



HAL
open science

Nanomatériaux hybrides luminescents à clusters de métaux de transition : synthèse, mise en forme et modulation des propriétés optiques

Soumaya Khlifi

► **To cite this version:**

Soumaya Khlifi. Nanomatériaux hybrides luminescents à clusters de métaux de transition : synthèse, mise en forme et modulation des propriétés optiques. Matériaux. Université de Rennes, 2019. Français. NNT : 2019REN1S091 . tel-02956928

HAL Id: tel-02956928

<https://theses.hal.science/tel-02956928>

Submitted on 4 Oct 2020

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Soumaya KHLIFI

Nanomatériaux hybrides luminescents à clusters de métaux de transition : synthèse, mise en forme et modulation des propriétés optiques

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 3 octobre 2019

Unité de recherche : Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR CNRS 6226
Equipe Chimie du Solide et Matériaux

Rapporteurs avant soutenance :

Nathan McCLENAGHAN
Directeur de recherches, CNRS, Université de Bordeaux

Stéphane PAROLA
Professeur, ENS de Lyon

Composition du Jury :

Nathan McCLENAGHAN
Directeur de recherche, CNRS, Université de Bordeaux /
rapporteur

Stéphane PAROLA
Professeur, ENS de Lyon / rapporteur

Myrtil KAHN
Directeur de recherche, CNRS, Université de Toulouse III /
examinatrice

Yann MOLARD
Maître de conférences, HDR, Université de Rennes 1 /
directeur de thèse

Stéphane CORDIER
Directeur de recherche, CNRS, Université de Rennes 1 /
co-directeur de thèse

Jean-Luc DUVAIL
Professeur, Université de Nantes / co-directeur de thèse

الحمد لله رب العالمين

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois années riches et intenses en rencontres et expériences scientifiques. Cette thèse, réalisée dans le cadre du projet ANR RENOIR, réunissait 3 laboratoires : l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (équipe CSM), l'institut FOTON de Rennes (équipe DOP) et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (équipe PMN). Cette thèse est donc avant tout le fruit d'un travail collectif et collaboratif.

En premier lieu, je tiens à faire part de ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse, Yann MOLARD, Stéphane CORDIER et Jean-Luc DUVAIL. Malgré leur emploi du temps chargé, ils se sont toujours montrés présents et ont suivi de près mes travaux. De par leurs qualités humaines et la complémentarité de leurs compétences, ils m'ont tant apporté et appris que ce soit sur le plan personnel ou professionnel. Merci à vous, pour tous les moments passés ensemble ainsi que pour votre patience et soutien.

Par la suite, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury de thèse en commençant par Mme Myrtil KAHN, directrice de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie de Coordination – Université de Toulouse III, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse, mais également pour y avoir participé en tant qu'examinatrice. De même, je remercie M. Nathan McCLENAGHAN, directeur de recherche CNRS à l'Institut des Sciences Moléculaire – Université de Bordeaux, ainsi que M. Stéphane PAROLA, professeur à l'ENS de Lyon et chercheur au Laboratoire de Chimie, pour avoir pris le temps et le soin de rapporter mon manuscrit. Je vous remercie également pour notre échange scientifique pendant la soutenance, très riche, qui m'a permis d'endosser plus de rigueur mais notamment de voir d'autres aspects de mon travail. Vous avez tout mon respect, merci à vous encore.

Par ailleurs, je tiens à remercier tout particulièrement Marian AMELA-CORTES, pour sa confiance, son aide ainsi que pour nos intéressantes discussions scientifiques ; mais aussi pour sa gentillesse exceptionnelle et son écoute.

Viens maintenant le moment d'adresser un grand MERCI à nos collègues physiciens qui font désormais partie de la maison, John BIGEON et Goulc'hen LOAS, sans oublier Nolwenn HUBY, initiatrice du projet ANR RENOIR, sans qui je n'aurais pas eu l'opportunité de travailler sur ce projet de thèse. Merci à vous pour votre remarquable sympathie, votre dynamisme et d'avoir mis en valeur mes composés par de la physique optique et en faire des choses « cools ».

Je souhaite remercier également Mathieu ACHARD, notre expert organicien de l'équipe OMC de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, pour nos échanges scientifiques et notre belle collaboration (ça me manquera). Mes remerciements vont également à Huriye AKDAS-KILIÇ de l'équipe OMC, pour sa sympathie et pour les mesures réalisées sur mes échantillons (ils étaient entre de bonnes mains).

Je remercie également nos collaborateurs anglais, Stephen MORRIS et Taimoor ALI, pour m'avoir accueilli au *Department of Engineering Science* à l'Université d'Oxford pour un court séjour. Ceci a été une des plus belles opportunités et expériences de ma thèse, *thank you very much !*

Je tiens à remercier les membres de l'équipe CSM qui ont contribué à mes travaux : Noée DUMAIT (la reine des clusters, merci pour ta sympathie et ton soutien, ça a été pour moi un grand réconfort) et Serge PAOFAI pour la synthèse des clusters, Olivier GUILLOU et Stéphane FRESLON pour les mesures d'absorption et les analyses thermogravimétriques. Je remercie également tous les autres membres de l'équipe, permanents et non-permanents, pour tous les bons moments passés ensemble.

Je remercie également nos experts analytiques : Grégory TAUPIER de la plateforme Caphter ; Francis GOUTTEFANGEAS et Loïc JOANNY du CMEBA ; Clément ORIONE, Claire ROILAND, Muriel ESCADEILLAS et Philippe JÉHAN du CRMPO et Vincent DORCET pour m'avoir appris à résoudre les structures DRX.

Je souhaite adresser mes remerciements à William ERB de l'équipe COInt de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, pour son amabilité, écoute et appui.

Enfin, je tiens à remercier mes ami(e)s qui m'ont tant encouragée et soutenue, et avec qui j'ai partagé des moments inoubliables : Samah, Lina, Rajaa, Nourhan, Vika, Ahmad, Ali, Hassan Al-Sabea, Hassan Mkhadder, Ibrahim, Daniel... Et un grand MERCI spécial à Houssein NASRALLAH et Houweida HAMMOUD qui m'ont donnée l'envie de faire une thèse. Mais je remercie essentiellement mes parents, qui ont tout donné pour moi et qui je ne saurai jamais arrivée là sans eux, à mon père et à ma mère, mes sœurs, mon frère, je vous dédie tout ce travail en vous adressant un simple et timide mais chaleureux MERCI.

Tables des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1. Les composés à clusters octaédriques d'élément de transition de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$	5
1.1. Synthèse des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^{n-}$	11
1.2. Structure électronique des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^{n-}$	13
1.2.1. Diagramme d'orbitales moléculaire des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^{n-}$	13
1.2.2 <i>Valence Electron Counter</i> – VEC	14
1.3. Propriétés optiques des clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$	15
1.3.1. Principe de la luminescence	15
1.3.1.a Multiplicité de spin	17
1.3.1.b Transitions permises – Règles de sélection	19
1.3.1.c Phénomènes de fluorescence et phosphorescence	20
1.3.1.d Extinction de la luminescence	21
1.3.1.e Transfert d'énergie	21
1.3.2. Propriétés d'absorption	27
1.3.3. Propriétés d'émission	29
1.3.3.a Spectres d'émission	29
1.3.3.b Rendements quantiques et durées de vie d'émission	32
1.3.3.c Déplacement de Stokes	37
1.3.3.d Couleur de l'émission	38
1.3.3.e Etats électroniques à l'origine des propriétés d'émission	39
1.3.4. Comparaison avec d'autres émetteurs phosphorescents dans le rouge-proche infrarouge	39
1.3.4.a Les complexes mononucléaires de terres rares	39
1.3.4.b Les complexes mononucléaires de métaux de transition	40
1.3.4.c Les <i>Quantum Dots</i>	40
1.3.4.d Avantages des clusters octaédriques de molybdène et de tungstène	41
1.4. Nanomatériaux hybrides luminescents à base des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^{n-}$	41
1.4.1. Le simple mélange	43
1.4.2. L'approche covalente	44
1.4.3. L'approche ionique	46
1.4.4. L'approche supramoléculaire	49
1.5. Conclusion	50

Chapitre 2. Nouveaux nanocomposites hybrides luminescents à base des motifs à cluster $[Mo_6L_{14}]^{2-}$	51
2.1. Voie ionique	53
2.1.1. Conception de cations organiques polymérisables sur-mesure	54
2.1.1.a Cations pour l'obtention de PMMA hybride par voie radicalaire	54
2.1.1.b Cations pour l'obtention de PDMS hybride	56
2.1.1.b-1 Ouverture d'époxydes	57
2.1.1.b-2 Hydrosilylation	58
2.1.2. Association des cations fonctionnels avec les clusters anioniques par métathèse	60
2.1.3. Copolymérisation	63
2.1.3.a PMMA hybride par copolymérisation radicalaire	63
2.1.3.b PDMS hybride par ouverture d'époxyde	65
2.1.3.c PDMS hybride par hydrosilylation	69
2.2. Voie supramoléculaire	76
2.2.1. Présentation du précurseur PDMS-PEO	77
2.2.2. Préparation du composite cluster@PDMS-PEO	77
2.3. Conclusion	81
Chapitre 3. Concentrateurs solaires luminescents commutables à base de nanocomposites hybrides	83
3.1. Principe des Concentrateurs Solaires Luminescents (LSCs)	85
3.2. Nouveaux PDLCs hybrides luminescents	87
3.2.1. Préparation du matériau PDLC luminescent	87
3.2.1.a Rappels sur les cristaux liquides – clustomésogènes	88
3.2.1.b Composition du PDLC	91
3.2.1.c Procédure expérimentale	93
3.2.2. Propriétés des PDLCs luminescents	95
3.2.2.a Propriétés d'émission	95
3.2.2.b Propriétés de commutation/transparence	98
3.2.2.c Propriétés de guidage optique	100
3.2.2.d Stabilité du guide optique	101
3.3. Conclusion	103
Chapitre 4. Nouveau matériau hybride organique-inorganique auto-effaçable à double émission	105
4.1. Préparation du matériau hybride à double émission	107
4.1.1. Composition du matériau	107
4.1.2. Procédure expérimentale	108
4.1.3. Caractérisations des polymères hybrides	111

4.2. Propriétés du matériau hybride à double émission	114
4.2.1. Propriétés d'émission	114
4.2.2. Processus d'inscription/désinscription	119
4.2.2.a Mise en évidence d'un transfert énergétique entre les deux luminophores	121
4.2.2.b Etudes de photo-stabilité	125
4.3 Conclusion	127
Chapitre 5. Sources 1D luminescentes à large bande à base de nanocomposites hybrides	129
5.1. Rappels sur les guide d'ondes optiques 1D	132
5.1.1. Définition d'un guide d'ondes 1D	132
5.1.2. Modes propagatifs d'un guide d'ondes 1D	133
5.2. Guide d'ondes 1D luminescents à base de nanocomposites hybrides	134
5.2.1. Méthodes de mise en forme – Présentation du matériel	134
5.2.1.a La méthode <i>Wetting Template</i>	134
5.2.1.b Remplissage de fibres microstructurées	136
5.2.2. Guides d'ondes à base d'un nanocomposite @PMMA	138
5.2.2.a Rappel sur la préparation du nanocomposite cluster@PMMA	138
5.2.2.b Mise en forme du nanocomposite @PMMA	140
5.2.2.c Propriétés d'émission – guidage du nanocomposite @PMMA	142
5.2.3. Guides d'ondes à base d'un nanocomposite cluster@PDMS	144
5.2.3.a Rappel sur la préparation du nanocomposite @PDMS	144
5.2.3.b Augmentation de l'indice de réfraction du PDMS hybride	145
5.2.3.b-1 Nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ @PDMS ultra-dopé en cluster	146
5.2.3.b-2 Modification de l'environnement du nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ @PDMS fibré	147
5.2.3.b-3 Utilisation du Sylgard™ 184	148
5.2.3.b-4 Ajout d'une molécule aromatique	151
5.3. Conclusion	161
Conclusion générale et perspectives	162
Partie expérimentale	166
Références	190

Introduction générale

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre de l'ANR RENOIR « *deep-Red Emitting NanocOmposite for IntegRated broadband 1D-sources* » du programme ANR « Stimuler le renouveau industriel / Matériaux et Procédés ». Le projet RENOIR a pour objectif de réaliser des guides d'ondes monodimensionnels émettant dans le rouge profond comme sources lumineuses à partir de nanocomposites hybrides. Ces derniers sont basés sur l'incorporation de clusters inorganiques dans des matrices polymères.

Les luminophores émettant dans la gamme du rouge-proche infrarouge sont des briques technologiques essentielles pour de nombreuses applications liées à la photonique intégrées comme l'éclairage, l'affichage, les concentrateurs solaires luminescents, les transferts de données ou encore les capteurs basés sur une détection de luminescence. D'une manière générale, l'utilisation d'un luminophore donné comme émetteur dans une source intégrée et la puissance d'émission disponible en sortie de cette source dépendent des trois facteurs suivants :

- la nature et les caractéristiques physico chimiques du luminophore,
- la nature de la matrice hôte qui influence aussi bien l'environnement de l'émetteur que les techniques de mise en forme (procédés de fabrication classique par évaporation sous vide ou à faible couts en solution, impression sur supports flexibles dans le domaine de l'électronique organique),
- la stratégie de pompage (électrique ou optique).

Dans ce travail, nous avons exploité les propriétés de luminescence d'une classe émergente d'émetteurs rouge-proche infrarouge. Il s'agit des composés à clusters octaédriques de métaux de transition. Les clusters sont des agrégats de dimensions finies d'atomes métalliques reliés entre eux par des liaisons métal-métal ¹. Ces agrégats, associés à différents ligands, forment des motifs de taille nanométrique. La chimie des clusters d'éléments de transition, développée au laboratoire depuis les années 1970, a longtemps été focalisée sur la condensation des motifs octaédriques par les métaux ou les ligands, pour constituer des structures de bandes permettant le transport d'électrons. Au début des années 80, les travaux pionniers de **A. W. Maverick** et **H. B. Gray** sur les phases de motifs isolées de type $[M_6Cl_{14}]^{2-}$ (M = Mo, W) ^{2,3}, mirent en évidence les propriétés d'émission de ces composés dans le proche infrarouge avec une efficacité figurant parmi les plus élevées de tous les luminophores inorganiques. Depuis, plusieurs groupes ont investi ce domaine de recherche. Les composés à clusters sont synthétisés sous forme de

poudre en utilisant les techniques de synthèse à l'état solide à hautes températures. Intrinsèquement, ces poudres présentent un caractère céramique ; elles sont fragiles et peu élastiques. Cependant, contrairement à la plus grande majorité des céramiques, beaucoup de ces composés sont solubles en raison de leur caractère moléculaire prononcé notamment lorsqu'ils sont basés sur l'association de cations alcalins avec des motifs à clusters anioniques. Depuis les travaux développés dans les groupes de **P. Batail**⁴, **R. H. Holm**^{5,6} et **D. F. Shriver**⁷, grâce à la chimie en solution et à la chimie de coordination, de nombreux exemples d'assemblage moléculaires à clusters, de surfaces fonctionnelles et de matériaux hybrides structurés ont été rapportés dans la littérature. Avec l'émergence des nanosciences au début des années 2000, la chimie des nanomatériaux hybrides à clusters a connu un essor considérable. Plusieurs approches de synthèse furent développées afin d'élaborer des nanomatériaux à partir de clusters inorganiques comme briques moléculaires fonctionnelles.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous décrirons ce que sont les composés à clusters octaédriques de métaux de transition, et présenterons leur synthèse en nous focalisant principalement sur les clusters luminescents dans le rouge-NIR. Outre les luminophores organiques qui souffrent principalement de problèmes de stabilité sous une irradiation prolongée, plusieurs émetteurs à base de métaux de transition comme l'iridium, le ruthénium ou le platine sont utilisés dans la gamme du rouge proche infra-rouge. D'autres émetteurs inorganiques à l'impact écologique plus prononcé comme les *quantum dots* à base de cadmium, ou les pérovskites hybrides à base de plomb sont également disponibles dans cette gamme de longueur d'onde ; nous pouvons également citer les *carbon dots* et les nanocristaux de silicium dont la stabilité reste encore un verrou technologique majeur à leur développement. Après avoir exposé l'état de l'art concernant les propriétés optiques des clusters, nous exposerons les différentes stratégies développées au laboratoire pour intégrer ces luminophores de façon homogène dans des matériaux organiques.

Dans le chapitre 2, nous montrerons comment ces stratégies peuvent être appliquées pour intégrer des clusters dans des polymères couramment utilisés dans le domaine de l'optique intégrée pour leurs propriétés i) de transparence dans le visible pour le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) et ii) de transparence dans l'UV et le visible pour le poly(diméthylsiloxane) (PDMS). Nous présenterons les différentes voies développées ainsi que les propriétés photophysiques des nanocomposites hybrides résultants.

Le chapitre 3 décrit comment ces matériaux hybrides peuvent être utilisés pour la réalisation de guides d'ondes bidimensionnels commutables pour une application dans le domaine des concentrateurs solaires luminescents. Les concentrateurs solaires luminescents peuvent être schématiquement décrits comme des cavités constituées d'une matrice hôte à fort indice de réfraction dopée avec des luminophores. Les photons émis sont alors confinés par jeu de réflexions internes totales dans la cavité, jusqu'à ce qu'ils en atteignent ses extrémités où ils sont collectés par des cellules photovoltaïques. Le large déplacement de Stokes observé pour les composés à clusters en fait de très bons candidats pour ce genre d'applications. Alors que jusqu'à présent les concentrateurs solaires luminescents étaient passifs, nous avons exploré la possibilité de rendre le guidage des photons émis commutable en utilisant un matériau capable de réagir à un *stimulus* électrique. La matrice hôte utilisée dans ce cadre est une matrice organique biphasique constituée de cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère plus connue sous le nom de « *Polymer Dispersed Liquid Crystal* » ou PDLC. L'intégration et l'étude de ces nanocomposites dans des dispositifs électro optiques montrent l'intérêt de ces systèmes par rapport à des concentrateurs solaires luminescents classiques.

Le chapitre 4 s'inscrit dans la même démarche que le chapitre 3 et porte sur l'utilisation des propriétés d'émission des clusters octaédriques dans des nanocomposites aux propriétés de luminescence modulables. L'association au sein d'un même polymère d'un émetteur de type cluster inorganique avec un émetteur organique stable, dérivé du 3-oxindole, conduit à des matrices hybrides dont l'émission peut couvrir l'ensemble du spectre visible. Les études photophysiques entreprises en fonction de la température à l'air ou bien à l'abri de l'air, nous ont permis d'observer comment, dans le nanocomposite, les interactions entre les deux émetteurs peuvent être modulées par l'oxygène. Cette modulation conduit à un changement réversible de la couleur d'émission de l'hybride qui pourrait être utilisée dans la lutte anti contrefaçon ou dans le domaine de l'impression sans encre.

Le chapitre 5 finalise nos travaux en atteignant le principal objectif, pour la partie chimie, de l'ANR RENOIR. Dans ce chapitre, nous décrirons comment, en tirant profit des résultats des chapitres 2 et 4, nous avons réalisé et intégré des matrices hybrides à base de PDMS dopés avec des composés à clusters, dans des nanofils et guide d'onde monodimensionnels.

**Chapitre 1. Les composés à clusters octaédriques
d'élément de transition de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$**

En chimie, le terme « cluster » est souvent utilisé pour définir des agrégats d'atomes – métallique et/ou non-métalliques – en solution ou à l'état solide. D'après la littérature, plusieurs composés inorganiques ou hybrides (organiques/inorganiques) sont constitués de clusters, ayant à la fois des propriétés structurales et physico-chimiques originales. En effet, les clusters peuvent former des édifices complexes, comportant quelques atomes jusqu'à plusieurs dizaines de milliers et possédant diverses propriétés : optiques, catalytiques, magnétiques, électroniques, etc. Celles-ci découlent directement de la nature des atomes qui constituent le cluster et du type de liaison entre les atomes. La **figure 1.1** illustre différents types de clusters.

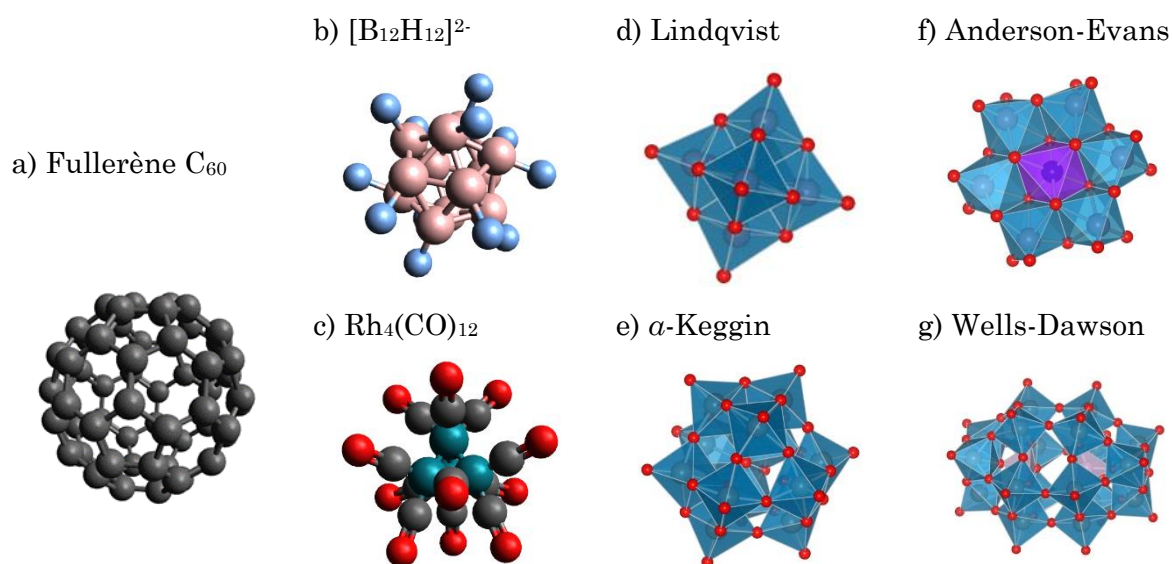


Figure 1.1 – Exemples de clusters : a) le fullerène C_{60} , b) le borane $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ et c) $Rh_4(CO)_{12}$. Exemples de polyoxométallates : d) Lindqvist, e) α -Keggin, f) Anderson-Evans et g) Wells-Dawson.

Par exemple, le fullerène C_{60} ⁸ est un cluster homonucléaire d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons covalentes σ et π (cf. **Figure 1.1a**). En ce qui concerne le borane $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ⁹, les 12 atomes de bore constituent un cluster dont chaque sommet est lié à un atome d'hydrogène, les atomes étant tous reliés par des liaisons covalentes (cf. **Figure 1.1b**). Dans ce cas, les atomes d'hydrogène peuvent être considérés comme des ligands qui stabilise le cluster B_{12} .

Cependant, dans ces deux exemples, ce sont des atomes non-métalliques qui constituent les clusters, tandis que dans la majorité des cas, ces derniers contiennent des atomes métalliques. Ceux-ci peuvent être différenciés par la présence ou non de liaisons métal-métal. Afin d'expliquer ce concept, nous allons présenter deux familles d'agrégats d'atomes métalliques : les polyoxométallates ou POMs et les clusters métalliques.

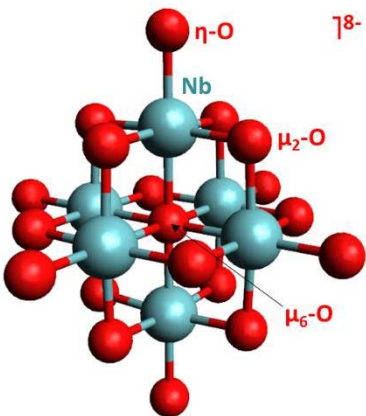
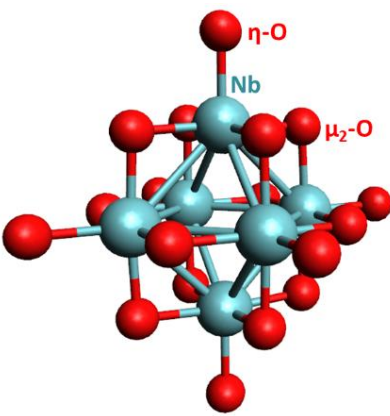
Les POMs sont définis comme étant des clusters moléculaires anioniques d'oxydes de métaux de transition à hauts degrés d'oxydation (tels le vanadium V(V), le molybdène Mo(VI) ou le tungstène W(VI)) ne présentant pas des liaisons métal-métal. Citons par exemple les POMs de Lindqvist, Keggin, Anderson ou Dawson (cf. **Figures 1.1d-g**). Toutefois, il est pertinent de souligner que dans certains cas il existe des POMs où des liaisons peuvent relier les atomes métalliques, pour des degrés d'oxydation moindre quand il y a recouvrement orbitalaire.

Les clusters métalliques, eux, sont constitués de métaux à degrés d'oxydation moyen ou très bas (voire nul) et peuvent être classés en deux catégories ¹⁰ :

- Les composés obtenus avec les métaux de la droite du tableau périodique (Co, Rh), associés à des ligands de type carbonyle ou phosphine, préparés par chimie en solution. C'est le cas du composé $Rh_4(CO)_{12}$, constitué d'un cluster de rhodium (Rh_4) où chaque sommet est lié à 3 ligands monoxyde de carbone (cf. **Figure 1.1c**) ¹¹.
- Les composés obtenus avec les métaux de la gauche du tableau périodique (Nb, Mo, W, Re), associés à des ligands chalcogènes ou halogènes, préparés par chimie du solide à haute température. Citons comme exemple les oxydes de niobium de motifs Nb_6O_{18} , qui sont constitués par des clusters octaédriques Nb_6 à liaison Nb-Nb où chaque arête est pontée par un atome d'oxygène et les sommets liés à des oxygènes terminaux.

Afin de mieux comprendre la différence entre ces deux familles de clusters métalliques détenant ou non des liaisons métal-métal, nous allons dresser une comparaison entre un POM $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ ¹² de type Lindqvist et un motif Nb_6O_{18} à base du cluster Nb_6 dans MNb_8O_{14} ($M = K, Sr$ ou La) ¹³ sous forme d'un tableau détaillé (cf. **Tableau 1.1**).

Tableau 1.1 – Comparaison entre a) un POM $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ de type Lindqvist et b) un motif Nb_6O_{18} à base du cluster Nb_6 dans MNb_8O_{14} ($M = K, Sr$ ou La).

a)	b)
	
Un oxygène interstitiel (μ_6 -O).	Pas d'oxygène interstitiel.
Environnement octaédrique des Nb (association de fragments ML_6).	Environnement pyramidal à base carrée des Nb (association de fragments ML_5).
Stabilisation chimique en solution conférée par la présence d'un atome d'oxygène interstitiel (μ_6 -O) au centre de l'octaèdre.	Stabilisation dans des composés à l'état solide préparés à haute température.
Pas de liaisons métal-métal car il n'y a pas de recouvrement orbitalaire.	Recouvrement orbitalaire entre les atomes de Nb (12 liaisons Nb-Nb ($< 3 \text{ \AA}$) formant l'octaèdre Nb_6).
Le degré d'oxydation V est maximal pour le Nb ($[Kr] 4d^4 5s^1$) → Zéro électron de valence.	14 à 15 électrons de valence.

En 1964, **F. A. Cotton** introduisait le terme de « cluster d'atomes métalliques » – réduit à « cluster » par la suite – pour désigner des agrégats de dimensions finies d'atomes métalliques reliés entre eux par des liaisons métal-métal ¹. Ces agrégats métalliques sont toujours associés à des ligands pour former des motifs à clusters de tailles nanométriques, dont l'architecture et la symétrie sont gouvernées par la nature, et le nombre d'atomes métalliques et de ligands mis en jeu. Ainsi, il existe des clusters de différentes nucléarités et géométries : dimère ¹⁴, trimère ¹⁵, tétraèdre ¹⁶, octaèdre ¹⁷ ou des géométries plus complexes ¹⁸ (cf. **Figure 1.2**). Les propriétés physico-chimiques des clusters dépendent de la nature du métal et des ligands, ainsi que du nombre d'électrons de valence par cluster plus connu sous le nom de *Valence Electron Counter* ou VEC, que nous allons définir par la suite ⁴.

En 1985, **T. C. Zietlow *et al.*** exposaient les propriétés optiques des dimères $Mo_2X_4(P(CH_3)_3)_4$ et des hexamères $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ avec ($X = Cl, Br, I$) ¹⁹. Cependant, **J. San Filippo** a montré que ces dimères perdaient leurs propriétés de luminescence suite à leur oxydation à l'air ²⁰.

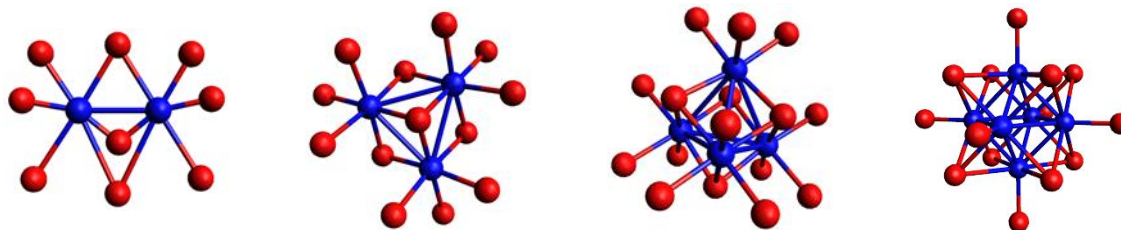


Figure 1.2 – Représentation des différentes géométries de motifs à cluster linéaire, triangulaire, tétraédrique et octaédrique (de gauche à droite). Les atomes métalliques sont représentés en bleu et les ligands non-métalliques en rouge.

Dans ce travail de thèse, nous allons nous focaliser exclusivement sur des clusters métalliques de géométrie octaédrique, possédant des propriétés de luminescence intéressantes (comme nous allons le montrer dans la suite de ce chapitre) ainsi qu'une très bonne stabilité à l'air ^{2,3}.

Les clusters métalliques de géométrie octaédrique sont classés selon deux configurations : $[M_6L_{18}]^n$ et $[M_6L_{14}]^n$ (cf. **Figure 1.3**) où M désigne le métal, L le ligand et n la charge du cluster ²¹. Seule la configuration $[M_6L_{14}]^n$ confère des propriétés de luminescence aux clusters. Par conséquent, nous nous limiterons aux clusters métalliques octaédriques de motif $[M_6L_{14}]^n$ dans la suite de ce travail de thèse.

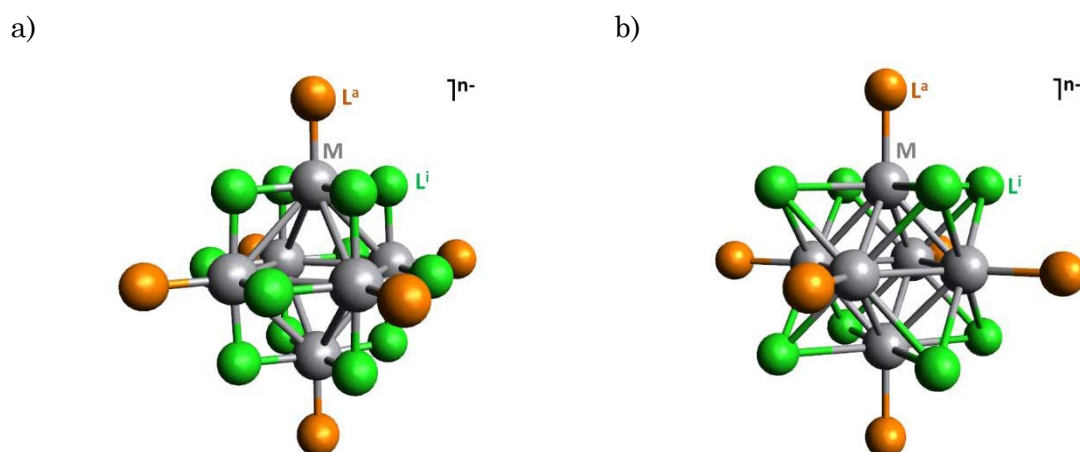


Figure 1.3 – Représentation de motifs à cluster octaédrique de type a) $[M_6L_{18}]^n$ et b) $[M_6L_{14}]^n$.

Les motifs $[M_6L_{14}]^n$ sont constitués d'un cluster métallique octaédrique M_6 lié à 14 ligands. En 1964, **H. Schäfer *et al.*** développèrent une nomenclature qui tient compte de la position des ligands autour de la structure métallique afin de faciliter la description des

motifs à clusters ²². Les ligands dit « inners » (de l'allemand *innen* qui veut dire interne), notés L^i (généralement des halogènes ou des chalcogènes), pontent les arêtes (μ_2) ou coiffent les faces (μ_3) du cluster. Les ligands dit « apicaux » (de l'allemand *ausser* qui veut dire externe), notés L^a (pouvant être des halogènes, des groupements cyanos, fluorés ou organiques anioniques ou neutres) sont terminaux et forment des liaisons $M-L^a$ à caractères plus ioniques que les liaisons $M-L^i$. Les ligands apicaux sont ainsi labiles et peuvent être échangés en solution, ce qui n'est pas le cas des ligands inners. En effet, ces derniers sont liés au métal par des liaisons $M-L^i$ plus courtes que les liaisons $M-L^a$. Cette différence dans la nature des liaisons $M-L^i$ et $M-L^a$ résulte, d'une part, du caractère plus covalent des liaisons $M-L^i$ et, d'autre part, des répulsions L^i/L^a . Un cœur rigide $\{M_6L^i_8\}^{m+}$ est donc formé, auquel sont liés les ligands apicaux qui jouent un rôle dans sa stabilisation. Ainsi, le motif à cluster $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]^{n-}$ chargé négativement est obtenu. La charge du motif à cluster est contrebalancée par des cations alcalins (Cs^+ ou K^+ par exemple) ou organiques (TBA^+ pour tétrabutylammonium par exemple). Ces derniers peuvent également être fonctionnalisés afin de porter des fonctions organiques spécifiques, susceptibles de réagir par la suite dans des processus de synthèse classique, comme nous allons le développer dans les paragraphes à venir. Le **tableau 1.x** résume toutes les terminologies définies plus haut afin de mieux les appréhender.

Tableau 1.2 – Terminologie utilisée pour définir les briques des composés à cluster.

<i>Cluster</i>	M_6
<i>Cœur du motif à cluster</i>	$\{M_6L^i_8\}^{m+}$
<i>Motif à cluster</i>	$[\{M_6L^i_8\}L^a_6]^{n-}$
<i>Composé à cluster</i>	$(A^+)_n[\{M_6L^i_8\}L^a_6]^{n-}$

M : Métal ; L^i : Ligand inner ; L^a : Ligand apical ; n : Charge du motif à cluster ; m : Charge du cœur du motif à cluster ; A : Cation

La cohésion structurale des composés à clusters est assurée par deux types d'interactions :

- des interactions coulombiennes entre les motifs et les contre-cations, comme pour le ternaire $Rb_2Mo_6Br_{14}$ qui associe des cations Rb^{2+} à des motifs $[Mo_6Br^i_8Br^a_6]^{2-}$ ²³ ;
- des interactions inter-motifs de type Van Der Waals, comme pour le composé à cluster $Re_6Se_4Cl_{10}$ basé sur des motifs neutres $[Re_6Se^i_4Cl^a_4]Cl^a_6]^0$ ²⁴.

Ce travail se basant sur les propriétés d'émission des clusters métalliques octaédriques, nous avons choisi de présenter uniquement les clusters octaédriques luminescents de molybdène et de tungstène de motif $[Mo_6L_{14}]^n$ et $[W_6L_{14}]^n$, respectivement.

1.1. Synthèse des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^n$

Depuis la découverte des phases de **Chevrel** en 1971 ²⁵, l'équipe CSM de l'ISCR a développé un large savoir-faire sur la chimie, la cristallographie et l'étude des propriétés moléculaires et spectroscopiques des composés à cluster de métaux de transition. La préparation de ces derniers peut requérir plusieurs étapes en partant de la synthèse des précurseurs par chimie du solide à haute température. Des réactions d'excision sont réalisées ensuite par chimie du solide ou en solution afin d'obtenir des espèces moléculaires solubles à motifs anioniques associés à des contre-cations alcalins ou organiques, ce sont les composés à cluster $(A^+)_n[M_6X^i_8X^a_6]^{n-}$ avec X : halogène. Ces derniers peuvent être modifiés par la substitution des ligands apicaux par des ligands fonctionnels (L^a) qui leur confèrent d'autres propriétés. Enfin, la nature des contre-cations pourra être adaptée afin d'obtenir des espèces dont la réactivité et/ou la solubilité seront adéquates avec les processus de synthèses pour l'obtention des assemblages moléculaires ou des matériaux ciblés. Prenons comme exemple la synthèse des composés à cluster $(TBA)_2[W_6Cl_{14}]$ et $Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$.

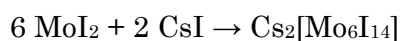
La synthèse du $(TBA)_2[W_6Cl_{14}]$ commence par la préparation du précurseur $(BiCl_2)W_6Cl_{13}$. Ce dernier est formé suite à la réduction du WCl_6 par du bismuth métallique ²⁶ :



Cette réduction se fait en tube scellé en chauffant progressivement de 230 à 350 °C pendant 2 jours ²⁷. Une fois la réaction terminée, le sous-produit $BiCl_3$ est sublimé dans la

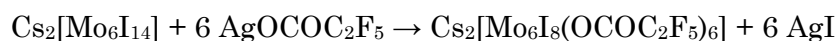
partie froide du tube. Le solide $(BiCl_2)W_6Cl_{13}$ brut récupéré est ensuite traité avec une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique afin d'éliminer les impuretés et extraire le composé à cluster $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot xH_2O$ sous forme de monocristaux. Le sel $(TBA^+; Br^-)$ est ajouté à une solution de $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}]$ conduisant à la formation du composé à cluster $(TBA)_2[W_6Cl_{14}]$ qui précipite. Ce dernier est filtré, séché, dissout dans du dichlorométhane puis cristallisé par évaporation, formant ainsi des cristaux jaunes.

Le composé à cluster $Cs_2[Mo_6I_{14}]$, quant à lui, est obtenu à partir du précurseur MoI_2 ²⁸. Celui-ci est formé suite au chauffage à 700 °C pendant 4 jours d'une quantité stœchiométrique de molybdène métallique et de diiode dans un tube scellé sous vide. Le précurseur MoI_2 , solide, est ensuite broyé avec un sel de CsI en quantité stœchiométrique puis placé dans un tube scellé sous vide, pour être chauffé à 700 °C pendant 3 jours ²⁹ :



Des cristaux rouges de $Cs_2[Mo_6I_{14}]$, sous forme de plaques minces, sont formés avec une pureté notable en refroidissant de 100 °C par jour. Ces derniers sont solubles dans les solvants organiques courant tels l'acétone ou l'acétonitrile après une journée d'agitation magnétique.

La synthèse du composé à cluster $Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ est réalisée à partir du $Cs_2[Mo_6I_{14}]$ ³⁰. Ce dernier est solubilisé dans l'acétone. À cette solution, une solution d'acétone de sel de pentafluoropropionate d'argent ($AgOCOC_2F_5$) est ajoutée :



Le mélange est porté sous agitation magnétique à température ambiante pendant 2 jours sous argon et à l'abri de la lumière. Un précipité correspondant à AgI se forme. Celui-ci est filtré et la solution rouge-orange contenant le composé à cluster $Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ est évaporée afin d'obtenir la poudre du composé correspondant.

1.2. Structure électronique des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^{n-}$

Avant d'exposer les caractéristiques de luminescence des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^{n-}$ qui sont au cœur de ce travail de thèse, il est important de détailler leur structure électronique afin d'expliquer l'origine de leurs propriétés photo-physiques.

1.2.1. Diagramme d'orbitales moléculaire des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^{n-}$

La structure électronique des motifs à cluster octaédrique $[M_6L_8L_6]^{n-}$ a été l'objet de nombreuses études théoriques. Les premiers calculs ont été réalisés par **F. A. Cotton** en 1964 sur le cœur $\{M_6L_8\}^{m+}$, en prenant en compte les ligands inners uniquement ³¹. D'autres calculs ont été effectués par la suite, notamment par **T. Hughbanks & R. Hoffman** en 1983, où ils démontrèrent l'importance de considérer également les ligands apicaux ³². En effet, leurs calculs ont montré que les orbitales moléculaires du cœur $\{M_6L_8\}^{m+}$ étaient perturbées sous l'effet des différents ligands situés en position terminale.

Le diagramme d'orbitales moléculaires des motifs $[M_6L_8L_6]^{n-}$ peut être schématisé dans le groupe de symétrie ponctuel O_h , à partir de la combinaison linéaire des orbitales frontières (OF) de 6 fragments ML_4L^a (ML_5) pyramidaux à base carrée. Ces OF consistent en une orbitale hybride de symétrie radiale σ située au-dessus d'un bloc d'orbitales « t_{2g} » à caractère d dominant (une orbitale δ et deux orbitales π dégénérées), comme représenté dans la **figure 1.4**. La construction du diagramme orbitalaire moléculaire (OM) de ces motifs se fait donc à partir des interactions entre les 6 fragments ML_4L^a . L'interaction des 6 OF σ conduit à la formation d'une OM liante de symétrie « a_{1g} » et de 5 OM antiliantes « e_g^* » + « t_{1u}^* », tandis que la combinaison des 12 OF π donne 6 OM liantes « t_{1u} » + « t_{2g} » et 6 OM antiliantes « t_{2u}^* » + « t_{1g}^* ». Enfin, des 6 OF δ naissent 5 OM liantes « e_g » + « t_{2u} » et une OM antiliante « a_{2g}^* ». Par conséquent, une structure électronique à 12 OM liantes et 12 OM antiliantes à caractère métal-métal est obtenue.

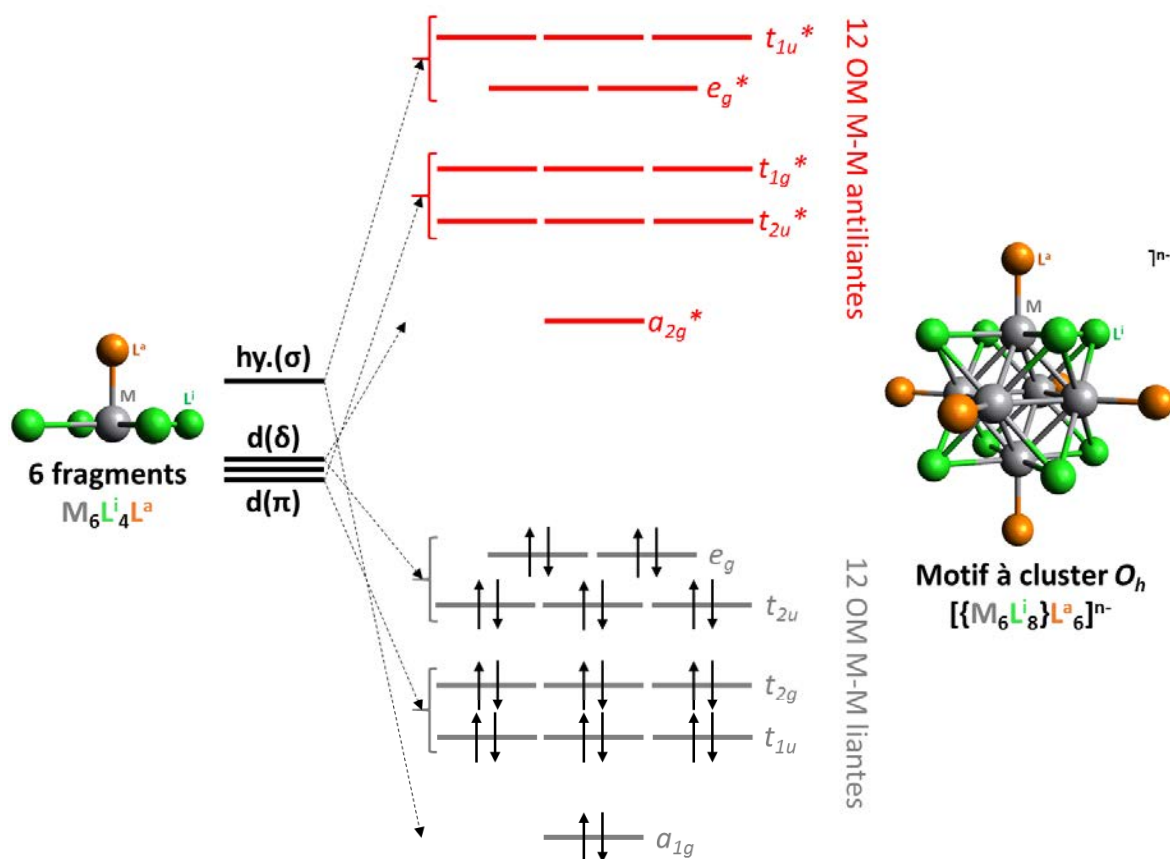


Figure 1.4 – Diagramme d'orbitales moléculaires des clusters octaédriques de motif $[M_6L_8L^a_6]^{n-}$.

1.2.2 Valence Electron Counter – VEC

En se basant sur le diagramme d'OM établi plus haut, les 12 orbitales liantes à caractère métal-métal sont pleines à l'état fondamental du système. Le nombre d'électrons localisés dans ces OM est défini par le terme VEC (*Valence Electron Counter*), au nombre de 24 électrons dans notre cas. Généralement, le VEC est compris entre 20 et 24 électrons par cluster M_6 . Ce nombre peut se calculer facilement, à partir de la formule chimique du composé, en considérant un modèle de liaisons ioniques. Pour ce faire, il faut considérer un transfert électronique total des contre-cations vers le cluster et du cluster vers les ligands. Prenons pour exemple le cas du $Cs_2W_6I_{14}$: Nous savons que deux électrons sont transférés des contre-cations Cs^+ ($[Xe] 6s^1$, soit $2 \times 1 = 2$) vers le cluster et que le cluster doit apporter 14 électrons aux ligands I pour qu'il ait un transfert électronique total ($[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^5$, soit $14 \times 1 = 14$). Sachant que les 6 atomes de tungstène (W) apportent 36 électrons ($[Xe] 4f^{14} 5d^4 6s^2$, soit $6 \times 6 = 36$), il reste donc $(2 + 36) - 14 = 24$ électrons délocalisés sur le cluster. Ce qui correspond à un VEC de 24 électrons.

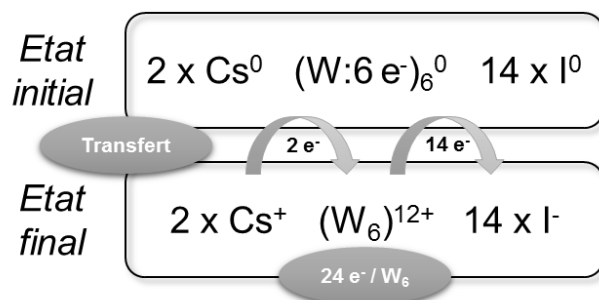


Figure 1.5 – Représentation schématique du calcul du VEC du cluster W_6 dans le composé $Cs_2W_6I_{14}$.

Il est important de souligner que c'est la délocalisation complète de ces électrons de valence sur l'ensemble du cluster métallique qui lui attribue ses propriétés d'émission. Pour notre culture, d'un point de vue magnétique, les motifs à VEC pair sont diamagnétiques tandis que ceux à VEC impair sont magnétiques en raison de la présence d'un électron célibataire ³³.

1.3. Propriétés optiques des clusters de motif $[M_6L_{14}]^n$

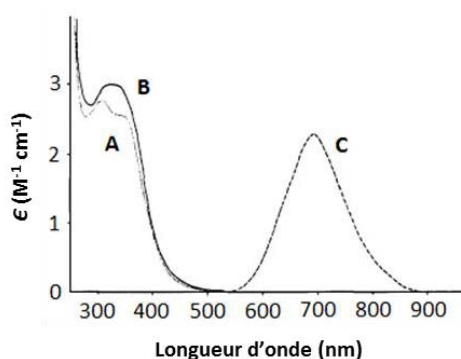
Dans cette partie, nous allons d'abord rappeler les principes du phénomène de luminescence ainsi que des notions fondamentales utilisées durant ce travail de thèse, telles la fluorescence et la phosphorescence en passant par le diagramme de Jablonski. Ensuite, nous nous pencherons sur les propriétés d'absorption et d'émission des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^n$, qui sont les caractéristiques principales exploitées dans la suite de ce travail.

1.3.1. Principe de la luminescence

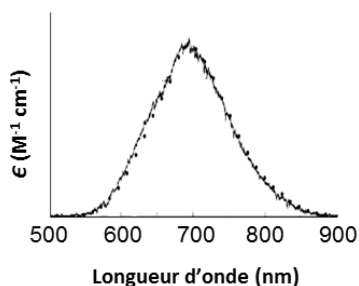
En 1888, le physicien allemand **E. Wiedemann** introduisit le terme « luminescence » du latin *lumen* qui signifie lumière, pour désigner tous les phénomènes lumineux provoqués par une excitation autre que la chaleur ³⁴. Ainsi, on appelle « luminophores » les matériaux ayant la propriété d'émettre de la lumière visible après avoir absorbé de l'énergie fournie par une source excitatrice. Les motifs à cluster $[M_6L_{14}]^n$ et $[W_6L_{14}]^n$ émettent dans le rouge et le proche-infrarouge quand on les excite avec une lumière bleue. Un préfixe peut être ajouté afin de spécifier la nature de l'énergie fournie au système. On parle, d'une part, de photoluminescence lorsque le matériau actif émet de la lumière suite à l'absorption de photons et d'une relaxation radiative d'un état excité et, d'autre part, d'électroluminescence lorsque l'émission de lumière non-thermique résulte de l'application d'une tension électrique. En effet, la recombinaison des formes

monoxydées et monoréduites lors de l'application d'un potentiel électrochimique conduit à la formation d'une forme excitée, qui relaxe de manière radiative émettant ainsi de la lumière. Les clusters octaédriques étudiés sont photoluminescents et électroluminescents. Dans les années 1980, l'équipe de **H. B. Gray** exposait les premiers spectres d'électroluminescence du cluster $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ et mirent en évidence leur similarité avec les spectres de photoluminescence (cf. **Figures 1.6a-b**)^{2,35}. En effet, les mêmes niveaux électroniques sont mis en jeu lors de ces deux processus.

a)



b)



c)

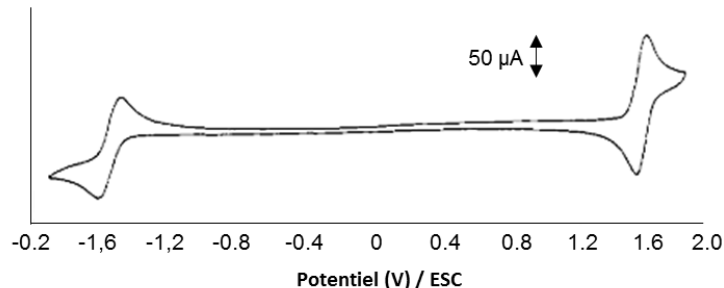


Figure 1.6 – a) Spectres électroniques du $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$: Absorption du $(NH_4)_2[Mo_6Cl_{14}]$ dans 6 M de HCl (A), absorption du $(TBA)_2[Mo_6Cl_{14}]$ dans l'acétonitrile (B) et l'émission non-corrigée en unités arbitraires (C)². b) Spectre d'électroluminescence du $(TBA)_2[Mo_6Cl_{14}]$ dans l'acétonitrile à 298 K. Les points noirs forment le spectre de photoluminescence dans l'acétonitrile à une longueur d'onde d'excitation de 436 nm³⁵. c) Voltammogramme cyclique du $(TBA)_2[Mo_6Cl_{14}]$ dans l'acétonitrile à 298 K³⁵.

Les clusters octaédriques de molybdène et de tungstène mettent en jeu des transitions $d-d$ qui sont normalement interdites par les règles de sélection. Toutefois, il y a une probabilité qu'elles aient bien lieu. Pour expliquer cette probabilité, nous allons décrire ces règles de sélection en s'appuyant sur le diagramme de Jablonski simplifié représenté en **figure 1.7**. Ce dernier représente les états électroniques d'une molécule photoluminescente et les transitions entre ces états. L'axe vertical est en unité d'énergie tandis que l'axe horizontal différencie les états selon leur multiplicité de spin.

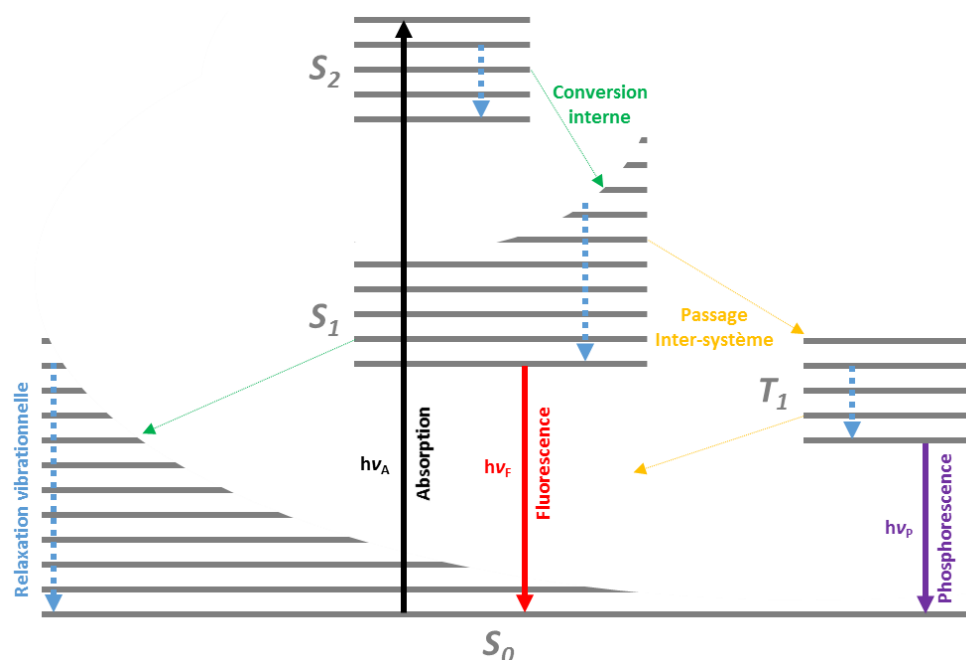


Figure 1.7 – Diagramme de Jablonski simplifié.

1.3.1.a Multiplicité de spin

En chimie quantique, la multiplicité de spin mesure la dégénérescence des fonctions d'ondes électroniques. C'est-à-dire, le nombre de celles qui ne diffèrent que par l'orientation de leur spin. Si S représente le spin résultant des électrons d'un atome, la multiplicité (M) résulte des règles de remplissage de Hund et vaut : $M = 2S + 1$. Lorsqu'un électron est excité, il se retrouve sur un niveau énergétique supérieur à l'état fondamental, ce qui conduit à un état singulet ou triplet. Un état singulet, par définition, est une configuration où tous les électrons de spins opposés sont appariés. Tandis que dans l'état triplet, l'électron excité a un spin parallèle à l'électron avec lequel il était apparié à l'état fondamental. Ainsi, le spin total des électrons de la molécule est nul dans l'état singulet et vaut 1 dans l'état triplet. D'après la relation citée plus haut, la multiplicité, elle, vaut 1 pour les états singulets et 3 pour les états triplets. Ce concept est illustré en **figure 1.8**.

- La relaxation vibrationnelle (VR) d'un état vibrationnel excité vers un état plus stable, par dissipation d'énergie de la molécule vers ses voisines. Il n'a donc pas lieu pour une molécule isolée dans le vide.
- La conversion interne (CI) qui se produit lorsqu'un état vibrationnel se couple avec un état vibrationnel d'un état de spin de plus basse énergie.
- La conversion inter-système (CIS) qui traduit la transition vers un état de nombre de spin différent avec une énergie constante.
- La conversion externe (CE) (non-schématisée sur le diagramme simplifié présenté) implique des molécules extérieures et conduit à une extinction de la luminescence.

Ainsi, toutes les transitions ne sont pas radiatives. Les transitions obéissent à des règles dites « de sélection ». Toutefois, une transition permise par ces règles ne conduit pas nécessairement à une émission de lumière.

1.3.1.b Transitions permises – Règles de sélection

Dans l'approximation dipolaire électrique, certaines transitions entre états électroniques sont interdites :

- Pour des molécules centro-symétriques, la règle de Laporte exige que $\Delta l = \pm 1$ (avec l : le moment angulaire), c'est-à-dire une inversion de symétrie entre l'état initial et l'état final. En principe, les transitions $d-d$ sont interdites.
- La seconde règle est donnée par la relation $\Delta S = 0$. Ainsi, les transitions entre états de multiplicité différente sont interdites et ont une faible probabilité d'avoir lieu, telles les transitions singulet-triplet ou inversement. En revanche, les transitions singulet-singulet et triplet-triplet sont permises.

Néanmoins, ces règles peuvent être modifiées en tenant compte des couplages spin-orbite et vibroniques. De ce fait, les clusters octaédriques étudiés qui mettent en jeu des transitions $d-d$, normalement interdites par les règles de sélection, peuvent se faire.

Le couplage spin-orbite émane de l'interaction entre le moment magnétique générée par le moment orbitalaire de l'électron autour du noyau et celui intrinsèque à l'électron. Par conséquent, une fonction d'onde relative à un singulet (ou triplet) contient toujours une petite fraction d'une fonction d'onde relative à un triplet (ou singulet). Ainsi, il existe une faible probabilité, toutefois non-négligeable, pour qu'une transition entre un état singulet et un état triplet ait lieu et inversement. Plus le couplage spin orbite est fort, plus il y a de chance que ces transitions interdites se réalisent, surtout pour les métaux.

Le couplage vibronique, lui, fait disparaître temporairement le centre de symétrie de la molécule suite aux mouvements de vibration, ce qui rend les transitions orbitalement interdites permises. En effet, les atomes qui constituent la molécule vibrent ainsi autour de leur position d'équilibre, fournissant une énergie supplémentaire à la molécule en plus de son énergie électronique.

1.3.1.c Phénomènes de fluorescence et phosphorescence

Dans ce paragraphe, nous allons exposer les processus d'émission de la lumière de fluorescence et de phosphorescence sous forme d'un tableau plus ou moins détaillé (cf. **Tableau 1.3**). Le but étant de bien appréhender les différences qui spécifient chaque phénomène tout en résumant leur mécanisme.

Tableau 1.3 – La fluorescence *vs* la phosphorescence.

<i>Fluorescence</i>	<i>Phosphorescence</i>
À lieu suite à la relaxation radiative d'un électron excité entre niveaux de même multiplicité (respect des règles de sélection).	Relaxation radiative accompagnée d'un retournement de spin suite au couplage spin-orbite.
Emission très rapide du rayonnement lumineux (10^{-10} – 10^{-7} s).	Emission plus lente dans le temps (10^{-6} – 1 s), car les espèces excitées transitent par un état d'énergie intermédiaire où elles restent un certain temps avant de retrouver l'état initial.
Faible déplacement de Stokes.	Large déplacement de Stokes.

Du fait de la compétition entre les transitions radiatives (fluorescence et phosphorescence) et non-radiatives (VR, CI, CIS, ...), on définit le rendement quantique de luminescence ou l'efficacité quantique de luminescence, noté Φ_L . Ce dernier désigne le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photon absorbé par le luminophore :

$$\Phi_L = \frac{N_{photons\ émis}}{N_{photon\ absorbés}} \dots \text{ (Equation 1.2)}$$

Cette grandeur est fonction du rendement de production des états radiatifs de spin. Comme nous l'avons vu précédemment, la multiplicité de spin pour une molécule vaut 1 à l'état singulet, soit une seule fonction d'onde de spin $\Psi_{0,0}$ pour $S=0$, et vaut 3 à l'état triplet,

soit 3 fonctions de spin $\Psi_{1,-1}$, $\Psi_{1,0}$ et $\Psi_{1,1}$ pour $S=1$. La statistique de spin indique donc qu'il se formera trois fois plus d'états triplets que d'états singulets. Par conséquent, l'utilisation de matériaux phosphorescents permet d'obtenir des rendements quantiques internes supérieurs à ceux obtenus pour des molécules fluorescentes. Ceci explique l'utilité de ces premiers pour des dispositifs plus efficace énergétiquement ^{36,37}. À noter que **A. W. Maverick *et al.*** reportèrent la phosphorescence des clusters $[M_6L_{14}]^{n-}$ pour la première fois en 1981 ².

1.3.1.d Extinction de la luminescence

L'extinction de la luminescence (ou *quenching* en anglais) désigne, au sens large, tout processus diminuant l'intensité lumineuse (et donc le rendement quantique de luminescence) d'un luminophore. C'est une relaxation non-radiative des électrons excités vers un état fondamental. Cette extinction peut-être le fruit d'une grande variété de processus mais, plus généralement, elle est due à la présence de molécules extérieures appelées *quencher*. Celles-ci peuvent engendrer des extinctions collisionnelles intermoléculaires, c'est-à-dire l'énergie électronique est convertie en énergies cinétique et de vibrations, mais aussi peuvent conduire à la formation de complexes stables non-luminescents. L'extinction peut aussi résulter d'un changement de conditions environnementales (pH, solvant, ...) de la molécule, ou encore, de sa dégradation sous irradiation (*photobleaching*).

1.3.1.e Transfert d'énergie

Le transfert de l'énergie d'excitation est un moyen d'extinction de la luminescence. En effet, l'énergie peut être transférée de façon radiative ou non-radiative, entre deux luminophores, un donneur et un accepteur, ce qui éteint la luminescence du premier. On qualifie le transfert d'énergie comme une extinction collisionnelle car il se produit entre deux molécules (le donneur et l'accepteur). On peut le formaliser comme suit : $D^* + A \rightarrow D + A^*$ où D est le donneur, A l'accepteur et l'étoile (*) signifie que le luminophore est à l'état excité. Dans le cas du transfert radiatif, le donneur excité se désexcite en générant un photon ($D^* \rightarrow D + h\nu$) qui va être absorbé par l'accepteur qui passe alors à l'état excité ($A + h\nu \rightarrow A^*$). Ainsi, ce transfert ne met en jeu aucune interaction entre les espèces considérées. Il dépend uniquement du recouvrement spectral de ces derniers et de la distance entre eux. En ce qui concerne le transfert non-radiatif, il s'effectue sans émission de photon comme son nom l'indique. Il découle d'une interaction à courte distance entre les nuages électroniques des molécules ou à des interactions coulombiennes à plus longues distances, ce que nous développerons dans la suite de ce paragraphe. Le dernier cas peut

être exploité pour calculer des distances de l'ordre de quelques nanomètres entre les luminophores. En outre, le transfert d'énergie non-radiatif ne peut avoir lieu que s'il existe un recouvrement spectral entre l'émission du donneur ($D^* \rightarrow D$) et l'absorption de l'accepteur ($A \rightarrow A^*$) comme représenté en **figure 1.8**. L'énergie récupérée des transitions vibrationnelles du donneur doit être suffisante pour exciter les transitions vibrationnelles de l'accepteur. De ce fait, ces transitions sont couplées ou en résonance : le transfert non-radiatif est dit résonant.

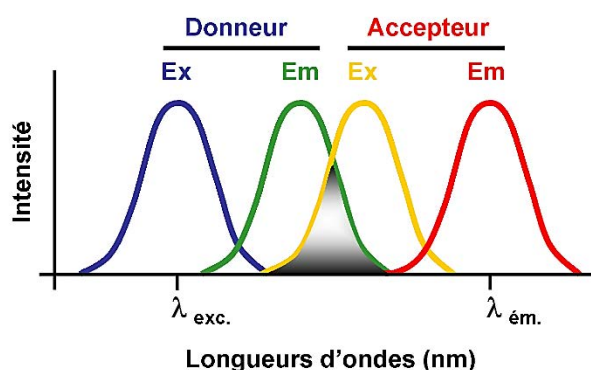


Figure 1.8 – Recouvrement spectral entre l'émission du donneur (en vert) et l'absorption de l'accepteur (en jaune). L'aire en gris correspond à la zone de chevauchement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

Le transfert non-radiatif résonant peut avoir lieu suite à :

- des interactions coulombiennes : interactions à longues distances de type dipôle-dipôle ou par interactions multipolaires à distance plus courte, mécanisme formulé par **M. D. Galanin**³⁸ et **Th. Förster**³⁹ (plus connu sous le nom de ce dernier) ;
- des interactions à courte distance lors du recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur, mécanisme d'échange décrit par **D. L. Dexter**⁴⁰.

Pour notre culture, une théorie plus généralisée a été proposée par **S. H. Lin**^{41–43}. Afin de mieux appréhender les processus de transfert résonant, nous avons dressé une comparaison entre les mécanismes de Förster et Dexter dans le **tableau 1.4**.

Tableau 1.4 – Mécanisme de Förster *vs* mécanisme de Dexter.

<i>Mécanisme de Förster</i>	<i>Mécanisme de Dexter</i>
Le transfert d'énergie se fait par interactions coulombiennes à longue distance.	Le transfert d'énergie se fait par interactions à courte distance lors d'un recouvrement orbitalaire.
L'électron du donneur excité induit un champ électrique oscillant qui entre en résonance avec les électrons de l'accepteur si celui-ci possède une transition énergétique convenable.	Echange électronique par saut ou diffusion de l'exciton entre les nuages électroniques du donneur et de l'accepteur qui peuvent se recouvrir.
L'électron du donneur excité retourne dans son état fondamental et un électron de l'état fondamental de l'accepteur se retrouve excité (cf. Figure 1.9).	L'électron du donneur excité est transféré sur l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) de l'accepteur tandis qu'un électron de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) de l'accepteur est transféré sur l'orbitale correspondante du donneur (cf. Figure 1.9).
Les spins des excitons du donneur et de l'accepteur sont conservés ($\Delta S = 0$: condition imposée par les règles de transitions dipolaires). Cependant, la configuration de spin de l'excitation peut être changée (transition singulet \rightarrow singulet, singulet \rightarrow triplet voire triplet \rightarrow singulet).	Les spins des excitons du donneur et de l'accepteur sont conservés. De même, le spin total du système reste inchangé. À noter que le transfert énergétique de Dexter est le seul qui permet un transfert d'énergie triplet \rightarrow triplet. À noter que ce dernier est très utile en photochimie car il permet le transfert d'énergie d'une molécule excitée à l'état triplet, appelée photo-sensibilisateur, vers l'état triplet d'une molécule accepteuse dont le rendement quantique de conversion inter-système est faible ou nul.

<i>Mécanisme de Förster</i>	<i>Mécanisme de Dexter</i>
<p>La probabilité du transfert de Förster par unité de temps de l'excitation ($k_{ET}^{Förster}$) est donnée par la relation suivante :</p> $k_{ET}^{Förster}(R) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \dots \textbf{(Equation 1.3)}$ <p>Où R représente la distance donneur-accepteur, τ la durée de vie de l'excitation du donneur en absence de transfert vers l'accepteur et R_0 le rayon dit de Förster qui représente la distance à laquelle le transfert et la désexcitation spontanée du donneur sont équiprobables ($R = R_0$), c'est-à-dire lorsque l'efficacité du transfert (notion définie plus bas) est de 50 %.</p>	<p>La probabilité du transfert de Dexter par unité de temps de l'excitation (k_{ET}^{Dexter}) est donnée par la relation suivante :</p> $k_{ET}^{Dexter}(R) = K J_{ex}(\lambda) e^{-2R/L} \dots \textbf{(Equation 1.4)}$ <p>Où R représente la distance donneur-accepteur, K un facteur expérimental non-accessible, $J_{ex}(\lambda)$ l'intégrale du recouvrement spectral normalisé entre le donneur et l'accepteur lors des interactions d'échange électroniques et L la somme des rayons de Van der Waals du donneur et de l'accepteur. À noter que la probabilité de transfert de Dexter ne peut pas être directement évaluée à partir de données spectroscopiques.</p>
<p>Le rayon de Förster R_0 peut être calculé à partir de données expérimentales suivant la relation :</p> $R_0^6 = 8,785 \times 10^{-5} \frac{\kappa^2 \Phi_D^0 J_{dd}(\lambda)}{n^4} \dots \textbf{(Equation 1.5)}$ <p>Où κ^2 représente le facteur d'orientation entre le donneur et l'accepteur ($\kappa = 2/3$ en prenant en compte une orientation dynamique moyenne entre le donneur et l'accepteur), Φ_D^0 le rendement quantique du donneur en absence de transfert vers l'accepteur, $J_{dd}(\lambda)$ l'intégrale du recouvrement spectral normalisé entre le donneur et l'accepteur lors des interactions dipôle-dipôle et n l'indice de réfraction du milieu ($n = 1,40$ en solution aqueuse).</p>	<p style="text-align: center;">-</p>

Mécanisme de Förster	Mécanisme de Dexter
<p>Le transfert est à longue distance (3 à 10 nm) étant donné que les interactions dipôle-dipôle sont non-négligeables jusqu'à des distances aussi grandes que 10 nm dans des milieux organiques. En effet, les interactions électron-réseau sont très fortes conduisant à l'élargissement des spectres d'émission et/ou d'absorption.</p>	<p>Le transfert est à courte distance (0,6 à 2 nm) et s'atténue exponentiellement avec celle-ci.</p>
<p>Le facteur $J_{ad}(\lambda)$, en $L.mol^{-1}.cm^{-1}.nm^4$ avec λ en nm, se détermine suivant la relation :</p> $J_{ad}(\lambda) = \int I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \dots \text{(Equation 1.6)}$ <p>Où $I_D(\lambda)$ est le spectre d'émission normalisé du donneur et $\varepsilon_A(\lambda)$ le coefficient d'extinction molaire de l'accepteur (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$).</p>	<p>Le facteur $J_{ex}(\lambda)$ se détermine suivant la relation :</p> $J_{ex}(\lambda) = \int I_D(\lambda) I_A(\lambda) d\lambda \dots \text{(Equation 1.7)}$ <p>Où $I_D(\lambda)$ est le spectre d'émission normalisé du donneur et $I_A(\lambda)$ le spectre d'absorption normalisé de l'accepteur.</p>
<p>L'efficacité du transfert énergétique de Förster E peut être défini selon les formules suivantes :</p> $E = \frac{1}{1+(R/R_0)^6} = 1 - \frac{\Phi_D}{\Phi_D^0} = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_D^0} = 1 - \frac{I_D}{I_D^0} \dots \text{(Equation 1.8)}$ <p>Où R représente la distance donneur-accepteur, R_0 le rayon de Förster, Φ_D et Φ_D^0 sont respectivement les rendements quantiques de luminescence du donneur en présence et en absence de l'accepteur, τ_D et τ_D^0 sont respectivement les durées de vie de luminescence (notion définie dans le paragraphe suivant) du donneur en présence et en absence de l'accepteur et I_D et I_D^0 sont respectivement les intensités d'émission du donneur en présence et en absence de l'accepteur. Cette efficacité représente la proportion de transfert d'énergie produit par l'excitation du donneur.</p>	<p>-</p>

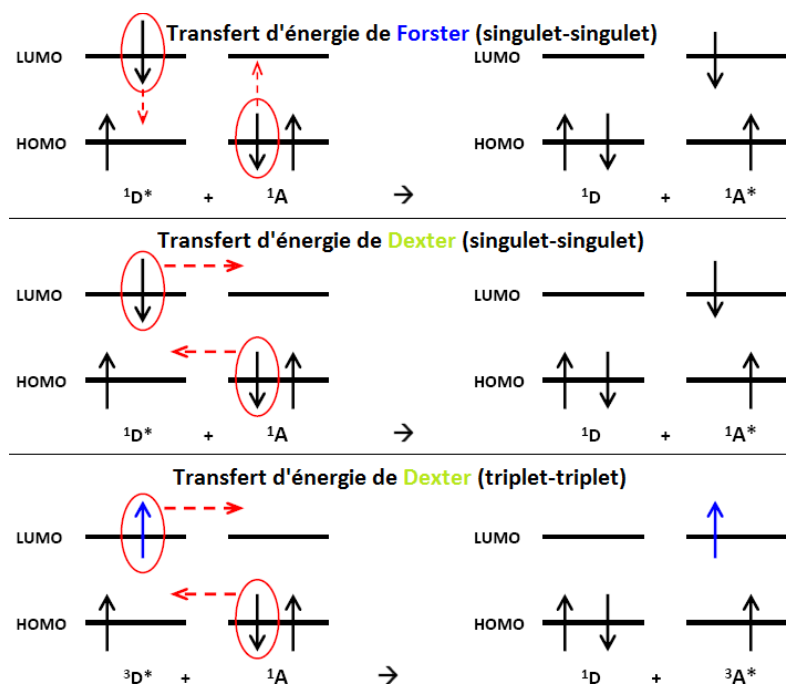


Figure 1.9 – Schéma des mécanismes de Förster et Dexter.

Concernant les clusters $[M_6L_{14}]^{n-}$, *J. A. Jackson et al.* mirent en évidence l'extinction de leur phosphorescence suite à un transfert énergétique de l'état triplet du cluster (donneur) vers l'état triplet de la molécule de dioxygène (accepteur) pour former de l'oxygène singulet (cf. **Figure 1.10**)⁴⁴. Par conséquent, la durée de vie de luminescence, notée τ_L , caractéristique de la durée de vie de l'état émissif est plus courte. Il est accompagné d'une diminution de l'intensité lumineuse ainsi que du rendement quantique de luminescence. Cependant, malgré cette extinction de luminescence en présence de dioxygène, cette propriété des clusters $[M_6L_{14}]^{n-}$ à générer de l'oxygène singulet fait d'eux des bons candidats pour des applications en biologie⁴⁵.

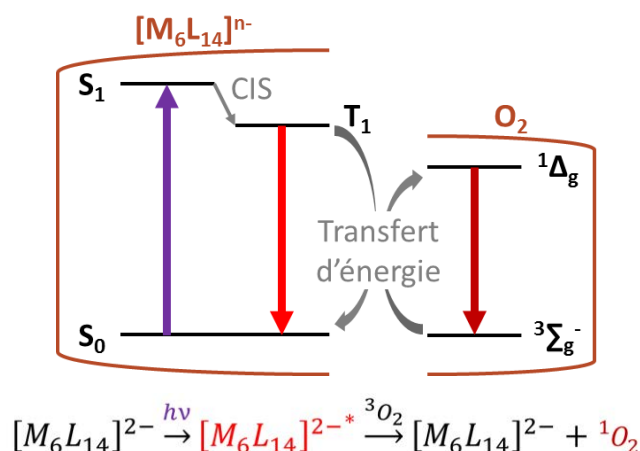


Figure 1.10 – Schéma du *quenching* de la phosphorescence des clusters $[M_6L_{14}]^{n-}$ par transfert énergétique vers la molécule de dioxygène et formation de l'oxygène singulet. CIS : Conversion inter-système.

Après cette introduction sur le principe du phénomène de luminescence, nous allons nous focaliser maintenant sur les propriétés d'absorption et d'émission des motifs $[M_6L_{14}]^{n-}$ à base de molybdène et de tungstène.

1.3.2. Propriétés d'absorption

Dans les années 1960, **J. C. Sheldon** enregistra les premiers spectres électroniques d'absorption des clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$ ⁴⁶⁻⁴⁸. Ceux-ci présentent une intense bande dans le proche-UV. Récemment, **K. Kirakci *et al.*** publièrent une étude comparative des propriétés d'absorption des clusters $(TBA)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$ où $X = Cl, Br$ et I ⁴⁹. En **figure 1.11**, on décrit la structure du motif à cluster $[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]^{2-}$ qui diffère de celui présenté par **K. Kirakci *et al.*** par la présence de chaînes fluorées plus longues. Toutefois, la coordination des ligands apicaux au cœur métallique, par le biais de l'oxygène, reste inchangée.

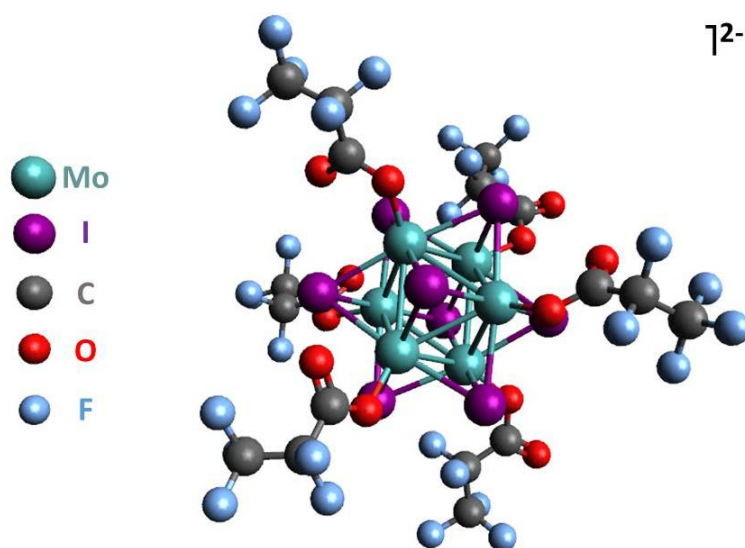


Figure 1.11 – Représentation du motif à cluster $[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]^{2-}$.

Les spectres d'absorption UV-visible sont exposés en **figure 1.12** ⁴⁹. En ce qui concerne les motifs à cluster $[Mo_6L_{14}]^{2-}$, on observe un décalage des bandes d'absorption dans le rouge avec l'augmentation de la masse des halogénures. Ceci explique la différence de coloration, du jaune clair au rouge foncé, pour les composés chlorés et iodés, respectivement (cf. **Figure 1.13**). On remarque la même tendance pour les motifs $(TBA)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$ avec $X = Cl, Br$ ou I .

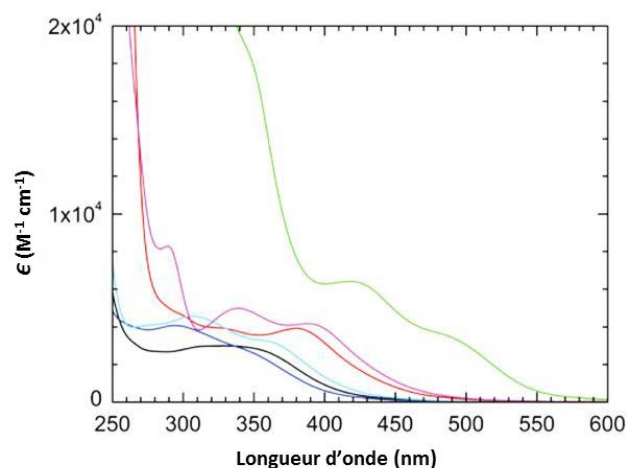


Figure 1.12 – Spectres d'absorption UV-visible de : $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (noir), $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (rouge), $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (vert), $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (cyan), $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (magenta) dans l'acétonitrile et $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (bleu) dans le dichlorométhane ⁴⁹.

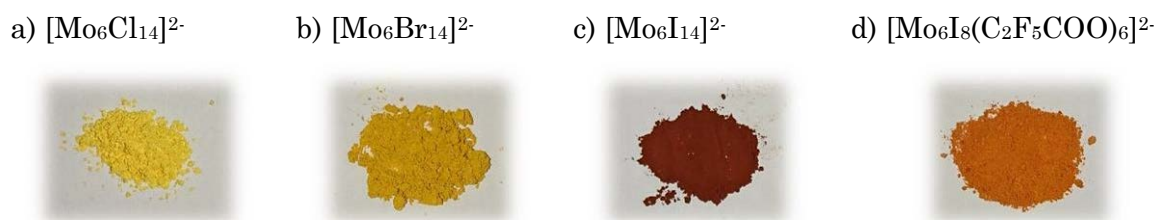


Figure 1.13 – Photographies de poudres de composés à cluster octaédrique de molybdène de motif $\text{A}_2\{[\text{Mo}_6\text{X}_i\text{L}_8]\text{L}^a_6\}$ ($\text{A} : \text{Cs}^+$ ou TBA^+) : a) $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, b) $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$, c) $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ et d) $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$. Composés synthétisés et photos prises dans l'équipe CSM de l'ISCR.

Par ailleurs, bien que l'allure des spectres soit la même pour tous les clusters de motif $[\text{Mo}_6\text{L}_{14}]^{2-}$, on voit apparaître différents épaulements peu intenses dans le visible, d'un motif à l'autre. Ceux-ci, caractéristiques de transitions par transfert de charges du ligand vers le métal ^{50,51}, traduisent l'influence de l'environnement sur le cluster métallique ¹⁹. De plus, la substitution des ligands halogénures apicaux par des groupements trifluoroacétates conduit à un décalage des bandes d'absorption dans le bleu. Par exemple, le spectre d'absorption du composé à cluster $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (courbe verte) présente une bande d'absorption à 420 nm avec un épaulement à 485 nm et un fond continu à 600 nm. Tandis que, le $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (courbe magenta), présente deux bandes d'absorption à 339 et 390 nm et un fond continu jusqu'à 500 nm. À noter que, les caractéristiques principales de ces spectres d'absorption sont plus ou moins indépendantes de la température ³.

1.3.3. Propriétés d'émission

Dans cette partie, nous allons développer les caractéristiques de luminescence des composés à clusters de motif $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ et $[W_6L_{14}]^{2-}$ que ce soit l'allure des spectres d'émission et leur origine, le rendement quantique et la durée de vie de luminescence, le déplacement de Stokes et la couleur d'émission.

1.3.3.a Spectres d'émission

Depuis le début des années 1980, les propriétés d'émission des composés à cluster octaédrique halogénés ont été reportées. *A. W. Maverick et al.* ouvrirent la marche en mettant en évidence la forte luminescence des motifs à cluster $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ où $X = Cl$ et Br et $[W_6Cl_{14}]^{2-}$, en solution ainsi qu'à l'état solide. Ils suggérèrent que la transition électronique qui a lieu entre l'état excité émissif et l'état fondamental est principalement localisée sur le cluster métallique ^{2,3}. Par ailleurs, ils montrèrent qu'à basse température les bandes d'émission sont plus faibles pour ces motifs à cluster, accompagnées d'un déplacement bathochrome prononcé pour les motifs $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ où $X = Cl$ et Br ³.

Quelques années plus tard, *T. C. Zietlow et al.* confirmèrent que la transition électronique responsable de la luminescence est centrée sur le métal pour les motifs halogénés $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ ⁵² et mirent en évidence la complexité du comportement émissif de leurs analogues de tungstène. En effet, contrairement au motifs $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ où $X = Cl, Br$ et I où l'énergie des états excités émissifs est pratiquement la même, ainsi que les taux de décroissance radiative ⁵³, l'énergie des états excités émissifs est différente pour les motifs $[W_6X_{14}]^{2-}$ où $X = Cl, Br$ et I : $[W_6Cl_{14}]^{2-}$ (1.83 eV) < $[W_6Br_{14}]^{2-}$ (1.85 eV) < $[W_6I_{14}]^{2-}$ (2.05 eV). Cette tendance est inversée à celle observée avec les clusters de molybdène Mo_6 où le caractère de transfert de charge du ligand vers le métal est mêlé à une transition principalement centrée sur le métal. Ceci est observé même à basse température. Cet effet ne provient donc pas de la population thermique d'autres états excités à énergie supérieure. De ce fait, *T. C. Zietlow et al.* conclurent qu'il n'y a pratiquement pas de caractère halogénure (transfert de charge) dans l'état excité émissif ⁵³. Leur étude des motifs halogénés mixtes de tungstène $[W_6X_8Y_6]^{2-}$ où X et/ou $Y = Cl, Br,$ et I montra que l'énergie de l'état excité émissif est déterminée principalement par le cœur du motif à cluster $\{W_6X_8\}$. Les six ligands apicaux halogénures n'affectent l'énergie d'émission que légèrement. Cet effet diminue d'avantage lorsque les ligands halogénures inners deviennent plus gros. Enfin, les ligands terminaux n'influencent que le taux de décroissance non-radiatif sans aucun effet significatif sur le taux radiatif ^{19,52,54}.

Depuis, les propriétés d'émission des composés à cluster avec des ligands apicaux organiques ont été étudiées. **K. Kirakci *et al.*** ont dressé une étude sur le comportement d'émission des composés à cluster $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ et $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ où $\text{X} = \text{Cl}$, Br et I ⁴⁹. Les spectres d'émission normalisés sont représentés en **figure 1.14** ⁴⁹. En corrélation avec ce qui a été décrit précédemment, on remarque que la substitution d'un ligand chlorure par un autre ion halogénure n'implique qu'une légère variation des spectres d'émission. L'émission des clusters de molybdène est indépendante de la nature des ligands ^{19,2,3,52}. On souligne que, par conséquent à cette indépendance, les composés à cluster de motif $[\text{Mo}_6\text{L}_{14}]^{2-}$ ne sont pas sujets au photoblanchiment, ce qui est un point fort pour cette famille de luminophores. En outre, la substitution des ligands halogénures apicaux par des groupements trifluoroacétates conduit également au déplacement des bandes d'émission dans le bleu, comme il a été observé pour l'absorption. Par exemple, le maximum d'émission du composé à cluster $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (courbe rouge) est à 757 nm, tandis que celui du $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (courbe cyan) se situe à 708 nm.

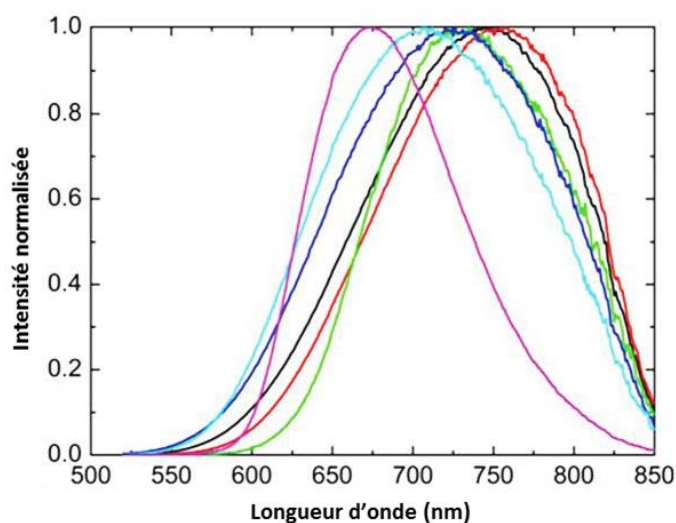


Figure 1.14 – Spectres d'émission normalisés à une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm de : $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (noir), $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (rouge), $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (vert), $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (cyan), $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (magenta) dans l'acétonitrile et $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (bleu) dans le dichlorométhane. Les solvants ont été désoxygénés au préalable ⁴⁹.

M. N. Sokolov *et al.* ont étudié des composés à cluster $(TBA)_2[Mo_6X_8(C_3F_7COO)_6]$ ($X = Cl, Br$ ou I) aux ligands apicaux heptafluoroacétates, de la même nature que les ligands trifluoroacétates du $(TBA)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$, mais avec une chaîne plus longue. Dans leur cas, les maxima d'émission ont été relevés à 745, 715 et 668 nm pour $X = Cl, Br$ et I , respectivement (cf. **Figure 1.15**) ⁵⁵.

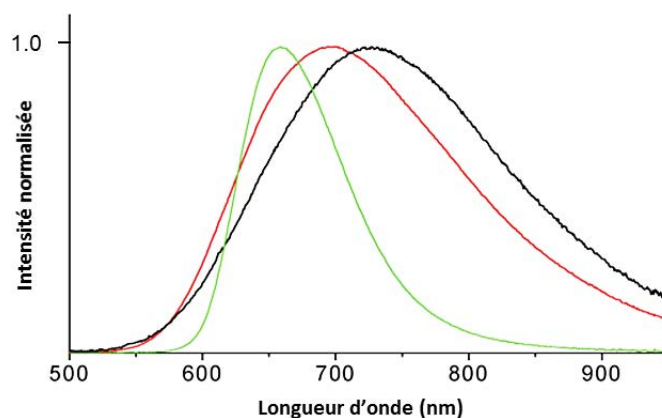


Figure 1.15 – Spectres d'émission dans l'acétonitrile à 298 K de : $(TBA)_2[Mo_6Cl_8(C_3F_7COO)_6]$ (noir), $(TBA)_2[Mo_6Br_8(C_3F_7COO)_6]$ (rouge) et $(TBA)_2[Mo_6I_8(C_3F_7COO)_6]$ (vert) ⁵⁵.

Par ailleurs, on peut remarquer dans ce cas la même tendance que pour le $(TBA)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$ avec $X = Cl, Br$ ou I , avec un déplacement hypsochrome pour les ligands inners iodures. Dans une étude récente, **M. A. Mikhailov *et al.*** montrèrent que les caractéristiques d'émission des composés à cluster de cœur $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ étaient directement lié à la valeur de pK_a de l'acide carboxylique correspondant du ligands apical ⁵⁶. Plus le pK_a diminue, plus le maximum d'émission est décalé dans le bleu et inversement.

Dans une étude toute récente, **M. N. Sokolov *et al.*** ont enregistré les spectres d'émission des composés à cluster $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ et $(TBA)_2[W_6I_8(RCOO)_6]$ où $R = CH_3, C_2H_5, C_2F_5, C_3F_7$ et C_6F_5 (cf. **Figure 1.16**). Ils montrèrent que les bandes d'émission de ces derniers sont plus situées dans le bleu en comparaison avec leurs analogues de molybdène. En outre, la largeur des bandes à mi-hauteur est plus grande avec une intensité plus modérée ⁵⁷.

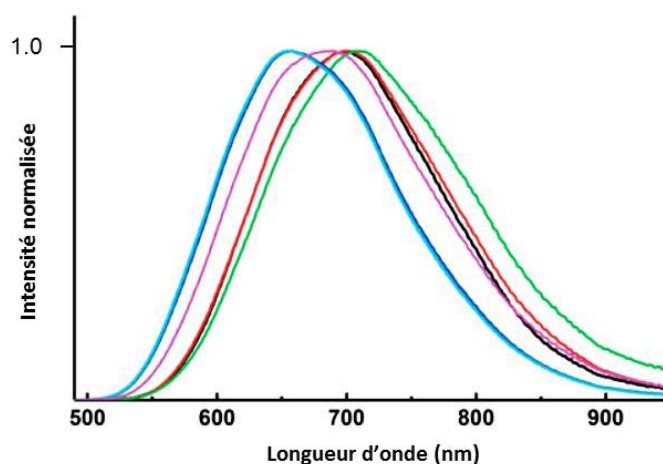


Figure 1.16 – Spectres d'émission dans l'acétonitrile désaéré de : $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ (noir), $(TBA)_2[W_6I_8(CH_3COO)_6]$ (rouge), $(TBA)_2[W_6I_8(C_2H_5COO)_6]$ (vert), $(TBA)_2[W_6I_8(C_2F_5COO)_6]$ (bleu), $(TBA)_2[W_6I_8(C_3F_7COO)_6]$ (cyan) et $(TBA)_2[W_6I_8(C_6F_5COO)_6]$ (magenta) ⁵⁷.

1.3.3.b Rendements quantiques et durées de vie d'émission

En ce qui concerne les rendements quantiques (Φ_L) et durées de vie (τ_L) de luminescence des composés à cluster de motif $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ et $[W_6L_{14}]^{2-}$, ils sont reportés dans le **tableau 1.5**. On remarque que le changement d'environnement du cluster métallique fait varier considérablement les rendements quantiques des composés à cluster. D'après **K. Kirakci *et al.***, la substitution des ligands iodures en position apicale par des groupements trifluoroacétates permet d'obtenir un rendement quantique quantitatif ⁴⁹. Les durées de vie, eux, de l'ordre de la dizaine à la centaine de microsecondes, sont caractéristiques de la phosphorescence de ces composés à cluster.

Tableau 1.5 – Rendement quantique (Φ_L) et durée de vie (τ_L) de luminescence de différents composés à cluster de motif $[W_6L_{14}]^{2-}$ et $[Mo_6L_{14}]^{2-}$. Le signe (-) signifie que le composé à cluster est à l'état solide cristallin ou en poudre.

<i>Composé à cluster</i>	<i>Solvant</i>	$\lambda_{em.} (nm)$	$\tau_L (\mu s) (A)$	Φ_L	<i>Réf.</i>	<i>Composé à cluster</i>	<i>Solvant</i>	$\lambda_{em.} (nm)$	$\tau_L (\mu s) (A)$	Φ_L	<i>Réf.</i>
(TBA) ₂ [W ₆ I ₁₄]	CH ₃ CN	699	25.6	0.48	57	(TBA) ₂ [W ₆ I ₈ (CH ₃ COO) ₆]	CH ₃ CN	702	20.3	0.39	57
	CH ₃ CN	698	30	0.39	19		-	697	21.5 (0.12)	0.27	57
	-	691	25.7 (0.11)	0.33	57			6.72 (0.88)			
(TBA) ₂ [W ₆ Cl ₁₄]	CH ₃ CN	833	1.5	0.02	19	(TBA) ₂ [W ₆ I ₈ (C ₆ H ₅ COO) ₆]	CH ₃ CN	710	23.8	0.06	57
						-	688	18.5 (0.35)	0.11	57	
								7.74 (0.65)			
(TBA) ₂ [W ₆ Cl ₈ Br ₆]	CH ₃ CN	814	2.3	0.04	19	(TBA) ₂ [W ₆ I ₈ (C ₂ F ₅ COO) ₆]	CH ₃ CN	658	40.7	0.53	57
(TBA) ₂ [W ₆ Cl ₈ I ₆]	CH ₃ CN	802	3.0	0.07	19	-	646	36.3 (0.31)	0.29	57	
								20.3 (0.69)			
(TBA) ₂ [W ₆ Br ₈ Cl ₆]	CH ₃ CN	766	9.7	0.10	19	(TBA) ₂ [W ₆ I ₈ (C ₃ F ₇ COO) ₆]	CH ₃ CN	654	42.2	0.54	57
(TBA) ₂ [W ₆ Br ₁₄]	CH ₃ CN	758	15	0.15	19	-	632	55.1 (0.09)	0.30	57	
								27.0 (0.91)			
(TBA) ₂ [W ₆ Br ₈ I ₆]	CH ₃ CN	752	15	0.25	19	(TBA) ₂ [W ₆ I ₈ (C ₆ F ₅ COO) ₆]	CH ₃ CN	689	32.4	0.40	57
(TBA) ₂ [W ₆ I ₈ Cl ₆]	CH ₃ CN	701	10	0.11	19	-	657	27.5 (0.34)	0.24	57	
								11.4 (0.66)			
(TBA) ₂ [W ₆ I ₈ Br ₆]	CH ₃ CN	698	22	0.25	19						

<i>Composé à cluster</i>	<i>Solvant</i>	$\lambda_{em.} (nm)$	$\tau_L (\mu s) (A)$	Φ_L	<i>Réf.</i>	<i>Composé à cluster</i>	<i>Solvant</i>	$\lambda_{em.} (nm)$	$\tau_L (\mu s) (A)$	Φ_L	<i>Réf.</i>
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₁₄]	CH ₃ CN	738	83	0.10	58	(TBA) ₂ [Mo ₆ Br ₈ Cl ₆]	CH ₃ CN	747	220	0.22	53
	CH ₃ CN	730	65	0.12	59		-	742	115	0.21	53
	CH ₃ CN	730	90	0.12	49	(TBA) ₂ [Mo ₆ Br ₈ I ₆]	CH ₃ CN	812	85	0.09	53
	CH ₃ CN	738	84	0.16	19		-	812	50	0.10	53
	CH ₃ CN	727	42 (0.45)	0.10	58	(TBA) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	CH ₃ CN	748	205	0.19	53
	-	734	18 (0.55)	59	CH ₃ CN		744	180	0.15	49	
	-	735	19	59	CH ₃ CN		805	180	0.19	3	
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ Cl ₆]	CH ₃ CN	705	300	0.47	53	CH ₃ CN	760	180	2		
	-	707	170	0.57	53	CH ₃ CN	760	180	0.19	19	
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ Cl ₆]	CH ₃ CN	713	205	0.23	53	-	760	120	2		
	-	713	130	0.24	53	-	758	130	0.20	53	
(TBA) ₂ [Mo ₆ Br ₁₄]	CH ₃ CN	757	135	0.13	49	Cs ₂ Mo ₆ Cl ₁₄	-	700	279	60	
	CH ₃ CN	825	130	0.23	3	(TBA) ₂ [Mo ₆ Cl ₈ Br ₆]	CH ₃ CN	787	170	0.14	53
	CH ₃ CN	778	110	0.23	19		-	778	105	0.17	53
	CH ₃ CN	773	150	0.14	53	(TBA) ₂ [Mo ₆ Cl ₈ I ₆]	CH ₃ CN	813	100	0.09	53
	-	773	85	0.15	53		-	810	55	0.08	53
Cs ₂ Mo ₆ Br ₁₄	-	700	97	60							

<i>Composé à cluster</i>	<i>Solvant</i>	$\lambda_{em.}$ (nm)	τ_L (μs) (A)	Φ_L	<i>Réf.</i>	<i>Composé à cluster</i>	<i>Solvant</i>	$\lambda_{em.}$ (nm)	τ_L (μs) (A)	Φ_L	<i>Réf.</i>
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (CH ₃ COO) ₆]	CH ₃ CN	705	288	0.48	56	(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (CF ₃ COO) ₆]	CH ₃ CN	668	333	0.67	56
	-	699	122 (0.44) 35 (0.56)	0.18	56		CH ₃ CN	673	182	1	59
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (C(CH ₃) ₃ COO) ₆]	CH ₃ CN	711	285	0.51	56		-	667	52 (0.55) 29 (0.45)	0.13	56
	-	704	80 (0.37) 24 (0.63)	0.16	56		-	670	215		59
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (α -C ₄ H ₉ COO) ₆]	CH ₃ CN	696	283	0.58	56	(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₂ F ₅ COO) ₆]	CH ₃ CN	668	353	0.73	56
	-	696	149 (0.69) 43 (0.31)	0.34	56		-	661	133 (0.57) 47 (0.43)	0.32	56
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₆ H ₅ COO) ₆]	CH ₃ CN	702	299	0.62	56	(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₃ F ₇ COO) ₆]	CH ₃ CN	668	359	0.60	56
	-	698	128 (0.40) 50 (0.60)	0.30	56		CH ₃ CN	668	303	0.59	55
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (α -C ₁₀ H ₇ COO) ₆]	CH ₃ CN	701	297	0.59	56		-	659	166 (0.64) 124 (0.36)	0.36	56
	-	704	139 (0.44) 40 (0.56)	0.18	56		-	659	150	0.36	55
(PPh ₄) ₂ [Mo ₆ I ₈ (C \equiv CCOOCH ₃) ₆]*	CH ₃ CN	707	164	0.18	58						
	-	700	67 24	0.05	58						

* PPh₄ : Tetraphénylphosphonium ou (C₆H₅)₄P⁺.

<i>Composé à cluster</i>	<i>Solvant</i>	$\lambda_{em.}$ (nm)	τ_L (μs) (A)	Φ_L	<i>Réf.</i>	<i>Composé à cluster</i>	<i>Solvant</i>	$\lambda_{em.}$ (nm)	τ_L (μs) (A)	Φ_L	<i>Réf.</i>
(TBA) ₂ [Mo ₆ Cl ₈ (OTs) ₆]*	CH ₃ CN	735	9.8 (0.2) 3.0 (0.8)	<0.01	61	(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₆ H ₅ SO ₃) ₆]	CH ₃ CN	665	263	0.60	61
	-	723	228 (0.7) 174 (0.3)	0.34	61		-	657	183 (0.6) 57 (0.4)	0.62	61
(TBA) ₂ [Mo ₆ Br ₈ (OTs) ₆]	CH ₃ CN	717	243	0.26	61	(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (NCS) ₆]	-	690	70		62
(TBA) ₂ [Mo ₆ Br ₈ (OTs) ₆]	-	708	185 (0.7) 86 (0.3)	0.29	61	(TBA) ₂ [Mo ₆ Cl ₈ (C ₆ H ₅ S) ₆]	CH ₃ CN	700	26	0.06	63
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (OTs) ₆]	CH ₃ CN	667	305	0.65	61	(TBA) ₂ [Mo ₆ Cl ₈ (C ₇ H ₇ S) ₆]	CH ₃ CN	700	7.1	0.01	63
	-	662	135 (0.6) 56 (0.4)	0.44	61	(TBA) ₂ [Mo ₆ Cl ₈ (C ₂ H ₅ S) ₆]	CH ₃ CN	700	6.3	<0.01	63
(TBA) ₂ [Mo ₆ Cl ₈ (C ₆ H ₅ SO ₃) ₆]	CH ₃ CN	723	9.2 (0.1) 2.6 (0.9)	<0.01	61	(PPN) ₂ [Mo ₆ Cl ₈ (C ₄ H ₉ S) ₆]**	CH ₃ CN	700	7.8	<0.01	63
	-	719	127 (0.3) 75 (0.7)	0.13	61	(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (SC ₆ F ₄ H) ₆]	CH ₃ CN	726	179	0.13	64
(TBA) ₂ [Mo ₆ Br ₈ (C ₆ H ₅ SO ₃) ₆]	CH ₃ CN	750	179	0.17	61		-	713	39 (0.4) 11 (0.6)	0.04	64
	-	718	124 (0.3) 52 (0.7)	0.13	61						

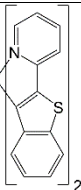
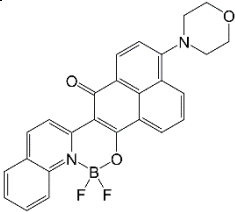
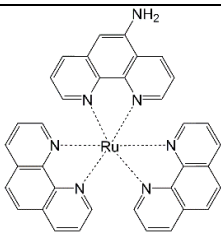
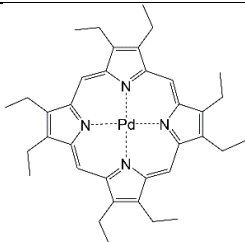
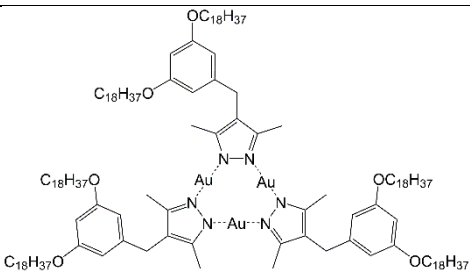
* OTs : Toluènesulfonyle (CH₃C₆H₄SO₃⁻).

** PPN : Bis(triphénylphosphoranylidène) ou (C₆H₅)₃P=N⁺=P(C₆H₅)₃.

1.3.3.c Déplacement de Stokes

Les motifs à cluster $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ et $[W_6L_{14}]^{2-}$ présentent des déplacements de Stokes très importants dont les valeurs peuvent s'élever jusqu'à 10714 cm^{-1} ^{3,52,65}. Cette caractéristique est un point fort des composés à cluster étudiés du fait qu'un large déplacement de Stokes limite les phénomènes de réabsorption par des molécules voisines qui peuvent conduire ainsi à une extinction de la luminescence. Par ailleurs, ces décalages de Stokes sont supérieurs à ceux obtenus avec certains complexes phosphorescents dont l'émission se situe dans une gamme de longueur d'ondes avoisinant celle des clusters. Le **tableau 1.6** regroupe quelques exemples de ces complexes.

Tableau 1.6 – Quelques exemples de complexes ayant un large déplacement de Stokes.

<i>Complexe</i>	$\Delta E\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda_{em.}\text{ (nm)}$	$\tau_L\text{ (\mu s)}$	Φ_L	<i>Réf.</i>
	3985	612	5.8	0.21	66
	7456	620	-	0.47	67
	5256	598	1.1	-	68
	4426- 12519	662	-	-	69
	19340	640	-	-	70

1.3.3.d Couleur de l'émission

La photoluminescence dans le visible d'une espèce ou d'un matériau est toujours associée à sa couleur. En effet, la position et la forme du spectre d'émission dans le domaine du visible dépendent des propriétés intrinsèques de ces luminophores et de leur environnement, ce qui est à l'origine de la couleur perçue par l'œil. En 1931, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) définit un système colorimétrique XYZ qui permet la modélisation trichromatique de la couleur. Son principe découle directement de la sensibilité spectrale de l'œil par le biais des courbes de réponse de ses trois types de photorécepteurs (cônes S, M, L) associés à la vision colorée. Ce système est représenté par une projection bidimensionnelle (x,y) de l'ensemble des couleurs indépendamment de leur luminance. Ainsi, un luminophore rouge peut être qualifié d'émetteur dans le rouge profond si la valeur de sa coordonnée x est au moins égale à 0.67 ⁷¹. *M. Amela-Cortes et al.* montrèrent que les motifs à cluster $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ sont des émetteurs rouge-profond car leur coordonnée x est supérieure à 0.69 et ce même après leur intégration dans une matrice poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) (cf. **Figure 1.17**) ⁷².

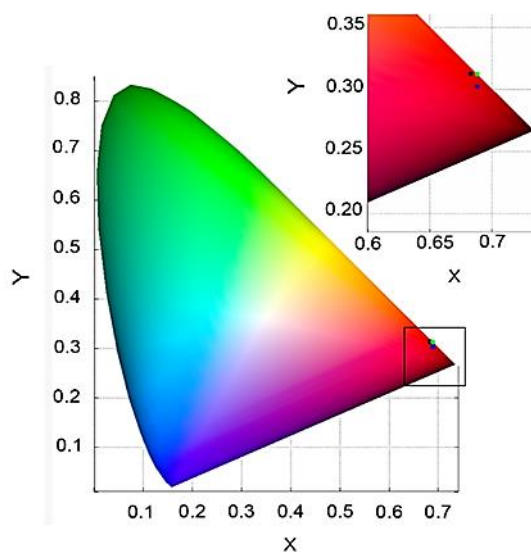


Figure 1.17 – Représentation (x,y) du diagramme CIE du $(TBA)_2[Mo_6Br_{14}]$ excité à 425 nm à 295 K (point vert), copolymérisé à 10 % en masse avec du PMMA (point noir) et à 50 % (point bleu).

1.3.3.e Etats électroniques à l'origine des propriétés d'émission

Etant donnée la largeur étendue et l'absence de structuration des spectres d'émission des composés à cluster, il est difficile de donner une description de l'état émissif. Des hypothèses basées sur des observations expérimentales ont été présentées et des études théoriques ont été menées pour comprendre la nature exacte de l'état excité des composés à cluster ainsi que l'influence des ligands sur les propriétés de luminescence.

Dans les années 1980, l'équipe de **T. Azumi** débuta de premières études concernant la dépendance de la distribution spectrale et des durées de vie des états excités avec l'inverse de la température. Ils proposèrent un modèle selon lequel la luminescence du composé à cluster $(TBA)_2[Mo_6Cl_{14}]$ découlerait de l'émission de trois sous-niveaux de population de Boltzmann associés à l'état triplet le plus bas t_{1u} ⁷³⁻⁷⁵. En 2001, **H. Honda et al.** effectuèrent des calculs sur ce même motif à cluster $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$, suite auxquels ils suggérèrent que l'émission est caractérisée par un mélange de transitions localisées sur les centres métalliques (MLT) et de transitions de transfert de charge de ces centres métalliques vers les ligands (MLCT)⁵¹. Des années plus tard, **K. Costuas et al.** prouvèrent que les couplages spin-orbite et vibroniques ne peuvent expliquer les spectres de photoluminescence des composés à cluster $(TBA)_2[Mo_6Br_{14}]$ et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$. Leurs expériences montrèrent clairement qu'aux moins deux états excités sont à l'origine de l'émission de ce motif à cluster. En effet, les distorsions de l'octaèdre métallique conduisent à la relaxation du premier état triplet excité vers d'autres états triplets émissifs. Ainsi, leur travail a permis de postuler qu'en modifiant l'environnement local du cluster (contraintes géométriques, champs externe électrostatique) ou la procédure d'excitation (temps d'irradiation, longueur d'onde d'excitation, température) il était possible d'accéder à différents états excités⁷⁶.

1.3.4. Comparaison avec d'autres émetteurs phosphorescents dans le rouge-proche infrarouge

Dans cette partie seront présentées trois types de composés phosphorescents émettant dans la même gamme de longueur d'onde que les motifs à cluster $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ et $[W_6L_{14}]^{2-}$. En outre, l'avantage de ces derniers seront mis en avant par rapport à leurs analogues luminescents.

1.3.4.a Les complexes mononucléaires de terres rares

Les complexes à base de cations trivalents de terres rares (Ln^{3+}) associés à des ligands aux propriétés chromophores, tels les porphyrines et ses dérivés, permettent de

sensibiliser la luminescence des cations lanthanides ⁷⁷. Les complexes d'euporium (Eu^{3+}) ⁷⁸ et de néodyme (Nd^{3+}) ⁷⁹ émettent dans le rouge et dans le rouge-proche infrarouge, respectivement. Bien que les complexes de lanthanides soient intéressants pour leurs étroites bandes d'émission mettant en jeu des transitions $f-f$ interdites, pour leur longue durée de vie et leur important déplacement de Stokes, ils présentent malheureusement des rendements quantiques faibles ($< 3\%$). Par ailleurs, ces composés ont une faible capacité à absorber la lumière ⁸⁰⁻⁸². Ce problème peut partiellement être résolu en leur associant des ligands organiques qui absorbent la lumière et la leur transfèrent par effet d'antenne ⁸³.

1.3.4.b Les complexes mononucléaires de métaux de transition

Les complexes à base de métaux de transition (Pt^{2+} , Ir^{2+} , Pd^{2+}) se caractérisent par une phosphorescence intense et une sensibilité du métal à son environnement chimique. *C. Borek et al.* ont synthétisé un complexe de platine émettant à 765 nm avec un rendement quantique de 70 % ⁸⁴. *C. H. Fan et al.* ont, quant à eux, préparé un complexe d'iridium émettant à 611 nm avec un rendement quantique de 55 % ⁷¹. Des complexes de palladium émettant entre 680 et 790 nm ont également été synthétisés par *S. Drouet et al.*, mais leurs rendements quantiques restent faibles ($\leq 1.2\%$) ⁸⁵. L'inconvénient majeur de ces complexes découle du fait que l'état excité dépend de la sphère de coordination du métal : les interactions inter- et intramoléculaires entre les ligands et le métal au sein du matériau final rendent très difficile le contrôle de la luminescence ⁸⁶.

1.3.4.c Les *Quantum Dots*

Les *Quantum Dots* (QDs) sont des cristaux nanométriques de semi-conducteurs inorganiques sujets à un confinement quantique. Le confinement quantique des excitons dans la nanostructure entraîne l'apparition de niveaux d'énergie discrets. De ce fait, l'émission dépend directement de la taille du cœur. En 1995, *B. O. Dabbousi et al.* ont mis au point des QDs (CdSe)ZnS composites dont le diamètre de cœur varie entre 23 et 55 Å. Ces structures donnent lieu à une émission étroite, couvrant une large partie du spectre visible (de 470 à 625 nm) et dont le rendement quantique est d'environ 30 % à température ambiante (lorsque le maximum d'émission se situe à 625 nm) ^{87,88}. Dans un travail récent, des QDs CdS(TOPO) ont été préparées. Ces dernières présentent une forte émission centrée à 750 nm avec un rendement quantique de 69 % en solution et de 34 % en film mince ⁸⁹. Toutefois, l'utilisation de ces luminophores est limitée, d'une part, en raison de la toxicité des éléments qui les composent et, d'autre part, ils présentent une luminescence par intermittence (scintillement) ⁹⁰.

1.3.4.d Avantages des clusters octaédriques de molybdène et de tungstène

Les clusters octaédriques luminescents de métaux de transition Mo_6 et W_6 présentent des avantages non-négligeables comparés aux luminophores décrits plus haut :

- Leurs propriétés d'émission sont intéressantes du fait qu'elles s'étalent sur une large gamme spectrale avec de fortes intensités, des larges déplacements de Stokes et des rendements quantiques supérieurs à 80 % pouvant même atteindre la valeur limite de 100 % ⁵⁹.
- Ils ont de très bonnes propriétés d'absorption sur une gamme continue allant de l'UV jusqu'au vert ⁴⁹.
- La position des bandes d'émission des clusters n'est que peu affectée par l'environnement de ces derniers car l'origine de leur luminescence est liée aux transitions électroniques au sein du cœur du cluster $\{M_6L_8\}^{m+}$.
- Les clusters sont moins coûteux en production.
- Les clusters ont une meilleure stabilité chimique et thermique, d'autant plus qu'ils ne sont pas sujets au photoblanchiment ou au photoscintillement.

1.4. Nanomatériaux hybrides luminescents à base des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^{n-}$

Nous avons montré que les motifs à clusters $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ et $[W_6L_{14}]^{2-}$, en raison de leurs propriétés optiques uniques, présentaient un grand potentiel pour des applications dans les domaines de l'affichage, l'éclairage ou la biologie.

Pour élaborer des sondes biologiques, il est nécessaire d'incorporer les composés à clusters dans des matrices inertes biocompatibles qui permettent d'éviter la diffusion ionique, l'oxydation des clusters ou l'échange des ligands apicaux par des groupements hydroxyles en milieu aqueux (milieu biologiques). Sans la protection d'une matrice, les clusters précipitent et/ou perdent leurs propriétés de luminescence. En 2008, **F. Grasset *et al.*** commencèrent par introduire les composés à cluster $Cs_2[Mo_6X_{14}]$ où $X = Cl, Br$ et I dans des nanoparticules de silice (SiO_2) ⁶⁰. L'équipe étudia par la suite les propriétés des nanoparticules hybrides $(Cs \text{ et } TBA)_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ d'un point de vue physico-structural et toxicologique. Ils conclurent que les nanoparticules hybrides étaient stables, non toxiques, mais que les clusters échangeaient en partie leurs ligands apicaux bromés par des groupements OH et OSi entraînant un déplacement hypsochrome du maximum d'émission ⁹¹. **K. Kirakci *et al.*** incorporèrent les composés à cluster $TBA_2[Mo_6I_8(CF_3COO)_6]$ dans des nanoparticules de silice également ⁵⁹, tandis que **C. Neaime *et al.*** introduisirent

les composés à cluster $CS_2[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]$ ⁹². Très récemment, **N. Brandhonneur *et al.*** publièrent leurs travaux qui portent sur la préparation de nanoparticules hybrides $(TBA)_2[Mo_6Br_{14}]@PLGA$ ou acide poly(*D,L*-lactide-*co*-glycolique) et leurs propriétés thérapeutiques pour le traitement du cancer de l'ovaire⁹³.

Dans le cas de l'intégration des clusters dans des dispositifs optiques, la principale contrainte est la nature céramique des précurseurs synthétisés par chimie du solide à haute température. En effet, les céramiques sont cassantes et difficiles à mettre en forme sur de grandes surfaces sans avoir recours aux techniques de frittage et de pulvérisation cathodique. Pour s'affranchir de ces problèmes, l'idée consiste à intégrer les clusters dans des polymères afin de bénéficier des propriétés mécaniques et de mise en forme de la matrice tout en conservant les propriétés physiques des clusters inorganiques. Un des principaux challenges dans la préparation de ces matériaux hybrides est de prévenir les phénomènes de ségrégation de phases, c'est-à-dire l'agrégation des espèces inorganiques dans la matrice hôte. En effet, ces phénomènes peuvent conduire à la diffusion de la lumière engendrant une diminution des rendements quantiques de luminescence. Il est donc nécessaire de s'affranchir de ces phénomènes pour éviter un vieillissement prématuré du dispositif. Pour les applications d'affichage et d'éclairage, le polymère hybride doit être transparent. Par conséquent, la nature des interactions entre la matrice d'accueil et les entités inorganiques doivent être rigoureusement étudiées.

Il existe quatre voies d'incorporation des composés à cluster dans les matrices polymériques :

- le simple mélange basé sur la dispersion directe de l'émetteur inorganique dans le polymère ;
- l'approche covalente qui repose sur la fonctionnalisation du cluster par des ligands apicaux fonctionnels qui réagissent avec les monomères de la matrice hôte ;
- l'approche ionique qui consiste à échanger les cations alcalins des clusters inorganiques par des cations organiques fonctionnels qui peuvent copolymériser avec les monomères ciblés ;
- l'approche supramoléculaire qui repose sur la complexation des contres-cations alcalins par des chaînes d'oxyde de poly(éthylène) (PEO).

Nous allons exposer le principe de chacune de ces stratégies avec des exemples de matériaux hybrides élaborés *via* ces méthodes dans les parties suivantes.

1.4.1. Le simple mélange

L'intégration des composés à cluster dans une matrice polymère par simple mélange ou par dispersion a été la première méthode mise en place pour confectionner des matrices hybrides. Cependant, cette technique n'a pas conduit à la formation de matériaux stables dans le temps en raison des phénomènes de ségrégation de phases entre le polymère et les clusters inorganiques. En effet, les interactions entre les différentes espèces ne sont pas toujours suffisamment fortes pour maintenir l'homogénéité du mélange au cours du temps^{94,95}. Néanmoins, il est possible d'obtenir un mélange homogène et transparent dont la stabilité dépendra du taux de dopage du polymère en espèces inorganiques : plus celui-ci est faible plus le matériau sera stable. Toutefois, on ne pourra pas garantir la durabilité du polymère hybride formé dans ce cas de figure.

Le premier exemple reporté date de 1983 quand **A. W. Maverick *et al.*** dispersèrent les composés à clusters $(TBA)_2Mo_6Cl_{14}$, $(TBA)_2Mo_6Br_{14}$ et $(TBA)_2W_6Cl_{14}$ dans du PMMA en vue d'étudier leur spectre d'absorption électronique en fonction de la température³. À la fin des années 90, **R. N. Ghosh *et al.*** mixèrent du $[Mo_6Cl_8Cl_4(CH_3CN)_2]$ avec du poly(1-triméthylsilyl-1-propyne) (PTMSP) afin de réaliser des capteurs à oxygène sous forme de fibres optiques⁹⁶. Des années plus tard, **K. Kirakci *et al.*** mélangèrent du $TBA_2[Mo_6I_8(CF_3COO)_6]$ avec du polyuréthane (PU) pour faire des nanofibres par *electrospinning*⁵⁹. La quantité de clusters introduite était de 1,5 % en masse, ce qui reste relativement faible. Ils montrèrent que les propriétés d'émission du composé à cluster étaient inchangées après son incorporation dans la matrice de PU. Plus récemment, **M. Robin *et al.*** élaborèrent une encre hybride luminescente à base d'un mélange de $Cs_2[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]$ (5 % en masse) et d'une résine époxyde photosensible (SU-8) (cf. **Figure 1.18**)⁹⁷. De la même façon, **N. Huby *et al.*** préparèrent un nanocomposite à base de $Cs_2[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]$ dispersé dans du SU-8 avec des concentrations en cluster allant de 2 à 4 % en masse⁹⁸. Ils réalisèrent par la suite des guides d'ondes luminescents à base de ce nanocomposites par photolithographie-UV. Toutefois, dans tous ces travaux, la stabilité des matériaux n'a pas été mentionnée.

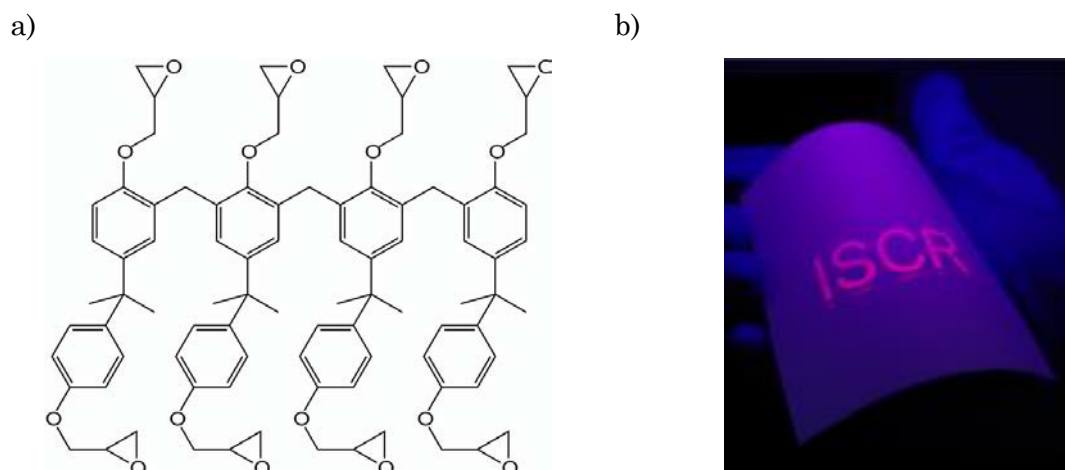


Figure 1.18 – a) Structure de la résine époxyde SU-8 ; b) Photographie de l'inscription « ISCR » imprimée à l'encre hybride $Cs_2[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]@SU-8$ sous irradiation UV ($\lambda_{exc.} = 375 \text{ nm}$) ⁹⁷.

1.4.2. L'approche covalente

La première technique développée pour obtenir une bonne homogénéité ainsi qu'une bonne stabilité du polymère hybride consiste à fonctionnaliser de manière covalente le cœur du motif à cluster avant son incorporation dans la matrice. Pour cela, il suffit de greffer six unités polymérisables en positions apicales du cluster. Une fois le cluster fonctionnalisé, il est dissout dans le monomère qui fait office de solvant pour être copolymérisés par la suite. Cette méthode a été mise au point par **J. H. Golden *et al.*** lorsque ils substituèrent les ligands apicaux triflates ($CF_3SO_3^-$) du motif à cluster $[Mo_6Cl_8(CF_3SO_3)_6]^{2-}$ par le *N*-vinylimidazole (NVI) ⁹⁹. Après dissolution dans le monomère NVI, un copolymère hybride homogène est obtenu par voie radicalaire. **L. M. Robinson et D. F. Shriver** ont, eux, échangé les ligands apicaux triflates ($CF_3SO_3^-$) et éthanol (EtOH) des motifs à cluster $[Mo_6Cl_8(CF_3SO_3)_6]^{2-}$ et $[Mo_6Cl_8Cl_4(EtOH)_2]$, respectivement, par des groupements vinylpyridines (VP) correspondants au poly(4-vinylpyridine) (PVP) ¹⁰⁰. Ils formèrent ainsi des matériaux hybrides réticulés dont les propriétés d'émission ont été étudiées. Ils montrèrent que le composé $[Mo_6Cl_8(VP)_6]^{2-}$ présentait une perte de la luminescence caractéristique du cœur $\{MoCl_8\}^{4+}$ tandis que le $[Mo_6Cl_8Cl_4(VP)_2]$ montrait une augmentation de l'intensité d'émission. **B. K. Roland *et al.*** ont fonctionnalisé des clusters octaédriques de rhénium (Re_6) avec des groupements vinylpyridines en une seule position apicale (on parle alors de mono-fonctionnalisation) pour les faire réagir par la suite avec du polystyrène ¹⁰¹. Suivirent alors les travaux de **O. A. Adamenko et N. D. Golubeva** qui utilisèrent la même approche pour remplacer partiellement quelques-uns des ligands apicaux triflates du composé $(TBA)_2[Mo_6Cl_8(CF_3SO_3)_6]$ avec des groupements méthacrylates (MAC) ^{102,103}. Ils formèrent ainsi le composé $(TBA)_2[Mo_6Cl_8(CF_3SO_3)_6]$.

$_n(\text{MAC})_n$] (avec $n = 1, 2$ ou 3) qu'ils ont copolymérisé par la suite avec l'acide méthacrylique. En se basant sur ses résultats concernant la fonctionnalisation sélective des clusters Re_6 avec des dérivés d'acide carboxylique ¹⁰⁴, l'équipe CSM de l'ISCR conçut, à partir du $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ ¹⁰⁵, le cluster fonctionnalisé $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TPB})_4(\text{MAC})_2]$ (où TBP est la *tert*-butylpyridine) qu'ils ont copolymérisé avec du méthacrylate de méthyle (MMA) (cf. **Figure 1.19a**) ¹⁰⁶. La faible miscibilité du cluster fonctionnalisé dans le MMA a limité le dopage à 0,1 % en masse. Une quantité plus importante de cluster entraîne un manque de transparence du matériau. Par ailleurs, l'incorporation d'un faible pourcentage de cluster dans la matrice PMMA permet de conserver les propriétés physiques du polymère. Par la suite, l'équipe développa un procédé similaire pour incorporer les clusters Mo_6 dans le PMMA. Pour cela, le cluster fonctionnalisé $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{MAC})_6]^{2-}$ a été préparé puis copolymérisé avec le MMA avec des taux de dopage allant jusqu'à 0.36 % en masse ¹⁰⁷. Le copolymère hybride formé est transparent, homogène et luminescent sous irradiation UV (cf. **Figure 1.19b**). À noter qu'au-delà d'un dopage de 0,18 % en masse en cluster, le copolymère, réticulé, n'est plus soluble.

En conclusion, cette technique d'incorporation est efficace pour obtenir des copolymères hybrides homogènes, transparents et stables. Cependant, elle présente un problème de réticulation et ce même à faible taux de dopage, ce qui limite la quantité de clusters introduite.

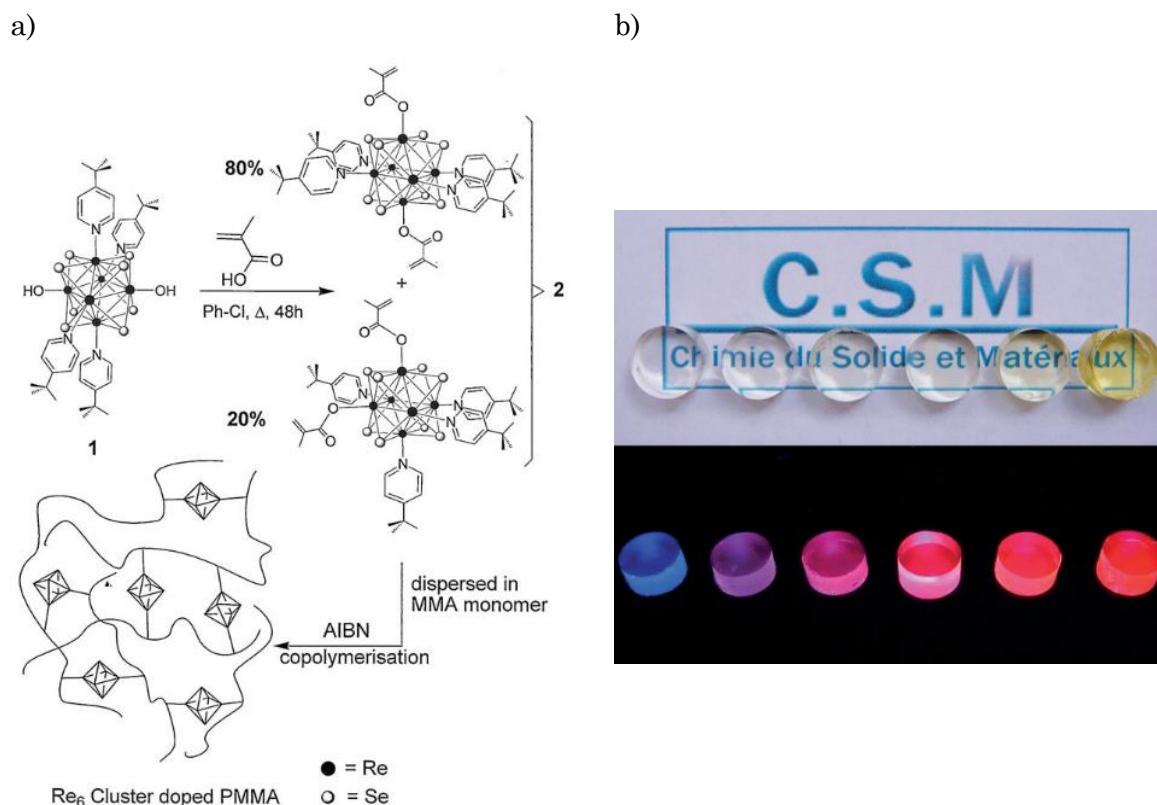


Figure 1.19 – a) Schéma de la synthèse du copolymère $[Re_6Se_8(TPB)_4(MAC)_2]@PMMA$ ¹⁰⁶ ; b) Photographies de pastilles de copolymère $[Mo_6Br_8(MAC)_6]_2@PMMA$ avec des dopages en cluster allant de 0 à 0,36 % (de gauche à droite) : sous la lumière du jour (en haut) et sous irradiation UV ($\lambda_{exc.} = 365 \text{ nm}$) (en bas) ¹⁰⁷.

1.4.3. L'approche ionique

Afin d'éviter les problèmes liés à une trop grande réticulation et augmenter la quantité de cluster dans la matrice hôte, l'équipe CSM de l'ISCR développa une approche qui consiste à incorporer les clusters dans la matrice par assemblage ionique. Cette technique tire profit du caractère anionique des motifs à cluster, permettant ainsi de les associer à des contre-cations organiques synthétisés sur-mesure de manière à détenir une ou plusieurs fonctions polymérisables. Ces dernières réagissent avec les monomères de la matrice hôte, conduisant ainsi à la formation d'un copolymère hybride, où les clusters sont immobilisés par de fortes interactions ioniques. Le composé à cluster détenant des cations organiques polymérisables sera appelé par convention « cluster polymérisable ». Le matériau final est homogène et transparent, stable, pouvant accepter des concentrations élevées en cluster. À noter que le caractère électrostatique de l'interaction copolymère-cluster minimise l'effet de la réticulation sur les propriétés physiques de la matrice résultante.

M. Amela-Cortes *et al.* partirent du composé à cluster $Cs_2Mo_6Br_{14}$ pour former un cluster polymérisable détenant des fonctions méthacrylates de méthyle ^{72,108}. Pour cela, ils synthétisèrent des ammoniums associés à des groupements méthacrylates de méthyle qu'ils échangèrent avec les cations césiums du $Cs_2Mo_6Br_{14}$ par métathèse cationique. Ceux-ci peuvent copolymériser de façon radicalaire avec le MMA (cf. **Figure 1.20a**). Par la même approche, ils intégrèrent les motifs à clusters $[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]^{2-}$ et $[W_6Cl_{14}]^{2-}$ dans le PMMA ^{30,108}. Ils réussirent à introduire les clusters dans la matrice de façon homogène avec un taux de dopage allant jusqu'à 50 % en masse. Ils montrèrent que les motifs à cluster conservaient leurs propriétés intrinsèques de luminescence tandis que le polymère préservait ses caractéristiques mécaniques. En outre, le copolymère hybride contenant le $[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]^{2-}$, très émissif, présentait des rendements quantiques d'émission allant jusqu'à 27 % (cf. **Figure 1.20b**). L'équipe a également incorporé le $[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]^{2-}$ dans du poly(uréthane) (PU) en utilisant la même approche ^{108,109}. Cette fois-ci, ils préparèrent un cation détenant un groupement hydroxo pouvant réagir avec les précurseurs du PU (cf. **Figure 1.21a**). Ils formèrent des copolymères $[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]@PU$ à différentes flexibilités, avec un taux de dopage allant jusqu'à 50 %. Ils montrèrent l'effet de la perméabilité de la matrice à l'air sur les propriétés d'émission du cluster : en passant de l'air à une atmosphère d'azote (N_2), le rendement quantique absolu du matériau hybride passe de 10 à 70 % avec une réversibilité totale (pour le copolymère le plus dopé). Enfin, dans un travail en collaboration avec le groupe de **J.-L. Audic**, l'équipe a intégré le même motif à cluster dans du PU biosourcé issu d'huile cyclo-carbonatée de graines de brocoli ¹¹⁰. Cette fois-ci, la copolymérisation a eu lieu via un cation pyridinium détenant une fonction amine. Les propriétés d'émission du cluster sont conservées mais dépendent de la plasticité du matériau aux différentes températures. En s'inspirant de ces travaux, **O. A. Efremova *et al.*** préparèrent un PMMA hybride dans lequel ils incorporèrent le motifs à cluster $[Mo_6I_8(OTs)_6]^{2-}$ (OTs : toluènesulfonyle) par l'approche ionique, en utilisant un cation ammonium similaire à celui synthétisé par **M. Amela-Cortes *et al.*** ^{72,108,111}. Cette approche fut également utilisée par **H. Li *et al.*** qui fonctionnalisèrent des polyoxométallates de $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ avec un ammonium à terminaison MMA pour les copolymériser avec du PMMA ¹¹².

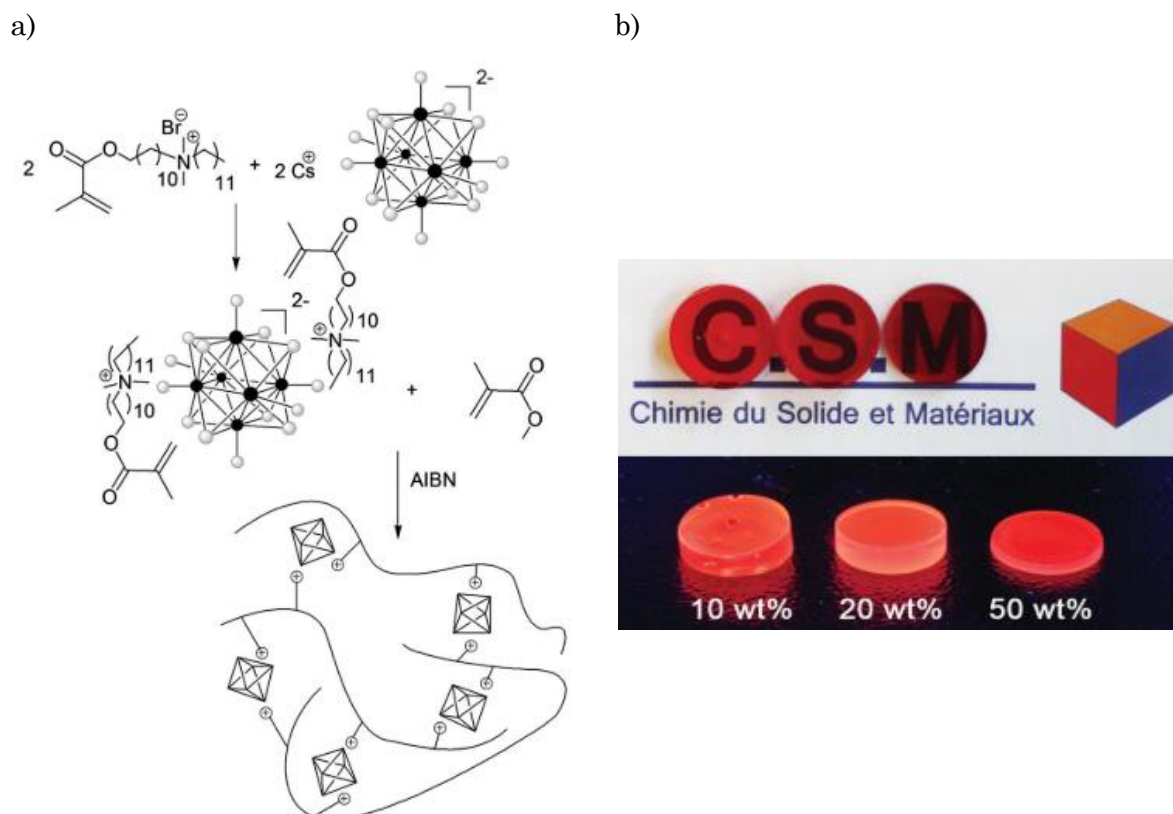


Figure 1.20 – a) Schéma de la synthèse du copolymère $[Mo_6Br_{14}]@PMMA$ par l'approche ionique ⁷² ; b) Photographies de pastilles de copolymère $[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]@PMMA$ avec des dopages en cluster de 10, 20 et 50 % en masse : sous la lumière du jour (en haut) et sous irradiation UV ($\lambda_{exc.} = 365$ nm) (en bas) ³⁰.

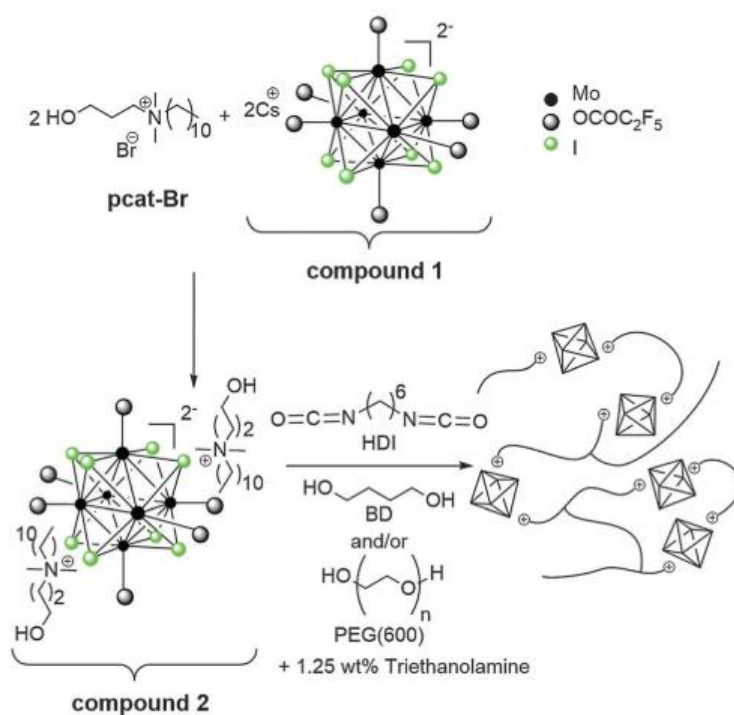


Figure 1.21 – Schéma de la synthèse du copolymère $[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]@PU$ par l'approche ionique ¹⁰⁹.

1.4.4. L'approche supramoléculaire

Cette nouvelle stratégie d'incorporation développée tout récemment repose sur des interactions faibles du type Van der Waals entre des chaînes latérales d'oxyde de poly(éthylène) (PEO) et les ions alcalins des composés à cluster. Ainsi, les sels poly-ioniques de clusters inorganiques peuvent être directement intégrés -sans modifications chimiques- dans la matrice hôte copolymérisée avec le PEO. Ces interactions ont déjà prouvé leur potentiel pour concevoir des clustomésogènes stables ¹¹³⁻¹¹⁶. Pour ces derniers, ce sont des macrocycles d'éther couronne qui ont été utilisés au lieu des chaînes PEO. Cependant, ces macrocycles sont couteux et fastidieux à synthétiser, d'où l'intérêt d'utiliser des chaînes PEO commercialisées et facilement fonctionnalisables si nécessaire. D'autant plus que l'utilisation des PEO (fonctionnalisés ou pas) permettrait de contrôler l'homogénéité et les propriétés mécaniques du copolymère final, en jouant sur leur quantité et leur longueur de chaîne.

En 2018, **M. Robin *et al.*** publièrent la méthode d'intégration des clusters par voie supramoléculaire pour la première fois. Ils préparèrent une matrice PMMA-PEOMA ou poly(éthylène oxyde méthacrylate) dans laquelle ils incorporèrent directement 10 % en masse de $Cs_2[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]$ (cf. **Figure 1.22**) ¹¹⁷. Ils montrèrent par RMN du solide du ^{133}Cs que c'est bien l'interaction du contre-cation alcalin césium avec les chaînes PEO qui induisait la stabilité et l'homogénéité du copolymère hybride ainsi préparé. Ils démontrèrent également que les propriétés d'émission du cluster en matrice restaient inchangées comparé au sel de cluster de départ.

**Chapitre 2. Nouveaux nanocomposites hybrides
luminescents à base des motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{L}_{14}]^{2-}$**

Tableau 2.1 – Comparaison entre les propriétés du PMMA et du PDMS.

<i>PMMA</i>	<i>PDMS</i>
Transparent dans le visible.	Transparent dans l'UV et le visible.
Thermoplastique avec une température de transition vitreuse (T_g) aux alentours de 105 °C (si atactique).	Viscoélastique avec une T_g très basse d'environ -124 °C.
$n = 1,48$	$n = 1,39$

Comme présenté au chapitre précédent, différentes stratégies d'intégration sont accessibles. Nous nous sommes intéressés, dans ce travail, aux approches ionique et supramoléculaire qui offrent une très grande flexibilité en termes d'intégration de composés à clusters. Dans un premier temps, nous exposerons les résultats obtenus dans le cadre de l'approche ionique, en particulier pour une intégration dans du PDMS. Après avoir présenté le design et la synthèse de nouveaux cations organiques copolymérisables avec les monomères du PDMS, nous décrirons leur association avec les motifs à cluster $[M_6L_{14}]^{2-}$ puis leur copolymérisation. Les propriétés physiques et photo-physiques des matériaux hybrides obtenus seront évoquées avec un accent particulier concernant leur stabilité suivant la méthode de copolymérisation employée. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus dans le cadre de l'approche supramoléculaire qui fait intervenir des polymères hybrides fonctionnalisés par des chaînes d'oxyde de polyéthylène (PEO) dans lesquelles des sels alcalins de composés à clusters peuvent être intégrés par simple mélange.

2.1. Voie ionique

L'approche ionique tire profit du caractère ionique des composés à clusters. Les ions alcalins, généralement présents dans les sels inorganiques de composés à clusters issus des réactions à hautes températures, sont échangés *via* une réaction de métathèse cationique, par des cations organiques fonctionnels (cf. **Figure 2.2**). L'intégration des clusters dans des polymères organiques par la voie ionique nécessite par conséquent une étape préliminaire qui consiste à synthétiser les cations organiques fonctionnels. Ces derniers doivent contenir une fonction polymérisable qui sera choisie en fonction de la réaction de polymérisation ciblée.

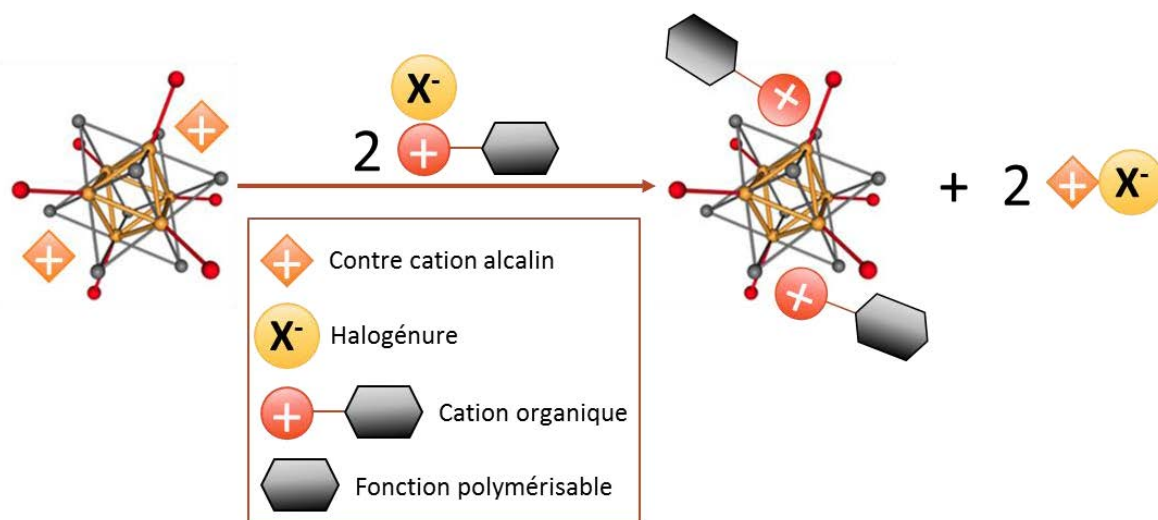


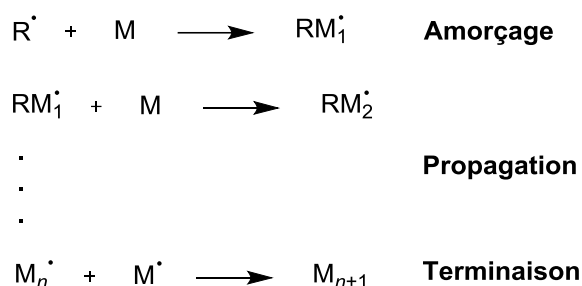
Figure 2.2 – Représentation d’une réaction de métathèse cationique et formation du cluster polymérisable.

2.1.1. Conception de cations organiques polymérisables sur-mesure

À notre connaissance, le type de la tête cationique (ammonium, imidazolium ou pyridinium) n’a pas d’effet sur la stabilité du sel de cluster polymérisable résultant. En revanche, il est impératif d’étudier la réactivité des fonctions polymérisables vis-à-vis du motif à cluster. En d’autres termes, il faut déterminer si ce dernier se dégrade et perd ses propriétés de luminescence en présence des cations ou s’il joue un rôle d’inhibiteur pour les réactions de polymérisations entreprises par la suite (nous allons développer ce point dans la partie **2.2.3. Copolymérisation**). À noter également que la nature du cation (aromatique ou avec de longues chaînes latérales) peut avoir un effet sur la miscibilité du cluster polymérisable avec les monomères de la matrice hôte et l’homogénéité du copolymère hybride final.

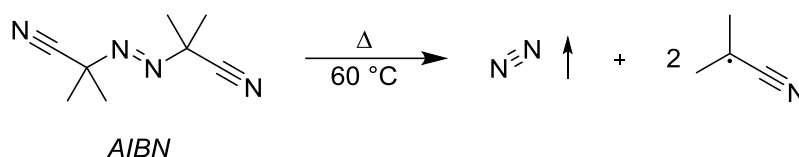
2.1.1.a Cations pour l’obtention de PMMA hybride par voie radicalaire

Cette réaction nécessite la présence d’un initiateur radicalaire qui produit des radicaux très réactifs engendrant la copolymérisation. La synthèse du PMMA à partir du MMA par voie radicalaire est bien connue et décrite, elle implique trois étapes : l’amorçage, la propagation et enfin la terminaison. L’amorçage est la formation d’un centre actif à partir d’un radical libre R^\bullet , la propagation est l’ajout d’un monomère M sur la chaîne polymérique qui croît, tandis que la terminaison se produit lorsque deux chaînes en croissance se combinent ne formant qu’une seule macromolécule et faisant disparaître les centres actifs. Ces processus peuvent être résumés comme suit :



L'étape d'amorçage nécessite la présence d'un initiateur de radicaux. Celui-ci est une molécule qui en se dégradant forme des radicaux. Cette dégradation peut être soit thermique, on parle alors d'un initiateur radicalaire « thermique », soit due à l'absorption de lumière, on parle donc d'un « photo- » initiateur. Dans ce travail, nous avons employé ces deux types d'initiateurs : l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur radicalaire thermique et la 2-hydroxy-2-méthylpropiophenone (HMPP), aussi connue sous le nom de DAROCUR 1173, comme photoinitiateur. La molécule d'AIBN se décompose à 60 °C en diazote gazeux et en un radical stabilisé par le groupement nitrile (cf. **Figure 2.3a**), tandis que la HMPP se décompose sous irradiation UV en deux radicaux dont un radical alkyle très réactif (cf. **Figure 2.3b**).

a)



b)

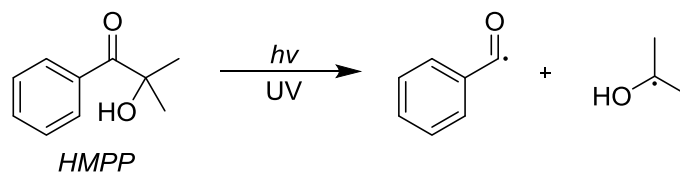


Figure 2.3 – a) Décomposition de l'AIBN à 60 °C ; b) Décomposition de la HMPP sous irradiation UV.

La réalisation d'un cation comportant une fonction méthyle méthacrylate peut s'avérer avantageuse en vue de faire réagir cette dernière avec le monomère du PMMA. *M. Amela-Cortes et al.* reportèrent déjà un ammonium associé à un groupement MMA (**2**) (cf. **Figure 2.4a**)^{30,72,108}. Dans notre travail, nous avons réalisé un nouveau cation imidazolium détenant un groupement MMA (**3**) (cf. **Figure 2.4b**). La synthèse de celui-ci est réalisée en deux étapes comme représenté en **figure 2.5**.

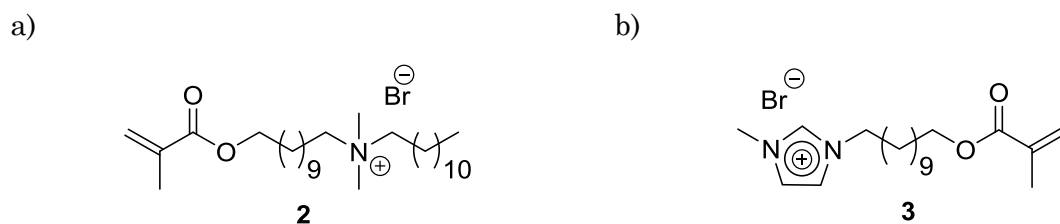


Figure 2.4 – a-b) Structure du a) bromure de dodecyl(11-(méthacryloyloxy)undecyl)diméthylammonium (**2**)^{30,72,108} et du b) bromure de 1-(11-(méthacryloyloxy)undecyl)-3-méthyl-1*H*-imidazol-3-ium (**3**) synthétisés pour l'intégration de composés à clusters dans une matrice PMMA.

La première étape consiste à synthétiser le précurseur 11-bromoundécyle méthacrylate (**1**) par une réaction d'estérification entre un chlorure d'acyle et un alcool bromé (cf. **Figure 2.5a**). La deuxième étape n'est autre qu'une substitution nucléophile du brome par l'amine tertiaire du 1-méthyle imidazole (cf. **Figure 2.5b**).

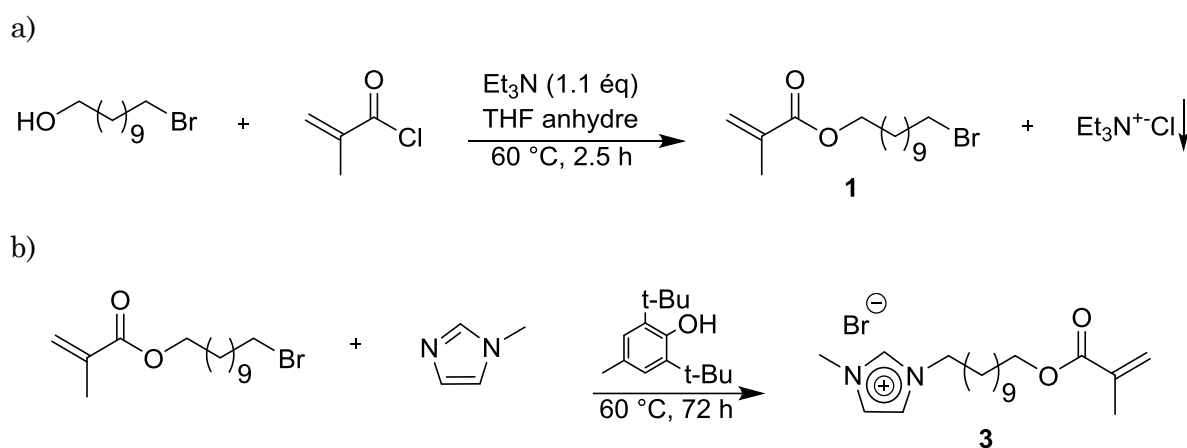


Figure 2.5 – Schémas de synthèse du a) 11-bromoundécyle méthacrylate (**1**) et du b) bromure de 1-(11-(méthacryloyloxy)undecyl)-3-méthyl-1*H*-imidazol-3-ium (**3**).

2.1.1.b Cations pour l'obtention de PDMS hybride

Dans notre travail, deux voies de synthèse ont été envisagées dans le but de préparer un PDMS hybride : l'ouverture d'époxydes et l'hydrosilylation.

- L'ouverture d'époxydes : Cette réaction se base sur l'attaque nucléophile d'un époxyde par une amine ou un alcool conduisant ainsi à son ouverture.
- L'hydrosilylation : Cette réaction se produit entre une fonction vinyle et un groupement silane en présence d'un catalyseur métallique.

2.1.1.b-1 Ouverture d'époxydes

Nous avons exploité cette réaction très classique en chimie organique dans le but de réaliser un composite cluster@PDMS. Pour cela, nous avons utilisé un PDMS à terminaisons diglycidyles éthers (époxydes) comme précurseur de copolymérisation (cf. **Figure 2.6**).

Oligomères PDMS à terminaison diglycidyles éthers ($M_n \approx 800 \text{ g.mol}^{-1}$)

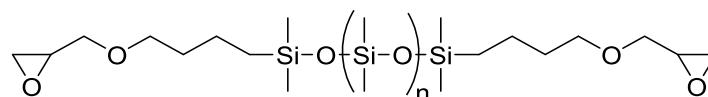


Figure 2.6 – Représentation du PDMS à terminaison diglycidyles éthers ($n = 5$).

Les groupements époxydes du polymère peuvent réagir avec des fonctions amines ou alcools, provoquant ainsi l'ouverture de cycle par attaque nucléophile et la formation d'une chaîne linéaire (cf. **Figure 2.7**)¹²². De ce fait, nous porterons notre attention sur des clusters polymérisables dont les cations détiennent des fonctions amines ou alcools sont des candidats profitables pour préparer le copolymère hybride.

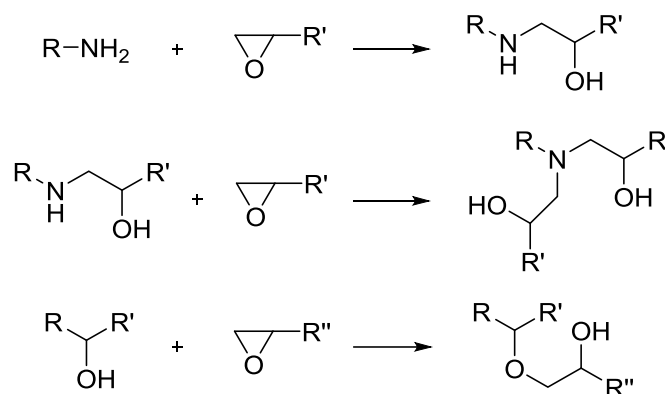


Figure 2.7 – Réaction entre une amine primaire, une amine secondaire et un alcool avec un époxyde (de haut en bas, respectivement)¹²².

Ainsi, des cations organiques à terminaison amine et alcool ont été synthétisés. Le cation 4-amino-1-éthylpyridin-1-ium est doté d'un pyridinium et d'une amine primaire greffée sur le noyau aromatique (cf. **Figure 2.8a**), tandis que le cation *N*-(3-hydroxypropyl)-*N,N*-diméthyldecan-1-ammonium est un ammonium doté d'un groupement alcool primaire et d'une longue chaîne latérale de 10 carbones (cf. **Figure 2.8c**).

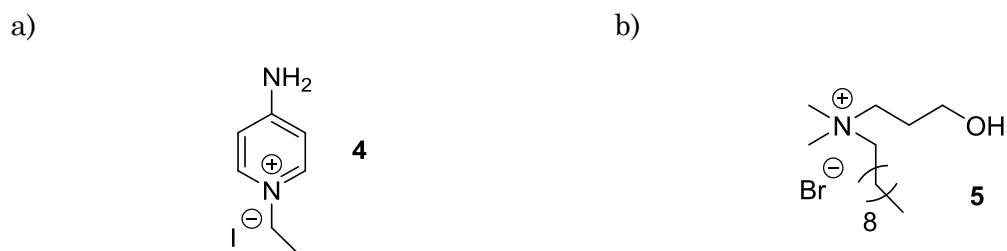


Figure 2.8 – a) Structure du iodure de 4-amino-1-éthylpyridin-1-ium (4) ; b) Structure du bromure de *N*-(3-hydroxypropyl)-*N,N*-diméthyldecan-1-ammonium (5).

Le cation 4-amino-1-éthylpyridin-1-ium (4) est préparé en une seule étape, par une substitution nucléophile de la 4-aminopyridine sur l'iode du iodoéthane (cf. **Figure 2.9a**)¹¹⁰. De même, le cation *N*-(3-hydroxypropyl)-*N,N*-diméthyldecan-1-ammonium (5) est préparé en une seule étape par substitution nucléophile¹⁰⁹. Cette fois-ci, l'amine tertiaire terminale d'une chaîne dotée d'un alcool primaire attaquera le carbone en α du brome d'un bromodecane (cf. **Figure 2.9b**).

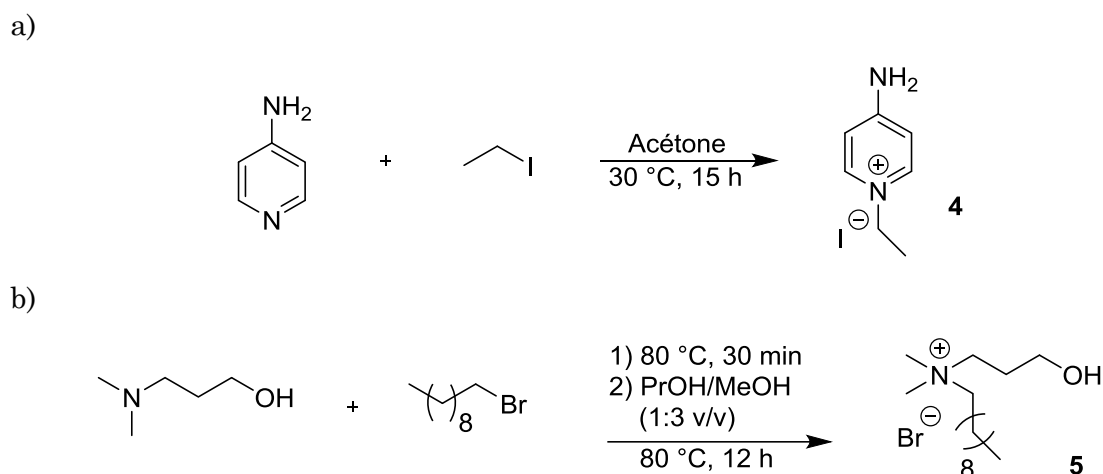
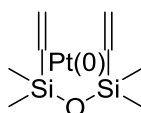


Figure 2.9 – Schémas de synthèse du a) iodure de 4-amino-1-éthylpyridin-1-ium (4) et du b) bromure de *N*-(3-hydroxypropyl)-*N,N*-diméthyldecan-1-ammonium (5).

2.1.1.b-2 Hydrosilylation

L'hydrosilylation est une réaction d'addition qui met en jeu une fonction vinyloxy et une fonction silane. La présence d'un catalyseur métallique est nécessaire pour amorcer la réaction. Les catalyseurs à base de platine sont les plus couramment utilisés dans ce type de réaction, citons le catalyseur de Karstedt représenté en **figure 2.10a** qui est le catalyseur de choix pour entreprendre une hydrosilylation rapide et à température douce¹²³. L'addition catalysée se produit principalement sur le carbone vinyloxy terminal suivant trois étapes (cf. **Figure 2.10b**) : i) addition oxydante du Si-H sur le platine ; ii) transfert du H sur la double liaison ; iii) élimination réductive du produit.

a)



b)

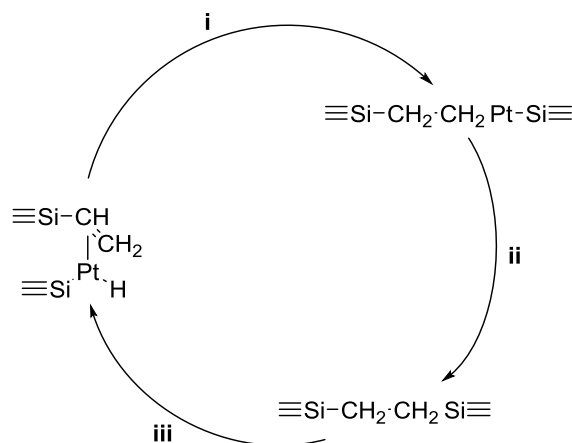
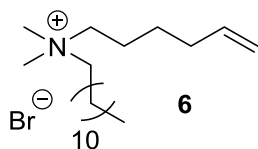


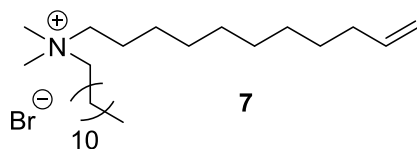
Figure 2.10 – a) Structure du catalyseur de Karstedt ; b) Etapes de catalyse d'une réaction d'hydrosilylation.

Deux cations munis d'une fonction vinyle ont été préparés (cf. **Figures 2.11a-b**). Ils se différencient uniquement par la longueur de la chaîne qui comprend la fonction vinyle (6 contre 11 carbones, respectivement). Celles-ci ont pour rôle d'augmenter la lipophilie de l'hybride, afin d'être en mesure d'intégrer une plus grande quantité de cluster dans la matrice hôte ^{72,111}. Par ailleurs, en s'inspirant de la structure du PDMS, nous avons eu l'idée de réaliser un cation doté d'une fonction silane. De ce fait, nous avons synthétisé un ammonium muni d'un groupement silane (**9**) (cf. **Figure 2.11c**). Grâce à cette fonction, on peut s'attendre à une bonne miscibilité et réactivité avec les monomères du PDMS.

a)



b)



c)

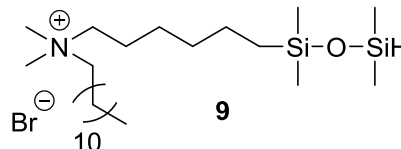
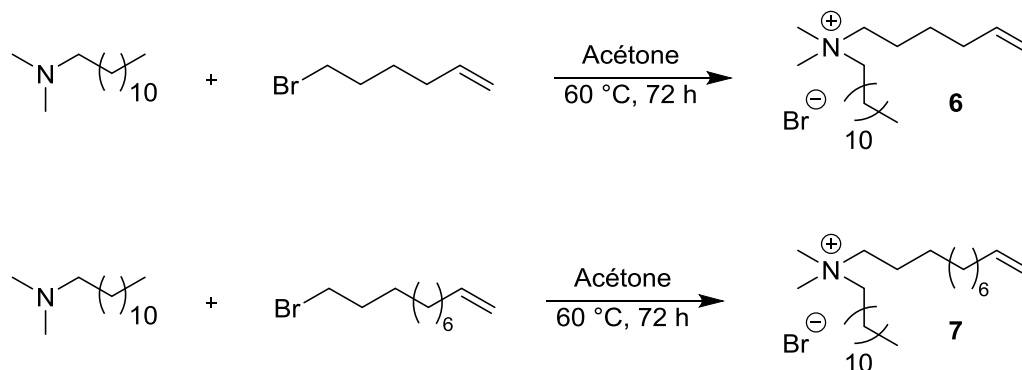


Figure 2.11 – a) Structure du bromure de *N*-(hex-5-en-1-yl)-*N,N*-diméthyl-dodecan-1-ammonium (**6**) ; b) Structure du bromure de *N,N*-diméthyl-*N*-(undec-10-en-1-yl)dodecan-1-ammonium (**7**) ; c) Structure du bromure de *N,N*-diméthyl-*N*-(6-(1,1,3,3-tetraméthyl-disiloxanyl)hexyl)dodecan-1-ammonium (**9**).

Pour synthétiser les cations vinyloxy, la *N,N*-diméthyl-dodecan-1-amine qui est une amine tertiaire terminale attaquera le carbone en α du brome des chaînes 6-bromohex-1-ène et 11-bromoundec-1-ène par substitution nucléophile (cf. **Figure 2.12a**).

La synthèse du cation silane se divise en deux étapes (cf. **Figure 2.12b**) : la première consiste à synthétiser le précurseur 1-(6-bromohexyl)-1,1,3,3-tetraméthylsiloxane (**8**) par une réaction d'hydrosilylation entre le 6-bromohex-1-ene et le 1,1,3,3-tetraméthylsiloxane en présence d'un catalyseur de Pt(0), tandis que la deuxième correspond à l'attaque nucléophile sur le carbone en α du brome par une amine tertiaire terminale pour générer l'ammonium.

a)



b)

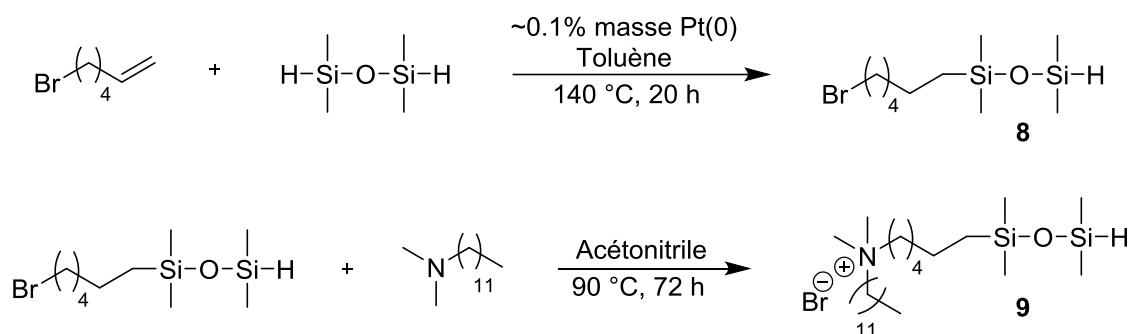


Figure 2.12 – Schémas de synthèse du a) bromure de *N*-(hex-5-en-1-yl)-*N,N*-diméthyl-dodecan-1-ammonium (**6**) et du bromure de *N,N*-diméthyl-*N*-(undec-10-en-1-yl)dodecan-1-ammonium (**7**) et du b) bromure de *N,N*-diméthyl-*N*-(6-(1,1,3,3-tetraméthylsiloxanyl)hexyl)dodecan-1-ammonium (**9**).

2.1.2. Association des cations fonctionnels avec les clusters anioniques par métathèse

Après la préparation des cations organiques fonctionnels, la réaction de métathèse cationique peut être réalisée afin d'échanger les contre cations alcalins des motifs à cluster pour obtenir des clusters polymérisables. Pour cela, le sel inorganique de clusters est solubilisé dans un solvant organique dont la nature dépend du composé. A cette solution est ajouté une solution contenant une quantité stœchiométrique de sel de cation organique. L'échange est thermodynamiquement très favorable conduisant à la formation

de clusters polymérisables tandis que le sel d'alcalins précipite (si les solvants utilisés ne sont pas très polaires). Dans ce travail, nous avons réalisé des échanges cationiques entre les sels de cations organiques présentés dans les paragraphes précédents et les composés à cluster $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$, $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ et $\text{K}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Cl}_6]$. Ces précurseurs ont été synthétisés au laboratoire selon des procédures déjà décrites ^{29,30}. Nous avons considéré le composé à cluster $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ comme référence pour les composés à cluster octaédriques luminescents de motif $[\text{M}_6\text{L}_{14}]^{n-}$ à base de molybdène du fait de sa stabilité. Le $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ a été choisi pour sa forte émissivité et son rendement quantique élevé : Φ_L (mesuré) = 0.58 en solution désaérée et 0.35 à l'état solide ¹¹⁷. Enfin, le $\text{K}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Cl}_6]$, non-émissif à l'état solide ($\Phi_L = 0.001$ à l'état solide comparé à 0.4 en solution désaérée), a été sélectionné afin d'étudier son comportement d'émission une fois ces cations potassiums échangés par des cations organiques puis intégré en matrice. Son incorporation en matrice à un faible taux de dopage permettra peut-être de solutionner ce problème et d'obtenir un matériau avec les propriétés d'émission caractéristiques de ce motif à cluster telles le cas en solution. Ainsi, de nouveaux clusters polymérisables avec différentes propriétés d'émission ont été obtenus en vue de les copolymériser avec le PMMA ou le PDMS (cf. **Figure 2.13**). Ceux-ci ont été caractérisés par RMN-¹H, où on peut constater que les déplacements chimiques coïncident avec ceux du sel de cation. Par exemple, les spectres RMN-¹H des clusters polymérisables **H**, **I** et **J** sont plutôt similaires au spectre RMN-¹H du sel bromé correspondant, comme représenté en **figure 2.14a**. Toutefois, les signaux entre 3.60 et 3.05 ppm, correspondants aux protons portés par les carbones en α de l'ammonium, sont déplacés à cause de l'interaction de l'ammonium avec les différents clusters. Les spectres RMN-¹⁹F des clusters polymérisables à base du motif $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ présentent les signaux des fluors du groupement pentafluoroacétate, ce qui confirme la présence du cluster suite à la métathèse cationique. Par ailleurs, l'analyse dispersive en énergie (EDS) montre l'absence de césium, traduisant ainsi le fait que l'échange cationique est total. Enfin, l'analyse élémentaire prouve la formation du composé final par corrélation des pourcentages des éléments qui le constituent avec sa formule brute.

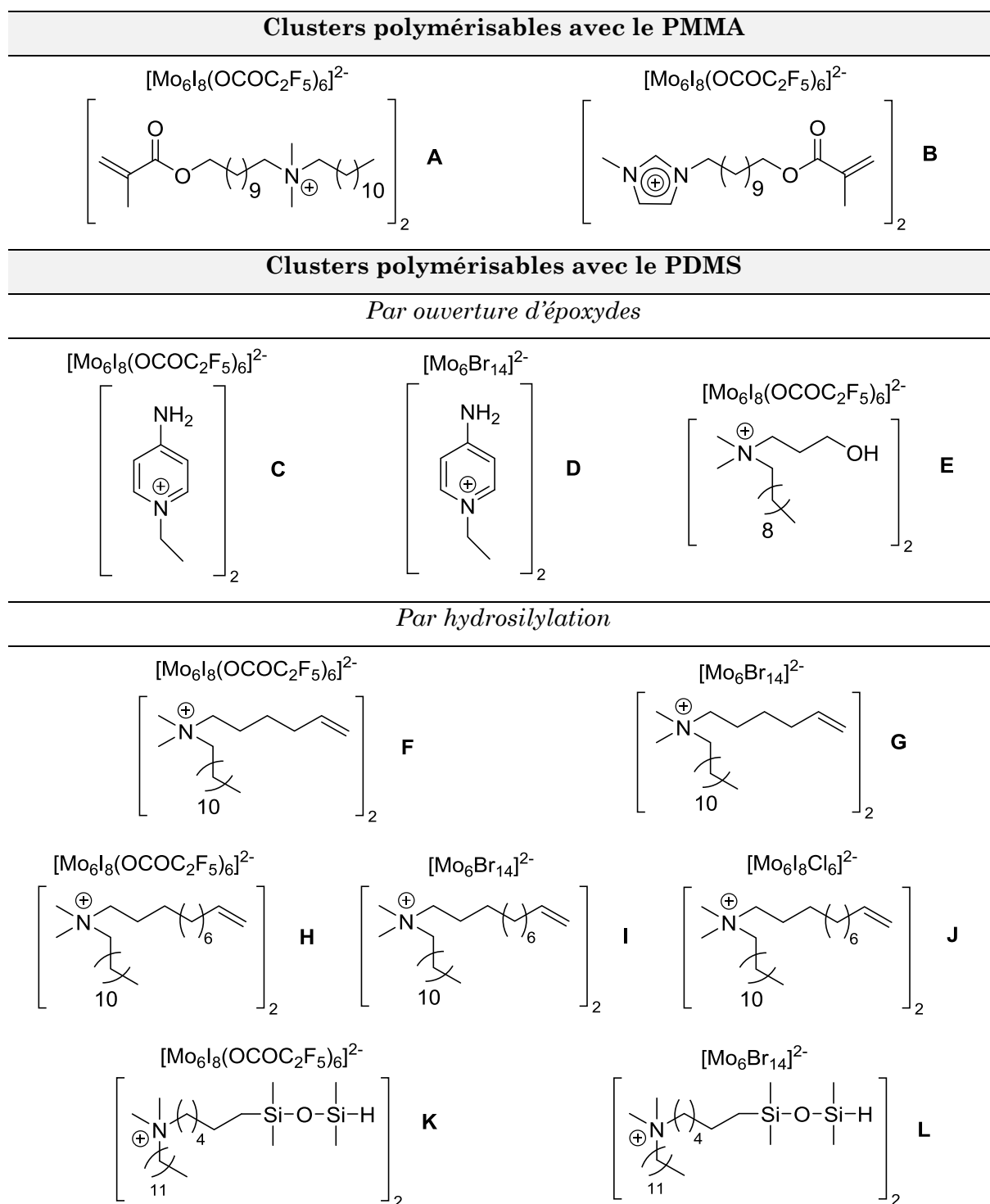


Figure 2.13 – Structures des différents clusters polymérisables préparés en vue de copolymériser avec le PMMA et le PDMS.

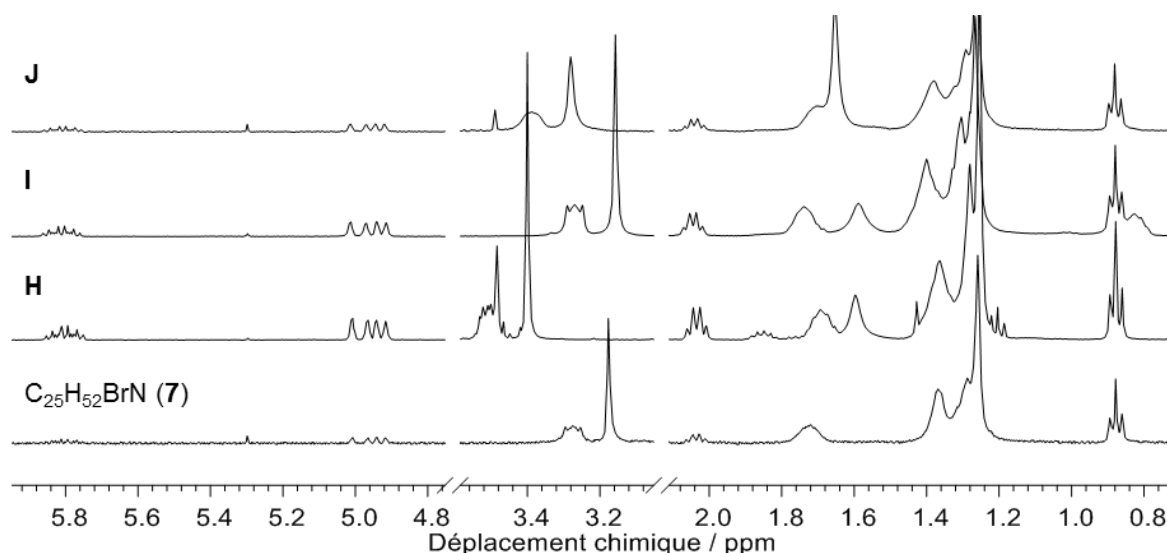


Figure 2.14 – a) Spectres RMN- 1H (400 MHz) dans $CDCl_3$ de **J**, **I**, **H** et $C_{25}H_{52}BrN$ (**7**).

2.1.3. Copolymérisation

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes réactions entre les clusters polymérisables synthétisés avec les monomères du PMMA et du PDMS, dans le but de former des copolymères hybrides luminescents.

2.1.3.a PMMA hybride par copolymérisation radicalaire

Afin de préparer un composite cluster@PMMA, nous avons suivi de façon générale la procédure que *M. Amela-Cortes et al.* ont mis en place pour introduire les motifs $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$, $[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]^{2-}$ et $[W_6Cl_{14}]^{2-}$ dans le PMMA ^{30,72,108}. Le cluster polymérisable (**A** ou **B**) est dissout dans du MMA fraîchement distillé. Le mélange est désaéré par barbotage d'argon car l'oxygène de l'air est susceptible de réagir avec les radicaux et inhiber ainsi la polymérisation ¹²⁴. Ensuite, 0,2 % en masse d'AIBN (purifié au préalable par recristallisation dans de l'éther diéthylique) est ajouté et le mélange est passé aux ultrasons jusqu'à la dissolution totale de l'initiateur. Le milieu réactionnel est chauffé à 65 °C jusqu'à polymérisation totale et la formation d'une pastille dure. Celle-ci est dissoute dans du dichlorométhane pour être purifiée par précipitation dans du méthanol. Le copolymère hybride est séché et conservé sans précaution spécifique. Cette voie met en œuvre un initiateur radicalaire thermique. En ce qui concerne la photopolymérisation, nous en discuterons plus loin dans le **chapitre III**. Toutefois, la **figure 2.15** regroupe les deux voies de copolymérisation en un schéma général.

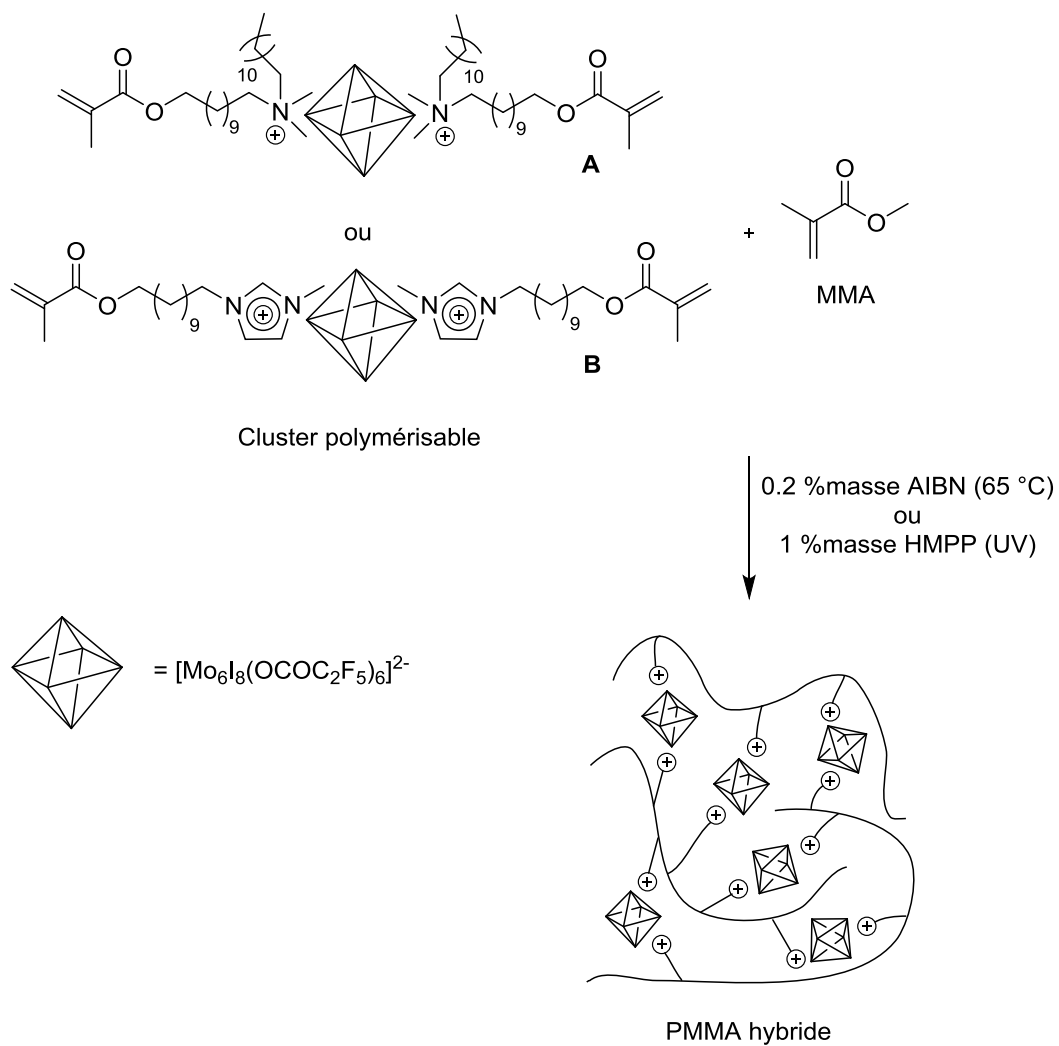


Figure 2.15 – Schéma réactionnel du PMMA hybride à partir des clusters polymérisables **A** et **B**.

L'utilisation d'une tête cationique imidazolium au lieu d'une tête ammonium permettra d'étudier l'influence des interactions électrostatiques dans le polymère sur les propriétés de luminescence de l'hybride.

2.1.3.b PDMS hybride par ouverture d'époxyde

Afin de préparer un composite cluster@PDMS par ouverture d'époxyde, nous avons fait réagir un PDMS à terminaisons diglycidyles éthers (époxydes) avec les clusters polymérisables dont les cations détiennent des groupements réactifs amines (**C** et **D**) ou alcools (**E**). L'utilisation d'extenseurs de chaînes et de réticulants (ou *crosslinkers* en anglais) est nécessaire pour permettre la croissance des chaînes polymères et la réticulation du copolymère final, respectivement. Ainsi, des composés à plusieurs fonctions réactives telles les diamines, dialcools ou trialcools ont été utilisés pour faire réagir les époxydes présents en excès par rapport aux clusters polymérisables (cf. **Figure 2.16**). L'ajout de solvant ou non a été testé également, en rappelant que le PDMS est principalement soluble dans les solvants apolaires et est peu soluble dans les solvants qui dissolvent le cluster (tels l'acétone et le dichlorométhane) ¹²⁵. La température choisie pour cette réaction est de 80 °C ¹²⁶ (ou à 40 °C pour une réaction plus douce). Aussi, différents temps de réaction ont été testés. La réaction est lancée quand tous les réactifs sont dissous, après passage aux ultrasons si nécessaire. Le **tableau 2.2** regroupe les différentes conditions expérimentales testées en vue d'obtenir le composite hybride cluster@PDMS, tandis que la **figure 2.17** représente le schéma général de la synthèse.

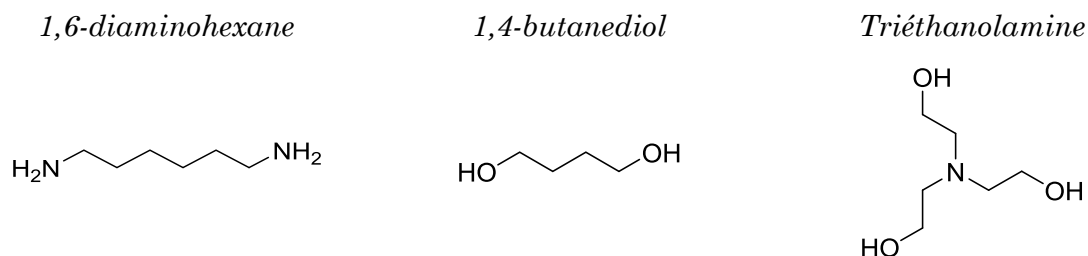
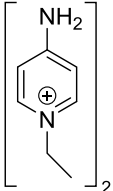
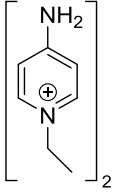
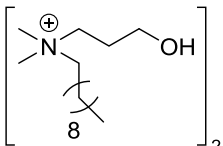


Figure 2.16 – Les extenseurs de chaînes diamines et dialcools ainsi que le réticulant trialcool utilisés (de gauche à droite, respectivement).

Tableau 2.2 – Conditions expérimentales testées pour obtenir le composite hybride cluster@PDMS à partir de clusters polymérisables fonctionnalisés avec des amines ou des alcools, réagissant avec le PDMS à terminaisons diglycidyles éthers.

<i>Cluster polymérisable</i>	<i>% massique de cluster</i>	<i>Réticulant</i>	<i>Solvant</i>	<i>T (°C)</i>	<i>t_{exp.}</i>
$[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$	10 %	1,6-diaminohexane	Acétone	80	15 h
 C	10 %	1,4-butanediol	Dichlorométhane/Acétone	80	3 h
	10 %	Triéthanolamine	Heptane/Acétone	80	15 h
	10 %	Triéthanolamine	-	80	4 h
	10 %	Triéthanolamine	Heptane/Acétone (milieu basique : Et ₃ N)	80	3 h
	10 %	Triéthanolamine	Toluène/Acétone	140	4 h
	1 %	1,6-diaminohexane	-	80	15 h
	$[Mo_6Br_{14}]$	1 %	1,6-diaminohexane	-	80
 D	1 %	1,6-diaminohexane	-	40	15 h
	$[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$	1 %	1,4-butanediol	Pentane/Acétone (milieu acide : HBF ₄)	80
 E	1 %	1,4-butanediol	-	80	20 h

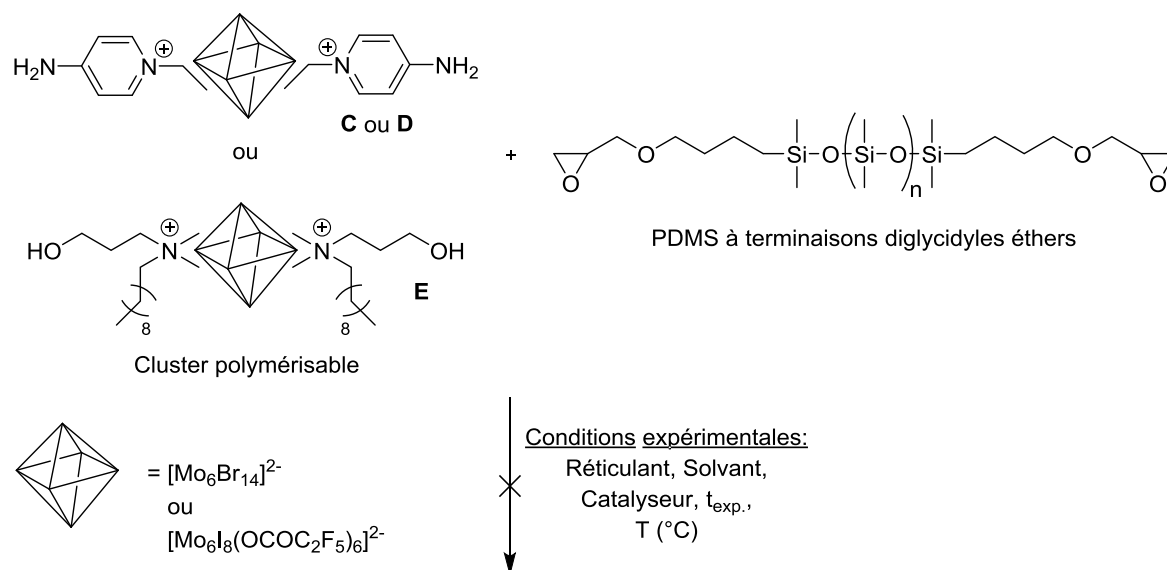


Figure 2.17 – Schéma réactionnel du cluster polymérisable à terminaisons amines (**C** ou **D**) ou alcools (**E**) avec le PDMS à terminaisons diglycidyles éthers.

Les synthèses réalisées avec 10 % en masse en cluster polymérisable détenant l'amine sur le noyau pyridinium (**C**) n'ont pas conduit à la formation d'un copolymère hybride. En effet, deux phases sont obtenues en fin de réaction : i) une phase liquide incolore qui contient le PDMS à terminaisons diglycidyles éthers n'ayant pas réagi (cf. **Figure 2.18a**), et ii) une phase solide rouge constituée de cluster polymérisable et de réticulant (cf. **Figure 2.18b** et **2.18c**). Ces deux phases ont été séparées par ajout de pentane, car le polymère est soluble dans ce dernier à l'inverse du cluster et du réticulant. En outre, bien que la synthèse à 1 % en masse en cluster (**C** et **D**) ait bien conduit à la formation d'un polymère rigide, il y a agrégation des particules de cluster (qui a noirci) conduisant clairement à un matériau non homogène. Par ailleurs, ce matériau n'émet pas sous irradiation UV ($\lambda_{exc.} = 365$ nm).

Les polymérisations faites à 1 % en masse en cluster polymérisable associé à la fonction alcool (**E**) n'ont pas eu lieu. En effet, une solution liquide est obtenue avec un précipité orange correspondant aux clusters.

D'après ces résultats, nous avons conclu qu'il existait probablement un lien entre l'inhibition de la réaction d'ouverture d'époxydes et la présence de clusters.

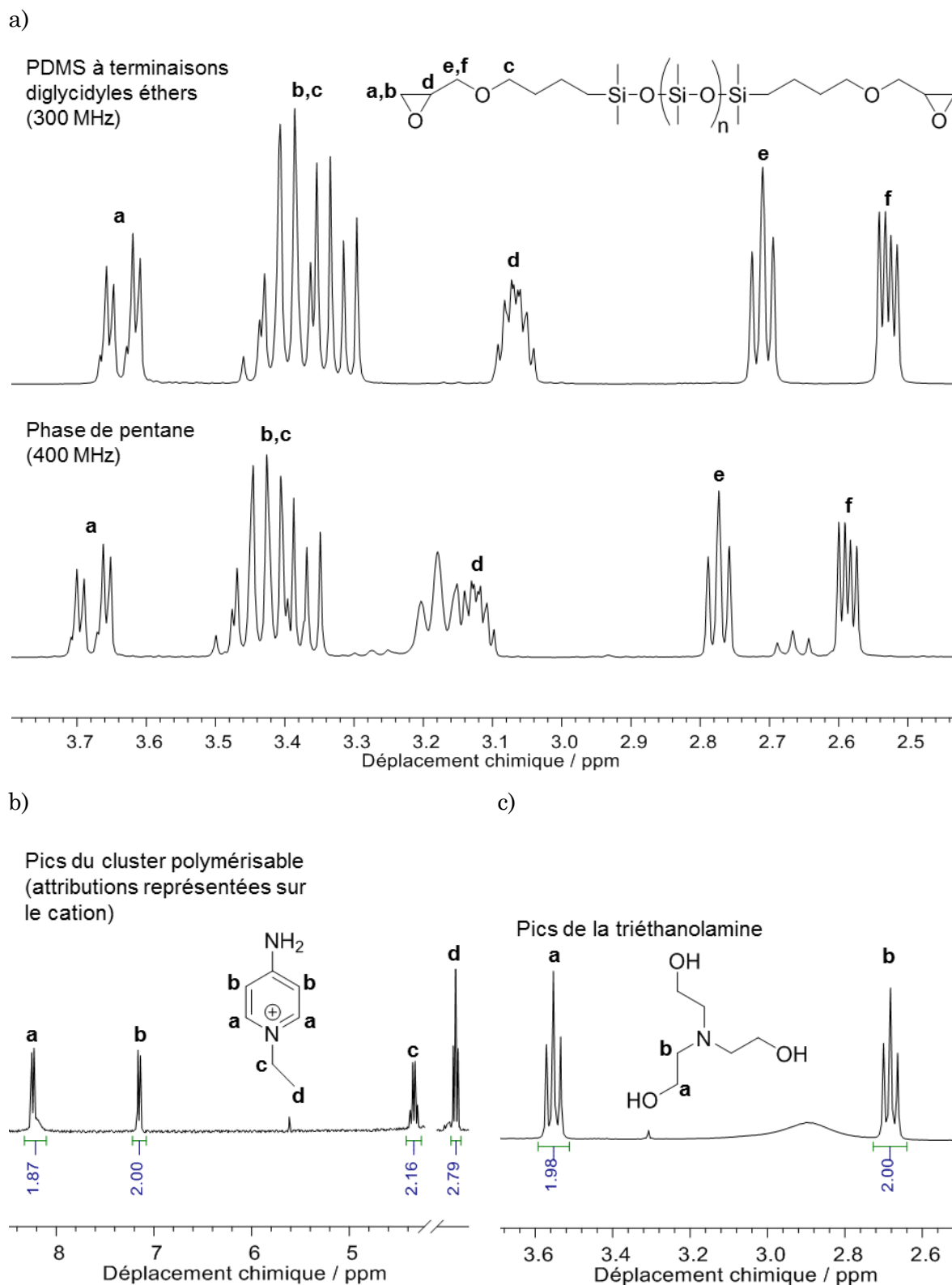


Figure 2.18 – a) Spectres RMN- 1H dans $CDCl_3$ de la phase liquide dans le pentane (en bas) qui présente les signaux caractéristiques du PDMS à terminaisons diglycidyles éthers (en haut) ; b-c) Spectres RMN- 1H dans l'acétone- d_6 de la phase solide : b) signaux caractéristiques du cluster polymérisable (signaux du cation) et c) signaux caractéristiques du réticulant triéthanolamine.

2.1.3.c PDMS hybride par hydrosilylation

Pour commencer, nous avons fait réagir le cluster polymérisable aux groupements vinyles et à la chaîne courte de six carbone (**F** ou **G**), avec un PDMS à terminaisons hydrides ($M_n \approx 17500 \text{ g.mol}^{-1}$) en utilisant environ 0.1 % en masse de catalyseur de Pt(0). Un réticulant à quatre terminaisons vinyles a également été utilisé en vue de réticuler le copolymère hybride. Un volume minimal de dichlorométhane a été ajouté afin de solubiliser le cluster avec le polymère. Le mélange réactionnel est chauffé à 40 °C. Le schéma de cette réaction est représenté en **figure 2.19**.

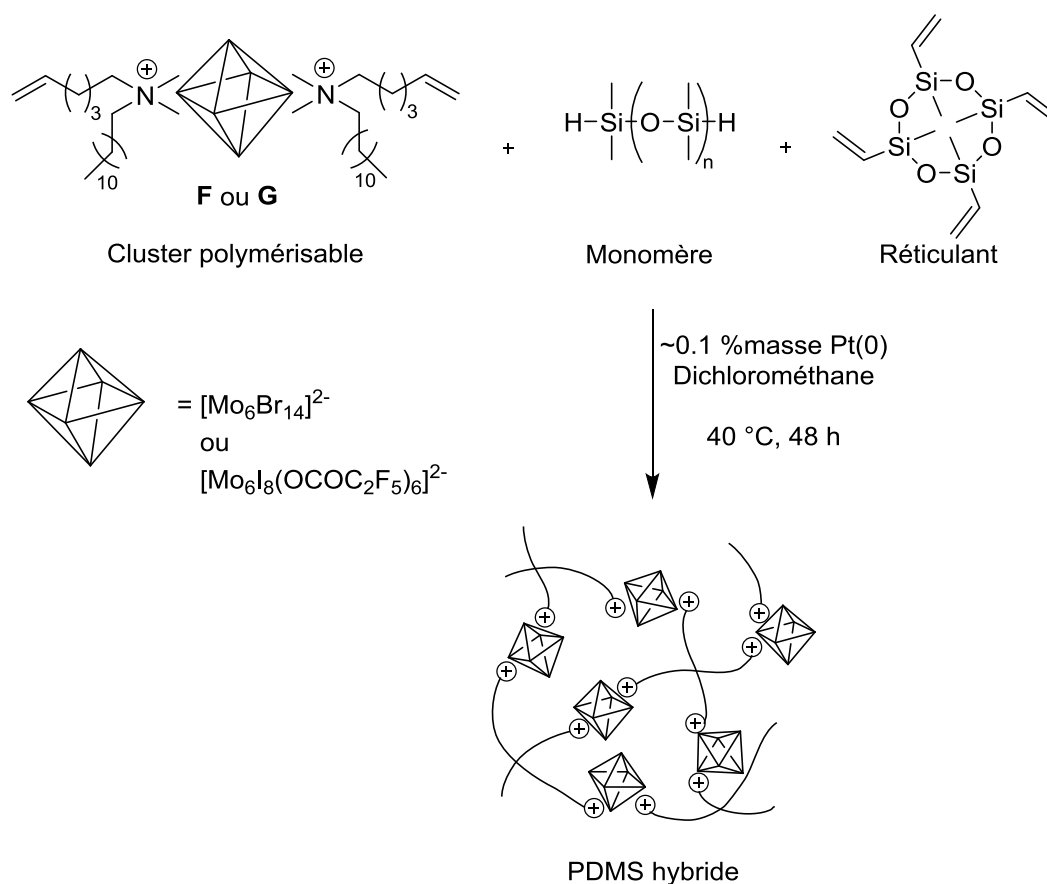


Figure 2.19 – Schéma réactionnel du cluster polymérisable à terminaisons vinyles (chaîne courte de 6 carbones) (**F** ou **G**) avec le PDMS à terminaisons hydrides.

Le copolymère obtenu est caoutchouteux et son homogénéité n'est pas optimale. Celui-ci est lavé 3 fois avec du dichlorométhane et la solution devient jaune. Ceci indique la présence de cluster n'ayant pas réagi, ce qui a été confirmé par RMN- ^1H (cf. **Figure 2.20a**) et RMN- ^{19}F pour le motif $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ (cf. **Figure 2.20b**). De plus, cette solution luminesce dans le rouge sous irradiation UV ($\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$). Cela signifie que probablement le cluster est seulement emprisonné dans la matrice.

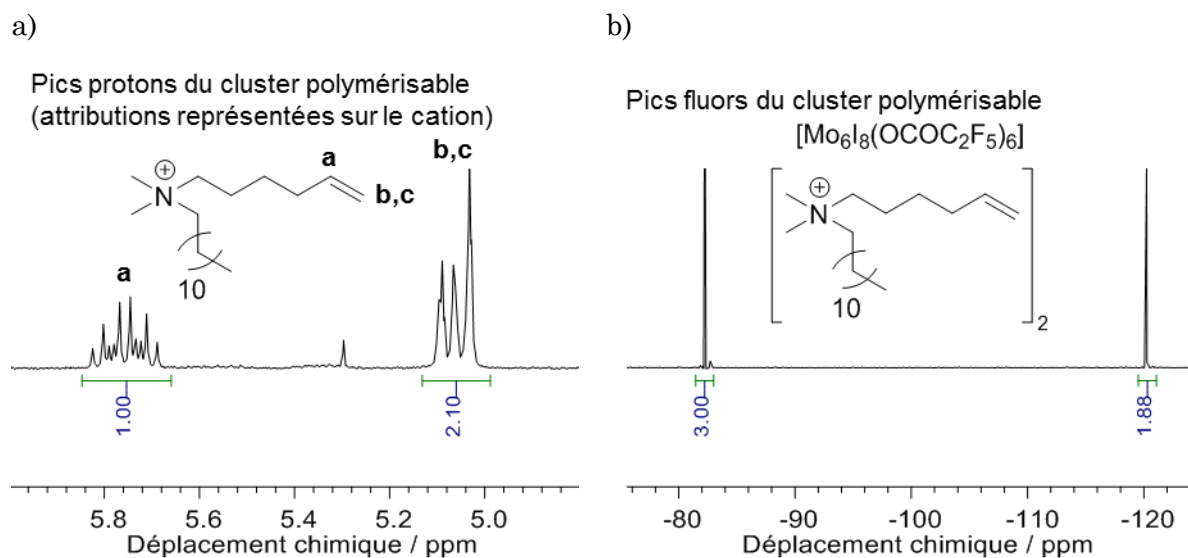
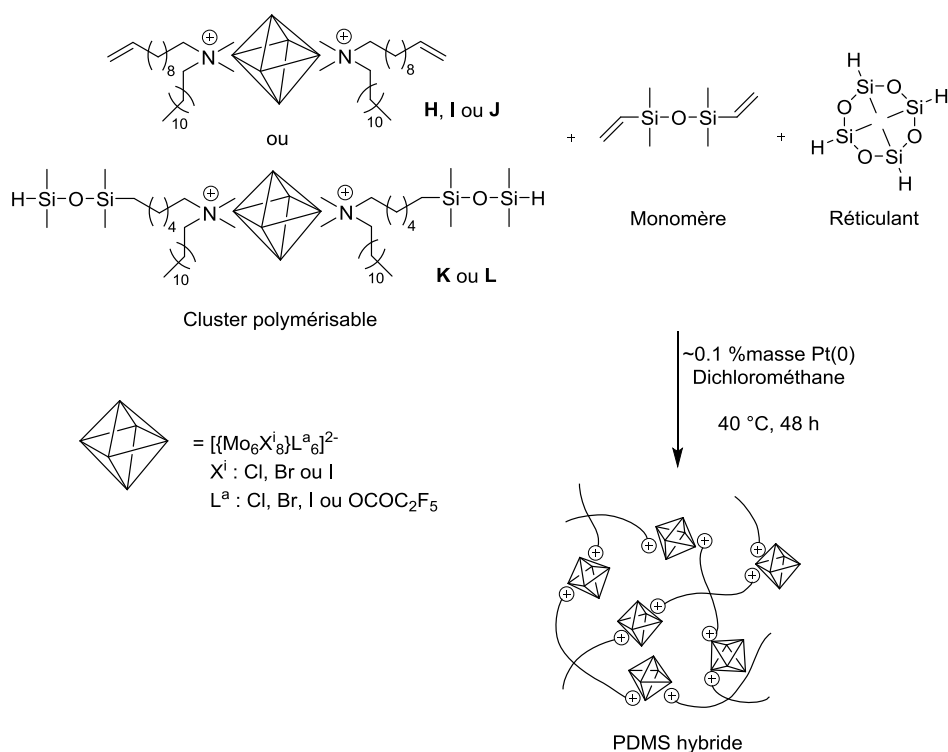


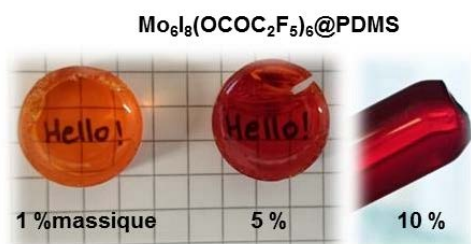
Figure 2.20 – Spectre RMN dans $CDCl_3$ de la solution de lavage : a) 1H ; b) ^{19}F .

Nous avons essayé par la suite de faire réagir les clusters polymérisables aux terminaisons silanes (**K** et **L**) et vinyles (chaîne longue à 11 carbones) (**H**, **I** et **J**) avec des monomères de PDMS aux fonctions vinyliques toujours suivant une réaction d'hydrosilylation catalysée avec environ 0.1 % en masse de catalyseur de Pt(0). Cette fois-ci, un réticulant à quatre terminaisons silanes a été utilisé pour réticuler le copolymère hybride. Un volume minimal de dichlorométhane a été ajouté afin de solubiliser le cluster avec le polymère. Le mélange réactionnel est chauffé à 40 °C. Le schéma de cette réaction est représenté en **figure 2.21**.

a)



b)



c)

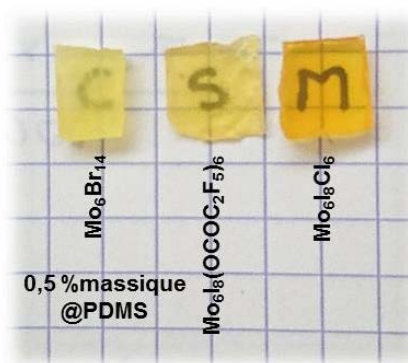


Figure 2.21 – a) Schéma réactionnel du cluster polymérisable à terminaisons silanes (**K** ou **L**) et vinyliques (chaîne longue de 11 carbones) (**H**, **I** ou **J**) avec des monomères de PDMS aux fonctions vinyliques ; Photographies des copolymères hybrides cluster@PDMS à base du cluster polymérisable aux : b) fonctions silanes et c) fonctions vinyliques.

Avec ces deux clusters polymérisables, nous avons réussi à obtenir des copolymères hybrides cluster@PDMS transparents et homogènes (cf. **Figures 2.21b-c**). Un taux de dopage en cluster allant jusqu'à 20 % en masse a été atteint avec le cluster polymérisable **H**, au-delà de ce dopage le copolymère perd sa rigidité et devient très élastique voire collant. En effet, à partir des mesures calorimétriques différentielles à balayage (DSC), nous remarquons que la T_g passe de $-16\text{ }^\circ\text{C}$ (pour 0,5 % en masse de $[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^{2-}$) à $-65\text{ }^\circ\text{C}$ (pour 20 % en masse du même cluster). Avec le cluster polymérisable aux fonctions

silanes (**K**), 10 % en masse en cluster est la valeur limite car au-delà il y a ségrégation de phase. Le **tableau 2.3** reporte les valeurs de T_g déterminées par DSC ainsi que les températures de décomposition (T_d) par ATG des différents copolymères. On peut remarquer que les valeurs de T_g sont plus grandes pour les composites à base des clusters polymérisables aux terminaisons silanes (**K** et **L**) comparé aux composites à base de clusters aux fonctions vinyles (longue chaîne) (**H**, **I** et **J**). La chaîne portant le groupement fonctionnel étant plus courte, le polymère est plus rigide, ce qui se traduit par une augmentation de la T_g .

Tableau 2.3 – Valeurs de T_g et T_d des différents composites hybrides cluster@PDMS relevés par DSC et ATG, respectivement.

<i>Composite hybride cluster@PDMS</i>	<i>%massique en cluster</i>	T_g (°C)	T_d (°C)
PDMS (référence)	0	-9	570
$(7)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]@PDMS$	0,5	-16	575
	20	-65	560
$(7)_2[Mo_6I_8Cl_6]@PDMS$	0,5	-24	575
$(7)_2[Mo_6Br_{14}]@PDMS$	0,5	-16	575
$(9)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]@PDMS$	1	-4	580
	5	-16	572
	10	-14	572
$(9)_2[Mo_6Br_{14}]@PDMS$	1	-12	575

Après le résultat obtenu avec le cluster polymérisable aux fonctions vinyles (chaîne longue de 11 carbones) (**H**, **I** et **J**), nous nous sommes penchés sur la cause de la non-réactivité du cluster polymérisable aux fonctions vinyles à la chaîne courte de 6 carbones (**F** et **G**). En effet, ils ne se différencient structuralement que par la longueur de la chaîne portant la fonction vinyle, qui joue un rôle sur la lipophilie du cluster polymérisable. Ceci suggère que, la chaîne courte à 6 carbones diminue la miscibilité du cluster polymérisable avec le polymère, rendant ainsi la réaction d'hydrosilylation plus difficile.

Afin de mettre en œuvre ces composites hybrides cluster@PDMS dans des dispositifs optiques, ceux-ci doivent être stables notamment en terme de propriétés d'émission. Un bon moyen d'observer si l'intégration dans un polymère a entraînée des modifications des propriétés de l'émetteur inorganique, est de mesurer son rendement quantique de luminescence. En effet, les propriétés de luminescence des composés à clusters étant principalement liée au motif à cluster dianionique, leur intégration dans un

polymère ne devrait pas modifier de manière importantes les propriétés d'émission si l'on néglige les effets de matrice (absorption de la lumière incidente, perméabilité gazeuse). Nous avons ensuite mesuré les rendements quantiques absolus des différents copolymères cluster@PDMS réalisés à partir des clusters polymérisables aux fonctions silanes (**K** et **J**) et aux fonctions vinyles (**H**, **I** et **J**). Le **tableau 2.4** regroupe les valeurs de Φ_L relevées sous air et sous une atmosphère de N_2 à $\lambda_{exc.} = 365$ nm.

Tableau 2.4 – Rendement quantique absolu des composites hybrides cluster@PDMS ($\lambda_{exc.} = 365$ nm).

<i>Composite hybride cluster@PDMS</i>	<i>%massique en cluster</i>	Φ_L	
		<i>Sous air</i>	<i>Sous N_2</i>
$(7)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]@PDMS$	0,5	0.03	0.88
	20	0.01	0.77
$(7)_2[Mo_6I_8Cl_6]@PDMS$	0,5	0.04	0.33
$(7)_2[Mo_6Br_{14}]@PDMS$	0,5	0.05	0.18
$(9)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]@PDMS$	1	-	0.10
	5	-	0.20
	10	-	0.50
$(9)_2[Mo_6Br_{14}]@PDMS$	1	-	0.12

Nous observons que pour la série réalisée avec les clusters polymérisables aux terminaisons vinyles, la valeur de Φ_L diminue plus on augmente le dopage en cluster. Cependant, les valeurs corrélerent avec ceux des sels ternaires inorganiques de clusters de base en solution désaérée : $\Phi_L = 0.40$ pour le $K_2[Mo_6I_8Cl_6]$ et 0.17 pour le $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ (mesuré). Toutefois, le Φ_L du composite $(7)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]@PDMS$ est très supérieur comparé au composé à cluster de base $Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ dont le Φ_L est de 0.58 en solution désaérée (mesuré).

Concernant la série réalisée avec les clusters polymérisables aux terminaisons silanes, les valeurs de Φ_L sont inférieures à ce qui était attendu. En effet, même si une augmentation du rendement quantique a été observée en augmentant le taux de dopage en cluster, celui-ci ne dépasse pas les 0.50 pour le $(9)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]@PDMS$. Le composite $(9)_2[Mo_6Br_{14}]@PDMS$, quant à lui, présente un Φ_L correct de 0.12 . Si nous comparons ses valeurs avec la série précédente (cations polymérisables à terminaisons vinyles **H**, **I** et **J**), il y a une très grande différence. Vu que les conditions expérimentales sont les mêmes, cette tendance aurait-elle un lien avec la nature du cluster polymérisable ?

Pour le savoir, nous avons mesuré les rendements quantiques en solution d'acétonitrile désaérée pour les deux clusters $(\mathbf{9})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ et $(\mathbf{9})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ au bout de 24 heures. À $j = 0$, un Φ_L de 0.86 a été mesuré pour le $(\mathbf{9})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ et un Φ_L de 0.16 a été relevé pour le $(\mathbf{9})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$. Au bout d'un jour, le Φ_L du $(\mathbf{9})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ chute à 0.10 tandis que celui du $(\mathbf{9})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ reste stable ($\Phi_L = 0.15$). Le proton silane ayant un caractère acide, il peut protoner les ligands apicaux $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCO}^-$ du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$, moins stables que les halogénures, induisant une dégradation du motif à cluster qui conduit à la perte de ses propriétés de luminescence (cf. **Figure 2.22**). Ceci suggère que le motif $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ est plus stable comparé au $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ vis-à-vis du cation à terminaison silane. De plus, un rendement quantique du même ordre de grandeur a été mesurée pour le composite $(\mathbf{9})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]@\text{PDMS}$ ($\Phi_L = 0.15$).

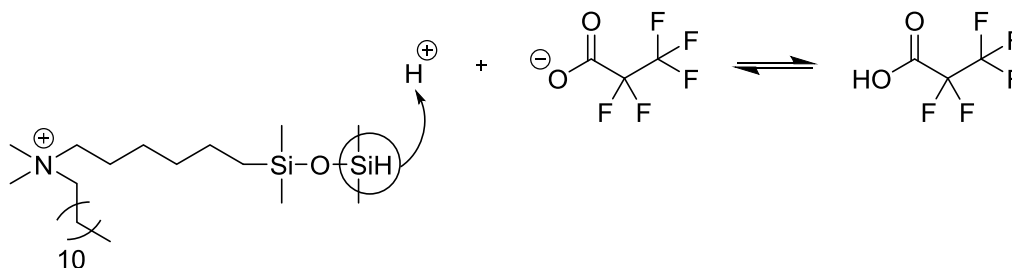


Figure 2.22 – Protonation des ligands apicaux $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCO}^-$ du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ par le proton acide du cation à terminaison silane.

Après ces premiers résultats, nous avons décidé d'utiliser exclusivement les clusters polymérisables aux fonctions vinyloxy terminales sur la longue chaîne de 11 carbones (**H**, **I** et **J**) pour réaliser les composites hybride cluster@PDMS par hydrosilylation selon l'approche ionique. Ce choix est gouverné principalement par la stabilité des précurseurs dans les conditions de copolymérisation, et par les excellentes valeurs de rendement quantique absolu relevées pour de faibles taux de dopage.

De ce fait, nous avons enregistré les spectres d'émission normalisés des différents composites hybrides $(\mathbf{7})_2[\text{M}_6\text{L}_{14}]@\text{PDMS}$ représentés en **figure 2.23**, et mesuré leur durée de vie d'émission dont les valeurs moyennes ont été regroupées dans le **tableau 2.5**. On observe sur les spectres d'émission que tous les composites émettent dans le rouge. Toutefois, le composite à base de $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ présente une bande d'émission décalée vers l'infrarouge.

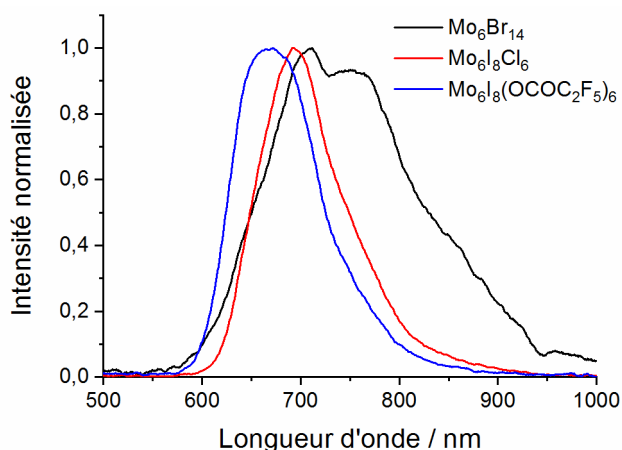


Figure 2.23 – Spectres d'émission normalisés de films de composites hybrides $(7)_2[\text{M}_6\text{L}_{14}]@\text{PDMS}$ à 0,5 % en masse en cluster ($\lambda_{\text{exc.}} = 320\text{-}400\text{ nm}$).

Tableau 2.5 – Durées de vie moyennes d'émission de films de composites hybrides $(7)_2[\text{M}_6\text{L}_{14}]@\text{PDMS}$ à 0,5 % en masse en cluster ($\lambda_{\text{exc.}} = 375\text{ nm}$).

<i>Cluster</i>	τ_L (μs)	
	<i>Sous air</i>	<i>Sous vide</i>
$\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$	2.76	246
$\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Cl}_6$	7.04	32.9
$\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$	22.6	97.1

On peut constater d'après les valeurs de τ_L relevées sous air et sous vide que la luminescence du cluster est « *quenched* » par l'oxygène présent dans l'air. Cette tendance est aussi observée sur les valeurs de Φ_L mesurées sous air et sous atmosphère de N_2 (cf. **Tableau 2.4**). Nous avons donc enregistré les spectres d'émission de l'oxygène singulet formé par transfert d'énergie suite à l'irradiation du cluster dans les différents films $(7)_2[\text{M}_6\text{L}_{14}]@\text{PDMS}$ à 0,5 % en masse en cluster (cf. **Figure 2.24**). Ces résultats témoignent d'une part, de la grande perméabilité du PDMS à l'air et, d'autre part, que certains motifs à cluster sont moins affectés par la présence ou non de l'oxygène tel le $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$.

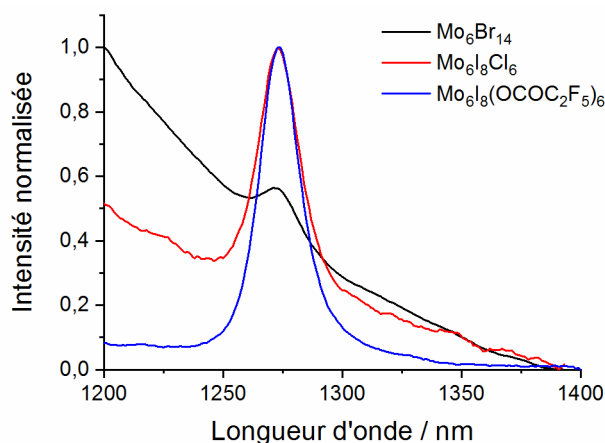


Figure 2.24 – Spectres d'émission de l'oxygène singulet issus des films de composites hybrides $(Cat=)_2[M_6L_{14}]@PDMS$ à 0,5 % en masse en cluster ($\lambda_{exc.} = 375$ nm).

2.2. Voie supramoléculaire

L'approche supramoléculaire consiste à utiliser des interactions faibles de type Van der Waals pour assembler les composés à clusters avec des molécules ou matériaux comportant des chaînes polyéthylène glycol (PEO pour poly(éthylénoxyde)) ou des éthers couronnes. Cette approche développée récemment au laboratoire permet l'intégration de tous les sels alcalins de composés à clusters dans de multiples matériaux hybrides (cristaux liquides ou polymères) ^{113–117,127,128}. Ainsi, pour obtenir du PMMA ou PDMS hybride par cette stratégie, il est nécessaire de fonctionnaliser les polymères par des chaînes PEO. Cependant, il faudra contrôler la quantité de PEO introduite par copolymérisation car celui-ci a les propriétés d'un liquide visqueux qui risquent d'altérer les propriétés mécaniques du matériau final ¹²⁹.

Les composés à clusters peuvent être introduit à deux moments, soit :

- avant la copolymérisation en réalisant d'abord un mélange homogène de précurseur PEO/clusters dans un solvant approprié;
- après la copolymérisation en plongeant la matrice polymère-PEO dans une solution de clusters ou en faisant un mélange polymère-PEO/clusters si le copolymère est soluble.

À noter que l'incorporation des composés à clusters avant la copolymérisation limite la quantité de ceux-ci car elle dépend de la concentration de PEO voulue dans le matériau final, tandis que leur intégration après la copolymérisation ne permet pas de contrôler parfaitement le taux de dopage en clusters du copolymère. Pour notre part, nous avons

opté pour la seconde méthode d'incorporation qui permet de conserver les propriétés d'émission du sel de cluster utilisé.

2.2.1. Présentation du précurseur PDMS-PEO

En vue d'incorporer les composés à clusters après la copolymérisation, il faut commencer par préparer la matrice polymère-PEO. Pour cela, il faut choisir quel précurseur PEO va être utilisé pour copolymériser avec les monomères voulus, dans notre cas, des monomères de PDMS avec des terminaisons vinyles. L'idée est donc de synthétiser un précurseur contenant une chaîne PEO courte avec des terminaisons silanes. La faible longueur de la chaîne PEO confère au précurseur une bonne miscibilité avec les monomères du PDMS, tandis que les terminaisons silanes réagissent avec ceux-ci. De ce fait, nous sommes partis du tri(éthylène oxyde)divinyle éther pour synthétiser le précurseur que nous avons nommé par convention PEO Bis Silane représenté en **figure 2.25**.

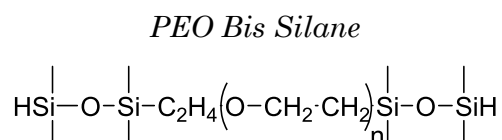


Figure 2.25 – Structure du PEO Bis Silane ($n = 4$).

2.2.2. Préparation du composite cluster@PDMS-PEO

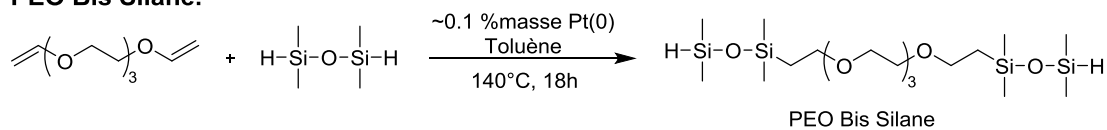
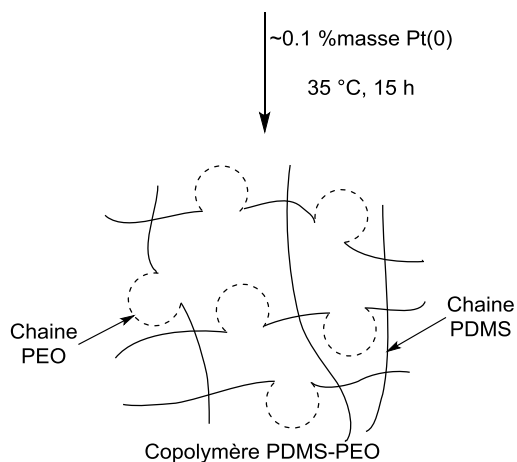
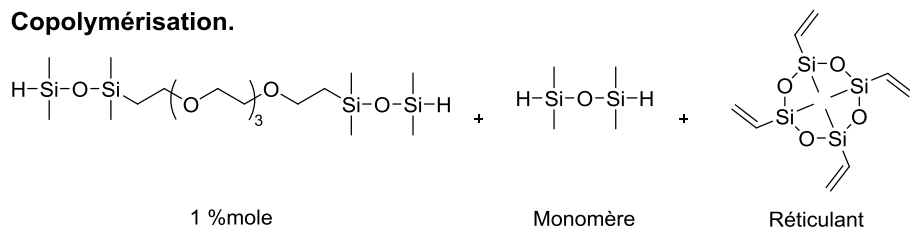
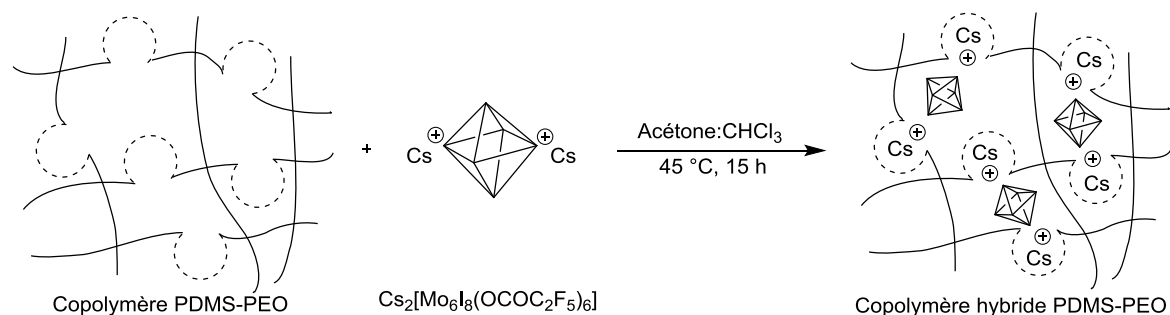
Maintenant, nous allons nous pencher sur la réalisation du composite hybride cluster@PDMS-PEO/ par la voie supramoléculaire en mettant en œuvre la réaction d'hydrosilylation. Pour cela, il faut d'abord commencer par préparer la matrice PDMS-PEO. Plusieurs tests ont été réalisés en faisant varier le pourcentage molaire du précurseur PEO Bis Silane de 1 à 25 %. Une matrice solide est obtenue pour de faibles pourcentages (jusqu'à 5 %). Au-delà, le PDMS-PEO obtenu est liquide. Notons qu'au-dessus de 1 %, le temps de réactions devient très long (plusieurs semaines pour observer une polymérisation complète).

Le précurseur PEO Bis Silane réagit avec les monomères du PDMS aux fonctions silanes à un pourcentage molaire de 1 % et 55 % en masse d'un réticulant à quatre terminaisons vinyles, le tout catalysé avec environ 0.1 % en masse de Pt(0). Dans ce cas, la synthèse ne nécessite pas la présence de solvant car le précurseur est bien miscible avec le monomère du PDMS. Le milieu réactionnel est chauffé à 35 °C pendant une nuit. Le copolymère PDMS-PEO obtenu est transparent et rigide (cf. **Figure 2.26b**). Celui-ci est

plongé par la suite dans une solution saturée de $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ pendant une nuit en chauffant à 45 °C. Cette solution est réalisée à partir d'un mélange de solvant : du chloroforme pour faire gonfler le copolymère ¹²⁵ et de l'acétone pour solubiliser le composé à cluster. La matrice va absorber le composé à cluster pour obtenir à la sortie un matériau homogène et transparent qui demeure toutefois assez fragile. En effet, la matrice se craquèle une fois bien sèche (cf. **Figure 2.26c**). Les étapes de préparation du composite hybride $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]@\text{PDMS-PEO}$ sont représentées sur le schéma en **figure 2.26a**.

Connaissant la quantité de départ de clusters introduite dans la solution saturée, la masse de la pastille de copolymère PDMS-PEO et la quantité restante dans la solution après évaporation du solvant, nous avons estimé que notre composite contenait environ 10 % en masse de $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$. Le **tableau 2.6** reporte les valeurs de T_g et T_d déterminées par DSC et ATG, respectivement, pour la matrice PDMS-PEO avant et après intégration du cluster. L'incorporation du sel de cluster inorganique a un effet rigidifiant sur la matrice hôte engendré par l'interaction des cations alcalins avec les chaînes PEO. La température de décomposition de la matrice PDMS-PEO, elle, est très légèrement inférieure à celle du PDMS seul (570 °C, cf. **Tableau 2.3**). Toutefois, elle demeure dans la même gamme de températures une fois le cluster intégré que les composites hybrides cluster@PDMS (cf. **Tableau 2.3**).

a)

PEO Bis Silane.

Copolymérisation.

Complexation des Cs^+ .


b)



c)



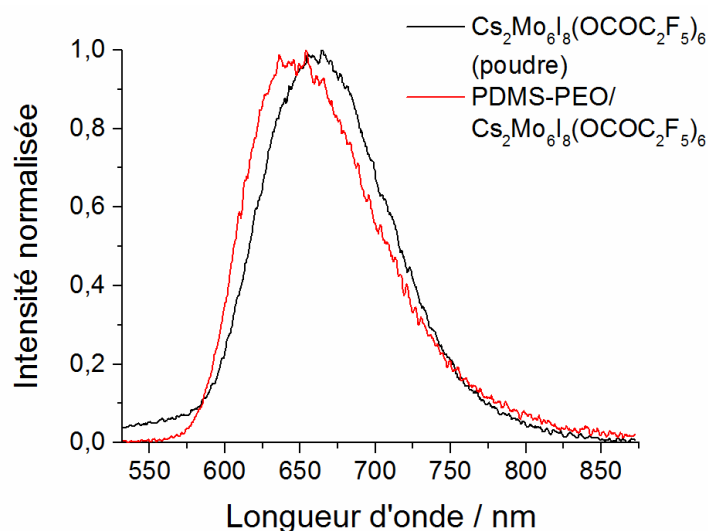
Figure 2.26 – a) Etapes de synthèse du composite hybride $Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]@PDMS-PEO$ par la voie supramoléculaire ; b) Photographie du copolymère PDMS-PEO ; c) Photographie du copolymère hybride $Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]@PDMS-PEO$.

Tableau 2.6 – Valeurs de T_g et T_d pour la matrice PDMS-PEO avant et après intégration du $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ relevés par DSC et ATG, respectivement.

<i>Composite hybride cluster@PDMS-PEO</i>	<i>%massique en cluster</i>	T_g (°C)	T_d (°C)
PDMS-PEO (référence)	0	2	560
$\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ @PDMS-PEO	10	19	575

Nous avons essayé de montrer la présence des interactions supramoléculaires entre les césiums du composé à cluster $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ et les chaînes PEO de la matrice PDMS-PEO par RMN- ^{133}Cs du solide, comme réalisé dans les travaux de [M. Robin *et al.*](#)¹¹⁷. Malheureusement, malgré des temps d'accumulations de plusieurs jours, nous n'avons pas réussi à obtenir un rapport signal/bruit nous permettant de distinguer la signature du césium ce qui pourrait être attribué au caractère dynamique des interactions mises en jeu.

Par la suite, nous avons enregistré le spectre d'émission normalisé du composite $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ @PDMS-PEO qui présente la bande caractéristique du $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ à $\lambda_{\text{max}} = 646 \text{ nm}$ (cf. **Figure 2.27**). Ce maximum est décalé vers le bleu de 16 nm par rapport au composé à cluster en poudre ($\lambda_{\text{max}} = 662 \text{ nm}$) probablement sous l'effet de la complexation par les chaînes PEO. Par ailleurs, nous avons mesuré un rendement quantique absolu d'émission sous atmosphère de N_2 de 0.471 *versus* 0.58 pour le composé à cluster seul en solution désaérée. Dans notre cas de figure, l'approche supramoléculaire est estimée assez « conservatrice » des propriétés d'émission du cluster de départ.

**Figure 2.27** – Spectre d'émission normalisé du composite hybride $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ @PDMS-PEO ($\lambda_{\text{exc.}} = 488 \text{ nm}$).

2.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes et réactions implémentées en vue de préparer des nanocomposites hybrides luminescents à base des motifs $[\text{Mo}_6\text{L}_{14}]^{2-}$ dans le PMMA et le PDMS. L'approche ionique et l'approche supramoléculaire ont été mises en œuvre. Concernant la voie ionique, de nouveaux cations organiques fonctionnels ont été synthétisés dans le but de former de nouveaux clusters polymérisables réactifs avec les différents précurseurs. Parmi les clusters confectionnés pour réagir avec le PDMS, seul le cluster polymérisable aux fonctions vinyloxy terminales d'une longue chaîne de onze carbones a montré de très bons résultats. En effet, un rendement quantique de 0.88 a été mesuré pour ce composite à base du motif $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ et ce à un dopage de 0.5 % en masse en émetteur inorganique, ce qui n'a jamais été observé pour un matériau hybride. La voie supramoléculaire a également révélé de bons résultats malgré des rendements quantiques absolus d'émission inférieurs à ceux attendus. En effet, une valeur de 0.47 seulement a été déterminée pour le composite hybride $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]@\text{PDMS-PEO}$ (10 % en masse en cluster). De manière générale, nous avons trouvé le moyen d'intégrer les motifs à cluster dans le PDMS tout en conservant leurs propriétés d'émission. Sur cette base, nous allons présenter dans les chapitres suivants comment nous avons valorisé ces nanocomposites hybrides à base de PMMA et de PDMS.

Chapitre 3. Concentrateurs solaires luminescents commutables à base de nanocomposites hybrides

Parmi toutes les sources d'énergie renouvelables, le soleil est considéré comme la source la plus adaptée pour répondre à la demande mondiale en croissance constante. Ainsi, le domaine du photovoltaïque est en pleine expansion car il pourrait répondre à tous les besoins. Son essor est principalement dû aux politiques fiscales avantageuses des pays occidentaux qui ont entraîné une forte demande publique et, par conséquent, une baisse des coûts de production des cellules solaires. Cependant, de nouveaux défis sont à relever pour répondre à la demande, toujours croissante, en énergie. Dans les pays ensoleillés, les parcs photovoltaïques produisent déjà suffisamment d'énergie pour des villes entières, cependant ils doivent faire face à des problèmes non-négligeables tels que la maintenance, la distribution et le stockage de l'énergie produite. En outre, les zones très urbanisées telles les centres villes de mégapoles croissent verticalement. Les toits des gratte-ciel, où les panneaux solaires sont généralement installés, ne fourniront bientôt plus suffisamment d'espace pour accueillir le nombre de modules photovoltaïques requis pour assurer la neutralité énergétique du bâtiment, comme préconisé aujourd'hui par l'Union Européenne ¹³⁰. Par conséquent, l'intégration de nouveaux systèmes photovoltaïques innovants dans les constructions neuves ou dans les bâtiments anciens revêt une importance particulière pour assurer notre indépendance énergétique et atteindre l'objectif « bâtiments à zéro énergie ». Une stratégie possible permettant d'atteindre cet objectif consisterait à remplacer les fenêtres à vitrage passif par des systèmes photovoltaïques mettant en œuvre des concentrateurs solaires luminescents -ou *Luminescent Solar Concentrators* (LSCs) en anglais- efficaces ^{131,132}. Ainsi, les façades de bâtiments seraient transformées en unités de production d'énergie ^{131,133}. De plus, ces vitrages dont la transparence pourrait être contrôlée, permettraient de gérer l'énergie solaire, réguler la température et l'éclairage intérieur ce qui améliorerait la qualité de vie des utilisateurs.

Dans ce chapitre, nous présenterons des LSCs conçus à partir d'un matériau organique constitué de cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère (*Polymer Dispersed Liquid Crystal*, PDLC), dans lequel nous avons intégré des motifs à cluster $[M_6L_{14}]^2$. Nous expliquerons en premier lieu le fonctionnement du LSC notamment en terme de guidage optique, puis nous définirons les différents composants qui le constituent et leur mode de préparation. Nous exposerons par la suite comment nous avons élaboré ces nouveaux systèmes en mettant en avant le potentiel des clusters octaédriques dans ce type de technologie.

3.1. Principe des Concentrateurs Solaires Luminescents (LSCs)

Le concentrateur solaire luminescent peut être défini comme une cavité qui piège la lumière incidente jusqu'à ce que, par jeu de réflexions internes totales, les photons atteignent les extrémités de la cavité (cf. **Figure 3.1**). Cette dernière est généralement constituée d'une matrice dont l'indice de réfraction est élevé (comme le PMMA par exemple) dopée par un luminophore. Celui-ci absorbe les photons incidents puis les réémet de manière isotrope à des longueurs d'onde plus grandes. Ces photons sont transmis par réflexion interne sur les faces du LSC jusqu'au bord du matériau où les cellules photovoltaïques sont placées pour les collecter et les convertir en énergie. Cette technologie basée sur l'intégration de luminophores dans un matériau à faible coût et à guidage d'ondes a été mise au point pour la première fois dans les années 1970 ^{134,135}. Le LSC idéal doit contenir des luminophores très émissifs, stables sous irradiation, et présentant un déplacement de Stokes des plus grands possibles afin d'éviter les pertes liées aux phénomènes de réabsorption. Ce dernier point est essentiel. En effet, **C. J. Traverse *et al.*** ont indiqué –sans préciser la zone spectrale– que seul un décalage de Stokes supérieur à 100 nm permettrait de confectionner des LSCs d'une surface supérieure à 1 m² ¹³⁶. Comme nous l'avons présenté dans le **chapitre I**, les clusters octaédriques luminescents de métaux de transition de motif $[M_6L_{14}]^{2-}$ peuvent répondre à ces besoins. En effet, ces luminophores inorganiques phosphorescents possèdent des rendements quantiques très élevés et un très grand déplacement de Stokes adapté aux technologies LSC. De plus, ils présentent une excellente photo-stabilité comparée aux molécules organiques sujettes au photoblanchiment. Nous avons également montré dans les **chapitres I et II** que ces luminophores peuvent parfaitement être intégrés dans des matrices pour tirer profit de leur émission. Ainsi, en se basant sur le principe des LSCs, leurs photons une fois émis doivent être efficacement guidés jusqu'aux bords du dispositif de manière à ce que le plus grand nombre possible de photons atteignent les cellules photovoltaïques.

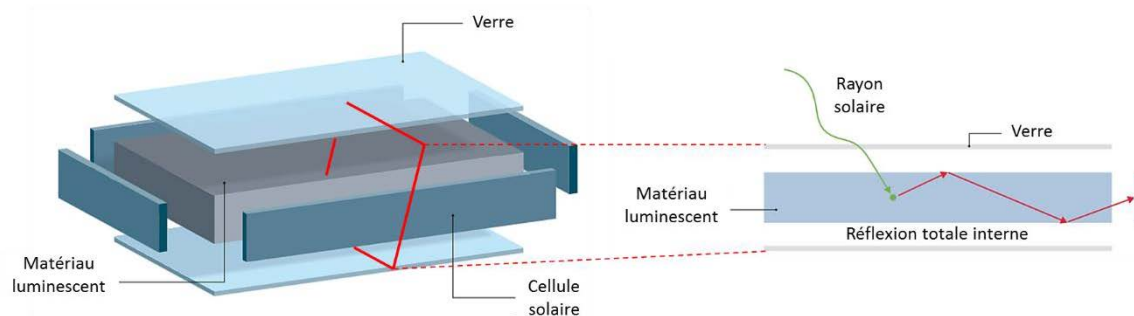


Figure 3.1 – Schéma du fonctionnement d'un LSC.

Y. Zhao et R. R. Lunt réalisèrent avec succès des LSCs à base des nanoclusters à motif $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ dispersés dans un mélange poly(éthyle méthacrylate) et poly(butyle méthacrylate-co-méthyle méthacrylate) ¹³⁷. Cet exemple, comme la grande majorité des LSCs présentés dans la littérature est statique ^{131,132,138-141}. Intégrer des LSC dans des dispositifs dont les propriétés de guidage peuvent être modulées par un stimulus externe comme un champ électrique permettrait de contrôler la quantité de photons guidés vers les bordures du dispositif. C'est dans cette optique que des films fins contenant des cristaux liquides (CLs) ont récemment été associés avec des LSCs ¹⁴². En outre, l'émission anisotrope de luminophores organiques dans des polymères mésomorphes alignés a également été utilisée pour développer des LSC dynamiques ^{143,144}. Récemment, J. Murray *et al.* conçurent des fenêtres commutables auto-alimentées dans lesquelles le piégeage de la lumière est contrôlé électriquement à l'aide d'une matrice PDLC (*Polymer Dispersed Liquid Crystal* en anglais) ¹⁴⁵. Les matériaux PDLCs sont des systèmes organiques biphasiques dans lesquels une phase CL ségrège en gouttelettes dans une matrice polymère ¹⁴⁶. Dans une gouttelette, les molécules CLs, souvent de type nématique (notion que nous allons définir plus loin), sont orientées globalement dans la même direction appelée axe directeur. Le contrôle de cette orientation à l'échelle du matériau peut être réalisé par application d'un champ électrique. À tension nulle (état OFF), ces axes directeurs sont orientés de manière aléatoire d'une gouttelette à l'autre, provoquant une modulation importante de l'indice de réfraction au sein du matériau. Ceci entraîne une diffusion importante de la lumière et donc une perte de transparence (cf. **Figure 3.2a**) ¹⁴⁷. En appliquant une tension (état ON), les axes directeurs des CLs des gouttelettes sont uniformément alignés dans la direction du champ appliqué (cf. **Figure 3.2b**). La modulation d'indice de réfraction est alors beaucoup plus faible et le matériau devient transparent. L'une des principales applications des PDLCs sont les vitrages dits « intelligents » utilisés dans le cadre de la protection de la vie privée et le contrôle de la température ¹⁴⁸⁻¹⁵¹. Dans ce travail nous avons voulu déterminer dans quelles mesures les clusters pourraient être intégrés à des PDLCs et comment l'application d'un champ électrique sur le matériau influencerait, d'une part, les capacités des clusters à émettre et, d'autre part, le guidage optique dans la couche hybride dans le but de réaliser des LSCs dynamiques.

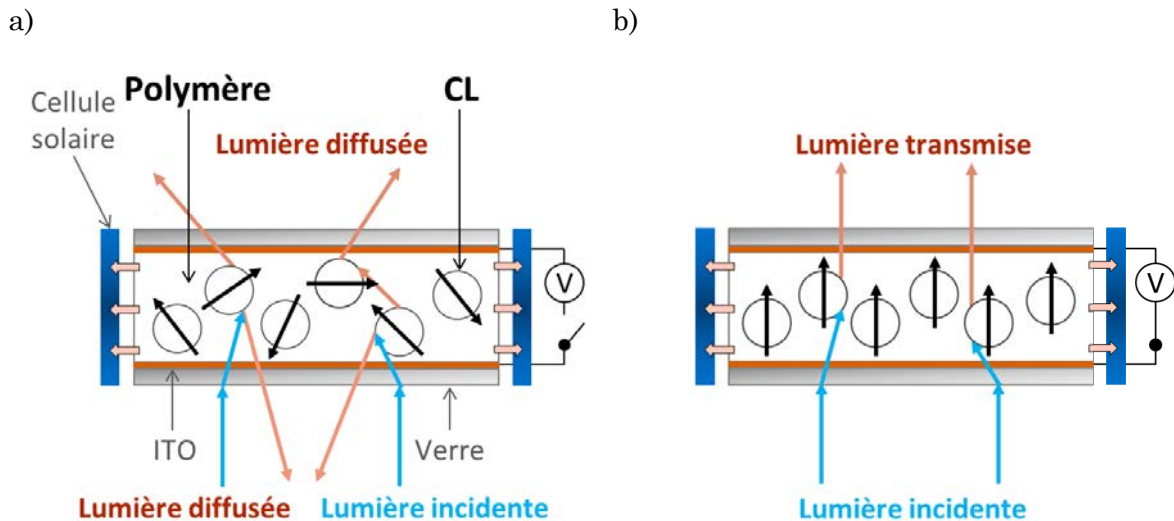


Figure 3.2 – Schéma du fonctionnement d'un PDLC : a) sans champ électrique ; b) avec champ électrique.

3.2. Nouveaux PDLCs hybrides luminescents

Dans cette partie, nous présenterons les différents matériaux PDLCs luminescents à base de clusters métalliques octaédriques que nous avons conçus puis nous exposerons les résultats obtenus avec les dispositifs réalisés en terme d'émission, commutation et transparence, guidage et stabilité avec et sans tension.

3.2.1. Préparation du matériau PDLC luminescent

Comme énoncé précédemment, un matériau PDLC est constitué de deux phases organiques : une phase cristal liquide et une phase polymère. Lorsqu'aucune de ces phases n'est ultra majoritaire, et, avec un traitement thermique approprié, la phase cristal liquide peut ségréger en gouttelettes à l'intérieur du polymère. Ainsi, outre le fait que l'intégration d'émetteurs inorganiques dans le matériau hôte doit être réalisée de manière homogène, elle peut être envisagée selon trois modes : une intégration dans la phase polymère, dans la phase CL ou dans les deux phases. Dans les deux premiers cas, il faudra veiller à ce que les interactions entre le luminophore inorganique et la phase organique ciblée soient optimales. Par conséquent, les émetteurs devront être fonctionnalisés de manière adéquate. En nous basant sur les résultats du laboratoire, nous avons opté pour la stratégie électrostatique de fonctionnalisation des composés à clusters. Cette approche a déjà fait ses preuves en terme d'homogénéité du matériau final, tout en permettant un bon contrôle du taux de dopage en clusters et une bonne stabilité. Comme présenté dans la **figure 3.3**, elle consiste à remplacer les cations alcalins des sels de clusters inorganiques

par des cations organiques fonctionnels. Par conséquent, ces derniers seront conçus pour copolymériser avec les monomères organiques ciblés ^{72,30}, ou pour conférer un caractère nématogène (relatif aux cristaux liquides nématiques) aux clustomésogènes ¹⁵². Nous tenons à souligner l'importance de ce dernier point qui permettra d'éviter d'éventuelles ségrégations au sein de la phase CL ¹⁵³⁻¹⁵⁵.

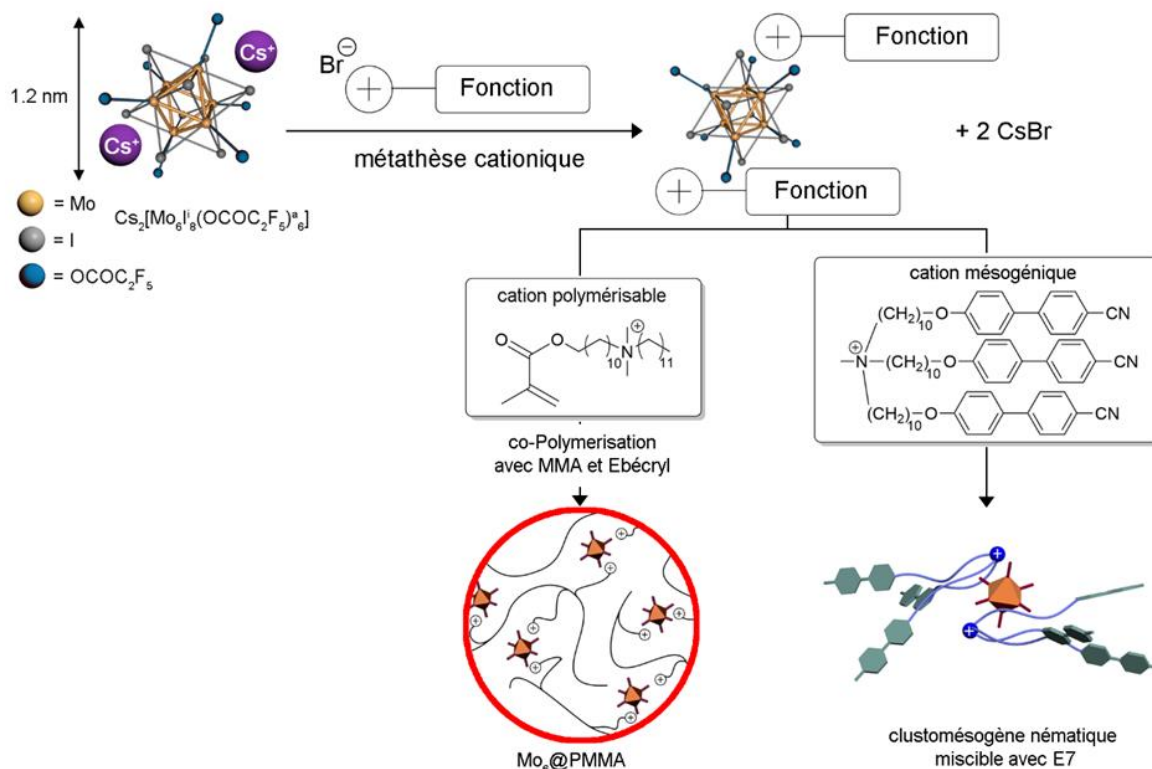


Figure 3.3 – Représentation schématique de la réaction de métathèse conduisant à l'échange des cations alcalins du composé à cluster $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ par des cations organiques fonctionnels.

3.2.1.a Rappels sur les cristaux liquides – clustomésogènes

L'état cristal liquide (ou mésophase), noté CL, est un état intermédiaire de la matière, situé entre l'état solide et l'état liquide. Les molécules ou assemblages moléculaires aux propriétés CL (appelés par extension des cristaux liquides) adoptent, dans certaines conditions, un ordre orientationnel compris entre celui du solide cristallin et celui des liquides isotropes (absence totale d'ordre compte tenu du mouvement brownien des molécules). Ainsi, les CLs possèdent à la fois les propriétés d'anisotropie des phases solides et les propriétés de fluidité des phases liquides.

Deux grandes familles de cristaux liquides peuvent être distinguées :

- Les composés thermotropes possèdent des propriétés d'auto-organisation qui seront fonction de leur température.

- Les composés lyotropes vont montrer des capacités à s'auto-organiser en fonction de leur concentration dans un solvant.

Quelle que soit la nature des cristaux liquides, il existe différents types de phases définies en fonction de la nature de l'agencement des molécules entre elles : les phases nématiques, smectiques, cholestériques, ... (cf. **Figure 3.4**).

- Les phases nématiques possèdent un ordre orientationnel seulement. Dans le cas le plus simple, les molécules s'alignent parallèlement entre elles selon un vecteur, appelé directeur et noté n .
- Les phases smectiques possèdent à la fois un ordre orientationnel et positionnel formant ainsi des plans moléculaires droits ou obliques.
- Les phases cholestériques dont les molécules s'organisent en couches moléculaires (ou plans) orientées dont le directeur tourne d'un angle α constant autour d'un axe d'hélicité noté h . Ainsi, une hélice supramoléculaire est formée, gauche ou droite, selon l'énantiomère majoritaire présent dans l'échantillon.

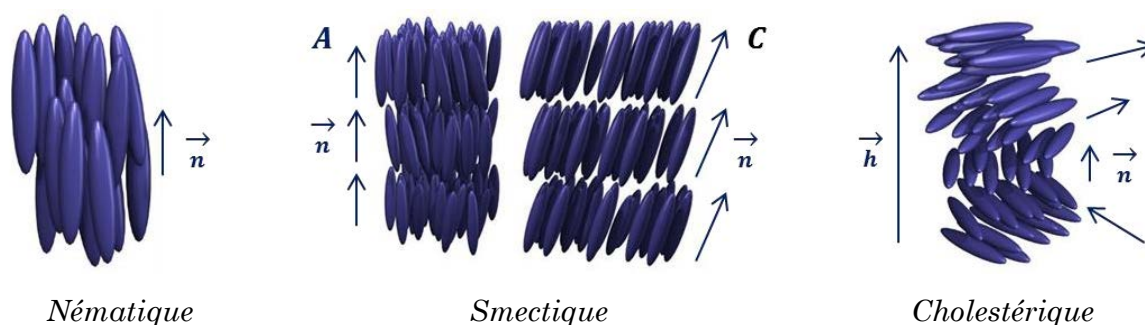


Figure 3.4 – Représentation schématique de l'agencement des molécules dans les phases mésomorphes nématique, smectique A et C, et cholestérique.

Le terme « clustomésogènes », où le préfixe « clusto- » fait référence aux clusters métalliques et où le suffixe « -mésogène » révèle un caractère mésomorphe, fut défini en 2010 par analogie avec le terme « métallomésogène » qui désigne des composés mésomorphes contenant des ions métalliques, principalement des complexes de coordination ^{113,152}. Dans les cas des clusters octaédriques de molybdène, les clustomésogènes combinent à la fois les propriétés d'émission spécifiques aux clusters métalliques avec les propriétés d'anisotropie des CLs. Ces matériaux hybrides peuvent être obtenus en suivant les trois approches développées au laboratoire afin d'associer au cœur métallique des ligands organiques pro-mésogéniques :

- L'approche covalente qui repose sur le caractère iono-covalent prononcé de la liaison M-L^a qui permet l'échange de ligands apicaux par des ligands organiques mésogéniques sans modifier le cœur {M₆L₈}^{m+} ^{113,152,156-160}.

- L'approche ionique basée sur une stratégie décrite pour la première fois par **C. F. J. Faul et M. Antonietti** en 2003 ¹⁶¹, comme étant un auto-assemblage ionique, développée également pour les entités inorganiques polyioniques telles que les polyoxométalates ^{162,163}. Dans notre cas, les entités anisotropes sont constituées d'un motif à cluster métallique polyionique associé à des cations organiques pro-mésogéniques ^{113,154,155,164,165}.
- L'approche supramoléculaire qui est la voie la plus directe pour former des clustomésogènes, à partir d'un mélange stœchiométrique en solution du sel ternaire de clusters inorganiques et d'entités pro-mésogéniques. Ici, il s'agit d'éthers couronnes sur lesquelles sont greffées des fonctions mésogéniques ^{113-116,127,128}. Les interactions supramoléculaires entre l'éther couronne et les contre cations alcalins des composés à clusters, ainsi que les interactions électrostatiques entre les complexes formés et les unités anioniques permettent d'intégrer les clusters anioniques dans tous types de phases CLs.

À noter qu'au-delà de la nature des ligands organiques, les propriétés mésomorphes vont également dépendre de leur arrangement autour du cœur métallique.

Dans le cadre de ce travail, il était nécessaire de privilégier des clustomésogènes très émissifs et les plus fluides possible afin qu'ils puissent répondre de manière optimale à l'application d'un faible stimulus électrique. Parmi la bibliothèque de composés disponibles au laboratoire, notre choix s'est arrêté sur les clustomésogènes nématiques élaborés par voie ionique selon les travaux de **M. Prévôt *et al.*** ¹⁵⁵. Ceux-ci sont basés sur le motif à cluster $[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^{2-}$, associé à des ammoniums pro-mésogéniques cyano-biphényliques qu'on notera Kat^+ (cf. **Figure 3.5**). Bien qu'elles soient nématiques, ces supermolécules hybrides sont très visqueuses et ne s'orientent pas facilement à l'aide d'un champ électrique. Il sera donc nécessaire de les mélanger à des CL commerciaux nématiques pour accroître leur fluidité.

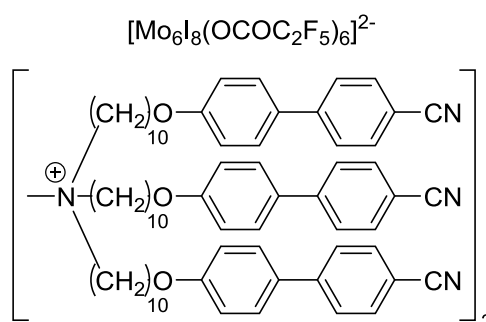
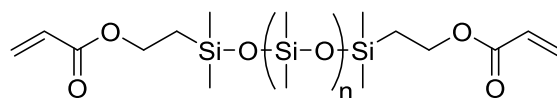


Figure 3.5 – Représentation du clustomésogène $(Kat^+)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^{2-}$.

3.2.1.b Composition du PDLC

Le PDLC luminescent que nous avons élaboré est un mélange contenant 40 % en masse de phase CL et 60 % en masse de polymère dont la composition est donnée ci-dessous :

- La phase CL : Nous avons choisi d'utiliser le mélange E7 qui est un mélange eutectique commerciale (51 %masse de 4-cyano-4'-*n*-pentyl-biphényle, 25 %masse de 4-cyano-4'-*n*-heptyl-biphényle, 16 %masse de 4-cyano-4'-*n*-oxyoctyl-biphényle et 8 %masse de 4-cyano-4''-*n*-pentyl-*p*-terphényle). Ce mélange a des propriétés CLs nématiques thermotropes à température ambiante et une température de clarification (transition entre les phases nématique et isotrope) située aux alentours de 61 °C ($T_{N \rightarrow I} \approx 61$ °C). Des travaux menés au laboratoire ont montré qu'un dopage de ce mélange avec 5 % en masse de clustomésogènes n'affectait pas de manière significative ses capacités à réagir à un champ électrique ¹⁵⁵.
- La phase polymère :
 - Un monomère de polymère : Du méthacrylate de méthyle (MMA) fraîchement distillé a été utilisé comme précurseur du PMMA. Ce dernier à un indice de réfraction élevé ($n = 1,48$) adapté pour réaliser des guides d'ondes, ce qui est une condition nécessaire pour faire des LSCs. De plus, sa transparence dans le visible et sa stabilité thermique est un avantage pour ce type d'applications.
 - Un initiateur radicalaire : Dans le but de faire polymériser le MMA, nous allons utiliser la 2-hydroxy-2-méthylpropiophenone (HMPP ou DAROCUR 1173) comme photoinitiateur. L'intérêt ici d'utiliser ce type d'amorceur au lieu d'un initiateur radicalaire thermique est de s'assurer de faire la polymérisation dans le support du PDLC sans irrégularités dues à la formation de bulles de N₂.
 - Une résine durcissable : En se basant sur les travaux de *K.-J. Yang et al.* et *F. Masson et al.*, nous avons ajouté dans la composition du PDLC une résine durcissable sous UV à base d'un PDMS Bis Acrylate (cf. **Figure 3.6**) ^{166,167}. Cette résine, commercialisée sous le nom d'Ebecryl® 350, est transparente dans l'UV et le visible et joue également le rôle de réticulant.



$$M_w = 1500 \text{ g.mol}^{-1} (n = 15)$$

Figure 3.6 – Structure du PDMS Bis Acrylate (Ebecryl® 350).

Enfin, concernant l'introduction du cluster inorganique dans le PDLC, le clustomésogène $(\text{Kat})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ a été solubilisé dans l'E7 à 5 % en masse (solution dans le dichlorométhane qui a été évaporée par la suite) dans le cas où les CLs seraient luminescents. Par analogie, le cluster polymérisable à base du motif $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ associé aux cations ammoniums à terminaison MMA a été copolymérisé avec le MMA à 20 % en masse dans le cas où le polymère serait luminescent (cf. **Figure 2.15**). Le **tableau 3.1** regroupe les proportions de chaque composant pour les PDLCs élaborés.

Tableau 3.1 – Composition des PDLCs luminescents (%masse).

<i>PDLC</i>	<i>Phase CL (40 %masse)</i>		<i>Phase polymérique (60 %masse)</i>			
	<i>E7</i>	<i>Clustomésogène</i>	<i>MMA</i>	<i>Cluster polymérisable</i>	<i>Ebecryl® 350</i>	<i>HMPP</i>
Référence	100	0	90	0	9	1
Cas 1	100	0	70	20	9	1
Cas 2	95	5	70	20	9	1
Cas 3	95	5	90	0	9	1

3.2.1.c Procédure expérimentale

Les mélanges PDLCs (40 %masse de CLs et 60 %masse de polymère) ont été chauffées à 60 °C pour obtenir des mélanges homogènes. Ceux-ci sont ensuite injectés par capillarité dans des cellules spéciales (commercialisées par la société AWATT®) déposées sur une plaque chauffante à 60 °C. À noter que les tubes capillaires en verre utilisés pour injecter les mélanges PDLCs dans les cellules sont chauffés au préalable dans un four à 80 °C. Les cellules spéciales PDLCs mises en œuvre sont constituées de deux plaques de verre espacées de 5 µm, recouvertes chacune d'une couche d'ITO conductrice (cf. **Figure 3.7**). Immédiatement après le remplissage, les cellules sont traitées sous irradiation UV à $\lambda_{exc.} = 365 \text{ nm}$ (4 W) pendant 1 heure pour engendrer la copolymérisation. Ainsi, des cellules PDLCs homogènes et opaques, à luminescence rouge (sous UV) caractéristique du $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ ont été obtenues. Pour induire la séparation des phases polymère-CLs, les cellules sont sujettes à un traitement thermique spécifique. Tout d'abords, un chauffage jusqu'à 80 °C a été réalisé suivi d'un refroidissement à 20 °C/minutes jusqu'à 61 °C ($T_{N \rightarrow I}$ de l'E7). Après un palier de 5 minutes à cette température, les cellules sont refroidies jusqu'à température ambiante à différentes vitesses : de 61 °C à 56 °C à 0,1 °C/min, de 56 °C à 52,5 °C à 0,05 °C/min, de 52,5 °C à 50 °C à 0,1 °C/min, de 50 °C à 40 °C à 0,5 °C/min et de 40 °C à 20 °C à 1 °C/min. La procédure de chauffage et de refroidissement a été effectuée 2 ou 3 fois en fonction de la bonne séparation de phase induite. Cette séparation a ensuite été contrôlée par microscopie optique à lumière blanche polarisée et sous irradiation UV, comme illustré en **figure 3.8**. On peut observer des gouttelettes de CLs de 10 à 25 µm de diamètre qui ségrégent dans le polymère. On souligne que malgré l'utilisation du même protocole de séparation de phase polymère-CLs, les gouttelettes de CL de la cellule 3 sont plus petites et plus polydispersées comparée aux trois autres cas.

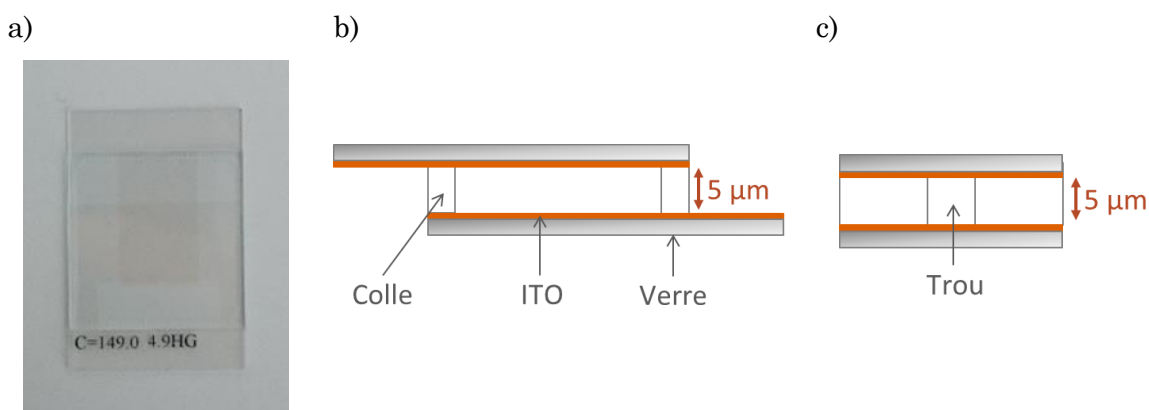


Figure 3.7 – a) Photographie d'une cellule AWATT® ; b-c) Représentation schématique d'une cellule AWATT® vue en tranche : b) en longueur et c) en largeur.

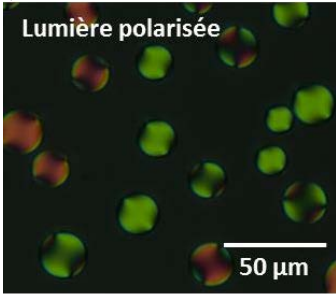
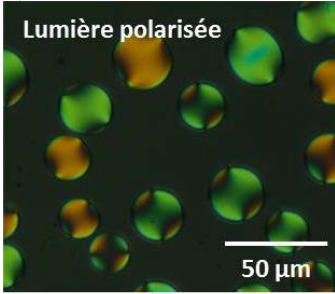
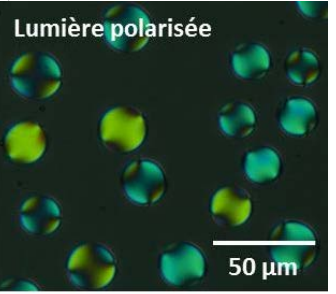
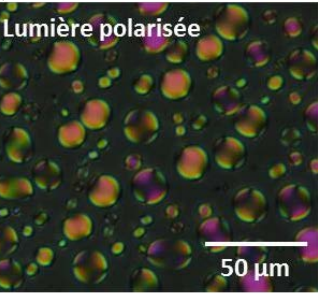
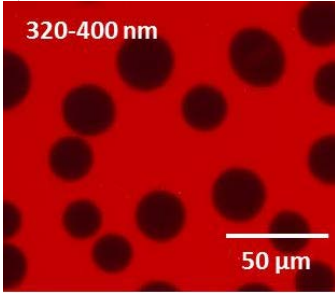
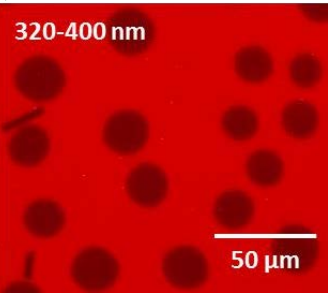
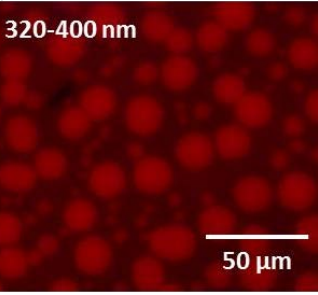
PDLC :		Référence	Cas 1	Cas 2	Cas 3
Phase polymère	Luminescente		X	X	
	Non-luminescente	X			X
Phase CL	Luminescente			X	X
	Non-luminescente	X	X		
		a)	b)	c)	d)
					
			e)	f)	g)
					

Figure 3.8 – Représentation schématique des différentes cellules PDLCs réalisées ; a-d) Micrographies sous lumière blanche polarisée de : a) référence, b) cas 1, c) cas 2 et d) cas 3 ; e-g) Micrographies sous irradiation UV ($\lambda_{exc.} = 380-420 \text{ nm}$) de : e) cas 1, f) cas 2 et g) cas 3. La barre d'échelle est de $50 \mu\text{m}$.

3.2.2. Propriétés des PDLCS luminescents

Après la réalisation des différents PDLCS luminescents, nous allons discuter maintenant des caractéristiques de ces systèmes en terme de propriétés d'émission, de commutation et transparence, de guidage optique sans oublier la stabilité du dispositif avec et sans application d'une tension extérieure.

3.2.2.a Propriétés d'émission

D'après les micrographies sous irradiation UV ($\lambda_{exc.} = 380-420$ nm) des cellules PDLCS (cas 1, 2 et 3), nous remarquons que, pour la cellule 1, il n'y a pas d'espèce émissive dans la phase CL, ce qui indique que le processus de séparation de phases est optimal concernant le polymère. Pour la cellule 2, une différence est observée sur l'intensité d'émission rouge entre le polymère et les gouttelettes de CL. Ceci est principalement due à la différence du taux de dopage en cluster choisi *a priori* pour les deux phases (20 %masse pour le polymère *vs* 5 %masse pour les CLs). Pour la cellule 3, une émission non-négligeable provient également de la phase polymère, ce qui indique qu'une partie du mélange CL dopé est miscible dans celui-ci. Cette miscibilité de molécules CLs dans un polymère est bien connue ¹⁶⁸ et est prise en compte lors du traitement thermique permettant la ségrégation polymère/CL. Elle implique une variation de la concentration des composants dans les différentes phases, ce qui entraîne une variation de la température de transition $T_{N \rightarrow I}$. Néanmoins, les gouttelettes de CL émettent beaucoup plus que le polymère environnant, ce qui confirme la présence majoritaire du composé à cluster $(Kat)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ dans la phase CL.

Les propriétés d'émission de ces PDLCS luminescents ont été étudiés plus précisément. Des mesures de déclins de luminescence et de rendement quantique (absolu) ont été effectuées sur les différentes cellules, à tension nulle et avec une tension minimale pour chaque cas afin d'orienter les CLs selon le champ électrique, ainsi que sur les mélanges avant intégration. Des cellules ont également été ouvertes pour observer l'influence de l'air sur l'émission des différentes matrices hybrides. Le **tableau 3.2** rassemble les données relevées, très instructives sur le comportement du luminophore suivant les différentes conditions environnementales, notamment avec ou sans tension appliquée. À titre de comparaison, les propriétés d'émission du composé à cluster $Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ sont également indiquées.

Tableau 3.2 – Durée de vie d'émission ($\lambda_{exc.} = 375$ nm, taux statistique de la composante entre parenthèses) et rendement quantique absolu ($\lambda_{exc.} = 365$ nm) du motif à cluster $[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^{2-}$ dans les différents mélanges avant et après intégration dans le dispositif PDLC, avec et sans application d'une tension électrique. Les valeurs minimales des tensions appliquées pour orienter les CLs, notés V_D , dans les différents cas sont mentionnées.

Composé	V_D (V. μm^{-1})	τ_L (μs)		Φ_L	
		Sans tension	Avec tension	Sous air	Sous N_2
$Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$	-	269	-	0.02	0.49
$Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6@PMMA$	-	135	-	0.02	0.27
$Kat_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$	-	29 (69 %) 13 (31 %)	-	0.20	0.70
E7- $Kat_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ (5 %masse)	-	3.1 (7 %) 0.84 (93 %)	-	0.02	0.09
Cas 1	0.8	188	189	-	-
Cas 1 (cellule ouverte)	-	47 (42 %) 18 (58 %)	-	0.08	0.40
Cas 2	0.9	184	186	-	-
Cas 3	1.2	185 (47 %) 90 (53 %)	108 (28 %) 45 (72 %)	-	-

On rappelle que les clusters métalliques octaédriques sont des composés phosphorescents dont l'état triplet excité réagit efficacement avec le dioxygène triplet environnant 3O_2 ($^3\Sigma_g^-$) pour générer du dioxygène singulet 1O_2 ($^1\Delta_g$) émissif dans l'infrarouge ⁴⁴. De ce fait, la durée de vie de l'état triplet du $Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ passe de 269 μs dans une solution d'acétone désaérée à 2 μs pour une solution aérée ¹¹⁷. La même tendance est observée pour les valeurs de Φ_L . La durée de vie d'émission du composé à cluster nématogène $Kat_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ se décompose en deux composantes conformément aux résultats reportés par *M. Prévôt et al.* ¹⁵⁵. Les auteurs mirent en évidence qu'une partie de la lumière d'excitation est absorbée par les groupements cyanobiphényles du cation mésogénique (Kat^+), qui est ensuite réémise et transférée au cluster métallique. Une décroissance importante des durées de vie ainsi que du Φ_L du composé à cluster $Kat_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ est également observée lorsque celui-ci est dispersé dans du E7. Ceci s'explique non seulement par une absorption massive du signal d'excitation par les composants d'E7, mais également par des interactions entre le $Kat_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ avec son hôte et/ou avec l'oxygène qui y est dissout. Ainsi, une fois ce clustomésogène intégré dans les cellules PDLCs, la durée de vie de son état excité augmente considérablement pour atteindre des valeurs du même ordre de grandeur que lorsque les clusters sont dans un environnement sans oxygène ($\tau_L > 100$ μs). Ce phénomène est encore plus marqué pour les cellules 1 et 2 pour lesquelles les profils de déclin d'émission sont assimilables à des déclin mono-exponentiels avec une durée de vie associée d'environ 185 μs (cf. **Figures 3.9a** et **3.9b**). L'ouverture de la cellule 1 entraîne l'apparition d'une deuxième composante dans le déclin d'émission du cluster (cf. **Figure**

3.9a). Fortuitement, on peut remarquer que la valeur du Φ_L pour cette même cellule ouverte est d'environ 0.08 sous air et augmente jusqu'à 0.40 sous une atmosphère saturée en N_2 . Cette dernière valeur est proche de celle qui a été mesurée pour le $Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ dans une solution d'acétone désaérée, tout en étant supérieure à celle mesurée pour le $Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6@PMMA$ sous N_2 . Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la perméabilité à l'air de la matrice PDLC par rapport à une matrice de PMMA seul. L'exploration de la région infrarouge entre 1200 et 1400 nm de la cellule 1 ouverte à $\lambda_{exc.} = 375$ nm a révélé l'apparition d'une bande d'émission à $\lambda_{max} = 1270$ nm caractéristique de l'émission du dioxygène singulet 1O_2 ($^1\Delta_g$) (cf. **Figure 3.10**). Par conséquent, les déclin d'émission mesurés pour les trois cellules PDLCs indiquent que les clusters se trouvent dans un environnement dépourvu d'oxygène, ce qui permet d'exploiter pleinement leurs capacités d'émission. Toutefois, il est important de mentionner que le comportement bi-exponentiel du déclin de luminescence pour la cellule 3 laisse à supposer que l'émission de la phase CL dopée est très faible comparé à celle du polymère dopé (cf. **Tableau 3.2**). Ceci corrobore ce qui a déjà été observé concernant l'absorption de la lumière d'excitation principalement par la phase CL. Par ailleurs, les variations observées pour les valeurs de durée de vie de la cellule 3, calculées sans et lors de l'application d'une tension, indiquent une légère influence du champ électrique sur les propriétés d'émission du cluster. Cependant, comme nous le verrons lors des études de fatigue, ce phénomène est réversible démontrant l'excellente stabilité de ce luminophore inorganique vis-à-vis de la présence d'un champ électrique extérieur.

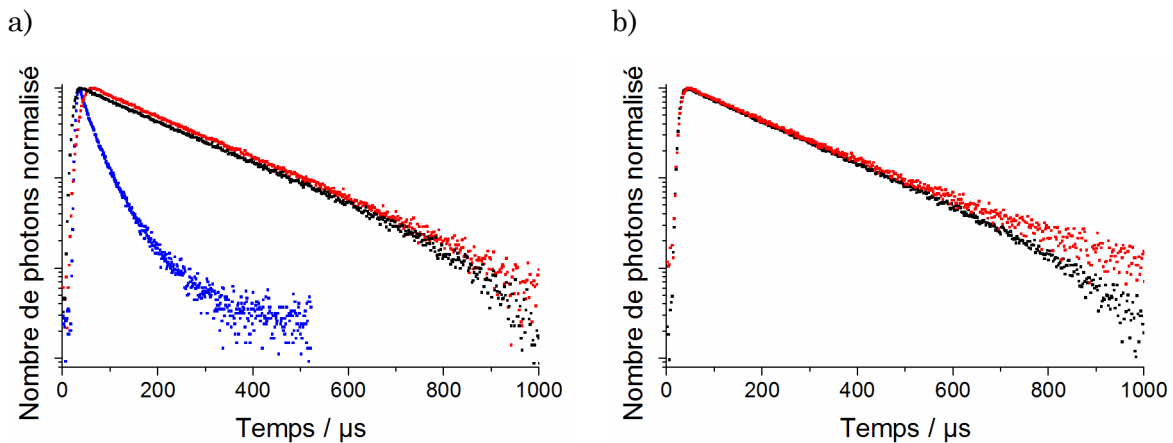


Figure 3.9 – Profils de décroissance de la durée de vie d'émission à l'état OFF (en noir), à l'état ON (en rouge) et cellule ouverte (en bleu) : a) cas 1 et b) cas 2.

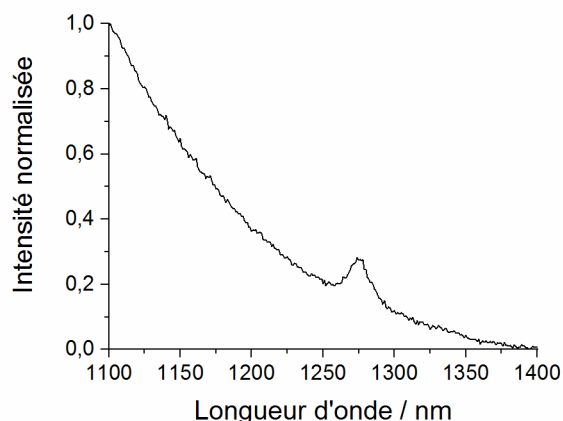


Figure 3.10 – Spectre d'émission normalisé de l'oxygène singulet issu de la cellule PDLC 1 ouverte ($\lambda_{\text{exc.}} = 375 \text{ nm}$).

3.2.2.b Propriétés de commutation/transparence

Dans la technologie PDLC, l'orientation des molécules CLs dans les gouttelettes est contrôlée par l'application d'une tension extérieure qui entraîne une modification de la transparence du matériau. Sans tension (état OFF), les molécules CL sont orientées de manière aléatoire d'une goutte à l'autre, induisant la diffusion de la lumière. L'application d'une tension basse (état ON) permet d'orienter les molécules CLs dans la direction du champ électrique et augmenter ainsi la transparence du dispositif. Dans notre cas, nous avons appliqué une onde carrée d'1 kHz sur le système. Les tensions de contrôle (V_D), c'est-à-dire la tension minimale requise pour observer l'alignement des molécules CLs suivant le champ électrique, ont été déterminées (cf. **Tableau 3.2**). Une photographie de la cellule 2 sous irradiation UV ($\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$) aux états OFF et ON est représentée en **figure 3.11**. Elle montre le passage du PDLC de l'opacité à la transparence en appliquant une tension électrique.



Figure 3.11 – Photographies de la cellule 2 sous irradiation UV ($\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$) aux états OFF et ON.

Bien que le dispositif soit capable d'une variation continue entre états transparent et opaque, il est important d'évaluer l'influence des clusters et du polymère sur les propriétés de commutation natives de l'E7. Comme attendu, la valeur de tension minimale la plus basse relevée est pour la phase CL ne contenant que du E7. Toutefois, nous avons observé que la valeur de V_D est plus faible lorsque les phases polymère et CL sont dopées par des clusters (cas 2) comparativement au cas 3 où ceux-ci étaient intégrés uniquement dans la phase CL. Ce phénomène peut provenir d'un équilibre entre les formes « clustomésogène » et « polymérisable » du cluster. En effet, il n'est pas exclu que des échanges cationiques se produisent au sein du PDLC, c'est-à-dire que la charge dianionique du cluster soit compensée à la fois par un cation polymérisable et un cation mésogénique, en particulier à la surface des gouttelettes de CL. La valeur de V_D la plus élevée relevée correspond au cas 3 dont les gouttelettes ont la plus petite taille, ce qui implique une force motrice plus importante pour aligner les molécules de CL en raison d'une surface d'interface CL/polymère plus importante.

Des mesures d'absorption en transmission ont été réalisées à l'état OFF et ON pour toutes les cellules PDLCs. Ces mesures ont montré que la transmission est légèrement influencée par le taux de dopage en cluster. La transmission de la cellule de référence, non-dopée, montre une coupure autour de 350 nm due à la présence de la couche d'ITO et du verre (cf. **Figure 3.12a**), tandis qu'un épaulement supplémentaire dû aux bandes d'absorption du cluster est observé entre 350 et 500 nm pour les cellules dopées (cf. **Figures 3.12b-d**). Le meilleur résultat de contraste est obtenu lorsque seule la phase polymère est dopée. En effet, les courbes de transmittance en fonction de la tension appliquée représentées en **figure 3.12e** montrent que la transparence des différentes cellules peut être modulée en appliquant un champ électrique. Plus celui-ci augmente, plus les matrices PDLCs deviennent transparentes. Pour le cas 1, la transmittance passe de 58 % à tension nulle jusqu'à une valeur constante de 84 % à partir de 20 V. Par ailleurs, on peut observer une tendance similaire pour le cas de référence et le cas 1 dans lesquels la phase CL ne contient que du E7. Le comportement du cas 2 et 3 est assez identique mais diffère des cellules précédentes car la phase CL contient également des clustomésogènes. A noter que pour ces derniers cas, la variation de transmittance en fonction de la tension appliquée est moins notable comparativement au cas de référence et au cas 1.

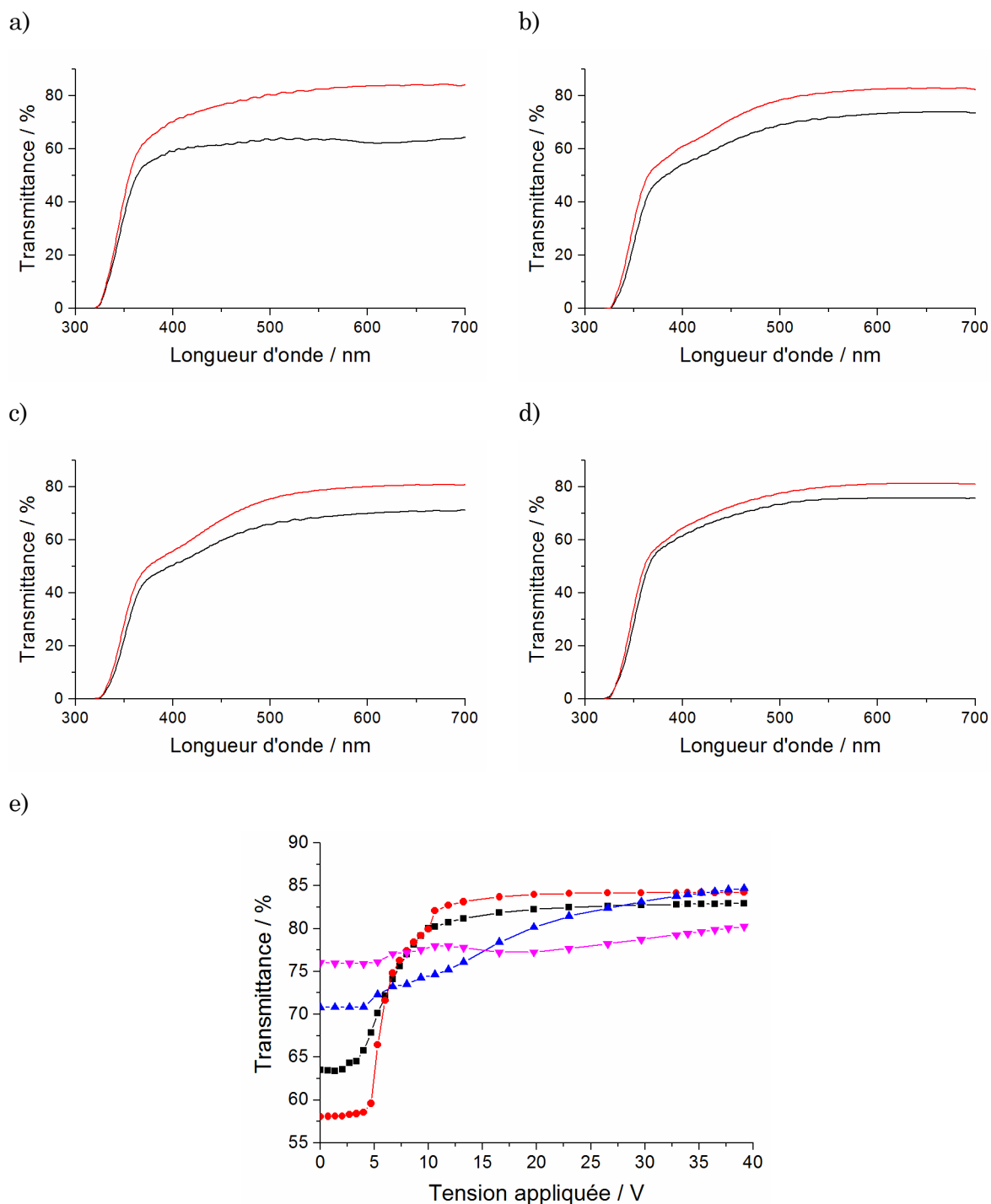


Figure 3.12 – a-d) Spectres de transmittance des cellules PDLCs à l'état OFF (en noir) et à l'état ON (en rouge) : a) référence, b) cas 1, c) cas 2 et d) cas 3 ; e) Courbes de transmittance en fonction de la tension appliquée (relevée à 600 nm) des cellules PDLCs : référence (en noir), cas 1 (en rouge), cas 2 (en bleu) et cas 3 (en rose).

3.2.2.c Propriétés de guidage optique

Afin d'évaluer les propriétés de guidage de nos systèmes PDLCs, nos collaborateurs (institut FOTON) ont mis en place un banc de mesure qui permet d'irradier

perpendiculairement le centre des cellules (excitation laser à 448 nm) et de collecter le spectre d'émission sur la tranche de celles-ci (cf. **Figure 3.13**). Ainsi, en passant de l'état OFF à l'état ON, on enregistrera le spectre d'émission du signal guidé dont l'intensité sera plus ou moins influencée par l'application d'un champ électrique selon les différents cas.

Les spectres d'émission enregistrés aux états OFF et ON sont caractéristiques de l'émission des clusters avec une différence d'intensité réversible de 7 %, 16 % et 10 % pour le cas 1, 2 et 3, respectivement (cf. **Figures 3.13a-c**). De manière surprenante, l'intensité d'émission est toujours plus importante à l'état OFF, c'est-à-dire lorsque la lumière incidente est diffusée par la matrice PDLC. Le guidage optique peut donc être modulé grâce à la tension appliquée sur le dispositif PDLC. Le meilleur résultat de modulation est obtenu pour la cellule 2.

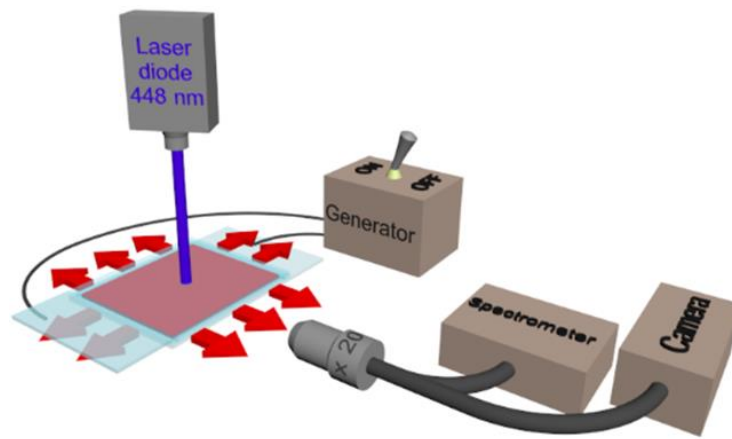


Figure 3.13 – Représentation schématique du dispositif mis en place pour évaluer les propriétés de guidage des cellules PDLCs. Irradiation perpendiculaire à $\lambda_{exc.} = 448$ nm et collection de l'intensité d'émission à la tranche de la cellule.

3.2.2.d Stabilité du guide optique

Nous avons déjà mentionné l'excellente stabilité du matériau PDLC et du cluster métallique vis-à-vis du champ électrique appliqué pour passer à l'état ON. Ici, nous avons évalué la stabilité du dispositif en tant que guide optique en réalisant une étude de fatigue. Environ 100 cycles ON/OFF ont été réalisés sous irradiation laser à 448 nm en utilisant le même dispositif mis en place pour évaluer le guidage optique (cf. **Figure 3.13**). L'intensité d'émission est collectée sur la tranche des différentes cellules PDLCs. Cette manœuvre a révélé que les systèmes sont très stables, même lorsqu'une tension forte est nécessaire pour observer la commutation comme pour le cas 3. Dans tous les cas, la différence d'intensité d'émission entre les états OFF et ON est maintenue après 100 cycles (cf. **Figures 3.14a'-c'**). Le meilleur résultat est obtenu pour la cellule 2 où une perte

globale de seulement 2,5 % de l'intensité d'émission initiale est relevée après 30 cycles. Ceci est directement lié à la basse tension appliquée pour observer la commutation entre états OFF et ON. Aucune décroissance supplémentaire n'a été observée par la suite au cours des cycles, ce qui démontre la stabilité électrique et environnementale de ces dispositifs PDLCs hybrides.

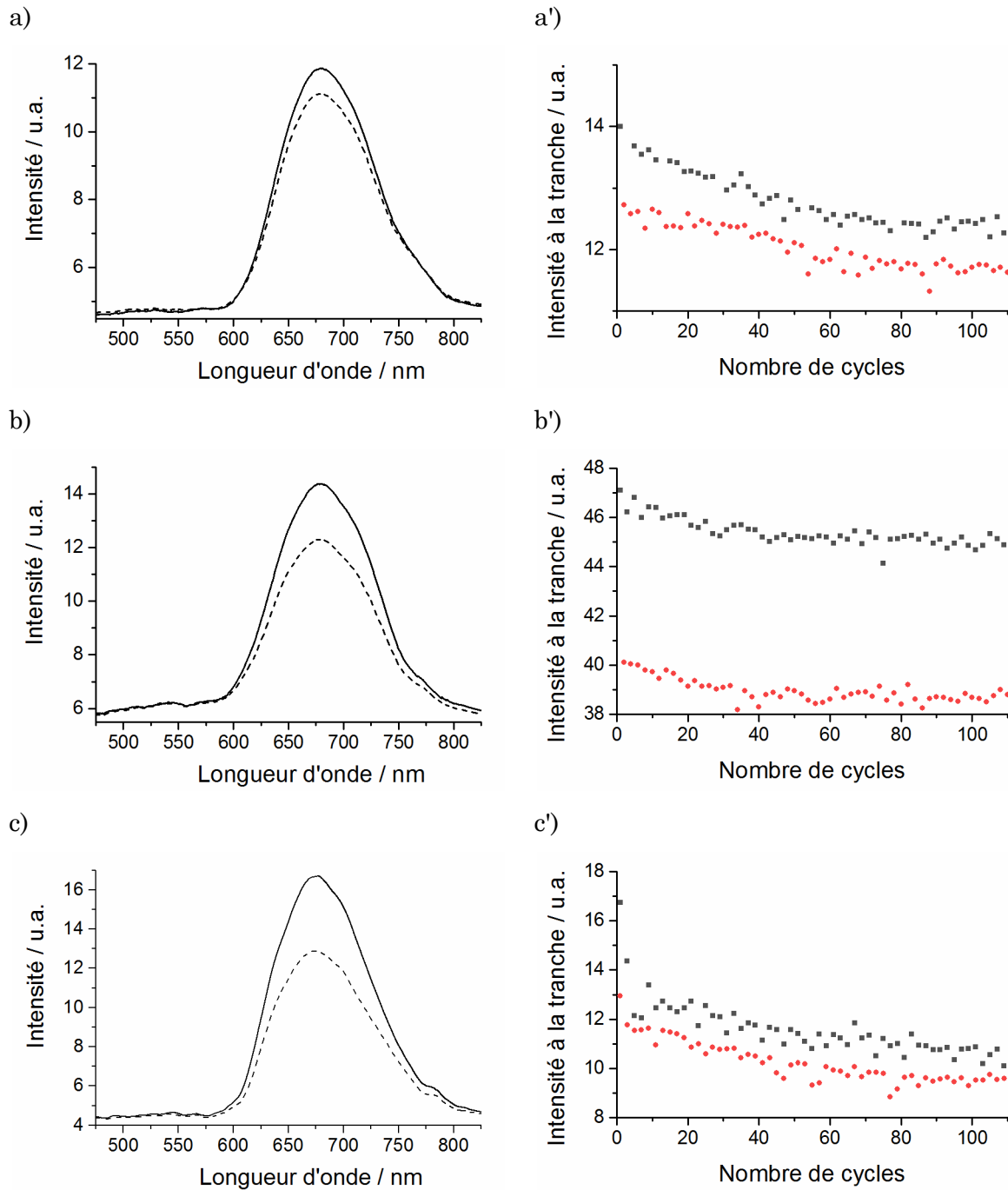


Figure 3.14 – a-c) Spectres d'émission à la tranche des cellules PDLCs ($\lambda_{exc.} = 448$ nm) à l'état OFF (en noir) et à l'état ON (en pointillé) : a) cas 1, b) cas 2 et c) cas 3 ; a'-c') Cycles de fatigue de l'intensité d'émission à la tranche des cellules PDLCs ($\lambda_{exc.} = 448$ nm) à l'état OFF (en noir) et à l'état ON (en rouge) : a) cas 1, b) cas 2 et c) cas 3.

3.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré comment intégrer des composés à cluster comme luminophores dans des matériaux biphasiques PDLCs, afin de concevoir un concentrateur solaire luminescent actif. En choisissant judicieusement le contre-cation organique associé au motif à cluster, celui-ci peut être introduit de manière sélective dans une des phases organiques du PDLC. L'hybride présente une photo-stabilité et une stabilité élevée vis-à-vis d'un champ électrique. Le guidage optique est entièrement réversible et modulable. Les techniques d'intégration décrites peuvent être étendues à d'autres types d'espèces métalliques présentant différentes propriétés d'absorption et d'émission. Nos résultats indiquent que les clusters métalliques octaédriques luminescents ne sont pas seulement adéquats pour la technologie des CSLs, mais possèdent une excellente stabilité pour d'autres applications optoélectroniques.

Chapitre 4. Nouveau matériau hybride organique- inorganique auto-effaçable à double émission

Les matériaux « intelligents », c'est-à-dire capables de réagir de manière réversible aux *stimuli* externes, suscitent de nos jours un intérêt considérable en raison de leur fort potentiel dans des domaines d'applications variés tels les capteurs, la lutte anti-contrefaçon, l'affichage, l'optoélectronique ou même le stockage de l'information. Ces matériaux sont capables de réagir à une ou plusieurs variations environnementales comme une exposition à un gaz, une contrainte mécanique ou électrique, une irradiation lumineuse ou un traitement thermique, etc ¹⁶⁹⁻¹⁷³. La lumière étant un *stimulus* externe facile à mettre en œuvre, la luminescence, qui est un signal direct et simple à détecter, est un outil utile et exploitable pour développer de nouveaux matériaux intelligents. La stabilité et la réversibilité de la réponse du matériau constituent souvent une problématique qui doit être soigneusement prise en compte pour cibler des applications. Les matériaux capables d'enregistrer l'information sur une période donnée sont d'intérêt pour les communications sécurisées ^{171,174-177}. Ceux-ci, réutilisables, peuvent contribuer à réduire l'impact écologique de l'industrie papetière traditionnelle, de la production au recyclage du papier ¹⁷⁸. Bien que des encres de sécurité permettant l'impression thermique d'images invisibles divulguables sous irradiation UV aient déjà été décrites ^{176,179,180}, les matériaux à double émissions, répondant au même *stimulus* pour écrire et lire sont sans précédent. Pour concevoir ce type de matériau, les émetteurs doivent être suffisamment robustes pour supporter les effets de multiples irradiations (notamment en terme de photoblanchiment) d'une part et, d'autre part, le matériau dans sa globalité, doit être suffisamment sensible pour pouvoir réaliser facilement plusieurs cycles d'inscription/effacement des données sans subir de dommages.

Dans ce chapitre, nous présenterons un nouveau matériau hybride luminescent auto-effaçable, où les processus d'écriture et d'effacement sont contrôlés par un transfert d'énergie dynamique entre deux émetteurs intégrés de manière homogène dans un film polymère. Ce matériau est basé sur une matrice hôte PMMA peu perméable à l'air incorporant, par dispersion et copolymérisation, un émetteur 3-oxindole bleu-vert et un composé à cluster métallique octaédrique $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ phosphorescent dans le rouge-proche infrarouge, respectivement. L'irradiation UV de ce film hybride, stable et homogène, fait passer la couleur d'émission du système du blanc au rouge en fonction de la puissance d'irradiation et du temps d'exposition. L'inscription des données qui peut être réglée pour quelques minutes voire quelques jours, peut également s'auto-effacer et être réécrite à volonté. Comme nous allons le montrer, cette commutation est régie par la concentration locale en dioxygène qui diminue lorsque le dioxygène triplet $^3\text{O}_2$ ($^3\Sigma_g^-$) réagit avec les états triplets du cluster pour générer du dioxygène singulet $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$). Les données

ne sont lisibles que sous lumière UV et s'effacent progressivement grâce à la faible perméabilité au dioxygène du PMMA.

4.1. Préparation du matériau hybride à double émission

Dans cette partie, nous présenterons les composants et la synthèse de notre matériau hybride organique-inorganique. Nous exposerons ensuite les premières caractérisations physico-chimiques du matériau massif.

4.1.1. Composition du matériau

Le matériau hybride organique-inorganique est constitué de trois composants : Une matrice polymère, un émetteur organique et un autre inorganique.

- La matrice polymère est constituée de PMMA. Celui-ci est connu pour sa transparence optique dans le visible, sa stabilité thermique, sa facilité de mise en forme et sa faible perméabilité à l'air.
- L'émetteur organique bleu-vert est un dérivé pseudoindoxyle fluorescent dont le squelette principal est basé sur la structure du 3-oxindole (cf. **Figure 4.1a**). Ces composés ont déjà fait leurs preuves en tant que fluorophore dans le domaine de l'imagerie biomédicale ¹⁸¹⁻¹⁸³. Par ailleurs, ces émetteurs ne sont pas sujets au photoblanchiment contrairement à la plupart des luminophores organiques, d'autant plus qu'ils résultent d'une réaction de photo-oxydation simple faisant intervenir de l'oxygène singulet ¹⁸⁴. De ce fait, ils sont stables vis-à-vis du cluster inorganique qui en génère lors de son irradiation sous air. Nos collaborateurs (Dr M. Achard, équipe OMC – ISCR) ont développé une approche directe en deux étapes seulement pour accéder à divers 3-oxindoles multi-allylés, issus d'une séquence allylation-oxydation, générant de l'eau comme sous-produit de réaction ¹⁸⁴.
- L'émetteur inorganique phosphorescent dans le rouge et le proche-infrarouge est basé sur le motif à cluster $[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^2-$. Comme nous l'avons explicité dans les chapitres précédents, ce motif à cluster très émissif, à grande photo-stabilité et ayant un large déplacement de Stokes, a été intégré par copolymérisation dans du PMMA de manière homogène *via* l'approche ionique. Cette approche permet de bien contrôler le taux de dopage en clusters, tout en conférant une bonne stabilité du matériau final. Elle consiste à remplacer les cations alcalins du composé à cluster par des cations organiques fonctionnels qui peuvent réagir avec le MMA par copolymérisation radicalaire.

4.1.2. Procédure expérimentale

Afin d'étudier pleinement le comportement hybride de notre dispositif à double émissions, nous avons réalisé trois polymères : l'un contenant uniquement le fluorophore organique 3-oxindole à 0,5 % en masse (Poxi), un deuxième (Pmo) contenant uniquement le motif à cluster phosphorescent $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ à 2 % en masse et un troisième (Phyb) contenant la même quantité de chaque émetteur que les deux premiers polymères, c'est-à-dire 0,5 % en masse de 3-oxindole et 2 % en masse de cluster (cf. **Figure 4.1a**). La concentration en 3-oxindole et en cluster a été choisie *a posteriori* en prenant en compte le rayon de Förster entre les deux émetteurs une fois incorporés dans la matrice PMMA ($R_0 = 3.34$ nm, en prenant $n = 1.4906$ dans l'équation du rayon de Förster, cf. **Equation 1.5**).

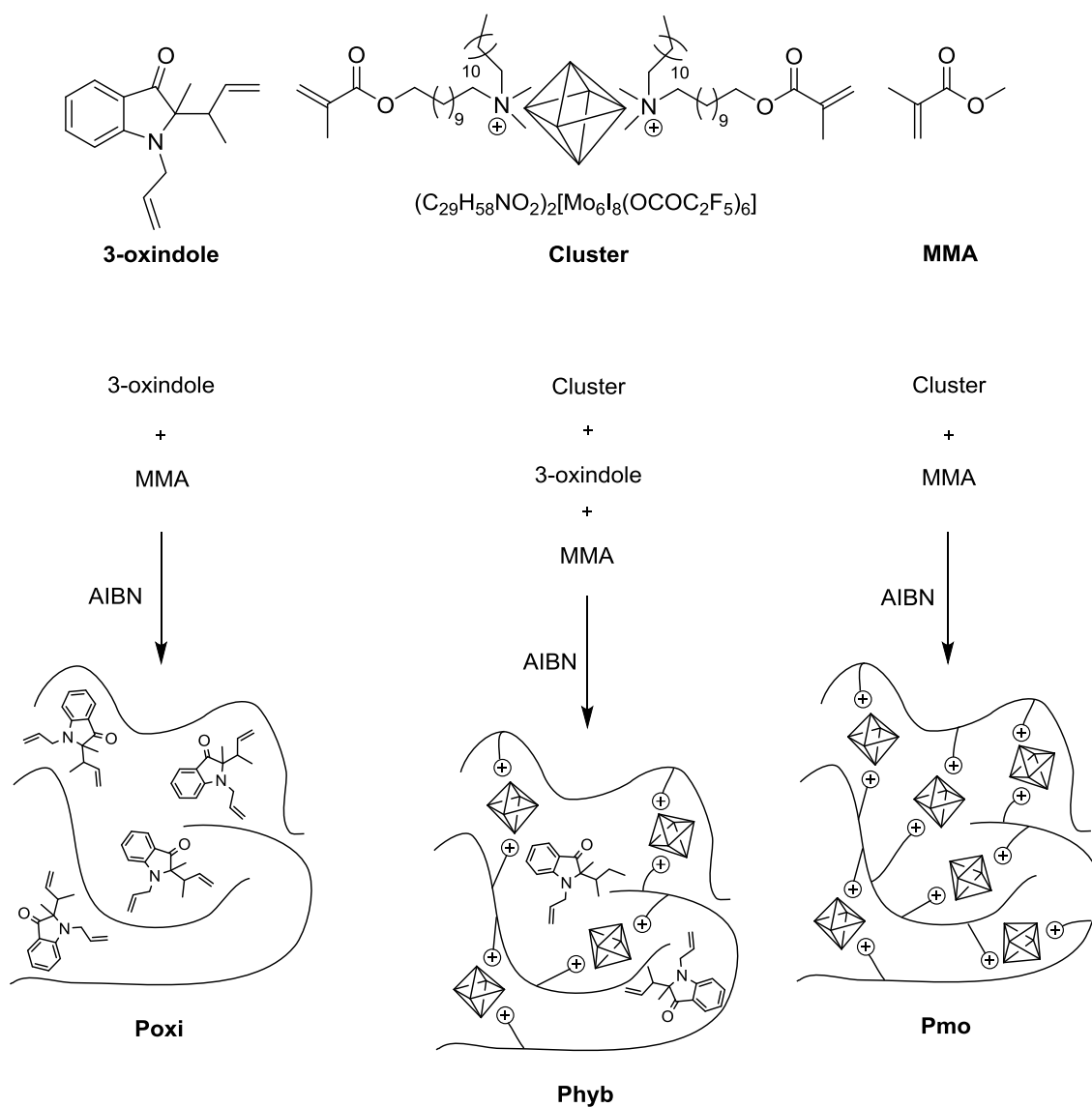
Pour commencer, le monomère MMA a été distillé et l'initiateur radicalaire de polymérisation AIBN a été purifié par recristallisation avant utilisation. Les luminophores $(\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{NO}_2)_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ et 3-oxindole ont été synthétisés selon des procédures rapportées dans la littérature avec des données analytiques conformes. Les trois polymères ont été synthétisés de la manière suivante :

- Poxi : Premièrement, 0,5 % en masse de 3-oxindole a été dissous dans 99,3 % en masse de MMA. Après addition de 0,2 % en masse d'AIBN, la mixture a été soniquée jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Ensuite, la solution a été désaérée pendant 5 minutes avec un flux d'argon, puis placée dans une étuve à 65 °C pendant 17 heures. Une pastille de polymère jaunâtre transparente a été obtenue.
- Pmo : 2 % en masse de $(\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{NO}_2)_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ a été dissous dans 97,8 % en masse de MMA. Après addition de 0,2 % en masse d'AIBN, la mixture a été soniquée jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Ensuite, la solution a été désaérée pendant 5 minutes avec un flux d'argon, puis placée dans une étuve à 65 °C pendant 17 heures. Une pastille de polymère orange transparente a été obtenue.
- Phyb : 0,5 % en masse de 3-oxindole et 2 % en masse de $(\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{NO}_2)_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ ont été dissous dans 97,3 % en masse de MMA. Après addition de 0,2 % en masse d'AIBN, la mixture a été soniquée jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Ensuite, la solution a été désaérée pendant 5 minutes avec un flux d'argon, puis placée dans une étuve à 65 °C pendant 17 heures. Une pastille de polymère rouge transparente a été obtenue.

Des films minces, transparents, de polymère ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane contenant Poxi, Pmo ou Phyb (cf. **Figure 4.1b**).

Afin de déterminer si le 3-oxindole a copolymérisé avec le PMMA ou s'il est seulement dispersé dans la matrice, nous avons dissous une petite quantité des polymères Poxi et Phyb dans du dichlorométhane pour les faire précipiter dans du méthanol. Le 3-oxindole étant soluble dans ce dernier et non pas le PMMA, le surnageant indiquera par luminescence sous irradiation UV s'il contient du 3-oxindole n'ayant pas réagi. Après précipitation des deux polymères, la solution de méthanol se colore légèrement en jaune et luminesce d'une couleur bleu-vert caractéristique de la fluorescence du 3-oxindole. Ceci montre que ce dernier est principalement dispersé dans le PMMA. En effet, il est démontré que la réactivité de la fonction allyle est très faible lorsque celle-ci est impliquée dans des réactions de copolymérisation radicalaire, comparativement à des fonctions méthacrylates. Toutefois, en succédant les lavages de Poxi, le polymère reste tout de même luminescent. Ceci indique qu'une petite quantité du dérivé oxindole a copolymérisé avec le PMMA.

a)



b)

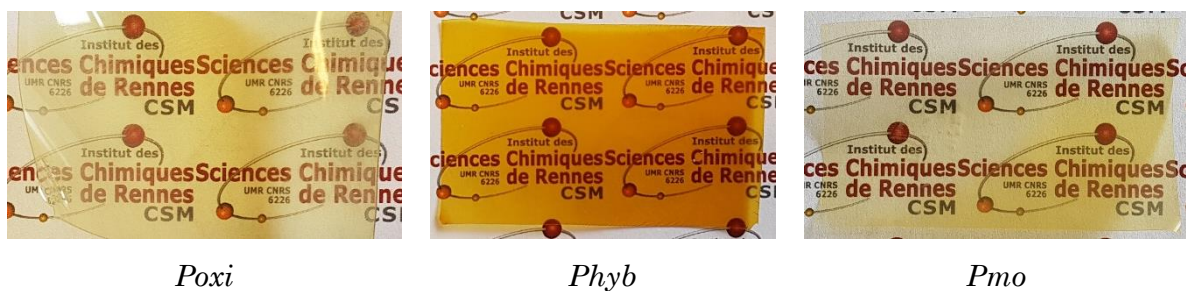


Figure 4.1 – a) Représentation schématique des précurseurs organiques et inorganiques entrant dans la composition des différents polymères hybrides Poxi, Phyb et Pmo ; b) Photographies des films polymères Poxi, Phyb et Pmo.

4.1.3. Caractérisations des polymères hybrides

Poxi, Pmo et Phyb ont été caractérisés par RMN, IR, DSC et ATG.

Les spectres RMN-¹H des différents polymères ont montré principalement les signaux caractéristiques de la matrice PMMA. En effet, la concentration de 3-oxindole dans Poxi et Phyb est très faible dans le polymère, ce qui ne permet pas d'avoir un rapport signal/bruit correct pour détecter les signaux correspondants à la molécule comparés aux signaux de la matrice hôte. La RMN-¹⁹F de Phyb a tout de même permis de relever les signaux correspondants aux fluors du composé à cluster $(C_{29}H_{58}NO_2)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ à -82,96 ppm (3F) et -122,03 ppm (2F) (cf. **Figure 4.2a**).

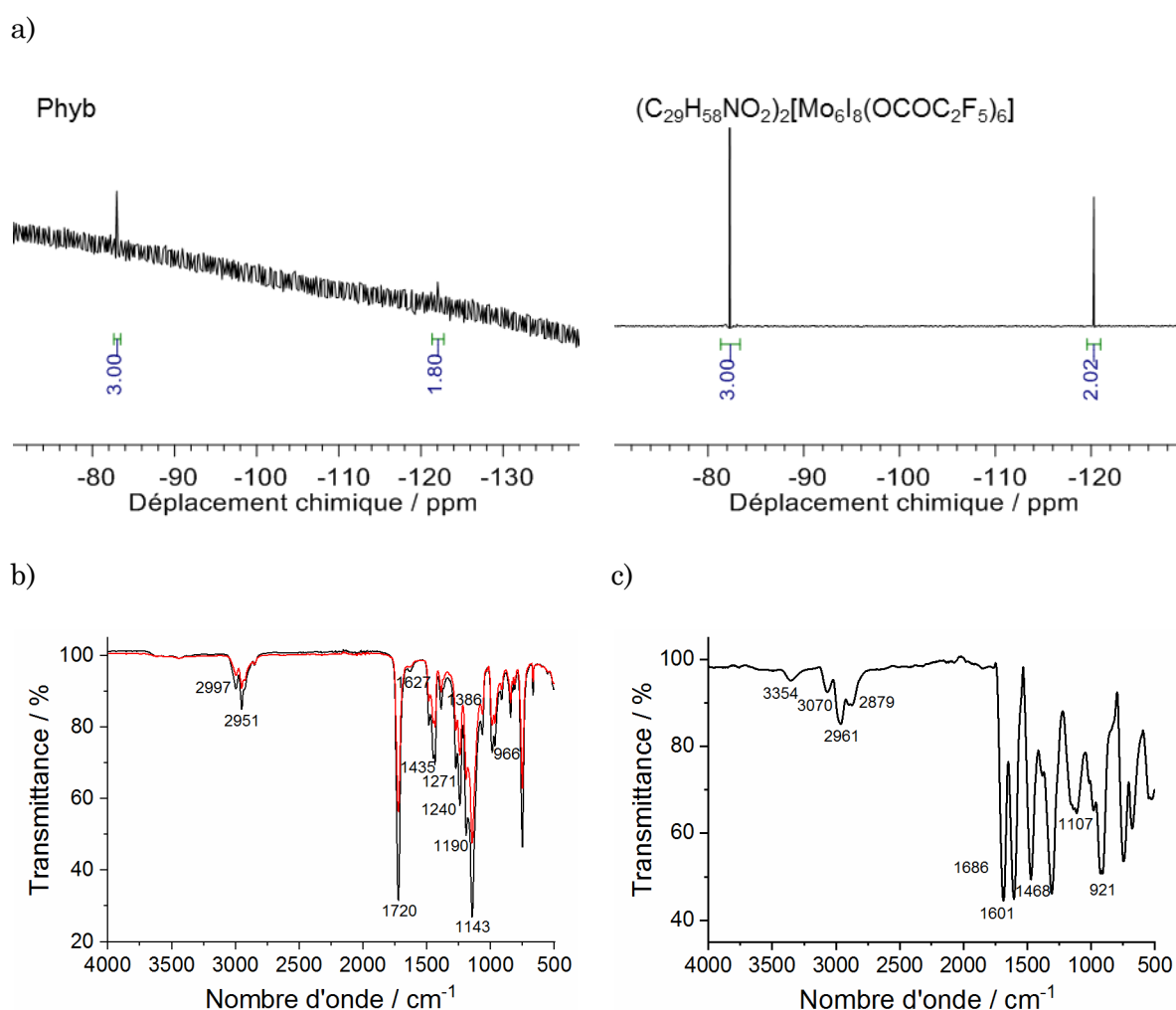
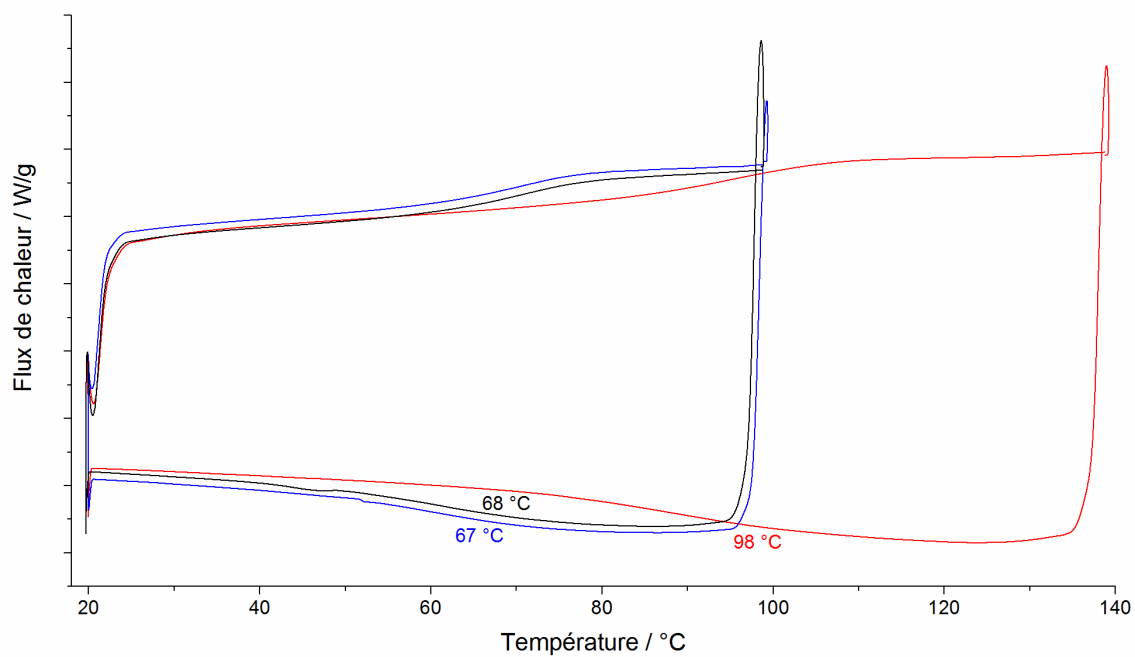


Figure 4.2 – a) Spectres RMN-¹⁹F (376 MHz) de Phyb dans $(CD_3)_2CO$ (à gauche) et du $(C_{29}H_{58}NO_2)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ dans $CDCl_3$ (à droite) ; b) Spectres IR des films polymères Poxi (en noir) et Phyb (en rouge) ; c) Spectre IR du 3-oxindole.

Sur les spectres IR représentés en **figure 4.2b**, nous observons principalement les signaux relatifs au PMMA. En effet, les bandes à 1240 et 1143 cm^{-1} ; 1722 cm^{-1} ; 2951 et 2997 cm^{-1} ; correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons éthers C-O-C, du carbonyle de l'ester et du méthyle $\text{CH}_3\text{-sp}^3$, respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec celles présentées dans les travaux de **J. K. M. A. D. Rêgo *et al.*** ¹⁸⁵. Cependant, on peut remarquer l'apparition d'une bande très faible à 1633 cm^{-1} qui traduit la présence de 3-oxindole dans Poxi et Phyb. En effet, celle-ci correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-C aromatiques du 3-oxindole (cf. **Figure 4.2c**).

Les mesures DSC ont permis de relever les températures de transition vitreuse (T_g) des polymères Phyb, Poxi qui se sont avérées très proches (68 et 67 °C respectivement), tandis que celle mesurée pour Pmo se situe à 98 °C , valeur similaire à celle déterminée pour la T_g du PMMA pur et conforme au résultats obtenus précédemment au laboratoire (cf. **Figure 4.3a**). Les plus faibles valeurs de T_g observées pour Phyb et Poxi nous renseignent sur le caractère plastifiant du dérivé du 3-oxindole, comme cela a déjà été observé lorsque des composés polyaromatiques ont été dispersés dans des polymères ¹⁸⁶. Enfin, la stabilité thermique des différents polymères a été étudiée par ATG. D'après les thermogrammes, la perte de masse majeure se situe à 370 °C , ce qui correspond à la décomposition de la matrice PMMA (cf. **Figure 4.3b**). Pour Phyb et Poxi, on voit une première perte de masse vers 130 °C relative à la dégradation du 3-oxindole. Par ailleurs, on peut voir une seconde perte de masse aux alentours de 165 °C pour Phyb qui correspond à la perte des six ligands apicaux pentafluoropropionates du motif à cluster. Cette même perte est observée pour Pmo.

a)



b)

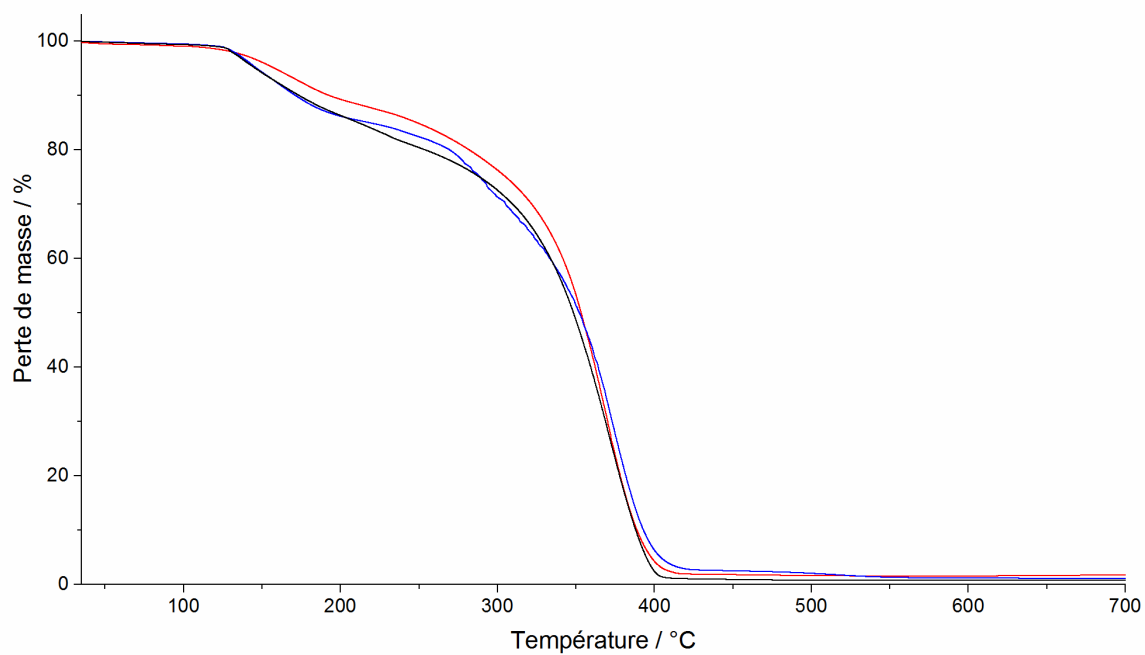


Figure 4.3 – a) Thermogrammes DSC obtenus pour Phyb (en noir), Poxi (en bleu) et Pmo (en rouge) en chauffant à 10 K.min⁻¹ ; b) Thermogrammes ATG obtenus pour Phyb (en noir), Poxi (en bleu) et Pmo (en rouge) en chauffant à 5 °C.min⁻¹.

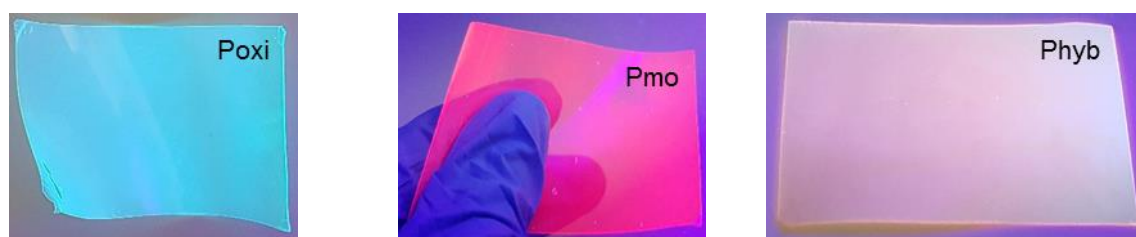
4.2. Propriétés du matériau hybride à double émission

Après la réalisation et caractérisation des différents polymères hybrides, nous allons présenter maintenant leurs propriétés d'émission, le processus d'inscription/désinscription ainsi que leur photo-stabilité suite aux cycles d'irradiation.

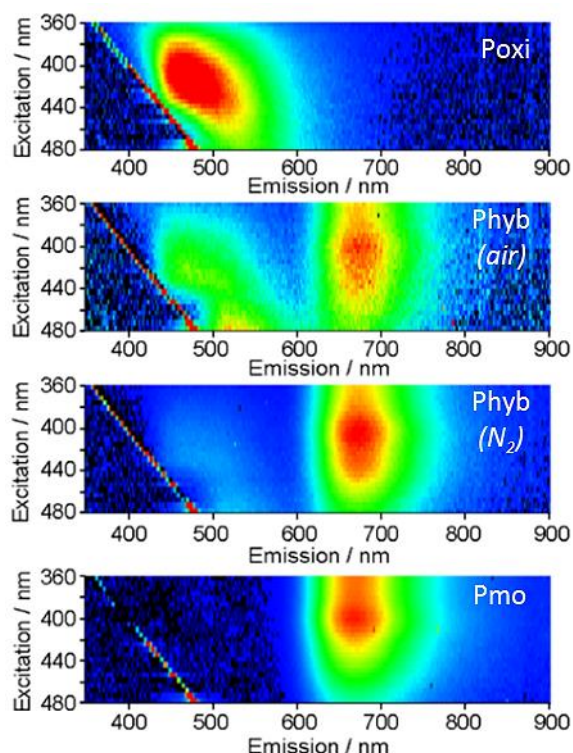
4.2.1. Propriétés d'émission

Les films polymères Poxi, Pmo et Phyb montrent une luminescence intense sous irradiation UV ($\lambda_{exc.} = 365$ nm) de couleur bleu-verte, rouge, et, blanche, respectivement (cf. **Figure 4.4a**).

a)



b)



c)

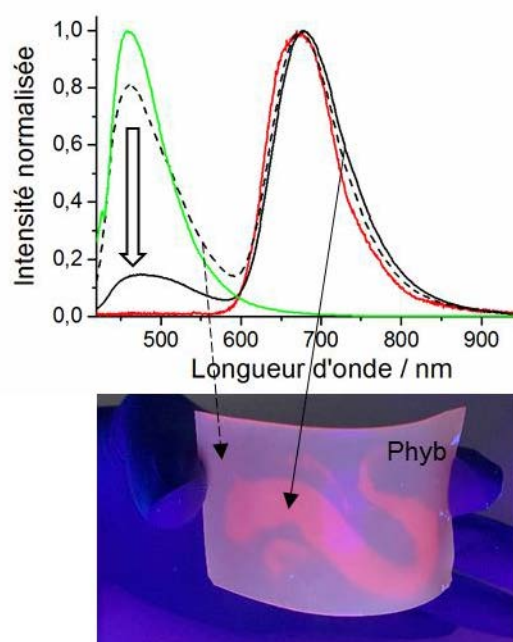


Figure 4.4 – a) Photographies des films polymères Poxi, Pmo et Phyb sous irradiation UV ($\lambda_{exc.} = 365$ nm) ; b) Cartographies d'excitation/émission de Poxi, Phyb sous air et sous atmosphère de N_2 et Pmo sous air. L'intensité diminue du rouge au bleu ; c) Spectres d'émission à température ambiante avec une excitation laser de 405 nm (5 mW) de Poxi (en vert), Pmo (en rouge), Phyb après une irradiation de 10 ms (en pointillé) et 10 s (en noir). La photographie de Phyb après impression est représentée en encart.

La **figure 4.4b** présente les cartes d'émission *versus* excitation des films polymères Poxi, Phyb et Pmo. La carte de Poxi montre que la gamme de longueurs d'ondes d'excitation la plus efficace pour observer l'émission bleue-verte du 3-oxindole dans le PMMA se situe entre 400 et 420 nm. Des valeurs de rendement quantique absolu de 0.40 et 0.36 ont été déterminés dans une solution de dichlorométhane aérée et désaérée, respectivement. Ceci montre que le 3-oxindole est très peu sensible au dioxygène. Cependant, une fois incorporé dans le film, Φ_L chute légèrement à 0.30. Cette diminution provient des désexcitations non-radiatives des états excités pouvant être favorisées par la vibration de l'émetteur organique dans le polymère ^{187,188}. En ce qui concerne Pmo, la carte d'excitation/émission montre que le cluster émet dans la zone rouge proche-infrarouge avec un maximum d'émission situé à 680 nm à température ambiante. La fenêtre de longueurs d'ondes d'excitation optimale est comprise entre 360 et 420 nm. Des valeurs de rendement quantique absolu de 0.02 et 0.46 ont été déterminés dans une solution de dichlorométhane aérée et désaérée avec des durées de vie moyennes de 5 et 211 μ s, respectivement. Ce phénomène est connu et provient du *quenching* de l'état triplet excité du cluster par le dioxygène triplet environnant $^3\text{O}_2$ ($^3\Sigma_g^-$) pour générer du dioxygène singulet $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) émissif dans l'infrarouge ^{44,189}. Ce phénomène étant purement physique, il est parfaitement réversible. À l'état solide, la durée de vie moyenne d'émission de Pmo passe de 52.2 μ s dans l'air à 222 μ s sous vide, tandis que la saturation de l'atmosphère en N_2 entraîne une augmentation du Φ_L de 0.10 à 0.37. La même tendance est observée pour Phyb, que ce soit en film mince ou en solution dans le dichlorométhane : la durée de vie moyenne de phosphorescence du cluster passe de 10.6 à 153 μ s pour une solution désaérée, tandis qu'à l'état solide, elle passe de 31.6 à 193 μ s sous vide à température ambiante. Distinctivement, les cartes d'excitation/émission de Phyb mettent en évidence une diminution de la bande d'émission de l'émetteur organique avec une augmentation de l'intensité d'émission du cluster sous atmosphère inerte, pouvant indiquer un transfert d'énergie effectif entre les deux luminophores. Le même phénomène est observé lorsque Phyb est irradié de façon continue, comme illustré à la **figure 4.4c**.

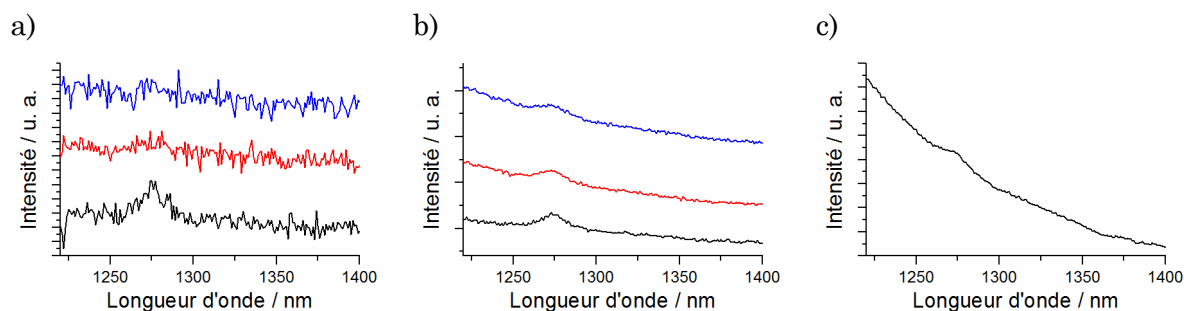


Figure 4.5 – Spectres d’émission du dioxygène singulet issu de : a) Poxi, b) Phyb et c) Pmo ($\lambda_{exc.} = 375$ nm). Enregistrement successif des spectres en a) et b) : 1^{er} spectre (en noir), 2nd spectre (en rouge) et 3^{ème} spectre (en bleu).

Pour confirmer que ces changements sont dus au dioxygène, nous avons enregistré les spectres d’émission du dioxygène singulet 1O_2 ($^1\Delta_g$) dans la zone infrarouge (cf. **Figures 4.5a-c**). Tous les spectres présentent la bande caractéristique d’émission du dioxygène singulet 1O_2 ($^1\Delta_g$) à $\lambda_{max.} = 1270$ nm. Toutefois, des enregistrements successifs des spectres d’émission du dioxygène singulet 1O_2 ($^1\Delta_g$) pour un film de Phyb conduit à une diminution de l’intensité d’émission de ce dernier et à une augmentation de l’intensité d’émission du cluster. La même expérience avec un film de Poxi a conduit à une très faible émission du dioxygène singulet 1O_2 ($^1\Delta_g$) lors de la première acquisition, mettant ainsi en évidence l’existence d’un état triplet pour le 3-oxindole, difficilement détectable par des mesures sous atmosphère désaérée à 300 K. Cependant, ce comportement spécifique implique que la matrice hôte n’est pas suffisamment perméable pour permettre une diffusion rapide du dioxygène de l’air autour du cluster ou du 3-oxindole. Ce phénomène représente le principe fondamental du processus d’inscription/désinscription par la lumière de notre matériau hybride. L’augmentation de la durée d’irradiation a également une forte influence sur la valeur du rendement quantique absolu de Phyb qui passe de 0.05 au début de l’irradiation à 0.10 après 10 minutes d’irradiation continue sous air en utilisant une lampe UV classique ($\lambda_{exc.} = 365$ nm).

Les **tableaux 4.1** et **4.2** regroupent l’ensemble des données cinétiques d’émission du 3-oxindole et du cluster $[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^{2-}$ ainsi que les rendements quantiques absolus de luminescence.

Tableau 4.1 – Durée de vie d'émission moyenne ($\lambda_{exc.} = 375$ nm) et rendement quantique absolu ($\lambda_{exc.} = 365$ nm) du 3-oxindole et du motif à cluster $[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^{2-}$ dans Phyb, Poxi et Pmo. Zones d'intégration pour Fluo._{3-oxindole} = 450-548 nm et pour Phospho._{Cluster} = 612-748 nm.

En solution dans le dichlorométhane										
Composé	τ_L								Φ_L	
	Aérée				Désaérée				Aérée	Désaérée
	Fluo. 3-oxindole		Phospho. Cluster		Fluo. 3-oxindole		Phospho. Cluster			
Phyb	10.2 ns		1.37 μ s		11.6 ns		153 μ s		0.05	0.17
Poxi	7.51 ns		-		5.72 ns		-		0.30	0.30
Pmo	-		5 μ s		-		211 μ s		0.02	0.44
3-oxindole	10.6 ns		-		12.2 ns		-		0.40	0.36
$[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^{2-}$	-		2 μ s		-		269 μ s		0.01	0.49
Films de polymère										
Composé	τ_L								Φ_L	
	300 K					77 K*			300 K	
	Sous air		Sous vide			Sous vide			Sous air	Sous N_2
	Fluo. 3-oxindole	Phospho. Cluster	Fluo. 3-oxindole	Phospho. 3-oxindole	Phospho. Cluster	Fluo. 3-oxindole	Phospho. 3-oxindole	Phospho. Cluster		
Phyb	5.9 ns	31.6 μ s	14.4 ns	6.3 ms	277 μ s	18.7 ns	400 ms	486 μ s	0.13	0.38
Poxi	5.9 ns	-	15.4 ns	7.9 ms	-	17.2 ns	533 ms	-	0.30	0.30
Pmo	-	52.2 μ s	-	-	222 μ s	-	-	295 μ s	0.10	0.37

* Mesures faites à $\lambda_{exc.} = 400$ nm. Longueur d'onde d'intégration pour Fluo._{3-oxindole} = 475 nm, Phospho._{3-oxindole} = 550 nm et Phospho._{Cluster} = 660 nm.

Tableau 4.2 – Durée de vie d'émission moyenne ($\lambda_{\text{exc.}} = 400 \text{ nm}$) du 3-oxindole et du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ dans Phyb, Poxi et Pmo à l'état solide, sous vide et à différentes températures. Longueur d'onde d'intégration pour Fluo.3-oxindole = 475 nm, Phospho.3-oxindole = 550 nm et Phospho.Cluster = 660 nm.

<i>T</i> (K)	τ_L					
	Poxi		Phyb			Pmo
	Fluo. 3-oxindole	Phospho. 3-oxindole	Fluo. 3-oxindole	Phospho. 3-oxindole	Phospho. Cluster	Phospho. Cluster
77	17.2 ns	533 ms	18.6 ns	401 ms	486 μs	295 μs
100	16.5 ns	451 ms	18.1 ns	365 ms	485 μs	289 μs
150	16.3 ns	458 ms	18.3 ns	334 ms	440 μs	265 μs
200	15.5 ns*	166 ms	17.1 ns	131 ms	312 μs	268 μs
250		53 ms	15.3 ns	36.6 ms	296 μs	234 μs
300	15.4 ns	8.03 ms	14.4 ns	6.29 ms	282 μs	78.2 μs

* Mesure faite à 230 K.

4.2.2. Processus d'inscription/désinscription

Comme point de départ, en se basant sur ce qui a été observé précédemment, l'émission des films polymères a été étudiée dans le cadre d'une exposition prolongée aux UV, afin de mieux comprendre le comportement du matériau hybride sous irradiation. On observe une diminution lente de l'intensité de la bande d'émission de Poxi accompagnée d'un léger déplacement bathochrome (cf. **Figure 4.6a**). En ce qui concerne Pmo, l'intensité de la bande d'émission du cluster augmente au cours du temps (cf. **Figure 4.6b**). Pour Phyb, la bande d'émission du 3-oxindole centrée à 475 nm diminue doucement, tandis que l'intensité de la bande d'émission du cluster centrée aux alentours de 670 nm augmente fortement (cf. **Figures 4.6c** et **4.6d**). La même tendance est observée en **figure 4.4c** où sont représentés les spectres d'émission normalisés pour les zones irradiées et non-irradiées au préalable de Phyb. La zone irradiée apparaît de couleur rouge tandis que la zone non-irradiée est blanche : il y a impression par irradiation UV du polymère Phyb.

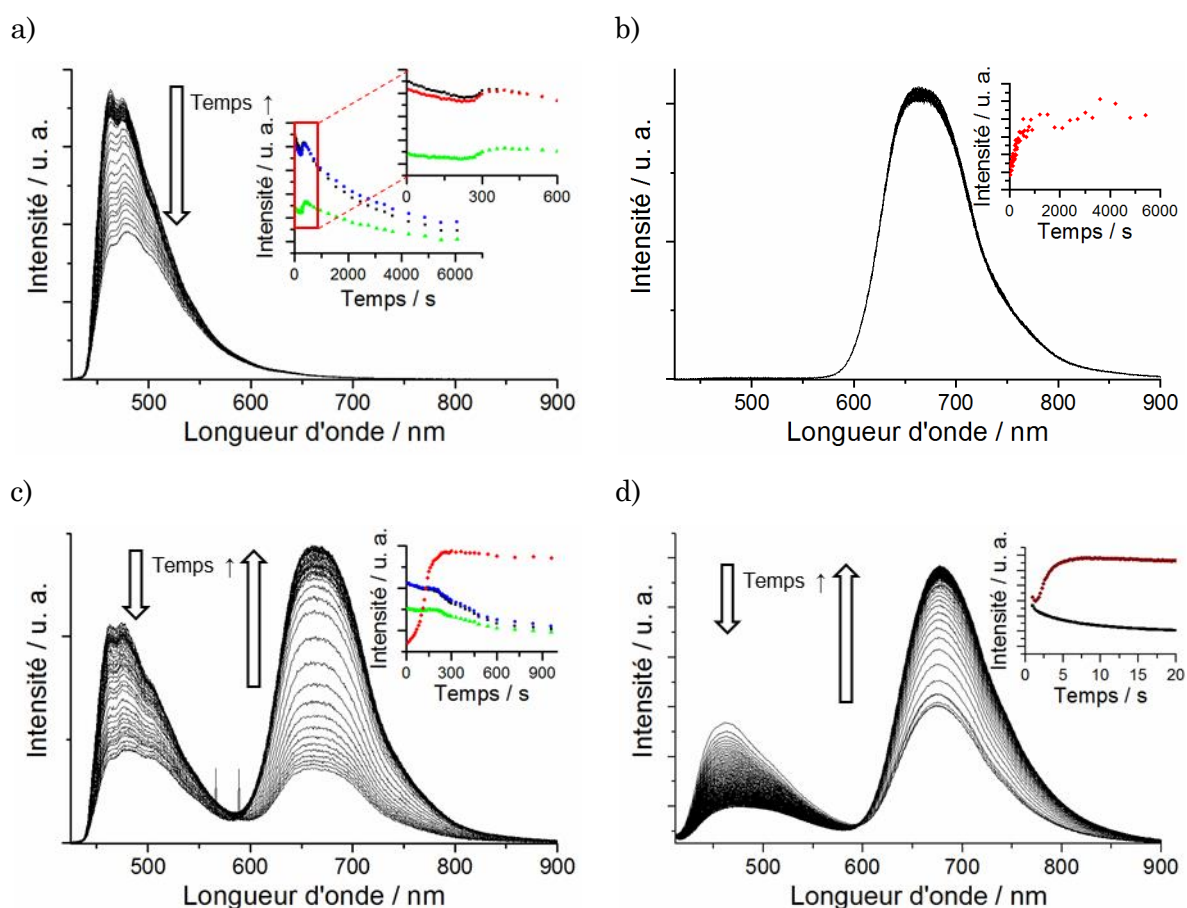
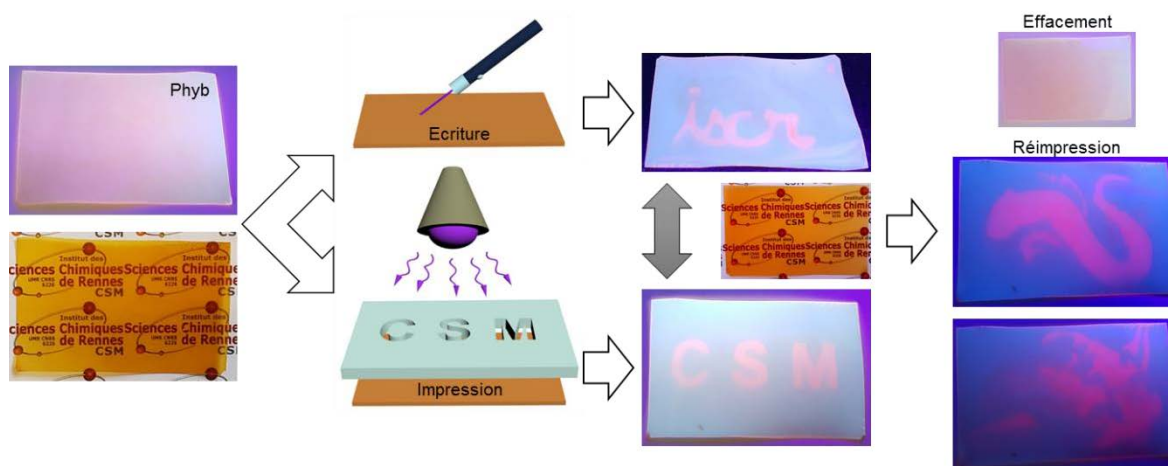


Figure 4.6 – Spectres d'émission en fonction du temps, sous air et à température ambiante sous excitation entre 380 et 420 nm (Nikon Hg Intensilight) de : a) Poxi, b) Pmo, c) Phyb et sous excitation laser à 405 nm et 5 mW de d) Phyb. Les courbes de maxima d'émission en fonction du temps sont en encart : λ_{\max} = 463 (en noir), 477 (en bleu), 506 (en vert), 663 (en rouge) et 678 nm (en marron).

De ce fait, l'écriture est réalisée avec un faisceau laser de 405 nm (5 mW), tandis que l'impression est faite en irradiant en continu le film de Phyb à travers un masque avec une lampe UV à 365 nm (4 W) (cf. **Figure 4.7a**). Comme présenté en **figure 4.6c**, l'intensité de la bande d'émission du cluster tend à se stabiliser après 300 s, lorsque l'échantillon est irradié avec une lampe Hg entre 380 et 420 nm, tandis que la bande d'émission du 3-oxindole diminue lentement. Ceci a pour effet de modifier progressivement la couleur d'émission du Phyb. Comme indiqué sur le diagramme CIE (cf. **Figure 4.7b**), la couleur perçue est très sensible à la concentration de dioxygène dans le milieu. Sous air, l'irradiation de Phyb entre 380 et 430 nm conduit à une émission blanche avec des coordonnées (x,y) comprises entre $0.296 < x < 0.318$ et $0.29 < y < 0.35$. En atmosphère saturée de N_2 , une couleur rouge typique de l'émission du motif $[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^{2-}$ est observée pour Phyb et Pmo. Pour ce dernier, l'émission est observée dans le rouge dit « profond » avec une coordonnée $x > 0.68$ quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Le PMMA ayant une faible perméabilité à l'air ^{190,191}, le temps nécessaire pour observer un signal d'émission stable pour Phyb dépend de la puissance d'irradiation utilisée et de l'épaisseur du film (330 μm ici). Ainsi, 300 secondes sont nécessaires pour atteindre l'équilibre avec une lampe Hg (130 W DC), tandis que celui-ci est atteint après 7 secondes en utilisant une excitation laser à 405 nm (5 mW) (cf. **Figure 4.6d**). Par conséquent, le motif imprimé apparaît en rouge et ce qui l'entoure en blanc, tandis que le film reste transparent et non-marqué sous la lumière du jour (cf. **Figure 4.7a**). Ce processus est totalement réversible : les motifs imprimés disparaissent doucement en raison de la diffusion lente du dioxygène dans le polymère. Par ailleurs, leur apparition et leur disparition totale dépend de la puissance et de la durée de l'exposition aux UV. En effet, nous avons remarqué qu'une irradiation de 90 s avec une lampe UV de 365 nm (4 W) était suffisante pour observer une disparition du motif après 1 heure, alors qu'une irradiation de 5 minutes entraînait une persistance du motif sur plusieurs jours. L'effacement des données peut être accéléré par un chauffage doux à 60 °C, ce qui augmente la mobilité des chaînes polymères et augmente donc également sa perméabilité au dioxygène de l'air.

a)



b)

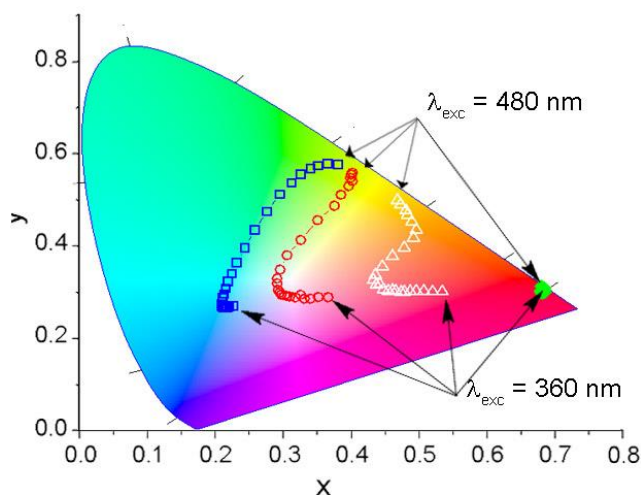


Figure 4.7 – a) Représentation schématique du processus d'inscription/désinscription. b) Représentation (x,y) du diagramme CIE à 295 K de Poxi (carrés bleus), Phyb sous air (cercles rouges) et sous atmosphère de N_2 (triangles blancs) et Pmo (points verts). L'excitation varie de 360 à 480 nm avec des pas de 5 nm.

4.2.2.a Mise en évidence d'un transfert énergétique entre les deux luminophores

Comme nous l'avons rapidement présenté précédemment, le processus d'inscription repose sur un transfert énergétique dynamique entre le luminophore organique 3-oxindole et le cluster inorganique. À température ambiante, lorsque Poxi est soumis à une irradiation constante, un épaulement autour de 510 nm apparaît sur son spectre d'émission (cf. **Figure 4.8a**). Cet épaulement émane de la faible émission d'un état triplet. Sachant que la durée de vie d'un état triplet dépend fortement de la température et de la concentration de dioxygène présente dans l'atmosphère, des études d'émission ont été menées à différentes températures, sous vide et dans l'air. Comme déjà observé pour Pmo,

une diminution de la température de 350 à 77 K induit un affinement de la bande d'émission, un décalage de son maximum de 680 à 650 nm, ainsi qu'une augmentation de son intensité (cf. **Figure 4.8b**)^{55,73}. Pour Poxi, nous avons remarqué lors du refroidissement un net décalage bathochrome du maximum d'émission dû à l'augmentation de l'intensité du signal de phosphorescence situé autour de 510 nm (cf. **Figures 4.8a** et **4.8d**). Cela indique que les processus de désactivations non-radiatifs de l'état triplet du 3-oxindole sont importants à température ambiante. Cette observation explique en partie la diminution légère de la valeur de Φ_L mesurée pour Poxi à température ambiante dans une atmosphère saturée de N₂ ($\Phi_L = 0.30$), ainsi que les valeurs quasi-similaires de Φ_L pour le 3-oxindole en solution aérée et désaérée ($\Phi_L = 0.40$ et 0.36, respectivement). En outre, cela peut s'expliquer également par le temps nécessaire pour que l'état triplet du 3-oxindole entre dans son régime stationnaire qui est beaucoup plus long (centaines de millisecondes) par rapport au temps d'exposition (quelques millisecondes) utilisé pour mesurer les Φ_L . L'émission de cet état triplet est clairement mise en évidence lorsque Poxi et Phyb sont plongés dans de l'azote liquide et irradiés à 405 nm. Bien que dans ces conditions, Poxi et Phyb émettent respectivement dans le bleu-vert et le rouge, une longue émission verte est perçue pour ces deux polymères après irradiation (cf. **Figures 4.8f** et **4.8g**). Comme présenté dans le **tableau 4.2**, la durée de vie de cette émission passe de quelques millisecondes (environ 7 ms) à 300 K à plusieurs centaines de millisecondes (environ 400-500 ms) à 77 K. Les spectres d'émission de Phyb en fonction de la température peuvent être assimilés à une combinaison des spectres d'émission de Pmo et de Poxi. En effet, on peut toujours remarquer que lors du refroidissement il y a un déplacement bathochrome de la bande d'émission du 3-oxindole accompagné de l'apparition prononcée du signal à 510 nm, tandis que la bande d'émission du cluster augmente et se déplace de 680 nm à 650 nm (cf. **Figures 4.8c** et **4.8e**).

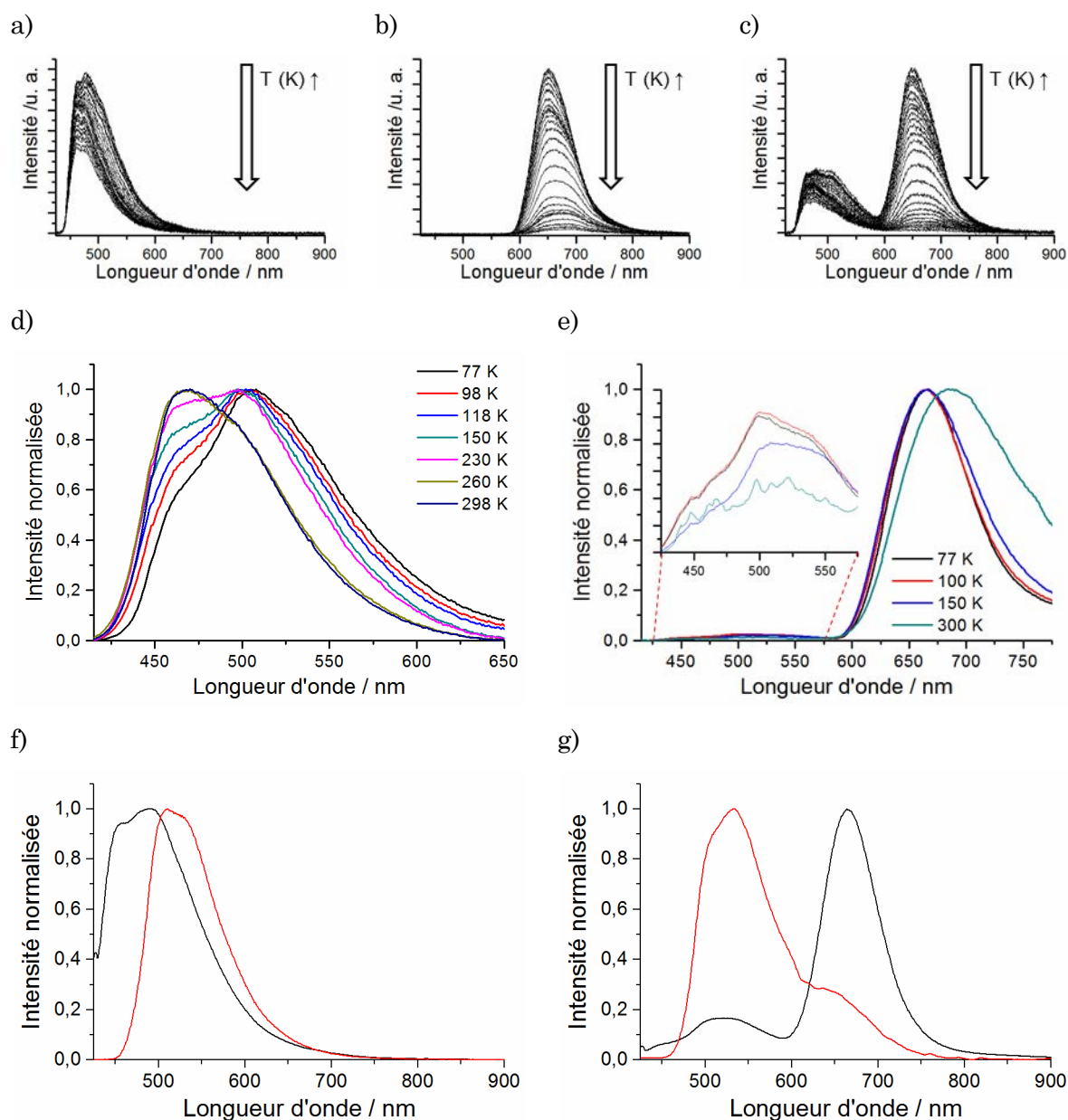


Figure 4.8 – a-c) Spectres d'émission en fonction de la température (de $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec des pas de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) sous excitation entre 380 et 420 nm de : a) Poxi, b) Pmo, c) Phyb ; d-e) Spectres d'émission normalisés sous vide en fonction de la température ($\lambda_{\text{exc.}} = 400\text{ nm}$) de : d) Poxi et e) Phyb ; f-g) Spectres d'émission normalisés sous excitation laser à 405 nm (5 mW) de : f) Poxi et g) Phyb, lorsqu'ils sont plongés dans de l'azote liquide : pendant l'irradiation (en noir) et 10 ms après l'irradiation (en rouge).

Des mesures d'émission en temps retardé ont clairement mis en évidence un transfert d'énergie partiel entre l'état triplet du 3-oxindole et le cluster dans Phyb (cf. **Figures 4.8g** et **4.9a**). En effet, le spectre d'émission de ce dernier enregistré 10 millisecondes après excitation montre la phosphorescence du 3-oxindole ainsi que celle du cluster. Ce transfert d'énergie partiel a une forte influence sur la durée de vie du cluster : celle-ci augmente de 165% en présence de 3-oxindole (dans Phyb) à 77 K (cf. **Figure 4.9b**),

tandis que la durée de vie de phosphorescence de ce dernier passe de 533 ms (dans Poxi) à 400 ms (dans Phyb). Le phénomène est moins spectaculaire mais est toujours observé à 300 K avec une augmentation de la durée de vie d'émission du cluster passant de 222 μ s (dans Pmo) à 277 μ s (dans Phyb), et une diminution de celle du 3-oxindole passant de 7.9 ms (dans Poxi) à 6.3 ms (dans Phyb). À noter que d'après nos mesures, ce transfert d'énergie devient plus efficace en dessous de 200 K (cf. encart de la **Figure 4.9b**).

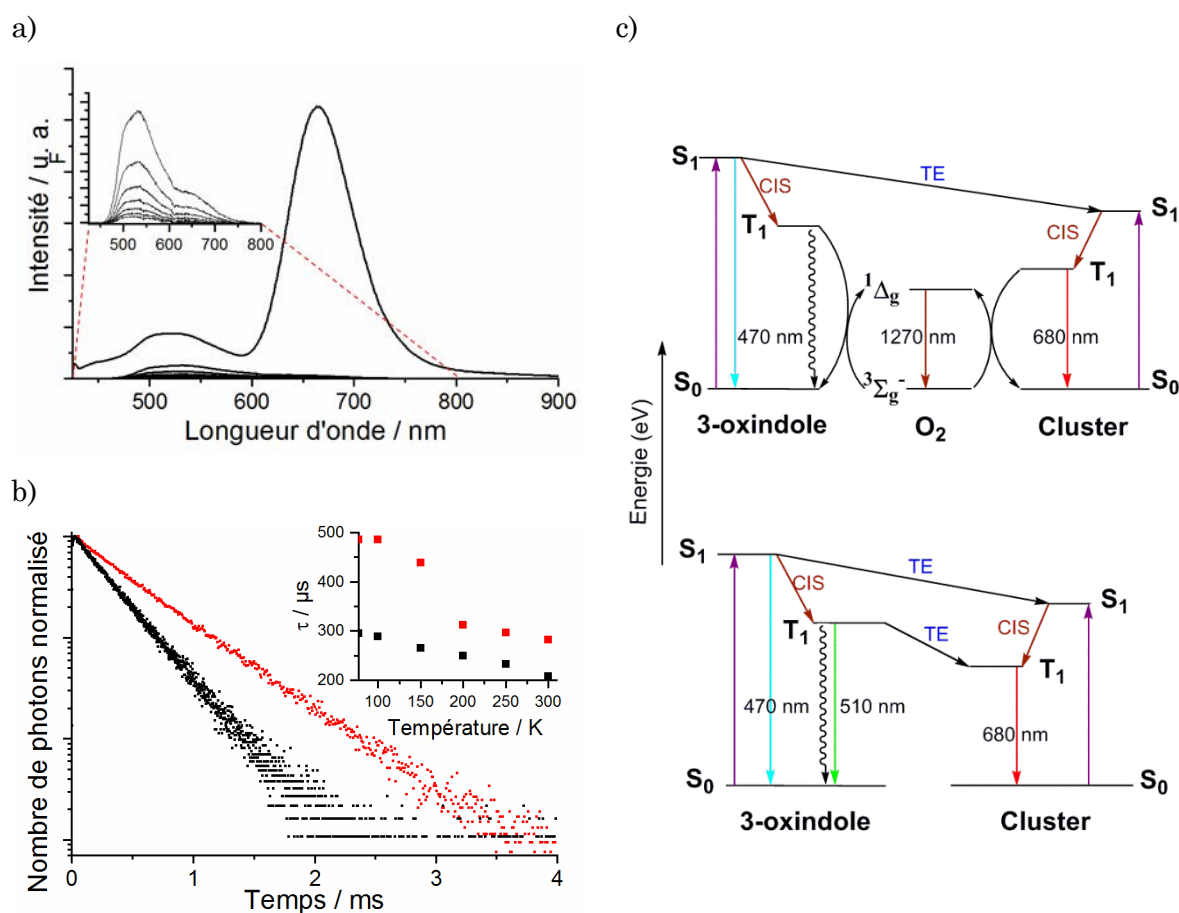


Figure 4.9 – a) Spectres d'émission de Phyb en fonction du temps sous excitation laser de 405 nm (5 mW) lorsque celui-ci est plongé dans de l'azote liquide. Le zoom en encart correspond aux spectres d'émission enregistrés une fois l'excitation arrêtée. b) Profils de décroissance de la durée de vie d'émission du cluster à 77 K ($\lambda_{exc.} = 400$ nm) de Pmo (en noir) et Phyb (en rouge). En encart sont représentés les durées de vie moyennes de l'émission du cluster en fonction de la température dans Pmo (en noir) et Phyb (en rouge). c) Diagramme de Jablonski simplifié de Phyb avec (en haut) et en absence de dioxygène. TE : Transfert d'énergie. CIS : Conversion inter-système.

En dépit des études expérimentales et théoriques déjà menées traitant de la rationalisation des propriétés d'émissions des motifs à cluster $[M_{06}L_{14}]^{2-}$ ^{73,76,192,193}, il reste difficile de définir avec précision les niveaux ou les sous-niveaux énergétiques impliqués dans ce transfert énergétique. Toutefois, les diagrammes simplifiés de Jablonski présentés en **figure 4.9c** résument les résultats de nos mesures photo-physiques. Ils soulignent le

rôle majeur joué par le dioxygène sur les propriétés d'émission des deux luminophores. À l'air, la phosphorescence du 3-oxindole est totalement éteinte suite à sa désactivation non-radiative, due à sa réaction avec le dioxygène triplet environnant $^3\text{O}_2$ ($^3\Sigma_g^-$), générant du dioxygène singulet $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) émissif. Bien qu'efficace, l'extinction de la phosphorescence du cluster par le $^3\text{O}_2$ ($^3\Sigma_g^-$) n'est pas complète, ce qui permet d'observer l'émission de ce dernier. En absence de dioxygène, le 3-oxindole transfère une partie de son énergie au cluster *via* un transfert d'énergie singulet-singulet et triplet-triplet.

4.2.2.b Etudes de photo-stabilité

Comme la lumière UV est le *stimulus* utilisé pour écrire et lire des inscriptions sur notre matériau hybride, il est pertinent d'étudier la capacité de ce dernier à supporter une exposition aux rayons UV faibles et modérés. Les films hybrides ont été irradiés sur une gamme de longueur d'onde entre 380 et 420 nm pendant plusieurs secondes (10, 30 et 45 s), puis ont été laissés dans l'obscurité pendant 10 minutes. Ce cycle a été répété au moins 10 fois. Le spectre d'émission a été enregistré pour chaque cycle avant et après irradiation. Il est clair que le temps nécessaire pour récupérer le signal d'émission de départ dépend de plusieurs facteurs : le temps et la puissance d'irradiation, ainsi que l'épaisseur du film. Toutefois, des phénomènes liés à la puissance d'irradiation peuvent être écartées car la puissance est maintenue constante lors de ces expériences.

Nous avons observé que l'irradiation de Phyb pendant seulement 10 secondes avec une lampe Hg Nikon Intensilight équipée de filtres optiques permettant de sélectionner une bande d'irradiation de 380 à 420 nm, ne modifie pas l'enveloppe initiale du spectre d'émission, c'est-à-dire que les maxima d'intensité d'émission du 3-oxindole et du cluster sont maintenus au même niveau (cf. **Figure 4.10a**). Par conséquent, une courte irradiation ne modifie pas le matériau, ce qui permet une lecture rapide des inscriptions sans altération, comme nous avons pu également l'observer avec une lampe UV classique (6 W). Pour 30 secondes d'irradiation, l'émission du 3-oxindole est encore plus intense que celle du cluster (cf. **Figure 4.10b**), tandis qu'au-delà de 45 secondes, on constate, après le deuxième cycle, une augmentation de l'intensité d'émission du cluster et une légère diminution de celle du 3-oxindole (cf. **Figure 4.10d**). De ce fait, les inscriptions peuvent aussi être effacées par une irradiation UV prolongée.

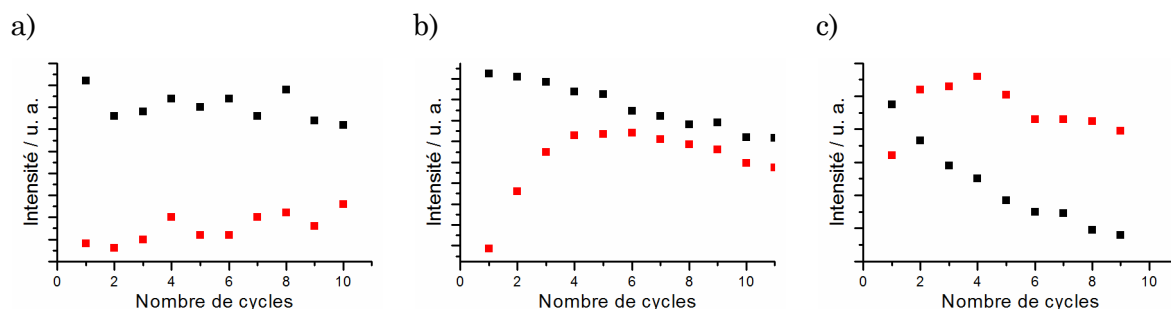


Figure 4.10 – Etudes de fatigue sur Phyb soumis à a) 10 s, b) 30 s et c) 45 s d’une irradiation UV entre 380 et 420 nm à température ambiante. Chaque acquisition est suivie d’un temps de repos de 10 minutes. $\lambda_{\max} = 475$ (en noir) et 665 nm (en rouge).

L’évolution de l’intensité d’émission des différents films polymères sous irradiation continue a été suivie pendant une heure (cf. **Figure 4.11** et les encarts des **Figures 4.6a-c**). Au cours des 300 premières secondes, une forte augmentation de 400 % de l’intensité d’émission des clusters est observée pour Phyb. Cette augmentation est accompagnée d’une diminution lente de la fluorescence du 3-oxindole. Après 300-400 secondes d’irradiation, l’émission du cluster tend à se stabiliser, tandis qu’une légère augmentation de la bande d’émission du 3-oxindole est observée pour Poxi. Pour Phyb, cette émission a plutôt tendance à se stabiliser. Au bout de 500 secondes, l’émission du cluster reste stable dans Phyb. La fluorescence du 3-oxindole décroît avant de se stabiliser à 60 % de son intensité initiale après 500 secondes. Cette diminution de l’émission pourrait être induite par l’augmentation de la température locale de l’échantillon provoquée par le faisceau d’irradiation. Celui-ci influe donc également sur la perméabilité à l’air du polymère hybride. Ces expériences montrent que la consommation du dioxygène contenu dans le polymère est totale après environ 300 secondes d’irradiation.

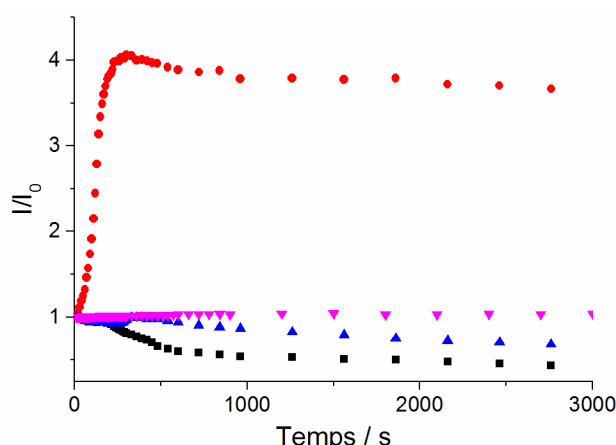


Figure 4.11 – Intensité d’émission sous irradiation constante entre 380 et 420 nm en fonction du temps, sous air et à température ambiante de : Phyb à $\lambda_{\max} = 680$ (en rouge) et 480 nm (en noir), Poxi à $\lambda_{\max} = 480$ nm (en bleu) et Pmo à $\lambda_{\max} = 680$ nm (en rose).

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un nouveau matériau hybride imprimable à la lumière UV et auto-effaçable, où le processus d'inscription/désinscription est régi par un transfert d'énergie dynamique entre deux émetteurs organique (3-oxindole) et inorganique ($[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$) intégrés de manière homogène dans du PMMA. L'irradiation UV de ce film hybride modifie la couleur d'émission du système du blanc au rouge en fonction de la puissance d'irradiation et du temps d'exposition, mais dépend essentiellement de la concentration locale en dioxygène. Les données inscrites, invisibles sous la lumière du jour et lisibles sous UV, sont auto-effaçables ou peuvent être plus rapidement effacées grâce à une irradiation UV prolongée ou à un chauffage doux. La durée d'apparition de l'inscription peut être réglée pour quelques minutes voire pour quelques jours. L'efficacité et la réversibilité du processus d'inscription/désinscription fait de ce matériau un candidat prometteur pour le stockage temporaire de données optiques, d'autant plus qu'il peut être appliqué comme capteur ou dans des dispositifs de lutte anti-contrefaçon.

**Chapitre 5. Sources 1D luminescentes à large bande à
base de nanocomposites hybrides**

La photonique intégrée est devenue un axe de recherche majeur pour le consortium de l'industrie photonique. En effet, la société fait actuellement face à une explosion des demandes en calcul, stockage et communication de données. Le trafic d'informations progresse d'environ 50 % chaque année, d'où l'importance portée par les industriels, à optimiser la circulation de l'information numérique et à développer de nouveaux systèmes, plus efficaces et avec une meilleure rentabilité. L'utilisation de liaisons optiques en remplacement des liaisons électriques permettrait un gain spectaculaire en termes de bande passante, de consommation énergétique et de densité. C'est ainsi qu'est venue l'idée d'appliquer les techniques de fabrication collective de l'industrie microélectronique à la fabrication de circuits photoniques ; ce qui a conduit à l'émergence de la photonique intégrée. Sur cette base, les matériaux hybrides organiques-inorganiques combinant luminescence et facilité de mise en forme sont des candidats idéaux pour la réalisation de dispositifs appliqués à la photonique intégrée.

Dans ce contexte, l'objectif de l'ANR RENOIR « *deep-Red Emitting Nanocomposite for Integrated broadband 1D-sources* » est d'élaborer des micro- et nano-sources monodimensionnelles émettant dans le rouge et le proche-infrarouge avec une large bande (650-800 nm), à partir d'un nanocomposite hybride à base de clusters métalliques octaédriques luminescents, intégrés de manière homogène dans une matrice polymère. Le choix de celle-ci a été déterminé par l'adéquation de ses propriétés optiques avec celles des clusters inorganiques, ainsi que par sa stabilité thermique et sa facilité de mise en forme. Le PMMA et le PDMS font partie des polymères les plus utilisés pour ce type d'applications. En effet, le PMMA est transparent dans le visible, et son haut indice de réfraction ($n = 1,48$) fait de lui un candidat pertinent pour confectionner des guides d'ondes. Bien que l'indice de réfraction du PDMS soit relativement faible ($n = 1,39$), sa transparence optique dans l'UV et le visible fait de lui un candidat hors pair pour mettre en valeur la luminescence des clusters.

Dans ce chapitre, nous allons présenter des micro-guides d'ondes 1D à base de nanocomposites hybrides issus de l'intégration des clusters octaédriques luminescents dans le PMMA et le PDMS. Une fois le nanocomposite préparé, il sera mis en forme selon deux méthodes : l'imprégnation de membranes d'alumine, plus connue sous son nom en anglais « *Wetting Template* » ; et le remplissage de fibres microstructurées bi-cœurs par un procédé pousse-seringue. Les propriétés optiques et de guidage ont été évaluées par la suite pour chaque guide. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que la réalisation de ces sources s'est révélée plus complexe que prévu par rapport aux objectifs de l'ANR

RENOIR, du point de vue de la composition du nanocomposite hybride. En effet, même avec un haut indice de réfraction idéal pour un guide d'onde, le PMMA absorbe dans l'UV, c'est-à-dire dans la gamme de longueurs d'onde où les clusters absorbent. Par conséquent, une partie des photons utilisés pour exciter les clusters n'engendrent pas d'émission, ce qui conduit à une diminution du rendement quantique de luminescence. Le choix du PDMS en tant que matrice hôte, grâce à sa transparence optique, pourrait permettre de contourner ce problème. En effet, les rendements quantiques de luminescence des copolymères hybrides devraient être plus élevés, même à de faibles concentrations de dopage dans le polymère. Cependant, son indice de réfraction étant faible, il sera nécessaire de l'augmenter afin de réaliser un guide d'onde. Dans ce qui suit, nous allons présenter les différentes propositions établies afin d'augmenter l'indice du PDMS. Enfin, nous allons clore ce manuscrit par un résultat tout à fait inédit, concernant la réalisation d'un guide d'ondes à lumière blanche à large bande.

5.1. Rappels sur les guide d'ondes optiques 1D

Avant d'exposer les étapes d'élaboration de nos guide d'ondes 1D hybrides, il est important de rappeler la définition d'un guide d'onde optique monodimensionnel et la notion de modes propagatifs.

5.1.1. Définition d'un guide d'ondes 1D

La possibilité de transporter la lumière dans une fibre est la base des réseaux de télécommunications. Les fibres optiques sont, par exemple, des guide d'ondes optiques 1D qui exploitent les propriétés réfractrices de la lumière. Un guide d'ondes 1D est composé d'une zone de haut indice de réfraction (le cœur) entouré d'un milieu de plus faible indice (gaine ou substrat) comme le montre le schéma représenté en **figure 5.1**.

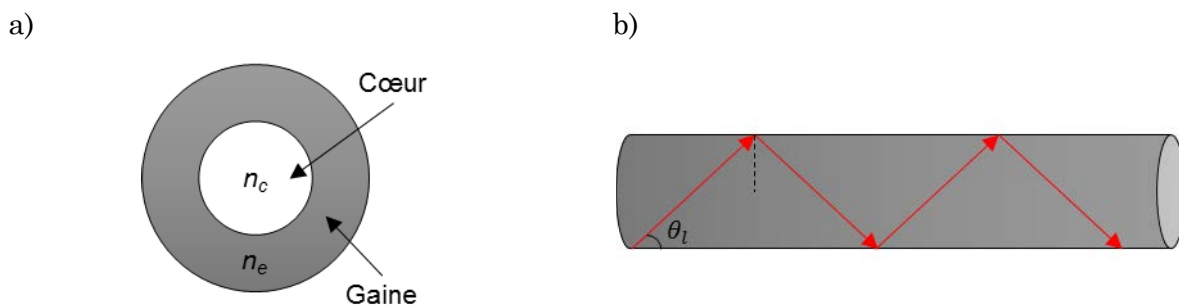


Figure 5.1 – a) Vue schématique en coupe d'un guide d'ondes ; b) Exemple de guidage simplifié par réflexions multiples dans une fibre.

Les lois de guidage optique découlent directement de l'équation de Snell-Descartes pour la réfraction de la lumière :

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \dots \textbf{(Equation 5.1)}$$

où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction respectifs des milieux 1 et 2, θ_1 et θ_2 les angles formés avec la normale par le rayon incident et le rayon réfracté, respectivement.

Nous en déduisons l'expression :

$$\sin(\theta_2) = \frac{n_1}{n_2} \sin(\theta_1) \dots \textbf{(Equation 5.2)}$$

Cette équation possède une solution en θ_2 si et seulement si le terme de droite est compris dans l'intervalle $[-1,1]$. On peut donc en déduire que pour $n_2 > n_1$, il y a toujours une solution en θ_2 , en d'autres termes qu'il existe toujours un rayon réfracté et qu'il n'y a jamais réflexion totale. En revanche dans le cas où $n_2 < n_1$, l'expression $\frac{n_1}{n_2} \sin(\theta_1)$ peut prendre des valeurs en dehors de l'intervalle $[-1,1]$: il n'y a alors pas de rayon réfracté et la réflexion est totale. Dans ce cas, la valeur de θ_2 limite est la valeur pour laquelle $\frac{n_1}{n_2} \sin(\theta_1) = 1$. Nous pouvons alors déduire l'angle d'incidence θ_l limite correspondant :

$$\theta_l = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \dots \textbf{(Equation 5.3)}$$

où n_1 représente l'indice du cœur de la fibre que nous noterons par la suite n_c , et n_2 celui de la gaine ou du substrat notera n_e , e pour « environnement » de la fibre (cf. **Figure 5.1a**).

5.1.2. Modes propagatifs d'un guide d'ondes 1D

Comme nous venons de voir, le guidage optique est assuré pour une différence suffisamment grande entre les indices de cœur et de la gaine d'une fibre. L'onde ainsi piégée pourra néanmoins se propager selon plusieurs modes transverses propres. Il convient de distinguer deux catégories de fibres : les fibres dites monomodes (*Single Mode Fiber* ou SMF en anglais) qui ne supportent que la propagation du mode fondamental présenté, et les fibres dites multimodes (*MultiMode Fiber* ou MMF en anglais) dont le régime de propagation correspond à une superposition de plusieurs modes propres. Le nombre de modes propagatifs dépend des dimensions du cœur et de la gaine ainsi que de leur indice de réfraction.

5.2. Guide d'ondes 1D luminescents à base de nanocomposites hybrides

Dans cette partie, nous commencerons par la présentation des différentes techniques et du matériel utilisé pour mettre en forme les guides d'ondes. Nous détaillerons ensuite la préparation de ces guides hybrides, qu'ils soient à base de PMMA ou de PDMS. Enfin, nous exposerons les résultats obtenus avec les différents systèmes réalisés en terme de propriétés d'émission, de guidage optique sans oublier les caractéristiques morphologiques de ces sources monodimensionnelles.

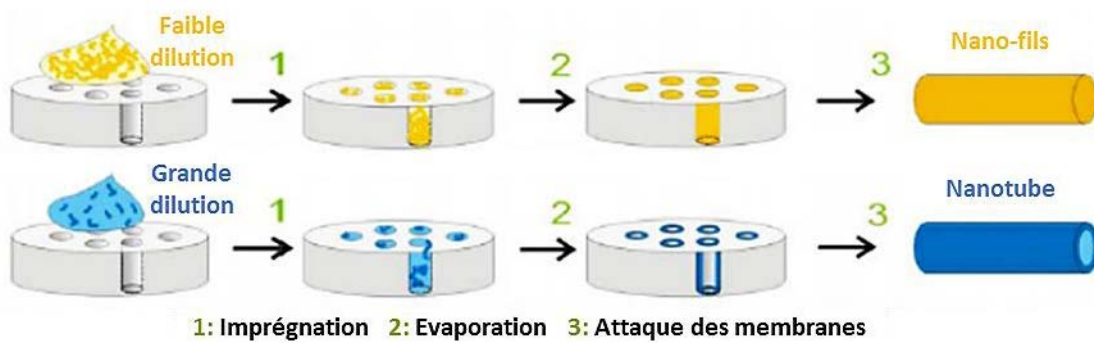
5.2.1. Méthodes de mise en forme – Présentation du matériel

Dans ce travail, nous avons mis en place deux méthodes permettant de façonner les nanocomposites hybrides sous forme de microfibre monodimensionnelle. La première est une technique d'imprégnation de membrane (*Wetting Template*) d'alumine par une solution de nanocomposites, tandis que la seconde repose sur le remplissage d'une fibre microstructurée par un procédé pousse-seringue.

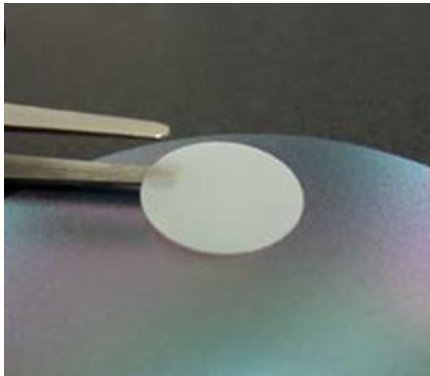
5.2.1.a La méthode *Wetting Template*

La méthode *Wetting Template*, qui signifie « mouillage de moule » au sens propre, consiste à remplir les nano-pores d'une membrane poreuse par un matériau souhaité dissout dans un solvant¹⁹⁴. Celui-ci va alors épouser les dimensions de ces nano-pores une fois le solvant évaporé (cf. **Figure 5.2**). Bien que de nombreuses membranes poreuses inorganiques ou polymériques sont présentes dans le commerce et peuvent être utilisées en tant que moules, nous avons choisi d'utiliser des membranes d'alumines nano-poreuses (appelées membranes AAO pour *Anodic Aluminium Oxide* en anglais) commercialisées par la société Whatman® (Anodisc™ 13) (cf. **Figure 5.2b**). Il s'agit de disques de 13 mm de diamètre pour une épaisseur de 60 μm , avec une densité de pores d'environ 10^9 - 10^{10} pore. cm^{-2} pour un diamètre de pores d'environ 200 nm (cf. **Figure 5.2c**). L'épaisseur de ces membranes définira la longueur des microfibres 1D. À noter que ces membranes AAO sont élaborées par oxydation anodique d'une couche d'aluminium. Ainsi, un arrangement auto-organisé plus ou moins hexagonal des pores peut être obtenu avec des conditions optimisées d'oxydation. Une fois le dépôt de la solution du matériau réalisé sur la membrane, celle-ci est séchée à l'étuve avant d'être sujette à une attaque chimique par une solution basique (NaOH ou KOH) ou acide (H_3PO_4) afin d'éliminer l'alumine et de récupérer uniquement les microfibres.

a)



b)



c)

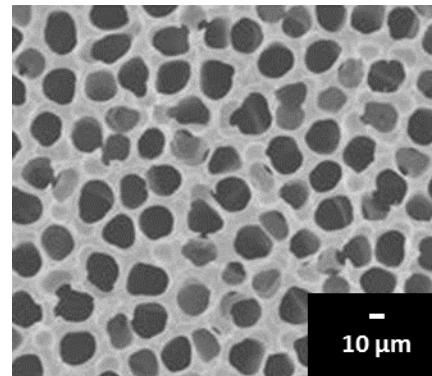


Figure 5.2 – a) Représentation schématique de la méthode *Wetting Template* ; b) Photographie d'une membrane AAO Whatman® (Anodisc™ 13) ; c) Photographie MEB d'une membrane Anodisc™ 13 (13 mm x 60 µm, $\varnothing_{\text{pore}} = 200 \text{ nm}$).

Le protocole général suivi pour réaliser des microfibres de nanocomposites par la méthode *Wetting Template* est le suivant :

- Préparation d'une solution très visqueuse (environ 10 000 cPo) du nanocomposite dans le dichlorométhane,
- imprégnation des nano-pores d'une membrane AAO en déposant quelques gouttes de la solution sur sa face supérieure,
- la membrane imprégnée est placée dans un pilulier fermé mis à l'étuve par la suite à 40 °C pendant quelques heures,
- élimination de l'alumine par attaque chimique dans un bain d'acide phosphorique H_3PO_4 à 20 % pendant une nuit,
- rinçage dans un bain d'eau distillée (3 fois),
- sonication de la solution pour libérer/disperser les microfibres (3 x 2 secondes),
- dépôt sur un substrat de silice (SiO_2/Si) puis évaporation totale de l'eau à l'étuve (quelques heures).

À noter qu'il est très important de déposer une solution très visqueuse de nanocomposite sur la membrane afin de favoriser la formation de structures filaires (cœur plein) et non pas tubulaires (cœur creux) (cf. **Figure 5.2a**).

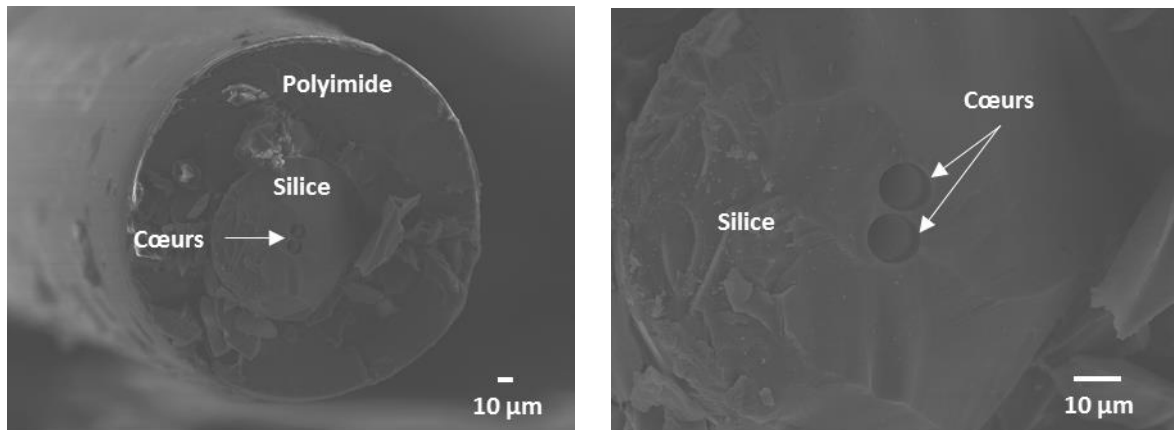
5.2.1.b Remplissage de fibres microstructurées

Les fibres microstructurées que nous utilisons sont des fibres de silice Heraeus™ F300 ($n = 1,45654$) commercialisées par la société PERFOS, possédant deux cœurs creux de 8 μm de diamètre et qui sont dotées d'une gaine de protection à base de polyimide (PI) (cf. **Figure 5.3a**). Si nous supposons que l'indice de réfraction du matériau de remplissage sera compris entre 1.455 et 1.485, cette fibre présentera 16 modes propagatifs selon des calculs de simulation réalisés par nos collaborateurs physiciens (Institut FOTON) (cf. **Figure 5.3b**).

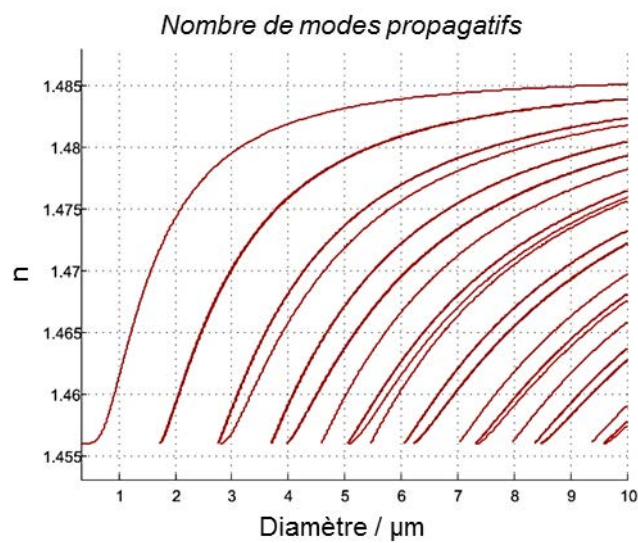
Le protocole général que nous avons mis en place pour remplir ces fibres microstructurées de nanocomposites est le suivant :

- Préparation d'une solution très visqueuse (environ 10 000 cPo) du nanocomposite dans le dichlorométhane (ceci permettra de limiter la formation de bulles et d'irrégularités le long de la fibre à cause de la présence d'une trop grande quantité de solvant),
- introduire la solution dans une seringue,
- coller une canule, bout à bout, à une fibre bien clivée avec une colle insoluble dans le dichlorométhane,
- fixer la canule-fibre à la seringue et insérer le tout dans un pousse-seringue (cf. **Figure 5.3**),
- enclencher le pousse-seringue pour faire pénétrer le nanocomposite au travers des cœurs de la fibre et maintenir sous pression dans une étuve à 60 °C (mettre la fibre à la verticale, bout vers le bas, afin de favoriser l'expulsion des bulles de solvant et d'air),
- attendre 15 jours pour que le nanocomposite se rigidifie au sein de la fibre,
- cliver le bout de la fibre pour améliorer la qualité optique de la surface.

a)



b)



c)

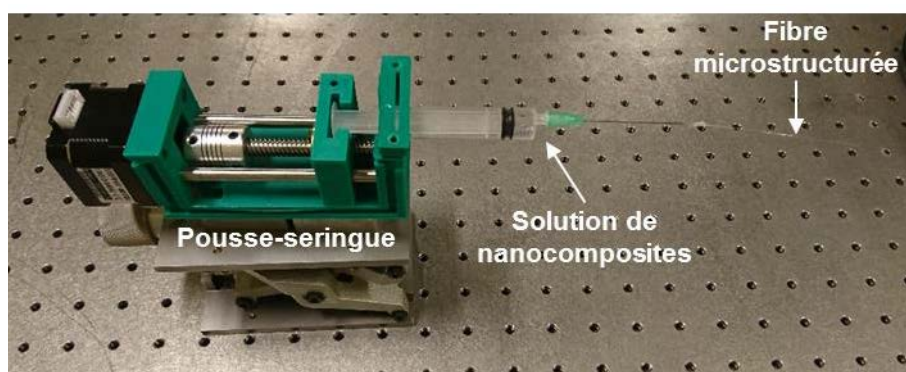


Figure 5.3 – a) Photographies MEB de la fibre microstructurée de silice bi-cœurs ($\text{\O}_{\text{cœur}} = 8 \mu\text{m}$) ; b) Modes propagatifs présents dans une microfibre en fonction du diamètre de cœur et de l'indice de réfraction du matériau le constituant ; c) Photographie du dispositif pousse-seringue mis en place pour le remplissage des fibres microstructurées.

5.2.2. Guides d'ondes à base d'un nanocomposite @PMMA

Comme déjà mentionné plusieurs fois, le PMMA a un indice de réfraction élevé ($n = 1,48$) qui fait de lui une matrice de choix pour réaliser des guides d'onde optique. Sa stabilité thermique et ses propriétés mécaniques sont des atouts supplémentaires pour élaborer des fibres robustes, capable de supporter la température d'un dispositif optique qui peut s'avérer élevée à cause du pompage de la lumière à fortes puissances. Par ailleurs, la synthèse d'un nanocomposite hybride à base de clusters métalliques octaédriques luminescents polydispersés dans une matrice PMMA est bien connue au laboratoire. Par conséquent, ce nanocomposite cluster@PMMA est le matériau que nous avons choisi d'utiliser pour valider nos méthodes de mise en forme pour l'élaboration de micro-guides 1D.

Après un rappel sur la préparation du nanocomposite à base de PMMA, nous décrirons les techniques de moulage ainsi que les résultats obtenus. Enfin, nous discuterons des propriétés d'émission et de guidage en milieu confiné que nous avons observées.

5.2.2.a Rappel sur la préparation du nanocomposite cluster@PMMA

L'approche ionique est utilisée pour préparer le nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ @PMMA. Rappelons que cette approche consiste à échanger les cations alcalins des clusters inorganiques par des cations organiques fonctionnels qui peuvent copolymériser avec les monomères ciblés. De ce fait, les clusters polymérisables ont été obtenus en couplant les motifs anioniques à cluster à des cations portant des fonctions méthacrylates de méthyles (cf. **Figure 5.4**). Le motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ est choisi pour réaliser le nanocomposite en raison de sa forte émissivité (Φ_L (mesuré) = 0.58 en solution désaérée et 0.35 à l'état solide, 0.27 dans le PMMA pour 1 et 10 % en masse de cluster).

Le protocole utilisé pour obtenir notre PMMA hybride est le suivant : 10 % en masse de cluster polymérisable sont dissous dans 89,8 % en masse de MMA fraîchement distillé. Après addition de 0,2 % en masse d'AIBN (purifié au préalable par recristallisation dans de l'éther diéthylique), le mélange est soniqué jusqu'à obtention d'une solution homogène. Ensuite, celle-ci est désaérée pendant 5 minutes avec un flux d'argon, puis placée dans une étuve à 65 °C pendant une nuit. Une pastille de copolymère rouge transparente est ainsi obtenue. Celle-ci est dissoute dans du dichlorométhane pour être purifiée par

précipitation dans du méthanol. Le schéma général de la synthèse est présenté en **figure 5.4**.

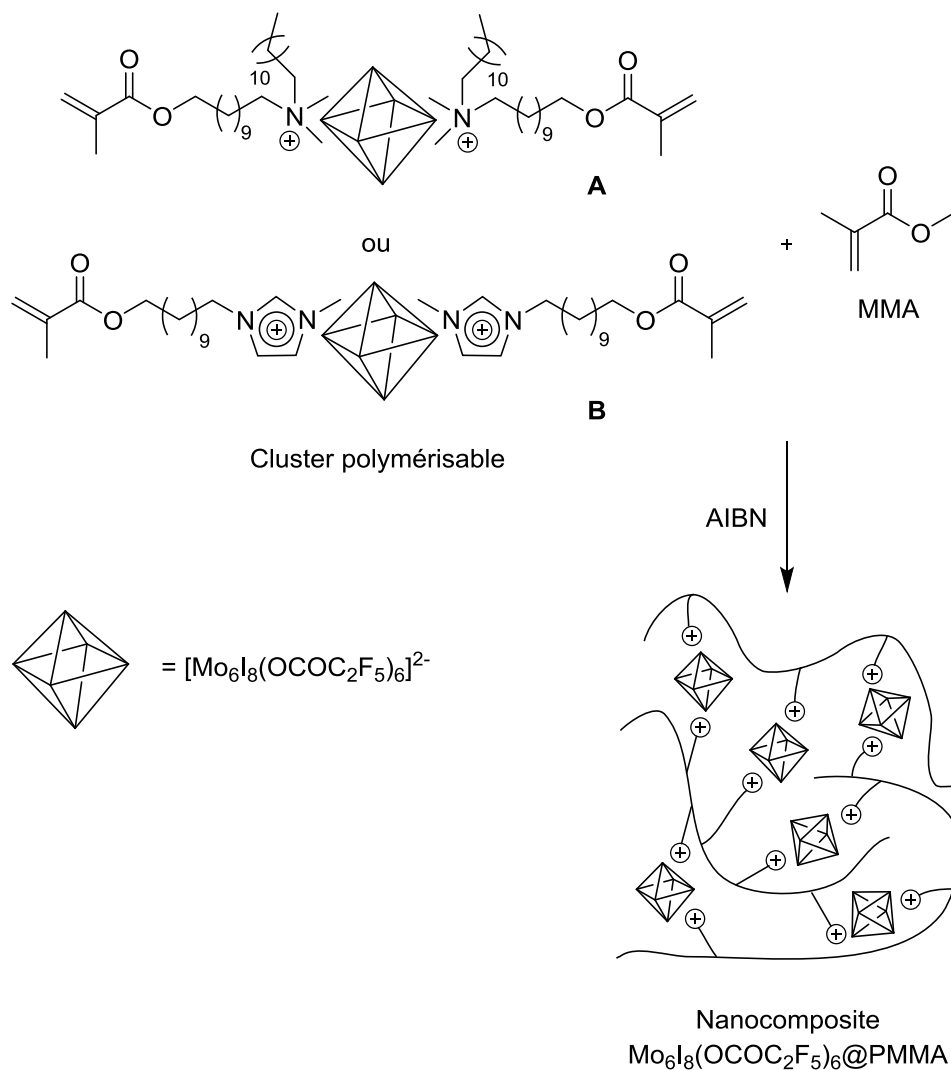


Figure 5.4 – Schéma réactionnel de préparation du nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PMMA$.

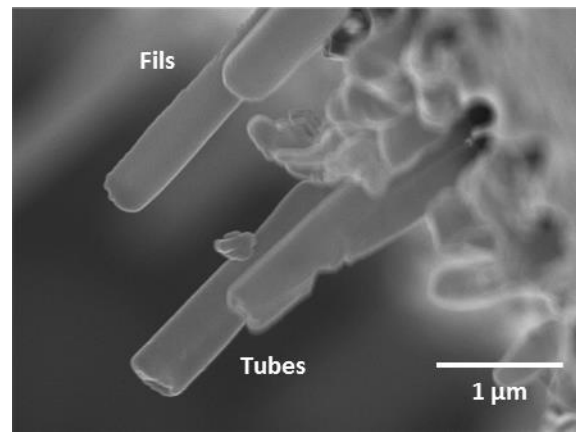
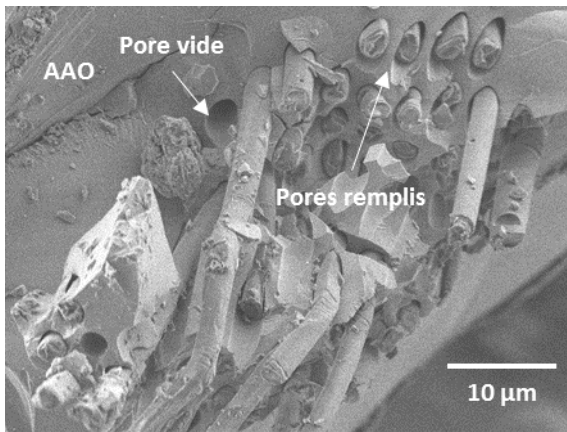
5.2.2.b Mise en forme du nanocomposite @PMMA

Une fois le nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ @PMMA (10 % en masse en cluster) préparé et purifié, celui-ci est dissous dans du dichlorométhane de sorte à obtenir une solution très visqueuse (ajout ou évaporation de solvant si nécessaire). Des membranes AAO sont imprégnées et des fibres microstructurées sont remplies selon les protocoles dressés dans la **partie 5.2.1**.

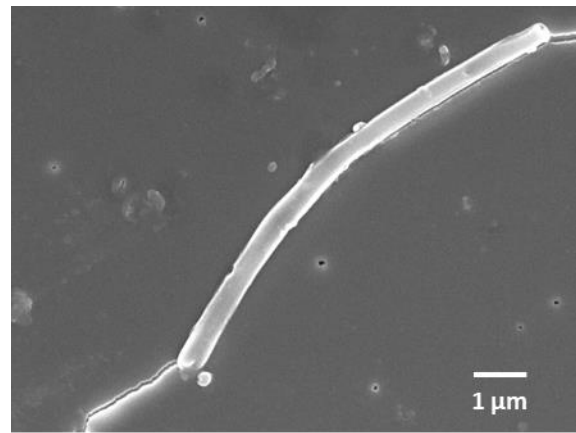
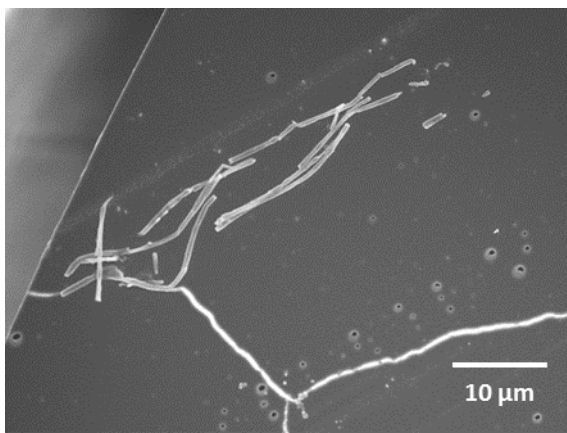
Pour la voie *Wetting Template*, les membranes AAO imprégnées avant (cf. **Figure 5.5a**) et après (cf. **Figure 5.5b**) attaque chimique de l'alumine sont analysées par microscopie électronique à balayage. Les clichés indiquent que le nanocomposite remplit bien les pores de la membrane AAO (cf. **Figure 5.5a**). Par ailleurs, nous pouvons également observer la formation de structures tubulaires à côté des structures filaires souhaitées. Il s'agit probablement d'une évaporation non-uniforme du solvant lors de la procédure de séchage. Enfin, ces clichés nous renseignent sur les longueurs des fibres formées qui vont de quelques μm à quelques dizaines de μm (cf. **Figure 5.5b**). À noter que cette longueur dépend non seulement de la viscosité de la solution de nanocomposites qui joue un rôle sur la diffusion du liquide au sein de la membrane, mais elle dépend aussi de la durée et de la puissance de sonication lors de l'étape de dispersion. En effet, il est très probable que des fibres soient cassées lors de cette étape.

En ce qui concerne le remplissage des fibres microstructurées, nous constatons, par microscopie optique, que le polymère est observé à l'intérieur du cœur de la fibre sur plusieurs centimètres, avec un remplissage assez régulier, bien que certaines bulles demeurent visibles (cf. **Figure 5.5c**).

a)



b)



c)

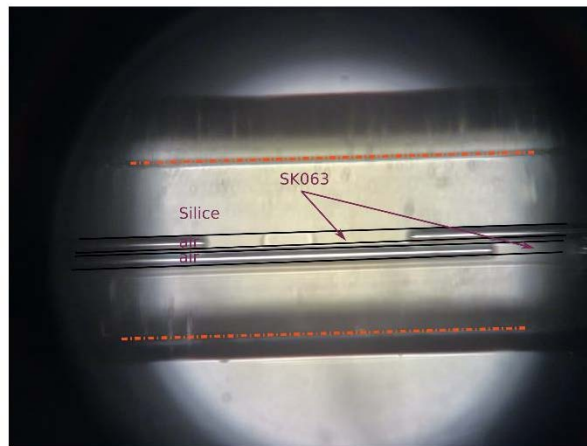


Figure 5.5 – a-b) Photographies MEB d’une membrane AAO Anodisc™ 13 imprégnée par le nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6/\text{PMMA}$: a) avant attaque chimique de l’alumine et b) après attaque ; c) Photographie sous microscope optique d’une fibre microstructurée remplie partiellement avec le nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6/\text{PMMA}$ à 10 % en masse en cluster (noté sur la figure SK063).

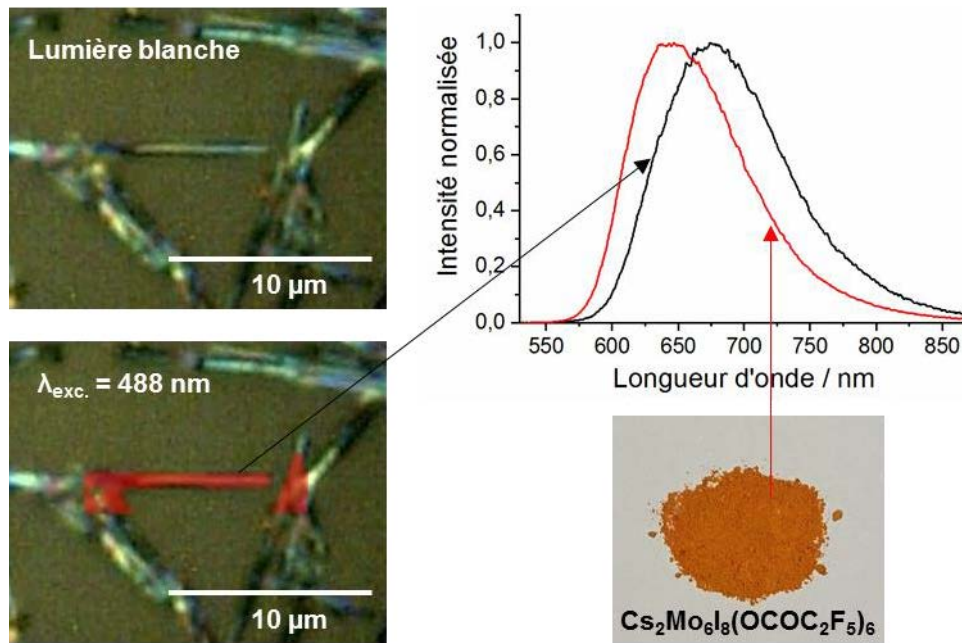
5.2.2.c Propriétés d'émission – guidage du nanocomposite @PMMA

Les propriétés photo-physiques (émission et guidage) du nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PMMA$ (10 % en masse en cluster) ont été étudiées en fonction des deux méthodes de mise en forme présentées précédemment.

Une cartographie de photoluminescence ($\lambda_{\text{exc.}} = 488 \text{ nm}$) a été effectuée sur les microfibres réalisées par voie *Wetting Template* (cf. **Figure 5.6a**). Les images présentent des fibres d'environ $10 \mu\text{m}$ de longueur qui émettent dans le rouge de manière homogène sur toute la longueur de la fibre. Le maximum d'émission relevé pour le nanocomposite fibré est à 674 nm , soit avec un décalage bathochrome de 31 nm par rapport au maximum d'émission observé pour la poudre de cluster $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ ($\lambda_{\text{max.}} = 643 \text{ nm}$) irradiée à la même longueur d'onde.

En ce qui concerne les propriétés de guidage de la fibre microstructurée, l'irradiation de la fibre longitudinale à $\lambda_{\text{exc.}} = 448 \text{ nm}$ d'une extrémité de la fibre permet d'observer l'émission du cluster sur toute sa longueur (cf. **Figure 5.6b**). Comme attendu, nous observons bien un phénomène de guidage optique dans cette structure. Ce guidage est lié au plus fort indice de réfraction du PMMA ($n = 1,48$) comparativement à la silice ($n = 1,45$).

a)



b)

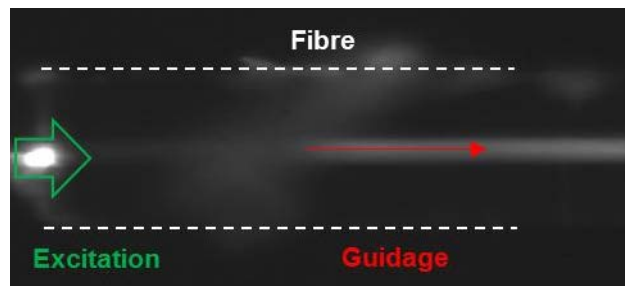


Figure 5.6 – a) Cartographie de photoluminescence ($\lambda_{exc.} = 488 \text{ nm}$) du nanocomposite fibré $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PMMA$ réalisé par la voie *Wetting Template*. En encart, les spectres d'émission correspondants au nanocomposite (en noir) et au composé $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ (en rouge). b) Photographie (en noir et blanc) du guidage optique dans une fibre microstructurée remplie de $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PMMA$ (10 % en masse en cluster) sous une irradiation longitudinale de 448 nm.

5.2.3. Guides d'ondes à base d'un nanocomposite cluster@PDMS

Le PDMS est un polymère connu pour sa transparence optique dans l'UV et le visible, ses propriétés élastomériques et sa très grande stabilité thermique. Elaborer des guides d'ondes de nanocomposites hybrides à base de clusters métalliques octaédriques luminescents dans le PDMS peut avoir un intérêt considérable pour exploiter au maximum les propriétés d'émission de ces luminophores, sans avoir de problèmes d'atténuation dus à l'absorption de la matrice. Mieux encore, une augmentation significative de la puissance délivrée par la source est envisageable, car les rendements quantiques d'émission des hybrides seront plus élevés tout en maintenant une faible concentration de clusters dans le polymère. En effet, les pertes d'énergie par dissipation de chaleur seront minimisées. Les seules difficultés potentielles de son utilisation sont :

- l'intégration des clusters inorganiques de manière homogène. En effet, le PDMS est un polymère très hydrophobe, soluble uniquement dans des solvants apolaires ou à faible polarité contrairement aux clusters inorganiques ;
- l'augmentation de son indice de réfraction ($n = 1,39$), qui est une condition *sine qua non* pour obtenir un guide d'onde à la sortie.

Le premier point a été résolu comme nous l'avons présenté dans le **chapitre 2**, qui décrit de nouveaux nanocomposites hybrides cluster@PDMS élaborés par l'approche ionique. Ceux-ci sont obtenus par une réaction d'hydrosilylation entre des composés à clusters polymérisables possédant des groupements vinyliques et le monomère du PDMS. Le second point fera l'objet de notre étude et sera traité dans ce qui suit en détail.

5.2.3.a Rappel sur la préparation du nanocomposite @PDMS

Le motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ est choisi pour sa forte émissivité et son rendement quantique élevé (0.88 dans le PDMS pour 0,5 % en masse de cluster). La préparation du nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PDMS$ est réalisée suivant une réaction d'hydrosilylation selon le schéma réactionnel représenté en **figure 5.7**. Dans un pilulier à vis, on introduit 0,5 % en masse de cluster polymérisable aux fonctions vinyliques (**H**), 60 % en masse de monomères de PDMS aux fonctions vinyliques, 39.4 % en masse de réticulant à quatre terminaisons silanes et 0.1 % en masse de catalyseur de Pt(0). Un volume minimal de dichlorométhane est ajouté afin de solubiliser le cluster avec le monomère. Le mélange réactionnel est chauffé dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures.

Il est très important de noter que le copolymère hybride ne doit pas réticuler totalement, mais doit avoir une consistance visqueuse afin de pouvoir être introduit dans la fibre de silice. En effet, contrairement au nanocomposite à base de PMMA, le $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{PDMS}$ étant très réticulé, il est insoluble une fois la réaction de copolymérisation terminée. La durée de la copolymérisation étant de 48 heures dans nos conditions, nous avons déterminé qu'au bout de 24 heures le mélange réactionnel avait la consistance requise pour être mis en forme.

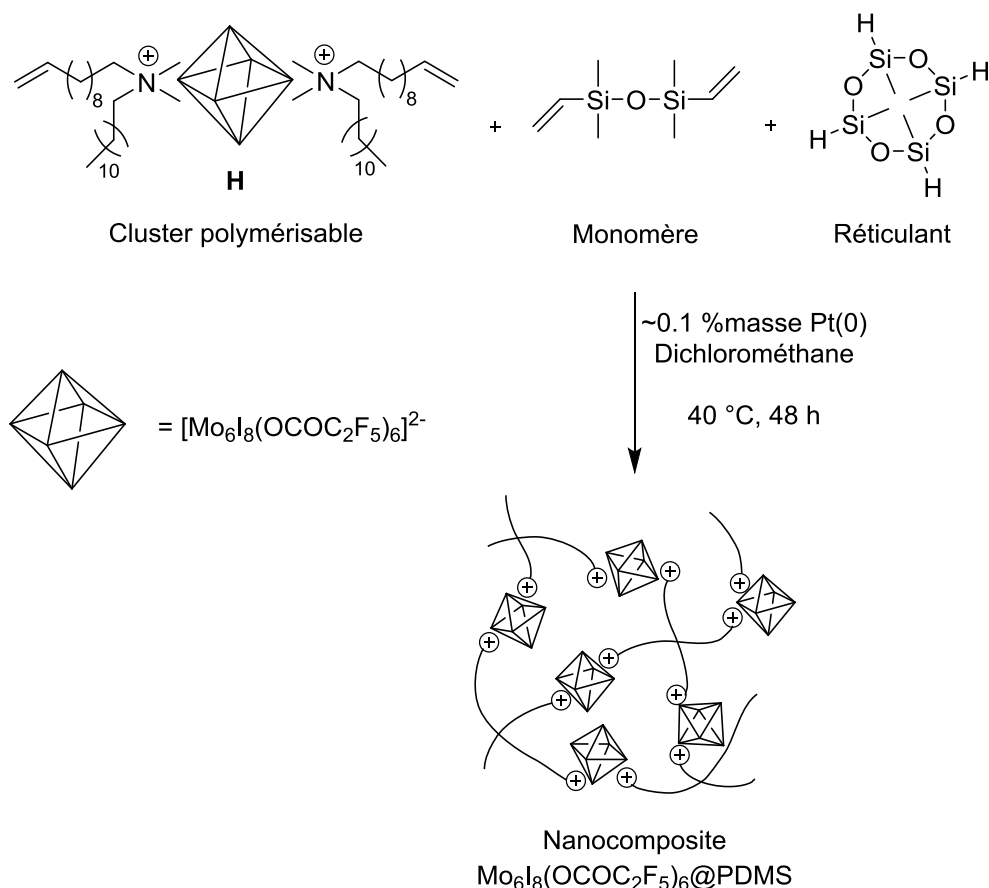


Figure 5.7 – Schéma réactionnel de préparation du nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{PDMS}$.

5.2.3.b Augmentation de l'indice de réfraction du PDMS hybride

Comme nous l'avons déjà mentionné, il est primordial d'augmenter l'indice de réfraction du PDMS afin de pouvoir obtenir un guide d'onde. Pour cela, nous avons mis en place différentes stratégies permettant d'atteindre cet objectif :

- Une première possibilité consiste à augmenter la concentration en cluster dans la matrice hybride. En effet, *N. Huby et al.* montrèrent que l'indice de réfraction augmentait de 0,03 lorsque la concentration en cluster allait jusqu'à 4 % en masse pour un nanocomposite $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{SU-8}$ ⁹⁸.

- Un second moyen repose sur la modification de l'environnement des microfibrilles (gaine ou substrat). Le but étant de réduire l'indice de réfraction n_e de façon à ce qu'il devienne inférieur à celui du PDMS ($n_e < 1,39$). Pour cela, il suffirait de déposer les microfibrilles réalisées par la voie *Wetting Template* sur un substrat de plus faible indice (du type MgF_2 par exemple, $n = 1,37$), tandis que pour la fibre microstructurée, il faudrait éliminer la silice par attaque chimique à l'acide fluorhydrique (HF) en salle blanche.
- La troisième stratégie consiste à utiliser un autre type de PDMS, le Sylgard™ 184, dont les proportions de ses constituants permettent de contrôler son indice de réfraction. En effet, *Z. Cai et al.* montrèrent que ce dernier pouvait varier entre 1,40 et 1,44 ¹⁹⁵.
- La dernière stratégie consiste à ajouter une molécule organique aromatique dans la composition initiale du nanocomposite. En effet, *A. J. O'Lenick* montra que l'ajout d'une molécule aromatique dans du PDMS pouvait faire varier son indice de réfraction de 1,40 jusqu'à 1,55 ¹⁹⁶. Toutefois, ceci pourrait conduire à un changement des caractéristiques d'émission connues du nanocomposite, mais permettrait peut-être d'obtenir de nouvelles propriétés. Le choix s'est porté sur un dérivé de 3-oxindole que nous avons déjà intégré dans du PMMA (cf. **Chapitre 4**). La présence de deux fonctions allyles en position 1 et 2 de l'hétérocycle, permettront de copolymériser le luminophore tout comme le composé à cluster.

5.2.3.b-1 Nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PDMS$ ultra-dopé en cluster

Dans ce cas, nous avons réalisé un nanocomposite dopé à 20 % en masse (cf. **Chapitre 2**). Rappelons qu'initialement, le taux de dopage était de 0,5 % en masse uniquement. En nous basant sur les résultats de *N. Huby et al.* ⁹⁸, nous nous attendions donc à une augmentation d'environ 0,15 de l'indice de réfraction initial par rapport au nanocomposite faiblement dopé. Les mesures réalisées par la méthode de Brewster ¹⁹⁷ ont permis de déterminer des valeurs d'indices de réfraction de 1,45 pour les nanocomposites $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PDMS$ dopés à 0,5 et 20 % en masse. Nous n'avons par conséquent pas observé d'augmentation de la valeur de l'indice, comme décrit par *N. Huby et al.* pour le nanocomposite $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@SU-8$ ⁹⁸. Ceci pourrait s'expliquer par la composition différente du polymère et également par des interactions différentes cluster-matrice.

Par conséquent, la stratégie consistant à doper fortement la matrice hôte avec du composé à cluster pour en augmenter l'indice ne fonctionne pas dans notre cas, et ne

permet donc pas d'obtenir un mode guidé au sein de la fibre microstructurée de silice ($n = 1,45654$).

5.2.3.b-2 Modification de l'environnement du nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PDMS$ fibré

Pour commencer, le nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PDMS$ (0,5 % en masse en cluster) a été mis en forme par la voie *Wetting Template* selon le protocole que nous avons établi dans la **partie 5.2.1**. Cependant, lors de la procédure de dispersion des microfibrilles par sonication, nous avons observé une dégradation des fibres qui se cassent complètement conduisant à des brisures de nanocomposites comme le montre la **figure 5.8a**. Ce phénomène est également observé en limitant l'étape de sonication à 2 secondes (cf. **Figure 5.8b**). Par conséquent, le nanocomposite n'est pas assez solide malgré son caractère élastomère, contrairement au nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PMMA$. L'idée donc de préparer des microfibrilles $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PDMS$ par l'imprégnation des membranes AAO a été écartée. Dorénavant, nous nous focaliserons uniquement sur la mise en forme par remplissage des fibres microstructurées de silice.

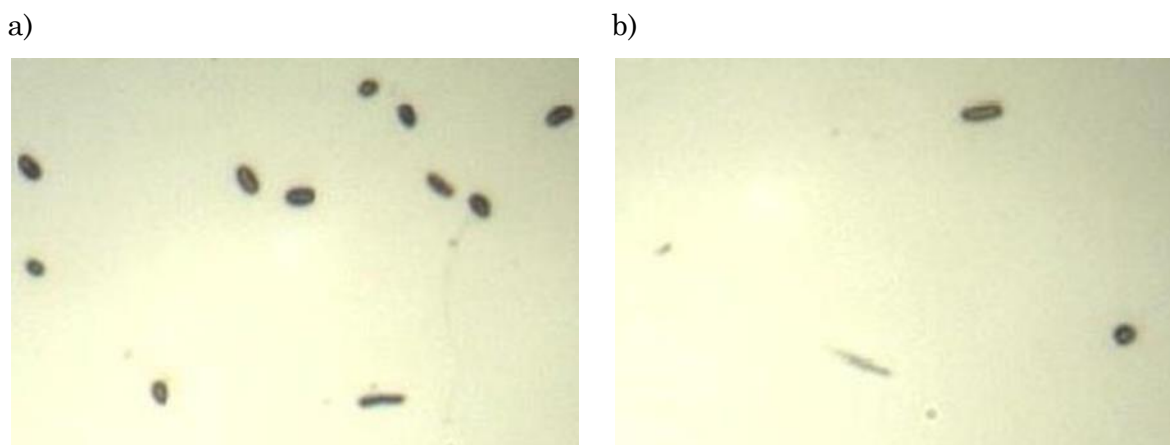


Figure 5.8 – Photographie des microfibrilles réalisées par la voie *Wetting Template* a) après dispersion classique (3 x 2 secondes) et b) après dispersion contrôlée (2 secondes).

Sachant que les indices de réfraction des nanocomposites $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PDMS$ dopés à 0,5 et 20 % en masse sont inférieurs à celui de la silice ($1,450 < 1,45654$), il faudrait éliminer la gaine de silice pour pouvoir déposer la fibre issue du cœur sur un substrat de plus faible indice. La technique classique permettant de dissoudre de la silice est le trempage dans de l'acide fluorhydrique (HF) qui, en générant de l'acide fluosilicique (H_2SiF_6), libère le cœur de la fibre. Cependant, la silice et le PDMS possédant tous deux des liaisons Si-O, nous pouvons penser que notre nanocomposite se décomposera sous l'action du HF, d'autant que la stabilité du cluster vis-à-vis de cet acide fort reste également à vérifier. Ainsi, afin de vérifier la stabilité de notre composite en présence

d'acide fluorhydrique, nous avons dans un premier temps réalisé un film mince sur un substrat en téflon que nous avons immergé dans du HF. La **figure 5.9** montre les clichés avant et après traitement. Nous pouvons clairement constater la décomposition totale du film après ce traitement. L'idée donc de récupérer le cœur d'une fibre microstructurée remplie de nanocomposites après un traitement HF a donc été complètement écartée.

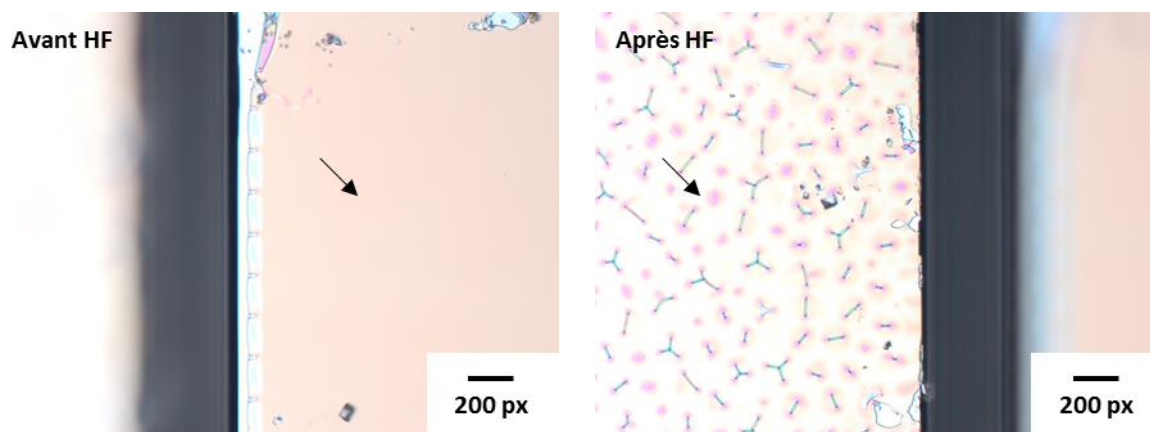


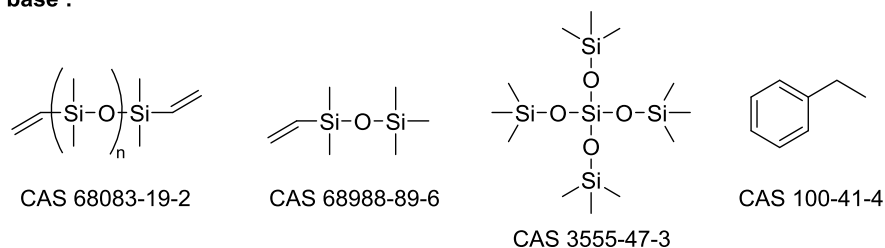
Figure 5.9 – Photographies d'un film mince de $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@PDMS$ avant (à gauche) et après (à droite) un traitement HF.

5.2.3.b-3 Utilisation du Sylgard™ 184

Le Sylgard™ 184, commercialisé par la société Dow Corning®, est un mélange de PDMS obtenu à partir de deux composants : un mélange d'élastomères appelé « base » et un mélange de réticulant appelé « agent de durcissement » (cf. **Figure 5.10**). Le principe d'utilisation du Sylgard™ 184 est basé sur la réticulation du PDMS lorsque les deux composants sont mélangés en certaines proportions. Cette réticulation est obtenue par réaction des polymères à extrémités vinyles avec des groupes silanes portés par des oligomères fonctionnels. L'addition se fait par hydrosilylation sur le carbone terminal et est catalysée par du Pt(0). La base contient du poly(diméthylsiloxane) à terminaisons vinyles (CAS 68083-19-2), de la silice triméthyl-diméthylvinylée (CAS 68988-89-6), du tétrakis(triméthylsiloxy)silane (CAS 3555-47-3) et de l'éthyle benzène (CAS 100-41-4). L'agent de durcissement contient du diméthyl-méthylhydrosiloxane (CAS 68037-59-2), du poly(diméthylsiloxane) à terminaisons vinyles (CAS 68083-19-2), de la silice triméthyl-diméthylvinylée (CAS 68988-89-6), du tétraméthyl-tétravinyl-cyclotétra-siloxane (CAS 2554-06-5) et de l'éthyle benzène (CAS 100-41-4). D'après les travaux de *Z. Cai et al.*, l'indice de réfraction du Sylgard™ 184 varie entre 1,40 et 1,44 selon les proportions de base et d'agent de durcissement ¹⁹⁵. Sachant que la réticulation se produit de la même façon que lors de la synthèse du nanocomposite, une faible quantité de cluster

polymérisable sera ajoutée au mélange base-agent de durcissement, le but étant de réaliser un nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{Sylgard}$ luminescent et à haut indice de réfraction. Les premiers tests ont montré qu'au-delà d'une concentration de dopage de 0,0625 % en masse de composé à cluster, il y avait ségrégation de phase entre le luminophore inorganique et la matrice. Nous avons donc préparé un nanocomposite contenant cette concentration limite de composé à cluster.

La base :



Agent de durcissement :

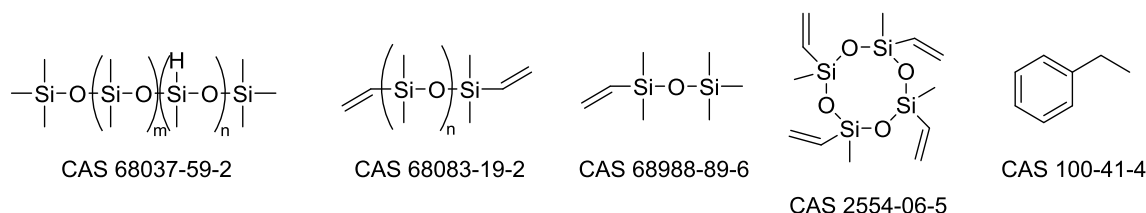


Figure 5.10 – Composition du Sylgard™ 184.

1,5 mg (0,0625 % en masse) du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ polymérisable aux fonctions vinyliques a été dissous dans 3 mL de dichlorométhane. À cette solution, 2 g de base et 0,4 g d'agent de durcissement (soit un ratio base/agent de durcissement de 5:1) sont ajoutés. Le mélange est porté sous agitation magnétique pendant 2 heures, puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif à température ambiante (20 minutes). Le mélange obtenu est très visqueux et de couleur jaunâtre. Celui-ci est soniqué pendant 20 minutes, puis mis sous vide pendant 20 autres minutes. À ce stade, une fibre microstructurée est remplie car le mélange à la viscosité requise. Pour faire un film, celui-ci est versé dans une boîte de pétri puis mis à l'étuve à 65 °C pendant 5-14 jours. Un copolymère $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{Sylgard}$ transparent et homogène est obtenu (cf. **Figure 5.11a**).

Quelques études spectroscopiques ont été réalisées sur le film de copolymère $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{Sylgard}$ (0,0625 % en masse en cluster). Le spectre d'émission a été enregistré à $\lambda_{\text{exc.}} = 365$ nm. Celui-ci présente la bande d'émission caractéristique du cluster située à 729 nm, qui est beaucoup plus large et plus déplacée dans le rouge

comparativement à la bande d'émission du nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{PDMS}$ ($\lambda_{\text{max}} = 668 \text{ nm}$) (cf. **Figure 5.11b**). Des valeurs de rendements quantiques absolus de 0.02 et 0.15 ont été mesurées sous air et sous atmosphère de N_2 à $\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$, respectivement. Ceci est considérablement inférieur à ce qui a été mesuré pour le $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{PDMS}$ (0.88 sous atmosphère de N_2). Le profil intégré de décroissance de l'émission du film en fonction du temps ($\lambda_{\text{exc.}} = 375 \text{ nm}$), enregistré sous vide, est modélisé avec une fonction biexponentielle, permettant de calculer des durées de vie de $147 \mu\text{s}$ (38 %) et $40 \mu\text{s}$ (62 %) ; tandis qu'un déclin mono-exponentiel est observé pour le $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{PDMS}$ sous vide avec une durée de vie de $246 \mu\text{s}$ (cf. **Figure 5.11c**). Ceci indique qu'il y a probablement une dégradation du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ dans le Sylgard™ 184.

Malgré cette décomposition partielle avérée, nous avons tout de même analysé s'il y existait un mode guidé dans la fibre microstructurée remplie de $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{Sylgard}$ (0,0625 % en masse en cluster). Celle-ci est remplie uniformément sur plusieurs centimètres. Pour commencer, un indice de réfraction de 1,4582 a été mesuré pour le nanocomposite par la méthode de Brewster ¹⁹⁷ ; ce qui est supérieur à l'indice de la gaine de silice ($n = 1,45654$) de $\Delta n = 0,00166$. On peut donc s'attendre à avoir un mode guidé dans la fibre. L'irradiation de la fibre longitudinalement pendant 15 minutes à $\lambda_{\text{exc.}} = 448 \text{ nm}$ permet de voir l'émission rouge du cluster sur toute la longueur de la fibre. Il y a donc bien guidage optique. L'utilisation du Sylgard™ 184 semble donc prometteuse pour confectionner un guide d'onde hybride à base de PDMS. Néanmoins, cette voie ne pourra être utilisée qu'avec des motifs à clusters luminescents, à définir, suffisamment stable dans les conditions de synthèse de la matrice Sylgard™ 184.

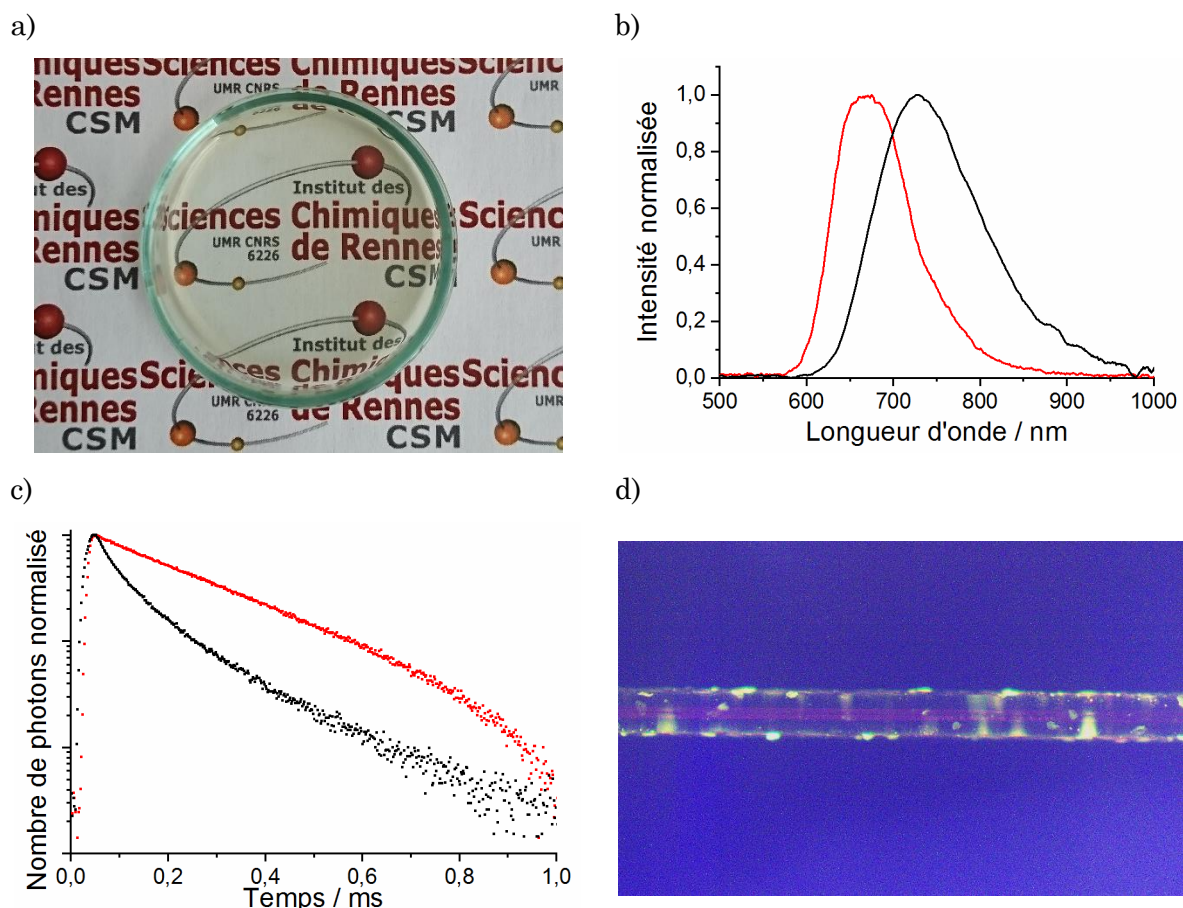


Figure 5.11 – a) Photographie du film de copolymère $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{Sylgard}$ à 0,0625 % en masse en cluster ; b) Spectres d'émission normalisés ($\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$) du $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{Sylgard}$ à 0,0625 % en masse en cluster (en noir) et du $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{PDMS}$ à 0,05 % en masse en cluster (en rouge) ; c) Profils de décroissance de la durée de vie d'émission du $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{Sylgard}$ à 0,0625 % en masse en cluster (en noir) et du $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{PDMS}$ à 0,05 % en masse en cluster (en rouge) ($\lambda_{\text{exc.}} = 375 \text{ nm}$) ; d) Photographie de la fibre microstructurée remplie de $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{Sylgard}$ à 0,0625 % en masse en cluster sous irradiation UV longitudinale ($\lambda_{\text{exc.}} = 448 \text{ nm}$).

5.2.3.b-4 Ajout d'une molécule aromatique

A. J. O'Lenick montra que l'ajout d'une molécule aromatique dans du PDMS aurait pour effet d'augmenter son indice de réfraction ¹⁹⁶. Ainsi, nous avons ajouté un dérivé 3-oxindole dans la composition du nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{PDMS}$ (cf. **Figure 5.12**). Celui-ci pourra copolymériser avec le PDMS *via* ses deux fonctions allyles. Comme pour Phyb (cf. **Chapitre 4**), nous nous attendons à un changement important des propriétés d'émission du matériau hybride (qu'on notera PDMSHyb).

0,5 % en masse du dérivé 3-oxindole sont dissous dans 60 % en masse de monomères de PDMS aux fonctions vinyliques, 37,5 % en masse de réticulant à quatre terminaisons silanes et 0,1 % en masse de catalyseur de Pt(0). À ce mélange, une solution de 2 % en masse du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ polymérisable aux fonctions vinyliques

dans 2 mL de dichlorométhane a été ajoutée. Le mélange réactionnel est placé dans un pilulier à vis fermé, puis il est chauffé dans une étuve à 40 °C pendant 48 heures. Pour remplir une fibre microstructurée, le mélange sera sorti de l'étuve au bout de 24 heures, pour avoir la consistance visqueuse adéquate pour le remplissage. Pour anticiper la compréhension des propriétés d'émission du PDMSHyb, nous avons également préparé un PDMS contenant uniquement le dérivé du 3-oxindole (qu'on notera PDMSoxi). Pour la préparation de ce dernier, la même procédure est suivie mais sans cluster et sans solvant cette fois-ci. Les schémas de synthèse de PDMSHyb et PDMSoxi sont présentés en **figure 5.12a**. Des films minces transparents et homogènes de PDMSHyb et PDMSoxi, respectivement de couleur orange et jaune ont été obtenus (cf. **Figure 4.12b**).

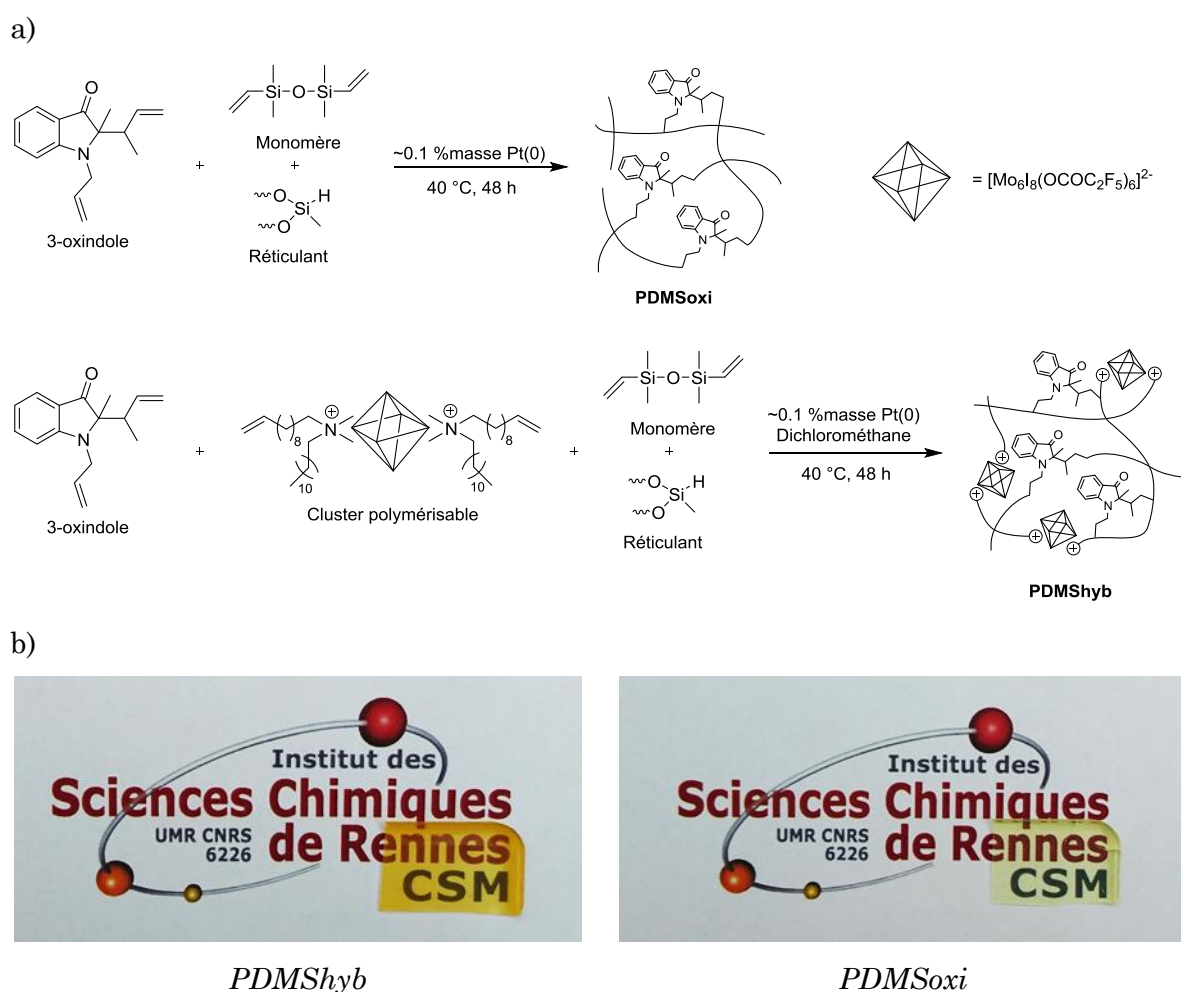


Figure 5.12 – a) Schémas réactionnels de préparation de PDMSHyb et PDMSoxi ; b) Photographies des films PDMSHyb et PDMSoxi.

Avant d'analyser les propriétés de guidage de la fibre, nous avons étudié les propriétés d'émission de ce nouveau système hybride. Pour commencer, les spectres d'émission de PDMSHyb (cf. **Figure 5.13a**) et PDMSoxi (cf. **Figure 5.13b**) ont été enregistrés en fonction de la température (de -180 à 130 °C) sous air ($\lambda_{\text{exc.}} = 330\text{-}380\text{ nm}$).

Pour PDMSoxi, nous observons une bande correspondant à l'émission du dérivé du 3-oxindole et présentant trois maxima à 530, 486 et 463 nm à -180 °C. Le maximum à 530 nm correspond à la phosphorescence du dérivé du 3-oxindole avec une durée de vie moyenne de 538 ms à 77 K et de 9.3 ms à 300K, tandis que les maxima à 486 et 463 nm correspondent à sa fluorescence (durée de vie moyenne aux alentours de 15 ns, quelle que soit la température). Pour PDMShyb, nous observons deux bandes principales aux alentours de 470 et 650 nm correspondants à l'émission du dérivé du 3-oxindole et celle du cluster, respectivement. La bande du 3-oxindole à -180 °C présente trois maxima à 530, 486 et 463 nm. Le maximum à 530 nm correspond à la phosphorescence du 3-oxindole avec une durée de vie moyenne de 372 ms (mesurée à 77 K), tandis que les maxima à 486 et 463 nm correspondent à sa fluorescence. Quand la température augmente, la durée de vie de la composante phosphorescente est largement réduite ($\tau_L = 16.6$ ms) et le maximum à 486 nm se déplace dans le bleu jusqu'à 474 nm. Concernant la bande d'émission du cluster, l'augmentation de la température de -180 à 130 °C induit un décalage de son maximum de 643 à 665 nm, accompagné d'un élargissement et d'une diminution de son intensité. Comme observé précédemment dans le cas d'une matrice de PMMA dopée (cf. **Chapitre 4**), la diminution de la durée de vie de phosphorescence de la composante oxindole en présence de cluster met en évidence l'existence d'un transfert d'énergie entre l'état triplet de l'oxindole et le cluster. Cependant, à 300K, des durées de vie moyennes de 16.6 et 9.3 ms ont été mesurées pour PDMShyb et PDMSoxi, respectivement (cf. **Tableau 5.1**). Même si ces valeurs restent du même ordre de grandeur, nous nous attendions à une tendance inverse compte tenu de la mise en évidence des transferts à 77K. De plus, contrairement à ce qui était observé dans du PMMA, la durée de vie d'émission du cluster ne semble pas affectée par la présence d'oxindole dans le PDMS, même à 77K. En effet, des valeurs très similaires de durées de vie de 296 μ s et 297 μ s ont été calculées dans PDMShyb et PDMSmo respectivement. De prime abord, ces résultats ne semblent donc pas cohérents. La récente installation d'un spectromètre Ocean Optic QUEPro sur le système de mesures de durées de vie, nous a permis de suivre l'évolution des spectres d'émission en fonction du temps dans le cryostat sous vide dynamique et d'envisager une explication à ces apparentes incohérences. Il est fort probable que celles-ci soient dues à la présence de traces de dioxygène, difficilement extirpables du matériau. Comme observé dans le cas du PMMA, le dioxygène triplet $^3\text{O}_2$ ($^3\Sigma_g^-$) joue le rôle de médiateur entre l'oxindole et le cluster. Le cluster y étant également extrêmement sensible, nous ne pouvons exclure que ces traces d'oxygène, même infimes, perturbent non seulement la phosphorescence des

émetteurs, mais également l'efficacité du transfert et, par conséquent, les durées de vie des états excités.

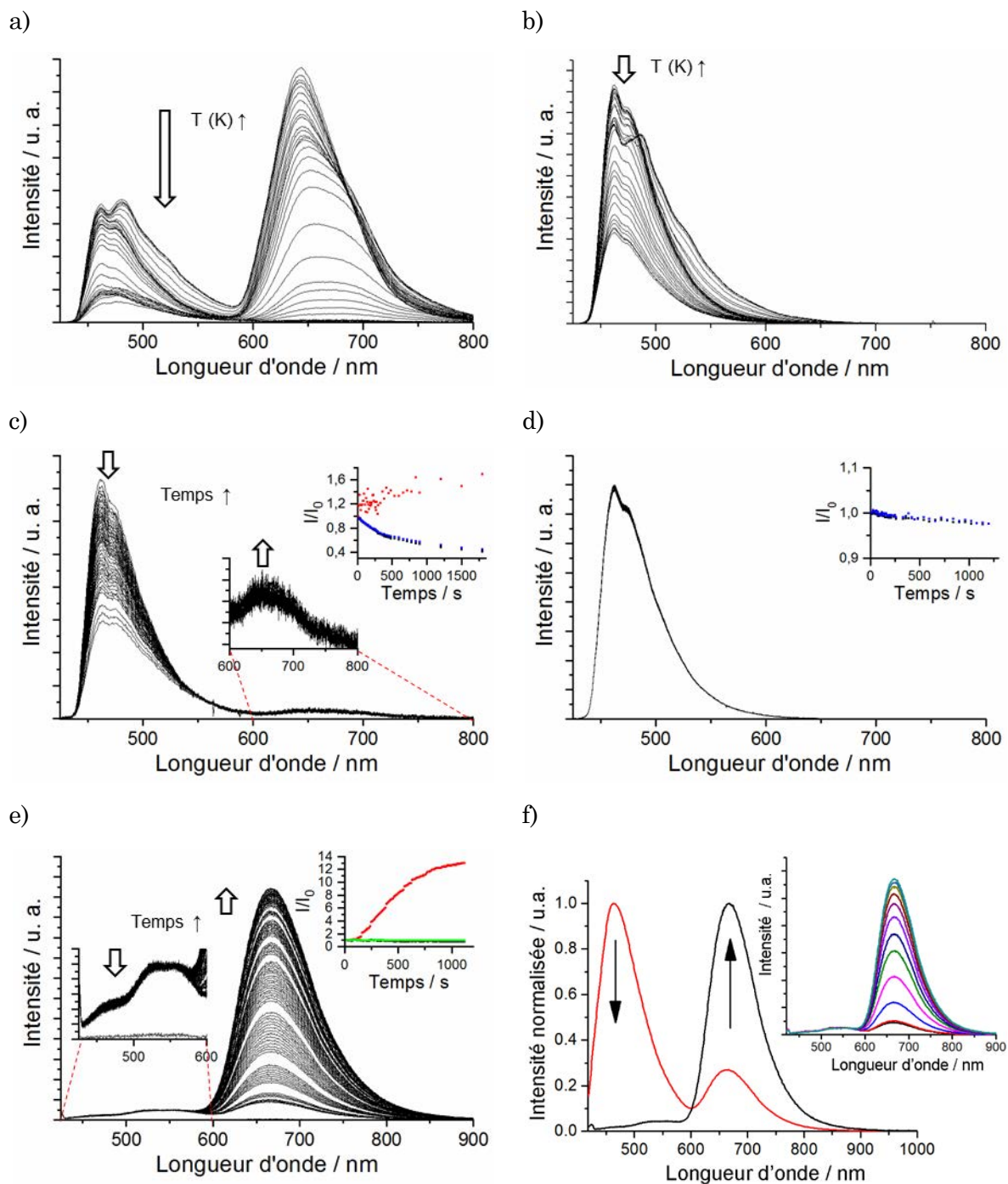


Figure 5.13 – a-b) Spectres d'émission en fonction de la température (de -180 °C à 130 °C avec des pas de 10 °C) sous air avec une excitation entre 330 et 380 nm de : a) PDMShyb et b) PDMSoxi. c-e) Spectres d'émission en fonction du temps, sous air et à température ambiante sous excitation entre 380 et 420 nm de : c) PDMShyb, d) PDMSoxi et sous excitation laser à 405 nm et 5 mW de e) PDMShyb. Les courbes de maxima d'émission en fonction du temps sont en encart : λ_{max} = 463 (en noir), 475 (en bleu), 506 (en vert) et 665 (en rouge). f) Spectres d'émission à température ambiante avec une excitation laser de 405 nm (5 mW) de PDMShyb dès le début (en rouge) et après 2 secondes d'irradiation (en noir). Les spectres d'émission en fonction du temps, sous air et à température ambiante sous excitation laser à 405 nm et 5 mW sont en encart.

Tableau 5.1 – (à 300 K) Durée de vie d'émission moyenne ($\lambda_{exc.} = 375$ nm) et rendement quantique absolu ($\lambda_{exc.} = 365$ nm) du 3-oxindole et du motif à cluster $[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]^{2-}$ dans PDMSHyb, PDMSoxi et $Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6@PDMS$ (0,5 % en masse en cluster) -noté PDMSmo- à l'état solide. Zones d'intégration pour Fluo.3-oxindole et Phospho.3-oxindole = 432-568 nm pour PDMSHyb et 412-548 nm pour PDMSoxi, et pour Phospho.Cluster = 592-728 nm. (à 77 K) Durée de vie d'émission moyenne ($\lambda_{exc.} = 400$ nm) pour PDMSHyb, PDMSoxi et PDMSmo. Longueur d'onde d'observation pour Fluo.3-oxindole = 460 nm, Phospho.3-oxindole = 520 nm et Phospho.Cluster = 660 nm.

<i>Composé</i>	τ_L								Φ_L	
	300 K					77 K			300 K	
	<i>Sous air</i>		<i>Sous vide</i>			<i>Sous vide</i>			<i>Sous air</i>	<i>Sous N₂</i>
	Fluo. 3-oxindole	Phospho. Cluster	Fluo. 3-oxindole	Phospho. 3-oxindole	Phospho. Cluster	Fluo. 3-oxindole	Phospho. 3-oxindole	Phospho. Cluster		
PDMSHyb	18.5 ns	0.64 μ s	17.7 ns	16.6 ms**	206 μ s	25.2 ns**	372 ms	296 μ s	0.06	0.62
PDMSoxi	14.5 ns	-	14.2 ns	9.3 ms*	-	16.6 ns	538 ms	-	0.30	0.45
PDMSmo	-	2.76 μ s	-	-	246 μ s	-	-	297 μ s	0.03	0.88

* Mêmes conditions de mesure qu'à 77 K.

** Longueur d'onde d'observation pour Fluo.3-oxindole = 490 nm et Phospho.3-oxindole = 530 nm.

Les rendements quantiques absolus mesurés sous air et sous atmosphère saturée de N₂ pour PDMSoxi (cf. **Tableau 5.1**) montrent que la nature de l'atmosphère influence l'efficacité de luminescence du dérivé oxindole dans le PDMS, ce qui n'avait pas été remarqué lorsque le luminophore organique était dispersé dans du PMMA (cf. **Chapitre 4**). Nous pouvons également observer ce phénomène de manière beaucoup plus importante dans le cas de PDMSmo dont le Φ_L passe de 0.88 sous N₂ à 0.03 sous air. Cette différence est révélatrice de la grande perméabilité au dioxygène de la matrice hôte. Ainsi, les mesures réalisées avec PDMShyb montrent une plus forte décroissance du Φ_L sous air comparativement à PDMSoxi, ce qui peut s'expliquer par l'absorption des photons incidents par les motifs à cluster dont la phosphorescence est *quenchée* par le dioxygène de l'air. Un suivi de l'évolution des spectres d'émission sous irradiation continue a été réalisé pour PDMShyb (cf. **Figure 5.13c**) et PDMSoxi (cf. **Figure 5.13d**) en utilisant une lampe Hg-Nikon intensilight et des filtres optiques permettant de sélectionner une bande d'excitation de $\lambda_{exc.} = 380-420$ nm. Alors que pratiquement aucune évolution de l'enveloppe spectrale n'est observée dans le cas de PDMSoxi, une forte décroissance de la bande de l'oxindole accompagnée d'une faible augmentation de la bande d'émission du [Mo₆I₈(OCOC₂F₅)₆]²⁻ sont observées pour PDMShyb. La stabilité de l'émission de PDMSoxi nous révèle que seule la fluorescence de l'oxindole est observable dans nos conditions de mesure, sa phosphorescence étant vraisemblablement *quenchée* par le dioxygène présent dans la matrice. Dans le cas de PDMShyb, il est également raisonnable d'imputer la faible croissance de la bande située dans le rouge au *quenching* de la phosphorescence des motifs à cluster par le dioxygène triplet ³O₂ (³Σ_g⁻). La décroissance de la bande de l'oxindole peut alors s'interpréter comme un transfert d'énergie entre les deux émetteurs. En augmentant la puissance d'irradiation et en travaillant sur un film fin, il est possible de minimiser la concentration en dioxygène au niveau de la zone d'excitation et ainsi de modifier complètement l'allure du spectre d'émission de PDMShyb. Les **figures 5.13e** et **5.13f** présentent les spectres d'émission enregistrés avec une irradiation continue à 405 nm à l'aide d'une diode laser de 5mW. Nous constatons clairement, l'exaltation de la bande d'émission du cluster dès le début de l'irradiation, tandis que celle du 3-oxindole est rapidement éteinte. Grâce à la puissance d'irradiation du laser, le dioxygène local est très rapidement consommé laissant place à la phosphorescence du cluster. La quasi disparition de la bande de l'oxindole dans ces conditions est une bonne indication de l'existence d'un transfert entre les deux luminophores. Celui-ci dépend donc essentiellement de la perméabilité de la matrice, et de la présence ou non de dioxygène qui est liée à la puissance d'irradiation de l'échantillon. À noter que le PDMS étant beaucoup plus perméable au

dioxygène que le PMMA, celui-ci pénètre très rapidement dans la matrice après l'irradiation, inhibant ainsi la phosphorescence du cluster et faisant réapparaître l'émission du 3-oxindole. Il n'est donc pas possible de réaliser des impressions par irradiation comme nous avons pu le faire avec du PMMA (cf. **Chapitre 4**). Cependant ce matériau hybride semble particulièrement approprié pour réaliser des capteurs d'oxygène ou de pression.

Après avoir discuté des propriétés d'émission du PDMShyb, nous allons maintenant présenter ses caractéristiques d'émission et de guidage une fois mis en forme. Ainsi, nous avons rempli une fibre microstructurée, uniformément sur plusieurs centimètres, avec du PDMShyb selon le protocole établi dans la **partie 5.2.1**. La **figure 5.14** présente un cliché de microscopie électronique à balayage enregistré pour une section de cette fibre. Celui-ci confirme l'homogénéité du remplissage de la gaine.

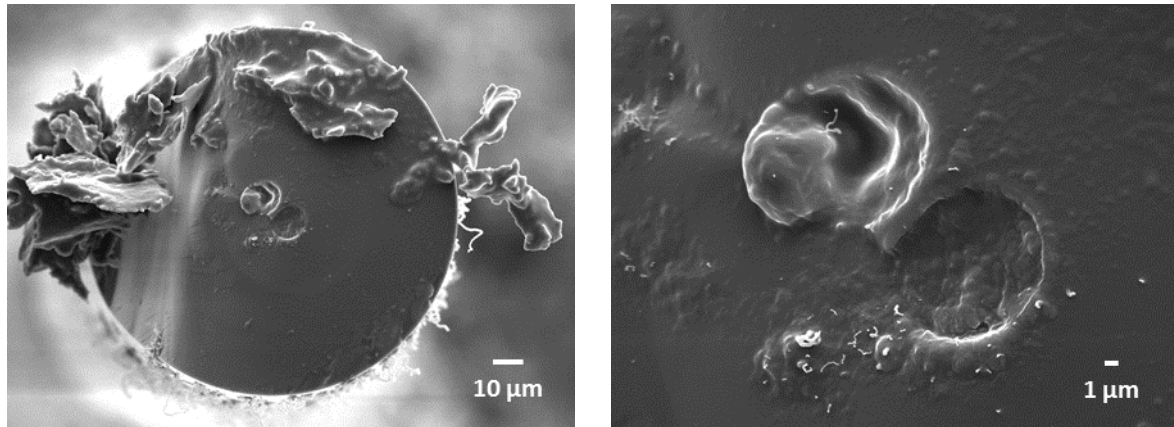


Figure 5.14 – Photographies MEB d'une section d'une fibre microstructurée remplie avec du PDMShyb.

Un indice de réfraction de 1,4859 a été mesuré par la méthode de Brewster ¹⁹⁷, ce qui est supérieur à l'indice de la gaine de silice ($n = 1,45654$) de $\Delta n = 0,02936$. Nous pouvons nous attendre à observer un mode guidé dans la fibre. Les propriétés de guidage ont été étudiées suivant deux configurations optiques : une excitation verticale et longitudinale à la fibre (cf. **Figure 5.15**).

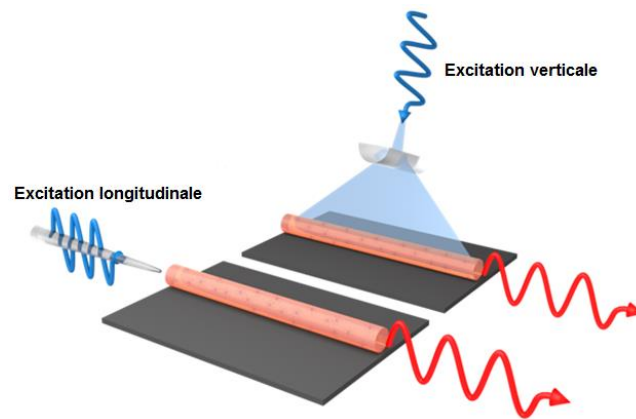


Figure 5.15 – Représentation schématique des deux configurations optiques d'excitation : verticale et longitudinale.

La première configuration utilisée est l'irradiation verticale de la fibre à $\lambda_{exc.} = 488$ nm (5,8 mW, $\varnothing_{faisceau} = 10$ μ m). Cette configuration permet de vérifier les propriétés de guidage de celle-ci ainsi que d'estimer les pertes optiques du guide d'onde le cas échéant. La **figure 5.16a** présente l'image optique de photoluminescence de la fibre pour laquelle la zone d'excitation est localisée à une distance d'environ 350 μ m de l'une des extrémités. Le spot lumineux sur cette dernière montre que la fibre hybride est bien un guide lumineux. L'intensité lumineuse de ce spot est ensuite étudiée en faisant varier la distance entre la zone d'excitation et l'extrémité de la fibre. Nous avons constaté que l'intensité décroît de façon exponentielle (avec une forte dispersion), en augmentant la distance de propagation de la lumière le long de la fibre (cf. **Figure 5.16b**). Cette évolution obéit à la loi de Beer-Lambert et permet d'estimer, par une fonction exponentielle, le coefficient d'absorption α d'environ 11 cm^{-1} à 650 nm. Ceci correspond à environ un tiers de celui d'une nanofibre dopée à la Rhodamine B (30 cm^{-1})¹⁹⁸, ce qui suggère une faible rugosité de surface de la fibre. Toutefois, la valeur estimée du coefficient α est donnée à titre indicatif, car le caractère ondulatoire de la mesure reste à confirmer.

Le guidage optique suivant une irradiation longitudinale de la fibre à $\lambda_{exc.} = 405$ nm (5,4 mW) a également été étudié. La **figure 5.16c** représente l'image optique de photoluminescence de la fibre (avec un filtre qui soustrait l'excitation), dans laquelle il y a un guidage optique le long de l'axe de propagation. Nous avons observé que quand le chemin optique au sein de la fibre augmente, l'émission passe de la couleur orange au blanc. Afin de mieux comprendre cette évolution, nous avons enregistré les spectres d'émission sélectivement à différentes positions le long de la fibre.

La **figure 5.16d** présente les spectres d'émission normalisés collectés aux premières positions le long de la fibre, ainsi que le spectre d'émission d'un film de PDMSHyb à titre comparatif. On remarque un élargissement des spectres de photoluminescence dans la fibre par rapport à celui du film de PDMSHyb, plus la distance du chemin optique augmente. Cet élargissement est attribué à deux phénomènes : i) la forte perméabilité à l'oxygène de la matrice hôte implique que les luminophores soient toujours en contact avec de l'oxygène même après une centaine de microns de l'extrémité de la fibre, engendrant ainsi du *quenching* de phosphorescence ; ii) des phénomènes de réabsorption pouvant provenir des états excités des deux luminophores. La combinaison de ces phénomènes induit un changement de couleur et en particulier conduit à l'obtention d'une lumière blanche.

Ainsi, l'ajout du 3-oxindole dans la composition du nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@\text{PDMS}$ a permis, d'une part, d'augmenter l'indice de réfraction de celui-ci et d'obtenir un guide optique et, d'autre part, d'élaborer un guide d'onde à lumière blanche et non pas rouge comme attendu sous irradiation laser à 405 nm (5,4 mW).

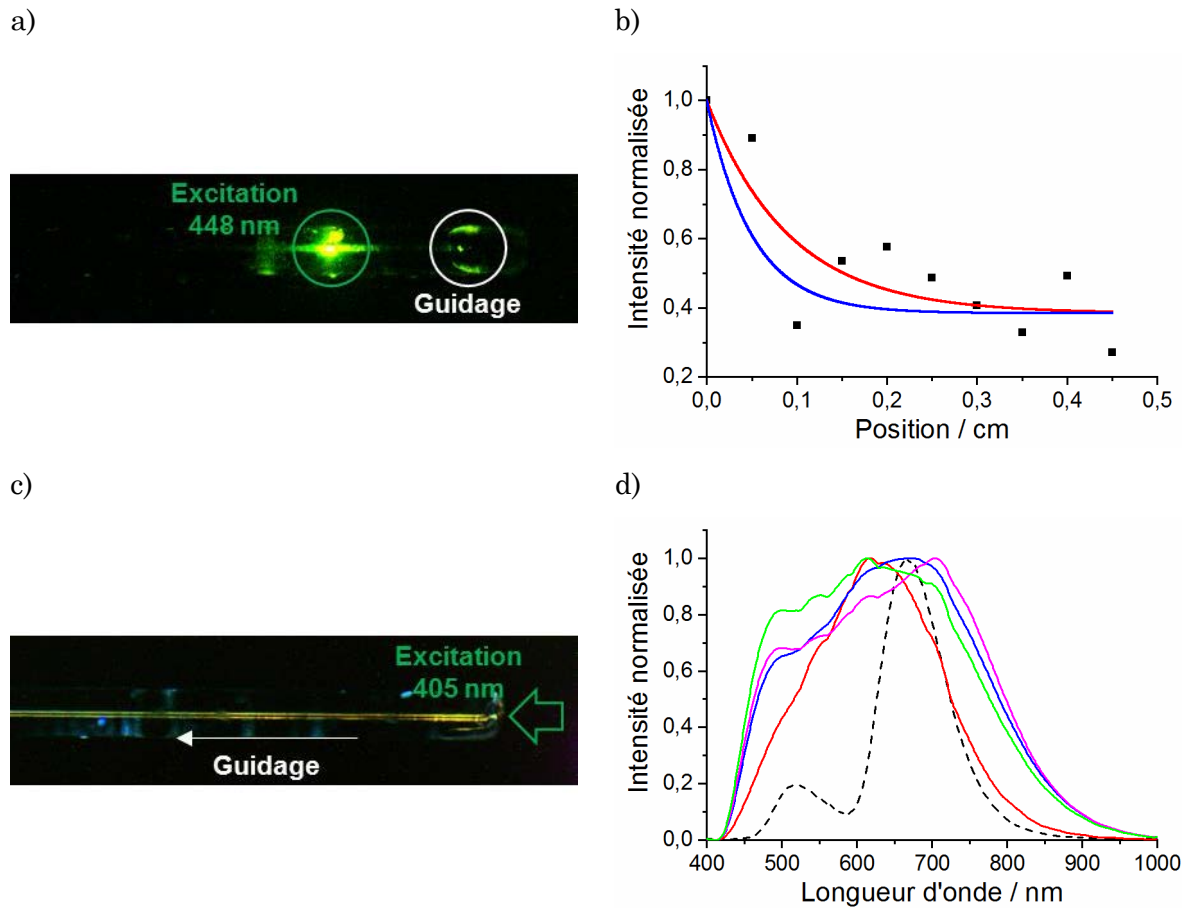


Figure 5.16 – a) Photographie du guidage optique dans une fibre microstructurée remplie de PDMShyb sous une irradiation verticale à 488 nm (5,8 mW, $\varnothing_{\text{faisceau}} = 10 \mu\text{m}$). b) Intensité d'émission normalisée du PDMShyb en fonction de la distance de propagation de la lumière dans la fibre microstructurée (en noir), sous une irradiation verticale à 488 nm (5,8 mW, $\varnothing_{\text{faisceau}} = 10 \mu\text{m}$). Les courbes correspondent à des pertes d'absorption de 11 et 20 cm^{-1} respectivement déterminées sur un film de PDMShyb avec une excitation laser de 650 nm (en rouge) et 405 nm (en bleu). c) Photographie du guidage optique dans une fibre microstructurée remplie de PDMShyb sous une irradiation longitudinale à 405 nm (5,4 mW). d) Spectres d'émission normalisés collectés aux premières positions de propagation de la lumière dans une fibre microstructurée remplie de PDMShyb : à 0 mm (en rouge), à 1 mm (en bleu), à 2 mm (en rose) et à 3 mm (en vert). Le spectre d'émission normalisé en pointillés est celui d'un film de PDMShyb sous excitation laser à 405 nm (5,4 mW).

5.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des guides d'ondes optiques monodimensionnels à base de nanocomposites hybrides $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{PMMA}$, $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{Sylgard}$ et $3\text{-oxindole}@ \text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{PDMS}$. Ces guides d'ondes ont été mis en forme selon deux techniques : la méthode *Wetting Template* et le remplissage de fibres microstructurées. Le PMMA ayant un indice de réfraction élevé, il a été simple de vérifier la présence de modes guidés au sein de la fibre. En revanche, pour le nanocomposite à base de PDMS, l'augmentation de l'indice optique a été une étape essentielle. L'utilisation d'un PDMS de type Sylgard™ 184 ou l'ajout d'un dérivé du 3-oxindole dans la composition du nanocomposite $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6@ \text{PDMS}$ ont été des stratégies judicieuses pour augmenter l'indice de réfraction et obtenir un guide optique. La dernière stratégie a permis d'observer de nouvelles propriétés d'émission qui dépendent de la puissance d'irradiation et de la perméabilité du PDMS à l'air. La fibre hybride résultante a les propriétés d'un guide d'ondes à lumière blanche à très large bande, qui découlent de la composition du nanocomposite mais également des effets de réabsorption dans la fibre. Ces caractéristiques mettent en avant le potentiel applicatif de ce guide d'onde luminescent dans différents domaines tels que la détection optique ou la tomographie de cohérence.

Conclusion générale et perspectives

Les propriétés de luminescence des composés à clusters sont connues depuis le début des années 80. Depuis une dizaine d'années, cette propriété génère un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique pour les composés à clusters octaédriques de molybdène ou de tungstène. Leur absorption continue de l'UV au visible combinée à leur phosphorescence intense dans le domaine du rouge-proche infrarouge et leur capacité à générer de l'oxygène singulet en font des briques moléculaires particulièrement attractives pour des domaines variés allant de la biologie à l'optoélectronique, en passant par l'éclairage, l'affichage, la production d'énergie ou encore la photocatalyse. Les solides inorganiques contenant ces luminophores présentent un fort caractère céramique (*i.e.* manque d'élasticité, fragilité...) et imposerait des méthodes de mises en forme par frittage ou par dépôt de type magnétron ou d'ablation laser. Cependant, étant donné que les composés à cluster inorganiques luminescents sont solubles, d'autres méthodes ont été développées et les clusters ont été utilisés comme briques moléculaires pour l'élaboration par chimie douce de nanomatériaux hybrides faciles à mettre en forme. Les stratégies développées consistent à combiner les propriétés physiques du cluster avec les propriétés mécaniques et de mise en forme d'une matrice d'accueil organique. Les propriétés du nanomatériau final pourront être optimisées en fonction des applications visées.

L'une des solutions retenues dans ce travail pour développer de nouveaux nanomatériaux contenant ces luminophores, a été de tirer profit du caractère anionique des motifs à clusters octaédriques, en les associant à des contre-cations organiques fonctionnels. Cette stratégie mettant en jeu des interactions électrostatiques entre le cluster et la matrice hôte est très versatile. Elle a été développée dans le second chapitre pour intégrer des motifs à cluster contenant du molybdène dans des matrices PMMA et PDMS. En comparant les propriétés d'émission des clusters avant et après intégration dans la matrice hôte, nous avons remarqué que cette dernière influençait très peu leur aptitude à émettre des photons d'un point de vue qualitatif. Cependant, nous avons mis en évidence que l'environnement de du matériau hybride final, et, en particulier, la présence d'oxygène, joue un rôle important dans l'efficacité du processus d'émission des clusters. Ce phénomène est connu et il est directement lié à la perméabilité gazeuse du polymère ainsi qu'à la puissance de la source d'excitation qui jouent des rôles antagonistes. Si le matériau hybride reste confiné à l'abri de l'air dans un milieu fermé comme une cellule cristal liquide ou une fibre optique, les propriétés optiques ne seront pas altérées

par la présence d'oxygène. Les propriétés optiques du matériau final peuvent être modulées facilement en jouant sur la puissance de la source d'excitation, en revanche jouer sur la pression partielle d'oxygène nécessitera de développer de nouvelles formulations pour contrôler la perméabilité de la matrice hôte. Cette approche pourra s'inspirer des travaux développés dans ce manuscrit. Les résultats présentés dans le troisième chapitre démontrent qu'il est possible de contrôler par l'application d'un champ électrique, le nombre de photons atteignant l'extrémité d'un concentrateur solaire luminescent en utilisant une matrice hôte de type PDLC. En choisissant judicieusement le contre-cation organique associé au motif à cluster, nous avons ciblé la phase polymère et/ou la phase cristal liquide présente sous forme de gouttelettes dans le dispositif. Ce premier dispositif est une preuve de concept qu'il faudrait à l'avenir développer à plus grande échelle. Pour ce faire, il faudra utiliser des taux de dopage plus faibles, afin de réduire les effets de coloration qui peuvent être gênants pour les utilisateurs dans le cas d'application sous la forme de vitrage pour les bâtiments à énergie positive. Bien entendu, le bénéfice de ces systèmes par rapport aux technologies déjà existantes devra être démontré en associant ces dispositifs à des cellules photovoltaïques.

Le PMMA, quant à lui, présente une faible perméabilité à l'oxygène. Lorsque celui-ci est dopé avec des clusters, nous avons montré dans le quatrième chapitre que, sous forme de film, cette faible perméabilité permettait de moduler la concentration locale en oxygène en l'irradiant de manière prolongée. En effet, l'état triplet du cluster consomme très rapidement, sous irradiation, l'oxygène triplet contenu dans le matériau. L'émission du cluster s'en trouve exacerbée. Lorsque les motifs à clusters sont associés à un émetteur organique stable comme les dérivés de l'oxindole, une luminescence blanche peut être obtenue en choisissant judicieusement la concentration des deux émetteurs dans la matrice hôte. Le 3-oxindole présente plusieurs états émissifs le rendant à la fois fluorescent et phosphorescent, nous avons démontré l'existence d'un transfert d'énergie de ces états vers le cluster. Ce transfert est perturbé par la présence d'oxygène qui inhibe la phosphorescence. Lorsque tout l'oxygène est consommé, l'émission de l'oxindole diminue tandis que celle du cluster augmente fortement. Ceci provoque un changement de couleur du matériau du blanc vers le rouge. Ainsi, il est possible d'écrire ou d'imprimer des motifs sur des films de ce matériau. Le phénomène étant d'origine physique, il est réversible et aucune fatigue n'a été mise en évidence. De plus, l'oxindole étant obtenu par une réaction faisant intervenir de l'oxygène singulet, le luminophore est stable sous irradiation en présence du cluster. Ces résultats, au potentiel applicatif élevé, ont fait l'objet d'une demande de dépôt de brevet auprès de l'Office Européenne des brevets.

En revanche, cette impression n'est pas possible pour une matrice hôte de type PDMS. En effet, les résultats obtenus au cinquième chapitre indiquent que seule une irradiation forte et prolongée permet de passer du bleu-vert (couleur d'émission de l'oxindole seul) au rouge. Une faible irradiation ne permet d'observer qu'une diminution de la bande d'émission de l'oxindole associée au transfert vers le cluster. Étant donné que la luminescence de ce dernier est inhibée par l'oxygène, elle n'est pas visible. L'intégration de ce matériau dans une fibre optique permet de minimiser la concentration en oxygène dans la matrice. Ainsi, une émission blanche guidée a été mise en évidence. Dans ce contexte, le challenge imposé par l'ANR était double :

- Quelle méthode serait la plus adéquate pour réaliser des guides d'ondes à base de PDMS pour réaliser des sources pour l'optique intégrée ?
- Pourrions-nous observer une émission guidée avec du PDMS dont l'indice de réfraction n'est à l'origine pas suffisamment élevé ?

L'intégration du PDMS dopé par de l'oxindole et du cluster nous a permis de répondre à ce défi posé par l'ANR RENOIR. À l'avenir, il pourrait être nécessaire de diminuer les concentrations en émetteurs dans la matrice hôte tout en conservant les capacités de transfert entre les deux émetteurs. Pour ce faire, nous proposons de les associer en utilisant l'approche ionique. Il existe en effet d'innombrables possibilités de fonctionnalisation du dérivé oxindole et, il est tout à fait raisonnable de penser qu'une fonction polymérisable et une tête cationique peuvent y être greffées. Cette fonctionnalisation permettrait de diminuer largement les concentrations en émetteurs rendant le matériau hybride quasiment incolore et donc encore plus furtif, tout en conservant le bénéfice du transfert entre les deux espèces. L'association de plusieurs émetteurs dont l'un est un cluster octaédrique dans une matrice hôte, est un domaine qui n'a pour l'heure pas été exploré et qui promet de belles découvertes dans un futur proche.

Partie expérimentale

Cette dernière partie est dédiée aux procédés de synthèse des différents composés utilisés dans ce travail de thèse. La synthèse des cations organiques fonctionnels, des clusters polymérisables, des précurseurs de polymérisation et des polymères hybrides y est reportée. De plus, les techniques de caractérisations chimiques, physico-chimiques et photo-physiques employées sont également listées.

6.1. Synthèse

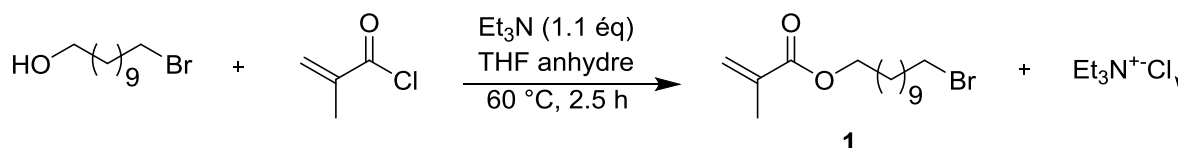
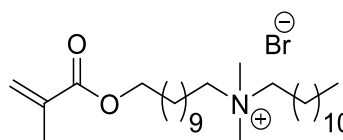
Tous les composés de départ proviennent de chez Merck, Acros Organics ou Alfa Aesar. Hormis le tétrahydrofurane (THF), tous les solvants ont été utilisés sous leur forme commerciale sans distillation préalable. La chromatographie flash a été effectuée sur une colonne de silice GraceResolv™ Silica (80 g/100 mL).

6.1.1. Synthèse des cations organiques fonctionnels

6.1.1.a Synthèse du bromure de *N*-(11-(méthacryloyloxy)undecyl)-*N,N*-diméthyl-dodécane-1-ammonium

Formule chimique : $C_{29}H_{58}BrNO_2$

Masse molaire : 532,69 g/mol

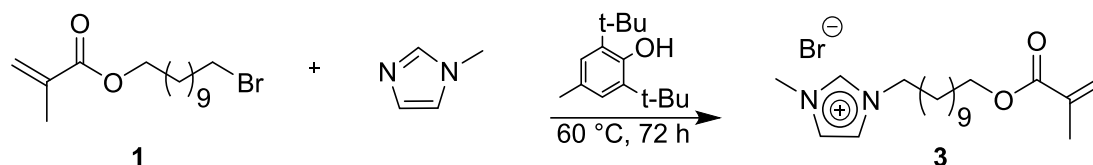
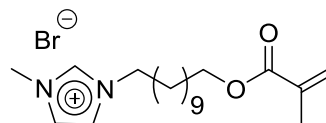


1.84 g (17.6 mmol) de chlorure de méthacryloyle est dissout dans 20 mL de THF anhydre, puis ajouté goutte à goutte, sous agitation, à une solution de 11-bromo-1-undecanol (4 g, 16 mmol) et de triéthylamine (1.78 g, 17.6 mmol) dans 60 mL de THF anhydre. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 60 °C, sous argon, pendant 2 h. Après refroidissement, le précipité d'hydrochlorure de triéthylamine (de couleur blanche) est filtré. Le filtrat est évaporé puis le brut réactionnel est purifié par chromatographie flash sur silice (CH_2Cl_2 /pentane 50:50 puis 70:30 (v/v), et enfin CH_2Cl_2). Le 11-bromoundecyle méthacrylate (**1**) obtenu est un liquide visqueux incolore ^{30,72}. Rendement = 57 %.

6.1.2. Synthèse du bromure de 1-(11-(méthacryloyloxy)undécyl)-3-méthyl-1*H*-imidazol-3-ium

Formule chimique : $C_{19}H_{33}BrN_2O_2$

Masse molaire : 401,39 g/mol



1 g (3 mmol) de 11-bromoundécyle méthacrylate (**1**), 0.256 g (3 mmol) de 1-méthylimidazole et quelques grains de 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (inhibiteur de polymérisation) sont mélangés dans un ballon de 50 mL. Le mélange réactionnel est porté sous agitation, à 40 °C, pendant 40 h. Après refroidissement, le composé **3** obtenu est lavé avec de l'éther diéthylique, puis précipité dans du pentane à -18 °C. **3** est de couleur jaune avec une consistance très visqueuse. Rendement = 82 %.

RMN-¹H (400 MHz, Acétone-d₆) : 10.51 (s, 1H, N-CH=N⁺), 7.41 (m, 1H, =CH-N), 7.30 (m, 1H, =CH-N⁺), 6.07 (dq, 1H, CHH=C), 5.53 (dq, 1H, CHH=C), 4.30 (t, 2H, -CH₂-N), 4.12 (s, 3H, CH₃-N⁺), 4.11 (t, 2H, -CH₂-O), 1.92 (dd, 3H, CH₃-C=C), 1.90 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N), 1.66 (m, 2H, -CH₂-CH₂-O), 1.39-1.19 (m, 14H, -(CH₂)₇-).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 167.45 (C=O), 136.48 (C(=O)-C=C), 125.25 (-C=CH₂), 123.18 et 121.56 (C^{Ar}), 65.55 et 64.74 (C-O et CH₂-N⁺), 50.26 (CH₃-N⁺), 30.94-25.17 (CH₂), 18.47 (CH₃).

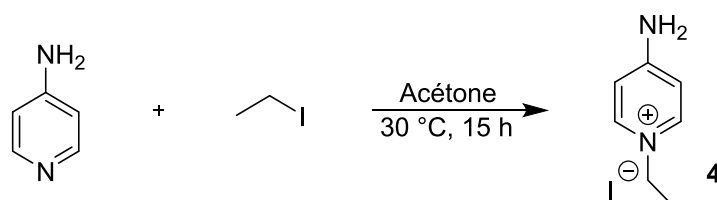
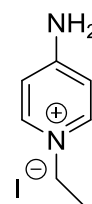
Spectrométrie de masse (ESI⁺, MeOH) : m/z (théorique) = 321.25365, m/z (mesuré) = 321.2536.

Analyse élémentaire : Théorique pour C₁₉H₃₃BrN₂O₂ + 1.5 H₂O : C, 53.27 ; H, 8.47 ; N, 6.54. Mesuré : C, 53.64 ; H, 8.17 ; N, 6.80.

6.1.3. Synthèse du iodure de 4-amino-1-éthylpyridin-1-ium

Formule chimique : $C_7H_{11}IN_2$

Masse molaire : 250,08 g/mol



20.71 g (13 mmol) d'iodoéthane a été ajouté goutte à goutte à une solution de 4-aminopyridine (5 g, 5.3 mmol) dans 55 mL d'acétone, en gardant le milieu réactionnel à 30 °C. Le composé **4** se forme durant l'addition (précipité blanc). Le mélange réactionnel est porté sous agitation, à température ambiante, pendant la nuit. **4** est filtré, puis lavé avec de l'acétone, puis séché sous vide. **4** est obtenu sous forme de poudre blanche non-soluble dans le CH_2Cl_2 et le $CHCl_3$.

RMN- 1H (400 MHz, MeOD) : 8.14 (m, 2H, $CH=N^+$), 6.89 (m, 2H, $CH=C$), 4.61 (s, 2H, NH_2), 4.23 (q, 2H, $-CH_2-N^+$), 1.52 (t, 3H, CH_3).

RMN- ^{13}C (100 MHz, MeOD) : 160.53 ($C^{Ar}-NH_2$), 143.68 ($C^{Ar}H-N^+$), 110.94 ($C^{Ar}H$), 54.47 (CH_2-N^+), 16.38 (CH_3).

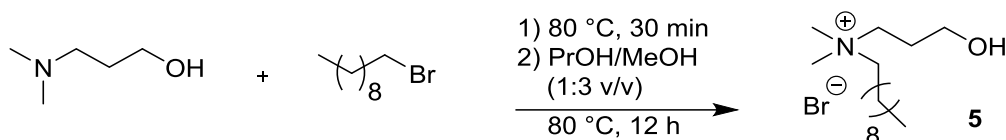
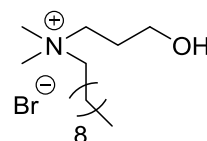
Spectrométrie de masse (MALDI, MeOH) : m/z (théorique) = 123.0917, m/z (mesuré) = 123.535.

Analyse élémentaire : Théorique pour $C_7H_{11}IN_2$: C, 33.62 ; H, 4.43 ; N, 11.20. Mesuré : C, 33.54 ; H, 4.46 ; N, 10.98.

6.1.4. Synthèse du bromure de *N*-(3-hydroxypropyl)-*N,N*-diméthyldecan-1-ammonium

Formule chimique : $C_{15}H_{34}BrNO$

Masse molaire : 324,35 g/mol



2.88 g (13 mmol) de bromodécane et 1.55 g (15 mmol) de 3-diméthylaminopropanol sont mélangés à reflux, à 80 °C, pendant 30 min. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante, puis 30 mL de PrOH/MeOH 1:3 (v/v) sont ajoutés. Après agitation, pendant 12 h, à 80 °C, le solvant est évaporé. Le composé **5** obtenu est purifié par précipitation dans de l'éther diéthylique à -18 °C (précipité blanc). Rendement = 97 %.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 3.83 (m, 2H, O-(CH₂)₂-CH₂-N⁺), 3.78 (t, 2H, -CH₂-O), 3.39 (m, 2H, -CH₂-N⁺), 3.30 (s, 6H, CH₃-N⁺), 2.07 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.92 (s, 1H, -OH), 1.76 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺), 1.44-1.21 (m, 14H, -(CH₂)₇-), 0.88 (t, 3H, CH₃-).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 64.54 et 62.56 (C=O), 136.48 (C(=O)-C=C), 125.25 (-C=CH₂), 123.18 et 121.56 (C^{Ar}), 65.55 et 64.74 (C-O et CH₂-N⁺), 50.26 (CH₃-N⁺), 32.31-22.06 (CH₂), 14.11 (CH₃).

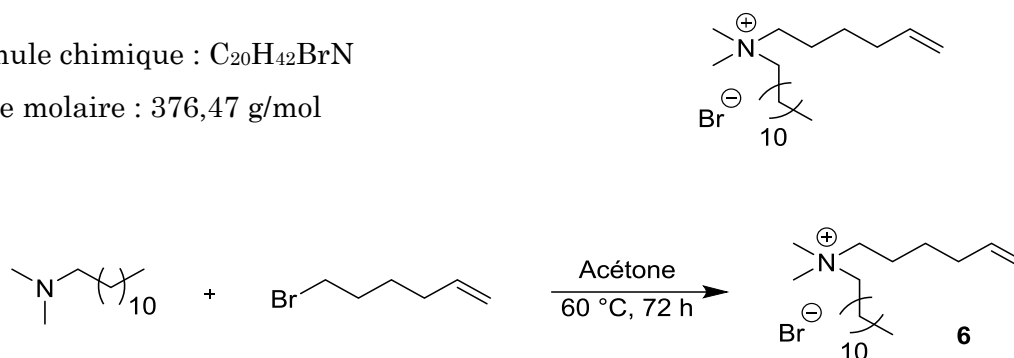
Spectrométrie de masse (ESI⁺, MeOH) : m/z (théorique) = 244.26349, m/z (mesuré) = 244.2636.

Analyse élémentaire : Théorique pour C₁₅H₃₄BrNO + 2 H₂O : C, 52.32 ; H, 11.12 ; N, 4.07. Mesuré : C, 52.50 ; H, 10.48 ; N, 4.00.

6.1.5. Synthèse du bromure de *N*-(hex-5-en-1-yl)-*N,N*-diméthyl-dodécylammonium

Formule chimique : $C_{20}H_{42}BrN$

Masse molaire : 376,47 g/mol



3.8 g (23.3 mmol) de 6-bromo-1-hexene et 5 g (2.3 mmol) de diméthyl-dodécylamine sont dissouts dans 60 mL d'acétone. Le mélange réactionnel est porté sous agitation, à 60 °C, pendant 72 h. Le solvant est ensuite évaporé et le composé **6** est purifié par précipitation dans de l'éther diéthylique à -18 °C (précipité visqueux de couleur jaunâtre).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 5.75 (ddt, 1H, -CH₂-CH=C), 5.10-4.98 (m, 2H, -C=CH₂), 3.56 (m, 2H, C=CH-(CH₂)₃-CH₂-N⁺), 3.48 (m, 2H, -CH₂-N⁺), 3.40 (s, 6H, CH₃-N⁺), 1.76-1.61 (m, 8H, C=CH-(CH₂)₃-CH₂-N⁺ et -CH₂-CH₂-N⁺), 1.40-1.23 (m, 18H, -(CH₂)₉-), 0.87 (t, 3H, CH₃).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 137.31 (-CH₂=CH), 115.77 (-CH₂=CH), 63.74 (CH₂-N⁺), 51.30 (CH₃-N⁺), 34.40-21.60 (CH₂), 14.04 (CH₃-).

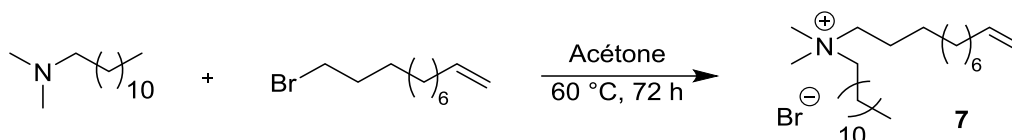
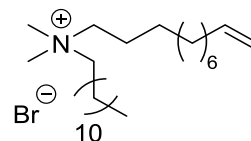
Spectrométrie de masse (ESI⁺, MeOH) : m/z (théorique) = 296.33118, m/z (mesuré) = 296.3312.

Analyse élémentaire : Théorique pour C₂₀H₄₂BrN + 0.5 CH₂Cl₂ : C, 58.77 ; H, 10.35 ; N, 3.34. Mesuré : C, 58.63 ; H, 10.86 ; N, 3.44.

6.1.6. Synthèse du bromure de *N,N*-diméthyl-*N*-(undec-10-en-1-yl)dodécane-1-ammonium

Formule chimique : $C_{25}H_{52}BrN$

Masse molaire : 446,60 g/mol



1 g (23.3 mmol) de 11-bromo-1-undecene et 5 g (2.3 mmol) de diméthylodécylamine sont dissouts dans 60 mL d'acétone. Le mélange réactionnel est porté sous agitation, à 60 °C, pendant 72 h. Le solvant est ensuite évaporé et le composé **7** est purifié par précipitation dans de l'éther diéthylique à -18 °C (précipité visqueux de couleur jaunâtre). Rendement quantitatif.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 5.75 (ddt, 1H, -CH₂-CH=C), 4.96 (ddd, 1H, -CH=CH^{Cis}H), 4.90 (ddd, 1H, -CH=CH^{Trans}H), 3.49 (m, 4H, -CH₂-N⁺), 3.39 (s, 6H, CH₃-N⁺), 2.00 (q, 2H, -CH₂-CH=C), 1.73-1.59 (m, 4H, -CH₂-CH₂-N⁺), 1.42-1.16 (m, 30H, -CH₂-), 0.85 (t, 3H, CH₃-).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 139.06 (-CH₂=CH), 114.20 (-CH₂=CH), 63.93 (CH₂-N⁺), 51.12 (CH₃-N⁺), 34.15-22.48 (CH₂), 14.19 (CH₃-).

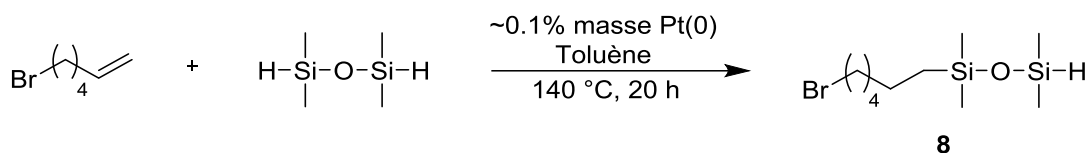
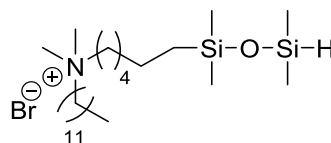
Spectrométrie de masse (MALDI, CH₂Cl₂) : m/z (théorique) = 366.4094, m/z (mesuré) = 366.802.

Analyse élémentaire : Théorique pour C₂₅H₅₂BrN + H₂O : C, 64.63 ; H, 11.72 ; N, 3.01. Mesuré : C, 64.52 ; H, 11.61 ; N, 2.98.

6.1.7. Synthèse du bromure de *N,N*-diméthyl-*N*-(6-(1,1,3,3-tetraméthylidisiloxanyl)hexyl)dodécane-1-ammonium

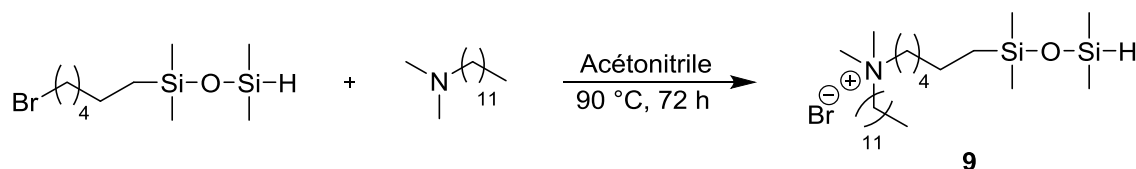
Formule chimique : $C_{24}H_{56}BrNOSi_2$

Masse molaire : 510,79 g/mol



1 g (6.13 mmol) de 6-bromo-1-hexène et 4.18 g (30.65 mmol) de 1,1,3,3-tetraméthylsiloxane ont été dissout dans 150 mL de toluène. 5 μ L d'un complexe de Platine(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetraméthylidisiloxane en solution de xylène (Pt ~2%) a été ajouté comme catalyseur de Karstedt pour la réaction d'hydrosilylation. Le mélange réactionnel est porté sous agitation, à 140 °C, pendant 20 h. Le solvant et le 1,1,3,3-tetraméthylsiloxane en excès sont évaporée à l'évaporateur rotatif. Le 1-(6-bromohexyl)-1,1,3,3-tetraméthylidisiloxane (**8**) est obtenu sous forme d'une huile jaunâtre. Rendement quantitatif.

RMN- 1 H (300 MHz, $CDCl_3$) : 4.72 (sept, 1H, Si-H), 3.43 (t, 2H, CH_2 -Br), 1.88 (quint, 2H, CH_2 - CH_2 -Br), 1.53-1.32 (m, 6H, $(CH_2)_3$), 0.57 (m, 2H, CH_2 -Si), 0.20 (d, 6H, $(CH_3)_2$ -Si-H), 0.10 (s, 6H, $(CH_3)_2$ -Si).



1.77 g (5.94 mmol) de 1-(6-bromohexyl)-1,1,3,3-tetraméthylidisiloxane (**8**) et 1.27 g (5.94 mmol) sont dissouts dans 100 mL d'acétonitrile. Le mélange réactionnel est porté sous agitation, à 90 °C, pendant 72 h. Le solvant est ensuite évaporé et le composé **9** est purifié par précipitation dans de l'éther diéthylique à -18 °C (précipité blanc). Rendement = 91 %.

RMN- 1 H (300 MHz, $CDCl_3$) : 4.67 (sept, 1H, Si-H), 3.45 (m, 4H, $(CH_2-N^+)_2$), 3.33 (s, 6H, $(CH_3)_2-N^+$), 1.62 (m, 4H, $(CH_2-CH_2-N^+)_2$), 1.44-1.12 (m, 24H, $(CH_2)_3$ et $(CH_2)_9$), 0.80 (t, 3H, CH_3), 0.44 (m, 2H, CH_2 -Si), 0.08 (d, 6H, $(CH_3)_2$ -Si-H), -0.02 (s, 6H, $(CH_3)_2$ -Si).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 64.14 (CH₂-N⁺), 51.29 (CH₃-N⁺), 32.80-16.80 (CH₂), 0.9-(-0.05) (CH₃-Si).

Spectrométrie de masse (ESI⁺, CH₂Cl₂) : m/z (théorique) = 430.3895, m/z (mesuré) = 430.3900.

Analyse élémentaire : Théorique pour C₂₄H₅₆BrNOSi₂ + 0.5 H₂O : C, 55.46 ; H, 11.05 ; N, 2.69. Mesuré : C, 55.44 ; H, 10.94 ; N, 2.46.

6.1.2. Synthèse des clusters polymérisables

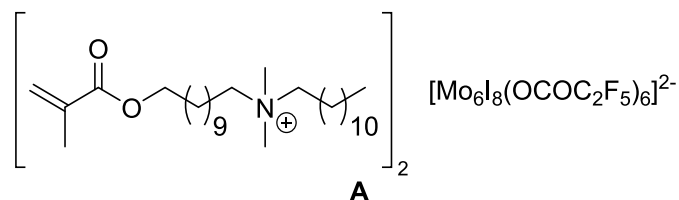
6.1.2.a Procédure générale

Une quantité de cluster (1 équivalent) est dissoute dans un volume de solvant adéquat. À cette solution est ajoutée une solution de cation organique (2.2 équivalents) dissout dans un solvant approprié. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel du contre cation alcalin est formé puis filtré sur Célite®. Le filtrat est récupéré, et les solvants sont ensuite évaporés pour obtenir le cluster polymérisable correspondant. Rendement ≈ 80 %.

6.1.2.b Clusters polymérisables préparés

6.1.2.b-1 (C₂₉H₅₈NO₂)₂[Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆]

285 mg (0.1 mmol) de Cs₂Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆ est dissout dans 10 mL d'acétone anhydre. À cette solution est ajoutée une solution de C₂₉H₅₈BrNO₂ (117 mg, 0.22 mmol) dissout dans 5 mL d'acétone anhydre. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsBr se forme. L'acétone est évaporé puis 10 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsBr. Celui-ci est filtré sur Célite®. Le filtrat est récupéré et le dichlorométhane est évaporé pour obtenir le cluster polymérisable correspondant.



RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 6.09 (dq, 1H, CHH=C), 5.54 (dq, 1H, CHH=C), 4.13 (t, 2H, -CH₂-O), 3.30 (m, 4H, -CH₂-N⁺), 3.19 (s, 6H, CH₃-N⁺), 1.94 (dd, 3H, CH₃-C=C), 1.80-1.70 (m, 8H, -(CH₂)₂-CH₂-N⁺), 1.66 (m, 4H, -(CH₂)₂-CH₂-O), 1.44-1.21 (m, 26H, -(CH₂)_n-), 0.88 (t, 3H, CH₃-).

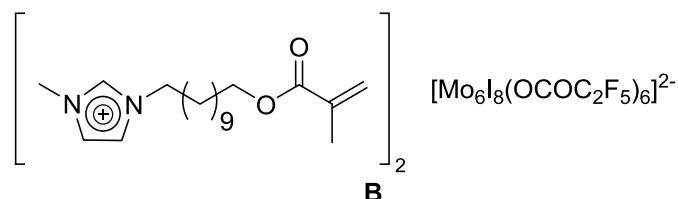
RMN-¹⁹F (375 MHz, CDCl₃) : -82.25 (s, 3F), -120.30 (s, 2F).

Analyse élémentaire : Théorique pour C₇₆H₁₁₆I₈N₂O₁₆F₃₀Mo₆ : C, 25.50 ; H, 3.09 ; N, 0.75.
Mesuré : C, 25.54 ; H, 3.25 ; N, 0.73.

EDS : Pas de césium. Pas de brome. Mo, 18 % ; I, 19 % ; F, 62 %.

6.1.2.b-2 (C₁₉H₃₃N₂O₂)₂[Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆]

285 mg (0.1 mmol) de Cs₂Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆ est dissout dans 10 mL d'acétone anhydre. À cette solution est ajoutée une solution de C₁₉H₃₃BrN₂O₂ (88 mg, 0.22 mmol) dissout dans 5 mL d'acétone anhydre. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsBr se forme. L'acétone est évaporé puis 10 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsBr. Celui-ci est filtré sur Célite®. Le filtrat est récupéré et le dichlorométhane est évaporé pour obtenir le cluster polymérisable correspondant.



RMN-¹H (400 MHz, Acétone-d₆) : 9.14 (s, 1H, N-CH=N⁺), 7.82 (m, 1H, =CH-N), 7.75 (m, 1H, =CH-N⁺), 6.04 (dq, 1H, CHH=C), 5.61 (dq, 1H, CHH=C), 4.40 (t, 2H, -CH₂-N), 4.11 (t, 2H, -CH₂-O), 4.10 (s, 3H, CH₃-N⁺), 1.98 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N), 1.91 (dd, 3H, CH₃-C=C), 1.64 (m, 2H, -CH₂-CH₂-O), 1.42-1.26 (m, 14H, -(CH₂)₇-).

RMN-¹⁹F (375 MHz, Acetone-d₆) : -82.98 (s, 3F), -120.63 (s, 2F).

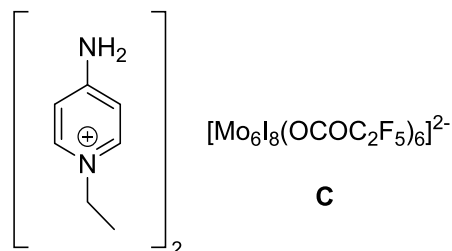
Analyse élémentaire : Théorique pour C₅₆H₆₆I₈N₄O₁₆F₃₀Mo₆ : C, 20.38 ; H, 1.90 ; N, 1.76.
Mesuré : C, 20.14 ; H, 1.88 ; N, 1.60.

EDS : Pas de césium. Pas de brome. Mo, 15 % ; I, 20 % ; F, 61 %.

6.1.2.b-3 (C₇H₁₁N₂)₂[Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆]

285 mg (0.1 mmol) de Cs₂Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆ est dissout dans 10 mL d'acétone anhydre. À cette solution est ajoutée une solution de C₇H₁₁IN₂ (55 mg, 0.22 mmol) dissout dans 5 mL de méthanol. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsI se forme. Les solvants sont évaporés puis 10 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsI. Celui-ci est filtré sur Célite®. Le filtrat est

récupéré et le dichlorométhane est évaporé pour obtenir le cluster polymérisable correspondant.



RMN-¹H (400 MHz, Acetone-d₆) : 8.33 (m, 2H, CH=N⁺), 7.74 (s, 2H, NH₂-), 7.15 (m, 2H, CH=C), 4.38 (q, 2H, -CH₂-N⁺), 1.55 (t, 3H, CH₃-).

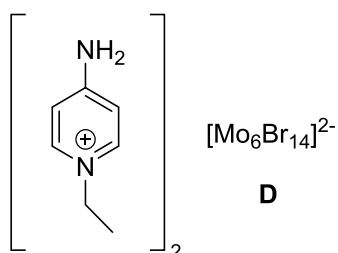
RMN-¹⁹F (375 MHz, Acetone-d₆) : -82.99 (s, 3F), -120.64 (s, 2F).

Analyse élémentaire : Théorique pour C₃₂H₂₂I₈N₄O₁₂F₃₀Mo₆ : C, 13.65 ; H, 0.79 ; N, 1.99. Mesuré : C, 13.48 ; H, 0.87 ; N, 2.11.

EDS : Pas de césium. Mo, 13 % ; I, 18 % ; F, 66 %.

6.1.2.b-4 (C₇H₁₁N₂)₂[Mo₆Br₁₄]

1 g (0.5 mmol) de Cs₂Mo₆Br₁₄ est dissout dans 70 mL d'acétone anhydre. À cette solution est ajoutée une solution de C₇H₁₁IN₂ (280 mg, 1.1 mmol) dissout dans 10 mL de méthanol. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsI se forme. Les solvants sont évaporés puis 25 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsI. Celui-ci est filtré sur Célite[®]. Le filtrat est récupéré et le dichlorométhane est évaporé pour obtenir le cluster polymérisable correspondant.



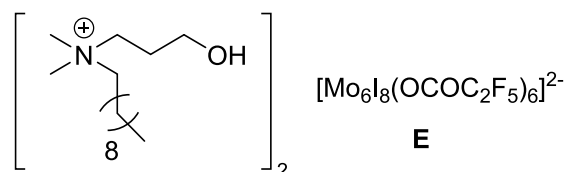
RMN-¹H (400 MHz, Acetone-d₆) : 8.32 (m, 2H, CH=N⁺), 7.72 (s, 2H, NH₂-), 7.16 (m, 2H, CH=C), 4.39 (q, 2H, -CH₂-N⁺), 1.55 (t, 3H, CH₃-).

Analyse élémentaire : Théorique C₁₄H₂₂Br₁₄N₄Mo₆ : C, 8.67 ; H, 1.14 ; N, 2.89. Mesuré : C, 8.21 ; H, 1.16 ; N, 2.55.

EDS : Pas de césium. Pas d'iode. Mo, 24 % ; Br, 55 %.

6.1.2.b-5 (C₁₅H₃₄NO)₂[Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆]

1 g (0.35 mmol) de Cs₂Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆ est dissout dans 50 mL d'acétone anhydre. À cette solution est ajoutée une solution de C₁₅H₃₄BrNO (250 mg, 0.77 mmol) dissout dans 10 mL de méthanol. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsBr se forme. Les solvants sont évaporés puis 25 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsBr. Celui-ci est filtré sur Célite®. Le filtrat est récupéré et le dichlorométhane est évaporé pour obtenir le cluster polymérisable correspondant.



RMN-¹H (400 MHz, Acetone-d₆) : 3.70 (t, 2H, -CH₂-O), 3.64 (m, 2H, O-(CH₂)₂-CH₂-N⁺), 3.55 (m, 2H, -CH₂-N⁺), 3.33 (s, 6H, CH₃-N⁺), 3.31 (s, 1H, -OH), 2.11 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.93 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺), 1.47-1.22 (m, 14H, -(CH₂)₇-), 0.87 (t, 3H, CH₃-).

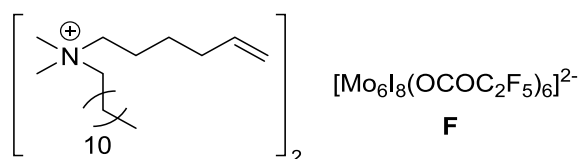
RMN-¹⁹F (375 MHz, Acetone-d₆) : -82.98 (s, 3F), -120.63 (s, 2F).

Analyse élémentaire : Théorique C₄₈H₆₈I₈N₂O₁₄F₃₀Mo₆ + 0.5 C₃H₆O : C, 19.26 ; H, 2.32 ; N, 0.91. Mesuré : C, 19.35 ; H, 2.50 ; N, 0.90.

EDS : Pas de césium. Pas de brome. Mo, 12 % ; I, 16 % ; F, 69 %.

6.1.2.b-6 (C₂₀H₄₂N)₂[Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆]

1 g (0.35 mmol) de Cs₂Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆ est dissout dans 50 mL d'acétone anhydre. À cette solution est ajoutée une solution de C₂₀H₄₂BrN (292 mg, 0.77 mmol) dissout dans 10 mL d'acétone anhydre. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsBr se forme. L'acétone est évaporé puis 25 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsBr. Celui-ci est filtré sur Célite®. Le filtrat est récupéré et le dichlorométhane est évaporé pour obtenir le cluster polymérisable correspondant.



RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 5.75 (ddt, 1H, -CH₂-CH=C), 5.11-5.00 (m, 2H, -C=CH₂), 3.33 (m, 2H, C=CH-(CH₂)₃-CH₂-N⁺), 3.28 (m, 2H, -CH₂-N⁺), 3.19 (s, 6H, CH₃-N⁺), 1.80-1.63 (m, 6H+2H, C=CH-(CH₂)₃-CH₂-N⁺ et -CH₂-CH₂-N⁺), 1.42-1.23 (m, 18H, -(CH₂)₉-), 0.87 (t, 3H, CH₃-).

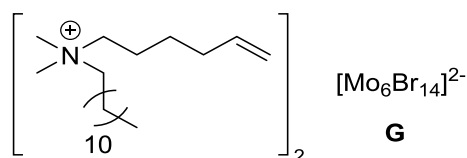
RMN-¹⁹F (375 MHz, CDCl₃) : -82.25 (s, 3F), -120.30 (s, 2F).

Analyse élémentaire : Théorique C₅₈H₈₄I₈N₂O₁₆F₃₀Mo₆ + C₃H₆O : C, 22.75 ; H, 2.82 ; N, 0.87. Mesuré : C, 22.83 ; H, 3.08 ; N, 0.94.

EDS : Pas de césium. Pas de brome. Mo, 15 % ; I, 19 % ; F, 64 %.

6.1.2.b-7 (C₂₀H₄₂N)₂[Mo₆Br₁₄]

1 g (0.5 mmol) de Cs₂Mo₆Br₁₄ est dissout dans 70 mL d'acétone anhydre. À cette solution est ajoutée une solution de C₂₀H₄₂BrN (423 mg, 1.1 mmol) dissout dans 10 mL d'acétone anhydre. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsBr se forme. L'acétone est évaporé puis 25 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsBr. Celui-ci est filtré sur Célite®. Le filtrat est récupéré et le dichlorométhane est évaporé pour obtenir le cluster polymérisable correspondant.



RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 5.78 (ddt, 1H, -CH₂-CH=C), 5.14-5.02 (m, 2H, -C=CH₂), 3.31 (m, 2H, C=CH-(CH₂)₃-CH₂-N⁺), 3.27 (m, 2H, -CH₂-N⁺), 3.16 (s, 6H, CH₃-N⁺), 1.82-1.66 (m, 8H, C=CH-(CH₂)₃-CH₂-N⁺ et -CH₂-CH₂-N⁺), 1.45-1.24 (m, 18H, -(CH₂)₉-), 0.88 (t, 3H, CH₃).

Analyse élémentaire : Théorique C₄₀H₈₄Br₁₄N₂Mo₆ + C₃H₆O : C, 22.02 ; H, 3.87 ; N, 1.19. Mesuré : C, 22.20 ; H, 3.88 ; N, 1.27.

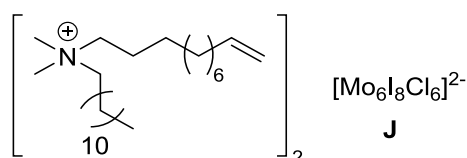
EDS : Pas de césium. Mo, 31 % ; Br, 69 %.

6.1.2.b-8 (C₂₅H₅₂N)₂[Mo₆I₈(OCOC₂F₅)₆]

100 mg (0.035 mmol) de Cs₂Mo₆I₈(OOC₂F₅)₆ est dissout dans 10 mL d'acétone anhydre. À cette solution est ajoutée une solution de C₂₅H₅₂BrN (33 mg, 0.70 mmol) dissout dans 5 mL d'acétone anhydre. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsBr se forme. L'acétone est évaporé puis 10 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsBr. Celui-ci est filtré sur

6.1.2.b-10 (C₂₅H₅₂N)₂[Mo₆I₈Cl₆]

100 mg (0.048 mmol) de K₂Mo₆I₈Cl₆ est dissout dans quelques gouttes de 3-γ-butyrolactone en chauffant à 130 °C. À cette solution est ajoutée une solution de C₂₅H₅₂BrN (47 mg, 0.106 mmol) dissout dans 25 mL d'acétone anhydre. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsBr se forme. L'acétone est évaporé puis 10 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsBr. Celui-ci est filtré sur Célite®. Le filtrat est récupéré et le dichlorométhane est évaporé pour obtenir le cluster polymérisable correspondant.



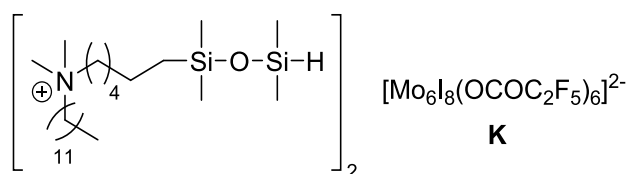
RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 5.83 (ddt, 1H, -CH₂-CH=C), 4.99 (ddd, 1H, -CH=CH^{Cis}H), 4.93 (ddd, 1H, -CH=CH^{Trans}H), 3.38 (m, 4H, -CH₂-N⁺), 3.28 (s, 6H, CH₃-N⁺), 2.04 (q, 2H, -CH₂-CH=C), 1.80-1.57 (m, 4H, -CH₂-CH₂-N⁺), 1.50-1.15 (m, 30H, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, CH₃-).

Analyse élémentaire : Théorique C₅₀H₁₀₄Cl₆I₈N₂Mo₆ + 10 C₄H₆O₂ + C₃H₆O : C, 32.32 ; H, 4.96 ; N, 0.81. Mesuré : C, 32.40 ; H, 5.55 ; N, 1.44.

EDS : Pas de césium. Pas de brome. Mo, 34 % ; I, 35 % ; Cl, 21 %.

6.1.2.b-11 (C₂₄H₅₆NOSi₂)₂[Mo₆I₈(OCOC₂F₅)₆]

0.5 g (0.17 mmol) de Cs₂Mo₆I₈(OCOC₂F₅)₆ est dissout dans 25 mL d'acétone anhydre. À cette solution est ajoutée une solution de C₂₄H₅₆BrNOSi₂ (200 mg, 0.39 mmol) dissout dans 10 mL d'acétone anhydre. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsBr se forme. L'acétone est évaporé puis 10 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsBr. Celui-ci est filtré sur Célite®. Le filtrat est récupéré et le dichlorométhane est évaporé pour obtenir le cluster polymérisable correspondant.



RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) : 4.69 (sept, 1H, Si-H), 3.44-3.21 (m, 4H, (CH₂-N⁺)₂), 3.16 (s, 6H, (CH₃)₂-N⁺), 1.73 (m, 4H, (CH₂-CH₂-N⁺)₂), 1.45-1.20 (m, 24H, (CH₂)₃ et (CH₂)₉), 0.88 (t, 3H, CH₃), 0.50 (m, 2H, CH₂-Si), 0.07 (d, 6H, (CH₃)₂-Si-H), 0.01 (s, 6H, (CH₃)₂-Si).

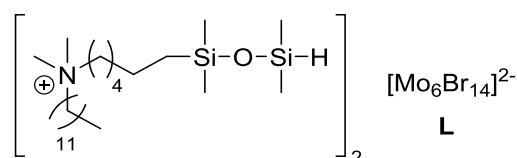
RMN-¹⁹F (375 MHz, CDCl₃) : -82.21 (s, 3F), -120.22 (s, 2F).

Analyse élémentaire : Théorique C₆₆H₁₀₄O₁₄N₂F₃₀I₈Si₄Mo₆ + 3 C₃H₆O : C, 24.99 ; H, 3.63 ; N, 0.78. Mesuré : C, 25.14 ; H, 3.65 ; N, 0.60.

EDS : Pas de césium. Pas de brome. Mo, 15 % ; I, 18 % ; F, 58 %.

6.1.2.b-12 (C₂₄H₅₆NOSi₂)₂[Mo₆Br₁₄]

345 mg (0.17 mmol) de Cs₂Mo₆Br₁₄ est dissout dans 25 mL d'acétone anhydre. À cette solution est ajoutée une solution de C₂₄H₅₆BrNOSi₂ (200 mg, 0.39 mmol) dissout dans 10 mL d'acétone anhydre. Le mélange est porté sous agitation, pendant 2h, à température ambiante. Le sel CsBr se forme. L'acétone est évaporé puis 10 mL de dichlorométhane est ajouté, pour faire précipiter tout le CsBr. Celui-ci est filtré sur Célite®. Le filtrat est récupéré et le dichlorométhane est évaporé pour obtenir le cluster polymérisable correspondant.



RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) : 4.68 (sept, 1H, Si-H), 3.27 (m, 4H, (CH₂-N⁺)₂), 3.16 (s, 6H, (CH₃)₂-N⁺), 1.74 (m, 4H, (CH₂-CH₂-N⁺)₂), 1.49-1.24 (m, 24H, (CH₂)₃ et (CH₂)₉), 0.88 (t, 3H, CH₃), 0.55 (m, 2H, CH₂-Si), 0.17 (d, 6H, (CH₃)₂-Si-H), 0.08 (s, 6H, (CH₃)₂-Si).

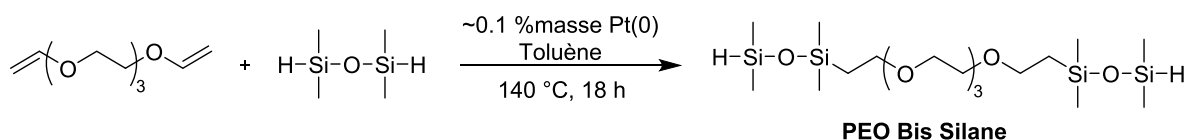
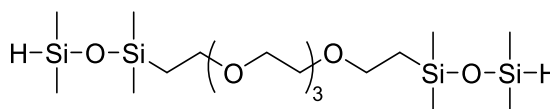
Analyse élémentaire : Théorique C₄₈H₁₁₂O₂N₂Br₁₄Si₄Mo₆ + 3 C₃H₆O : C, 25.22 ; H, 4.83 ; N, 1.03. Mesuré : C, 25.01 ; H, 4.64 ; N, 1.02.

EDS : Pas de césium. Mo, 27 % ; Br, 57 %.

6.1.3. Synthèse du précurseur PEO Bis Silane

Formule chimique : C₁₈H₄₆O₆Si₄

Masse molaire : 470,90 g/mol



6.63 g (49.4 mmol) de 1,1,3,3-tetraméthylsiloxane est dissout dans 100 mL de toluène. À cette solution, 5 µL d'un complexe de Platine(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetraméthyldisiloxane en solution de xylène (Pt ~2%) comme catalyseur de Karstedt a été

ajouté pour la réaction d'hydrosilylation. 1 g (4.94 mmol) de 3,6,9,12-tetraoxatetradeca-1,13-diène dans 25 mL de toluène sont ajoutés, goutte à goutte, à la solution précédente. Le mélange réactionnel est porté sous agitation, à 140 °C, pendant 18 h. Le solvant et le 1,1,3,3-tetraméthylsiloxane en excès sont évaporée à l'évaporateur rotatif. Le **PEO Bis Silane** est obtenu sous forme d'une huile jaunâtre. Rendement quantitatif.

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) : 4.69 (sept, 2H, Si-H), 3.70-3.51 (m, 16H, CH₂-O), 1.08-0.95 (m, 4H, CH₂-Si), 0.24-0.01 (m, 24H, (CH₃)₂-Si).

RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) : 71.77-66.80 (CH₂-O), 20.04 (CH₂-Si), 1.26 et 0.74 (CH₃-Si).

Spectrométrie de masse (ESI⁺, CH₃OH) : [M+K]⁺ (C₁₈H₄₆O₆Si₄K) : m/z (théorique) = 509.2003, m/z (mesuré) = 509.2002.

Analyse élémentaire : Théorique C₁₈H₄₆O₆Si₄ : C, 45.91 ; H, 9.85. Mesuré : C, 45.54 ; H, 9.27.

6.1.4. Synthèse des polymères hybrides

6.1.3.a PMMA hybride

Protocole général : une masse choisie de cluster polymérisable aux fonctions méthacrylates de (**A** ou **B**) sont dissous dans du MMA fraîchement distillé. Après addition de 0,2 % en masse d'AIBN (purifié au préalable par recristallisation dans de l'éther diéthylique), le mélange est soniqué jusqu'à obtention d'une solution homogène. Ensuite, celle-ci est désaérée pendant 5 minutes avec un flux d'argon, puis placée dans une étuve à 65 °C pendant une nuit. Une pastille de copolymère rouge, transparente est ainsi obtenue. Celle-ci est dissoute dans du dichlorométhane pour être purifiée par précipitation dans du méthanol.

6.1.3.a-1 [Mo₆I₈(OCOC₂F₅)₆]@PMMA (Pmo)

80 mg (2 % en masse) de **A** est dissout dans 3.812 g (97,8 % en masse) de MMA. Après addition de 8 mg (0,2 % en masse d'AIBN), le mélange est soniqué jusqu'à ce qu'il devienne homogène. Ensuite, la solution est désaérée pendant 5 minutes avec un flux d'argon, puis placée dans une étuve à 65 °C pendant 17 heures. Une pastille de copolymère orange, transparente et homogène est obtenue.

RMN-¹H (500 MHz, (CD₃)₂CO) : 3.62 (s, 3H, CH₃-O), 2.03-1.40 (m, 2H, -CH₂-), 1.40-0.69 (m, 3H, α-CH₃-).

RMN-¹⁹F (470 MHz, (CD₃)₂CO) : -82.98 (t, 3F), -120.63 (m, 2F).

FT-IR : $\bar{\nu} = 1240 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O-C}}$, m ; 1143 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-O-C}}$, F ; 1722 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$, F ; 2951 et 2997 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f.

$T_g = 98 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_d = 370 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.1.3.a-2 3-oxindole@PMMA (Poxi)

20 mg (0,5 % en masse) de 3-oxindole ¹⁸⁴ est dissout dans 3.972 g (99,3 % en masse) de MMA. Après addition de 8 mg (0,2 % en masse) d'AIBN, le mélange est soniqué jusqu'à ce qu'il devienne homogène. Ensuite, la solution est désaérée pendant 5 minutes avec un flux d'argon, puis placée dans une étuve à 65 °C pendant 17 heures. Une pastille de polymère verdâtre, transparente et homogène est obtenue.

RMN-¹H (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : 3.63 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 2.03-1.44 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.43-0.70 (m, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$).

FT-IR : $\bar{\nu} = 1240 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O-C}}$, m ; 1143 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-O-C}}$, F ; 1722 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$, F ; 1633 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$, f ; 2951 et 2997 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f.

$T_g = 67 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_d = 370 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.1.3.a-3 3-oxindole@[Mo₆I₈(OCOC₂F₅)₆]@PMMA (Phyb)

20 mg (0,5 % en masse) de 3-oxindole ¹⁸⁴ et 80 mg (2 % en masse) de A sont dissouts dans 3.892 g (97,3 % en masse) de MMA. Après addition de 8 mg (0,2 % en masse) d'AIBN, le mélange est soniqué jusqu'à ce qu'il devienne homogène. Ensuite, la solution est désaérée pendant 5 minutes avec un flux d'argon, puis placée dans une étuve à 65 °C pendant 17 heures. Une pastille de polymère rouge, transparente et homogène est obtenue.

RMN-¹H (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : 3.63 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 2.03-1.44 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.43-0.70 (m, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$).

RMN-¹⁹F (470 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : -82.98 (t, 3F), -120.63 (m, 2F).

FT-IR : $\bar{\nu} = 1240 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O-C}}$, m ; 1143 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-O-C}}$, F ; 1722 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$, F ; 1633 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$, f ; 2951 et 2997 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f.

$T_g = 68 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_d = 370 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.1.3.b PDMS hybride

Dans un pilulier à vis, un pourcentage en masse définit de cluster polymérisable aux fonctions silanes ou vinyles (de 11 carbones) (**K** et **L** ou **H**, **I** et **J** respectivement) est introduit avec une quantité d'un mélange de 1,3-divinyltetraméthylsiloxane (monomère) et de 2,4,6,8-tetraméthylcyclotetrasiloxane (réticulant) à un rapport d'environ 3:2. Un volume minimal de dichlorométhane est ajouté afin de solubiliser le cluster avec le monomère et le réticulant (environ 2 mL). À ce mélange, 0.5 μL d'un complexe de Platine(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetraméthylsiloxane en solution de xylène (Pt ~2%) est ajouté comme catalyseur de Karstedt pour la réaction d'hydrosilylation. Le mélange réactionnel est chauffé dans une étuve à 40 °C pendant 48 heures. Une pastille de copolymère transparente et homogène est obtenue. Les quantités utilisées de cluster polymérisable, de monomère et de réticulant sont listées dans le **tableau 6.1**.

Tableau 6.1 – Quantités des différents réactifs utilisés pour faire du PDMS hybride (% massique).

<i>Cluster polymérisable</i>	<i>Masse de cluster polymérisable</i>	<i>Masse de monomère</i>	<i>Masse de réticulant</i>	<i>T_g (°C)</i>	<i>T_d (°C)</i>
H	10 mg (0.5 %)	1.20 g (60 %)	0.77 g (39.5 %)	-16	575
	200 mg (20 %)	0.34 g (34 %)*	0.46 g (46 %)*	-65	560
I	10 mg (0.5 %)	1.20 g (60 %)	0.77 g (39.5 %)	-24	575
J	10 mg (0.5 %)	1.20 g (60 %)	0.77 g (39.5 %)	-16	575
K	20 mg (1 %)	1.20 g (60 %)	0.78 g (39 %)	-4	580
	100 mg (5 %)	1.15 g (58 %)	0.75 g (37 %)	-16	572
	200 mg (10 %)	1.10 g (55 %)	0.71 g (35 %)	-14	572
L	20 mg (1 %)	1.20 g (60 %)	0.78 g (39 %)	-12	575

* Rapport monomère/réticulant de 0.74. Masses déterminées par rapport au nombre de moles (fonctions réactives) pour une réaction totale.

FT-IR (H) : $\bar{\nu} = 1037 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$, F ; 1250 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-C}}$, F ; 1408 cm^{-1} , $\delta_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f ; 2887, 2911 et 2958 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f. Absence de $\nu_{\text{C=C}}$ entre 1900 et 2000 cm^{-1} et de $\nu_{\text{Si-H}}$ entre 2110 et 2160 cm^{-1} (réaction totale).

FT-IR (I) : $\bar{\nu} = 1037 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$, F ; 1250 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-C}}$, F ; 1405 cm^{-1} , $\delta_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f ; 2877 , 2911 et 2958 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f. Absence de $\nu_{\text{C=C}}$ entre 1900 et 2000 cm^{-1} et de $\nu_{\text{Si-H}}$ entre 2110 et 2160 cm^{-1} (réaction totale).

FT-IR (J) : $\bar{\nu} = 1037 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$, F ; 1250 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-C}}$, F ; 1405 cm^{-1} , $\delta_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f ; 2880 , 2911 et 2958 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f. Absence de $\nu_{\text{C=C}}$ entre 1900 et 2000 cm^{-1} et de $\nu_{\text{Si-H}}$ entre 2110 et 2160 cm^{-1} (réaction totale).

6.1.3.b-1 3-oxindole@PDMS (PDMSoxi)

Dans un pilulier à vis, 20 mg (0,5 % en masse) de 3-oxindole ¹⁸⁴ est dissout dans 1.2 g (60 % en masse) de 1,3-divinyltetraméthylsiloxane (monomère), 0.78 g (39.5 % en masse) de 2,4,6,8-tetraméthylcyclotetrasiloxane (réticulant) et 0.5 μL de catalyseur de Pt(0). Le mélange réactionnel est chauffé dans une étuve à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 heures. Une pastille de copolymère jaune, transparente et homogène est obtenue.

FT-IR : $\bar{\nu} = 1034 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$, F ; 1250 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-C}}$, F ; 1405 cm^{-1} , $\delta_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f ; 1699 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$, f ; 2880 , 2911 et 2955 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f. Absence de $\nu_{\text{C=C}}$ entre 1900 et 2000 cm^{-1} et de $\nu_{\text{Si-H}}$ entre 2110 et 2160 cm^{-1} (réaction totale).

$T_g = -11 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_d = 575 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.1.3.b-2 3-oxindole@[Mo₆I₈(OCOC₂F₅)₆]@PDMS (PDMShyb)

Dans un pilulier à vis, 20 mg (0,5 % en masse) de 3-oxindole ¹⁸⁴ est dissout dans 1.2 g (60 % en masse) de 1,3-divinyltetraméthylsiloxane (monomère), 0.78 g (39.5 % en masse) de 2,4,6,8-tetraméthylcyclotetrasiloxane (réticulant) et 0.5 μL de catalyseur de Pt(0). À cette solution, 40 mg (2 % en masse) de $(\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{NO}_2)_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]$ dissout dans 2 mL de dichlorométhane est ajouté. Le mélange réactionnel est chauffé dans une étuve à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 heures. Une pastille de copolymère orange, transparente et homogène est obtenue.

FT-IR : $\bar{\nu} = 1034 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$, F ; 1253 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-C}}$, F ; 1405 cm^{-1} , $\delta_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f ; 1689 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$, m ; 2880 , 2911 et 2958 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_3\text{-sp}^3}$, f. Absence de $\nu_{\text{C=C}}$ entre 1900 et 2000 cm^{-1} et de $\nu_{\text{Si-H}}$ entre 2110 et 2160 cm^{-1} (réaction totale).

$T_g = -19 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_d = 575 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.1.3.c Sylgard™ 184 hybride

1,5 mg (0,0625 % en masse) de $(C_{25}H_{52}N)_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ est dissout dans 3 mL de dichlorométhane. À cette solution, 2 g de base et 0,4 g d'agent de durcissement (soit un rapport base/agent de durcissement de 5:1) sont ajoutés (cf. **Chapitre 5, Partie 5.2.3.b-3** pour la composition du Sylgard™ 184). Le mélange est porté sous agitation magnétique pendant 2 heures, puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif à température ambiante (20 minutes). Le mélange obtenu est très visqueux et de couleur jaunâtre. Celui-ci est soniqué pendant 20 minutes, puis mis sous vide pendant 20 autres minutes. Enfin, il est versé dans une boîte de pétri puis mis à l'étuve à 65 °C pendant 5-14 jours. Un film de copolymère $Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6@Sylgard$ légèrement jaunâtre, transparent et homogène est obtenu.

6.1.3.d PDMS-PEO hybride

26 mg (1 % molaire, 2,5 % en masse) de PEO Bis Silane est dissout dans 437 mg (42 % en masse) de 1,1,3,3-tetraméthylsiloxane (monomère), 568 mg (55 % en masse) de 2,4,6,8-tetraméthyl-2,4,6,8-tetraynilycyclotetrasiloxane (réticulant) et 0,5 µL de catalyseur de Pt(0). La synthèse ne nécessite pas la présence de solvant. Le milieu réactionnel est chauffé à 35 °C pendant une nuit. Le copolymère PDMS-PEO obtenu est transparent et rigide.

$$T_g = 2 \text{ °C} ; T_d = 560 \text{ °C}.$$

Celui-ci est plongé par la suite dans une solution (acétone/chloroforme 1:1) saturée de $Cs_2[Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6]$ pendant une nuit en chauffant à 45 °C. Une pastille de copolymère orange, transparente et homogène est obtenue. Celle-ci est lavée avec du dichlorométhane pour éliminer les traces du sel de cluster non-complexé, puis séchée à l'air.

$$T_g = 19 \text{ °C} ; T_d = 575 \text{ °C}.$$

6.2. Techniques expérimentales de caractérisations

6.2.1. Analyses chimiques

6.2.1.a Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés avec des appareils Bruker Avance III (300, 400 ou 500 MHz pour le proton, 300 MHz pour le carbone 13, 375 ou 470 MHz pour le fluor 19).

6.2.1.b Spectrométrie de masse

Les mesures ont été réalisées au Centre Régional des Mesures de l'Ouest (CRMPO). Les diagrammes m/z ont été obtenus à partir de spectromètres de masse Agilent 6510 ou Bruker MaXis 4G, avec une source d'ionisation positive en électro-nébulisation. Des analyses ont également été réalisées avec un spectromètre Bruker Microflex MALDI-TOF en mode linéaire.

6.2.1.c Analyse élémentaire

Les mesures ont été réalisées au Centre Régional des Mesures de l'Ouest (CRMPO), à l'aide d'un microanalyseur flash EA1112 CHNS/O Thermo Electron permettant l'analyse des éléments carbone, hydrogène, azote et soufre au centième près.

6.2.1.d Analyse dispersive en énergie

Les mesures ont été réalisées au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA), à l'aide d'un microscope électronique à balayage JED-2300 équipé d'un spectromètre EDS ITA300 (LA) ou avec un appareil JSM-7100F équipé d'un spectromètre Oxford X-Max. La tension d'accélération des ions dans les deux cas est de 20 keV. Les échantillons sont métallisés au préalable à l'au-Pd.

6.2.1.e Spectroscopie infrarouge

Les échantillons ont été analysés par spectroscopie FT-IR en Réflectance Totale Atténuée (ATR) avec un appareil Bruker Vertex 70. Les spectres ont été enregistrés sur une plage de 500 à 5000 cm^{-1} .

6.2.2. Analyses physico-chimiques

6.2.2.a Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures ont été effectuées avec un calorimètre DSC 25 (TA Instruments), étalonné avec de l'indium pur (99,9%) comme matériau de référence standard. Les échantillons (de 3 à 4 mg) ont été coupés et placés dans des capsules en aluminium. Ils ont été chauffés à une vitesse constante de 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, sous une atmosphère sèche d'argon comme gaz vecteur.

6.2.2.b Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses ont été effectuées sur un appareil TGA/DT Perkin Pyris Diamond. Les échantillons sont placés dans des capsules en platine pour être chauffé à une vitesse constante de 5 °C.min⁻¹ sur une plage de température de 20 à 700 °C.

6.2.3. Analyses photo-physiques

6.2.3.a Microscopie optique à lumière polarisée (POM)

Des mesures de microscopie optique à lumière polarisée et d'émission en fonction de la température ont été réalisées avec un microscope Nikon 80i, équipé d'un module de contrôle de la température Linkam LTS420 (de -200 à 420 °C). Il est doté d'une lampe à mercure Nikon Intensilight (130 W DC) comme source d'irradiation. Des filtres optiques sont utilisés pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation : soit avec une largeur de bande de 330 à 380 nm, soit avec une largeur de bande de 380 à 420 nm. Une caméra numérique Nikon DS-FI2 permet d'enregistrer des images tandis qu'un spectrophotomètre Ocean Optics QE65000 connecté par une fibre optique permet d'enregistrer les spectres d'émission.

6.2.3.b Mesure de rendements quantiques absolus

Les rendements quantiques absolus à l'état solide et en solution ont été mesurés à l'aide d'un système Hamamatsu C9920-03 équipé d'une lampe xénon de 150 W, d'un monochromateur, d'une sphère d'intégration dont l'atmosphère interne était contrôlée par une entrée de N₂ et d'un photomultiplicateur PMA-12.

6.2.3.c Mesure de durée de vie

Les mesures de durée de vie ont été réalisées à l'aide de deux systèmes:

- Le premier appareillage est constitué d'une diode laser picoseconde Jobin Yvon DeltaDiode avec une $\lambda_{exc.} = 375$ nm et d'une caméra streak à balayage Hamamatsu C10910-25. Il permet de mesurer des durées de vie de fluorescence et de phosphorescence allant jusqu'à 300 μ s.
- Le second appareillage est un spectromètre Edinburgh FLS960 équipé d'un photodétecteur R928P Hamamatsu et de lampes microflash et nanoflash ($\lambda_{exc.} = 400$ nm). La détection a été réalisée sur une bande passante de 10 nm centrée sur le maximum d'émission de l'émetteur souhaité. Il permet de mesurer des durées de vie de fluorescence et de phosphorescence longue. La température des échantillons est contrôlée à l'aide d'un cryostat Oxford Instrument Optistat.

6.2.3.d Emission du dioxygène singulet

L'émission du dioxygène singulet $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) est enregistrée avec une unité Hamamatsu H12397-75 NIR-PMT montée sur un spectromètre IHR3. L'excitation est réalisée à l'aide d'une diode laser picoseconde Jobin Yvon DeltaDiode pulsée à 100MHz avec une $\lambda_{\text{exc.}} = 375$ nm.

Références

- 1 F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1217-1220.
- 2 A. W. Maverick et H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 1298-1300.
- 3 A. W. Maverick, J. S. Najdzonek, D. MacKenzie, D. G. Nocera et H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 1878-1882.
- 4 J. C. P. Gabriel, K. Boubekour, S. Uriel et P. Batail, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2037-2066.
- 5 S. C. Lee et R. H. Holm, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 1135-1157.
- 6 S. C. Lee, W. Lo et R. H. Holm, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 3579-3600.
- 7 N. Prokopuk et D. F. Shriver, *Advances Inorg. Chem.*, 1998, **46**, 1-49.
- 8 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162-163.
- 9 A. R. Pitochelli et F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3228-3229.
- 10 P. Braunstein, L. A. Oro et P. R. Raithby, *Metal clusters in chemistry*, 1999.
- 11 A. Fumagalli, S. Martinengo, D. Galli, C. Allevi, G. Ciani et A. Sironi, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1408-1413.
- 12 A. L. Kaledin, A. C. T. van Duin, C. L. Hill et D. G. Musaev, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 6967-6974.
- 13 J. Köhler, R. Tischtau et A. Simon, *Dalton Trans.*, 1991, **S**, 829-832.
- 14 R. Stranger, L. Dubicki et E. Krausz, *Inorg. Chem.*, 2002, **35**, 4218-4226.
- 15 F. A. Cotton et R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 830-841.
- 16 Y. V. Mironov, A. V. Virovets, S. B. Artemkina et V. E. Fedorov, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 2507-2509.
- 17 M. Ebihara, K. Toriumi et K. Saito, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 13-18.
- 18 A. Simon, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2010, **368**, 1285-1299.
- 19 T. C. Zietlow, M. D. Hopkins et H. B. Gray, *J. Solid State Chem.*, 1985, **57**, 112-119.

- 20 J. S. Filippo, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 3140-3143.
- 21 S. Cordier, K. Kirakci, G. Pilet, D. Méry, D. Astruc, A. Perrin et C. Perrin, *Prog. Solid State Chem.*, 2005, **33**, 81-88.
- 22 H. Schäfer et H. G. Schnering, *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 833-849.
- 23 K. Kirakci, S. Cordier, O. Hernandez, T. Roisnel, F. Paul et C. Perrin, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 3117-3129.
- 24 L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, F. Le Traon, J. C. Pilet et A. Le Traon, *Mater. Lett.*, 1985, **3**, 209-215.
- 25 R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, *J. Solid State Chem.*, 1971, **3**, 515-519.
- 26 V. Kolesnichenko et L. Messerle, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3660-3663.
- 27 P. A. Abramov, A. V. Rogachev, M. A. Mikhailov, A. V. Virovets, E. V. Peresyphkina, M. N. Sokolov et V. P. Fedin, *Russ. J. Coord. Chem.*, 2014, **40**, 259-267.
- 28 V. H. Schafer, H.-G. v. Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wohrle et H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1967, 281-310.
- 29 C. Perrin, S. Cordier et K. Kirakci, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**, 411-416.
- 30 M. Amela-Cortes, Y. Molard, S. Paofai, A. Desert, J.-L. Duvail, N. G. Naumov et S. Cordier, *Dalton Trans.*, 2015, **45**, 237-45.
- 31 F. A. Cotton et T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 10-17.
- 32 T. Hughbanks et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 1150-1162.
- 33 K. Kirakci, S. Cordier, A. Shames, B. Fontaine, O. Hernandez, E. Furet, J.-F. Halet, R. Gautier et C. Perrin, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 9608-9616.
- 34 E. Wiedemann, *Phil. Mag. S.*, 1889, **28**, 149-163.
- 35 D. G. Nocera et H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 824-825.
- 36 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson et S. R. Forrest, *Nature*, 1998, **395**, 151-154.
- 37 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson et S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**, 4-6.

- 38 M. D. Galanin, *Sov. Phys. - JETP*, 1955, **1**, 317-325.
- 39 T. Forster, *Tenth Spiers Meml. Lect.*, 1959, 7-17.
- 40 D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 836-850.
- 41 K. C. Lin et S. H. Lin, *Mol. Phys.*, 1971, **21**, 1105-1122.
- 42 S. H. Lin, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 1973, **335**, 51-66.
- 43 S. H. Lin, W. Z. Xiao et W. Dietz, *Phys. Rev. E*, 1993, **47**, 3698-3706.
- 44 J. A. Jackson, C. Turro, M. D. Newsham et D. G. Nocera, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 4500-4507.
- 45 K. Kirakci, P. Kubat, K. Fejfarova, J. Martincik, M. Nikl et K. Lang, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 803-809.
- 46 J. C. Sheldon, *Nature*, 1959, **184**, 1210-1213.
- 47 J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1007.
- 48 J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, 1962, 410.
- 49 K. Kirakci, P. Kubát, J. Langmaier, T. Polívka, M. Fuciman, K. Fejfarová et K. Lang, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 7224.
- 50 R. Ramirez-Tagle et R. Arratia-Pérez, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **455**, 38-41.
- 51 H. Honda, T. Noro, K. Tanaka et E. Miyoshi, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10791.
- 52 T. C. Zietlow, D. G. Nocera et H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1351-1353.
- 53 S. Akagi, S. Fujii et N. Kitamura, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 1131-1139.
- 54 T. C. Zietlow, W. P. Schaefer, B. Sadeghi et N. Hua, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2195-2198.
- 55 M. N. Sokolov, M. A. Mihailov, E. V. Peresyphkina, K. A. Brylev, N. Kitamura et V. P. Fedin, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6375.
- 56 M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, E. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N. Kitamura et M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 8437-8445.
- 57 M. N. Sokolov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, M. R. Gallyamov, I. N. Novozhilov, N.

- Kitamura et M. A. Mikhaylov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **35**, 4131-4137.
- 58 M. N. Sokolov, M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, A. V. Virovets, C. Vicent, N. B. Kompankov, N. Kitamura et V. P. Fedin, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12477-12481.
- 59 K. Kirakci, P. Kubát, M. Dušek, K. Fejfarová, V. Šícha, J. Mosinger et K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **8**, 3107-3111.
- 60 F. Grasset, F. Dorson, S. Cordier, Y. Molard, C. Perrin, A. M. Marie, T. Sasaki, H. Haneda, Y. Bando et M. Mortier, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 143-148.
- 61 O. A. Efremova, Y. A. Vorotnikov, K. A. Brylev, N. A. Vorotnikova, I. N. Novozhilov, N. V. Kuratieva, M. V. Edeleva, D. M. Benoit, N. Kitamura, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov et A. J. Sutherland, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 15427-15435.
- 62 L. Riehl, M. Ströbele, D. Enseling, T. Jüstel et H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2016, **642**, 403-408.
- 63 L. F. Szczepura, J. A. Edwards et D. L. Cedenó, *J. Clust. Sci.*, 2009, **20**, 105-112.
- 64 M. N. Sokolov, M. A. Mikhailov, A. V. Virovets, K. A. Brylev, R. A. Bredikhin, A. M. Maksimov, V. E. Platonov et V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2013, **62**, 1764-1767.
- 65 O. A. Adamenko, G. V. Loukova et V. A. Smirnov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2002, **51**, 994-997.
- 66 S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-razzaq, H. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest et M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4304-4312.
- 67 Y. Zhou, Y. Xiao, S. Chi et X. Qian, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 633-636.
- 68 S. Ji, H. Guo, X. Yuan, X. Li, H. Ding, P. Gao, C. Zhao, W. Wu, W. Wu et J. Zhao, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 2876-2879.
- 69 J. L. Hendrix, "Palladium (II) octaethylporphine alpha-isothiocyanate as a phosphorescent label for immunoassays", US 5,464,741, 1995.
- 70 A. Kishimura, T. Yamashita et T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 179-183.
- 71 C.-H. Fan, P. Sun, T.-H. Su et C.-H. Cheng, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2981-2985.

- 72 M. Amela-Cortes, A. Garreau, S. S. Cordier, E. Faulques, J.-L. L. Duvail et Y. Molard, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 1545-1552.
- 73 Y. Saito, H. K. Tanaka, Y. Sasaki et T. Azumi, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4413-4415.
- 74 T. Azumi et Y. Saito, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 1715-1721.
- 75 H. Miki, T. Ikeyama, Y. Sasaki et T. Azumi, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 3236-3239.
- 76 K. Costuas, A. Garreau, A. Bulou, B. Fontaine, J. Cuny, R. Gautier, M. Mortier, Y. Molard, J.-L. L. Duvail, E. Faulques et S. Cordier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 28574-28585.
- 77 A. De Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, 2007, **22**, 2229-2241.
- 78 J. Arnaldo, S. Costa, R. A. De Jesus, D. D. Dorst, I. M. Pinatti, M. Lucas, R. Oliveira, M. E. De Mesquita et C. Marcio, *J. Lumin.*, 2017, **192**, 1149-1156.
- 79 B. T. Kang, B. S. Harrison, T. J. Foley, A. S. Knefely, J. M. Boncella, J. R. Reynolds et K. S. Schanze, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1093-1097.
- 80 S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. C. J. M. Van Veggel, D. N. Reinhoudt, L. H. Slooff, A. Polman et J. W. Hofstraat, *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**, 1181-1185.
- 81 B. S. Harrison, T. J. Foley, M. Bouguettaya, J. M. Boncella, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, J. Shim, P. H. Holloway, G. Padmanaban et S. Ramakrishnan, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 3770-3772.
- 82 B. S. Harrison, T. J. Foley, A. S. Knefely, J. K. Mwaura, G. B. Cunningham, T. S. Kang, M. Bouguettaya, J. M. Boncella, J. R. Reynolds et K. S. Schanze, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2938-2947.
- 83 S. V. Eliseeva et J. C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189-227.
- 84 C. Borek, K. Hanson, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, K. Aznavour, R. Bau, Y. Sun, S. R. Forrest, J. Brooks, L. Michalski et J. Brown, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, **46**, 1109-1112.
- 85 S. Drouet, C. O. Paul-Roth, V. Fattori, M. Cocchi et J. A. G. Williams, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 438-444.
- 86 K. Binnemans, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 448-453.

- 87 B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka et M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**, 1316-1318.
- 88 B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen et M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 9463-9475.
- 89 A. K. Bansal, F. Antolini, S. Zhang, L. Stroea, L. Ortolani, M. Lanzi, E. Serra, S. Allard, U. Scherf et I. D. W. Samuel, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 1871-1880.
- 90 M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris et L. E. Brus, *Nature*, 1996, **383**, 802-804.
- 91 T. Aubert, F. Cabello-Hurtado, M.-A. Esnault, C. Neaime, D. Lebret-Chauvel, S. Jeanne, P. Pellen, C. Roiland, L. Le Polles, N. Saito, K. Kimoto, H. Haneda, N. Ohashi, F. Grasset et S. Cordier, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 20154-20163.
- 92 C. Neaime, M. Amela-cortes, F. Grasset, Y. Molard, S. Cordier, B. Dierre, M. Mortier, T. Takei, K. Takahashi, H. Haneda, M. Verelst et S. Lechevallier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 30166-30173.
- 93 N. Brandhonneur, T. Hatahet, M. Amela-cortes, Y. Molard, S. Cordier et G. Dollo, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2018, **125**, 95-105.
- 94 B. Moraru, N. Hüsing, G. Kickelbick, U. Schubert, P. Fratzl et H. Peterlik, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 2732-2740.
- 95 S. Gross, V. Di Noto et U. Schubert, *J. Non. Cryst. Solids*, 2003, **322**, 154-159.
- 96 R. N. Ghosh, G. L. Baker, C. Ruud et D. G. Nocera, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**, 2885-2887.
- 97 M. Robin, W. Kuai, M. Amela-Cortes, S. Cordier, Y. Molard, T. Mohammed-Brahim, E. Jacques et M. Harnois, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 21975-21984.
- 98 N. Huby, J. Bigeon, Q. Lagneaux, M. Amela-Cortes, A. Garreau, Y. Molard, J. Fade, A. Desert, E. Faulques, B. Bêche, J. L. Duvail et S. Cordier, *Opt. Mater. (Amst.)*, 2016, **52**, 196-202.
- 99 J. H. Golden, H. Deng, F. J. DiSalvo, J. M. J. Fréchet et P. M. Thompson, *Science (80-.)*, 1995, **268**, 1463-1466.
- 100 L. M. Robinson et D. F. Shriver, *J. Coord. Chem.*, 1996, **37**, 119-129.

- 101 W. H. Flora, M. D. Carducci, Z. Zheng, N. R. Armstrong et B. K. Roland, *J. Clust. Sci.*, 2004, **14**, 449-458.
- 102 O. A. Adamenko, G. V Lukova, N. D. Golubeva, V. A. Smirnov, G. N. Boiko, A. D. Pomogailo et I. E. Uflyand, *Dokl. Phys. Chem.*, 2001, **381**, 275-278.
- 103 N. D. Golubeva, O. A. Adamenko, G. N. Boiko, L. A. Petrova, Y. A. Ol'khov et A. D. Pomogailo, *Inorg. Mater.*, 2004, **40**, 306-313.
- 104 F. Dorson, Y. Molard, S. Cordier, B. Fabre, O. Efremova, D. Rondeau, Y. Mironov, V. Cîrcu, N. Naumov et C. Perrin, *Dalton Trans.*, 2009, **8**, 1297-1299.
- 105 S. S. Yarovoi, Y. V Mironov, D. Y. Naumov, Y. V Gatilov, S. G. Kozlova, S. J. Kim et V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 3945-3949.
- 106 Y. Molard, F. Dorson, K. A. Brylev, M. A. Shestopalov, Y. Le Gal, S. Cordier, Y. V. Mironov, N. Kitamura et C. Perrin, *Chem. - A Eur. J.*, 2010, **16**, 5613-5619.
- 107 Y. Molard, C. Labbé, J. Cardin et S. Cordier, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 4821-4825.
- 108 Y. Molard, M. Amela-Cortes, S. Cordier, "Hybrid polymer with high cluster content", US 9,938,456 B2, 2018.
- 109 M. Amela-Cortes, S. Paofai, S. Cordier, H. Folliot et Y. Molard, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 8177-8180.
- 110 P. Loulergue, M. Amela-Cortes, S. Cordier, Y. Molard, L. Lemiègre et J. L. Audic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, **134**, 1-10.
- 111 O. A. Efremova, K. A. Brylev, Y. A. Vorotnikov, L. Vejsadová, M. A. Shestopalov, G. F. Chimionides, P. Mikes, P. D. Topham, S. J. Kim, N. Kitamura et A. J. Sutherland, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 497-503.
- 112 H. Li, W. Qi, W. Li, H. Sun, W. Bu et L. Wu, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2688-2692.
- 113 Y. Molard, *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**, 1514-1523.
- 114 S. K. Nayak, M. Amela-Cortes, M. M. Neidhardt, S. Beardsworth, J. Kirres, M. Mansueto, S. Cordier, S. Laschat et Y. Molard, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 3127-3130.

- 115 K. Guy, P. Ehni, S. Paofai, R. Forschner, C. Roiland, M. Amela-cortes, S. Cordier, S. Laschat et Y. Molard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2018, **57**, 11692-11696.
- 116 P. Ehni, K. Guy, M. Ebert, S. Beardsworth, K. Bader, R. Forschner, A. Bühlmeyer, N. Dumait, C. Roiland, Y. Molard et S. Laschat, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 14340-14351.
- 117 M. Robin, N. Dumait, M. Amela-Cortes, C. Roiland, M. Harnois, E. Jacques, H. Folliot et Y. Molard, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 4825-4829.
- 118 K. Geetha, M. Rajesh, V. P. N. Nampoori, C. P. G. Vallabhan et P. Radhakrishnan, *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, 2004, **6**, 379-383.
- 119 S. Venugopal Rao, A. A. Bettioli et F. Watt, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2008, **41**, 1-6.
- 120 S. Camou, H. Fujita et T. Fujii, *Lab Chip*, 2003, **3**, 40-45.
- 121 C. Yang, K. Shi, P. Edwards et Z. Liu, *Opt. Express*, 2010, **18**, 23529.
- 122 L. Shechter, J. Wynstra et R. P. Kurkijy, *Ind. Eng. Chem.*, 1956, **48**, 94-97.
- 123 B. D. Karstedt et G. E. Company, *J. Am. Soc. Nav. Eng.*, 2009, **39**, 620-622.
- 124 T. Y. Lee, C. A. Guymon, E. S. Jönsson et C. E. Hoyle, *Polymer (Guildf.)*, 2004, **45**, 6155-6162.
- 125 J. N. Lee, C. Park et G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 6544-6554.
- 126 M. Kim, K. Kim, N. Y. Lee, K. Shin et Y. S. Kim, *Chem. Commun.*, 2007, 2237-2239.
- 127 A. Schultz, S. Laschat, A. Saipa, F. Gießelmann, M. Nimtz, J. L. Schulte, A. Baro et B. Miehl, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**, 163-168.
- 128 S. K. Nayak, M. Amela-Cortes, C. Roiland, S. Cordier et Y. Molard, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3774-3777.
- 129 A. Ferretti, P. J. Carreau et P. Gerard, *Polym. Eng. Sci.*, 2005, **45**, 1385-1394.
- 130 European Commission, *Off. J. Eur. Union*, 2010, 13-35.
- 131 M. G. Debijs et P. P. C. Verbunt, *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2**, 12-35.
- 132 F. Meinardi, F. Bruni et S. Brovelli, *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**, 1-9.

- 133 W. G. J. H. M. van Sark, *Renew. Energy*, 2013, **49**, 207-210.
- 134 A. Goetzberger et W. Greubel, *Appl. Phys.*, 1977, **14**, 123-139.
- 135 M. Tonezzer, D. Gutierrez et D. Vincenzi, *Sol. Cell Nanotechnol.*, 2013, 293-315.
- 136 C. J. Traverse, R. Pandey, M. C. Barr et R. R. Lunt, *Nat. Energy*, 2017, **2**, 849-860.
- 137 Y. Zhao et R. R. Lunt, *Adv. Energy Mater.*, 2013, **3**, 1143-1148.
- 138 F. Meinardi, A. Colombo, K. A. Velizhanin, R. Simonutti, M. Lorenzon, L. Beverina, R. Viswanatha, V. I. Klimov et S. Brovelli, *Nat. Photonics*, 2014, **8**, 392-399.
- 139 F. Meinardi, H. McDaniel, F. Carulli, A. Colombo, K. A. Velizhanin, N. S. Makarov, R. Simonutti, V. I. Klimov et S. Brovelli, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**, 878-885.
- 140 F. Meinardi, S. Ehrenberg, L. Dharmo, F. Carulli, M. Mauri, F. Bruni, R. Simonutti, U. Kortshagen et S. Brovelli, *Nat. Photonics*, 2017, **11**, 177-185.
- 141 C. Yang et R. R. Lunt, *Adv. Opt. Mater.*, 2017, **5**, 1-10.
- 142 F. Mateen, H. Oh, W. Jung, S. Y. Lee, H. Kikuchi et S. K. Hong, *Liq. Cryst.*, 2018, **45**, 498-506.
- 143 P. P. C. Verbunt, A. Kaiser, K. Hermans, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer et M. G. Debije, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 2714-2719.
- 144 M. G. Debije, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 1498-1502.
- 145 J. Murray, D. Ma et J. N. Munday, *ACS Photonics*, 2017, **4**, 1-7.
- 146 J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu et S. Žumer, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 269-271.
- 147 G. P. Montgomery, J. L. West et W. Tamura-Lis, *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**, 1605-1612.
- 148 C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague et B. A. Gregg, *Nature*, 1996, **383**, 608-610.
- 149 C. M. Lampert, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1998, **52**, 207-221.
- 150 R. Baetens, B. P. Jelle et A. Gustavsen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 87-105.

- 151 V. K. Thakur, G. Ding, J. Ma, P. S. Lee et X. Lu, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 4071-4096.
- 152 Y. Molard, F. Dorson, V. Cîrcu, T. Roisnel, F. Artzner et S. Cordier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2010, **49**, 3351-3355.
- 153 S. M. Wood, M. Prévôt, M. Amela-Cortes, S. Cordier, S. J. Elston, Y. Molard et S. M. Morris, *Adv. Opt. Mater.*, 2015, **3**, 1368-1372.
- 154 M. Prévôt, M. Amela-Cortes, S. K. Manna, S. Cordier, T. Roisnel, H. Folliot, L. Dupont et Y. Molard, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 5152-5161.
- 155 M. Prévôt, M. Amela-Cortes, S. K. Manna, R. Lefort, S. Cordier, H. Folliot, L. Dupont et Y. Molard, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 4966-4975.
- 156 A. S. Mocanu, M. Amela-Cortes, Y. Molard, V. Cîrcu et S. Cordier, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2056-2058.
- 157 M. Amela-Cortes, F. Dorson, M. Prévôt, A. Ghoufi, B. Fontaine, F. Goujon, R. Gautier, V. Cîrcu, C. Mériadec, F. Artzner, H. Folliot, S. Cordier et Y. Molard, *Chem. - A Eur. J.*, 2014, **20**, 8561-8565.
- 158 I. Dierking, *Liq. Cryst. Today*, 2015, **25**, 12-13.
- 159 V. Cîrcu, Y. Molard, M. Amela-Cortes, A. Bentaleb, P. Barois, V. Dorcet et S. Cordier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2015, **54**, 10921-10925.
- 160 A. Gandubert, M. Amela-Cortes, S. K. Nayak, C. Vicent, C. Mériadec, F. Artzner, S. Cordier et Y. Molard, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 2556-2564.
- 161 C. F. J. Faul et M. Antonietti, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 673-683.
- 162 W. Li, S. Yi, Y. Wu et L. Wu, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 16961-16966.
- 163 W. Li et L. Wu, *Polym. Int.*, 2014, **63**, 1750-1764.
- 164 Y. Molard, A. Ledneva, M. Amela-Cortes, V. Crcu, N. G. Naumov, C. Mériadec, F. Artzner et S. Cordier, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 5122-5130.
- 165 M. Amela-Cortes, S. Cordier, N. G. Naumov, C. Mériadec, F. Artzner et Y. Molard, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 9813-9823.
- 166 K.-J. Yang, S.-C. Lee et B.-D. Choi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, **49**, 05EA05.

- 167 F. Masson, C. Decker, S. Andre et X. Andrieu, *Prog. Org. Coatings*, 2004, **49**, 1-12.
- 168 A. M. Donald et A. H. Windle, *Liquid crystalline polymers*, 1992, vol. 1.
- 169 Y. Sagara et T. Kato, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 605-610.
- 170 S. Yamane, K. Tanabe, Y. Sagara et T. Kato, *Top Curr Chem*, 2011, **318**, 395-406.
- 171 X. Ma et H. Tian, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1971-1981.
- 172 M. K. Tsang, G. Bai et J. Hao, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 1585-1607.
- 173 E. Cariati, E. Lucenti, C. Botta, U. Giovanella, D. Marinotto et S. Righetto, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **306**, 566-614.
- 174 A. Kishimura, T. Yamashita, K. Yamaguchi et T. Aida, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 546-549.
- 175 C. Zhang, B. Wang, W. Li, S. Huang, L. Kong, Z. Li et L. Li, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1-9.
- 176 R. Klajn, P. J. Wesson, K. J. M. Bishop et B. A. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2009, **48**, 7035-7039.
- 177 M. Tena-Solsona, B. Rieß, R. K. Grötsch, F. C. Löhner, C. Wanzke, B. Käsdorf, A. R. Bausch, P. Müller-Buschbaum, O. Lieleg et J. Boekhoven, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1-8.
- 178 V. Müller, T. Hungerland, M. Baljovic, T. Jung, N. D. Spencer, H. Eghlidi, P. Payamyar et A. D. Schlüter, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1-7.
- 179 M. I. Khazi, W. Jeong et J. M. Kim, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1-22.
- 180 T. Panda, D. K. Maiti et M. K. Panda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 29100-29106.
- 181 M. M. Herth, B. Volk, K. Pallagi, L. Kofoed Bech, F. A. Antoni, G. M. Knudsen et J. L. Kristensen, *ACS Chem. Neurosci.*, 2012, **3**, 1002-1007.
- 182 V. Bernard-Gauthier, A. Aliaga, A. Aliaga, M. Boudjemeline, R. Hopewell, A. Kostikov, P. Rosa-Neto, A. Thiel et R. Schirrmacher, *ACS Chem. Neurosci.*, 2015, **6**, 260-276.

- 183 J. Lai, A. Yu, L. Yang, Y. Zhang, B. P. Shah et K. B. Lee, *Chem. - A Eur. J.*, 2016, **22**, 6361-6367.
- 184 H. Lauwick, Y. Sun, H. Akdas-Kilig, S. Dérien et M. Achard, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 7964-7969.
- 185 J. K. M. A. do Rêgo, J. H. O. do Nascimento, P. Agrawal, T. J. A. Mélo, M. C. B. Costa et E. N. Ito, *Dye. Pigment.*, 2017, **142**, 350-357.
- 186 F. J. Soday, "Polyacrylic and polymethacrylic resins plasticized with high boiling aromatic oils", US 2,413,259, 1946.
- 187 K. Kawasumi, T. Wu, T. Zhu, H. S. Chae, T. Van Voorhis, M. A. Baldo et T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 11908-11911.
- 188 R. Noriega, E. S. Barnard, B. Ursprung, B. L. Cotts, S. B. Penwell, P. J. Schuck et N. S. Ginsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13551-13560.
- 189 J. A. Jackson, M. D. Newsham, C. Worsham et D. G. Nocera, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 558-564.
- 190 J. R. MacCallum et A. L. Rudkin, *Eur. Polym. J.*, 1978, **14**, 655-656.
- 191 L. Poulsen et P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 2573-2580.
- 192 S. Akagi, E. Sakuda, A. Ito et N. Kitamura, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 7148-7156.
- 193 T. Azumi et Y. Saito, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 1715-1721.
- 194 F. Massuyeau, J.-L. Duvail, H. Athalin, J.-M. Lorcy, S. Lefrant, J. Wéry et E. Faulques, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 1-8.
- 195 Z. Cai, W. Qiu, G. Shao et W. Wang, *Sensors Actuators A Phys.*, 2013, **204**, 44-47.
- 196 A. J. O'Lenick, *Pers. care*, 2012, 59-61.
- 197 C. H. Grossman et A. F. Garito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1989, **168**, 255-267.
- 198 H. Yu et B. Li, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 1-6.

Titre : Nanomatériaux hybrides luminescents à clusters de métaux de transition : synthèse, mise en forme et modulation des propriétés optiques

Mots clés : Matériau hybride, cluster, PMMA, PDMS, luminescence, guide d'onde, PDLC

Résumé : Les matériaux photoluminescents ont un rôle important dans les applications liées à la photonique, l'optoélectronique ou l'éclairage. Leur combinaison avec des polymères conduit à des matériaux fonctionnels polyvalents faciles à mettre en forme. Dans ce contexte, des matériaux hybrides composés d'une matrice organique contenant des clusters métalliques octaédriques fortement luminescents ($A_2Mo_6L^i_8L^a_6$ où A : cation organique ou alcalin, L^i : ligand inner, L^a : ligand apical) ont été préparés. Ces luminophores présentent plusieurs avantages : une forte luminescence dans le rouge et le proche-IR, un rendement quantique élevé, un large décalage de Stokes et aucun effet de photoblanchiment ou de photoscintillement. Comme matrice hôte, le PMMA et le PDMS ont été utilisés en raison de leurs propriétés optiques, mécaniques et leur stabilité thermique.

Cependant, une condition nécessaire pour réaliser les matériaux hybrides est d'introduire de manière homogène l'émetteur inorganique dans le polymère organique afin d'éviter les phénomènes de ségrégations. Pour cela, plusieurs approches d'intégration ont été développées. Les analyses spectroscopiques effectuées sur ces hybrides ont montré leur grand potentiel d'applications. Ceux-ci ont été utilisés pour concevoir un matériau imprimable à la lumière, sans encre et auto-effaçable, lorsque qu'il est combiné à un fluorophore organique ; ainsi que pour l'élaboration de guides d'ondes 1D et 2D. Les guides 1D peuvent être appliqués en photonique intégrée, tandis que les guides 2D combinés à des cristaux liquides conduisent à un nouveau matériau PDLC (*Polymer Dispersed Liquid Crystal*) applicable pour des concentrateurs solaires luminescents.

Title : Luminescent hybrid nanomaterials based transition metal clusters: synthesis, shaping and modulation of optical properties

Keywords : Hybrid material, cluster, PMMA, PDMS, luminescence, waveguide, PDLC

Abstract : Photoluminescent materials are playing a major role in applications related to photonics, optoelectronics or lighting. Combining them with polymers allows the design of easy-to-shape-functional materials with enhanced application versatility. Related to this, hybrid materials composed of an organic polymer matrix containing strongly luminescent octahedral metal clusters ($A_2Mo_6L^i_8L^a_6$ where A: organic or alkali cation, L^i : inner ligand, L^a : apical ligand) were prepared. Octahedral metal clusters have several advantages: a deep luminescence in the red and the near-IR region, a high quantum yield, a large Stokes shift and no photobleaching or photoblinking effects. As organic host matrices, PMMA and PDMS were used because of their optical and mechanical properties in addition to their thermal stability.

However, a prerequisite for realizing hybrid materials is to homogeneously introduce the ceramic inorganic emitter in the organic polymer to avoid segregation-phase phenomena. For this purpose, several integration approaches were developed to prepare new hybrid materials. Meanwhile, spectroscopic analysis were performed on these hybrids demonstrating their huge potential. Actually, these hybrids were used to design a self-erasable inkless light-imprinting material when the hybrid is combined with an organic fluorophore, and 1D- and 2D-waveguides. The 1D-waveguides can be applied for integrated photonics while 2D-waveguides combined with liquid-crystals lead to a new luminescent PDLC (*Polymer Dispersed Liquid Crystal*) material for Luminescent Solar Concentrator technology.