HAL
open science

Contrôle optique de la photoluminescence de nanosources hybrides

Gwénaëlle Lamri

To cite this version:

Gwénaëlle Lamri. Contrôle optique de la photoluminescence de nanosources hybrides. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Technologie de Troyes, 2018. Français. NNT : 2018TROY0030 . tel-03218343

HAL Id: tel-03218343

https://theses.hal.science/tel-03218343v1

Submitted on 5 May 2021

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.

Thèse
de doctorat
de l'UTT

Gwénaëlle LAMRI

Contrôle optique de la photoluminescence de nanosources hybrides

Spécialité :
Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

2018TROY0030

Année 2018

utt
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE
TROYES

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIE

présentée et soutenue par

Gwénaëlle LAMRI

le 28 septembre 2018

Contrôle optique de la photoluminescence de nanosources hybrides

JURY

M. J. R. KRENN	AUßERORDENTLICHER UNIVERSITÄTS PROFESSOR	Président
Mme A.-L. BAUDRION-BÉAL	MAITRE DE CONFERENCES	Directrice de thèse
M. N. FELIDJ	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
M. R. MÉTIVIER	CHARGE DE RECHERCHE CNRS - HDR	Rapporteur
Mme C. SCHWOB	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur
Mme C. SYMONDS	MAITRE DE CONFERENCES	Examinateur

Personnalités invitées

M. P.-M. ADAM	PROFESSEUR DES UNIVERSITES
M. J. AUBARD	PROFESSEUR EMERITE

A mes parents et à mon frère,

« La science est une histoire sans fin. La question n’est pas de savoir qui a raison, qui a tort. Le but est de progresser. »

Stephen Hawking (1942-2018)

Table des matières

Table des matières 4

Liste des abréviations 8

Remerciements 9

Contexte scientifique 13

Références 22

Chapitre 1 :Les photochromes 28

I. Description 29

1. Histoire du photochromisme 29
2. Définition du phénomène 30
   a. Le rendement quantique 31
   b. La notion de fatigue 32
   c. Le temps de demi-vie 32
3. Le phénomène d'agrégation 32
4. Les principales familles de photochromes 33
   a. Notion d'isomérisation 33
   b. Par transfert de protons à l'état excité (ESIPT) 34
   c. Par fermeture / ouverture de cycle 35
5. Applications des photochromes 37
   a. Les applications dépendant du changement de couleur 37
   b. Les applications faisant intervenir les changements structuraux 37

II. Comparaison entre différents photochromes 38

III. Etude comportementale du 6-nitro-BIPS 41

1. En solution 41
   a. Influence du solvant 41
   b. Influence de la concentration 43
   c. Influence du PMMA 44
2. Dans une matrice solide 45

a. Influence du solvant 46
b. Influence du poids moléculaire du PMMA 47
IV. Etude du 6-nitro BIPS par spectrométrie Raman 48
1. Définition de l'effet Raman 48
a. L'effet Raman spontané (RS) 48
b. L'effet Raman exalté de surface 50
2. Analyse et caractérisation par spectrométrie Raman (RS et SERS) du 6-nitro-BIPS 51
a. Etude des spectres SERS en colloïdes d'or 54
b. Etude des spectres SERS en colloïdes d'argent 56
Conclusion 61
Références 62
Chapitre 2 :QDs - Photochromes 67
I. Les nanocristaux semi-conducteurs 69
1. Les matériaux massifs 69
a. Propriétés générales sur les matériaux 69
b. Notion d'exciton 71
2. Confinement et boîtes quantiques 72
3. Propriétés de fluorescence 74
II. Transfert non-radiatif : le FRET 77
1. Histoire du FRET 77
2. Aspects théoriques 78
III. L'étude pcFRET 82
1. Les méthodes de caractérisation 82
a. Étude en solution 82
b. Etude en matrice polymère 84
2. Caractérisation des QDs 84
3. Etude du système QDs-Photochromes en solution 87
4. Etude du système QDs – Photochromes en matrice polymère 91
Conclusion 93
Références 94

Chapitre 3 :Nanoparticules métalliques-Photochromes 98

I. Un peu d'histoire sur les plasmons 100

II. Les Résonances Plasmons de Surface Localisés (LSPR)..... 101

1. La théorie de Mie 101
2. Influence des paramètres géométriques de la nanoparticule métallique sur la RPSL..... 104
   a. Influence de la nature du métal 104
   b. Influence de la taille des nanoparticules..... 105
   c. Influence de la forme des nanoparticules 106
   d. Influence de l'environnement..... 107

III. Couplage plasmon – photochromes..... 108

1. L'oscillation de Rabi..... 109
2. Couplage entre des nanobâtonnets d'argent et des photochromes 112
3. Influence d'une couche de silice protectrice 1189

Conclusion..... 11920

Références 1201

Chapitre 4 :QDs-Photochromes-Nanoparticules métalliques 1245

I. Couplage entre un émetteur et un plasmon 1267

II. Etat de l'art sur le couplage QDs-NPM 1278

III. Etude d'un cas simple : QDs-NPM 12930

1. Description de l'échantillon..... 12930
2. Technique utilisée 1301
3. Etude du système couplé QD/NP 1312
   a. Description du montage utilisé..... 1312
   b. Etude de la photoluminescence et du temps de vie 1334

IV. Couplage de QDs, de photochromes et de NPM 1378

1. Description de l'échantillon..... 1378
2. Etude de l'échantillon à 3 entités (QD/NP/PM) 1378
   a. Intensité de photoluminescence..... 1378
   b. Temps de vie de photoluminescence..... 1412

c. Analyse et conclusion 1456

Conclusion 1478

Références 1489

Conclusion 1512

Annexes 1556

Annexe A : Les états quantiques 1567

Annexe B : Les équations de Maxwell 1578

Annexe C : Mesure des spectres d'extinction 1589

Annexe D : La nanofabrication 15960

1. Approche ascendante et descendante 15960
2. L'approche « Top-down » 15960

Liste des abréviations

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de Valence

MC : Mérocyanine

NPs : Nanoparticules

PL : Photoluminescence

PMMA : Polyméthilmétaacrylate

QDs : Quantum Dots

SERS : Surface Enhancement Raman Spectroscopy

Spy : Spiropyrane

Remerciements

Et voici le temps des remerciements ! Je ne pourrais malheureusement pas citer toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années. Mais sachez que chacun a participé à sa façon au bon déroulement de cette thèse.

En premier lieu, je tiens à remercier l'ancien directeur de l'école doctorale Régis Lengellé et le nouveau Khemaies Saanouni, ainsi que leur équipe, pour m'avoir donnée la chance de réaliser une thèse à l'UTT.

Merci à Renaud Bachelot, chef de l'ex LNIO devenu L2n aujourd'hui, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire pour effectuer ma thèse et d'avoir toujours été présent malgré le travail que son poste incombé.

Ensuite, merci à Rémi Métivier et Catherine Schwob, mes rapporteurs, d'avoir accepté de relire et juger mon travail. J'espère ne pas vous avoir causé trop de maux de tête, notamment sur le chapitre 4.

Cette thèse n'aurait jamais eu lieu sans mes directeurs de thèse officiels et officieux. Tout d'abord les officiels ! Alors merci Anne-Laure pour la confiance que tu m'as accordée en me donnant l'opportunité de réaliser cette thèse. Merci pour tous les moments partagés que ce soit pour le travail ou en dehors, et surtout merci d'avoir répondu présente quand j'en avais besoin. Nordin, merci pour ta gentillesse et tes bons conseils durant ces trois années. J'ai réellement apprécié tous les moments que j'ai passé avec toi et ton équipe. Ensuite les officieux ! Jean et Pierre-Michel, vous avez été pour moi comme deux directeurs de thèse supplémentaires. Je ne vous remercierai sans doute pas assez de vous être tant investis dans mon travail sans obligation ! Jean, merci de m'avoir formé au photochromisme et tout ce qui en découle. Je n'oublierai jamais toutes ces discussions face à face ou par téléphone. Je tâcherai de faire bonne utilisation de tout le savoir que tu m'as transmis. Merci de m'avoir accordé autant de temps. Pierre-Michel, merci d'avoir été là pour toutes les discussions concernant nos interrogations et pour mes répétitions ! Tu as été de précieux conseils et as toujours eu cette capacité de me faire interroger là où je ne serais pas allée seule !
Un réel merci à vous quatre, vous m'avez donné goût à la recherche !

Ensuite merci à l'équipe parisienne de l'ITODYS qui m'a toujours bien accueillie et a été opérationnelle quand j'avais besoin. Alors un grand merci Alexandre et Stéphanie pour vos disponibilités et votre aide. Merci également aux thésards et post doc présents lorsque j'étais en déplacement sur Paris.

Je tiens également à remercier Jana et toute son équipe (Christian, Edith, Ricardo, Sacha et ceux que j'ai oublié) pour l'accueil toujours chaleureux et l'aide apporter durant mes missions et pour le traitement des résultats.

Je vais tenter maintenant de remercier toutes les personnes du laboratoire qui ont participé au bon déroulement de ces derniers moments. Commençons par mes collègues de bureau ! Aurélie, merci pour ces deux années de totale colocation entre le bureau et l'appart. Tu m'as beaucoup fait rire mais surtout tu as été un soutien infaillible durant deux ans. Ces soirées ciné, resto ou encore séries ont permis de ne pas me perdre totalement dans le travail ! Artur, merci de l'aide que tu as pu m'apporter et de l'intérêt que tu as porté à mon travail. Et merci pour toutes ces anecdotes sur l'Arménie, j'espère t'y rendre visite un jour. David, je n'oublierai jamais ta vision de la vie et ton utopisme. Merci pour toutes ces discussions qui pouvaient partir de n'importe quoi et duraient des heures. Ces moments m'ont réellement manqué après ton départ.
Merci Dima pour ta bienveillance et ta gentillesse. Tu es un véritable « gentleman russe » ! Merci Charlène et Arthur pour les bons moments passés ensemble ! Merci également Jean-Philippe, Stefano, Ermelinda pour les soirées devant un verre ou autour d'une table. Merci également aux autres doctorants avec lesquels j'ai passé de bons moments même si ce n'était pas souvent. Je pense notamment à Hind, Zeinab, Lina, Nancy, Mackrine ou encore Silvère.
Fred et Loïc, je vous dois un merci spécial. Vous avez toujours été présent lorsque j'avais des questions théoriques et votre temps accordé m'a été d'une grande aide. Loïc, je te promets d'essayer de m'améliorer avec Matlab !
Merci Abdel pour tous les croissants, pains au chocolat et autres gâteaux que tu as partagés avec nous dans notre bureau autour d'un café.
Je tiens également à remercier les ingénieurs de ce laboratoire qui font un énorme travail. Jérémie, Serguei et Régis, merci pour votre disponibilité, votre réactivité et votre aide ; les machines étant capricieuses entre mes mains !

Je vais maintenant passer à l'étage supérieur et remercier les permanents qui m'ont aidée et soutenue dans ces travaux. Premièrement merci Rodolphe et Christophe pour le temps passé à tenter de me transmettre votre savoir sur le temps de vie et les boîtes quantiques. Vous avez chacun contribué à votre manière à mon apprentissage et à la réussite de cette thèse. Merci également Jérôme (P.) et Davy d'avoir répondu aux quelques questions que j'ai eu à vous poser. Merci à mes collègues de repas : Cyrille, Jérôme (M.) et Julien. Merci Cyrille de m'avoir accueillie, intégrée et toujours traitée avec égalité. Merci Jérôme pour tes remarques ou questions toujours un peu décalées qui détendaient l'ambiance. Merci Julien pour ta confiance

en MA12, pour nos longues courses pour l'organisation de nos workshops et pour ces discussions autour de tout et rien.

Les remerciements touchent à leur fin. Il me reste à remercier les personnes en dehors du travail, mes ami(e)s de plus ou moins longue date et ma famille.

Je tiens à remercier du fond du cœur Amélie et Pascale (et leurs moitiés !!). L'éloignement n'a pas entaché ses longues années d'amitié. Merci de votre soutien moral sans faille, savoir que je pouvais compter sur vous même à des dizaines de kilomètres a réellement contribué à la réussite de cette thèse (sans perdre la tête) !

Merci Leslie pour ces cours de danse dans la joie et la bonne humeur, nos week-ends parisiens ou encore la Corse ! Mais surtout merci de t'être intéressée à mon travail au point de pouvoir le résumé à ma place quand la question fatidique arrivée !

Merci Jennifer et Guillaume pour m'avoir de si nombreuse fois accueillie autour de votre table et tous les fous rires passés autour de celle-ci.

Et enfin merci Papa, Maman et Frérot. Vous êtes sans aucun doute mes piliers. Sans vous, je ne serai jamais arrivée ici. Votre soutien et votre entière confiance toutes ces années m'ont fait grandir et mûrir, et m'ont donné l'envie de réussir pour vous donner raison. Merci de vous être intéressés à mes travaux, même si ce n'était pas toujours simple à comprendre. Je continuerai à travailler et à m'épanouir dans le respect de tout ce que vous m'avez apporté et appris. Tout simplement je vous aime !

Contexte scientifique

La fabrication de la première diode électroluminescente ou LED en anglais (pour « Ligth emitting Diode ») en 1962 par Nick Holonyak [1] a permis l'expansion du domaine de l'éclairage. Aujourd'hui, plusieurs dérivés ont vu le jour comme les OLED (« Organic Light-Emitting Diode ») [2], les AMOLED (« Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode ») [3] ou encore les FLED (« Flexible OLED ») [4]. Elles sont notamment utilisées pour l'éclairage domestique ou automobile [5,6] mais aussi dans la construction des écrans plats de télévision [7]. Récemment, de nouvelles télévisions pleines de promesses ont émergé utilisant des Q-LEDs, Q étant le diminutif de quantum. En effet, ces dispositifs intègrent une couche de boîtes quantiques (« quantum dots », QDs, en anglais) entre le système de rétro-éclairage et les filtres de couleur RVB [8]. Ces télévisions offrent un spectre colorimétrique plus énergétique, spécialement sur le vert et rouge. Cependant, cette technologie n'en est encore qu'à ses débuts et les différents constructeurs devront rivaliser d'ingéniosité pour réussir à contrôler parfaitement les propriétés des QDs, qui sont au cœur de ce futur.

Les QDs, appelées aussi nanocristaux semi-conducteurs, possèdent des propriétés optiques uniques provenant du confinement quantique [9-11]. Parmi elles, leur remarquable photoluminescence est la plus connue, elle dépend notamment de la taille et de la composition des cristaux [12,13]. Les QDs présentent également un large spectre d'absorption [14,15], un déplacement de Stokes (ou « Stokes shift » en anglais) important (pouvant atteindre jusqu'à 100 nm) [16], un spectre d'émission symétrique et étroit ainsi qu'une bonne résistance au photoblanchiment [17]. Ces propriétés sont, aujourd'hui, utilisées en biologie pour la visualisation et le suivi de particule unique [18], dans le développement des ordinateurs quantiques [19] mais aussi pour des applications opto-électroniques dans les transistors [20] ou encore pour les systèmes photovoltaïques [21].

L'enjeu actuel pour les applications utilisant des QDs est la modulation de leur photoluminescence (PL). Il existe plusieurs chemins pour moduler cette luminescence. Le premier est de combiner les QDs à des chromophores. En effet, via un transfert d'énergie de type FRET (« Förster Resonance Energy Transfer »), un fluorophore donneur transfère son énergie à un chromophore accepteur. Ce transfert d'énergie est non-radiatif, puisqu'il se produit sans l'implication de photons [22] et il est de courte distance (typiquement quelques nanomètres) [23,24]. Soit l'absorption des QDs est mise à profit et elles sont utilisées en tant qu'accepteurs [25] ce qui mène à une exaltation de leur PL, soit c'est leur émission qui leur permet d'être utilisées en tant que donneurs (la PL est inhibée) [26]. Parmi les chromophores

pouvant jouer le rôle d'accepteurs, ceux présentant des propriétés photochromiques [27,28] semblent être des candidats intéressants. Effectivement, ces molécules, déjà largement répandues dans l'industrie du verre de lunettes, ont la capacité de commuter entre deux états moléculaires aux propriétés d'absorption différente. Ainsi la PL des QDs peut être contrôlée activement. Plusieurs équipes ont démontré ces dernières années un transfert FRET contrôlable et réversible en couplant les QDs avec des molécules photochromiques. W. Russ Algar et al ont publié une revue très complète avec de nombreux exemples de transfert FRET non traditionnel [29] dont le « FRET photochromique » (pcFRET).

La première preuve de pcFRET fut apportée par Medintz et al [30] en 2004, où le photochrome (BIPS) est conjugué à une protéine de maltose (MBP). Sous sa forme spiropyrane, BIPS est incolore dans le domaine du visible. Après irradiation UV, il se produit une photoconversion vers sa forme colorée appelée mérocyanine présentant un maximum d'absorption vers 550 nm. Lorsque cette nouvelle molécule « BIPS-MBP » est assemblée à des QDs de type CdSe/ZnS (Figure 1A et B), un transfert FRET a lieu des QDs vers la mérocyanine. Ainsi lorsque le photochrome retourne à son état incolore, il n'y a plus aucun transfert d'énergie entre les QDs et celui-ci (Figure 1C). Cette étude a donc mis en évidence une modulation réversible de l'émission des QDs en utilisant une molécule photochromique. De plus, l'efficacité de cette modulation pouvait être ajustée en augmentant le nombre de photochromes attachés sur chaque protéine et donc sur chaque QD (Figure 1D).

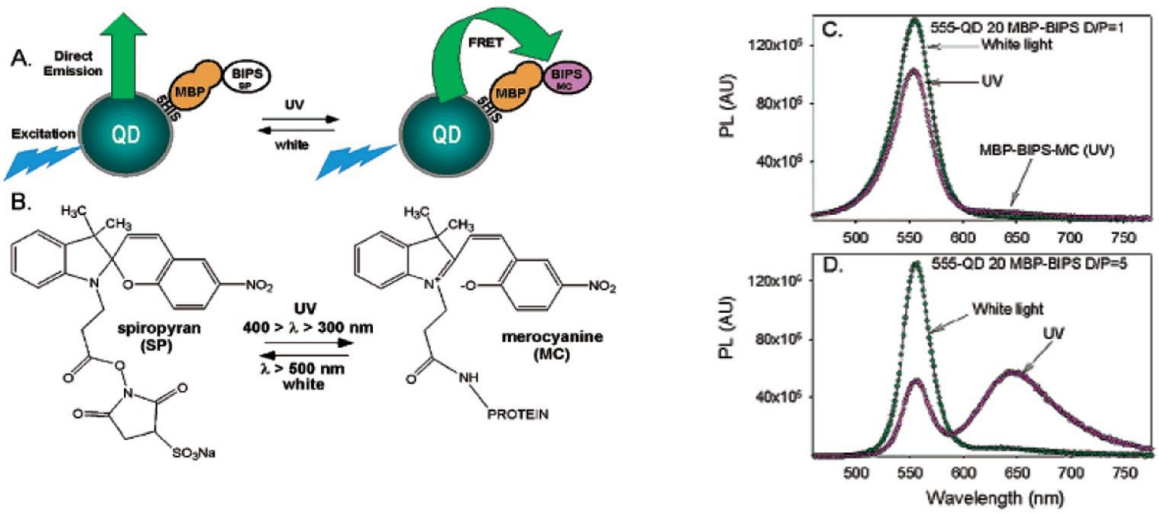


Figure 1 – (A) Représentation schématique de la modulation des QDs par le système « BIPS-MPB » - (B) Structure moléculaire du système « BIPS-MBP » dans sa forme spiropyrane (à gauche) et dans sa forme mérocyanine (à droite) – (C) Spectres de PL du système « QDs-BIPS-MPB » avant (courbe verte) et après (courbe violette) la transition photochromique pour un rapport photochrome/protéine de 1 – (D) Spectres de PL du système « QDs-

BIPS-MPB » avant (courbe verte) et après (courbe violette) la transition photochromique pour un rapport photochrome/protéine de 5 [30].

En 2012, Sebastian A. Diaz *et al* ont également rapporté une preuve de pcFRET [31]. Dans cette étude, les QDs sont fonctionnalisées avec un polymère amphiphile contenant un photochrome de type dihétéroaryléthène et dopées avec une molécule fluorescente, l'Alexa 647 (Figure 2A). En choisissant deux longueurs d'onde d'excitation, 400 nm et 600 nm, ils excitent séparément les QDs et l'Alexa, respectivement. La Figure 2B montre clairement une inhibition de la PL des QDs sous irradiation UV, c'est-à-dire lorsque le photochrome passe de sa forme ouverte (oPC) à sa forme fermée (cPC). Cette extinction est attribuée à un pcFRET. Ce dernier explique également la diminution de l'émission de l'Alexa 647. En effet, l'inhibition de la PL des QDs, causée par la cPC réduit également le FRET des QDs vers l'Alexa. Le type de photochrome utilisé permet à cette molécule hybride d'avoir une bonne résistance à la fatigue (Figure 2C). En dernier lieu, cette équipe a étudié l'impact du photochrome sur le temps de vie des QDs (Figure 2D). La diminution de ce dernier après irradiation UV vient confirmer l'hypothèse du pcFRET.

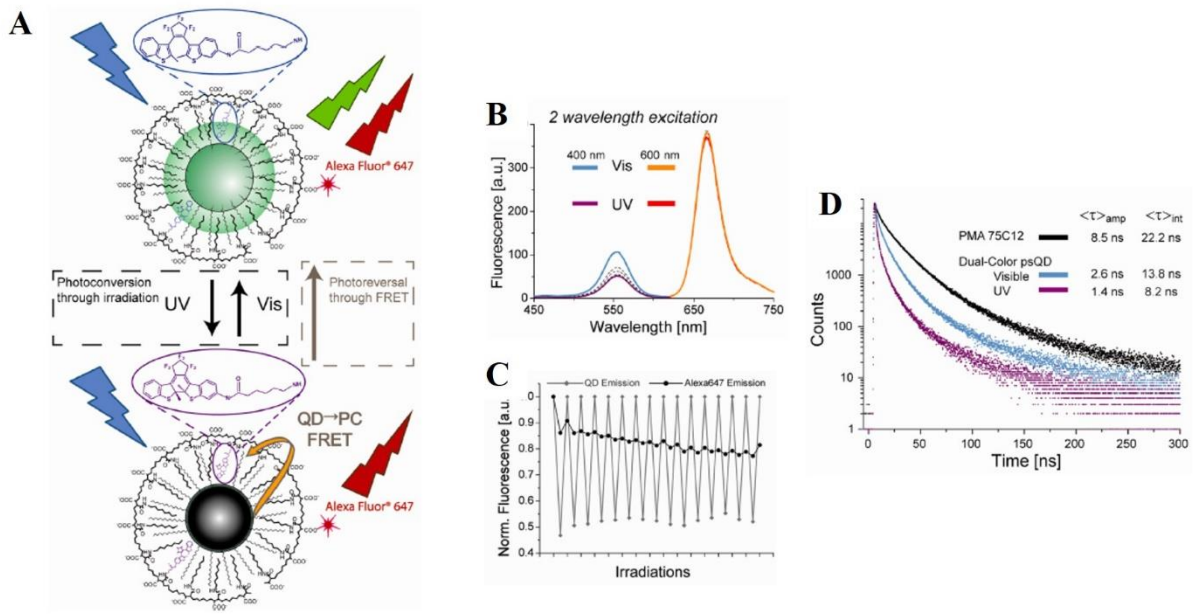


Figure 2 – (A) Schéma d'une boîte quantique fonctionnalisé avec le photochrome et l'Alexa 647 – (B) Spectres de fluorescence de la molécule hybride avec une longueur d'onde d'excitation à 400 nm pour détecter les QDs et une à 600 nm pour détecter l'Alexa 647 – (C) Emission des QDs et de l'Alexa 647 après des cycles UV / Visible – (D) Temps de vie des QDs fonctionnalisées avec un polymère puis avec un polymère dopé avant et après irradiation UV [31].

La PL des QDs peut également être modulée lorsque ces dernières sont couplées à des nanoparticules métalliques. En effet, ces dernières peuvent supporter des résonances plasmoniques localisées de surface (LSPR pour « Localized Surface Plasmon Resonance » en anglais) où les électrons de conduction du métal oscillent en phase avec une onde électromagnétique excitatrice. Cette résonance s'accompagne d'une exaltation de l'absorption, de la diffusion ainsi que du champ électromagnétique à la surface de la nanoparticule. Le couplage en champ proche de QDs et de nanoparticules métalliques résonnantes peut aboutir à deux phénomènes majeurs pour les QDs [32] ; le premier est une exaltation du champ électrique local et le second est une modification des taux de transition radiatif et non-radiatif des QDs provoquant un changement du temps de vie de fluorescence. Cette compétition entre ces deux processus conduit à deux observations opposées : l'inhibition (ou quenching en anglais) et l'exaltation de luminescence [33,34]. Viste *et al* ont démontré en 2010 qu'il était possible de passer d'une extinction à une exaltation de la PL des QDs en changeant la taille des nanoparticules, c'est-à-dire en modifiant la position de la résonance plasmonique d'environ 20 nm [35]. Dans le but de contrôler activement la PL, un chemin exploré est donc de pouvoir changer la position de la résonance plasmonique sans changer les propriétés et notamment la géométrie des nanoparticules métalliques. Ainsi, plusieurs stratégies ont été explorées pour contrôler activement la LSPR. Deux exemples vont être cités ci-après. Pour une description plus complète, le lecteur se référera à une revue très complète sur le contrôle actif du couplage plasmon / émetteur de Païvi Törma [36].

Une première voie pour contrôler activement la LSPR des nanoparticules métalliques est de les coupler avec des cristaux liquides. Les travaux de Pavel A. Kossyrev et al en 2005 [37] ont démontré le contrôle de la réponse plasmonique de nanoparticules d'or recouvertes de cristaux liquides par l'application d'une tension (Figure 3A). Il est également possible de coupler les nanoparticules avec un matériau très utilisé aujourd'hui : le graphène. Zheyu Fang [38] et al ont montré, en 2013, un contrôle électrique et une hybridation du plasmon couplé à des nanodisques de graphène jusqu'à une longueur d'onde de 3 µm (Figure 3B). En effet, en dopant électriquement des réseaux de graphène, ils observent des changements radicaux concernant l'énergie et l'intensité du plasmon.

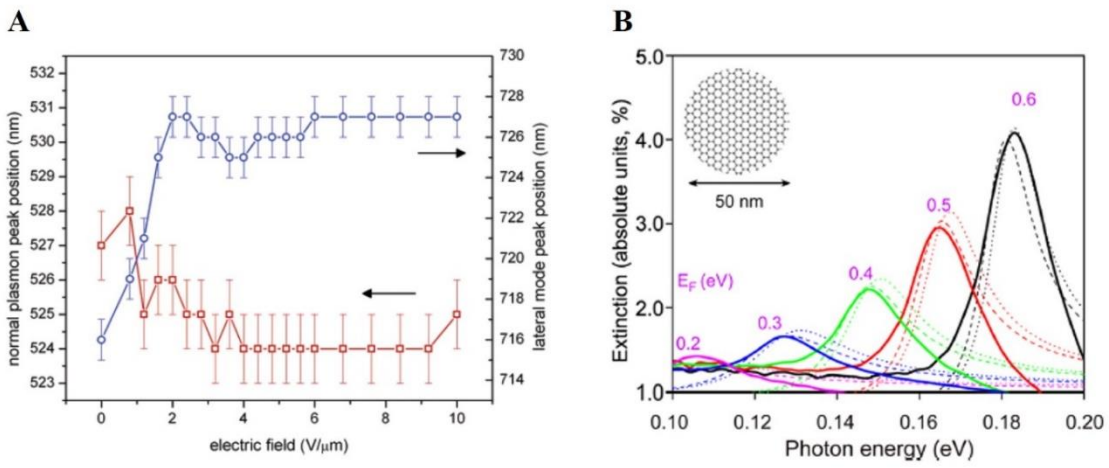


Figure 3 – (A) Position des pics d'absorption en fonction du courant électrique appliqué [37] – (B) Spectres d'extinction mesurés (traits pleins) et calculés (traits pointillés) d'un réseau de disques de 50 nm de diamètre sous l'application de différents tensions [38]

Les molécules photochromiques ont également été étudiées dans un « contexte plasmonique ». Arnaud Spangenberg *et al* [39] ont étudié les propriétés optiques (spectres d'extinction), de nanoparticules d'or (GNP) de diamètre 40 nm couplées à deux molécules photochromiques appartenant à la famille des diaryléthènes : l'une, D1, disponible commercialement (B1536) et l'autre, D2, synthéthisée au laboratoire. Après le dépôt de la couche de photochromes sur les nanoparticules, le spectre d'extinction se trouve décalé vers les grandes longueurs d'onde, cet effet étant dû à l'augmentation de l'indice de réfraction. Après la transition photochromique, le spectre d'extinction présente des modifications spectrales plus ou moins marquées. En effet la Figure 4 montre que le spectre est élargi et déformé avec une diminution claire de l'extinction aux longueurs d'onde correspondantes à la position du plasmon initiale et un accroissement dans la région 600-700 nm (Figure 4). Ces effets sont plus marqués pour le composé D2 car la bande d'absorption de la forme fermée (colorée) de D2 est plus proche de la bande plasmon. Cette étude a permis ainsi de mettre en évidence qu'en plus des changements spectraux attribués directement au photochromisme, la LSPR liée aux nanoparticules d'or subit des modifications significatives consécutives à une variation photoinduite de l'indice de réfraction.

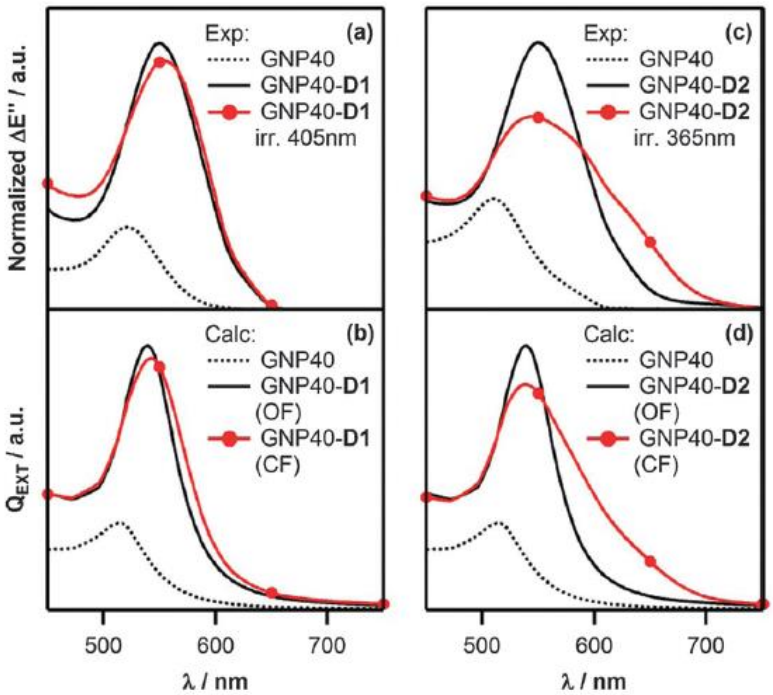


Figure 4 – Résonances plasmoniques de nanoparticules d'or interagissant avec un milieu environnant photochromique : (a et b) GNP40 et GNP40-D1, (c et d) GNP40 et GNP40-D2. Comparaison entre les spectres expérimentaux (a et c) et les spectres obtenus par calcul (b et d) basé sur la théorie de Mie [39].

Dans notre équipe, la même année Anne-Laure Baudrion *et al* [40] ont également réalisé des mesures d'extinction dans le but d'étudier l'influence des photochromes sur la LSPR avant et après la transition photochromique. Des réseaux de nanoparticules d'argent ont été fabriqués par lithographie électronique, puis une couche de PMMA contenant les photochromes (de la famille des spiropyranes) a été déposée par enduction centrifuge sur les réseaux de nanoparticules. Ils ont ainsi démontré que la résonance plasmon subissait un décalage d'environ 10 nm vers le bleu lorsqu'elle se situait avant la bande d'absorption (Figure 5A) de la forme colorée du photochrome et un décalage d'environ 30 nm vers le rouge lorsqu'elle se situait après (Figure 5C). Dans le cas où la résonance plasmon coïncide avec l'absorption de la forme colorée du photochrome, il se produit un couplage fort entre les deux espèces qui se traduit par un dédoublement du pic de la résonance plasmon (Figure 5B). Des calculs théoriques viennent appuyer cette conclusion.

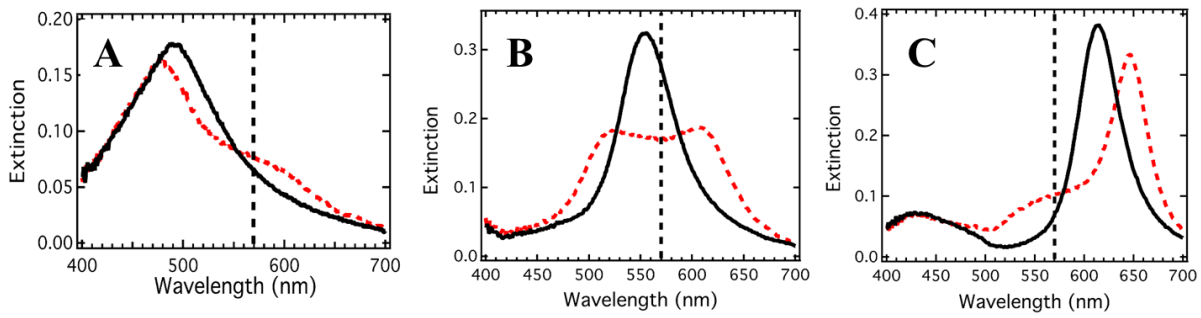


Figure 5 – (A-C) Spectres d'extinction normalisés des nanoparticules d'argent recouvertes d'une couche de PMMA dopée avec les photochromes, avant (courbe noire) et après (courbe pointillée rouge) la transition photochromique. Le diamètre des nanoparticules est respectivement 70 nm, 90 nm et 110 nm. La ligne pointillée noire verticale correspond au maximum d'absorbance de la forme colorée du photochrome. [40]

C'est dans ce contexte de contrôle actif que s'inscrit ce travail de thèse. L'idée est de contrôler activement la photoluminescence des boîtes quantiques couplées à des nanoparticules métalliques en utilisant les photochromes en tant qu'interrupteur moléculaire. Ainsi, en couplant les trois entités, la réaction photochimique d'ouverture-fermeture de cycles associée aux photochromes devrait permettre de contrôler efficacement l'inhibition de la photoluminescence des boîtes quantiques, alors que l'excitation de la LSPR devrait permettre d'exalter cette photoluminescence.

Ce manuscrit sera divisé en quatre chapitres. Le premier sera consacré aux photochromes. Après une définition précise du processus photochromique et la présentation des différentes familles, plusieurs photochromes seront étudiés dans le but de n'en choisir qu'un, qui sera utilisé pour la suite des travaux. Ce dernier sera alors caractérisé en solution et en matrice polymère par spectroscopie d'absorption et par spectrométrie Raman (spontané et SERS).

Le second chapitre sera dédié au couplage boîtes quantiques / photochromes, soit au pcFRET. Les boîtes quantiques, fabriquées par l'ESPCI, seront d'abord caractérisées. Puis l'effet FRET sera étudié et caractérisé en solution et en matrice polymère.

Le troisième chapitre sera consacré au couplage, nanoparticules métalliques / photochromes avec dans une première partie un rappel de la théorie concernant les résonances plasmon de surface localisées. Puis suivront quelques lignes de bibliographie et une étude de couplage fort entre des nanobâtonnets d'argent et les photochromes.

Le quatrième et dernier chapitre sera dédié à l'étude du système complet : boîtes quantiques / nanoparticules métalliques / molécules photochromiques. Après une étude théorique sur le

couplage entre un émetteur et des nanoparticules métalliques et l'étude d'un cas simple QDs - nanoparticules métalliques, le système étudié sera composé de nanocylindres d'argent recouvert d'une couche de silice de 5 nm couplés à des QDs de type CdSe/ZnS et les photochromes. Les mesures de temps de vie et de photoluminescence des boîtes quantiques ont été réalisées à l'INL à Braga sur un montage FLIM (« Fluorescence Lifetime Image Microscopy »).

Références

[1] Holonyak, Nick. « From Transistors to Lasers and Light-Emitting Diodes ». *MRS Bulletin* 30, nº 07 (juillet 2005): 509-15. https://doi.org/10.1557/mrs2005.142.

[2] Geffroy, Bernard, Philippe le Roy, et Christophe Prat. « Organic Light-Emitting Diode (OLED) Technology: Materials, Devices and Display Technologies ». *Polymer International* 55, nº 6 (juin 2006): 572-82. https://doi.org/10.1002/pi.1974.

[3] Ahn, Hyun-A, Seong-Kwan Hong, et Oh-Kyong Kwon. « An Active Matrix Micro-Pixelated LED Display Driver for High Luminance Uniformity Using Resistance Mismatch Compensation Method ». *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, 2018, 1-1. https://doi.org/10.1109/TCSII.2018.2790412.

[4] Lee, Sang Yong, Kwi-Il Park, Chul Huh, Min Koo, Hyeon Gyun Yoo, Seungjun Kim, Chil Seong Ah, Gun Yong Sung, et Keon Jae Lee. « Water-Resistant Flexible GaN LED on a Liquid Crystal Polymer Substrate for Implantable Biomedical Applications ». *Nano Energy* 1, nº 1 (janvier 2012): 145-51. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.07.001.

[5] Byun, Jinsung, Insung Hong, Byoungjoo Lee, et Sehyun Park. « Intelligent household LED lighting system considering energy efficiency and user satisfaction ». *IEEE Transactions on Consumer Electronics* 59, nº 1 (2013): 70–76.

[6] Yu, Shun-Hsiang, Oliver Shih, Hsin-Mu Tsai, Nawaporn Wisitpongphan, et Richard D. Roberts. « Smart automotive lighting for vehicle safety ». *IEEE Communications Magazine* 51, nº 12 (2013): 50–59.

[7] Oh, Chang-Ho, Hong-Jae Shin, Woo-Jin Nam, Byung-Chul Ahn, Soo-Youle Cha, et Sang-Deog Yeo. « 21.1: Invited paper: Technological progress and commercialization of OLED TV ». In *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 44:239–242. Wiley Online Library, 2013.

[8] Minot, Ethan D., Freek Kelkensberg, Maarten van Kouwen, Jorden A. van Dam, Leo P. Kouwenhoven, Valery Zwiller, Magnus T. Borgström, Olaf Wunnicke, Marcel A. Verheijen, et Erik P. A. M. Bakkers. « Single Quantum Dot Nanowire LEDs ». *Nano Letters* 7, nº 2 (février 2007): 367-71. https://doi.org/10.1021/nl062483w.

[9] Hartmut Haug and Stephan W. Koch. “Excitonic optical of stark effect. Quantum theory of the optical and electronic properties of semi-conductors: 5th”. 2009: 235-267.

[10] Miller, D. A. B., D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, et C. A. Burrus. « Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures ». *Physical Review B* 32, nº 2 (1985): 1043.

[11] Schmitt-Rink, SDABM, D. A. B. Miller, et D. Si Chemla. « Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites ». *Physical Review B* 35, nº 15 (1987): 8113.

[12] D.J. Norris and M.G. Bawendi. "Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots". Phys. Rev. B53, 1996, 16338.

[13] Moreels, Iwan, Karel Lambert, Dries Smeets, David De Muynck, Tom Nollet, José C. Martins, Frank Vanhaecke, et al. « Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots ». *ACS Nano* 3, nº 10 (27 octobre 2009): 3023-30. https://doi.org/10.1021/nn900863a.

[14] Leatherdale, C. A., W.-K. Woo, F. V. Mikulec, et M. G. Bawendi. « On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots ». *The Journal of Physical Chemistry B* 106, nº 31 (août 2002): 7619-22. https://doi.org/10.1021/jp025698c.

[15] Shih-Chich Pu and al. "The empirical correlation between size and two photon absorption cross section of CdSe and CdTe quantum dots". Small volume 2, issue II, 2006, pp 1308-1313. doi : 10.1002/smll.200600157

[16] Joseph R. Lakowicz. "Principles of fluorescence spectroscopy". 3rd edition, Springer. 1983

[17] Qian, Zhaosheng, Juanjuan Ma, Xiaoyue Shan, Hui Feng, Linxiang Shao, et Jianrong Chen. « Highly Luminescent N-Doped Carbon Quantum Dots as an Effective Multifunctional Fluorescence Sensing Platform ». *Chemistry - A European Journal* 20, nº 8 (17 février 2014): 2254-63. https://doi.org/10.1002/chem.201304374.

[18] Lv, Guoxian, Weisheng Guo, Wei Zhang, Tingbin Zhang, Shuyi Li, Shizhu Chen, Ahmed Shaker Eltahan, and al. « Near-Infrared Emission CuInS/ZnS Quantum Dots: All-in-One Theranostic Nanomedicines with Intrinsic Fluorescence/Photoacoustic Imaging for Tumor Phototherapy ». ACS Nano 10, no 10 (25 octobre 2016): 9637-45. doi:10.1021/acsnano.6b05419.

[19] Northup, T. E., and R. Blatt. « Quantum information transfer using photons ». arXiv preprint arXiv:1708.00424, 2017. https://arxiv.org/abs/1708.00424.

[20] Joulain, Karl, Jérémie Drevillon, Younès Ezzahri and Jose Ordonez-Miranda. « Quantum Thermal Transistor ». Physical Review Letters 116, no 20 (20 mai 2016). doi:10.1103/PhysRevLett.116.200601.

[21] Esparza, Diego, Tzarara Lopez-Luke, Jorge Oliva, Andrea Cerdán-Pasarán, Alejandro Martínez-Benítez, Ivan Mora-Seró, and Elder De la Rosa. « Enhancement of Efficiency in Quantum Dot Sensitized Solar Cells Based on CdS/CdSe/CdSeTe Heterostructure by Improving the Light Absorption in the VIS-NIR Region ». Electrochimica Acta 247 (septembre 2017): 899-909. doi:10.1016/j.electacta.2017.07.060.

[22] D.L. Andrews. "An unified theory of radiative and radiationless molecular energy transfer". Chemical Physics, volume 135, issue 2, 1989, pp 195-201.

[23] Woźniak, Anna K., Gunnar F. Schröder, Helmut Grubmüller, Claus AM Seidel, et Filipp Oesterhelt. « Single-molecule FRET measures bends and kinks in DNA ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, nº 47 (2008): 18337–18342.

[24] Di Fiori, Nicolas, et Amit Meller. « The effect of dye-dye interactions on the spatial resolution of single-molecule FRET measurements in nucleic acids ». *Biophysical journal* 98, nº 10 (2010): 2265–2272.

[25] Mamedova, Nataliya N., Nicholas A. Kotov, Andrey L. Rogach, et Joe Studer. « Albumin−CdTe Nanoparticle Bioconjugates: Preparation, Structure, and Interunit Energy Transfer with Antenna Effect ». Nano Letters 1, no 6 (juin 2001): 281-86. doi:10.1021/nl015519n.

[26] Emin, Saim M., Norihito Sogoshi, Seiichiro Nakabayashi, Takashi Fujihara, et Ceco D. Dushkin. « Kinetics of photochromic induced energy transfer between manganese-doped zinc-selenide quantum dots and spiropyrans ». The Journal of Physical Chemistry C 113, no 10 (2009): 3998–4007.

[27] Irie Masahiro and Uchida Kingo. "Synthesis and properties of photochromic diarylethenes with heterocyclic aryl groups". BCSP, volume 71, n°5, 1998.

[28] Xiaoliu Li and Jiben Meng. "Synthesis of functionalized spiropyran and spirooxazine derivatives and their photochromic properties." Journal of photochemistry and photobiology A, volume 161, issue 2-3, 2004, pp 201-213. doi:10.1016/S1010-6030(03)00349-6

[29] Algar, W. Russ, Hyungki Kim, Igor L. Medintz, et Niko Hildebrandt. « Emerging Non-Traditional Förster Resonance Energy Transfer Configurations with Semiconductor Quantum Dots: Investigations and Applications ». *Coordination Chemistry Reviews* 263-264 (mars 2014): 65-85. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.015.

[30] Medintz, Igor L., Scott A. Trammell, Hedi Mattoussi, et J. Matthew Mauro. « Reversible Modulation of Quantum Dot Photoluminescence Using a Protein- Bound Photochromic Fluorescence Resonance Energy Transfer Acceptor ». *Journal of the American Chemical Society* 126, nº 1 (janvier 2004): 30-31. https://doi.org/10.1021/ja037970h.

[31] Díaz, Sebastián A., Luciana Giordano, Thomas M. Jovin, et Elizabeth A. Jares-Erijman. « Modulation of a Photoswitchable Dual-Color Quantum Dot Containing a Photochromic FRET Acceptor and an Internal Standard ». *Nano Letters* 12, nº 7 (11 juillet 2012): 3537-44. https://doi.org/10.1021/nl301093s.

[32] Anger, Pascal, Palash Bharadwaj, et Lukas Novotny. « Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence ». *Physical Review Letters* 96, nº 11 (21 mars 2006). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.113002.

[33] Nikoobakht, Babak, Clemens Burda, Markus Braun, Man Hun, et Mostafa A. El-Sayed. « The quenching of CdSe quantum dots photoluminescence by gold nanoparticles in solution ». *Photochemistry and photobiology* 75, nº 6 (2002): 591–597.

[34] Song, Jung-Hoon, Tolga Atay, Sufei Shi, Hayato Urabe, et Arto V. Nurmikko. « Large Enhancement of Fluorescence Efficiency from CdSe/ZnS Quantum Dots Induced by Resonant Coupling to Spatially Controlled Surface Plasmons ». *Nano Letters* 5, nº 8 (août 2005): 1557-61. https://doi.org/10.1021/nl050813r.

[35] Viste, Pierre, Jérome Plain, Rodolphe Jaffiol, Alexandre Vial, Pierre Michel Adam, et Pascal Royer. « Enhancement and Quenching Regimes in Metal−Semiconductor Hybrid Optical Nanosources ». *ACS Nano* 4, nº 2 (23 février 2010): 759-64. https://doi.org/10.1021/nn901294d.

[36] Moilanen, Antti J., Tommi K. Hakala, et Päivi Törmä. « Active Control of Surface Plasmon–Emitter Strong Coupling ». *ACS Photonics* 5, nº 1 (17 janvier 2018): 54-64. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b00655.

[37] Kossyrev, Pavel A., Aijun Yin, Sylvain G. Cloutier, David A. Cardimona, Danhong Huang, Paul M. Alsing, et Jimmy M. Xu. « Electric Field Tuning of Plasmonic Response of Nanodot Array in Liquid Crystal Matrix ». *Nano Letters* 5, nº 10 (octobre 2005): 1978-81. https://doi.org/10.1021/nl0513535.

[38] Fang, Zheyu, Sukosin Thongrattanasiri, Andrea Schlather, Zheng Liu, Lulu Ma, Yumin Wang, Pulickel M. Ajayan, Peter Nordlander, Naomi J. Halas, et F. Javier García de Abajo. « Gated Tunability and Hybridization of Localized Plasmons in Nanostructured Graphene ». *ACS Nano* 7, nº 3 (26 mars 2013): 2388-95. https://doi.org/10.1021/nn3055835.

[39] Spangenberg, Arnaud, Rémi Métivier, Ryohei Yasukuni, Kunihiro Shibata, Arnaud Brosseau, Johan Grand, Jean Aubard, Pei Yu, Tsuyoshi Asahi, et Keitaro Nakatani. « Photoswitchable interactions between photochromic organic diarylethene and surface plasmon resonance of gold nanoparticles in hybrid thin films ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, nº 24 (2013): 9670–9678.

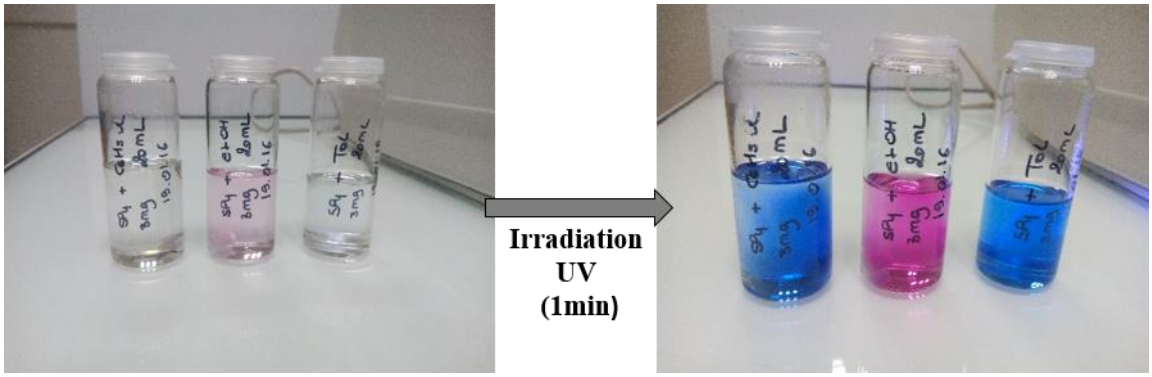
[40] Baudrion, Anne-Laure, Antoine Perron, Alessandro Veltri, Alexandre Bouhelier, Pierre-Michel Adam, et Renaud Bachelot. « Reversible Strong Coupling in Silver Nanoparticle Arrays Using Photochromic Molecules ». *Nano Letters* 13, nº 1 (9 janvier 2013): 282-86. https://doi.org/10.1021/nl3040948.

Chapitre 1 :

Les photochromes

I. Description 29
1. Histoire du photochromisme 29
2. Définition du phénomène 29
3. Le phénomène d'agrégation 32
4. Les principales familles de photochromes 32
5. Applications des photochromes 36
II. Comparaison entre différents photochromes 37
III. Etude comportementale du 6-nitro-BIPS 40
1. En solution 40
2. Dans une matrice solide 44
IV. Etude du 6-nitro BIPS par spectrométrie Raman 47
1. Définition de l'effet Raman 47
2. Analyse et caractérisation par spectrométrie Raman (RS et SERS) du 6-nitro-BIPS ... 50
Conclusion 61
Références 62

Ce premier chapitre sera consacré dans un premier temps à la description du phénomène de photochromisme. Plusieurs photochromes seront alors testés afin de choisir celui qui conviendra aux expériences des chapitres suivants. Une fois défini, ce photochrome sera caractérisé en solution et en matrice polymère.



I. Description

1. Histoire du photochromisme

Selon la définition du photochromisme, repris dans un dossier récent du CNRS, (http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/couleurs/materiaux_photochromes.html): « un matériau photochrome est une substance chimique, organique ou inorganique, dont la coloration est modifiée sous l'effet d'une excitation lumineuse suite à l'apparition d'un état métastable ».

En 1867, Fritsche décrivit la décoloration d'une solution orange de tétracène à la lumière du soleil puis son retour à la forme colorée dans l'obscurité [1]. En 1876, Meer observa un changement de couleur du jaune vers le rouge d'un sel de potassium de dinitroéthane sous éclairement [2]. Il fallut pourtant attendre 1899 et Markwald pour donner un nom à ce phénomène : le phototropisme. Il fut également le premier à donner une véritable description des propriétés photochromes d'un composé organique (le 2,3,4,4-tétrachloronapthalène-1(4H)-one) [3]. Le terme phototropisme fut abandonné en 1950 et remplacé par le terme actuel photochromisme, du grec « phos » lumière et « chroma » couleur.

Jusqu'à la moitié du 20ème siècle, peu de travaux ont été publiés dans ce domaine du fait de l'intérêt de la communauté scientifique portant surtout sur l'étude du photochromisme d'un point de vue pratique et descriptif [4-7]. Au début des années 1950, l'étude des photochromes connait une véritable expansion, notamment avec le développement de nouvelles techniques spectroscopiques telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ou la cristallographie. Dès lors, de nouvelles molécules sont synthétisées et caractérisées [8-9]. Les travaux de Hirshberg *et al* sur les spiropyranes et les bianthrones font partis des plus importants [10]. Les photochromes trouvèrent ainsi leur place dans de nombreuses applications (cf I.4.b.).

2. Définition du phénomène

Le photochromisme est défini comme la transformation réversible d'une espèce chimique entre deux états, notés A et B (Figure 1.1a). Celle-ci est induite, au moins dans un sens, par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique. Les deux espèces présentent deux spectres d'absorption différents (Figure 1.1b), observables dans un domaine spectral qui va de l'UV au proche infra-rouge. Ainsi, le passage de l'état A vers l'état B se produit via l'absorption d'un

rayonnement électromagnétique λ_a (généralement dans l'UV), alors que la réaction inverse de B vers A s'effectue par irradiation à une longueur d'onde λ_b (habituellement dans le visible) et/ou par un traitement thermique noté Δ.

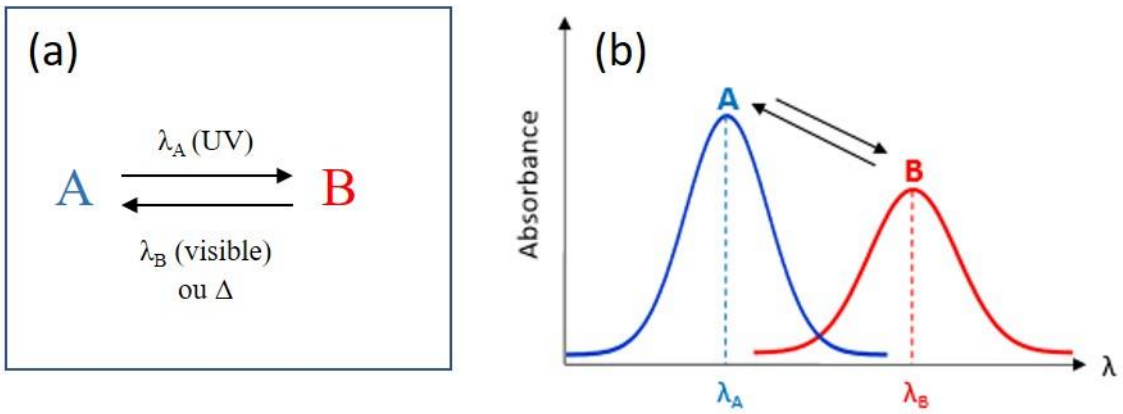


Figure 1.1 - Schéma illustrant le photochromisme – (a) Réaction chimique entre les deux formes du photochrome – (b) Spectres d'absorption des formes A et B [11]

Il existe deux types de photochromes, ces derniers sont définis en fonction de la réaction de retour de B vers A.

- ✓ Dans le cas des photochromes de type P, dits photochimiques, les deux espèces chimiques A et B sont stables thermiquement, et la commutation entre les deux se fait sous irradiation lumineuse.
- ✓ Dans les cas des photochromes de type T, dits thermiques, seule l'une des deux formes est stable thermiquement, la commutation s'effectue sous irradiation lumineuse dans un sens et / ou thermique pour la réaction inverse.

Deux paramètres physico-chimiques rentrent en ligne de compte pour la caractérisation des photochromes : l'efficacité de la réaction de photo-commutation et la résistance (ou fatigue) à une irradiation prolongée. Pour les photochromes de type T, la durée de vie de l'espèce B, c'est à dire le temps qu'elle mettra pour revenir à son état A, est également un paramètre à connaître. C'est pourquoi le rendement quantique, la notion de fatigue et le temps de demi-vie sont introduits.

a. Le rendement quantique

En considérant la transformation de l'état A vers l'état B, le rendement quantique de photochromisme $\Phi_{A\text{-}B}$ représente la probabilité qu'un photon absorbé par A conduise à la formation de B. D'un point de vue mathématique, il s'exprime par le rapport entre le nombre de molécules de B formées sur le nombre de photons absorbés par A (équation 1.1) :

$$\Phi_{A-B} = \frac{nombre\ de\ molécules\ de\ B\ formées}{nombre\ de\ photons\ absorbés\ par\ A} = -(\frac{d(A)}{dt})/I_{abs} \quad (1.1)$$

Avec, $\frac{d(A)}{dt} = -\phi_{A-B}.I_{abs}^{A} + \phi_{B-A}.I_{abs}^{B}$, la vitesse de disparition de A, I_{abs}^{A} , l'intensité lumineuse absorbée par A et I_{abs}^{B} l'intensité lumineuse absorbée par B, en prenant comme unité la mole.

b. La notion de fatigue

Le phénomène de fatigue traduit une dégradation des performances de photo-commutation suite à une irradiation prolongée et répétée. Cette dégradation peut provenir de sources multiples mais elle est généralement attribuée à une oxydation du composé [12]. D'un point de vue pratique, la fatigue correspond au nombre de cycles que peut subir un photochrome sans subir une dégradation de ses propriétés. Le cycle est ici défini comme étant la formation de B par voie photochimique à partir de A suivie de son retour vers la forme A initiale par voies photochimiques et / ou thermique. La résistance à la fatigue est définie par un paramètre noté t ($A_0/2$), représentant le temps en minute requis pour que l'absorbance initiale A_0 à la longueur d'onde d'absorption maximale de la forme B décroisse jusqu'à la moitié de sa valeur $A_0/2$.

c. Le temps de demi-vie

Le temps de demi-vie d'un photochrome de type P permet de quantifier le retour thermique de l'état B vers l'état A. Il est donc relatif à la durée nécessaire pour que la moitié de la concentration de la forme B instable revienne à la forme A stable.

d. Définition d'un état photostationnaire

L'état photostationnaire correspond à l'état d'équilibre de la réaction photochromique obtenu après irradiation durant un temps suffisamment long. En effet, une transition photochromique

n'est jamais efficace à 100%, il y aura toujours une fraction plus ou moins importante de l'espèce A après irradiation. Il en est de même pour la réaction de retour qui ne retransformera pas toute la forme B en A.

3. Le phénomène d'agrégation

Alors que la plupart du temps, les colorants en solution présentent des bandes d'absorption larges et peu structurées, certains colorants, comme ici la forme B colorée des photochromes, présentent en solutions suffisamment concentrées une bande d'absorption fine et intense déplacée soit vers le rouge (déplacement bathochrome) ou vers le bleu (déplacement hypsochrome) par rapport à la bande d'absorption de la forme colorée. Ces bandes sont caractéristiques, respectivement de la formation d'agrégats J ou d'agrégats H. Les agrégats J [13] correspondent à un arrangement bout à bout (Figure 1.2a) alors que les agrégats H [14] correspondent à un arrangement face à face (Figure 1.2b).

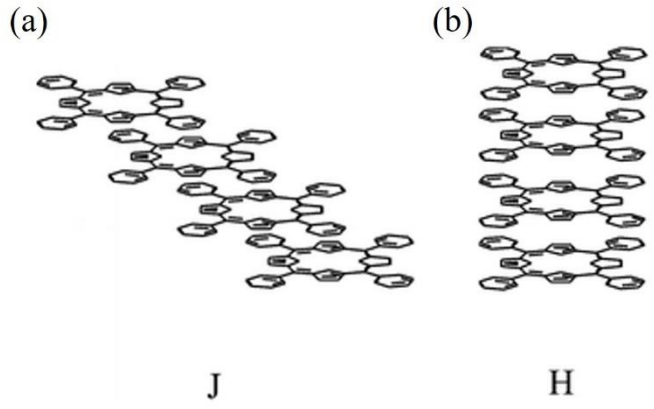


Figure 1.2 – Conformation spatiale des agrégats : (a) J (b) H, selon [15].

4. Les principales familles de photochromes

Les photochromes organiques de type P et T peuvent également être classés selon leur mode d'isomérisation. Trois grandes familles sont alors distinguées selon le type d'isomérisation : l'isomérisation cis/trans, l'isomérisation par transfert de proton intramoléculaire et l'isomérisation par ouverture et fermeture de cycle. Les principaux changements structuraux conduisant au photochromisme sont présentés ci-dessous après un bref rappel de la notion d'isomérisation et d'isomères.

a. *Notion d'isomérisation*

Une isomérisation consiste en la conversion d'une molécule chimique en un de ses isomères ; un isomère étant une molécule organique qui possède la même formule brute mais qui a une formule développée différente. Par exemple, le butène, de formule brute C_4H_8, peut se présenter sous la forme de son isomère but-1-ène (Figure 1.3a) ou encore sous la forme d'un autre isomère le méthylpropène (Figure 1.3b).

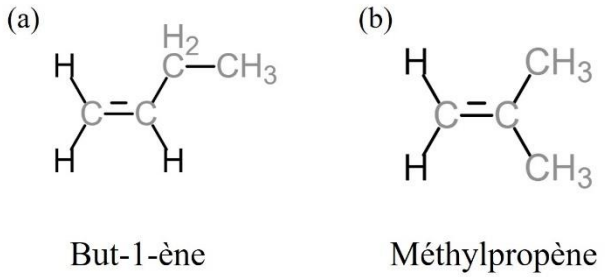


Figure 1.3 – Isomères du butène – (a) But-1-ène – (b) Méthylpropène suite à une isomérisation trans / cis

L'isomérisation cis / trans se traduit par une position différente des groupes prioritaires autour de la double liaison. Comme montré sur la Figure 1.4, les groupes prioritaires pour une molécule trans se trouvent de part et d'autre de la double liaison. Alors que pour une molécule cis, ils se trouvent du même côté de la double liaison. Les photochromes de cette famille sont généralement des photochromes de type P.

Les stilbènes [16], les azobenzènes [17] et leurs dérivés appartiennent à cette famille. En effet la double liaison carbone-carbone ou azote-azote subit une isomérisation sous irradiation UV. La différence de conjugaison entre les deux formes n'est pas très importante, ce qui n'entraîne pas de changement de couleur photoinduit. Un système conjugué étant un ensemble d'atomes ayant des orbitales atomiques pouvant se recouvrir latéralement et permettant de fortes interactions électroniques entre au moins trois atomes contigus : une différence de conjugaison traduit une délocalisation des électrons et donc une modification dans le recouvrement des orbitales.

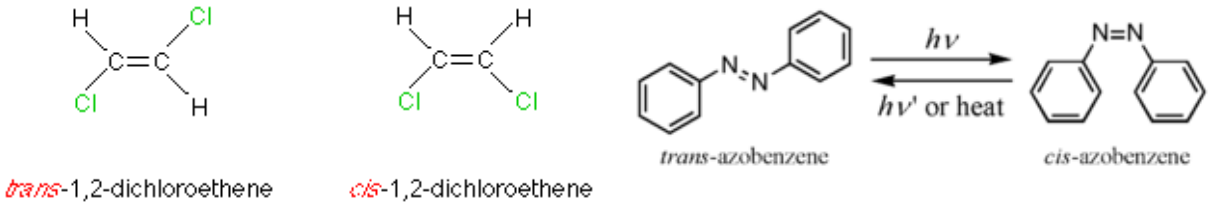


Figure 1.4 - Exemples d'isoméries cis / trans

Ces photochromes trouvent leur intérêt dans les changements structuraux [18]. Ainsi, ils peuvent induire un réarrangement de leur micro-environnement pouvant conduire à des altérations des propriétés macroscopiques : transition de phase, viscosité, solubilité, mouillabilité,…

b. *Par transfert de protons à l'état excité (ESIPT)*

Dans cette famille de composés, les salicylidène-anilines et les salicylidène-aminopyridines (communément appelés « anils ») sont les plus représentés. Un transfert de proton permet le passage de la forme initiale énol vers la forme induite cétone. Généralement, ce passage vers la forme induite se traduit par un changement de couleur : du jaune vers le rouge, dû à une transition n-π* de la paire d'électrons libres de l'oxygène [19] (Figure 1.5). Cette transition a lieu lorsque l'électron passe de l'orbitale n à l'orbitale π antiliante (ou π*) qui est perpendiculaire à l'orbitale n. En solution, la transition cétone – énol se produit spontanément en quelques millisecondes [20]. C'est un photochromisme de type T. Certains de ces composés peuvent se trouver à l'état cristallin. Dans ce cas, la transition du produit photoinduit vers sa forme énol peut prendre jusqu'à plusieurs mois [21]. Le photochromisme est alors de type P.

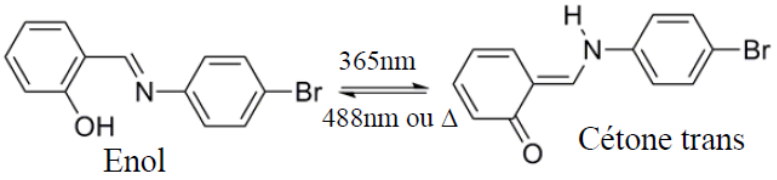


Figure 1.5 - Phototautomérisation du N-salicylidène-4-bromo-aniline, exemple d'anil

c. *Par fermeture / ouverture de cycle*

Cette famille de composés est la plus répandue. Elle conduit à deux classes de molécules :

- Les molécules instables thermiquement (photochromisme T) telles que les spiropyranes ou les spirooxazines (Figure 1.6) ;
- Les molécules stables thermiquement (photochromisme P) telles que les diaryléthènes (Figure 1.7).

Les spiropyranes et les spirooxazines ont été étudiés intensivement depuis les années 70-80 [22,23]. Sous irradiation UV, la liaison C-O dans l'isomère Spy se rompt, suivi d'une isomérisation cis / trans menant à la forme mérocyanine, MC (Figure 1.6a). Cette dernière est

une forme mésomère entre deux formes limites : la forme dipolaire / zwitterionique (Figure 1.6b) et la forme quinonique (Figure 1.6c) ; la mésomérie désignant une délocalisation d'électrons dans les molécules conjuguées. La forme initiale incolore est constituée de deux parties aromatiques quasi indépendantes, reliées entre elles par un carbone tétraédrique positionnant ces groupements dans des plans perpendiculaires. Sous irradiation UV, la rupture de la liaison C-O entraîne un réarrangement conformationnel important et les deux parties de la molécule se retrouvent dans le même plan (Figure 1.6a). Alors que la forme initiale est incolore et absorbe entre 200 et 400 nm, la forme photoinduite est colorée et absorbe dans le visible entre 450 et 800 nm.

Les spiropyranes sont sensibles (voire très sensibles) à la fatigue : de trop longues irradiations ou de trop nombreux cycles d'irradiation UV/Visible (ouverture / fermeture) peuvent conduire à une dégradation rapide des molécules. Les spirooxazines, par contre, possèdent une résistance à la fatigue importante et la réaction photochrome peut dans ce cas être répétée un grand nombre de fois. De ce fait, elles ont trouvé leur place dans la lunetterie et la fabrication de verres photochromiques.

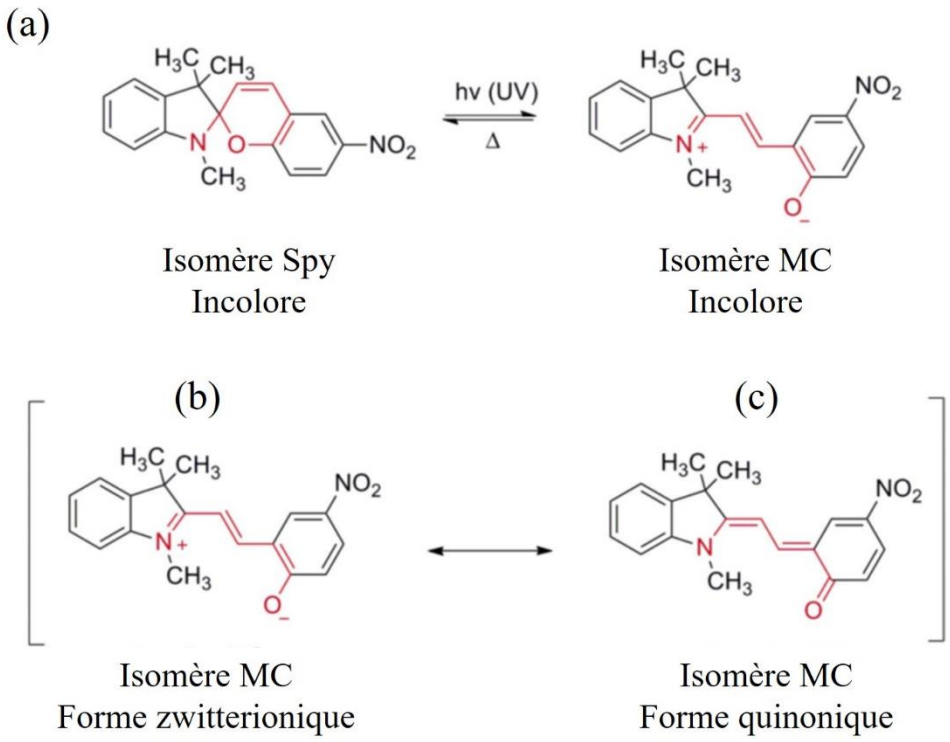


Figure 1.6 - Photoisomérisation des spiropyranes et des spirooxazines [24]

L'intérêt marqué pour les diaryléthènes provient de la stabilité thermodynamique des deux isomères (Figure 1.7) et de la vitesse de la réaction de cyclisation (quelques picosecondes) en solution [25]. Contrairement aux spiropyranes, l'irradiation UV provoque une fermeture de cycle dans les diaryléthènes. Ce mécanisme, fermeture / ouverture, peut se reproduire plus de 1000 fois sans que la molécule ne subisse de dégradation [26].
Ces photochromes sont surtout utilisés pour des dispositifs optoélectroniques [27] (mémoires ou interrupteurs) du fait des changements importants des propriétés électroniques induits par la photoisomérisation.

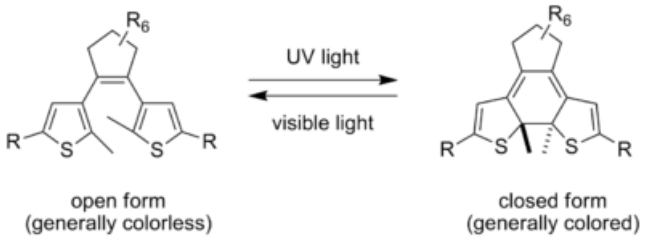


Figure 1.7 - Photoisomérisation des diaryléthènes

5. Applications des photochromes

Les applications des photochromes peuvent être divisées en deux catégories : celles faisant intervenir directement le changement de couleur entre les deux isomères et celles basées sur d'autres modifications physico-chimiques associées à la réaction photochromique.

a. Les applications dépendant du changement de couleur

A l'origine, les photochromes étaient plutôt utilisés pour des applications directement liées au changement de couleur, à la variation des spectres d'absorption et/ou d'émission. Dans les années 1980, les études menées sur la photostabilité des spiropyranes ont relancé l'intérêt général pour les photochromes débouchant sur des applications en lunetterie [28-29]. Aujourd'hui, il est possible de retrouver des photochromes dans des matériaux optiques à transmission variable (verres ou lentilles ophtalmiques), des cosmétiques [30], ou encore des systèmes d'authentification (comme par exemple une encre pour impression sécurisée) [31].

b. Les applications faisant intervenir les changements structuraux

Suite à l'essor de la photonique moléculaire dans les années 1990, l'intérêt des photochromes s'est tourné vers leur capacité à photo-induire des changements structuraux et électroniques,

entraînant la modification de nombreuses propriétés physico-chimiques des molécules, voire du matériau. Les photochromes pourraient être utilisés dans le stockage optique de l'information. En effet, les dispositifs actuels ayant atteint des capacités de stockage limite, la communauté scientifique étudie d'autres voies afin d'augmenter la capacité de stockage des médias actuels [32]. Une des voies envisagées consiste à stocker l'information selon trois dimensions en écrivant des informations dans tout le volume du disque, c'est l'excitation biphotonique [33]. Le matériau utilisé pour l'enregistrement doit être transparent à la source photonique pour que l'écriture soit possible en profondeur. De plus, l'écriture et la lecture doivent intervenir à des longueurs d'onde d'irradiation différentes. Du fait de leur réversibilité et de leur commutation rapide, les photochromes, en particulier les diaryléthènes, semblent être de bons candidats dans cette course au stockage illimité.

Un autre domaine d'exploitation potentielle des photochromes est la santé, et plus particulièrement le transport de molécules cibles dans une région déterminée de l'organisme. En effet, les photochromes permettent le relargage de la molécule d'intérêt biologique (molécule thérapeutique, ions essentiels, …) de manière photo-contrôlée [34-35].

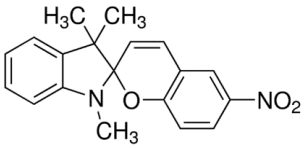
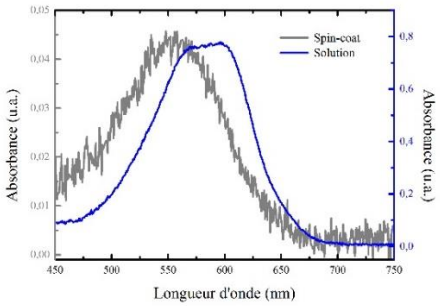
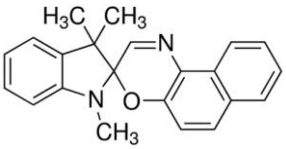
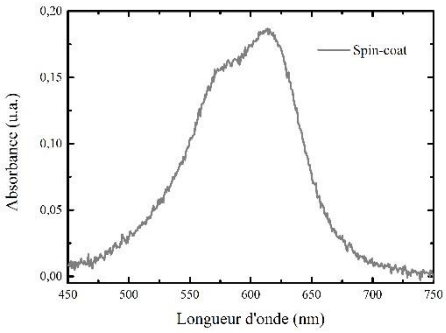
Plus généralement, les photochromes sont utilisés en nanotechnologie dans certains systèmes de conversion de l'énergie lumineuse en énergie mécanique [36], dans la réalisation de dispositifs en électronique moléculaire tels que des interrupteurs moléculaires [37], ou encore couplés à d'autres chromophores pour en moduler la fluorescence [38]. Ce dernier point, qui concerne directement notre travail, sera exploré en détail dans le Chapitre 2.

II. Comparaison entre différents photochromes

La collaboration engagée dans les années 1980, entre Robert Guglielmetti et son équipe (GCOM, Faculté des Sciences de Luminy) et l'équipe de Jean Aubard à l'ITODYS (Université Paris7), consacrée à la synthèse de nouveaux photochromes, à l'étude de leurs propriétés et à leurs applications, a été très fructueuse. L'étendue de ces travaux peut être appréciée dans les ouvrages édités par JC. Crano et R. Guglielmetti (Organic photochromic and thermochromic compounds, vol. 1 et 2) et publiés en 2002 chez Plenum Press (voir détails refs. [12] et [46]). Ces travaux ont également permis de constituer un fond important de photochromes originaux et de photochromes commerciaux purifiés.

Dans une première étape, quelques photochromes « classiques » ont été testés afin d'arrêter le choix sur un « bon » candidat pour les expériences de couplage avec les boîtes quantiques et

les nanoparticules métalliques. Ainsi, quatre photochromes ont été étudiés : deux de la famille des spiropyranes, une spirooxazine et un photochrome de la famille des diaryl-pyranes (le diphenyl-naphthopyrane). L'étude de ces quatre photochromes a consisté en l'analyse des spectres en solution dans le toluène et en matrice solide (polyméthylmétaacrylate ou PMMA). Le tableau 1 résume les caractéristiques principales de chaque photochrome. La transition photochromique a été obtenue après une irradiation UV à 365 nm (raie d'émission correctement filtrée de la lampe Hg-Xe 200W d'un banc d'irradiation LC8, Hamamatsu).

Photochromes	Spectres	Commentaires
6-nitro-BIPS 		Le spectre bleu ci-contre, pris en solution, présente deux bandes : à 560 nm et à 600 nm. La première est relative à la mérocyanine (MC) alors que la deuxième est relative aux agrégats de type J. La symétrie du spectre noir en matrice solide (« spin-coat ») indique que la MC est la seule espèce présente dans ce milieu.
Spirooxazine 		Le spectre de la spiro-oxazine ne peut être enregistré en solution avec un « spectromètre classique » car le retour vers la forme A est trop rapide. Le spectre en matrice solide présente deux bandes, à 570 nm et 615 nm, associées à deux isomères de la MC en équilibre thermodynamique [39]. Son retour vers la forme A est également rapide en matrice solide ce qui limite son utilisation.

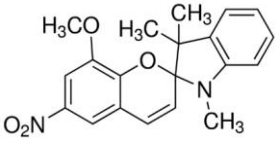
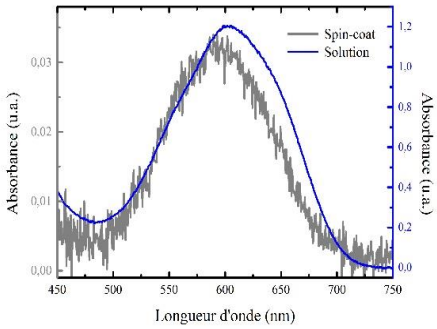
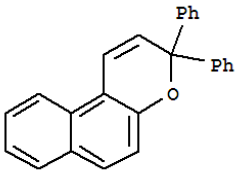
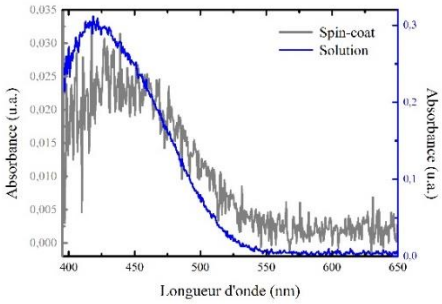
6-nitro-8-metoxy-BIPS 		Le spectre bleu en solution indique la présence de trois espèces. En effet, après décomposition spectrale, trois bandes sont identifiables : la première à 536 nm, la seconde à 600 nm et la troisième à 635 nm. Comme pour le précédent spiropyrane (6-nitro-BIPS), les bandes à 600 nm et 635 nm indiquent la présence de MC et d'agrégats J. La première bande décalée vers le bleu pourrait indiquer la présence d'agrégats H. L'absorbance supérieure à 1 pour le spectre en solution est probablement due à une forte agrégation.
Diphenyl-naphthopyrane 		Ce photochrome de la famille des diarylpyranes présente une absorption décalée vers le bleu et une faible colorabilité de la MC, par rapport aux trois photochromes précédents. Sa faible colorabilité rend l'analyse des espèces formées après irradiation UV difficile.

Tableau 1.1 - Comparaison entre les différents photochromes et leurs principales caractéristiques

Le 6-nitro-BIPS, appelé spiropyrane (Spy) dans la suite de ce manuscrit, a été choisi du fait de la forte densité optique de la MC dans le visible, notamment en solution, par rapport aux autres photochromes testés, mais également car il est relativement facile de se le procurer dans le commerce, les quantités disponibles de 6-nitro-BIPS purifiées étant modestes. La spirooxazine possède l'avantage d'être plus résistante à l'irradiation UV (bonne tenue à la fatigue) mais sa cinétique de retour thermique trop rapide limite les investigations. Les caractéristiques du 6-nitro-8-metoxy-BIPS sont très proches de celles du 6-nitro-BIPS, mais la présence d'une troisième espèce peut engendrer des difficultés supplémentaires dans l'exploitation des résultats de couplage. Enfin le diphenyl-naphthopyrane pourrait être intéressant, notamment par la position de sa bande d'absorption dans le bleu qui permettrait d'éviter le couplage avec les résonances plasmoniques des nanoparticules métalliques. Cependant sa faible colorabilité reste un facteur limitant.

III. Etude comportementale du 6-nitro-BIPS

Afin de comprendre le comportement du spiropyrane ainsi que les paramètres influençant son passage en mérocyanine, deux études ont été réalisées : la première en solution puis la deuxième dans une matrice solide de PMMA. Plusieurs facteurs ont été étudiés : la concentration, la nature du solvant, la présence ou non de PMMA et le poids moléculaire du PMMA. L'analyse des résultats va permettre de conclure sur les propriétés du spiropyrane et ainsi d'envisager la meilleure configuration pour la suite des expériences, notamment le couplage avec les nanoparticules métalliques.

1. En solution

La première étude a donc été réalisée en solution. Pour chaque étude, les mesures d'absorption ont été réalisées sur un spectromètre UV-visible CARY 100 sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 450 nm et 750 nm. La transition photochromique est obtenue en illuminant les échantillons grâce à une lampe torche UV (385 nm) pendant une minute. La solution est agitée afin de faciliter l'homogénéisation.

a. Influence du solvant

Le premier paramètre étudié est l'influence du solvant : quatre solutions ont été réalisées dans l'acétonitrile, l'acétone, le toluène et le chlorobenzène à 10^{-3} mol/L. La Figure 1.8 présente les spectres d'absorption de la mérocyanine pour les quatre solvants.

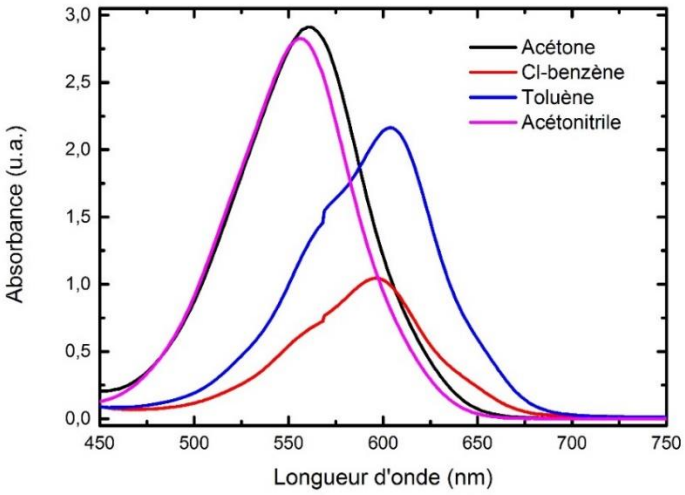


Figure 1.8 - Spectres d'absorption de la mérocyanine dans différents solvants pour une concentration de 10^{-3} mol/L.

Les spectres d'absorption dans le toluène et le chlorobenzène présentent un caractère asymétrique avec la présence de deux bandes. Celui-ci s'explique par la présence d'agrégats J. Le premier pic (autour de 560 nm) est caractéristique de la mérocyanine alors que le second pic (autour de 600 nm) est caractéristique des agrégats J. Les spectres d'absorption dans l'acétone et l'acétonitrile présentent, quant à eux, un unique pic correspondant à la mérocyanine. Ainsi le spiropyrane forme en solution, après irradiation UV, des agrégats J dans les solvants aromatiques, peu polaires. Un autre résultat notable est la différence de densité optique de la MC pour chaque solvant : dans l'acétone et l'acétonitrile la MC présente les plus fortes absorbances alors que dans le chlorobenzène l'absorbance est la plus faible. En effet, les solvants polaires, tels que l'acétonitrile, favorisent la formation de MC contrairement aux solvants peu polaires comme le chlorobenzène et le toluène.

Dans un deuxième temps, il est judicieux de comparer la position des pics relatifs à la mérocyanine et aux agrégats J en fonction du solvant. En effet, la Figure 1.8 montre une évolution de la position de ces pics en fonction du solvant. Cette propriété est liée à la polarité du solvant (Tableau 1.2) et est appelée solvatochromisme [40].

	Acétonitrile	Acétone	Cl-benzène	Toluène
Moment dipolaire (D)	3.92	2.88	1.69	0.375
Pic MC (nm)	554.99	561.02	567.72	568.33
Pic J (nm)	-	-	596.12	604.03

Tableau 1.2 - Evolution du moment dipolaire et des pics relatifs à la mérocyanine et aux agrégats J

Ainsi, lorsque la polarité du solvant augmente, les pics sont décalés vers des longueurs d'onde plus courtes (déplacement hypsochrome). Le solvatochromisme est donc négatif.
Il est également important de noter la différence de cinétique de retour, c'est-à-dire le passage de la MC au Spy, entre les différents solvants, le toluène présentant la plus rapide (environ 40 secondes) alors que dans l'acétonitrile, qui stabilise davantage l'isomère MC, la cinétique de retour thermique est beaucoup plus lente (quelques jours).
Un solvant idéal pour l'étude des photochromes en solution serait donc un solvant polaire, favorisant la formation de MC et ne présentant pas d'agrégats J, mais pour des questions de couplage avec les boîtes quantiques, achetées dans du toluène (cf. chap. 2), la suite des expériences se fera dans le toluène.

b. Influence de la concentration

Le second paramètre étudié est la concentration. En effet, il est important de connaître l'influence de la concentration sur les spectres d'absorption du Spy et de la MC, notamment sur la densité optique afin de pouvoir opter pour une concentration qui offrira une bonne densité optique pour les couplages à venir.

Six solutions de concentration C1 à C6 (voir Tableau 1.3) ont été réalisées dans du toluène. La Figure 1.9 présente les spectres d'absorption obtenus avant et après une irradiation UV d'une minute.

Solution	**C1**	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**	**C6**
Concentration (mol/L)	10^{-2}	6.10^{-3}	5.10^{-3}	3.10^{-3}	10^{-3}	5.10^{-4}

Tableau 1.3 - Solutions utilisées pour l'étude de l'influence de la concentration

La Figure 1.9a montre les spectres d'absorption du spiropyrane. Pour les concentrations les plus élevées C1 et C2, les spectres présentent un pic aux alentours de 560 nm attribué à la formation de MC. Les concentrations C3 et C4 montrent encore un léger épaulement à 560 nm alors que pour les concentrations C5 et C6 le profil est plat, synonyme d'absence de MC.

La Figure 1.9b présente les spectres d'absorption de la mérocyanine obtenus pour chaque concentration. L'évolution obtenue est celle attendue. En effet, la diminution de la concentration entraîne la diminution de la densité optique sauf pour la concentration C1, où la densité optique est inférieure à celle de la concentration C4. Cela pourrait s'expliquer par une forte présence d'agrégats J qui soit, satureraient la solution entrainant une diminution importante de l'absorbance, ou bien une fraction d'agrégats J précipiterait dans la solution, conduisant également à une diminution importante de l'absorbance à environ 600 nm.

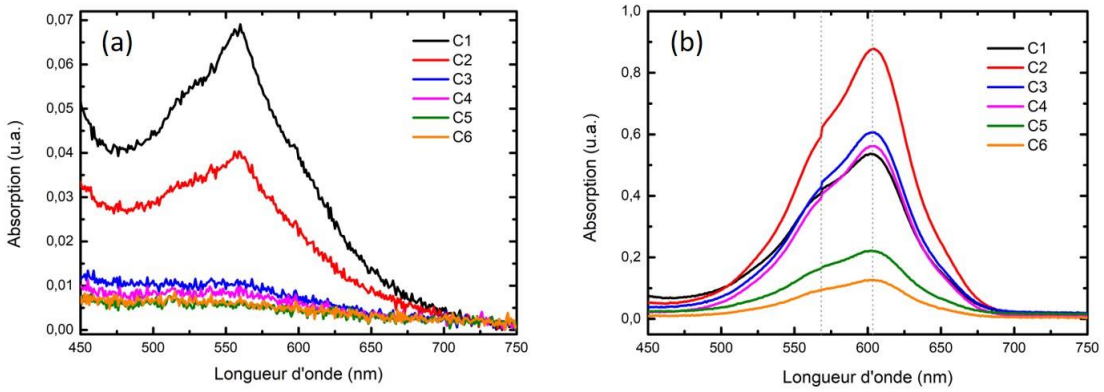


Figure 1.9 - Influence de la concentration sur les spectres d'absorption pris dans du toluène - (a) du Spy - (b) de la MC

Ainsi pour les expériences futures, la concentration choisie sera C3 (10^{-3} mol/L) pour s'assurer de l'absence de formation de MC avant la transition photochromique et une bonne densité optique après.

c. *Influence du PMMA*

Avant de passer à l'étude en matrice solide de PMMA, l'influence du PMMA et de son poids moléculaire doivent être abordées en solution. Trois solutions de photochromes (10^{-3} mol/L) ont donc été préparées dans une solution toluène – PMMA (20 g/L) à 350 kg/mol, à 75 kg/mol et à 25kg/mol et comparées à une solution ne contenant pas de PMMA. La Figure 1.10a présente les spectres d'absorption de la mérocyanine obtenues pour les quatre solutions tandis que la Figure 1.10b est un zoom des spectres en présence de PMMA. L'ajout de PMMA entraîne une

nette diminution de la densité optique mais n'a aucun impact sur la forme des spectres et sur la présence d'agrégats J. Le PMMA absorbant dans l'UV [41], peut-être entre-t-il en compétition avec le spiropyrane qui passerait moins sous la forme mérocyanine. Cependant, le poids moléculaire semble jouer un rôle sur la formation des agrégats J. Le pic relatif à ces agrégats semble perdre de sa prépondérance quand le poids moléculaire augmente.

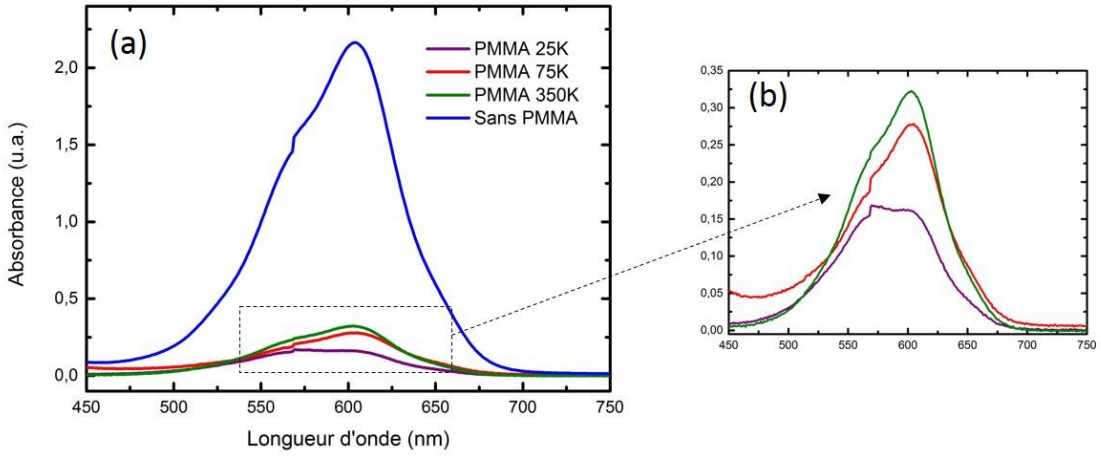


Figure 1.10 - (a) Influence du PMMA et de son poids moléculaire sur le spectre d'absorption de la mérocyanine dans le toluène – (b) Zoom sur les spectres de la mérocyanine en présence de PMMA

Afin de vérifier ce fait, le rapport de densité optique entre les agrégats J et la mérocyanine a été calculé en l'absence de PMMA et pour chaque poids moléculaire (Tableau 1.4). Les résultats montrent une diminution du rapport de densité optique entre les agrégats J et la MC, ce qui pourrait signifier que le nombre d'agrégats diminue lorsque le poids moléculaire du PMMA diminue. Supposant que l'encombrement est plus important pour des chaînes de PMMA plus courtes, les agrégats n'ont plus l'espace suffisant pour se former.

	Sans PMMA	**PMMA 350K**	**PMMA 75K**	**PMMA 25K**
Toluène	1.40	1.37	1.35	1.12

Tableau 1.4 - Rapport de densité optique entre les agrégats J et la mérocyanine

2. Dans une matrice solide

L'étude en solution du spiropyrane a permis d'étudier son comportement par rapport au solvant ou encore au PMMA. Comme les expériences de couplage avec des nanoparticules métalliques

se feront en matrice polymère solide sur un substrat de verre, il est nécessaire d'étudier le comportement du spiropyrane en couche mince. De la même manière que précédemment, plusieurs paramètres vont être étudiés : l'influence du solvant et l'influence du poids moléculaire du PMMA. Pour tous les tests, les paramètres de dépôt par enduction centrifuge (ou « spin-coat » en anglais) sont les suivants : vitesse de 4000 rpm, accélération de 3000 rpm/s et un temps de 30 s. L'épaisseur de la couche obtenue est d'environ 60 nm.

a. Influence du solvant

Pour étudier l'impact du passage à une matrice solide sur le spectre d'absorption de la MC, une solution de toluène et une d'acétone contenant du PMMA 350 kg/mol à 20 g/L et des photochromes à 10^{-3} mol/L ont été spin-coatées sur une lamelle de verre. La Figure 1.11 montre les spectres en matrice solide pour les deux solvants.

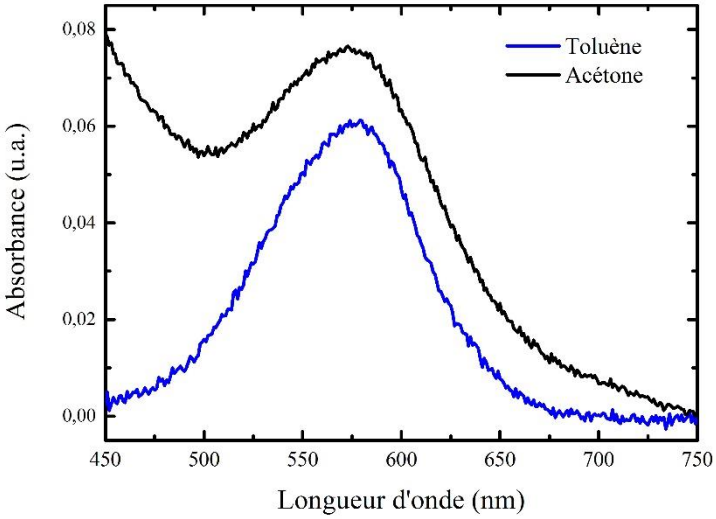


Figure 1.11 – Spectres d'absorption de la MC en matrice polymère solide (PMMA 350 kg/mol) dans le toluène (courbe bleue) et dans l'acétone (courbe noire)

Le premier fait à noter sur ces spectres est la diminution de la densité optique lorsque le photochrome se trouve en matrice solide, en comparaison aux spectres en solution (voir Figure 1.8). Cette diminution est probablement due à la faible épaisseur du dépôt comparée au chemin optique de 1 cm en solution. La remontée de l'absorbance en dessous de 500 nm dans le cas de l'acétone est probablement due à la diffusion de particules de PMMA mal solubilisées vers les courtes longueurs d'onde. De plus, après enduction centrifuge, le spectre de la MC dans le cas du toluène ne présente plus qu'un seul pic aux alentours de 580 nm. L'absence du pic vers 600

nm indique la disparition des agrégats J, qui ont probablement été détruits pendant le processus de dépôt.

De plus, le pic de la MC pour les deux solvants se situe à la même position, le solvant, évaporé pendant le processus d'enduction centrifuge, n'a donc plus aucun effet sur l'absorption de la MC.

b. Influence du poids moléculaire du PMMA

Afin d'évaluer l'effet du poids moléculaire du PMMA sur les spectres d'absorption de la mérocyanine en matrice solide, trois solutions ont été réalisées dans le toluène avec trois poids moléculaires différents à 20 g/L : 350 kg/mol, 75 kg/mol et 25 kg/mol ; toujours avec une concentration en photochromes à 10^{-3} mol/L. Puis ces solutions ont été déposées par enduction centrifuge, les spectres sont présentés en Figure 1.12.

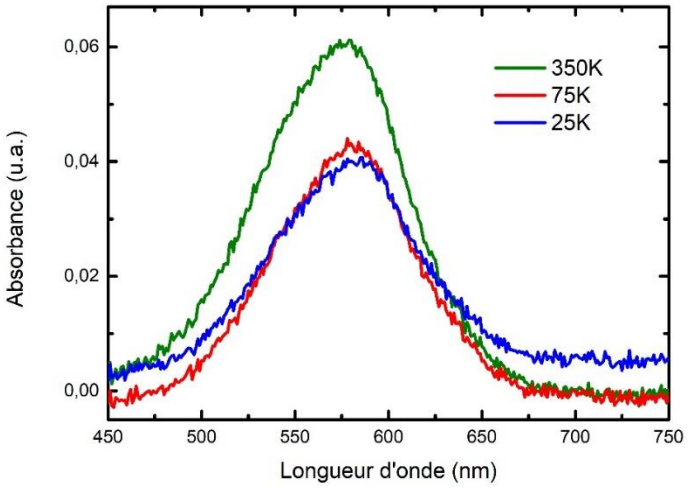


Figure 1.12 - Influence du poids moléculaire du PMMA

Plus le poids moléculaire est faible, plus la densité optique diminue. Le poids moléculaire 350 K donne la meilleure densité optique, et vu qu'aucune différence majeure n'a été observée entre les différents poids moléculaires, il sera utilisé pour les expériences suivantes.

Les études du spiropyrane en solution et en matrice solide ont permis d'étudier son comportement notamment dans différents solvants, et par suite de choisir le solvant le mieux adapté pour les expériences de couplage. Pour la réalisation de ces dernières, l'emploi d'une source excitatrice sera nécessaire. Il est donc important d'étudier l'impact du choix de la longueur d'onde d'irradiation sur le taux de conversion spiropyrane/mérocyanine. Cette étude

est importante afin d'appréhender quelles espèces sont mises en jeu dans les expériences de couplage pour analyser correctement les résultats. La spectrométrie Raman, en particulier la spectrométrie Raman exaltée de surface (SERS) a été la méthode de choix pour cette étude. En effet cette spectroscopie optique permet de discriminer finement entre Spy et MC et est très sensible pour envisager la détection de très faibles concentrations de l'un ou l'autre des deux isomères.

IV. Etude du 6-nitro BIPS par spectrométrie Raman

1. Définition de l'effet Raman

La spectrométrie Raman est une technique optique basée sur le phénomène de diffusion Raman. Ce phénomène fut observé et rapporté en 1928 par C.V. Raman [42]. Ses travaux sur ce sujet lui permirent d'obtenir le prix nobel en 1930. Cette technique repose sur l'analyse vibrationnelle de la matière.

a. L'effet Raman spontané (RS)

Pour observer l'effet Raman, un milieu matériel est éclairé par une radiation excitatrice provenant la plupart du temps d'une source laser. Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchie ou absorbée tandis qu'une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. L'analyse spectroscopique de la lumière diffusée montre que l'essentiel des photons réémis ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement excitateur. Ce phénomène sans changement de fréquence est appelé la diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique).

Une infime partie des photons diffusés subit un changement de fréquence, cette diffusion inélastique constitue l'effet Raman. Soit ν_d la fréquence des photons ainsi diffusés et ν_v les écarts de fréquence, deux cas peuvent se présenter :

- La diffusion Raman Stokes lorsque la fréquence des photons diffusés est plus faible que celle du rayonnement excitateur : $\nu_d < \nu_0$ et $\nu_d = \nu_0 - \nu_v$.
- La diffusion Raman anti-Stokes lorsque la fréquence des photons diffusés est supérieure à celle du rayonnement excitateur : $\nu_d > \nu_0$ et $\nu_d = \nu_0 + \nu_v$.

Il faut noter que l'intensité des raies Raman Stokes est beaucoup plus grande que celle des raies anti-Stokes, c'est pourquoi il est d'usage d'enregistrer les spectres Raman du côté Stokes [43].

Dans les deux cas, les écarts de fréquence sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, des molécules présentes dans le milieu diffusant ; ils sont indépendants du choix de la radiation excitatrice et de l'angle de diffusion.

Un spectre Raman (Figure 1.13) contient plusieurs informations. En effet, chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- sa position dans le spectre qui peut être reliée à la fréquence d'un mode de vibration ;
- son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré ;
- son état de polarisation donnant des informations sur la symétrie du mode correspondant ;
- son profil, qui permet l'étude de mouvements ou d'interactions en phases condensées ou certaines déterminations de température en phase gaz et liquide.

Les spectres Raman ne sont pas exprimés en fonction de la fréquence du rayonnement mais en fonction du nombre d'onde, une grandeur qui lui est proportionnelle (équation 1.2).

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \tag{1.2}$$

Avec c la vitesse de la lumière (3.10^8 m.s^{-1}) et λ la longueur d'onde du rayonnement.

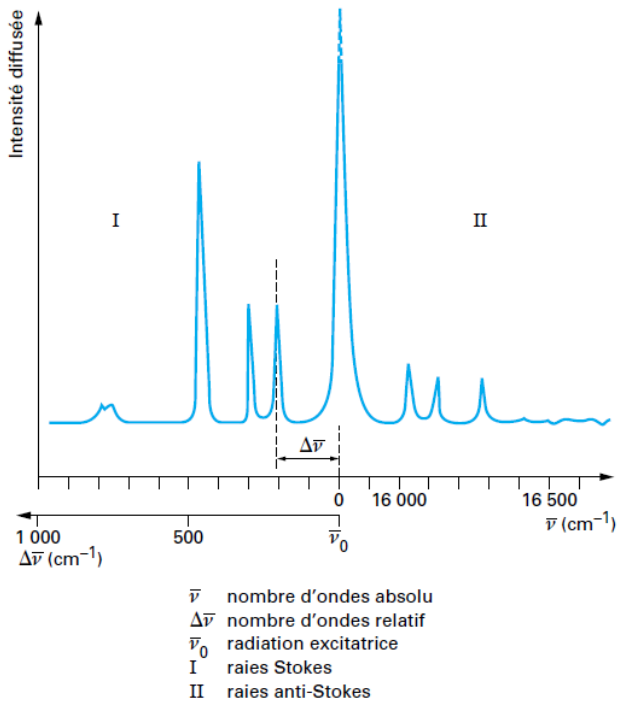


Figure 1.13 - Spectre Raman du CCl_4. Raies Stokes et anti-Stokes en fonction du nombre d'onde [43]

Dans la plupart des cas, le nombre d'onde s'exprime en cm^{-1}. De plus, plutôt que de repérer les raies Raman par leur nombre d'onde absolu $\overline{\nu_d}$, c'est la grandeur $\overline{\nu_v}$ qui est mise en évidence. En effet, cette dernière est caractéristique de la molécule et ne dépend pas du choix de la radiation excitatrice $\overline{\nu_0}$. Cette grandeur, égale à l'écart de nombre d'ondes entre la raie Raman et la raie Rayleigh, est appelée nombre d'onde relatif et apparaît sur les spectres pour les raies Stokes du côté des basses fréquences (Figure 1.13, région I).

b. *L'effet Raman exalté de surface*

La faible intensité des signaux Raman ne permet cependant pas l'utilisation de cette technique dans le cas de très faibles concentrations d'espèces diffusantes. Il existe plusieurs méthodes permettant d'exalter un spectre Raman, en particulier la diffusion Raman exaltée de surface ou effet SERS (pour, « Surface Enhanced Raman Scattering » en Anglais). Cet effet, qui a été intensivement étudié et utilisé à l'ITODYS au cours des 30 dernières années, permet de détecter et de caractériser un tout petit nombre de molécules en solution, jusqu'à la molécule unique, sous certaines conditions expérimentales. Ainsi, un effet SERS peut être observé lorsque les molécules d'intérêt à détecter sont adsorbées à la surface d'un métal noble (le plus souvent l'argent ou l'or). Ce métal, qui va être excité dans sa résonance plasmon (voir Chapitre 3) par

l'onde incidente, va exalter l'intensité de la diffusion Raman de la molécule adsorbée à la surface du métal, permettant la détection de traces, voire de la molécule unique.

L'effet SERS fut observé pour la première fois en 1974 par Fleischmann et al [44] en étudiant le spectre Raman de la pyridine, déposée sur une électrode d'argent préalablement modifiée, qui présentait une intensité exceptionnelle. Plusieurs études ont suivi et ont permis de montrer que l'effet SERS permettait une exaltation du signal Raman jusqu'à 10^8 fois l'intensité du signal en RS [45].

2. Analyse et caractérisation par spectrométrie Raman (RS et SERS) du 6-nitro-BIPS

Dans un premier temps, des tests ont été faits sur le 6-nitro BIPS en poudre pour tenter de mettre en évidence des différences entre les spectres Raman spontanés du Spy et de la MC (obtenu après irradiation de la poudre dans l'UV), qui pourraient être utiles dans l'analyse des spectres SERS du 6-nitro BIPS en solution colloïdale Au et Ag (voir plus loin). Les tests en poudre ont été effectués par spectroscopie Raman spontanée avec une excitation laser à 633 nm. La première poudre testée est une poudre commerciale (Sigma Aldrich).
L'équilibre moléculaire entre les deux états est rappelé sur la Figure 1.14, ci-dessous.

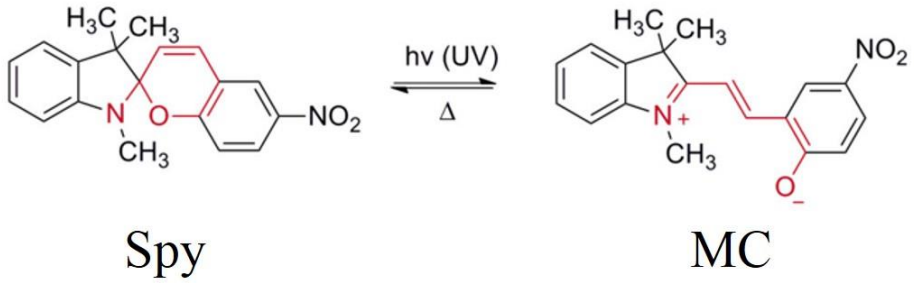


Figure 1.14 - Equilibre moléculaire entre le Spy et la MC

La Figure 1.15a montre que le spectre Raman de la poudre commerciale présente un fond fluorescent beaucoup trop important pour pouvoir observer les modes vibrationnels caractéristiques du Spy. Cette fluorescence provient probablement d'impuretés de synthèse présentes dans le produit commercial. Le même test a donc été réalisé mais avec une poudre recristallisée plusieurs fois. La poudre purifiée permet ainsi l'obtention de spectres Raman de bonne qualité avec des modes vibrationnels visibles avant et après la transition photochromique qui a été obtenue après irradiation de la poudre dans l'UV à 365 nm (raie d'émission

correctement filtrée de la lampe Hg-Xe 200W du banc d'irradiation LC8, Hamamatsu). De plus, la MC présente un fond de fluorescence quasiment quatre fois plus important que Spy et les spectres Raman sont dominés par un pic intense vers 1330 cm^{-1} qui peut être attribué au groupement NO_2 (v_s NO_2) [46].

L'analyse des spectres avant et après irradiation dans l'UV (après la transition photochromique) fait apparaitre des différences, mises en évidence en effectuant des zooms sur les spectres dans différentes gammes spectrales : ainsi, le spectre entre 1250 et 1280 cm^{-1} (Figure 1.15c, rectangle vert) présente avant irradiation à 365nm (Spy) un doublet composé de 2 bandes d'intensité voisine, respectivement à 1260 cm^{-1} et 1270 cm^{-1}. Il a été établi par ailleurs que ces 2 bandes pouvaient être attribuées respectivement, à une vibration d'élongation (v C-C) et à un mode d'élongation (v C-O) du cycle pyranique [46]. Après irradiation à 365 nm, la transition photochromique induit des modifications importantes dans cette zone spectrale : une bande large centrée vers 1266 cm^{-1} est alors observée. A partir des attributions précédentes, i.e. observation de deux raies à 1260 et 1270 cm^{-1} caractéristique du Spy, et compte tenu que la formation de MC suite à l'irradiation UV doit conduire à une forte diminution d'intensité de ces deux raies et à l'apparition d'un mode C-O plus conjugué, il est raisonnable d'envisager de décomposer la bande large à 1266 cm^{-1} en trois composantes pour tenir compte qu'après irradiation UV de la poudre, seule une petite fraction de Spy se transforme en MC. Les résultats de cette décomposition spectrale font apparaître que le meilleur ajustement (au sens des moindres-carrés) est obtenu, en utilisant un modèle gaussien pour les raies Raman, pour trois composantes à environ 1260 cm^{-1}, 1270 cm^{-1} et 1280 cm^{-1}. Cette observation est en accord avec le mécanisme photochromique induit sous irradiation UV : la rupture de la liaison C-O pyranique entraine la « disparition » des modes à 1260 et 1270 cm^{-1}, caractéristiques du cycle pyranique, au bénéfice d'un mode déplacé vers les hautes fréquences entre 1280 et 1290 cm^{-1} traduisant une liaison C-O plus conjuguée dans la MC [46, 47].

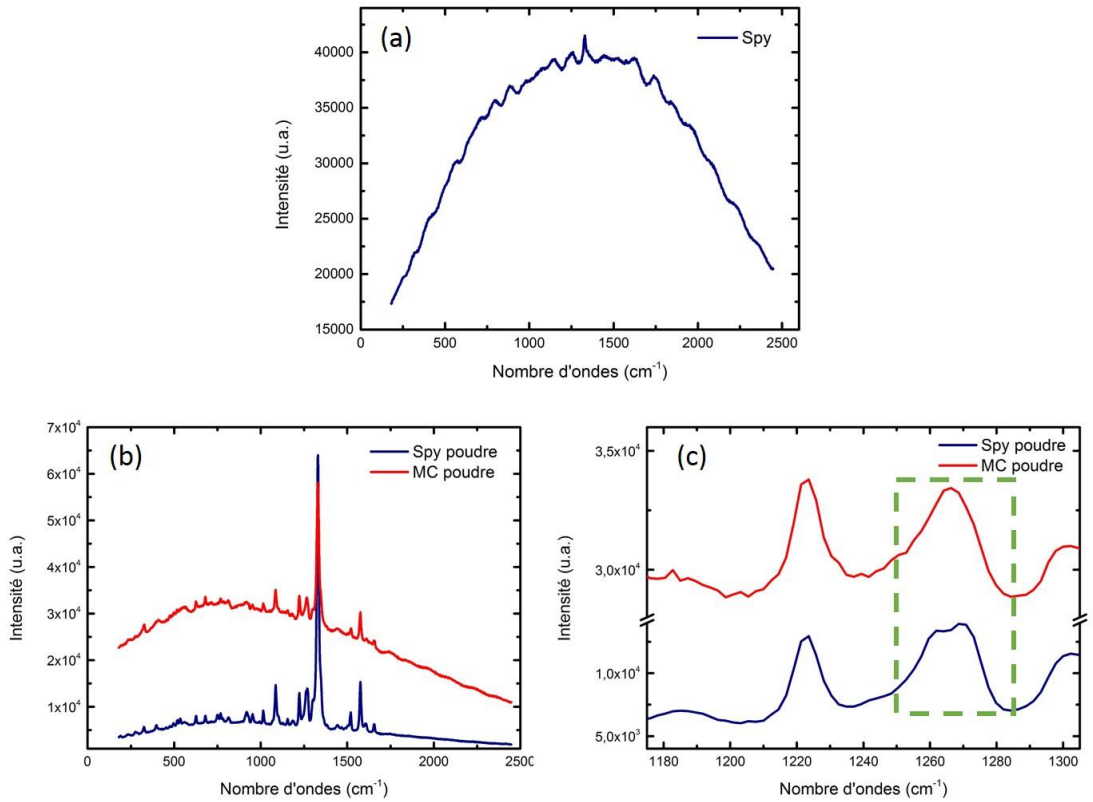


Figure 1.15 – (a) Spectre Raman du spiropyrane de la poudre commerciale achetée chez Sigma Aldrich – (b) Spectres Raman du spiropyrane (bleu) et de la mérocyanine (rouge) d'une poudre purifiée et recristallisée – (c) Zoom sur une bande caractéristique permettant de différencier le spiropyrane et la mérocyanine.

Après l'identification de certaines bandes caractéristiques permettant de distinguer le Spy de la MC, la deuxième étape a été l'étude en solution. En effet, il est intéressant de voir si ces bandes se retrouvent en solution et, si c'est le cas, d'étudier la formation de la MC en fonction de différentes longueurs d'irradiation, depuis l'UV jusqu'au violet/bleu du visible. La poudre purifiée et recristallisée a été utilisée pour ces expériences. Plusieurs tentatives avec des solutions de Spy assez concentrées (jusqu'à 10^{-2} M) ont été faites en Raman spontané, mais sans succès, car le signal était trop faible : les mesures présentées ci-après ont donc été obtenus dans des solutions de colloïdes d'or et d'argent dans le but d'exalter le signal Raman (SERS). Pour ces études, à partir des colloïdes d'or ou d'argent, des solutions dites « SERS actives » ont été préparées, contenant 10^{-4} M en photochrome et une petite quantité de nitrate de sodium (variable selon le colloïde métallique, typiquement entre 5 et 50 mM). Les colloïdes étant synthétisés en solution aqueuse, les solvants choisis sont l'acétonitrile (très polaire) et le dioxane (peu polaire), ces deux solvants étant miscibles avec l'eau, pour la dilution des photochromes et pour étudier l'influence de la polarité du solvant sur les spectres SERS. L'ajout

de sel permet d'agréger le colloïde, donc de coupler fortement les NPs (formation de hots spots) conduisant à des gains Raman très importants (typiquement 10^6-10^7). Les résultats et analyses du paragraphe suivant sont ceux obtenus avec les colloïdes d'or. Les résultats et interprétations avec les colloïdes d'argent sont présentés séparément, plus loin, car bien que les conclusions obtenues soient similaires, ces deux études distinctes montrent les précautions à prendre lorsqu'une démarche analytique en SERS est engagée en milieu colloïdal d'or ou d'argent.

a. Etude des spectres SERS en colloïdes d'or

Les conditions expérimentales de cette étude sont les suivantes : d'un côté le colloïde et le sel étaient préparés, de l'autre une solution de photochromes (10^{-2} M dans l'acétonitrile) est irradiée environ 1 minute. Une fois irradiée, la quantité nécessaire de photochromes est prélevée et injectée directement dans la solution de colloïde. Ainsi, l'état du photochrome est bloqué (chimi-ou physi-sorption) ce qui permet d'enregistrer les spectres SERS dans de bonnes conditions [48]. Les spectres SERS ont été excités à 633nm.

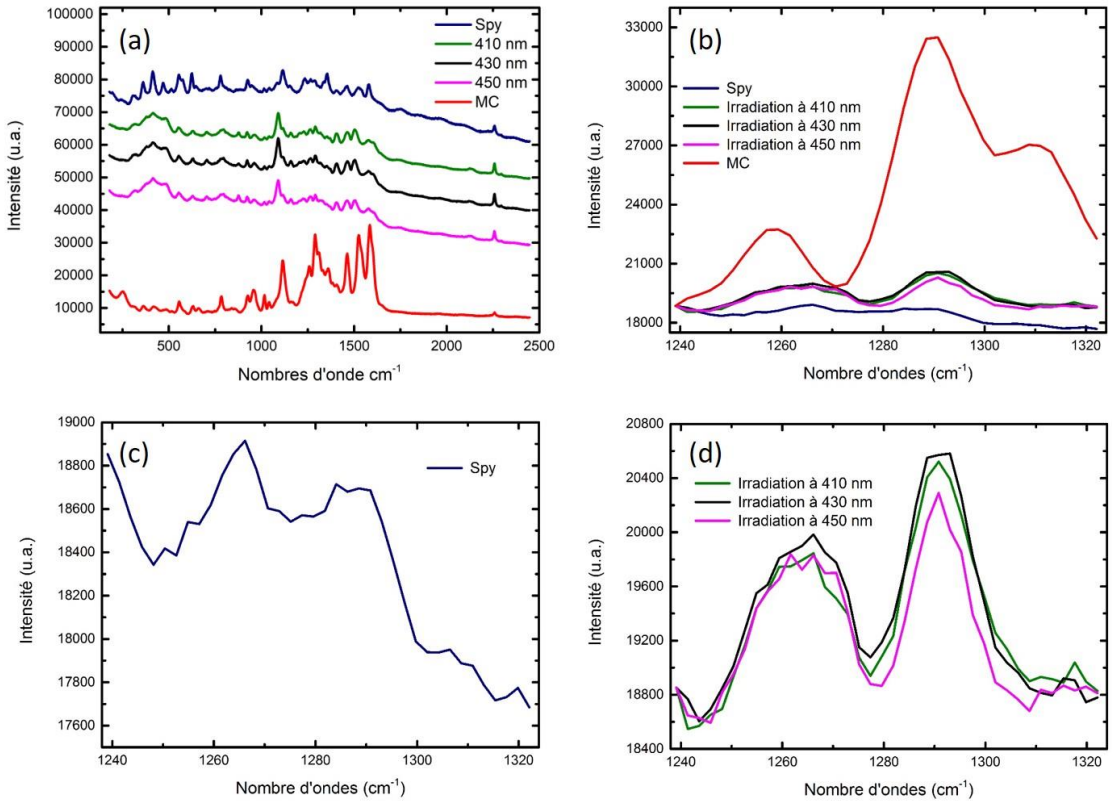


Figure 1.16 – (a) spectres SERS du Spy (bleu), de la MC (rouge) et après différentes irradiations 410 nm (vert), 430 nm (noir) et 450 nm (rose) - (b) Zoom sur la bande spectrale [1240 cm^{-1} – 1320 cm^{-1}] – (c) Zoom sur le spectre du Spy – (d) Zoom sur les spectres après irradiations

La Figure 1.16a présente les spectres obtenus et la Figure 1.16b présente un agrandissement des bandes caractéristiques identifiées précédemment. Une première solution avant irradiation a été enregistrée afin d'avoir un spectre de référence de l'isomère Spy. Puis ensuite, quatre solutions ont été réalisées et irradiées à différentes longueurs d'onde (avec le système d'irradiation LC8-Hamamatsu, et des filtres spécifiques « band-pass ») afin de vérifier ou non la formation de MC : à 365 nm (courbe rouge), à 410 (courbe verte), à 430 nm (courbe noire) et à 450 nm (courbe rose). Notons que l'irradiation de la solution à 365 nm permet d'enregistrer un spectre de référence de l'état photostationnaire. Le spectre du Spy, agrandit, présente deux pics (Figure 1.16c) : si le premier vers 1260 cm^{-1} est attribué au C-C du cycle pyranique, le deuxième, à 1286 cm^{-1}, doit être attribué à une liaison C-O plus conjuguée, ce qui indique la présence de MC dans l'acétonitrile même en l'absence d'irradiation UV. Il est probable que le mode à 1270 cm^{-1}, caractéristique du Spy, soit également présent mais n'est pas résolu compte tenu du médiocre rapport signal sur bruit du spectre. Après irradiation à 365 nm le spectre de la MC présente toujours ces deux pics mais le pic relatif à la liaison C-O conjuguée est très largement prédominant par rapport au pic relatif au C-C du cycle pyranique ; ceci traduit que pratiquement tout le Spy a été transformé en MC. Les spectres obtenus après les différentes longueurs d'onde d'irradiation (410, 430 et 450 nm) présentent tous deux pics mais dans des proportions différentes (Figure 1.16d). Afin d'évaluer la transformation ou non du Spy en MC et de tenter une analyse « quantitative », pour chaque spectre le rapport, **r**, ($r = A_2/A_1$) entre l'aire A_2 sous le pic à 1286 cm^{-1} et celle A_1 sous le pic à 1260 cm^{-1} a été calculé. Le Tableau 1.5 résume les résultats.

	r
Spy	**0.3**
450 nm	**0.84**
430 nm	**1.10**
410 nm	**1.36**
MC	**3.66**

Tableau 1.5 – Rapport entre l'aire A_2 du pic relatif à la liaison C-O plus conjuguée et l'aire A_1 du pic relatif à la liaison C-C du cycle pyranique, des spectres SERS en colloïdes d'or à différentes longueurs d'onde d'irradiation.

Ainsi pour la MC, le rapport des aires permet d'affirmer que le pic relatif à la liaison C-O plus conjuguée est bien prédominant par rapport à celui relatif aux liaisons C-C du cycle pyranique ce qui confirme le passage de Spy en MC après irradiation dans l'UV à 365 nm. De plus, l'analyse de ce rapport montre qu'il tend à augmenter lorsque la longueur d'onde d'irradiation diminue ce qui traduit une augmentation de Spy transformé en MC lorsque les longueurs d'onde sont décalées vers le bleu. Ce résultat est cohérent sachant que plus l'irradiation a lieu dans le bleu, plus la transition photochromique est efficace. Ce rapport montre également que même avec une longueur d'onde à 450 nm, une partie du Spy est transformé en MC. Il faut toutefois modérer cette conclusion ; en effet ces expériences ont été réalisées dans un solvant polaire qui favorise la présence de MC, même en l'absence d'irradiation lumineuse. Dans le toluène ou dans un autre solvant peu polaire ce « mécanisme » est absent et la quantité de MC produite par irradiation dans le visible pour des longueurs d'onde à 450 nm et au-delà, sera beaucoup plus faible.

b. Etude des spectres SERS en colloïdes d'argent

La même étude a été faite avec cette fois-ci un colloïde d'argent comme substrat « SERS actif ». Ces colloïdes sont préparés selon la méthode dite de « Lee-Meisel » consistant à réduire un sel d'argent ($AgNO_3$) par du tricitrate de sodium [49]. Cette synthèse colloïdale conduit à des « sols » stables et très « SERS actifs » car le colloïde est partiellement agrégé. Les conditions opératoires sont les mêmes que précédemment en particulier le protocole d'enregistrement des spectres SERS à différentes longueurs d'onde d'irradiation (voir plus haut). Comme dans le cas du colloïde d'Au le spectre avant irradiation montre la présence du doublet (1260, 1270 cm^{-1}) caractéristique du cycle pyranique de l'isomère Spy et d'une raie à 1286 cm^{-1} caractéristique de la MC (liaison C-O conjuguée) ; ceci confirme la présence de MC dans l'acétonitrile même en l'absence d'irradiation UV (Figure 1.17a). Dans le cas présent il est cependant difficile de rendre compte des modifications spectrales relatives à la transformation Spy-MC, en analysant ces raies comme précédemment dans le cas du colloïde d'or. En effet, la cinétique d'évolution de la formation de MC pour les différentes longueurs d'onde d'irradiation à des doses sensiblement équivalentes est difficile à analyser dans le cas du colloïde d'argent et ne permet pas de conclure. Par contre, la zone spectrale 900-1000 cm^{-1} présente un doublet intéressant, à 930 cm^{-1} et 970 cm^{-1}, facilement repérable (Figure 1.17b). La raie à 930 cm^{-1} correspond à une raie de l'acétonitrile, ν_4 (C-C), dont l'intensité est constante dans toutes les expériences et peut par conséquent être utilisée comme référence interne, alors que la raie à 970 cm^{-1} a été attribuée

à un mode relatif à une déformation de la liaison (O-C_{spiro}-N) dans l'isomère Spy [46]. Le spectre de la MC présente quant à lui trois raies : la première à 930 cm^{-1}, la deuxième à 950 cm^{-1} et la dernière à 970 cm^{-1}. La raie à 950 cm^{-1} est un mode caractéristique de produits de dégradation, associés à la formation de MC suite à l'irradiation UV [50]. Le spectre pris après une irradiation à 410 nm présente également trois raies alors que ceux enregistrés après des irradiations à 430 nm et 450 nm n'en présentent que deux.

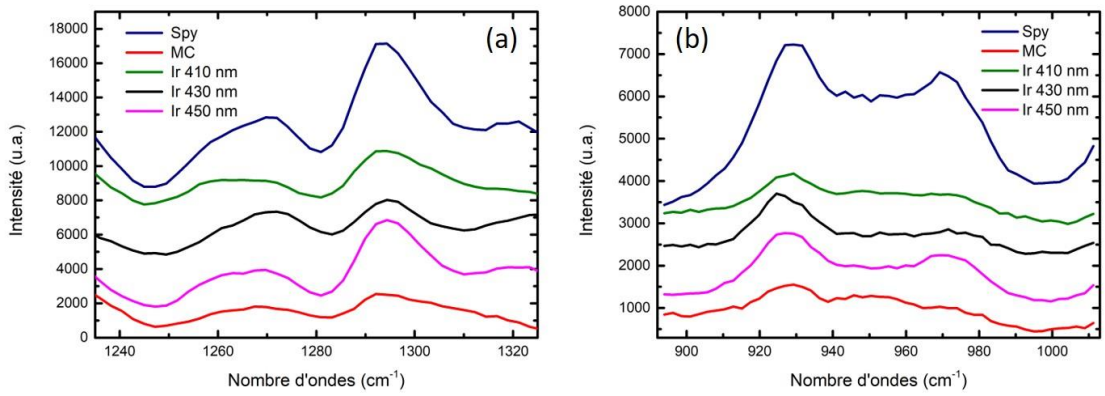


Figure 1.17 - *Spectres SERS utilisant un colloïde d'argent du Spy (bleu), de la MC (rouge) et après différentes irradiations 410 nm (vert), 430 nm (noir) et 450 nm (rose) (a) Zoom sur la zone spectrale 1240-1300 cm^{-1} – (b) Zoom sur un doublet intéressant dans la zone spectrale 900-1000 cm^{-1}*

Afin d'étudier la formation de MC en fonction des différentes longueurs d'onde d'irradiation, deux rapports d'aire ont été calculés : r_1 entre le pic à 970 cm^{-1} et 930 cm^{-1} ($r_1 = A(970)/A(930)$) et r_2 entre 950 cm^{-1} et 930 cm^{-1} ($r_2 = A(950)/A(930)$). Le Tableau 1.6 donne les résultats obtenus pour le calcul de ces rapports :

	r_1	r_2
Spy	**1.598**	X
450	**1.242**	X
430	**0.759**	X
410	**0.383**	**0.077**
MC	**0.152**	**0.305**

Tableau 1.6 – Rapport r_1 entre le pic à 970 cm^{-1} et 930 cm^{-1} et r_2 entre 950 cm^{-1} et 930 cm^{-1} dans le cas de l'utilisation d'un colloïde d'argent

Le rapport r_1 tend à diminuer lorsque la longueur d'onde d'irradiation se déplace vers le bleu, ce qui traduit la transformation du Spy en MC. En effet, la formation de MC entraîne la rupture de la liaison C-O ce qui conduit à une diminution de l'intensité du pic à 970 cm^{-1} et donc une diminution de r_1. Quant au rapport r_2, il marque l'évolution du pic à 950 cm^{-1} qui est associé à la formation de MC qui apparaît seulement pour des irradiations à 365 et 410 nm. L'augmentation de ce rapport, lors du passage d'une irradiation à 410 nm à une irradiation à 365 nm, signifie bien que le mode de vibration à 950 cm^{-1} apparaît progressivement en fonction du taux de formation de MC.

Il apparaît donc que cette analyse SERS en colloïdes d'argent rejoint les conclusions précédentes obtenues avec les colloïdes d'or. Même à des longueurs d'onde peu efficace (i.e. 450 nm), une partie du Spy est encore transformé en MC. Il faut toutefois modérer cette conclusion. En effet, comme énoncé pour le colloïde d'or, ces expériences ont été réalisées dans un solvant polaire qui favorise la présence de MC, même en l'absence d'irradiation lumineuse. Dans le toluène ou dans un autre solvant peu polaire et il est probable que la quantité de MC produite par irradiation dans le visible pour des longueurs d'onde supérieures à 410 nm soit très faible. Néanmoins, compte tenu de l'extrême sensibilité du SERS les traces de MC, produites dans ces conditions, sont aisément détectées.

Pour étayer ces conclusions, des expériences complémentaires en SERS dans les colloïdes d'Ag ont été réalisées :

- A partir de solutions de 6-nitro BIPS dans l'acétonitrile, en faisant varier le temps de l'irradiation UV à 365 nm (t_r), de 1 à 15 mn.
- A partir de solutions de 6-nitro BIPS dans le 1,4 dioxane, qui est un solvant peu polaire.

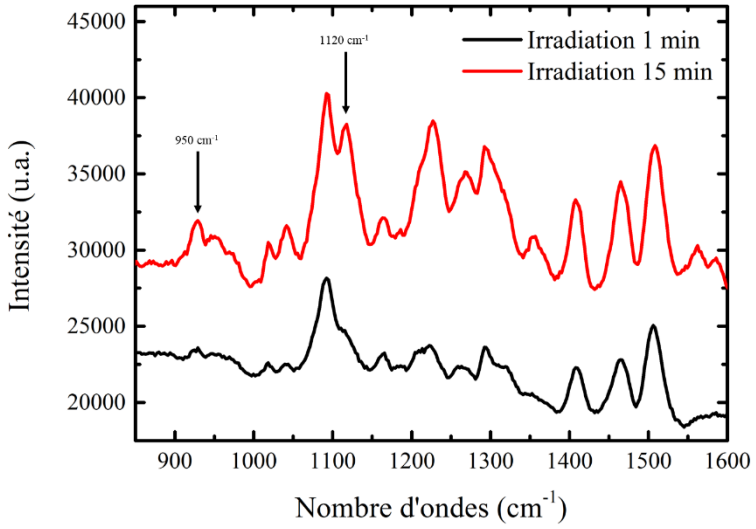


Figure 1.18 - Spectres SERS du 6-nitro BIPS dans l'acétonitrile, après 1mn (spectre rouge) et 15 mn (spectre noir) d'irradiation à 365nm

La Figure 1.18 montre que lorsque le temps d'irradiation dans l'UV passe de 1 à 15 mn l'intensité de la raie à 950 cm^{-1} augmente significativement ainsi que celle à environ 1120 cm^{-1} ; ces deux raies étant caractéristiques de la formation de produits de dégradation qui proviennent de la photo-oxydation de la MC [46, 50]. Ainsi, ces résultats précisent les conditions expérimentales pour la suite de cette thèse, en particulier le temps d'irradiation dans l'UV, pour induire la transition photochromique, doit être de courte durée pour éviter la formation de produits de dégradation.

L'analyse des spectres SERS, réalisés en colloïdes d'or ou d'Argent à partir de solutions de 6-nitro BIPS dans l'acétonitrile, a démontré précédemment la présence de MC, même en l'absence d'irradiation lumineuse. Dans un solvant peu polaire ce « mécanisme » n'est pas observé ; aussi il a semblé intéressant de compléter les analyses en SERS en enregistrant les spectres à partir de solutions de 6-nitro BIPS dans le 1,4 dioxane qui est un solvant peu polaire (constante diélectrique (ε = 2,25), moment dipolaire (μ =0,45D)) assez voisin du toluène (constante diélectrique (ε = 2,40), moment dipolaire (μ =0,37D)). Les résultats de cette étude sont rassemblés sur la Figure 1.19, ci-dessous.

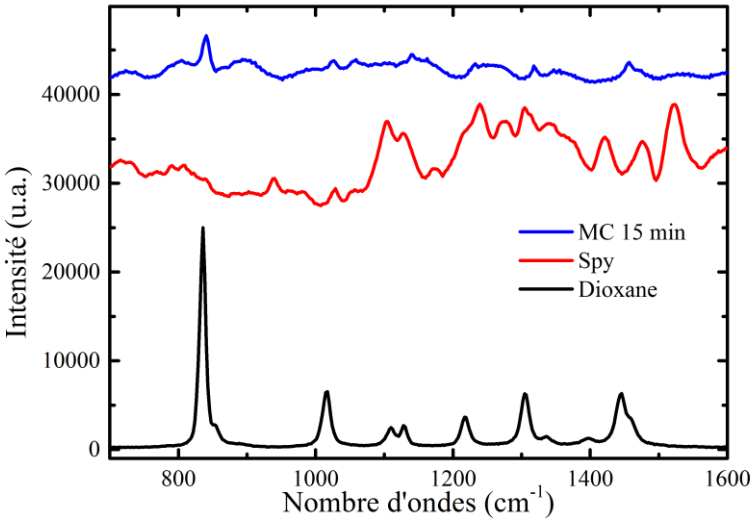


Figure 1.19 - Spectres SERS du 6-nitro BIPS dans le dioxane, avant irradiation (rouge) et après irradiation (bleu) à 365nm. Le spectre Raman Spontané du dioxane (noir), est présenté pour faciliter l'analyse des raies

L'intensité des raies dans les spectres SERS, en prenant comme référence la raie bien visible du dioxane à 840 cm^{-1}, diminue fortement après l'irradiation à 365nm. Il est probable que cette dégradation de l'intensité est reliée à la présence d'agrégats J dans le dioxane. En effet, comme dans le toluène, l'irradiation UV du 6-nitro BIPS dans les solvants peu polaires conduit à la formation d'agrégats J (voir paragraphe III). Ces agrégats volumineux (Figure 1.2a), masquent la surface des NPs et inhibent partiellement l'effet d'exaltation du spectre de la MC (effet d'écran). Néanmoins, un triplet (940, 965 et 980 cm^{-1}) est observé, caractéristique du Spy [46], qui disparait et se transforme après irradiation à 365 nm en un mode unique, qui apparait sous forme d'un épaulement, vers 990 cm^{-1} dont l'intensité augmente significativement avec le temps d'irradiation et qui peut être attribué à la MC [46]. De plus, la raie large à 1260-1270 cm^{-1} caractéristique du Spy, se transforme après irradiation UV en un « massif » centré autour de 1285-1290 cm^{-1}, dont l'intensité augmente avec le temps d'irradiation et qui est associé à la présence de MC [46]. D'autre part, les caractéristiques spectrales liées à la photo-dégradation, i.e., présence d'une raie à 950 cm^{-1} et augmentation significative de l'intensité de la raie à 1120 cm^{-1} avec le temps d'irradiation t_r [50], ne sont pas observées. A partir de ces résultats complémentaires il apparait clairement, que dans le dioxane et dans les conditions de concentration de cette étude (10^{-3}- 10^{-4} M), la MC n'est pas détectée en l'absence d'irradiation lumineuse ni la formation de produits de dégradation. Ainsi, l'analyse des spectres SERS du 6-nitro BIPS dans le dioxane précise également un peu plus les conditions expérimentales pour la suite de cette thèse. Dans le toluène, solvant d'étude du couplage photochrome/ boîtes

quantiques (chapitre 2) et dans les conditions de concentration de l'étude (10^{-3} M) il est probable d'une part, que la MC soit absente (ou présente à l'état de trace) avant irradiation lumineuse et que la photo-dégradation dans les conditions d'irradiation de cette étude soit limitée. D'autre part, dans le toluène (ou autre solvant peu polaire) il est probable que la quantité de MC produite par irradiation dans le visible pour des longueurs d'onde supérieures à 410 nm soit très faible mais non nulle.

Conclusion

Ce chapitre consacré aux photochromes a permis de choisir un photochrome et d'en étudier les caractéristiques principales nécessaires à la suite de cette thèse. Le choix s'est porté sur le 6-nitro BIPS du fait de sa bonne colorabilité sous irradiation UV et de la forte absorption dans le visible de la forme colorée (MC). Néanmoins, ce photochrome présente quelques inconvénients avec lesquels il faudra composer tels que, son importante fatigue, qui peut conduire à la formation de produits de dégradation et sa vitesse de cyclisation qui peut être assez lente.

Les différentes observations en solution ont montré que le solvant idéal serait un solvant polaire favorisant la formation de MC et évitant la formation d'agrégats J mais qui malheureusement favoriserait la présence de produits de dégradation, consécutif à un processus de photo-oxydation de la MC. Cependant, comme dans la suite de cette thèse, les photochromes seront couplés à des boîtes quantiques synthétisées dans du toluène, ce solvant a été préféré, ce qui finalement compte tenu de sa faible polarité présente aussi quelques avantages, comme nous l'avons souligné précédemment. La concentration a, quant à elle, été choisie afin d'éviter la formation de MC avant la transition photochromique. Le passage en matrice solide nécessite l'emploi de PMMA. C'est pourquoi trois poids moléculaires ont été testés. Sans différence notable, nous avons choisi le poids moléculaire 350 K, présentant la meilleure densité optique. Il est important de noter que l'enduction centrifuge détruit les agrégats J. Enfin, l'étude SERS du spiropyrane a mis en évidence que même à des longueurs d'onde d'irradiation peu efficaces, une partie du Spy est transformé en MC dans l'acétonitrile. Dans un solvant moins polaire, tel que le dioxane (proche en termes de caractéristiques du toluène), il est également fort probable qu'une partie du Spy soit transformé en MC, même si la quantité sera plus faible que pour un solvant polaire comme l'acétonitrile. Les expériences montrent également qu'en l'absence d'irradiation lumineuse, la MC ne devrait pas être présente.

Références

[1] Fritzsche, J. *Compt. Rend.Acad.Sci. Paris*, n° 69 (1867): 1035.

[2] Meer, E.t. « Über Dinitriverbindungen der Fettreihe ». *Ann. Chem.*, n° 181 (1876): 1-22.

[3] Marckwald, W. *Z. Phys. Chem.*, n° 30 (1899): 140.

[4] Bancroft, Wilder D. « The photographic plate VIII ». *J. Phys. Chem.*, n° 16 (2) (1912): 89-125.

[5] Chalkley, L. « Phototropy ». *Chem. Rev.*, n° 6 (2) (1929): 217-80.

[6] Brown G.H. « Wright air development center », (1959).

[7] Overbeck J.V. Botanical Reviews, (1939), 655.

[8] Stobbe H., Mallison H. « Photropic occurences with stilbene derivatives ». *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, n° 46 (1913): 1226-38.

[9] Bhatanagar S.S and al, Journal of indian chemical society, (1938), 573.

[10] Hirshberg, Yehuda, et Ernst Fischer. « Photochromism and reversible multiple internal transitions in some spiro Pyrans at low temperatures. Part II ». *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1954), 3129-37.

[11] Piard J, Métivier R, Aubert P, Cheref Y, Bon C et Giraudon-Colas G. « Etude d'un photochrome de la famille des diaryléthènes B – Etude cinétique ». *Le BUP n° 994*, Vol 111, Mai 2017.

[12] Malatesta V. "Photodegradation of organic photochromes" in « Organic, photochromic and termochromic compounds ». J.C. Crano, R.J. Guglielmetti. Eds, Plenum , NY, (1999). Vol 2. Chap. 2.

[13] E. Ando and al. « J aggregation of photochromic spiropyran in langmur-blodgett films » – Thin solid films – 133 (1985) 21-28

[14] Rösch, Ulrich, Sheng Yao, Rüdiger Wortmann, et Frank Würthner. « Fluorescent H-Aggregates of Merocyanine Dyes ». *Angewandte Chemie* 118, n° 42 (27 octobre 2006): 7184-88. https://doi.org/10.1002/ange.200602286.

[15] D'Urso, Alessandro, Maria Elena Fragalà, et Roberto Purrello. « From Self-Assembly to Noncovalent Synthesis of Programmable Porphyrins' Arrays in Aqueous Solution ». *Chemical Communications* 48, n° 66 (2012): 8165. https://doi.org/10.1039/c2cc31856c.

[16] Waldeck D.H. « Photoisomerisation dynamics of stilbenes in polar solvents ». *Journal of molecular liquid*, 57 (1993, 127-148).

[17] Griffiths, J. « II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives ». *Chemical Society Reviews* 1, nº 4 (1972): 481-93.

[18] Dugave, Christophe, et Luc Demange. « Cis−Trans Isomerization of Organic Molecules and Biomolecules: Implications and Applications † ». *Chemical Reviews* 103, nº 7 (juillet 2003): 2475-2532. doi:10.1021/cr0104375.

[19] J. W. Ledbette. *J. Phys. Chem*. 1966, 70, 2245

[20] R. Nakagaki, T. Kobayashi, J. Nakamura, S. Nagakura *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1909-1912.

[21] Hadjoudis, Eugene, et Irene M. Mavridis. « Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases in the Solid State: Structural Aspects ». *Chemical Society Reviews*, 2004. doi:10.1039/b303644h.

[22] Berkovic, Garry, Valeri Krongauz, et Victor Weiss. « Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches ». *Chemical Reviews* 100, nº 5 (mai 2000): 1741-54. doi:10.1021/cr9800715.

[23] Arsenov, morevtsev and Cherkashin. « Synthesis and photochromic properties of spiropyran polymers with electron donor substituents ». *Polymer science*, vol 27, n°12 (1985) : 2837-2843.

[24] Rogers, Robert A., Allison R. Rodier, Jake A. Stanley, Nick A. Douglas, Xiaopeng Li, et William J. Brittain. « A Study of the Spiropyran–merocyanine System Using Ion Mobility-Mass Spectrometry: Experimental Support for the Cisoid Conformation ». *Chem. Commun.* 50, nº 26 (2014): 3424-26. https://doi.org/10.1039/C3CC47697A.

[25] Yamaguchi, Uchida and Irie. « Assymetric photocyclisation of diarylethene derivatives ». *J. Am. Chem. Soc*, 119 (1997) : 6066-6071.

[26] S. Nakamura, M. Irie. « Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study» *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136-6138.

[27] Irie, Fukaminato, Matsuda and Kobatake. « Photochromism of diarylethene molecules and crystals : memories, switches and actuators ». Chemical Reviews, 114 (24), 2014 : 12174 – 12277. Doi : 10.1021/cr500249p

[28] Smith, G. P. « Photochromic glasses: properties and applications ». *Journal of Materials Science* 2, nº 2 (1967): 139–152

[29] Higgins S., « Photochromics – colourful molecular athletes. Chimica Oggi-Chemistry today, (2003), 21, 1-2, 63-67.

[30] Chaiken, Joseph, et Robert R. Birge. Photochromic materials suitable for cosmetic and sunblocking effects, issued octobre 2002.

[31] Amon, Albert, Haim Bretler, et Anton Bleikolm. Security document with reversibly photochromic printing inks, issued septembre 1998.

[32] Woike, Th., W. Kirchner, G. Schetter, Th. Barthel, Kim Hyung-sang, et S. Haussühl. « New Information Storage Elements on the Basis of Metastable Electronic States ». *Optics Communications* 106, nº 1-3 (mars 1994): 6-10. https://doi.org/10.1016/0030-4018(94)90048-5.

[33] Hagen, Rainer, et Thomas Bieringer. « Photoaddressable polymers for optical data storage ». *Advanced Materials* 13, nº 23 (2001): 1805–1810.

[34] Zhang, Junji, Youxin Fu, Hai-Hao Han, Yi Zang, Jia Li, Xiao-Peng He, Ben L. Feringa, et He Tian. « Remote Light-Controlled Intracellular Target Recognition by Photochromic Fluorescent Glycoprobes ». *Nature Communications* 8, nº 1 (décembre 2017). https://doi.org/10.1038/s41467-017-01137-8.

[35] Bagchi, Damayanti, Abhijit Ghosh, Priya Singh, Shreyasi Dutta, Nabarun Polley, Ismail.I. Althagafi, Rabab S. Jassas, Saleh A. Ahmed, et Samir Kumar Pal. « Allosteric Inhibitory Molecular Recognition of a Photochromic Dye by a Digestive Enzyme: Dihydroindolizine Makes α-Chymotrypsin Photo-Responsive ». *Scientific Reports* 6, nº 1 (décembre 2016). https://doi.org/10.1038/srep34399.

[36] Yu, Yanlei, Makoto Nakano, et Tomiki Ikeda. « Photomechanics: directed bending of a polymer film by light ». *Nature* 425, nº 6954 (2003): 145.

[37] Higashiguchi, Kenji, Kenji Matsuda, et Masahiro Irie. « Photochromic Reaction of a Fused Dithienylethene: Multicolor Photochromism ». *Angewandte Chemie International Edition* 42, nº 30 (4 août 2003): 3537-40. https://doi.org/10.1002/anie.200351751.

[38] Medintz, Igor L., Scott A. Trammell, Hedi Mattoussi, et J. Matthew Mauro. « Reversible Modulation of Quantum Dot Photoluminescence Using a Protein- Bound Photochromic

Fluorescence Resonance Energy Transfer Acceptor ». *Journal of the American Chemical Society* 126, nº 1 (janvier 2004): 30-31. https://doi.org/10.1021/ja037970h.

[39] A. Kellman, F. Tfibel, R. Dubest, P. Levoir, J. Aubard, E. Pottier, R. Guglielmetti « Photophysics and Kinetics of two indolinospirooxazines and one indolinospironaphthopyran", J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, vol 49, n°1-2 (1989): 63-73

[40] Piard. « Influence of the Solvent on the thermal back reaction of one spiropyran ». Journal of chemical education 91, n°12 (2014): 2105-2111.

[41] J.H. Nahida. « Spectrophotometric analysis for the UV-irradiated PMMA ». International Journal of basic and applied sciences, vol 12, n°02.

[42] Singh, Rajinder. « CV Raman and the Discovery of the Raman Effect ». *Physics in Perspective* 4, nº 4 (2002): 399–420.

[43] BARBILLAT, Jacques, Daniel BOUGEARD, Guy BUNTINX, Michel DELHAYE, Paul DHAMELINCOURT, et Francois FILLAUX. « Spectrométrie raman ». *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 9, nº P2865 (1999): 1–31.

[44] Fleischmann, Martin, Patrick J. Hendra, et A. James McQuillan. « Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode ». *Chemical Physics Letters* 26, nº 2 (1974): 163–166.

[45] Stiles, Paul L., Jon A. Dieringer, Nilam C. Shah, et Richard P. Van Duyne. « Surface-Enhanced Raman Spectroscopy ». *Annual Review of Analytical Chemistry* 1, nº 1 (juillet 2008): 601-26. https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814.

[46] Aubard J. "New trends in Raman studies of organic photochromes" in « Organic, photochromic and termochromic compounds ». J.C. Crano, R.J. Guglielmetti. Eds, Plenum , NY, (1999). Vol 2, Chap. 8.

[47] J. Aubard, J. L. Albert and J. R. Dubois. « Raman Spectroscopy, Linear and nonlinear ». pp 211-212, *John Wiley &Sons*, Chichester, 1982.

[48] Delepine, F., J. P. Bertigny, G. Levi, R. Dubest, R. Demadrille, G. Giusti, R. Guglielmetti, et J. Aubard. « Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies on the Photodegradation of 3,3-Diphenylnaphtho[2,1-b]Pyran in Solution ». *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 345, nº 1 (juin 2000): 257-62. https://doi.org/10.1080/10587250008023928.

[49] Lee, P.C. and Meisel, D., “Adsorption and surface enhanced Raman of dyes on silver and gold sols”, J. Phys.Chem., vol 86, (1982), 3391-3395.

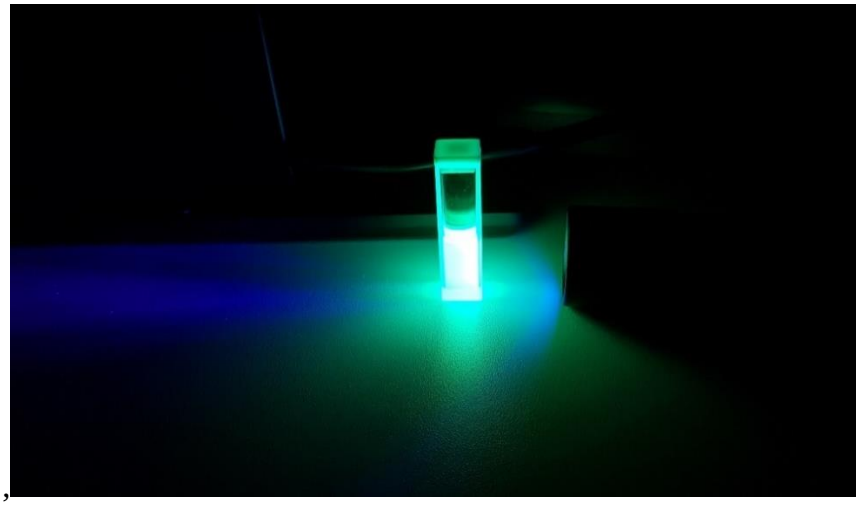
[50] Aubard, J., K. Karlsson, R. Dubest, G. Lévi, Itodỳs, B. Luccioni-Houzé, C. Salémi-Delvaux, et R. Guglielmetti. « Identification by Surface Enhanced Raman Speci’roscopy of Photodegradation Products in Organic Photochromes ». *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 298, nº 1 (mai 1997): 37-44. https://doi.org/10.1080/10587259708036140.

Chapitre 2 :

QDs - Photochromes

I. Les nanocristaux semi-conducteurs 69
1. Les matériaux massifs 69
2. Confinement et boîtes quantiques 72
3. Propriétés de fluorescence 74
II. Transfert non-radiatif : le FRET 77
1. Histoire du FRET 77
2. Aspects théoriques 78
III. L'étude pcFRET 82
1. Les méthodes de caractérisation 82
2. Caractérisation des QDs 84
3. Etude du système QDs-Photochromes en solution 87
4. Etude du système QDs – Photochromes en matrice polymère 91
Conclusion 93
Références 94

Ce chapitre sera consacré à l'étude du couplage entre des boîtes quantiques et des photochromes, en solution puis en matrice solide. Il sera divisé en deux grandes parties : une première, théorique, détaillant les propriétés des boîtes quantiques et le FRET et une seconde, expérimentale, portant sur les résultats des expériences effectuées.



I. Les nanocristaux semi-conducteurs

1. Les matériaux massifs

a. Propriétés générales sur les matériaux

Un atome contient des nucléons (protons et neutrons) et des électrons ; ces derniers gravitant autour d'un noyau de nucléons. En théorie classique de la physique, le modèle de Bohr donne ces orbites elliptiques ou circulaires. Or, dans la théorie quantique, les électrons ne sont pas localisés. En effet, il existe des portions de l'espace dans lesquels il y a une grande probabilité de les trouver. Ce sont les orbitales atomiques. Elles sont décrites par quatre nombres quantiques qui définissent l'état quantique de l'électron. Pour un état quantique donné, l'électron possède une énergie donnée et dans un atome il ne peut y avoir qu'un seul électron par état quantique. Selon la règle de Klechkowski [1], ces états quantiques sont remplis par les électrons par énergie croissante.

Les électrons d'un atome isolé prennent des niveaux d'énergie discrets, qui sont en fait constitués de sous niveaux. Lorsqu'un autre atome identique s'approche de ce dernier, les niveaux énergétiques discrets de ses électrons se scindent en deux suite à l'interaction réciproque des deux atomes. Plus généralement, si N atomes sont rapprochés, les niveaux énergétiques se scindent en N niveaux. Ce processus est couramment appelé levée de dégénérescence [2] et fait apparaître des bandes d'énergie permises, pouvant s'interpénétrer et se séparer à nouveau lorsque la distance inter-atomique diminue, donnant des bandes d'énergie interdite ou gap de largeur E_G (Figure 2.1.a).

Le niveau de Fermi [2] est défini comme l'énergie du plus haut état quantique occupé dans un système par des électrons à température nulle. Les électrons proches du niveau de Fermi sont ceux qui contribuent à la conductivité du matériau si celui-ci a des propriétés de conduction. Ainsi, selon la position du niveau de Fermi au sein des bandes, plusieurs types de matériaux sont distingués (Figure 2.1.b) :

- les métaux, pour lesquels le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction (BC). Les bandes de valence (BV) et de conduction se recouvrent, ainsi il n'existe pas de bande d'énergie interdite à ces électrons. Ils sont alors dits libres et contribuent à la conductivité du matériau.

- les isolants, possédant un niveau de Fermi au milieu d'une large bande d'énergie interdite (Egap ≥ 3 eV), empêchant les transitions de la bande de valence à la bande de conduction, et inversement. L'absence d'électrons libres entraîne une conductivité quasi nulle.
- les semi-conducteurs, possédant un faible gap (0 < Egap ≤ 3 eV). En fournissant de l'énergie aux électrons de la bande de valence, il est possible de générer des électrons libres participant à la conductivité du matériau.

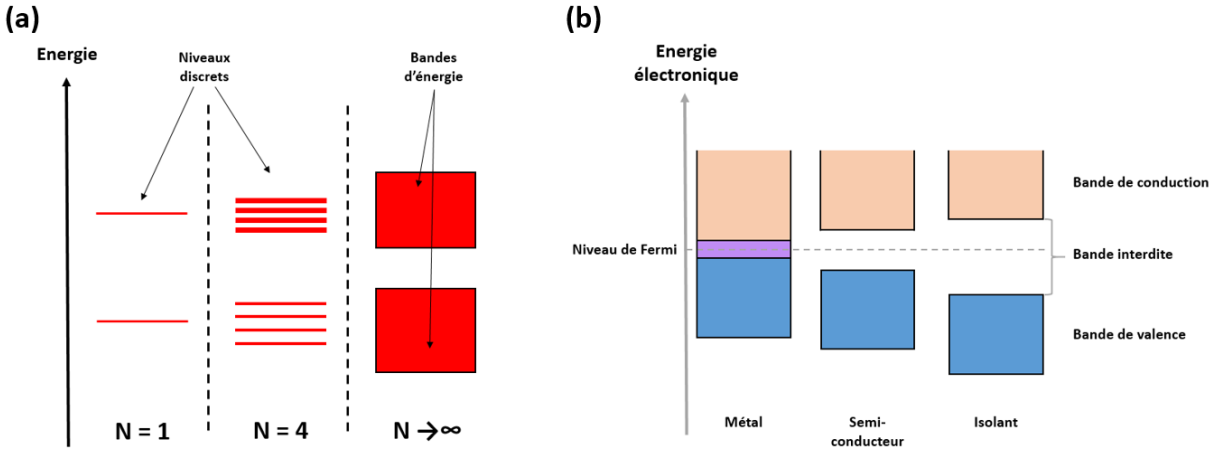


Figure 2.1 - (a) Dégénérescence des niveaux d'énergie (b) Type de matériau en fonction de la position du niveau de Fermi et des bandes de valence et de conduction

La suite de l'étude porte sur le couplage entre les photochromes, définis et présentés dans le chapitre précédent et des boîtes quantiques qui sont des nanocristaux semi-conducteurs dans lesquels se crée un effet de confinement ; ce sont ces derniers qui seront essentiellement abordés.

La théorie des bandes permet d'obtenir la dispersion en énergie en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ de la particule pour un matériau donné. Deux catégories de semi-conducteurs se distinguent alors : ceux à gap direct et ceux à gap indirect [3]. L'analyse des diagrammes caractéristiques énergie E – vecteur d'onde $\vec{k}$ (définit la direction de propagation de l'onde) permet de repérer les extrema des bandes de valence et de conduction (Figure 2.2).

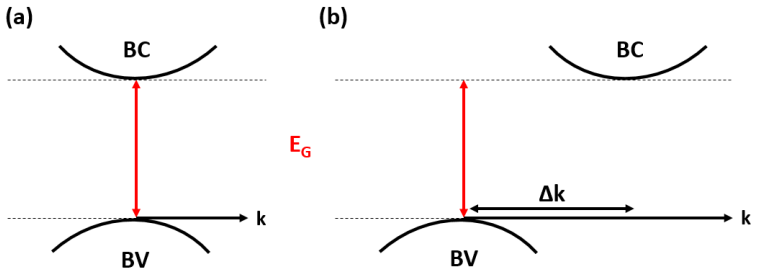


Figure 2.2 – Semi-conducteurs à : (a) Gap direct - (b) Gap indirect

Pour un semi-conducteur à gap direct, les extrema des bandes de valence et de conduction sont voisins alors que pour un semi-conducteur à gap indirect ces extrema sont éloignés d'une longueur Δk. Ainsi, pour un semi-conducteur à gap direct, un électron passe de la BV à la BC sans changer de quantité de mouvement ($\Delta p = \hbar \Delta k = 0$), ce qui n'est pas le cas pour un semi-conducteur à gap indirect. La nature du gap joue donc un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en opto-électronique. En effet, dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, il est possible de transférer des électrons de la BV à la BC par simple photo-excitation. Ainsi, un photon du spectre visible (dont l'énergie se situe entre 1,5 et 3 eV) peut être utilisé pour exciter ce type de semi-conducteur. Dans le cas de gap indirect, ce processus est plus difficile car les photons ne peuvent pas assurer seuls le transfert de quantité de mouvement lors des transitions BV-BC.

b. Notion d'exciton

Une liaison de valence dans un cristal peut être rompue suite à un apport d'énergie suffisant (thermique ou lumineuse); un ou plusieurs électrons engagés dans ces liaisons sont alors arrachés. D'après le modèle de bandes d'énergie utilisé, cela revient à faire passer ces électrons de la bande de valence à la bande de conduction. L'électron, ne participant plus à une liaison cristalline, est alors « libre » et peut cependant participer à la conduction électrique. Subissant l'influence du réseau cristallin, l'électron se comporte alors comme une particule « quasi-libre » affectée d'une masse effective m_e^* différente de la masse de l'électron libre dans le vide et d'une charge –q.

Lorsqu'un électron atteint la bande de conduction, la place qu'il occupait dans la bande de valence est alors vacante (correspondant à une liaison non assurée). Cette dernière peut alors être prise par un autre électron de la bande de valence, qui laissera à son tour une place vacante. Cet état vacant est appelé communément « trou ». Il lui est ainsi attribué une masse

effective m_h^* (le h provenant de hole pour « trou » en anglais) et une charge +q. Ainsi l'étude du mouvement des particules dans cette bande est simplifiée en ne considérant que le mouvement du trou. Lorsque l'électron et le trou sont proches énergétiquement l'un de l'autre, ils forment une paire électron-trou, appelé exciton. Le concept d'exciton a été énoncé pour la première fois par Yakov Frenkel en 1931 [4].

L'exciton peut être caractérisé par son rayon de Bohr a^*_{bohr}. Ce dernier correspond à l'extension spatiale de l'exciton au sein du semi-conducteur et est défini selon :

$$a^*_{bohr} = \varepsilon \frac{m_e}{m^*_{exc}} a_0 \text{ avec } m^*_{exc} = \left(\frac{1}{m^*_e} + \frac{1}{m^*_h}\right)^{-1} \quad (2.1)$$

où ε est la constante diélectrique du matériau, m_e la masse d'un électron et a_0 le rayon de Bohr de l'hydrogène. m^*_{exc} est définie comme la masse effective de l'exciton. Le rayon de Bohr dépend fortement du matériau considéré et a des implications importantes sur les propriétés des semi-conducteurs [5].

2. Confinement et boîtes quantiques

Lorsque les déplacements des électrons ou des trous d'un semi-conducteur sont limités dans une ou plusieurs directions, il se créé un phénomène de confinement quantique [6-8]. Selon la direction de ce dernier, il est possible d'obtenir différentes entités (Figure 2.3) :

- Un puit quantique dans le cas d'un confinement selon une direction ;
- Un fil quantique dans le cas d'un confinement selon deux directions ;
- Une boîte quantique dans le cas d'un confinement selon trois directions.

Le régime de confinement quantique est obtenu lorsque la taille du composant devient très petite, de l'ordre du rayon d'un exciton dans un matériau massif (rayon de l'exciton de Bohr, soit moins de 20 nm).

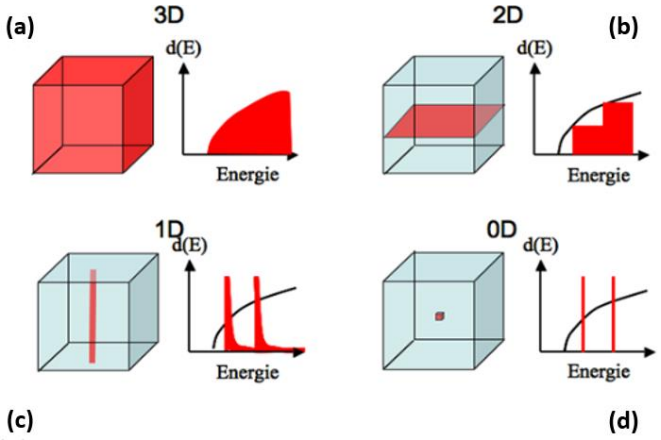


Figure 2.3 - Évolution de la densité d'états avec le niveau de confinement quantique. (a) aucun confinement. (b) confinement selon une direction (système 2D). (c) confinement selon deux directions (système 1D). (d) confinement selon trois directions (système 0D). [9]

Le confinement quantique modifie les propriétés électroniques d'un matériau. En effet, il se manifeste par l'apparition de niveaux d'énergies discrets. Il apparaît dans les semi-conducteurs et dans les métaux que lorsque les dimensions sont voisines de la longueur d'onde de Fermi λ_F (équation 2.2), soit vers 200 nm dans les semi-conducteurs et vers 1 nm dans les métaux.

$$\lambda_F = \frac{h}{\sqrt{2mE_f}} \tag{2.2}$$

avec h la constante de Planck, m la masse du matériau et E_f l'énergie de Fermi.

Le potentiel de l'interaction coulombienne, qui varie en 1/r, est alors en compétition avec le confinement quantique qui lui varie en $1/r^2$ [1], r étant le rayon du nanocristal. La zone du nanocristal où l'exciton est confiné se nomme le cœur. Selon la valeur de R par rapport au rayon de Bohr de l'exciton, a^*_{Bohr}, le type de confinement peut être fort ou faible :

- Si $a^*_{Bohr} < r$, le confinement est dit faible. Dans ce cas, l'extension spatiale de l'exciton est plus faible que la taille du cœur.
- Si $a^*_{Bohr} > r$, le confinement est dit fort. L'interaction coulombienne entre l'électron et le trou baisse légèrement l'énergie des transitions excitoniques (recombinaison radiative de l'électron et du trou).

Les QDs utilisées par la suite sont des CdSe/Zns (type cœur-coquille) de rayon 1,5 nm. Leur rayon de Bohr étant d'environ 5,6 nm [10], le confinement sera donc fort.

3. Propriétés de fluorescence

La luminescence est un terme générique pour décrire les émissions non thermiques de lumière de la matière. La photoluminescence regroupe ces émissions lorsque la matière est excitée optiquement. Les boîtes quantiques sont des corps fluorescents, la fluorescence étant un cas particulier de photoluminescence. Elles sont capables de passer d'un état fondamental S_0 à un état excité S_1 par absorption de photon. La transition électronique de plus faible énergie se produit entre l'orbitale la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, ou HOMO (pour « Highest Occupied Molecular Orbital »), et l'orbitale la plus basse en énergie occupée par au moins un électron, ou LUMO (pour « Lowest Occupied Molecular Orbital »). Ainsi, l'émission de fluorescence provient d'une transition radiative d'une HOMO à une LUMO.

Pour donner une description plus complète du phénomène de fluorescence, il est nécessaire de décrire les orbitales en fonction de la multiplicité de leur spin électronique M (équation 2.3).

$$M = 2S + 1 \tag{2.3}$$

S représente le spin total correspondant à la somme de chaque spin électronique (équation 2.4).

$$S_1 = s_1 + s_2 \tag{2.4}$$

Avec $s_i = \pm\frac{1}{2}$, le spin d'un électron isolé.

Les états dont la multiplicité M vaut 1 sont appelés des états singulets et sont notés S_0, S_1, etc. Lorsque la multiplicité vaut 3, les états sont appelés des états triplets (T_0, T_1, …). Les états triplets possèdent une énergie plus faible que les états singulets (règle de Hund) (Figure 2.4).

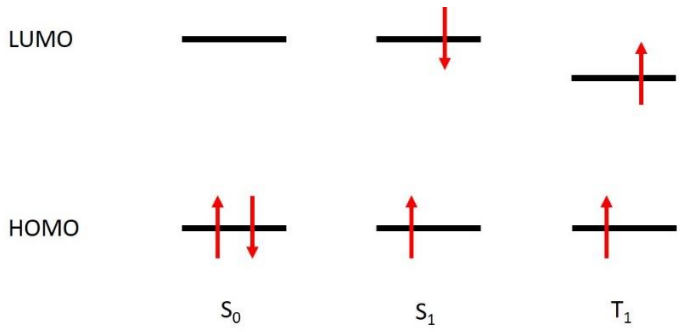


Figure 2.4 - Illustrations des états singulets et triplets. Les flèches représentent les spins électroniques.

Afin de décrire le phénomène de fluorescence, les niveaux d'énergie électronique sont souvent représentés en utilisant un diagramme de Jablonsky. Les états électroniques sont classés en fonction de leur multiplicité (Figure 2.5). Le diagramme montre également les états vibrationnels associés à chaque niveau électronique. L'énergie électronique est liée à l'énergie totale des électrons alors que l'énergie vibrationnelle provient du mouvement (ou des vibrations) du noyau autour de sa position d'équilibre. La différence d'énergie entre deux états électroniques successifs est de l'ordre de quelques électrons volts (eV), la situant dans le spectre visible contrairement aux énergies vibrationnelles où elle est plus faible, la situant ainsi dans le spectre infra-rouge. De ce fait, pour un niveau vibrationnel d'énergie donnée, il existe un ensemble de sous-niveaux vibrationnels d'énergies, comme détaillées en Figure 2.5. Les différents processus d'absorption et de relaxation sont représentés par des flèches associées à leur temps de vie caractéristique.

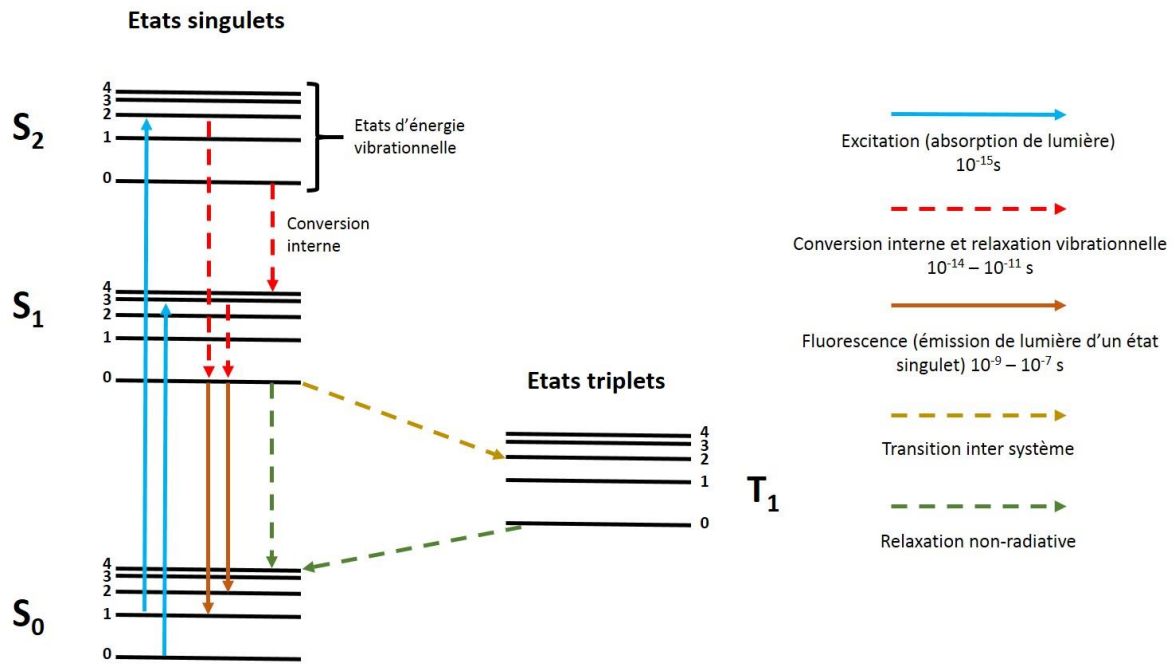


Figure 2.5 - Diagramme énergétique de Jablonsky. Les flèches représentent les transitions entre les états d'énergie : les flèches solides les transitions radiatives et les flèches en pointillés les transitions non-radiatives. Les temps typiques des transitions sont également indiqués. La phosphorescence n'est pas abordée ici car elle n'est pas observable pour les nanocristaux semi-conducteurs étudiés par la suite.

La relaxation d'un électron d'un état donné vers un état de plus faible énergie peut être radiative (flèches solides) ou non-radiative (flèches pointillées). Les phénomènes de désexcitation radiative se produisent lorsqu'un photon est émis, comme par exemple la

fluorescence. Les processus non-radiatifs, comme la conversion interne ou la relaxation vibrationnelle entraînent une relaxation via les états vibrationnels et une émission de chaleur.

Pour caractériser les corps fluorescents, plusieurs paramètres sont définis. Le temps de vie τ représente l'intervalle de temps pendant lequel l'émetteur fluorescent reste dans l'état excité avant de retourner à son état fondamental. Une autre manière de définir le temps de vie est de l'exprimer en fonction des taux de recombinaison radiatif Γ_r et non radiatif Γ_{nr} (équation 2.5) :

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \tag{2.5}$$

Le taux de recombinaison radiatif est défini comme la probabilité d'émission d'un photon par unité de temps. Expérimentalement, un système fluorescent a également une probabilité de se relaxer de manière non radiative représentée par le taux de recombinaison non radiatif. Ces deux grandeurs permettent de définir le rendement quantique ϕ du système étudié (équation 2.6) :

$$\phi = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \tag{2.6}$$

Ainsi, un bon émetteur fluorescent aura un rendement quantique proche de 1, tel que la rhodamine 6G [11].

Expérimentalement, un corps fluorescent est caractérisé par deux spectres : un spectre d'émission et un spectre d'absorption. Le spectre d'émission correspond aux longueurs d'onde des photons émis pour repasser d'un état excité à l'état fondamental S_0. Le spectre d'absorption est quant à lui déterminé par la quantité de lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde. Comme l'énergie du photon émis est plus faible que l'énergie du photon absorbé, le spectre d'émission est déplacé vers le rouge par rapport au spectre d'absorption. Ce déplacement est appelé déplacement de Stokes ou « Stokes shift » en anglais. Il est représenté en Figure 2.6 pour la rhodamine 6G diluée dans de l'éthanol [12].

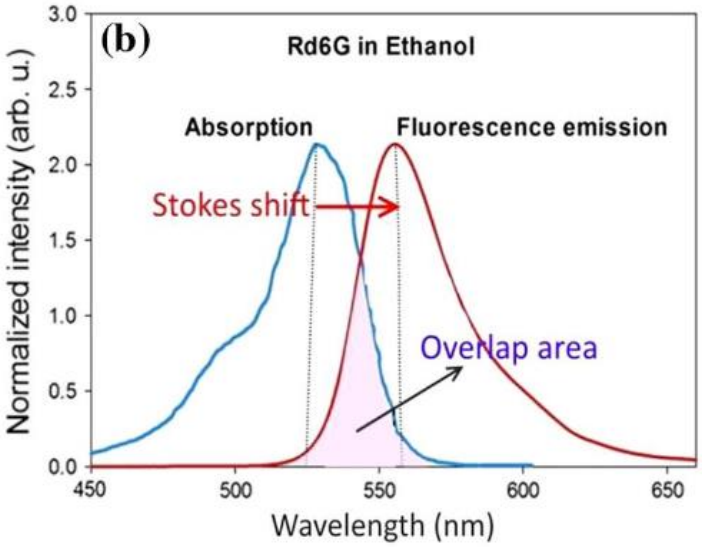


Figure 2.6 – Déplacement de Stokes entre les spectres d'absorption et d'émission de la rhodamine 6G (Rd6G) [10]

II. Transfert non-radiatif : le FRET

1. Histoire du FRET

Le FRET ou « Förster Resonance Energy Transfer » est un processus non-radiatif par lequel une partie de l'énergie d'un fluorophore dans l'état excité (appelé donneur), est transmise à un fluorophore (appelé accepteur) dans son état fondamental, se trouvant à proximité. Le premier transfert non-radiatif a été observé pour la première fois par Carlo et Frank en 1922 [13] lorsqu'ils observèrent un mélange de vapeurs de thallium et de mercure. Les atomes de mercure étaient excités à 253 nm mais ils observèrent cependant la luminescence du thallium. Ils nommèrent cet effet « fluorescence par sensibilisation ». Le même phénomène se produisit en remplaçant le thallium par de l'argent, du zinc ou de l'indium. Il fut interprété comme un transfert d'énergie d'excitation du mercure aux atomes de thallium. Frank, London et Kallman ont continué ces études en regardant l'influence de la distance entre le donneur et l'accepteur d'énergie [13]. Mais la théorie commence réellement à prendre forme avec J. Perrin. Il fut le premier à noter qu'en plus d'un rayonnement et de la réabsorption, le transfert d'énergie peut avoir lieu directement via une interaction électrodynamique entre la molécule excitée et ses voisins. Il présenta une théorie sur ces processus en se basant sur la physique classique [14]. Son frère, F. Perrin, donna plus tard une théorie correspondante basée sur la mécanique quantique ; cette dernière s'appuyant sur les travaux de Kallman et London. En

prenant en compte l'élargissement spectral causé par l'interaction des fluorophores à l'intérieur du solvant, F. Perrin était sur la bonne voie mais en prédisant la dépendance en fonction de la distance en $1/R^3$, l'étude n'était pas encore aboutie [14]. Ce n'est qu'en 1946 que Théodore Förster, physicien et chimiste, théorisa et modélisa entièrement ce phénomène [15]. Il travailla sur la photochimie et fit de nombreuses découvertes, qui ont permis la mise au point des techniques de microscopies par fluorescence moderne. Il tient compte de tous les paramètres expérimentaux accessibles : les spectres, les rendements quantiques ou encore la durée de vie et put ainsi prédire une dépendance de l'efficacité de FRET en fonction de la distance en $1/R^6$.

Le FRET trouve des applications dès les années 1950, essentiellement dans le domaine de la physique. Aujourd'hui, les applications sont multiples, principalement en biologie [16-18], mais aussi en médecine [19], en chimie [20,21] ou encore dans le domaine du photovoltaïque [22].

2. Aspects théoriques

Les travaux de Théodore Förster ont permis de démontrer que le taux d'excitation relatif au transfert d'énergie non radiatif $k_{Förster}$ s'exprime de la manière suivante :

$$k_{Förster} = \frac{1}{\tau_D}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \text{ en s}^{-1} \qquad (2.7)$$

Où R est la distance séparant le donneur de l'accepteur, R_0 est le rayon de Förster et τ_D est la durée de vie de l'état excité du donneur en l'absence d'accepteur et peut s'exprimer comme l'inverse de la somme des taux d'excitation radiatif (Γ_r) et non-radiatif (Γ_{nr}) (équation 2.5). Le rayon de Förster est défini par l'équation (2.8), où ϕ_D représente le rendement quantique du donneur en absence de transfert d'énergie, N_A le nombre d'Avrogadro, n l'indice de réfraction du milieu environnant, J(λ) l'intégrale de recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur et κ^2 le facteur d'orientation.

$$R_0^6 = \frac{9\,(\ln 10)\,\phi_D\,\kappa^2\,J(\lambda)}{128\,\pi^5\,N_A\,n^4} = (8{,}79\ x\ 10^{-28} mol)\ n^{-4}\ \phi_D\ \kappa^2\ J(\lambda) \text{ en cm}^6 \qquad (2.8)$$

L'intégrale de recouvrement spectral (Figure 2.7a) mesure le degré de résonance entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Il est possible de la calculer en utilisant l'équation (2.9).

$$J(\lambda) = \frac{\int F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4\, d\lambda}{\int F_D(\lambda) d\lambda} \text{ en cm}^6\text{/mol} \quad (2.9)$$

$F_D(\lambda)$ représente le spectre d'émission du donneur, $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire de l'accepteur et λ la longueur d'onde. Pour utiliser directement cette équation, les unités pour la longueur d'onde et le coefficient d'absorption molaire doivent être respectivement en cm et en cm^2mol^{-1} ($=10^3\ M^{-1}cm^{-1}$).

$$\kappa^2 = (\cos\theta_T - 3\cos\theta_D \cos\theta_A)^2 \quad (2.10)$$

Le facteur d'orientation, $0 < \kappa^2 < 4$, rend compte de la dépendance de l'interaction dipôle-dipôle et de leurs orientations relatives. Il se calcule à partir de l'équation (2.10), où θ_T est l'angle entre les dipôles électroniques d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur, et θ_A et θ_D les angles reliant les dipôles du donneur et de l'accepteur avec l'axe (DA) entre leurs centres (Figure 2.7b). Si les dipôles forment un angle droit ($\Theta_T=\Theta_D=\Theta_A=\pi/2$), un transfert d'énergie de type FRET est impossible, κ^2 vaut alors 0. Il devient possible lorsque l'angle entre les deux dipôles est différent de 90°. Le FRET est optimal lorsque les dipôles du donneur et de l'accepteur sont parallèles, dans la direction donneur/accepteur ($\Theta_T=\Theta_D=\Theta_A=0$), le facteur d'orientation est égal à 4. Dans le cas où les dipôles du donneur et de l'accepteur sont parallèles ($\Theta_T=0$) et orthogonaux à la direction donneur/accepteur ($\Theta_D=\Theta_A=\pi/2$), le facteur d'orientation vaut 1. Même si la valeur donnée à ce facteur d'orientation reste un point contentieux, $\kappa^2 = 2/3$ semble être une bonne approximation dans beaucoup d'études sur le FRET. Cette valeur est strictement vraie pour des orientations aléatoires, dynamiques et isotropiques des moments dipolaires du donneur et de l'accepteur. Ces derniers sont alors moyennés dans les trois directions de l'espace. Si ces conditions ne peuvent pas être considérées comme remplies, la détermination de la valeur de κ^2 devient compliquée. Une discussion plus détaillée peut être trouvée dans le texte de Van der Meer [23].

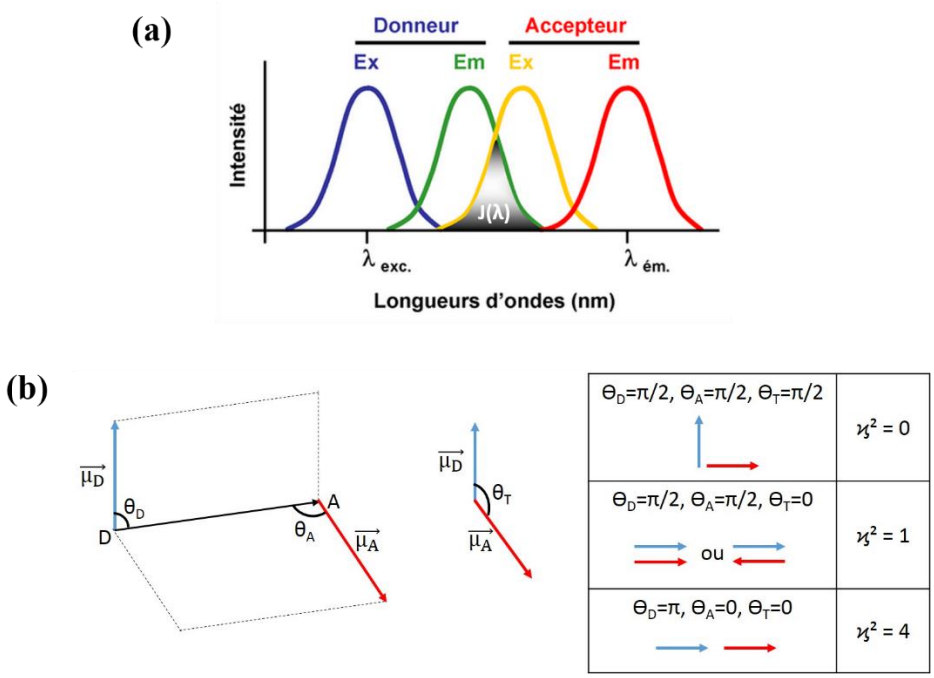


Figure 2.7 – (a) Recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur (courbe verte) et le spectre d'excitation de l'accepteur (courbe jaune). J(λ) représente l'intégrale de recouvrement. [24] – (b) Définition du facteur d'orientation. D, A, $\overrightarrow{\mu_D}$ (flèche bleue) et $\overrightarrow{\mu_A}$ (flèche rouge) représentent respectivement le donneur, l'accepteur, le moment dipolaire du donneur et le moment dipolaire de l'accepteur. $\varkappa^2$ varie entre 0 lorsque les dipôles sont perpendiculaires et 4 pour un arrangement colinéaire.

La détermination du rayon de Förster R_0 permet d'avoir accès à l'efficacité du FRET, qui se calcule grâce à l'équation (2.11). Il ressort de cette équation que R_0 représente la distance entre donneur et accepteur pour laquelle l'efficacité du FRET vaut 50%. L'efficacité de transfert se définit comme le rendement quantique du phénomène de transfert d'énergie. Par analogie avec le rendement quantique de fluorescence (le nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés), le rendement quantique de transfert correspond au nombre de molécules qui se désexcite par transfert sur le nombre total de molécules excitées.

$$E_{FRET} = \frac{k_{FRET}}{\Gamma_r + \Gamma_{nr} + k_{FRET}} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \tag{2.11}$$

Cette formule montre la compétition entre les différents effets. Si $k_{FRET} \gg \Gamma_r + \Gamma_{nr}$, alors l'efficacité du FRET sera de quasiment 1.

Par conséquent, l'efficacité du FRET dépend de la distance R entre le donneur et l'accepteur (Figure 2.8). Si $R = R_0$, le FRET a une efficacité de 50% et lorsque $R > 2R_0$ la probabilité que le donneur se désexcite par transfert d'énergie non-radiatif vers l'accepteur est quasi-nulle [25].

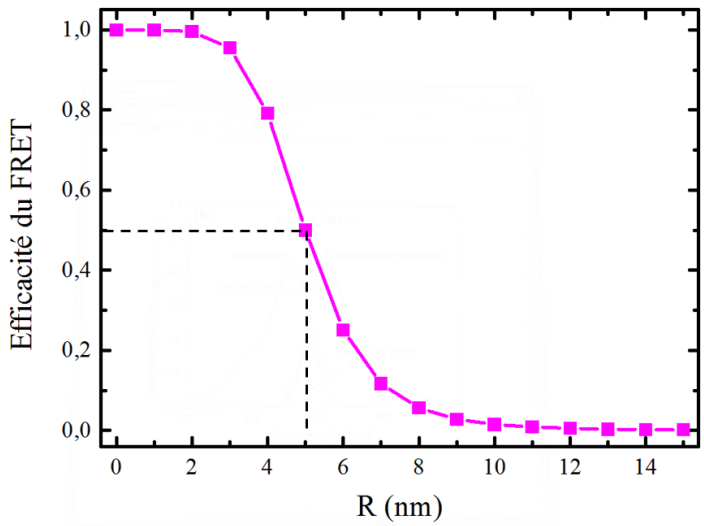


Figure 2.8 – Evolution de l'efficacité du FRET en fonction de la distance R entre le donneur et l'accepteur pour un rayon de Förster de 5 nm. Les lignes pointillées noires montrent le cas où $R = R_0$, l'efficacité vaut alors 50%.

L'efficacité du FRET peut également être calculée à partir de mesures expérimentales de l'émission du donneur, via l'équation (2.12), où l'indice D représente le donneur seul et l'indice DA la paire donneur-accepteur, I est l'intensité de fluorescence et <τ> est le temps de vie moyen [26].

$$E_{FRET} = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} = 1 - \frac{<\tau_{DA}>}{<\tau_D>} \tag{2.12}$$

L'efficacité du FRET peut être affectée lorsque certaines conditions sont modifiées, comme par exemple l'interaction d'un donneur avec plusieurs accepteurs agencés sur une droite ou bien avec un plan d'accepteurs. L'efficacité du FRET dépendra alors du nombre d'accepteurs pour un seul donneur.

Soit n_a accepteurs, le rayon de Förster devient alors n_a fois plus grand que dans le cas d'une interaction entre un donneur et un seul accepteur. Les accepteurs multiples disponibles peuvent former un accepteur virtuel et ainsi augmenter le transfert FRET avec le donneur. Dans ce cas, l'efficacité du FRET s'écrit sous la forme suivante [26] :

$$E_{FRET} = \frac{n_a R_0^6}{n_a R_0^6 + R^6} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + (\frac{1}{n_a}) R^6} \tag{2.13}$$

Les mesures expérimentales du FRET correspondent à la détermination de cette efficacité de transfert. Cette dernière se modélise à partir du traitement théorique de Förster qui permet de déterminer la distance entre le donneur et l'accepteur.

Ainsi, expérimentalement, un transfert d'énergie de type FRET entraîne la diminution de l'intensité de fluorescence du donneur et l'augmentation de l'intensité de fluorescence de l'accepteur. Une autre conséquence du FRET est la diminution de la durée de vie du donneur.

Cette deuxième section a permis d'étudier la théorie concernant le FRET et ses impacts expérimentaux sur les spectres des entités mises en jeu. La section suivante sera donc naturellement dédiée à l'étude expérimentale du FRET entre les QDs (CdSe/ZnS) et les photochromes (6-nitro BIPS). Ce type de FRET est usuellement appelé pcFRET [27,28], le préfixe « pc » faisant référence aux photochromes.

III. L'étude pcFRET

1. Les méthodes de caractérisation

a. Étude en solution

Les spectres d'absorption ont été réalisés grâce à un spectromètre CARY UV-100 tandis que les spectres d'émission ont été réalisés grâce à un spectrofluorimètre à une longueur d'onde d'excitation de 485 nm (Figure 2.9a). Le montage schématisé sur la Figure 2.9b a été réalisé afin de mesurer les temps de vie de fluorescence des QDs. La longueur d'onde excitatrice à 485 nm est issue d'un laser picoseconde Superkontinuum de chez NKT Photonics. Ce laser est pulsé à un taux de répétition de 80 MHz et la largeur de l'impulsion est d'environ 80 ps. Le faisceau est étendu par un système de deux lentilles (de focale $f1 = -30$ cm et $f_2 = 40$ cm) puis envoyé dans un objectif de grandissement x4 et d'ouverture numérique 0,16. Cet objectif focalise le faisceau sur la solution étudiée, contenue dans une cuve en quartz. Placé à 90°, un objectif de grandissement x10 et d'ouverture numérique 0,25 collecte la zone excitée par le laser, c'est-à-dire la fluorescence des QDs. Le signal est alors focalisé via une lentille ($f_3 = 10$ cm) sur l'entrée d'une fibre optique de 25 µm de cœur. Un filtre est ajouté afin de ne collecter que la fluorescence des QDs. La fibre est reliée à un détecteur de photons uniques (APD), lui-même relié à une carte d'acquisition (Pico Harp 300 de chez Picoquant) synchronisée avec le laser. Les données sont enfin envoyées à un logiciel d'acquisition. Ce montage est confocal, c'est-à-dire que la zone de collection correspond exactement à la zone d'excitation (environ 4 µm), ce qui conduit à une amélioration du rapport signal sur bruit. .

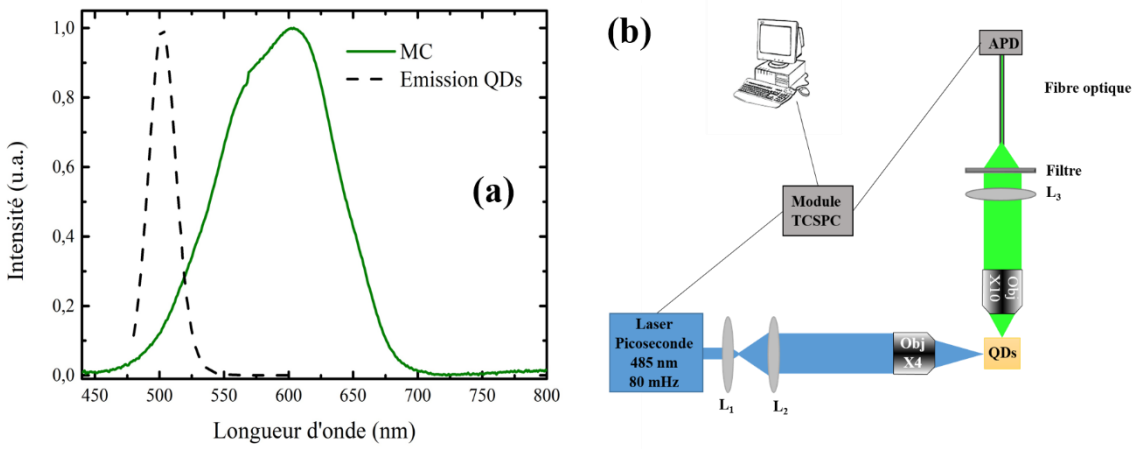


Figure 2.9 – (a) Spectres normalisés d'émission des QDs (courbe noire pointillée) et d'absorption de la MC (courbe verte) – (b) Montage de mesure de temps de vie en solution

L'obtention des mesures de temps de vie se fait en utilisant la technique « Time Correlated Single Photon Counting » (TCSPC). Elle consiste à exciter l'échantillon par une source laser pulsée ; les molécules se retrouvent alors dans un état excité. Le retour à l'état fondamental entraîne la fluorescence de l'émetteur. Dans le même temps, le module TCSPC reçoit un signal de référence du détecteur déclenchant l'acquisition de la mesure. La photoluminescence (PL) est collectée et filtrée pour qu'un seul photon maximum par impulsion arrive au détecteur. Ce dernier génère une impulsion de tension, en réponse au photon, qui stoppe l'horloge. Le temps entre l'excitation et l'émission du photon est alors enregistré. Cette action est répétée pour des millions de photons ce qui créé un histogramme montrant la corrélation entre le nombre de photons, qui est proportionnelle à l'intensité de PL, et le temps après excitation. Le temps de vie de PL mesuré indique combien de temps sont restés les molécules dans un état excité avant de se relaxer vers leur état fondamental et ainsi d'émettre un photon.

Les déclins de fluorescence sont ensuite traités à l'aide du logiciel « SymphoTime » de PicoQuant. Ce dernier permet d'extraire les temps de vie en prenant en compte la réponse impulsionnelle de la chaîne de mesure, l'IRF (pour « Instrumental Response Function »). La Figure 2.10 présente l'IRF de notre dispositif qui, mesurée dans le toluène, vaut environ 0,311 ns.

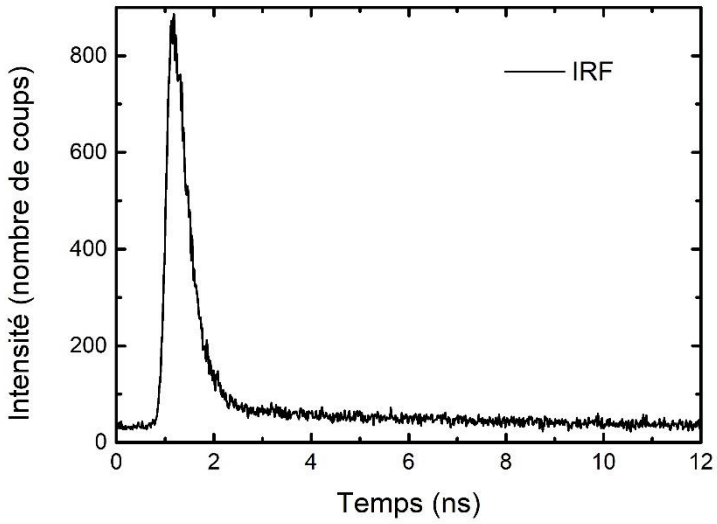


Figure 2.10 – IRF (« Instrumental Response Function ») de la chaîne de mesure

b. Etude en matrice polymère

Pour les échantillons en matrice polymère sur substrat de verre, les spectres d'émission sont enregistrés grâce à un microscope vertical standard, où la source d'excitation est une lampe Xenon filtrée via un filtre passe bande [460-470] nm. Un miroir dichroïque à 485 nm est utilisé pour réfléchir la lampe excitatrice pendant que la fluorescence est collectée à travers un filtre passe-haut à 480 nm et un filtre passe-bande [480-520] nm pour ne pas enregistrer l'émission de la MC. Cette dernière est alors envoyée à un spectromètre par une fibre optique de 50 µm de cœur. Les données sont traitées avec le logiciel OceanView (®, Ocean Optics).

2. Caractérisation des QDs

Les QDs utilisées ont été synthétisées à l'ESPCI Paris par Sandrine Itturia du Laboratoire de Physique et d'Etudes des Matériaux (LPEM). Ce sont des CdSe/ZnS dont le diamètre du cœur est d'environ 2 nm et l'épaisseur de la coquille est de 1 nm. La première étape en vue d'une étude de couplage entre les QDs et les photochromes a été de caractériser ces QDs. La Figure 2.11a présente le spectre d'absorption et le spectre d'émission ces QDs. Elles émettent à 502 nm et le premier pic excitonique se trouve à 486 nm ; le déplacement de Stokes est donc de 16 nm. Les deuxième et troisième pics excitoniques sont également visibles sur le spectre d'absorption ce qui témoigne de la qualité des QDs. La Figure 2.11b présente le déclin de PL

des QDs. L'ajustement par une fonction mono-exponentielle de ce déclin permet d'obtenir le temps de vie des QDs, qui est de 12,119 ns.

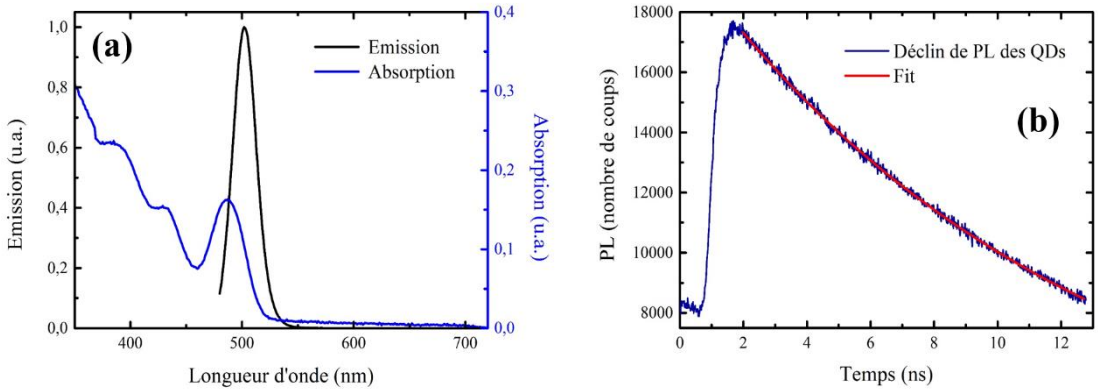


Figure 2.11 – (a) Spectres d'absorption (courbe bleue) et d'émission (courbe noire) des QDs – (b) Décroissance de photoluminescence des QDs (courbe bleue) et le fit mono-exponentiel (courbe rouge)

Afin d'avoir une caractérisation complète des QDs, il est nécessaire de calculer le rendement quantique Φ (équation 2.6), qui s'exprime à partir de l'inverse du temps de vie τ (équation 2.5). Comme le temps de vie est mesuré expérimentalement, il reste à calculer le taux de transition radiatif, Γ_r. Il s'exprime d'après la formule de Strickler et Berg [29]. Cette expression découle directement des coefficients d'Einstein.

$$\Gamma_r = 2{,}88.10^{-9} * n_{solvant}^2 * \langle \tilde{\lambda}_f^2 \rangle * C_{fs} * \int \varepsilon(\widetilde{\lambda_a})\, d\widetilde{\lambda_a} \qquad (2.14)$$

où $\tilde{\lambda}$ indique un nombre d'onde en cm^{-1}, $n_{solvant}$ est l'indice de réfraction du solvant à la longueur considérée.

Le terme C_{fs} représente la dégénérescence des états excitoniques. Il est relié aux populations relatives dans les niveaux optiquement actifs (« brillants ») et optiquement inactifs (« sombres ») (Annexe A). Il va dépendre du rayon du cœur et aussi légèrement de l'épaisseur de la coquille. Il est décrit selon l'équation 2.15.

$$C_{fs} = \frac{\sum_i f_i \exp(-\frac{E_i}{k_B T})}{\sum_i \exp(-\frac{E_i}{k_B T})} \qquad (2.15)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, E_i et f_i sont l'énergie et la fraction de l'absorption totale de la force de l'oscillateur pour la transition i, respectivement. Considérant qu'il y ait huit sous-niveaux thermiquement accessibles dans l'état excitonique $1S_e$-$1S_{3/2}$ (mode clair) et

également huit sous-niveaux dans l'état excitonique $1S_e$-$P_{3/2}$ (mode sombre), le terme C_{fs} est approximé à 1/4 pour des QDs CdSe/ZnS à température ambiante [30].

Le terme $\langle\tilde{\lambda}_f^2\rangle$ représente la fluorescence en nombre d'onde (d'où l'indice f), les crochets indiquent une quantité moyenne. Le calcul de cette quantité fait appel au spectre de fluorescence $F(\tilde{\lambda})$ et s'exprime selon l'équation (2.16).

$$\langle\tilde{\lambda}_f^2\rangle = \frac{\int F(\tilde{\lambda})d\tilde{\lambda}}{\int \tilde{\lambda}^{-3}F(\tilde{\lambda})d\tilde{\lambda}} \tag{2.16}$$

Afin de simplifier ce calcul, l'approximation suivante peut être faite [31] :

$$\langle\tilde{\lambda}_f^2\rangle = \widetilde{\lambda_{fmax}^3} \tag{2.17}$$

Où l'indice « λ_{fmax} » renvoie à la longueur d'onde pour laquelle l'émission est maximale. Dans le cas étudié, $\lambda_{fmax} = 502\ nm$ et $\langle\tilde{\lambda}_f^2\rangle$ vaut 7,9048.10^{12} cm^{-3}.

Enfin, le terme $\int \varepsilon(\widetilde{\lambda_a})\, d\widetilde{\lambda_a}$ représente l'intégrale du spectre d'absorption converti au préalable en extinction molaire grâce à la formule suivante :

$$\varepsilon_{QD}(\lambda) = \frac{2\pi N_A}{0{,}2303\lambda}\frac{2n_{CdSe}k_{CdSe}}{n_{solvant}}|f_{LF}|^2\left[\frac{4}{3}\pi r_c^3 + \frac{n_{ZnS}k_{ZnS}}{n_{CdSe}k_{CdSe}}\frac{4}{3}\pi((r_c+h)^3 - r_c^3)\right] \tag{2.18}$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, n et k les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction des espèces considérées, r_c le rayon du cœur des QDs (en cm), h le rayon de la coquille (en cm), λ la longueur d'onde considérée (en cm) et $|f_{LF}|^2$ le facteur de correction du champ local prenant en compte la différence de polarisabilité entre les particules et le milieu diélectrique, et peut se calculer selon l'équation (2.19).

$$|f_{LF}|^2 = \frac{9\, n_{solvant}^4}{(n_{CdSe}^2 - k_{CdSe}^2 + 2n_{solvant}^2) + 4n_{CdSe}^2 k_{CdSe}^2} \tag{2.19}$$

Le coefficient d'extinction molaire peut être calculé à une longueur d'onde suffisamment petite pour que les effets de confinement quantique soient négligeables. Il a été montré que 350 nm est un bon choix [31]. Dans ce cas, les parties réelles et imaginaires des indices de réfraction de CdSe et ZnS sont n_{CdSe} = 2,772, k_{CdSe} = 0,7726, n_{ZnS} = 2,79 et k_{ZnS} = 0,10 [30]. Et ainsi $|f_{LF}|^2$ vaut 0,30187. A 350 nm, pour les QDs utilisées, le coefficient d'extinction molaire vaut 0,31011 $M^{-1}cm^{-1}$. Enfin, pour remonter au coefficient d'extinction molaire à 486 nm, longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption du premier pic excitonique, il suffit de calculer le facteur entre l'absorbance à 350 nm et celle à 486 nm, et d'appliquer la

même correction au coefficient d'extinction molaire. Ainsi pour la longueur d'onde d'intérêt, ce dernier vaut 133671 $M^{-1}cm^{-1}$.

Une fois tous les termes de l'équation (2.14) calculés, il est possible d'obtenir la valeur du taux de transition radiatif. Pour les QDs CdSe/ZnS considérées, Γ_r vaut 0,0288 ns^{-1}. Sachant que le temps de vie des QDs est de 12,119 ns (et donc $\Gamma_r + \Gamma_{nr} = 0{,}0825$ ns^{-1}), les QDs ont un rendement quantique de 35 %, ce qui est en accord avec la littérature [32,33].

3. Etude du système QDs-Photochromes en solution

Dans cette partie, l'influence des photochromes sur le comportement des QDs va être étudiée. Les QDs utilisées sont les CdSe/ZnS caractérisées précédemment (Figure 2.11). Le photochrome utilisé est le 6-NO_2-BIPS. La Figure 2.12a rappelle l'équilibre moléculaire entre le Spy (transparent dans le visible) et la MC (espèce colorée, absorbante) tandis que la Figure 2.12b rappelle les caractéristiques des deux espèces avec le spectre d'absorption de la MC (en solution dans le toluène) et le spectre d'émission des QDs. La transition photochromique est réalisée par une irradiation UV pendant 1 mn (lampe torche UV filtrée à 385 nm).

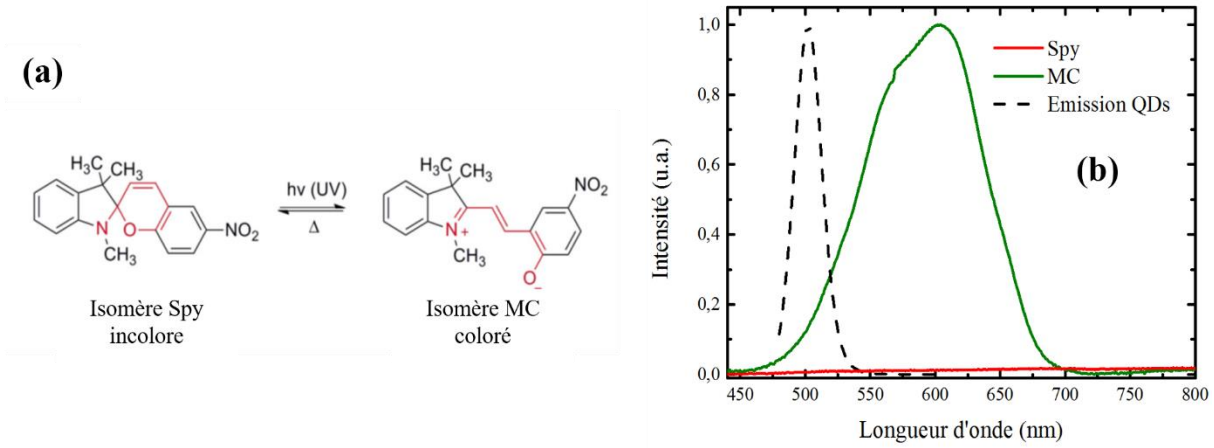


Figure 2.12 – (a) Equilibre moléculaire entre le Spy et la MC – (b) Spectres normalisés d'absorption de la MC (courbe verte) et d'émission des QDs (courbe pointillée noire)

Une solution de toluène contenant les QDs (à 5µM) et le photochrome (à 10^{-3} M) a été préparée. La première étape a été d'étudier l'émission du système couplé avant et après la transition photochromique et de comparer aux QDs seules. La Figure 2.13a présente les spectres d'émission des QDs seules (courbe noire), des QDs couplées au Spy (courbe rouge) et couplées à la MC (courbe verte). L'inhibition de l'émission observée après l'ajout de photochromes est surprenante car le Spy n'est pas une espèce absorbante. Plusieurs

hypothèses peuvent expliquer ce comportement. La première est une variation d'indice. En effet, en considérant l'interaction d'un atome à deux niveaux avec le champ local, la probabilité d'émission d'un photon à une fréquence ω pour une transition ω_0 s'exprime selon l'équation (2.20).

$$\Gamma_r = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\overrightarrow{E_{loc}}.\overrightarrow{p_{12}}\right|^2 \rho(\omega)\delta(\omega - \omega_0) \tag{2.20}$$

avec :

- ħ est la constante de Planck réduite.
- $\rho(\omega)$ la densité d'états d'énergie $E_2 - E_1 = \hbar\omega$, où E_2 et E_1 sont respectivement les énergies des états initial et final de l'atome.
- $\overrightarrow{p_{12}}$ représente le dipôle de la particule et $\overrightarrow{E_{loc}}$ le champ électrique local.
- $\delta(\omega - \omega_0)$ assure la conservation de l'énergie au cours de l'émission, δ représentant la distribution de Dirac

La densité d'états accessibles pour un photon de fréquence ω dans un milieu d'indice n est donné par l'équation 2.21 [34].

$$\rho(\hbar\omega) = \frac{nV\omega^2}{\pi^2\hbar c^3} \tag{2.21}$$

où V est le volume du matériau considéré, introduit pour la quantification du champ optique, et c la vitesse de la lumière dans le vide de permittivité ε_0.

Ainsi, une modification de l'indice de réfraction d'un milieu peut induire une modification de la densité d'état et donc du taux de transition radiatif ce qui pourrait provoquer une diminution de la PL. Cependant après des mesures réalisées avec un réfractomètre, il s'est avéré que l'indice de réfraction ne subissait pas de variation, au moins jusqu'au millième (limite de mesure de l'appareil). Il est donc raisonnable de penser que même si les variations subies sont inférieures au millième, elles ne seraient pas suffisantes pour expliquer l'inhibition de la PL observée.

La seconde hypothèse est une modification du champ électrique local. En effet, l'équation 2.20 montre que le taux de transition radiatif dépend également de la valeur du champ local $\overrightarrow{E_{loc}}$. Mais il n'y a aucune raison que le Spy influence ce paramètre du fait de sa transparence dans la gamme du visible.

La troisième hypothèse serait que le Spy viendrait modifier la surface des QDs. Lors de la synthèse des QDs, des ligands sont ajoutés afin de les stabiliser. Il est possible que les photochromes viennent s'insérer entre des ligands ou viennent à la place des ligands, modifiant l'état de surface des QDs. Or une modification de l'environnement autour des QDs entraine des changements importants dans leurs propriétés [35].

La dernière hypothèse est qu'une partie du Spy est déjà transformée en MC lors de l'excitation de la PL à 485 nm. En effet, les expériences de spectroscopie Raman (Chapitre 1.IV) ont montré qu'il était raisonnable de penser que cette longueur d'onde soit encore assez efficace pour induire la transition photochromique et produire de la MC, cependant en quantité très faible.

Par conséquent, sur les quatre hypothèses de départ, deux sont improbables. Concernant les deux autres, il est impossible avec les éléments connus à ce stade de conclure sur l'une plus que sur l'autre.

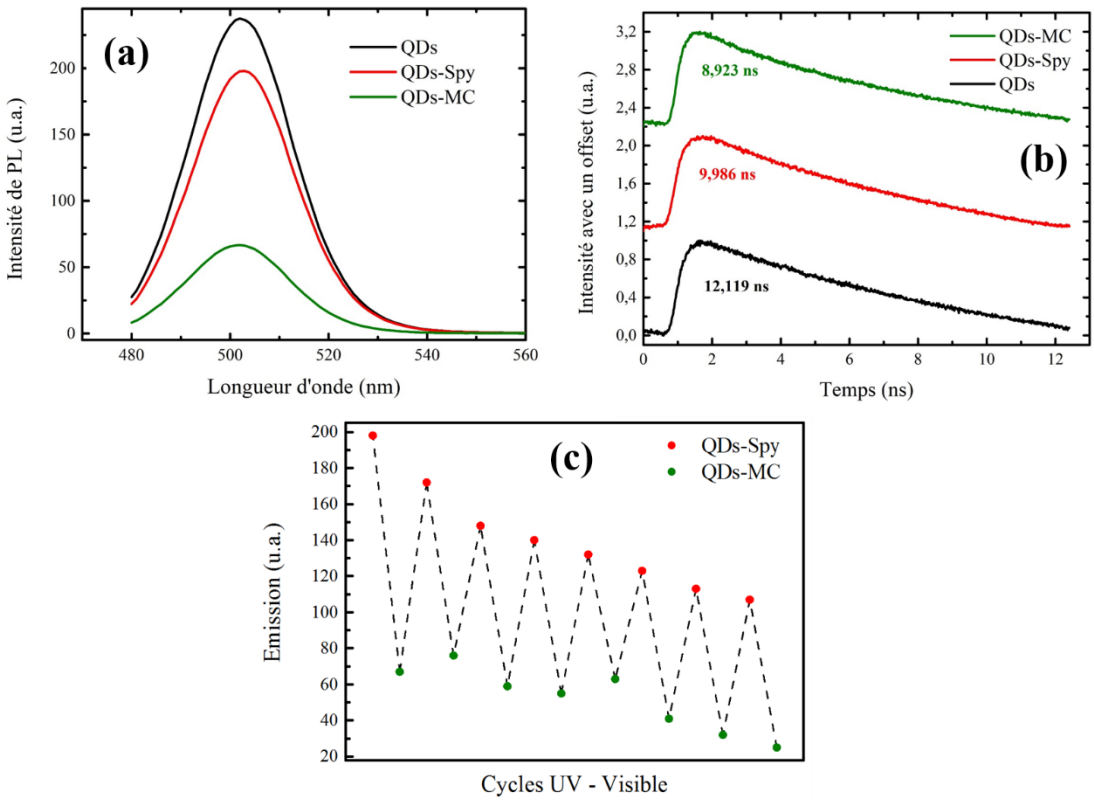


Figure 2.13 – (a) Spectres d'émission des QDs seules (courbe noire), couplées aux photochromes avant (courbe rouge) et après (courbe verte) la transition photochromique – (b) Déclins de fluorescence avec un offset en Y des QDs seules (courbe noire), couplées aux photochromes avant (courbe rouge) et après (courbe verte) la transition photochromique. Les temps de vie sont indiqués en dessous de chaque courbe pour chaque système étudié. – (c)

Contrôle actif du FRET par cyclisation UV-visible. Les points rouges représentent le maximum d'émission des QDs en présence de Spy, tandis que les points verts représentent le maximum d'émission des QDs en présence de MC.

Après la transition photochromique, la PL subit de nouveau une inhibition. Cette dernière peut être expliquée par un transfert d'énergie de type FRET entres les QDs, jouant le rôle de donneur, et la MC, jouant le rôle d'accepteur. Le recouvrement spectral entre les spectres d'absorption de la MC et d'émission des QDs (Figure 2.12b) valide cette hypothèse. Cependant, comme la MC absorbe à la longueur d'onde d'émission des QDs, soit 502 nm, il est possible qu'une partie des photons émis par les QDs soit réabsorbés en champ lointain par la MC. Le pourcentage de réabsorption en champ lointain peut être calculé grâce à la loi de Beer-Lambert (équation 2.22) pour en déduire le pourcentage de FRET.

$$A = -\log_{10}\frac{I}{I_0} \tag{2.22}$$

où A est l'absorbance de l'espèce étudiée, I l'intensité de la lumière sortante et I_0 l'intensité de la lumière incidente. Connaissant l'absorbance de la MC à 502 nm (0,057) grâce à son spectre d'absorption, la loi de Beer-Lambert donne une intensité transmise de 87% soit une intensité absorbée de 13%, ce qui correspond à la réabsorption en champ lointain de l'intensité des QDs par la MC. L'inhibition totale (provoquée par le FRET et la réabsorption en champ lointain) étant de 71% entre le spectre d'émission des QDs seules et le spectre d'émission des QDs couplées à la MC, le FRET est responsable de 58% de la perte d'intensité.

Le temps de vie est également un paramètre à prendre en compte pour comprendre le comportement des QDs vis-à-vis d'une autre espèce. La Figure 2.13b présente les déclins de fluorescence des QDs seules (courbe noire), des QDs couplées au Spy (courbe rouge) et couplées à la MC (courbe verte). Les temps de vie sont obtenus en ajustant les courbes avec une fonction mono-exponentielle ces déclins. Après l'ajout du photochrome, le temps de vie des QDs décroît de 12,119 ns à 9,986 ns. Cette décroissance peut être expliquée par les deux hypothèses émises précédemment : une partie du Spy est déjà transformée en MC et / ou la surface des QDs est modifiée. Une fois encore, il est difficile avec les éléments connus de favoriser une hypothèse ou l'autre. Après la transition photochromique, le temps de vie décroît de nouveau à 8,923 ns. Cette décroissance vient appuyer le transfert d'énergie de type FRET entre les QDs et la MC. Grâce aux équations 2.8 et 2.12, le FRET peut être quantifié. Ainsi, pour les espèces étudiées, le rayon de Förster vaut 0,99 nm (équation 2.8) ce qui

correspond à une distance donneur-accepteur de 0,86 nm (équation 2.11) et le FRET a une efficacité de 70% (équation 2.12). La faible distance entre une molécule de QDs et un photochrome est en accord avec la forte efficacité de transfert d'énergie entre ces deux espèces [36].

Comme décrit précédemment (Chapitre 1.I), les photochromes ont cette particularité de pouvoir commuter entre les deux états, c'est-à-dire dans le cas présent, du Spy vers la MC par irradiation UV et de la MC vers le Spy par agitation thermique ou irradiation dans le visible. Ce caractère permet d'apporter au système couplé QDs-photochromes la capacité d'être réversible. Il est ainsi possible de contrôler l'émission des QDs, soit le FRET, en appliquant successivement des irradiations UV et visibles. La Figure 2.13c met en évidence ce contrôle actif du FRET. Les points rouges (verts) correspondent au maximum d'émission des QDs lorsqu'elles sont couplées au Spy (à la MC). La PL des QDs décroît toujours après irradiation UV puis ré-augmente après illumination visible. Cependant, l'intensité de l'émission ne retrouve jamais sa valeur de départ. Cela peut s'expliquer par la fatigue de la molécule lors de son irradiation par les UV. En effet, au cours de la transition photochromique, outre la production de MC, des produits de dégradation sont également formés (suite à la photo-oxydation de la MC) et au fur et à mesure des cycles il y a de moins en moins d'espèces actives pouvant agir sur les propriétés des QDs.

4. Etude du système QDs – Photochromes en matrice polymère

Afin d'étudier l'impact des photochromes sur les QDs dans une matrice polymère, trois solutions de toluène contenant 1 % wt. de PMMA 350 K ont été préparées puis déposées par enduction centrifuge (4500 rpm, 2250 rpm/s, 1 minute) sur des lamelles de verre préalablement nettoyées : une solution de QDs (à 10 µM), une solution de photochromes (à 10^{-2} mol/L) et une solution contenant les deux espèces. Quatre spectres d'émission ont alors été enregistrés (Figure 2.14) : l'émission des QDs seules (en noir), l'émission de la MC seule (en bleu) puis l'émission des deux espèces couplées avant (en rouge) et après la transition photochromique (en vert). Ainsi, les spectres d'émission montrent premièrement que l'ajout de Spy entraîne toujours une inhibition de l'émission des QDs et deuxièmement que lorsque les QDs sont couplées à la MC, l'émission de QDs diminue alors que celle de la MC augmente, ce qui prouve une fois encore le transfert de type FRET entre les QDs et la MC. Le FRET entre ces deux espèces en matrice polymère semble être très efficace car l'émission

des QDs a quasiment disparu en présence de la MC. De la même façon que précédemment, il est possible de quantifier le FRET en calculant le rayon de Förster et l'efficacité. Ainsi, en matrice polymère, R_o vaut 1,29 nm. La différence avec la valeur en solution s'explique par le fait que l'intégrale de recouvrement est plus grande pour les espèces en matrice polymère. Le FRET a une efficacité de 92 %. Le transfert entre les QDs et la MC semble donc être plus efficace en matrice solide qu'en solution. Ceci peut s'expliquer par le fait que le rendement quantique des QDs est proche de 1 dans le PMMA [37,38]. Ainsi la présence du polymère stabilise les QDs.

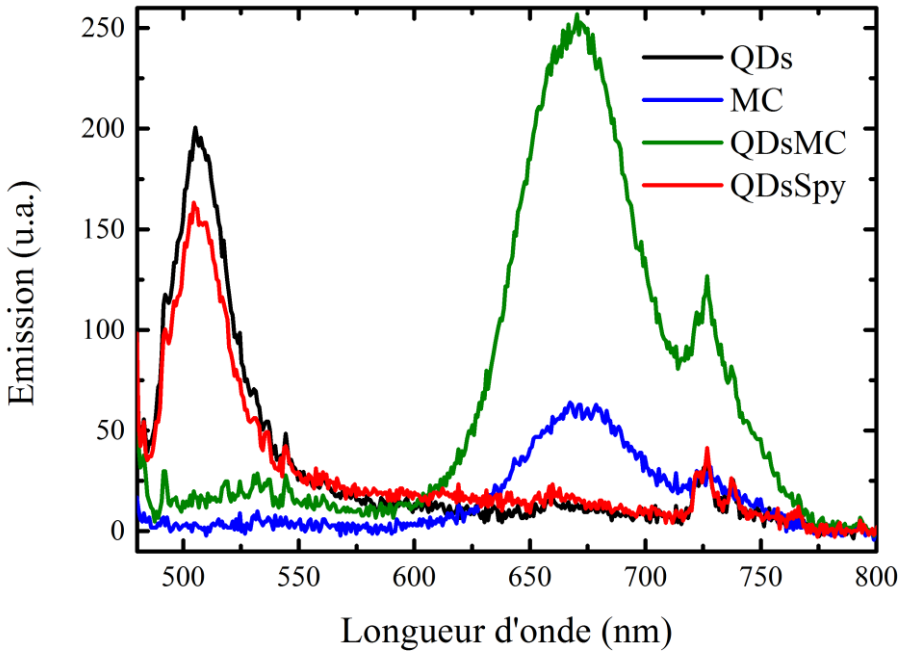


Figure 2.14 – Spectres d'émission des QDs (courbe noire), de la MC (courbe bleue) et des deux espèces couplées avant (courbe rouge) et après (courbe verte) la transition photochromique en matrice solide

Conclusion

Ce chapitre a permis de revenir sur les bases théoriques concernant les propriétés des nanocristaux semi-conducteurs (ou boîtes quantiques) et concernant le transfert d'énergie de type FRET. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence ce transfert d'énergie entre les boîtes quantiques jouant le rôle de donneur et la mérocyanine, isomère coloré du photochrome, absorbant dans le visible, en tant qu'accepteur. L'inhibition observée de la photoluminescence des QDs en présence de MC ainsi que la diminution du temps de vie ont permis de conclure sur l'observation d'un effet FRET. L'inhibition de l'émission observée lorsque les QDs sont couplés au Spy n'est encore pas totalement expliquée même si deux hypothèses subsistent, aucun élément ne permettant de privilégier l'une ou l'autre. La première serait une modification de la surface des QDs et la deuxième serait qu'une partie du Spy est déjà transformé en MC, car la longueur d'onde d'excitation de la PL des QD_s à 485 nm serait encore efficace pour induire la transition photochromique.

Références

[1] Claudine Hermann. « Physique statistique et illustrations en physique du solide ». Editions Ecole Polytechnique, 2003.

[2] Christian Ngô et Hélène Ngô. « Physique des semi-conducteurs ». Dunod, 2012.

[3] Peter Y. Yu and Manuel Cordona. « Fundamentals of Semiconductors ». 4th edition, Springer, 2010.

[4] Tamm, I. E. « Yakov Il'ich Frenkel ». *Soviet physics uspekhi* 5, n° 2 (1962): 173.

[5] L. Banyai and S.W. Koch. « Absorption blue shift in Laser-excited semiconductor microspheres ». Physical review Letters, volume 57, n°21, 1986.

[6] Takagahara, Toshihide, et Kyozaburo Takeda. « Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials ». *Physical Review B* 46, n° 23 (1992): 15578.

[7] Hartmut Haug and Stephan W. Koch. "Excitonic optical of stark effect. Quantum theory of the optical and electronic properties of semi-conductors: 5th". 2009: 235-267.

[8] D.A.B. Miller and al. "Electric field dependence of optical absorption near the bandgap of quantum-well structures. Phys. Rev. B32, 1985, 1043.

[9] Jury, M. M. « Spectroscopie optique de boîtes quantiques d'InAs sur substrats d'InP et de GaAs Nanopixel semiconducteur pour l'étude de l'influence d'un champ électrique ». PhD Thesis, Institut des Nanotechnologies de Lyon, 2010.

[10] Gerdova, Irina, et Alain Haché. « Third-Order Non-Linear Spectroscopy of CdSe and CdSe/ZnS Core Shell Quantum Dots ». *Optics Communications* 246, n° 1-3 (février 2005): 205-12. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.10.068.

[11] Fischer, M., et J. Georges. « Fluorescence Quantum Yield of Rhodamine 6G in Ethanol as a Function of Concentration Using Thermal Lens Spectrometry ». *Chemical Physics Letters* 260, n° 1-2 (septembre 1996): 115-18. https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00838-X.

[12] Bavali, Ali, Parviz Parvin, Mohammad Tavassoli, et Mohammad Reza Mohebbifar. « Angular Distribution of Laser-Induced Fluorescence Emission of Active Dyes in Scattering Media ». *Applied Optics* 57, n° 7 (1 mars 2018): B32. https://doi.org/10.1364/AO.57.000B32.

[13] R. M. Clegg, “The history of FRET : From conception through the labors of birth,” *Rev. Fluoresc.*, vol. 3, pp. 1–45, 2006.

[14] M. Berberan-Santos, “Pioneering contributions of Jean and Francis Perrin to molecular luminescence,” *New Trends Fluoresc. Spectrosc.*, no. 1905, p. Volume 1, pp 7-33, 2001.

[15] T. Forster, “Energiewanderung und Fluoreszenz,” *Naturwissenschaften*, vol. 33, no. 6, pp. 166–175, 1946.

[16] Geurink, Paul P., Bianca D. M. van Tol, Duco van Dalen, Paul J. G. Brundel, Tycho E. T. Mevissen, Jonathan N. Pruneda, Paul R. Elliott, Gabriëlle B. A. van Tilburg, David Komander, et Huib Ovaa. « Development of Diubiquitin-Based FRET Probes To Quantify Ubiquitin Linkage Specificity of Deubiquitinating Enzymes ». *ChemBioChem* 17, nº 9 (3 mai 2016): 816-20. https://doi.org/10.1002/cbic.201600017.

[17] Andrews, Natalie, Marie-Christine Ramel, Sunil Kumar, Yuriy Alexandrov, Douglas Kelly, Sean Warren, Louise Kerry, Nicola Lockwood, Antonina Frolov, et Paul Frankel. « Fluorescence lifetime optical projection tomography and FRET applied to visualizing apoptosis in live zebrafish larvae ». In *Optical Tomography and Spectroscopy*, OTu2C–4. Optical Society of America, 2016.

[18] Guerrero, Jennifer L., Michelle A. O’Malley, et Patrick S. Daugherty. « Intracellular FRET-Based Screen for Redesigning the Specificity of Secreted Proteases ». *ACS Chemical Biology* 11, nº 4 (15 avril 2016): 961-70. https://doi.org/10.1021/acschembio.5b01051.

[19] Brooks, William L. A., et Brent S. Sumerlin. « Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: From Materials to Medicine ». *Chemical Reviews* 116, nº 3 (10 février 2016): 1375-97. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00300.

[20] Wang, Xiao, Zongchun Gao, Junlong Zhu, Zhao Gao, et Feng Wang. « Aggregation Induced Emission of a Cyanostilbene Amphiphile as a Novel Platform for FRET-Based Ratiometric Sensing of Mercury Ions in Water ». *Polymer Chemistry* 7, nº 33 (2016): 5217-20. https://doi.org/10.1039/C6PY01109H.

[21] Sanchez-Gaytan, Brenda L., François Fay, Sjoerd Hak, Amr Alaarg, Zahi A. Fayad, Carlos Pérez-Medina, Willem J. M. Mulder, et Yiming Zhao. « Real-Time Monitoring of Nanoparticle Formation by FRET Imaging ». *Angewandte Chemie* 129, nº 11 (6 mars 2017): 2969-72. https://doi.org/10.1002/ange.201611288.

[22] Sardar, Samim, Prasenjit Kar, Soumik Sarkar, Peter Lemmens, et S.K. Pal. « Interfacial Carrier Dynamics in PbS-ZnO Light Harvesting Assemblies and Their Potential Implication in Photovoltaic/ Photocatalysis Application ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 134 (mars 2015): 400-406. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.12.032.

[23] B.W. VanderMeer, G. Coker, S.Y.S. Chen, Resonance Energy Transfer: Theoryand Data, VCH Publishers, New York, 1994.

[24] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Conditions_du_FRET.png

[25] Ulrich Kubitscheck, "Fluorescence Microscopy : from principles to biological applications", Wiley-Blackwell, 2013.

[26] D. E. Wolf. « Fundamentals of fluorescence and fluorescence microscopy » 4th ed., vol. 114. Elsevier Inc., 2013.

[27] Chashchikhin, O.V., M.F. Budyka, T.N. Gavrishova, et P.A. Nikulin. « Photoactive Hybrid Nanosystem Based on CdS Quantum Dot and Novel Diarylethylene Photochrome as FRET Acceptor ». *Chemical Physics Letters* 696 (mars 2018): 135-38. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.02.055.

[28] Díaz, Sebastián A., Florencia Gillanders, Kimihiro Susumu, Eunkeu Oh, Igor L. Medintz, et Thomas M. Jovin. « Water-Soluble, Thermostable, Photomodulated Color-Switching Quantum Dots ». *Chemistry - A European Journal* 23, nº 2 (5 janvier 2017): 263-67. https://doi.org/10.1002/chem.201604688.

[29] Strickler, S. J., et Robert A. Berg. « Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules ». *The Journal of Chemical Physics* 37, nº 4 (15 août 1962): 814-22. https://doi.org/10.1063/1.1733166.

[30] Gong, Ke, Youhong Zeng, et David F. Kelley. « Extinction Coefficients, Oscillator Strengths, and Radiative Lifetimes of CdSe, CdTe, and CdTe/CdSe Nanocrystals ». *The Journal of Physical Chemistry C* 117, nº 39 (3 octobre 2013): 20268-79. https://doi.org/10.1021/jp4065449.

[31] Gong, Ke, James E. Martin, Lauren E. Shea-Rohwer, Ping Lu, et David F. Kelley. « Radiative Lifetimes of Zincblende CdSe/CdS Quantum Dots ». *The Journal of Physical Chemistry C* 119, nº 4 (29 janvier 2015): 2231-38. https://doi.org/10.1021/jp5118932.

[32] Willard, Dale M., Lori L. Carillo, Jaemyeong Jung, et Alan Van Orden. « CdSe−ZnS Quantum Dots as Resonance Energy Transfer Donors in a Model Protein−Protein Binding Assay ». *Nano Letters* 1, nº 9 (septembre 2001): 469-74. https://doi.org/10.1021/nl015565n.

[33] Ebenstein, Y., T. Mokari, et U. Banin. « Fluorescence Quantum Yield of CdSe/ZnS Nanocrystals Investigated by Correlated Atomic-Force and Single-Particle Fluorescence Microscopy ». *Applied Physics Letters* 80, nº 21 (27 mai 2002): 4033-35. https://doi.org/10.1063/1.1482785.

[34] Toptygin, Dmitri. « Effects of the Solvent Refractive Index and Its Dispersion on the Radiative Decay Rate and Extinction Coefficient of a Fluorescent Solute », s. d., 19.

[35] Aubret, Antoine, Anne Pillonnet, Julien Houel, Christophe Dujardin, et Florian Kulzer. « CdSe/ZnS Quantum Dots as Sensors for the Local Refractive Index ». *Nanoscale* 8, nº 4 (2016): 2317-25. https://doi.org/10.1039/C5NR06998J.

[36] Margeat, Emmanuel. « Transfert d'énergie de Förster sur molécules uniques », s. d., 11.

[37] Brokmann, Xavier, Laurent Coolen, Jean-Pierre Hermier, et Maxime Dahan. « Emission Properties of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Close to a Dielectric Interface ». *Chemical Physics* 318, nº 1-2 (novembre 2005): 91-98. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.06.032.

[38] Brokmann, X., L. Coolen, Maxime Dahan, et J. P. Hermier. « Measurement of the radiative and non-radiative decay rates of single CdSe nanocrystals through controlled modification of their spontaneous emission ». *Physical Review Letters* 93, nº 10 (2 septembre 2004). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.107403.

Chapitre 3 :

Nanoparticules métalliques -Photochromes

I. Un peu d'histoire sur les plasmons 100

II. Les Résonances Plasmons de Surface Localisés (LSPR)..... 101

1. La théorie de Mie 101

2. Influence des paramètres géométriques de la nanoparticule métallique sur la LSPR……...104

III. Couplage plasmon – photochromes..... 108

1. L'oscillation de Rabi 109

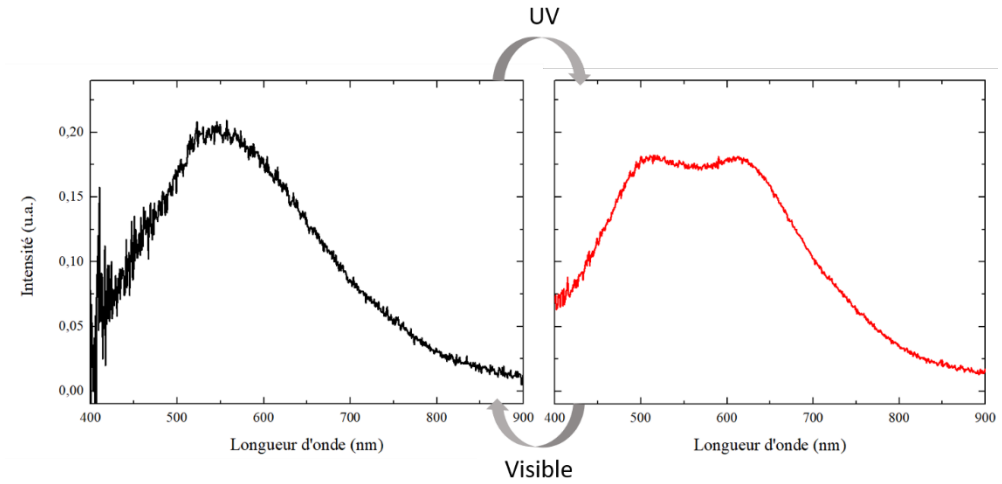
2. Couplage entre des nanobâtonnets d'argent et des photochromes 112

3. Influence d'une couche de silice protectrice 119

Conclusion..... 120

Références 121

Ce chapitre sera consacré à l'étude du couplage entre des molécules photochromiques et des nanoparticules métalliques. Ces dernières sont connues pour supporter des résonances plasmons de surface localisées. Une première partie sera donc dédiée à leur découverte puis une seconde à leurs caractéristiques. La dernière partie traitera du couplage entre des nanobâtonnets d'argent et des spiropyranes. Après une petite partie introductive théorique suivra l'étude du couplage.



I. Un peu d'histoire sur les plasmons

La première observation documentée des ondes plasmoniques de surface date de 1902. A cette époque, R.W. Wood illumina un réseau de diffraction métallique avec de la lumière blanche et observa des anomalies dans le spectre de diffraction, prenant la forme de bandes sombres étroites [1]. Quelques dizaines d'années plus tard, U. Fano associa ces anomalies à l'excitation d'ondes électromagnétiques de surface sur la tranche du réseau de diffraction [2]. En 1952, D. Bohm et D. Pines introduisirent un plasma d'électrons dans un solide métallique pour expliquer les pertes d'énergie dues aux électrons rapides passant à travers un feuillet métallique [3]. Ils appelèrent cette excitation un plasmon. Aujourd'hui, ce type d'excitation est plutôt appelée plasmon de volume, afin de faire la distinction avec les plasmons de surface. En étendant ces travaux aux interfaces métalliques en 1957, R. Ritchie fut le premier à introduire le terme « plasmons de surface » [4]. L'année suivante, T. Turbadar observa une forte chute de réflectivité en illuminant un film mince métallique déposé sur un substrat, mais ne fit aucun lien avec les plasmons de surface [5]. En 1968, A. Otto démontra que cette perte de réflectivité était due à l'excitation des plasmons de surface [6]. La même année, E. Kretschmann et H. Raether démontrèrent l'excitation de plasmons de surface à l'aide d'un prisme illuminé sous un angle critique pour obtenir une réflexion totale interne [7]. Tous ces travaux ont permis d'établir une méthode simple et efficace d'excitation des plasmons de surface. Ainsi, dès la fin des années 1970, les plasmons de surface ont été employés pour la caractérisation de films minces [8]. Aujourd'hui, ils sont utilisés comme socle de base pour la réalisation de bio-capteurs [9] ou encore pour la spectroscopie [10].

Les premiers plasmons étudiés étaient des plasmons de surface délocalisés sur des films minces métalliques [11]. L'évolution des technologies a permis d'améliorer les techniques de fabrication de nanoparticules. Aujourd'hui, il est possible d'étudier des plasmons de surface au niveau d'une nanoparticule ou d'un réseau de nanoparticules. Ces plasmons de surface sont appelés localisés. La partie suivante est dédiée à leur étude.

II. Les Résonances Plasmons de Surface Localisés (LSPR)

1. La théorie de Mie

En 1908, Gustave Mie démontra que les propriétés optiques des nanoparticules métalliques dépendaient fortement de divers paramètres [12] tels que la taille, la nature du métal, la forme ou encore le milieu environnant la nanoparticule métallique. Mie a ainsi réussi à modéliser analytiquement les coefficients d'absorption, de diffusion et d'extinction (définie par la somme de l'absorption et de la diffusion) de sphères placées dans un milieu diélectrique homogène, non absorbant et illuminée par une onde plane [13]. Pour obtenir ces coefficients, il a résolu les équations électrodynamiques de Maxwell pour une onde lumineuse électromagnétique interagissant avec une sphère métallique de petite taille. Pour le lecteur intéressé, le livre de Bohren et Huffman présente la démarche d'obtention de ces coefficients [14].

Si une onde électromagnétique arrive sur une sphère métallique, les électrons de conduction sont déplacés collectivement vers un bord de la nanoparticule et s'éloignent de leur noyau (Figure 3.1). Cet éloignement des électrons du noyau induit une force de rappel Coulombienne sur le nuage électronique qui se met alors à osciller. Cette oscillation collective des électrons est appelée un plasmon de surface localisé [15]. Ces oscillations induisent alors un dipôle avec un champ électrique induit selon l'axe du dipôle, et un rayonnement dipolaire.

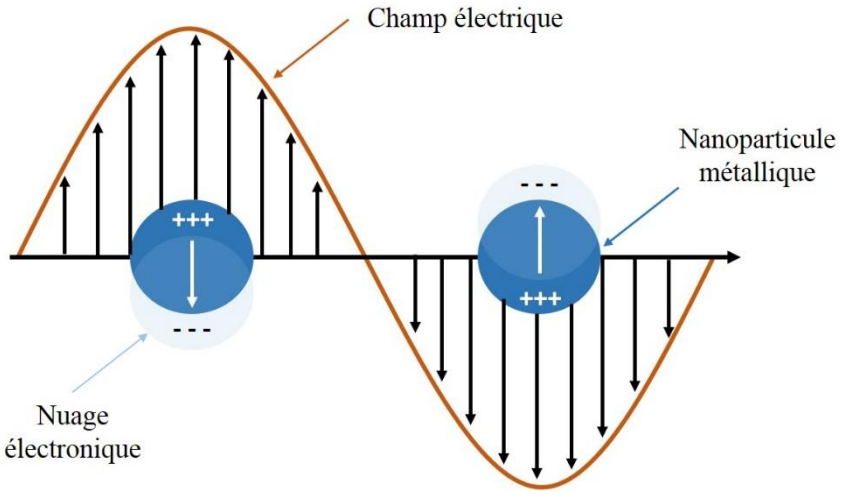


Figure 3.1 - Schéma de l'oscillation des électrons d'une nanosphère métallique sous l'influence d'une onde lumineuse. La résonance de cette oscillation est appelée plasmon de surface localisé.

Dans le but de résoudre analytiquement le système, l'interaction de la lumière doit avoir lieu avec une particule sphérique plus petite que la longueur d'onde de la lumière. Sous ces conditions, l'interaction lumière / particule est gouvernée par les forces électrostatiques plutôt que par les forces électrodynamiques. En effet, pour une nanoparticule de quelques nanomètres, il est suffisant de tenir compte seulement de l'oscillation dipolaire (appelée approximation dipolaire [16]) et d'assumer que le champ électrique de la lumière est constant (appelée approximation quasi-statique [17]).

Soit une sphère métallique de rayon r de quelques nanomètres possédant une fonction diélectrique complexe ε (définie par $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega)$) entourée d'un milieu de fonction diélectrique ε_m : lorsqu'une onde électromagnétique excite la nanosphère, les électrons de conduction du métal se mettent à osciller et la nanoparticule devient polarisée. La polarisabilité peut alors s'exprimer selon l'équation 3.1.

$$\alpha = 3\,\varepsilon_0\,V\,\frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m} \tag{3.1}$$

Avec ε_0 la permittivité du vide et V le volume de la sphère.

La condition de résonance de la particule est alors remplie lorsque la relation 3.2 est satisfaite.

$$\varepsilon_r(\omega) = -2\varepsilon_m \tag{3.2}$$

Pour satisfaire la relation 3.2, il faut que la partie réelle $\varepsilon_r(\omega)$ soit négative, ce qui est possible pour certains matériaux à certaines fréquences optiques (Figure 3.2). A la fréquence ω_{sp} pour laquelle la relation 3.2 est satisfaite, la nanoparticule métallique interagit fortement avec la lumière incidente, entraînant une oscillation collective cohérente des électrons de conduction, en résonance avec le champ électromagnétique de la lumière. Cette oscillation est connue sous le nom de résonance plasmon de surface localisée (LSPR pour « Localized Surface Plasmon Resonance » en anglais) qui se produit dans la gamme du visible et proche infra-rouge pour les métaux nobles (or, argent ou cuivre), faisant d'eux des matériaux optiques intéressants.

La polarisabilité n'est pas une donnée physique facilement mesurable. Néanmoins, elle est reliée à deux processus dont les sections efficaces peuvent être mesurées expérimentalement : les sections efficaces de diffusion σ_{diff} et d'absorption σ_{abs} de la lumière, sachant que la section efficace d'extinction est la somme de ces dernières. Ces coefficients sont donnés par les équations 3.3 et 3.4 respectivement.

$$\sigma_{diff} = V^2 \frac{24\pi^3 \varepsilon_m^2}{\lambda^4} \left[\frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m}\right]^2 \tag{3.3}$$

$$\sigma_{abs} = V \frac{18\pi \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{Im(\varepsilon(\omega))}{|\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m^2|} \tag{3.4}$$

Où λ est la longueur d'onde incidente et V le volume de la sphère défini par $\frac{4}{3}\pi r^3$.

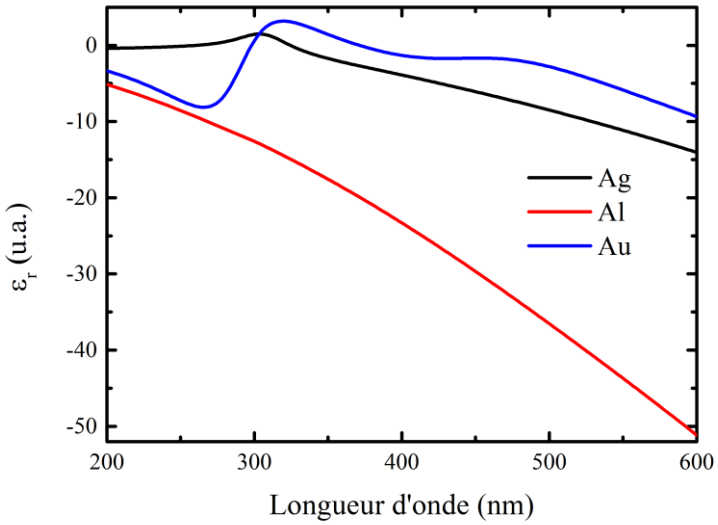


Figure 3.2 – Partie réelle négative des constantes diélectriques du l'aluminium (rouge), de l'argent (noire) et de l'or (bleue) en fonction de la longueur d'onde. Les valeurs pour l'aluminium sont tirées de la référence [18] tandis que les valeurs pour l'or et l'argent sont issues de la référence [19].

La LSPR a pour conséquence une augmentation drastique du champ électromagnétique autour de la nanoparticule. Ces champs évanescents sont fortement confinés, laissant penser que les oscillations des plasmons peuvent être considérées comme des photons confinés et la nanoparticule comme une lentille nanométrique. En prenant en compte la limite de diffraction, le confinement de la lumière à une taille inférieure à $\frac{\lambda}{2}$ est interdit [17]. Les plasmons de surface localisés permettent de confiner le champ électromagnétique de la lumière incidente à un volume nanométrique ; c'est là leur principal avantage. En effet, le confinement du champ permet une forte amplification de ce dernier.

2. Influence des paramètres géométriques de la nanoparticule métallique sur la LSPR

Comme énoncé précédemment, la LSPR peut être affectée par des changements intrinsèques à la nanoparticule métallique. Quatre paramètres influençant la LSPR vont être abordés succinctement ci-après : la nature du métal, la taille, la forme de la nanoparticule, et l'environnement.

a. Influence de la nature du métal

L'équation 3.1 montre la polarisabilité de la LSPR. La partie réelle détermine la fréquence, comme mentionné dans l'équation 3.2 dans le cas d'une sphère. En assumant le comportement des électrons libres du métal, pour lequel les électrons de conduction peuvent bouger librement indépendamment du milieu ionique et que les ions agissent uniquement sur la diffusion, la partie réelle de la fonction diélectrique peut s'exprimer selon le modèle de Drude [19] :

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2+\gamma^2} \tag{3.5}$$

Où ω_p est la fréquence plasma du métal et γ la fréquence d'amortissement. En supposant que $\gamma \ll \omega$, l'équation 3.5 peut être réduite selon l'équation 3.6.

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{3.6}$$

La fréquence plasma ω_p s'exprime en fonction de la densité d'électrons libres N, de la charge électronique e et de la masse effective des électrons m_e [20] (équation 3.7).

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e}} \tag{3.7}$$

L'or et l'argent ont la même fréquence plasma dû à une densité électronique similaire, respectivement $N = 5{,}90x10^{22}\ et\ 5{,}86x10^{22}/cm^3$ [21]. Cependant, la position de leur LSPR est différente, environ 390 nm pour une solution colloïdale de sphères d'argent et 520 nm pour une solution de sphères d'or [22]. Cette différence provient du fait que le modèle de Drude ne prend pas en compte les transitions inter-bandes des métaux. En effet, en réalité, le comportement des électrons libres influence les métaux, excepté à basse fréquence. Afin d'inclure les effets provoqués par les transitions inter-bandes et les collisions entre les électrons, la fonction diélectrique du métal doit être décrite avec une partie imaginaire. Ainsi l'équation 3.6 devient :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{3.8}$$

ε_∞ décrit les effets provoqués par les transitions inter-bandes et les collisions entre les électrons de cœur et dépend de la structure électronique du métal.

La combinaison des équations 3.2, 3.7 et 3.8 donne accès à la fréquence plasma d'une nanoparticule sphérique, comme décrit par l'équation 3.9.

$$\omega_{sp} = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e (2\varepsilon_m + \varepsilon_\infty)}} \tag{3.9}$$

Ainsi, la partie réelle de la fonction diélectrique détermine la fréquence de la résonance plasmon et la partie imaginaire prend en compte le processus de déphasage et d'amortissement du plasmon [17].

b. Influence de la taille des nanoparticules

La Figure 3.3a présente les spectres d'extinction de réseaux de nanocylindres d'argent dont le diamètre varie de 70 nm à 160 nm. Lorsque le diamètre des nanoparticules augmente, la résonance plasmon subit un décalage vers le rouge. Il est plutôt aisé de comprendre intuitivement le phénomène derrière la dépendance entre la position de la résonance plasmon et la taille des nanoparticules. En effet, il est possible de voir la nanoparticule comme une cavité où les électrons oscillent en phase pour une longueur d'onde donnée. Si la taille de la cavité augmente, la longueur d'onde devra également augmenter afin de garder l'oscillation en phase des électrons.

La Figure 3.3b présente l'intensité des aires des spectres d'extinction en fonction du volume des nanoparticules. La courbe obtenue est constituée d'une première partie linéaire dépendante de V et une seconde partie, à partir de 5.10^6 nm^3 (soit un diamètre de 100 nm), dépendante de V^2. Grâce aux équations 3.3 et 3.4, il est ainsi possible de conclure sur le fait que les petites particules sont plus absorbantes alors que les grosses particules sont plutôt diffusantes.

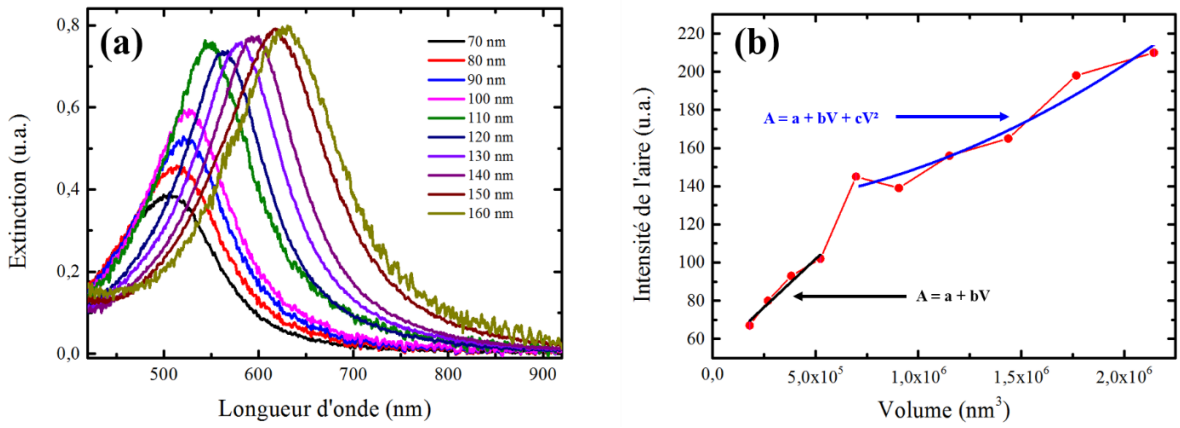


Figure 3.3 – (a) Spectres d'extinction de nanocylindres d'argent de diamètre allant de 70 nm à 160 nm – (b) Evolution de l'intensité de l'aire des spectres en fonction du volume des nanocylindres. En noir (bleu) est représenté l'ajustement linéaire (polynomiale)

Il est important de noter que la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal augmente avec le volume, augmentant dans le même temps l'absorption du métal et l'amortissement de la résonance plasmon. Ainsi lors de modélisations, les approximations dipolaires et quasi-statiques ne sont valables que pour les petites particules (diamètre inférieur à 100 nm environ) car elles ne prennent pas en compte le retard et l'amortissement de la résonance plasmon [23]. L'annexe c présente la méthode de mesure des LSPR et l'annexe d la méthode de fabrication.

c. Influence de la forme des nanoparticules

Lorsque la nanoparticule a la forme d'un bâtonnet (ou « rod » en anglais), la résonance plasmon se dédouble en deux bandes [14]. Une manière de caractériser ce type de nanoparticules est d'étudier l'impact du rapport d'aspect (« aspect ratio ») AR sur la résonance plasmon. Ce rapport est défini par la longueur L de l'axe long divisé par la largeur h de l'axe court (Figure 3.4a). Lorsqu'il augmente, l'énergie de séparation entre les fréquences de résonance des deux bandes plasmon créées tend également à augmenter. La Figure 3.4b présente les spectres d'extinction de nanobâtonnets d'argent de largeur 90 nm et de longueur variant de 90 nm à 180 nm, ce qui correspond à un AR compris entre 1 et 2. La bande centrée à 500 nm correspond à l'oscillation des électrons perpendiculairement au long axe et est appelée résonance plasmon transverse. Cette bande est relativement insensible au rapport d'aspect de la nanoparticule et coïncide spectralement avec la résonance plasmon de nano-sphères [24]. La seconde bande spectrale qui se décale vers le rouge en fonction de l'augmentation de l'AR est causée par l'oscillation des électrons libres parallèlement au long axe et est connue comme la résonance plasmon longitudinale.

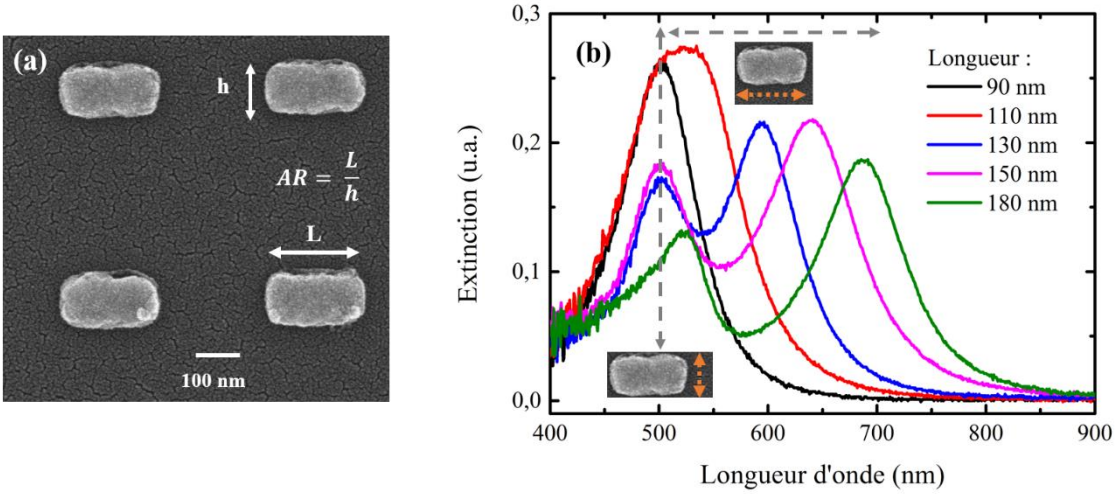


Figure 3.4 – (a) Images MEB de nanobâtonnets d'argent – (b) Spectres d'extinction de nanobâtonnets d'argent de hauteur h 90 nm et de longueur L variant de 90 nm à 180 nm

Quantitativement, la polarisabilité d'un sphéroïde est donnée par l'équation 3.10.

$$\alpha = \frac{\varepsilon_0 V}{L}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+\left(\frac{1-L}{L}\right)\varepsilon_m}\right) \tag{3.10}$$

Où L est le facteur de dépolarisation dépendant de la forme de la nanoparticule. Pour une sphère, isotropique dans les trois dimensions de l'espace, $L = 1/3$, ce qui permet de réduire l'équation 3.10 à l'équation 3.2. La condition plasmon de l'équation 3.10 est donnée par :

$$\varepsilon_r = -\left(\frac{1-L}{L}\right)\varepsilon_m \tag{3.11}$$

Où, par exemple, le paramètre de forme L pour un sphéroïde peut s'écrire selon l'équation 3.12.

$$L = \frac{1-e^2}{e^2}\left(\frac{1}{2e} ln \frac{1+e}{1-e} - 1\right) \tag{3.12}$$

Avec le paramètre e qui est relié au rapport d'aspect du sphéroïde par $e = \sqrt{1-\left(\frac{1}{AR}\right)^2}$. Cette condition résume l'effet de la forme de la nanoparticule (à travers L donné par l'équation 3.12) sur la fréquence de la résonance plasmon.

d. *Influence de l'environnement*

La fréquence de la résonance plasmon de nanoparticules métalliques est également sensible à la constante diélectrique du milieu environnant. En effet, l'équation 3.2 fait apparaître la relation entre la fonction diélectrique des nanoparticules (partie réelle) à la condition de

résonance avec la constante diélectrique d'un milieu extérieur. Une augmentation de l'indice de réfraction du milieu environnant entraîne une diminution de ε_r pour satisfaire la condition de résonance. Cette diminution de la constante diélectrique induit une énergie plus faible et donc un déplacement de la résonance plasmon vers des longueurs d'onde plus grandes, soit vers le rouge (d'où le terme utilisé « red-shift ».) La Figure 3.5 présente les spectres d'extinction d'un réseau de cylindres d'argent de diamètre 130 nm pris dans l'air (courbe noire) puis après le dépôt d'une couche de silice de 10 nm (courbe rouge). L'indice effectif de réfraction autour des nanocylindres recouvert de silice est un mélange entre l'indice de l'air ($n_{air} = 1$) et l'indice de la silice ($n_{silice} = 1{,}5$) ; il sera alors supérieur à l'indice de l'air, ce qui se traduit par un déplacement de la résonance plasmon d'environ 20 nm vers le rouge.

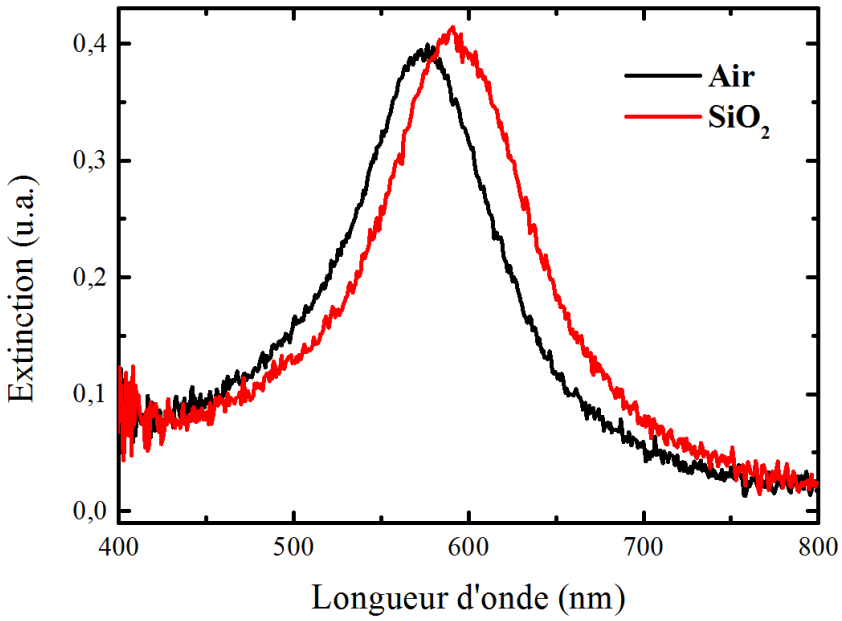


Figure 3.5 – Spectres d'extinction d'un réseau de nanocylindres d'argent de diamètre 130 nm pris dans l'air (courbe noire) puis après le dépôt d'une couche de silice d'épaisseur 10 nm (courbe rouge)

III. Couplage plasmon – photochromes

Cette partie concerne les interactions entre un émetteur (les photochromes) et son environnement (les nanoparticules métalliques). Si le couplage entre ces deux entités devient assez fort pour combler les pertes, les niveaux d'énergie de l'émetteur sont changés et deviennent inséparablement liés aux modes de la cavité plasmonique. Cette situation est appelée régime de couplage fort, où l'émetteur et son environnement se comporte comme un seul système hybride et un état d'échange d'énergie est atteint.

1. L'oscillation de Rabi

L'émetteur et la cavité dans laquelle il se trouve peuvent être vus comme deux oscillateurs harmoniques couplés A et B en résonance, c'est-à-dire qu'ils possèdent la même fréquence angulaire $\omega = \sqrt{k/m}$, avec k et m, respectivement, la constante d'oscillation du ressort et la masse. Leurs équations de mouvement s'expriment selon les équations 3.13 et 3.14 [25].

$$\frac{d^2x_A}{dt^2} + \omega^2 x_A + g^2(x_A - x_B) = 0 \tag{3.13}$$

$$\frac{d^2x_B}{dt^2} + \omega^2 x_B + g^2(x_B - x_A) = 0 \tag{3.14}$$

Où g représente la force de couplage entre les deux oscillateurs.

Les solutions des équations 3.13 et 3.14 prennent la forme suivante :

$$x_i(t) = x_i^0 e^{-\omega_\pm t} \tag{3.15}$$

Où $\omega_\pm$ sont de nouveaux modes de fréquence du système couplé. Les équations 3.16 et 3.17 donnent leurs expressions.

$$\omega_+^2 = \omega_c^2 + g^2 \tag{3.16}$$

$$\omega_-^2 = \omega_c^2 - g^2 \tag{3.17}$$

Avec ω_c la fréquence d'un oscillateur en mouvement (A ou B) lorsque l'autre est fixé.

Les oscillateurs ne restent pas longtemps avec une fréquence indépendante l'une de l'autre. En effet, un système hybride se crée avec des modes de fréquence dépendant de la force de couplage entre les deux oscillateurs. Ce comportement est observé en Figure 3.6 où le couplage fort est observé entre un mode plasmon de surface propagatif sur un film métallique et l'état excité d'un fluorophore agrégé. Les lignes en pointillés correspondent à la fréquence des deux oscillateurs non couplés (ligne diagonale pour le mode plasmon et ligne horizontale pour le mode excitonique), tandis que les lignes solides montrent les fréquences du nouveau système couplé. Ainsi, pour le système hybride couplé, une région interdisant tout croisement est observée à l'intersection des modes non couplés. Ce mode d'oscillation (ou d'anti-croisement) est appelé oscillation de Rabi [26] et sa fréquence Ω peut se calculer selon l'équation 3.18.

$$\Omega = \omega_+ - \omega_- \tag{3.18}$$

La fréquence Ω est caractéristique du régime de couplage fort et est proportionnelle à la force de couplage g. Elle correspond à la fréquence d'oscillation de l'énergie entre les deux oscillateurs fortement couplés. Par exemple, pour le cas de la Figure 3.6, la valeur de cette fréquence est obtenue en se plaçant au nombre d'ondes correspondant au croisement entre les modes non couplés (lignes en pointillés) et en faisant la différence des valeurs d'énergie à cette même position des modes couplés (lignes solides). Pour un système d'oscillateurs amortis, le couplage fort peut être atteint lorsque la force de couplage est plus importante que les pertes ou l'amortissement du système. En d'autres mots, le temps relatif au transfert d'énergie entre les deux oscillateurs est plus faible que les temps individuels de relaxation.

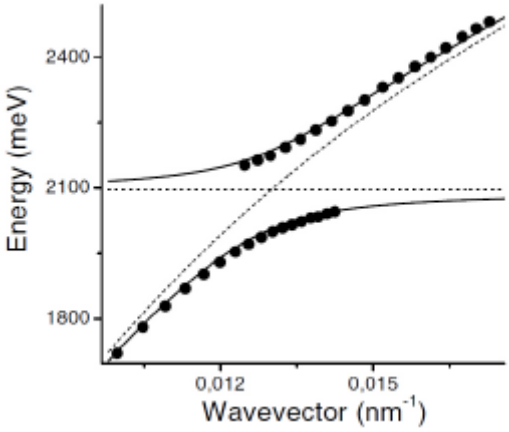


Figure 3.6 – Energies d'un mode plasmon et d'un mode excitonique en fonction du vecteur d'onde montrant l'oscillation de Rabi comme un indicateur pour un régime de couplage fort [27]. Les lignes en pointillés correspondent à la fréquence des deux oscillateurs non couplés (ligne diagonale pour le mode plasmon et ligne horizontale pour le mode excitonique), tandis que les lignes solides montrent les fréquences du nouveau système couplé. L'énergie de l'oscillation de Rabi dans ce cas est $\hbar\Omega = 180\ meV$.

Le couplage fort est étudié depuis le début des années 1990 dans le cas de plusieurs atomes [28-30] ou bien d'un seul atome [31] placés dans des cavités optiques ultrafines. Depuis, plusieurs études ont mis en jeu des molécules photochromiques. En 2011, Schwartz *et al* démontrent un couplage fort entre des photochromes et une cavité optique [32]. La transition photochromique mène à une oscillation de Rabi de fréquence de 700 meV (Figure 3.7a). Durant ces mêmes travaux, ils couplent également les photochromes à des modes plasmons de surface et ils trouvent une oscillation de Rabi de 650 meV, ce qui est comparable à la valeur trouvée précédemment.

En 2013, Baudrion *et al* montrent un couplage fort entre des réseaux de nanoparticules plasmoniques et les photochromes d'une fréquence de 294 meV (Figure 3.7b) [33]. La

différence entre cette dernière et la fréquence annoncée par Schwartz est expliquée par un faible facteur de qualité des résonances dipolaires comparé aux cavités optiques. En 2016, Lin *et al* couplent des guides d'onde plasmoniques avec des photochromes et trouvent une fréquence de couplage de 572 meV (Figure 3.7c) [34].

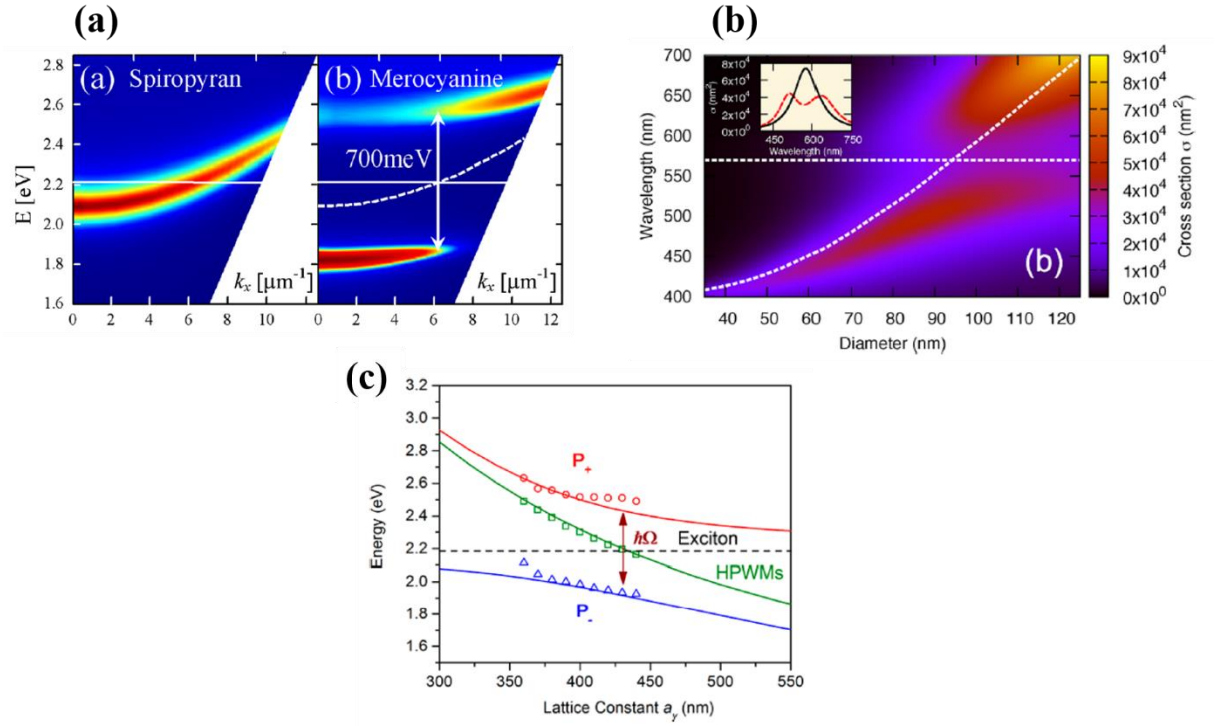


Figure 3.7 – (a) Courbes de dispersion mesurées par transmission en faisant varier l'angle (polarisation TE, 0-60°) avant (Spiropyran) et après (Merocyanine) la transition photochromique montrant l'oscillation de Rabi de 700 meV [32] – (b) Carte calculée des courbes de dispersion représentant la section efficace d'extinction en fonction de la longueur d'onde et du diamètre des nanoparticules. L'encart correspond à un couplage fort maximum de la section efficace en fonction de la longueur d'onde. Dans ce cas, l'oscillation de Rabi vaut 294 meV [33]. – (c) Courbes de dispersion mesurées représentant l'énergie en fonction de la constante de réseau. Dans ce cas, l'oscillation de Rabi vaut 572 meV [34].

Tous ces couplages forts observés sont réversibles, découlant directement de la capacité des photochromes à photo-commuter entre ses deux états.

Les travaux présentés dans la section suivante s'inscrivent dans la continuité de ces travaux sur le couplage fort entre des entités plasmoniques et des molécules photochromiques. L'étude porte sur le couplage entre des réseaux de nanobâtonnets d'argent et des spiropyranes. Le caractère novateur réside dans le fait que le couplage fort est dépendant de la polarisation de la lumière incidente.

2. Couplage entre des nanobâtonnets d'argent et des photochromes

L'étude suivante portant sur le couplage entre nanobâtonnets d'argent et des photochromes a été réalisée dans le prolongement de l'étude entre des nanocylindres d'argent et des photochromes réalisées par Baudrion et al [33]. Les conditions d'expérimentations sont donc les mêmes. Des réseaux de nanobâtonnets ont été fabriqués par lithographie électronique sur une lamelle de verre. Puis une couche d'accroche de dioxyde de titane de 3 nm et une couche de 50 nm d'argent ont été déposées par évaporation. Pour trois largeurs h de nanobâtonnets (70, 90 et 110 nm), la longueur L de ces derniers varie de h à 2h. La Figure 3.8a montre une image MEB d'un réseau de nanobâtonnets enregistrée après la fabrication. Afin de caractériser les nanoparticules fabriquées, les résonances plasmoniques ont été enregistrées grâce au montage décrit en annexe B. La Figure 3.8b présente les spectres d'extinction enregistrés sur cinq réseaux de nanobâtonnets de largeur 90 nm et de différentes longueurs. Dans ce cas, la lampe halogène n'est pas polarisée et deux pics sont observés sur chaque spectre, correspondant à l'excitation dipolaire de la LSPR selon le petit et le grand axe du nanobâtonnet. Puis une solution de Spy a été préparée à 1,66 wt. % dans une solution de PMMA (350 K) à 20 g/L et déposée par enduction centrifuge sur l'échantillon pour obtenir une couche d'épaisseur 60 nm (paramètres du dépôt : 4000 rpm, 3000 rpm/s, 30 secondes). La Figure 3.8c rappelle que le photochrome, sous son état MC, absorbe à 570 nm. Des mesures ellipsométriques ont été réalisées sur un film de photochromes sans nanoparticules métalliques. La Figure 3.8d présente les variations des parties réelles (n) et imaginaires (k) de l'indice de réfraction induites par la transition photochromique. Ainsi, Δk est maximum pour 570 nm, correspondant à l'absorption de la MC. De plus, la transition photochromique conduit à une variation négative de n pour des longueurs d'onde incidentes inférieures à 520 nm, et à une variation positive de n pour des longueurs d'onde incidentes supérieures à 520 nm.

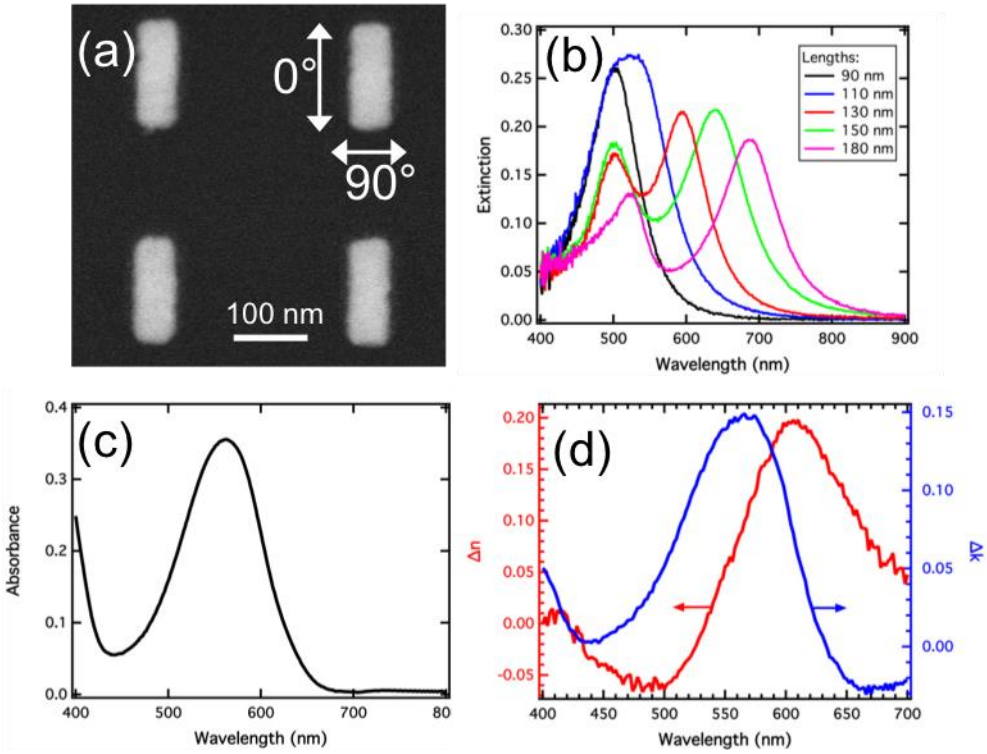


Figure 3.8 – (a) Image MEB de nanobâtonnets d'argent. Les polarisations 0° et 90° correspondent au grand et petit axe du nanobâtonnet respectivement. – (b) Spectres d'extinction des nanobâtonnets d'argent dans l'air. La hauteur est de 90 nm et la longueur varie de 90 à 180 nm. – (c) Spectre d'absorption d'une couche de MC d'épaisseur 60 nm – (d) Variations des parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction de la couche organique en fonction de la longueur d'onde provoquées par la transition photochromique, mesurées par ellipsométrie

Une fois la couche de photochromes déposée, les résonances plasmoniques des nanobâtonnets ont été caractérisées avant et après la transition photochromique. La lumière incidente a été polarisée soit selon l'axe long du nanobâtonnet (0°), soit selon l'axe court du nanobâtonnet (90°), comme montré en Figure 3.8a. Pour chaque polarisation, tous les spectres obtenus ont été normalisés par le spectre mesuré à côté des réseaux (soustraction de la contribution MC), afin d'éliminer la contribution de la bande d'absorption de la MC. Les résultats sont présentés en Figure 3.9 pour des nanobâtonnets de largeur 70 nm (a-c) et de largeur 90 nm (d-f). Sur chaque graphe, les courbes noires représentent les LSPR avant la transition photochromique, et les courbes grises les LSPR après la transition photochromique selon l'axe long. Tandis que les courbes bleues foncées représentent les LSPR avant la transition photochromique, et les courbes bleues claires les LSPR après la transition photochromique selon l'axe court. La ligne verticale en pointillés symbolise la bande d'absorption de la MC à 570 nm. L'influence de la transition photochromique sur les spectres peut donc être étudiée en comparant d'un côté les courbes

bleues claires et foncées pour les résonances selon l'axe court, et d'un autre côté les courbes noires et grises pour les résonances selon l'axe long.

La Figure 3.9a montre qu'avant la transition photochromique, les nanobâtonnets de taille 70x70 nm présentent deux résonances plasmoniques différentes selon le petit (courbe bleue foncée) et le grand axe (courbe noire). En effet, la largeur des nanobâtonnets doit être légèrement plus petite que leur longueur, et la résonance dipolaire pour une polarisation à 0° est décalée vers le rouge, comparée à celle correspondante à une polarisation de 90°. Il est important de noter que les deux résonances se situent à des longueurs d'onde inférieures à la bande d'absorption de la MC. Après la transition photochromique, les deux résonances sont ainsi décalées vers le bleu. De plus, un petit épaulement apparaît vers 600 nm dans les deux cas. Les 8 nm mesurés de décalage vers le bleu sur le pic principal pour les deux polarisations peuvent être attribués à la variation négative de la partie réelle de l'indice de réfraction qui se produit pour des longueurs d'onde inférieures à 520 nm. Le petit épaulement provient directement du couplage entre la résonance plasmonique et l'état excité de la MC. Afin d'expliquer plus en détail ce couplage, la Figure 3.9b présente les spectres d'extinction de nanobâtonnets de taille 70x90 nm. Dans ce cas, pour le photochrome sous forme Spy, la résonance plasmon à 0° coïncide avec la bande d'absorption de la MC. La transition photochromique mène à une diminution de l'amplitude du pic principal et à son élargissement. Des études antérieures permettent de comparer ce comportement à un régime de couplage fort [33,35], où la coïncidence de la bande d'absorption de la MC avec le régime plasmonique conduit à la formation de deux pics distincts et à une oscillation de Rabi. Dans ce cas, les deux pics ne sont pas spectralement résolus car la largeur à mi-hauteur (FWHM pour « Full Width at Half Maximum ») de chaque résonance (plasmonique et de la MC) est trop grande. En effet, la courbe noire de la Figure 3.9b indique que la résonance plasmonique a une FWHM de 75 nm, ce qui correspond à 300 meV ; et la largeur de la bande d'absorption de la MC est d'environ 130 nm, soit 500 meV. L'oscillation de Rabi est habituellement observable si sa fréquence est plus grande que la somme des FWHM des espèces mises en jeu [27,36]. Cette condition implique que la période d'oscillation de Rabi soit plus courte que le temps d'amortissement du plasmon et de l'exciton organique. Des études précédentes ont montré que le régime de couplage fort peut être obtenu avec une oscillation de Rabi peu marquée, c'est-à-dire pour une énergie inférieure à la somme des FWHM des deux résonances [37,38]. Dans le cas étudié, la décomposition des courbes en deux courbes de type Lorentzienne (encart de la Figure 3.9b) conduit à une oscillation de 190 meV, bien inférieure aux 400 meV (150+250 meV) nécessaires à son observation. Il est ainsi

possible de déduire que même si un rétrécissement apparaît, ce n'est pas assez important pour contrebalancer le temps d'amortissement des oscillateurs.

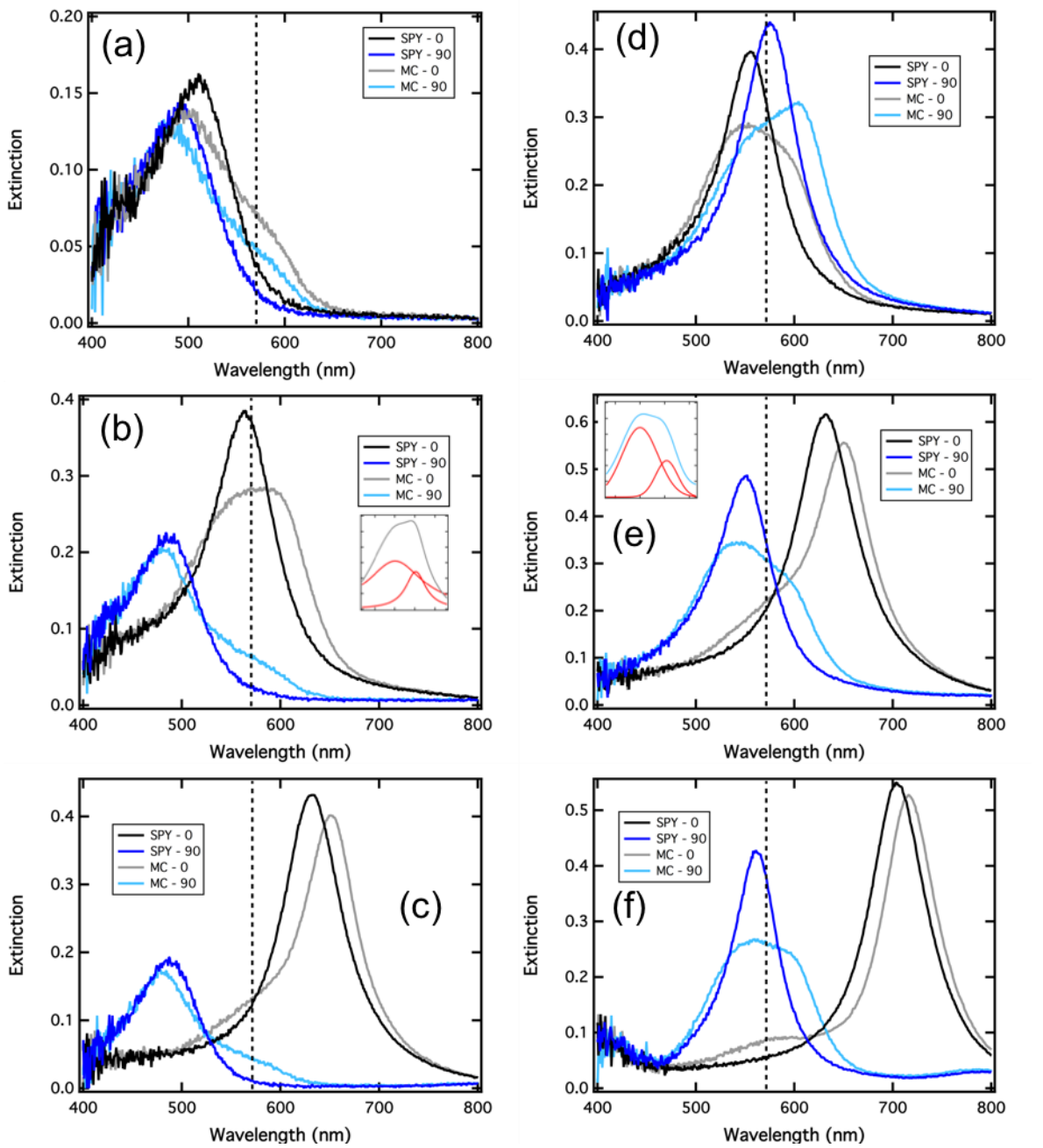


Figure 3.9 – Spectres d'extinction de réseaux de nanobâtonnets d'argent recouverts de molécules photochromiques avant (Spy) et après (MC) la transition photochromique. Les polarisations 0° et 90°, correspondant à l'excitation selon le grand et le petit axe, sont en noir/gris et en bleu clair/foncé respectivement. (a), (b) et (c) ont été mesurés sur des nanobâtonnets présentant une hauteur de 70 nm et une longueur de 70, 90 et 110 nm respectivement. (d), (e) et (f) ont été mesurés sur des nanobâtonnets présentant une hauteur de 90 nm et une longueur de 90, 110 et 130 nm respectivement.

Finalement, la Figure 3.9c montre les spectres d'extinction pour des nanobâtonnets de taille 70x110 nm. Les résonances selon le petit axe avant et après la transition photochromique (courbes bleues) sont identiques à celles des Figure 3.9a et b, mais dans ce cas les résonances selon le grand axe avant la transition photochromique (courbe noire) sont situées à des longueurs d'onde supérieures à la bande d'absorption de la MC. La transition photochromique conduit, ici, à un décalage vers le rouge de la résonance principale d'environ 20 nm, correspondant à une variation positive de l'indice de réfraction de 0,16. Les Figure 3.9 (d-f) correspondent aux spectres d'extinction de nanobâtonnets d'épaisseur 90 nm et de longueurs 90, 110 et 130 nm respectivement. Sur chaque graphe, la résonance plasmonique représentée en bleu foncé (Spy avec une polarisation à 90°) coïncide avec la bande d'absorption de la MC, et, après la transition photochromique, le régime de couplage fort peut être observé selon l'axe transverse des nanobâtonnets (courbes bleues claires). La résonance plasmonique longitudinale en présence de l'isomère Spy variant de 550 nm (Figure 3.9d) à 700 nm (Figure 3.9f), la transition photochromique conduit à un régime de couplage fort pour une longueur des nanobâtonnets de 90 nm et à un régime de couplage faible pour une longueur de 130 nm.

Cette analyse spectrale a été reproduite pour différentes géométries de nanobâtonnets. Les Figure 3.10a et c présentent la position des pics plasmoniques en fonction de l'épaisseur des nanobâtonnets et pour des longueurs respectives de 110 nm et 70 nm. Pour chaque graphique, la résonance plasmon dans le Spy est donnée par la ligne noire tandis que les lignes bleues montrent l'évolution des pics après la transition photochromique. Les lignes rouges horizontales représentent la position de la bande d'absorption de la MC. Dans le cas des résonances plasmoniques longitudinales et transverses, une oscillation du mode plasmonique est clairement observée, centrée à l'intersection entre la bande d'absorption de la MC et la résonance plasmonique dans le Spy. Pour confirmer ces résultats expérimentaux, des calculs analytiques ont été réalisés. La polarisabilité d'un nanobâtonnet d'argent est calculée en utilisant un sphéroïde dans l'approximation dipolaire (équation 3.19).

$$\alpha_{\parallel,\perp} = 3\varepsilon_2 V_p \frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{3\varepsilon_2+3L_{\parallel,\perp}(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} \tag{3.19}$$

Où ∥ et ⊥ se rapportent à la polarisation de la lumière incidente, V_p est le volume de la particule, ε_1 la permittivité de l'argent et ε_2 la permittivité du milieu environnant. $L_\parallel$ et $L_\perp$ sont des facteurs géométriques. $L_\parallel$ est donné par l'équation 3.12 et $L_\perp$ par l'équation suivante.

$$L_\perp = \frac{1-L_\parallel}{2} \tag{3.20}$$

Afin de prendre en compte l'effet de retard et des pertes radiatives manquantes dans ce modèle, cette formule a été modifiée d'une façon similaire à [39] :

$$\alpha = 3\varepsilon_2 V_p \frac{1-0.1(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\theta^2/4}{3\varepsilon_2+\frac{3L_{\parallel,\perp}(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}{\varepsilon_1}+\varepsilon_2-(0.1\varepsilon_1+\varepsilon_2)\theta^2/4-\Xi\varepsilon_2^2\theta^4-i(2/3)\varepsilon_3^{3/2}\theta^3} \tag{3.21}$$

Où $\theta = 2\pi\omega/c$, tandis que $\Xi = 1{,}4$ est un facteur de pondération phénoménologique introduit pour obtenir un ajustement optimal des résultats expérimentaux.

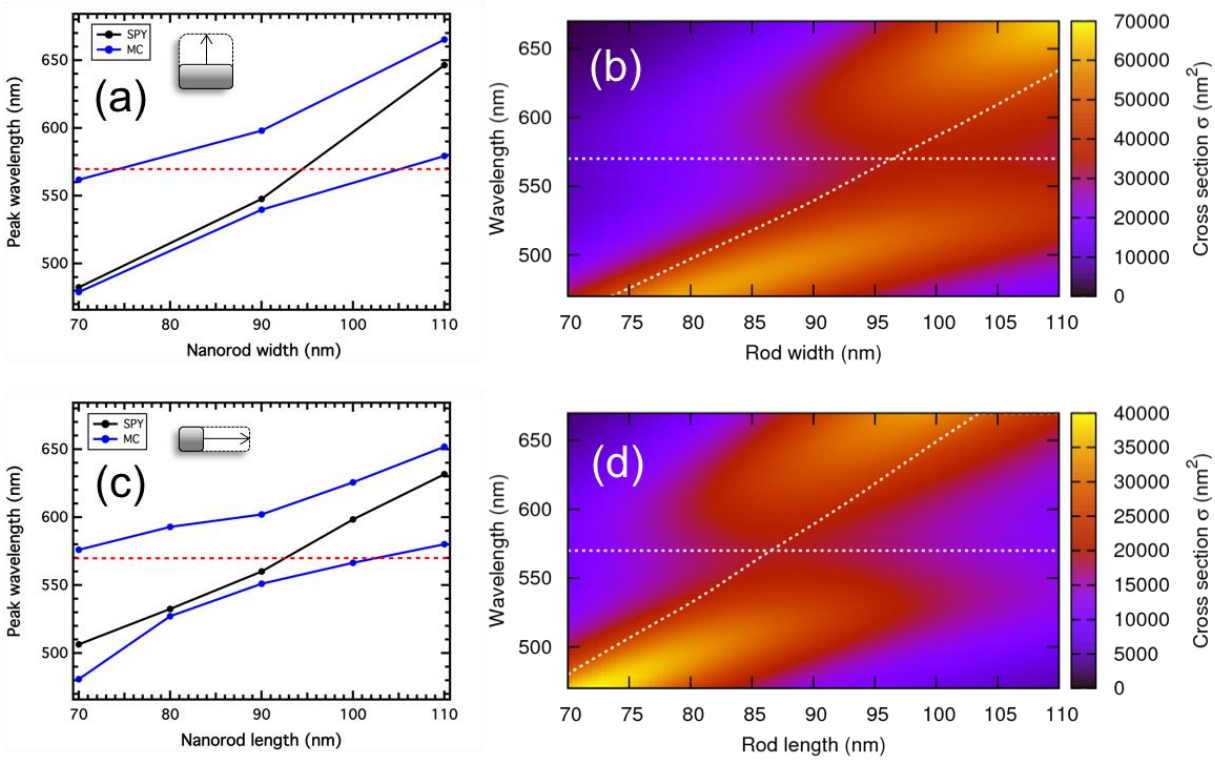


Figure 3.10 – (a) Evolution spectrale expérimentale du pic plasmonique transverse en fonction de la hauteur des nanobâtonnets pour une longueur fixée à 110 nm – (b) Carte de champ calculée de la section efficace d'extinction d'ellipsoïdes présentant une longueur fixée à 110 nm en fonction de la longueur d'onde et de la hauteur de l'ellipsoïde – (c) Evolution spectrale expérimentale du pic plasmonique longitudinale en fonction de la longueur des nanobâtonnets pour une hauteur fixée à 70 nm – (d) Carte de champ calculée de la section efficace d'extinction d'ellipsoïdes présentant une hauteur fixée à 70 nm en fonction de la longueur d'onde et de la longueur de l'ellipsoïde. Sur les courbes expérimentales (a and c), la résonance plasmonique dans le Spy est donnée par la ligne noire tandis que la courbe bleue montre l'évolution des pics après la transition photochromique. Les lignes rouges horizontales représentent la position de la bande d'absorption de la MC. Sur les cartes de champ calculées, la position des résonances plasmoniques dans le Spy correspond à ligne en pointillés blanches et la ligne blanche horizontale en pointillés correspond au maximum d'absorbance de la MC.

Les résultats sont résumés sur la Figure 3.10b et d, pour des ellipsoïdes présentant une largeur fixée à 110 nm avec des longueurs différentes, et une largeur fixée à 70 nm avec des longueurs

différentes, respectivement. La courbe blanche en pointillés représente le maximum de la section efficace d'extinction d'une ellipsoïde en présence de l'isomère Spy, et la ligne blanche horizontale en pointillés correspond à la bande d'absorption de la MC. Sur les deux cartes, un clair « anti-crossing » est observé quand les courbes en pointillés noires croisent les lignes en pointillés blanches. En effet, sur la figure 3.10b, l'« anti-crossing » se produit pour une largeur de nanobâtonnets de 95 nm et sur la figure 3.10d, il apparaît pour une longueur de nanobâtonnets de 85 nm. Ces valeurs sont en adéquation avec les valeurs expérimentales, spécialement sachant que les paramètres géométriques donnés à propos des nanobâtonnets (largeur et longueur) correspondent aux valeurs données au logiciel de dessin. En effet, peu d'images ont été enregistrées par microscopie électronique après le processus de nanofabrication et des petites variations peuvent être observées entre les valeurs données au logiciel de dessin et les tailles réelles.

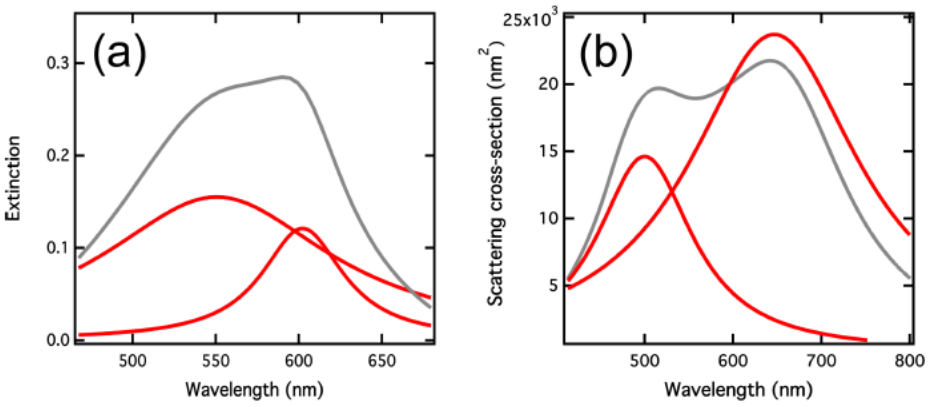


Figure 3.11 – (a) Spectre d'extinction (courbe grise) enregistré pour un réseau de nanobâtonnets de 70 x 90 nm dans l'isomère MC. Les courbes rouges correspondent aux pics ajustés de manière Lorentzienne. (b) Spectre de diffusion et pics ajustés, calculés pour une ellipsoïde de la même dimension.

Pour confirmer l'observation d'un régime de couplage fort, les largeurs des modes hybrides obtenus expérimentalement et théoriquement ont été comparées pour des nanobâtonnets (70x90 nm) en présence de l'isomère MC (Figure 3.11). La polarisation incidente a été choisie pour être alignée selon le grand axe du nanobâtonnet. La figure 3.11a montre le spectre d'extinction (courbe grise) enregistré expérimentalement et les ajustements Lorentzien correspondants (courbes rouges). Les pics sont localisés à 551 nm et 602 nm, et leurs largeurs spectrales sont de 129 nm et 50 nm, menant à des énergies de 527 et 171 meV. La figure 3.11b montre le spectre de la section efficace de diffusion obtenu avec le modèle analytique pour une ellipsoïde unique dans l'isomère MC. Les pics après ajustement se situent à 500 et 647 nm, indiquant une oscillation de Rabi de 560 meV. Cette large valeur permet de conclure sur l'observation d'un

régime de couplage fort au niveau du nanobâtonnet unique. De plus, les largeurs spectrales des pics théoriques valent 132 et 235 nm, menant à des énergies de 655 et 697 meV. Cette différence dans les largeurs spectrales du mode hybride a déjà été observée pour un film d'or dopé avec un film d'agrégats J [40].

Ainsi, un régime de couplage fort dépendant de la polarisation entre des nanobâtonnets d'argent et l'état excité de molécules photochromiques est observé. En concevant correctement les nanobâtonnets, le couplage fort peut se produire soit selon le mode plasmonique longitudinal, soit selon le mode plasmonique transverse, ou alors selon les deux. L'existence du régime de couplage fort a été prouvée lorsque la résonance plasmonique coïncide avec la transition moléculaire. De plus, les calculs théoriques sont en adéquation avec les observations expérimentales. La polarisation incidente permet de contrôler l'hybridation plasmonique et la position spectrale des modes plasmoniques des nanobâtonnets.

3. Influence d'une couche de silice protectrice

L'argent est un métal qui s'oxyde rapidement et facilement à l'air, ce qui implique que les expériences doivent se faire dans les 24 heures suivant la fabrication de l'échantillon. Pour tenter de limiter cette oxydation, un échantillon de réseaux de nanocylindres d'argent a été fabriqué et une couche de silice de 5 nm réalisée par évaporation thermique a été déposée par-dessus les nanoparticules. Le résultat est celui escompté : l'échantillon se conserve plusieurs semaines sans l'observation d'un effet oxydant. Cependant, il s'avère également que la couche de silice empêche toute forme de couplage entre la LSPR et l'état excité des molécules photochromiques. En effet, la Figure 3.12 montre les spectres d'extinction pour quatre tailles de nanocylindres (70, 100, 130 et 160 nm) avant et après la transition photochromique. Aucun déplacement de la LSPR n'est observé entre les deux états du photochrome. Le couplage fort se produisant en champ proche, la couche de silice augmente la distance séparant les nanocylindres métalliques et les photochromes, et empêche le couplage entre ces derniers.

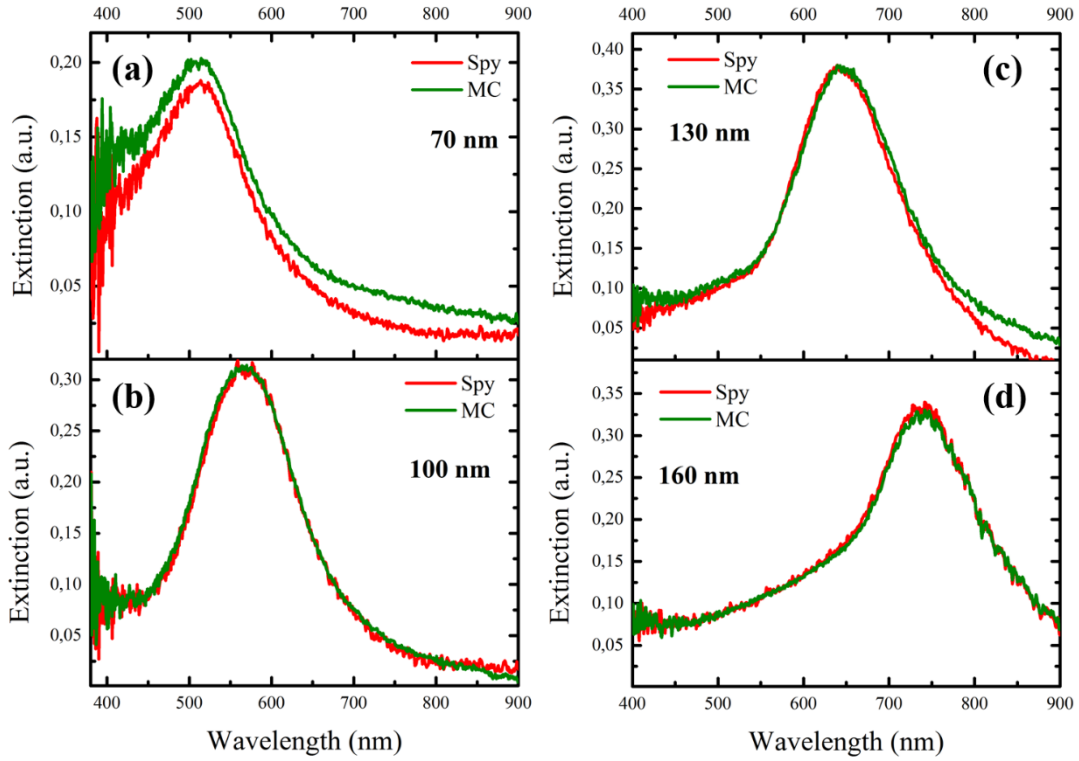


Figure 3.12 – Spectres d'extinction de nanocylindres d'argent avant (rouge) et après (vert) la transition photochromique pour un diamètre de (a) 70 nm – (b) 100 nm – (c) 130 nm – (d) 160 nm

Conclusion

Ce chapitre a permis de revenir sur la découverte et la théorie des résonances plasmons de surface localisées. Cette première partie était importante afin d'aborder sereinement le cœur de ce chapitre : le couplage entre des nanobâtonnets d'argent et des molécules photochromiques. Ainsi, un couplage fort dépendant de la polarisation apparaît entre les nanobâtonnets et l'état excité des photochromes d'une fréquence de 150 meV. Enfin, lors des différentes expériences, il est apparu que l'oxydation relativement rapide de l'argent était un facteur limitant. Afin de trouver une solution pour permettre d'allonger le temps d'utilisation d'un échantillon, des réseaux de nanocylindres ont été recouverts d'une couche de silice de 5 nm. Son rôle de protection face à l'oxydation est rempli. De plus, bien que ces effets de couplage soient intéressants dans le cadre de la plasmonique active avec la commutation du photochrome d'un état à l'autre, l'objectif des expériences suivantes est de contrôler la photoluminescence de QDs via leur interaction avec les nanoparticules métalliques et les photochromes. Pour éviter les effets de couplage fort et/ou faible entre ces deux espèces, et s'intéresser seulement au contrôle de la photoluminescence, les prochains échantillons seront recouverts d'une couche de silice.

Références

[1] Wood, RW. “On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum”. *Proceedings of the physical society of London*, 18, p.269, 1902.

[2] Fano, U. « The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld’s Waves) ». *Journal of the Optical Society of America* 31, nº 3 (1 mars 1941): 213. https://doi.org/10.1364/JOSA.31.000213.

[3] Wangsness, R.K. “Electromagnetic Fields”, 2nd edition. Juillet 1986

[4] Ritchie, R. H. « Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films ». *Physical Review* 106, nº 5 (1 juin 1957): 874-81. https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.874.

[5] Turbadar, T. « Complete Absorption of Light by Thin Metal Films ». *Proceedings of the Physical Society* 73, nº 1 (1 janvier 1959): 40-44. https://doi.org/10.1088/0370-1328/73/1/307.

[6] Otto, Andreas. « Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection ». *Zeitschrift Für Physik A Hadrons and Nuclei* 216, nº 4 (août 1968): 398-410. https://doi.org/10.1007/BF01391532.

[7] Kretschmann, E. and Raether, R. “Radiative decay rate of non-radiative surface plasmons excited by light”, *Zeitschrift Naturfosch*, A23, p 2135-2139, 1968.

[8] Pockrand, I., et J. D. Swalen. « Anomalous Dispersion of Surface Plasma Oscillations* ». *Journal of the Optical Society of America* 68, nº 8 (1 août 1978): 1147. https://doi.org/10.1364/JOSA.68.001147.

[9] Homola, Jiří, Sinclair S. Yee, et Günter Gauglitz. « Surface Plasmon Resonance Sensors: Review ». *Sensors and Actuators B: Chemical* 54, nº 1-2 (25 janvier 1999): 3-15. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00321-9.

[10] Fleischmann, m, p j hendra, et a j mcquillan. « raman spectra of pyridzne adsorbed at a silver electrode ». *chemical physics letters* 26, nº 2 (s. d.): 4.

[11] Innes, R A, et J R Sambles. « Optical Characterisation of Gold Using Surface Plasmon-Polaritons ». *Journal of Physics F: Metal Physics* 17, nº 1 (janvier 1987): 277-87. https://doi.org/10.1088/0305-4608/17/1/031.

[12] Mishchenko, M.; Travis, D. and Lacis, A. “Scattering, absorption and emission of light by small particles”, Cambrigde University Press, 2002.

[13] Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. Ann. Phys.330, 377–445 (1908).

[14] Bohren, C. F. & Huffman, D. R. Absorption and scattering of light by small particles. (Wiley, 1983).

[15] Kelly, K. Lance, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, et George C. Schatz. « The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment ». *The Journal of Physical Chemistry B* 107, n° 3 (janvier 2003): 668-77. https://doi.org/10.1021/jp026731y.

[16] Rachman, A., G. Laplanche, Y. Flank, et M. Jaouen. « Approximation dipolaire électrique et résonances quadrupolaires électriques permises dans l’absorption multiphotonique ». *Journal de Physique* 38, n° 10 (1977): 1243-47. https://doi.org/10.1051/jphys:0197700380100124300.

[17] Maier, S.A. “Plasmonics: fundamentals and applications”, Springer, 2007.

[18] Rakić, Aleksandar D. « Algorithm for the Determination of Intrinsic Optical Constants of Metal Films: Application to Aluminum ». *Applied Optics* 34, n° 22 (1 août 1995): 4755. https://doi.org/10.1364/AO.34.004755.

[19] Johnson, P. B., et R. W. Christy. « Optical Constants of the Noble Metals ». *Physical Review B* 6, n° 12 (15 décembre 1972): 4370-79. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370.

[20] Forstmann, F. and Gerhardts, R.R. “Metal optics near the plasma frequency”, Springer, Vol. 109, 1986.

[21] Lee, Kyeong-Seok, et Mostafa A. El-Sayed. « Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition ». *The Journal of Physical Chemistry B* 110, n° 39 (octobre 2006): 19220-25. https://doi.org/10.1021/jp062536y.

[22] Link, Stephan, et Mostafa A. El-Sayed. « Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods ». *The Journal of Physical Chemistry B* 103, n° 40 (octobre 1999): 8410-26. https://doi.org/10.1021/jp9917648.

[23] Yamaguchi, Tomuo, Sadafumi Yoshida, et Akira Kinbara. « Effect of Retarded Dipole–dipole Interactions between Island Particles on the Optical Plasma-Resonance Absorption of a Silver-Island Film ». *Journal of the Optical Society of America* 64, nº 11 (1 novembre 1974): 1563. https://doi.org/10.1364/JOSA.64.001563.

[24] Link, Stephan, et Mostafa A. El-Sayed. « Shape and Size Dependence of Radiative, Non-Radiative and Photothermal Properties of Gold Nanocrystals ». *International Reviews in Physical Chemistry* 19, nº 3 (juillet 2000): 409-53. https://doi.org/10.1080/01442350050034180.

[25] L. Novotny. « Strong coupling, energy splitting, and level crossings: A classical perspective ». *American Journal of Physics*, vol. 78, no. 11, p. 1199, 2010.

[26] Houdré, R., R. P. Stanley, U. Oesterle, M. Ilegems, et C. Weisbuch. « Room temperature exciton-photon Rabi splitting in a semiconductor microcavity ». *Le Journal de Physique IV* 03, nº C5 (octobre 1993): 51-58. https://doi.org/10.1051/jp4:1993509.

[27] Bellessa, J., C. Bonnand, J. C. Plenet, et J. Mugnier. « Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor ». *Physical Review Letters* 93, nº 3 (15 juillet 2004). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.036404.

[28] M. G. Raizen, R. J. Thompson, R. J. Brecha, H. J. Kimble, and H. J. Carmichael. « Normal-mode splitting and linewidth averaging for two-state atoms in an optical cavity ». *Physical Review Letters*, vol. 63, no. 3, p. 240, 1989.

[29] Y. Zhu, D. J. Gauthier, S. E. Morin, Q. Wu, H. J. Carmichael, and T. W. Mossberg. « Vacuum Rabi splitting as a feature of linear-dispersion theory: Analysis and experimental observations ». *Physical Review Letters*, vol. 64, no. 21, p. 2499, 1990.

[30] G. Rempe, R. J. Thompson, R. J. Brecha, W. D. Lee, and H. J. Kimble. « Optical bistability and photon statistics in cavity quantum electrodynamics ». *Physical review letters*, vol. 67, no. 13, p. 1727, 1991.

[31] R. J. Thompson, G. Rempe, and H. J. Kimble. « Observation of normal-mode splitting for an atom in an optical cavity ». *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 8, p. 1132, 1992.

[32] Schwartz, T.; Hutchison, J. A.; Genet, C.; Ebbesen, T. W. « Reversible Switching of Ultrastrong Light-Molecule Coupling ». *Physical Review Letters*, 2011, 106, 196405.

[33] Baudrion, Anne-Laure, Antoine Perron, Alessandro Veltri, Alexandre Bouhelier, Pierre-Michel Adam, et Renaud Bachelot. « Reversible Strong Coupling in Silver Nanoparticle Arrays Using Photochromic Molecules ». *Nano Letters* 13, nº 1 (9 janvier 2013): 282-86. https://doi.org/10.1021/nl3040948.

[34] Lin, L.; Wang, M.; Wei, X.; Peng, X.; Xie, C.; Zheng, Y. « Photoswitchable Rabi Splitting in Hybrid Plasmon−Waveguide Modes ». *Nano Letters*, 2016, 16, 7655−7663.

[35] Peter, E., P. Senellart, D. Martrou, A. Lemaître, J. Hours, J. M. Gérard, et J. Bloch. « Exciton-Photon Strong-Coupling Regime for a Single Quantum Dot Embedded in a Microcavity ». *Physical Review Letters* 95, nº 6 (1 août 2005). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.067401.

[36] Symonds, C.; Bellessa, J.; Plenet, J. C.; Bréhier, A.; Parashkov, R.; Lauret, J. S.; and Deleporte E.; Appl. Phys. Lett. 2007, 90, 091107

[37] Hakala, T. K., J. J. Toppari, A. Kuzyk, M. Pettersson, H. Tikkanen, H. Kunttu, et P. Törmä. « Vacuum Rabi Splitting and Strong-Coupling Dynamics for Surface-Plasmon Polaritons and Rhodamine 6G Molecules ». *Physical Review Letters* 103, nº 5 (31 juillet 2009). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.053602.

[38] Fedele, Stefano, Manal Hakami, Antony Murphy, Robert Pollard, et James Rice. « Strong Coupling in Molecular Exciton-Plasmon Au Nanorod Array Systems ». *Applied Physics Letters* 108, nº 5 (février 2016): 053102. https://doi.org/10.1063/1.4941078.

[39] Kuwata, Hitoshi, Hiroharu Tamaru, Kunio Esumi, et Kenjiro Miyano. « Resonant Light Scattering from Metal Nanoparticles: Practical Analysis beyond Rayleigh Approximation ». *Applied Physics Letters* 83, nº 22 (décembre 2003): 4625-27. https://doi.org/10.1063/1.1630351.

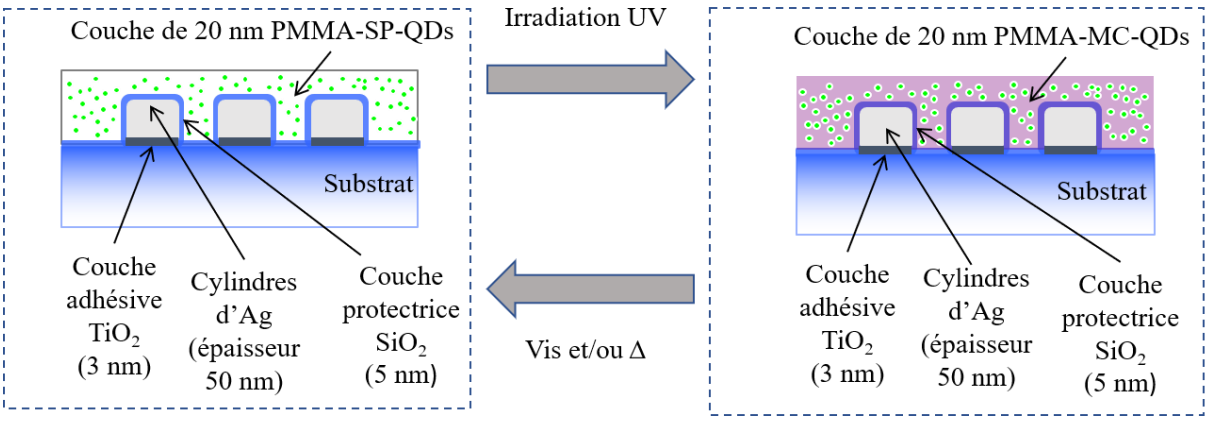
[40] Wang, W.; Vasa, P.; Pomraenke, R.; Vogelgesang, R.; De Sio, A.; Sommer, E.; Maiuri, M.; Manzoni, C.; Cerullo, G.; Lienau, C. ACS Nano 2014, 8, 1056–1064. doi:10.1021/nn405981k

Chapitre 4 :

QDs - Photochromes - Nanoparticules métalliques

I. Couplage entre un émetteur et un plasmon 127
II. Etat de l'art sur le couplage QDs-NPM 128
III. Etude d'un cas simple : QDs-NPM 130
1. Description de l'échantillon 130
2. Technique utilisée 131
3. Etude du système couplé QD/NP 132
IV. Couplage de QDs, de photochromes et de NPM 138
1. Description de l'échantillon 138
2. Etude de l'échantillon à 3 entités (QD/NP/PM) 138
Conclusion 148
Références 149

Ce chapitre sera dédié à l'étude et au contrôle optique de la photoluminescence de boîtes quantiques grâce à l'utilisation de molécules photochromiques et de résonances plasmoniques, définies dans les chapitres précédents. La première partie sera consacrée à l'étude théorique du couplage entre un émetteur et un plasmon. La deuxième partie présentera quelques résultats notables de la littérature concernant le contrôle de la photoluminescence de boîtes quantiques à l'aide de nanoparticules métalliques. La dernière partie montrera comment il est possible de contrôler activement la photoluminescence de ces boîtes quantiques en couplant ces dernières à des photochromes (6-nitro BIPS) et des nanocylindres d'argent.



I. Couplage entre un émetteur et un plasmon

Avant de présenter l'état de l'art sur ce sujet, la première partie sera consacrée à définir les différents paramètres permettant de quantifier l'influence du plasmon sur les QDs.

Dans la suite de ce chapitre, l'émetteur quantique, les boîtes quantiques (QDs), est modélisé par un système à deux niveaux d'énergie. Γ_R et Γ_{NR} sont les taux de transitions radiatif et non radiatif d'un état excité à son état stable. Le taux de transition total est noté Γ (donné par : $\Gamma = \Gamma_R + \Gamma_{NR}$) et représente l'inverse du temps de vie de l'état excité τ.

Lorsque les QDs sont couplées à un plasmon, l'impact de ce dernier sur la PL des QDs est étudié grâce au facteur d'exaltation de photoluminescence η_F. Il correspond au rapport entre l'intensité de fluorescence mesurée en présence de nanoparticules métalliques (NPM) et l'intensité de fluorescence mesurée en dehors des réseaux plasmoniques.

Le facteur d'exaltation η_F est usuellement défini par l'équation 4.1 [1].

$$\eta_F = \frac{\kappa}{\kappa_0}\frac{\phi}{\phi_0}\frac{I_e}{I_{e_0}} \tag{4.1}$$

Où κ représente l'efficacité de collection, ϕ est le rendement quantique de l'émetteur et I_e est l'intensité d'excitation, dépendant de l'exaltation du champ électrique local causée par les réseaux plasmoniques. L'indice « 0 » est en rapport à l'émetteur seul non-couplé.

Lorsque $\eta_F > 1$, la photoluminescence est exaltée. En revanche, quand $\eta_F < 1$, la photoluminescence est inhibée. Pour une explication plus poussée de l'impact de chaque rapport constituant le facteur d'exaltation, le lecteur se reportera à l'article de J. Wenger [2].

Une exaltation de l'émission des QDs s'explique par un couplage plasmonique [3]. Tandis qu'une inhibition de photoluminescence peut elle avoir deux causes : un couplage plasmonique [4] ou un transfert d'énergie métallique (ou MET en anglais pour « Metal Energy Transfer ») [5]. L'analyse du facteur de Purcell F [6] peut permettre de privilégier l'une des deux causes. Il est défini par le rapport entre le taux de transition total du système couplé Γ_{syst} et le taux de transition total de l'émetteur seul Γ_0 (équation 4.2).

$$F = \frac{\Gamma_{syst}}{\Gamma_0} = \frac{\tau_0}{\tau_{syst}} \tag{4.2}$$

Où τ_0 et τ_{syst} sont respectivement le temps de vie de l'émetteur seul et le temps de vie du système couplé. Comme le facteur de Purcell est directement lié au temps de vie, il est possible

expérimentalement de l'analyser en obtenant les temps de vie de l'émetteur seul puis couplé et d'en faire le rapport. Si le facteur de Purcell subit des modifications en fonction des propriétés des NPM, l'inhibition provient d'un couplage plasmonique. Dans le cas contraire, si le facteur de Purcell reste le même, un MET est à l'origine de l'effet sur la PL.

La section suivante présentera quelques résultats à propos du couplage entre des QDs et des nanoparticules métalliques, notamment quel facteur pouvant influencer la PL des QDs.

II. Etat de l'art sur le couplage QDs-NPM

En 2005, Song *et al* [7] ont couplé des QDs de type cœur-coquille (CdSe/ZnS) avec des îlots d'argent fabriqués par lithographie électronique pouvant supporter des plasmons de surface localisés et des plasmons propagatifs. Ils ont fait varier d'un côté la période des îlots et d'un autre le diamètre de ces derniers. Les spectres de réflectance sont donnés en Figure 4.1a. Puis la PL des QDs a été enregistrée pour ces quatre échantillons (Figure 4.1b). Il est montré que le maximum d'exaltation de PL a lieu pour une période de 160 nm et un diamètre de 300 nm, c'est-à-dire lorsque la résonance plasmon coïncide avec l'émission des QDs.

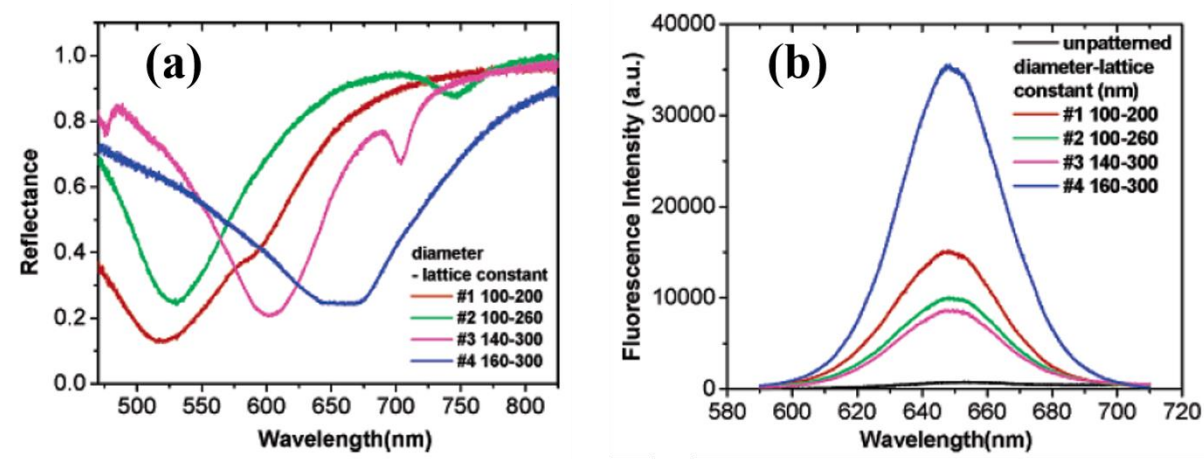


Figure 4.1 – (a) Spectres de réflectance en incidence normale d'échantillons dopés au QDs pour quatre différents diamètres et périodes de disques d'argent notés de #1 à #4. Les diamètres et périodes sont respectivement : #1, 100 et 200 nm ; #2, 100 et 260 nm ; #3, 140 et 300 nm et #4, 160 et 300 nm. – (b) Spectres de fluorescence des QDs seules et couplées aux réseaux donnés précédemment [7]

En 2010, Viste *et al* [8] ont montré la possibilité de passer d'une inhibition à une exaltation de la PL des QDs en changeant le diamètre des nanoparticules (Figure 4.2a) auxquelles les QDs sont couplées. Des nanoparticules d'or de 80 nm de diamètre entraîneront une inhibition de la

PL alors que des nanoparticules de 160 nm entraînent une exaltation. Pour ces mêmes tailles, ils ont également étudié la dépendance de la PL en fonction de la distance séparant les nanoparticules des QDs (Figure 4.2b) en plaçant différentes épaisseurs de polyélectrolytes avant le dépôt des QDs. Dans le cas des deux tailles de nanoparticules, une augmentation de la distance R entre les deux entités provoque une diminution de l'effet sur la PL des QDs. Puis à partir de 12 nm de séparation, la PL ne subit plus aucune modification. Ces résultats prouvent qu'il est ainsi possible de contrôler la PL des QDs soit en les couplant à des nanoparticules plus ou moins grandes selon l'effet recherché, soit en jouant sur la distance de couplage entre les nanoparticules et les QDs.

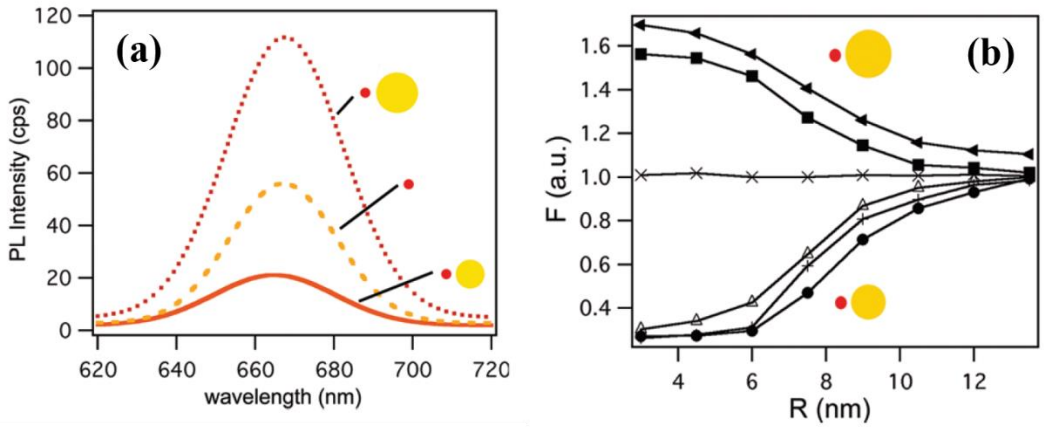


Figure 4.2 – (a) Spectres de photoluminescence mesurés au voisinage de nanoparticules d'or de diamètre 80 nm (courbe orange) et de diamètre 160 nm (courbe pointillée rouge), et sans nanoparticules (courbe pointillée orange) – (b) Modification du facteur d'exaltation de photoluminescence F en fonction de la distance entre les nanoparticules d'or et les QDs pour des nanoparticules d'or de diamètre 80 nm (cercle noir), 100 nm (+), 120 nm (triangle haut), 130 nm (x), 140 nm (carré) et 160 nm (triangle noir gauche). [8]

Les travaux de Kim *et al* en 2015 [9] s'inscrivent dans la suite des travaux de Viste *et al*. L'étude porte sur la variation de la couche séparatrice entre une monocouche de nanoparticules d'or de diamètre 23 nm et une monocouche de QDs de type cœur CdSe (Figure 4.3a) avec une précision nanométrique. Cette couche consiste en n bicouches de polyélectrolytes. Lorsque n=1, la PL est inhibée alors que lorsque n=4, la PL est exaltée (Figure 4.3b).

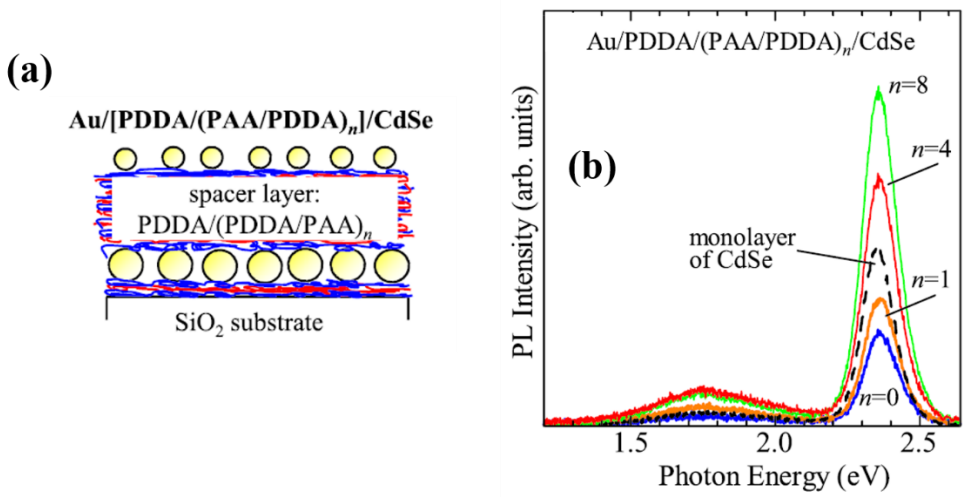


Figure 4.3 – (a) Schéma de l'échantillon consistant en une monocouche de nanoparticules d'or, une couche séparatrice de polyélectrolytes et une monocouche de QDs. L'épaisseur de la couche séparatrice est contrôlée par le nombre de bicouches n de PAA/PDDA. – (b) Spectres de photoluminescence des QDs couplées aux nanoparticules d'or pour n=0, 1, 4 et 8. [9]

Il est important de noter que même si la littérature relate de nombreux cas d'exaltation ou d'inhibition de PL, il n'est pas encore expliqué clairement quel(s) phénomène(s) permet(tent) de privilégier un des deux effets.

La section suivante présente les résultats expérimentaux obtenus lorsque des QDs sont couplées à des nanocylindres d'argent. L'étude se porte sur la PL et le temps de vie des QDs en fonction de la taille des NPs.

III. Etude d'un cas simple : QDs-NPM

1. Description de l'échantillon

L'échantillon, fabriqué par lithographie électronique, consiste en onze réseaux de nanocylindres (NP) d'argent, avec un diamètre variant de 60 nm à 160 nm par pas de 10 nm. Pour chaque réseau, les NPs ont été distribuées de façon aléatoire (Figure 4.4a) afin d'éviter des effets de réseaux ou de diffraction durant les mesures optiques. Après le processus de lithographie, une couche de 5 nm d'oxyde de silice (SiOx) a été déposée par évaporation thermique pour protéger l'argent de l'oxydation. Puis, une couche de PMMA dopée avec les QDs a été déposée par enduction centrifuge dans le but d'obtenir une épaisseur de 20 nm (4500 rpm, 2250 rpm/s, 60 secondes). Les QDs utilisées sont des nanocristaux de type cœur/coquille CdSe/ZnS émettant à 510 nm (Mesolight, INP). La Figure 4.4b montre le recouvrement entre

le spectre d'émission des QDs (courbe pointillée) et les spectres d'extinction (courbes pleines) des réseaux de NPs mesurés lorsque l'échantillon est dans l'air.

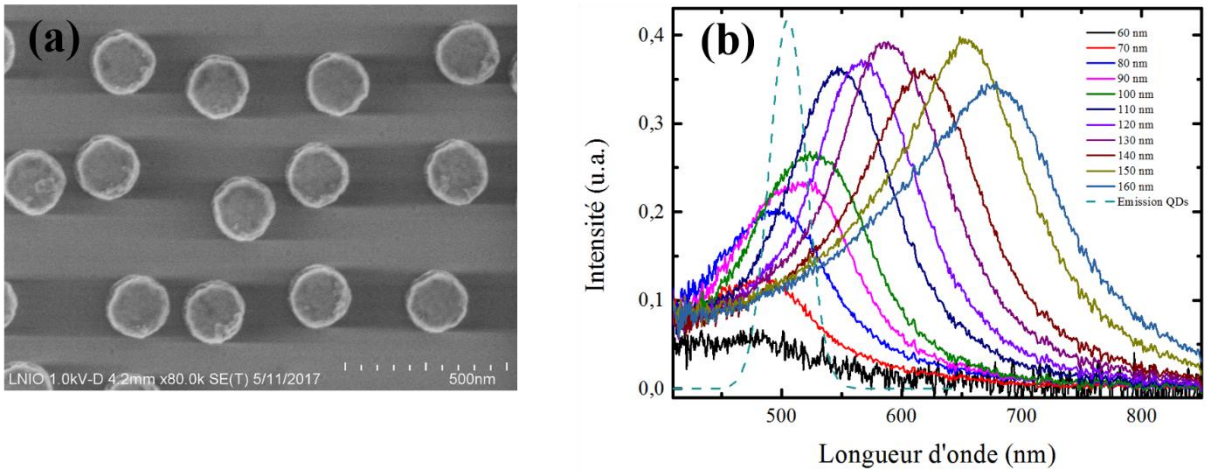


Figure 4.4 - (a) Image MEB d'un réseau de nanocylindres (160 nm de diamètre) distribués de façon aléatoire – (b) LSPR des réseaux de nanocylindres de diamètre allant de 60 nm à 160 nm par pas de 10 nm et émission ajustée des QDs par une fonction lorentzienne (courbe pointillée)

2. Technique utilisée

Les résultats présentés dans le paragraphe suivant ont été obtenus grâce à une technique d'imagerie de fluorescence résolue en temps (ou FLIM pour « Fluorescence Lifetime Image Microscopy »), où le contraste est basé sur le temps de vie du fluorophore. Elle utilise la technique TCSPC (Chapitre 2, section III.1.a) : elle mesure le temps entre l'excitation de l'échantillon par le pulse laser et l'arrivée du photon émis jusqu'au détecteur. Cette mesure de décalage en temps est répétée plusieurs fois afin de construire un histogramme d'intensité de fluorescence. Un histogramme est alors acquis pour chaque pixel de l'image. En utilisant un ajustement exponentiel, le temps de vie de fluorescence est calculé pour chaque pixel et le résultat de tous les ajustements donne une image FLIM.

Grâce au progrès technologique, la technique FLIM a vu sa popularité augmentée ces vingt dernières années. Elle est ainsi, aujourd'hui, principalement utilisée en biologie cellulaire [10], biophysique [11] et sciences médicales [12,13]. En Figure 4.5 sont présentées les images d'intensité de fluorescence (a) et FLIM (b) d'une cellule endothéliale incubée dans de la rhodamine [14]. Ces images permettent ainsi d'étudier le comportement de la rhodamine avec les différents constituants d'une cellule.

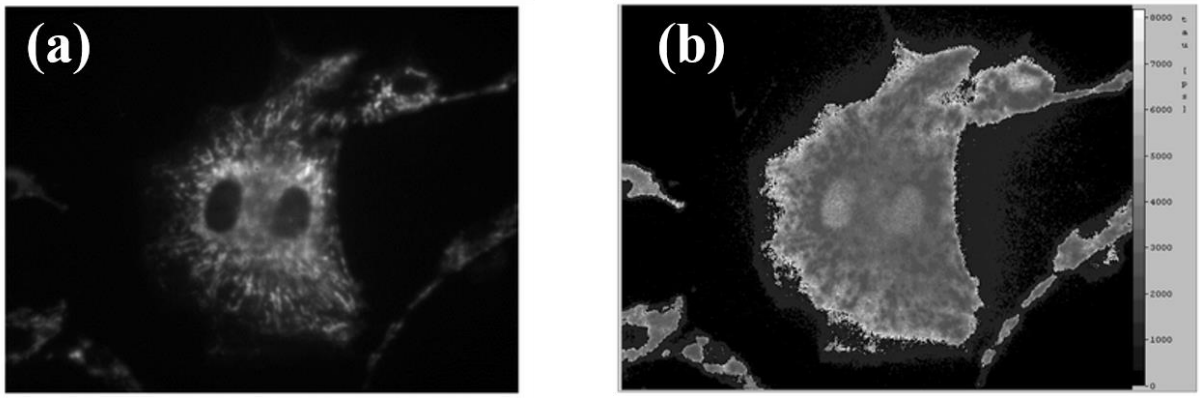


Figure 4.5 – (a) Image d'intensité de fluorescence – (b) Image FLIM d'une cellule endothéliale [14]

3. Etude du système couplé QD/NP

a. Description du montage utilisé

Un microscope FLIM confocal construit sur mesure (Figure 4.6) a été utilisé pour enregistrer les images d'intensité de photoluminescence (PL) et les images de temps de vie de PL des QDs et du milieu environnant. Ce microscope est basé sur un microscope inversé RM21 (MadCityLabs-MCL) équipé d'une platine à déplacement micro et nanométrique (MCL). La source d'excitation pulsée est un laser picoseconde émettant à 467 nm avec un taux de répétition de 20 MHz (Hamamatsu ®), soit environ une impulsion toutes les 50 nanosecondes. Le temps de collection est fixé à 0,2 ms par pixel. Un photodétecteur de type APD (MPD) avec une petite zone active de détection (50 µm²) est placé en configuration de détection confocale. Un miroir dichroïque à 483 nm est utilisé pour réfléchir le faisceau laser vers l'échantillon, pendant que le signal de fluorescence émis est collecté en épi-fluorescence à l'aide d'un filtre passe-haut à 473 nm (Semrock ®) placé devant le photodétecteur. Afin de n'enregistrer que la PL des QDs et donc d'éviter l'émission provenant de la MC (Figure 4.10e), un filtre passe-bas à 517 nm est utilisé (Semrock ®). Pour les mesures TCSPC, une carte de corrélation SPC130 (Becker and Hickl ®) permet les mesures d'images de temps de vie (FLIM). La puissance du laser picoseconde, mesurée avant l'objectif, est ajustée à 10 µW en utilisant un filtre neutre variable.

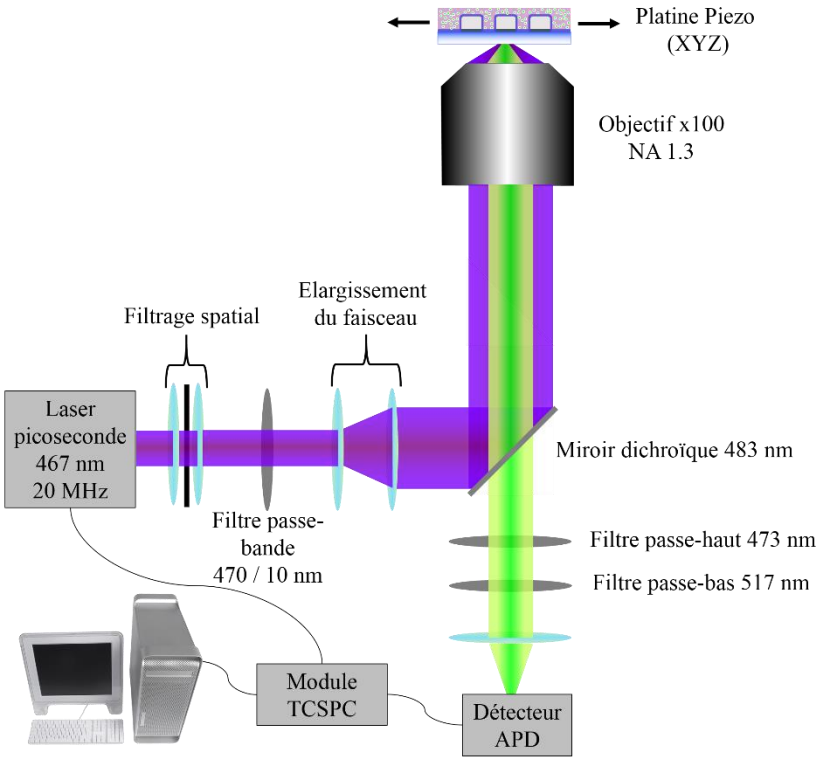


Figure 4.6 – Schéma du microscope confocal construit sur mesure

En chaque point scanné, une courbe de décroissance de la PL est obtenue. L'intégrale de l'aire sous cette courbe (Figure 4.7a) permet d'avoir accès à la valeur de la PL. En reproduisant la même chose en chaque point scanné, une image représentant la PL de l'échantillon est obtenue (Figure 4.7b). Alors qu'un ajustement multi-exponentiel (s'il y a lieu) donne le temps de vie de la PL [15] (Figure 4.7c) et permet l'obtention d'une image de temps de vie de l'échantillon (Figure 4.7d).

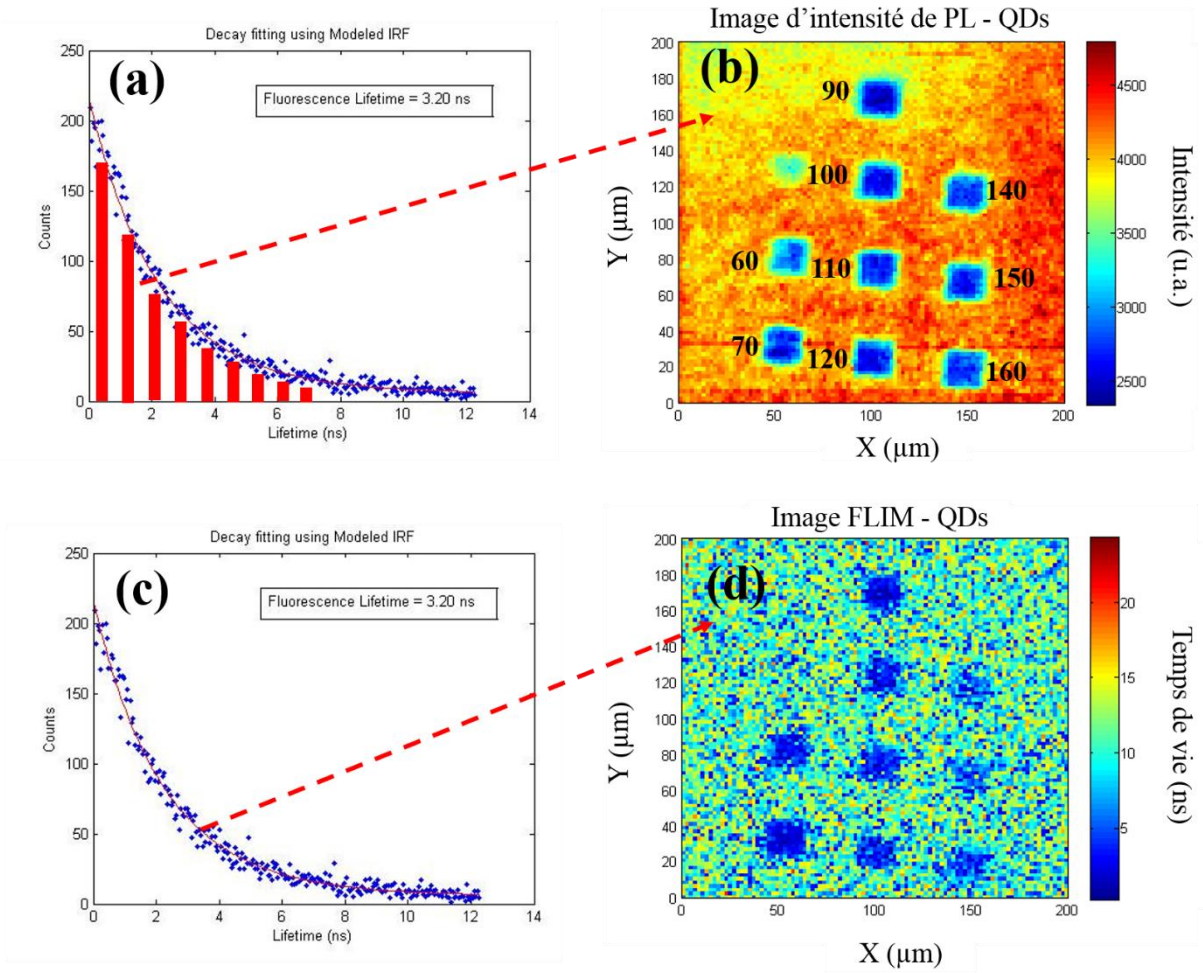


Figure 4.7 – L'intégrale de l'aire sous la courbe de décroissance de temps de vie (a) permet d'avoir accès à l'intensité de PL et d'obtenir une carte de PL (b). L'ajustement multi-exponentiel de cette courbe de décroissance (c) donne le temps de vie des QDs et une image de temps de vie ou FLIM (d). Les carrés bleus sur les figures (b) et (d) représentent des réseaux de nanocylindres d'argent, les diamètres des cylindres sont notés à côté pour simplification. Les réseaux de diamètre 80 et 130 nm sont situés en dessous des réseaux de diamètre 70 et 130 nm respectivement mais n'apparaissent pas sur ces images.

b. Etude de la photoluminescence et du temps de vie

Les réseaux de NPs, sur les cartes d'intensité de la PL et de temps de vie, sont clairement identifiés par une modification de l'intensité de fluorescence au niveau des petits carrés bleus sur chaque image où une légende à côté de ces carrés indique le diamètre des nanocylindres (les réseaux de diamètre 80 et 130 nm n'apparaissent pas sur ces images mais ont été également enregistrés). Ainsi les cartes en Figure 4.7b et Figure 4.7d montrent que :

1) La PL des QDs est réduite au-dessus des réseaux plasmoniques (environ 2500 coups) comparé aux QDs localisées en dehors des réseaux (appelé background par la suite)

(environ 4000 coups). Cela suggère que la présence de NPs conduit à une inhibition de la PL des QDs.

2) Le temps de vie des QDs passe d'environ 9 ns en dehors des NPs à environ 4 ns au-dessus des réseaux. De plus, la diminution du temps de vie semble être dépendante du diamètre des NPs. En effet, le temps de vie au-dessus des petites NPs est plus faible que pour les grandes NPs.

Afin d'étudier l'influence des NPs sur l'émission des QDs, la Figure 4.7b a été utilisée pour calculer le facteur d'exaltation de la PL η_F pour chaque diamètre de NPs (Figure 4.8a). Pour obtenir cette courbe, l'intensité de la PL moyenne enregistrée au-dessus des réseaux de NPs est divisée par l'intensité de la PL moyenne enregistrée dans le background. La valeur d'intensité de la PL mesurée sur chaque réseau a été moyennée sur la totalité de la surface du réseau (20x20 µm) à l'aide du logiciel ImageJ®. La valeur d'intensité de PL du background a été moyennée sur toute la surface en dehors des réseaux plasmoniques. Pour rappel, une exaltation de la PL est définie lorsque $\eta_F > 1$ et une inhibition de la PL est déduite lorsque $\eta_F < 1$. La courbe noire représente la valeur du facteur d'exaltation pour chaque diamètre de NPs tandis que la ligne pointillée rouge est un guide pour indiquer un facteur d'exaltation égal à 1. Ainsi, la PL des QDs est inhibée en présence des NPs. Les valeurs de η_F sont comprises entre 0,68 et 0,74. Par conséquent, en prenant en compte les erreurs de mesure liées à la moyenne de l'intensité, il est raisonnable de dire que la PL des QDs n'est pas dépendante du diamètre des NPs.

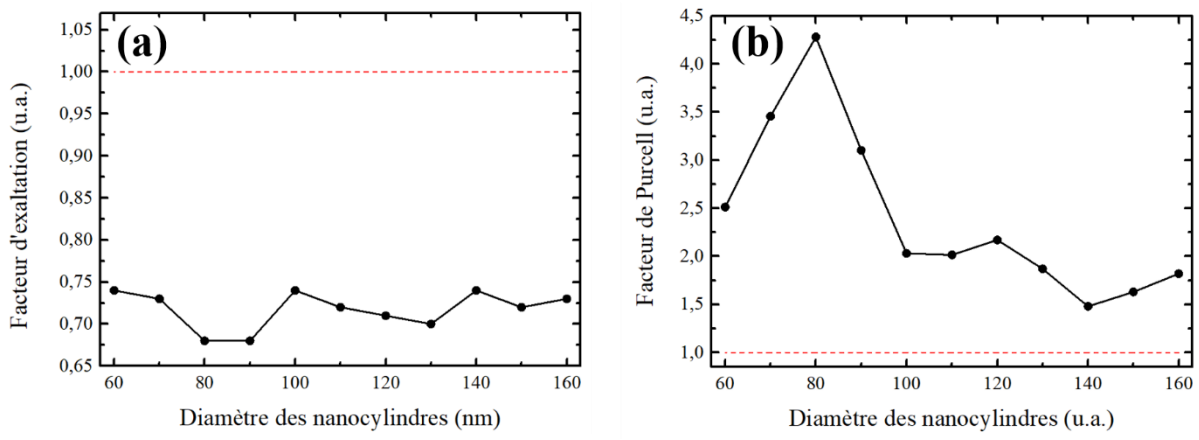


Figure 4.8 – (a) Facteur d'exaltation de PL – (b) Facteur de Purcell expérimental - en fonction du diamètre des nanocylindres d'argent. Les courbes rouges pointillées indiquent un facteur égal à 1.

Le facteur d'exaltation indique que la PL des QDs est inhibée au-dessus des réseaux de NPs ce qui est surprenant car les NPs ne sont pas en contact direct avec les QDs grâce à la couche séparatrice de silicium. Le couplage entre les deux entités devrait ainsi mener à une exaltation et non à une inhibition de PL. L'exaltation de PL peut s'expliquer par une diminution du rendement quantique. En effet, les QDs utilisées ont un rendement quantique d'environ 70% en solution, et il a été montrée que ce rendement quantique augmente lorsque les QDs sont piégées dans une matrice polymère. Ainsi le système est quasiment parfait avec un rendement quantique proche de 1, il est difficile de l'améliorer encore plus voire impossible c'est pourquoi la PL est inhibée.

La deuxième étape est de tracer le facteur de Purcell (équation 4.2) pour chaque diamètre de NPs (Figure 4.8b). De la même façon que précédemment, la courbe noire donne les valeurs du facteur de Purcell des QDs au-dessus de chaque diamètre de NPs et la ligne pointillée rouge est un guide pour indiquer un facteur de Purcell égal à 1. Ainsi, le facteur de Purcell varie en fonction de la taille des NPs et présente un maximum pour le diamètre 80 nm ce qui indique un couplage résonant entre les QDs et la LSPR des NPs. Le fait que la PL ne soit pas impactée par ce couplage montre que le taux de transition radiatif ne subit pas de modifications dues aux NPs, car la PL est directement liée au nombre de photons et donc au taux de transition radiatif. Le facteur de Purcell est, lui, dépendant du diamètre des NPs et est maximum pour le diamètre 80 nm. Or, il est possible d'après l'équation 4.2 d'exprimer le facteur de Purcell en fonction des taux de transition radiatif et non-radiatif (équation 4.3) [16].

$$F_p = \tau_0(\Gamma_R + \Gamma_{NR}) \tag{4.3}$$

τ_0, représentant le temps de vie de référence des QDs, est une constante. Ainsi pour avoir une modification du facteur de Purcell dans le cas étudié, les NPs affectent le taux de transition non-radiatif des QDs.

Afin de comprendre pourquoi les nanocylindres d'argent de diamètre 80 nm sont plus couplés aux QDs que les autres, il est important d'étudier le recouvrement spectral entre l'émission des QDs et les résonances LSPR des nanoparticules prises dans l'air. La valeur de cette intégrale de recouvrement (calculée grâce au logiciel OriginLab) est représentée en fonction du diamètre des NPs sur la Figure 4.9a. L'insert de cette figure montre un exemple de calcul de cette intégrale. Les NPs dont le diamètre est compris entre 90 et 110 nm présentent une LSPR recouvrant au mieux le spectre d'émission des QDs. De plus, la LSPR pouvant également influencer l'excitation des QDs, il est utile de savoir pour quel diamètre de NPs la LSPR

(mesurée par l'extinction maximum) coïncide avec la longueur d'onde d'excitation des QDs (467 nm). La Figure 4.9b montre que des NPs de 90 nm de diamètre présentent une LSPR maximum à la longueur d'onde d'excitation des QDs. Les deux courbes (Figure 4.9a et b) montrent que des NPs de diamètre 90 nm mènent à un couplage maximum entre les NPs et les QDs. En effet, le couplage entre les QDs et les NP est plus important lorsque la LSPR coïncide avec l'absorption et/ou l'émission de l'état excité des QDs [17]. Or, la Figure 4.8b indique que les QDs sont couplées aux NPs de diamètre 80 nm et les Figure 4.9a et b montrent que les diamètres résonants sont autour de 90 nm – 100 nm. Cela peut s'expliquer par le fait que les spectres d'extinction des NPs, utilisés pour le calcul des recouvrements spectraux à l'excitation et à l'émission, ont été pris dans l'air alors qu'en réalité les NPs sont couvertes d'une couche de PMMA qui entraîne une augmentation de l'indice de réfraction effectif. Or, il a été montré dans le chapitre 3 (section II.2.d) qu'une augmentation de l'indice de réfraction effectif mène à un déplacement vers le rouge des spectres d'extinction. Ainsi, si dans l'air, ce sont les réseaux de diamètre 90-100 nm qui coïncident avec le spectre d'émission des QDs, ce seront les réseaux de diamètre plus petits (80 nm) qui coïncideront avec le spectre d'émission des QDs dans le PMMA.

Il est important de noter que pour les courbes des Figure 4.9a et b, les valeurs pour le diamètre de NPs 60 nm n'ont pas été prises en compte car le spectre d'extinction présentant des intensités très faibles, à la limite de détection du spectromètre, il n'a pu être enregistré de façon correcte pour une exploitation.

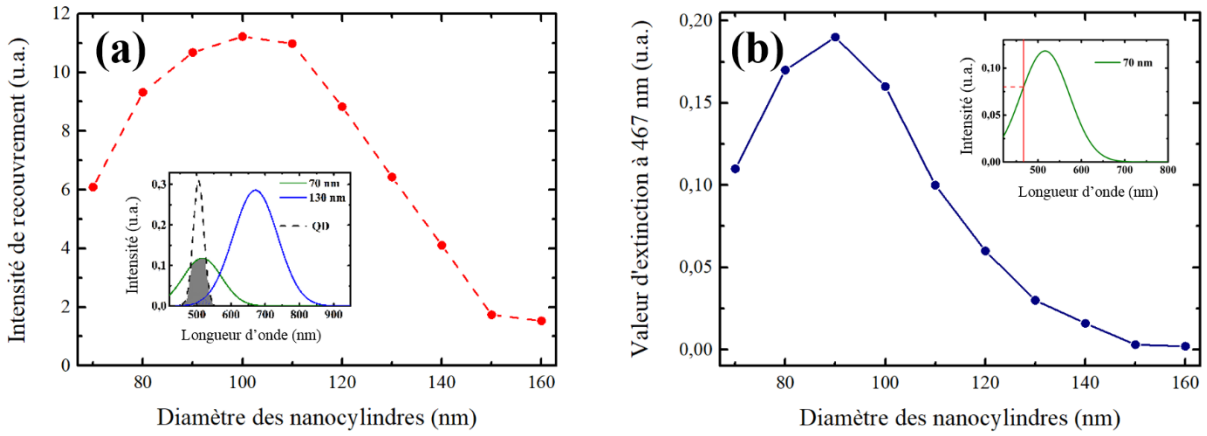


Figure 4.9 – (a) Intensité de recouvrement entre le spectre d'émission des QDs et les spectres d'extinction des nanocylindres d'argent. L'insert montre comment l'intégrale de recouvrement est calculée pour deux résonances plasmoniques. – (b) Valeur d'extinction plasmonique à 467 nm. L'insert montre comment est prise la valeur d'extinction à 467 nm.

Le chapitre 2 a permis d'étudier et de comprendre les interactions entre les QDs et les photochromes. Le chapitre 3, lui, portait sur l'étude du couplage entre des résonances plasmoniques de surface localisées (LSPR) et des photochromes. Avec cette étude supplémentaire sur le couple QDs – NPM, tous les couples ont été passés en revue et ces études vont permettre d'aborder le système final où les trois entités sont couplées.

IV. Couplage de QDs, de photochromes et de NPM

1. Description de l'échantillon

L'échantillon est le même que celui décrit dans la section III.1. La couche de QDs est retirée dans un bain d'acétone puis une nouvelle couche de PMMA dopée aux QDs et aux photochromes est déposée par enduction centrifuge. Le photochrome utilisé est toujours le 6-nitro-BIPS, où l'isomère Spy est transparent dans le visible et l'isomère MC possède un pic d'absorption centré à 570 nm (Figure 4.10a) et est accompagné d'une variation de l'indice de réfraction d'environ 0,25 (Figure 4.10b) [18]. La MC est également un émetteur, avec un pic d'émission centré vers 650 nm (Figure 4.10c), obtenu après une excitation à 467 nm.

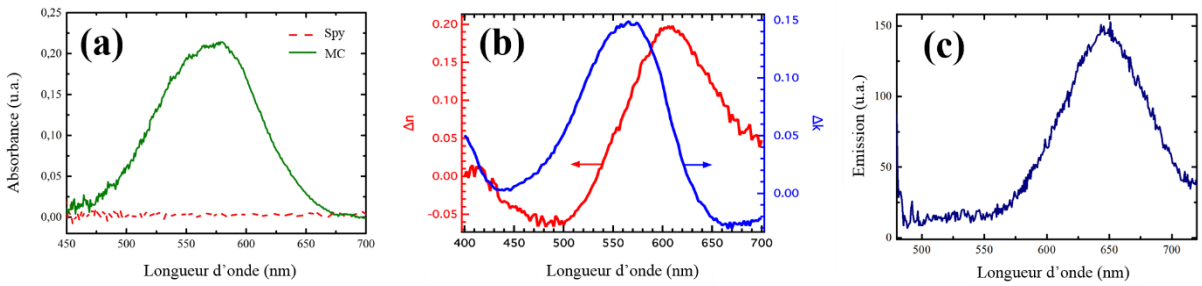


Figure 4.10 – (a) Absorbance du 6-nitro-BIPS sous sa forme Spy (rouge) et sous sa forme MC (vert) – (b) Mesures ellipsométriques de la modification de l'indice de réfraction n (rouge) et du coefficient d'extinction k (bleu) entre les deux états photochromiques – (c) Emission de la MC

2. Etude de l'échantillon à 3 entités (QD/NP/PM)

a. Intensité de photoluminescence

La Figure 4.11 montre les images de PL enregistrées avant (a) et après (b) la transition photochromique. Lorsque les QDs sont en présence de l'isomère Spy transparent, leur PL est drastiquement réduite aux dessus des réseaux de NPs, comparé au background (Figure 4.11a). Cela suggère que la présence de NPs conduit à une inhibition de la PL des QDs, comme lorsque

les QDs sont en l'absence de photochromes (Figure 4.7b). La présence de Spy ne modifie donc pas le couplage entre les QDs et les NPs. Une fois l'échantillon illuminé aux UV, la transition photochromique transforme le Spy en MC, et la carte de PL est totalement modifiée (Figure 4.11b). En effet, cette carte de PL des QDs en présence de l'isomère MC montre que :

1) la PL des QDs est augmentée au-dessus des réseaux de NP comparé au background,
2) la PL semble être maximale pour les NP de diamètre 70 nm,
3) l'intensité de la PL du background diminue de 2500 coups environ dans le Spy à 400 coups dans la MC,
4) l'intensité de la PL provenant du réseau en bas à gauche de l'image (diamètre 70 nm) passe d'environ 1200 coups dans le Spy à 700 coups dans la MC.

Les points 1) et 2) suggèrent une modification de l'interaction entre QDs et NPs d'argent puisque la PL sur les réseaux n'est plus inhibée mais exaltée. Le point 2) suggère également une influence de la résonance plasmon puisque le diamètre des NPs a une influence sur l'intensité de PL détectée. Concernant les points 3) et 4), il a été prouvé dans le chapitre 2 qu'un transfert d'énergie de type FRET a lieu entre les QDs et la MC. Il est donc normal de voir l'intensité de PL chuter lors de la transition photochromique. Dans ce cas, le rayon de Förster et l'efficacité de FRET peuvent également être calculés (équation 2.8 et 2.11) et valent respectivement 5,3 nm et 79 %. Par contre, il est important de noter que la PL chute d'un facteur 6 environ en dehors des réseaux alors qu'elle ne chute que d'un facteur 2 au-dessus du réseau de NP dont le diamètre est de 70 nm. Il y a donc une compétition entre l'exaltation plasmonique et l'inhibition provoquée par le FRET.

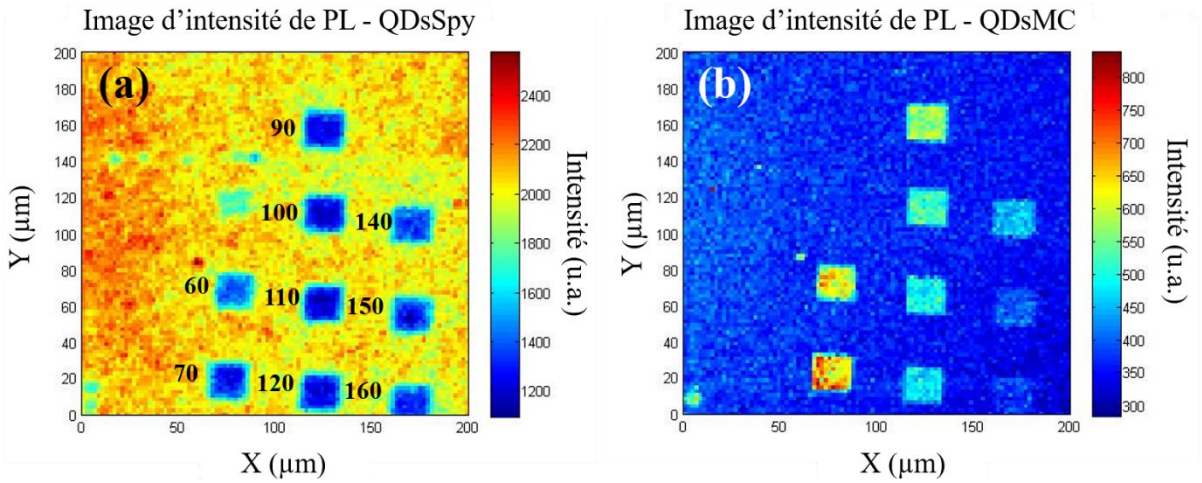


Figure 4.11 – (a) Image de PL des QDs couplées au Spy enregistrée aux dessus des réseaux de nanocylindres d'argent – (b) Image de PL des QDs couplées à la MC enregistrée aux dessus des réseaux de nanocylindres

d'argent. Sur l'image (a) sont écrits les diamètres des nanocylindres. Les réseaux de diamètre 80 et 130 nm sont situés en dessous des réseaux de diamètre 70 et 120 nm respectivement mais n'apparaissent pas sur ces images.

Afin d'étudier l'influence des NPs sur l'émission des QDs pour chaque forme du photochrome, les deux précédentes images ont été utilisées afin de calculer le facteur d'exaltation de PL η_F pour chaque diamètre de NPs (Figure 4.12a). Les courbes en rouge pointillée et verte solide correspondent aux mesures faites avant (Spy) et après (MC) la transition photochromique, respectivement. Pour rappel, une exaltation de PL est définie lorsque $\eta_F > 1$ et une inhibition de PL est déduite lorsque $\eta_F < 1$. Ainsi, la PL est inhibée pour le système QD/NP/Spy (courbe rouge) alors qu'elle est exaltée pour le système QD/NP/MC (courbe verte). De plus, dans le Spy, le diamètre des NPs n'a pas d'influence significative sur la valeur de PL normalisée, alors qu'après la transition photochromique, la PL des QDs présente un maximum d'exaltation pour les NPs de diamètre 70 nm. Ce comportement dans la MC est la signature d'un couplage entre la LSPR et l'état excité des QDs.

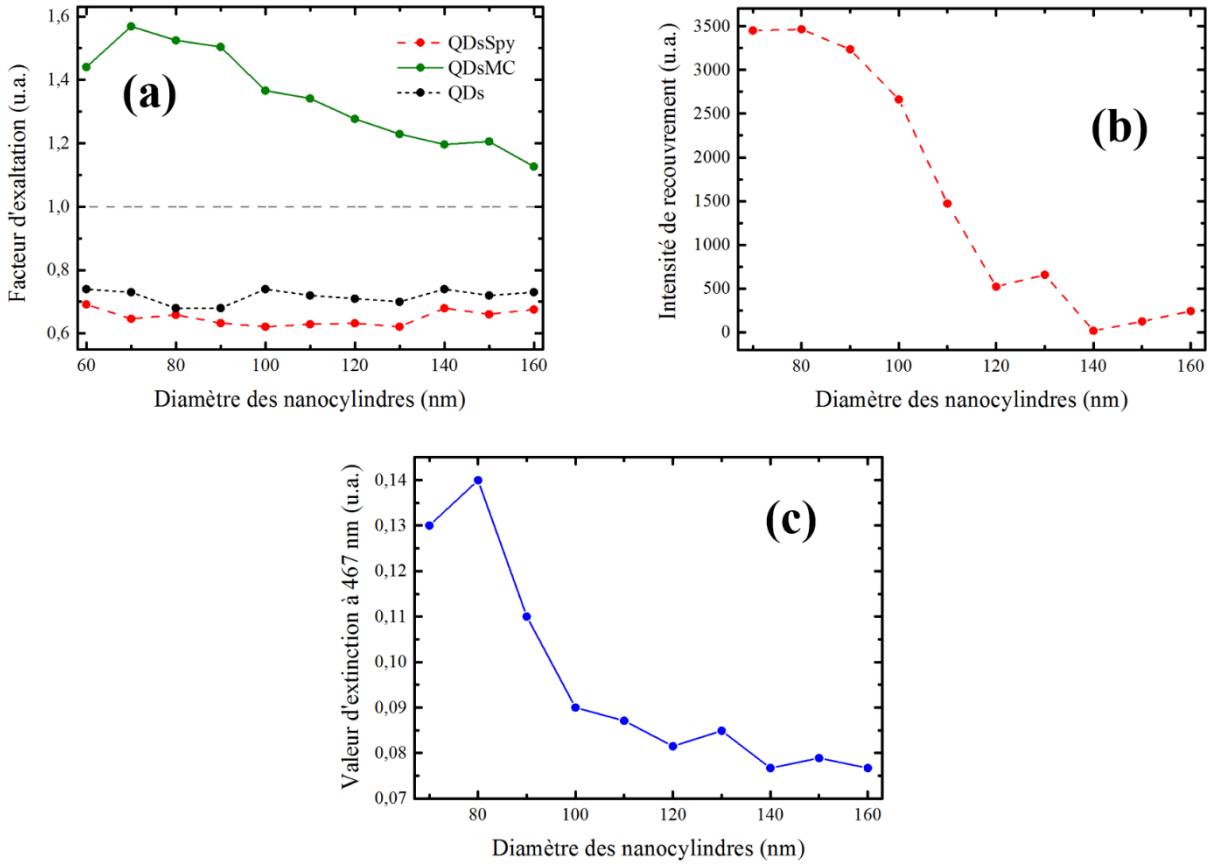


Figure 4.12 – (a) Facteur d'exaltation de PL avant (courbe rouge pointillée) et après (courbe verte) la transition photochromique en fonction du diamètre des nanocylindres couplés aux QDs – (b) Intensité de recouvrement entre le spectre d'émission des QDs et les spectres d'extinction des nanocylindres d'argent – (c) Valeur d'extinction plasmonique à 467 nm

Les valeurs du facteur d'exaltation des QDs en présence de l'isomère Spy sont comprises entre 0,62 et 0,70. Ces valeurs sont relativement proches de celles obtenues pour les QDs seules (entre 0,68 et 0,74). Il est donc raisonnable d'affirmer que l'ajout de Spy n'a pas d'influence sur le facteur d'exaltation des QDs, et de la même façon aucune influence sur le rendement quantique des QDs. Cependant, la PL en présence de MC est exaltée. Cette dernière est possible seulement si le rendement quantique du système a été diminuée pendant la transition photochromique rendant ainsi possible l'amélioration du système. Le rendement quantique du système QD/NP/MC est donc plus faible que celui du système QD/NP/Spy.

De la même façon que précédemment, dans le but de comprendre pourquoi les nanocylindres d'argent de diamètre 70 nm sont plus couplés aux QDs que les autres, il est important d'étudier le recouvrement spectral entre l'émission des QDs et les résonances LSPR des nanoparticules, enregistrées cette fois-ci dans le PMMA en présence des photochromes. La valeur de cette intégrale de recouvrement est représentée en fonction du diamètre des NPs sur la Figure 4.12b. Ce sont les NPs dont le diamètre est de 70 ou 80 nm qui présentent une LSPR recouvrant au mieux le spectre d'émission des QDs. De plus, la LSPR pouvant également influencer l'excitation des QDs, il est utile de savoir pour quel diamètre de NP la LSPR coïncide avec la longueur d'onde d'excitation des QDs (467 nm). La Figure 4.12c montre que des NPs de 80 nm de diamètre présentent une LSPR maximum à la longueur d'onde d'excitation des QDs. Les deux courbes (Figure 4.12b et c) s'accordent sur le fait que des NPs de diamètre 70-80 nm mènent à un couplage maximum entre les NPs et les QDs, ce qui est en accord avec l'observation sur l'image d'intensité de PL en Figure 4.11b. Pour rappel, le couplage entre les QDs et les NPs est plus important lorsque la LSPR coïncide avec l'absorption et/ou l'émission de l'état excité des QDs [17].

Il est important de noter que, comme pour la courbe de la Figure 4.8b, les valeurs pour le diamètre de NPs 60 nm n'ont pas été prises en compte pour les courbes des Figure 4.12 b et c, car le spectre d'extinction se trouvant à la limite de détection du spectromètre, il n'a pu être enregistré de façon correcte pour une exploitation.

En utilisant l'équation 4.1, il est possible d'analyser les effets influençant le facteur d'exaltation de luminescence η_F et d'ainsi évaluer la modification de chaque terme composant l'équation dû au couplage plasmonique dans la forme MC, dans le cas du diamètre résonant.

Le premier rapport κ/κ_0 correspond à la modification des directions de radiation des QDs en raison de la présence des NPs. En effet, comme une résonance plasmonique dipolaire dans le

plan émet de la lumière principalement dans un milieu d'indice supérieur, il est raisonnable d'assumer le fait que l'émission des QDs peut être redirigée dans la lamelle de verre à cause de la présence des NPs. L'ouverture numérique de l'objectif utilisé étant assez grande (NA = 1,3), la luminescence redirigée des QDs est collectée et l'efficacité de collection est alors augmentée par la présence des NPs, ainsi $\frac{\kappa}{\kappa_0} > 1$.

Le second terme ϕ/ϕ_0 concerne la modification du rendement quantique des QDs due au couplage plasmonique. Il a été observé que dans un milieu de MC, la PL des QDs est maximale au-dessus du réseau de NP de diamètre 70 nm (Figure 4.12a). La PL étant directement liée au nombre de photons reçus, cette exaltation induit une augmentation du taux de transition radiatif et donc du rendement quantique ϕ (équation 2.6) par rapport à la référence détectée en dehors des NP ϕ_0, ainsi $\phi/\phi_0 > 1$.

Finalement, le troisième terme I_e/I_{e_0} concerne la modification de l'efficacité d'excitation des QDs à la suite du couplage résonant des QDs avec les NP. La coïncidence de la LSPR des NP (diamètre 70-80 nm) avec la longueur d'onde d'excitation des QDs permet de dire que la LDOS est augmentée par les NP environnant et que la modification de l'intensité d'excitation I_e/I_{e_0} est maximale.

Ainsi, après la transition photochromique, le couplage entre les QDs et les NP de diamètre 70 nm conduit à un facteur d'exaltation maximal en raison de l'augmentation de chaque rapport de l'équation 4.1 : κ/κ_0, ϕ/ϕ_0 et I_e/I_{e_0}. Avec les éléments à disposition, il n'est pas possible de quantifier le rôle de chaque ratio dans l'exaltation de la PL après la transition photochromique. Le premier terme concernant l'efficacité de collection pourrait être quantifié grâce aux diagrammes de rayonnement des QDs en absence et en présence de NP [19]. Concernant le second terme, le rendement quantique peut être approximé en utilisant la technique détaillée dans le chapitre 2 (section III.2). Enfin, la variation de la LDOS (et donc la quantification de l'efficacité d'excitation) peut être évaluée en réalisant des simulations du système couplé avant et après la transition photochromique. Ces développements feront l'objet d'une future étude.

b. Temps de vie de photoluminescence

Avant la transition photochromique, la PL des QDs enregistrées au-dessus des réseaux de NPs semble indépendante du diamètre des NPs (cf. Figure 4.11a et la courbe rouge sur la Figure

4.12a). Les images FLIM (reliées au temps de vie des QDs) vont aider à comprendre ce comportement. Les Figure 4.13 a et b montrent les images FLIM avant et après la transition photochromique, respectivement. Ces cartes de temps de vie montrent que :

1) En présence de l'isomère Spy, le temps de vie au niveau du background est d'environ 6,1 ns.
2) Le temps de vie au-dessus des réseaux de NPs est réduit à environ 2 ns. Le diamètre 70 nm semble une fois encore le plus impacté.
3) En présence de l'isomère MC, le temps de vie du background tombe à environ 1,3 ns.
4) Au-dessus des réseaux plasmoniques, il est légèrement réduit à 1 ns, toujours avec la réduction la plus importante pour les NPs de diamètre 70 nm.

Les points 1) et 2) montrent que le diamètre des NPs impactent également les QDs en présence de l'isomère Spy, ce qui indique un couplage résonant entre les QDs et la LSPR des NPs. Les points 3) et 4) viennent appuyer les observations précédentes, c'est-à-dire le FRET entre les QDs et la MC (point 3) et le couplage résonant entre les QDs et la LSPR des NPs après la transition photochromique (point 4).

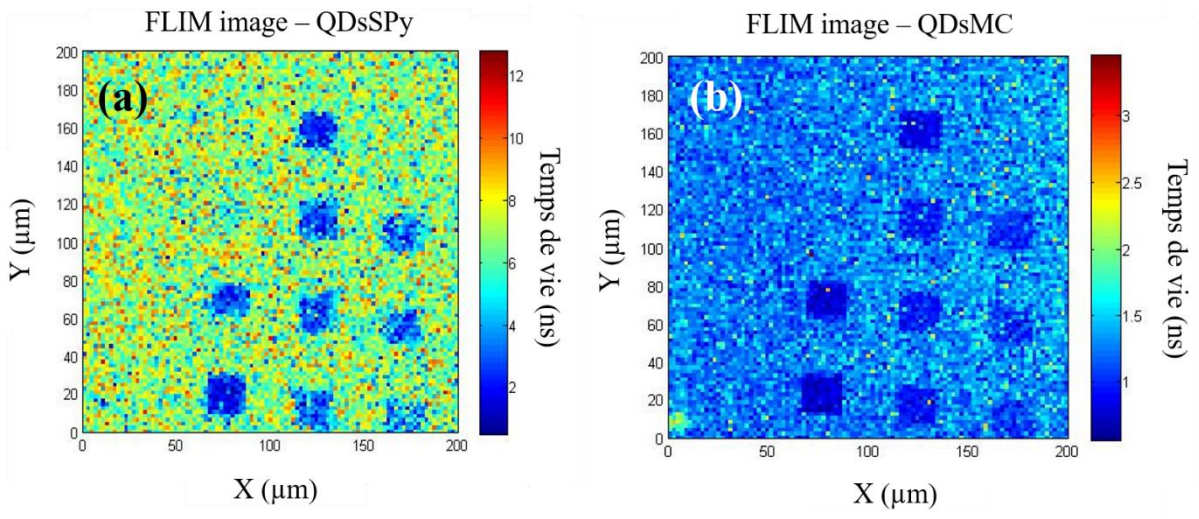


Figure 4.13 – Image FLIM enregistrée au-dessus des réseaux de NP couverts par une couche de QDs et de photochromes avant (a) et après (b) la transition photochromique

Afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux à des simulations de type « Finite Difference Time Domain » (ou FDTD) [20], le facteur de Purcell (équation 4.2) va être calculé pour chaque diamètre de NPs avant et après la transition photochromique (Figure 4.14). Le

temps de vie de référence des QDs est déterminé à partir des images FLIM en l'absence de photochromes (Figure 4.7b et d). La concentration utilisée est la même que pour le mélange QDs – photochromes et il en résulte un temps de vie d'environ 9 ns. Les courbes rouge et verte de la Figure 4.14 présentent le facteur de Purcell expérimental en fonction du diamètre des NPs lorsque les QDs sont en présence de Spy et de MC respectivement. La claire dépendance de la courbe « Spy » avec le diamètre des NPs permet de conclure que, avant la transition photochromique, les QDs sont également couplées aux NPs, même si le facteur d'exaltation semble être indépendant de la taille des NPs (Figure 4.9a). L'inhibition de la PL en présence de Spy est probablement due à une augmentation dominée par le taux de transition non-radiatif Γ_{NR}. Après la transition photochromique, le facteur de Purcell augmente (passage de la courbe rouge à la courbe verte). Ce comportement indique que le taux de transition total du système couplé QDs – NP croît pendant la transition photochromique.

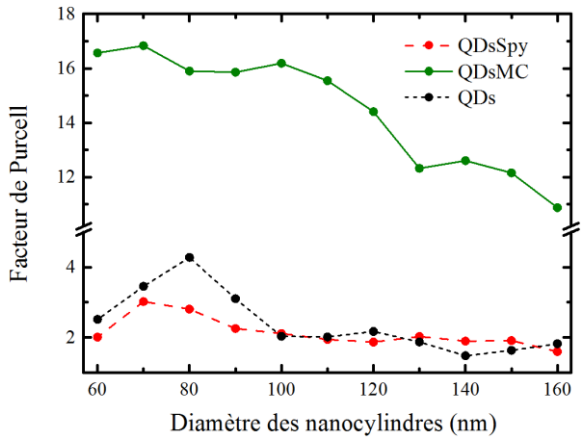


Figure 4.14 – Facteur de Purcell expérimental en fonction du diamètre des nanocylindres

Le facteur de Purcell des QDs en présence de l'isomère Spy varie entre 3 et 5,7 alors que lorsque les QDs sont seules (sans photochromes), il varie entre 1,4 et 4,2. Le facteur de Purcell croît donc légèrement après l'ajout de photochromes. Or il était le même concernant le facteur d'exaltation de photoluminescence. La présence de l'isomère Spy doit donc entraîner une légère augmentation du taux de transition radiatif, qui peut être induite par une légère augmentation de l'indice ou par une petite quantité de Spy transformée en MC.

Comme l'effet FRET augmente le taux de transition non-radiatif et que ce dernier peut être augmenté par des nanoparticules résonantes [21], le taux de transition non-radiatif global est augmenté pour le mélange QDs – MC, comparé au mélange QDs – Spy. La description de l'effet global de la modification du taux de transition radiatif est plus compliquée à établir mais la distance de 5 nm séparant les QDs des NPs semble être suffisante pour s'affranchir de

l'inhibition de la PL [22,23] lorsque les QDs sont au contact direct des NPs, et ainsi induire une augmentation globale du taux de transition radiative.

Le Tableau 4.1 présente un résumé de l'impact de la présence des NPs sur les taux de transition radiatif et non-radiatif des QDs et un résumé de l'influence de la transition photochromique sur ces mêmes taux en l'absence puis en présence des NPs.

	QD/PM	**QD/PM/NP**	
$\boldsymbol{\Gamma_{NR}}$	Augmente (FRET)	Augmente (FRET exalté)	
$\boldsymbol{\Gamma_{R}}$	Diminue (diminution de l'indice)	*Contribution Plasmonique* Augmente	*Contribution indice* Diminue
		$\Delta\Gamma_R \gg \Delta\Gamma_{NR}$	

Tableau 4.1 – Influence de la transition photochromique sur les QDs seules ou couplées avec le diamètre de nanoparticules résonants 70 nm

Pour confirmer les résultats expérimentaux obtenus, le facteur de Purcell du système a été calculé grâce à la méthode FDTD (FDTD software, Lumerical INP). Ainsi, un nanocylindre d'argent a été modélisé, couvert par une couche de silice de 5 nm. La couche de photochromes est simulée par une couche ayant un indice de réfraction variant, récupéré grâce aux mesures ellipsométriques des variations de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction (Figure 4.10d). Un dipôle émetteur parfait (rendement quantique de 1) est placé à 7,5 nm au-dessus du nanocylindre (Figure 4.15a). Cette distance est raisonnable considérant la couche de 5 nm de silice et la couche de PMMA dopée aux QDs – photochromes déposée par enduction centrifuge d'environ 20 nm. En effet, il est connu que le dépôt par enduction centrifuge réduit l'épaisseur de la couche de PMMA au-dessus des défauts topologiques, tels que les NPs [24].

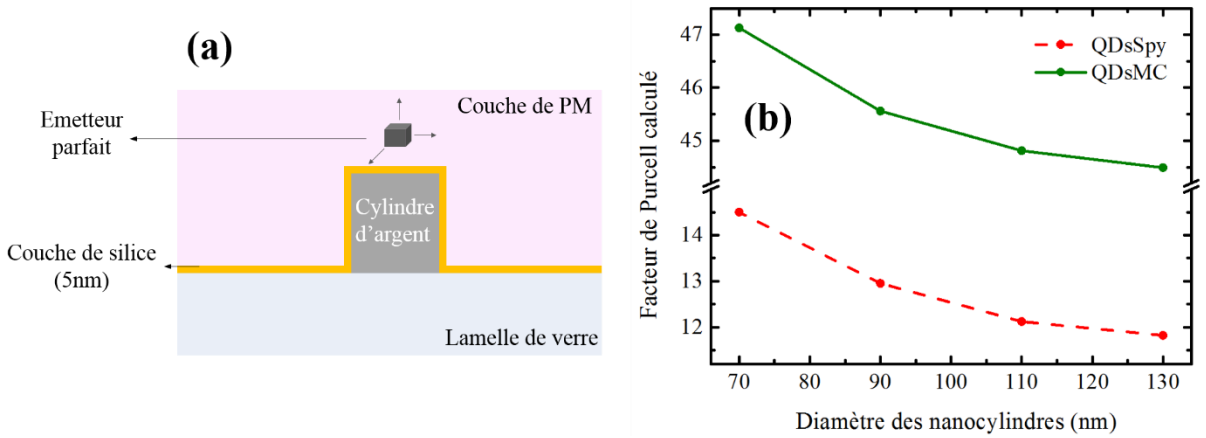


Figure 4.15 – (a) Schéma du système simulé – (b) Facteur de Purcell calculé en fonction des nanocylindres de diamètre 70 nm, 90 nm, 110 nm et 130 nm par la méthode FDTD – avant (courbe rouge pointillée) et après (courbe verte) la transition photochromique

Les résultats des simulations sont présentés en Figure 4.15b. Le facteur de Purcell, défini par l'équation 4.2, est une moyenne des valeurs obtenues pour le dipôle dans les trois directions de l'espace. Les calculs ont été réalisés pour quatre diamètres de NPs avant (courbe rouge pointillée) et après (courbe verte) la transition photochromique. Le facteur de Purcell est trois fois plus élevé dans un milieu de MC que dans un milieu de Spy, ce qui correspond approximativement aux mesures expérimentales. Ainsi, par exemple, pour le diamètre 70 nm, le facteur de Purcell expérimental passe de 5,7 à 16,8, tandis qu'il passe de 14,5 à 47,1 pour la valeur calculée. De plus, le facteur de Purcell décroît en fonction de l'augmentation du diamètre des NPs, confirmant les résultats observés précédemment. Il est cependant important de noter que même si le comportement est le même expérimentalement et numériquement, les valeurs absolues sont différentes. En effet, expérimentalement, l'émetteur se situe partout autour des NPs alors que numériquement, les valeurs obtenues sont la moyenne de valeurs pour seulement deux positions de l'émetteur.

c. Analyse et conclusion

En conclusion, pour le système couplé QDs – NPs consistant en des nanocristaux de type cœur-coquille CdSe/ZnS et des nanocylindres d'argent de diamètre 70 nm, l'étude révèle que la transition photochromique des molécules de Spy en MC :

- n'impacte pas les résonances plasmoniques des NP (Figure 3.11) ;
- entraîne un transfert d'énergie de type FRET augmentant le taux de transition non-radiatif des QDs (couplées ou non-couplées aux NPs) ;

- diminue le rendement quantique du système couplé QD-NP permettant l'exaltation de PL du système après la transition photochromique et entraînant ainsi une augmentation du taux de transition radiatif.

Une hypothèse possible peut venir d'une modification de l'indice de réfraction induite par l'illumination UV. En effet, la Figure 4.10d montre que la photo-activation du Spy vers la MC est accompagnée par une variation négative de l'indice de réfraction pour des longueurs d'onde inférieures à 570 nm. Cette variation négative d'un milieu homogène entourant les QDs est typiquement accompagnée par une diminution de la LDOS (la densité locale d'état) accessible et donc par une diminution du taux de transition radiatif intrinsèque des QDs [25]. Cependant le taux de transition radiatif augmente, il y a donc lieu un processus au niveau des réseaux plasmoniques qui entraîne une augmentation du taux total de transition radiatif. Une hypothèse pourrait être un transfert de charge de la MC vers les QDs. Ces considérations permettent de conclure que le chemin de désexcitation choisi par les QDs (radiatif ou non-radiatif) est contrôlé optiquement.

Afin de comprendre le rôle du FRET dans ce contrôle de la PL des QDs, des QDs émettant à 567 nm ont été testées. La Figure 4.16a montre le recouvrement spectral entre l'émission des QDs et l'absorption de la MC ; les deux coïncidant, le FRET entre les deux espèces est alors maximisé. La Figure 4.16b présente l'image d'intensité de PL avant la transition photochromique. La PL des QDs est légèrement inhibée au-dessus des réseaux de NP. L'uniformité de la PL sur cette image provient probablement d'un dépôt inhomogène de la couche de PMMA contenant les QDs, et de la formation d'agrégats représentés par les groupements de plus haute amplitude. Après la transition photochromique (Figure 4.16c), les réseaux de NP ne sont plus visibles. L'amplitude a quant à elle diminué d'un facteur 10, preuve que le FRET entre les QDs et la MC est très efficace dans ce cas.

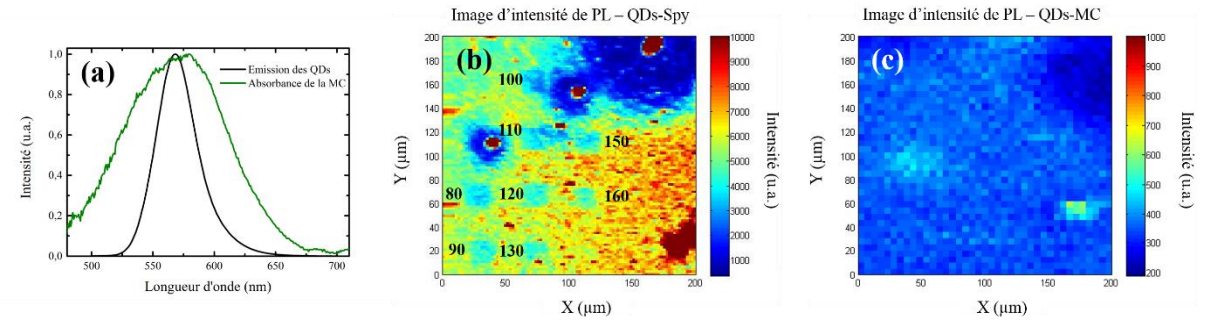


Figure 4.16 – (a) Recouvrement spectral entre le spectre d'émission des QDs (noir) et l'absorbance de la MC (vert) – Image d'intensité de PL des QDs émettant à 567 nm avant (b) et après (c) la transition photochromique.

Le FRET semble donc dominer tous les autres processus, inhibant l'impact des réseaux plasmoniques sur la PL des QDs. Au vu de ces résultats, il est raisonnable de penser que dans le cas précédent avec des QDs émettant à 510 nm, le FRET limite l'impact des NP et de l'exaltation de la PL après la transition photochromique. Ainsi, pour maximiser le contrôle optique entre l'inhibition et l'exaltation de la PL, il faudrait utiliser des QDs dont l'émission soit totalement décorrélée de l'absorbance de la MC afin d'éviter le FRET entre les deux espèces.

Conclusion

L'étude du couplage entre les QDs, le 6-nitro BIPS et les nanocylindres d'argent a montré que pour les deux états du photochrome, Spy et MC, les QDs sont couplées aux NP d'argent. Avant la transition photochromique, ce couplage conduit à une inhibition de la photoluminescence des QDs (comme c'est le cas en l'absence des photochromes) alors qu'après la transition photochromique, le couplage entre les QDs et les NP mène à une exaltation de la photoluminescence des QDs. La transition photochromique permet ainsi de contrôler optiquement les chemins de désexcitations du système couplé QDs/NP, permettant de passer d'une inhibition à une exaltation de la photoluminescence des QDs, diminuant ainsi les effets du FRET entre QD et MC.

Lorsque le transfert de type FRET entre les QDs et la MC est maximisé, plus aucun autre effet n'est alors visible. Ainsi, le contrôle actif de la photoluminescence des QDs pourrait être plus efficace en utilisant des molécules photochromiques et des QDs dont les spectres d'absorption et d'émission respectivement seraient séparés pour ainsi éviter le processus de FRET entre les deux espèces. Il faudrait cependant conserver un photochrome dont la transition photochromique est accompagnée d'un changement d'indice. Dans ce cas, une exaltation plus importante de la photoluminescence après la transition photochromique est attendue.

Références

[1] Rahbany, NaNPy, Wei Geng, Renaud Bachelot, et Christophe Couteau. « Plasmon–emitter Interaction Using Integrated Ring Grating–nanoantenna Structures ». *Nanotechnology* 28, n° 18 (5 mai 2017): 185201. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6826.

[2] Wenger, Jérôme. « Fluorescence Enhancement Factors on Optical Antennas: Enlarging the Experimental Values without Changing the Antenna Design ». *International Journal of Optics* 2012 (2012): 1-7. https://doi.org/10.1155/2012/828121.

[3] Pfeiffer, Markus, Klas Lindfors, Christian Wolpert, Paola Atkinson, Mohamed Benyoucef, Armando Rastelli, Oliver G. Schmidt, Harald Giessen, et Markus Lippitz. « Enhancing the Optical Excitation Efficiency of a Single Self-Assembled Quantum Dot with a Plasmonic Nanoantenna ». *Nano Letters* 10, n° 11 (10 novembre 2010): 4555-58. https://doi.org/10.1021/nl102548t.

[4] Pons, Thomas, Igor L Medintz, Kim E Sapsford, Seiichiro Higashiya, Amy F Grimes, Doug S English, et Hedi Mattoussi. « On the Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by Proximal Gold Nanoparticles ». *Nano Lett.* 7, n° 10 (2007): 8.

[5] Tvrdy, K., P. A. Frantsuzov, et P. V. Kamat. « Photoinduced Electron Transfer from Semiconductor Quantum Dots to Metal Oxide Nanoparticles ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108, n° 1 (4 janvier 2011): 29-34. https://doi.org/10.1073/pnas.1011972107.

[6] Purcell, E. M.; *Phys. Rev.*, 69, 681, 1946

[7] Song, Jung-Hoon, Tolga Atay, Sufei Shi, Hayato Urabe, et Arto V. Nurmikko. « Large Enhancement of Fluorescence Efficiency from CdSe/ZnS Quantum Dots Induced by Resonant Coupling to Spatially Controlled Surface Plasmons ». *Nano Letters* 5, n° 8 (août 2005): 1557-61. https://doi.org/10.1021/nl050813r.

[8] Viste, Pierre, Jérome Plain, Rodolphe Jaffiol, Alexandre Vial, Pierre Michel Adam, et Pascal Royer. « Enhancement and Quenching Regimes in Metal−Semiconductor Hybrid Optical Nanosources ». *ACS Nano* 4, n° 2 (23 février 2010): 759-64. https://doi.org/10.1021/nn901294d.

[9] Kim, DaeGwi, Hiroki Yokota, Taichi Taniguchi, et Masaaki Nakayama. « Precise Control of Photoluminescence Enhancement and Quenching of Semiconductor Quantum Dots Using Localized Surface Plasmons in Metal Nanoparticles ». *Journal of Applied Physics* 114, n° 15 (21 octobre 2013): 154307. https://doi.org/10.1063/1.4826188.

[10] Levitt, James A, Daniel R Matthews, Simon M Ameer-Beg, et Klaus Suhling. « Fluorescence Lifetime and Polarization-Resolved Imaging in Cell Biology ». *Current Opinion in Biotechnology* 20, n° 1 (février 2009): 28-36. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2009.01.004.

[11] Peter, Marion, Simon M. Ameer-Beg, Michael K.Y. Hughes, Melanie D. Keppler, Søren Prag, Mark Marsh, Borivoj Vojnovic, et Tony Ng. « Multiphoton-FLIM Quantification of the EGFP-MRFP1 FRET Pair for Localization of Membrane Receptor-Kinase Interactions ». *Biophysical Journal* 88, n° 2 (février 2005): 1224-37. https://doi.org/10.1529/biophysj.104.050153.

[12] Nobis, M., E. J. McGhee, J. P. Morton, J. P. Schwarz, S. A. Karim, J. Quinn, M. Edward, et al. « Intravital FLIM-FRET Imaging Reveals Dasatinib-Induced Spatial Control of Src in Pancreatic Cancer ». *CaNPer Research* 73, n° 15 (1 août 2013): 4674-86. https://doi.org/10.1158/0008-5472.CAN-12-4545.

[13] Wallrabe, Horst, Zdenek Svindrych, Shagufta R. Alam, Karsten H. Siller, Tianxiong Wang, David Kashatus, Song Hu, et Ammasi Periasamy. « Segmented Cell Analyses to Measure Redox States of Autofluorescent NAD(P)H, FAD & Trp in Cancer Cells by FLIM ». *Scientific Reports* 8, n° 1 (décembre 2018). https://doi.org/10.1038/s41598-017-18634-x.

[14] Schneckenburger, Herbert, Karl Stock, Marco Lyttek, Wolfgang S. L. Strauss, et Reinhard Sailer. « Fluorescence Lifetime Imaging (FLIM) of Rhodamine 123 in Living Cells ». *Photochemical & Photobiological ScieNPes* 3, n° 1 (2004): 127. https://doi.org/10.1039/b306129a.

[15] Enderlein, Jörg, et Rainer Erdmann. « Fast Fitting of Multi-Exponential Decay Curves ». *Optics Communications* 134, n° 1-6 (janvier 1997): 371-78. https://doi.org/10.1016/S0030-4018(96)00384-7.

[16] Lakowicz, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2013.

[17] Biteen, Julie S., Nathan S. Lewis, Harry A. Atwater, Hans Mertens, et Albert Polman. « Spectral Tuning of Plasmon-Enhanced Silicon Quantum Dot Luminescence ». *Applied Physics Letters* 88, nº 13 (27 mars 2006): 131109. https://doi.org/10.1063/1.2191411.

[18] Baudrion, Anne-Laure, Antoine Perron, Alessandro Veltri, Alexandre Bouhelier, Pierre-Michel Adam, et Renaud Bachelot. « Reversible Strong Coupling in Silver Nanoparticle Arrays Using Photochromic Molecules ». *Nano Letters* 13, nº 1 (9 janvier 2013): 282-86. https://doi.org/10.1021/nl3040948.

[19] Goffard, Julie, Davy Gérard, Patrice Miska, Anne-Laure Baudrion, Régis Deturche, et Jérôme Plain. « Plasmonic Engineering of Spontaneous Emission from Silicon Nanocrystals ». *Scientific Reports* 3, nº 1 (décembre 2013). https://doi.org/10.1038/srep02672.

[20] Schneider, John B. « Understanding the Finite-Differences Time-Domain Method », s. d., 403.

[21] Reil, Frank, Ulrich Hohenester, Joachim R. Krenn, et Alfred Leitner. « Förster-Type Resonant Energy Transfer Influenced by Metal Nanoparticles ». *Nano Letters* 8, nº 12 (10 décembre 2008): 4128-33. https://doi.org/10.1021/nl801480m.

[22] Li, Xin, Jun Qian, Li Jiang, et Sailing He. « Fluorescence Quenching of Quantum Dots by Gold Nanorods and Its Application to DNA Detection ». *Applied Physics Letters* 94, nº 6 (9 février 2009): 063111. https://doi.org/10.1063/1.3080662.

[23] Gueroui, Zoher, et Albert Libchaber. « Single-Molecule Measurements of Gold-Quenched Quantum Dots ». *Physical Review Letters* 93, nº 16 (15 octobre 2004). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.166108.

[24] Norrman, K., A. Ghanbari-Siahkali, et N. B. Larsen. « 6 Studies of Spin-Coated Polymer Films ». *Annual Reports Section « C » (Physical Chemistry)* 101 (2005): 174. https://doi.org/10.1039/b408857n.

[25] Toptygin, Dmitri. « Effects of the Solvent Refractive Index and Its Dispersion on the Radiative Decay Rate and Extinction Coefficient of a Fluorescent Solute », s. d., 19.

Conclusion

Ces travaux de thèse se sont donc intéressés au contrôle actif de la photoluminescence de boîtes quantiques en suivant un cheminement par étapes, l'idée directrice étant de moduler cette photoluminescence en couplant les boîtes quantiques à des nanoparticules métalliques et en utilisant des photochromes organiques en tant qu'interrupteur moléculaire. Ainsi, en couplant ces trois entités, la réaction photochimique d'ouverture-fermeture de cycles associée à l'équilibre photochromique devrait permettre de contrôler efficacement l'inhibition de la photoluminescence des boîtes quantiques, alors que l'excitation de la résonance plasmon localisée des nanoparticules métalliques permettrait d'exalter cette photoluminescence.

Dans un premier temps, plusieurs tests sur des molécules photochromiques ont permis de choisir la mieux adaptée, le 6-nitro BIPS ou spiropyrane, pour les expériences de couplage suivantes. Ce photochrome a été choisi du fait de sa bonne colorabilité sous irradiation UV et de la forte absorption dans le visible de la forme colorée. Ensuite chaque couple d'entités a été étudié. Tout d'abord, l'étude sur le couple boîtes quantiques – photochromes a mis en évidence un transfert d'énergie de type FRET entre les boîtes quantiques et l'état excité des photochromes, en solution et en matrice solide. Puis l'étude sur le couple photochromes – nanoparticules métalliques a montré qu'il était possible de contrôler le couplage fort entre des nanobâtonnets d'argent et l'état excité du photochrome en jouant sur la polarisation de la source lumineuse excitatrice. Mais le point fondamental de cette étude est que l'ajout d'une couche de silice qui, en plus de jouer son rôle de protection face à l'oxydation de l'argent, empêche tout type de couplage (fort ou faible) entre les nanoparticules et les photochromes. Ce résultat est important dans le cadre de l'objectif finale qui consiste à coupler les trois entités : nanoparticules métalliques, boîtes quantiques et photochromes dans le but de contrôler la photoluminescence des boîtes quantiques en s'affranchissant des interactions parasites entre les autres entités. Préalablement à cette dernière étape, un dernier couple a été étudié : le couple nanoparticules métalliques - boîtes quantiques. Cette étude a montré que, dans les conditions expérimentales utilisées (couche de silice de 5 nm et couche de PMMA dopée aux boîtes quantiques d'environ 20 nm), il existait un couplage plasmonique entre les boîtes quantiques et les nanocylindres d'argent. Toutes ces études préliminaires ont permis d'obtenir les résultats et d'appréhender les informations nécessaires au bon déroulement de l'étude finale qui concerne le couplage des trois entités.

Finalement, suite à ce travail de thèse, trois conclusions majeures peuvent être énoncées à la suite de ce travail :

- Les boîtes quantiques et les nanocylindres d'argent sont couplés avant et après la transition photochromique. Ce couplage se traduit par une inhibition de la photoluminescence en présence de l'isomère Spy puis par une exaltation de cette dernière en présence de l'isomère MC.
- Il existe une compétition entre le FRET et l'exaltation plasmonique de la photoluminescence des boîtes quantiques.
- La modification plasmonique de la photoluminescence peut être contrôlée activement de manière optique en utilisant les photochromes comme interrupteur moléculaire.

Ce travail est une contribution pour comprendre le fonctionnement d'un système hybride contrôlé seulement de manière optique. Les bases ont été posées mais l'étude du couplage tri-entités mérite d'être approfondie. Dans un premier temps, en gardant le même couple boîtes quantiques – photochromes, il faudrait faire une étude paramétrique de l'épaisseur de la couche de silice, voire si elle joue un rôle dans le contrôle de la photoluminescence des boîtes quantiques. De plus, comme décrit précédemment, l'argent est sujet à une oxydation rapide. Des métaux tels que l'aluminium ou l'or, tous deux supportant des résonances plasmon localisées de surface, pourraient présenter des résultats similaires à ceux obtenus avec de l'argent en s'affranchissant des problèmes d'oxydation. Puis dans un deuxième temps, il serait intéressant de tester des boîtes quantiques et des photochromes pour lesquels, respectivement, les spectres d'émission et d'absorption seraient totalement séparés (sans recouvrement spectral) afin d'éviter tout type de transfert d'énergie entre les deux espèces. Il est raisonnable de penser, au vu des résultats obtenus, que dans ce cas le contraste entre la photoluminescence mesurée au-dessus et celle mesurée à côté des réseaux de nanoparticules, serait plus marqué. Dans cet objectif, plusieurs couples boîtes quantiques – photochromes pourraient être testés afin d'obtenir un système hybride où l'interrupteur moléculaire permettrait le vrai passage d'une inhibition à une exaltation de la photoluminescence. Il faudrait notamment prêter attention à la dynamique de photo-commutation des photochromes. En effet, pour que le système hybride obtenu puisse être intégré dans des applications, le photochrome doit être stable dans ces deux états, et la transition photochromique doit être contrôlable et relativement rapide dans les deux sens. Si les expériences venaient à démontrer qu'il est possible d'allumer et d'éteindre les boîtes quantiques à convenance, des applications telles que le contrôle de l'émission d'un photon unique ou encore la cryptographie quantique pourraient être envisagées.

Le contrôle actif de la photoluminescence d'émetteur est au cœur des sujets de recherche et développement à l'heure actuelle. En effet, l'enjeu est de taille pour les industriels de la télévision et de la téléphonie afin de donner aux consommateurs une qualité d'image la plus parfaite possible sans avoir à subir les variations d'intensité lumineuse externe. Il existe aujourd'hui des capteurs de luminosité (capteurs RVB) sur les smartphones qui permettent d'ajuster la lumière de l'écran tout en permettant d'économiser la batterie. Cependant, cette technologie n'est encore développée sur les télévisions. Il est ainsi raisonnable de penser que d'ici une dizaine d'années, la population pourra regarder sa télévision en pleine journée sans avoir besoin de fermer ses volets et sans aucun ennui de la part des rayons du soleil grâce à une luminosité stable et auto-contrôlée.

Annexes

Annexe A : Les états quantiques

Les nombres quantiques sont au nombre de quatre et définissent entièrement l'état quantique d'un système. L'état quantique des électrons des atomes est défini par ces quatre nombres (généralement notés n, l, m_l et m_s) mais chaque système quantique est décrit par un ensemble de nombres quantiques qui lui est propre.

- Le nombre quantique principal, n, identifie la couche électronique et correspond au niveau d'énergie de l'électron dans l'atome. Les valeurs de n sont entières et positives (n = 1, 2, 3, 4,…).
- Le nombre quantique azimutal, l, indique la sous couche électronique et correspond au moment angulaire orbital de l'électron. Ses valeurs sont entières, positives et inférieures à n^3 (c'est-à-dire que l = 0, 1, 2, 3,…, n-1).
- Le nombre quantique magnétique, m_l, identifie l'orbitale atomique et correspond à la projection du moment angulaire sur un axe donné. Les valeurs de m_l sont entières et comprises entre –l et l. Par exemple, les sous-couches identifiées par l = 0 n'ont qu'une seule orbitale alors que les sous-couches identifiées par l = 2 en comptent cinq (m_l = -2, -1, 0, 1, 2).
- Le nombre quantique magnétique de spin, m_s, décrit seulement l'électron (et pas le système). Il identifie l'électron dans son orbitale atomique et correspond à la projection du moment angulaire intrinsèque de l'électron sur un axe donné. Ses valeurs sont comprises entre –s et s avec un pas entier, où s est le spin de la particule. S est une propriété intrinsèque de l'électron et vaut ½. Ainsi $m_s = \pm ½$.

Le nombre quantique de moment angulaire total, j, représente la somme des moments angulaires orbital l et intrinsèque s. Il vaut $j = |l \pm s|$ et vérifie $j \geq |m_l + m_s|$. Sa projection sur un axe donnée est quantifiée par M_j qui peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre –j et j, et vérifie $M_j = m_l + m_s$.

Les états optiquement actifs ou brillants abordés dans le chapitre 2 (section III.2) sont les états pour lesquels le moment angulaire M_j est couplé à la lumière et vaut $|M_j| = 1$. Alors que pour les états noirs ou optiquement inactifs, le moment angulaire n'est pas couplé à la lumière et vaut $|M_j| = 2$.

Annexe B : Les équations de Maxwell

Les équations de Maxwell, également appelées équations de Maxwell-Lorentz, constituent les postulats de base de l'électromagnétisme, et plus particulièrement à la description des phénomènes magnétiques, électriques et lumineux. Ce sont des lois fondamentales de la physique et sont au nombre de quatre (Maxwell-Gauss, Maxwell-Faraday, Maxwell-Flux et Maxwell-Ampère).

- La formule de Maxwell-Gauss stipule que la divergence du champ électrique est proportionnelle à la distribution de charges électriques.

$$div(\vec{E}) = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$$

Avec $\vec{E}$ le champ électrique en V/m, ρ la distribution de charges en C/m^3 et ε_0 la permittivité du vide en C/V/m.

- La formule de Maxwell-Faraday correspond au phénomène d'induction. Cette équation signifie que la variation du champ magnétique produit un champ électrique (et non le champ magnétique tout seul).

$$\overrightarrow{rot}(\vec{E}) = -\frac{\overrightarrow{\partial B}}{\partial t}$$

Avec $\vec{B}$ le champ magnétique en Tesla (T).

- La formule de Maxwell-Flux (ou Maxwell-Thomson) indique que la divergence du champ magnétique est nulle.

$$div\,(\vec{B}) = 0$$

- La formule de Maxwell-Ampère montre que le rotationnel du champ magnétique dépend d'une variation du champ électrique au cours du temps et dépend également d'un courant électrique.

$$\overrightarrow{rot}(\vec{B}) = \mu_0\vec{J} + \frac{1}{c^2}\frac{\overrightarrow{\partial E}}{\partial t}$$

Annexe C : Mesure des spectres d'extinction

Les spectres d'extinction mesurés dans le chapitre 3 sont obtenus en divisant l'intensité I mesurée au-dessus des réseaux de nanoparticules par l'intensité I_0 mesurée à proximité de ces mêmes réseaux (équation C.1).

$$Extinction = -\ln(\frac{I}{I_0}) \quad \text{(C.1)}$$

Le montage utilisé donne directement la valeur d'extinction à la région mesurée. La base de ce montage est un microscope confocal Zeiss AXIO Imager Z2. La source lumineuse, une lampe halogène (HAL100) avec une large bande spectrale dans la région visible – infrarouge, est utilisée en transmission (Figure C.1). L'information est ensuite collectée par un objectif de grandissement x20 et d'ouverture numérique 0,4. Un filtrage confocal spatial est ensuite effectué via la fibre de collection dont le cœur est de 50 µm, permettant d'obtenir une zone de collection de 4 µm. La fibre est relié à un spectromètre QE65 Pro (Ocean Optics ®) et le signal est acquis et traité par le logiciel OceanView (Ocean Optics ®).

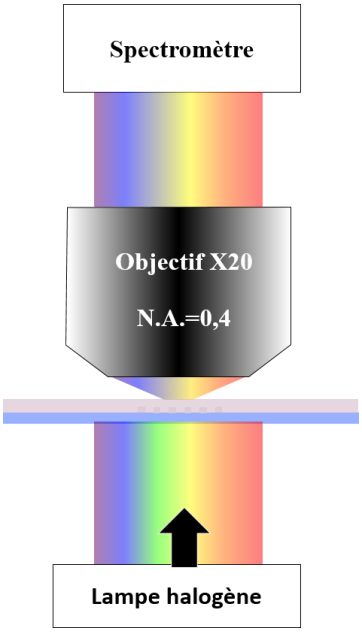


Figure C.1 – Principe de mesures des spectres d'extinction

Annexe D : La nanofabrication

1. Approche ascendante et descendante

Les procédés de fabrication des nano-objets sont classés schématiquement selon deux approches. L'une est dite descendante ou « top-down » tandis que l'autre est dite ascendante ou « bottom-up ». La première consiste à fabriquer des nano-objets en réduisant la taille d'un matériau jusqu'à l'échelle nanométrique. Cette approche est notamment utilisée en électronique pour graver les circuits intégrés via la lithographie optique. L'approche ascendante correspond à la démarche inverse, pour laquelle les nano-objets sont fabriqués par assemblages d'atomes ou de molécules. Les synthèses de nanoparticules métalliques sont sans doute le meilleur exemple concernant cette approche de nanofabrication.

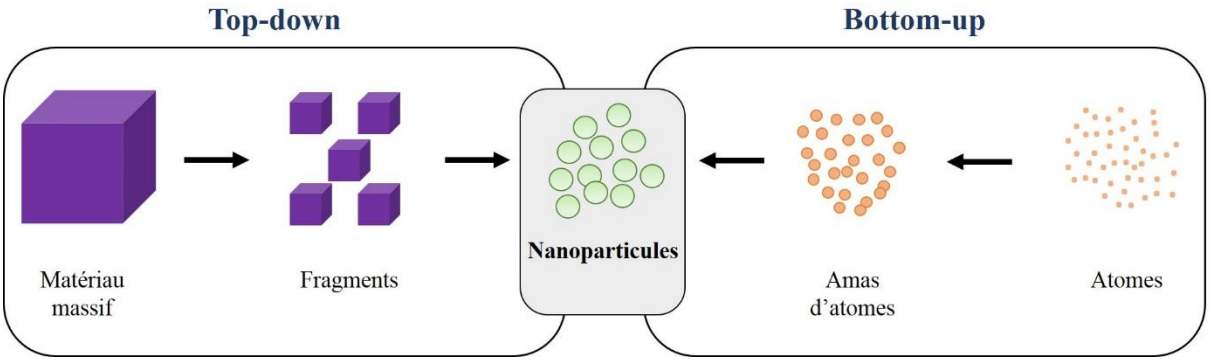


Figure D.2 – Deux approches de nanofabrication : top-down et bottom-up

2. L'approche « Top-down »

La lithographie électronique est une technique de nanofabrication de type top-down, basée sur l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB) et d'un logiciel de dessin vectoriel. Ses premières utilisations remontent aux années 1960 [ref]. Cette technique permet de repousser les limites de la diffraction de la lumière et de dessiner des motifs avec une résolution pouvant aller jusqu'à quelques nanomètres. Son principe consiste en l'utilisation d'un faisceau d'électrons convergeant pour insoler une résine électrosensible déposée par enduction centrifuge sur un échantillon afin d'y structurer la surface. La trajectoire du faisceau d'électrons suit le schéma dessiné au préalable. Il existe deux types de résines : les résines positives où l'exposition dégrade la résine qui se dissout lors du développement, et les résines négatives pour lesquelles l'exposition durcit la résine qui ne dissout pas pendant le

développement. L'étape de développement consiste à dissoudre la résine non structurée afin d'obtenir le motif souhaité. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte dans l'exposition de la résine au faisceau d'électrons :

- ✓ la dose d'exposition D (ou densité de charge surfacique) en µC/cm^2 ;
- ✓ le pas d'insolation (ou « stepsize ») ;
- ✓ le temps d'insolation par point (ou « dwelltime ») ;
- ✓ le courant du faisceau.

Ces paramètres sont reliés par l'équation ci-dessous :

$$dwelltime = \frac{D\ x\ stepsize^2}{I_{faisceau}}$$

Cette technique, bien que largement utilisée de nos jours, possède quelques inconvénients comme le travail sous vide poussé ou le temps du processus lié à l'exposition point par point.

La fabrication de réseaux de nanoparticules métalliques, schématisé en Figure D.2, consiste en une succession d'étapes. Tout d'abord, le substrat (une lamelle de verre) doit être nettoyé grâce à plusieurs bains de détergents et/ou de solvants, associés à des ultrasons. Ensuite le substrat est nanostructuré par lithographie électronique. Vient ensuite l'évaporation du métal (généralement or, aluminium ou argent) ; une petite couche d'oxyde (d'environ 3 nm) peut être nécessaire pour permettre une bonne adhésion du métal à la surface du substrat. Tous les systèmes d'évaporation sont équipés d'une chambre dans laquelle sont placées la source et la cible de dépôt, d'une pompe pour faire le vide et d'une source d'énergie pour l'évaporation. Il existe différentes méthodes d'évaporation :

- ✓ La méthode dite thermique où le matériau à déposer est placé dans un creuset chauffé radialement par un filament électrique ;
- ✓ La méthode par faisceau d'électrons où la source est chauffée par un faisceau d'électrons d'une énergie pouvant aller jusqu'à 15 keV.

Pendant ce processus d'évaporation, le métal vient s'insérer dans les motifs dessinés lors de la lithographie électronique (c'est-à-dire entre des « plots » de résine), mais aussi sur la résine restante. La dernière étape a alors pour but de dissoudre le restant de résine dans un bain de solvant (acétone ou encore trichloro-éthylène) afin d'obtenir seulement les nanoparticules métalliques.

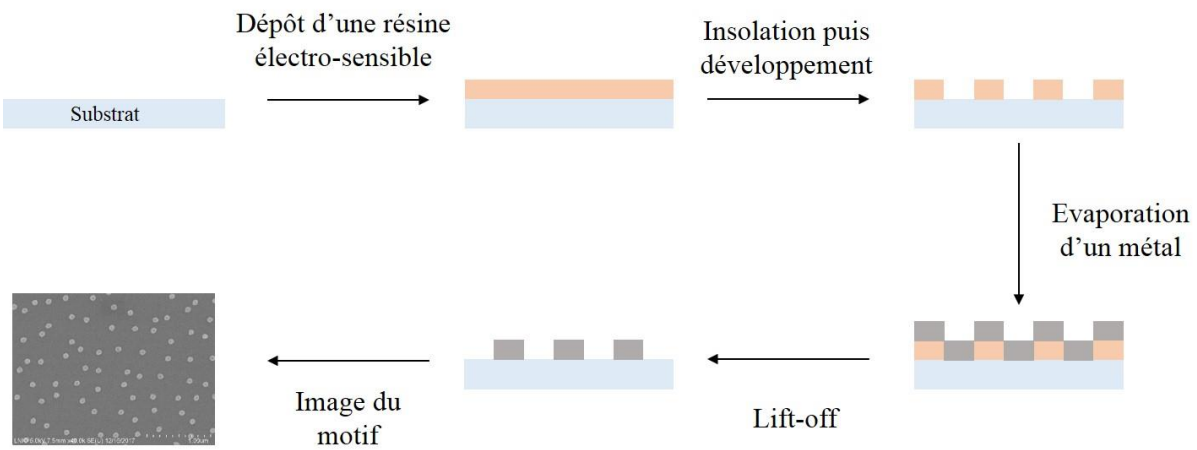


Figure D.3 – Processus de fabrication de nanoparticules métalliques

Gwénaëlle LAMRI

Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

Année 2018

Contrôle optique de la photoluminescence de nanosources hybrides

Les nouveaux matériaux intelligents peuvent altérer significativement leurs propriétés mécaniques, thermiques et/ou électromagnétiques en réponse à un stimuli externe. Ils trouvent leur utilité dans différents champs disciplinaires tels que la libération de médicaments, les matériaux auto-réparants pour les applications de revêtements ou encore les technologies d'affichage (comme les nouvelles télévisions). Parmi ces nouveaux matériaux, les molécules photochromiques sont utilisées pour moduler la lumière émise par des boîtes quantiques. De plus, il est bien connu que les nanomatériaux plasmoniques possèdent la capacité d'exalter l'émission lumineuse des boîtes quantiques. Après une étude des propriétés des molécules photochromiques et une étude de chaque couple d'entités (boîtes quantiques – molécules photochromiques, nanoparticules métalliques – molécules photochromiques et boîtes quantiques – nanoparticules métalliques), les trois entités sont combinées et l'étude démontre un contrôle optique du couplage résonant entre les nanoparticules métalliques et semi-conductrices. Il est montré expérimentalement que la photoluminescence du système couplé peut passer d'une inhibition à une exaltation en utilisant un commutateur optique photochromique. Des calculs théoriques viennent confirmer les résultats expérimentaux.

Mots clés : résonance plasmonique de surface - photochromisme - points quantiques - photoluminescence.

Optical Control of the Hybrid Nanosources Photoluminescence

Smart materials can significantly alter their mechanical, thermal or electromagnetic, in response to external stimuli. They have enabled progress in many areas, including drug delivery, self-healing materials for coating applications, or display technologies. Among them, photochromic molecules have been used to modulate the light emitted by quantum dots. Moreover, it is well-known that plasmonic nanomaterials are able to enhance the emission of quantum dots. After a study of the photochromic molecules properties and of each couple of entities (quantum dots – photochromic molecules, metallic nanoparticles – photochromic molecules and metallic nanoparticles – quantum dots), we combine the three entities and demonstrate an optical control of the resonant coupling between metallic and semi-conductor nanoparticles. We experimentally show that the photoluminescence effects of the coupled system can be tuned from enhancement to quenching using a photochromic optical switch and theoretical calculations confirm our experimental findings.

Keywords: surface plasmon resonance - photochromism - quantum points - photoluminescence.

Thèse réalisée en partenariat entre :

Grand Est ALSACE CHAMPAGNE-ARDENNE LORRAINE

l'Europe s'engage en Champagne-Ardenne avec le FEDER

utt UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE TROYES

Ecole Doctorale "Sciences pour l'Ingénieur"