technical grade, 90%), la tributylphosphine (TBP, 97%), l'acide tétrachloroaurique trihydraté ($HAuCl_4.3H_2O$, 99,999%), le tétrahydruroborate de sodium ($NaBH_4$, Reagent plus, 99%), l'acide ascorbique (Reagent grade), l'acide chlorhydrique (HCl, ACS reagent, 37%), le méthanol (MeOH, Laboratory reagent) et le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB, 99+%) sont fournis par Sigma Aldrich. Le sélénium métallique en poudre (Se, mesh 325, 99,5%), l'acide hexylphosphonique (HPA), l'acide octadécylphosphonique (ODPA, 97%) et l'acide tetradécylphosphonique (TDPA, 98%) sont fournis par Alfa Aesar. L'oléate de sodium (97,0+%) et le 3-méthylsalicylate de sodium (97,0+%) sont fournis par TCI. Le soufre natif (S, 99+%) est fourni par STREM Chemicals, l'acide salicylique (99+%) par Acros Organics, le citrate trisodique (99+%) par Fluka et le toluène (pure) par Carlo ERBA. Dans la synthèse des QR de CdS, l'acide octadécylphosphonique (ODPA, Technical grade, 97%) est fourni par Plasma Chem. L'eau est de qualité millipore (Résistivité : 18,2 MΩ).

A.2- Synthèse de nanoparticules semiconductrices

Avant chaque synthèse de nanoparticules semiconductrices, le tricol est rempli par une solution de soude saturée, abondamment rincé à l'eau ultrapure puis séché à l'étuve à 80°C.

A.2.1- Synthèse de QR-CdSe@CdS [87]

A.2.1.1- Synthèse des germes de CdSe

Dans un schlenck sous 1bar d'argon, 58 mg (M= 79,0 $g.mol^{-1}$; n= 73.10^{-5} mol) de sélénium métallique sont dissous dans 0,427 mL de TOP (ρ= 0,831 $g.mL^{-1}$; m= 0,360 g ; M= 370,6 $g.mol^{-1}$; n= 971.10^{-6} mol ; 1,3 éq/Se).

Dans un tricol de 50 mL, 60 mg de CdO (M= 128,4 $g.mol^{-1}$; n= 46.10^{-5} mol ; 0,6 éq/Se) sont mélangés avec 280 mg d'ODPA (M= 334,5 $g.mol^{-1}$; n= 837.10^{-6} mol ; 1,8 éq/Cd), 3,000 g de TOPO (M= 386,6 $g.mol^{-1}$; n= 7759.10^{-6} mol) et chauffés à 150°C sous vide pendant une heure. Le tricol est alors mis sous 1bar d'argon, et chauffé à environ 350°C. Lorsque la solution est limpide et incolore, 1,80 mL de TOP (ρ= 0,831 $g.mL^{-1}$; m= 1,50 g ; M= 370,6 $g.mol^{-1}$; n= 4036.10^{-6} mol) est ajouté. Puis la température est stabilisée à 320°C, et l'ensemble du précurseur de sélénium est injecté. Le chauffe-ballon est alors immédiatement retiré.

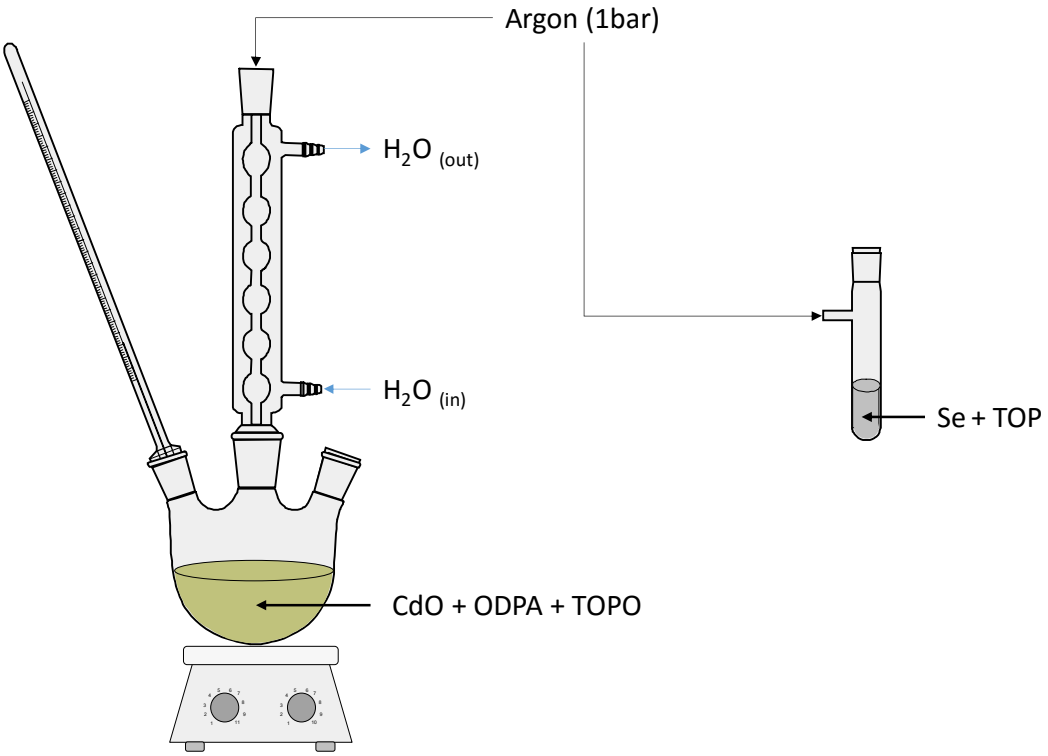


Figure 123 : Schéma du montage de la synthèse des germes de CdSe

La solution est ensuite refroidie rapidement (environ 300°C.min^{-1}) à température ambiante. La purification est réalisée par précipitation de 750 µL de solution par 750 µL de méthanol, suivie d'une centrifugation à 23000 g pendant 1 minute. Un dépôt de couleur jaune se forme et le surnageant, qui ne présente pas de luminescence sous lampe UV, est retiré. Les particules sont redispersées dans 750 µL de toluène, puis précipitées par 750 µL de méthanol, centrifugées 1 minute à 23000 g. Le surnageant incolore est retiré. Ce lavage est répété trois fois, puis les particules sont redispersées dans une quantité de TOP nécessaire pour atteindre une concentration de 400 µM en germes.

Plusieurs synthèses ont été réalisées et ont menées à des particules dont le diamètre moyen est de 2,2 nm (germes A) et 2,5 nm (germes B). Ils sont analysés par spectroscopie d'absorption dans le domaine des ultraviolets et du visible et par spectroscopie d'émission de luminescence.

A.2.1.2- Croissance de la coquille de CdS

Dans un schlenck sous 1bar d'argon, du soufre natif (M= 32,1 g.mol^{-1} ; m= voir Tableau 4) est dissous dans 1,80 mL de TOP (ρ= 0,831 g.mL^{-1} ; m= 1,50 g ; M= 370,6 g.mol^{-1} ; n= 4036.10^{-6} mol) et 200 µL de la solution de germes ajustée à 400 µM.

Dans un tricol de 50 mL, le CdO (voir quantité dans le Tableau 4) est mélangé avec 80 mg d'HPA (M= 166,2 g.mol^{-1} ; n= 48.10^{-5} mol), 290 mg d'ODPA (M= 334,5 g.mol^{-1} ; n= 867.10^{-6} mol) et 3,000 g de TOPO (M= 386,6 g.mol^{-1} ; n= 7759.10^{-6} mol) et chauffé à 150°C sous vide pendant une heure. Le tricol est alors mis sous 1bar d'argon, et chauffé à environ 350°C. Lorsque la solution est limpide et incolore, 1,80 mL de TOP (ρ= 0,831 g.mL^{-1} ; m= 1,50 g ; M= 370,6 g.mol^{-1} ; n= 4036.10^{-6} mol) est injecté puis la température est stabilisée à la valeur désirée (voir le Tableau 4). Le précurseur de soufre est injecté et la réaction est maintenue dans les conditions présentées dans le Tableau 4.

La solution est ensuite refroidie rapidement (environ 300°C.min^{-1}) à température ambiante. La purification est réalisée par précipitation de 750 µL de solution par 750 µL de méthanol, suivie d'une centrifugation à 23000 g pendant 1 minute. Un dépôt de couleur jaune se forme et le surnageant, qui ne présente pas de luminescence sous lampe UV, est retiré. Les particules sont redispersées dans 750 µL de toluène, puis précipitées par 750 µL de méthanol, centrifugées 1 minute à 23000 g. Le surnageant incolore est retiré. Ce lavage est répété trois fois, puis les particules sont redispersées et stockés dans un volume de toluène d'environ 5 mL.

Tableau 4 : Conditions opératoires des synthèses de nanobâtonnets semiconducteurs

Longueur	Diamètre	Germes	CdO	S	TOP	Température d'injection	Temps de réaction
nm	nm		mg	mg	g	°C	min
13,8 ± 1,6	3,6 ± 0,5	A	60	70	1,5	350	4
18,8 ± 3,7	4,7 ± 0,7	A	60	120	1,5	380	8
19,9 ± 2,6	4,2 ± 0,7	A	57	120	1,5	350	6
25,1 ± 2,2	5,2 ± 0,6	A	60	70	1,5	380	8
35,2 ± 4,0	4,5 ± 0,6	A	90	60	1,5	350	8
41,9 ± 8,1	4,7 ± 0,8	A	86	120	1,5	350	8
44,6 ± 4,4	3,4 ± 0,5	A	86	120	1,5	350	6
48,9 ± 5,0	4,6 ± 0,7	B	60	120	1,5	350	8
52,3 ± 4,3	3,3 ± 0,6	A	72	120	1,5	350	8
58,9 ± 5,9	3,7 ± 0,6	A	91	120	1,5	350	8
60,5 ± 9,0	5,1 ± 0,8	B	60	200	2,3	350	8
72,4 ± 8,6	4,9 ± 0,9	B	60	120	1,5	380	6
83,9 ± 6,3	5,0 ± 0,7	B	60	120	1,5	380	8
115,2 ± 8,6	4,1 ± 0,8	B	90	120	1,5	350	8
135,4 ± 12,0	4,4 ± 0,9	B	86	120	1,5	350	8
169,7 ± 19,6	4,1 ± 0,8	B	91	120	1,5	350	8

Les QR sont ensuite analysés par spectroscopie d'absorption UV-Visible, spectroscopie d'émission de luminescence et microscopie électronique à transmission.

A.2.2- Synthèse de bâtonnets semiconducteurs de CdS en une étape [52]

2 mL d'une solution de soufre dans la TOP à des proportions de 1/1 molaire est réalisée.

Dans un tricol sont mélangés 207 mg de CdO (M= 128,4 g.mol^{-1} ; n= 161.10^{-5} mol), 1,068 g d'ODPA (M= 334,5 g.mol^{-1} ; n= 3193.10^{-6} mol ; 2éq/Cd) et 3,309 g de TOPO (M= 386,6 g.mol^{-1} ; n= 8559.10^{-6} mol). Le mélange est chauffé à 150°C sous vide pendant 1h. Sous argon, la température est ensuite augmentée à une valeur proche de 350°C nécessaire pour l'obtention du précurseur de cadmium. Une fois ce dernier obtenu, la solution est alors limpide et incolore, elle est amenée à 120°C et mise sous vide pendant une heure.

Après une nouvelle augmentation à 320°C, 2,41 mL de TOP (ρ= 0,831 g.mL^{-1} ; m= 2,00 g ; M= 370,6 g.mol^{-1} ; n= 540.10^{-5} mol) sont ajoutés avant l'injection de 1,4 mL du précurseur de soufre. La réaction est suivie par huit prélèvements de 0,5 mL dans l'heure suivant l'injection. Ces prélèvements subissent une trempe thermique et chimique dans 3 mL de toluène à température ambiante. La purification est réalisée par précipitation de 750 µL de solution par 750 µL de méthanol, suivie d'une centrifugation à 23000 x g pendant 1 minute. Un dépôt de

couleur jaune se forme et le surnageant, qui ne présente pas de luminescence sous lampe UV, est retiré. Les particules sont redispersées dans 750 µL de toluène, puis précipitées par 750 µL de méthanol, centrifugées 1 minute à 23000 g. Le surnageant incolore est retiré. Ce lavage est répété trois fois, puis les particules sont redispersées dans 0,5 mL de toluène.

Les QR sont ensuite analysés par spectroscopie d'absorption UV-Visible, spectroscopie d'émission de luminescence et microscopie électronique à transmission.

A.2.3- Synthèse des germes de CdS [87]

Dans un schlenck sous 1bar d'argon, 165 µL d'hexaméthyldisilathiane (ρ= 0,846 $g.mL^{-1}$; m= 140.10^{-3} g ; M= 178,4 $g.mol^{-1}$; n= 782.10^{-6} mol) sont mélangés avec 4,0 mL de tributylphosphine (ρ= 0,82 $g.mL^{-1}$; m= 3,3 g ; M= 202,3 $g.mol^{-1}$; n= 16.10^{-2} mol).

Dans un tricol de 50 mL, 100 mg de CdO (M= 128,4 $g.mol^{-1}$; n= 779.10^{-6} mol ; 1 éq/S) sont mélangés avec 600 mg d'ODPA (M= 334,5 $g.mol^{-1}$; n= 179.10^{-5} mol ; 2,3 éq/Cd) et 3,000 g de TOPO (M= 386,6 $g.mol^{-1}$; n= 7759.10^{-6} mol) et chauffés à 150°C sous vide pendant une heure. Le tricol est alors mis sous 1bar d'argon, et chauffé à environ 350°C pour dissocier le CdO. Puis la température est ajustée à 300°C, 3,9 mL du précurseur de soufre sont injectés et la température est stabilisée à 250°C.

La solution est ensuite refroidie rapidement (environ 300°$C.min^{-1}$) à température ambiante. La purification est réalisée par précipitation de 750 µL de solution par 750 µL de méthanol, suivie d'une centrifugation à 23000 g pendant 1 minute. Un dépôt de couleur jaune se forme et le surnageant, qui ne présente pas de luminescence sous lampe UV, est retiré. Les particules sont redispersées dans 750 µL de toluène, puis précipitées par 750 µL de méthanol, centrifugées 1 minute à 23000 g. Le surnageant incolore est retiré. Ce lavage est répété trois fois, puis les particules sont redispersées dans une quantité de TOP nécessaire pour atteindre une concentration de 400 µM en germes.

Les particules sont ensuite analysées par spectroscopie d'absorption UV-Visible, spectroscopie d'émission de luminescence et microscopie électronique à transmission.

A.3- Synthèse des particules métalliques

Préalablement aux synthèses de nanoparticules d'or, la verrerie est lavée à l'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique dans les proportions 1/3) puis abondamment rincée à l'eau ultrapure. Après synthèse, les particules sont analysées par spectroscopie d'absorption UV-Visible et microscopie électronique à transmission.

A.3.1- Synthèse de particules d'or sphériques [99]

Les nanoparticules d'or isotropes sont obtenues par la méthode de Turkevich. Dans un tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant, 77 mg de citrate trisodique (M= 294,1 $g.mol^{-1}$; n= 26.10^{-5} mol) sont dissous dans 105 mL d'eau ultrapure et portés à ébullition. 11 mg d'acide tétrachloroaurique trihydraté $HAuCl_4{\cdot}3H_2O$ (M= 393,8 $g.mol^{-1}$; n= 28.10^{-5} mol ; 1,1éq/Citrate) sont dissous dans 1 mL d'eau ultrapure, puis ajoutés à la solution de citrate trisodique. L'ébullition est maintenue pendant 15 minutes. Les particules sont analysées par spectroscopie d'absorption UV-Visible et par microscopie électronique à transmission.

A.3.2- Synthèse de nanobâtonnets d'or

A.3.2.1- Synthèse en une étape [107]

Dans un ballon de 50 mL, 16 mg d'acide tétrachloroaurique trihydraté (M= 393,8 g.mol^{-1} ; n= 40.10^{-6} mol), 729 mg de bromure de cétyltriméthylammonium CTAB (M= 364,5 g.mol^{-1} ; n= 200.10^{-5} mol ; 250 éq/Au), 1,7 mg de nitrate d'argent (M= 169,9 g.mol^{-1} ; n= 10.10^{-6} mol ; 0,25 éq/Au) et 8,5 mg d'acide ascorbique (M= 176,1 g.mol^{-1} ; n= 48.10^{-6} mol ; 1,2 éq/Au) sont dissous dans 10,12 mL d'eau ultrapure. 32 µL d'une solution aqueuse, refroidi dans un bain de glace, à 1,6 mM de tétrahydruroborate de sodium (M= 37,8 g.mol^{-1} ; n= 51.10^{-9} mol ; 1,3.10^{-3} éq/Au) sont ajoutés. Le ballon est agité pendant 1 minute par basculement, puis laissé sans mouvement. La synthèse est complète au bout de 20 minutes.

A.3.2.2- Synthèse en deux étapes [105, 108]

A.3.2.2.1- Synthèse du cœur isotrope

La synthèse des germes est réalisée par mélange de deux solutions.

La première contient 9,8 mg d'acide tétrachloroaurique trihydraté (M= 393,8 g.mol^{-1} ; n= 25.10^{-6} mol) et 3,650 g de CTAB (M= 364,5 g.mol^{-1} ; n= 100.10^{-4} mol ; 400 éq/Au) dissous dans 100 mL d'eau ultrapure.

La deuxième solution est obtenue par dissolution de 2,2 mg de tétrahydruroborate de sodium (M= 37,8 g.mol^{-1} ; n= 6,0.10^{-5} mol ; 2,4.10^{-1} éq/Au) dans 10 mL d'eau ultrapure.

10 mL de la première solution et 1 mL de la seconde sont mélangées dans un ballon de 50 mL sous vive agitation pendant 2 minutes au cours desquelles la solution passe d'une couleur jaune à une couleur brune. Puis la solution est vieillie 30 minutes avant utilisation pour la croissance.

A.3.2.2.2- Croissance en présence d'oléate de sodium [105]

La solution de croissance est obtenue en dissolvant 9,000 g de CTAB (M= 364,5 g.mol^{-1} ; n= 2469.10^{-5} mol ; 100 éq/Au) et 1,234 g d'oléate de sodium (M= 304,4 g.mol^{-1} ; n= 4054.10^{-6} mol ; 16,2 éq/Au) dans 250 mL d'eau ultrapure chaude (50°C). La solution est refroidie à 30°C et 12,2 mg de nitrate d'argent (M= 169,9 g.mol^{-1} ; n= 720.10^{-7} mol ; 0,3 éq/Au) dissous dans 18,0 mL d'eau ultrapure sont ajoutés. Le mélange est conservé sans agitation pendant 15 minutes à 30°C, puis 98 mg d'acide tétrachloroaurique (M=393,8 g.mol^{-1} ; n= 25.10^{-5} mol) dissous dans 250 mL d'eau ultrapure y sont additionnés. Après 90 minutes d'agitation modérée, la solution devient incolore et 2,1 mL d'acide chlorhydrique à 37% en masse dans l'eau (M= 36,5 g.mol^{-1} ; n= 25.10^{-6} mol) sont ajoutés ainsi que 14 mg d'acide ascorbique (M= 176,1 g.mol^{-1} ; n= 80.10^{-6} mol ; 0,3 éq/Au) dissous dans 1,25 mL d'eau ultrapure. La solution est agitée vigoureusement pendant 30 secondes avant d'ajouter 0,8 mL de la solution de germes. L'agitation est maintenue pendant 30 secondes, puis interrompu et la croissance est réalisée à 30°C pendant 12 heures. Les nanorods d'or sont purifiés des coproduits par 30 minutes de centrifugation à 4600 g.

A.3.2.2.3- Croissance en présence d'acide salicylique [108]

La solution de croissance est obtenue en dissolvant 9,000 g de CTAB (M= 364,5 g.mol^{-1} ; n= 2469.10^{-5} mol ; 100 éq/Au) et 1,750 g d'acide salicylique (M= 138,1 g.mol^{-1} ; n= 1267.10^{-5} mol ; 50 éq/Au) dans 250 mL d'eau ultrapure chaude (50°C). La solution est refroidie à 30°C et 8,2 mg de nitrate d'argent (M= 169,9 g.mol^{-1} ; n= 48.10^{-6} mol ; 0,2 éq/Au) dissous dans 12,0 mL d'eau ultrapure sont ajoutés. Le mélange est conservé sans agitation pendant 15 minutes à

30°C, puis 98 mg d'acide tétrachloroaurique (M=393,8 g.mol^{-1} ; n= 25.10^{-5} mol) dissous dans 250 mL d'eau ultrapure y sont additionnés. Après 90 minutes d'agitation modérée, la solution devient incolore et 23 mg d'acide ascorbique (M= 176,1 g.mol^{-1} ; n= 13.10^{-5} mol ; 0,5 éq/Au) dissous dans 2,0 mL d'eau ultrapure sont ajoutés. La solution est agitée vigoureusement pendant 30 secondes avant d'ajouter 0,8 mL de la solution de germes. L'agitation est maintenue pendant 30 secondes, puis interrompu et la croissance est réalisée à 30°C pendant 12 heures. Les nanorods d'or sont purifiés des coproduits par 30 minutes de centrifugation à 4600 g.

A.3.2.2.4- Croissance en présence de salicylate de sodium [108]

La solution de croissance est obtenue en dissolvant 9,000 g de CTAB (M= 364,5 g.mol^{-1} ; n= 2469.10^{-5} mol ; 100 éq/Au) et 800 mg de salicylate de sodium (M= 160,1 g.mol^{-1} ; n= 500.10^{-5} mol ; 20 éq/Au) dans 250 mL d'eau ultrapure chaude (50°C). La solution est refroidie à 30°C et 4,0 mg de nitrate d'argent (M= 169,9 g.mol^{-1} ; n= 24.10^{-6} mol ; 0,1 éq/Au) dissous dans 6,0 mL d'eau ultrapure sont ajoutés. Le mélange est conservé sans agitation pendant 15 minutes à 30°C, puis 98 mg d'acide tétrachloroaurique (M=393,8 g.mol^{-1} ; n= 25.10^{-5} mol) dissous dans 250 mL d'eau ultrapure y sont additionnés. Après 90 minutes d'agitation modérée, la solution devient incolore et 11 mg d'acide ascorbique (M= 176,1 g.mol^{-1} ; n= 64.10^{-6} mol ; 0,3 éq/Au) dissous dans 1,0 mL d'eau ultrapure sont ajoutés. La solution est agitée vigoureusement pendant 30 secondes avant d'ajouter 0,8 mL de la solution de germes. L'agitation est maintenue pendant 30 secondes, puis interrompu et la croissance est réalisée à 30°C pendant 12 heures. Les nanorods d'or sont purifiés des coproduits par 30 minutes de centrifugation à 4600 g.

A.4- Fonctionnalisation des particules

A.4.1- Produits

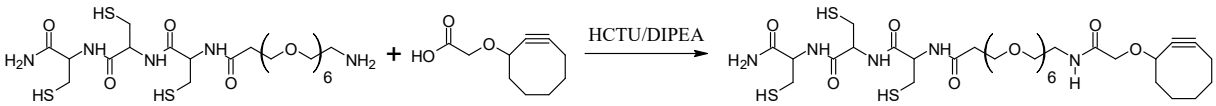
Le bicarbonate de sodium (ACS reagent), l'éther diisopropylique (i(Pr)$_2$O, anhydre, 99%) et l'éthanol (EtOH, 99,8+%) sont fournis par Sigma Aldrich. Les peptides sont synthétisés et purifiés par HPLC (90+%) fournis par Polypeptide (Strasbourg, France), la 5-(aminométhyl)-piperidin-2-one par Paragos, la butanedione monoxime (99+%) par Fluka, le chloroforme ($CHCl_3$, pure) par Carlo ERBA, l'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% massique dans l'eau (TMAOH, 99,9999%) par Alfa Aesar et l'acide (cyclooct-2-yn-1-yloxy)acétique est synthétisé à façon par Oribase Pharma.

A.4.2- Transfert des nanoparticules en milieu aqueux [27]

Les nanoparticules de CdSe@CdS sont transférées en milieu aqueux suivant une procédure développée par Thomas BIZIEN au laboratoire. Les ligands hydrophiles tricystéinés sont synthétisés à façon par le fournisseur PolyPeptide Group. La première étape consiste à faire précipiter les particules contenues dans 750 µL de solution dans le toluène par ajout de 750 µL de méthanol et centrifugation pendant 1 minute à 23000 g. Le dépôt est de couleur jaune alors que le surnageant, incolore, est éliminé. Les particules sont redispersées dans 750 µL de chloroforme. Ce cycle (précipitation->centrifugation->séparation->redispersion) est répété trois fois, puis les particules sont redispersées dans le minimum de chloroforme et transférées dans un contenant taré. Le chloroforme est évaporé complètement (par exemple sous pression réduite pendant 24 heures), le contenant est pesé et la masse de particules est alors déduite. Un volume de chloroforme est ajouté afin d'atteindre une concentration en particules de 20 mg.mL^{-1}. Dans un microtube, 100 µL de cette solution sont introduits. Puis 30

µL d'une solution du peptide choisi à 0,2 M dans l'eau ultrapure (M($C_3A_{11}E_4CO_2H$)= 757,3 g.mol^{-1} ; M(C_3E_6D)= 777,3 g.mol^{-1} ; M($C_3E_6NH_2$)= 661,9 g.mol^{-1} ; n= 6.10^{-6} mol ; environ 2 molécules pour 1nm²) et 4 µL d'une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% massique dans l'eau (M= 91,2 g.mol^{-1} ; n= 11.10^{-6} mol ; 1,8 éq/peptides) sont ajoutés. Le mélange est agité vigoureusement, ce qui fait apparaître une émulsion. Celle-ci peut être brisée par centrifugation à 2000g pendant 5min et le transfert des nanoparticules de la phase organique vers la phase aqueuse est constaté par la coloration et la luminescence de la phase aqueuse et l'absence de coloration et de luminescence dans la phase organique. Si la séparation entre les deux phases est bonne, la phase aqueuse est prélevée, purifiée par chromatographie d'exclusion stérique (gel Sephadex DNA G-25) éluée par de l'eau ultrapure et la phase colorée est récupérée. Sinon, le solvant organique est préalablement évaporé avant la purification sur colonne d'exclusion stérique.

A.4.3- Modification du ligand amine $C_3A_{11}E_4CO_2H$



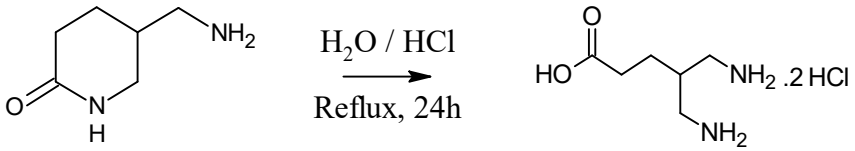
5 6 7

150 mg de peptide amine **5** $C_3A_{11}E_4CO_2H$ (M= 661,2 g.mol^{-1} ; n= 22.10^{-3} mol) sont mélangés à 26,90 mg d'acide (cyclooct-2-yn-1-yloxy)acétique **6** (M= 182,1 g.mol^{-1} ; n= 15.10^{-3} mol) dans 4 mL de N,N-diméthylformamide en présence de 76 mg de N,N-diisopropyléthylamine (M= 129,3 g.mol^{-1} ; n= 59.10^{-3} mol) et de 122,30 mg d'hexafluorophosphate de O-(6-Chlorobenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tétraméthyluronium (M= 413,2 g.mol^{-1} ; n= 59.10^{-3} mol) dans un ballon de 50 mL. La réaction est maintenue à 40°C pendant 24h sous agitation magnétique, puis la N,N-diméthylformamide est évaporée et 3 mL d'éther diéthylique sont ajoutés pour provoquer la précipitation des chaînes peptidiques et purifier les produits.

MALDI-TOF Linear : calcd *m/z* = 825,33[M$^+$] for $C_{34}H_{59}N_5O_{12}S_3$, found 826,56

A.4.4- Synthèse d'une cobaloxime

A.4.4.1- Synthèse de l'initiateur de la pince

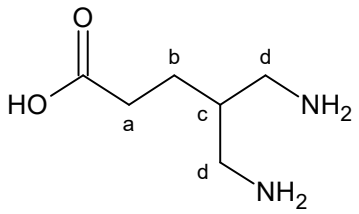


1 2

Figure 124 : Ouverture de la 5-(aminométhyl)-2-piperidinone

La réaction a été réalisée suivant un protocole déjà publié [149]. Une solution de 5-(aminométhyl)-2-piperidinone (1) (M= 128,2 g.mol^{-1} ; m=1,000 g ; n=7,8 mmol) dans 15,3 mL d'eau est acidifiée par 2,6 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 37% massique dans l'eau (M= 36,5 g.mol^{-1} ; n=32,5 mmol ; 4,1 éq). La solution est ensuite chauffée à reflux pendant 24h pour donner un solide. Ce dernier est recristallisé dans un mélange eau chaude/éthanol (1 mL /4,5 mL) et mis au congélateur (T=-20°C) pendant 48h. Le solide est ensuite séparé du mélange

par filtration afin d'obtenir l'acide 5-amino-4-(aminométhyl)pentanoïque (2) (M= 219,1 g.mol^{-1} ; m= 1,103 g ; n= 5,0 mmol ; 64%).



^{1}H NMR (300 MHz, D_2O) δ 3,07-2,95 (m, 4H_d), 2,43 (t, J=7Hz, 2H_a), 2,10 (heptet, J=6Hz, 1H_c), 1,71 (q, J=6Hz, 2H_b)

A.4.4.2- Synthèse du ligand

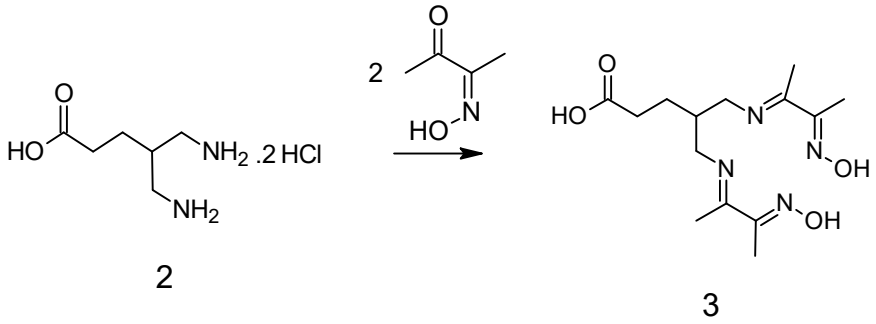
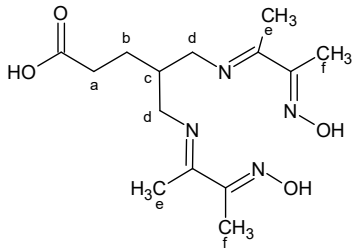


Figure 125 : Iminification des fonctions amines

Cette réaction est conduite selon une adaptation de la procédure d'Andreiadis et al. [47] à notre molécule. Le sel dihydrochloré de l'acide 5-amino-4-(aminométhyl)pentanoïque (2) (M= 219,1 g.mol^{-1} ; m= 400 mg ; n=1,83 mmol) est neutralisé par 3 équivalents de bicarbonate de sodium (M= 84,0 g.mol^{-1} ; m= 461 mg ; n=5,49 mmol ; 3éq) dans 4,4 mL d'eau. Puis 2 équivalents de butanedione monoxime sont dissous (M= 101,1 g.mol^{-1} ; m= 370 mg ; n= 3,66 mmol ; 2 éq), suivis par l'addition de 17,5 mL de diisopropylether. Le ballon est raccordé à un montage de Dean-Stark et chauffé à reflux pendant 24h.

Le mélange est filtré à chaud puis l'éther diisopropylique est évaporé. Le résidu solide est lavé au méthanol et filtré pour donner une poudre blanche (m= 65 mg).



^{1}H NMR (300 MHz, DMSO d^6) δ 11,5 (s, 2H, -N-O-H), 7,5 (s, 2H), 3,4 (s, 2,5H ?), 3,3 (t, J=6Hz, 6H), 2,9 (t, J=12Hz, 2H_a), 2,3-2,2 (m, 4H_d), 2,0 (s, 6H_e ou H_f), 1,9 (s, 6H_e ou H_f), 1,6-1,4 (m, 2H_b)

MALDI-TOF Linear : calcd *m/z* = 312,18[M^+] for $C_{14}H_{24}N_4O_4$, not found

A.4.5- Synthèse directe du complexe métallique

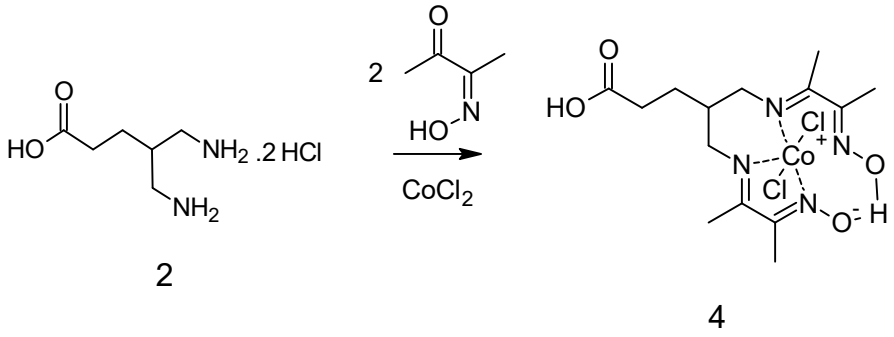


Figure 126 : Insertion du cobalt

La butanedione monoxime (M= 101,1 g.mol^{-1} ; m= 228 mg ; n= 2,26 mmol ; 2 éq/(2)) et la diamine fonctionnalisée (2) (M= 219,1 g.mol^{-1} ; m= 248 mg ; n=1,13 mmol) sont mises en réaction dans du méthanol anhydre (10 mL pour 0.25 mmol du réactif limitant) pendant 5 jours à température ambiante sous agitation. Le ligand diimine dioxime n'est pas isolé en fin de réaction et la métallation se fait in-situ par addition de $CoCl_2.6H_2O$ (M= 237,9 g.mol^{-1} ; m= 269 mg ; n= 1,13 mmol ; 1 éq/(2)). La solution est agitée sous bullage d'air pendant une quinzaine de minutes avant d'être évaporée. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie d'exclusion (Sephadex LH20, éluant MeOH).

MALDI-TOF Linear : calcd *m/z* = 440,04[M$^+$] for $C_{14}H_{23}N_4O_4CoCl_2$, not found

B- Réactions d'oxydoréduction photosensibilisées

B.1- Produits

La triéthanolamine (TEOA, 99,0+%), l'hydroxyde de sodium (NaOH, 98,0%), le chlorure de nickel hexahydraté ($NiCl_2.6H_2O$, 99,9999%), le chlorure de cobalt ($CoCl_2$, 97%), l'acétylacétonate de platine (Pt(acac), 97%) et le Tween20 sont fournis par Sigma Aldrich. Le chloro[diphényl-(3-sulfonatophenyl)]-phosphine d'or (I) ($AuP(Ph)_3$, 98+%) est fourni par STREM Chemicals, le sel sodique de résazurine par Alfa Aesar et l'acétylacétonate de cobalt (Co(acac), pour synthèse) par Merck.

B.2- Réduction de la résazurine

Les solutions réalisées pour la réduction de la résazurine ont un volume de 150 µL et contiennent des QR en quantités nécessaires pour développer une surface de 10^{19} nm^2.L^{-1} (voir Annexe 1.2) et recouverts du ligand C_3E_6D, et 20 µM de résazurine (M= 251,2 g.mol^{-1} ; n= 3.10^{-9} mol ; 1,2 molécules/nm²(QR)). Pour chaque solution, la première étape consiste à les maintenir dans l'obscurité et à enregistrer un spectre d'absorption sur la plage de 350 à 700 nm toutes les deux minutes pendant 10 minutes. Cela permet d'établir l'effet de l'analyse sur les résultats. La deuxième étape consiste à réaliser un spectre d'absorption après un temps d'irradiation. Ainsi il est possible de connaître l'effet unique de la lumière fournie par une diode électroluminescente possédant un maximum d'émission à 405 nm et une puissance de 400mW (modèle M405L2 de marque Thorlabs Inc.) situé à 2cm de la solution. Des échantillons contrôles sans QR ou sans résazurine ont été analysés dans les mêmes conditions afin de déterminer la vitesse de dégradation du signal dû aux QR et que l'évolution de la résazurine n'était pas qu'un phénomène photo-induit.

B.3- Réduction du pont disulfure fonctionnalisant une molécule de rhodamine B

Les solutions réalisées pour la réduction d'un pont disulfure fonctionnalisant une molécule de rhodamine B ont un volume de 300 µL et contiennent 10^{-8} M de QR recouverts du ligand C_3E_6D (n=300.10^{-14} mol), 5.10^{-6} M de rhodamine B fonctionnalisée (M= 1057,1 g.mol^{-1} ; n= 15.10^{-10} mol ; 500 éq/QR) et 0,8 M de triéthanolamine (M= 149,2 g.mol^{-1} ; n= 24.10^{-5} mol ; 8.10^{7} éq/QR). Chaque solution est dédoublée, afin de conserver une partie sans irradiation et une autre avec irradiation. Un spectre d'absorption dans la gamme de 350 à 700 nm est enregistré pour chaque solution, juste après le mélange, ainsi que deux spectres d'émission de luminescence, l'un avec un faisceau excitateur à une longueur d'onde de 350 nm et une plage de mesure de 400 à 690 nm et l'autre avec un faisceau excitateur à 520 nm et une plage de mesure de 550 à 700 nm. Les solutions à irradier sont ensuite placées à 2 cm d'une diode électroluminescente possédant un maximum d'émission à 405 nm et une puissance de 400mW (modèle M405L2 de marque Thorlabs Inc.) pendant une période donnée, les solutions témoins restants dans une pièce sans lumière, enroulées dans du papier aluminium. Les analyses réalisées à l'instant initial sont répétées après 30 minutes et 1 heure d'irradiation pour les deux séries d'échantillons, permettant de déterminer l'influence de l'irradiation. Des échantillons contrôles sans QR ou sans rhodamine B fonctionnalisée ont été analysés dans les mêmes conditions afin de vérifier que les QR ne se dégradaient pas et que l'évolution de la rhodamine B n'était pas le fait de la lumière uniquement.

B.4- Synthèse d'hétérostructures nanobâtonnets semiconducteurs - métal

B.4.1- Synthèse en solution

B.4.1.1- Hétérostructures CdSe@CdS-Au [144]

La synthèse d'hétérostructures QR – or par photochimie en milieu aqueux a été développée au sein du laboratoire par Cyrille HAMON. Dans une cuve en quartz pour spectroscopie, une solution contenant 25 nM en nanobâtonnets, 0,8 M en triéthanolamine (M= 149,2 g.mol^{-1} ; 800 éq/Au), 10 mM en acide ascorbique (M= 176,1 g.mol^{-1} ; 10 éq/Au) et 1mM en sel sodique de chloro[diphényl-(3-sulfonatophenyl)]-phosphine d'or (I) (M= 596,8 g.mol^{-1} ; 40000 éq/QR) fourni par Strem Chemicals Inc est irradiée pendant 30 minutes grâce à une diode électroluminescente possédant un maximum d'émission à 405 nm et située à 1cm de la cuve. La réaction peut être suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible et spectroscopie d'émission de luminescence. La solution est ensuite purifiée par filtration par centrifugation au moyen de filtres Amicon Ultra possédant un cut-off de 100kDa.

B.4.1.2- Hétérostructures CdSe@CdS-Ni et CdSe@CdS-Co

Deux conditions ont été mises en œuvre pour synthétiser des hétérostructures de nickel en solution.

La première méthode [67] consiste à irradier pendant 4h une solution contenant 1mM de chlorure de nickel $NiCl_2$ (M= 237,7 g.mol^{-1} ; éq/QR), 31,6mM d'hydroxyde de sodium NaOH, 10% volumique d'éthanol et présentant une absorbance au premier pic excitonique des nanobâtonnets de 1,75.

La deuxième méthode est une transposition de la synthèse d'hétérostructures CdSe@CdS-Au (ci-dessus) dans laquelle le sel d'or est remplacé par du chlorure de nickel dans le même rapport molaire.

Dans les deux cas, après irradiation, les particules sont purifiées par filtration et centrifugation sur des filtres modèle Amicon Ultra possédant une masse molaire limite filtrable de 100kDa. Les réactions peuvent être suivies par spectroscopie d'absorption UV-Visible, par spectroscopie d'émission de luminescence et sont analysées par microscopie électronique à balayage. Les mêmes procédures ont été employées pour la synthèse d'hétérostructures de cobalt.

B.4.2- Préparation des dépôts

B.4.2.1- Dépôt en solution aqueuse

20 µL de suspension de nanobâtonnets à 2 $mg.mL^{-1}$ sont déposés sur une surface d'oxyde d'étain dopé au fluor de marque SOLEMS, modèle FTO TEC 7/2,2, puis laissés sécher. Cet ensemble est ensuite plongé dans 20 mL de solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique $HAuCl_4$ à 1mM (M=393,8 $g.mol^{-1}$; n= 2.10^{-5} mol) avec ou sans irradiation, lavé par trempage dans un bain d'eau ultrapure et séché sous une pression de 100mbar.

B.4.2.2- Dépôt en solution organique

20 µL de suspension de nanobâtonnets à 2 $mg.mL^{-1}$ sont déposés sur une surface d'oxyde d'étain dopé au fluor de marque SOLEMS, modèle FTO TEC 7/2,2, puis laissés sécher. Cet ensemble est ensuite plongé dans 20 mL d'une solution organique à 1mM d'un acétylacétonate de platine (M= 393,3 $g.mol^{-1}$; n= 2.10^{-5} mol) ou de cobalt (M= 356,3 $g.mol^{-1}$; n= 2.10^{-5} mol) dans le toluène avec ou sans irradiation, lavé par trempage dans un bain de toluène et séché sous une pression de 100mbar.

C- Exploration des propriétés photoélectrochimiques

C.1- Produits

L'acétonitrile (MeCN, anhydre, 99,8%, Sigma Aldrich) est utilisé sans purification supplémentaire. Les médiateurs rédox utilisés sont : le ferrocène (Fc, 99%, Alfa Aesar), le bis(pentamethylcyclopentadienyl) de fer (DeFc, 97%, Aldrich), le 1,1'-dimethylferrocène (DiFc, 97%, Alfa Aesar), le ferrocènediméthanol (FcDM, Aldrich), le 7,7,8,8-tetracyanoquinodiméthane (TCNQ, 98%, Acros organic), et la para-benzoquinone (pBQ, ≥98%, Aldrich). L'électrolyte support est l'hexafuorophosphate de tétrabutylammonium (nBu_4NPF_6, ≥99,0%, Fluka, pureté électrochimique).

C.2- Montage potentiostatique

L'électrode de travail est une électrode de graphite pyrolytique dont la surface active est de 20mm², l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé et la contre-électrode est constituée d'un fil de platine. Les trois sont connectées à un potentiostat Ivium. Le balayage en potentiel est réalisé à la vitesse de 1mV par seconde.

20 µL d'une suspension à 2 $mg.mL^{-1}$ sont déposés sur l'électrode de travail et laissés à sécher à l'air libre avant chaque expérience. Pour les expériences réalisées en milieu aqueux, une membrane de dialyse recouvre le dépôt afin d'éviter sa redispersion. Celle-ci est maintenue grâce à une bague de serrage. Pour les expériences réalisées en milieux organiques, l'électrolyte support est composé d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (M= 387,4 $g.mol^{-1}$) à 0,1M dans l'acétonitrile anhydre. Selon les expériences, un autre solvant (eau ou méthanol) a pu être ajouté à raison de 1% en volume et est alors mentionné.

C.3- Microscope électrochimique à balayage (SECM)

L'installation utilisée est un microscope électrochimique fabriqué au sein de l'équipe MaCSE de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Une description complète peut en être trouvée dans le mémoire de thèse de Sébastien LHENRY [122] avec qui les essais ont été réalisés. Il est composé d'une platine de positionnement déplacée par des cristaux piézoélectriques et pilotée par ordinateur, dans une cellule en Teflon® permettant le placement d'une pseudo-électrode de référence en argent recouverte de nitrate d'argent et d'une contre-électrode en platine, ainsi que la course d'une ultramicroélectrode disque en or (de IJ Cambria) avec un rayon effectif de 6 µm et un rapport (nommé RG) entre le rayon total de l'électrode, gaine isolante en verre comprise, et celui de la surface électroactive de 10, toutes les électrodes étant connectées à un potentiostat Ivium. L'échantillon consiste en une lamelle de verre fine dont la plasticité permet de la fixer par pression de la cellule au moyen de trois vis. L'atmosphère peut être contrôlée au moyen d'une canne de bullage arrivant dans la solution et d'un balayage en surface. Enfin la lumière est convoyée au moyen d'une fibre optique irradiant le dépôt par le dessous, c'est-à-dire dans le sens plaque de verre -> QR -> électrode.

Une goutte de 20 µL de QR à une concentration de 2 $mg.mL^{-1}$ est déposée sur une lame de verre préalablement nettoyée à l'acétone et à l'eau déionisée. Le dépôt est ensuite laissé à sécher pendant une nuit sous pression réduite de 100mbar en présence de P_2O_5 pour retirer une grande majorité de l'eau. Toutes les expériences ont été menées sous pression d'argon afin d'éviter la présence d'oxygène qui pourrait interférer dans les mécanismes de transfert électronique entre les nanobâtonnets et le médiateur. Les expériences en SECM consistent à enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps à environ 5 µm de l'échantillon. Durant le temps de mesure, les QR sont soumis à un cycle d'irradiation réalisé par une diode électroluminescente émettant à une longueur d'onde de 405 nm.

D- Méthodes physico-chimiques d'analyse

D.1- Electrophorèse

Les migrations sur gel d'électrophorèse sont réalisées sur un gel X_L Ultratm V-2 (Labnet International, USA). Typiquement, le gel est réalisé en dissolvant 0,5 g d'agarose dans 100 mL de tampon (0,5% massique). La solution tampon est choisie en fonction du système à caractériser (pH, force ionique). La solution est chauffée jusqu'à dissolution complète de l'agarose dans le tampon, puis est coulée dans un moule surmonté d'un peigne au niveau des puits de dépôt des échantillons. Après 20 minutes à température ambiante, le gel est réticulé, il est alors placé dans une cuve, entre deux électrodes séparées de 15 centimètres qui permettent d'appliquer une différence de potentiel de 50V. Les puits sont remplis par les échantillons, additionnés de glycérol afin d'éviter la dispersion dans la solution. La tension est appliquée pendant 45 minutes, puis le gel est extrait et observé à la lumière visible ou en luminescence.

D.2- Microscopies électroniques

D.2.1- Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage est réalisée par Christophe DUPUIS au Laboratoire de Photonique et Nanostructure de Marcoussis (CNRS-UPR20) sur un microscope électronique à balayage de marque FEI modèle Magellan 400L équipé d'un canon à émission de champ. Le

courant de sonde et la tension d'accélération dépendent de l'échantillon et du grandissement. Cette technique a été utilisée pour l'observation de la réduction de métal sur des dépôts organisés de particules.

La structuration est réalisée au moyen de la méthode présenté au chapitre 1 [27]. Brièvement, 2 µL d'une suspension à 3 µM en particules et $10{,}4.10^{-5}$M en Tween 20 sont déposés sur une plaque d'oxyde d'étain dopé au fluor de marque SOLEMS, modèle FTO TEC 7/2,2. La goutte est recouverte par un moule de PDMS puis laissée à sécher pendant 12h. Le moule est ensuite retiré, puis les dépôts sont mis dans différents bains, lavés et séchés. Avant l'insertion dans le MEB, les plaques de FTO sont clivées, c'est-à-dire rayées par une pointe de diamant au travers du dépôt et cassées suivant cette ligne de faiblesse. Cette fracturation permet l'observation aussi bien de la surface que de l'intérieur du dépôt.

D.2.2- Microscopie électronique à transmission (TEM)

Pour l'observation des nanobâtonnets synthétisés en vue de contrôler leur morphologie et de mesurer leur taille, un appareil de marque JEOL modèle JEM 1400 de la plateforme MRic TEM (Université de Rennes 1-UMS 3480) travaillant à une tension d'accélération de 120kV est utilisé avec l'assistance technique de Madame Agnès BUREL. Les images sont acquises au moyen d'une caméra ORIUS 1000 pilotée par le logiciel Digital Micrograph, puis traitées par le logiciel libre ImageJ afin d'en extraire les informations de tailles et de morphologies.

Concernant la préparation des échantillons, les particules sont dispersées dans un solvant de type alcane. En effet ceux-ci ne dissolvent pas le Formvar qui constitue les films des supports d'échantillons. 5 µL d'une solution de nanoparticules de faible absorbance (environ 0,4 à 350 nm) sont ensuite déposés sur des grilles de cuivre de diamètre 3mm recouvertes de Formvar et laissés à sécher pendant 6h avant observation.

D.3- Mesures spectroscopiques

D.3.1- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est mise en œuvre sur un appareil de marque Brücker modèle Avance III opérant à 300MHz équipé d'une sonde BBFO atma. Pour les échantillons hydrosolubles, environ 10 mg de produit est solubilisé dans 700 µL d'eau deutérée. Pour les échantillons hydrophobes, environ 10 mg de produit est solubilisé dans 700 µL de chloroforme deutéré. Pour certains produits difficilement solubilisables, du dimethylsulfoxyde deutéré peut être utilisé.

D.3.2- Spectroscopie d'absorption UV-Visible

L'absorption de la lumière par les échantillons est réalisé par un spectrophotomètre de marque Varian et de modèle Cary 100 Scan à double faisceau travaillant dans la gamme allant de l'UV (λ=190 nm) au visible et proche infrarouge (λ=900 nm) piloté par le logiciel Cary WinUV.

Les analyses ont été réalisées dans des cuves en quartz dont la distance entre les deux faces internes des parois en verre est de 1cm. Suivant le volume d'échantillon disponible, des cuves de différents volumes ont été utilisées.

D.3.3- Spectroscopie de luminescence

La luminescence est mesurée par un fluorimètre de marque Horiba Jobin Yvon modèle Fluorolog-3 piloté par le logiciel FluorEssence™.

Pour les nanobâtonnets semiconducteurs de CdSe@CdS et CdS, l'excitation est réalisée à 350 nm et l'intensité de luminescence est mesurée entre 400 et 690 nm. Lorsque les échantillons sont en solution, l'intensité est collectée à 90° du faisceau incident. Les analyses ont été réalisées dans des cuves en quartz dont la distance entre les deux faces internes des parois en verre est de 1cm. Suivant le volume d'échantillon disponible, des cuves de différents volumes ont été utilisées.

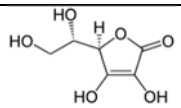
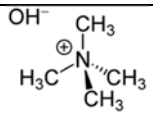
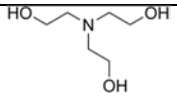
Les fentes d'entrée du faisceau de la source vers l'échantillon et de sortie de l'échantillon vers le détecteur sont réglées pour que le flux de photons ne sature pas le détecteur mais que le bruit soit négligeable devant le signal. Cependant au cours d'un suivi de réaction, la valeur d'ouverture des fentes est maintenue constante à 3 mm.

D.3.4- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

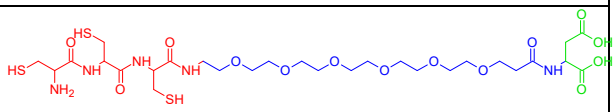
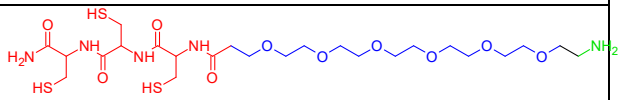
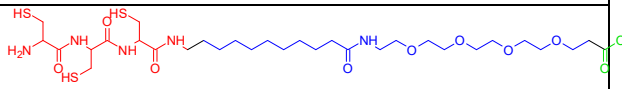
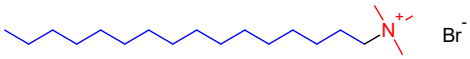
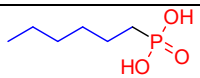
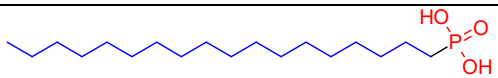
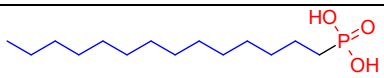
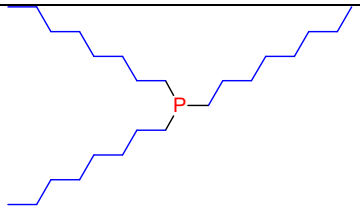
Les photoélectrons sont excités par la raie K_α du magnésium (dont l'énergie est de 1254eV), et sont ensuite analysés par un spectromètre VSW HA 100 équipé d'un analyseur à photoélectrons hémisphérique. La méthode de préparation des échantillons consiste à déposer les échantillons de nanoparticules sur une surface conductrice, qu'il s'agisse d'une surface de silicium ou d'une plaque d'oxyde d'étain dopé au fluor de marque SOLEMS, modèle FTO TEC 7/2,2.

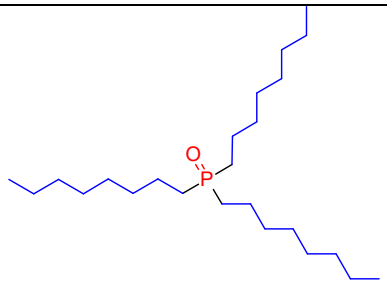
Addendum

Divers :

Abréviation	Nom complet	Formule chimique
AA	Acide ascorbique	
TMAOH	Hydroxyde de tétraméthylammonium	
TEOA	Triéthanolamine	

Ligands :

Nom abrégé	Nom complet	Formule chimique
C_3E_6D		
$C_3E_6NH_2$		
$C_3A_{11}E_4CO_2H$		
CTAB	Bromure de cétyltriméthylammonium (ou bromure d'hexadecyltriméthylammonium)	
HPA	Acide hexylphosphonique	
ODPA	Acide octadécylphosphonique	
TDPA	Acide tetradécylphosphonique	
TOP	Trioctylphosphine	

TOPO	Oxyde de trioctylphosphine	

Bibliographie

1. Gerland, P., et al., *World population stabilization unlikely this century.* Science, 2014. **346**(6206): p. 234-237.
2. International Energy Agency, *2014 Key World Energy Statistics*, 2014: Paris. p. 81.
3. Jacobson, M.Z., *Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security.* Energy & Environmental Science, 2009. **2**(2): p. 148-173.
4. Gea, *Global Energy Assessment - Toward a Sustainable Future*2012, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA and the International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria.
5. Gates, D.M., *Spectral Distribution of Solar Radiation at the Earth's Surface.* Science, 1966. **151**(3710): p. 523-529.
6. Réseau de Transport d'Electricité. *Eco2mix*. [cited 2015 19/05]; Available from: http://www.rte-france.com/fr/eco2mix/eco2mix.
7. Gest, H., *History of the word photosynthesis and evolution of its definition.* Photosynthesis Research, 2002. **73**(1-3): p. 7-10.
8. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis.* Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1971. **44**(4): p. 1148-1150.
9. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode.* Nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
10. V. Artero, N.G., D. Fruchart et M. Fontecave, *L'hydrogène : Une énergie propre pour demain?* Pour la science, 2011. **n°405**.
11. Inoue, T., et al., *Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders.* Nature, 1979. **277**(5698): p. 637-638.
12. Larminie, J. and A. Dicks, *Introduction*, in *Fuel Cell Systems Explained*2013, John Wiley & Sons, Ltd,. p. 1-24.
13. Cruikshank, D.P., D. Morrison, and K. Lennon, *Volcanic Gases: Hydrogen Burning at Kilauea Volcano, Hawaii.* Science, 1973. **182**(4109): p. 277-279.
14. Zhu, J., et al., *Synthesis gas production from CO2 reforming of methane over Ni–Ce/SiO2 catalyst: The effect of calcination ambience.* International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(1): p. 117-126.
15. Wilson, A.H., *The Theory of Electronic Semi-Conductors*. Vol. 133. 1931. 458-491.
16. Wilson, A.H., *The Theory of Electronic Semi-Conductors. II*. Vol. 134. 1931. 277-287.
17. Avenier, F., et al., *Photoassisted Generation of a Dinuclear Iron(III) Peroxo Species and Oxygen-Atom Transfer.* Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**(13): p. 3634-3637.
18. Light, L.B., J.S. Huebner, and R.A. Vergenz, *How Does Light Absorption Intensity Depend on Molecular Size?* Journal of Chemical Education, 1994. **71**(2): p. 105.
19. Szemjonov, A., et al., *Investigation of the bulk and surface properties of CdSe: insights from theory.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(42): p. 23251-23259.
20. Becquerel, E., *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires.* Comptes-Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, 1839. **9**: p. 561-567.
21. Kittel, C., *Physique de l'état solide*. Dunod, ed. Dunod8e édition: Dunod.
22. Barnes, W.L., A. Dereux, and T.W. Ebbesen, *Surface plasmon subwavelength optics.* Nature, 2003. **424**(6950): p. 824-830.
23. Syed Mubeen, J.L., Nirala Singh, Stephan Krämer, Galen D. Stucky, Martin Moskovits, *An autonomous photosynthetic device in which all charge carriers derive from surface plasmons.* Nature Nanotechnology, 2013. **8**: p. 247-251.
24. Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells.* Nature, 2001. **414**(6861): p. 338-344.

25. O'Regan, B. and M. Gratzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films.* Nature, 1991. **353**(6346): p. 737-740.
26. Hamon, C., et al., *Synthesis and enzymatic photo-activity of an O2 tolerant hydrogenase-CdSe@CdS quantum rod bioconjugate.* Chemical Communications, 2014. **50**(39): p. 4989-4992.
27. Bizien, T., et al., *Peptidic ligands to control the three-dimensional self-assembly of quantum rods in aqueous media.* Small, 2014. **10**(18): p. 3707-16.
28. Hamon, C., et al., *Three-Dimensional Self-Assembling of Gold Nanorods with Controlled Macroscopic Shape and Local Smectic B Order.* ACS Nano, 2012. **6**(5): p. 4137-4146.
29. Smith, A.M. and S. Nie, *Chemical analysis and cellular imaging with quantum dots.* Analyst, 2004. **129**(8): p. 672-677.
30. Zhu, H., et al., *Near Unity Quantum Yield of Light-Driven Redox Mediator Reduction and Efficient H2 Generation Using Colloidal Nanorod Heterostructures.* Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(28): p. 11701-11708.
31. Grivas, C., et al., *Single-mode tunable laser emission in the single-exciton regime from colloidal nanocrystals.* Nat Commun, 2013. **4**.
32. Link, S. and M.A. El-Sayed, *Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods.* J Phys Chem B, 1999. **103**(40): p. 8410-8426.
33. Viarbitskaya, S., et al., *Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms.* Nat Mater, 2013. **12**(5): p. 426-432.
34. Radzicka, A. and R. Wolfenden, *A proficient enzyme.* Science, 1995. **267**(5194): p. 90-93.
35. Fontecilla-Camps, J.C., et al., *Structure/Function Relationships of [NiFe]- and [FeFe]-Hydrogenases.* Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 4273-4303.
36. Fritsch, J., et al., *The crystal structure of an oxygen-tolerant hydrogenase uncovers a novel iron-sulphur centre.* Nature, 2011. **479**(7372): p. 249-252.
37. Shima, S., et al., *The Crystal Structure of [Fe]-Hydrogenase Reveals the Geometry of the Active Site.* Science, 2008. **321**(5888): p. 572-575.
38. Canaguier, S., et al., *A structural and functional mimic of the active site of NiFe hydrogenases.* Chemical Communications, 2010. **46**(32): p. 5876-5878.
39. Bao, N., et al., *Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light.* Chemistry of Materials, 2008. **20**(1): p. 110-117.
40. Elmalem, E., et al., *Growth of Photocatalytic CdSe–Pt Nanorods and Nanonets.* Advanced Materials, 2008. **20**(22): p. 4312-4317.
41. Amirav, L. and A.P. Alivisatos, *Photocatalytic Hydrogen Production with Tunable Nanorod Heterostructures.* The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(7): p. 1051-1054.
42. Bang, J.U., et al., *Geometric Effect of Single or Double Metal-Tipped CdSe Nanorods on Photocatalytic H2 Generation.* The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012. **3**(24): p. 3781-3785.
43. Berr, M.J., et al., *Hole scavenger redox potentials determine quantum efficiency and stability of Pt-decorated CdS nanorods for photocatalytic hydrogen generation.* Applied Physics Letters, 2012. **100**(22): p. 223903-3.
44. Berr, M., et al., *Colloidal CdS nanorods decorated with subnanometer sized Pt clusters for photocatalytic hydrogen generation.* Applied Physics Letters, 2010. **97**(9): p. 093108-3.
45. Tongying, P., et al., *Photocatalytic Hydrogen Generation Efficiencies in One-Dimensional CdSe Heterostructures.* The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012. **3**(21): p. 3234-3240.
46. Gordon, R.B., M. Bertram, and T.E. Graedel, *Metal stocks and sustainability.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(5): p. 1209-1214.
47. Andreiadis, E.S., et al., *Molecular engineering of a cobalt-based electrocatalytic nanomaterial for H2 evolution under fully aqueous conditions.* Nature Chemistry, 2012. **5**(1): p. 48-53.

48. Castelli, P., et al., *Single crystals as model electrocatalysts: Oxygen evolution on RuO2 (110).* Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1986. **210**(1): p. 189-194.
49. Trasatti, S., *Electrocatalysis: understanding the success of DSA®.* Electrochimica Acta, 2000. **45**(15–16): p. 2377-2385.
50. Park, D.-C. and J.-O. Baeg, *CdZnMS photocatalyst including cations for water decomposition and preparation thereof and method for producing hydrogen by use of the same*, 2003.
51. Brown, K.A., et al., *Controlled Assembly of Hydrogenase-CdTe Nanocrystal Hybrids for Solar Hydrogen Production.* Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(28): p. 9672-9680.
52. Brown, K.A., et al., *Characterization of Photochemical Processes for H2 Production by CdS Nanorod–[FeFe] Hydrogenase Complexes.* Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(12): p. 5627-5636.
53. Wilker, M.B., et al., *Electron Transfer Kinetics in CdS Nanorod–[FeFe]-Hydrogenase Complexes and Implications for Photochemical H2 Generation.* Journal of the American Chemical Society, 2014.
54. Reisner, E., et al., *Visible Light-Driven H2 Production by Hydrogenases Attached to Dye-Sensitized TiO2 Nanoparticles.* Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(51): p. 18457-18466.
55. Ciaccafava, A., et al., *Light-induced reactivation of O2-tolerant membrane-bound [Ni-Fe] hydrogenase from the hyperthermophilic bacterium Aquifex aeolicus under turnover conditions.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(39): p. 16463-16467.
56. Artero, V. and M. Fontecave, *Some general principles for designing electrocatalysts with hydrogenase activity.* Coordination Chemistry Reviews, 2005. **249**(15–16): p. 1518-1535.
57. Razavet, M., V. Artero, and M. Fontecave, *Proton Electroreduction Catalyzed by Cobaloximes: Functional Models for Hydrogenases.* Inorganic Chemistry, 2005. **44**(13): p. 4786-4795.
58. Jacques, P.-A., et al., *Cobalt and nickel diimine-dioxime complexes as molecular electrocatalysts for hydrogen evolution with low overvoltages.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009. **106**(49): p. 20627-20632.
59. Artero, V., M. Chavarot-Kerlidou, and M. Fontecave, *Splitting Water with Cobalt.* Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(32): p. 7238-7266.
60. Huang, J., et al., *Photodriven Charge Separation Dynamics in CdSe/ZnS Core/Shell Quantum Dot/Cobaloxime Hybrid for Efficient Hydrogen Production.* Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(40): p. 16472-16475.
61. Na, Y., et al., *CdS quantum dot sensitized p-type NiO as photocathode with integrated cobaloxime in photoelectrochemical cell for water splitting.* Chinese Chemical Letters, 2015. **26**(1): p. 141-144.
62. Block, J. and H. Chon, *Das Verhalten von Kobaltoxyd-Katalysatoren bei der katalytischen Kohlenmonoxyd-Oxydation.* Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1956. **60**(8): p. 912-921.
63. Kanan, M.W. and D.G. Nocera, *In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co2+.* Science, 2008. **321**(5892): p. 1072-1075.
64. Cobo, S., et al., *A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water.* Nat Mater, 2012. **11**(9): p. 802-807.
65. Costi, R., et al., *Stabilized CdSe-CoPi Composite Photoanode for Light-Assisted Water Oxidation by Transformation of a CdSe/Cobalt Metal Thin Film.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(7): p. 2364-2367.
66. Reece, S.Y., et al., *Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts.* Science, 2011. **334**(6056): p. 645-648.
67. Simon, T., et al., *Redox shuttle mechanism enhances photocatalytic H2 generation on Ni-decorated CdS nanorods.* Nat Mater, 2014. **13**(11): p. 1013-1018.
68. Verwey, E.J.W., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.* The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1947. **51**(3): p. 631-636.

69. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, ed. Elsevier2011.
70. Puel, F., S. Veesler, and D. Mangin, *Cristallisation Aspects théoriques.* Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide, 2005. **base documentaire : TIB332DUO**(ref. article : j2710).
71. Rasch, A., *Photographic diffusion transfer product and process*, E.K. Co;, Editor 1972.
72. Stahl, H.A., *Colloidal semiconductor and method of manufacture*, US Army, Editor 1975.
73. Kaur, I., D.K. Pandya, and K.L. Chopra, *Growth Kinetics and Polymorphism of Chemically Deposited CdS Films.* Journal of The Electrochemical Society, 1980. **127**(4): p. 943-948.
74. Kalyanasundaram, K., et al., *Cleavage of Water by Visible-Light Irradiation of Colloidal CdS Solutions; Inhibition of Photocorrosion by RuO2.* Angewandte Chemie International Edition in English, 1981. **20**(11): p. 987-988.
75. Spanhel, L., et al., *Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles.* Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(19): p. 5649-5655.
76. Sigma-Aldrich. *Quantum Dots*. 2015 [cited 2015 01/06]; Available from: http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html.
77. Nordell, K.J., E.M. Boatman, and G.C. Lisensky, *A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals.* Journal of Chemical Education, 2005. **82**(11): p. 1697.
78. Kortan, A.R., et al., *Nucleation and growth of cadmium selendie on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media.* Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(4): p. 1327-1332.
79. Ivanov, S.A., et al., *Type-II Core/Shell CdS/ZnSe Nanocrystals: Synthesis, Electronic Structures, and Spectroscopic Properties.* Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(38): p. 11708-11719.
80. Peng, X., et al., *Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility.* Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(30): p. 7019-7029.
81. Norris, D.J., et al., *Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots.* Physical Review Letters, 1994. **72**(16): p. 2612-2615.
82. Mahler, B., et al., *Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets.* Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(45): p. 18591-18598.
83. Bouet, C., et al., *Flat colloidal semiconductor nanoplatelets.* Chemistry of Materials, 2013.
84. Peng, X., et al., *Shape control of CdSe nanocrystals.* Nature, 2000. **404**(6773): p. 59-61.
85. Kazes, M., et al., *Lasing from Semiconductor Quantum Rods in a Cylindrical Microcavity.* Advanced Materials, 2002. **14**(4): p. 317-321.
86. Aldakov, D., A. Lefrancois, and P. Reiss, *Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications.* Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(24): p. 3756-3776.
87. Carbone, L., et al., *Synthesis and Micrometer-Scale Assembly of Colloidal CdSe/CdS Nanorods Prepared by a Seeded Growth Approach.* Nano Letters, 2007. **7**(10): p. 2942-2950.
88. Bizien, T., *Organisations multi-échelles de nanobâtonnets semiconducteurs par auto-assemblage : synthèse, structures et propriétés optiques.*, 2014, Université de Rennes 1.
89. Yu, W.W., et al., *Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals.* Chemistry of Materials, 2003. **15**(14): p. 2854-2860.
90. Shaviv, E., A. Salant, and U. Banin, *Size Dependence of Molar Absorption Coefficients of CdSe Semiconductor Quantum Rods.* ChemPhysChem, 2009. **10**(7): p. 1028-1031.
91. Alam, R., et al., *Designing Quantum Rods for Optimized Energy Transfer with Firefly Luciferase Enzymes.* Nano Letters, 2012. **12**(6): p. 3251-3256.
92. Li, L.-s., et al., *Band Gap Variation of Size- and Shape-Controlled Colloidal CdSe Quantum Rods.* Nano Letters, 2001. **1**(7): p. 349-351.
93. Sitt, A., et al., *Multiexciton Engineering in Seeded Core/Shell Nanorods: Transfer from Type-I to Quasi-type-II Regimes.* Nano Letters, 2009. **9**(10): p. 3470-3476.

94. Katz, D., et al., *Size-Dependent Tunneling and Optical Spectroscopy of CdSe Quantum Rods.* Physical Review Letters, 2002. **89**(8): p. 086801.
95. Robinson, R.D., et al., *Spontaneous Superlattice Formation in Nanorods Through Partial Cation Exchange.* Science, 2007. **317**(5836): p. 355-358.
96. Faraday, M., *Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light.* Philosophical Transactions of the Royal Society, 1857. **147**: p. 145-181.
97. Freestone, I., et al., *The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology.* Gold Bulletin, 2007. **40**(4): p. 270-277.
98. The Royal Institution. *Michael Faraday's gold colloids*. 2014 [cited 2015 25/05]; Available from: http://www.rigb.org/our-history/iconic-objects/iconic-objects-list/faraday-gold-colloids.
99. Turkevich, J.S., P.C; Hillier, J;, *The nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold.* Discussions of the Faraday Society. **No. 11**: p. 55-75.
100. Xia, H., et al., *Synthesis of Monodisperse Quasi-Spherical Gold Nanoparticles in Water via Silver(I)-Assisted Citrate Reduction.* Langmuir, 2010. **26**(5): p. 3585-3589.
101. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system.* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1994(7): p. 801-802.
102. Jana, N.R., L. Gearheart, and C.J. Murphy, *Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template.* Advanced Materials, 2001. **13**(18): p. 1389-1393.
103. Ali, M.R.K., B. Snyder, and M.A. El-Sayed, *Synthesis and Optical Properties of Small Au Nanorods Using a Seedless Growth Technique.* Langmuir, 2012. **28**(25): p. 9807-9815.
104. Murphy, C.J., et al., *Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications.* J Phys Chem B, 2005. **109**(29): p. 13857-70.
105. Ye, X., et al., *Using Binary Surfactant Mixtures To Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods.* Nano Letters, 2013. **13**(2): p. 765-771.
106. Ye, X., et al., *Seeded Growth of Monodisperse Gold Nanorods Using Bromide-Free Surfactant Mixtures.* Nano Letters, 2013. **13**(5): p. 2163-2171.
107. Hubert, F., et al., *Nanorods versus Nanospheres: A Bifurcation Mechanism Revealed by Principal Component TEM Analysis.* Langmuir, 2010. **26**(10): p. 6887-6891.
108. Ye, X., et al., *Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives.* ACS Nano, 2012. **6**(3): p. 2804-2817.
109. Link, S., M.B. Mohamed, and M.A. El-Sayed, *Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant.* The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(16): p. 3073-3077.
110. Postic, M., *Auto-organisation de matériaux multi-échelles par séchage: Des mécanismes de retrait de menisques dans un milieu poreux modèle à la cristallisation de nanoparticules*, in *Université de Rennes 1*2012, Université de Rennes 1: Université de Rennes 1.
111. Amela-Cortes, M., et al., *Stable functionalized PEGylated quantum dots micelles with a controlled stoichiometry.* Chemical Communications, 2011. **47**(4): p. 1246-1248.
112. Tamang, S., et al., *Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability.* ACS Nano, 2011. **5**(12): p. 9392-9402.
113. Kibria, M.G., et al., *Tuning the surface Fermi level on p-type gallium nitride nanowires for efficient overall water splitting.* Nat Commun, 2014. **5**.
114. Miller, B. and A. Heller, *Semiconductor liquid junction solar cells based on anodic sulphide films.* Nature, 1976. **262**(5570): p. 680-681.
115. Rossetti, R., S.M. Beck, and L.E. Brus, *Direct observation of charge-transfer reactions across semiconductor: aqueous solution interfaces using transient Raman spectroscopy.* Journal of the American Chemical Society, 1984. **106**(4): p. 980-984.
116. Rossetti, R. and L. Brus, *Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous cadmium sulfide colloids.* The Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(23): p. 4470-4472.

117. Rossetti, R., S. Nakahara, and L.E. Brus, *Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution.* The Journal of Chemical Physics, 1983. **79**(2): p. 1086-1088.
118. Stoll, C., et al., *Photoelectrochemical signal chain based on quantum dots on gold—Sensitive to superoxide radicals in solution.* Biosensors and Bioelectronics, 2008. **24**(2): p. 260-265.
119. HAMON, C., *Préparation et auto-assemblage de nanobâtonnets fonctionnalisés appliqués à la photo-oxydoréduction catalytique*, in *Institut des Sciences Chimiques de Rennes*2013, Universités de Rennes 1.
120. Colavita, P.E., et al., *Photochemical Grafting of n-Alkenes onto Carbon Surfaces: the Role of Photoelectron Ejection.* Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(44): p. 13554-13565.
121. Hapiot, P., V.V. Konovalov, and J.-M. Saveant, *Application of Laser Pulse Photoinjection of Electrons from Metal Electrodes to the Determination of Reduction Potentials of Organic Radicals in Aprotic Solvents.* Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(4): p. 1428-1434.
122. Lhenry, S., *Nouveaux développements en microscopie électrochimique (SECM) pour l'analyse de surfaces fonctionnalisées*, 2014, Rennes 1.
123. Haram, S.K., B.M. Quinn, and A.J. Bard, *Electrochemistry of CdS Nanoparticles: A Correlation between Optical and Electrochemical Band Gaps.* Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(36): p. 8860-8861.
124. Bard, A.J., et al., *Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles.* Analytical Chemistry, 1989. **61**(2): p. 132-138.
125. Wightman, R.M., *Microvoltammetric electrodes.* Analytical Chemistry, 1981. **53**(9): p. 1125A-1134A.
126. Wittstock, G., et al., *Scanning Electrochemical Microscopy for Direct Imaging of Reaction Rates*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(10): p. 1584-1617.
127. Haram, S.K. and A.J. Bard, *Scanning Electrochemical Microscopy. 42. Studies of the Kinetics and Photoelectrochemistry of Thin Film CdS/Electrolyte Interfaces.* The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(34): p. 8192-8195.
128. Leroux, Y., et al., *SECM Investigations of Immobilized Porphyrins Films.* Langmuir, 2010. **26**(18): p. 14983-14989.
129. Whitworth, A.L., D. Mandler, and P.R. Unwin, *Theory of scanning electrochemical microscopy (SECM) as a probe of surface conductivity.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7**(2): p. 356-365.
130. Lie, L.H., et al., *Electrochemical detection of lateral charge transport in metal complex-DNA monolayers synthesized on Si(1 1 1) electrodes.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007. **603**(1): p. 67-80.
131. Meissner, D., C. Benndorf, and R. Memming, *Photocorrosion of cadmium sulfide: Analysis by photoelectron spectroscopy.* Applied Surface Science, 1987. **27**(4): p. 423-436.
132. Meissner, D., R. Memming, and B. Kastening, *Photoelectrochemistry of cadmium sulfide. 1. Reanalysis of photocorrosion and flat-band potential.* The Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(12): p. 3476-3483.
133. Eshet, H., M. Grünwald, and E. Rabani, *The Electronic Structure of CdSe/CdS Core/Shell Seeded Nanorods: Type-I or Quasi-Type-II?* Nano Letters, 2013. **13**(12): p. 5880-5885.
134. Mokari, T., et al., *Selective Growth of Metal Tips onto Semiconductor Quantum Rods and Tetrapods.* Science, 2004. **304**(5678): p. 1787-1790.
135. Mokari, T., et al., *Formation of asymmetric one-sided metal-tipped semiconductor nanocrystal dots and rods.* Nat Mater, 2005. **4**(11): p. 855-863.
136. Menagen, G., et al., *Au Growth on Semiconductor Nanorods: Photoinduced versus Thermal Growth Mechanisms.* Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(47): p. 17406-17411.

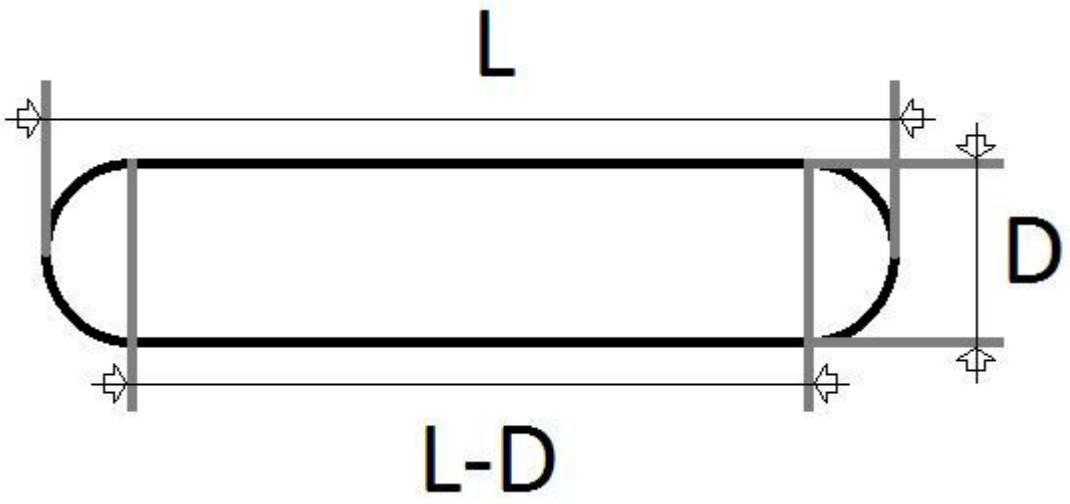
137. Vaneski, A., et al., *Hybrid Colloidal Heterostructures of Anisotropic Semiconductor Nanocrystals Decorated with Noble Metals: Synthesis and Function.* Advanced Functional Materials, 2011: p. n/a-n/a.
138. Twigg, R.S., *Oxidation-reduction aspects of resazurin.* Nature, 1945. **155**: p. 401-402.
139. Wang, F., et al., *A facile method for detection of alkaline phosphatase activity based on the turn-on fluorescence of resorufin.* Analytical Methods, 2014. **6**(15): p. 6105-6109.
140. Mills, A., et al., *An intelligence ink for photocatalytic films.* Chemical Communications, 2005(21): p. 2721-2723.
141. Bueno, C., et al., *The Excited-State Interaction of Resazurin and Resorufin with Aminesin Aqueous Solutions. Photophysics and Photochemical Reaction.* Photochemistry and Photobiology, 2002. **76**(4): p. 385-390.
142. Mattoussi, H., et al., *Self-Assembly of CdSe−ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using an Engineered Recombinant Protein.* Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(49): p. 12142-12150.
143. Watanabe, T., T. Takizawa, and K. Honda, *Photocatalysis through excitation of adsorbates. 1. Highly efficient N-deethylation of rhodamine B adsorbed to cadmium sulfide.* The Journal of Physical Chemistry, 1977. **81**(19): p. 1845-1851.
144. Hamon, C., et al., *An aqueous one-pot route to gold/quantum rod heterostructured nanoparticles functionalized with DNA.* Chemical Communications, 2015.
145. Menagen, G., et al., *Selective Gold Growth on CdSe Seeded CdS Nanorods.* Chemistry of Materials, 2008. **20**(22): p. 6900-6902.
146. Costi, R., et al., *Electrostatic Force Microscopy Study of Single Au−CdSe Hybrid Nanodumbbells: Evidence for Light-Induced Charge Separation.* Nano Letters, 2009. **9**(5): p. 2031-2039.
147. Schrauzer, G.N., *Organocobalt chemistry of vitamin B12 model compounds (cobaloximes).* Accounts of Chemical Research, 1968. **1**(4): p. 97-103.
148. Chitranshi, P. and L. Xue, *Utilizing G-quadruplex formation to target 8-oxoguanine in telomeric sequences.* Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2011. **21**(21): p. 6357-6361.
149. Vaillancourt, V.A., et al., *Synthesis and Biological Activity of Aminoguanidine and Diaminoguanidine Analogues of the Antidiabetic/Antiobesity Agent 3-Guanidinopropionic Acid.* Journal of Medicinal Chemistry, 2001. **44**(8): p. 1231-1248.

Annexes

Annexe 1- Calcul du volume et de la surface d'un bâtonnet à extrémités hémisphériques

Annexe 1.1- Modélisation du système

Un quantum rod peut en première approximation être considéré comme un cylindre dont les extrémités planes sont remplacées par des hémisphères.



Annexe 1.2- Calcul de la surface d'un quantum rod

$$S = 2 * \pi * \left(\frac{D}{2}\right) * (L - D) + 4 * \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2$$

$$S = \pi * D * (L - D) + \pi * D^2 = \pi * D * (L - D + D)$$

$$\boxed{S = \pi * D * L}$$

Annexe 1.3- Calcul du volume d'un quantum rod

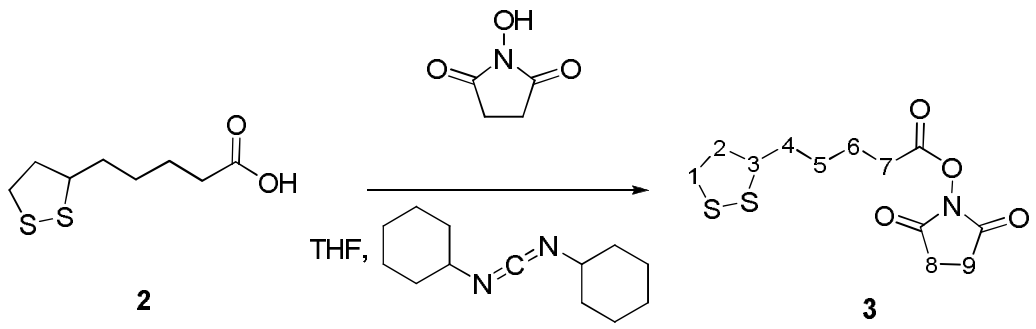
$$V = \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2 * (L - D) + \frac{4}{3} * \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^3$$

$$V = \pi * \left(\frac{D^2}{4}\right) * (L - D) + \pi * \left(\frac{D^2}{4}\right) * \left(\frac{2 * D}{3}\right) = \pi * \left(\frac{D^2}{4}\right) * \left(L - D + \frac{2 * D}{3}\right)$$

$$\boxed{V = \pi * \left(\frac{D^2}{4}\right) * \left(L - \frac{D}{3}\right)}$$

Annexe 2- Synthèse de la rhodamine B fonctionnalisée (extrait du rapport de stage de Céline LEQUEUX)

Annexe 2.1- 2,5-dioxopyrrolidin-1-yl 5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentanoate 3



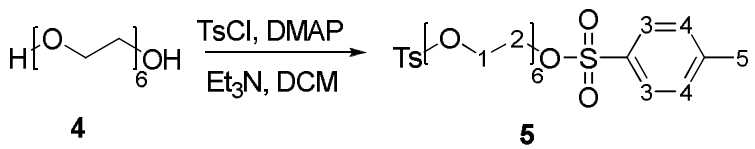
To a solution of lipoic acid (0.99 g, 4.79 mmol, 1 eq) and N-hydroxysuccinimide (0.67 g, 5.82 mmol, 1.2 eq) in 30 mL of tetrahydrofun at 0 °C was added dropwise a solution of dicyclohexycarbodiimide (1.20 g, 5.82 mmol, 1.2 eq) in 2 mL of tetrahydrofuran. The mixture was warmed to room temperature and stirred for 4h. The precipitate was removed by vacuum filtration and the solvent evaporated in vacuo. The crude product was redissolved in 20 mL of ethyl acetate and filtered once more by vacuum filtration. The product was recrystallized from a solution of hot ethyl acetate/hexane (1:1 v/v) as a pale-yellow solid (0.80 g, 55 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.58 (m, 1H, H_3), 3.25 – 3.07 (m, 2H, H_1), 2.85 (s, 4H, H_8, H_9), 2.64 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H_7), 2.55 – 2.44 (m, 1H, H_2), 2.00 – 1.50 (m, 7H, H_2, H_4, H_5, H_6).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 168.18, 167.42, 55.08, 39.14, 37.50, 33.39, 29.75, 27.29, 24.58, 23.33.

MALDI-TOF Linear: calcd *m/z* = 303.06[M+H$^+$] for $C_{12}H_{17}NO_4$, found 301.91

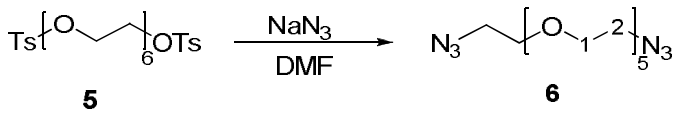
Annexe 2.2- 3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecane-1,17-diyl bis(4-methylbenzenesulfonate) 5



Hexaethylene glycol **4** (0.28 g, 1.00 mmol, 5 eq) and DMAP (0.02 g, 0.20 mmol, 1 eq) were dissolved in Et_3N (1.40 mL, 10.00 mmol) and DCM (20 mL) and cooled to O °C. Tosyl chloride (0.76 g, 4.00 mmol, 20 eq) was added and the reaction warmed to room temperature and stirred for 24 h until complete by TLC (EtOAc). The mixture was diluted with DCM (40 mL), washed with saturated $NaHCO_3$ (3 x 15 mL), dried over $MgSO_4$, filtered and concentrated. Purification by silica gel column (2:1 EtOAc/hexane then 9:1 EtOAc/hexane, Rf 0.39) gave the product as a clear oil (0.57 g, 95 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.80 (m, 4H, H_3), 7.35 (m, 4H, H_4), 4.18 – 4.13 (m, 4H, H_2), 3.71 – 3.67 (m, 4H, H_1), 3.62 (m, 8H), 3.59 (s, 8H), 2.45 (s, 6H, H_5).

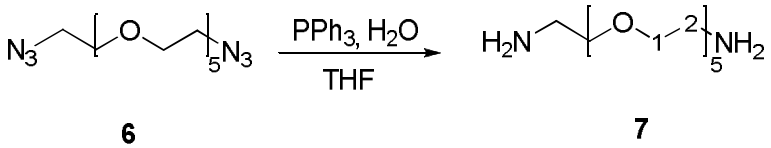
Annexe 2.3- 1,17-diazido-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecane 6



Hexaethylene glycol ditosylate **5** (0.57 g, 0.96 mmol, 1 eq) was dissolved in DMF (5 mL) and sodium azide (0.31 g, 4.82 mmol, 5 eq) was added and the mixture was heated to 80 °C and stirred for 24 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and added to water (25 mL) and extracted with EtOAc (2 x 30 mL). The combined organic layers were washed with saturated NaCl, dried over $MgSO_4$, filtered and concentrated. The product was isolated as a clear oil (0.28 g, 89 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.63 – 3.58 (m, 20H, H_1), 3.32 (m, 4H, H_2).

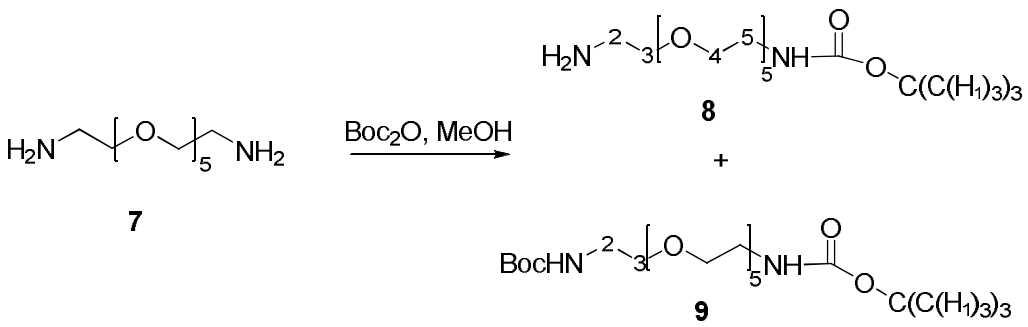
Annexe 2.4- 3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosane-1,20-diamine 7



Hexaethylene glycol 1,20-diazide **5** (0.28 g, 0.84 mmol, 1 eq) was dissolved in 3 mL of tetrahydrofuran and triphenylphosphine (0.44 g, 1.69 mmol, 2 eq) was added. The solution was stirred at 25 °C for 4 h before adding 300 µL of water and stirring overnight. The THF was removed in vacuo and 2 mL of water was added. The precipitate was removed by vacuum filtration and the filtrate washed with toluene (3 x 2 mL). The water was removed by freeze-drying to yield the product as light-yellow oil (0.16 g, 67 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.69 – 3.60 (m, 16H), 3.47 (t, J = 5.2 Hz, 4H, H_1), 2.85 (t, J = 5.2 Hz, 4H, H_2).

Annexe 2.5- tert-butyl 17-amino-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecylcarbamate 8 and tert-butyl 3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecane-1,17-diyldicarbamate 9



To a stirred solution of **7** (0.44 g, 1.57 mmol, 1 eq) in MeOH was added a solution of di-*t*-butyl dicarbonate (0.34 g, 1.57 mmol, 1 eq) in MeOH. The mixture was stirred overnight at room temperature. The reaction was perfomed by TLC (DCM/MeOH, 9:1). The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography using DCM/MeOH (9:1) (Rf 0.54) then DCM/MeOH (8:2) + ε Et_3N (Rf 0.66). The product **8** and **9** were obtained respectively (0.26 g, 44 %), (0.24 g, 31 %).

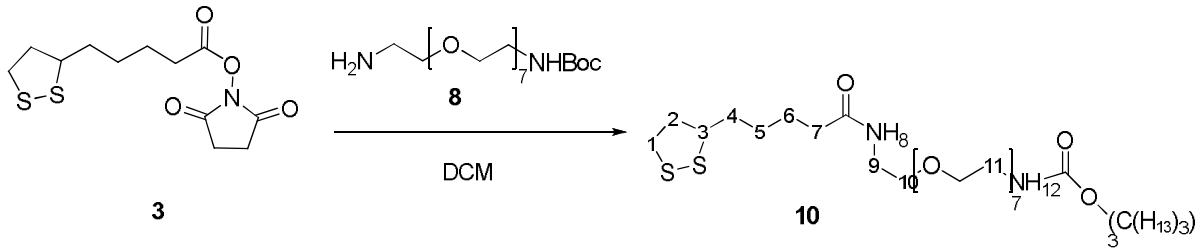
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.66 (m, 2H, H_3), 3.62 – 3.54 (m, 16H, PEG), 3.52 – 3.46 (m, 2H, H_4), 3.24 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, H_5), 3.02 (m, 2H, H_2), 1.37 (s, 9H, H_1).

MALDI-TOF Linear: calcd *m/z* = 380.25[M+H$^+$] for $C_{17}H_{36}N_2O_7$, found 377.88

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.64 – 3.51 (m, 16H, PEG), 3.47 (t, *J* = 5.2 Hz, 4H, H_2), 3.23 (t, *J* = 5.1 Hz, 4H, H_3), 1.37 (s, 18H, H_1).

MALDI-TOF Linear: calcd *m/z* = 481.31[M+H$^+$] for $C_{22}H_{44}N_2O_9$, found 480.56

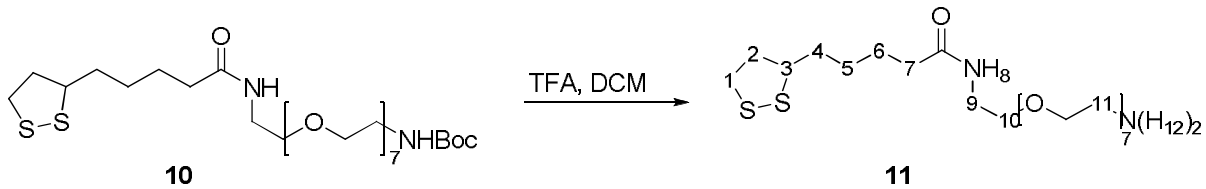
Annexe 2.6- tert-butyl 29-(1,2-dithiolan-3-yl)-25-oxo-3,6,9,12,15,18,21-heptaoxa-24-azanonacosylcarbamate 10



3 (0.10 g, 0.33 mmol, 1.5 eq) was dissolved in 3 mL of DCM. To this solution was added a solution of **8** (0.10 g, 0.22 mmol, 1.0 eq) in 3 mL of DCM, dropwise with stirring over 1h. After another 30 minutes, the solvent was removed in vacuo and the residue chromatographed on silica gel eluting (9:1, DCM/MeOH, Rf 0.42). **10** was obtained as an oil (0.10 g, 67 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 6.49 (s, NH_{12}), 5.02 (s, NH_8), 3.66 – 3.52 (m, 24H, PEG), 3.52 – 3.42 (m, 5H, H_9, H_{10}), 3.42 – 3.33 (m, 3H, H_3, H_9), 3.24 (t, *J* = 5.1 Hz, 2H, H_{11}), 3.18 – 2.95 (m, 2H, H_1), 2.39 (m, 1H, H_2), 2.15 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H_7), 1.84 (m, 1H, H_2), 1.72 – 1.32 (m, 15H, H_{13}, H_4, H_5, H_6).

Annexe 2.7- N-(23-amino-3,6,9,12,15,18,21-heptaoxatricosyl)-5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentanamide 11

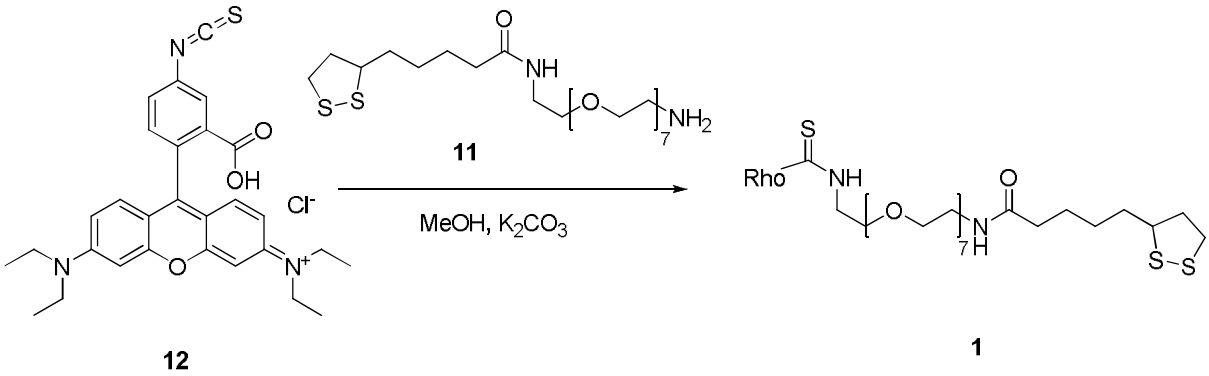


10 (0.10 g, 0.15 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 0.8 mL of DCM with 200 µL of TFA (20 % in DCM). The mixture was stirred at 25 °C for 3 h. The solvent was removed in vacuo. The solid was redissolved in 1 mL of DCM and precipitated with ether/hexane (1:1) at – 20 °C. **11** was obtained as a clear oil (83 mg, 100 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.81 – 3.73 (m, 2H, H_{10}), 3.70 – 3.52 (m, 24H, PEG), 3.41 (m, 2H, H_9), 3.06 (m, 4H, H_3, H_{11}), 2.46 – 2.28 (m, 5H, H_2, H_7, H_1), 1.84 (m, 1H, H_2), 1.60 (m, 4H, H_6, H_4), 1.39 (m, 2H, H_5).

MALDI-TOF Linear: calcd *m/z* = 557.06[M+H$^+$] for $C_{24}H_{48}N_2O_8S_2$, found 557.68

Annexe 2.8- N-(9-(4-(3-(29-(1,2-dithiolan-3-yl)-25-oxo-3,6,9,12,15,18,21-heptaoxa-24-azanonacosyl)thioureido)-2-carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-3H-xanthen-3-ylidene)-N-ethylethanaminium 1



Rhodamine B isothiocyanate **12** (0.06 g, 0.12 mmol, 1.1 eq), compound **11** (0.05 g, 0.11 mmol, 1.0 eq) and K_2CO_3 were dried for 2 h. Anhydryous methanol was then added and the mixture was stirred for 48 h at 25 °C under Argon. The reaction was performed by TLC (8.5: 1.5, DCM/MeOH, Rf 0.64). The solvent was removed in vacuo. $CHCl_3$ was added and the precipitate filtered. The filtrate were evaporated and purificated by preparative chromatography eluted with DCM/MeOH (12 %). The compound **1** was obtained as a pink solid (13 mg, 11 %).

MALDI-TOF Linear: calcd *m/z* = 1057.49[M+H$^+$] for $C_{53}H_{78}N_5O_{11}S_3$, found 1057.06.

ChemComm

COMMUNICATION

An aqueous one-pot route to gold/quantum rod heterostructured nanoparticles functionalized with DNA†

Cite this: DOI: 10.1039/c5cc05148g

Received 24th June 2015,
Accepted 9th September 2015

DOI: 10.1039/c5cc05148g

www.rsc.org/chemcomm

C. Hamon,[a] C. Martini,[b] P. Even-Hernandez,[a] B. Boichard,[a] H. Voisin,[b] L. Largeau,[c] C. Gosse,[c] T. Coradin,[b] C. Aimé*[b] and V. Marchi*[a]

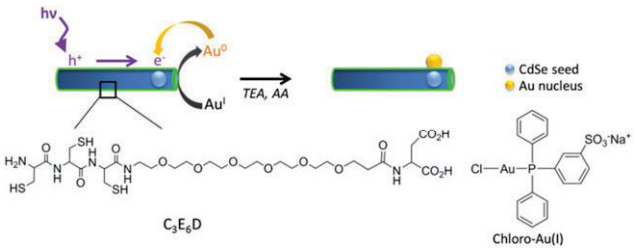
We report an original approach exploiting the photoelectrochemical properties of quantum rods and the versatility of Au(I) organometallic chemistry to control DNA surface grafting. This one-pot aqueous approach provides Janus biofunctionalized nanoparticles, the assembly of which results in the emergence of synergistic properties.

Tailoring the properties of heterostructured nanoparticles composed of metals and semi-conductors at the scale of a few to tens of nanometers remains a main challenge in nanosciences. In most cases, noble metals (Au and Pt) have been reduced on semi-conductor nanocrystals leading to new devices with synergistic properties for photocatalysis and nanoelectronics.[1] A common strategy for deriving such heterostructured nanoparticles (HNPs) is to nucleate the metal by reduction of the corresponding metal ions onto the semi-conductor surface. This process can be induced either by temperature[2] or by light irradiation[3] in an organic solvent.[4] Based on their charge separation ability, the resulting metal/semiconductor HNPs are very attractive for light-harvesting applications as they provide at the single particle scale both tunable absorption of the solar light and a rapid charge transfer.[5] They also offer new input for further development of photocatalytic systems.[6] Yet, these developments are highly dependent on the possibility of controlling the nanoparticle organization at larger scales.

HNP assembly in a colloidal suspension can be directed by selective functionalization of the metal domain. This requires the simultaneous control of the location of this domain and its regioselective functionalization. In this context, anisotropic semiconductor quantum rods (QRs), for instance made of CdSe/CdS, are particularly attractive to specifically reduce metal salts at the tips of these particles thanks to light-induced anisotropic charge separation.[2,3,7,8] Moreover, in terms of HNP organization, such anisotropic rods should favor a defined packing in condensed phases.[9] Among possible strategies based on non-specific[10] or specific interactions (such as dithiol[2] or biotin/streptavidin[11]), self-assembled organic linkers are used to spontaneously direct nanoparticle organization by weak molecular interactions and to build ordered macroscopic structures.[9] However, the extension of these approaches to biological linkers of interest, such as DNA,[12] is rendered difficult by the poor colloidal stability of HNPs in aqueous media.

Here we present an original strategy combining the unique photoelectrochemical properties of CdSe-seeded CdS quantum rods (CdSe@CdS QRs) and the versatility of Au(I) organometallic chemistry. It not only provides a new method for the synthesis of Janus HNPs in water but also opens the door for their biofunctionalization by a one-pot reaction.

We focused on CdSe@CdS QRs that are key platforms for applications in photocatalysis[13] and imaging,[14] due to the possibility of tuning their optical properties by adjusting the size of the seed.[15] The nanoparticles were dispersed in water thanks to a robust peptide exchange strategy, as reported for CdSe@ZnS quantum dots[16] and CdSe@CdS QRs.[17] More precisely, we relied on a PEGylated polycysteine (C_3E_6D, Scheme 1) developed in our laboratory to replace the ligand used for the nanoparticle synthesis. We selected such peptides because of



Scheme 1 Schematic representation of the photo-induced synthesis of HNPs in water, including the chemical structure of the C_3E_6D peptide and the chloro-Au(I) salt.

[a] UMR 6226 Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1, CNRS, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes, France. E-mail: valerie.marchi@univ-rennes1.fr

[b] Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75231 Paris, France. E-mail: carole.aime@upmc.fr

[c] Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, LPN-CNRS, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5cc05148g

their strong affinity for the semiconducting surface, their chemical versatility, and their easy accessibility. In the same way, bidentate ligands such as dihydrolipoic acid–PEG derivatives could also be good candidates to control the photoreduction of the QRs.[18] In our case, after QR purification from the free ligands, this cysteine-based multi-thiol anchor group successfully limits aggregation[19] contrary to that observed with mono-thiol mercaptoundecanoic acid[20] or D–L cysteine[21] as transfer ligands. CdSe@CdS QRs with different aspect ratios were synthesized and their ability to photoreduce resazurin, a model acceptor dye, was tested.[22] Comparing photoreduction kinetics indeed permits selection of an efficient aspect ratio for charge separation in aqueous medium. As expected the photoreduction rate increases with an aspect ratio between 10 and 30, before decreasing with higher values due to the presence of crystalline defects in long rods (Fig. S1, ESI†). Two batches of CdSe@CdS QRs with an optimized aspect ratio were prepared for further investigations with an aspect ratio of 14 and 15 (Fig. S2 and S3, ESI†).[7]

We next synthesized HNPs in water by photoreduction on the QR–peptide surface of the monovalent gold complex chloro-Au(I), *i.e.* chloro[diphenyl(3-sulfonatophenyl) phosphine]gold(I) sodium salt (Scheme 1).[6c,23] Using Au(I) salts in the synthesis of HNPs presents several advantages in comparison to using Au(III) salts. The redox potential of Au(I)/Au (1.692 V *versus* the standard hydrogen electrode (SHE)) is higher than that of Au(III)/Au (1.498 V *versus* SHE). As only one electron is consumed for reduction instead of three electrons for Au(III) reduction, the photooxidation process altering the CdSe@CdS QRs is limited.[24] The photoreduction was realized at room temperature using a LED working at 405 nm. Importantly, to prevent nanoparticle oxidation under light irradiation, the QR–peptide suspension was reacted with chloro-Au(I) in the presence of ascorbic acid (AA) as a classical reducing agent and triethanolamine (TEA)[25] as a photohole scavenger (see sample 1 in Table S1 for the concentrations, ESI†). Because of its high oxidation potential (*i.e.* weak bound electron) at −3.4 eV *vs.* vacuum at pH 8, TEA is known to recombine with the photohole trapped at the surface of the nanoparticle on a time scale faster than the photooxidation of the CdS semiconductor material. The reaction was monitored by UV-visible and fluorescence spectroscopies and by transmission electron microscopy (TEM).

After 20 minutes, the increase of the plasmon band (490–700 nm) indicates the growth of the gold domain on the QR and the formation of HNPs (Fig. 1a). This is further supported by the quenching of QR fluorescence, as a consequence of the formation of the metal/semiconductor heterojunction (Fig. 1b). Indeed, the gold domain acts as an electron sink and drags the photo-induced electron, leading to an increase of the charge separation.[1] In parallel the decrease in absorbance between 400 and 490 nm (Fig. 1a) is associated with the photocorrosion of the QRs.[20] Meanwhile, TEM was used to confirm the formation of HNPs that appear to be highly monodisperse in terms of rod size, as well as gold domain size and position (Fig. 1c). Importantly, these observations show the presence of one unique gold domain per HNP, identified by the higher electron density of the metal. This domain was found to be located approximately between 1/4 and 1/5 of the total rod length. This preferential location of the metal reduction reaction on the QR has

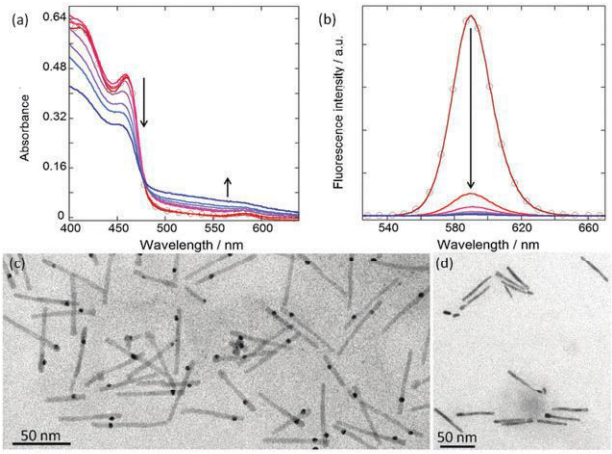


Fig. 1 Kinetics of HNP formation: (a) UV-visible and (b) fluorescence spectra over 2 hour photo-reduction (spectra recorded every 15 min, starting spectrum with open circles). Corresponding TEM images: (c) after 20 min irradiation and (d) without irradiation.

been previously reported for reduction performed in organic solvents and it is attributed to the tendency of photogenerated electrons to localize near the CdSe seed. A phenomenon called electrochemical Ostwald ripening may also be at work.[1,25] Surface energy stabilizes larger metal crystals *versus* the smaller ones. The standard reduction electrochemical potential of the metal nanoparticles is negatively shifted when the size decreases. These driving forces facilitate the electron transfer from small to large nanoparticles on the quantum rods acting as conductive substrates.[26] In addition, in the absence of light irradiation, no HNP is formed (Fig. 1d). The latter observation confirms that the metal growth is photochemically controlled.

In a second phase, TEM was used more systematically to investigate HNP morphology. Well-defined objects were obtained after an irradiation time of 20 minutes, with a slight decrease in length from $L = 62.8 \pm 5.2$ nm for the starting QRs to $L = 58.5 \pm 5.0$ nm for the processed ones. In contrast, for longer irradiation times a more pronounced shortening of the QR is observed: $L = 49.7 \pm 13.1$ nm after 1 h and $L = 19.1 \pm 8.5$ nm after 2 h (Fig. S4, ESI†). This degradation of the QRs is attributed to the CdS photo-induced oxidation. We secondly monitored the position of the gold domain over the total HNP length by plotting the $l = f(L)$ distribution, where l is the smallest distance between the metallic domain and one of the QR tips (Fig. 2). Interestingly, whatever the irradiation time (20 min, 1 h, or 2 h) and the associated QR shortening, the l/L ratio remained nearly constant, around 0.22–0.26. Since the gold particle is assumed to be located over the fixed CdSe seed, this observation is in line with an equal relative rate of CdS destruction at both ends of the rod (*i.e.* with l' being the length of the longer arm, we have $1/l\ \mathrm{d}l/\mathrm{d}t \approx 1/l'\ \mathrm{d}l'/\mathrm{d}t$). Eventually, we monitored the size of the gold domain. Its diameter remains constant around 3.8 nm between 20 min and 1 h but was reduced at ∼2.3 nm for an irradiation time of 2 h. The latter observation is attributed to the partial redissolution by oxidation of metallic particles. We also found some gold domains at the tips of the QRs ($l/L = 0$), maybe after the degraded QR broke apart (Fig. S4, ESI†). To summarize, an irradiation time between 20 and 30 min induces an efficient photoreduction of the chloro-Au(I)

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2015

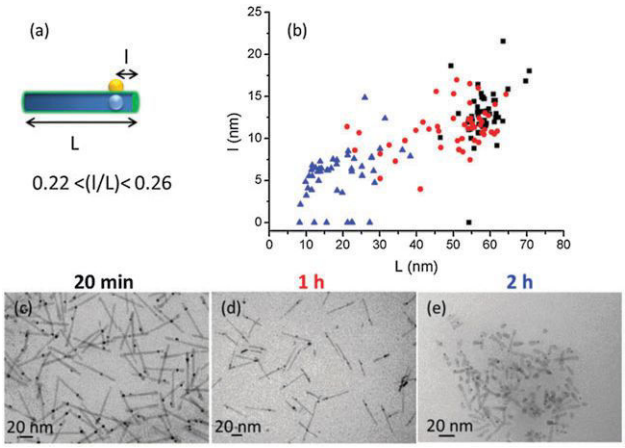


Fig. 2 (a) Scheme of the HNPs and (b) localization of the gold domain for three different irradiation times (20 min, 1 h, and 2 h, in black, red, and blue respectively). Data were extracted from TEM images (c) after 20 min, (d) after 1 h, and (e) after 2 h. Statistics over 100 particles.

salt as a single gold domain on the QR surface while preventing semiconductor oxidation.

We next examined how the nature of the peptide ligands could modulate the kinetics of photoreduction. By replacing the peptide derivative C_3E_6D by $C_3A_{11}E_4CO_2H$, which bears an additional alkyl chain (Fig. S5a, ESI†), the reduction kinetics were much slower and the plasmon band could only be detected after 1 h of irradiation (Fig. S5b1, ESI†). Furthermore, a fluorescence enhancement occurred during the first 45 min of irradiation, *i.e.* before gold reduction could be observed (Fig. S5b2, ESI†). As a similar phenomenon was observed in the absence of chloro-Au(I), it can be attributed to the partial desorption of the cysteine derivatives. This process may be related to the oxidation of cysteine into cystine by the photogenerated holes, as previously reported.[27] For longer irradiation times, a fluorescence quenching was observed corresponding to the subsequent reduction of the gold salt (Fig. S5c, ESI†), similarly to that observed with C_3E_6D. In addition, the stable absorbance at 400–490 nm is consistent with the expected better passivation of the QR surface, which avoids the semi-conductor photooxidation. The latter observation is in line with a lower resazurin photoreduction rate for $C_3A_{11}E_4CO_2H$ compared to C_3E_6D (Fig. S1b, ESI†). On this basis QRs capped with the C_3E_6D peptide were selected for the following experiments.

To better understand the growth of the gold domain, a systematic investigation of the role of each reagent was performed at a fixed irradiation time (20 min). The different experimental conditions are summarized in Table S1 (ESI†) and the resulting heterostructured nanoparticles were characterized in terms of optical (UV-visible and fluorescence) and morphological properties (Fig. S6 and S7, ESI†). The above-described HNPs (Fig. 1 and 2) were prepared according to the conditions of sample 1. When chloro-Au(I) was introduced with a concentration 10 times higher than the reference one (sample 2 *vs.* 1), the nucleation of multiple discrete gold domains on the QR surface was observed (Fig. S7a, ESI†). In the absence of TEA (sample 3), no HNP was seen after light irradiation (Fig. S7b, ESI†). Additionally, in the absence of ascorbic acid (sample 4), HNPs with a higher polydispersity in gold size, location and homonucleation were obtained (Fig. S7c, ESI†). In the absence of both TEA and AA (sample 5), the high degradation of the QRs due to their photo-oxidation was striking (Fig. S7d, ESI†). Overall, all reactants were found to be necessary to control the photochemical synthesis of well-defined single-domain HNPs, favoring localized nucleation while avoiding polynucleation and limiting QR degradation.

The opportunity to control the structure of metal/semi-conductor particles in water opens the route towards their functionalization with a broad range of biomolecules. DNA is well known as a smart molecular tool to direct the self-assembly of nanomaterials since (i) the thermodynamics of association between complementary strands is well understood; (ii) oligonucleotides derived with various reactive groups are readily available. However, the final hybrid nanoarchitecture depends on the localization of DNA on the nanoparticles. In this context, our strategy is based on the pre-functionalization of chloro-Au(I) with an oligonucleotide to drive its grafting specifically on the gold domain at a given distance from the tip of the HNP. Taking advantage of the high affinity of Au(I) towards sulphur, gold(I) thiolates can be easily synthesized by treating phosphine gold chloride with a thiol-bearing molecule under basic conditions.[29] Here, the substitution of the chloride ion by a thiol-derived DNA_1 ligand (at pH 10.5) led to the formation of the DNA_1–Au(I) complex (Fig. 3a). DNA_1–HNPs were next synthesized from a DNA_1–Au(I)/chloro-Au(I) mixture in a 1 : 4 molar ratio, under sample 1 conditions (see ESI† and Table S1) and using a 20 min irradiation time (Fig. 3b). After thorough washing of the HNPs and systematic removal of soluble DNA present in the supernatant, the efficiency of DNA grafting was evaluated by UV spectroscopy. Fig. 3c shows the expected UV signature of the aromatic nucleotides centered at 260 nm, thereby proving the presence of DNA on HNPs. The presence of DNA does not affect the strong quenching of the fluorescence as reported in Fig. 1b. Importantly, monodisperse DNA–HNPs were observed under TEM with a single discrete gold domain present on each QR (Fig. 3d). Eventually, we investigated the possibility of taking advantage of the molecular recognition between complementary oligonucleotides through base pairing to demonstrate the precise location of DNA on the HNP surface.

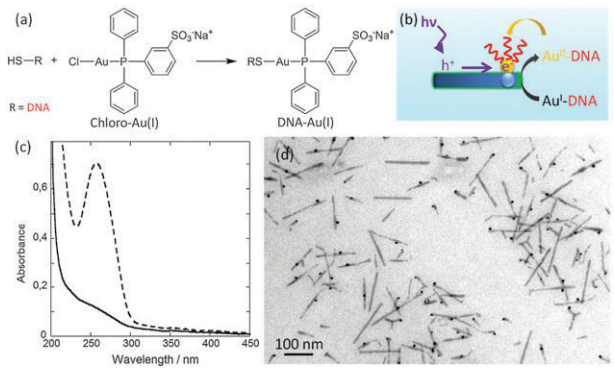


Fig. 3 (a) Chemical modification of chloro-Au(I) with DNA. (b) Scheme of DNA grafting *via* reduction of DNA–Au(I) on the QR, yielding DNA–HNPs. (c) UV spectra of DNA–HNPs obtained for different DNA–Au(I) : QR ratios: 1 : 30 (solid line) and 1 : 3 (dotted lines). (d) TEM image of the DNA–HNPs synthesized in a 1 : 30 DNA–Au(I) : QR ratio.

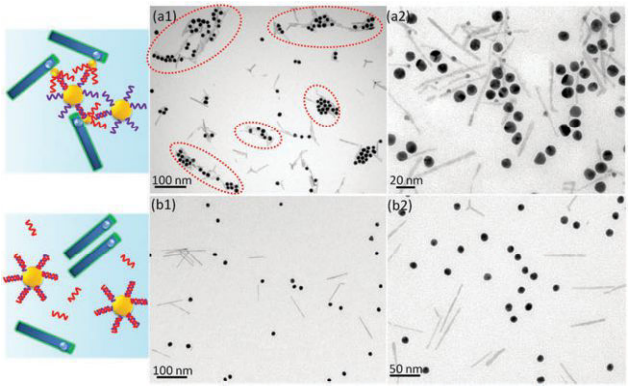


Fig. 4 TEM images of (a) the DNA_1–HNPs interacting with complementary DNA_2–AuNPs, and (b) the QRs processed with thiolated DNA_1, thus lacking the gold nucleus, interacting with DNA_2–AuNPs.

Specific assembly was triggered by mixing the DNA_1–HNPs and gold NPs (15 nm in diameter) bearing the complementary DNA_2 single strand, in equimolar proportions. Those two complementary DNA sequences were previously successfully used to control interactions between spherical silica particles.[30]

Under such conditions, only one particle population could be detected by dynamic light scattering (DLS) with a significant increase of the average hydrodynamic diameter (Fig. S8, ESI†). TEM images evidence the formation of enlarged structures (Fig. 4a). In this complementary system, an affinity competition assay was performed, where addition of a 100-fold excess of free DNA_1 induced the disassembly of the nanoparticle conjugates (see Fig S9a, ESI†). On the other hand, HNPs and AuNPs bearing non-complementary DNA sequences were hardly co-localized in the same area on the TEM grid while DLS did not evidence the association of the two sets of particles (Fig. S8 and S9b, ESI†). Altogether, these data support the occurrence of specific base-pairing interactions taking place at the surface of DNA-grafted HNPs synthesized by a one-step process. In a final control experiment, the starting QRs were processed in the presence of the thiolated oligonucleotide DNA_1 instead of the DNA_1–Au(I) complex and then mixed with gold NPs bearing the complementary DNA_2 sequence. Under these conditions no particle association could be observed (Fig. 4b) showing the absence of spontaneous DNA grafting at the QR surface.

As a conclusion we report a new strategy for the simultaneous functionalization of semi-conductive quantum rods with gold nanodomains and DNA in water. Such aqueous conditions should make our method broadly applicable to a wide variety of biomolecules of interest provided that the corresponding Au(I)–phosphine complex can be prepared. In parallel, the expected location of the binding site along the quantum rod length, on the gold nucleus, offers an easy access to Janus heterostructured nanoparticles, with promising applications in the development of photoactive surfaces and interfaces.

V.M. is thankful to the Direction Générale de l'Armement (DGA) for its financial support. C.A. thanks the ANR-Retour post-doctorant for financial support (ANR-09-RPDOC-023-01).

Notes and references

1 U. Banin, Y. Ben-Shahar and K. Vinokurov, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 97–110.
2 T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi and U. Banin, *Science*, 2004, **304**, 1787–1790.
3 G. Menagen, J. E. Macdonald, Y. Shemesh, I. Popov and U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 17406–17411.
4 A. Vaneski, A. S. Susha, J. Rodríguez-Fernández, M. Berr, F. Jäckel, J. Feldmann and A. L. Rogach, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1547–1556.
5 R. Costi, G. Cohen, A. Salant, E. Rabani and U. Banin, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 2031–2039.
6 T. Simon, N. Bouchonville, M. J. Berr, A. Vaneski, A. Adrovic, D. Volbers, R. Wyrwich, M. Döblinger, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel, J. K. Stolarczyk and J. Feldmann, *Nat. Mater.*, 2014, **13**, 1013–1018.
7 L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne and L. Manna, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 2942–2950.
8 L. Carbone, A. Jakab, Y. Khalavka and C. Sönnichsen, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 3710–3714.
9 M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst and L. M. Liz-Marzan, *ACS Nano*, 2010, **4**, 3591–3605.
10 N. Zhao, J. Vickery, G. Guerin, J. I. Park, M. A. Winnik and E. Kumacheva, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 4606–4610.
11 A. Salant, E. Amitay-Sadovsky and U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10006–10007.
12 R. Schreiber, J. Do, E.-M. Roller, T. Zhang, V. J. Schuller, P. C. Nickels, J. Feldmann and T. Liedl, *Nat. Nanotechnol.*, 2014, **9**, 74–78.
13 H. Zhu, N. Song, H. Lv, C. L. Hill and T. Lian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11701–11708.
14 M. Kazes, D. Y. Lewis, Y. Ebenstein, T. Mokari and U. Banin, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 317–321.
15 (*a*) A. Sitt, F. D. Sala, G. Menagen and U. Banin, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 3470–3476; (*b*) A. Sitt, I. Hadar and U. Banin, *Nano Today*, 2013, **8**, 494–513.
16 A. Dif, E. Henry, F. Artzner, M. Baudy-Floc'h, M. Schmutz, M. Dahan and V. Marchi-Artzner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8289–8296.
17 T. Bizien, P. Even-Hernandez, M. Postic, E. Mazari, S. Chevance, A. Bondon, C. Hamon, D. Troadec, L. Largeau, C. Dupuis, C. Gosse, F. Artzner and V. Marchi, *Small*, 2014, **10**, 3707–3716.
18 M. H. Stewart, K. Susumu, I. L. Medintz, J. B. Delehanty, B. C. Mei, J. B. Blanco-Canosa, P. E. Dawson and H. Mattoussi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9804–9813.
19 (*a*) J. Aldana, Y. A. Wang and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8844–8850; (*b*) K. A. Brown, M. B. Wilker, M. Boehm, G. Dukovic and P. W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 5627–5636.
20 R. Costi, A. E. Saunders, E. Elmalem, A. Salant and U. Banin, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 637–641.
21 M. Berr, A. Vaneski, A. S. Susha, J. Rodriguez-Fernandez, M. Doblinger, F. Jackel, A. L. Rogach and J. Feldmann, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 093108.
22 H. Shen, W. Xu and P. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6555–6563.
23 W. W. Yu, L. Qu, W. Guo and X. Peng, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2854–2860.
24 Y. Ma, J. Zeng, W. Li, M. McKiernan, Z. Xie and Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1930–1934.
25 M. J. Berr, P. Wagner, S. Fischbach, A. Vaneski, J. Schneider, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel and J. Feldmann, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 223903.
26 T. Mokari, C. G. Sztrum, A. Salant, E. Rabani and U. Banin, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 855–863.
27 S. Tamang, G. Beaune, I. Texier and P. Reiss, *ACS Nano*, 2011, **5**, 9392–9402.
28 M. K. Corbierre and R. B. Lennox, *Chem. Mater.*, 2005, **17**(23), 5691–5696.
29 (*a*) J. Wu, T. Coradin and C. Aimé, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 5353–5359; (*b*) J. Wu, J. Silvent, T. Coradin and C. Aimé, *Langmuir*, 2012, **28**, 2156–2165.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2015

Synthèse et mise en forme de matériaux nanostructurés pour la photosensibilisation de réactions d'oxydoréduction

La perspective d'une société utilisant l'énergie de la lumière du Soleil pour séparer la molécule d'eau en dihydrogène et en dioxygène, ces deux gaz servant de moyens de stockage et de vecteurs d'énergie, nécessite de nombreux développements. En particulier, il est nécessaire de choisir un matériau pouvant absorber la lumière et transférer son énergie aux charges électriques afin de générer un courant électrique. Parmi toutes les possibilités, ce mémoire étudie l'applicabilité des bâtonnets semiconducteurs de tailles nanométriques constitués d'un cœur de séléniure de cadmium et d'une coquille de sulfure de cadmium. Profitant des méthodes décrites ces dernières années et d'une méthodologie de fonctionnalisation, les objets obtenus présentent une grande monodispersité et peuvent être dispersés en milieu aqueux. Les propriétés photoélectrochimiques des nanobâtonnets sont explorées par microscopie électrochimique. Cette méthode permet de déterminer s'il y a un transfert de charge entre des molécules en solution et un substrat constitué des bâtonnets, et le cas échéant son sens. Ainsi les nanoparticules, soumises à une excitation lumineuse, transfèrent des électrons vers les molécules dans l'ensemble des cas explorés, révélant ainsi un caractère plus réducteur que la para-benzoquinone. Ce transfert est réalisé d'autant plus rapidement que le rapport entre la longueur et le diamètre des bâtonnets augmente, jusqu'à un optimum, mais aussi que la taille de la couche organique isolante les recouvrant diminue, comme l'ont révélé des suivis de réduction d'une sonde rédox moléculaire colorée, la résazurine. Ces charges ont été mises à profit pour fonctionnaliser les nanoparticules, au travers de la réduction d'un pont disulfure ou d'un sel d'or. Enfin des stratégies ont été explorées pour permettre aux particules de réaliser la réduction photosensibilisée de l'eau, au travers de la synthèse d'une cobaloxime, un catalyseur moléculaire, ou de la réduction de sels métalliques à propriété catalytique tels que le cobalt et le nickel.

Nanostructured materials synthesis and shaping for oxydoreduction reaction photosensibilization

The development of a society based on solar energy requires a way to store it. One possibility consists in water splitting that needs a material to collect and transform the energy contained in light beam in an electric charges movement. Among all possibility, we hereby explore the applicability of nanometers-sized semiconductor rods composed of a cadmium selenide core and a cadmium sulfide shell. Based on methods already developed and a new functionalization methodology, the obtained particles exhibit a high monodispersity and can be dispersed in water, a useful property for the final purpose. Their photo-electrochemical properties have been explored by electrochemical microscopy that allowed to determine whether there is charge transfer between mediators in solution and quantum rods deposited as substrate and its direction. It reveals that under light irradiation and in all cases herein experimented, they transfer electrons to the mediators, making them more reductive than para-benzoquinone. This transfer is fastened when the ratio between the length and the diameter of the rods increased until an optimum, but also when the width of the organic isolating shell decreases, as revealed by time-resolved reduction of resazurin, a colored rédox molecular probe. These charge transfer have been used to functionalize particles by reduction of a disulfide bridge or a gold salt. Finally, strategies have been explored to make these quantum rods able to photosensibilized water reduction through synthesis of a cobaloxime, a molecular catalyst, or metal salt reduction as cobalt and nickel known to exhibit catalytic activity.